



آزمایشگاه

آزمایش‌های مربوط به آب‌ها

و

پساب‌ها

در پالایشگاه

آرش اکبری نوشاد

تیر ۱۳۸۶

اگر انسان می‌خواست صبر کند
تا کاری را آنقدر خوب انجام دهد
که هیچکس نتواند اشتباهی در آن بیابد،
هرگز کاری انجام نمی‌داد.

کاردینال نیومن

عنوان	صفحه
دیباچه	۳
(۱) آب‌های صنعتی	۵
(۲) پدیده خوردگی	۸
(۳) پدیده‌های حمل، کف و غلیان در آب جوشاوره‌ها	۱۱
(۴) واحد آب صنعتی	۱۲
(۵) آزمایش‌های کنترل آب در پالایشگاه	۱۶
(۱-۵) اندازه‌گیری pH	۱۸
(۲-۵) اندازه‌گیری کل جامدات محلول یا T.D.S	۲۱
(۳-۵) فسفات‌ها و سنجش آنها	۲۲
(۴-۵) سنجش سیلیس	۲۵
(۵-۵) سنجش سولفیت	۲۷
(۶-۵) تعیین کلراید (تعیین میزان نمک)	۲۸
(۷-۵) تعیین سختی آب	۳۲
(۸-۵) تعیین سختی کلسیم	۳۹
(۹-۵) تعیین قلیائیت آب	۴۲
(۱۰-۵) اندازه‌گیری قابلیت رسانش الکتریکی آب	۴۷
(۱۱-۵) اندازه‌گیری آهن محلول در آب و پس آبهای صنعتی	۴۹
(۱۲-۵) تعیین کلر آزاد باقیمانده در نمونه‌های آبی	۵۰
(۶) آشنایی با واحد پساب	۵۲
(۱-۶) تصفیه فیزیکی و بیولوژیکی فاضلاب بهداشتی	۵۲
(۲-۶) عملیات تصفیه فیزیکی و بیولوژیکی آب‌های آلوده به مواد نفتی	۵۳
(۳-۶) عملیات تصفیه شیمیایی آب‌ها	۵۵
(۴-۶) آزمایش‌های انجام یافته بر روی نمونه‌های بازیافت	۵۷
(۱-۴-۶) سنجش میزان یون آمونیم در نمونه‌ها	۵۸
(۲-۴-۶) تعیین اکسیژن محلول در آب (DO)	۵۹
(۳-۴-۶) روش تعیین TSS و MLSS	۶۳
(۴-۴-۶) تعیین اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD)	۶۳
(۵-۴-۶) تعیین مقدار H ₂ S در آب‌ها	۶۴
پیوست ۱	۶۶
پیوست ۲	۷۰
منابع	۷۱

<< هر جنبه از دنیای امروز، حتی روابط بین المللی تحت تاثیر شیمی است.>>

لینوس کارل پاولینگ (شیمیدان معاصر)

برنده جوایز نوبل شیمی (۱۹۵۴) و صلح (۱۹۶۲)

دیباچه:

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.

در واقع امروزه، رشد روزافزون صنعت و اقتصاد و بالارفتن سطح فرهنگ و بهداشت عمومی، همگام با افزایش سریع جمعیت و مشکل فزاینده فاضلاب‌های خانگی و صنعتی، موجب شده‌اند تا محدودیت منابع آب و کمبود آن بیش از پیش احساس شود. گرچه طبیعت معمولاً قادر است آب و هوا را تصفیه کند، ولی سرعت آلودگی، اغلب به سبب افزایش جمعیت، تغییر شیوه زندگی و رشد فرآیندهای صنعتی، از زدایش طبیعی پیشی می‌گیرد. بدین شکل حل عمده مشکلات فاضلاب در گرو به کارگیری روش‌هایی چون: کنترل پساب، تبدیل، بازیابی و سرمایه‌گذاری موثر در فن‌آوری تصفیه آب‌های آلوده می‌باشد. در حال حاضر مطالعه مسائل علمی و فنی مربوط به آب و پساب‌ها، جایگاه خاصی را در برنامه‌های آموزشی و پژوهشی دانشگاه‌ها و دیگر موسسات علمی و فنی به خود اختصاص داده است. با این حال، اقدامات مذکور به تنهایی برای کاهش مشکل فاضلاب کافی نمی‌باشد و سیاست‌گذاری‌ها مسئولان اجتماعی - فرهنگی و پشتیبانی اقشار مختلف مردم را در زمینه مدیریت آب می‌طلبد. در هر حال، در زمان حاضر بحران دامن‌گیر کشور ما، افزون بر مسئله آلودگی هوا در شهرهای بزرگ، بحران خشک‌سالی و کمبود آب است.

با وجودی که حدود ۱٪ از جمعیت جهان در ایران زندگی می‌کنند، تنها حدود ۲۶/۰ درصد از منابع آب شیرین جهان در کشور ما وجود دارد و برآوردهای علمی نشان می‌دهد که با افزایش تدریجی جمعیت، ایران تا دو دهه دیگر به طور جدی با مشکل کمبود آب روبه‌رو خواهد شد؛ به گونه‌ای که طبق پیش‌بینی‌ها، سهم سرانه آب برای هر ایرانی در سال ۱۳۸۵ و ۱۴۰۰ به ترتیب به ۱۷۵۰ و ۱۳۰۰ مترمکعب می‌رسد که کاهش این سهم به کمتر از ۱۰۰۰ مترمکعب در سال، کشور را با بحران جدی کم‌آبی روبه‌رو خواهد کرد. بنابراین لازم است مدیریت جامعه با اتخاذ تصمیم‌گیری‌های مناسب و اجرای برنامه‌ریزی‌های کلان در زمینه‌های گوناگون مرتبط با منابع آب، همراه با همکاری و عزم ملی اقشار مختلف جامعه، رسیدن چنین روزهایی را به تاخیر اندازد.

در واقع مصداق این عبارت که: «آب را آلوده نکنیم و آب آلوده را سرخود رها نکنیم»، اهمیت بحث تصفیه آب‌های آلوده را تا حد ممکن مشخص می‌سازد. همچنین خطر آب آلوده برای اغلب

مردم کشورهای در حال توسعه بسیار جدی است و برآورد شده است که ۸۰٪ بیماری‌های جهان ناشی از آب‌های آلوده است و به این علت سالانه نزدیک به دو میلیون کودک در جهان جان خود را از دست می‌دهند. با توجه به نقش دانش شیمی و روش‌های شیمیایی در تصفیه و کاهش قابل توجه آلودگی‌های شیمیایی، ضمن قدردانی از زحمات همکارانم آقای **سیروس عزیزی**، سرکار **خانم فیروزه ابری** و سرکار **خانم معصومه اکبری** که بازنگری متن را برعهده داشته و نکات اصلاحی را گوشزد نمودند، نوشتار حاضر تقدیم علاقمندان می‌گردد.

(۱) آب‌های صنعتی^۱

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

- ۱ - آب به عنوان ماده اولیه در صنایع مختلف مانند صنایع غذایی و دارویی.
 - ۲ - آب جوشاورها^۲ جهت تولید انرژی در نیروگاه‌ها یا واحدهای تولید برق در صنایع پتروشیمی و پالایش نفت.
 - ۳ - آب به عنوان عامل سرد کننده در برج‌های خنک کننده^۳ و مبدل‌های حرارتی^۴.
 - ۴ - 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^۵، نمک‌ها^۶ و رسوبات^۷ زیاد بوده و برای به‌کارگیری در برخی صنایع دارای مشخصات و شرایط آب مشروب باشد
 - آب باید بدون مواد روغنی، مواد فنلی، مواد مربوط به پودرهای پاک‌کننده، کف و همچنین عناصر شیمیایی زیان‌آور 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^۸ 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.
- ۱ - در صنعت نساجی حدود ۱۰۰ لیتر آب برای رنگرزی یک کیلوگرم از الیاف به کار رود.
 - ۲ - کارگاه‌های تولید قطعات ریزالکترونیکی (با روزانه تولید حدود ۵۰۰۰ قطعه)، تقریباً ۵ میلیون لیتر پساب شامل حلال آلی و آب ایجاد می‌کنند.
 - ۳ - برای تولید هر تن آلومینیم حدود ۱۳۵۰ متر مکعب آب به کار می‌رود.
 - ۴ - برای تولید هر تن فولاد حدود ۲۵۰ متر مکعب آب مورد نیاز است.
 - ۵ - برای تولید هر خودرو حدود ۴۰ تن یا به عبارتی حدود ۴۰ متر مکعب آب مورد نیاز است.

^۱ - Industrial Waters

^۲ - Boilers

^۳ - Cooling Towers

^۴ - Heat exchangers

^۵ - Suspended materials

^۶ - Salts

^۷ - Deposits

^۸ - Drink Water

- ۶ - برای تولید هر تن کاغذ حدود ۲۴۰۰ متر مکعب آب به کار می‌رود.
- ۷ - برای تولید هر تن مواد شیمیایی حدود ۲۰۰ متر مکعب آب به کار می‌رود.
- ۸ - برای تولید هر تن شکر حدود ۱۰۰ متر مکعب آب به کار می‌رود.
- ۹ - برای تولید هر تن چرم حدود ۶ متر مکعب آب به کار می‌رود.
- ۱۰ - برای تصفیه هر بشکه نفت حدود ۱۲-۴ متر مکعب آب به کار می‌رود.
- ۱۱ - هر نیروگاه برق^۱ برای تولید 1Kw.h حدود ۲۰۰ 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 ۳۰۰ لیتر و مصرف نهایی آب برای هر فرد مطابق جدول زیر چیزی حدود ۶ هزار لیتر برآورد شده است.

محل مصرف	میزان مصرف به لیتر
کشاورزی و تولید فرآورده‌های غذایی	۲۶۰۰
انرژی الکتریکی و سوخت	۲۴۰۰
صنایع و معادن	۷۰۰
امور خدمات و بازرگانی	۳۴

در جدول (۱) مهمترین ناخالصی‌های آب‌های صنعتی و شیوه حذف آنها به طور فهرست‌وار آورده شده است.

^۱ - Power Station

جدول (۱)، مهمترین ناخالصی‌های آب و شیوه حذف آنها

شماره	نوع ناخالصی	فرمول شیمیایی	اشکالی که ایجاد می‌کند	شیوه حذف
۱	کدورت	-	بد منظره کردن آب، تداخل در روش‌های تصفیه	انعقاد، ته نشینی و صاف کردن
۲	رنگ	-	ایجاد کف در دیگ‌های بخار، ممانعت از ترسیب فسفات و باقیماندن در محصولات صنعتی	انعقاد، ته نشینی و صاف کردن و تصفیه با دغال فعال
۳	سختی کل	بر اساس CaCO_3	ایجاد سارویه در مبدل‌های حرارتی، دیگ‌های بخار، لوله‌های انتقال آب گرم و تداخل در رنگرزی	نرم‌سازی با روش‌های گوناگون و به‌کارگیری مواد فعال سطحی
۴	قلیائیت	HCO_3^- CO_3^{2-} OH^-	ایجاد کف و انتقال مواد جامد در دیگ‌های بخار، ایجاد شکنندگی قلیایی، تولید CO_2 به سبب تجزیه کربنات و بی‌کربنات	نرم‌سازی با فرآیندها لایم و لایم سودا، تبادل یونی، نمک‌زدایی
۵	اسیدهای معدنی آزاد	H_2SO_4 HCl	خورندگی	خشتی کردن با بازها
۶	دی‌اکسید کربن	CO_2	خوردگی در لوله‌های انتقال آب و بخار	هوادهی، تهویه و خشتی کردن با مواد قلیایی
۷	تغییرات pH	-	ایجاد خاصیت اسیدی یا بازی در آب	خشتی کردن با افزودن اسید یا باز
۸	سولفات	SO_4^{2-}	بالا بردن میزان مواد جامد محلول آب	نمک‌زدایی، تقطیر
۹	کلراید	Cl^-	بالا بردن میزان مواد جامد محلول آب	نمک‌زدایی، تقطیر
۱۰	فلوراید	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
۱۱	سیلیس	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 (۱)، مهمترین ناخالصی‌های آب و شیوه حذف آنها

شماره	نوع ناخالصی	فرمول شیمیایی	اشکالی که ایجاد می‌کند	شیوه حذف
۱۲	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
۱۳	مواد نفتی	-	ترسیب، کف در دیگ‌های بخار، ایجاد اشکال در تبادل حرارت، ایجاد اشکال در روش‌های تصفیه	جداکردن با مایع، انعقاد و صاف کردن (صافی دیاتومه)
۱۴	اکسیژن	O_2	خوردگی در لوله‌های آب و بخار	ایجاد خلاء، اکسیژن‌زدهای شیمیایی نظیر سولفیت سدیم و مواد پیشگیری از خوردگی
۱۵	آمونیاک	NH_3	خوردگی لوله‌های مسی و آلیاژهای روی	مبادله کاتیونی، سیکل هیدروژن، کلرزنی و خلاء
۱۶	سولفید هیدروژن	H_2S	بوی تعفن و خوردگی	هوادهی، کلرزنی و مبادله یونی
۱۷	مواد محلول	Dissolved Solids	در مقادیر زیاد کاربردهای صنعتی آب را محدود می‌کند.	روش‌های مختلف نرم کردن، نمک زدایی و تقطیر
۱۸	مواد معلق	Suspended Solids	ترسیب در مسیرهای جریان آب	انعقاد و لخته‌سازی، ته‌نشینی و صاف کردن

(۲) پدیده خوردگی یا Corrosion

خوردگی فلزات پدیده مخرب و هزینه آفرینی است که همه ساله موجب هدر رفتن مبالغ هنگفتی از سرمایه کشورهای می‌گردد. بنابر آمار منتشر شده در هر ۱۰ ثانیه حدود ۹۰۰ کیلوگرم آهن در سراسر جهان خورده می‌شود. چنین سرعت شگفت‌انگیزی باعث شده است تا ۲۵ الی ۳۵ درصد کل تولید فولاد جهان صرف جانشینی قطعات فرسوده شود. تخریب ماده (فلز) در اثر واکنش با یک محیط، خوردگی نامیده می‌شود. خوردگی بیشتر در مورد فلزات مطرح است و عمدتاً این پدیده براساس واکنش‌های شیمیایی یا الکتروشیمیایی فلزات یا آلیاژها صورت می‌گیرد. دو شیوه مهم تقسیم بندی خوردگی عبارتند از:

الف) ریخت‌شناسی یا مورفولوژی^۱ خوردگی

ب) مکانیزم خوردگی

¹ Morphology

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

(۱) خوردگی شیمیایی Chemical Corrosion

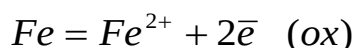
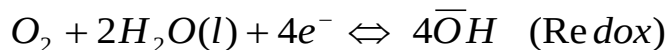
(۲) خوردگی الکتروشیمیایی Electrochemical Corrosion

(۳) خوردگی بیوشیمیایی Biochemical Corrosion

(۴) 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^۱ مورد نظر خواهد بود.

واکنش های الکتروشیمیایی به بخش عمده ای از فرآیندهای مبادله الکترون گفته می شوند که در سطح مشترک الکتروود و محلول^۲ انجام گیرد. اگر طی واکنش الکترون ها مصرف شوند واکنش از نوع کاهش^۳ و در صورت آزاد شدن الکترون ها واکنش از نوع اکسایش^۴ خواهد بود. به عبارتی هر الکتروودی که بتواند در نقش دهنده الکترون (به گونه های درون الکتروولیت) عمل کند، در سطح آن واکنش اکسایش انجام می گیرد؛ چنین الکتروودی Anode است و برعکس الکتروودی که بتواند نقش گیرنده الکترون را ایفاء نماید، جایگاه واکنش کاهش بوده و Cathode نامیده می شود. به عنوان مثال خوردگی آهن در محیط مرطوب که نقش محلول یا الکتروولیت را ایفاء می کند، 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، می باشد. واکنش های لازم در زیر آورده شده است:



به طور کلی واکنش های الکتروشیمیایی براساس ((Donder)) به صورت زیر است:

$$\sum v_\gamma M_\gamma + ne = 0$$

که v_γ ضرایب استوکیومتری^۵ و M_γ عبارت مربوط فعالیت، غلظت، فشار و یا فوگاسیته گونه ها می باشد. ضرایب استوکیومتری برای اکسیدان و عوامل آن مثبت و برای کاهنده و عوامل آن منفی است. نکته: از آنجایی که در بررسی واکنش های مربوط به Corrosion اثر pH و پتانسیل مورد نظر می باشد، لذا واکنش ها به قسمی نوشته می شوند که پروتون ها در واکنش قابل رویت باشد.

^۱ -Electrochemical Equilibrium

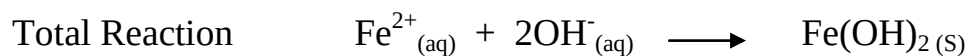
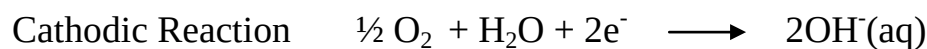
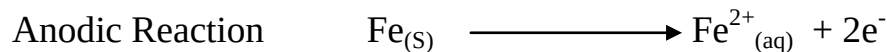
^۲ - Interface

^۳ -Reduction

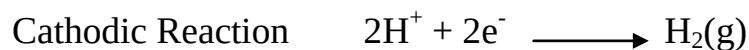
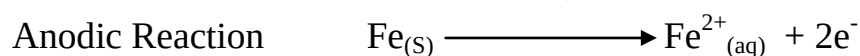
^۴ - Oxidation

^۵ - Stoichiometry Coefficient

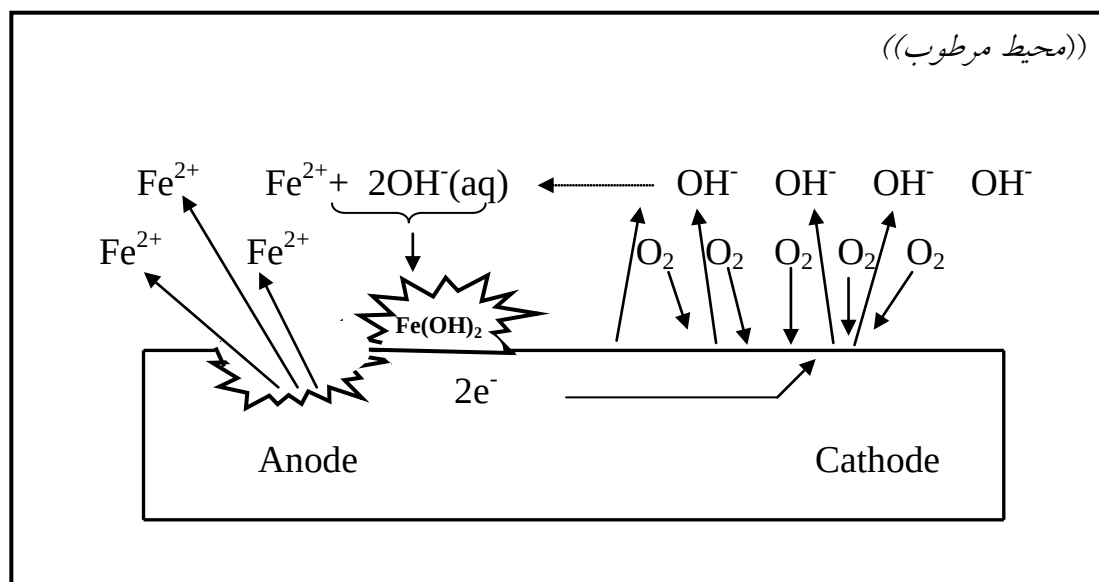
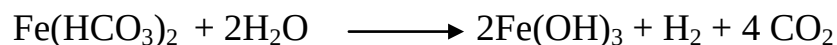
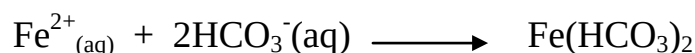
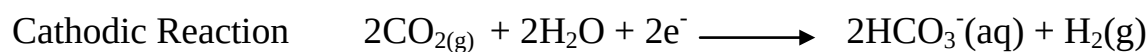
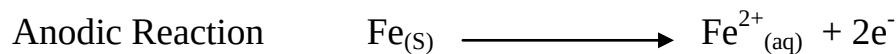
همان‌طوری که ذکر شد فرآیند الکتروشیمیایی خوردگی آهن در آب به گونه زیر می‌باشد:



در سیستمی که با هوا تماس دارد اکسیژن مصرف شده به طور پی‌درپی جایگزین شده و بدین‌گونه 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:



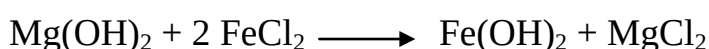
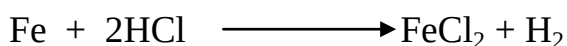
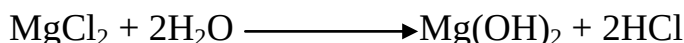
البته در عمل، سیستم آند و کاتد نشان داده شده در شکل بالا به تعداد بسیار زیادی بر سطح یک فلز وجود دارد و علل پیدایش آن‌ها به ترتیب زیر پیش‌بینی شده است:

۱- عدم یکنواختی در سطح فلز که ضمن ریخته‌گری^۱ (از قالب در آوردن) و دیگر عملیات فلزکاری^۲ ایجاد می‌شود.

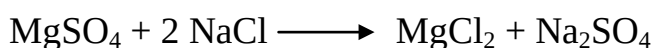
۲- کشش ناشی از جوشکاری^۳، شکل دادن و غیره.

۳- اختلاف در ترکیب فلز در سطح. برخی مواقع این امر ناشی از ناهمبندی 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 می‌شود طی روند خوردگی، $MgCl_2$ تولید شده و چرخه واکنش‌ها ادامه می‌یابد. از نمک‌های مهم دیگر $MgSO_4$ می‌باشد، به ویژه زمانی که در مجاورت $NaCl$ باشد، چراکه طی یک واکنش جانشینی دوگانه^۴ موجب ایجاد نمک کلراید منیزیم می‌گردد.



۳) پدیده‌های حمل^۵، کف^۶ و غلیان^۷ در آب جوشاورها

سه پدیده یاد شده از نظر کیفیت مشابه هم هستند و هر سه موجب می‌شوند مواد جامد محلول در آب جوشاورها آنرا 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.

¹ - Casting

² - Metallurgy

³ - Welding

⁴ - Metathesis Reaction

⁵ - Carryover

⁶ -Foaming

⁷ - Priming

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 می تواند 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:

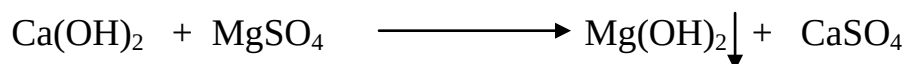
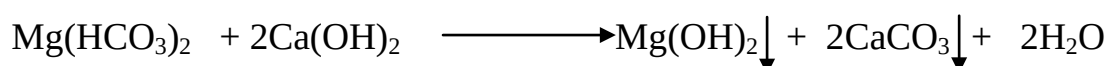
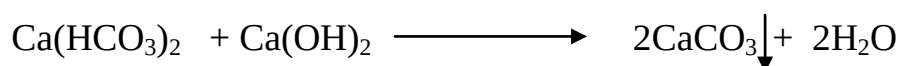
- (۱) بالا بودن مقدار کل جامدات محلول یا TDS که موجب بالا رفتن نقطه جوش^۱ و فشار بخار^۲ محلول می شود و از این رو انرژی سیستیک ذرات بخار افزایش یافته و موجب می شود این ذرات به هنگام جدا شدن از سطح مایع قسمتی از مایع را نیز با خود حمل کنند.
- (۲) گازهای محلول در آب موجب تشکیل حباب های عایق حرارتی در جداره درونی سطح بویلر می شود که مانع انتقال حرارت شده و بدین گونه موجب افزایش آبی و منطقه ای دما می شود (Hot Zone) و بخارات حاصل که دارای انرژی زیادی هستند قادرند تا قطرات مایع را نیز حمل نمایند.
- (۳) وجود مواد فعال سطحی^۳ که کشش سطحی^۴ را کاهش می دهند (نظیر کف کننده ها، پاک کننده ها، و ...) .
- (۴) وجود قابل توجه قلیائیت کل^۵.
- (۵) وجود مواد معلق و کلوئیدی در آب دیگ بخار به ویژه سیلیس.
- (۶) استفاده بیش از حد مجاز ظرفیت بویلر.

Industrial Water Unit

(۴) واحد آب صنعتی

واحد آب صنعتی در پالایشگاه، فرآورش^۶ آب مورد نیاز برای بویلرها و نیز تامین و تنظیم آب برای برج های خنک کننده را برعهده دارد. نخستین مرحله در تصفیه و آماده سازی آب برای استفاده در بویلرها کاهش سختی^۷ و حذف سیلیس در برج های واکنش A و B واحد آب صنعتی می باشد. نوع فرآیند به کار رفته^۸ (لایم- سودای گرم)^۸ می باشد که واکنش های انجام یافته به ترتیب زیر است. همچنین گرمای لازم به وسیله جریانی از Steam تامین می شود.

Hot Lime-Soda Reactions



¹ - Boiling Point

² - Vapor Pressure

³ - Surfactants

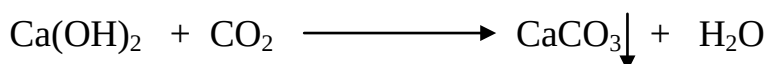
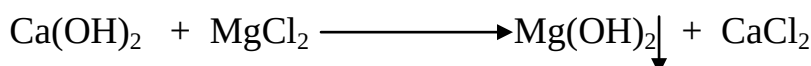
⁴ - Surface Tension

⁵ - Total Alkalinity

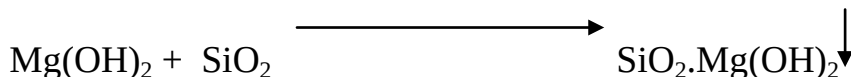
⁶ - Processing

⁷ - Hardness

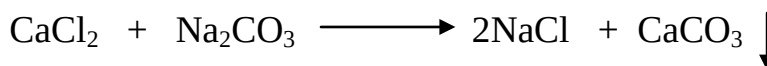
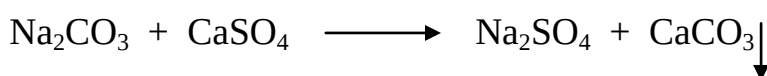
⁸ - Hot Lime-soda



همچنین هیدروکسید منیزیم، موجب ترسیب سیلیس می شود.



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:

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

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

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

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

البته از آنجایی که کربنات سدیم و آهک به کار رفته، دارای خلوص ۱۰۰٪ نمی باشد، بنابراین درصد خلوص^۱ آنها در محاسبات منظور می شود.

پس از این مرحله، آب از صافی های زغالی^۲ و آنتراسیت^۳ که به صورت لایه هایی از درشت تا ریز از پایین پایین به بالا با ضخامت مشخص مرتب شده اند عبور داده می شود و بدین ترتیب کلیه مواد آلی و معلق آن گرفته می شود. معیار کارایی صافی ها اختلاف فشار ΔP ورودی و خروجی می باشد که اگر از حد معینی بالاتر رود، مسیر سرویس مسدود و طی عملیات Back wash شست و شو داده می شود. در مرحله بعدی برای به حداقل رساندن سختی، آب حاصل از صافی ها، از بسترهای ژئولیتی^۴ یا تبادل یونی^۵ عبور داده می -

^۱ - Purity

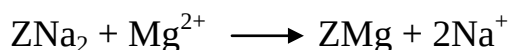
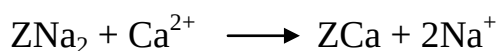
^۲ - Carbon Filter

^۳ -Antrasit

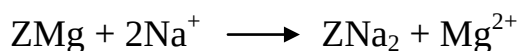
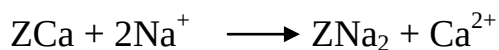
^۴ - Zeolite bed

^۵ -Ion exchanger

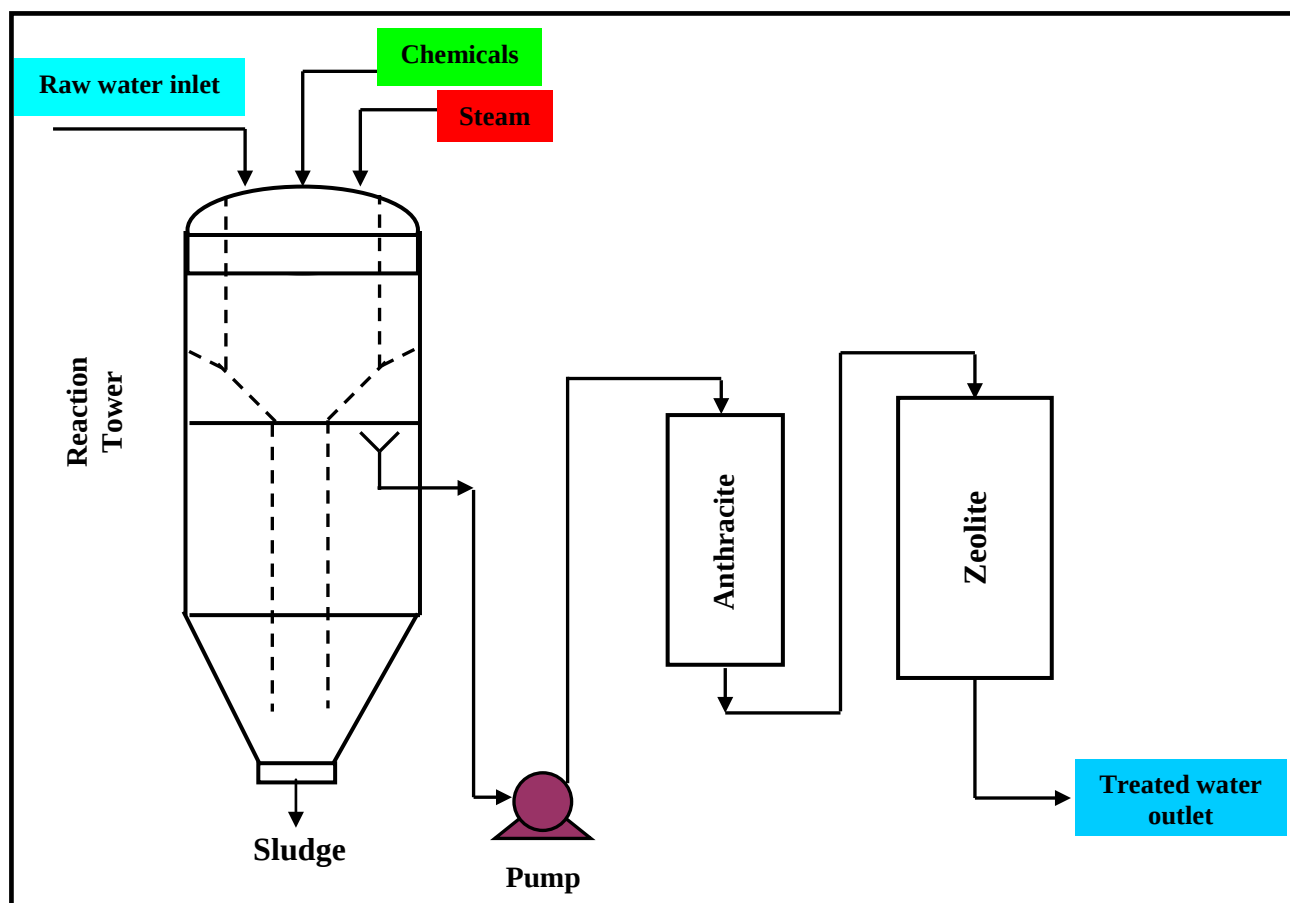
می‌شود. مبادله کننده جسمی است نامحلول که می‌تواند یون‌های موجود در درون خود را با یون‌هایی که در اطراف آن یافت می‌شود، مبادله نماید. به‌طور کلی ساختمان زئولیت‌ها متشکل از یک بنیان و یک گروه قابل یونیزه شدن می‌باشد. فرمول کلی زئولیت‌ها به صورت ZNa_2 است که در صورت وجود یون‌های کلسیم و منیزیم، سدیم موجود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



جهت بازیابی^۱ زئولیت از فرآیند Back wash با آب نمک و سپس آب تمیز استفاده می‌شود؛ که بدین گونه و طبق واکنش‌های زیر زئولیت دوباره آماده به‌کار می‌شود.



بدین ترتیب آب D.M تهیه و در مخازن مربوط جهت استفاده در بویلرها ذخیره می‌شود. شمای کلی این واحد به شکل زیر است.



¹ - Regeneration

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^۱ و نیز آب‌های واحد هیدروژن^۲ 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.

Sour Water Treatment Unit

• واحد آب ترش

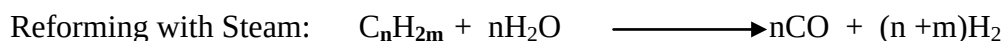
آب‌های خروجی از واحدهای مختلف عملیات پالایش معمولاً غنی از آمونیاک و هیدروژن سولفور بوده و جهت تصفیه به واحد تصفیه آب ترش فرستاده می‌شود، که در آنجا مقادیر زیادی از H_2S , NH_3 حذف می‌گردد. H_2S در واحد بازیابی گوگرد طی فرایندهایی همراه با SO_2 به گوگرد تبدیل می‌شود و آمونیاک با مازاد گازهای گوگردی به 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	H_2S ppm	NH_4 ppm	T.Fe ppm
------	----	-----------------------------	----------------------	-------------

Hydrogen Plant

• واحد هیدروژن

برای تهیه هیدروژن مورد نیاز واحد آیزوماکس^۳، واحدی به ظرفیت حدود ۳۸ هزار متر مکعب در ساعت در پالایشگاه تبریز نصب گردیده است. خوراک این واحد گازهای سبک 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 H_2 , CO و CO_2 تبدیل می‌شوند. در مراحل بعدی در مجاورت کاتالیزورهای دیگر تقریباً تمام مونوکسیدکربن به دی‌اکسیدکربن تبدیل شده و 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 ۹۵ درصد برای واحد آیزوماکس تهیه می‌شود. واکنش کلی این واحد به ترتیب زیر است:



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

^۱ -Sour Water Treatment Unit

^۲ - Hydrogen Plant

^۳ - Isomax Unit

(۵) 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^۱، آب مقطر برگشتی^۲ 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 (۲) آورده شده و در مورد برخی آزمایش‌ها مطالب تکمیلی افزوده شده است.

جدول (۲) 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 ₂	ASTM D859	Every Shift	10 ppm (Max)
B Reaction	pH	ASTM D1293 or Manual book of pH meter	Every Shift	9-11
	SiO ₂	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 ₂	ASTM D859	Morning shift	100 ppm (Max)
	PO ₄ ³⁻	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 ₂	Lovibond Method	Morning shift	1.0 ppm (Max)
	T.S.S	Standard Method 2540-D	Sat. & Wed	20 ppm (Max)

¹-Boilers Feed Water

² - Condensate

ادامه جدول (۲)، 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 (TK 2103)	Oil	Visual	Wed	Trace
Dryer Air	Dew.Point	SHAW کتابچه دستگاه	By request	-5 ⁰ C (Max)
Boilers	pH	ASTM D1293 or Manual book of pH meter	Every Shift	10-12
	SiO ₂	ASTM D859	Every Shift	10-35 ppm (Max)
	SO ₃	ASTM D1339-84-C	Every Shift	15-40 ppm
	PO ₄ ³⁻	ASTM D515-82-B	Morning shift	15-40ppm
	Conductivity	ASTM D1125 or Manual book of Conductimeter	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 or Manual book of pH meter	Every Shift	9-11
	SiO ₂	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 ₂	Bets&	Mon.	0.5 ppm (Max)
	O ₂	Bets	Mon.	1.0 ppm (Max)
Drink Water	Cl ₂	Lovibond Method	Every shift	2 ppm (Max)
Boiler Steam	pH	ASTM D1293 or Manual book of pH meter	Every Shift	10-12
	SiO ₂	ASTM D859	Every Shift	Trace
	Conductivity	ASTM D1125 or	Morning shift	200 μS/cm (Max)

۵-۱) اندازه‌گیری pH

منفی لگاریتم غلظت یون‌های H^+ در یک محلول pH نامیده می‌شود. جهت تعیین pH از شناساگرهای رنگین^۱ و یا خاصیت رسانش الکتریکی^۲ محلول استفاده می‌شود. با سنجش pH، خاصیت اسیدی و یا بازی نمونه مورد نظر مشخص می‌شود. نمونه‌های دارای pH بالاتر از ۷ قلیایی، و نمونه‌های دارای pH کمتر از ۷ اسیدی هستند. همانطوریکه می‌دانیم آب به مقدار بسیار کم یونیزه می‌شود.



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

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

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

و چون مقدار یون‌های $[H^+]$ 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 $100^\circ C$ به بالاترین میزان می‌رسد به طوریکه غلظت $[H^+]$ برابر 10^{-6} و بنابراین pH به عدد ۶ کاهش خواهد یافت. به عبارتی افزایش دما موجب کاهش pH البته به مقدار جزئی می‌شود.

• الکترودهای pH

متداول‌ترین ابزار پتانسیومتری^۳، الکترودهای pH هستند. این الکترودها به طور گسترده برای اندازه‌گیری‌های pH در دهه‌های گوناگون به کار رفته‌اند. موفقیت چشمگیر آن، به کارایی تجزیه‌ای برجسته آن و به عبارتی در ویژگی‌های زیر نهفته است:

• برگزیدگی بی‌نهایت زیاد آن برای یون‌های هیدروژن

• گستره پاسخ‌دهی به طور چشمگیر گسترده

• پاسخ‌دهی سریع و پایدار

الکترودهای شیشه‌ای pH با آرایش و اندازه‌های گوناگون، برای بیش از ۶ دهه از زمان ورود آن به بازار به وسیله A.Beckman کاربرد روزمره داشته‌اند. الکترودهای pH شامل یک غشاء شیشه‌ای^۴ نازک حساس به

^۱ - Indicators

^۲ - Electrical Conduction

^۳ - Potentiometry

^۴ - Glass Membrane

H^+ است که به انتهای لوله‌ای از شیشه معمولی جوش خورده است. ترکیب غشاء شیشه‌ای با احتیاط کنترل می‌شود. معمولاً غشاء شیشه‌ای از یک شبکه سیلیکات سه بعدی تشکیل می‌شود که در آن، اتم‌های اکسیژن با بار منفی برای ارتباط با کاتیون‌ها با اندازه مناسب وجود دارد. ترکیب درصد نوعی از شیشه مرسوم به ترتیب زیر است:

SiO ₂	Na ₂ O	CaO
72%	22%	6%

و یا

SiO ₂	Li ₂ 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:

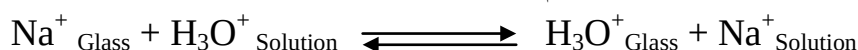
$$E = K + \frac{RT}{F} \ln \frac{[H^+]_{Out}}{[H^+]_{in}}$$

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

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

بنابراین، پتانسیل اندازه‌گیری شده، تابعی خطی از pH است و گستره خطی بسیار وسیعی از pH (۱ تا ۱۴)، با نمودارهای معیارگیری با شیب ۵۹ 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 الکتروودهای شیشه‌ای pH

(الف) خطای قلیایی (Alkaline Error)

در pHهای بالای ۱۰، 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 $10^{-10} < K_{H,Na}$)، خطاها به هنگام انجام اندازه‌گیری‌ها در محلول‌های بسیار بازی (مثلاً NaOH) می‌توانند قابل توجه باشد.

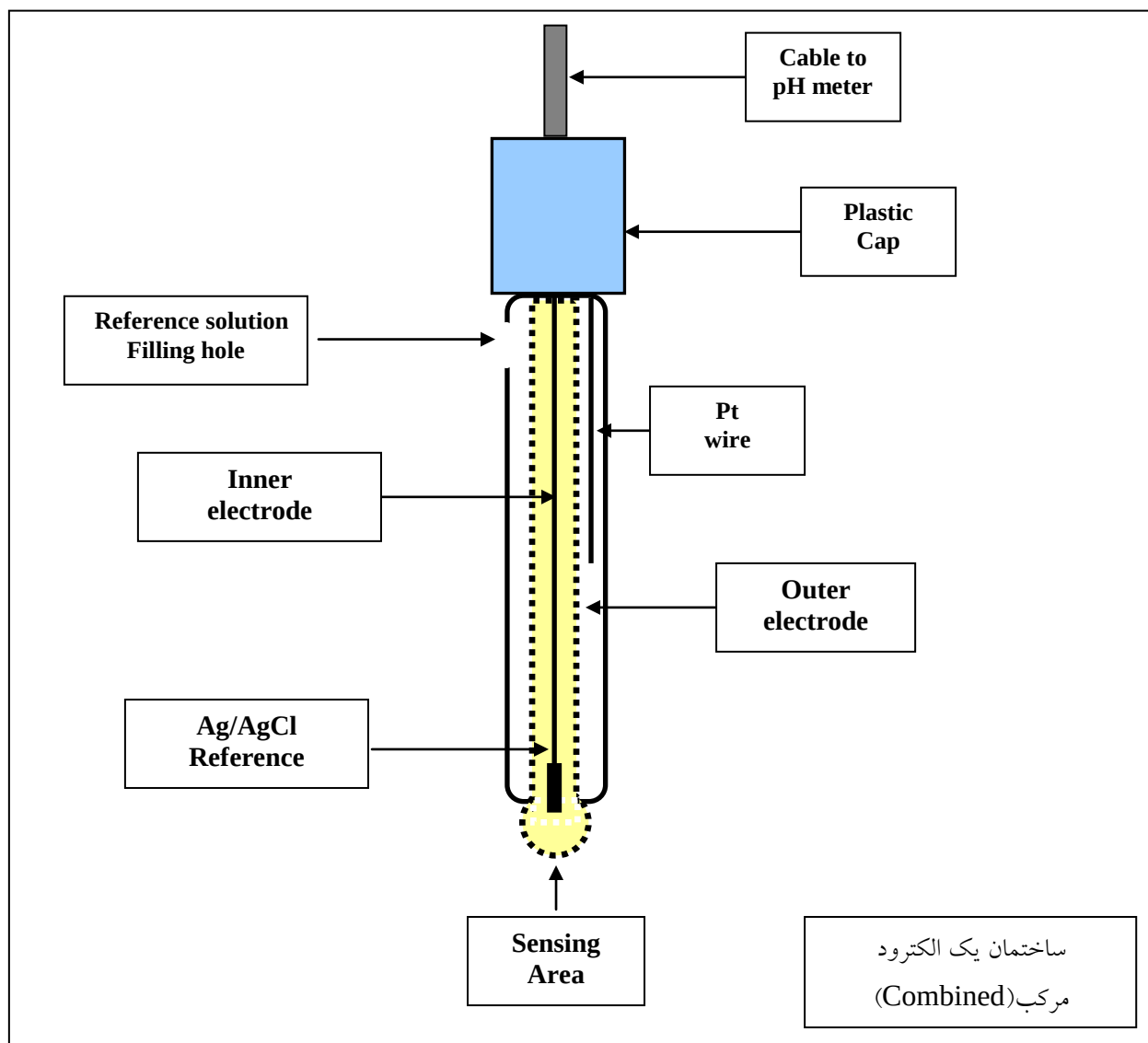
$$E_{\text{cell}} = K + 0.059 \log([H_3O^+] + K_{H,Na}[Na^+])$$

ب) خطای اسید (Acid Error)

بسیاری از الکترودهای شیشه‌ای pH، در محلول‌های بسیار اسیدی ($pH < 0.5$) 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^۱ بسیاری با صحت^۲ ± 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 دستورکارهای 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 الکترود مرجع نیز در کاهش خطاها حائز اهمیت است.

^۱ - Standard Buffers

^۲ - Accuracy



۵-۲) 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^۱ 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^۲ 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^۳ مواد جامدی است که پس از فیلتر کردن و عمل تبخیر نمونه به صورت جامد باقی می‌ماند. این مواد از خاصیت آب بر روی جامدات، مایعات و گازها پدید می‌آیند.

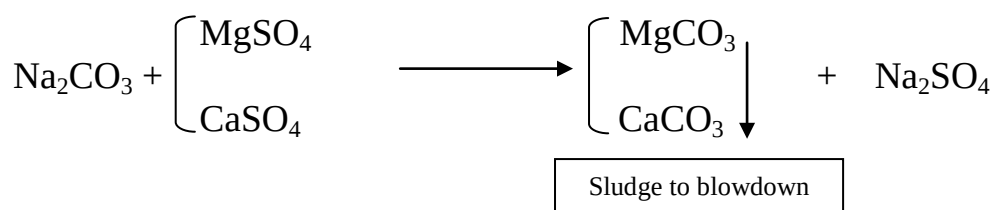
^۱ - Gravimetry

^۲ - Conductimetry

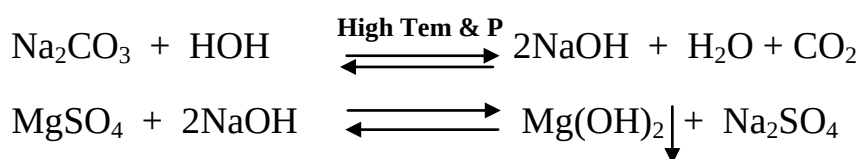
^۳ - Total Dissolved Solids

۵-۳) فسفات‌ها و سنجش آنها (ASTM D515-82-B)

به طور کلی یکی از مهمترین موارد در کارکرد دیگ‌های بخار عدم ایجاد سارویه^۱ و کف در آنها است. بهترین موادی که برای جلوگیری از این پدیده‌ها کاربرد دارند سدیم کربنات و فسفات‌ها هستند. واکنش‌های مربوط بدین شکل است که کربنات سدیم با سولفات منیزیم و کلسیم موجود در آب جوشاور ترکیب شده و ایجاد کربنات‌های کلسیم و منیزیم می‌نماید که هر دو این ترکیبات در جوشاورهای معمولی به صورت لجن ته‌نشست می‌کنند که به کمک زیرآب زدن^۲ تخلیه می‌شوند.



البته در جوشاورها با فشار و دمای بالا کربنات سدیم ناپایدار است و به وسیله آب هیدرولیز شده و تولید سودسوزآور می‌کند. سود ایجاد شده با ترکیبات منیزیم تولید رسوب مناسب هیدروکسید منیزیم در لجن می‌نماید. واکنش‌ها به ترتیب زیر پیش‌بینی شده است:



با وجود تصفیه‌های متعدد و افزایش افزودنی‌های بازدارنده^۳ باز هم در سطح گرم جوشاورها یک پوسته^۴ نازک و نرم تشکیل می‌شود که در اصطلاح لایه پوست تخم مرغی^۵ 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 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^۶ شناخته شده‌اند. فرمول عمومی این ترکیبات $(\text{PO}_3\text{Na})_x\text{P}_2\text{O}_7\text{Na}_4$ است. پلی‌فسفات‌ها در اثر هیدرولیز به اورتوفسفات تبدیل می‌شوند و سرعت این هیدرولیز به طول زنجیر، دما و pH آب بستگی دارد.

^۱ - Scale

^۲ - Blowdown

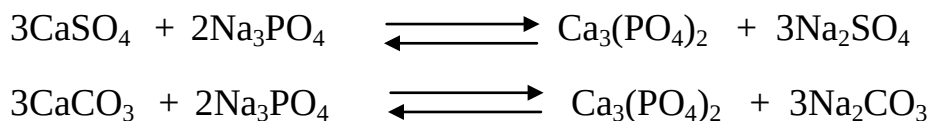
^۳ -Inhibitors

^۴ - Film

^۵ - Egg shell

^۶ -Polyphosphates

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

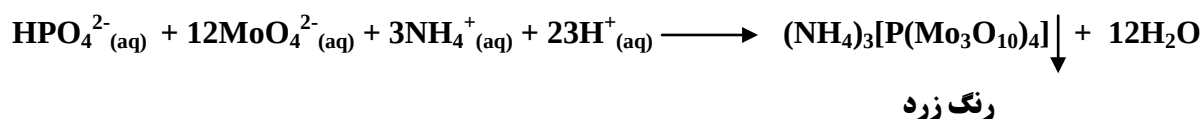


افزون بر پلی فسفات‌ها، انواع گوناگون ترکیبات آلی فسفر (Organophosphorus) نیز به عنوان بازدارنده (Inhibitor) به کار می‌رود. فرمول عمومی این ترکیبات هم به صورت $\text{R}_1\text{OP}(\text{O})(\text{OH})\text{OR}_2$ می‌باشد.

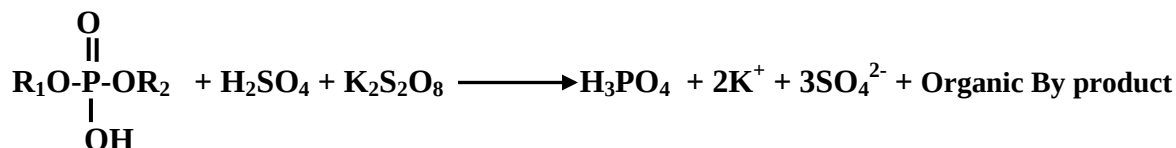
فسفات کلسیم به مقدار کافی در آب محلول است و در ضمن این فسفات بر روی جداره، لایه بسیار نازک فسفات آهن $[\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2]$ تشکیل می‌دهد که تا حدود زیادی جداره فولادی را در برابر خوردگی محافظت می‌کند.

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 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ افزوده می‌شود که با ایجاد ترکیب $(\text{NH}_4)_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$ رنگ زرد ایجاد می‌گردد. در ادامه، افزایش محلول آمینو نفتول سولفونیک اسید $(\text{C}_{10}\text{H}_5\text{NH}_2\text{OH}-\text{SO}_3\text{H})$ موجب پدیدار شدن رنگ آبی می‌شود. شدت رنگ ایجاد شده متناسب با غلظت فسفات است که به روش رنگ‌سنجی و مقایسه با منحنی استاندارد، غلظت فسفات سنجیده می‌شود. واکنش مربوط به شکل زیر است:



برای اندازه‌گیری 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 Persulfate و حرارت طبق واکنش زیر ترکیب فسفات آلی شکسته و اسید فسفریک (فسفات) حاصل می‌شود. در ادامه حجم مشخصی از محلول فرآوری شده مطابق روش تعیین فسفات می‌شود.



مواد و محلول‌های لازم برای اندازه‌گیری فسفات (ASTM D515-82-B)

- (۱) محلول آمین: 3.7g از سدیم سولفیت (Na_2SO_3) را با 0.1g ۱- آمینو-۲- نفتل-۴- سولفونیک اسید و 6.2g سدیم متابی سولفیت در آب مقطر حل و با آب مقطر به حجم 100 mL برسانید. (کمی حرارت لازم است).
- (۲) اسید سولفوریک ۳۷٪: (37 + 63) : 370 mL از اسید سولفوریک غلیظ را به آرامی در 600 mL آب مقطر حل و همراه با سرد کردن با آب مقطر به حجم 1 L برسانید.
- (۳) آب مقطر.

• رسم منحنی کالیبراسیون PO_4^{3-}

برای رسم منحنی کالیبراسیون PO_4^{3-} از پتاسیم دی هیدروژن فسفات KH_2PO_4 با جرم مولکولی $M_w=136.09$ استفاده می‌شود. برای این منظور مقداری از پتاسیم دی هیدروژن فسفات را در آون (Oven) به مدت یک ساعت گذاشته و بعد از تثبیت وزن در دسیکاتور، مقدار 0.1432g برداشته شده و در آب مقطر حل و به حجم یک لیتر رسانیده می‌شود، این محلول استاندارد اصلی (Stock) دارای 100 ppm فسفات می‌باشد.

$$? g \text{ KH}_2\text{PO}_4 = 100 \frac{\text{mg}}{\text{L}} (\text{PO}_4^{3-}) \left(\frac{136.09 \text{ mg}_{\text{KH}_2\text{PO}_4}}{95 \text{ mg}_{\text{PO}_4^{3-}}} \right) = 143.2 \text{ mg}$$

بر اساس میزان فسفات نمونه‌های مورد آزمایش از محلول استاندارد اصلی 100 ppm، نمونه‌هایی با غلظت مشخص 5, 10, 20, 30, 50 ppm ساخته و طبق دستور کار، آزمایش PO_4^{3-} بر روی آنها انجام می‌شود و از روی میزان جذب نمونه که متناسب با غلظت فسفات است، منحنی کالیبراسیون فسفات رسم می‌گردد. منحنی کالیبراسیون فوق برای 10 mL نمونه و 90 mL آب مقطر رسم شده و میزان رقت در محاسبه فسفات مد نظر قرار می‌گیرد. از آب مقطر به عنوان شاهد برای صفر کردن اسپکترو فتومتر استفاده می‌شود. خطای قابل قبول (Acceptable Error) $\pm 10\%$ نتایج می‌باشد. بازبینی منحنی کالیبراسیون هر شش ماه یکبار مطابق دستور کار می‌باشد.

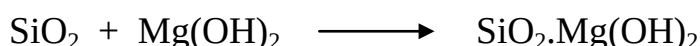
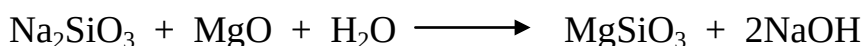
۴-۵) سنجش سیلیس ASTM D859

از موارد بسیار مهم در مورد آب جوشاورها مقدار SiO_2 یا سیلیس است. در آب‌های طبیعی سیلیس تا میزان ۱۰۰ 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 چنین لایه‌ای بر روی پره‌های توربین می‌شود. در جدول زیر چگونگی تغییرات غلظت‌های سیلیس مجاز با حداکثر فشار نشان داده شده است. همانطوریکه از جدول مشهود است، حذف سیلیس در آب‌های صنعتی که قرار است رهسپار جوشاورهای فشار بالا شوند اهمیت ویژه‌ای دارد.

Max. Pressure(psig)	200	300	450	650	900	1400
Max. of SiO_2 (ppm)	250	175	125	80	45	15

برای حذف سیلیس به طور کلی چهار شرط لازم است:

- تنظیم pH مابین ۱۰ الی ۱۰/۵
 - زمان ماند یا اقامت به مدت ۱ ساعت
 - دمای مناسب که بهینه مقدار آن 100°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.



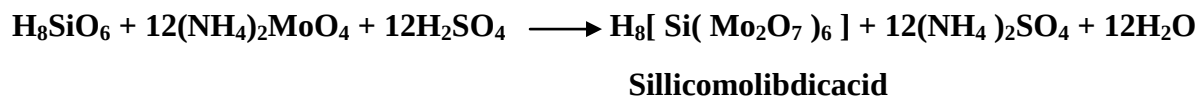
فرآیند انعقاد^۱ ذرات سیلیس به وسیله هیدروکسید منیزیم در $\text{pH}=10.2$ بهتر انجام می‌شود.

سنجش مقدار سیلیس مشابه روش تعیین میزان فسفات‌ها است، با این تفاوت که پس از افزایش محلول مولبیدات 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^۲ و یا اسپکتروفتومتر مرئی^۳ سنجیده شده و با استفاده از منحنی استاندارد مقدار سیلیس در نمونه تعیین می‌شود. واکنش‌های مربوط به شکل زیر است:

^۱ - Coagulation

^۲ - Colorimeter

^۳ - Spectrophotometer (Visible)



مواد و محلول‌های مورد نیاز برای اندازه‌گیری سیلیس ASTM D859

(۱) محلول آمین (1-Amino-2-naphtol-4-sulfonic acid Solution):

در 50mL آب دیانایز، 1g سولفیت سدیم (Na_2SO_3) حل نموده و سپس 0.5g از آمین را به آن اضافه نموده و بعد از حل شدن کامل، در 100mL آب دیانایز، مقدار 30g از سدیم هیدروژن سولفیت (NaHSO_3) و یا معادل آن 39.7g از سولفیت سدیم (Na_2SO_3) را حل کرده و سپس به محلول اولی (50mL) اضافه کنید و حجم محلول فوق را با آب دیانایز به 200mL برسانید. محلول فوق بایستی در ظرف پلاستیکی تیره و در دمای $25-30^\circ\text{C}$ نگهداری شود.

(۲) محلول آمونیوم مولیبدات (75g/L): مقدار 7.5g از آمونیوم مولیبدات $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}.4\text{H}_2\text{O}]$ را در 100mL آب دیانایز حل کنید.

(۳) HCl(1+1): یک حجم از اسید کلریدریک غلیظ را با یک حجم از آب دیانایز مخلوط کنید.

(۴) محلول اگزالیک اسید (100g/L): مقدار 10g از اگزالیک اسید ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4.2\text{H}_2\text{O}$) را در 100mL آب دیانایز حل کنید.

(۵) آب دیانایز و یا آب مقطر.

روش رسم منحنی کالیبراسیون SiO_2

برای رسم منحنی کالیبراسیون SiO_2 از سدیم متا سیلیکات $\text{Na}_2\text{SiO}_3.9\text{H}_2\text{O}$ استفاده می‌شود و بعد از تثبیت وزن سدیم متا سیلیکات به میزان 4.7366 g برداشته و در آب مقطر حل و به حجم یک لیتر رسانده می‌شود و محلول استاندارد اصلی

$$1000 \text{ ppm تهیه می‌شود. } ? \text{ g Na}_2\text{SiO}_3.9\text{H}_2\text{O} = 1000 \frac{\text{mg}}{\text{L}} (\text{SiO}_2) \left(\frac{284 \text{ mg Na}_2\text{SiO}_3.9\text{H}_2\text{O}}{60 \text{ mg SiO}_2} \right) = 4734 \text{ mg}$$

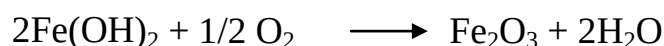
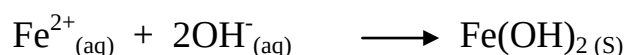
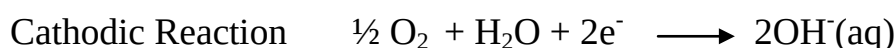
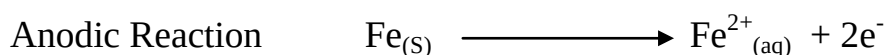
سپس از محلول استاندارد اصلی محلول دیگری با غلظت 25 ppm ساخته می‌شود. در ادامه محلول‌هایی با غلظت مشخص 0.1, 0.3, 0.5, 0.8, 1.0 ppm از محلول استاندارد 25 ppm تهیه گردیده و طبق دستور کار، آزمایش SiO_2 انجام گرفته و بر اساس جذب که متناسب با غلظت SiO_2 در محلول می باشد منحنی کالیبراسیون برای SiO_2 رسم می‌گردد. خطای قابل قبول (Acceptable Error) مطابق فرمول زیر می باشد:

$$E = \pm (0.03X + 1.3)$$

که E مقدار خطا و X مقدار واقعی سیلیس در نمونه می باشد. بازبینی منحنی کالیبراسیون هر شش ماه یکبار مطابق دستور کار می باشد.

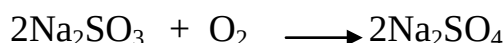
۵-۵) آزمایش سنجش سولفیت

آب طبیعی معمولاً حاوی مقداری گاز اکسیژن است. مقدار این گاز افزون بر اینکه بر طبق قانون هنری^۱ 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^۲ حدود ۱۴/۶ میلی گرم در لیتر (ppm) است و این مقدار در ۲۰ درجه سانتی گراد به ۹/۲ ppm می‌رسد. در صنعت وجود اکسیژن محلول^۳ در آب یکی از علل اصلی خاصیت خوردندگی آن است. آهن و اکسیژن در تماس با آب آند و کاتد یک سل را تشکیل می‌دهند و بر طبق واکنش‌های زیر عمل می‌کنند.



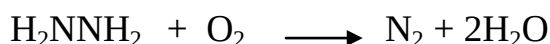
هیدروکسید فرو(II) سپس به اکسید آهن تبدیل می‌شود. هر چه غلظت اکسیژن محلول و نیز دمای آب زیاد بوده و نیز pH پایین باشد شدت تشکیل هیدروکسید فریک بیشتر می‌شود. با توجه به مشکلات متعددی که وجود اکسیژن در آب‌های صنعتی ای‌جاد می‌کند (بوژه آب جوشاورها) حذف آن ضروری است، به این منظور از روش‌های فیزیکی و شیمیایی استفاده می‌شود که در اصطلاح هوازدايي (Deaeration) گفته می‌شود. در روش فیزیکی در دستگاه خاصی از جریان ناهمسو^۴ آب و بخار داغ (Steam) استفاده می‌شود. معمولاً پس از هوازدايي به روش فیزیکی جهت تکمیل عملیات از روش‌های شیمیایی استفاده می‌شود. به این منظور^۵ روش زیر پیشنهاد شده است:

الف) افزودن سولفیت سدیم.

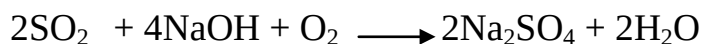


ایراد عمده به کارگیری سولفیت سدیم بالا رفتن غلظت نمک Na_2SO_4 در دیگ بخار و نیز امکان تجزیه آن در دماهای بالا به SO_2 و H_2S می‌باشد.

ب) افزودن هیدرازین



ج) استفاده از گاز 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^۵ تعیین می‌شود. روش کار بدین ترتیب است که به مقداری از

^۱ -Henry Law

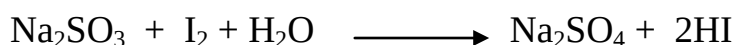
^۲ - Standard Temperature & Pressure (T=0°C & P=1atm)

^۳ - Dissolved Oxygen

^۴ - Contra Current

^۵ - Iodometry

نمونه اسید هیدروکلریک و محلول KI افزوده شده و سپس در حضور شناساگر چسب نشاسته^۱ نمونه تا ظاهر شدن رنگ آبی با محلول یدات پتاسیم با نرمالیت مشخص تیترو می شود.



مواد و محلول های لازم برای سنجش سولفیت

(۱) اسید کلریدریک (۱:۱): یک حجم اسید کلریدریک (1.19 g/mL) را با یک حجم آب مقطر مخلوط نمایید .
(۲) یدات پتاسیم (KIO₃): 0.566 g از یدات پتاسیم خشک شده در 120 °C را با 0.5 g بی کربنات سدیم در آب مقطر تازه جوشیده حل و حجم آنرا به یک لیتر برسانید.

1 mL این محلول معادل با 1mg سولفیت سدیم می باشد.

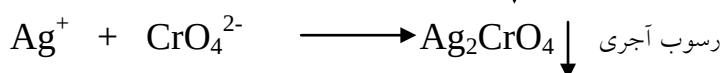
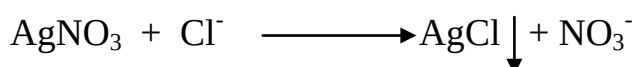
(۳) یدور پتاسیم 50g/L : 50g یدور پتاسیم عاری از یدات و 0.5g بی کربنات سدیم را با آب مقطر تازه جوشیده به حجم یک لیتر برسانید.

(۴) چپ نشاسته (Starch): 6g پودر نشاسته را در آب مقطر حل نموده و در یک لیتر آب مقطرتازه جوشیده ریخته و بر روی آن 20g پتاس (KOH) اضافه کرده و بعد از ۲ ساعت 6mL اسید استیک خالص بر روی آن ریخته و بعد از هم زدن آنقدر اسید کلریدریک (۱+۱) به آن اضافه کنید تا pH محلول برابر ۴ شود. محلول تهیه شده را در شیشه رنگی نگهداری کنید.

(۵) آب مقطر .

۵-۶) 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 Moher 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 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 ۱۹/۳۵۳ گرم می باشد، این رقم در حدود ۴۵ 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

¹ -Starch

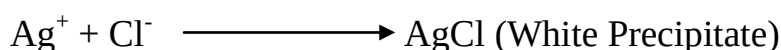
منیزیم آن در طبیعت وجود دارد و با توجه به حلالیت^۱ قابل ملاحظه هر دو ترکیب در آب، مقادیر قابل ملاحظه‌ای از آن در آب‌های زیرزمینی نیز پدیدار می‌شود.

حد مقدار مطلوب کلورها در آب آشامیدنی ۲۵ میلی گرم در لیتر (ppm) است و مقدار مجاز آن ۲۵۰ میلی گرم در لیتر می‌باشد، اگر تمام این مقدار کلرور، به صورت نمک سدیم باشد مزه شور و کاملاً مشهود خواهد بود؛ از طرف دیگر در مواردی که کلرور عمدتاً به صورت نمک‌های کلسیم و منیزیم باشد مزه شور آن حتی تا حدود ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر کلرور نیز قابل تشخیص نیست.

غلظت کلرور در فاضلاب نسبت به آب خام^۲ 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. 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. فرایندهای صنعتی نیز یکی از عوامل اصلی افزایش کلرور محیط است. برای اندازه‌گیری کلر چهار روش موجود است.

روش نخست که روش نقره سنجی^۳ نام دارد برای تعیین مقدار کلراید آب‌های نسبتاً تمیزی که مقدار کلراید آن‌ها ما بین ۰/۱۵ الی ۱۰ میلی گرم در لیتر است، مناسب می‌باشد. روش دوم روش نترات جیوه نامیده شده است. مهمترین حسن این روش آشکار بودن نقطه پایانی تیتراسیون آن است.

روش سوم، روش پتانسیومتری^۴ نام دارد. کاربرد این روش برای آب‌های رنگین و کدر که مشاهده نقطه پایانی تیتراسیون آنها دشوار است، مناسب می‌باشد. تعیین کلر با روش تیتراسیون پتانسیومتری، رسوبی و در اثر ترسیب آنیون‌های کلر با کاتیون‌های نقره می‌باشد.



نکته: در کل، رسوب‌گیری AgCl در محلول اسیدی انجام می‌شود تا مزاحمت ناشی از آنیون‌های اسیدهای ضعیفی (مثلاً CO_3^{2-}) که با یون نقره در محیط خنثی رسوب می‌دهند، حذف شود. (معمولاً 5mL اسید نیتریک برای آزمایش با روش پتانسیومتری افزوده می‌شود).

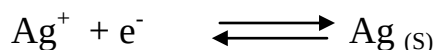
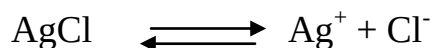
¹ - Solubility

² - Raw water

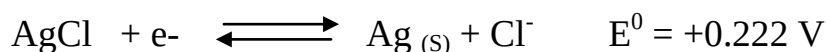
³ - Argentometry

⁴ - Potentiometry

در روش پتانسیومتری از پتانسیل الکترود برای تعیین کمی یونها و مولکولها استفاده می‌شود. جهت انجام این کار از الکترود مرجع^۱، الکترود شناساگر^۲ و پتانسیومتر استفاده می‌شود. الکترودهای شناساگر فلزی به کار رفته در تعیین کلراید از الکترودهای مرتبه ۲ است که اساس کار آنها تعیین مقدار آنیون‌هایی است که با کاتیون‌های حاصل از یک فلز رسوب کم محلول تشکیل می‌دهند.



و واکنش نهایی:



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

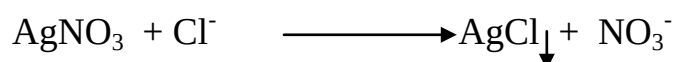
$$E = 0.222 - 0.06 \log [\text{Cl}^-]$$

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

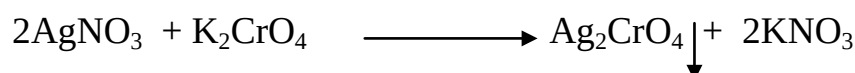
الکترود نقره در اینجا از نوع فلزی مرتبه ۲ است. چهارمین روش، روش سیانور آهن است، که در حال حاضر در بعضی آزمایشگاه‌ها به‌طور منظم مورد استفاده است. در ادامه روش نخست شرح داده شده است.

(۱) روش آرژنومتری (روش مور)^۳

اصول کار: به نمونه آب که pH آن در حدود ۷ و یا کمی قلیائی است، کرومات پتاسیم به عنوان شناساگر افزوده می‌شود، سپس نمونه توسط محلول استاندارد نیترات نقره (N/50) تیت্রে می‌شود. با افزایش نیترات نقره، کلرور به‌صورت رسوب سفید رنگ کلرور نقره رسوب می‌کند:



اگر افزایش نیترات نقره ادامه داده شود در یک نقطه، رسوب آجری رنگ کرومات نقره شروع به ظاهر شدن می‌کند، که در زمینه سفید رنگ کلراید نقره، مشاهده آن آسان است:



آغاز ترسیب کرومات نقره در واقع نقطه پایانی تیتراسیون است، در این نقطه از نظر کمی تقریباً تمام کلراید به‌صورت کلراید نقره رسوب نموده است. مقدار کلراید بر اساس نیترات نقره مصرفی قابل محاسبه است.

¹ - Reference Electrode

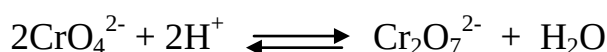
² - Indicator Electrode

³ - Argentometric Method or Mohr Method

• عوامل مداخله کننده^۱

مواد معمولی موجود در آب‌های آشامیدنی مداخله مهمی در این اندازه‌گیری نمی‌کنند. برمید، یدید و سیانور موجود در نمونه به‌صورت اکی والان کلوریت 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 (PO_4^{3-}) موجود در نمونه بیش از ۲۵ میلی‌گرم در لیتر باشد به‌صورت رسوب فسفات نقره (Ag_3PO_4) ایجاد مزاحمت خواهد نمود. در ضمن اگر مقدار آهن بیش از ۱۰ میلی‌گرم در لیتر باشد در مشاهده نقطه پایانی تیتراسیون^۲ ایجاد مشکل می‌نماید.

نکته ۱: قدرت اسیدی محیط ناشی از تعادل زیر است:



همانطور که از رابطه مشخص است افزایش غلظت یون هیدروژن، موجب جابه‌جایی تعادل به سمت راست می‌شود. نظر به اینکه دی‌کرومات نقره نسبت به کرومات نقره محلول‌تر است، بنابراین واکنش شناساگر در محیط اسیدی اساساً به غلظت یون نقره (یعنی Ag^+) بیشتری نیاز دارد. به عبارتی تعیین کلر دچار خطای اضافی می‌شود. از طرفی اگر pH محیط بیش از اندازه بالا باشد، احتمال تشکیل رسوب اکسید نقره طبق واکنش زیر وجود خواهد داشت.



بدین ترتیب اندازه‌گیری کلراید به روش مور می‌باید در محیط خنثی یا تقریباً خنثی^۳ (یعنی همان pH بهینه ۸/۵-۶/۴) صورت پذیرد. افزایش سدیم هیدروژن کربنات، کربنات کلسیم، یا بوراکس به محلول یکی از شیوه‌های مناسب به منظور تثبیت pH در محدوده مورد نظر است.

نکته ۲: روش موهر (Mohr Method) و تشکیل رسوب ثانوی:

تشکیل رسوب ثانوی با رنگ مشخص اساس تعیین نقطه پایانی در روش موهر است. این روش به مقیاس وسیعی برای تیتراسیون یون کلراید و یون برمید با محلول استاندارد نیترات نقره انجام شده است. در این روش یون کرومات نقش شناساگر را دارد و نقطه پایانی با ظهور رسوب قرمز - آجری کرومات نقره (Ag_2CrO_4) مشخص می‌شود. حلالیت فرمال^۴ کرومات نقره به مقدار قابل توجهی بیشتر از حلالیت فرمال هالیدهای نقره است. بنابراین در تیتراسیون مور، تا زمانی که اصولاً تمامی هالید رسوب نکرده باشد، هیچ کرومات نقره‌ای تشکیل نخواهد شد. با کنترل غلظت یون کرومات، امکان دارد که تشکیل کرومات نقره را تا هنگامی که غلظت یون نقره به مقدار معادل با ناحیه نقطه هم‌ارزی^۵ نظری برای تیتراسیون برسد، به تعویق انداخت. محاسبات متعدد به انجام رسیده نشان می‌دهد که برای انجام یک تیتراسیون دقیق با روش مور، فقط لازم است که غلظت شناساگر در یک گستره نسبتاً وسیع بین ۰.۰۰۰۸ و ۰.۰۵ مولار نگه داشته شود، لیکن در عمل چنانچه غلظت کرومات بیش از تقریباً ۰.۰۰۵M باشد، رنگ زرد تند یون کرومات،

^۱ - Interference

^۲ - Titration End Point

^۳ - Neutral

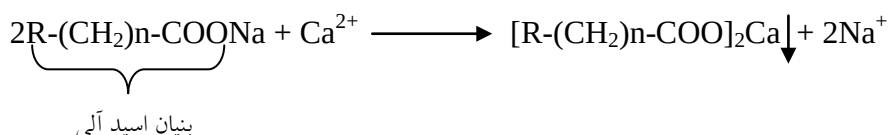
^۴ - در مورد ترکیبات یونی واژه وزن فرمولی و نیز غلظت فرمال به جای وزن مولکولی و غلظت نرمال به کار می‌رود.

^۵ - Equivalence Point

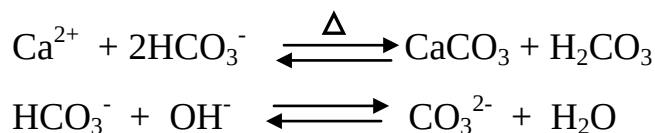
رنگ قرمز کرومات نقره را می‌پوشاند و نقطه پایانی مشخص نمی‌شود. معمولاً کرومات را با غلظتی کمی کمتر از 0.005M به کار می‌برند. کمترین مقدار نقره کروماتی را که باید تشکیل شود تا چشم قادر به دیدنش باشد، نمی‌توان با محاسبه به دست آورد؛ در واقع کسب چنین اطلاعاتی فقط از طریق تجربی میسر است. به طور متوسط به اضافه حجمی در حدود 0.05 mL از نیترات نقره 0.1 N نیاز است تا رسوب قرمز رنگ آشکار شود. برای تصحیح خطای تیتراسیون حاصل، چنین معمول است که در هنگام انجام آزمایش، حجم مصرف شده به وسیله شناساگر شاهد را نیز تعیین می‌کنند. در اینجا مصرف یون نقره در مورد یک سوسپانسیون کربنات کلسیم عاری از یون کلراید را که حجمی برابر با محلول مورد تجزیه دارد و دارای همان مقدار شناساگر است اندازه‌گیری می‌کنند. مخلوط تیتراسیون شاهد نقش یک رنگ استاندارد مناسب را برای تیتراسیون‌های بعدی ایفا می‌کند. روش دیگر حذف خطای شناساگر، استفاده از روش مور برای استاندارد کردن محلول نیترات نقره با کراید سدیم خالص است. نرمالیت عملی به دست آمده برای محلول، نه تنها اضافه مصرفی واکنشگر را جبران می‌کند، بلکه در ضمن دقت تجزیه‌دان را در تشخیص تغییر رنگ افزایش می‌دهد. (ASTM D512-89 (1994)

۵-۷) تعیین سختی آب

سختی^۱ آب اساساً به معنی ظرفیت آن در ترسیب صابون می‌باشد. 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 می‌کنند. ولی از این نظر که دو عنصر اولی به مقادیر زیاد در آب‌های طبیعی وجود دارند، بنابراین سختی آب به طور عمده بر اساس این دو فلز (کلسیم و منیزیم) سنجیده می‌شود؛ با وجود این، اگر مقادیر دیگر فلزات قابل توجه باشد، باید آن‌ها را نیز محسوب داشت.



سختی آب را می‌توان به دو نوع تقسیم کرد، سختی کربناتی^۲ و سختی غیرکربناتی^۳. این طبقه بندی غالباً به شکل سختی موقت^۴ و سختی دائم^۵ نیز انجام می‌گیرد. سختی موقت و یا سختی کربناتی در نتیجه حضور بی‌کربنات کلسیم و منیزیم ایجاد می‌شود که به طور عمده به کمک افزایش حرارت و یا ازدیاد pH کاهش می‌یابد:



¹ - Hardness

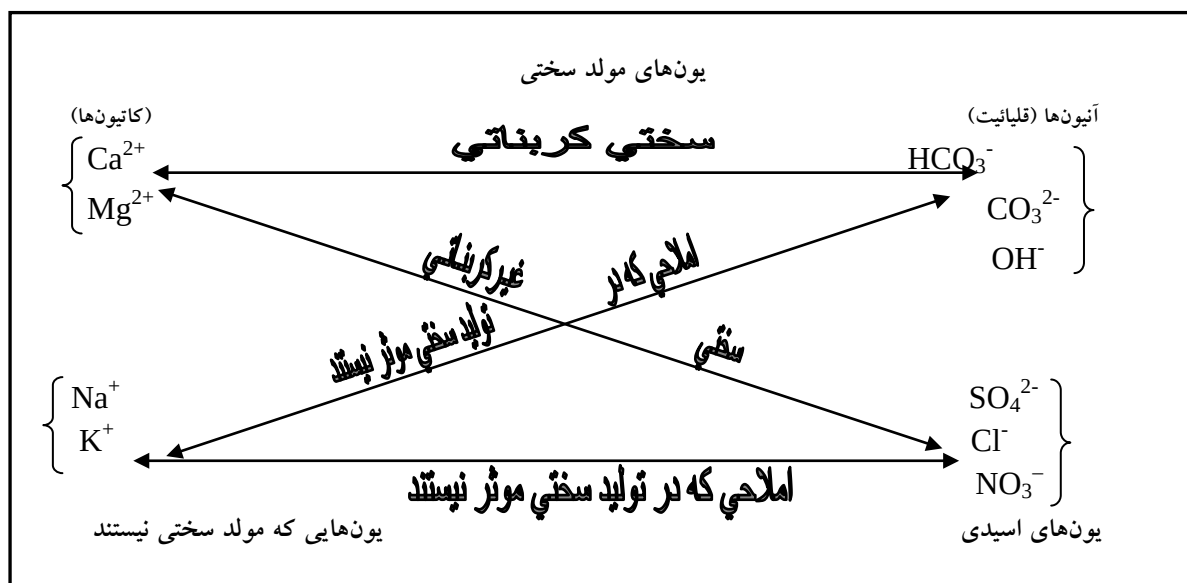
² - Carbonate Hardness

³ - Noncarbonate Hardness

⁴ - Temporary Hardness

⁵ - Permanent Hardness

مقدار سختی آب افزون بر اینکه در آب‌های صنعتی از نظر تشکیل سارویه (Scale) اهمیت وافر دارد از نظر مصرف آب‌های کشاورزی و آب‌های آشامیدنی نیز دارای اهمیت است. کلسیم و منیزیم موجود در آب‌های کشاورزی می‌توانند با تبادل کاتیونی به وسیله سدیم خاک، زمین‌های شور را قابل استفاده سازند. از طرف دیگر کلسیم که یکی از عوامل اصلی سختی آب است در رشد استخوان و حفظ تعادل بدن دخالت دارد. اگرچه در بیشتر موارد یک آب نسبتاً سبک به آب سخت ترجیح داده می‌شود با این حال آب خیلی سبک خورنده بوده و طول عمر لوله‌های انتقال آب را کم می‌کند. در شمای زیر نمک‌های محلول آب از نظر سختی و قلیائیت نشان داده شده است :



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 می‌گردد.

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 ₃	۵-۵۵	۵۶-۱۰۰	۱۰۱-۲۰۰	۲۰۱-۵۰۰

سختی آب معمولاً برحسب 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 ۱۷/۲، ۱۰، ۱۴/۳، ۱۷/۹ 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 سختی هایی است که از دو کاتیون کلسیم و منیزیم ایجاد می شود:

$$T_H = Ca_H + Mg_H$$

T_H = Total Hardness

Ca_H = Calcium Hardness

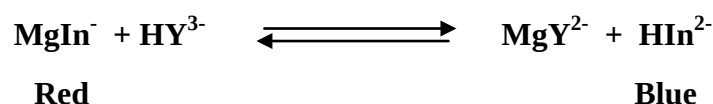
Mg_H = Magnesium Hardness

اگر به طریقی T_H و Ca_H اندازه گیری شود Mg_H نیز از رابطه فوق محاسبه می گردد. همچنین به سادگی می توان نتیجه گیری کرد که سختی کل برابر مجموع سختی های موقت و دائم است.

• اصول کار در تعیین مقدار سختی کل

EDAT و نمک سدیم آن در صورت افزوده شدن به محلولی که دارای کاتیون های فلزی خاصی است، تشکیل کمپلکس شلاته محلول را می کند؛ حال اگر شناساگری نظیر اریوکرم سیاه T به محلول آبی دارای یون های کلسیم و منیزیم در pH (۱۰/۰ ± ۰/۱) افزوده شود، رنگ قرمز شرابی^۱ ایجاد می شود. اگر به این محلول EDAT افزوده شود، منیزیم و کلسیم تشکیل کمپلکس می دهد 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 می کند، 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 بی اثر باشد، به محلول اضافه می شود. نقطه پایانی واکنش با افزایش pH، روشن و دقیق تر مشاهده می شود. با این حال نمی توان 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 می کند. pH مناسب توصیه شده برابر ۱۰/۰ ± ۰/۱ است. جهت محدود کردن تمایل کربنات کلسیم به راسب شدن، زمان تیتراسیون نباید بیش از ۵ دقیقه طول بکشد.

^۱ - Wine Red

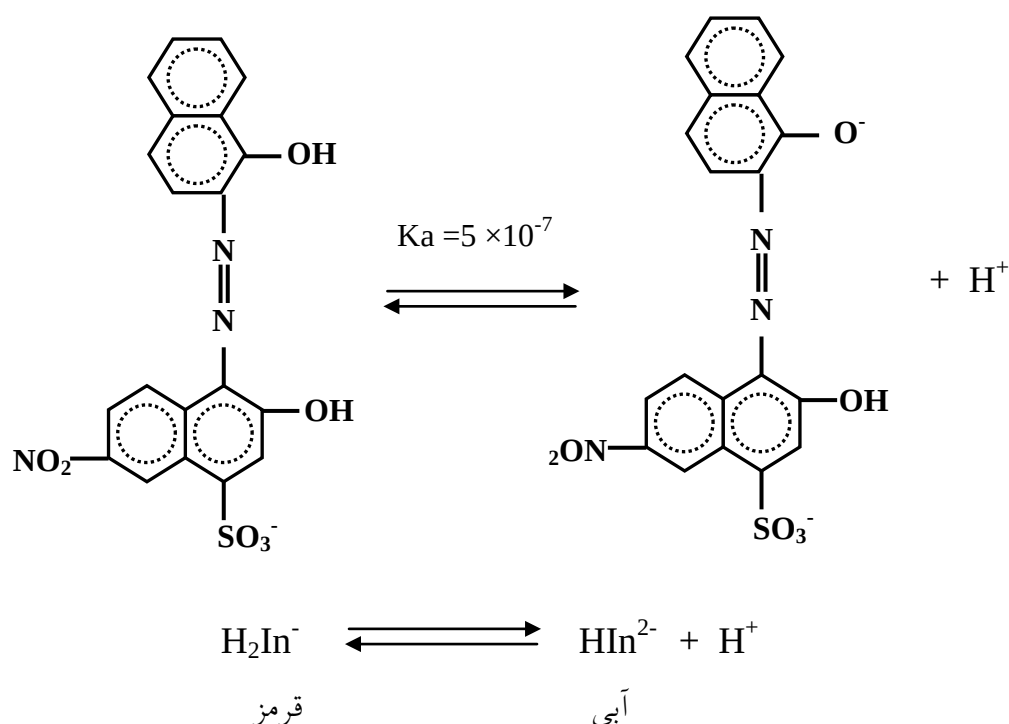


به ازاء یک مولکول گرم نمک کاتیون یک مولکول گرم EDTA مصرف می شود. در ضمن EDTA نخست با Ca^{2+} کمپلکس می دهد سپس با Mg^{2+} .

یادآوری

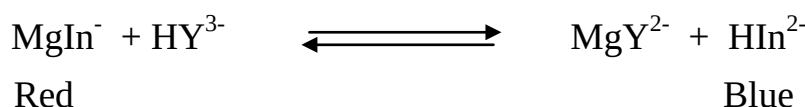
نقاط پایانی برای تیتراسیون های EDTA

شناساگرهای یون فلزی. تعدادی از شناساگرهای یون فلزی برای استفاده در تیتراسیون های کمپلکس سنجی با EDTA و سایر واکنشگرهای کیلیت کننده ساخته شده اند. عموماً این شناساگرها رنگ های آلی هستند که با یون های فلزی در ناحیه ای از pH که مشخصه کاتیون و رنگینه خاصی است، تشکیل کیلیت 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 می دهند و گونه هایی را ایجاد می کنند که رنگ آنها مشابه با رنگ کمپلکس های فلزی است. بدین ترتیب این رنگ ها به صورت شناساگرهای اسید- باز نیز عمل می کنند و به عنوان شناساگر برای یون های فلزی فقط در گستره ای 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 جمع اند. در محلول های اسی دی و کمی قلیایی، تعادل اسید- باز توسط شناساگر عمدتاً به صورت زیر است:



هر یک از گونه‌های HIn^{2-} و H_2In^- ، به چند شکل رزونانسی وجود دارند. در pH خیلی بالا، HIn^{2-} دوباره تفکیک می‌شود و تولید 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 ۷ یا بالاتر تنظیم گردد تا عمدتاً رنگ شکل آبی شناساگر 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^۱

برای بیشتر آب‌ها، نیازی به استفاده از مواد جلوگیری کننده نمی‌باشد، ولی در بعضی مواقع استفاده از مواد مهارکننده 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°C گرم می‌شود، به‌طوری‌که کلیه مواد آلی موجود در آن اکسید شود. قسمت باقی مانده در ۲۰ میلی‌لیتر HCl یک نرمال حل و سپس به کمک NaOH یک نرمال تا pH=7 خنثی می‌شود. محلول به کمک آب مقطر به حجم ۵۰ 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 به‌صورت مشکل‌زایی کند می‌گردد، از سوی دیگر در آب گرم نیز مسأله تجزیه شناساگر مطرح است. برای جلوگیری از رسوب کردن کربنات کلسیم نمونه را می‌توان با آب مقطر رقیق نمود.

¹ - Interference

روش دیگر دستیابی به چنین حالتی، این است که پیش از تنظیم pH، نمونه با محلول بافر اسیدی شده و ۲ دقیقه خوب تکان داده شود تا گاز CO₂ موجود در آن خارج گردد. البته برای اینکه بتوان مقدار اسید مورد نیاز را تخمین زد لازم است که قلیائیت نمونه قبلاً معلوم باشد.

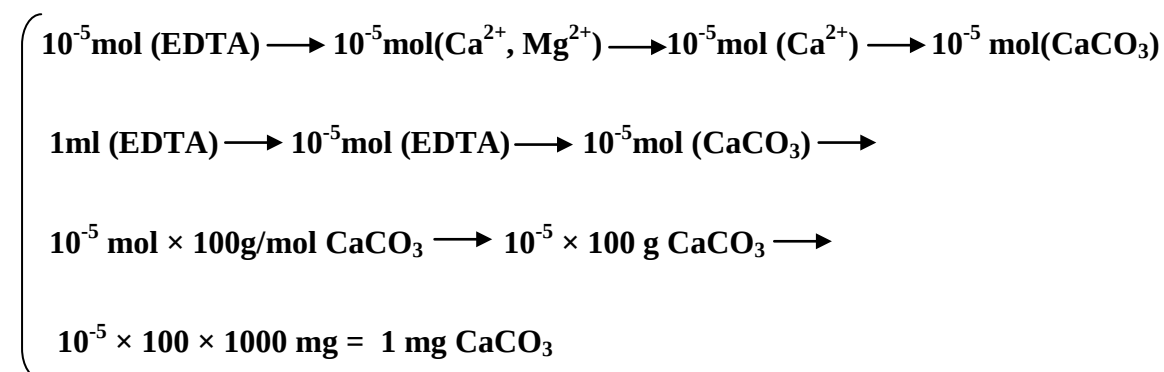
• روش کار

50mL نمونه آب در یک ارلن مایر ۲۵۰ میلی لیتری ریخته شده و سپس ۱ الی ۲ میلی لیتر محلول تامپون افزوده می شود. معمولاً برای اینکه pH محلول به ۱۰ الی ۱۰/۱ برسد 1mL تامپون^۱ کفایت می کند. به محلول یکی دو قطره محلول شناساگر و یا به مقدار کافی از پودر آن افزوده می شود. سپس تیتراسیون به طور پیوسته با EDTA استاندارد انجام می گیرد، به طوری که در نقطه پایان رنگ قرمز شرابی محلول به آبی تبدیل شود. از روی مقدار EDTA مصرفی، سختی آب محاسبه می شود. 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:

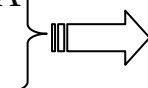
$$1 \text{ mL EDTA} = 1 \text{ mg CaCO}_3$$

¹ - Buffer Solution

پس اگر:

A: Consumption Volume of EDTA

α : ml of sample



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

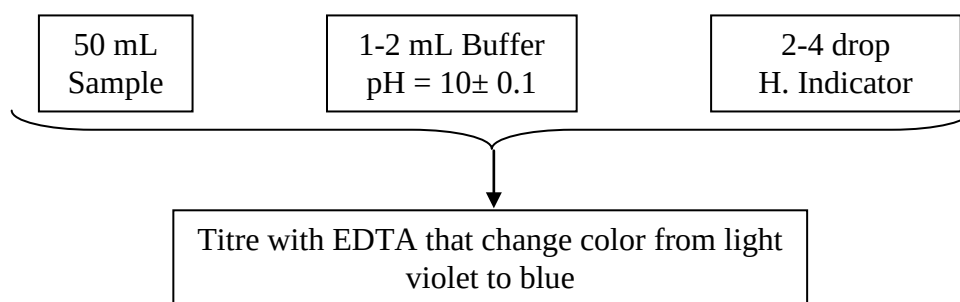
اگر تیتراسیون محلول EDAT استاندارد نشان دهد یک میلی لیتر آن معادل یک میلی گرم کربنات کلسیم نبوده بلکه معادل B میلی گرم کربنات کلسیم است رابطه بالا بصورت زیر تکمیل می شود.

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

نتایج آزمایش های متعدد نشان داده است که خطای نسبی این روش در حدود ۰/۸ درصد است.

خلاصه ای از روش سنجش سختی کل به شکل زیر است.

Test method: Standard Method 2340C & Standard Method 309 B



1 mL of EDTA = 1 mg or 1 ppm hardness based on CaCO_3

$$\text{Hardness} = \frac{A \times 1000}{\text{mL sample}}$$

۵-۸) تعیین سختی کلسیم

با افزایش محلول EDTA به محلول یا آبی که دارای کاتیون‌های کلسیم و منیزیم است، به ترتیب ابتدا کاتیون کلسیم و سپس کاتیون منیزیم تشکیل کمپلکس می‌دهد. بنابراین در اندازه‌گیری کلسیم با بالا بردن pH محلول، موجب تبدیل کاتیون منیزیم به هیدروکسید منیزیم می‌شوند. pH مورد نظر در حدود ۱۲-۱۳ است. در این pH شناساگر Muroxide یا آمونیوم پربورات در حضور کاتیون کلسیم ایجاد رنگ صورتی (Pink) می‌کند، حال اگر آنقدر EDTA به محلول افزوده شود که با تمام Ca^{2+} تشکیل کمپلکس نماید، رنگ محلول از صورتی به ارغوانی (Purple) تغییر می‌کند، این نقطه پایانی تیتراسیون است.

• اجسام دخالت کننده (Interference)

در شرایطی که این آزمایش انجام می‌گیرد یون‌های فهرست شده در جدول زیر با غلظت‌های ذکر شده دخالتی در تعیین سختی کلسیم ندارند.

جدول مربوط به یون‌های غیرتاثیرگذار در تعیین سختی کلسیم

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

اورتوفسفات در pH این آزمایش باعث ترسیب کلسیم می‌شود. استرانسیم و باریوم در تعیین مقدار کلسیم تأثیر نامساعد دارند. همچنین در صورتیکه قلیائیت آب بیش از ۳۰ میلی گرم در لیتر باشد نقطه پایانی تیتراسیون برای آب‌های سنگین^۱ آشکار نمی‌باشد.

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، ۱۵۰mg از آن را در ۱۰۰g اتیلن گلیکول حل می‌کنند. محلول آبی این شناساگر بیش از یک روز پایدار نیست. ممکن است ۰/۲۰ گرم مورکسید را با صد گرم کلرورسدیم مخلوط نموده و آنرا با Mesh ۵۰-۴۰ آسیاب کرد.

^۱ - Heavy Waters

• روش کار

مقدار 50mL آب مورد آزمایش در یک ارلن مایر مناسب (۲۵۰ میلی لیتری) ریخته شود. مقدار مناسبی NaOH یک نرمال (حدود 2mL) به محلول نمونه افزوده می شود به طوری که pH آن به ۱۲ تا ۱۳ برسد. در ادامه محلول به خوبی تکان داده شده و سپس ۰/۱ تا ۰/۲ گرم مخلوط جامد مورکسید و یا ۱ تا ۲ قطره از محلول به آن اضافه می شود. تیتراسیون بلافاصله با محلول استاندارد EDTA با احتیاط لازم انجام می گیرد، به طوری که رنگ محلول از صورتی به ارغوانی تغییر نماید. (مقدار مصرفی EDTA ، A میلی لیتر). بهتر است انتخاب نمونه آب به صورتی باشد که به میزان تقریباً 5-10mg کلسیم داشته باشد. در صورتی که کلسیم نمونه زیاد باشد می باید نمونه با آب مقطر رقیق شده^۱ و 50mL از نمونه رقیق برای آزمایش انتخاب شود. برای آب هایی که سخت بوده و قلیائیت آنها بیش از ۳۰۰ mg/L کربنات کلسیم باشد مقدار کمتری نمونه باید انتخاب شود و تا 50mL رقیق شود و یا اینکه قلیائیت چنین نمونه هایی به وسیله اسید خنثی گردد و در ادامه جوشانده شده و پس از خنک شدن تیتراسیون صورت گیرد.

محاسبه

با توجه به مطالب مندرج در محاسبه سختی کل می توان نوشت:

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

و یا

$$CaH (mg / L Ca) = \frac{A \times B \times 400.8}{\alpha}$$

خطای نسبی^۲ (R.E) این آزمایش ۱/۹ درصد است.

سختی منیزیم از تفاضل سختی کل و سختی کلسیم محاسبه می شود. لازم به یادآوری است روش های دیگر اندازه گیری منیزیم در متون شیمی وجود دارد.

^۱ -Diluted

^۲ - Relative Error

محلول‌ها و بافرهای لازم

بافر سختی کل: 16.9g کلراید آمونیم را در 143 mL هیدروکسید آمونیم غلیظ حل کرده و 1.25g نمک منیزیم EDTA به آن افزوده و در نهایت حجم را با آب مقطر به ۲۵۰ میلی‌لیتر برسانید.

بافر سختی کلسیم: 50g NaOH را در آب مقطر حل کرده و در نهایت حجم را به ۱ لیتر برسانید.

تهیه شناساگر: نیم گرم اریوکروم بلاک T را در ۵۰ میلی‌لیتر دی‌اتانول آمین یا تری‌اتانول آمین حل کرده و محلول را در بطری تیره نگهداری کنید. (شناساگر را می‌توان در اتانول نیز حل کرد)

اگر شناساگر به صورت پودر به کار رود می‌باید نیم گرم از آن را با ۱۰۰ گرم NaCl پودر کرده و در یک ظرف تیره نگهداری نمود. (عمر این پودر حدود یک سال است).

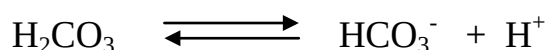
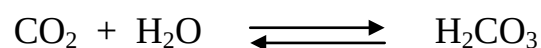
تهیه Na_2EDTA دو/آبه (0.01 M): برای تهیه این محلول 3.8g نمک مربوط را در 800mL آب مقطر حل کرده و pH آنرا با استفاده از محلول سود 50g/L در 10.5 تنظیم کنید. محلول تهیه شده را با محلول کربنات کلسیم استاندارد، چک کنید. 1mL از محلول EDTA باید معادل 1mg کربنات سدیم باشد.

محلول استاندارد کربنات سدیم ($1\text{mL} = 0.20\text{ mg CaCO}_3$): برای تهیه این محلول 0.2000g کربنات سدیم را در 3-5 mL سید هیدروکلریک (1+4) حل کرده و محلول را با آب مقطر به حجم یک لیتر برسانید.

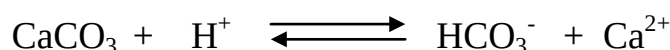
برای استاندارد کردن EDTA، طبق روش 50 mL از محلول کربنات کلسیم استاندارد را برداشته و طبق روش با EDTA تیترو کنید. چنانچه محلول درست باشد باید 10mL مصرف شود. در غیراین صورت اصلاح لازم را انجام دهید.

۵-۹) 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، در صورتیکه تعیین مقادیر برحسب هر یک از مواد مشخص مورد نظر باشد، باید ترکیب شیمیائی نمونه معلوم باشد. 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 آنها 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 فرایندهای تصفیه آب و پس‌آب‌ها کاربرد شایان توجهی دارد. اسیدیته و قلیائیت آب در رابطه بسیار نزدیک با مقدار CO_2 حل شده در آن است، روابط شیمیایی مربوطه به ترتیب زیر پیش بینی شده است:



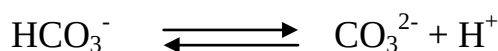
پروتون حاصله با کربنات کلسیم ترکیب شده و با تولید بی کربنات موجب تبدیل کربنات‌ها به بی کربنات می‌شود و در نتیجه حلالیت کربنات کلسیم افزایش می‌یابد:



CO_2 محلول در آب در pH کمتر از حدود ۴ 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 8.3 pH فقط بی کربنات وجود دارد و با افزایش دوباره pH مقدار یون کربنات (CO_3^{2-}) شروع به افزایش می‌کند. در pH حدود ۱۰/۳ مقدار (جزء مولی) کربنات و بی کربنات تقریباً برابرند، در pH بیش از ۱۱/۵ فقط (CO_3^{2-}) در محیط وجود دارد. برای بررسی ارتباط pH و pKa می‌توان از رابطه Henderson-Hasselbalch بهره جست.

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

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^+ براساس اصل لوشاتلیه در جهت راست حرکت می‌کنند و برعکس با افزایش غلظت H^+ این واکنش‌های تعادلی در جهت چپ حرکت می‌کند.

قلیائیت کل آب شامل آنیون‌های هیدروکسید، کربنات‌ها، بی‌کربنات‌ها و در بعضی مواقع فسفات‌ها، سیلیکات‌ها و بورات‌ها است. قلیائیت مربوط به هیدروکسیدها شامل OH^- ، CaO ، Ca(OH)_2 ، MgO ، Mg(OH)_2 ، NaOH می‌باشد. مهمترین کربنات‌های آب عبارت از CO_3Ca ، CO_3Mg ، CO_3Na_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 $\text{pH} = 8.3$) 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 pH نمونه مورد نظر حدود ۱۱ باشد با افزایش شناساگر فنل فتالین رنگ آن ارغوانی خواهد شد. در تیتراسیون با اسید، رنگ محیط در $\text{pH} = 8.3$ 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. به مجموع قلیائیت‌های فنل فتالین و متیل اورانژ، قلیائیت کل (Total Alkalinity) می‌گویند.

قلیائیت آب ممکن است بصورت پنج حالت زیر باشد:

۱. قلیائیت مربوط به هیدروکسیدها.
۲. قلیائیت مربوط به هیدروکسیدها و کربنات‌ها.
۳. قلیائیت مربوط به کربنات‌ها
۴. قلیائیت مربوط به کربنات‌ها و بی‌کربنات‌ها.
۵. قلیائیت مربوط به بی‌کربنات‌ها

با در نظر گرفتن اینکه $T=P+M$ است پنج حالت بالا به ترتیب زیر قابل محاسبه‌اند.

۱ - اگر $P=T$ شود یعنی $M=0$ باشد این بدین معنی است که در محیط کربنات و بی کربنات

وجود ندارد و قلیائیت آب منحصراً مربوط به هیدروکسیدهاست.

۲ - اگر $P > \frac{T}{2}$ شود قلیائیت مربوط به هیدروکسیدها و کربنات‌ها می‌شود. در این حالت M

نصف قلیائیت مربوط به کربنات است. در این صورت قلیائیت کربنات برابر با

$$2(T-P)=2M \text{ و قلیائیت هیدروکسید برابر است با } T-2(T-P)=2P-T$$

۳ - اگر $P=M$ شود قلیائیت آب مربوط به کربنات است و $P = \frac{T}{2}$ است. در این شرایط

قلیائیت کربنات برابر $(P+M)$ است.

۴ - اگر $P < \frac{T}{2}$ شود 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.

۵ - اگر $P=0$ باشد قلیائیت آب فقط مربوط به بی کربنات است و pH آب در این صورت از

8.3 کمتر می‌شود. در این حالت قلیائیت بی کربنات برابر قلیائیت کل خواهد بود.

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 as CaCO_3	Carbonate Alkalinity as CaCO_3	Hydroxide Alkalinity as CaCO_3	Result of Titration
T	0	0	$P=0$
T-2P	2P	0	$1/2T > P$
0	2P	0	$1/2T = P$
0	$2(T-P)$	$2P-T$	$1/2T < P$
0	0	T	$T=P$

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)

۵۰ mL از نمونه آب به ارلن مایر ۲۵۰ میلی‌لیتری ریخته شده و چند قطره فنل فتالین به آن افزوده می‌شود. در صورتیکه pH نمونه بیشتر از 8.3 باشد، رنگ آن ارغوانی خواهد شد؛ در این حالت تا تغییر

رنگ محلول از ارغوانی به بی‌رنگ، عمل تیتراسیون به اسید سولفوریک 0.02N به وسیله بورت یا میکرو بورت انجام می‌شود. مقدار میلی‌لیترهای اسید مصرفی که با علامت A_1 نشان داده می‌شود یادداشت می‌گردد.

قلیائیت متیل اورانژ (M)

50 mL از نمونه آب به ارلن مایر ۲۵۰ میلی‌لیتری ریخته شده و چند قطره شناساگر متیل اورانژ افزوده می‌شود. با توجه به قلیایی بودن محیط شناساگر با رنگ زرد - نارنجی ظاهر می‌شود. در ادامه محلول را تا تغییر رنگ از زرد - نارنجی به سرخ با اسید سولفوریک 0.02N به وسیله بورت یا میکرو بورت تیتراژ می‌شود. مقدار اسید مصرفی که با A_2 نشان داده می‌شود، یادداشت می‌گردد.

$$\text{Phenolphthalein Alkalinity (mg / L}_{CaCO_3}) = A_1 \times 20$$

به همین ترتیب برای قلیائیت متیل اورانژ خواهیم داشت:
و رابطه ساده شده به صورت زیر:

$$\text{Methyl Orange Alkalinity (mg / L}_{CaCO_3}) = A_2 \times 20$$

قلیائیت کل از جمع قلیائیت‌های فنل فتالین و متیل اورانژ به دست می‌آید:

$$\text{Total Alkalinity} = M + P$$

اگر قلیائیت فنل فتالین صفر باشد:

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

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

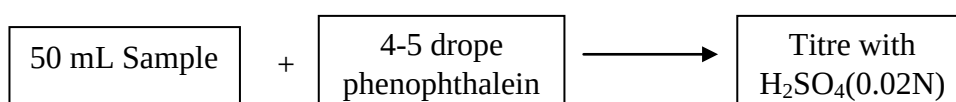
چکیده روش کار برای تعیین (Pa, Pb, M) Alkalinity

$$Pa = OH^- + \frac{1}{2} CO_3^{2-}$$

$$Pb = OH^-$$

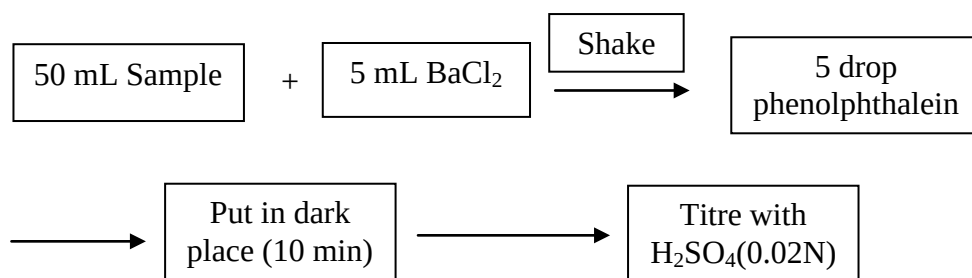
$$M = CO_3^{2-} + HCO_3^- + OH^-$$

1) Determination of Pa



$$Pa = OH^- + \frac{1}{2} CO_3^{2-} \text{ Alkalinity} = \text{mL of Consumption } H_2SO_4 \times 20$$

2) Determination of Pb or hydroxide alkalinity



$$\text{Pb} = \text{OH}^- \text{ Alkalinity} = \text{mL of Consumption H}_2\text{SO}_4 \times 20$$

3) Determination of M or methyl orange alkalinity



$$\text{M} = \text{methyl orange Alkalinity} = \text{mL of Consumption H}_2\text{SO}_4 \times 20$$

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

پیوست ۲ را ببینید.

۵-۱۰) اندازه‌گیری قابلیت رسانش الکتریکی آب^۱

هدایت ویژه آب^۲، 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 زیرآب جوشاورها^۳ و آب‌های برگشتی سیستم‌های خنک کننده 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، برحسب «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 1cm و دمای 25°C است. عدد اندازه‌گیری شده بر حسب $\mu\text{S}/\text{cm}$ یا mS/cm در دمای 25°C گزارش می‌شود. همانطوریکه می‌دانیم بیشتر مولکول‌های آلی و نیز ترکیبات غیرقابل 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 $\text{TDS} > 1000 \text{ ppm}$ 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.

¹ - Conductivity

² - Specific Conductance

³ - Boiler Blowdown

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 (۴ قطره) معرف فنل فتالین اضافه گردد. سپس آنقدر اسید گالیک افزوده می‌گردد تا رنگ صورتی زایل شده و محلول بی‌رنگ شود. اضافه کربن اسید گالیک 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 گالیک 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 «CO₂» و «NH₃» به عنوان دوگازی که در صنعت آب اهمیت ویژه‌ای دارند، نام برد. مقدار گازهای مذکور در آب مقطر برگشتی حاصل از بخارات جوشاورها به‌کمک 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 (۲۰°C یا ۲۵) 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 کارایی 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:

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

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

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.

۵-۱۱) 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 میلی‌گرم 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 میلی‌گرم در لیتر زیاد گردد، بعضی افراد قادر خواهند بود مزه لب شیرین و گس آن را حس کنند.

در شرایط معمولی (احیایی) آهن به شکل فروآهن (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^۱ 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.

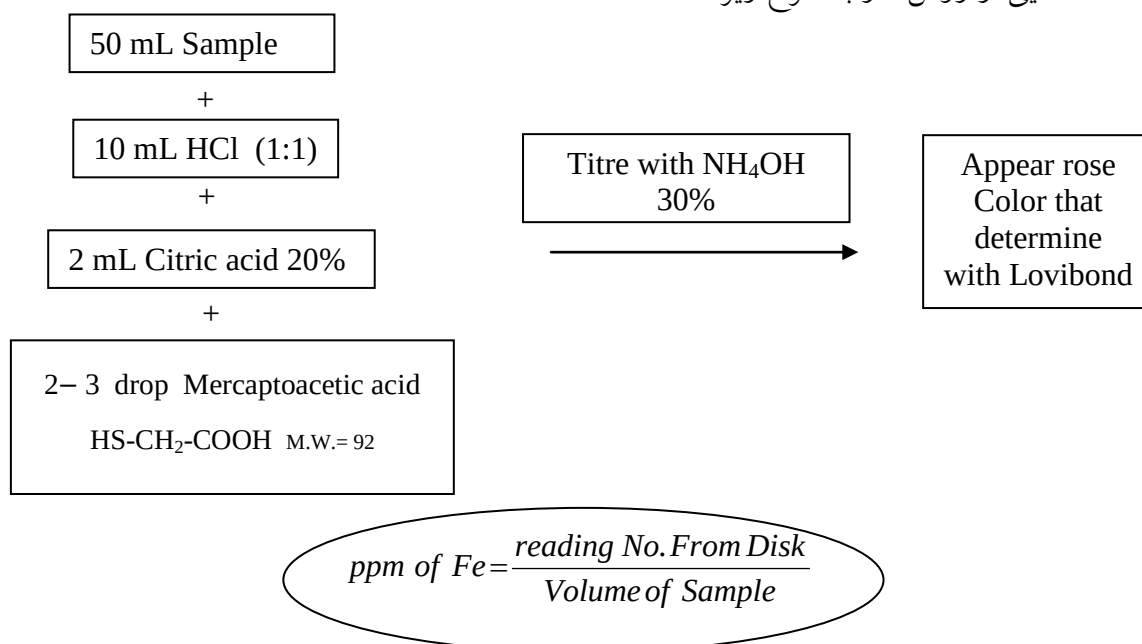
سرچشمه وجود یون‌های آهن

وجود آهن در آب ممکن است در نتیجه فعالیت باکتری‌های آهن باشد که موجب تجمع مقدار قابل توجهی مواد جامد در مجاری آبرسانی می‌شود که گاهی مشکلات بسیار جدی ایجاد می‌نماید. با این حال یکی از دلایل اصلی حضور کاتیون آهن در آب پدیده خوردگی است. در نظر گرفتن مطالب فوق و پاره‌ای از موارد دیگر به ویژه پی‌گیری روند پدیده خوردگی، لزوم کنترل مداوم آهن در آب و پساب‌ها را روشن می‌نماید.

^۱ - Turbidity

• تعیین میزان آهن کل و آهن محلول در نمونه‌های آبی^۱

در سنجش آهن روش رنگ‌سنجی^۲ به کار می‌رود. دستگاه به کار رفته، دستگاه Lovibond 1000 می‌باشد. شمایی از روش کار به شرح زیر است.



توجه: در مورد تعیین مقدار کل آهن، پس از برداشتن ۵۰ mL نمونه و افزایش ۱۰ mL اسید هیدروکلریک، ارلن محتوی نمونه با انداختن چند سنگ جوش^۳، بر روی صفحه داغ^۴ گرما داده می‌شود تا حدود سه چهارم حجم آن بخار شود و سپس ادامه آزمایش انجام می‌شود، ولی برای تعیین آهن محلول نیازی به حرارت دادن نیست.

لازم به ذکر است که شرکت Lovibond یکی از معتبرترین سیستم‌های رنگ‌سنجی جهان را مطابق با مقیاس‌های ASTM، AOCS، Gardner و ... تولید می‌کند.

۵-۱۲) تعیین کلر آزاد باقیمانده در نمونه‌های آبی

گاز کلر به منظور ضد عفونی 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. بنابراین 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

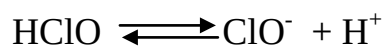
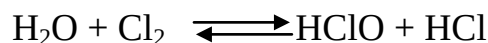
^۱ - Determination of T.Fe and S.Fe

^۲ - Colorimetry

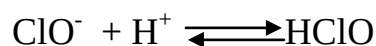
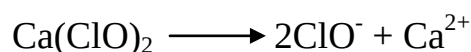
^۳ - Boiling chips

^۴ - Hot plate

وجود داشته باشد. در $\text{pH} < 5$ ، کلر به صورت مولکول Cl_2 ، در pH مابین 5-6 به صورت اسید هیپوکلرو (HClO) و در $\text{pH} > 7$ به صورت یون هیپوکلریت ClO^- در آب حضور خواهد داشت. هنگامی که یون هیپوکلریت با مولکول اسید هیپوکلرو در تعادل باشد، در این حالت کلر موجود رد آب را کلر آزاد¹ می نامند.

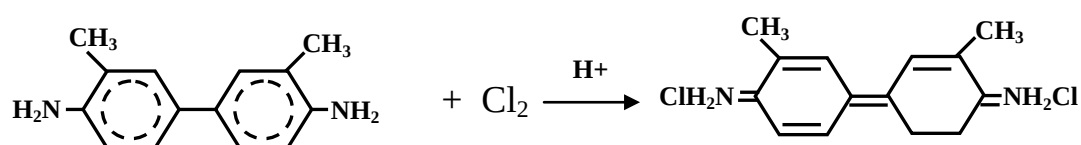


از آنجایی که کاربرد گاز کلر برای ضدعفونی کردن دارای مشکلات فنی و ایمنی زیادی است بنابراین در مصارف و کاربردهای عمومی برای تامین یون هیپوکلریت در آب، از انحلال هیپوکلریت کلسیم بدین منظور استفاده می شود. البته هیپوکلریت ها دارای خصلت بازی هستند و pH آب را بالا می برند.



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 H^+ به وسیله کلر، کلرآمین 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 نیترا و کاتیون منگنز ایجاد مزاحمت می نماید و نباید در محلول وجود داشته باشد. واکنش مربوط به شکل زیر است.



¹ - Free Available Chlorine

۶) آشنایی با واحد پساب

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

۱ - حفاظت از محیط زیست

۲ - به‌کارگیری دوباره در واحدهای صنعتی و امور کشاورزی

۳ - صرفه‌جویی در دریافت آب خام ورودی و بهینه‌سازی مصرف آب

برای پالایش هر مترمکعب نفت خام حدود ۰/۸ متر مکعب یعنی چیزی حدود ۱۰ هزار مترمکعب آب در روز نیاز است. واحد بازیافت آب پالایشگاه تبریز روزانه حدود 4800 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 شیمیایی می‌شوند		آب‌هایی که تصفیه فیزیکی و بیولوژیکی می‌شوند	
Stream Boiler Blow Down	۱- تخلیه دیگ‌های بخار	Treated Sanitary water	۱- فاضلاب بهداشتی
Reactors Blow Down	۲- تخلیه برج‌های واکنش‌ها	Oily Storm Water	۲- آب‌های آلوده به مواد نفتی
Cooling Tower Blow Down	۳- تخلیه برج‌های خنک‌کننده	Oily Water from Sewer	۳- آب‌های حوضچه‌های تخلیه آلوده به مواد نفتی
Raw Water	۴- آب خام	Oily Process Water from Stripper or Desalter	۴- آب‌های آلوده به مواد نفتی واحد نمک‌زدا

۶-۱) تصفیه فیزیکی و بیولوژیکی فاضلاب بهداشتی

فاضلاب و پسابی که وارد سامانه تصفیه فاضلاب بهداشتی می‌شود در آغاز از دو ردیف صافی^۱ گذر کرده و پس از آن از مسیر آشغال خردکن^۲ یا Bypass به کانال جدا کننده گریس^۳ وارد می‌شود. این کانال از ورود روغن و اجسام ناخالص و مواد پاک‌کننده که موجب کاهش اکسیژن آب می‌گردند جلوگیری کرده و مقداری تصفیه مقدماتی و اکسایش به وسیله هوایی که توسط پخش‌کننده‌های هوا به آنجا داده می‌شود انجام می‌گیرد و گریس جدا شده به حوضچه گریس جداشده^۴ تخلیه شده و آب فاضلاب به حوضچه اکسایش و ته‌نشینی^۵ فرستاده می‌شود. اکسیژن لازم برای اکسایش در این حوضچه، به وسیله

^۱ - Screen

^۲ - Comminotor

^۳ - Grease Removal Channel

^۴ - Grease Removal Basin

^۵ - Oxidation & Settling

کمپرسورهای تعبیه شده به این حوضچه تزریق می‌گردد. البته به منظور جلوگیری از کف کردن، سیستم آب‌پاش ضدکف^۱ در کف حوضچه تعبیه شده که آب خام یا آب حوضچه تمیز از این طریق به کف حوضچه اکسایش پاشیده می‌شود. رسوبات ته نشین 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^۲ وارد و از آنجا جهت تصفیه نهایی به حوضچه اکسایش بیولوژیکی (TT-12) فرستاده می‌شود.

۶-۲) 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^۳ 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^۴ گذشته، وارد حوضچه یکنواخت کننده^۵ (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^۶ 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 ۸ 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 (FeSO₄) به منظور انعقاد^۷ 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 ۱۰ 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^۸ TT-24 وارد می‌شود و در این مرحله مرحله برای جداسازی مواد نفتی و سایر ذرات معلق که به وسیله سولفات آهن و پلی‌الکترولیت ذرات

^۱ - Antifoam Water Spring System

^۲ - Treated Water Basin

^۳ - Stripper

^۴ - Curved Plate Finger Type

^۵ - Equalizing Basin

^۶ - Sludge Thickener

^۷ - Flocculation

^۸ - Flotator

بزرگتری را تشکیل داده‌اند مقداری آب اشباع شده از هوا که به وسیله تلمبه از طریق مخزن تحت فشار^۱ TV-1 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^۲ 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 خنثی کننده^۳ TT-11 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 شناور کننده 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^۴ TT-12 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 ۳۲°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 زلال‌کننده^۵ 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 زلال‌کننده وارد حوضچه TT-21 شده و به وسیله تلمبه برای تنظیم مقدار لجن فعال سیستم به حوضچه هوادهی برگردانده می‌شود و مقداری از این لجن با وزن خودش از

¹ - Pressur Retention Tank

² - Skimmer

³ - Neutralization Basin

⁴ - Aeration

⁵ - Sedimentator

طریق شیری که از یک دستگاه زمان سنج فرمان می‌گیرد به چاله لجن فرستاده می‌شود و مواد شناور در سطح زلال‌کننده نیز به وسیله بازوی جمع‌کننده لجن شناور به جعبه لجن و از آنجا به حوضچه لجن TT-16 وارد می‌شود. جهت حرکت روان لجن و تمیز کردن مسیر، آب خام به طور پی‌درپی و تنظیم شده به جعبه لجن پاشیده می‌شود.

به طور کلی در سیستم تصفیه بیولوژیکی دو هدف عمده پیگیری می‌شود:

الف) حذف سریع آلودگی‌ها

ب) ایجاد توده با قابلیت ته‌نشینی راحت و سریع

بدین منظور لازم است محیط مناسبی جهت کشت باکتری‌ها 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 می‌باشد.

۶-۳) عملیات تصفیه شیمیایی آب‌ها

آب‌هایی که تصفیه شیمیایی می‌شوند عبارتند از:

۱- تخلیه دیگ‌های بخار^۱

۲- تخلیه برج‌های واکنش‌ها^۲

۳- تخلیه برج‌های خنک‌کننده^۳

۴- آب خام^۴

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 پاششی^۵ تحت کنترل یک دستگاه کنترل مقدار در چند ردیف از کف حوضچه به TT-7 افزوده می‌شود. از طرفی در مسیر تخلیه برج‌های خنک‌کننده دستگاه اندازه‌گیر و کنترل‌کننده 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-19^۶ فرستاده شود. همچنین جهت کاهش سختی‌های آب مقادیر لازم از دوغاب ترکیبات زیر به وسیله تلمبه‌های تعبیه شده افزوده می‌شود:

^۱ - Stream Boiler Blow Down

^۲ - Reactors Blow Down

^۳ - Cooling Tower Blow Down

^۴ - Raw Water

^۵ - Spray

^۶ - Clariflocculator

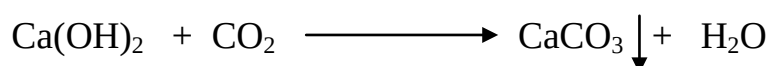
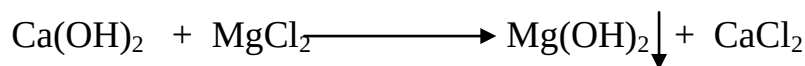
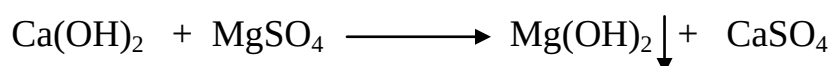
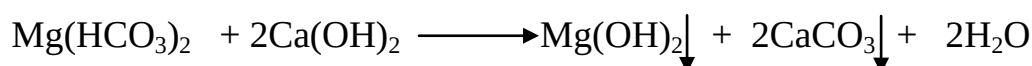
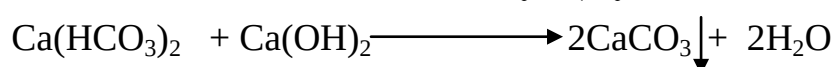
• دوغاب آهک و اکسید منیزیم

• دوغاب کربنات سدیم

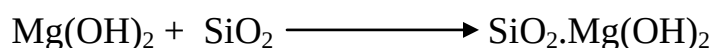
• پلی الکترولیت ها

افزایش مواد یاد شده به نوعی فرایند نرم سازی 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 می شود. آب صاف با وزن خود وارد حوضچه خشی کننده TT-28 می شود. pH این حوضچه به وسیله اسید سولفوریک تزریقی به وسیله تلمبه هایی که از یک کنترل کننده pH فرمان می گیرد تنظیم می گردد و به وسیله تزریق هوا کاملاً مخلوط و به حوضچه TT-18 که خروجی سیستم بیولوژیکی TT-14 وارد می شود، افزوده شده و پس از تزریق مقدار لازم پرکلرین به وسیله تلمبه های تعبیه شده به چهار عدد فیلتر شنی¹ فرستاده و پس از خروج از فیلترها به برج خنک کننده فرستاده می شود و در صورت لزوم می توان به وسیله تلمبه دیگری (TP-27) بدون فرستادن به فیلترها مستقیماً جهت مصارف باغبانی به کار برد.

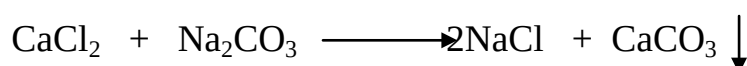
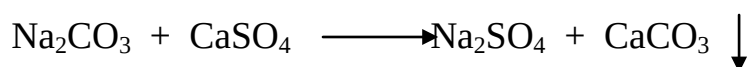
واکنش های انجام یافته در TT-19 به منظور حذف ترکیبات مولد سختی و نیز سیلیس از نوع فرآیند لایم- سودای سرد (Cold Lime-soda) به ترتیب زیر است:



همچنین هیدروکسید منیزیم، موجب ترسیب سیلیس می شود.



واکنش های حذف سولفات و کلراید کلسیم حاصل از واکنش آهک با کربنات سدیم افزوده شده به ترتیب زیر است:



¹ - Sand Filter

۴-۶) 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 ₂ S ppm	PO ₄ ³⁻ ppm	Cond. μS/cm	SiO ₂ ppm	NH ₄ ⁺ ppm	T.H ppm	Ca.H ppm	Caustic %	D.O ppm	Cl ₂ ppm
API	M	M	-	-	-	Every Mon. Morning	-	-	-	-	-
	N	N	-	-	-		-	-	-	-	-
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 روزکاری

N

آزمایش‌های مربوط به شبکاری

۶-۴-۱) سنجش میزان یون آمونیم در نمونه‌ها^۱

در این آزمایش به ظرف محتوی نمونه، مقدار ۲ mL تارتارات سدیم (به منظور شفاف‌سازی نمونه در صورت کدر بودن) و ۲ mL شناساگر نسلر افزوده شده و پس از هم زدن، ۱۰ 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 ۵۰ mL می‌باشد.

Calculation:

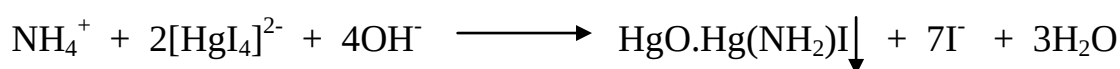
$$\text{NH}_4^+ \text{ (ppm)} = \text{No. from disk} / \text{volume of sample}$$

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

● محلول یا معرف نسلر^۲

برای تهیه معرف نسلر ۳۵ گرم KI و ۱۲۵ گرم HgCl_2 در ۸۰۰ میلی‌لیتر آب حل شده و در ادامه محلول سیر شده سرد کلراید جیوه تا پدیدار شدن رنگ قرمز افزوده می‌شود و سپس ۱۲۰ گرم هیدروکسید سدیم به آن افزوده گردیده و هم زده می‌شود و سرانجام حجم به ۱۰۰۰ mL رسانده می‌شود. معمولاً مخلوط به مدت یک شب به حال خود گذاشته می‌شود و بعد مایع شفاف برای آزمایش جدا می‌شود. واکنشگر حاوی محلول قلیایی پتاسیم یا سدیم تترا یدومرکورات است. $\text{Na}_2[\text{HgI}_4](\text{II})$



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.

سنجش فسفات و سیلیس (فقط در نمونه مربوط به خروجی فیلتر) همانند روش‌های آزمون بخش آب می‌باشد.

¹ - Determination of NH_4^+ in water by Colorimetric chemical analytical method Lovibond 1000

² - Nessler Solution or Nessler's reagent

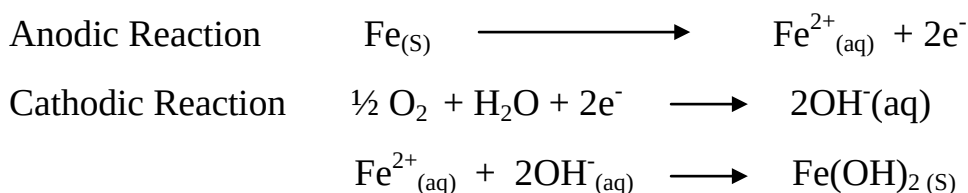
۶-۴-۲) تعیین اکسیژن محلول در آب «DO»

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 نیز می‌باشد. مقدار اکسیژن محلول در آب صفر درجه و فشار متعارفی (1 atm) حدود ۱۴/۶ میلی‌گرم در لیتر (ppm) است و این مقدار در 20°C به ۹/۲ ppm می‌رسد.

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 ۵ میلی‌گرم در لیتر یا به عبارتی 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. بطوریکه قابل پیش‌بینی است، فاضلاب‌ها و پساب‌ها حاوی مقادیر بسیار زیادی مواد آلی هستند. تخلیه فاضلاب‌ها و پس‌آب‌ها در آب‌های سطحی و زیرزمینی، آنها را به‌سرعت آلوده می‌کند. از شاخص‌های اساسی کیفیت آب‌ها و پس‌آب‌ها، تعیین مقادیر BOD یا اکسیژن مورد نیاز بیوشیمیایی^۱ و COD یا اکسیژن مورد نیاز شیمیایی^۲ آنها است. همچنین تعیین DO آزمایش کلیدی برای تعیین شاخص‌های مذکور محسوب می‌شود.

وجود اکسیژن محلول در آب یکی از علل اصلی خاصیت خوردندگی آن است. آهن و اکسیژن در تماس با آب تشکیل قطبیتی آند و کاتد را می‌دهند و برطبق واکنش‌های زیرین عمل می‌کنند.



هیدروکسید فرو (II) سپس به هیدروکسید فریک (III) و پس از آن به اکسید آهن تبدیل می‌شود. با توجه به مشکلات متعددی که وجود اکسیژن در آب‌های صنعتی ایجاد می‌کند (بویژه آب جوشاورها) حذف آن ضروری است، به این منظور از روش‌های فیزیکی و شیمیایی استفاده می‌شود که در اصطلاح هوازدایی^۳ گفته می‌شود. در روش فیزیکی در دستگاه خاصی از جریان ناهمسو آب و بخار داغ^۴ استفاده می‌شود.

^۱ - Biochemical Oxygen Demand

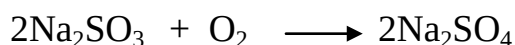
^۲ - Chemical Oxygen Demand

^۳ - Deaeration

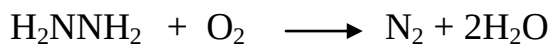
^۴ - Steam

معمولاً پس از هوازداشی به روش فیزیکی، جهت تکمیل عملیات از روش های شیمیائی استفاده می شود. به این منظور ۳ روش زیر به کار می رود:

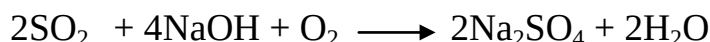
الف) افزودن سولفیت سدیم.



ب) افزودن هیدرازین



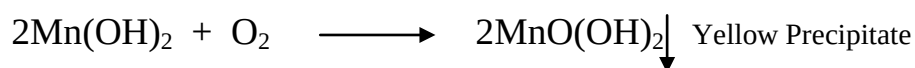
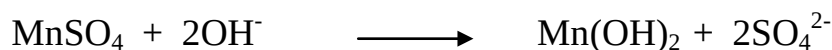
ج) استفاده از گاز SO_2 در محیط قلیائی



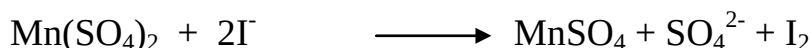
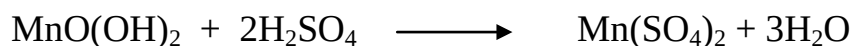
امروزه برای اندازه گیری اکسیژن محلول در آب، به ویژه در محل نمونه برداری از دستگاه های کوچک سیار که مجهز به الکتروود ویژه و باطری کوچکی می باشد استفاده می شود. این دستگاه الکتروود غشائی است که براساس سرعت نفوذ مولکول های اکسیژن از یک غشاء ساخته شده است. افزون بر روش فیزیکی مذکور، روش شیمیائی وینکلر (Winkler) یا یدومتري 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 یدومتري

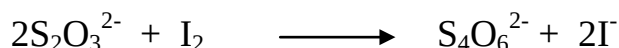
روش یدومتري تعیین مقدار اکسیژن آب، دقیق ترین و قابل اعتمادترین روش از روش های موجود است. آزمایش براساس افزایش منگنز دو ظرفیتی به محلول قلیائی شده آب قرار دارد.



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

پیش از به‌کارگیری روش یدومتری، باید مواد مزاحم محتمل موجود در آب یا پساب که شامل مواد احیاء کننده و اکسید کننده می‌شود حذف شود. مواد اکسید کننده با آزاد کردن ید مداخله مثبت می‌کنند در حالی که مواد احیاء کننده با کاهش ید به یدور مداخله منفی می‌کند. بعضی ترکیبات آلی از رسوب کردن منگنز اکسید جلوگیری می‌کنند و به‌طور نسبی در امر تشخیص پایان تیتراسیون یدومتری با شناساگر نشاسته، دشواری‌های ایجاد می‌نماید.

جهت تعدیل این مزاحمت‌ها روش‌های تعدیلی مختلفی پیشنهاد شده است. معمولترین آنها عبارتند از،

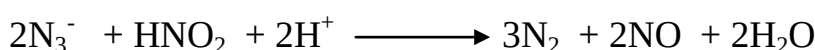
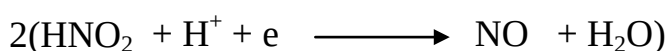
۱ - تعدیل توسط آزید^۱

۲ - تعدیل توسط پرمنگنات^۲

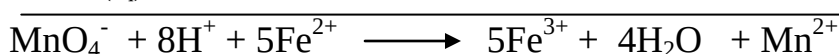
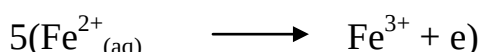
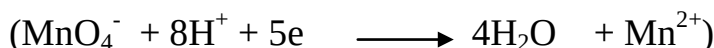
۳ - تعدیل به‌کمک لخته سازی آلوم^۳

۴ - تعدیل به‌کمک لخته سازی سولفات مس - اسیدسولفامیک.

تعدیل توسط آزیدها به‌طور مؤثری مزاحمت و مداخله نیتريت‌ها را حذف می‌کند. نیتريت‌ها عموماً در نمونه‌های فاضلاب، پس‌آب و رودخانه‌ها به‌مقدار قابل توجهی دیده می‌شود. این تعدیل برای آبهایی که به مقدار ازت نیتريتی آنها بیشتر از $50 \mu\text{g/L}$ (ppb) بوده و آهن فرو آن بیش از 1mg/L (ppm) نیست، خیلی مناسب است. سایر کاهنده‌ها و یا اکسنده‌ها نباید در آب وجود داشته باشند. هرگاه یک میلی‌لیتر محلول فلئوئور پتاسیم ۰.۴٪ قبل از اسیدی کردن نمونه اضافه شود و تأخیری در تعیین مقدار (تیتراسیون) پیش نیاید می‌توان این روش را برای نمونه‌هایی که ۱۰۰ تا ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر یون فریک (آهن III) دارند به کار بست. در این روش سدیم آزید (NaN_3) به‌عنوان احیاء کننده مصرف می‌شود.



تعدیل به‌کمک پرمنگنات معمولاً برای آب‌های که حاوی آهن فرو هستند، مناسب است. اگر غلظت آهن فریک زیاد باشد (در حدود چند صدم میلی‌گرم در لیتر) شاید بتوان با فلئوئور پتاسیم و سدیم آزید رفع مزاحمت کرد. پرمنگنات مقادیر بسیار کم نیتريت‌ها را نیز احیاء می‌کند. لازم به یادآوری است که در صورت استفاده از پرمنگنات باید مقدار اضافی آن توسط اگزالات تجزیه شود.

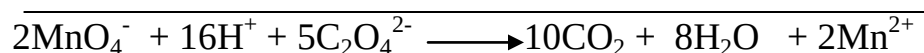
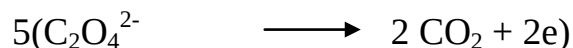
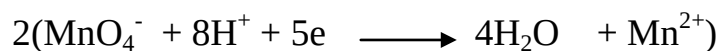


^۱ - Azide modification

^۲ - Permanganate modification

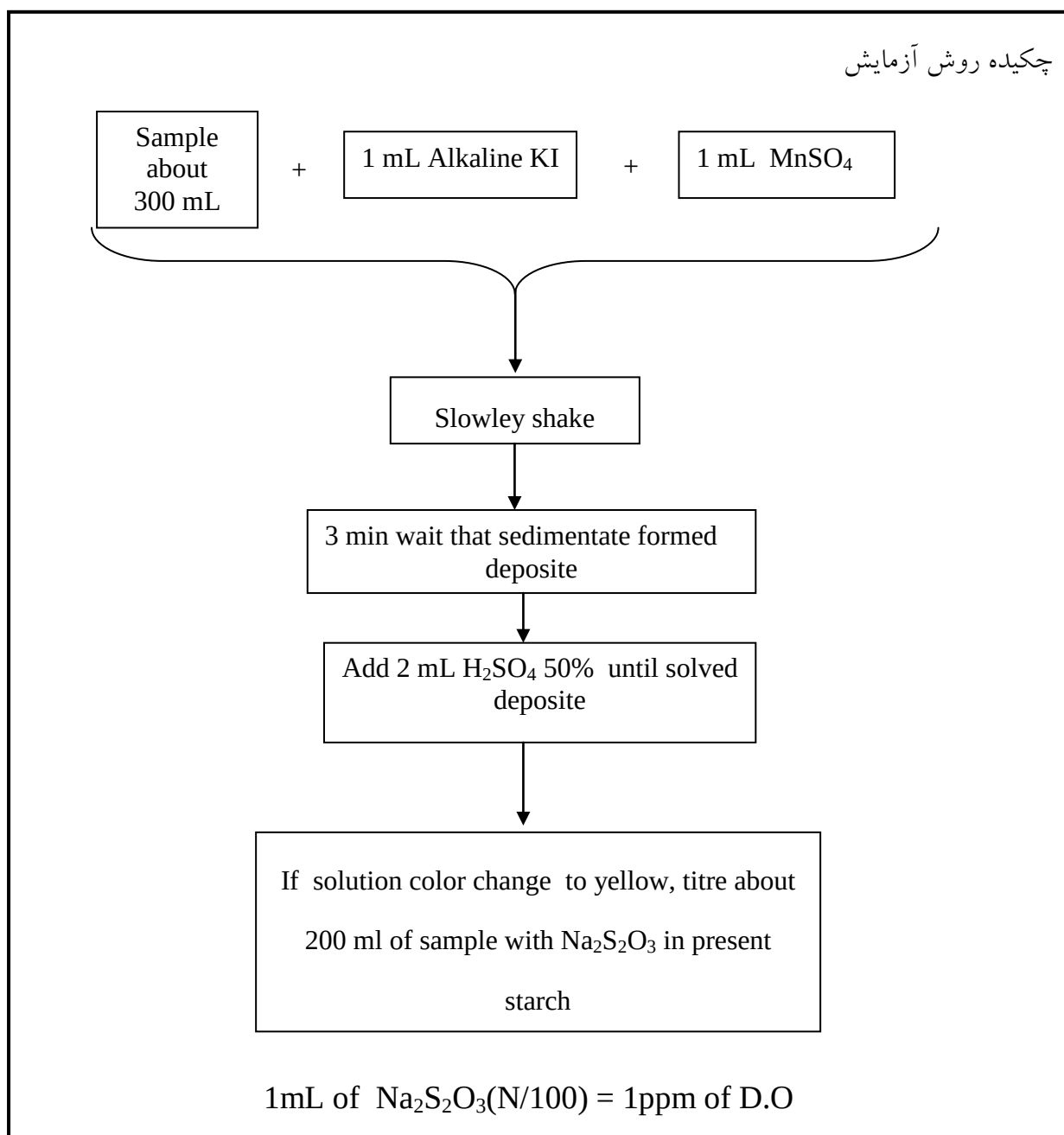
^۳ - Alum Coagulation modification

حذف مازاد پرمنگنات به وسیله اگزالات:



برای حذف ذرات جامد معلق در نمونه‌هایی که مقدار آنها قابل توجه است باید به کمک محلول آلوم (AlK(SO₄)₂.12H₂O) 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.



۶-۴-۳ 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 روزنه‌های $0.45 \mu\text{m}$ را به منظور رطوبت زدایی به مدت ۲۰ 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 برحسب 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.

۶-۴-۴ تعیین اکسیژن مورد نیاز شیمیایی COD (ASTM D-1252 Method A & B)

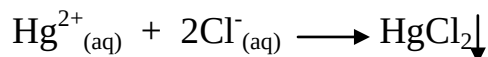
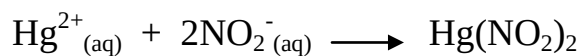
اندازه‌گیری میزان اکسیژن مصرفی در آب‌های آلوده که مواد موجود در آنها در مجاورت کاتالیزور و محلول استاندارد دی کرومات پتاسیم قابل اکسید شدن هستند، معیاری از آلودگی فاضلاب می‌باشد و کنترل آن جهت انجام عملیات تصفیه و نیز از جهت ارزیابی فاضلاب بر اساس معیارهای زیست‌محیطی مهم می‌باشد. این آزمایش برای نمونه‌هایی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

در این آزمایش برای آماده‌سازی ویال‌ها جهت انجام آزمایش، مقدار 0.9mL از محلول هضم High Range و یا Low Range ریخته و مقدار 2.1mL 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 ۲ ساعت در راکتور هضم^۱ با دمای 150°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 460nm و برای مقادیر بالا در طول موج 620nm به وسیله Spectrophotometer DR-2000 (ساخت کمپانی HACH) خوانده و گزارش می‌شود.

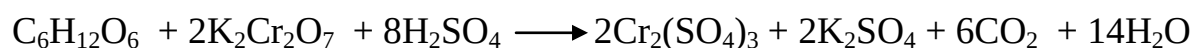
محلول هضم High Range شامل 1.022g دی‌کرومات پتاسیم، 3.33g سولفات جیوه و 16.7mL اسید سولفوریک غلیظ است. محلول هضم Low Range هم به طرز مشابه تهیه می‌شود با این تفاوت که میزان دی‌کرومات پتاسیم آن 0.1022g می‌باشد. محلول کاتالیست شامل سولفات نقره در اسید سولفوریک غلیظ است (22g سولفات نقره در 4090g اسید سولفوریک غلیظ).

¹ - Digestion

وجود نمک سولفات نقره در اسید سولفوریک موجب کاتالیز شدن واکنش هضم شده و نمک سولفات جیوه موجود در محلول‌های هضم بر طبق واکنش‌های زیر اثر مزاحمت‌های یون‌های کلراید و نیتريت احتمالی موجود در نمونه را خنثی می‌کند:



دی‌کرومات پتاسیم یک ترکیب اکسیدکننده است و در محیط اسیدی اکسیژن تولید می‌کند. خاصیت اکسیدکنندگی دی‌کرومات موجب اکسایش قسمتی از مواد آلی در نمونه است که مستعد اکسایش با یک اکسند قوی هستند. برای نمونه واکنش قند با دی‌کرومات در زیر آورده شده است. تعیین COD یکی از مهمترین و سریعترین روش‌ها در کنترل و بررسی سیستم‌های آب و فاضلاب است.



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

۶-۴-۵) تعیین مقدار H_2S در آب‌ها^۱

یکی از آزمایش‌های مهم هم از جنبه عملیاتی و هم از جنبه زیست محیطی تعیین میزان H_2S در آب‌های ترش می‌باشد. از آنجایی که سیستم بیولوژیکی نسبت به حضور H_2S 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_2S به وسیله کاغذ استات سرب انجام می‌شود که در صورت وجود سولفید هیدروژن در گاز کاغذ سیاه می‌شود. واکنش آن به ترتیب زیر است:

$$\text{Pb}^{2+} + \text{S}^{2-} \longrightarrow \text{PbS (Black)}$$

آنالیز کمی H_2S 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_2 Solution 0.1 N + Sample



Titre with $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.1 N) [Indicator is 2-5 drop of Starch]

Calculation :

$$\text{ppm of } \text{H}_2\text{S} = \frac{(V_{\text{blank}} - V_{\text{test}}) \times 1704}{W_{(\text{mL of Sample})}}$$

¹ - Determination of H_2S in water(Standard method 4500 F)

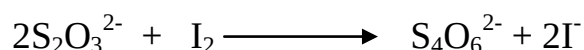
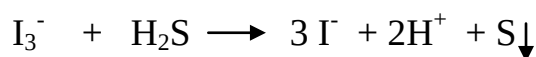
که :

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

V_{Test} = 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 چراکه H_2S 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 H_2S آب ترش دارد و معمولاً حدود ۱ تا ۳ میلی لیتر است.

به دست آوردن فرمول:

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

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

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

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

پیوست ۱

تهیه محلول‌های شیمیایی در هر آزمایشگاه شیمی و به ویژه آزمایشگاه شیمی تجزیه یکی از کارهای اولیه و مهمی است که فرد آزمایش کننده باید در آن مهارت کافی داشته باشد و بتواند محلول‌های مورد نیاز را با توجه به مشخصات موادی که در دسترس دارد به مقدار و غلظت دلخواه تهیه کند. برای این کار باید مقدار معینی از ماده مورد نظر، پس از حل شدن در آب مقطر (یا حلال مورد نظر دیگر)، در یک بالن ژوژه با حجم مناسب، به حجم رسانده شود. اگر وزن ماده مورد نظر m گرم و حجم بالن ژوژه V باشد، غلظت برابر رابطه مقابل خواهد شد.

$$C = \frac{m}{V} \text{ (g/L)}$$

در این قسمت لازم است چند غلظت مهم و کاربردی تعریف شود:

- ۱) غلظت معمولی یا Concentration: مقدار ماده حل شده بر حسب گرم در یک لیتر محلول را گویند.
- ۲) غلظت مولار یا مولاریته (Molarity): تعداد مول‌های ماده حل شده در یک لیتر محلول را غلظت مولار گویند که با علامت M یا C_M نشان داده می‌شود.
- ۳) غلظت نرمال یا نرمالیه (Normality): تعداد اکی‌والان گرم‌های ماده شیمیایی حل شده در یک لیتر محلول را نرمالیه گویند که با علامت N نشان داده می‌شود.

مول (Mole): به تعداد عدد آووگادرو (6.02×10^{23}) ذره از هر ماده مول گفته می‌شود. اکی‌والان گرم یا هم ارز شیمیایی (Chemical Equivalent): مقداری از ماده است بر حسب گرم که در یک واکنش شیمیایی به اندازه یک مول ذره (H^+ ، OH^- ، الکترون و ...) بدهد و یا بگیرد. در یک واکنش شیمیایی هر اکی‌والان از یک ماده با همان مقدار اکی‌والان از ماده دیگر واکنش می‌دهد.

تهیه محلول‌ها با توجه به ماده اولیه‌ای که در دسترس است در سه بخش با ذکر مثال بیان خواهد شد.

- ۱- تهیه محلول از محلولی با نرمالیه معلوم.
- ۲- تهیه محلول از محلولی با درصد خلوص (Purity) و چگالی (Density) معلوم.
- ۳- تهیه محلول از ماده جامد.

۱) تهیه محلول از محلولی با نرمالیه معلوم

در این مورد اگر V_1 میلی‌لیتر از محلول با نرمالیه N_1 مورد نیاز باشد و محلول موجود دارای نرمالیه معلوم N_2 باشد، از رابطه معروف $N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2$ می‌توان V_2 ، یعنی حجمی از محلول اولیه که باید به حجم V_1 برسد تا نرمالیه جدید آن N_1 باشد را محاسبه کرد.

مثال: محلول هیدروکسید سدیم، یک N موجود است، هدف تهیه ۲۵۰ میلی‌لیتر محلول هیدروکسید سدیم ۰/۱ نرمال می‌باشد، حجم لازم از محلول نخست چقدر است؟

$$V_2 = \frac{N_1 \cdot V_1}{N_2} \Rightarrow V_2 = \frac{0.1 \left(\frac{eq}{L}\right) \cdot 250 \text{ (mL)}}{1 \left(\frac{eq}{L}\right)} = 25 \text{ mL}$$

۲) تهیه محلول از محلولی با درصد خلوص (Purity) و چگالی (Density) معلوم

در این مورد نیز اگر V_{mL} از محلولی با نرمالیت N مورد نیاز باشد، می باید حجمی از محلول اولیه را که باید به حجم V برسد، تا محلول دلخواه تهیه گردد، محاسبه کرد. باید توجه داشت که معمولاً درصد خلوص و چگالی روی برچسب بطری اصلی مواد شیمیایی نوشته شده است، در ضمن درصد خلوص نوشته شده روی بطری مواد شیمیایی همواره درصد وزنی است.

مثال: محلول اسید سولفوریک ۹۸٪ با چگالی $1/8 \text{ g/mL}$ موجود است، هدف تهیه 250 mL محلول اسید سولفوریک $2N$ است چند گرم و نیز چند سی سی اسید غلیظ (Stock) مورد نیاز است؟

در حل این مسایل بهتر است عبارات فارسی را به شکل ریاضی درآورده و سپس با استفاده از ضرایب تبدیل (Conversion Factor) آنها را حل کنیم.

$$? \text{ g } H_2SO_4(\text{Stock}) = 250_{(mL)} \left(\frac{2eq}{L} \right) \left(\frac{49 \text{ g } H_2SO_4 \text{ Pure}}{eq_{H_2SO_4}} \right) \left(\frac{100 \text{ g Stock}}{98 \text{ g } H_2SO_4 \text{ Pure}} \right) \left(\frac{1L}{1000 mL} \right) = 25.0 \text{ g}$$

$$d = \frac{m}{V} \text{ or } V = \frac{m}{d} \Rightarrow V = \frac{25.5}{1.84} = 13.6$$

البته می توان به کمک ضرایب تبدیل ابتدا نرمالیت اسید سولفوریک مادر را محاسبه و سپس از رابطه $N_1 V_1 = N_2 V_2$ ، حجم اسید لازم برای تهیه محلول دلخواه را به دست آورد.

$$? eq H_2SO_4(\text{Stock}) = 1000 mL_{\text{Solution}} \left(\frac{1.84 \text{ g Solution}}{mL_{\text{Solution}}} \right) \left(\frac{98 \text{ g } H_2SO_4 \text{ Pure}}{100 \text{ g } H_2SO_4 \text{ Solution}} \right) \left(\frac{1eq}{49 \text{ g } H_2SO_4 \text{ Pure}} \right) = 36.8 (eq)$$

یعنی 36.5 هم ارز به ازای یک لیتر محلول و یا به عبارتی محلول $36/5$ نرمال اسید سولفوریک.

و یا با استفاده از رابطه زیر می توان نرمالیت و حجم محلول مادر (Stock) را به دست آورد.

$$N_1 V_1 = N_2 V_2 \quad N_1 = \frac{10.P.d}{M}.n$$

که:

P : درصد خلوص

d : دانسیته یا چگالی (g/mL)

M : جرم مولکولی ماده

n : ظرفیت اسید می باشد.

۳) تهیه محلول از ماده جامد

در این مورد، اگر V میلی لیتر از محلولی با نرمالیت N مورد نیاز باشد. وزنی از ماده را که پس از حل کردن در آب، لازم است به حجم برسانیم تا محلول دلخواه تهیه گردد را باید با توجه به تعریف غلظت مورد نظر محاسبه کرد.

مثال: پرمنگنات پتاسیم خشک (KMnO_4) با جرم مولکولی ۱۵۸ موجود است هدف تهیه ۲۵۰ mL محلول نرمال از آن است.

راه حل اول: استفاده از ضرایب تبدیل

$$? g \text{ KMnO}_4 (\text{dry}) = 250 (\text{mL}) \left(\frac{1 \text{ eq}}{L} \right) \left(\frac{31.6 g_{\text{KMnO}_4 \text{ dry}}}{1 \text{ eq}_{\text{KMnO}_4}} \right) \left(\frac{1 L}{1000 \text{ mL}} \right) = 7.9 g$$

راه حل دوم: استفاده از تناسب و رابطه نرمالیت و غلظت معمولی

$$C = N.E \quad \Rightarrow \quad \text{Eq}_{(\text{KMnO}_4)} = 158/5 = 31.6 \text{ g/L}$$

$$31.6 \text{ g} \quad \text{in} \quad 1000 \text{ mL}$$

$$X = ? \text{ g} \quad \text{in} \quad 250 \text{ mL} \quad \Rightarrow \quad X = 7.9 \text{ g}$$

تهیه تامپون یا Buffer

$$pH = pK_a + \log \frac{b}{a}$$

$$A = B + \log \frac{b}{a}$$

$$\log \frac{b}{a} = A - B$$

$$\frac{b}{a} = \text{anti log}(A - B)$$

(A: pH مورد نظر) (B: pK_a زوج اسید و باز مورد نظر) (Z: عکس لگاریتم A-B)

$$b = aZ$$

غلظت مورد نظر $a + b =$

با در دست بودن a و b و نیز با توجه به ماهیت اسید و باز (از لحاظ مایع بودن و یا جامد بودن)، با استفاده از رابطه‌های مناسب مقادیر لازم به دست می‌آید.

مثال: برای تهیه 500mL تامپون آمونیاکی به غلظت 0.1F و $pH=9$ چند گرم NH_4Cl و چند mL آمونیاک غلیظ ($N=13$) لازم است؟

$$NH_4^+/NH_3 \quad pK_a = 9.2 \quad Mw(NH_4Cl) = 53.5$$

$$pH = pK_a + \log \frac{b}{a} \quad 9 = 9.2 + \log \frac{b}{a} \quad \log \frac{b}{a} = -0.2$$

$$\left[\begin{array}{l} NH_3 = 0.6NH_4^+ \\ NH_3 + NH_4^+ = 0.1 \end{array} \right] \Rightarrow NH_4^+ = 1/16 \text{ M}, NH_3 = 3/80 \text{ M}$$

$$NH_4Cl = 1/16_{(mol/L)} \times 53.5_{(g/mol)} \times 500/1000 = 1.67g$$

$$NH_4OH = \frac{500 \times \frac{3}{80}}{13} = 1.44 mL$$

پیوست ۲

نمونه‌ای از آنالیز آب شهر، آب حاصل از برج واکنش لایم - سودای گرم و آب بویلر
(ارتباط سختی و انواع قلیائیت)

نتایج Alkalinity و T.H برای آب فراوری شده در برج واکنش A آب صنعتی پالایشگاه
(دوشنبه ۸۵/۹/۲۰)

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

$$M = 16 \text{ ppm (as CaCO}_3\text{)}$$

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

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

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

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

نتایج Alkalinity و T.H برای آب بویلر در پالایشگاه
(چهارشنبه ۸۵/۹/۲۲)

$$P_a = 340 \text{ ppm (as CaCO}_3\text{)}$$

$$P_b = 300 \text{ ppm (as CaCO}_3\text{)}$$

$$M = 400 \text{ ppm (as CaCO}_3\text{)}$$

$$\text{T.H.} = \text{Nil}$$

$$P_a = \text{OH}^- + \frac{1}{2} \text{CO}_3^{2-} \text{ (as CaCO}_3\text{)} \quad \& \quad P_b = \text{OH}^- \text{ Alkalinity}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{2} \text{CO}_3^{2-} = 340 - 300 = 40 \text{ ppm (as CaCO}_3\text{)} \Rightarrow \text{CO}_3^{2-} = 2 \times 40 = 80 \text{ ppm (as CaCO}_3\text{)}$$

$$M = \text{OH}^- + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-} \Rightarrow \text{HCO}_3^- = M - (\text{CO}_3^{2-} + \text{OH}^-) = 400 - 380 = 20 \text{ ppm (as CaCO}_3\text{)}$$

منابع

- (۱) «درسنامه اصول تصفیه آب و پساب‌های صنعتی»، دکتر نظام‌الدین دانشور (استاد گروه شیمی کاربردی دانشکده شیمی دانشگاه تبریز)
- (۲) مجموعه روش‌های آزمایش ASTM و Standard Methods موجود در آزمایشگاه پالایشگاه تبریز
- (۳) دکتر محمد کاظم رفوئی؛ دکتر محمد رضا ملاردی؛ ((اصول تصفیه آب و پساب‌های صنعتی))، انتشارات مبتکران، تهران، چاپ یکم، بهار ۱۳۸۱
- (۴) کتابچه «آب‌های صنعتی»، اداره آموزش پالایشگاه تبریز.
- (۵) کتابچه «واحد بازیافت آب‌های آلوده»، تهیه و تنظیم مهندس اکبر کاشفی‌مهر، اداره آموزش پالایشگاه تبریز.
- (۶) اسکوگ، داگلاس؛ «اصول تجزیه دستگاهی»؛ ترجمه دکتر ژیلآ آزاد؛ دکتر عبدالرضا سلاجقه؛ دکتر مجتبی شمس‌پور؛ دکتر کاظم کارگشا؛ تهران، مرکز نشر دانشگاهی، جلد دوم، چاپ یکم، ۱۳۷۴.
- (۷) - اسکوگ، داگلاس؛ وست، دونالد؛ «مبانی شیمی تجزیه»؛ ترجمه دکتر عبدالرضا سلاجقه؛ ابولقاسم نجفی؛ تهران، مرکز نشر دانشگاهی، جلد دوم، چاپ یکم، ۱۳۷۰.
- (۸) کتاب اصول تصفیه آب، تالیف: دکتر محمد چالکش امیری، انتشارات ارکان، ۱۳۸۴