

آزمایشگاه

شیمی

آب و فاضلاب

آرش اکبری نوشاد



# هر جنبه از دنیای امروز، حتی روابط بین‌المللی تحت تأثیر شیمی است

لینوس کارل پاولینگ (شیمیدان معاصر)

برنده جوایز نوبل شیمی (1954) و صلح (1962)

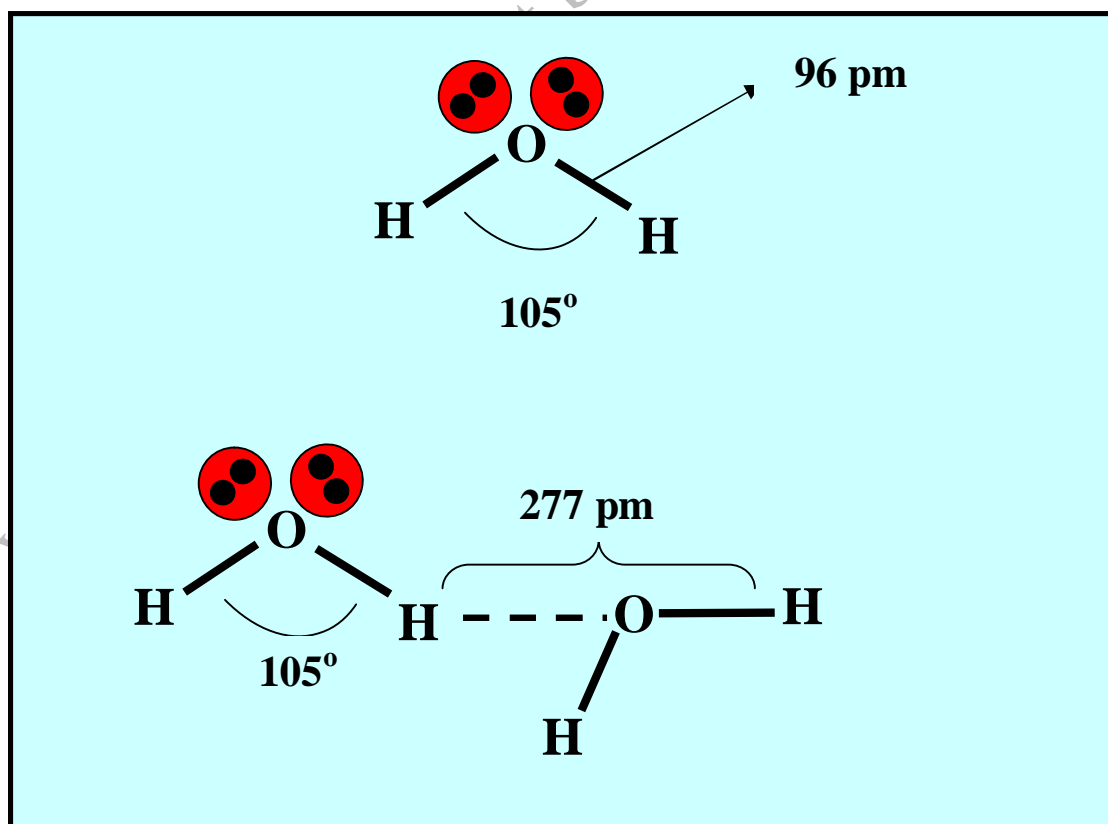
## دیباچه:

**آب** یکی از عجیب‌ترین پدیده‌های آفرینش است. بیشتر سطح زمین (حدود سه چهارم) پوشیده از آب است. مجموعه آب‌های موجود در کره زمین، Hydrosphere نامیده می‌شود و برآورد می‌شود حدود 1/4 میلیارد کیلومتر مکعب آب در سطح کره زمین به صورت‌های گوناگون موجود باشد که از مقدار تنها حدود 1% به صورت آب شیرین در دسترس بشر است. آب یک عامل مهم برای زندگی جانداران است، به طوریکه حدود 80% پروتوپلاسم سلول‌های زنده از آب تشکیل شده است. آب با نماد شیمیایی  $H_2O$  از دو عنصر هیدروژن و اکسیژن که در دمای معمولی به حالت گاز هستند تشکیل یافته است. هیدروژن عنصری است که می‌سوزد در حالی که اکسیژن برای سوزاندن لازم است. جالب اینجاست که برای خاموش کردن بسیاری از آتش‌ها از آب استفاده می‌شود. آبی که از ایزوتوپ  $^1H$  گواراترین نوشیدنی است اما  $D_2O$  یا

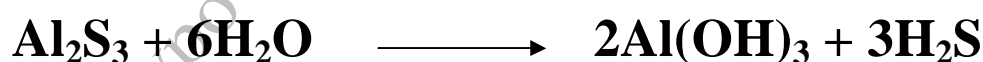
عنصر هیدروژن از جمع دو واژه Hydro یونانی به معنای ((آب)) و gen لاتین به معنای ((ساز)) به معنای آب‌ساز به وسیله Lavoisier (شیمیدان فرانسوی) نامگذاری شد. اکسیژن هم از جمع دو واژه Oxy یونانی به معنای ((اسید)) و gen لاتین به معنای ((ساز)) به معنای اسیدساز به وسیله همان دانشمند نامگذاری شد. گرچه فیلسوفان یونان باستان بر این عقیده بودند که آب یکی از عناصر چهارگانه سازنده جهان هستی (آب، خاک و باد و آتش) است. ولی در نیمه دوم قرن هجدهم لاوازیه به روش تجربی ثابت کرد که آب عنصر نیست بلکه خود از دو عنصر اکسیژن و هیدروژن تشکیل یافته است.

آب یک مولکول قطبی است و به واسطه هیبریداسیون  $sp^3$  اتم اکسیژن، این مولکول یک چهاروجهی نامنتظم است. گرچه زوایای پیوندی در این نوع هیبریداسیون  $109^\circ.28'$  است ولی به سبب حضور دو جفت الکترون غیرپیوندی (N.B) زوایای بین دو اتم هیدروژن و اکسیژن حدود  $105^\circ$  است. طول پیوند بین O-H حدود 96pm است. ( $1\text{pm} = 10^{-12}\text{m}$ )

وجود پیوند هیدروژنی (Hydrogen Bond) میان مولکول‌های آب ویژگی‌هایی را در آب ایجاد می‌کند که از مهمترین آنها می‌توان به نقطه جوش و کشش سطحی (Surface Tension) بالای آن اشاره نمود. اگر پیوند هیدروژنی میان مولکول‌های آب موجود نبود این ماده در دمای حدود  $100^\circ\text{C}$  می‌جوشید.



آب به عنوان یک حلال پدید آورنده بسیاری از محلول‌هاست. محلول‌ها (Solutions) مهمترین دسته از مخلوط‌های همگن (Homogeneous Mixture) هستند که حاوی ذراتی با قطر 0.1-2 nm هستند. محلول‌ها شفاف و بی‌رنگ و یا رنگی بوده و به مرور زمان دولایه نمی‌شوند. نوع دیگری از مخلوط‌های همگن کلوئید (Colloid) نامیده می‌شوند و حاوی ذراتی با قطر 2-500 nm هستند و گرچه در برابر نور، تیره یا مات هستند ولی به مرور زمان دولایه نمی‌شوند. طبقه بندی مواد یونی بر حسب انحلال پذیری آنها در آب، مشکل است. اصولاً هیچ چیز نیست که در آب کاملاً غیرقابل حل باشد. میزان انحلال پذیری مواد حل‌شونده نسبت به هم بسیار تغییر می‌کند. افزون بر این برخی مواد ضمن تماس با آب واکنش داده و به عوض انحلال موجب تولید ترکیبات دیگری می‌شود.



با این حال طبقه بندی مندرج در جدول زیر همراه با چند مثال یک دید کلی راجع به پدیده انحلال ارائه می‌دهد.

مواد محلول	مواد کم محلول	مواد نامحلول
میزان انحلال بیش از 10g/L	میزان انحلال بیش از 1g/L و کمتر از 10 g/L	میزان انحلال کمتر از 1g/L
تمام نیترات‌ها و استات‌ها و کلرات‌ها	CaSO <sub>4</sub> Ca(OH) <sub>2</sub> Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	تمام سولفیدها و کربنات‌ها و فسفات‌ها به جز نمک‌های عناصر گروه IA و نمک‌های آمونیم

آب با وجود انواع ناخالصی‌ها هنوز هم یکی از خالص‌ترین مواد طبیعی است. به جز آب دریا، معمولاً غلظت کل مواد محلول در آب (TDS) در طبیعت کمتر از 600 ppm یا 0.06% است در حالی که آهک خالص طبیعی 4% ناخالصی دارد. حتی سود سوزآور خالص مورد مصرف در تحقیقات 1% و نمک خوراکی خالص حدود 0.07% ناخالصی دارد. بنابراین آب طبیعی هنوز هم از بسیاری مواد تصفیه شده خالص‌تر است.

آب یک از مشهورترین حلال‌ها است بنابراین نمی‌توان آنرا به طور کاملاً خالص در طبیعت یافت. عناصر و مواد موجود در آب دریا شاخص خوبی جهت قدرت حلالیت بالای آب است. به عنوان نمونه یون‌های کلر و سدیم با غلظت‌های به ترتیب 19000ppm (1.9%) و 10500 ppm (1.05%) بیشترین غلظت را در آب دریا دارند. همچنین غلظت عناصری چون جیوه، نقره و طلا در حدود 0.001 ppm قابل



اندازه‌گیری هستند. وجود انواع کاتیون‌ها، آنیون‌ها، نمک‌ها و ترکیبات موجب بروز مزه‌هایی در آب می‌شوند که مهمترین آنها به ترتیب زیر است:

مزه شور آب ناشی از حضور  $\text{Cl}^-$  است. این شوری به سایر ترکیبات شیمیایی آب بستگی دارد. اگر کاتیون سدیم در آب‌هایی با غلظت کلر  $250\text{ppm}$  موجود باشد مزه شور محسوس است. اما اگر کاتیون کلسیم یا منیزیم باشد، چنانچه غلظت کلراید  $1000\text{ ppm}$  هم باشد ممکن است مزه شور آشکار نشود.

تلخی آب به خاطر وجود نمک‌های  $\text{Mg}$  است. مزه گس مربوط به آهن و آلومینیم محلول در آب است. نمک‌های آلی موجب مزه گندیدگی آب می‌شوند. آب‌هایی که ترش باشند دارای  $\text{pH} < 3$  بوده و داشتن مزه صابون حاکی از آن است که  $\text{pH} > 9$  است.

آب در تشکیل، تکوین و پیشرفت جوامع بشری نقش بسیار بزرگی دارد؛ به ویژه در زندگی نوین امروزی آب در موارد گوناگونی از قبیل مصارف آشامیدنی، بهداشتی، کشاورزی، دامپروری، تولید نیرو، صنایع و مصارف شهری کاربرد وسیع و ضروری دارد. محدودیت منابع طبیعی آب قابل مصرف، جلوگیری از مصرف بی رویه آنرا اجباری نموده و از همین رو تصفیه و بازیابی پساب‌های شهری و صنعتی به

منظور کاربرد دوباره و جلوگیری از آلودگی محیط زیست، اهمیت روزافزونی یافته است.

با وجودی که حدود 1% از جمعیت جهان در ایران زندگی می کنند، تنها حدود 0/26 درصد از منابع آب شیرین جهان در کشور ما وجود دارد و برآوردهای علمی نشان می دهد که با افزایش تدریجی جمعیت، ایران تا دو دهه دیگر به طور جدی با مشکل کمبود آب روبه رو خواهد شد؛ به گونه ای که طبق پیش بینی ها، سهم سرانه آب برای هر ایرانی در سال 1385 به 1750 رسید و این مقدار در سال 1400 به 1300 مترمکعب می رسد که کاهش این سهم به کمتر از 1000 مترمکعب در سال، کشور را با بحران جدی کم آبی روبه رو خواهد کرد.

www.spowpowerplant.blogfa.com



# 1) آب‌های صنعتی Industrial Waters

آب در صنایع کاربردهای بسیار وسیعی دارد که مهمترین آنها به ترتیب زیر است:

- 1 - آب به عنوان ماده اولیه در صنایع مختلف مانند صنایع غذایی و دارویی.
  - 2 - آب جوشاورها (Boilers) جهت تولید انرژی در نیروگاه‌ها یا واحدهای تولید برق در صنایع پتروشیمی و پالایش نفت.
  - 3 - آب به عنوان عامل سرد کننده در برج‌های خنک کننده (Cooling Towers) و مبدل‌های حرارتی (Heat exchangers).
  - 4 - آب در خدمت مصارف عمومی کارخانجات و صنایع.
- به طور کلی آبی که در صنعت مصرف می‌شود دارای یک خواص عمومی مشترک است با این حال با توجه به نوع صنعت، هر صنعتی آب با خواص ویژه را به کار می‌برد. به طور کلی حداقل شرایط لازم برای کاربرد آب در مصارف صنعتی شامل شرایط زیر است:
- آب باید عاری از مواد معلق (Suspended materials)، نمک‌ها (Salts) و رسوبات (Deposits) زیاد بوده و برای به کارگیری در برخی صنایع دارای مشخصات و شرایط آب مشروب باشد.
  - آب باید بدون مواد روغنی، مواد فنی، مواد مربوط به پودرهای پاک کننده، کف و همچنین عناصر شیمیایی زیان آور بوده و عاری از مواد تخلیه شده مربوط به فاضلاب‌های شهری، صنعتی و کشاورزی باشد.

• در آب نباید موادی وجود داشته باشد که تولید رنگ و بوی نامطبوع کند و همچنین از نظر فیزیکی پاره‌ای از مشخصات مربوط به آب آشامیدنی (Drink Water) و

ویژگی‌های فیزیکی آب مشروب را دارا باشد.

به عنوان مثال مقادیر نوعی زیر میزان مصرف آب یا تولید پساب در برخی صنایع را نشان می‌دهد.

1- در صنعت نساجی حدود 100 لیتر آب برای رنگرزی یک کیلوگرم از الیاف به کار رود.

2- کارگاه‌های تولید قطعات ریزالکترونیکی (با روزانه تولید حدود 5000 قطعه)، تقریباً 5 میلیون لیتر پساب شامل حلال آلی و آب ایجاد می‌کنند.

3- برای تولید هر تن آلومینیم حدود 1350 متر مکعب آب به کار می‌رود.

4- برای تولید هر تن فولاد حدود 250 متر مکعب آب مورد نیاز است.

5- برای تولید هر خودرو حدود 40 تن یا به عبارتی حدود 40 متر مکعب آب مورد نیاز است.

6- برای تولید هر تن کاغذ حدود 2400 متر مکعب آب به کار می‌رود.

7- برای تولید هر تن مواد شیمیایی حدود 200 متر مکعب آب به کار می‌رود.

8- برای تولید هر تن شکر حدود 100 متر مکعب آب به کار می‌رود.

9- برای تولید هر تن چرم حدود 6 متر مکعب آب به کار می‌رود.

10- برای تصفیه هر بشکه نفت حدود 12-4 متر مکعب آب به کار می‌رود.

11 - هر نیروگاه برق (Power Station) برای تولید 1Kw.h حدود 200 لیتر آب مصرف می‌کند.

پژوهش‌های آماری بسیاری درباره مصرف آب در کشورهای پیشرفته انجام گرفته و در نهایت میزان مصرف آشکار آب برای هر نفر در روز حدود 300 لیتر و مصرف نهایی آب برای هر فرد مطابق جدول زیر چیزی حدود 6 هزار لیتر برآورد شده است.

محل مصرف	میزان مصرف به لیتر
کشاورزی و تولید فرآورده‌های غذایی	2600
انرژی الکتریکی و سوخت	2400
صنایع و معادن	700
امور خدمات و بازرگانی	34

در جدول (1) مهمترین ناخالصی‌های آب‌های صنعتی و شیوه حذف آنها به طور فهرست‌وار آورده شده است.

جدول (1)، مهمترین ناخالصی‌های آب و شیوه حذف آنها

شماره	نوع ناخالصی	فرمول شیمیایی	اشکالی که ایجاد می‌کند	شیوه حذف
1	کدورت	-	بد منظره کردن آب، تداخل در روش‌های تصفیه	انعقاد، ته نشینی و صاف کردن
2	رنگ	-	ایجاد کف در دیگ‌های بخار، ممانعت از ترسیب فسفات و باقیماندن در محصولات صنعتی	انعقاد، ته نشینی و صاف کردن و تصفیه با ذغال فعال
3	سختی کل	بر اساس $\text{CaCO}_3$	ایجاد سارویه در مبدل‌های حرارتی، دیگ‌های بخار، لوله‌های انتقال آب گرم و تداخل در رنگرزی	نرم‌سازی با روش‌های گوناگون و به کارگیری مواد فعال سطحی
4	قلیائیت	$\text{HCO}_3^-$ $\text{CO}_3^{2-}$ $\text{OH}^-$	ایجاد کف و انتقال مواد جامد در دیگ‌های بخار، ایجاد شکنندگی قلیایی، تولید $\text{CO}_2$ به سبب تجزیه کربنات و بی‌کربنات	نرم‌سازی با فرآیندها لایم و لایم سودا، تبادل یونی، نمک‌زدایی
5	اسیدهای معدنی آزاد	$\text{H}_2\text{SO}_4$ $\text{HCl}$	خوردگی	خشی کردن با بازها
6	دی‌اکسید کربن	$\text{CO}_2$	خوردگی در لوله‌های انتقال آب و بخار	هوادهی، تهویه و خشی کردن با مواد قلیایی
7	تغییرات pH	-	ایجاد خاصیت اسیدی یا بازی در آب	خشی کردن با افزودن اسید یا باز
8	سولفات	$\text{SO}_4^{2-}$	بالا بردن میزان مواد جامد محلول آب	نمک‌زدایی، تقطیر
9	کلراید	$\text{Cl}^-$	بالا بردن میزان مواد جامد محلول آب	نمک‌زدایی، تقطیر
10	فلوراید	$\text{F}^-$	از نظر بهداشتی، زیاد و کم بودن آن بر سلامت دندان‌ها موثر است و از نظر صنعتی چندان مهم نیست.	جذب با هیدروکسید منیزیم یا فسفات کلسیم و انعقاد با زاج
11	سیلیس	$\text{SiO}_2$	رسوب در دیگ‌های بخار و لوله‌های سرد کننده و پره‌های توربینی و تبخیرکننده‌ها	حذف به کمک اکسید منیزیم، جذب در رزین‌های آنیونی، قلیایی کردن، نمک‌زدایی و تقطیر

ادامه جدول (1)، مهمترین ناخالصی‌های آب و شیوه حذف آنها

شماره	نوع ناخالصی	فرمول شیمیایی	اشکالی که ایجاد می‌کند	شیوه حذف
12	آهن و منگنز	$Fe^{2+}$ $Fe^{3+}$ $Mn^{2+}$	ایجاد رنگ در آب‌ها، ترسیب در لوله‌های آب رسانی و دیگ‌های بخار، تداخل در رنگرزی و تهیه کاغذ و لباس‌شویی‌ها	هوادهی، انعقاد و صاف کردن، نرم‌سازی لایم، رزین‌های کاتیونی و جذب به کمک برخی مواد
13	مواد نفتی	-	ترسیب، کف در دیگ‌های بخار، ایجاد اشکال در تبادل حرارت، ایجاد اشکال در روش‌های تصفیه	جدا کردن با مایع، انعقاد و صاف کردن (صافی دیاتومه)
14	اکسیژن	$O_2$	خوردگی در لوله‌های آب و بخار	ایجاد خلاء، اکسیژن‌زداهای شیمیایی نظیر سولفیت سدیم و مواد پیشگیری از خوردگی
15	آمونیاک	$NH_3$	خوردگی لوله‌های مسی و آلیاژهای روی	مبادله کاتیونی، سیکل هیدروژن، کلرزنی و خلاء
16	سولفید هیدروژن	$H_2S$	بوی تعفن و خوردگی	هوادهی، کلرزنی و مبادله یونی
17	مواد محلول	Dissolved Solids	در مقادیر زیاد کاربردهای صنعتی آب را محدود می‌کند.	روش‌های مختلف نرم کردن، نمک زدایی و تقطیر
18	مواد معلق	Suspended Solids	ترسیب در مسیرهای جریان آب	انعقاد و لخته‌سازی، ته‌نشینی و صاف کردن

## 2) پدیده خوردگی یا Corrosion

خوردگی فلزات پدیده مخرب و هزینه آفرینی است که همه ساله موجب هدر رفتن مبالغ هنگفتی از سرمایه کشورها می گردد. بنابر آمار منتشر شده در هر 10 ثانیه حدود 900 کیلوگرم آهن در سراسر جهان خورده می شود. چنین سرعت شگفت انگیزی باعث شده است تا 25 الی 35 درصد کل تولید فولاد جهان صرف جانشینی قطعات فرسوده شود. تخریب ماده (فلز) در اثر واکنش با یک محیط، خوردگی نامیده می شود. خوردگی بیشتر در مورد فلزات مطرح است و عمدتاً این پدیده براساس واکنش های شیمیایی یا الکتروشیمیایی فلزات یا آلیاژها صورت می گیرد. دو شیوه مهم تقسیم بندی خوردگی عبارتند از:

الف) ریخت شناسی یا مورفولوژی (Morphology) خوردگی

ب) مکانیزم خوردگی

با این حال آنچه از دیدگاه سازوکار پدیده خوردگی مهم است عبارت از چهار دسته زیر می باشد:

1) خوردگی شیمیایی Chemical Corrosion

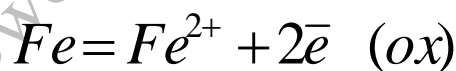
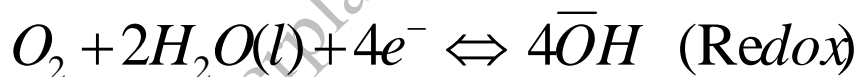
2) خوردگی الکتروشیمیایی Electrochemical Corrosion

3) خوردگی بیوشیمیایی Biochemical Corrosion

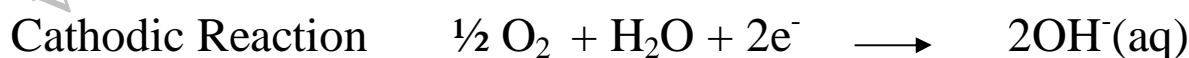
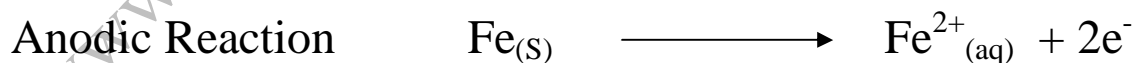
4) خوردگی خشک Dry Corrosion

از چهار نوع ذکر شده، خوردگی عمدتاً از نوع الکتروشیمیایی می باشد. همچنین به سبب تعادلی بودن پدیده خوردگی، انواع تعادل های الکتروشیمیایی (Electrochemical Equilibrium) مورد نظر خواهد بود.

واکنش‌های الکتروشیمیایی به بخش عمده‌ای از فرآیندهای مبادله الکترون گفته می‌شوند که در سطح مشترک (Interface) الکتروود و محلول انجام گیرد. اگر طی واکنش الکترون‌ها مصرف شوند واکنش از نوع کاهش (Reduction) و در صورت آزاد شدن الکترون‌ها واکنش از نوع اکسایش (Oxidation) خواهد بود. به عبارتی هر الکتروودی که بتواند در نقش دهنده الکترون (به گونه‌های درون الکتروولیت) عمل کند، در سطح آن واکنش اکسایش انجام می‌گیرد؛ چنین الکتروودی Anode است و برعکس الکتروودی که بتواند نقش گیرنده الکترون را ایفاء نماید، جایگاه واکنش کاهش بوده و Cathode نامیده می‌شود. به عنوان مثال خوردگی آهن در محیط مرطوب که نقش محلول یا الکتروولیت را ایفاء می‌کند، مجموع واکنش اکسایش Fe به  $Fe^{2+}$  در قسمتی از آهن به عنوان آند و کاهش اکسیژن موجود در هوا (در محیط مرطوب) در قسمت دیگر آن یعنی کاتد، می‌باشد. واکنش‌های لازم در زیر آورده شده است:

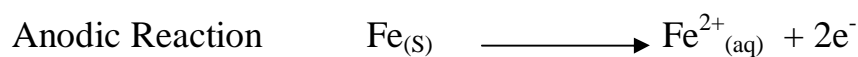


همان‌طوری که ذکر شد فرآیند الکتروشیمیایی خوردگی آهن در آب به گونه زیر می‌باشد:

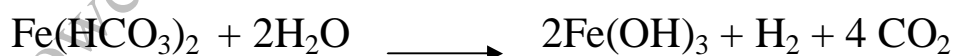
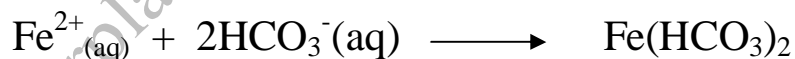
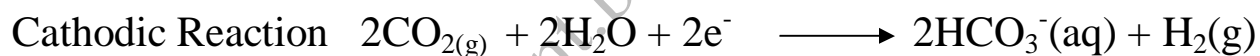
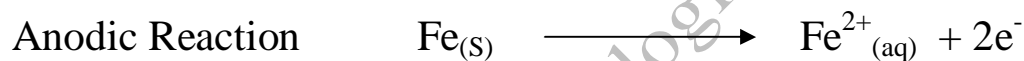


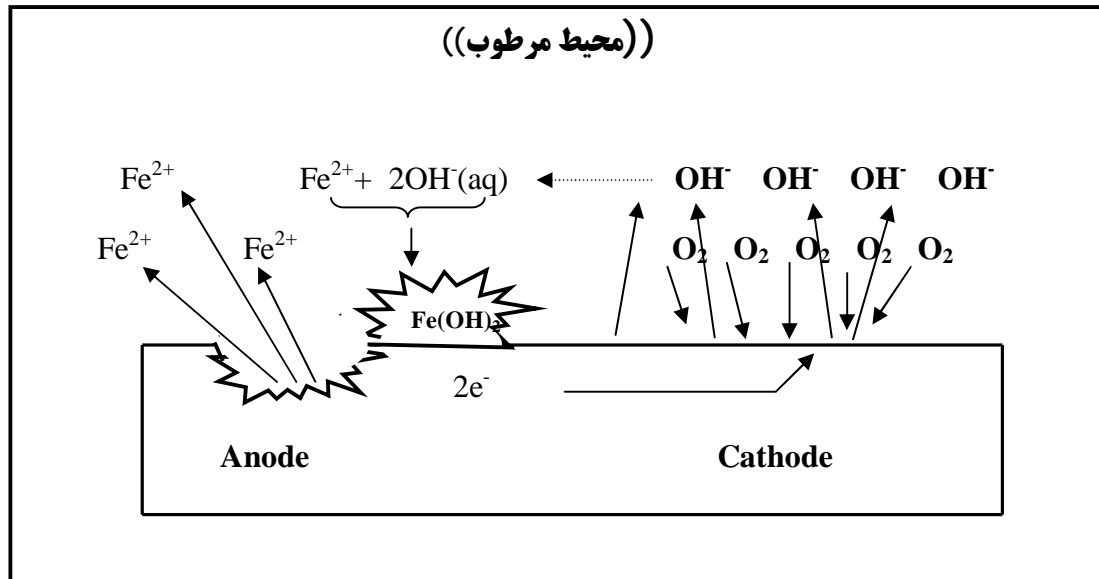


در سیستمی که با هوا تماس دارد اکسیژن مصرف شده به طور پی‌درپی جایگزین شده و بدین گونه خوردگی به طور پیوسته ادامه می‌یابد. البته در صورت عدم حضور اکسیژن، یون و یا مولکول‌های دیگری نظیر  $H^+$  و  $CO_2$  در کاتد وارد عمل می‌شوند و موجب پیشروی پدیده خوردگی می‌گردند؛ به عنوان نمونه می‌توان از حضور یون‌های هیدروژن و یا مولکول  $CO_2$  نام برد. واکنش‌های مربوط به شکل زیر می‌باشد.



و یا در حضور دی‌اکسید کربن خوردگی به شیوه زیر پیش می‌رود:





البته در عمل، سیستم آند و کاتد نشان داده شده در شکل بالا به تعداد بسیار زیادی بر سطح یک

فلز وجود دارد و علل پیدایش آن‌ها به ترتیب زیر پیش‌بینی شده است:

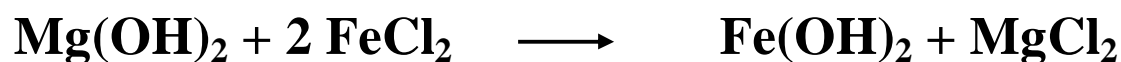
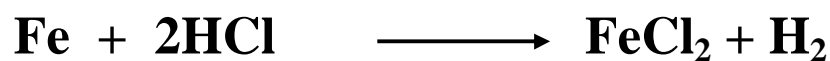
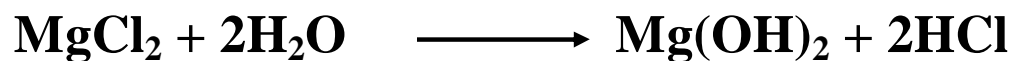
1 - عدم یکنواختی در سطح فلز که ضمن ریخته‌گری (Casting) و دیگر عملیات فلزکاری (Metallurgy) ایجاد می‌شود.

2 - کشش ناشی از جوشکاری (Welding)، شکل دادن و غیره.

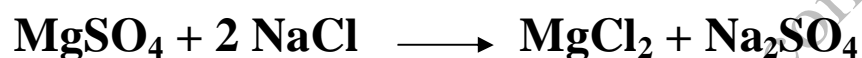
3 - اختلاف در ترکیب فلز در سطح. برخی مواقع این امر ناشی از ناهم‌آهنگی در ساختار ریز فلز (Micro structure) و یا وجود مواد ناخالص می‌باشد.

لازم به ذکر است یکی از نمک‌های مهمی که ممکن است در آب موجود بوده و باعث خوردگی

شدید دیگ بخار شود،  $MgCl_2$  است. مکانیسم خوردگی به شکل زیر پیشنهاد شده است:



چنانکه مشاهده می شود طی روند خوردگی،  $\text{MgCl}_2$  تولید شده و چرخه واکنش ها ادامه می یابد. از نمک های مهم دیگر  $\text{MgSO}_4$  می باشد، به ویژه زمانی که در مجاورت  $\text{NaCl}$  باشد، چراکه طی یک واکنش جانشینی دوگانه (Metathesis Reaction) موجب ایجاد نمک کلراید منیزیم می گردد.



## 3) پدیده‌های

### حمل (Carryover)

### کف (Foaming)

### غلیان (Priming)

سه پدیده یاد شده از نظر کیفیت مشابه هم هستند و هر سه موجب می‌شوند مواد جامد محلول در آب جوشورها آنها ترک نمایند. در اثر این پدیده‌ها آب به صورت قطرات کوچک به همراه بخار داغ حمل و جوشاور را ترک می‌کند. (یا به عبارتی به همراه Steam حرکت می‌کند)

- پدیده ناخواسته کف، موجب بالا رفتن ظاهری سطح مایع در دیگ بخار می‌شود و این امر به آلوده شدن بخار داغ به وسیله قطرات مایع کمک شایانی می‌کند.
- پدیده ناخواسته غلیان، در واقع خروج قسمتی از آب دیگ بخار به وسیله بخار داغ است که این کار به شدت و با تناوب انجام می‌گیرد. در ضمن احتمال دارد این پدیده حتی قسمتی از لجن‌های دیگ بخار را هم به همراه بخار داغ خارج کند.
- گاهی ممکن است بدون اینکه علائم مشخص کف کردن و غلیان وجود داشته باشد، قسمتی از مواد جامد درون بویلرها به وسیله بخار داغ حمل شود که این پدیده حمل نامیده می‌شود.

چنانچه در یک بویلر کف و غلیان وجود داشته باشد، دیدن سطح واقعی آب درون دیگ از پنجره مربوط مشکل خواهد بود. همچنین خروج مواد جامد محلول به وسیله بخار می‌تواند موجب

مشکلات فراوانی به ویژه در کارکرد توربین ها شود. بنابراین تا حد امکان می باید از ایجاد پدیده های یاد شده جلوگیری نمود.

### علل ایجاد این پدیده ها به ترتیب زیر پیش بینی شده است:

- (1) بالا بودن مقدار کل جامدات محلول یا TDS که موجب بالا رفتن نقطه جوش محلول می شود و از این رو انرژی سینتیک ذرات بخار افزایش یافته و موجب می شود این ذرات به هنگام جدا شدن از سطح مایع قسمتی از مایع را نیز با خود حمل کنند.
- (2) گازهای محلول در آب موجب تشکیل حباب های عایق حرارتی در جداره درونی سطح بویلر می شود که مانع انتقال حرارت شده و بدین گونه موجب افزایش آنی و منطقه ای دما می شود (Hot Zone) و بخارات حاصل که دارای انرژی زیادی هستند قادرند تا قطرات مایع را نیز حمل نمایند.
- (3) وجود مواد فعال سطحی (Surfactants) که کشش سطحی (Surface Tension) را کاهش می دهند (نظیر کف کننده ها، پاک کننده ها، و ...).
- (4) وجود قابل توجه قلیائیت کل (Total Alkalinity)
- (5) وجود مواد معلق و کلوئیدی در آب دیگ بخار به ویژه سیلیس.
- (6) استفاده بیش از حد مجاز ظرفیت بویلر.

## 4) شکنندگی قلیایی (Caustic Embrittlement) در بویلر

شکنندگی بویلر در محیط قلیایی طبق قانون Graham هنگامی رخ می‌دهد که گاز هیدروژن به قسمتی از بدنه بویلر که به دمای سرخ رسیده باشد نفوذ کرده و پس از سرد شدن در آنجا باقی بماند. بررسی‌هایی در این زمینه انجام شده و نشان داده شده چنانچه غلظت NaOH از 75 گرم تا 500 گرم در لیتر آب بویلر برسد یکنواختی ساختار بلوری فلز جداره بویلر به هم خورده و پایداری اولیه خود را از دست می‌دهد. به عبارتی فلز سازنده بویلر دچار Fatigue می‌شود. این پدیده بر اثر فرسودگی و یا سرخ شدن جدار بویلر شدت یافته و سبب ترکیدن (Tube Failure) آن می‌شود. شکنندگی قلیایی در محل اتصالات میخ پرچ‌ها، جوشکاری‌ها و مکان‌هایی که سطح خشک و کشش بیش از حد وجود دارد بیشتر مشاهده شده است. برخی مطالعات هم حاکی از آن است که ذرات سیلیس معلق در آب و برخی عوامل اکسند در تسریع پدیده شکنندگی قلیایی موثرند. از موادی که در کاهش این پدیده موثرند می‌توان به  $\text{NaNO}_3$ ،  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  و  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  اشاره نمود.

## (5) انواع رسوب در بویلرها

اگرچه بیشترین ماده‌ای که بر جدار بویلرها رسوب می‌کند و بیشترین مشکلات را به وجود می‌آورد ، کربنات کلسیم است اما مواد دیگری هم در رسوبات موجود می‌باشد. در پژوهش‌هایی که با استفاده از پرتونگاری X بر روی تعداد زیادی از رسوبات انجام شده است وجود ترکیبات فهرست شده در جدول زیر به اثبات رسیده است.

### مواد تشکیل دهنده Scale بویلرها

Chemical Formula	Name(Mineralogy)
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$	Acmite
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Analcite
$\text{CaCO}_3$	Aragonite
$\text{CaSO}_4$	Anhydrite
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	Brucite
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Pectolite
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	Thenardite
$5\text{CaO} \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Xonotlite
$3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Serpentine
$\text{CaCO}_3$	Calcite
$4\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CO}_2 \cdot 9\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Cancrinite
$\text{SiO}_2$	Quartz
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	Magnetite
$4\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{SO}_4$	Nozelite
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Hematite
$\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$	Hydroxyapatite
$\text{CaSiO}_3$	Wallastonite



## • مشکلات ناشی از تشکیل رسوب و چسبیدن آن بر جداره بویلر

(1) ضخیم شدن جداره بویلر موجب پایین آمدن رسانش گرمایی آن شده و در نتیجه، مصرف سوخت برای تولید بخار بیشتر شده و هزینه بالا می‌رود. دلیل این مسئله پایین بودن رسانش گرمایی رسوب نسبت به فلز است به عنوان مثال رسانش گرمایی در مورد فلز مس برابر  $330 \text{ Cal/m}^2.\text{hr}$  و برای فولاد برابر  $40 \text{ Cal/m}^2.\text{hr}$ ، برای رسوب کربناتی برابر  $6.3 \text{ Cal/m}^2.\text{hr}$ ، برای رسوب سولفاتی برابر  $2.6 \text{ Cal/m}^2.\text{hr}$  و برای رسوب سیلیسی برابر  $0.2 \text{ Cal/m}^2.\text{hr}$  است.

(2) گرم شدن بیش از حد بدنه فلزی بویلر، کاهش مقاومت مکانیکی، ایجاد برجستگی‌ها و ترکیدگی لایه‌های رسوبی در محل این برجستگی‌ها. در بویلرهای جدید تشکیل رسوب به ضخامت چند دهم میلی‌متر سبب افزایش دمای بدنه فولادی بویلر به حدود  $600^\circ\text{C}$  می‌شود. این بالاترین دمایی است که در آن فولاد مقاومت مکانیکی خود را حفظ می‌کند.

(3) نفوذ آب از محل ترکیدگی‌های رسوب و رسیدن آن به بدنه داغ بویلر، که موجب بروز شکنندگی قلیایی و یا تفکیک آب و تولید هیدروژن و اکسیژن و خوردگی در جداره بویلر می‌شود.

(4) کاهش گنجایش بویلر و کاهش میزان بخار به میزان 10-12% ظرفیت اولیه بویلر.

(5) کنده شدن احتمالی لایه رسوبی در برخی نقاط بویلر و لوله‌های انتقال آب داغ و تماس آب با

بدنه فلزی بسیار داغ بویلر و احتمال انفجار

6) گاهی وجود مواد روغنی در آب سبب سخت شدن لایه رسوبی، هیدرولیز روغن و تولید اسید

چرب شده و امکان خوردگی را افزایش می‌دهد. همچنین بالا رفتن دمای جوش آب طی این

کنش‌ها و واکنش‌ها موجب انتقال ذرات جامد به دیگر بخش‌های سیستم می‌شود.

همانطوریکه شرح داده شد، ایجاد رسوب بر جداره بویلر مشکلات زیادی به وجود می‌آورد؛

بنابراین لازم است که آب تغذیه بویلر دارای کیفیت مناسب بوده و عاری از ذرات جامد معلق باشد.

البته میزان تصفیه نسبی است و اصولاً نمی‌توان تمام مواد ناخواسته را حذف کرد. بنابراین برای

جلوگیری از ترسیب انواع ترکیباتی که در دمای بالای آب بویلر موجودند از موادی بنام

بازدارنده‌های رسوبگذاری استفاده می‌شود.

با وجود تصفیه‌های متعدد و افزایش افزودنی‌های بازدارنده (Inhibitors) باز هم در سطح گرم

جوشاورها یک پوسته نازک (Film) و نرم تشکیل می‌شود که در اصطلاح لایه پوست تخم

مرغی (Egg shell) نامیده می‌شود. این لایه به سبب اینکه مانع ایجاد خوردگی است امری

مطلوب محسوب می‌شود و معمولاً سعی شود که این پوسته نگه‌داشته شود. در دماهای بالا و فشار

بالتر از 150psi کربنات سدیم به سرعت به هیدروکسید سدیم تبدیل می‌شود، این امر موجب

افزایش قلیائیت می‌گردد؛ این افزایش مانع رسوب کامل کربنات کلسیم می‌شود. از این رو در

شرایط عملیاتی دما و فشار بالا مواد شیمیایی پایدارتری به نام فسفات‌ها به کار می‌روند. فسفات‌ها

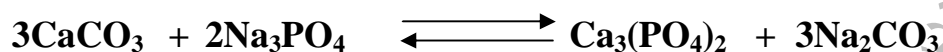
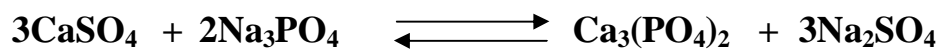
افزون بر آنکه قادرند سختی جزئی باقی‌مانده در آب جوشاورها و خنک‌کننده‌ها را کاهش دهند،

در ضمن نقطه ضعف تجزیه شدن در دمای بالا را ندارند. امروزه ترکیبات فسفرداری که در صنعت

به کار می‌روند، بانام کلی پلی‌فسفات‌ها (Polyphosphates) شناخته شده‌اند. فرمول عمومی این

ترکیبات  $(\text{PO}_3\text{Na})_x\text{P}_2\text{O}_7\text{Na}_4$  است. پلی فسفات‌ها در اثر هیدرولیز به اورتوفسفات تبدیل می‌شوند و سرعت این هیدرولیز به طول زنجیر، دما و pH آب بستگی دارد.

شیوه کارکرد ترکیبات فسفات مشابه هم بوده و در این قسمت تنها به بررسی واکنش سدیم اورتوفسفات (Sodium orthophosphate) بسنده می‌شود:



افزون بر پلی فسفات‌ها، انواع گوناگون ترکیبات آلی فسفر (Organophosphorus) نیز به عنوان بازدارنده (Inhibitor) به کار می‌رود. فرمول عمومی این ترکیبات هم به صورت  $\text{R}_1\text{OP}(\text{O})(\text{OH})\text{OR}_2$  می‌باشد. فسفات کلسیم به مقدار کافی در آب محلول است و در ضمن این فسفات بر روی جداره، لایه بسیار نازک فسفات آهن  $[\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2]$  تشکیل می‌دهد که تا حدود زیادی جداره فولادی را در برابر خوردگی محافظت می‌کند. با تمام این اوصاف رسوبگذاری در بویلر با گذشت زمان امری اجتناب ناپذیر است. از این رو، زدودن رسوب نشسته بر جدار بویلر کاری بسیار ضروری است که معمولاً حین Over haul واحد به انجام می‌رسد. رسوب‌زدایی (Descaling) به دو روش فیزیکی و شیمیایی انجام می‌شود.

## الف) رسوب‌زدایی مکانیکی – فیزیکی

در این روش پس از اینکه بویلر از کار انداخته شد به کمک انواع ابزار مکانیکی نظیر مته‌های ویژه رسوب‌های ضخیم از بدنه بویلر جدا می‌شود. این روش بیشتر در مورد بویلرهای کوچک و قدیمی

کاربرد دارد و کار رسوب زدایی نیاز به دقت و ظرافت دارد چراکه امکان دارد ابزار فیزیکی به بدنه فلزی بویلر آسیب برساند. همچنین اگر رسوبات بویلر از نوع کربناتی باشد دمای بویلر به حدود  $800^{\circ}\text{C}$  رسانده می شود طی این عمل کربنات کلسیم به اکسید کلسیم تبدیل شده و گاز  $\text{CO}_2$  آزاد می شود در ادامه پس از سرد شدن بویلر درون آن با آب شست و شو داده می شود. و بدین ترتیب آهک که نسبتاً انحلال پذیر است شسته شده و خارج می شود.

## **(ب) رسوب زدایی شیمیایی**

در این روش از مواد شیمیایی مختلفی استفاده می شود که هم چسبندگی رسوب بر جدار بویلر را کاهش دهد و هم بتواند رسوب ها را حل کرده و یا شسته و از بویلر خارج سازد.

یکی از مرسوم ترین روش های شیمیایی رسوب زدایی روش شست و شو با اسید یا Acid wash است. شست و شو با اسید کم هزینه ترین و موثرترین روش رسوب زدایی می باشد. از برتری های این روش این است که چنانچه خوردگی یا ترکیدگی قلیایی در جداره دیگ وجود داشته باشد که زیر رسوب پنهان مانده است کاملاً پدیدار می شود. همچنین، حتی رسوب هایی مانند  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  را می توان با این روش از جداره دیگ بخار جدا کرد.

از آنجاییکه به طور کلی اسیدها با آهن واکنش می دهند، کاربرد اسید در این روش سبب خوردگی بدنه فولادی بویلر می شود از این رو در صنعت موادی بنام بازدارنده یا Inhibitor به محلول اسیدی افزوده می شود تا از خوردگی دیگ بخار جلوگیری شود.

متداول ترین اسید برای شست و شو با اسید هیدروکلریک است. البته برای حل کردن رسوبات سیلیسی مقداری فلوئورید آمونیم ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) به محلول اسیدی افزوده می شود. اسید دیگری که به

سبب ماهیت خوردگی کمتر مورد توجه بوده و استفاده می‌شود اسید سولفامیک ( $H_2N-SO_3H$ ) است. این اسید ضمن حل کردن رسوبات کف ایجاد نمی‌کند و کار کردن با آن آسانتر است. البته اسیدها نیتریک، سولفوریک و به تازگی اسید سیتریک هم در رسوب زدایی بویلرها به کار می‌رود.

## زیر آب زدن در بویلرها Boiler Blowdown

یکی از راه‌های کاهش دادن میزان خوردگی، حمل، ایجاد رسوب و سایر مشکلات، تخلیه آب از مجرای زیر آب بویلر است. زیر آب زدن آب بویلر (Boiler water blowdown) فرآیندی است که طی آن آب تغلیظ شده بویلر از آن بیرون کشیده می‌شود. Boiler blowdown به صورت زیر تعریف می‌شود.

$$\% \text{ Blowdown} = \frac{\text{quantity blowdown water}}{\text{quantity feedwater}} \times 100$$

درصد زیر آب، هنگامی که آب تغذیه (feedwater) دارای کیفیت بالایی باشد می‌تواند کمتر از 1% باشد ولی هنگامی که شرایط سیستم بحرانی و کیفیت آب تغذیه نامطلوب باشد این میزان به 20% هم می‌رسد. درصد زیر آب با صحت خوبی از روی آزمایش کلراید قابل تعیین است. شیوه محاسبه فرمول به ترتیب زیر است:

$$x = \text{quantity feedwater} \quad y = \text{quantity blowdown water}$$

$$a = \text{Chloride concentration in feedwater}$$

$$b = \text{Chloride concentration in boilerwater}$$

$$k = \text{percent blowdown} \quad \text{by definition of percent blowdown} \Rightarrow k = \frac{100 y}{x}$$

از آنجایی که کل کلراید ورودی به بویلر باید برابر کل کلراید خروجی باشد:

$$xa = yb$$

با ضرب هر دو طرف معادله در  $\frac{100}{xb}$  خواهیم داشت:

$$\frac{100a}{b} = \frac{100y}{x}$$

از آنجایی که  $k = \frac{100y}{x}$  می باشد بنابراین:

$$k = \% \text{ Blowdown} = \frac{Cl^{-} \text{ in feed water}}{Cl^{-} \text{ in boiler water}} \times 100$$

البته برای کنترل زیر آب بویلر پارامترهای هدایت ویژه (Specific Conductance)، کل جامدات (Total Solids)، کل جامدات محلول (Dissolved Solids)، میزان سدیم، سولفات، سیلیس و قلیائیت، میزان کلراید و وزن ویژه (Specific Gravity) به کار می رود.

با این حال چنانچه غلظت کلراید در آب تغذیه بویلر به حد کافی بالا باشد که امکان سنجش صحیح آن ممکن باشد هم برای کنترل زیر آب و هم برای کنترل سرعت زیر آب زدن به کار می رود. از آنجایی که کلرید در آب بویلر ترسیب نمی شود، غلظت های نسبی کلرید در آب بویلر و تغذیه مبنای صحیحی برای محاسبه سرعت زیر آب (Blowdown rate) است.

تنها محدودیت آزمایش کلرید هنگامی است که غلظت آن در آب تغذیه به قدری پایین باشد که امکان اندازه گیری آن از نظر تجزیه ای دارای صحت کافی نباشد. در واقع اگر غلظت کلراید در آب تغذیه 0.5-1 ppm باشد محاسبه سرعت زیر آب را دچار خطا می کند.

مثال عملی در این مورد نتیجه حاصل از آنالیز کلراید در آب تغذیه و آب بویلر مرکز برق پالایشگاه تبریز می باشد. (88/2/14)

*Chloride concentration in feedwater = 17 ppm*

*Chloride concentration in boilerwater = 398 ppm*

$$k = \% \text{ Blowdown} = \frac{Cl^{-} \text{ in feed water}}{Cl^{-} \text{ in boiler water}} \times 100 = \frac{17}{398} \times 100 = 4.3 \%$$

## **6) اشکالات مهم در Cooling Waters و Heat Exchangers**

در برج های خنک کننده و مبدل های حرارتی به سبب وجود محیط مناسب و آماده بودن مواد غذایی کافی جهت رشد موجودات زنده ، امکان رشد و تکثیر آنها و تشکیل اجتماعات میکروبی فراهم می باشد. این موجودات افزون بر آنکه سبب ترشح مواد خورنده به درون سیستم می شوند، چون به طور اجتماعی زندگی می کنند در نقاط مختلف دستگاه ها متراکم شده و مواد معلق در آب را رسوب می دهند در نتیجه با گذشت زمان از شدت جریان آب کاسته شده و تبادل حرارتی مورد نیاز سیستم را کاهش می دهند. بنابراین کنترل رشد این موجودات همانند کنترل خوردگی و تشکیل Scale در سیستم مهم است. گرچه تمام موجودات ذره بینی در سیستم های تبادل حرارتی مضر نیستند با این حال حکایت از مناسب بودن محیط برای رشد موجودات مضر می باشد. بیشتر این موجودات زنده از طریق آب باران و باد وارد سیستم خنک کننده و به دنبال آن

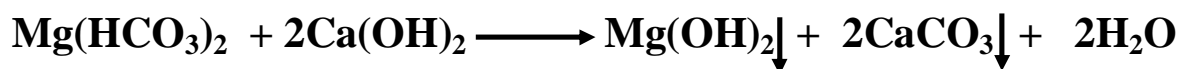
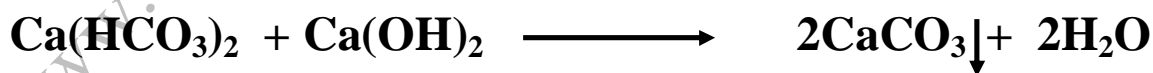


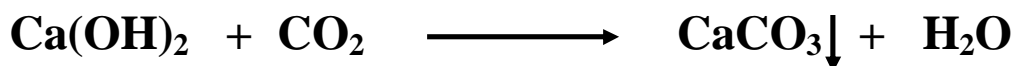
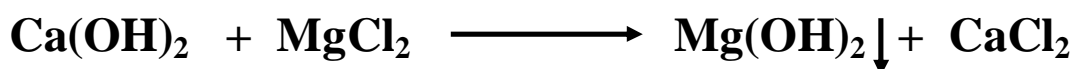
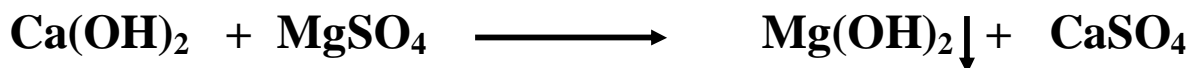
مبدل‌های حرارتی می‌شوند. پاره‌ای از این موجودات این توانایی را دارند که نمک‌های موجود در آب را جذب نموده و در ارگان‌های خود به عناصر فلزی و یا شبه فلزی تبدیل کنند که پس از مرگشان مواد موجود به صورت جرم در سیستم باقی می‌ماند. افزون بر میکروارگانیسم‌ها آب سیستم‌های خنک کننده باید به شیوه‌ای تهیه و نگهداری شود که موجب ایجاد Scale یا خوردگی در سیستم نگردد.

## 7) واحد آب صنعتی Industrial Water Unit

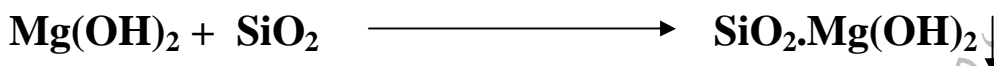
واحد آب صنعتی در پالایشگاه، فرآورش (Processing) آب مورد نیاز برای بویلرها و نیز تامین و تنظیم آب برای برج‌های خنک کننده را برعهده دارد. نخستین مرحله در تصفیه و آماده‌سازی آب برای استفاده در بویلرها کاهش سختی و حذف سیلیس در برج‌های واکنش A و B واحد آب صنعتی می‌باشد. نوع فرآیند به کار رفته ((لایم - گرم)) می‌باشد که واکنش‌های انجام یافته به ترتیب زیر است. همچنین گرمای لازم به وسیله جریانی از Steam تامین می‌شود.

### Lime Reactions





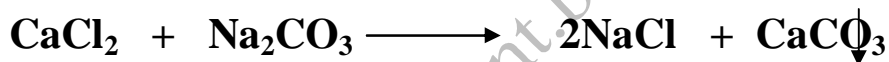
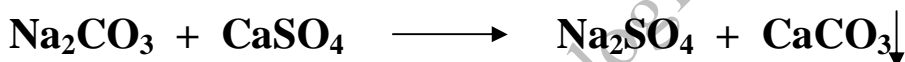
همچنین هیدروکسید منیزیم، موجب ترسیب سیلیس می شود.



چنانچه افزایش Soda Ash هم صورت پذیرد فرایند به صورت لایم - سودا خواهد بود.

واکنش های حذف سولفات و کلراید کلسیم (سختی دائم) با افزایش کربنات سدیم به ترتیب زیر

انجام می پذیرد:



محاسبات لازم برای تعیین مقدار لازم اکسید کلسیم و کربنات سدیم برای فرآیند نرم سازی

لایم - سودا به ترتیب زیر است که در قسمت بعدی با شرح بیشتری بررسی می شود:

$$\text{CaO (meq/lit)} = \text{Carbonate H.} + \text{Mg H.} + \text{Free CO}_2 + 1.35 = A \text{ (meq/L)}$$

$$\text{Mass of requaired CaO} = A \text{ (meq/L)} \times 28 \text{ (mg/meq)} = (A \times 28) \text{ mg/L}$$

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ (meq/L)} = T_{\text{nCH}} + 1.35 = B \text{ (meq/L)}$$

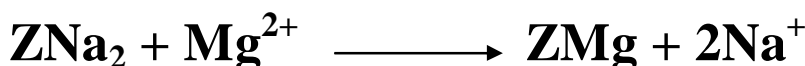
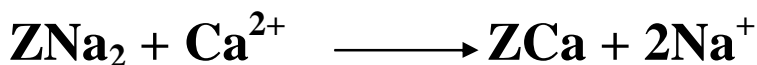
$$\text{Mass of requaired Na}_2\text{CO}_3 = B \text{ (meq/L)} \times 53 \text{ (mg/meq)} = (B \times 53) \text{ mg/L}$$

البته از آنجایی که کربنات سدیم و آهک به کار رفته، دارای خلوص 100% نمی‌باشد، بنابراین درصد خلوص (Purity) آنها در محاسبات منظور می‌شود.

پس از این مرحله، آب از صافی‌های زغالی (Carbon Filter) و آنتراسیت (Anthracite) که به صورت لایه‌هایی از درشت تا ریز از پایین به بالا با ضخامت مشخص مرتب شده‌اند عبور داده می‌شود و بدین ترتیب کلیه مواد آلی و معلق آن گرفته می‌شود. معیار کارایی صافی‌ها اختلاف فشار  $\Delta P$  ورودی و خروجی می‌باشد که اگر از حد معینی بالاتر رود، مسیر سرویس مسدود و طی عملیات Back wash شست و شو داده می‌شود. در مرحله بعدی برای به حداقل رساندن سختی، آب حاصل از صافی‌ها، از بسترهای زئولیتی (Zeolite bed) یا تبادلیونی (Ion exchanger) عبور داده می‌شود.

مبادله کننده جسمی است نامحلول که می‌تواند یون‌های موجود در درون خود را با یون‌هایی که در اطراف آن یافت می‌شود، مبادله نماید. به طور کلی ساختمان زئولیت‌ها متشکل از یک بنیان و یک گروه قابل یونیزه شدن می‌باشد. فرمول کلی زئولیت‌ها به صورت  $ZNa_2$  است که در صورت وجود یون‌های کلسیم و منیزیم، سدیم موجود در آن با آنها تعویض می‌شود.

واکنش عمومی تبادل یونی زئولیت‌ها به شکل زیر است:



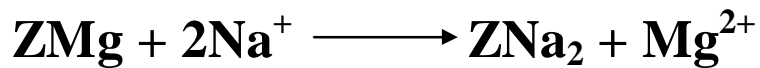
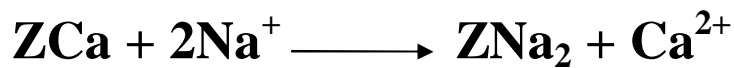
جهت بازیابی (Regeneration) زئولیت مراحل زیر انجام می شود:

- Back wash با آب

- شست و شو با آب نمک

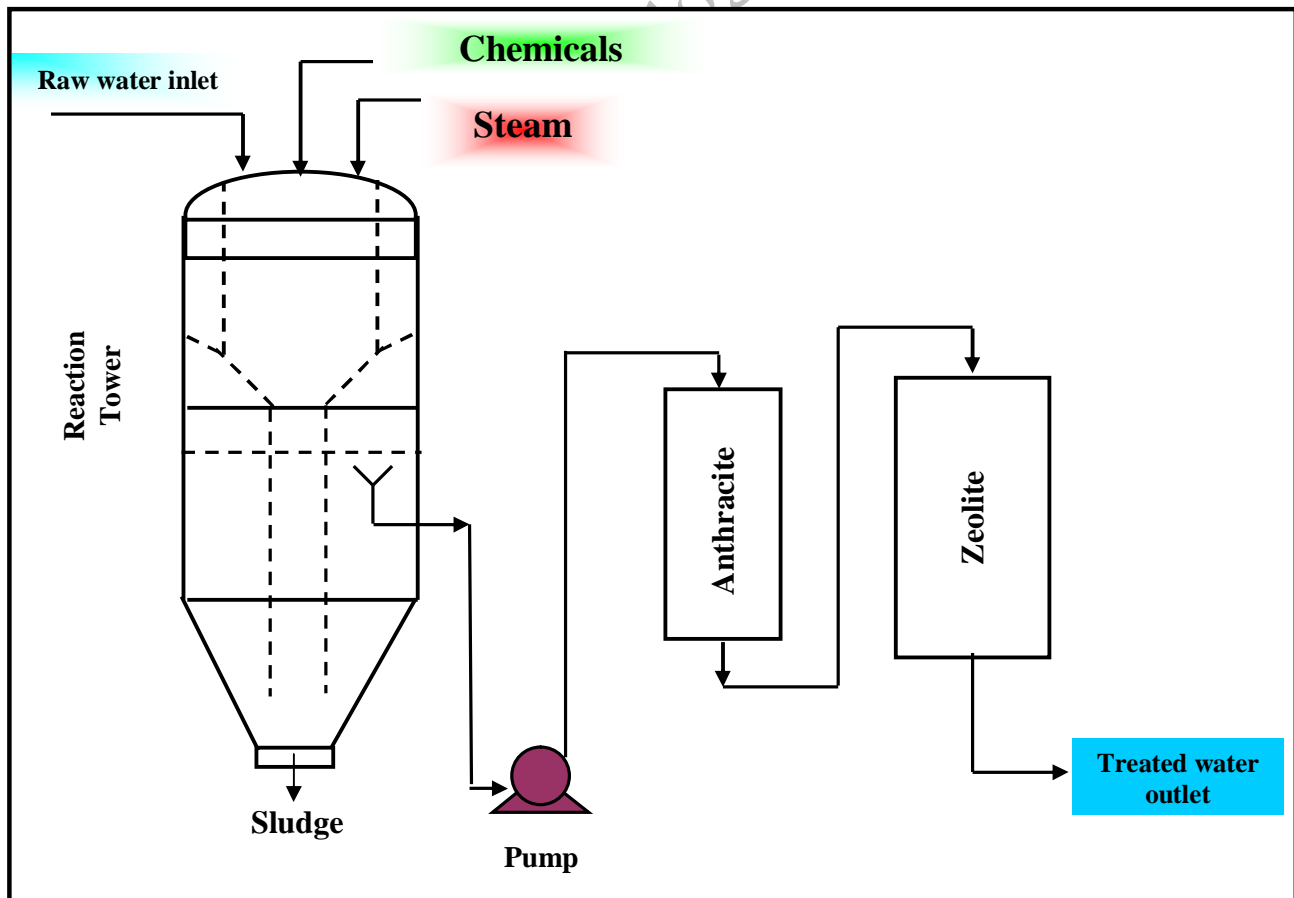
- شست و شو با آب تمیز (Deionized Water)

که بدین گونه و طبق واکنش های زیر زئولیت دوباره آماده به کار می شود.



بدین ترتیب آب D.M تهیه و در مخازن مربوط جهت استفاده در بویلرها ذخیره می شود. شمای

کلی این واحد به شکل زیر است.



## (8) دیاگرام بار (Bar Diagram)

معمولاً در محاسبات آب صنعتی مرسوم است پس از اندازه‌گیری غلظت کاتیون‌ها و آنیون‌ها؛ مقادیر آنها برحسب meq/L محاسبه شده و ترکیب آب مورد نظر به صورت نمودار که به نمودار Bar معروف است نشان داده شود. از آنجایی که آب همواره از نظر غلظت یون‌های مثبت و منفی در حالت تعادل است بنابراین مجموع meq/L کاتیون‌ها با مجموع meq/L آنیون‌ها برابر است. بدین ترتیب جدولی ترتیب داده شده و در سمت چپ آن به ترتیب مقادیر مربوط به کلسیم، منیزیم، سدیم و پتاسیم برحسب meq/L نوشته می‌شود و در سمت راست به ترتیب بیکربنات، سولفات و کلراید و سایر آنیون‌ها برحسب meq/L نوشته می‌شود. و در ادامه نمودار Bar رسم شده و در نهایت ترکیبات احتمالی آب برآورد می‌شود. البته دیاگرام بار را می‌توان برحسب میلی‌گرم در لیتر بر مبنای کربنات کلسیم هم ترتیب داد. مثال زیر انجام روش ذکر شده را نشان می‌دهد.

طی آنالیز نوعی آب، مقادیر زیر به دست آمده است. ترکیب احتمالی آب مذکور بر اساس نمودار بار به ترتیب زیر است:

Cations

Cation	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>
C (mg/L)	36.0	9.9	4.6	3.9

Anions

Anion	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>
C (mg/L)	131	26	7.1

Cations				Anions			
Cation	mg/L	meq/L	mg/L(CaCO <sub>3</sub> )	Anion	mg/L	meq/L	mg/L(CaCO <sub>3</sub> )
Ca <sup>2+</sup>	36	36/20=1.8	90	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	131	131/61=2.15	108
Mg <sup>2+</sup>	9.9	9.9/12.1= 0.81	40.5	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	26	26/48=0.54	27
Na <sup>+</sup>	4.6	4.6/23=0.2	10	Cl <sup>-</sup>	7.1	7.1/35.5= 0.2	10
K <sup>+</sup>	3.9	3.9/39=0.1	5	-	-	-	-
Total	54.4	2.91	145.5	Total	164.1	2.89	145

Ca <sup>2+</sup> = 1.8	Mg <sup>2+</sup> = 0.8	Na <sup>+</sup> = 0.2	K <sup>+</sup> = 0.1
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> = 2.15		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> = 0.54	Cl <sup>-</sup> = 0.2

از آنجاییکه اختلاف دو حاصل جمع بسیار اندک است بنابراین نتیجه می شود که تعادل برقرار است برای ترسیم نمودار بار به صورت زیر عمل می شود.

### ترکیب احتمالی

Component	Value (meq/L)
Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.8
Mg(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.35
MgSO <sub>4</sub>	0.45
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.1
NaCl	0.1
KCl	0.09

## 9) نرم سازی شیمیایی آب (Chemical Softening of Water)

سختی آب مشکلات گوناگونی را در صنعت و زندگی به وجود می آورد که مهمترین آنها عبارتند از:

- 1 - هدر رفتن صابون و مواد شوینده و در نتیجه بالا رفتن مصرف این گونه مواد.
- 2 - ایجاد رسوب در جداره درونی بویلرها و در نتیجه کاهش رسانش گرمایی آن و بالا رفتن مصرف سوخت برای گرم کردن آب.
- 3 - ایجاد رسوب در پارچه و لباس بر اثر شستو و شوی مداوم و کم شدن دوام و عمر آنها.
- 4 - ایجاد رسوب بر سطح مواد پختنی و دیرتر پختن آنها و بالا رفتن هزینه سوخت افزون بر کاهش کیفیت غذا.
- 5 - تشکیل رسوب بر جدار درونی کتری آبجوش و سماور و ضخیم شدن جداره درونی آنها و بالا رفتن مصرف سوخت و انرژی الکتریکی.

برای سختی زدایی و سبک کردن آب روش های گوناگونی به کار می رود که عبارتند از :

- نرم سازی شیمیایی آب با استفاده از مواد شیمیایی برای جدا کردن یون های کلسیم و

منیزیم

- جانشین کردن یون های کلسیم و منیزیم آب با یون سدیم با استفاده از مبادله کننده های

یون

- اسمز معکوس یا Reverse Osmosis

- الکترو دیالیز یا Electro dialysis

- تقطیر یا Distillation

- تصفیه مغناطیسی یا Magnetic Treatment of water

گرچه امروزه با توجه به پیشرفت های علمی و صنعتی روش های گوناگونی از جمله اسمز معکوس، الکترو دیالیز، مبادله کننده های یونی و غیره برای تصفیه و کاهش سختی آب به کار می رود ولی به



دلایل فهرست شده زیر هنوز هم روش حذف سختی به روش شیمیایی جایگاه خود را نگهداشته است:

- عملی‌ترین و اقتصادی‌ترین روش
- کاهش سختی که تا حد 20 mg/L as CaCO<sub>3</sub> امکان‌پذیر است.
- کاهش رنگ، بوهای ناخوشایند و کدورت آب
- کاهش قابل توجه باکتری‌های عفونت‌زا
- عدم ایجاد مواد خورنده و دشواری در مصرف

**با این حال حذف سختی به روش شیمیایی معایب زیر را نیز در بر دارد:**

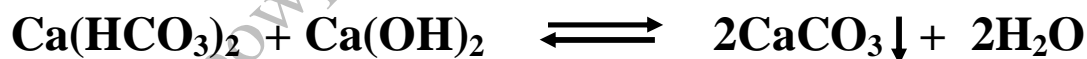
- تولید قابل توجه لجن (البته با فرآیند تکلیس می‌توان آهک را دوباره به کار برد)
- مسدود کردن و گرفتگی صافی‌ها و سیستم‌های توزیع آب
- دشواری ته نشین‌سازی و جداسازی ذرات جامد حاصل در این روش که ریز و کلوییدی هستند.
- دقت و مهارت کار با دستگاه‌ها
- افزایش آنیون‌ها از جمله کربنات، بی‌کربنات، سولفات و کلراید که موجب بروز برخی مشکلات دیگر می‌شود.
- احتمال افزایش بیماری‌های قلبی

نرم سازی آب با روش واکنش و ته نشینی شیمیایی به چهار دسته طبقه بندی می شود که عبارتند از:

- نرم سازی به روش لایم (حذف سختی بی کربنات کلسیم)
  - نرم سازی به روش لایم اضافی (حذف سختی بی کربناتی کلسیم و منیزیم)
  - نرم سازی به روش لایم سودا (حذف سختی بی کربناتی و غیر کربناتی کلسیم)
  - نرم سازی به روش لایم سودای اضافی حذف سختی بی کربناتی و غیر کربناتی کلسیم و منیزیم)
- در ادامه دو روش لایم و لایم سودای اضافی همراه با مثال توضیح داده می شود

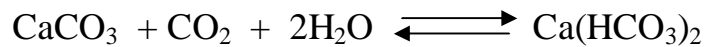
## 9-1) نرم سازی به روش لایم (Lime Softening Method)

این روش برای حذف سختی بی کربنات کلسیم به کار می رود. در این روش به آب مورد نظر به اندازه meq های بی کربنات کلسیم آهک یا آهک هیدراته افزوده می شود. واکنش انجام یافته به شکل زیر است:



حلالیت  $\text{CaCO}_3$  در دمای معمولی حدود 20mg/L است ولی با توجه به محدودیت زمان تماس در واحدهای تصفیه آب، مقدار باقی مانده  $\text{CaCO}_3$  حدود 40mg/L فرض می شود. آب هایی که بدین ترتیب نرم شده اند از نظر مقدار  $\text{CaCO}_3$  اشباع هستند

بنابراین امکان ایجاد Scale به وسیله این آب‌ها بسیار زیاد است. بدین سبب با تزریق  $\text{CO}_2$  به آب که Carbonation نامیده می‌شود نرم شده، کربنات کلسیم به بی‌کربنات کلسیم تبدیل شود.

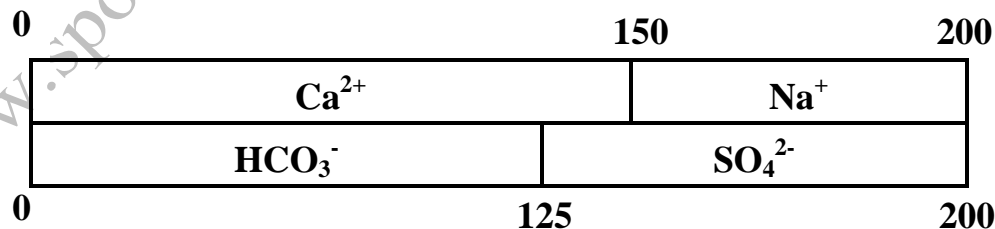


برخی مواقع به جای این کار به آب مورد نظر ترکیبات فسفات افزوده می‌شود تا از ایجاد Scale جلوگیری شود.

مثال 9 - 1) آبی با مشخصات زیر موجود است. فرآیند نرم‌سازی آن به روش لایم را همراه با رسم دیاگرام Bar بررسی نمایید.

Component	Value (mg/L as $\text{CaCO}_3$ )
$\text{Ca}^{2+}$	150
$\text{Na}^+$	50
$\text{HCO}_3^-$	125
$\text{SO}_4^{2-}$	75

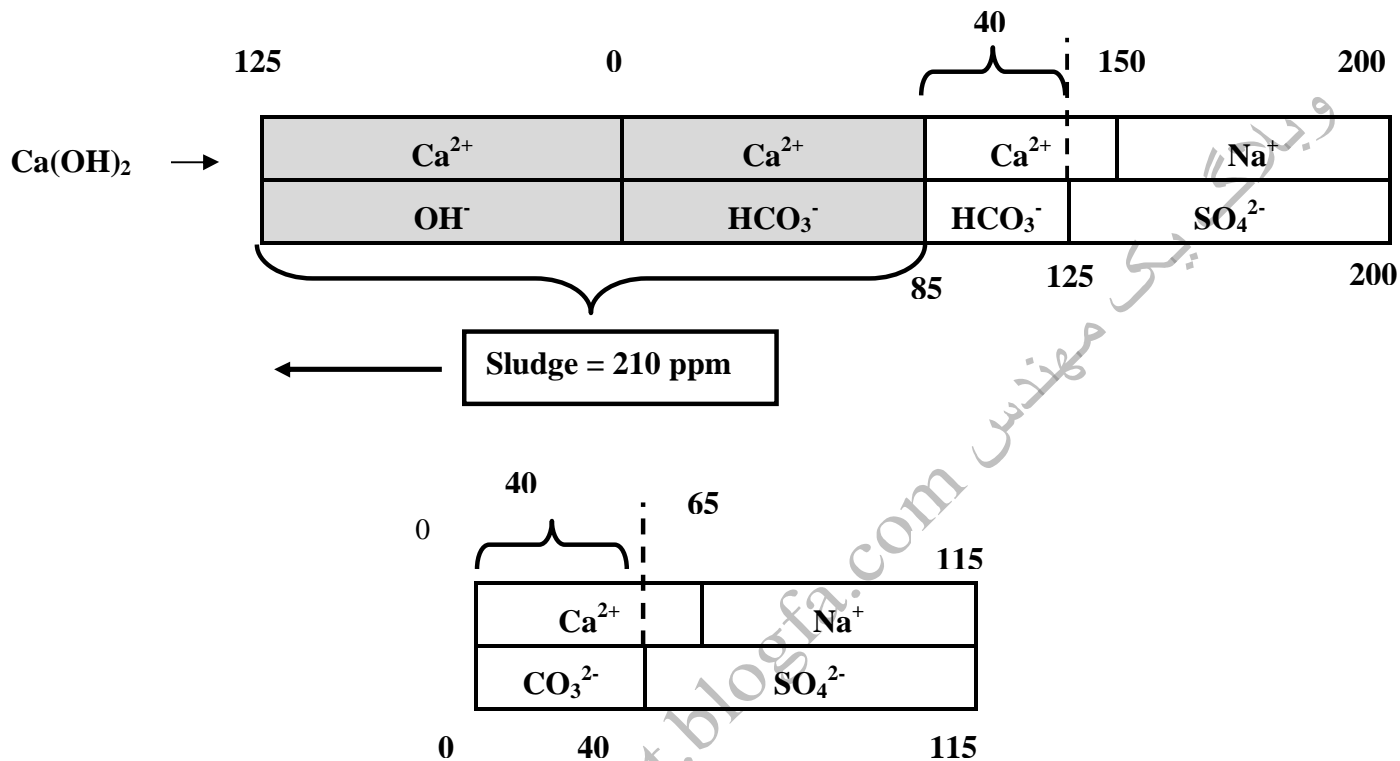
پاسخ) نخست دیاگرام بار برای این آب رسم می‌شود.



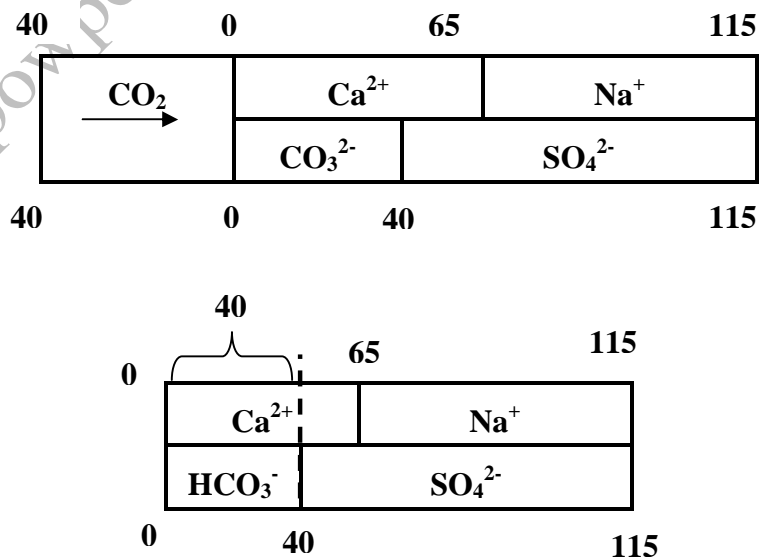
**Total Hardness = 150 mg/L as  $\text{CaCO}_3$**

**Carbonate Hardness = 125 mg/L as  $\text{CaCO}_3$**

در این روش به آب مورد نظر به اندازه meq بی کربنات کلسیم، آهک هیدراته افزوده می شود.



در این مرحله برای تبدیل کربنات کلسیم به بی کربنات به مقدار  $\text{CaCO}_3$ ، گاز  $\text{CO}_2$  به آب تزریق می شود.

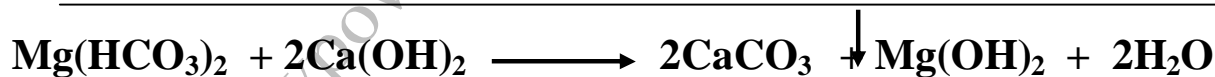
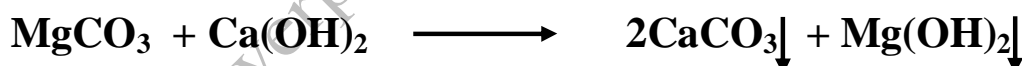
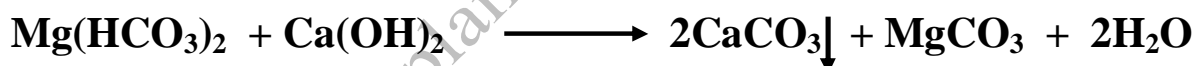


## ترکیب آب پس از نرم‌سازی

Component	Value (ppm as CaCO <sub>3</sub> )
Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	40
CaSO <sub>4</sub>	25
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	50

## 9-2) نرم‌سازی به روش لایم اضافی

در صورتیکه حذف سختی کربناتی کلسیم و منیزیم به طور همزمان مد نظر باشد از این روش استفاده می‌شود. یادآور می‌شود که کربنات منیزیم در آب محلول است ولی در pH حدود 11 همین ترکیب با لایم (آهک هیدراته) اضافی ترکیب شده و هیدروکسید منیزیم نامحلول ایجاد می‌کند. حلالیت عملی Mg(OH)<sub>2</sub> حدود 10mg/L است. واکنش‌های مربوط به ترتیب زیر هستند:



در این روش مقدار آهک هیدراته مصرفی مجموع سه بند زیر است:

الف) اکسی‌والان‌های بی‌کربنات کلسیم و منیزیم که آنهم برابر قلیائیت نمونه آب است.

ب) اکسی‌والان‌های سختی منیزیمی

ج) اکسی‌والان‌های CO<sub>2</sub> آزاد موجود

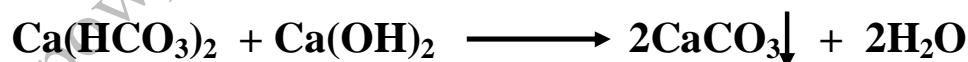
د) 1.35 meq/L آهک هیدراته اضافی جهت افزایش pH

افزایش قابل توجه pH در این روش نوعی فرآیند ضد عفونی سازی است و به احتمال زیاد پس از این روش لزومی به کلریناسیون آب وجود نخواهد بود. ولی لازم است که برای کاهش pH مقدار کافی CO<sub>2</sub> به آب نرم شده تزریق شود. لازم به ذکر است در صورتیکه در نمونه اولیه آب گاز دی اکسید کربن وجود داشته باشد، باید به میزان اکی والان های آن، آهک هیدراته افزوده شود.

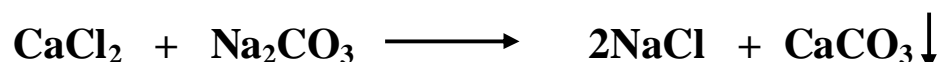
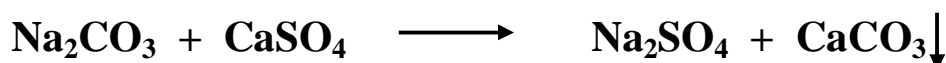
نکته: حلالیت عملی کربنات کلسیم و هیدرواکسید منیزیم وقتی هر یک به تنهایی در آب حل شوند به ترتیب برابر 40 و 10 ppm بر مبنای کربنات کلسیم است. ارقام مذکور در شرایطی که هر دو به طور همزمان حل شوند به ترتیب برابر 30 و 10 ppm بر مبنای کربنات کلسیم فرض می شود که برحسب میلی اکی والان در لیتر برابر 0.6 و 0.2 می باشد.

## 9-3) نرم سازی به روش لایم - سودا

این روش برای حذف سختی کربناتی و غیر کربناتی کلسیم آن به کار می رود. سختی کربناتی بر اساس واکنش زیر به کلسیم کربنات غیر محلول تبدیل می شود.



سختی غیر کربناتی بر اساس واکنش های زیر به کربنات غیر محلول تغییر حالت می دهد.



مثال 9-3) نمونه آب با مشخصات مندرج در جدول زیر موجود است. در نظر است  $1000\text{m}^3$  آب یادشده به روش لایم - سودا نرم سازی شود. به پرسش های زیر پاسخ دهید:

الف) مقدار آهک هیدراته خالص مورد نیاز

ب) مقدار کربنات سدیم خالص مورد نیاز

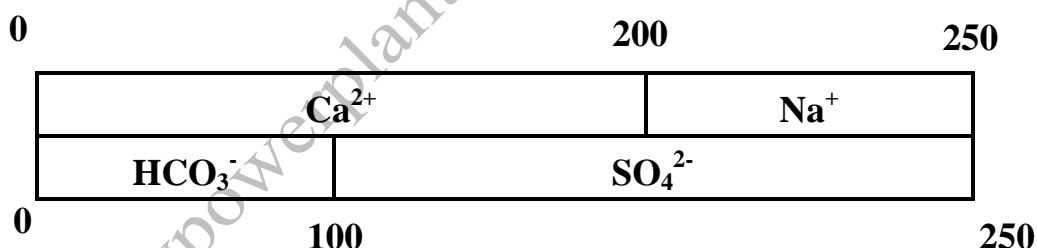
ج) مقدار  $\text{CO}_2$  مورد نیاز

د) کل لجن حاصل طی فرآیند مذکور

هـ) سختی کل و کربناتی پس از انجام فرآیند نرم سازی

Component	Value (mg/L as $\text{CaCO}_3$ )
Ca H	150
$\text{Na}^+$	50
$\text{HCO}_3^-$	100
$\text{SO}_4^{2-}$	150

با توجه به اینکه در نمونه آب سختی منیزیمی وجود ندارد لذا مقدار سختی کلسیمی در واقع برابر سختی کل است. دیاگرام بار این نمونه به صورت زیر می باشد.



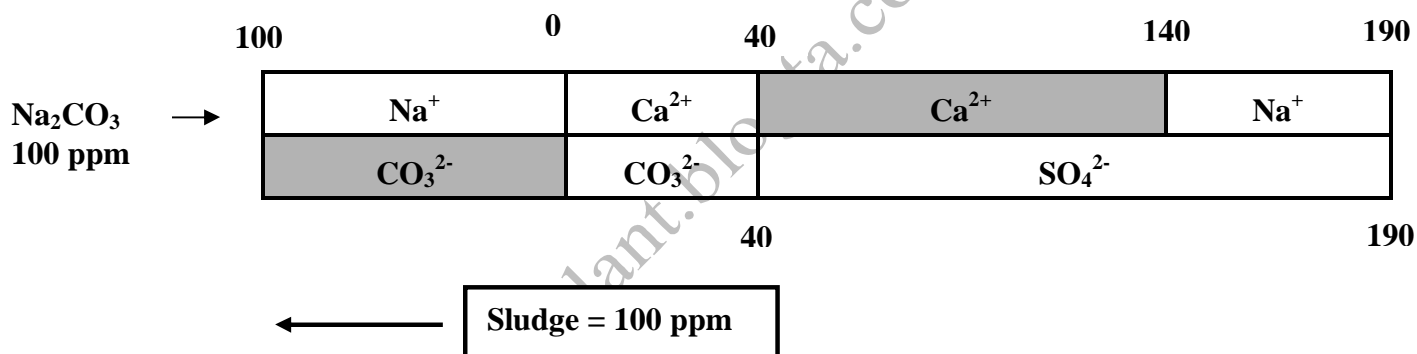
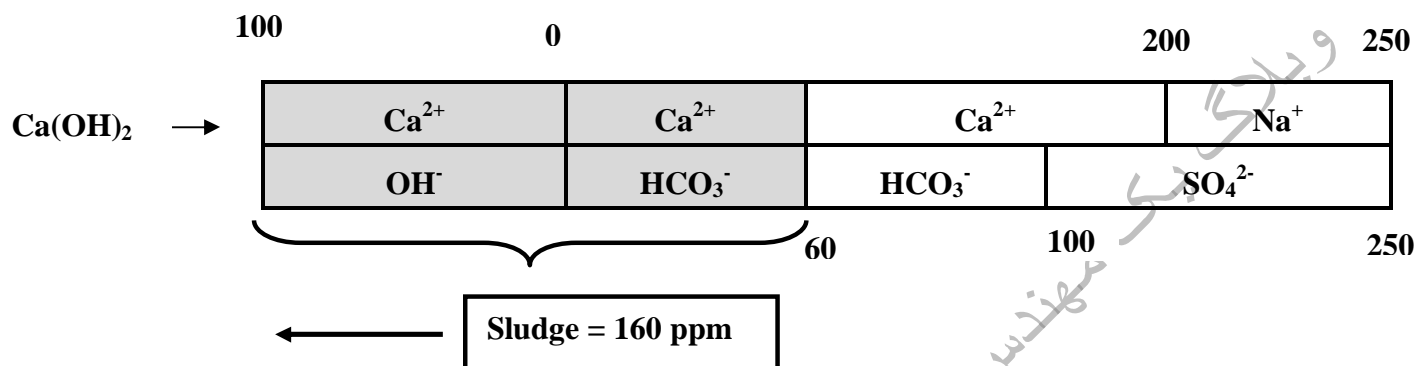
مقدار آهک هیدراته برابر  $\text{mg/L}$  های بی کربنات یعنی 100 ppm خواهد بود، ولی لجن تولیدی با توجه به میزان انحلال 40 ppm کربنات کلسیم برابر 160 ppm خواهد بود.

$$\text{Sludge} = (2 \times 100) - 40 = 160 \text{ ppm}$$

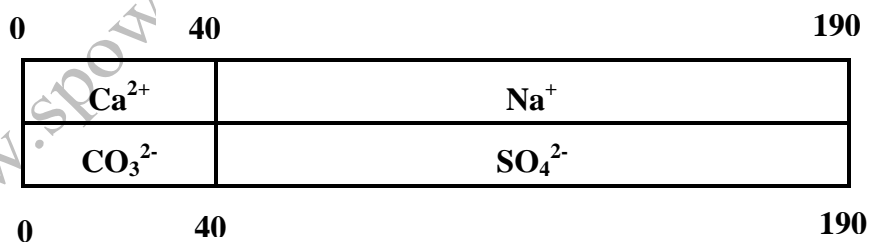
مقدار کربنات سدیم هم مطابق واکنش های نوشته شده برابر اکی والان های سختی غیر کربناتی است که به ترتیب زیر قابل محاسبه می باشد:

T.H – Carbonate H = Noncarbonate H

$$200 - 100 = 100 \text{ ppm as CaCO}_3$$



در این مرحله دیاگرام بار به صورت زیر در می آید:



در ادامه به منظور تبدیل کربنات به بی کربنات گاز CO<sub>2</sub> به آب تزریق می شود.



40	0	40	190
$\text{CO}_2$ →	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Na}^+$	
	$\text{CO}_3^{2-}$	$\text{SO}_4^{2-}$	
40	0	40	190

0	40	190
$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Na}^+$	
$\text{HCO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	
0	40	190

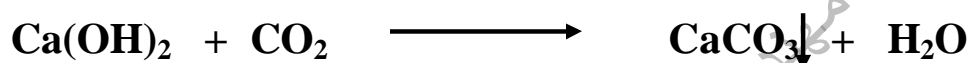
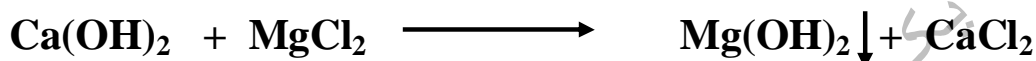
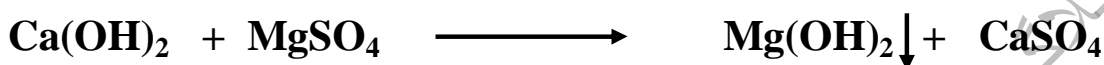
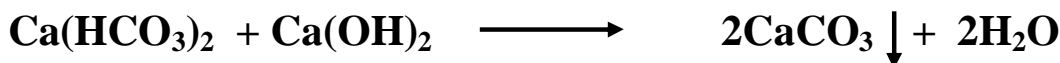
### ترکیب آب پس از نرم سازی

Component	Value (ppm as $\text{CaCO}_3$ )
$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	40
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	150

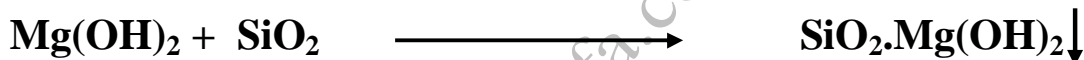
## 9- 4) نرم سازی به روش لایم - سودا اضافی (Excess Lime-Soda Softening Method)

این روش برای حذف سختی کربناتی و غیر کربناتی کلسیم و منیزیم به کار می رود. این روش در واقع مجموع دو روش لایم - سودا و لایم اضافی است. با روش یادشده می توان تمام انواع سختی آب را حذف نمود. واکنش ها شامل موارد زیر است:

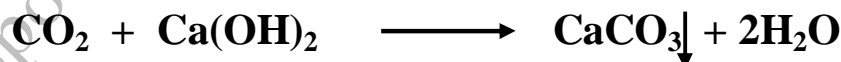
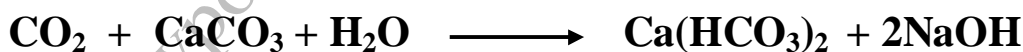
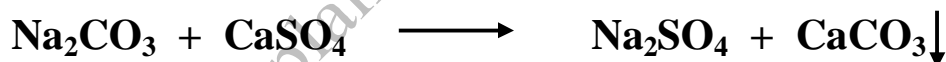
## Lime-Soda Reactions



همچنین هیدروکسید منیزیم، موجب ترسیب سیلیس می‌شود.



واکنش‌های حذف سولفات و کلراید کلسیم (سختی دائم) با افزایش کربنات سدیم به ترتیب زیر انجام می‌پذیرد:



در این فرآیند مقادیر آهک هیدراته و کربنات سدیم به ترتیب زیر از جمع اکسی‌والان‌های زیر محاسبه می‌شود:

(1) اکسی‌والان‌های سختی کربناتی که آنهم برابر قلیائیت است. (T carbonate H = Alkalinity)

(2) اکسی‌والان‌های سختی منیزیمی. ( $H_{\text{Mg}}$ )

(3) اکسی‌والان‌های گاز دی‌اکسیدکربن آزاد موجود در نمونه. ( $\text{Free CO}_2$ )

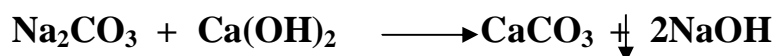
(4) آهک هیدراته اضافی جهت افزایش pH که معادل 1.35 meq است.

اکی‌والان‌های کربنات سدیم برابر مجموع اکی‌والان‌های زیر است:

(1) اکی‌والان‌های سختی غیر کربناتی

(2) اکی‌والان‌های اضافی جهت افزایش pH.

یادآوری این نکته لازم است که اکی‌والان اضافی کربنات سدیم و آهک هیدراته به صورت واکنش زیر با ایجاد باز قوی موجب افزایش pH می‌گردد:



مثال 9-4-1) در نظر است  $1000 \text{ m}^3$  آب با مشخصات مندرج در جدول زیر به روش لایم - سودای اضافی نرم شود. مقادیر مورد نیاز آهک هیدراته و کربنات سدیم را محاسبه کنید.

Component	Value (meq/L)	Value (ppm as $\text{CaCO}_3$ )
TH	5.0	250
Ca Hardness	2.6	130
M-Alkalinity	4.0	200
Free $\text{CO}_2$	0.2	10

پاسخ:

ابتدا سختی منیزیمی و سختی غیر کربناتی از داده‌های جدول محاسبه می‌شود.

$$H_{\text{Mg}} = \text{T.H} - H_{\text{Ca}}$$

$$H_{\text{Mg}} = 5.0 - 2.6 = 2.4 \text{ meq/L}$$

$$\text{M-Alkalinity} = \text{Carbonate Hardness}$$

$$\text{Noncarbonate H} = \text{T.H} - \text{Carbonate Hardness}$$

$$\text{Noncarbonate H} = 5.0 - 4.0 = 1.0$$

$$\text{Required } \text{Ca(OH)}_2 \frac{\text{meq}}{\text{L}} = \text{Carbonate H} + H_{\text{Mg}} + \text{Excess } \text{Ca(OH)}_2 + \text{Free } \text{CO}_2$$

$$\text{Required } \text{Ca(OH)}_2 \frac{\text{meq}}{\text{L}} = 4.0 + 2.4 + 1.35 + 0.2 = 7.95 \frac{\text{meq}}{\text{L}}$$

$$[\text{Required } \text{Ca(OH)}_2] \text{ kg} = 7.95 \left( \frac{\text{meq}}{\text{L}} \right) \times 37 \left( \frac{\text{mg}}{\text{meq}} \right) \times 1000 \text{ m}^3 \times \left( \frac{1000 \text{ L}}{1 \text{ m}^3} \right) \times \left( \frac{1 \text{ kg}}{10^6 \text{ mg}} \right) = 294.15 \text{ kg}$$

$$\text{Required } \text{Na}_2\text{CO}_3 \left( \frac{\text{meq}}{\text{L}} \right) = \text{Noncarbonate H} + 1.35$$

$$\text{Required } \text{Na}_2\text{CO}_3 \left( \frac{\text{meq}}{\text{L}} \right) = 1.0 + 1.35 = 2.35 \left( \frac{\text{meq}}{\text{L}} \right)$$

$$[\text{Required } \text{Na}_2\text{CO}_3] \text{ kg} = 2.35 \left( \frac{\text{meq}}{\text{L}} \right) \times 53 \left( \frac{\text{mg}}{\text{meq}} \right) \times 1000 \text{ m}^3 \times \left( \frac{1000 \text{ L}}{1 \text{ m}^3} \right) \times \left( \frac{1 \text{ kg}}{10^6 \text{ mg}} \right) = 124.55 \text{ kg}$$

مثال 9-4-2) نمونه آب با مشخصات مندرج در جدول و به حجم 1000 متر مکعب در دست است. در نظر است نمونه آب مذکور به روش ته‌نشینی شیمیایی نرم‌سازی شود. به پرسش‌های زیر پاسخ دهید.

الف) انتخاب مشخصات عمومی فرآیند نرم‌سازی مناسب

ب) محاسن و معایب اصلی روش انتخاب شده

ج) ذکر واکنش‌های اصلی فرآیند مذکور

د) رسم دیاگرام بار برای نمونه آب و شرح مراحل مختلف عملیاتی به کمک دیاگرام و تعیین کیفیت

شیمیایی آب در پایان نرم سازی

ه) محاسبه مقادیر مواد شیمیایی مورد نیاز

و) رسم فرآیند نرم سازی مورد نظر به طور شماتیک

Component	mg/L	eq weight	meq/L	ppm as CaCO <sub>3</sub>
Ca <sup>2+</sup>	80	20	4.0	200
Mg <sup>2+</sup>	30	12.2	2.5	125
Na <sup>+</sup>	19	23	0.8	40
Cl <sup>-</sup>	18	35.5	0.5	25
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	64	48	1.3	67
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	336	61	5.5	275
Free CO <sub>2</sub>	15	22	0.7	35

پاسخها

الف) چون حذف تمام سختی ها به طور همزمان مورد نظر است روش لایم - سودای اضافی پیشنهاد می شود.

ب) مزایای مهم این روش عبارتند از:

- 1 - به طور اقتصادی امکان نرم سازی آب در حجم های بزرگ فراهم می باشد.
- 2 - قلیائیت، جامدات کل، کدورت و رنگ کاهش می یابد.
- 3 - با توجه به افزایش pH طی فرآیند نرم سازی، نوعی عمل ضد عفونی سازی صورت می پذیرد.
- 4 - سیلیس طی این فرآیند کاهش می یابد.

معایب این روش عبارتند از:

- 1 - مقدار لجن تولید شده زیاد است و در حجم های بزرگ دفع آن مشکل است.
- 2 - نرم سازی کامل آب و کاهش آن به مقادیر خیلی کم امکان پذیر نیست.
- 3 - دبی تغذیه مواد شیمیایی باید به طور دقیق تحت کنترل باشد.
- 4 - امکان بروز مشکلات عملی در صاف سازی (فیلتراسیون) آب نرم شده وجود دارد.

ج) واکنش‌ها در توضیح خود روش آورده شده است.

د) رسم دیاگرام بار

$$\text{Alkalinity} = \text{Total Carbonate H} = 5.5 \text{ meq/L}$$

$$\text{Mg. H} = 2.5 \text{ meq/L}$$

$$\text{Free CO}_2 = 0.7 \text{ meq/L}$$

$$\text{Excess Ca(OH)}_2 = 1.35 \text{ meq/L}$$

$$\text{Ca(OH)}_2 = (\text{Carbonate H}) + (\text{Mg H}) + (\text{Free CO}_2) + 1.35$$

$$\text{Ca(OH)}_2 = 5.5 + 2.5 + 0.7 + 1.35 = 10.05 \text{ meq/L}$$

$$\text{Noncarbonate H} = \text{T.H} - \text{Carbonate H}$$

$$\text{Noncarbonate H} = 6.5 - 5.5 = 1 \text{ meq/L}$$

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Noncarbonate H} + 1.35$$

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 = 1 + 1.35 = 2.35 \text{ meq/L}$$

0.7	0	4.0	6.5	7.3
CO <sub>2</sub>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	
	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	
0.7	0	5.5	6.8	7.3

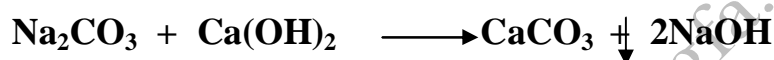
پس از افزودن کربنات سدیم تمام سولفات منیزیم به سولفات سدیم تبدیل می‌شود.

0	4.0	6.5	7.3
Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	
0	5.5	6.8	7.3

پس از افزودن آهک هیدراته بی کربنات ها رسوب کرده و مقادیر باقی مانده  $Mg(OH)_2$  و  $CaCO_3$  به ترتیب 0.2 و 0.6 میلی اکی والان گرم بر لیتر می شود .

0	0.6	0.8	2.6
$Ca^{2+}$	$Mg^{2+}$	$Na^+$	
$CO_3^{2-}$	$OH^-$	$SO_4^{2-}$	$Cl^-$
0	0.6	0.8	2.1 2.6

توجه شود که مقادیر 1.35 meq/L کربنات سدیم و آهک هیدراته طبق واکنش زیر جهت افزایش pH بوده و در دیاگرام بار ظاهر نمی شود.



در ادامه با تزریق  $CO_2$  به آب ، هیدروکسید و کربنات هر دو به صورت بی کربنات در می آید.

0	0.6	0.8	2.6
$Ca^{2+}$	$Mg^{2+}$	$Na^+$	
$HCO_3^-$		$SO_4^{2-}$	$Cl^-$
0	0.8	2.1	2.6

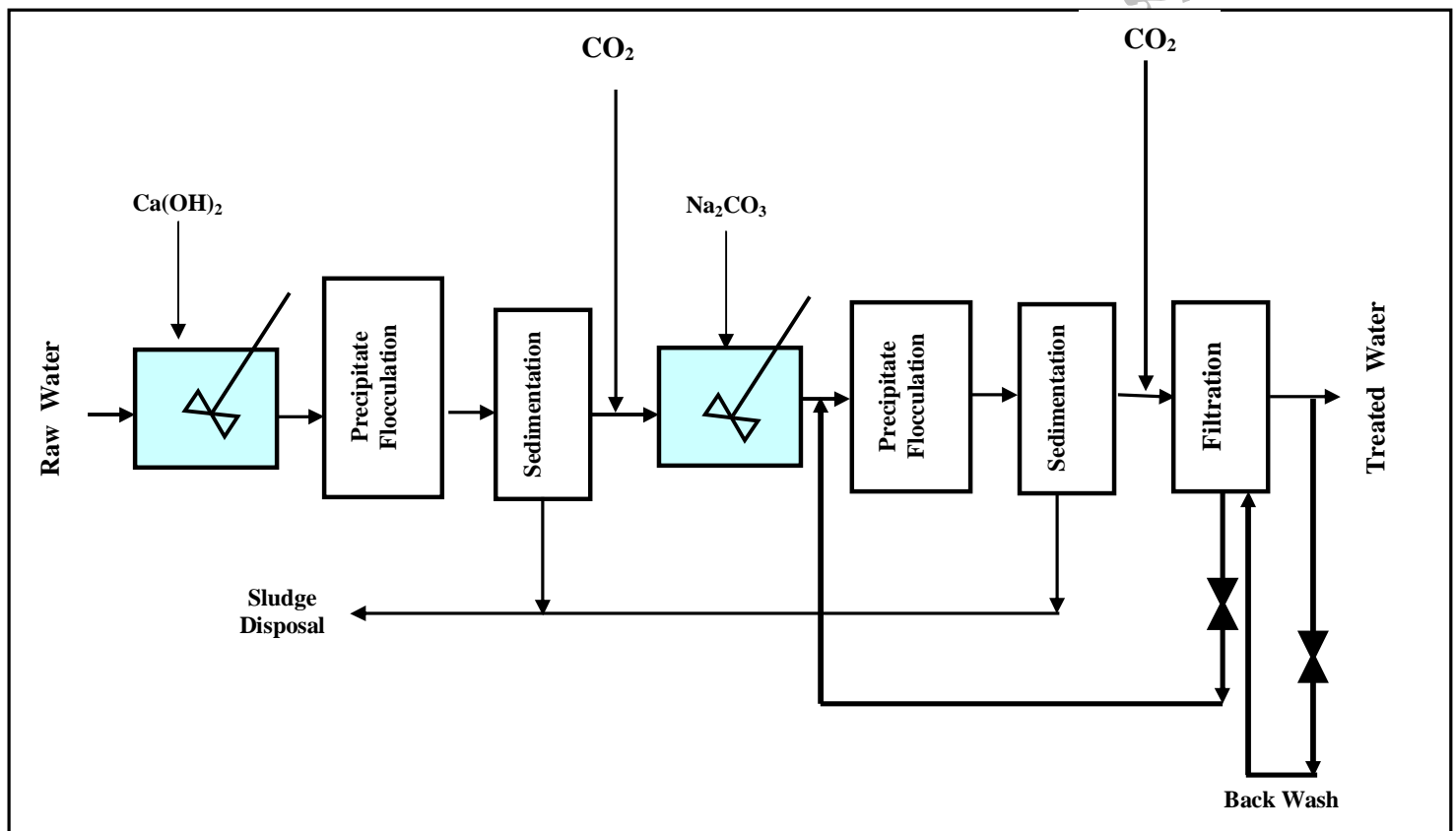
ترکیب آب پس از نرم سازی

Component	Value (ppm as $CaCO_3$ )
$Ca(HCO_3)_2$	30
$Mg(HCO_3)_2$	10
$Na_2SO_4$	65
$NaCl$	25

$$[\text{Required } \text{Ca}(\text{OH})_2] \text{ kg} = 10.05 \left( \frac{\text{meq}}{\text{L}} \right) \times 37 \left( \frac{\text{mg}}{\text{meq}} \right) \times 1000 \text{ m}^3 \times \left( \frac{1000 \text{ L}}{1 \text{ m}^3} \right) \times \left( \frac{1 \text{ kg}}{10^6 \text{ mg}} \right) = 371.85 \text{ kg}$$

$$[\text{Required } \text{Na}_2\text{CO}_3] \text{ kg} = 2.35 \left( \frac{\text{meq}}{\text{L}} \right) \times 53 \left( \frac{\text{mg}}{\text{meq}} \right) \times 1000 \text{ m}^3 \times \left( \frac{1000 \text{ L}}{1 \text{ m}^3} \right) \times \left( \frac{1 \text{ kg}}{10^6 \text{ mg}} \right) = 124.5 \text{ kg}$$

$$[\text{Required } \text{CO}_2] \text{ kg} = 0.8 \left( \frac{\text{meq}}{\text{L}} \right) \times 22 \left( \frac{\text{mg}}{\text{meq}} \right) \times 1000 \text{ m}^3 \times \left( \frac{1000 \text{ L}}{1 \text{ m}^3} \right) \times \left( \frac{1 \text{ kg}}{10^6 \text{ mg}} \right) = 17.6 \text{ kg}$$



مثال 9-4-3) : مشخصات آب تبریز طبق آنالیز در تاریخ 88/1/18 به ترتیب زیر به دست آمده است. نمودار بار را برای این آب رسم کرده و مقدار آهک و کربنات سدیم لازم برای نرم سازی آن به روش لایم سودای اضافی را محاسبه کنید. (مبنا برابر 1000 مترمکعب)



Component	Value
TH	280(ppm as CaCO <sub>3</sub> )
Ca Hardness	160(ppm as CaCO <sub>3</sub> )
M-Alkalinity	200(ppm as CaCO <sub>3</sub> )
Free CO <sub>2</sub>	5.0 ppm
NaCl	63 ppm
pH	7.5
SiO <sub>2</sub>	6.0 ppm
Conductivity	520 μS/cm
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	85 ppm

Component	eq weight	meq/L	ppm as CaCO <sub>3</sub>
Ca <sup>2+</sup>	20	3.2	160
Mg <sup>2+</sup>	12.2	2.4	120
Na <sup>+</sup>	23	1.1	55
Cl <sup>-</sup>	35.5	1.0	50
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	48	1.8	85
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	61	4.0	200
Free CO <sub>2</sub>	22	0.2	11

Alkalinity = Total Carbonate H = 4.0 meq/L

Mg. H = 2.4 meq/L

Free CO<sub>2</sub> = 0.2 meq/L

Excess Ca(OH)<sub>2</sub> = 1.35 meq/L

Ca(OH)<sub>2</sub> = (Carbonate H) + (Mg H) + (Free CO<sub>2</sub>) + 1.35

Ca(OH)<sub>2</sub> = 4.0 + 2.4 + 0.2 + 1.35 = 7.95 meq/L

Noncarbonate H = T.H – Carbonate H

Noncarbonate H = 5.6 – 4.0 = 1.6 meq/L

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> = Noncarbonate H + 1.35

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> = 1.6 + 1.35 = 2.95 meq/L

0.2	0	3.2	5.6	6.7
CO <sub>2</sub>	Ca <sup>2+</sup>		Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>
	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>
0.2	0	4.0	5.8	6.8

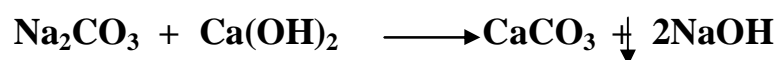
پس از افزودن کربنات سدیم تمام سولفات منیزیم به سولفات سدیم تبدیل می شود.

0	3.2	5.6	6.7
Ca <sup>2+</sup>		Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>
0	4.0	5.8	6.8

پس از افزودن آهک هیدراته بی کربنات ها رسوب کرده و مقادیر باقی مانده  $Mg(OH)_2$  و  $CaCO_3$  به ترتیب 0.2 و 0.6 میلی اکی والان گرم بر لیتر می شود .

0	0.6	0.8	3.5
Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	OH <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>
0	0.6	0.8	2.6
			3.6

توجه شود که مقادیر 1.35 meq/L کربنات سدیم و آهک هیدراته طبق واکنش زیر جهت افزایش pH بوده و در دیاگرام بار ظاهر نمی شود.



در ادامه با تزریق CO<sub>2</sub> به آب ، هیدروکسید و کربنات هر دو به صورت بی کربنات در می آید.

0	0.6	0.8	3.5
Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>
0	0.8	2.6	3.6

### ترکیب آب پس از نرم سازی

Component	Value (ppm as CaCO <sub>3</sub> )
Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	30
Mg(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	10
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	90
NaCl	45-50

$$[\text{Required Ca(OH)}_2] \text{ kg} = 7.95 \left( \frac{\text{meq}}{\text{L}} \right) \times 37 \left( \frac{\text{mg}}{\text{meq}} \right) \times 1000 \text{ m}^3 \times \left( \frac{1000 \text{ L}}{1 \text{ m}^3} \right) \times \left( \frac{1 \text{ kg}}{10^6 \text{ mg}} \right) = 294.15 \text{ kg}$$

$$[\text{Required Na}_2\text{CO}_3] \text{ kg} = 2.95 \left( \frac{\text{meq}}{\text{L}} \right) \times 53 \left( \frac{\text{mg}}{\text{meq}} \right) \times 1000 \text{ m}^3 \times \left( \frac{1000 \text{ L}}{1 \text{ m}^3} \right) \times \left( \frac{1 \text{ kg}}{10^6 \text{ mg}} \right) = 156.35 \text{ kg}$$

$$[\text{Required CO}_2] \text{ kg} = 0.8 \left( \frac{\text{meq}}{\text{L}} \right) \times 22 \left( \frac{\text{mg}}{\text{meq}} \right) \times 1000 \text{ m}^3 \times \left( \frac{1000 \text{ L}}{1 \text{ m}^3} \right) \times \left( \frac{1 \text{ kg}}{10^6 \text{ mg}} \right) = 17.6 \text{ kg}$$

افزون بر آب‌های مربوط به واحد آب صنعتی و واحد بازیافت، آب‌های سایر واحدهای پالایشی نیز جهت انجام برخی از آزمایش‌ها جهت کنترل به آزمایشگاه فرستاده می‌شود که از مهمترین آنها آب‌های واحد تصفیه آب ترش و نیز آب‌های واحد هیدروژن می‌باشد. لازم به یادآوری است که آزمایش‌های انجام گرفته بر روی این آب‌ها مشابه سایر آزمایش‌های آب بوده و در ادامه ضمن ارائه مختصری از وظیفه این واحدها؛ آزمایش‌های مربوط شرح داده می‌شود.

www.spowpowerplant.blogfa.com

## 11) واحد آب ترش Sour Water Treatment Unit

آب‌های خروجی از واحدهای مختلف عملیات پالایش معمولاً غنی از آمونیاک و هیدروژن سولفور بوده و جهت تصفیه به واحد تصفیه آب ترش فرستاده می‌شود، که در آنجا مقادیر زیادی از  $\text{H}_2\text{S}$ ،  $\text{NH}_3$  حذف می‌گردد. در واحد بازیابی گوگرد طی فرایندهایی همراه با  $\text{SO}_2$  به گوگرد تبدیل می‌شود و آمونیاک با مازاد گازهای گوگردی به قسمت کوره آشغال سوزی فرستاده می‌شود. روش‌های آزمایش و موارد مورد آزمایش مطابق با روش آزمایش‌های آب می‌باشد. آزمایش‌های فهرست شده در جدول زیر برای کنترل آب‌های ورودی و خروجی واحد آب ترش (واحد 850) می‌باشد که در هر نوبتکاری به انجام می‌رسد.

Test	pH	$\text{H}_2\text{S}$ ppm	$\text{NH}_4$ ppm	T.Fe ppm
------	----	-----------------------------	----------------------	-------------

## 12) واحد هیدروژن Hydrogen Plant

برای تهیه هیدروژن مورد نیاز واحد آیزوماکس، واحدی به ظرفیت حدود 38 هزار متر مکعب در ساعت در پالایشگاه تبریز نصب گردیده است. خوراک این واحد گازهای سیک مانند متان، اتان و پروپان است. این گازها تحت شرایط معین با بخار آب مخلوط شده و از کوره تبدیل گذر می‌کنند. در این کوره گازهای یاد شده با بخار آب در مجاورت کاتالیزور ترکیب و به  $\text{H}_2$ ،  $\text{CO}$  و  $\text{CO}_2$  تبدیل می‌شوند. در مراحل بعدی در مجاورت کاتالیزورهای دیگر تقریباً تمام مونوکسید کربن به دی‌اکسید کربن تبدیل شده و  $\text{CO}_2$  ایجاد شده به وسیله مونواتانول آمین (MEA) در برج

جذب کننده از گاز هیدروژن جدا شده و سرانجام گاز هیدروژن با خلوص حدود 95 درصد برای واحد آیزوماکس تهیه می شود. واکنش کلی این واحد به ترتیب زیر است:



واحد هیدروژن به سبب مصرف بالای Steam به طور جداگانه دارای بویلر است و لذا آزمایش هایی در مورد آب بویلرها، Make up، Steam Drum و Deaerator نظیر تعیین pH، فسفات، سولفیت، سختی، سیلیس و قلیائیت بر روی آنها انجام می گیرد.

www.spowpowerplant.blogfa.com

## 13) آزمایش‌های کنترل آب در پالایشگاه

نظر به اهمیت آب در صنعت پالایش نفت، آزمایش‌های گوناگونی بر روی آب خام ورودی، آب صنعتی، آب خوراک دیگ‌های بخار، آب مقطر برگشتی (Condensate) و نیز تمام مراحل عملیاتی واحد پساب و نیز واحدهای تصفیه آب ترش و واحد هیدروژن انجام می‌گیرد. در ادامه فهرستی از آزمایش‌های لازم برای کنترل آب در قالب جدول (2) آورده شده و در مورد برخی آزمایش‌ها مطالب تکمیلی افزوده شده است.

www.spowpowerplant.blogfa.com

**جدول (2) آزمایش‌های مربوط به کنترل آب‌های صنعتی**

Sample Name	Required Test	Test Method	Frequency	Range
A Reaction	pH	ASTM D1293 or Manual book of pH meter	Every Shift	9-11
	SiO <sub>2</sub>	ASTM D859	Every Shift	10 ppm (Max)
B Reaction	pH	ASTM D1293 or Manual book of pH meter	Every Shift	9-11
	SiO <sub>2</sub>	ASTM D859	Every Shift	10 ppm (Max)
Cooling Water (C.W)	pH	ASTM D1293 or Manual book of pH meter	Every Shift	7.0-8.3
	SiO <sub>2</sub>	ASTM D859	Morning shift	100 ppm (Max)
	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	ASTM D515-82-B	Morning shift	10 ppm (Max)
	Conductivity	ASTM D1125 or Manual book of Conductimeter	Morning shift	4000 μS/cm (Max)
	Inhibitor	دستور کار شرکت سازنده	Morning shift	60 ppm (Max)
	NaCl	Betz	Morning shift Sun. & Wed.	1500 ppm (Max)
	Pa-Alkalinity	Betz	Morning shift	50 ppm (Max)
	Pb-Alkalinity	Betz	Every Weak	
	M- Alkalinity	Betz	Morning shift	120 ppm (Max)
	Total Hardness	Standard Method 2340-C & Standard Method 309-B	Morning shift	1000 ppm (Max)
	Ca – Hardness	Standard Method 3500-C	Morning shift	1000 ppm (Max)
	T.B.C	(Dip-selides) دستور کار شرکت سازنده	Sampling on Mon. & Result on Wed.	100000 No. (Max)
	Free Cl <sub>2</sub>	Lovibond Method	Morning shift	1.0 ppm (Max)
	T.S.S	Standard Method 2540-D	Sat. & Wed	20 ppm (Max)



**ادامه جدول (2)، آزمایش‌های مربوط به کنترل آب‌های صنعتی**

Sample Name	Required Test	Test Method	Frequency	Range
Inlet.Polisher	pH	ASTM D1293 or Manual book of pH meter	Sun. & Wed	7.2 – 9.0
	T.Fe & Sol. Fe	Lovibond Method	Sun. & Wed.	0.2 ppm (Max)
Condensate Water	Oil	Visual	Wed	Trace
Dryer Air	Dew.Point	SHAW <b>کتابچه دستگاه</b>	By request	-5 <sup>0</sup> C (Max)
Boilers	pH	ASTM D1293 or Manual book of pH meter	Every Shift	10-12
	SiO <sub>2</sub>	ASTM D859	Every Shift	10-35 ppm (Max)
	SO <sub>3</sub>	ASTM D1339-84-C	Every Shift	15-40 ppm
	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	ASTM D515-82-B	Morning shift	15-40ppm
	Conductivity	ASTM D1125	Morning shift	4000 μS/cm (Max)
	NaCl	Betz	Morning shift Sun. & Wed.	700 ppm (Max)
	Pa-Alkalinity	Betz	Thu. Morning shift	500 ppm (Max)
	Pb-Alkalinity	Betz	Morning Shift	350 ppm (Max)
	M- Alkalinity	Betz	Morning shift	400 ppm (Max)
	Total Fe	Lovibond Method	Tue. Mornig shift	1.0 ppm (Max)
Feed Water	pH	ASTM D1293	Every Shift	9-11
	SiO <sub>2</sub>	ASTM D859	Every Shift	3.0 ppm (Max)
	Conductivity	ASTM D1125 or	Morning shift	200 μS/cm (Max)
	NaCl	Betz	Morning shift	100 ppm (Max)
	Oil	Visual	Wed. Morning	Trace
Deaerator	CO <sub>2</sub>	Bets&	Mon.	0.5 ppm (Max)
	O <sub>2</sub>	Bets	Mon.	1.0 ppm (Max)
Drink Water	Cl <sub>2</sub>	Lovibond Method	Every shift	2 ppm (Max)
Boiler Steam	pH	ASTM D1293 or Manual book of pH meter	Every Shift	10-12
	SiO <sub>2</sub>	ASTM D859	Every Shift	Trace
	Conductivity	ASTM D1125 or	Morning shift	200 μS/cm (Max)

## 14) اندازه گیری pH

منفی لگاریتم غلظت یون های  $H^+$  در یک محلول pH نامیده می شود. جهت تعیین pH از شناساگرهای رنگین (Indicators) و یا خاصیت رسانش الکتریکی (Electrical Conduction) محلول استفاده می شود. با سنجش pH، خاصیت اسیدی و یا بازی نمونه مورد نظر مشخص می شود. نمونه های دارای pH بالاتر از 7 قلیایی، و نمونه های دارای pH کمتر از 7 اسیدی هستند. همانطوریکه می دانیم آب به مقدار بسیار کم یونیزه می شود.



با استفاده از قانون اثر غلظت و با ثابت فرض کردن غلظت آب خواهیم داشت:

$$K_{H_2O} = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} \quad C_M = \frac{n}{V} = \frac{m/M}{V} = \frac{1000 g / 18 g/mol}{1 L} = 55.5 mol/L$$

$$[H^+][OH^-] = K. [H_2O] = 10^{-14}$$

$$[H^+][OH^-] = K_w = 10^{-14}$$

$$pH + pOH = 14$$

و چون مقدار یون های  $[H^+]$  و  $[OH^-]$  حاصل از تجزیه جزئی آب برابر است، داریم:

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$$

$$pH = -\log[H^+] = -\log 10^{-7} = 7$$

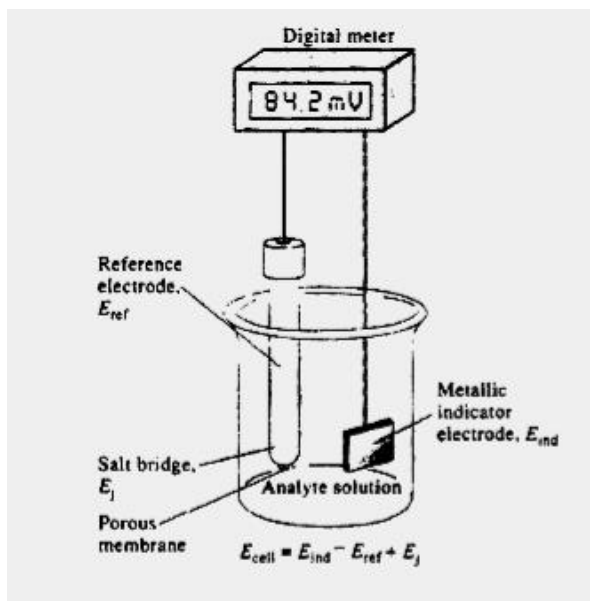
البته یونیزاسیون آب به دما وابسته است و در  $100^{\circ}\text{C}$  به بالاترین میزان می‌رسد به طوریکه غلظت  $[\text{H}^+]$  برابر  $10^{-6}$  و بنابراین pH به عدد 6 کاهش خواهد یافت. به عبارتی افزایش دما موجب کاهش

pH البته به مقدار جزئی می‌شود.

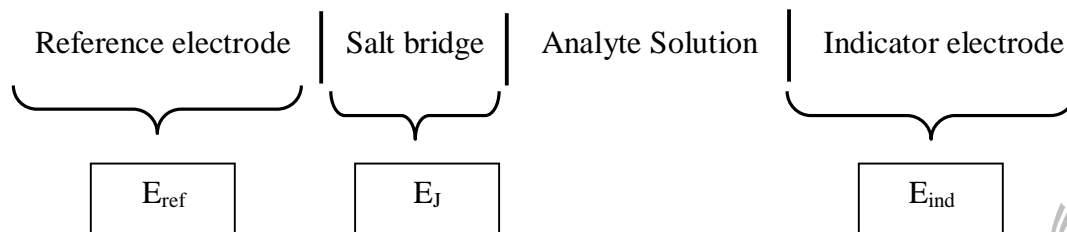
## • الکترودهای pH

اصول کلی General Principles

همانطوریکه می‌دانیم در اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی تنها می‌توان پتانسیل نسبی پیل را اندازه‌گیری نمود و هیچ روشی برای تعیین قدر مطلق پتانسیل یک الکتروود وجود ندارد؛ زیرا تمام وسایل اندازه‌گیری ولتاژ، تنها اختلاف پتانسیل را تعیین می‌کنند. البته این مسئله مشکل جدی نیست زیرا پتانسیل‌های نسبی نیم سل‌ها که نسبت به یک الکتروود مرجع مشترک اندازه‌گیری می‌شود نیز به همان اندازه سودمند هستند. برای به دست آوردن فهرست مفیدی از پتانسیل‌های نسبی الکتروودها یا نیم سل‌ها لازم است الکتروود مرجع دقیقاً تعریف شده‌ای وجود داشته باشد که مورد پذیرش تمام جامعه شیمی‌دان‌ها قرار گیرد. الکتروود هیدروژن استاندارد (SHE) و یا الکتروود هیدروژن نرمال (NHE) یک چنین سلولی است.



سل نشان داده در شکل به صورت زیر نوشته می شود.



$$E_{Cell} = E_{ind (Cathod)} - E_{ref (Anode)} + E_J$$

متداول ترین ابزار پتانسیومتری (Potentiometer)، الکترودهای pH هستند. این الکترودها به طور گسترده برای اندازه گیری های pH در دهه های گوناگون به کار رفته اند. موفقیت چشمگیر آن، به کارایی تجزیه ای برجسته آن و به عبارتی در ویژگی های زیر نهفته است:

- برگزیدگی بی نهایت زیاد آن برای یون های هیدروژن

- گستره پاسخ دهی به طور چشمگیر گسترده

- پاسخ دهی سریع و پایدار

الکترودهای شیشه ای pH با آرایش و اندازه های گوناگون، برای بیش از 6 دهه از زمان ورود آن به بازار به وسیله A.Beckman کاربرد روزمره داشته اند. الکترودهای pH شامل یک غشاء شیشه ای (Glass Membrane) نازک حساس به  $H^+$  است که به انتهای لوله ای از شیشه معمولی جوش خورده است. ترکیب غشاء شیشه ای با احتیاط کنترل می شود. معمولاً غشاء شیشه ای از یک شبکه سیلیکات سه بعدی تشکیل می شود که در آن، اتم های اکسیژن با بار منفی برای ارتباط با کاتیون ها با اندازه مناسب وجود دارد. ترکیب درصد نوعی از شیشه مرسوم به ترتیب زیر است:

SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO
72%	22%	6%

و یا

SiO <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> O	CaO
80 %	10%	10 %

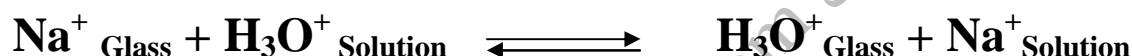
در درون حباب شیشه‌ای، محلول رقیقی از اسید هیدروکلریک یا KCl و یک سیم نقره‌ای پوشیده با لایه‌ای از کلراید نقره (AgCl) وجود دارد. الکتروود در محلولی که pH آن باید اندازه‌گیری شود، شناور می‌شود و به یک الکتروود مرجع بیرونی متصل می‌گردد. (در الکتروود موسوم به مرکب، الکتروود مرجع بیرونی با الکتروود انتخابی یون، بدنه واحدی را تشکیل می‌دهند.) برقراری سریع تعادل در پیرامون غشاء شیشه، نسبت به یون‌های هیدروژن در محلول‌های درونی و بیرونی پتانسیلی را به وجود می‌آورد:

$$E = K + \frac{RT}{F} \ln \frac{[H^+]_{Out}}{[H^+]_{in}}$$

پتانسیل الکتروود نسبت به الکتروود مرجع بیرونی ثبت می‌شود. در نتیجه پتانسیل پیل (در 25°C و پس از وارد کردن تعریف pH) از رابطه زیر پیروی می‌کند:

$$E_{\text{cell}} = K' - 0.059 \text{ pH}$$

بنابراین، پتانسیل اندازه‌گیری شده، تابعی خطی از pH است و گستره خطی بسیار وسیعی از pH (1 تا 14)، با نمودارهای معیارگیری با شیب 59 mV به ازاء هر واحد pH به دست می‌آید. مکانیسم یا سازو کار کلی پاسخ‌دهی غشاء پیچیده است. پاسخ انتخابی، به خواص تعویض یونی سطح شیشه و به ویژه به جایگزینی یون‌های سدیم شیشه با پروتون‌ها نسبت داده می‌شود:



• کاستی‌های الکترودهای شیشه‌ای pH

### **(الف) خطای قلیایی (Alkaline Error)**

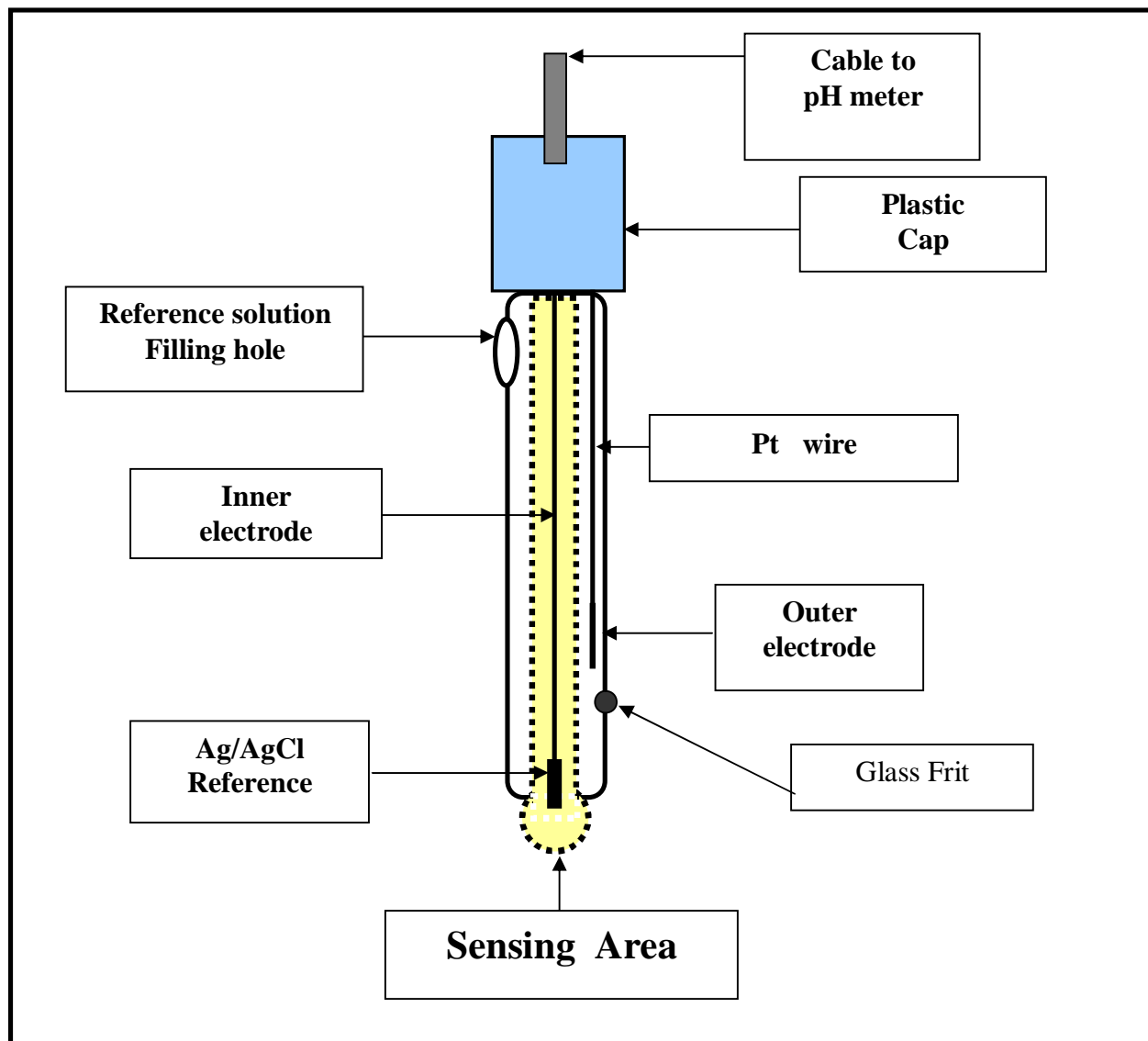
در pH‌های بالای 10، الکتروود به تغییرات غلظت یون‌های فلزات قلیایی (به ویژه سدیم) نیز جواب می‌دهد در نتیجه، pH خوانده شده از مقدار حقیقی کمتر است. این خطا، در حالتی که در ساختار غشاء شیشه‌ای اکسید لیتیم به جای اکسید سدیم به کار رفته باشد بیشتر است. با این وصف، حتی با فرمول‌بندی‌های جدید شیشه (با  $K_{\text{H,Na}} < 10^{-10}$ )، خطاها به هنگام انجام اندازه‌گیری‌ها در محلول‌های بسیار بازی (مثلاً NaOH) می‌توانند قابل توجه باشد.

$$E_{\text{cell}} = K + 0.059 \log([\text{H}_3\text{O}^+] + K_{\text{H,Na}}[\text{Na}^+])$$

## ب) خطای اسید (Acid Error)

بسیاری از الکترودهای شیشه‌ای pH، در محلول‌های بسیار اسیدی ( $\text{pH} < 0.5$ ) نتایج نادرست نشان می‌دهند. این خطای موسوم به خطای اسید موجب می‌شود pH خوانده شده، بالاتر از pH حقیقی باشد.

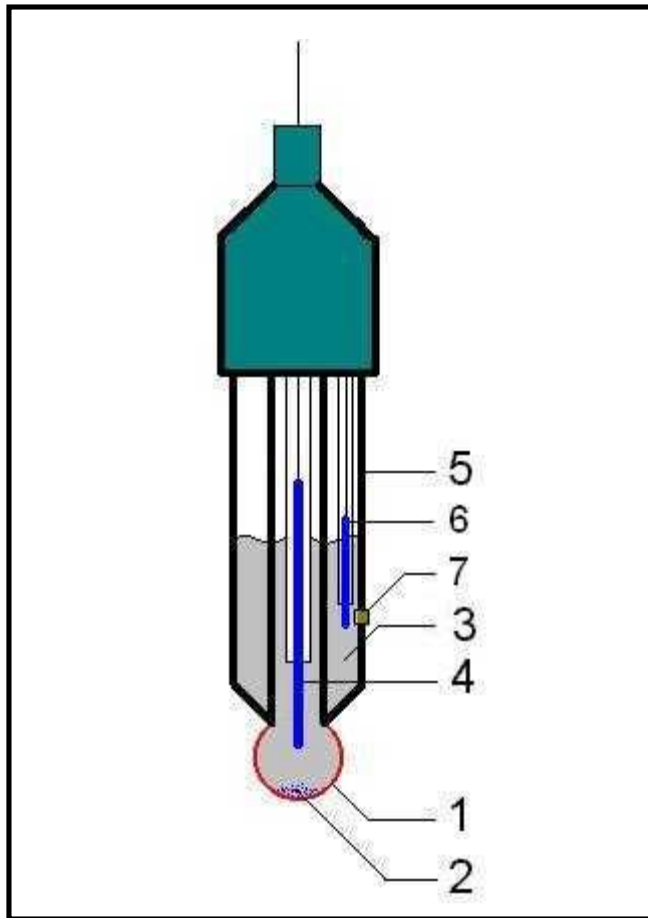
پیش از به کارگیری الکترودهای شیشه pH، باید آنرا با استفاده از دو (یا بیشتر) بافر با pH معلوم تنظیم یا کالیبره کرد. بافرهای استاندارد (Standard Buffers) بسیاری با صحت (Accuracy)  $\pm 0.01$  واحد pH به طور تجاری در دسترس است. کالیبراسیون باید در همان دمایی که اندازه‌گیری‌ها انجام خواهد گرفت عملی شود و باید در یکی بودن دمای نمونه‌ها و استانداردها مراقبت به عمل آید. شیوه درست، تابع مدل pH سنج به کاررفته است. الکترودهای شیشه‌ای pH در حالت عدم کاربرد باید در محلول آبی نگهداری شود به طوری که لایه ژل آب‌دار شیشه، خشک نگردد. در نتیجه، پاسخ بسیار پایدار می‌تواند در مراحل طولانی مدت به دست آید. همانند دیگر الکترودهای انتخابی یون، آزمایشگر باید دستور کارهای سازنده را برای کاربردهای خاص مورد مشاوره قرار دهد. الکترودهای شیشه‌ای pH معمولاً بادوام بوده و در صورت مراقبت ویژه، دست‌کم طول عمری بیش از یکسال خواهند داشت. نگهداری ویژه الکتروود مرجع نیز در کاهش خطاها حائز اهمیت است.



ساختمان یک الکترود مرکب (Combined)

نمای دیگری از الکترود pH با شرح آن در صفحه بعد آورده شده است.





1. a sensing part of electrode, a bulb made from a specific glass

(1) قسمت حسگر الکتروود که از یک حباب با شیشه ویژه ساخته شده است.

2. sometimes the electrode contains a small amount of AgCl precipitate inside the glass electrode

(2) گاهی اوقات الکتروود حاوی مقادیری از رسیوب کلرید نقره درون الکتروود شیشه‌ای می‌باشد.

3. internal solution, usually 0.1M HCl for pH electrodes or 0.1M MeCl for pMe electrodes

3) محلول درونی، معمولاً اسید هیدروکلریک 0.1M برای الکترودهای pH متر یا محلول 0.1 M از MeCl برای الکترودهای pMe (یون گزین فلزی است).

4. internal electrode, usually silver chloride electrode or calomel electrode

4) الکتروود درونی، معمولاً الکتروود کلراید نقره یا الکتروود کالومل است.

5. body of electrode, made from non-conductive glass or plastics.

5) بدنه الکتروود از شیشه فاقد هدایت یا پلاستیک ساخته شده است.

6. reference electrode, usually the same type as 4

6) الکتروود مرجع، معمولاً هم نوع بند 4 (الکتروود درونی) است.

7. junction with studied solution, usually made from ceramics or capillary with asbestos or quartz fiber.

7) اتصال با محلول مورد بررسی، معمولاً از سرامیک یا آزبست موئینه یا فیبر کواتز ساخته می‌شود.

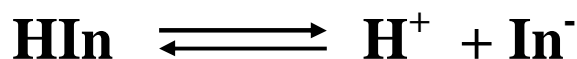
### کاغذ شناساگر (Indicator Paper)

کاغذ شناساگر نوار کاغذی باریکی است که به محلول یکی از شناساگرها مانند تورنسل (لیتموس) و یا محلول مخلوطی از چند شناساگر رنگی (مانند کاغذ یونیورسال Universal) آغشته شده و با قرار دادن آن در محلول‌هایی با pH های مختلف به رنگ‌های متفاوت در می‌آید. از مقایسه رنگ با جدول رنگی که همراه کاغذ می‌باشد، می‌توان حدود pH محلول را تعیین کرد. کاغذهای pH انواع مختلفی دارند که نشان دهنده محدوده‌هایی متفاوت از pH می‌باشد.

### محلول‌های شناساگر (Indicator Solution)

شناساگرهای رنگی اسیدهای ضعیف و یا بازهای ضعیف آلی با ساختمان پیچیده هستند، که در محلول با تغییر pH تغییر رنگ می‌دهند. با افزایش اسید یا باز به این مواد، نسبت دو فرم (شکل)

رنگی آنها تغییر می کند و موجب تغییر رنگ محلول می شود. بنابراین با تغییر غلظت  $[H^+]$ ، شناساگر به رنگ های متفاوت در می آید و براساس همین تغییر رنگ می توان غلظت  $[H^+]$  و در نتیجه pH محلول را تعیین کرد. چنانچه علامت HIn را برای شناساگری مانند فنل فتالین (Phenolphthalein) در نظر بگیریم، واکنش تعادلی یونیزاسیون آن به صورت زیر است:



بی رنگ

رنگی

حال با توجه به اصل لوشاتلیه، افزایش غلظت  $[H^+]$  این تعادل را به سمت چپ جابه جا می کند. در نتیجه، غلظت فرم بی رنگ افزایش می یابد و رنگ شکل بی رنگ مشاهده می شود. از طرف دیگر، کاهش غلظت  $[H^+]$  (افزایش غلظت  $[OH^-]$ ) واکنش را به سمت راست جابه جا می کند، که در نتیجه فرم رنگی افزایش می یابد و محلول قرمز می شود.

رابطه ثابت تعادل برای شناساگر بالا به صورت زیر است:

$$\frac{[H_3O^+][In^-]}{[HIn]} = K_a \quad \boxed{1}$$

نوآرایی رابطه 1 به شکل زیر خواهد شد که نشانگر غلظت یون هیدرونیوم، نسبت اسید و باز مزدوج شناساگر است. حال اگر از رابطه 2،  $-\log$  گرفته شود رابطه 3 حاصل می شود. رابطه 3 به معادله Henderson-Hasselbalch نیز معروف است.

$$[H_3O^+] = K_a \frac{[HIn]}{[In^-]} \quad \boxed{2}$$

$$pH = pK_a + \log \frac{[In^-]}{[HIn]} \quad \boxed{3}$$

چشم انسان به تغییرات رنگ در محلول‌هایی که حاوی مخلوطی از  $\text{In}^-$  و  $\text{HIn}$  هستند به ویژه هنگامی که نسبت  $\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$  بزرگتر از 10 یا کوچکتر از 0.1 باشد تقریباً حساس بوده و قادر به تشخیص رنگ اسیدی یا بازی است. با جایگذاری اعداد 10 و 0/1 به جای نسبت  $\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$  رابطه 3، گستره تغییر رنگ شناساگر به توجه به ثابت تفکیک اسیدی به دست می‌آید.

$$\text{Indicator pH Range} = \text{pKa} \pm 1$$

هر شناساگر دارای یک محدوده (دامنه) مشخص pH برای تغییر رنگ است که به غلظت فرم مولکولی و فرم یونی شناساگر یا به عبارت دیگر به pH محیط بستگی دارد. برای مثال متیل اورانژ (Methyl Orange) در محلول‌های دارای pH پایین‌تر از 3/1 قرمز و در محلول‌های دارای pH بالاتر از 4/5 زرد است. رنگ این شناساگر در این محدوده pH یعنی 3/1 الی 4/5 مخلوط متغیری از زرد و قرمز (نارنجی) خواهد بود.

شناساگرها، اسیدها و یا بازهای ضعیفی هستند و چون شدیداً رنگی‌اند در هر اندازه‌گیری لازم است که بیش از چند قطره از محلول رقیق آنها به کار برده نشود. اغلب شناساگرها به صورت محلول‌های 0.1% - 0.5% تهیه و به کار برده می‌شوند. از این رو با افزودن یک شناساگر قدرت اسیدی محلول مورد آزمایش به طور موثر تغییر نخواهد کرد. در جدول زیر تعدادی از شناساگرهای رنگی با محدوده تغییر رنگ و رنگ‌هایی که در این محدوده مشاهده می‌شود آورده شده است.

#### ویژگی‌های چند شناساگر اسید - باز

شناساگرها	رنگ اسیدی	محدوده pH برای تغییر رنگ	رنگ بازی
متیل اورانژ (Methyl Orange)	قرمز	4/5 - 3/1	زرد
قرمز متیل (Methyl Red)	قرمز	6/3 - 4/2	زرد
تورنسل	صورتی	8/0 - 5/0	آبی
فنل فتالین (Phenolphthalein)	بی رنگ	10/0 - 8/0	ارغوانی

متغیرهایی که بر رفتار شناساگر موثرند:

فاصله‌ای که در آن یک شناساگر معین تغییر رنگ نشان می‌دهد تحت تاثیر عوامل زیر است:

- دما
- قدرت یونی
- حضور حلال‌های آلی
- ذرات کلوییدی

برخی از این آثار، به ویژه دو اثر آخری می‌تواند گستره تغییر رنگ را یک یا چند واحد pH جابه‌جا کند. مثال عینی آن در مورد آب Cooling مشاهده شد بدین ترتیب که با وجود pH حدود 7.7-7.8 که به وسیله دستگاه نشان داده می‌شد با افزایش فنل فتالین ظرف محتوی آب Cooling به صورت خفیف رنگ ارغوانی نشان می‌داد که اگر قضاوت بر مبنای رنگ شناساگر صورت می‌گرفت pH حدود 8.1-8.2 می‌بایست گزارش می‌شد که صحیح نبود.

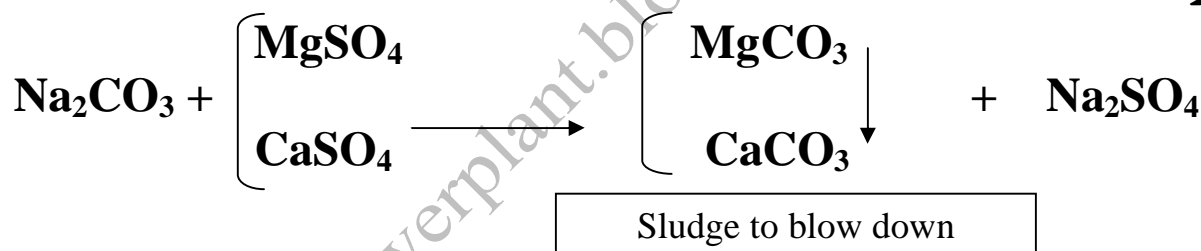
## 15) اندازه‌گیری کل جامدات محلول یا T.D.S

کل جامدات موجود در آب (Total Solids) شامل کل جامدات محلول (TDS) و کل جامدات معلق (TSS) می‌باشد. کل جامدات محلول در آب به روش وزنی (Gravimetric) و با تبخیر مقدار مشخصی آب در دمای 103-105°C و کسر کردن مقدار TSS به دست می‌آید ولی روش مرسوم سنجش رسانش الکتریکی آب است که با تعیین آن و ضرب آن در یک فاکتور که به نوع آب بستگی دارد، مقدار TDS به دست می‌آید. به عبارتی کل جامدات محلول مواد جامدی است که

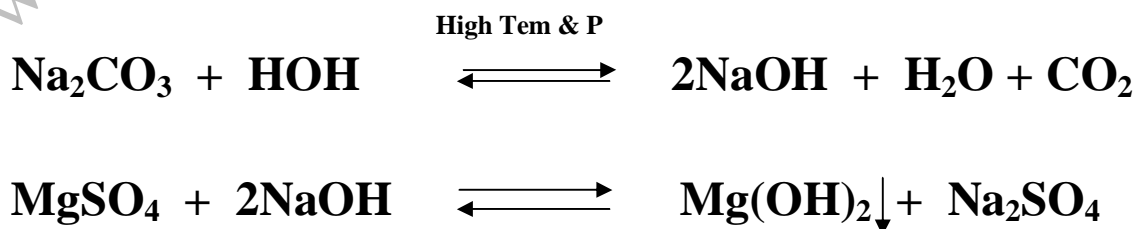
پس از فیلتر کردن و عمل تبخیر نمونه به صورت جامد باقی می ماند. این مواد از خاصیت آب بر روی جامدات، مایعات و گازها پدید می آیند.

## 16) فسفات ها و سنجش آنها (ASTM D515-82-B)

به طور کلی یکی از مهمترین موارد در کارکرد دیگ های بخار عدم ایجاد سارویه (Scale) و کف در آنها است. بهترین موادی که برای جلوگیری از این پدیده ها کاربرد دارند سدیم کربنات و فسفات ها هستند. واکنش های مربوط بدین شکل است که کربنات سدیم با سولفات منیزیم و کلسیم موجود در آب جوشاور ترکیب شده و ایجاد کربنات های کلسیم و منیزیم می نماید که هر دو این ترکیبات در جوشاورهای معمولی به صورت لجن ته نشست می کنند که به کمک زیر آب زدن تخلیه می شوند.

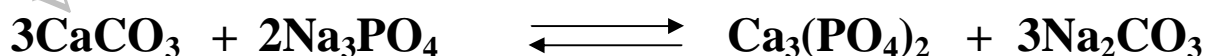
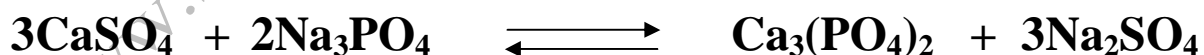


البته در جوشاورها با فشار و دمای بالا کربنات سدیم ناپایدار است و به وسیله آب هیدرولیز شده و تولید سودسوزآور می کند. سود ایجاد شده با ترکیبات منیزیم تولید رسوب مناسب هیدروکسید منیزیم در لجن می نماید. واکنش ها به ترتیب زیر پیش بینی شده است:



با وجود تصفیه‌های متعدد و افزایش افزودنی‌های بازدارنده (Inhibitors) باز هم در سطح گرم جوشورها یک پوسته نازک (Film) و نرم تشکیل می‌شود که در اصطلاح لایه پوست تخم مرغی (Egg shell) نامیده می‌شود. این لایه به سبب اینکه مانع ایجاد خوردگی است امری مطلوب محسوب می‌شود. باید سعی شود که این پوسته نگه‌داشته شود. در دماهای بالا و فشار بالاتر از 150psi کربنات سدیم به سرعت به هیدروکسید سدیم تبدیل می‌شود، این امر موجب افزایش قلیائیت می‌گردد؛ این افزایش مانع رسوب کامل کربنات کلسیم می‌شود. از این رو در شرایط عملیاتی دما و فشار بالا مواد شیمیایی پایدارتری به نام فسفات‌ها به کار می‌روند. فسفات‌ها افزون بر آنکه قادرند سختی جزئی باقی‌مانده در آب جوشورها و خنک‌کننده‌ها را کاهش دهند، در ضمن نقطه ضعف تجزیه شدن در دمای بالا را ندارند. امروزه ترکیبات فسفرداری که در صنعت به کار می‌روند، بانام کلی پلی فسفات‌ها (Polyphosphates) شناخته شده‌اند. فرمول عمومی این ترکیبات  $(\text{PO}_3\text{Na})_x\text{P}_2\text{O}_7\text{Na}_4$  است. پلی فسفات‌ها در اثر هیدرولیز به اورتوفسفات تبدیل می‌شوند و سرعت این هیدرولیز به طول زنجیر، دما و pH آب بستگی دارد.

شیوه کارکرد ترکیبات فسفات مشابه هم بوده و در این قسمت تنها به بررسی واکنش سدیم اورتوفسفات (Sodium orthophosphate) بسنده می‌شود:



افزون بر پلی فسفات‌ها، انواع گوناگون ترکیبات آلی فسفر (Organophosphorus) نیز به عنوان بازدارنده (Inhibitor) به کار می‌رود. فرمول عمومی این ترکیبات هم به صورت  $R_1OP(O)(OH)OR_2$  می‌باشد.

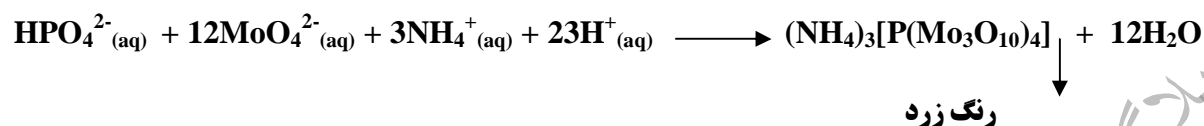
فسفات کلسیم به مقدار کافی در آب محلول است و در ضمن این فسفات بر روی جداره، لایه بسیار نازک فسفات آهن  $[Fe_3(PO_4)_2]$  تشکیل می‌دهد که تا حدود زیادی جداره فولادی را در برابر خوردگی محافظت می‌کند.

اندازه‌گیری فسفات از جنبه دیگر، یعنی آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی نیز دارای اهمیت است چراکه انواع ترکیبات فسفات که در شوینده‌های خانگی و صنعتی برای افزایش کارایی شست و شو افزوده می‌شود همچنین کودهای کشاورزی فسفات نیز دارای فسفات هستند که در نهایت موجب ظاهر شدن فسفات در پساب‌های صنعتی، شهری و کشاورزی خواهد شد. در واقع حضور فسفات‌ها خارج از حد مجاز معیارهای قابل قبول بهداشتی در آب‌های زیرزمینی و سطحی نشان از آلوده شدن آب مورد نظر با پساب و فاضلاب می‌باشد.

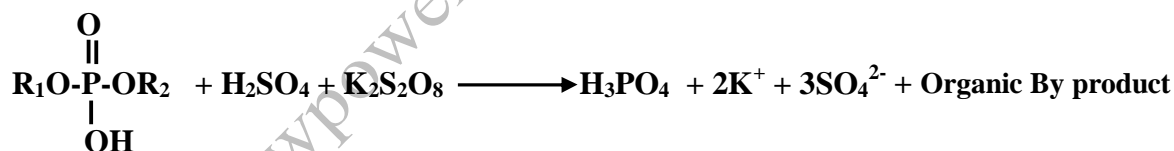
روش‌های زیادی برای سنجش فسفات‌ها وجود دارد، با این حال در پالایشگاه‌ها روش مقایسه رنگ به کار می‌رود. در این شیوه ابتدا نمونه حاوی فسفات با افزایش اسید سولفوریک اسیدی می‌شود و سپس به آن محلول مولیبدات آمونیم  $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$  افزوده می‌شود که با ایجاد ترکیب  $(NH_4)_3[P(Mo_3O_{10})_4]$  رنگ زرد ایجاد می‌گردد. در ادامه، افزایش محلول آمینو نفتول سولفونیک اسید  $(C_{10}H_5NH_2OH-SO_3H)$  موجب پدیدار شدن رنگ آبی می‌شود. شدت



رنگ ایجاد شده متناسب با غلظت فسفات است که به روش رنگ سنجی و مقایسه با منحنی استاندارد، غلظت فسفات سنجیده می شود. واکنش مربوط به شکل زیر است:



برای اندازه گیری کل فسفات (در صورت وجود ترکیبات آلی فسفردار به عنوان بازدارنده) با انجام یک فرایند شیمیایی با استفاده از 1mL اسید سولفوریک 1N و 0.5g نمک Potassium Per sulfate و حرارت طبق واکنش زیر ترکیب فسفات آلی شکسته و اسید فسفریک (فسفات) حاصل می شود. در ادامه حجم مشخصی از محلول فرآوری شده مطابق روش تعیین فسفات می شود.



## 17) سنجش سیلیس ASTM D859

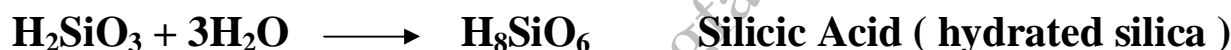
از موارد بسیار مهم در مورد آب جوشاورها مقدار  $\text{SiO}_2$  یا سیلیس است. در آبهای طبیعی سیلیس تا میزان 100 ppm وجود دارد که برای مصارف عمومی اشکالی ندارد و حتی در جوشاورهای فشار پایین نیز مشکل ویژه‌ای ایجاد نمی‌کند، ولی با بالا رفتن فشار درون جوشاورها، وجود سیلیس موجب تولید پسماندهای شیشه‌ای شکل بسیار سختی بر روی سطوح حرارتی می‌کند. همچنین حمل سیلیس به وسیله بخار داغ موجب تشکیل جنین لایه‌ای بر روی پره‌های توربین می‌شود. به عنوان مثال ماکزیمم غلظت سیلیس مجاز برای بویلرهای پالایشگاه 35ppm می‌باشد. برای حذف سیلیس به طور کلی چهار شرط لازم است:

- تنظیم pH مابین 10 الی 10/5
  - زمان ماند یا اقامت به مدت 1 ساعت
  - دمای مناسب که بهینه مقدار آن  $100^\circ\text{C}$  است.
  - Recirculation Contact Time که هر چه زمان زیاد شود ذرات کاملاً مخلوط می‌شوند.
- در برج‌های واکنش واحد آب صنعتی از اکسید منیزیم برای حذف سیلیس استفاده می‌شود. سیلیکات‌ها و سیلیس موجود در آب خام طبق واکنش‌های زیر ترسیب می‌شوند.



فرآیند انعقاد (Coagulation) ذرات سیلیس به وسیله هیدروکسید منیزیم در pH=10.2 بهتر انجام می‌شود.

سنجش مقدار سیلیس مشابه روش تعیین میزان فسفات‌ها است، با این تفاوت که پس از افزایش محلول مولیبدات آمونیم، مقداری اسید اگزالیک به ظرف حاوی نمونه افزوده می‌شود تا یون فسفات را حذف کند، پس از آن محلول آمینو نفتول سولفونیک افزوده شده و رنگ آبی حاصل به وسیله رنگ‌سنج (Colorimeter) و یا اسپکتروفتومتر مرئی (Spectrophotometer) سنجیده شده و با استفاده از منحنی استاندارد مقدار سیلیس در نمونه تعیین می‌شود. واکنش‌های مربوط به شکل زیر است:



Silicomolybdic acid



## (18) آزمایش سنجش سولفیت

آب طبیعی معمولاً حاوی مقداری گاز اکسیژن است. مقدار این گاز افزون بر اینکه بر طبق قانون هنری (Henry's Law) تابعی از دما و فشار جزئی گاز اکسیژن موجود در محیط است، تابعی از مواد موجود در آب نیز می‌باشد. مقدار اکسیژن محلول در آب صفر درجه و فشار 1 atm (Standard Temperature & Pressure) حدود 14/6 میلی‌گرم در لیتر (ppm)

است و این مقدار در 20 درجه سانتی گراد به 9/2 ppm می‌رسد. در صنعت وجود اکسیژن محلول (Dissolved Oxygen) در آب یکی از علل اصلی خاصیت خوردگی آن است. با توجه به مشکلات متعددی که وجود اکسیژن در آب‌های صنعتی ایجاد می‌کند (بوژه آب جوشاورها) حذف آن ضروری است، به این منظور از روش‌های فیزیکی و شیمیایی استفاده می‌شود که در اصطلاح هوازدایی (Deaeration) گفته می‌شود. در روش فیزیکی در دستگاه خاصی از جریان ناهمسو (Contra Current) آب و بخار داغ (Steam) استفاده می‌شود. معمولاً پس از هوازدائی به روش فیزیکی جهت تکمیل عملیات از روش‌های شیمیائی استفاده می‌شود. به این منظور 3 روش زیر پیشنهاد شده است:

الف) افزودن سولفیت سدیم.

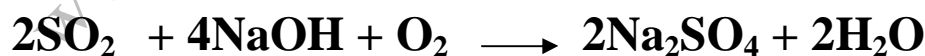


ایراد عمده به کارگیری سولفیت سدیم بالا رفتن غلظت نمک  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  در دیک بخار و نیز امکان تجزیه آن در دماهای بالا به  $\text{SO}_2$  و  $\text{H}_2\text{S}$  می‌باشد.

ب) افزودن هیدرازین

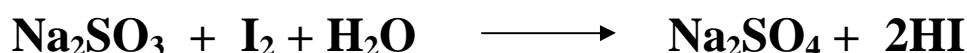
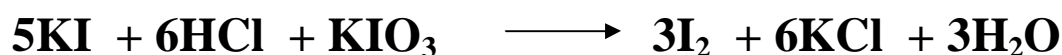


ج) استفاده از گاز  $\text{SO}_2$  در محیط قلیائی



در پالایشگاه نیز به منظور حذف DO باقیمانده، نمک سولفیت سدیم به آب جوشاورها افزوده می‌شود و مقدار آن در آزمایشگاه به روش یدومتری (Iodometry) تعیین می‌شود. روش کار بدین

ترتیب است که به مقداری از نمونه اسید هیدروکلریک و محلول KI افزوده شده و سپس در حضور شناساگر چسب نشاسته (Starch) نمونه تا ظاهر شدن رنگ آبی با محلول یدات پتاسیم با نرمالیت مشخص تیترو می شود.



## (19) تعیین کلراید (تعیین میزان نمک)

تعیین مقدار کلر برای سنجش نمک در آب به کار می رود. روش به کار رفته بدین منظور همان روش Mohr یعنی تیتراسیون نمونه با محلول نیترات نقره با نرمالیت معین در حضور شناساگر کرومات پتاسیم می باشد. پایان واکنش با پدیدار شدن رسوب آجری رنگ کرومات نقره مشخص می شود.



کلر، به شکل یون  $\text{Cl}^-$  یکی از مهمترین آنیون های معدنی موجود در آب و پساب ها است. این یون فراوان ترین آنیون موجود در آب اقیانوس ها و دریاها است، به طوری که متوسط مقدار آن در یک کیلوگرم آب اقیانوس ها و دریاها حدود  $\frac{19}{353}$  گرم می باشد، این رقم در حدود 45 درصد وزنی از مجموع کل املاح محلول آب دریاها و اقیانوس ها را تشکیل می دهد. کلرور به طور عمده به صورت ترکیبات سدیم و منیزیم آن در طبیعت وجود دارد و با توجه به حلالیت (Solubility)

قابل ملاحظه هر دو ترکیب در آب، مقادیر قابل ملاحظه‌ای از آن در آب‌های زیرزمینی نیز پدیدار می‌شود.

حد مقدار مطلوب کلرورها در آب آشامیدنی 25 میلی گرم در لیتر (ppm) است و مقدار مجاز آن 250 میلی گرم در لیتر می‌باشد، اگر تمام این مقدار کلرور، به صورت نمک سدیم باشد مزه شوری کاملاً مشهود خواهد بود؛ از طرف دیگر در مواردی که کلرور عمدتاً به صورت نمک‌های کلسیم و منیزیم باشد مزه شوری آن حتی تا حدود 1000 میلی گرم در لیتر کلرور نیز قابل تشخیص نیست.

غلظت کلرور در فاضلاب نسبت به آب خام به طور قابل توجهی زیاد می‌باشد چراکه یکی از عناصر اصلی تشکیل دهنده مواد غذایی مورد مصرف عموم نمک خوراکی است که از دستگاه گوارش بدون تغییر دفع شده و به طور مستقیم وارد فاضلاب می‌شود. مثلاً اگر یک انسان در روز حدود 10 گرم نمک مصرف کند، حدود **6 گرم کلراید** در روز دفع خواهد کرد. چنانچه مصرف آب هر نفر حدود **200L/day** باشد، پساب تولیدی حاوی **30mg/L** کلراید بیشتری نسبت به آب شهری می‌باشد. حال اگر جمعیت شهری یک میلیون نفر باشد با مصرف روزانه 200 میلیون لیتر روزانه حدود 6 ton کلراید وارد این حجم آب می‌شود. با توجه به این موضوع است که تعیین مقدار کلرور به عنوان یکی از علائم هشدار دهنده در رابطه با امکان آلودگی آب و فاضلاب مورد توجه خاص می‌باشد. گاهی مقدار کلرور در آب‌های زیر زمینی سواحل دریا به علت نفوذ احتمالی آب دریا بالا است. فرآیندهای صنعتی نیز یکی از عوامل اصلی افزایش کلرور محیط است.

برای اندازه گیری کلر چهار روش موجود است.

روش نخست که روش نقره سنجی (Argentometry) نام دارد برای تعیین مقدار کلراید آب های نسبتاً تمیزی که مقدار کلراید آن ها ما بین 0/15 الی 10 میلی گرم در لیتر است، مناسب می باشد.

روش دوم روش نترات جیوه نامیده شده است. مهمترین حسن این روش آشکار بودن نقطه پایانی تیتراسیون آن است.

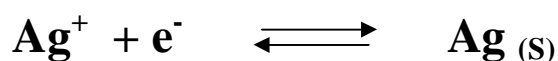
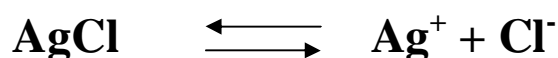
روش سوم، روش پتانسیومتری نام دارد. کاربرد این روش برای آب های رنگین و کدر که مشاهده نقطه پایانی تیتراسیون آنها دشوار است، مناسب می باشد. تعیین کلر با روش تیتراسیون پتانسیومتری، رسوبی و در اثر ترسیب آنیون های کلر با کاتیون های نقره می باشد.



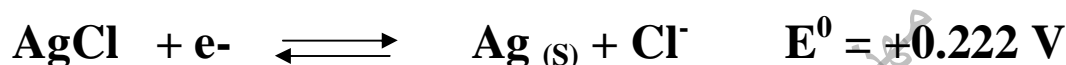
نکته: در کل، رسوب گیری  $\text{AgCl}$  در محلول اسیدی انجام می شود تا مزاحمت ناشی از آنیون های اسیدهای ضعیفی (مثلاً  $\text{CO}_3^{2-}$ ) که با یون نقره در محیط خنثی رسوب می دهند، حذف شود. (معمولاً 5mL اسید نیتریک برای آزمایش با روش پتانسیومتری افزوده می شود).

در روش پتانسیومتری از پتانسیل الکترود برای تعیین کمی یون ها و مولکول ها استفاده می شود. جهت انجام این کار از الکترود مرجع (Reference Electrode)، الکترود شناساگر (Indicator Electrode) و پتانسیومتر استفاده می شود. الکترود های شناساگر فلزی

به کار رفته در تعیین کلراید از الکترودهای مرتبه 2 است که اساس کار آنها تعیین مقدار آنیون‌هایی است که با کاتیون‌های حاصل از یک فلز رسوب کم محلول تشکیل می‌دهند.



و واکنش نهایی:



$$E = E^0 - \frac{0.06}{n} \log [\text{Cl}^-]$$

$$E = 0.222 - 0.06 \log [\text{Cl}^-]$$

$$E = 0.222 + 0.06 \text{ p}[\text{Cl}^-]$$

الکتروده نقره در اینجا از نوع فلزی مرتبه 2 است.

چهارمین روش، روش سیانور آهن است، که در حال حاضر در بعضی آزمایشگاه‌ها به‌طور منظم مورد استفاده است.

#### • عوامل مداخله کننده (Interference)

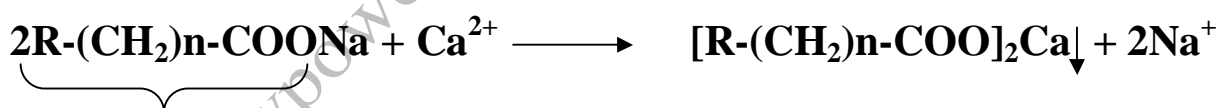
مواد معمولی موجود در آب‌های آشامیدنی مداخله مهمی در این اندازه‌گیری نمی‌کنند. برمی‌د، دید و سیانور موجود در نمونه به‌صورت اکی والان کلرور ثبت و اندازه‌گیری می‌شود. یون‌های سولفید، تیوسولفات و سولفیت عوامل مداخله کننده‌ای هستند که توسط آب اکسیژنه می‌توان از



مداخله آن‌ها جلوگیری نمود. اگر مقدار اورتوفسفات ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) موجود در نمونه بیش از 25 میلی گرم در لیتر باشد به صورت رسوب فسفات نقره ( $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ) ایجاد مزاحمت خواهد نمود. در ضمن اگر مقدار آهن بیش از 10 میلی گرم در لیتر باشد در مشاهده نقطه پایانی تیتراسیون (Titration End Point) ایجاد مشکل می نماید.

## 20) تعیین سختی آب (ASTM D1126)

سختی (Hardness) آب اساساً به معنی ظرفیت آن در ترسیب صابون می باشد. صابون به طور عمده توسط کلسیم و منیزیم قابل ترسیب است، ولی به غیر آن‌ها فلزات دیگری نظیر آلومینیم، آهن، منگنز، استرانسیم و روی نیز در ایجاد سختی آب شرکت می کنند. ولی از این نظر که دو عنصر اولی به مقادیر زیاد در آب های طبیعی وجود دارند، بنابراین سختی آب به طور عمده بر اساس این دو فلز (کلسیم و منیزیم) سنجیده می شود؛ با وجود این، اگر مقادیر دیگر فلزات قابل توجه باشد، باید آن‌ها را نیز محسوب داشت.



بنیان اسید آلی

سختی آب را می توان به دو نوع تقسیم کرد، سختی کربناتی (Carbonate Hardness) و سختی غیر کربناتی (Noncarbonate Hardness). این طبقه بندی غالباً به شکل سختی موقت (Temporary Hardness) و سختی دائم (Permanent Hardness) نیز انجام



در صورتی که مقادیر کاتیون‌های مختلف بر حسب میلی گرم در لیتر (ppm) در دست باشد معمولاً جهت سهولت به کمک فاکتورهای زیرین که از تقسیم وزن مولکولی کربنات کلسیم به وزن اتمی هریک از عناصر به دست آمده، کلیه این مقادیر بر حسب کربنات کلسیم محاسبه و بیان می گردد.

#### فاکتور تبدیل مقادیر عناصر به مبنای کربنات کلسیم

کاتیون	فاکتور	کاتیون	فاکتور
Ca	2.497	Al	5.564
Mg	4.116	Zn	1.531
Sr	1.142	Mn	1.822
Fe	1.792		

همچنین طبقه بندی که برای آب‌ها از نظر سختی پیشنهاد شده است به ترتیب زیر می باشد:

نوع آب	سبک	با سختی کم	متوسط	خیلی سخت
سختی آب mg/L CaCO <sub>3</sub>	5 - 55	56 - 100	101 - 200	201 - 500

سختی آب معمولاً بر حسب mg/L (ppm) بیان می شود، افزون بر این واحدهای آلمانی، انگلیسی، فرانسوی، آمریکائی نیز در بیان به کار می روند، هر یک از درجات فوق به ترتیب برابر 17/9، 14/3، 10، 17/2 میلی گرم در لیتر کربنات کلسیم است.

به طوری که از شمای یاد شده در بالا نیز مشهود است، سختی کل (Total Hardness) برابر

مجموع سختی‌هایی است که از دو کاتیون کلسیم و منیزیم ایجاد می‌شود:

$$T_H = Ca_H + Mg_H$$

$T_H$  = Total Hardness

$Ca_H$  = Calcium Hardness

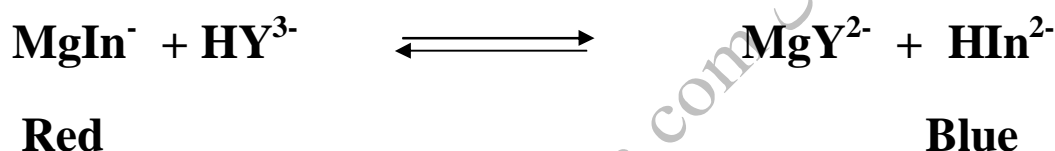
$Mg_H$  = Magnesium Hardness

اگر به طریقی  $T_H$  و  $Ca_H$  اندازه‌گیری شود  $Mg_H$  نیز از رابطه فوق محاسبه می‌گردد. همچنین به سادگی می‌توان نتیجه‌گیری کرد که سختی کل برابر مجموع سختی‌های موقت و دائم است.

#### • اصول کار در تعیین مقدار سختی کل

EDAT و نمک سدیم آن در صورت افزوده شدن به محلولی که دارای کاتیون‌های فلزی خاصی است، تشکیل کمپلکس شلاته محلول را می‌کند؛ حال اگر شناساگری نظیر اریوکرم سیاه T به محلول آبی دارای یون‌های کلسیم و منیزیم در  $pH (10/0 \pm 0/1)$  افزوده شود، رنگ قرمز شرابی (Wine Red) ایجاد می‌شود. اگر به این محلول EDAT افزوده شود، منیزیم و کلسیم تشکیل کمپلکس می‌دهد حال اگر روند افزایش EDAT آنقدر ادامه یابد که با کلیه کلسیم و منیزیم موجود تشکیل کمپلکس نمایند، رنگ محلول از قرمز شرابی به آبی تغییر می‌کند، که در واقع این نقطه پایانی تیتراسیون است. برای اینکه نقطه پایانی به طور دقیق دیده شود وجود منیزیم مؤثر است. از این رو گاهی اوقات مقدار کمی نمک منیزیم که از نظر کمپلکس سنجی بی‌اثر باشد، به

محلول اضافه می‌شود. نقطه پایانی واکنش با افزایش pH، روشن و دقیق‌تر مشاهده می‌شود. با این حال نمی‌توان pH را زیاد از حد بالا برد زیرا احتمال ترسیب  $Mg(OH)_2$  یا  $Ca(OH)_2$  بیشتر شده و هم چنین رنگ شناساگر در pH های بالا تغییر می‌کند. pH مناسب توصیه شده برابر  $10/0 \pm 0/1$  است. جهت محدود کردن تمایل کربنات کلسیم به راسب شدن، زمان تیتراسیون نباید بیش از 5 دقیقه طول بکشد.



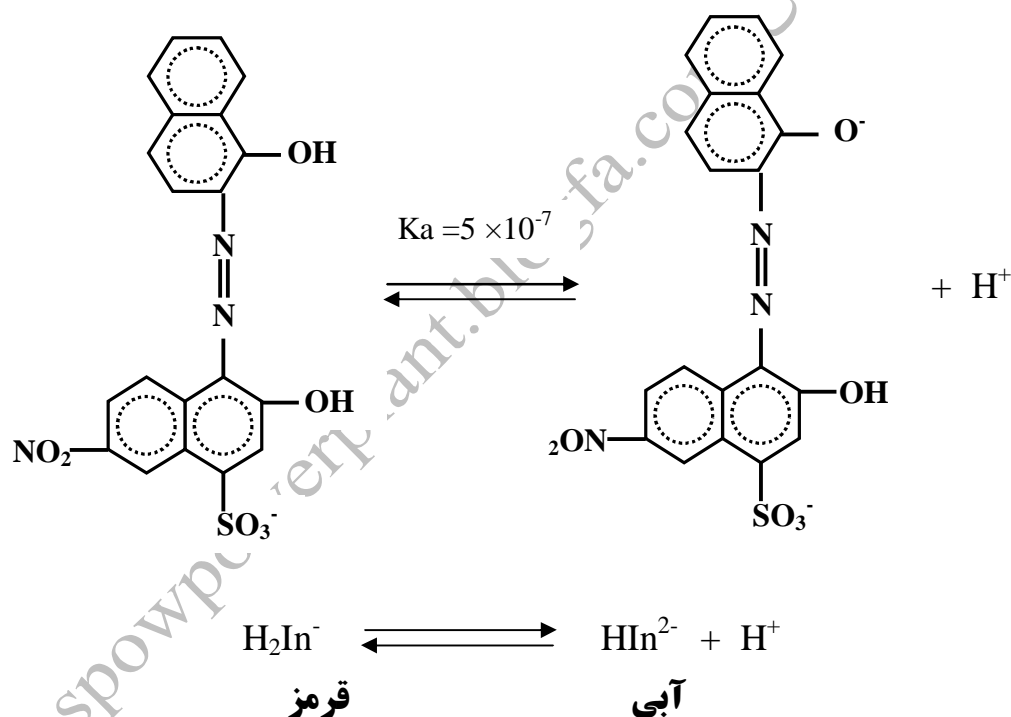
به ازاء یک مولکول گرم نمک کاتیون یک مولکول گرم EDTA مصرف می‌شود. در ضمن EDTA نخست با  $Ca^{2+}$  کمپلکس می‌دهد سپس با  $Mg^{2+}$ .

## یادآوری

نقاط پایانی برای تیتراسیون های EDTA

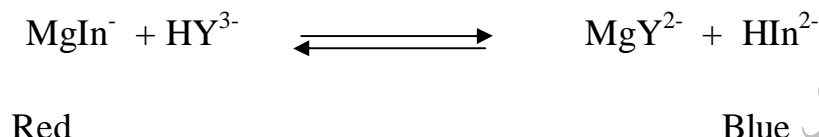
شناساگرهای یون فلزی. تعدادی از شناساگرهای یون فلزی برای استفاده در تیتراسیون های کمپلکس سنجی با EDTA و سایر واکنشگرهای کی لیت کننده ساخته شده اند. عموماً این شناساگرها رنگ های آلی هستند که با یون های فلزی در ناحیه ای از pM که مشخصه کاتیون و رنگینه خاصی است، تشکیل کی لیت های رنگی می دهند. این کمپلکس ها اغلب به شدت رنگی هستند و در غلظت های  $10^{-6}$  الی  $10^{-7}$  مولار با چشم دیده می شوند. بیشتر شناساگرهای یون

فلزی با پروتون نیز تشکیل پیوند می‌دهند و گونه‌هایی را ایجاد می‌کنند که رنگ آنها مشابه با رنگ کمپلکس‌های فلزی است. بدین ترتیب این رنگ‌ها به صورت شناساگرهای اسید - باز نیز عمل می‌کنند و به عنوان شناساگر برای یون‌های فلزی فقط در گستره‌ای از pH که در آن رقابت با پروتون کم است، مفیدند. این خواص در Eriochrome black T که یک شناساگر یون فلزی بسیار پرمصرفی است جمع‌اند. در محلول‌های اسیدی و کمی قلیایی، تعادل اسید-باز توسط شناساگر عمدتاً به صورت زیر است:



هر یک از گونه‌های  $\text{H}_2\text{In}^-$  و  $\text{HIn}^{2-}$ ، به چند شکل رزونانسی وجود دارند. در pH خیلی بالا،  $\text{HIn}^{2-}$  دوباره تفکیک می‌شود و تولید  $\text{In}^{3-}$  نارنجی رنگ می‌کند.

کمپلکس‌های فلزی اریوکرم بلاک تی عموماً قرمزند، بنابراین جهت مشاهده تغییر رنگ با این شناساگرها، لازم است که pH در 7 یا بالاتر تنظیم گردد تا عمدتاً رنگ شکل آبی شناساگر  $\text{HIn}^{2-}$  در محیط ایجاد شود. بدین ترتیب، واکنش نقطه پایانی چنین خواهد بود:



اریوکرم بلاک تی با بیش از دو دوجین از یون‌های فلزی مختلف تولید کمپلکس‌های قرمز رنگ می‌کند، اما فقط بعضی از این کمپلکس‌ها برای تعیین نقطه پایانی مناسب‌اند. برای اجرای درست یک تیتراسیون با EDTA لازم است که ثابت تشکیل کمپلکس فلز - شناساگر کمتر از یک دهم ثابت تشکیل کمپلکس فلز - EDTA باشد؛ در غیر این صورت، نقطه پایانی زودرس خواهیم داشت. از طرف دیگر، اگر این نسبت خیلی کوچک باشد، مانند مورد یون کلسیم، نقطه پایانی دیررس خواهیم داشت. ارزش یک شناساگر در یک تیتراسیون با EDTA را می‌توان براساس تغییرات pM در ناحیه نقطه هم ارزی تعیین کرد، مشروط بر آنکه ثابت تشکیل کمپلکس فلز - شناساگر معلوم باشد. توجه: محدودیت اریوکرم بلاک تی آن است که محلول‌های آن در اثر ماندن به تدریج تجزیه می‌شوند.

#### • اجسام دخالت کننده (Interference)

برای بیشتر آب‌ها، نیازی به استفاده از مواد جلوگیری کننده نمی‌باشد، ولی در بعضی مواقع استفاده از مواد مهار کننده نظیر سیانید سدیم ضرورت پیدا می‌کند. مواد آلی معلق و یا کلوییدی موجود در نمونه نیز در مشاهده پایان تیتراسیون تأثیر نامساعد دارند و برای جلوگیری از این تأثیر

نامساعد، نمونه در یک کوره حرارتی تا دمای  $550^{\circ}\text{C}$  گرم می‌شود، به‌طوری‌که کلیه مواد آلی موجود در آن اکسید شود. قسمت باقی مانده در 20 میلی‌لیتر  $\text{HCl}$  یک نرمال حل و سپس به کمک  $\text{NaOH}$  یک نرمال تا  $\text{pH}=7$  خنثی می‌شود. محلول به کمک آب مقطر به حجم 50 میلی‌لیتر (حجم اولیه نمونه) می‌رسد. اکنون آزمایش‌های مربوط بر اساس روش معمول بر این نمونه تطبیق می‌شود.

#### • تدابیر اولیه برای تیتراسیون

مناسبتین دما برای انجام تیتراسیون دمای آزمایشگاه است. در حدود نقطه انجماد آب، تغییر رنگ شناساگر به صورت مشکل‌زائی کند می‌گردد، از سوی دیگر در آب گرم نیز مسأله تجزیه شناساگر مطرح است. برای جلوگیری از رسوب کردن کربنات کلسیم، می‌توان نمونه را با آب مقطر رقیق نمود.

#### • روش کار

50mL نمونه آب در یک ارلن مایر 250 میلی‌لیتری ریخته شده و سپس 1 الی 2 میلی‌لیتر محلول تامپون افزوده می‌شود. معمولاً برای اینکه  $\text{pH}$  محلول به 10 الی 10/1 برسد 1mL تامپون کفایت می‌کند. به محلول یکی دو قطره محلول شناساگر و یا به مقدار کافی از پودر آن افزوده می‌شود. سپس تیتراسیون به‌طور پیوسته با  $\text{EDAT}$  استاندارد انجام می‌گیرد، به‌طوری‌که در نقطه پایان رنگ قرمز شرابی محلول به آبی تبدیل شود. از روی مقدار  $\text{EDAT}$  مصرفی، سختی آب محاسبه می‌شود.



توجه: دقت گردد که مقدار نمونه انتخابی باید به ترتیبی باشد که مقدار مصرفی EDTA بیش از 15mL نباشد. در ضمن اگر نقطه پایانی تیتراسیون دقیقاً قابل رؤیت نباشد باید دو نکته را در نظر داشت، نخست امکان خرابی شناساگر و دوم وجود مواد مداخله کننده.

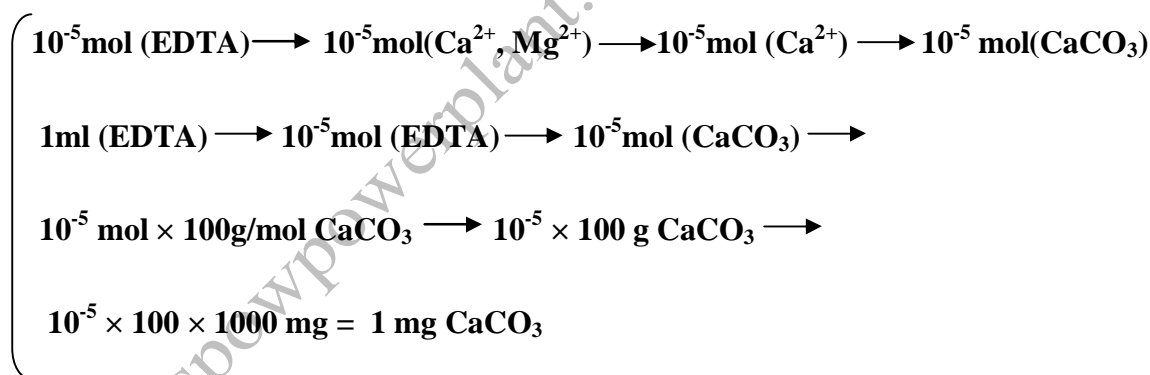
#### • محاسبه

این محاسبات با توجه به این نکته اساسی صورت می گیرد که به ازای یک مولکول گرم (مول) نمک کاتیون (اعم از کلسیم و یا منیزیم) یک مولکول گرم EDTA مصرف شود.

- محلول EDTA استاندارد 0.01M (0.02N) است.

- تعداد مول های EDTA موجود در یک میلی لیتر محلول استاندارد EDTA،  $10^{-5}$  مول است.

- به طوری که ذکر گردید سختی آب معمولاً بر حسب کربنات کلسیم بیان می شود.



طبق محاسبات بالا نتیجه می شود که:

$$1 \text{ mL EDTA} = 1 \text{ mg CaCO}_3$$

پس اگر:

A: Consumption Volume of EDTA

$\alpha$  : ml of sample

$$\text{TH}(\text{mg/L CaCO}_3) = A \times 1000 / \alpha$$

اگر تیتراسیون محلول EDTA استاندارد نشان دهد یک میلی لیتر آن معادل یک میلی گرم کربنات کلسیم نبوده بلکه معادل B میلی گرم کربنات کلسیم است رابطه بالا بصورت زیر تکمیل می شود.

$$TH (mg / L CaCO_3) = \frac{A \times B \times 1000}{\alpha}$$

نتایج آزمایش های متعدد نشان داده است که خطای نسبی این روش در حدود 0/8 درصد است. همچنین حد تشخیص این آزمایش حداقل 2-5 ppm as  $\text{CaCO}_3$  می باشد.

## تعیین سختی کلسیم

با افزایش محلول EDTA به محلول یا آبی که دارای کاتیون های کلسیم و منیزیم است، به ترتیب ابتدا کاتیون کلسیم و سپس کاتیون منیزیم تشکیل کمپلکس می دهد.

بنابراین در اندازه گیری کلسیم با بالا بردن pH محلول، موجب تبدیل کاتیون منیزیم به هیدروکسید منیزیم می شوند. pH مورد نظر در حدود 12 - 13 است. در این pH شناساگر Murexide در حضور کاتیون کلسیم ایجاد رنگ صورتی (Pink) می کند، حال اگر آنقدر EDTA

به محلول افزوده شود که با تمام  $\text{Ca}^{2+}$  تشکیل کمپلکس نماید، رنگ محلول از صورتی به ارغوانی - بنفش (Purple) تغییر می کند، این نقطه پایانی تیتراسیون است.

• اجسام دخالت کننده (Interference)

در شرایطی که این آزمایش انجام می گیرد یون های فهرست شده در جدول زیر با غلظت های ذکر شده دخالتی در تعیین سختی کلسیم ندارند.

جدول مربوط به یون های غیر تاثیر گذار در تعیین سختی کلسیم

Ion	Concentration(mg/L)
$\text{Cu}^{2+}$	2
$\text{Fe}^{2+}$	20
$\text{Fe}^{3+}$	20
$\text{Mn}^{2+}$	10
$\text{Zn}^{2+}$	5
$\text{Pb}^{2+}$	5
$\text{Al}^{3+}$	5

حضور اورتوفسفات ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) در pH این آزمایش باعث ترسیب کلسیم می شود. استرانسیم و بارییم

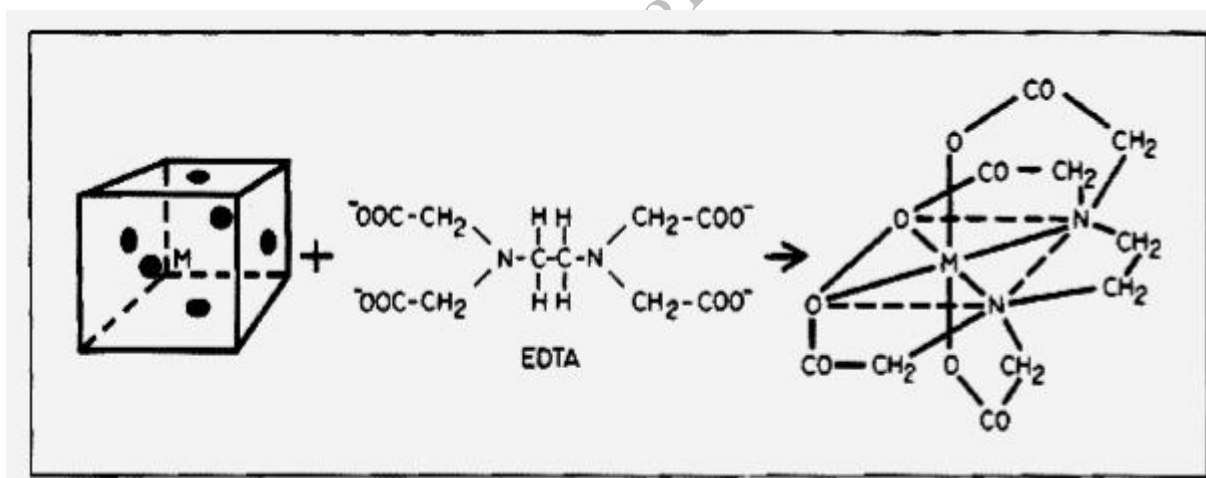
در تعیین مقدار کلسیم تأثیر نامساعد دارند.

نکته: تدابیر اولیه برای تعیین کلسیم نظیر تدابیری است که برای تعیین سختی کل آمده است.

برای تعیین کلسیم انواع مختلف شناساگرها وجود دارد که مورکسید یکی از انواع پرمصرف است. در مواقعی که نقطه پایانی مورکسید واضح نباشد از اریوکرم آبی سیاه (R) استفاده می‌شود. برای تهیه شناساگرمورکسید، 150mg از آن را در 100g اتیلن گلیکول حل می‌کنند. محلول آبی این شناساگر بیش از یک روز پایدار نیست. ممکن است 0/20 گرم مورکسید را با صد گرم کلوروسدیم مخلوط نموده و آنرا با 40-50 Mesh آسیاب کرد.

خطای نسبی (Relative Error) این آزمایش 1/9 درصد است.

سختی منیزیم از تفاضل سختی کل و سختی کلسیم محاسبه می‌شود. لازم به یادآوری است روش‌های دیگر اندازه‌گیری منیزیم در متون شیمی وجود دارد.



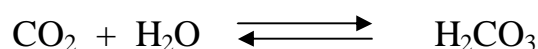
شکل کمپلکس فلز - EDTA

## 21) تعیین قلیائیت آب

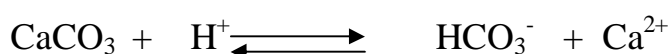
قلیائیت (Alkalinity) آب عبارت از ظرفیت کمی آن در خنثی نمودن یک اسید قوی تا pH مورد نظر می‌باشد. این مقدار ممکن است با pH نقطه پایانی تغییرات قابل ملاحظه‌ای نماید. قلیائیت بعنوان یکی از ویژگی‌های کلی و عمومی آب تعیین می‌شود. هرچه قلیائیت آب بیشتر باشد ظرفیت بافری آن بیشتر است. بنابراین دانستن قلیائیت آب مکمل دانستن pH است، چون pH آب معرف قدرت اسیدی آب بوده ولی قلیائیت آب معرف مقاومت آب در برابر تغییرات pH است.

به عنوان مثال آب که حاوی 1ppm گاز  $\text{CO}_2$  و 10ppm قلیائیت باشد دارای همان pH آبی است که حاوی 10ppm گاز  $\text{CO}_2$  و 100ppm قلیائیت است. اما اگر به آب اول 4ppm گاز  $\text{CO}_2$  افزوده شود pH آن کاملاً تغییر می‌کند ولی تغییر pH آب دوم چندان قابل ملاحظه نیست و این به سبب اثر قلیائیت و ایجاد محیط بافری است.

مقدار قلیائیت برای آبهای طبیعی کم و برای آبهای که مورد تصفیه (صنعتی) قرار می‌گیرند مقدار قابل توجهی است. با توجه با اینکه قلیائیت آبهای سطحی عمدتاً تابعی از مقادیر هیدروکسید، کربنات و بی کربنات موجود در آنها است، بنابراین قلیائیت نشانگر غلظت این ترکیبات در آبها نیز می‌باشد. مقدار اندازه‌گیری شده ممکن است ناشی از حضور بورات‌ها، فسفات‌ها و سیلیکات‌ها باشد. چون این ترکیبات نیز در امر تعیین قلیائیت شرکت دارند. اندازه‌گیری‌های قلیائیت در تفسیر و کنترل فرآیندهای تصفیه آب و پس‌آب‌ها کاربرد شایان توجهی دارد. اسیدیته و قلیائیت آب در رابطه بسیار نزدیک با مقدار  $\text{CO}_2$  حل شده در آن است، روابط شیمیایی مربوطه به ترتیب زیر پیش بینی شده است:



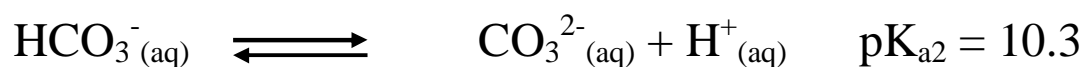
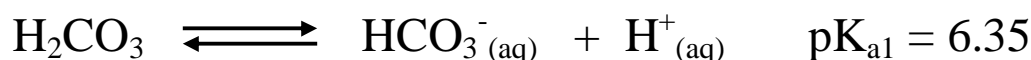
پروتون حاصله با کربنات کلسیم ترکیب شده و با تولید بی کربنات موجب تبدیل کربنات‌ها به بی کربنات می‌شود و در نتیجه حلالیت کربنات کلسیم افزایش می‌یابد:



$\text{CO}_2$  محلول در آب در pH کمتر از حدود 4 به صورت اسید کربنیک است. با افزایش pH، اسید کربنیک به بی کربنات تجزیه می‌شود، و در حدود pH=6.3 جزء مولی هر دو ترکیب تقریباً مساوی هستند. در pH 8.3 فقط بی کربنات وجود دارد و با افزایش دوباره pH مقدار یون کربنات ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) شروع به افزایش می‌کند. در pH حدود 10/3 مقدار (جزء مولی) کربنات و بی کربنات تقریباً برابرند، در pH بیش از 11/5 فقط ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) در محیط وجود دارد. برای بررسی ارتباط pH و pKa می‌توان از رابطه Henderson-Hasselbalch بهره جست.

$$\text{Henderson-Hasselbalch Equation} \quad pH = pK_a + \log \frac{[B]}{[HB]}$$

لازم به یادآوری است روش تیتراسیون کربنات به وسیله اسید هیدروکلریک به ویژه در کنترل‌های جاری (routine) و در صورت عدم حضور رنگ و کدروت موارد کاربرد بیشتری دارد.

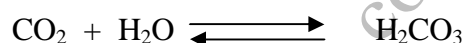


واکنش‌های تعادلی یاد شده با افزایش pH یعنی کاهش غلظت  $H^+$  بر اساس اصل لوشاتلیه در جهت راست حرکت می‌کنند و برعکس با افزایش غلظت  $H^+$  این واکنش‌های تعادلی در جهت چپ حرکت می‌کند.

انحلال  $CO_2$  در آب جزو تعادل‌های ناهمگون (Heterogeneous Equilibrium) می‌باشد که افزون بر وابستگی به pH، تابع فشار گاز نیز است. روابط شیمیایی مربوطه به ترتیب زیر پیش بینی شده است:

طبق قانون هنری (Henry's Law) انحلال پذیری  $CO_2$  در یک دمای مشخص متناسب با فشار جزئی آن است.

$$\text{Solubility of gas} = k.P$$

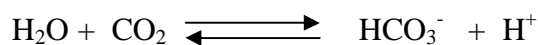


$$k = \frac{[H_2CO_3]}{P_{CO_2}}$$

$$K(\text{Henry Constant}) = 3.7 \times 10^{-2} \text{ mol/L.atm}(25^\circ\text{C})$$

$$\log[H_2CO_3] = \log k + \log p_{CO_2} \Rightarrow \log[H_2CO_3] = -1.43 + \log p_{CO_2}$$

$$\text{If } p = 1 \text{ atm} \Rightarrow [H_2CO_3] \approx 0.04 \text{ mol/L}$$

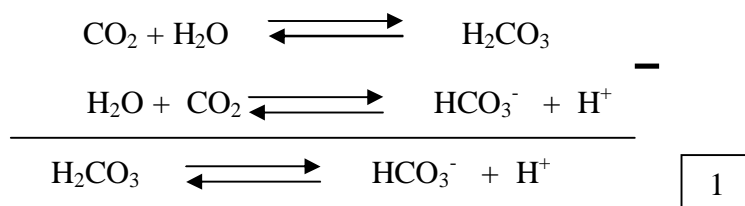


$$k = \frac{[HCO_3^-][H^+]}{P_{CO_2}}$$

$$\log[HCO_3^-] = -7.8 + \log p_{CO_2} + pH$$

$$\text{If } p = 1 \text{ atm} \Rightarrow -1.43 = -7.8 + pH \Rightarrow pH = 6.37$$

یعنی در فشار یک اتمسفر  $H_2CO_3$  و  $HCO_3^-$  به مقدار  $10^{-1.43}$  یا حدود  $0.04 \text{ mol/L}$  وجود دارند.



$$k_a = \frac{[HCO_3^-][H^+]}{[H_2CO_3]}$$

Henderson-Hasselbalch Equation  $\rightarrow pH = pk_a + \log \frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$

در فشار یک اتمسفر اگر غلظت دو گونه اسید کربنیک و بی کربنات برابر باشد،  $pH = pk_a$  خواهد شد.

$P = 1 \text{ atm}$

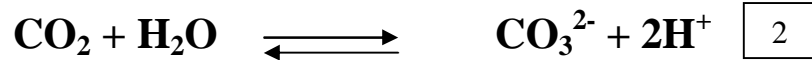
$$\log[H_2CO_3] = -1.43 + \log p_{CO_2}$$

$$\log[HCO_3^-] = -7.8 + \log p_{CO_2} + pH$$

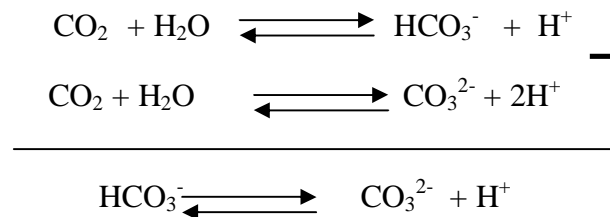
$$pH = pk_a = 6.37$$

به طور کلی اگر غلظت یک گونه 10 برابر گونه دیگر باشد آن گونه غالب است. یعنی طبق معادله Henderson-Hasselbalch، چنانچه  $pH \geq 7.37$  باشد گونه غالب در تعادل اسید کربنیک و بی کربنات گونه  $[HCO_3^-]$  خواهد بود.





$$\log[\text{CO}_3^{2-}] = -18.14 + \log p_{\text{CO}_2} + 2\text{pH}$$



Henderson-Hasselbalch Equation  $\rightarrow \text{pH} = \text{pk}_{a2} + \log \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$

در فشار یک اتمسفر اگر غلظت دو گونه بی کربنات و کربنات برابر باشد،  $\text{pH}=\text{pk}_a$  خواهد شد.

$$\boxed{\text{P} = 1 \text{ atm}}$$

$$\log[\text{HCO}_3^-] = -7.8 + \log p_{\text{CO}_2} + \text{pH}$$

$$\log[\text{CO}_3^{2-}] = -18.14 + \log p_{\text{CO}_2} + 2\text{pH}$$

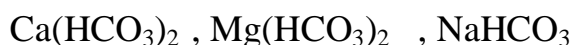
$$\text{pH}=\text{pk}_a = 10.34$$

قلیائیت کل آب شامل آنیون‌های هیدروکسید، کربنات‌ها، بی کربنات‌ها و در بعضی مواقع

فسفات‌ها، سیلیکات‌ها و بورات‌ها است. قلیائیت مربوط به هیدروکسیدها شامل،  $\text{OH}^-$ ،  $\text{CaO}$ ،

$\text{NaOH}$ ،  $\text{Mg(OH)}_2$ ،  $\text{MgO}$ ،  $\text{Ca(OH)}_2$  می باشد.

مهمترین کربنات‌های آب عبارت از  $\text{CO}_3\text{Ca}$ ،  $\text{CO}_3\text{Mg}$ ،  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  است. همچنین بی‌کربنات‌های مهمی که به احتمال زیاد در آب وجود دارند عبارتند از:



#### • اصول کار:

مناسبتین شناساگرها برای سنجش قلیائیت عبارتند از فنل فتالین (حدود  $\text{pH} = 8$ ) و متیل اورانژ ( $\text{pH} = 4/5$ ) یک اسید قوی استاندارد نظیر اسید سولفوریک و یا کلریدریک جهت نوترالیزاسیون قلیائیت مورد استفاده قرار می‌گیرد.

اگر فرض کنیم  $\text{pH}$  نمونه مورد نظر حدود 11 باشد با افزایش شناساگر فنل فتالین رنگ آن ارغوانی خواهد شد. در تیتراسیون با اسید، رنگ محیط در  $\text{pH} 8$  بی‌رنگ خواهد گردید. این مقدار اسید مصرفی که با P (Phenolphthalein) نشان داده می‌شود در واقع مقدار اسیدی است که جهت خنثی سازی قلیائیت ناشی از هیدروکسید و کربنات مصرف شده است. اگر به همین نمونه چند قطره شناساگر متیل اورانژ اضافه کنیم رنگ محیط نارنجی زرد خواهد شد که با مصرف M (Methyl Orange) مقدار اسید جهت خنثی سازی، رنگ آن به سرخ تبدیل می‌گردد، این مقدار اسید در واقع مقدار اسیدی است که جهت خنثی سازی بی‌کربنات‌ها به کار رفته است. M، قلیائیت کل یا Total Alkalinity نامیده می‌شود.

قلیائیت آب ممکن است بصورت پنج حالت زیر باشد:

- 1 - قلیائیت مربوط به هیدروکسیدها.
- 2 - قلیائیت مربوط به هیدروکسیدها و کربنات‌ها.
- 3 - قلیائیت مربوط به کربنات‌ها
- 4 - قلیائیت مربوط به کربنات‌ها و بی‌کربنات‌ها.
- 5 - قلیائیت مربوط به بی‌کربنات‌ها

با در نظر گرفتن اینکه  $M = \text{Total Alkalinity}$  است پنج حالت بالا به ترتیب زیر قابل محاسبه‌اند.

1 - اگر  $P = M$  شود بدین معنی است که در محیط کربنات و بی کربنات وجود ندارد و قلیائیت آب منحصرأ مربوط به هیدروکسیدهاست.

2 - اگر  $P > \frac{M}{2}$  شود یا به عبارتی  $2P > M$  باشد قلیائیت مربوط به هیدروکسیدها و کربنات‌ها می‌شود. در این حالت  $M$  نصف قلیائیت مربوط به کربنات است. در این صورت قلیائیت کربنات برابر با  $2(M - P)$  و قلیائیت هیدروکسید برابر است با  $2P - M$ .

3 - اگر  $P = 0$  شود قلیائیت آب مربوط به بی کربنات است. و  $pH$  آب در این صورت از 8/3 کمتر می‌شود. در این حالت قلیائیت بی کربناته برابر قلیائیت کل خواهد بود.

4 - اگر  $P < \frac{M}{2}$  شود یا به عبارتی  $2P < M$  در این حالت هم کربنات دو برابر تیتراسیون با فنل فتالین یعنی  $2P$  و بی کربنات عبارتست از اختلاف قلیائیت کل و قلیائیت کربنات است. یعنی  $M - 2P$

5 - اگر  $2P = M$  باشد قلیائیت آب فقط مربوط به کربنات است و مقدار آن برابر با  $2P$  می‌باشد.

مطالب یاد شده را می‌توان به صورت جدولی بیان داشت که در ادامه آمده است. قابل توجه و یادآوری است که در محیط بازی که یون‌های هیدروکسید موجودند، بی کربنات‌ها وجود ندارند و عملاً به صورت کربنات هستند و از این رو در صورت موجود بودن قلیائیت هیدروکسید، مقدار قلیائیت بی کربنات عملاً صفر خواهد بود و عکس این نیز صادق است.

Bicarbonate Alkalinity Vs $\text{CaCO}_3$	Carbonate Alkalinity Vs $\text{CaCO}_3$	Hydroxide Alkalinity Vs $\text{CaCO}_3$	Result of Titration
M	0	0	$P=0$
M-2P	2P	0	$1/2M > P$ $2P < M$
0	2P	0	$1/2M = P$ $2P = M$
0	$2(M-P)$	$2P-M$	$1/2M < P$ $2P > M$
0	0	M	$M=P$

تذکر: انجام هیچگونه عملیاتی نظیر صاف کردن، رقیق کردن و یا تغلیظ نمونه و سایر تغییرات بر روی آن مجاز نیست.

قلیائیت فنل فتالین (Pa)

50 mL از نمونه آب به ارلن مایر 250 میلی لیتری ریخته شده و چند قطره فنل فتالین به آن افزوده می شود. در صورتیکه pH نمونه بیشتر از 8/3 باشد، رنگ آن ارغوانی خواهد شد؛ در این حالت تا تغییر رنگ محلول از ارغوانی به بی رنگ، عمل تیتراسیون به اسید سولفوریک 0.02N به وسیله بورت یا میکروبورت انجام می شود. مقدار میلی لیترهای اسید مصرفی که با علامت  $A_1$  نشان داده می شود یادداشت می گردد.

### قلیائیت متیل اورانژ (M)

50 mL از نمونه آب به ارلن مایر 250 میلی لیتری ریخته شده و چند قطره شناساگر متیل اورانژ افزوده می شود. با توجه به قلیایی بودن محیط شناساگر با رنگ زرد - نارنجی ظاهر می شود. در ادامه محلول را تا تغییر رنگ از زرد - نارنجی به سرخ با اسید سولفوریک 0.02N به وسیله بورت یا میکرو بورت تیترو می شود. مقدار اسید مصرفی که با  $A_2$  نشان داده می شود، یادداشت می گردد.

$$\text{Phenolphthalein Alkalinity (mg / L CaCO}_3\text{)} = A_1 \times 20$$

به همین ترتیب برای قلیائیت متیل اورانژ خواهیم داشت:

و رابطه ساده شده به صورت زیر:

$$\text{Methyl Orange Alkalinity (mg / L CaCO}_3\text{)} = A_2 \times 20$$

اگر قلیائیت فنل فتالین صفر باشد:

$$\text{Total Alkalinity} = \text{Methyl Orange Alkalinity}$$

$$\text{Total Alkalinity} = M = \text{Carbonate Hardness (Temporary Hardness)}$$

ارتباط مابین سختی کل و قلیائیت بر حسب کربنات کلسیم به صورت زیر می باشد:

- If  $H > M \Rightarrow \text{Permanent Hardness} = H - M$  &  $\text{Temporary Hardness} = M$
- If  $H = M \Rightarrow \text{Permanent Hardness} = 0$  &  $\text{Temporary Hardness} = M = H$
- If  $H < M \Rightarrow \text{Permanent Hardness} = 0$  &  $\text{Temporary Hardness} = H$

$$\& \quad \text{Sodium Bicarbonate} = M - H$$

در کتاب BETZ (ص 42) فرمولی به صورت  $2P-M = +5 \text{ to } +15$  ارائه شده است که چنانچه نتایج آنالیز در رابطه صدق کند حاکی از حضور هیدروکسیل و اطمینان از تبدیل همه بی کربنات ها به کربنات است. pH متناظر با این شرایط حدود 10.2 می باشد.

نتایج Alkalinity و T.H برای آب فرآوری شده در برج واکنش A آب صنعتی پالایشگاه  
(دوشنبه 85/9/20)

$$P = 10 \text{ ppm (as CaCO}_3\text{)}$$

$$M = 16 \text{ ppm (as CaCO}_3\text{)} \longrightarrow 2P - M = 20 - 16 = +4$$

$$T.H. = 58 \text{ ppm (as CaCO}_3\text{)}$$

$$pH = 9.8$$

$$H > M \Rightarrow \text{Permanent H} = H - M \quad \& \quad \text{Temporary Hardness} = M$$

$$\text{Permanent Hardness} = 58 - 16 = 42 \text{ ppm as CaCO}_3$$

$$\text{Temporary Hardness} = M = 16 \text{ ppm as CaCO}_3$$

(پنجشنبه 87/11/24)

$$Pa = 6 \text{ ppm as CaCO}_3$$

$$M = 12 \text{ ppm as CaCO}_3 \quad 2P - M = 12 - 12 = 0$$

$$TH = 60 \text{ ppm as CaCO}_3$$

$$Ca.H = 40 \text{ ppm as CaCO}_3$$

$$pH = 9.4$$

$$H > M \quad \Rightarrow \quad \text{Permanent H} = H - M \quad \& \quad \text{Temporary Hardness} = M$$

$$\text{Permanent Hardness} = 60 - 12 = 48 \text{ ppm as CaCO}_3$$

$$\text{Temporary Hardness} = M = 12 \text{ ppm as CaCO}_3$$

## 22) اندازه‌گیری قابلیت رسانش الکتریکی آب Conductivity

هدایت ویژه آب (Specific Conductance)، شاخص قابلیت آن در هدایت یک جریان الکتریکی است. از این نظر که قابلیت هدایت الکتریکی (ویژه) نسبت معین و مستقیمی با مقدار «TDS» آب دارد، بنابراین اندازه‌گیری آن به منظور کنترل ساده کیفیت آب از اهمیت زیادی برخوردار است. در صنایع آب، اندازه‌گیری هدایت آب در موارد متعددی مورد توجه و استفاده است. از آن جمله کنترل زیر آب جوشاورها (Boiler Blow down) و آب‌های برگشتی سیستم‌های خنک‌کننده را می‌توان ذکر کرد.

هدایت ویژه با عکس مقاومت نسبت مستقیم دارد. آب خالص که در مقابل هدایت جریان الکتریکی مقاومت زیاد دارد، دارای قابلیت هدایت بسیار کمی است. با انحلال نمک‌ها در آب با توجه به مقدار یون‌هایی که ایجاد می‌کنند، قابلیت هدایت الکتریکی آن افزایش می‌یابد.

واحد اساسی مقاومت الکتریکی اهم (Ohm) است ولی واحد قابلیت هدایت که عکس مقاومت است «mho» خوانده می‌شود. (تلفظ معکوس ohm). البته در سیستم SI، واحد هدایت زیمنس (Siemens) نام دارد. در بعضی مواقع دستگاه هدایت‌سنج با توجه به رابطه موجود ما بین «TDS» و هدایت، بر حسب «ppm» های «TDS» تنظیم و مدرج می‌شود که در این صورت در اصطلاح دستگاه «TDS» متر نامیده می‌شود. روش استاندارد سنجش هدایت، اندازه‌گیری قدرت هدایت محلول در بازه 1 cm و دمای 25°C است. عدد اندازه‌گیری شده بر حسب  $\mu\text{S/cm}$  یا mS/cm در دمای 25°C گزارش می‌شود. همانطوریکه می‌دانیم بیشتر مولکول‌های آلی و نیز ترکیبات غیر قابل یونیزه در محیط آبی ایجاد هدایت نمی‌نمایند.



میزان هدایت الکتریکی یک محلول تابع سه عامل زیر است:

- غلظت محلول

- دما

- نوع یونها

هرچه غلظت نمک‌های محلول موجود در آب بیشتر باشد هدایت محلول بیشتر خواهد شد البته هنگامی که  $TDS \geq 1000 \text{ ppm}$  باشد، تراکم آنیون‌ها و کاتیون‌های موجود بر قابلیت تحرک آنها تاثیر منفی گذاشته و بنابراین هدایت الکتریکی محلول مانند حالت رقیق متناسب با تعداد یونها نخواهد بود. افزایش دما با افزایش سرعت تحرک یونها به طور مستقیم موجب افزایش هدایت الکتریکی محلول می‌شود. همچنین محلول‌هایی که دارای یونها با بار بیشتر و شعاع کوچکتر باشند دارای هدایت بیشتری هستند.

عوامل مداخله کننده

وجود یون‌های هیدروکسید در نمونه‌های قلیایی موجب خطای زیادی شده و قابلیت هدایت را به طور غیرمنتظره بالا می‌برد. از این رو وقتی هدف، تعیین مقدار کل مواد حل شده در آب باشد ضروری است که پیش از اندازه‌گیری قابلیت هدایت، نمونه خنثی شده باشد. به این منظور از اسید گالیک (Gallic Acid) و یا اسید استیک (Acetic Acid 2%) استفاده می‌شود. مقدار اضافی اسید گالیک یا اسید استیک خیلی کم تفکیک می‌شود و از اینرو در قابلیت هدایت در قابلیت هدایت تأثیر کمی دارد. گاهی جهت کنترل اسید گالیک افزوده شده ترجیح داده می‌شود که به نمونه چند قطره (4 قطره) معرف فنل فتالین اضافه گردد. سپس آنقدر اسید گالیک افزوده می‌گردد تا رنگ

صورتی زایل شده و محلول بی‌رنگ شود. اضافه کربن اسید کالیک عمدتاً در اندازه‌گیری آب‌های صنعتی به‌ویژه آب‌های جوشاورها مطرح است و گرنه برای آب‌های سطحی و آب چاه‌ها قلیائیت در حدی بالا نیست که لزومی به اضافه کردن اسید کالیک وجود داشته باشد.

در صنعت آب گاهی با آب‌های فوق خالص روبرو هستیم؛ در این موارد که غالباً موضوع خنثی‌سازی نمونه نیز مطرح نیست، افزون بر وجود یون‌های مربوط به نمک‌های محلول، گازهای محلول در آب نیز در مقدار قابلیت هدایت الکتریکی تأثیر دارند. می‌توان از دو گاز «CO<sub>2</sub>» و «NH<sub>3</sub>» به عنوان دوگازی که در صنعت آب اهمیت ویژه‌ای دارند، نام برد. مقدار گازهای مذکور در آب مقطر برگشتی حاصل از بخارات جوشاورها به کمک بعضی منحنی‌های تصحیح با استفاده از هدایت سنجی قابل اندازه‌گیری است. لازم به تذکر است که در این منحنی‌ها مقدار «pH» نمونه خود نقش قابل توجهی دارد. هدایت الکتریکی در ضمن تابعی از دماست از این رو اگر دمای نمونه‌های مورد آزمایش در حدود دمای آزمایشگاه (20<sup>oC</sup> یا 25) نباشد، تصحیح‌های لازم برای هر یک از آنها با توجه به ضریب دمای مربوطه انجام می‌پذیرد، در این مرحله از آزمایش این تصحیح‌ها مورد نظر نمی‌باشند. در اینجا لازم است به عدم کارآیی این روش در اندازه‌گیری مقدار جامدات غیر الکترولیت نظیر غالب مواد آلی اشاره کرد. ما بین TDS آب‌های سطحی و چاه (آب‌های شهری عمدتاً از این منابع تأمین می‌شوند) همچنین آب‌های صنعتی و هدایت الکتریکی ویژه (EC) روابط تجربی زیر به ترتیب پیشنهاد شده است:

$$TDS(ppm) = E.C(\mu S / Cm) \times (0.9)$$

$$TDS(ppm) = E.C(\mu S / Cm) \times (0.55-0.7)$$

لازم به یادآوری است که میزان TDS یک محلول به روش Gravimetric Analysis تعیین می‌شود و بدین ترتیب با تقسیم TDS به دست آمده بر هدایت الکتریکی اندازه‌گیری شده، فاکتور عددی حاصل می‌شود. میزان این فاکتور برای آب‌های مقطر و Condensate عدد 0.5، برای آب شهر حدود 0.6 و برای آب بویلرها حدود 0.7 می‌باشد.

در بعضی متون علمی و فنی جداول و نمودارهایی وجود دارد که به کمک آنها می‌توان مقدار «TDS» را به طور مستقیم براساس قابلیت هدایت الکتریکی بدست آورد.

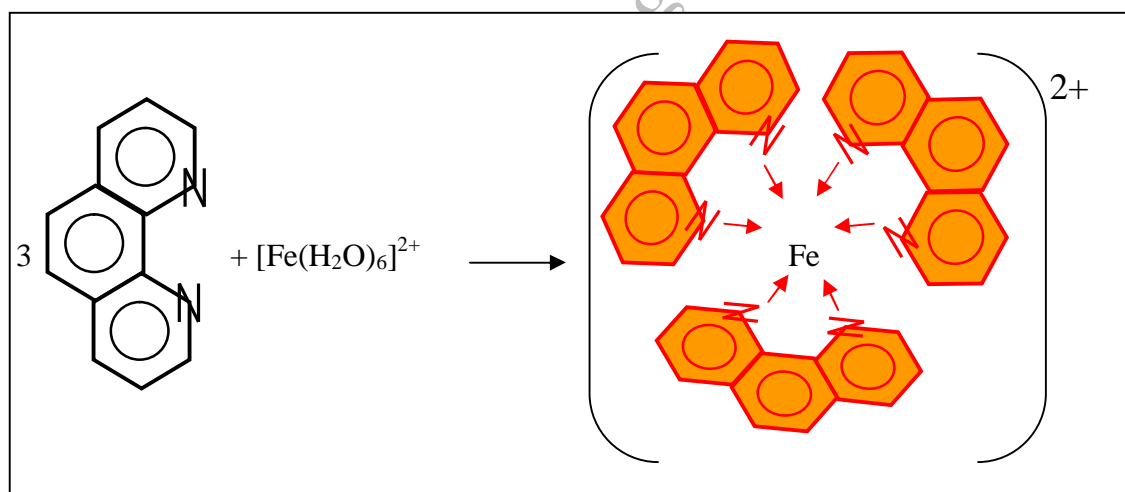
## 23) اندازه‌گیری آهن محلول در آب و پساب‌های صنعتی

غلظت آهن موجود در آب‌های صاف سطحی که با اکسیژن هوا در تماس هستند به‌ندرت به یک میلی گرم در لیتر (1ppm) می‌رسد. ولی در بعضی آب‌های زیرزمینی و پساب‌ها مقدار آهن قابل توجه می‌باشد. آهن ممکن است بر روی لباس و ظروف چینی ایجاد لکه نماید و اگر مقدار آن از یک یا دو میلی گرم در لیتر زیاد گردد، بعضی افراد قادر خواهند بود مزه لب شیرین و گسی آن را حس کنند. در شرایط معمولی (احیایی) آهن به شکل فروآهن ( $\text{Fe}^{2+}$ ) است. تنها در pHهای بالا و در تماس با هوا آهن II به صورت آهن III اکسیده می‌شود و در نهایت ممکن است به هیدروکسید غیرمحلول آهن III تبدیل شود. این هیدروکسید یکی از عوامل ایجاد کدورت (Turbidity) آب است. افزون بر این آهن با بعضی مواد آلی و معدنی تولید کمپلکس‌هایی می‌نماید که به صورت ذرات معلق و یا کلوئیدی نمایان می‌شوند.

## سرچشمه وجود یون های آهن

وجود آهن در آب ممکن است در نتیجه فعالیت باکتری های آهن باشد که موجب تجمع مقدار قابل توجهی مواد جامد در مجاری آبرسانی می شود که گاهی مشکلات بسیار جدی ایجاد می نماید. با این حال یکی از دلایل اصلی حضور کاتیون آهن در آب پدیده خوردگی است. در نظر گرفتن مطالب فوق و پاره ای از موارد دیگر به ویژه پی گیری روند پدیده خوردگی، لزوم کنترل مداوم آهن در آب و پساب ها را روشن می نماید.

ترکیب آهن II با معرف 1 و 10 فنانترولین (1,10-phenanthroline)، موجب تشکیل کمپلکس نارنجی - قرمز رنگ 1 و 10 فنانترولین فروز (فروئین) می گردد، این رنگ از قانون Beer تبعیت می کند و می توان دانسیته نوری آن را به وسیله اسپکتروفتومتر با طول موج 510 میلی میکرون (نانومتر) اندازه گیری کرد.

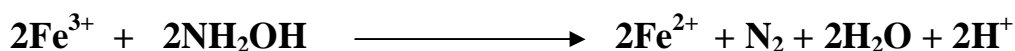


1 و 10 فنانترولین

کمپلکس 1 و 10 فنانترولین فروز

1,10-phenanthroline با فرمول بسته  $C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$  ترکیبی هتروسیکلی است، که در حالت خالص به صورت پودر بلوری سفید رنگ می باشد که در حالت آبدار دارای نقطه ذوب  $93-94^{\circ}C$  بوده در حالت بی آب در  $117^{\circ}C$  ذوب می شود. این ترکیب به مقدار ناچیزی در آب حل می شود ولی در بنزن، الکل و استون محلول است. از مهمترین موارد کاربرد آن، شناساگری به منظور تشخیص آهن (ایجاد کمپلکس رنگی با کاتیون آهن) و ترکیب خشک کن در صنایع پوششی (Coating) است.

مقداری از آهن موجود در آب ممکن است به صورت  $Fe^{3+}$  باشد برای احیا نمودن آن به صورت  $Fe^{2+}$  در محیط اسیدی از هیدروکسیل آمین (کلرئیدرات هیدروکسیل آمین  $NH_2OH, HCl$ ) استفاده می شود.



جهت کنترل محدوده pH از استات آمونیوم ( $pH = 5.7$ ) به عنوان تامپون استفاده می شود همچنین پروتون های موجود در محیط با ایجاد مزاحمت مانع ظهور کامل رنگ کمپلکس می شود لذا pH محیط باید به وسیله آمونیاک تعدیل شود.

جهت کنترل محدوده pH از نیترات آلومینیوم استفاده می شود، در صورتیکه مقدار قلیائیت محیط بیش از اندازه باشد رسوب سفید  $(Al(OH)_3)$  ایجاد می شود که با ریختن چند قطره اسید کلریدریک از بین می رود و سرانجام جهت تنظیم pH استات آمونیوم ( $pH = 5/7$ ) به عنوان تامپون افزوده می شود.

به کمک این روش مقدار آهن II در محدوده غلظت  $((0/02 - 4/0) ppm)$  به طور مستقیم قابل اندازه گیری است. برای غلظت های بالای  $4/0 ppm$  بهتر است که نمونه رقیق شود.

#### عوامل مزاحم

از زمره مواد مزاحم می توان عوامل اکسید کننده قوی، سیانور، نیتريت ها، فسفات ها (پلی فسفات بیش از اورتوفسفات ایجاد مزاحمت می کنند)، کروم، روی در غلظت بیش از ده برابر آهن، کبالت، مس بیش از 5 میلی گرم در لیتر ( $ppm$ ) و نیکل بیش از 2 میلی گرم در لیتر ( $ppm$ )، بیسموت، کادمیوم، جیوه، مولیدات و نقره را نام برد که موجب ترسیب فتانترولین می شود، جوشاندن نمونه در محیط اسیدی موجب حذف سیانور ( $CN^-$ ) و نیتريت ( $NO_2^-$ ) شده، همچنین پلی فسفات را به اورتوفسفات تبدیل می کند.

افزون بر این اضافی هیدروکسیل آمین موجب برطرف نمودن خطای ناشی از حضور عوامل اکسیدکننده قوی می‌شود. اگر فلزات مزاحم زیاد باشند باید آن‌ها را از نمونه استخراج نمود. اگر رنگ و یا مواد آلی موجود زیاد باشد، شاید این ضرورت پیش آید که برای حذف آنها اقدامی صورت گیرد. بنابراین عمل خاکستر نمودن را می‌توان به کمک جوشاندن نمونه به همراه محلول (HCl) به مدت چندین ساعت در ظرف چینی و یا پلاتینی به انجام رسانید.

## 24) تعیین کلر آزاد باقیمانده در نمونه‌های آبی

نظریه ضدعفونی سازی (Theory of Disinfection)

عموماً برای آب‌های آشامیدنی ضدعفونی سازی (Disinfection) یک ضرورت به شمار می‌رود و منظور اصلی از بین بردن تمام عوامل بیماری‌زا به کمک روش‌های فیزیکی و شیمیایی است. شرح تمام وقایعی که هنگام ورود میکروارگانیسم به بدن رخ می‌دهد دشوار است با این حال رابطه کلی که T. Smith به صورت زیر ارائه داده است مفید می‌باشد:

$$D = \frac{N \cdot V}{R}$$

در رابطه بالا:

D: احتمال بیماری

N: تعداد میکروارگانیسم‌های بیماری‌زا

V: سمیت میکروارگانیسم‌ها

R: مقاومت بدن

است.

با توجه به معادله مشاهده می‌شود که با عمل ضدعفونی‌سازی تعداد (N) میکروارگانیسم‌های بیماری‌زا کاهش یافته و بدین ترتیب صورت کسر کم شده و احتمال بیماری کاهش می‌یابد. عوامل مهم در چگونگی تأثیر مواد ضدعفونی کننده به ترتیب زیر می‌باشد:

- (1) کیفیت و کمیت میکروارگانیزم‌هایی که باید نابود شوند.
  - (2) نوع ، مقدار و غلظت ماده ضدعفونی کننده
  - (3) مدت زمان تماس مابین میکروارگانیزم‌ها و ماده ضدعفونی کننده
  - (4) کیفیت فیزیکی و شیمیایی آب مورد نظر
- از طرفی ویژگی‌های مهمی که مواد ضدعفونی کننده مصرفی می‌باید دارا باشند به ترتیب زیر است:

- (1) قدرت باکتری کشی کافی داشته باشد.
  - (2) قابل دسترس بوده و اقتصادی باشد.
  - (3) عوارض نامطلوب و اثرات جدی در مصرف کننده ایجاد نکند (به ویژه از نظر سمیت).
  - (4) ماندگاری کافی در آب داشته باشد.
  - (5) تعیین مقدار مصرفی آن ساده بوده و کنترل آن طی عمل راحت باشد.
  - (6) روش آنالیز ساده، دقیق و صحیح در تعیین مقدار باقیمانده آن موجود باشد.
- در جدول زیر برخی از مواد شیمیایی (روش‌های شیمیایی) و نیز روش‌های فیزیکی ضدعفونی‌سازی آورده شده است.

روش‌های ضدعفونی سازی شیمیایی آب		روش‌های ضدعفونی سازی فیزیکی آب
گاز کلرین	کلر آمین‌ها	پرتو UV
دی‌اکسید کلر	هیپوکلریت‌های قلیایی	جوشاندن
اوزون	نقره	نور خورشید
ید	پرمنگنات پتاسیم	امواج

در ادامه یکی از مهمترین روش‌های ضدعفونی سازی شیمیایی یعنی ضدعفونی سازی با گاز کلر بررسی می‌شود. گاز کلر به منظور ضدعفونی کردن و نیز از بین بردن امکان رشد باکتری‌ها و جلبک‌ها و سایر موجودات ذره‌بینی در سیستم‌های تصفیه آب و نیز برج‌های خنک کننده به کار می‌رود. کلر افزون بر موارد یاد شده کاربردهایی همچون کنترل طعم و بوی آب، برطرف کردن

رنگ، حذف  $H_2S$ ، کنترل میزان آهن و منگنز و نیز کنترل باکتری‌های احیا کننده سولفات را در بر دارد. رنگ گاز کلرین زرد متمایل به سبز با بوی بسیار تند می‌باشد. این گاز 2.5 مرتبه از هوا سنگین‌تر است. گاز کلر در کپسول‌هایی با ظرفیت 65 تا 1000 کیلوگرم نگهداری و حمل و نقل می‌شود. این گاز در فشار 3.5 atm به مایع تبدیل می‌شود و 1.5 مرتبه از آب سنگین‌تر است. اگر غلظت این گاز در هوا به 100 ppm برسد، تنفس آن موجب سرفه‌های شدید و ناراحتی در دستگاه تنفسی می‌نماید. گاز کلر خاصیت اکسیدانی بسیار قوی دارد و در فلزات ایجاد خوردگی می‌کند، از این رو به کارگیری این گاز برای ضدعفونی‌سازی به تاسیسات و دستگاه‌های ویژه و پرهزینه نیاز دارد و معمولاً در تصفیه‌خانه‌های کوچک از این گاز استفاده نمی‌شود بلکه ترجیح داده می‌شود از ترکیبات آن استفاده شود.

در جدول زیر موارد کاربرد گاز کلر با ذکر محدوده مقادیر توصیه شده آورده شده است. البته مقدار گاز کلر مورد نیاز برای ضدعفونی‌سازی بسته به کیفیت آب و پساب در میدان وسیعی متغیر است و نیازمند کار تجربی است.

**مقادیر گاز کلر مصرفی در موارد مختلف همراه با محدوده مقادیر توصیه شده**

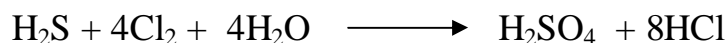
محدوده مقدار mg/L	موارد کاربرد
2-9 به ازای هر 1ppm of $H_2S$	کنترل خوردگی ناشی از $H_2S$
2-9 به ازای هر 1ppm of $H_2S$	کنترل بو ناشی از $H_2S$
1-10	کنترل رشد لجن و حلزون
0.5-2 با ازای هر 1ppm of BOD	کاهش BOD
2-15	هضم و کنترل کف
با توجه به معادله شیمیایی *	اکسایش سولفات آهن
2-10	حذف گریس
2-20	کاهش باکتری
1-25	ضدعفونی‌سازی



\*



همچنین واکنش گاز کلر با  $\text{H}_2\text{S}$  به شکل زیر است:



برای تعیین مقداری کلر مورد نیاز برای کلریناسیون فاکتورهای زیر مورد نیاز است:

(1) دبی آب یا پساب مورد نظر.

(2) مقدار کلری که باید به آب افزوده شود.

(3) ضریب اوج (Peaking Factor)

مثال) در نظر است پسابی با دبی  $1000\text{m}^3/\text{day}$  کلرینه شود. مقدار کلر مورد نیاز  $20\text{ mg/L}$  برآورد شده است. با فرض ضریب اوج برابر 3، ظرفیت سیلندر گاز مورد نیاز را محاسبه کنید.

$$\frac{\text{kg}}{\text{day}}(\text{Cl}_2) = 20 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \times \left( \frac{1\text{kg}}{10^6\text{mg}} \right) \times \left( \frac{1000\text{L}}{1\text{m}^3} \right) \times 1000 \frac{\text{m}^3}{\text{day}} \times 3 = 60 \frac{\text{kg}}{\text{day}}$$

محاسبه زمان لازم برای کلریناسیون

به طور کلی سرعت کشته شدن میکروارگانیسم‌های بیماری‌زا به وسیله گاز کلر (آزاد و ترکیبی) به صورت زیر بیان می‌شود.

$$dN \propto N, dt, t$$

$$\frac{dN}{dt} = -K' N t \Rightarrow \frac{dN}{N} = -K' t \cdot dt \text{ after integration } \Rightarrow \ln \frac{N_t}{N_o} = -K' \frac{1}{2} t^2$$

$$K = K' \times 0.4343 \Rightarrow t^2 = \frac{2}{K} \log \frac{N_o}{N_t}$$

در رابطه بالا:

$N_0$  تعداد اولیه میکروارگانیسم‌ها

$N_t$  تعداد میکروارگانیسم‌ها در زمان مورد نظر  $t$

$K$  ثابت رابطه با واحد  $s^{-1}$

می‌باشد.

البته در عمل تعداد میکروارگانیسم‌ها در زمان مورد نظر  $t$  ( $N_t$ ) به مقدار واقعی صفر نمی‌رسد زیرا ضد عفونی سازی تا در صد معینی پیش می‌رود. یادآور می‌شود ضد عفونی سازی تابعی از موارد زیر هم می‌باشد:

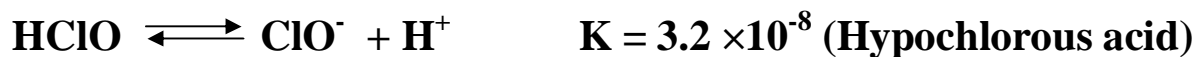
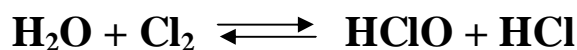
- غلظت ماده ضد عفونی کننده
- دما
- pH
- کدورت و دیگر عوامل محیطی

مثال) زمان لازم برای تماس آب حاوی کلی‌فرم با گاز کلر تا از بین رفتن 99% از میکروارگانیسم‌ها را محاسبه کنید. ( $K=10^{-5} s^{-1}$ )

$$t^2 = \frac{2}{K} \log \frac{N_0}{N_t} \Rightarrow t^2 = \frac{2}{10^{-5}} \log \frac{100}{1} = 400000 \Rightarrow t = 632.455 s \cong 10.5 \text{ min}$$

تعیین مقدار باقیمانده آزاد آن از جنبه‌های کنترل عملیات تصفیه و نیز بهداشتی دارای اهمیت است. کلر می‌تواند با توجه به pH آب به چند شکل وجود داشته باشد. در  $pH < 5$ ، کلر به صورت مولکول  $Cl_2$ ، در pH مابین 5-6 به صورت اسید هیپوکلرو ( $HClO$ ) و در  $pH > 7$  به صورت یون هیپوکلریت  $ClO^-$  (hypochlorite) در آب حضور خواهد داشت. هنگامی که یون هیپوکلریت با

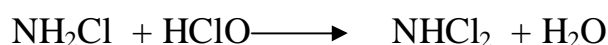
مولکول اسید هیپوکلرو در تعادل باشد، در این حالت کلر موجود در آب را کلر آزاد (Free Available Chlorine) یا باقی مانده آزاد (Free Residuals) می نامند.



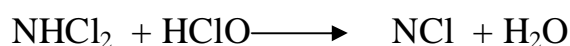
چنانچه در آب آمونیاک یا یون آمونیم موجود باشد واکنش های زیر رخ می دهد:



Monochloroamine



Dichloroamine



Nitrogen trichloride

Combined Residuals  
(C.R)

در pH=7 مقدار K برای گاز کلر به صورت باقی مانده آزاد (F.R) حدود  $1.6 \times 10^{-2} \text{ (s}^{-1}\text{)}$  و برای کلر به صورت باقی مانده ترکیب شده (C.R) حدود  $1.6 \times 10^{-5} \text{ (s}^{-1}\text{)}$  است. البته این ارقام هنگامی به کار می رود که میکروارگانیسم مورد نظر Coliform باشد.

پایداری C.R بیشتر از F.R است ولی تاثیر آن نسبت به F.R کمتر است. معمولاً زمان لازم برای ضد عفونی سازی به وسیله C.R ده ها مرتبه بیش از F.R است. اگر برابری تاثیر C.R و F.R مد نظر باشد باید غلظت آن حدود 25 مرتبه بیش از F.R در نظر گرفته شود.

مثال) زمان لازم برای تماس آب حاوی E.Coli تا از بین رفتن 99.99% آنها در شرایط زیر محاسبه نمایید.

$$K = 10^{-2} \text{ (s}^{-1}\text{)}$$

الف) با در نظر گیری کلر به صورت باقی مانده آزاد 0.2 mg/L

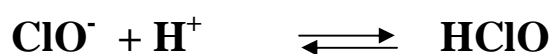
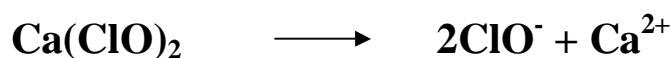
$$K = 10^{-5} \text{ (s}^{-1}\text{)}$$

ب) با در نظر گیری کلر به صورت باقی مانده ترکیب شده 1mg/L

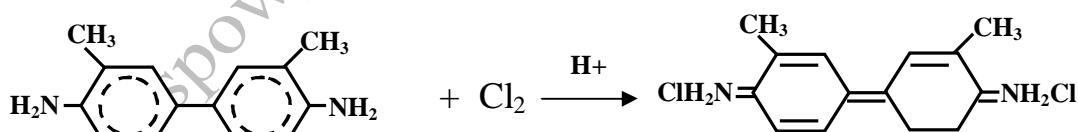
$$t^2 = \frac{2}{K} \log \frac{N_o}{N_t} \Rightarrow t^2 = \frac{2}{10^{-2}} \log \frac{100}{0.01} = 800 \Rightarrow t = 28 \text{ s} \approx 0.5 \text{ min}$$

$$t^2 = \frac{2}{K} \log \frac{N_o}{N_t} \Rightarrow t^2 = \frac{2}{10^{-5}} \log \frac{100}{0.01} = 800000 \Rightarrow t = 890 \text{ s} \approx 14 \text{ min}$$

از آنجایی که کاربرد گاز کلر برای ضد عفونی کردن دارای مشکلات فنی و ایمنی زیادی است بنابراین در مصارف و کاربردهای عمومی برای تامین یون هیپوکلریت در آب، از انحلال هیپوکلریت کلسیم بدین منظور استفاده می شود. البته هیپوکلریت ها دارای خصلت بازی هستند و pH آب را بالا می برند.



یکی از روش ها برای تعیین کلر آزاد استفاده از ترکیب Orthotolidine است. اورتوتولیدین یک ترکیب آلی حلقوی و آروماتیک است که از تولوئن مشتق شده است. این ترکیب در حضور  $\text{H}^+$  به وسیله کلر، کلر آمین و عوامل اکسنده دیگر به رنگ زرد در می آید و می توان رنگ به دست آمده را که متناسب با غلظت کلر است با روش های نورسنجی و یا طیف نورسنجی مورد بررسی قرار داد. لازم به ذکر است که در این روش یون نیترات و کاتیون منگنز ایجاد مزاحمت می نماید و نباید در محلول وجود داشته باشد. واکنش مربوط به شکل زیر است.



تعیین تقریبی کلر باقیمانده پس از ضد عفونی سازی به روش محاسبه

چنانچه میکروارگانیزم ها از نوع کلی فرم بوده و کلریناسیون به صورت پیمانهای انجام شود

فرمول Empirical پیشنهاد شده برای تعیین کلر آزاد باقی مانده به صورت زیر پیشنهاد شده است:

$$\frac{N_t}{N_o} = (1 + 0.23C_t \cdot t)^{-3}$$

در رابطه بالا

$N_o$ : تعداد میکروارگانیسم‌ها در زمان اولیه (پیش از ضدعفونی سازی)

$N_t$ : تعداد میکروارگانیسم‌ها در زمان  $t$  (پس از ضدعفونی سازی)

$t$ : زمان تماس بر حسب دقیقه

$C_t$ : کلر آزاد باقی مانده بر حسب ppm (کلر باقی مانده به روش‌های آمپرومتریک، رنگ‌سنجی و

اسپکتروفتومتری قابل تعیین است)

مثال) در یک تصفیه خانه پساب تعداد کلی‌فرم‌ها پیش از کلرزنی  $10^7/100$  mL و پس از آن

$200/100$  mL شمارش شده است. با قبول زمان تماس 30 دقیقه، مقدار کلر آزاد باقی مانده را

محاسبه نمایید.

$$\frac{N_t}{N_o} = (1 + 0.23C_t \cdot t)^{-3} \Rightarrow \frac{200}{10^7} = (1 + 0.23C_t \cdot t)^{-3}$$

$$1 + 0.23C_t \cdot t = (50000)^{\frac{1}{3}} \Rightarrow 1 + 0.23C_t \cdot t = 36.84 \Rightarrow 0.23C_t \cdot t = 35.84$$

$$C_t \cdot t = \frac{35.84}{0.23} = 155.8 \Rightarrow C_t = \frac{155.8}{30} = 5.2 \frac{mg}{L} (F.R)$$

## 25) آشنایی با واحد پساب

تصفیه آب‌های آلوده در پالایشگاه تبریز به سه منظور انجام می‌شود:

1 - حفاظت از محیط زیست

2 - به کارگیری دوباره در واحدهای صنعتی و امور کشاورزی

3 - صرفه جویی در دریافت آب خام ورودی و بهینه سازی مصرف آب

برای پالایش هر مترمکعب نفت خام حدود 0/8 متر مکعب یعنی چیزی حدود 10 هزار مترمکعب آب در روز نیاز است. واحد بازیافت آب پالایشگاه تبریز روزانه حدود  $4800 \text{ m}^3$  از آب مصرفی پالایشگاه را تامین می‌کند. آب‌هایی که در واحد پساب تصفیه می‌شوند در جدول زیر فهرست‌بندی شده است.

آب‌هایی که تصفیه فیزیکی و بیولوژیکی می‌شوند	
Treated Sanitary water	1 - فاضلاب بهداشتی
Oily Storm Water	2 - آب‌های آلوده به مواد نفتی
Oily Water from Sewer	3 - آب‌های حوضچه‌های تخلیه آلوده به مواد نفتی
Oily Process Water from Stripper or Desalter	4 - آب‌های آلوده به مواد نفتی واحد نمک‌زدا

آب‌هایی که تصفیه شیمیایی می‌شوند	
Stream Boiler Blow Down	1 - تخلیه دیگ‌های بخار
Reactors Blow Down	2 - تخلیه برج‌های واکنش‌ها
Cooling Tower Blow Down	3 - تخلیه برج‌های خنک کننده
Raw Water	4 - آب خام

## 26) تصفیه فیزیکی و بیولوژیکی فاضلاب بهداشتی

فاضلاب و پسابی که وارد سامانه تصفیه فاضلاب بهداشتی می‌شود در آغاز از دو ردیف صافی (Screen) گذر کرده و پس از آن از مسیر آشغال خردکن (Comminotor) یا Bypass به کانال جدا کننده گریس (Grease Removal Channel) وارد می‌شود. این کانال از ورود روغن و اجسام ناخالص و مواد پاک کننده که موجب کاهش اکسیژن آب می‌گردند جلوگیری کرده و مقداری تصفیه مقدماتی و اکسایش به وسیله هوایی که توسط پخش کننده‌های هوا به آنجا داده می‌شود انجام می‌گیرد و گریس جدا شده به حوضچه گریس جدا شده (Grease Removal Basin) تخلیه شده و آب فاضلاب به حوضچه اکسایش و ته‌نشینی (Oxidation & Settling) فرستاده می‌شود. اکسیژن لازم برای اکسایش در این حوضچه، به وسیله کمپرسورهای تعبیه شده به این حوضچه تزریق می‌گردد. البته به منظور جلوگیری از کف کردن، سیستم آب‌پاش ضدکف (Antifoam Water Spring System) در کف حوضچه تعبیه شده که آب خام یا آب حوضچه تمیز از این طریق به کف حوضچه اکسایش پاشیده می‌شود. رسوبات ته‌نشین شده به وسیله دو ردیف شیر تخلیه در موارد لزوم تخلیه شده و

پس از پایان اکسایش، آب تمیز از طریق سرریز به حوضچه آب تمیز (Treated Water Basin) وارد و از آنجا جهت تصفیه نهایی به حوضچه اکسایش بیولوژیکی (TT-12) فرستاده می‌شود.

## **27) عملیات تصفیه فیزیکی و بیولوژیکی آب‌های آلوده به مواد نفتی**

آب باران و سایر آب‌های روغنی محوطه پالایشگاه از طریق جوی‌ها و کانال‌ها وارد دو حوضچه با پوشش پلاستیکی (TT 1 A & B) شده و از آنجا به وسیله تلمبه برای تصفیه فیزیکی به جداکننده‌های نفت از آب یا API فرستاده می‌شود. قسمت دیگر آب‌های روغنی از نمک‌زداهای واحد تقطیر، جداکننده‌ها و Sewer رهسپار API می‌شود. در API قسمتی از روغن در نتیجه اختلاف وزن مخصوص مواد روغنی و آب جداگشته و برای روغن‌گیری بیشتر از جدا کننده C.P.F (Curved Plate Finger Type) گذشته، وارد حوضچه یکنواخت کننده (Equalizing Basin) (TT-4) می‌گردد. مواد روغنی در حوضچه TT-6 جمع و به وسیله تلمبه به دو مخزن قیفی شکل فرستاده می‌شود. شکل مخزن‌ها موجب می‌شود تا با گذشت زمان مناسب برای ته نشینی آب از مواد نفتی جدا شود و بدین ترتیب پس از تخلیه آب، مواد نفتی به مخازن فرستاده می‌شود. از طرفی لجن همراه آب‌های ورودی به API و C.P.F نیز به وسیله تلمبه‌های تعبیه شده به مخزن تغلیظ کننده لجن (Sludge Thickener) فرستاده می‌شود. آب صاف در حوضچه یکنواخت کننده به کمک تزریق هوا کاملاً یکنواخت و هموژن شده و به حوضچه تنظیم کننده pH (TT-8) فرستاده می‌شود. در این حوضچه با تزریق اسید سولفوریک و یا سود، pH در حدود 8 تنظیم شده و به وسیله هم‌زن کاملاً مخلوط و یکنواخت می‌شود. در ضمن تمام سرریز و



تخلیه تلمبه‌ها و مخازن مواد شیمیایی پس از جمع شدن در مخزن TT-23 به این حوضچه تلمبه می‌شود. همچنین مقداری سولفات آهن ( $\text{FeSO}_4$ ) به منظور انعقاد (Flocculation) و به هم متصل شدن ذرات به حوضچه، TT-8 افزوده می‌شود. سرریز حوضچه TT-8 به وسیله هوا در حوضچه TT-9 کاملاً مخلوط و به هم زده شده وارد حوضچه انعقاد TT-10 می‌شود. در این حوضچه جهت تسریع فرآیند لخته‌سازی و تشکیل توده، هم‌زن با سرعت چرخش پایین (حدود 10 دور در دقیقه) به کار می‌رود. آب و مواد شیمیایی این حوضچه پس از افزوده شدن مقداری پلی‌الکترولیت آلی، با وزن خودش به حوضچه شناورکننده TT-24 (Floater) وارد می‌شود و در این مرحله برای جداسازی مواد نفتی و سایر ذرات معلق که به وسیله سولفات آهن و پلی‌الکترولیت ذرات بزرگتری را تشکیل داده‌اند مقداری آب اشباع شده از هوا که به وسیله تلمبه از طریق مخزن تحت فشار TV-1 (Pressured Retention Tank) برگشت داده می‌شود افزوده می‌گردد تا ذرات تشکیل شده به حباب‌های هوا چسبیده و به سطح حوضچه صعود کنند. این ذرات از سطح آب به وسیله جاروبک‌های نفت روب (Skimmer) که از ابتدا به انتهای حوضچه در حرکت می‌باشند جمع‌آوری شده و به جعبه لجن می‌ریزد تا با وزن خودش به چاله لجن TT-16 فرستاده شود. محفظه لجن و مسیر آن تا چاله لجن به وسیله آب خامی که به طور پی‌درپی پاشیده می‌شود تمیز می‌گردد و بدین منظور یک دستگاه زمانی تعبیه شده است. در ادامه کار آب صاف وارد حوضچه خنثی‌کننده TT-11 (Neutralization Basin) شده و در آن به مقدار لازم اسید سولفوریک افزوده می‌شود تا pH آن به میزان مورد نظر برسد. همان‌طوریکه پیش از این اشاره شد مقداری از این آب پس از اشباع شده با هوا به ابتدای حوضچه شناورکننده TT-24 بازگردانده

می‌شود. تا این مرحله از تصفیه فیزیکی، ذرات و مقداری زیادی از مواد نفتی و روغنی در جداکننده‌ها (CPF و API) و همچنین ذرات کلوئیدی معلق که ذرات پایداری هستند در حوضچه شناور کننده جدا گشته و برای اکسایش بیولوژیکی به حوضچه هوادهی TT-12 (Aeration) وارد می‌شود. البته با توجه به مشخصات آب ورودی در صورت لزوم مقداری اسید فسفریک یا محلول فسفات سدیم و سولفات آهن به آن افزوده می‌شود. نیز در صورت کمبود نیتروژن به مقدار لازم اوره به حوضچه هوادهی افزوده می‌شود. در حوضچه هوادهی، لجن فعال شامل میکروارگانیسم‌ها، ذرات کلوئیدی و مواد بی‌اثر، توده لجن فعال یا Flak را که ذراتی کروی و دندانه‌دار با رنگ قهوه‌ای و بوی ویژه می‌باشد، تشکیل می‌دهند. در ابتدا مواد شیمیایی موجود در آب جذب این توده‌ها شده و سپس میکروارگانیسم‌ها با ترشح آنزیم، فعالیت اکسایش و تکثیر را آغاز می‌کنند. اکسیژن لازم به وسیله سه هوازن مکانیکی و درجه حرارت لازم از طریق یک سیستم کنترل درجه حرارت به وسیله بخار آب تنظیم می‌شود (حدود  $32^{\circ}\text{C}$ ). در ضمن آب خروجی سیستم فاضلاب بهداشتی نیز جهت تصفیه نهایی و بیولوژیکی به این حوضچه اضافه می‌شود.

در چاله خروجی این حوضچه مقداری پلی‌الکترولیت جهت تسریع راسب شدن لجن فعال افزوده شده و مخلوط وارد حوضچه زلال کننده TT-14 می‌شود. در ادامه آب صاف این حوضچه از طریق کانال اطراف آن سرریز و وارد حوضچه خنثی کننده TT-18 می‌شود تا پس از گذر از صافی‌ها به برج خنک کننده فرستاده شود. گاهی اوقات آب به دست آمده به وسیله تلمبه‌های تعبیه شده برای مصارف باغبانی فرستاده می‌شود.

لجن گرفته شده از قسمت پایین زلال کننده وارد حوضچه TT-21 شده و به وسیله تلمبه برای تنظیم مقدار لجن فعال سیستم به حوضچه هوادهی برگردانده می شود و مقداری از این لجن با وزن خودش از طریق شیری که از یک دستگاه زمان سنج فرمان می گیرد به چاله لجن فرستاده می شود و مواد شناور در سطح زلال کننده نیز به وسیله بازوی جمع کننده لجن شناور به جعبه لجن و از آنجا به حوضچه لجن TT-16 وارد می شود. جهت حرکت روان لجن و تمیز کردن مسیر، آب خام به طور پی در پی و تنظیم شده به جعبه لجن پاشیده می شود.

به طور کلی در سیستم تصفیه بیولوژیکی دو هدف عمده پیگیری می شود.:

الف) حذف سریع آلودگی ها

ب) ایجاد توده با قابلیت ته نشینی راحت و سریع

بدین منظور لازم است محیط مناسبی جهت کشت باکتری ها مهیا گشته و غلظت آنها و نیز مقدار آلودگی (میزان مواد غذایی) و درجه حرارت مناسب کنترل شود و البته کنترل pH و جلوگیری از تغییرات سریع و وارد شدن شوک به محیط لازم و ضروری می باشد.

## 28) عملیات تصفیه شیمیایی آب ها

آب هایی که تصفیه شیمیایی می شوند عبارتند از:

1 - تخلیه دیگ های بخار

2 - تخلیه برج های واکنش ها

3 - تخلیه برج های خنک کننده

#### 4 - آب خام

که در ادامه شرح کوتاهی از عملیات آورده شده است.

تخلیه دیگ‌های بخار و برج‌های کنش و واکنش آب صنعتی وارد حوضچه TT-7 می‌شود. البته مقداری آب خام جهت رقیق نمودن و پایین آوردن T.D.S محتویات حوضچه و تصفیه بیشتر، به صورت اسپری تحت کنترل یک دستگاه کنترل مقدار در چند ردیف از کف حوضچه به TT-7 افزوده می‌شود. از طرفی در مسیر تخلیه برج‌های خنک کننده دستگاه اندازه‌گیر و کنترل کننده رسانش الکتریکی قرار داده شده که با فرمان‌دهی به دستگاه کنترل مربوط در صورت پایین بودن TDS از این تخلیه‌ها نیز به TT-7 افزوده می‌شود تا در نهایت به وسیله تلمبه برای تصفیه شیمیایی به حوضچه TT-19 فرستاده شود. همچنین جهت کاهش سختی‌های آب مقادیر لازم از دوغاب ترکیبات زیر به وسیله تلمبه‌های تعبیه شده افزوده می‌شود:

- دوغاب آهک و اکسید منیزیم

- دوغاب کربنات سدیم

- پلی‌الکترولیت‌ها

افزایش مواد یاد شده به نوعی فرایند نرم‌سازی لایم - سودا و همچنین حذف سیلیس است. برای تامین شرایط بهینه و pH مناسب جهت تصفیه شیمیایی، مقدار تزریقی آهک و MgO به وسیله یک کنترل کننده pH، کنترل و تنظیم می‌شود. آب صاف با وزن خود وارد حوضچه خنشی کننده TT-28 می‌شود. pH این حوضچه به وسیله اسید سولفوریک تزریقی به وسیله تلمبه‌هایی که از یک کنترل کننده pH فرمان می‌گیرد تنظیم می‌گردد و به وسیله تزریق هوا کاملاً مخلوط و

به حوضچه TT-18 که خروجی سیستم بیولوژیکی TT-14 وارد می‌شود، افزوده شده و پس از تزریق مقدار لازم پرکلرین به وسیله تلمبه‌های تعبیه شده به چهار عدد فیلتر شنی فرستاده و پس از خروج از فیلترها به برج خنک کننده فرستاده می‌شود و در صورت لزوم می‌توان به وسیله تلمبه دیگری (TP-27) بدون فرستادن به فیلترها مستقیماً جهت مصارف باغبانی به کار برد. واکنش‌های انجام یافته در TT-19 به منظور حذف ترکیبات مولد سختی و نیز سیلیس از نوع فرآیند لایم - سودای سرد (Cold Lime-soda) است. واکنش‌ها همان‌هایی است که در بخش آب صنعتی آورده شده است.

## **(29) آزمایش‌های انجام یافته بر روی نمونه‌های بازیافت**

از آنجایی که بیشتر آزمایش‌های انجام یافته بر روی نمونه‌های بازیافت مشابه آزمایش‌های بخش آب می‌باشد از تکرار آنها اجتناب می‌شود، البته فهرست آزمایش‌های انجام یافته و برخی از آزمایش‌ها در ادامه آورده شده است.

## فهرست آزمایش‌های انجام شده نوبت کاری بخش بازیافت

Test Sample	pH	H <sub>2</sub> S ppm	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ppm	Cond. μS/cm	SiO <sub>2</sub> ppm	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ppm	T.H ppm	Ca.H ppm	Caustic %	D.O ppm	Cl <sub>2</sub> ppm
API	M	M	-	-	-	Every Mon.	-	-	-	-	-
	N	N	-	-	-	Morning	-	-	-	-	-
T.T 4	M	M	-	-	-	M	-	-	-	-	-
	N	N	-	-	-	N	-	-	-	-	-
T.T 7	M	-	M	-	-	-	M	-	-	-	-
	N	-	-	-	-	-	N	-	-	-	-
T.T 19	M	-	M	-	-	-	M	-	-	-	-
	N	-	N	-	-	-	N	-	-	-	-
T.T 14	-	-	M	-	-	M	-	-	-	-	-
	-	-	N	-	-	N	-	-	-	-	-
Filter Outlet	M	-	M	M	M	M	M	M	-	-	M
	N	-	N	N	N	N	-	-	-	-	N
T.T 12	-	-	M	-	-	M	-	-	-	M	-
	-	-	N	-	-	N	-	-	-	N	-
T.T 24	M	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	N	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
T.T 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
T.T 20 Caustic	-	-	-	-	-	-	-	-	Every Mon.	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	Morning	-	-

M

آزمایش‌های مربوط به روز کاری

N

آزمایش‌های مربوط به شب کاری

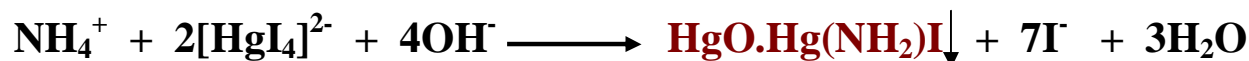
### 30) سنجش میزان یون آمونیم در نمونه‌ها

Determination of  $\text{NH}_4^+$  in water by Colorimetric chemical analytical method Lovibond 1000

در این آزمایش به ظرف محتوی نمونه، مقدار 2 mL نارتارات سدیم (به منظور شفاف‌سازی نمونه در صورت کدر بودن) و 2 mL شناساگر نسلر افزوده شده و پس از هم زدن، 10 دقیقه فرصت داده می‌شود و پس از آن با استفاده از دستگاه رنگ‌سنج Lovibond و مقایسه صفحات رنگی با رنگ نمونه، مقدار آمونیاک موجود سنجیده می‌شود. حجم نهایی لازم برای این آزمون 50mL می‌باشد.

مقادیر مناسب برداشتی از نمونه‌ها بسته به مقدار آمونیاک در نمونه دارد، با این حال بر اساس شیوه کارکرد واحد پساب و تجربیات آزمایشگاهی مقادیر برداشتی در جدول زیر آورده شده است. (توجه: نمونه‌هایی مانند TT12 پیش از آزمایش باید صاف شوند.)

Sample	Vol. of sample( mL)
TT4	2
TT14	50
Filter outlet	50
TT12	50



این آزمایش به شدت حساس بوده و مقادیر بسیار کم آمونیاک موجود در آب آشامیدنی را تشخیص می‌دهد. وجود همه فلزات به غیر از سدیم یا پتاسیم به عنوان عامل مزاحم می‌باشد.

### 31) تعیین اکسیژن محلول در آب «DO»

آب طبیعی معمولاً حاوی مقداری گاز اکسیژن است. مقدار این گاز افزون بر اینکه بر طبق قانون هنری تابعی از دما و فشار جزئی گاز اکسیژن موجود در محیط است، تابعی از مواد موجود در آب به ویژه شوری یا Salinity\* نیز می‌باشد. مقدار اکسیژن محلول در آب شیرین\*\* (Fresh Water) صفر درجه و فشار استاندارد (1 atm) حدود 14.6 ppm است و این مقدار در 20 °C به 9.1 ppm می‌رسد.

Henry's Law

$$\text{Solubility of gas} = k.P$$

Salinity\* به میزان نمک‌های محلول در آب گفته می‌شود.

\*\* Fresh Water به آبی گفته می‌شود که میزان نمک‌های محلول آن (Dissolved Salts) کمتر از 0.5 ppt یا به عبارتی کمتر از 500 ppm باشد. معمولاً آب رودخانه‌ها، دریاچه‌های آب شیرین و برخی از آب‌های زیرزمینی جزو آب‌های شیرین محسوب می‌شوند.

یکی از فرمول‌های تجربی (Empirical equation) که برای محاسبه D.O به کار رفته و آزمایش شده فرمول Weiss است که در 1970 پیشنهاد شده است.



$$\ln(DO) = A1 + A2 \times \frac{100}{T} + A3 \times \ln\left(\frac{T}{100}\right) + A4 \times \left(\frac{T}{100}\right) + S \times [B1 + B2 \times \frac{T}{100} + B3 \times \left(\frac{T}{100}\right)^2]$$

که مقادیر حروف عبارتند از :

$$A1 = -173.4292$$

$$B1 = -0.033096$$

$$A2 = 249.6339$$

$$B2 = 0.014259$$

$$A3 = 143.3483$$

$$B3 = -0.001700$$

$$A4 = -21.8492$$

$$T = \text{temperature in Kelvins}$$

S = Salinity in g/kg or ppt(Part per Thousand)

البته D.O به دست آمده در معادله بالا بر حسب mL/L می باشد که چنانچه در عدد 1.4276 ضرب شود مقدار D.O بر حسب mg/L یا ppm به دست می آید.

مثال 1) : D.O یک نمونه آب شیرین (Fresh Water) را در فشار 1 atm و دمای 20 °C محاسبه کنید.

چون آب شیرین است بنابراین Salinity یا S در رابطه برابر صفر می باشد بدین ترتیب خواهیم داشت:

$$\ln(DO) = A1 + A2 \times \frac{100}{T} + A3 \times \ln\left(\frac{T}{100}\right) + A4 \times \left(\frac{T}{100}\right)$$

$$\ln(DO) = -173.4292 + 249.6339 \times \frac{100}{293} + 143.3483 \times \ln\left(\frac{293}{100}\right) + (-21.8492 \times \frac{293}{100})$$

$$\ln(DO) = 1.8517 \Rightarrow D.O = \text{antiLn} 1.8517 = 6.37 \text{ mL} / L$$

$$D.O = 6.37 \text{ mL} / L \times 1.4276 = 9.094 \cong 9.1 \frac{\text{mg}}{L} \text{ or ppm}$$

مثال 2) مسئله قبلی را در حالتی حل کنید که Salinity برابر 9 ppt و دما همان 20 °C باشد.

$$\text{Second Term} = S \times [B1 + B2 \times \frac{T}{100} + B3 \times (\frac{T}{100})^2]$$

$$\text{Second Term} = 9 \times [-0.033096 + 0.014259 \times \frac{293}{100} + (-0.001700 \times (\frac{293}{100})^2)]$$

$$\text{Second Term} = -0.053199$$

$$\ln(DO) = 1.8517 - 0.053199 = 1.7985 \Rightarrow D.O = \text{antiLn} 1.7985 = 6.0406 \frac{\text{mL}}{L}$$

$$D.O = 6.0406 \frac{\text{mL}}{L} \times 1.4276 = 8.6235 \cong 8.6 \frac{\text{mg}}{L} \text{ or ppm}$$

اگر فشار محیط نسبت به فشار استاندارد (1 atm) متفاوت باشد، فرمول دیگری برای محاسبه

میزان انحلال اکسیژن در آب به کار می‌رود که به صورت زیر است:

$$C_p = C^* \times P \left[ \frac{(1 - \frac{P_{wv}}{P})(1 - \theta P)}{(1 - P_{wv})(1 - \theta)} \right]$$

$C^* = \text{D.O at Standard Pressure (1 atm)}$

$P = \text{actual pressure}$

$P_{wv} = \text{Partial pressure of water}$

$$\ln P_{wv} = 11.8571 - \left( \frac{3840.70}{T} \right) - \left( \frac{216961}{T^2} \right)$$

$T = \text{temperature (K)}$

$$\theta = 0.000975 - (1.426 \times 10^{-5} t) + (6.436 \times 10^{-8} t^2)$$

$t = \text{temperature (}^\circ\text{C)}$

**مثال 3) میزان اکسیژن محلول در آب در دمای  $20^\circ\text{C}$  و فشار 0.7atm را در شرایطی که salinity برابر صفر باشد محاسبه کنید. (میزان انحلال اکسیژن در فشار 1atm و دمای  $20^\circ\text{C}$  در حدود 9.1ppm است).**

$$\ln P_{wv} = 11.8571 - \left( \frac{3840.70}{293} \right) - \left( \frac{216961}{293^2} \right) = 11.8571 - 13.1082 - 2.5272 = -3.7783$$

$$\ln P_{wv} = -3.7783 \Rightarrow P_{wv} = \text{antiLn} - 3.7783 = 0.0229 \text{ atm}$$

$$\theta = 0.000975 - (1.426 \times 10^{-5} \times 20) + (6.436 \times 10^{-8} \times 20^2) = 0.000975 - 2.852 \times 10^{-4} + 2.5744 \times 10^{-5}$$

$$\theta = 7.155 \times 10^{-4}$$

$$C_p = C^* \times P \left[ \frac{(1 - \frac{P_{wv}}{P})(1 - \theta P)}{(1 - P_{wv})(1 - \theta)} \right] \Rightarrow C_p = 9.1 \times 0.7 \left[ \frac{(1 - \frac{0.0229}{0.7})[1 - (7.155 \times 10^{-4} \times 0.7)]}{(1 - 0.0229)(1 - 7.155 \times 10^{-4})} \right]$$

$$C_p = 9.1 \times 0.7 \left[ \frac{(1 - 0.0327)[1 - (5.0085 \times 10^{-4})]}{(1 - 0.0229)(1 - 7.155 \times 10^{-4})} \right] = 6.37 \times \left[ \frac{(0.9673)(0.9995)}{(0.977)(0.9993)} \right] = 6.37 \times \left( \frac{0.9668}{0.9763} \right)$$

$$C_p = 6.37 \times 0.9903 = 6.308 \approx 6.3 \text{ ppm}$$

مثال بالا نشان می‌دهد که طبق قانون هنری در یک دمای مشخص چنانچه فشار کل و به دنبال آن فشار جزئی اکسیژن کاهش یابد میزان انحلال آن در آب نیز کاهش خواهد یافت.

اکسیژن محلول در آب عامل اساسی زندگی و رشد حیوانات و گیاهان آبی است. زندگی این موجودات بستگی کامل به حداقل غلظت اکسیژن محلول در آب دارد. ماهی بیش از سایر جانداران و بی‌مهرگان در درجه دوم و باکتری‌ها کمتر از تمام موجودات آبی به اکسیژن نیازمندند. میزان اکسیژن محلول در آب برای زندگی ماهیان نباید از 5ppm کمتر باشد. در صورتیکه مقدار اکسیژن موجود در آب کمتر از حداقل مجاز برای زندگی جانداران آبی باشد، آن آب آلوده می‌باشد.

وجود مواد شیمیایی احیاء کننده به‌ویژه مواد آلی در آب موجب مصرف و کاهش مقدار اکسیژن محلول می‌گردد.

وجود اکسیژن محلول در آب یکی از علل اصلی خاصیت خورندگی آن است.

امروزه برای اندازه‌گیری اکسیژن محلول در آب، به‌ویژه در محل نمونه‌برداری از دستگاه‌های کوچک سیار که مجهز به الکتروود ویژه و باتری کوچکی می‌باشد استفاده می‌شود. این دستگاه

الکتروود غشائی است که براساس سرعت نفوذ مولکول های اکسیژن از یک غشاء ساخته شده است. افزون بر روش فیزیکی مذکور، روش شیمیائی وینکلر (Winkler) یا یدومتری وجود دارد. این روش یک روش تیتراسیون است که براساس خواص اکسیدکنندگی اکسیژن محلول بنا شده است. انتخاب روش به امکانات موجود، دقت مورد نظر و دیگر عوامل مداخله کننده بستگی دارد.

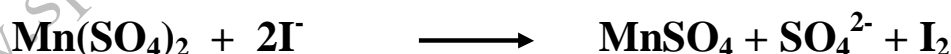
### روش یدومتری

روش یدومتری تعیین مقدار اکسیژن آب، دقیق ترین و قابل اعتمادترین روش از روش های موجود است. آزمایش براساس افزایش منگنز دو ظرفیتی به محلول قلیائی شده آب قرار دارد.

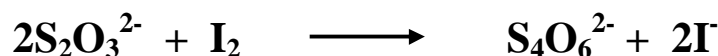


وقتی طبق واکنش بالا، همه اکسیژن موجود مصرف شد، محلول اسیدی می شود. بدین ترتیب

$\text{MnO(OH)}_2$  در محیط اسیدی با یون یدور ترکیب شده و ید تولید می کند:



ید آزاد شده طبق روش معمول به کمک محلول تیوسولفات تعیین مقدار می شود.



بنابر آنچه در بالا آمده است، دو مول تیوسولفات با یک مول ید ترکیب می شود و یک مول ید نیز معادل است با  $1/2$  مول اکسیژن است. از این رو با یک محاسبه ساده می توان از روی مقدار تیوسولفات مصرفی مقدار اکسیژن موجود را محاسبه نمود.

#### انتخاب روش جهت تعدیل مزاحمت ها

پیش از به کارگیری روش یدومتری، باید مواد مزاحم محتمل موجود در آب یا پساب که شامل مواد احیاء کننده و اکسید کننده می شود حذف شود. مواد اکسید کننده با آزاد کردن ید مداخله مثبت می کنند در حالی که مواد احیاء کننده با کاهش ید به یدور مداخله منفی می کند. بعضی ترکیبات آلی از رسوب کردن منگنز اکسید جلوگیری می کنند و به طور نسبی در امر تشخیص پایان تیتراسیون یدومتری با شناساگر نشاسته، دشواری های ایجاد می نماید.

جهت تعدیل این مزاحمت ها روش های تعدیلی مختلفی پیشنهاد شده است. معمولترین آنها عبارتند از:

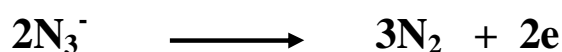
1 - تعدیل توسط آزید

2 - تعدیل توسط پرمنگنات

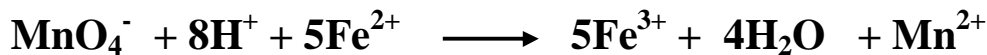
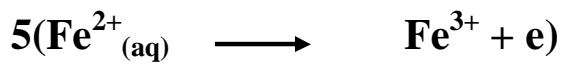
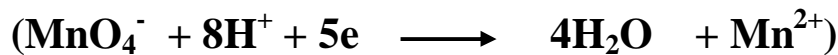
3 - تعدیل به کمک لخته سازی آلوم

4 - تعدیل به کمک لخته سازی سولفات مس - اسیدسولفامیک.

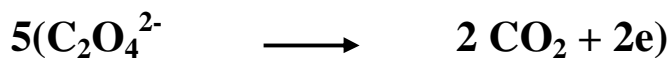
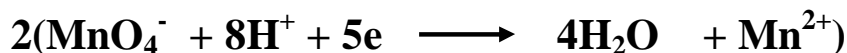
تعدیل توسط آزیدها به طور مؤثری مزاحمت و مداخله نیتريت ها را حذف می کند. نیتريت ها عموماً در نمونه های فاضلاب، پس آب و رودخانه ها به مقدار قابل توجهی دیده می شود. این تعدیل برای آب هایی که به مقدار ازت نیتريتی آنها بیشتر از  $50 \mu\text{g/L}$  (ppb) بوده و آهن فرو آن بیش از  $1 \text{mg/L}$  (ppm) نیست، خیلی مناسب است. سایر کاهنده ها و یا اکسنده ها نباید در آب وجود داشته باشند. هر گاه یک میلی لیتر محلول فلئور پتاسیم 4% قبل از اسیدی کردن نمونه اضافه شود و تأخیری در تعیین مقدار (تیتراسیون) پیش نیاید می توان این روش را برای نمونه هایی که 100 تا 200 میلی گرم در لیتر یون فریک (آهن III) دارند به کار بست. در این روش سدیم آزید ( $\text{NaN}_3$ ) به عنوان احیاء کننده مصرف می شود.



تعدیل به کمک پرمنگنات معمولاً برای آب های که حاوی آهن فرو هستند، مناسب است. اگر غلظت آهن فریک زیاد باشد (در حدود چند صدم میلی گرم در لیتر) شاید بتوان با فلئور پتاسیم و سدیم آزید رفع مزاحمت کرد. پرمنگنات مقادیر بسیار کم نیتريت ها را نیز احیاء می کند. لازم به یادآوری است که در صورت استفاده از پرمنگنات باید مقدار اضافی آن توسط اگزالات تجزیه شود.



حذف مازاد پرمنگنات به وسیله اگزالات:



برای حذف ذرات جامد معلق در نمونه‌هایی که مقدار آنها قابل توجه است باید به کمک محلول

آلوم ( $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) این ذرات به صورت لخته از محلول جدا شود.

تعدیل به کمک لخته‌سازی سولفات مس - اسید سولفامیک، معمولاً برای آب‌هایی که حاوی

لخته‌های بیولوژیکی هستند به کار می‌رود. به عنوان مثال مخلوط لجن‌های فعال را می‌توان ذکر

کرد.



## 32) روش تعیین TSS و MLSS

تعیین TSS و MLSS به صورت وزنی می‌باشد بدین ترتیب که برای تعیین TSS، ابتدا کاغذ ریز صافی Millipore با روزه‌های  $0.45 \mu\text{m}$  را به منظور رطوبت زدایی به مدت 20 دقیقه در آون با دمای  $103-105^{\circ}\text{C}$  قرار داده و سپس حجم مشخصی از نمونه را با توجه به وضعیت ظاهری آب از نظر کدر یا شفاف بودن به وسیله قیف مکش در خلاء بر روی آن صاف می‌کنند و صافی را دوباره در آون با همان دما قرار می‌دهند؛ سپس پس از خنک کردن در دسیکاتور و توزین دوباره، مقدار TSS محاسبه شده و بر حسب ppm گزارش می‌شود. تعیین MLSS نیز به روش مشابه و با استفاده از کاغذ صافی معمولی (Whatman 41) بر روی نمونه‌های TT-12 انجام می‌شود.

## MLSS یا مواد جامد معلق (Mixed Liquor Suspended Solids)

MLSS از حوضچه اکسیداسیون بیولوژیکی (در پالایشگاه تبریز TT-12) و نیز لجن برگشتی از حوضچه زلال کننده (در پالایشگاه تبریز TT-14) اندازه‌گیری می‌شود. مقدار این شاخص در حوضچه اکسیداسیون بیولوژیکی مابین 2500-3500 نگه داشته می‌شود. از روی MLSS می‌توان مقدار باکتری‌ها در سیستم را برآورد نموده و SIV یا شاخص حجم لجن (Sludge Volume Index) را محاسبه نمود. SIV باید بین 50-150 باشد و بهترین مقدار آن 100 است.

SIV عبارت از حجمی از لجن است که یک گرم از آن پس از 30 دقیقه اشغال می‌کند.

زیاد بودن SIV نشاندهنده اشکال در خاصیت ته نشین شدن لجن و بهم خوردن سیستم بیولوژیکی بوده و کاهش آن نیز به نشانگر برگشت مواد بی اثر اضافی به سیستم است. بنابراین با محاسبه SIV می‌توان سلامت لجن فعال و ته نشین شدن آن را به خوبی بررسی نموده و مقدار لجن برگشتی و خارج شده از سیستم را کنترل نمود. برای محاسبه SIV افزون بر اندازه‌گیری MLSS می‌باید پارامتر دیگری بنام SS یا مقدار ته نشست مواد در 30 دقیقه (Settable Solids) اندازه‌گیری شود. برای اندازه‌گیری SS یک ظرف مدرج قیفی یا مخروطی شکل هزار میلی لیتری از نمونه پر شده و پس از 30 دقیقه مقدار ته نشست مواد بر حسب میلی لیتر خوانده می‌شود.

$$SIV (mL / mg) = \frac{SS (mL / L)}{MLSS (mg / L)} \times 1000$$

ورود زیاد مواد آلی (افزایش BOD) یا وارد شدن شوک به سیستم موجب افزایش SIV خواهد شد. همچنین اثر افزایش و کاهش SS و MLSS بر روی SIV از روی فرمول مشخص است.

## 33) تعیین اکسیژن مورد نیاز شیمیایی COD (ASTM D1252 Method A & B)

اندازه‌گیری میزان اکسیژن مصرفی در آب‌های آلوده که مواد موجود در آنها در مجاورت کاتالیزور و محلول استاندارد دی کرومات پتاسیم قابل اکسید شدن هستند، معیاری از آلودگی فاضلاب می‌باشد و کنترل آن جهت انجام عملیات تصفیه و نیز از جهت ارزیابی فاضلاب بر اساس معیارهای زیست‌محیطی مهم می‌باشد. این آزمایش برای نمونه‌هایی که COD آنها کمتر از 800mg/L باشد کاربرد دارد و چنانچه مقدار COD نمونه بیشتر باشد باید رقیق‌سازی صورت گیرد. همچنین آزمایش مذکور برای آب‌هایی که  $\text{Cl}^-$  آنها بالاتر از 1000 mg/L باشد عملی نیست و همچنین مواد آلی فرار موجود در نمونه باید در محدوده 10-30 mg/L باشد.

در این آزمایش برای آماده‌سازی ویال‌ها جهت انجام آزمایش، مقدار 0.9 mL از محلول هضم High Range و یا Low Range ریخته و مقدار 2.1 mL از محلول کاتالیست به آن اضافه می‌شود و پس از بستن درب هم زده شده و اجازه داده می‌شود تا سرد شود سپس به هر کدام 2mL نمونه افزوده و پس از بستن درب ویال، به مدت 2 ساعت در راکتور هضم (Digestion) با دمای  $150^{\circ}\text{C}$  قرار داده می‌شود. لازم به ذکر است برای هر حالت Blank از آب شیر تهیه می‌شود. پس از پایان زمان واکنش و سرد شدن ویال‌ها، مقدار COD برحسب ppm برای مقادیر پایین در طول موج 460 nm و برای مقادیر بالا در طول موج 620 nm به وسیله Spectrophotometer DR-2000 (ساخت کمپانی HACH) خوانده و گزارش می‌شود.

محلول هضم High Range شامل 1.022g دی کرومات پتاسیم، 3.33g سولفات جیوه و 16.7mL

اسید سولفوریک غلیظ است. محلول هضم Low Range هم به طرز مشابه تهیه می شود با این تفاوت

که میزان دی کرومات پتاسیم آن 0.1022g می باشد.

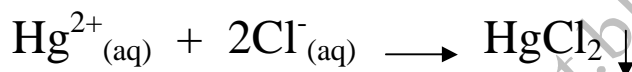
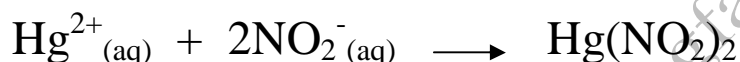
محلول کاتالیست شامل سولفات نقره محلول در اسید سولفوریک غلیظ است (22g سولفات نقره در

4090g اسید سولفوریک غلیظ).

وجود نمک سولفات نقره در اسید سولفوریک موجب کاتالیز شدن واکنش هضم شده و نمک سولفات

جیوه موجود در محلول های هضم بر طبق واکنش های زیر اثر مزاحمت های یون های کلراید و

نیتريت احتمالی موجود در نمونه را خشی می کند:



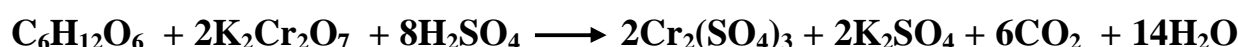
دی کرومات پتاسیم یک ترکیب اکسیدکننده است و در محیط اسیدی اکسیژن تولید می کند.

خاصیت اکسیدکنندگی دی کرومات موجب اکسایش قسمتی از مواد آلی در نمونه است که

مستعد اکسایش با یک اکسنده قوی هستند. برای نمونه واکنش قند با دی کرومات در زیر آورده

شده است. تعیین COD یکی از مهمترین و سریعترین روش ها در کنترل و بررسی سیستم های آب

و فاضلاب است.

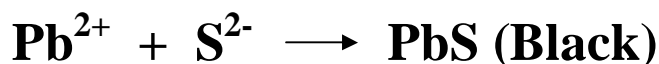


اکسایش ماده آلی (مثلاً گلوکز) در اثر واکنش با دی کرومات پتاسیم در حضور اسید سولفوریک

## 34) تعیین مقدار H<sub>2</sub>S در آبها

### Determination of H<sub>2</sub>S in water( Standard method 4500 F)

یکی از آزمایش‌های مهم هم از جنبه عملیاتی و هم از جنبه زیست محیطی تعیین میزان H<sub>2</sub>S در آب‌های ترش می‌باشد. از آنجایی که سیستم بیولوژیکی نسبت به حضور H<sub>2</sub>S حساس بوده و وجود این ماده موجب انهدام باکتری‌های تصفیه‌گر می‌شود، بنابراین عدم وجود و یا میزان آن در صورت وجود در API و حوضچه TT-4 مورد آنالیز کیفی و کمی واقع می‌شود. آنالیز کیفی H<sub>2</sub>S به وسیله کاغذ استات سرب انجام می‌شود که در صورت وجود سولفید هیدروژن در گاز کاغذ سیاه می‌شود. واکنش آن به ترتیب زیر است:



آنالیز کمی H<sub>2</sub>S نوعی تیتراسیون معکوس یدومتری است که خلاصه‌ای از روش کار به همراه واکنش‌ها در ادامه آورده شده است.

2 mL HCl (1:1) + 10 mL of I<sub>2</sub> Solution 0.1 N + Sample



Titre with Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.1 N) [Indicator is 2-5 drop of Starch]

Calculation :

$$\text{ppm of } H_2S = \frac{(V_{blank} - V_{test}) \times 1704}{W_{(mL \text{ of Sample})}}$$

که :

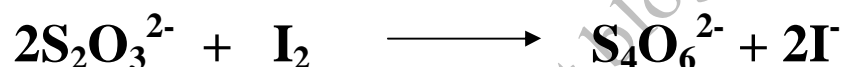
$V_{\text{blank}} = \text{حجم مصرفی تیوسولفات N/10 برای تیتراسیون 10 mL}$  ید

$V_{\text{Test}} = \text{حجم مصرفی تیوسولفات N/10 برای تیتراسیون 10 mL}$  ید حاوی نمونه

می باشد.

واکنش های مربوط به ترتیب زیر است. همانطوری که ملاحظه می شود اساس آزمایش بر خاصیت

کاهندگی سولفید هیدروژن استوار است چرا که  $\text{H}_2\text{S}$  عامل کاهنده خوبی است.



این تیتراسیون در حضور چسب نشاسته به عنوان شناساگر انجام می شود، که تغییر رنگ از آبی به

بی رنگ می باشد. مقدار نمونه مورد نیاز در این آزمایش بستگی به مقدار  $\text{H}_2\text{S}$  آب ترش دارد و

معمولاً حدود 1 تا 3 میلی لیتر است.

$$meq_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = meq_{\text{I}_2} = meq_{\text{H}_2\text{S}}$$

به دست آوردن فرمول:

$$\frac{mg}{L} \text{ or ppm} = \frac{N.V(meq) \cdot \left(\frac{17.04mg}{1meq}\right)}{W(mL)} \cdot \left(\frac{1000mL}{1L}\right)$$

که با در نظر گرفتن نرمالیت تیوسولفات که 0.1 N است خواهیم داشت:

$$\frac{mg}{L} \text{ or } ppm = \frac{0.1.V(meq) \cdot \left(\frac{17.04mg}{1meq}\right)}{W(mL)} \cdot \left(\frac{1000mL}{1L}\right) = \frac{V \times 1704}{W}$$

### 35) تعیین یون سولفات در آب به روش وزن سنجی (ASTM D 516 (Method A))

بعد از کربنات‌ها، یون سولفات فراوان‌ترین آنیون محلول در آب است. وجود سولفات کلسیم و منیزیم باعث افزایش سختی دائم آب می‌شوند. سولفات‌های سدیم و پتاسیم به مقدار زیاد در آب وجود دارند. در صورتی که مقدار آن‌ها از 250 میلی‌گرم در لیتر زیادتر شود ممکن است موجب تولید مزه و تلخی آب گردد. آب‌هایی که دارای سولفات زیاد هستند به نام آب‌های سولفاته نامگذاری می‌شوند و ممکن است در اثر وجود ترکیبات گوگردی در بستر رودخانه‌ها یون سولفات حاصل شده و به تدریج غلظت سولفات در آب‌های سطحی زیادتر گردد. وجود سولفات زیاد در آب‌هایی که در تهیه ملاط بتن به کار می‌رود موجب ایجاد نوعی ضایعه در بتن می‌شود که به نام طاعون بتن معروف است.

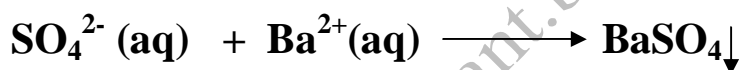
برای اندازه‌گیری یون سولفات در محلول آب روش‌های مختلفی وجود دارد که عبارتند از:

- روش وزن سنجی (Gravimetric Method)
- روش کدورت سنجی (Turbidimetric Method)
- روش حجم سنجی (Volumetric Method)

در ادامه روش وزن سنجی مطابق ASTM D 516 (Method A) شرح داده می شود.

سنجش سولفات در حضور سدیم و منیزیم از آن جهت دارای اهمیت است که هنگامی که این یون به مقدار زیاد در آب آشامیدنی موجود باشد اثر اسهال زایی (Cathartic action) ایجاد می کند. روش وزن سنجی در سنجش یون سولفات برای انواع آب ها و پساب ها کاربرد دارد و می تواند به طور مستقیم در تعیین سولفات آب هایی که دارای 20-100 ppm از این یون هستند به کار رود. مسلم است که سنجش مقادیر بیشتر یا کمتر با تغییر در حجم نمونه مورد تجزیه امکان پذیر خواهد بود.

- خلاصه روش (Summary of Method) : یون های سولفات به صورت سولفات باریم پس از حذف سیلیس و سایر مواد نامحلول، رسوب داده شده و توزین می شود.



- عوامل مداخله کننده (Interferences) : سولفیت ها و سولفیدها ممکن است اکسید شده و به صورت سولفات رسوب کنند. کدورت ایجاد شده به وسیله سیلیس یا سایر مواد نامحلول موجود ایجاد مزاحمت می کنند که در این روش باید حذف شوند. برخی ترکیبات نیز می توانند جذب باریم سولفات شوند اما تاثیر چندانی روی دقت و صحت کار ندارند.



• واکنشگرهای لازم (Reagents)

(1) آمونیاک غلیظ (sp gr = 0.90)

(2) محلول باریم کلراید (118 g/L): برای تهیه این محلول 118 گرم  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  را در آب

حل کرده و به حجم یک لیتر برسانید.

(3) اسید Hydrochloric (1+9): یک حجم HCl غلیظ (sp gr = 1.19) را با 9 حجم آب مخلوط کنید.

(4) اسید Hydrofluoric (48-51 %): که همان HF غلیظ است.

(5) محلول شناساگر Methyl orange (0.5 g/L): 0.05g از متیل اورانژ را در آب حل کرده و به حجم 100mL برسانید.

(6) اسید نیتریک (sp gr = 1.42): که همان  $\text{HNO}_3$  غلیظ است.

(7) اسید Picric: محلول سیر شده آبی از این اسید را تهیه کنید.

(8) محلول نترات نقره (100 g/L): 10 گرم  $\text{AgNO}_3$  را در آب حل کرده و به حجم 100mL برسانید.

(9) اسید Sulfuric (sp gr = 1.84): که همان اسید سولفوریک غلیظ است.

• روش کار (Procedure)

(1) اگر نمونه کدر باشد آنرا با استفاده از یک کاغذ صافی بدون خاکستر (Ash less) صاف کنید.

البته بشر و کاغذ صافی را پیش از عملیات صاف کردن به طور کامل با آب داغ شست و شو دهید.

2) مقدار مشخصی از نمونه صاف شده را که میزان یون‌های سولفات آن معادل 10 تا 50 میلی‌گرم باریم سولفات است را درون یک بشر بریزید، سپس حجم را با تبخیر یا رقیق‌سازی تقریباً به 200mL برسانید. اسیدی بودن نمونه را با استفاده از نقطه پایان متیل اورانژ تنظیم کنید (رنگ سرخ) و 10 mL اسید هیدروکلریک (1+9) اضافی هم بیفزایید.

$$? \text{ mg } SO_4^{2-} = 50 \text{ mg } BaSO_4 \left( \frac{96 \text{ mg } (SO_4^{2-})}{233 \text{ mg } (BaSO_4)} \right) \approx 21 \text{ mg } (SO_4^{2-})$$

$$? \text{ mg } SO_4^{2-} = 10 \text{ mg } BaSO_4 \left( \frac{96 \text{ mg } (SO_4^{2-})}{233 \text{ mg } (BaSO_4)} \right) \approx 4 \text{ mg } (SO_4^{2-})$$

از محاسبات فوق چنین بر می‌آید که مثلاً اگر آب دارای 50 ppm سولفات باشد حجم مشخص می‌تواند مابین 100mL الی 500 mL انتخاب شود.

$$\text{Sample Volume} = 50 \frac{\text{mg}}{\text{L}} (SO_4^{2-}) \times 0.4 \text{ L} = 20 \text{ mg}$$

$$\text{Sample Volume} = 50 \frac{\text{mg}}{\text{L}} (SO_4^{2-}) \times 0.1 \text{ L} = 5 \text{ mg}$$

3) محلول اسیدی شده را حرارت دهید تا بجوشد و به آرامی 5mL از محلول داغ  $BaCl_2$  (یا 0.6g از نمک باریم کلراید) به آن بیفزایید. توجه داشته باشید که هنگام افزودن محلول باریم کلراید محلول به شدت در حال به هم زدن باشد. (پس از افزودن باریم کلراید حدود 2 دقیقه محلول به شدت هم زده شود و سپس هم زدن متوقف شود). دمای محلول را زیر نقطه جوش نگه

دارید تا اینکه مایع شفاف شده و رسوب به صورت کامل ته نشین (Settled out) شود. اگر مورد خاصی نباشد این ته نشینی کمتر از 2 ساعت طول می کشد.

نکته 1) رسوب گذاری سریعتر همراه با رسوبات درشت تر با افزودن 10mL از محلول سیر شده (Saturated) اسید پیکریک و جوشاندن محلول به مدت 5 دقیقه پیش از افزودن  $\text{BaCl}_2$  امکان پذیر می باشد.

4) سوسپانسیون  $\text{BaSO}_4$  را بر روی یک کاغذ صافی ریز دانه بدون خاکستر صاف کنید و رسوب را تا آنجایی با آب داغ بشوید که محلول زیر صافی کاملاً آزاد از کلراید باشد. برای آزمایش عدم وجود کلراید پس از هر بار شست و شو، محلول زیر صافی را با محلول  $\text{AgNO}_3$  چک کنید. حضور کلراید موجب ظهور رسوب سفید  $\text{AgCl}$  می شود. البته دقت شود که از شستو و شوی اضافی رسوب خودداری شود. چنانچه  $\text{BaSO}_4$  از کاغذ صافی عبور کند، زیر صافی را برای دومین بار از کاغذ صافی عبور دهید. ( البته توجه شود که چنانچه چنین کاری انجام شود نباید نیترات نقره در زیر صافی حضور داشته باشد. چون در این حالت رسوب  $\text{AgCl}$  هم بر روی رسوب  $\text{BaSO}_4$  اضافه می شود؛ روش مناسب برای آزمایش حضور  $\text{Cl}^-$  در محلول زیر صافی برداشتن حجم کوچکی در حدود 2mL از زیر صافی و انتقال آن به یک لوله آزمایش کوچک و سپس افزودن محلول  $\text{Ag}^+$  به آن است).

5) کاغذ صافی و رسوب موجود بر روی آنرا در یک کوزه پلاتینی (Platinum Crucible) وزن شده قرار دهید و سپس کاغذ را ابتدا نیم سوز و در ادامه به طور کامل البته بدون ایجاد شعله

بسوزانید. باقیمانده را در دمای حدود  $800^{\circ}\text{C}$  برای یک ساعت بسوزانید، به طوریکه مطمئن شوید تمام کربن سوخته باشد.

6) یک قطره اسید سولفوریک و چند قطره اسید هیدروفلوئوریک بر روی محتویات درون کوزه ریخته و زیر هود تبخیر کنید تا سیلیس موجود به صورت  $\text{SiF}_4$  (Silicon tetrafluoride) خارج شود. پس از آن محتویات دوباره در دمای حدود  $800^{\circ}\text{C}$  سوزانده شده و پس از سرد شدن در دسیکاتور وزن می‌شود.

• محاسبه (Calculation)

میزان یون‌های سولفات بر حسب میلی گرم در لیتر به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$\text{Sulfate (mg / L or ppm)} = \frac{(W \times 411500)}{S}$$

که:

$W$  = گرم‌های سولفات داریم

$S$  = میلی لیترهای نمونه می‌باشد.

$$M_w (\text{BaSO}_4) = 137 + 32 + (4 \times 16) = 233 \text{ g/mol}$$

نکته 2) البته پیش از انجام آزمایش سیلیس موجود را می‌توان با dehydration به وسیله  $\text{HCl}$  یا  $\text{HClO}_4$  طبق روش ذکر شده در ASTM D 859 حذف نمود که در این صورت سوزاندن در کوزه پلاتینی طبق بند 5 لازم نیست.

ترکیبات سیلیسی به صورت محلول (Silicic acid =  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) یا معلق در آب موجودند که می‌توان آنها را به صورت سیلیس dehydrated Silica به وسیله تبخیر در حضور HCl تغلیظ و ترسیب نمود.

روش کار: چنانچه نمونه آب نسبت به شناساگر متیل اورانژ قلیایی باشد مقدار کافی HCl غلیظ (sp gr = 1.19) بریزید تا خنثی شود و در ادامه 5mL اسید هم اضافه بریزید. اگر نمونه از اول اسیدی بود فقط همان 5mL اسید را به آن بیفزایید. در ادامه نمونه آب اسیدی شده را در بشر شیشه‌ای بدون خراش مقاوم در برابر مواد شیمیایی (Scratch-free, low-form, Chemically-resistant glass beaker) روی حمام آب یا گرمکن الکتریکی (Hot plate) زیر هود تبخیر کنید. تبخیر را تا جایی ادامه دهید که ظرف حاوی آب خشک شود. پس از آن سه بار دیگر و هر بار 5mL اسید هیدروکلریک افزوده و تبخیر را تا خشک شدن ادامه دهید. باقیمانده تبخیر را در آن  $110^\circ\text{C}$  قرار دهید تا خشک شود. در ادامه 5mL اسید هیدروکلریک غلیظ و سپس 50mL آب مقطر به بشر حاوی رسوب افزوده و بشر و محتویاتش را گرم کنید. حین این کار محتویات بشر را با یک هم‌زن لاستیکی هم بزنید تا تمام باقیمانده یا حل شود یا معلق گردد. در ادامه محلول گرم را به وسیله یک کاغذ بودن خاکستر با بافت متوسط (Ashless, medium-texture paper) صاف کنید. باقیمانده روی صافی را 15 بار با اسید هیدروکلریک غلیظ و در ادامه با مقداری آب مقطر شست و شو دهید. بدین ترتیب سیلیس روی کاغذ صافی باقیمانده و محلول زیر صافی بودن وجود سیلیس برای آزمایش سولفات آماده می‌باشد.

از این مرحله به بعد پس از تنظیم حجم زیر صافی به میزان حدود 200mL و بدون افزایش HCl اضافی بندهای 3 و 4 را ادامه داده و پس از صاف کردن رسوب باریم سولفات تشکیل شده بر روی کاغذ صافی آنرا خشک کرده و توزین کنید. دقت نمایید که پیش از صاف کردن وزن کاغذ صافی خالی را اندازه گرفته و یادداشت کرده باشید. برای خشک کردن کاغذ صافی و محتویاتش می‌توانید از آون 110°C استفاده کنید. در ادامه از فرمول ارائه شده برای محاسبه سولفات استفاده کنید. البته در حال حاضر برای تعیین سولفات افزون بر روش ذکر شده از روش کدورت سنجی به وسیله دستگاه اسپکتروفتومتر DR-2000 استفاده می‌شود.

www.spowpowerplant.blogfa.com

## منابع

- (1) «درسنامه اصول تصفیه آب و پساب‌های صنعتی»، شادروان دکتر نظام‌الدین دانش‌پور  
(استاد گروه شیمی کاربردی دانشکده شیمی دانشگاه تبریز)
- (2) مجموعه روش‌های آزمایش ASTM و Standard Methods موجود در آزمایشگاه پالایشگاه تبریز
- (3) دکتر محمد کاظم رفوئی؛ دکتر محمد رضا ملاردی؛ ((اصول تصفیه آب و پساب‌های صنعتی))، انتشارات مبتکران، تهران، چاپ یکم، بهار 1381
- (4) کتابچه «آب‌های صنعتی»، اداره آموزش پالایشگاه تبریز.
- (5) کتابچه «واحد بازیافت آب‌های آلوده»، تهیه و تنظیم اکبر کاشفی‌مهر، اداره آموزش پالایشگاه تبریز.
- (6) اسکوک، داکلاس؛ «اصول تجزیه دستگاهی»؛ ترجمه دکتر زیلا آزاد؛ دکتر عبدالرضا سلاجقه؛ دکتر مجتبی شمس‌پور؛ دکتر کاظم کارگشا؛ تهران، مرکز نشر دانشگاهی، جلد دوم، چاپ یکم، 1374.
- (7) - اسکوک، داکلاس؛ وست، دونالد؛ «مبانی شیمی تجزیه»؛ ترجمه دکتر عبدالرضا سلاجقه؛ ابولقاسم نجفی؛ تهران، مرکز نشر دانشگاهی، جلد دوم، چاپ یکم، 1370.
- (8) کتاب اصول تصفیه آب، تألیف: دکتر محمد چالکش امیری، انتشارات ارکان، 1384
- 9) BETZ – Handbook of Industrial Water Conditioning