



## شیمی آب - پیش تصفیه و جلوگیری از آلودگی های زیستی

برای سالیان متمادی از کلر برای ضد عفونی کردن و کنترل میزان میکرو ارگانیزم های آب و فاضلاب بهداشتی و صنعتی استفاده شده است. این موضوع بدلیل سرعت و ظرفیت بالای کلر برای از بین بردن مواد بیماری زای موجود در آب است. میزان کارایی کلر در انجام عملیات گندزدایی به میزان کلر موجود در آب، زمان ماند و pH آب بستگی دارد. برای ضد عفونی آبهای آشامیدنی معمولاً به میزان ۰/۵ میلیگرم بر لیتر کلر باقیمانده توصیه می شود. در تصفیه آبهای صنعتی، با توجه به میزان میکروارگانیزمهای موجود در آب ورودی غلظت کلر آزاد باقیمانده حداقل ۰/۵ میلیگرم بر لیتر میتواند تا حدود زیادی از ترسیب (fouling) روی خطوط مسیر مکش آب خام، مبدل های حرارتی، فیلتر های شنی و ... پیشگیری کند.

در پیش تصفیه سیستمهای اسمز معکوس و نانو فیلتراسیون و با هدف پیشگیری از ترسیب بیولوژیک (biofouling) بخصوص در زمان استفاده از آبهای سطحی بعنوان منبع تامین آب از کلریناسیون استفاده می شود. کلر بطور پیوسته در نقطه مکش آب تزریق می شود و زمان تماس ۲۰ تا ۳۰ دقیقه بمنظور انجام واکنش لازمست. همچنین میزان تزریق باید به قدری باشد که در طول خط انتقال میزان کلر باقیمانده بین ۰/۵ تا ۱ میلیگرم باشد. اگرچه بمنظور پیشگیری از اکسید شدن ممبرین های سیستم اسمز معکوس باید حتماً عمل حذف کلر قبل از ورود کلر به ممبرین ها انجام شود.

ممبرین های filmtec میتوانند به مدت محدود در مقابل کلر آزاد (هیپوکلریت) مقاومت کنند مجدداً یادآور می شود که این زمان محدود است. تخریب بافت ممبرین در اثر تماس بین ۲۰۰ تا ۱۰۰۰ ساعت با ۱ میلیگرم بر لیتر انجام می شود. شدت تخریب توسط کلر به پارامتر های متعددی در آب ورودی بستگی دارد. در شرایط pH قلیایی میزان تخریب کلر بسیار بیشتر از شرایط اسیدی یا خنثی خواهد بود. همچنین در اثر وجود آهن یا سایر فلزات در آب خام یا روی سطح ممبرین قدرت تخریب کلر افزایش پیدا



می کند. با توجه به وجود ریسک تخریب ممبرین ها توسط کلر استفاده از این ماده برای ضدعفونی کردن ممبرین ها به هیچ وجه توصیه نمی شود.

برای سالیان طولانی کلر زنی و سپس حذف کلر از آب خوراک بعنوان یک استاندارد پذیرفته شده بود. اگر چه هنوز مشکلات ناشی از رسوبات زیستی (biofouling) در اثر حذف کلر متداول است. این موضوع که کلر با مواد آلی موجود در آب واکنش می دهد و آنها را به مواد تجزیه پذیر زیستی (biodegradable) تبدیل می کند یک موضوع پذیرفته شده است. با توجه به اینکه در مجاورت ممبرین ها کلر وجود ندارد، میکرو ارگانیزمها می توانند با استفاده از مواد مغذی رشد کنند مگر آنکه سیستم متناوبا گندزدایی گردد. در نتیجه عملیات پیوسته کلر زنی / حذف کلر کم کم مقبولیت خود را از دست داده است.

بجای عملیات کلر زنی پیوسته توصیه می شود که کلر بصورت غیر بر خط (off-line) و در طی دوره های مشخص روی بخش پیش تصفیه انجام شود. در طول انجام عملیات کلر زنی بصورت غیر بر خط، آب قبل از تماس با ممبرین ها باید دور ریخته شود. قبل از آغاز بهره برداری از سیستم باید آب خوراک حاوی کلر تخلیه و از عدم حضور کلر اطمینان حاصل شود. برای این کار میتوان از یک سنسور اندازه گیری پتانسیل اکسیداسیون (سنسور ORP) استفاده کرد.



## شیمی کلر زنی

کلر عموماً بصورت گاز کلر یا هیپو کلریت سدیم و هیپو کلریت کلسیم مورد استفاده قرار می گیرد. این مواد در آب به سرعت به اسید هیپو کلرو هیدرولیز می شوند.

اسید هیپو کلرو در آب به یونهای هیدروژن و هیپو کلریت تجزیه می شود.

مجموع  $Cl_2$ ،  $NaOCl$ ،  $Ca(OCl)_2$ ،  $HOCl$  و  $OCl^-$  کلر آزاد موجود (FAC) یا کلر آزاد باقیمانده (FAC) نامیده می شود و با واحد میلیگرم بر لیتر اندازه گیری می شوند. بعداً توضیح داده خواهد شد که کلر آمین ها از واکنش ترکیبات کلر دار و آمونیاک دار موجود در آب تشکیل می شوند. این ترکیبات کلر و آمونیاک بعنوان کلر موجود ترکیبی (CAC) یا کلر باقیمانده ترکیبی (CRC) نامیده می شوند. مجموع کلر آزاد و ترکیبی موجود/باقیمانده (TRC) نامیده می شود.

$$TRC = FAC + CAC = FRC + CRC$$

راندمان میکرب کشی کلر آزاد باقیمانده مستقیماً به غلظت ملکول  $HOCl$  بستگی دارد. در خصوص میکرب کشی، اسید هیپو کلرو ۱۰۰ برابر موثر تر از یوت هیپو کلریت ( $OCl^-$ ) است. با کاهش pH تعداد ملکولهای  $HOCl$  افزایش می یابد.

در pH برابر ۷/۵ و دمای ۲۵ درجه سانتی گراد و در TDS برابر ۴۰ میلیگرم بر لیتر، ۵۰٪ کلر باقیمانده آزاد به فرم  $HOCl$  موجود است اما در pH برابر ۶/۵ این مقدار به ۹۰٪ می رسد. میزان  $HOCl$  با کاهش دما نیز افزایش می یابد. در دمای ۵ درجه سانتی گراد جزء مولی  $HOCl$  برای pH برابر ۷/۵ و TDS برابر ۴۰ میلیگرم بر لیتر ۶۲٪ خواهد بود. در آبهای شور جزء مولی  $HOCl$  کمتر است. بعنوان مثال در



دمای ۲۵ درجه سانتی گراد و pH برابر ۷/۵ و در TDS ۴۰.۰۰۰ میلیگرم بر لیتر جزء مولی HOCl حدود ۳۰٪ خواهد بود.

## کلر مورد نیاز

در یک سری واکنشهای گام به گام، بخشی از کلر موجود، با نیتروژن آمونیاکی واکنش می دهد و به کلر موجود ترکیبی تبدیل می شود.

این واکنش ها تابع pH و نسبت وزنی نیتروژن به کلر هستند.

کلر آمین ها نیز خاصیت باکتری کشی دارند اگرچه خاصیت میکروب کشی آنها بسیار کمتر از کلر است.

بخش دیگری از کلر به کلر غیر قابل دسترس تبدیل می شود بدین معنی که در اثر واکنش با مواد اکساینده ای نظیر نیتريت، سیانید، سولفید، یونهای آهن و منگنز از دسترس خارج می شود. همچنین کلر با اکسیداسیون مواد آلی موجود در آب مصرف می شود.

برای تعیین بهترین مقدار کلر، بهترین محل تزریق، pH مناسب و زمان مناسب برای پیش گیری از ترسیب بیولوژیک لازمست استاندارد ASTM1291 رعایت شود. برای جزئیات بیشتر، استفاده از هندبوک کلر زنی نیز توصیه می شود.



## آب دریا

تفاوت اساسی در شیمی کلر زنی آب دریا و آب لب شور وجود یون بروماید با غلظت حدود ۶۵ میلیگرم بر لیتر در آب دریا است. برماید سریعاً با اسید هیپوکلرو واکنش می دهد و اسید هیپو برومو تشکیل می شود.

در نتیجه در کلر زنی آب دریا میکرب کشی بیشتر توسط  $\text{HOBr}$  صورت می گیرد. اسید هیپوبرمو هم به یونهای هیدروژن و هیپوبرومیت تجزیه می شود:

میزان تجزیه پذیری  $\text{HOBr}$  از  $\text{HOCl}$  کمتر است. در  $\text{pH}$  برابر ۸ حدود ۷۲٪ از  $\text{HOCl}$  تجزیه می شود. این در حالیست که در همین شرایط ۱۷ درصد از  $\text{HOBr}$  تجزیه می شود. بعبارت دیگر یک عملیات گند زدایی موثر می تواند در  $\text{pH}$  بالاتر نسبت به آب لب شور انجام شود که در این حالت یون بروماید حضور ندارد.

اسید هیپوبرومو و یون هیپوبرمیت با کلر آزاد باقیمانده واکنش می دهند و مقدار آنها در کلر آزاد باقیمانده محاسبه می شود.

واکنش  $\text{HOBr}$  با سایر اجزای محلول در آب مشابه واکنش  $\text{HOCl}$  با این اجزا است. برم آمین و سایر ترکیبات برم دار محصول این واکنش خواهند بود.



## حذف کلر

در فرآیندهایی که از ممبرین های اسمز معکوس یا نانو فیلتراسیون استفاده می کنند لازم است آب خام ورودی کلر زدایی شود تا ممبرین ها آسیب نبینند. ممبرین های Filmtec دارای یک تلورانس مجاز برای کلر هستند. اولین مشخصه آسیب کلر به ممبرین ها کاهش فلاکس جریان پس از مشاهده افزایش فلاکس و افزایش TDS آب تولید است. تخریب احتمالی ممکن است پس از تماس ۱ میلیگرم بر لیتر کلر آزاد با ممبرین به مدت ۲۰۰ تا ۱۰۰۰ ساعت اتفاق بیفتد (۲۰۰ تا ۱۰۰۰ ppm-h).

میزان تخریب کلر به مشخصه های متفاوتی از آب خوراک بستگی دارد. در pH قلیایی حمله کلر شدید تر از زمانی است که pH خنثی یا اسیدی باشد. pH اسیدی برای اثرات گندزدایی در طول زمان کلرزی مناسب تر است. قدرت گندزدایی توسط کلر در دمای بالا یا در حضور فلزات سنگین (مثل آهن) بیشتر است. البته در این حالت شدت تخریب ممبرین ها تسریع می شود. با توجه به اینکه اثرات مخرب اکسیداسیون ممبرین ها تحت شرایط گارانتی نخواهد بود، Filmtec پیشنهاد می کند که پیش از ورود آب به ممبرین ها کلر آزاد باقیمانده حذف شود. سایر عوامل اکساینده مانند دی اکسید کلر، پر اکسید هیدروژن، ازن و پرمنگنات نیز در صورتی که به طریق مناسب حذف نشوند موجب تخریب ممبرین ها خواهند شد.

کلر آزاد باقیمانده می تواند با استفاده از کرین فعال یا سایر مواد شیمیایی احیا کننده به ترکیبات کلر دار با اثرات مخرب بسیار کمتر تبدیل شود. یک بستر کربن فعال اثر بسیار مهمی در حذف کلر از آب خوراک سیستم RO دارد. واکنش ذیل نحوه عملکرد سیستم کربن فعال را نشان می دهد.

عموماً از سدیم متا بی سولفیت (SMBS) برای حذف کلر آزاد باقیمانده استفاده می شود. سایر مواد شیمیایی احیا کننده نظیر دی اکسید گوگرد هزینه بالاتری از سدیم متا بی سولفیت دارند.



وقتی سدیم متا بی سولفیت در آب حل می شود سدیم بی سولفیت تشکیل می شود.

سدیم بی سولفیت نیز طبق واکنش زیر به اسید هیپوکلرو تبدیل می شود.

از نظر تئوری ۱/۳۴ میلیگرم سدیم متا بی سولفیت ۱ میلیگرم کلر آزاد را حذف میکند. اگرچه در عمل ۳ میلیگرم سدیم متا بی سولفیت برای حذف ۱ میلیگرم کلر مورد استفاده قرار می گیرد. SMBS باید از گرید غذایی و بدون ناخالصی باشد. این ماده اصولاً در شرایط خشک و خنک دارای زمان انبارش بین ۴ تا ۶ ماه است و محلول آب این ماده در تماس با هوا می تواند اکسید شود.. طول عمر یک نمونه محلول سدیم متا بی سولفیت در جدول زیر ارائه شده است.

طول عمر	غلظت (درصد وزنی)
۱ هفته	۱۰
۱ ماه	۲۰
۶ ماه	۳۰

اگرچه عمل حذف کلر با سرعت انجام می شود اما بهتر است یک زمان اختلاط مناسب در نظر گرفته شود. در این حالت استفاده از استاتیک میکسر توصیه می شود. نقطه مناسب تزریق بعد از فیلتر میکرونی است تا این فیلترها نیز توسط کلر محافظت شوند. در این حالت بهتر است محلول SMBS از یک کارتریج فیلتر مجزا عبور کند و به آب ورودی به پمپ فشار قوی تزریق شود. مهمترین نکته اینست که آبی که کلرزدایی شده نباید ذخیره شود.



وقتی ممبریهای RO/NF با فلزات سنگین نظیر کبالت یا مس آلوده شوند باقیمانده سدیم متابی سولفیت در حضور اکسیژن بصورت جزئی به ماده ای اکسید کننده تبدیل می شود. در صورت وجود پتانسیل بالا برای آلودگی با فلزات میزان تزریق سدیم بی سولفیت (SBS) باید بهینه شود و پتانسیل اکسیداسیون آب دور ریز هم باید توسط یه سنسور ORP کنترل شود.

اطمینان از عدم وجود کلر باید با نصب یک سنسور ORP در نقطه ای قبل از نقطه تزریق SMBS انجام شود. حد پایین ۱۷۵ تا ۲۰۰ میلی ولت یک حد قابل قبول است و در صورت وجود کلر باید پمپ فشار قوی خاموش شود.

