

سختی گیری با استفاده از راکتور دانه ای بستر سیال در حذف کروم و منیزیم از آب شهر بیرجند

علی فرهمند، نصیر گیفانی، محسن فریور

farahmandali@yahoo.com

n.gifani@yahoo.com

چکیده

در این مقاله به بررسی سختی گیری در راکتور سختی گیری دانه پرداخته شده است. آب شهر بیرجند از آب منابع زیرزمینی تهیه می گردد که سختی بالا و فلز کروم دارد. با توجه به نوع خاص سختی فرایند سختی گیری در بستر سیال پیش از ساخت راکتور در مقیاس صنعتی در مقیاس آزمایشگاهی و سپس در مقیاس پایلوت مورد بررسی قرار گرفته است. از نتایج حاصل مشخص می گردد که حذف منیزیم تنها در PH بالای ۱۰ امکان پذیر است. منیزیم به دلیل چسبندگی کم از راکتور فرار کرده و کدورت خروجی را به شدت افزایش می دهد. آهک مصرفی در فرایند سختی برای جلوگیری از افزایش فلزات سنگین و کدورت خروجی باید با کیفیت باشد. کروم شش ظرفیتی برای حذف در راکتور و همچنین کاهش سمیت آن باید ابتدا با مواد کاهنده در محیطی با خاصیت اسیدی به کروم سه ظرفیتی تبدیل گردد.

۱- مقدمه

آب، به عنوان ماده شیمیایی حیات بشری در کره زمین، از اهمیت خاصی برخوردار است و هیچ ماده دیگری به اندازه آب جزء محیط فیزیکی زمین محسوب نمی شود. بخار آن، تشعشعات را جذب می کند تا تعادل حرارتی مناسبی را برای محیط زندگی ما بوجود آورد و درجه حرارت هوا را نیز متعادل کند. به صورت مایع، موجب فرسایش خاک و شکل گرفتن زمین می شود، خاک مفید تولید می کند و مواد معدنی را در خود حل می کند.

یکی از ویژه گی های آب سختی آن است. سختی آب عبارتست از مجموع املاح کلسیم و منیزیم موجود در آن که قسمت اعظم سختی را تشکیل می دهد. گذشته از آنها وجود کاتیون های آهن، منگنز، مس، آلومینیوم، استرانسیوم که با آنیون های کربنات، بی کربنات- کلرور سولفات و نترات به صورت محلول در آب وجود دارند. در بالا بردن میزان سختی آب مؤثرند سختی آب را به سه قسمت تقسیم می کنند:

الف- سختی کل

ب- سختی دائم یا سختی غیرکربناته

ج- سختی موقت یا سختی کربناته

سختی کل عبارتست از مجموع املاح کلسیم و منیزیم آب قبل از حرارت دادن یا سختی کل شامل مجموع سختی موقت و سختی دائم می باشد.

هرگاه آب را مدت کمی بجوشانیم و آنگاه سختی آن را اندازه بگیریم عدد بدست آمده عبارت خواهد بود از سختی دائم آب، زیرا سختی موقت که به کربنات ها و بی کربنات های کلسیم و منیزیم مربوط می شود، بر اثر جوشیدن آب ته نشین می شود و جرم داخل

farahmandali@yahoo.com

n.gifani@yahoo.com

سماور و سایر ظروف را تشکیل می دهد. جوشانیدن آب به مدت چند دقیقه باعث تجزیه بی کربنات ها و خارج شدن CO₂ و رسوب کربنات های کلسیم و منیزیم می گردد.



سختی دائم به واسطه وجود عناصری چون سولفات و کلورهای کلسیم و منیزیم که در اثر جوشانیدن رسوب نمی دهد پدید می آید. سختی معمولاً برحسب میلی گرم در لیتر کربنات کلسیم بیان می شود.

جدول ۱: تقسیم بندی سختی آب (AWWA,2005)

میزان سختی	رده بندی mg/l کربنات کلسیم
سبک	۰-۵۰
نیمه سبک	۵۰-۱۰۰
کمی سخت	۱۰۰-۱۵۰
نیمه سخت	۱۵۰-۲۰۰
سخت	بیش از ۲۰۰
بسیار سخت	بیش از ۳۰۰

آبهای سخت به دلیل رسوب صابون برای مقاصد شستشو نامطلوب بوده، و می تواند سبب کاهش عمر الیاف گردد. علاوه بر آن آبهای سخت برای تولید یخ، نوشابه های غیرالکلی، صنایع نساجی و شستشوی البسه و ظروف نیز مطلوب نمی باشند. آبهای سخت با رسوب گذاری در دیگ های بخار و مخازن آب داغ سبب اتلاف انرژی حرارتی و کاهش دما و یا انسداد لوله ها می گردد. شیوع بیماری قلب و عروق در جوامعی که از آبهای آشامیدنی سبک استفاده می کنند، نسبت به جوامعی که آب سخت مصرف می کنند بیشتر می باشد. علت این امر را کمبود غلظت منیزیم می دانند ولی غلظت کروم و بالا بردن مقادیر مس را نیز در این امر دخیل می دانند.

۲

- سختی گیری در مقیاس آزمایشگاهی

با توجه به آزمایشات صورت پذیرفته سختی موجود در آب دشت رکات شهر بیرجند به شرح ذیل می باشد.

جدول ۲: کیفیت آب دشت رکات بیرجند

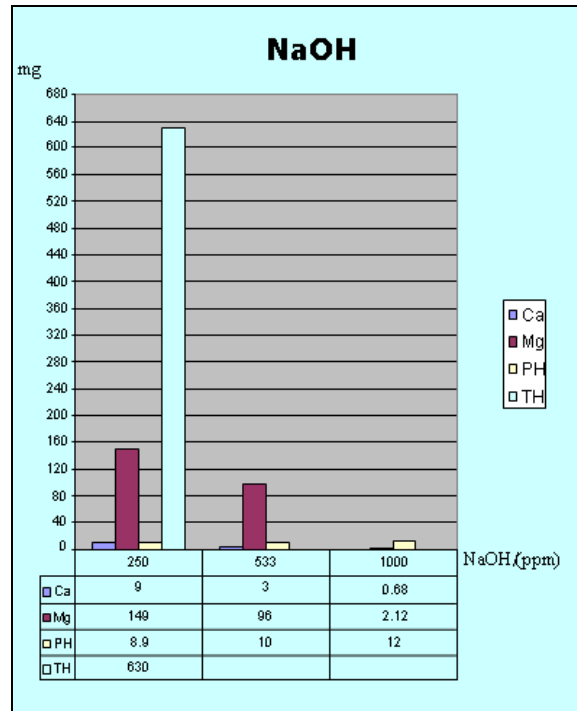
PH	TDS	EC	TH	CaH	MgH	Ca	Mg	HCO3	CO3	SO4	CL	Malk	Palk	Na	Cr	Cr+6
7.8	1647	798	800	228	616	52	163	210	18	500	516	344	30	190	100	40

با توجه به نتایج فوق این نکته مشهود است که میزان سختی موجود در آب این دشت به دلیل حضور میزان بالای منیزیم در این آب می باشد. همچنین میزان قابل توجهی از این سختی شامل سختی دائم به دلیل وجود میزان بالای کلراید و سولفات به عنوان آنیون و متقابلاً میزان بالای کاتیون منیزیم می باشد. با توجه به آزمایشات صورت گرفته بر روی نمونه های آب دشت بیرجند نتایج سری

آزمایشات بررسی و تعیین راندمان حذف کلسیم و منیزیم توسط سختی گیر های مختلف شیمیایی به شرح ذیل می باشد. در خلال این آزمایشات Ca(OH)_2 , NaOH و Na_2CO_3 مورد ارزیابی راندمان حذف قرار گرفته است.

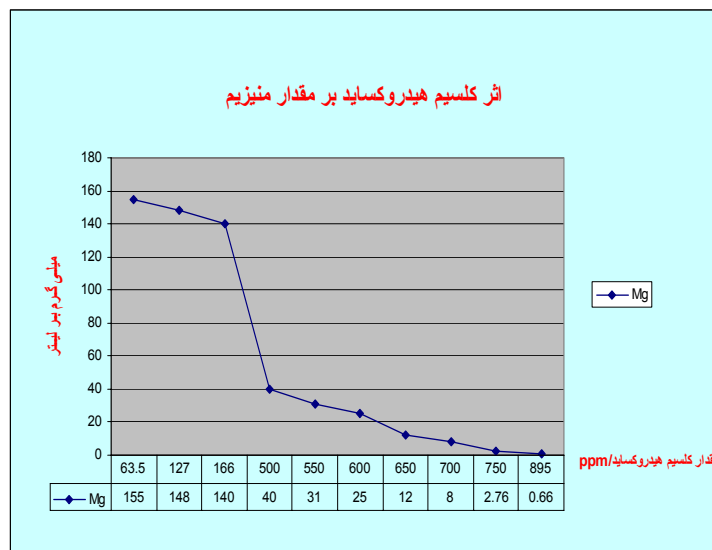


نمودار ۲: تاثیر کربنات سدیم در حذف سختی آب



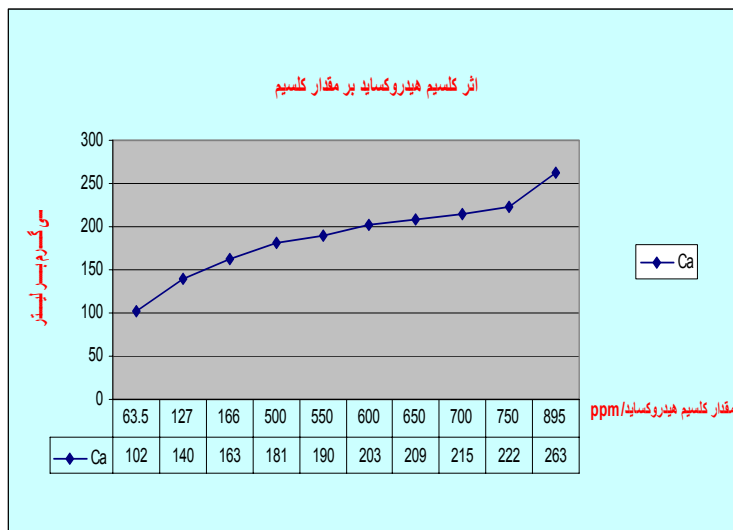
نمودار ۱: تاثیر سود در حذف سختی آب

همانطوریکه از جدول بالا مشخص است کربنات سدیم تاثیر بسیار خوبی بر روی مقدار کلسیم دارد ولی بر مقدار منیزیم بی تاثیر است . بنابراین نمی توان آن را به تنهایی بکار برد و عموماً به همراه هیدروکسید کلسیم بکار می رود.



نمودار ۳: اثر هیدروکسید کلسیم بر منیزیم

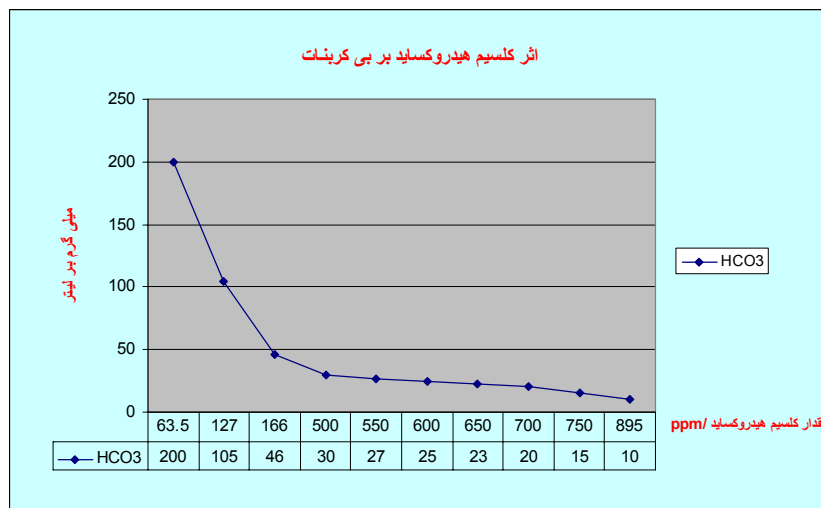
هیدروکسید کلسیم بطور قابل ملاحظه ای مقدار منیزیم را کاهش می دهد. با توجه به نمودار بالا نتیجه می گیریم که افزایش 600-700ppm از این ماده می تواند منیزیم را تا حد 8-18 ppm کاهش دهد. البته نباید فراموش کرد که بدلیل حلالیت هیدروکسید کلسیم در آب مقدار کلسیم در آب افزایش می یابد (به نمودار ذیل توجه شود). که در مرحله بعد با اضافه کردن سدیم کربنات بصورت کربنات کلسیم رسوب کرده و از آب جدا می شود.



نمودار ۴: اثر هیدروکسید کلسیم بر کلسیم

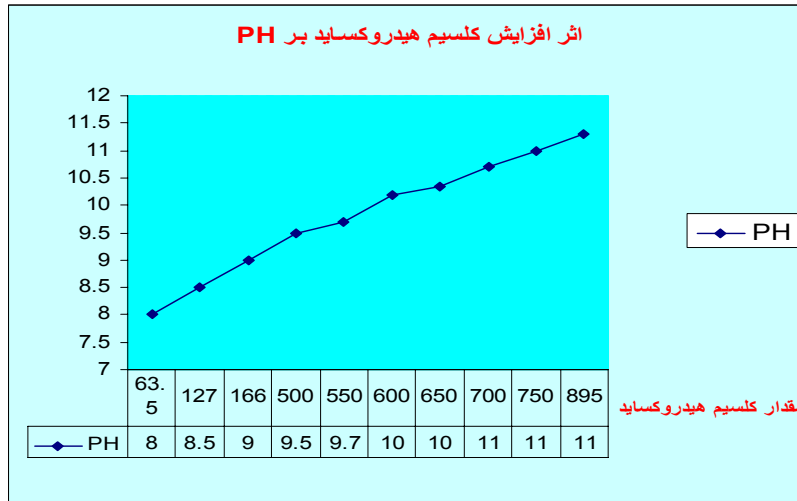
۲-۱- اثر هیدروکسید کلسیم بر بیکربنات

در واقع اولین اثری که هیدروکسید کلسیم دارد این است که با بیکربنات کلسیم و بیکربنات منیزیم واکنش کرده و منیزیم و کلسیم را بصورت کربنات رسوب می دهد. پس از تمام شدن بیکربنات نوبت به سولفاتها می رسد. چون منیزیم باقیمانده بصورت سولفات در داخل آب حضور دارد بنابراین هیدروکسید کلسیم با منیزیم سولفات واکنش داده و بشکل هیدروکسید منیزیم آن رسوب می دهد.



نمودار ۵: اثر هیدروکسید کلسیم بر بیکربنات

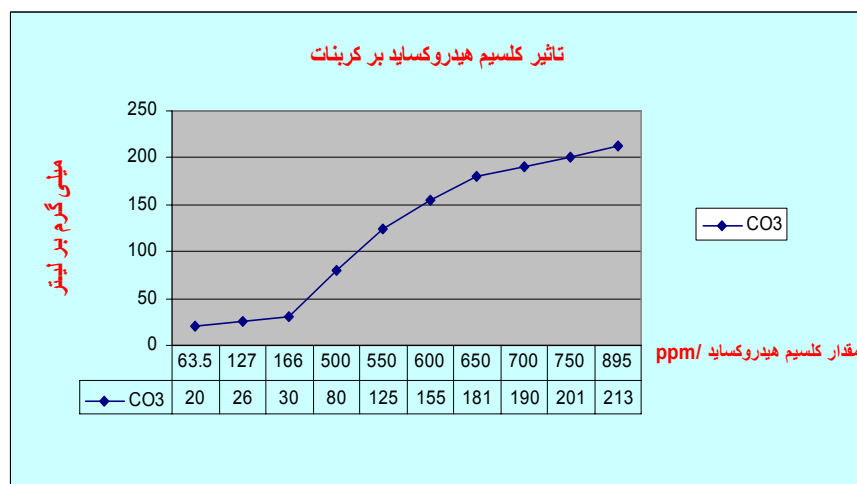
همانطوریکه نشان داده شده است هر چقدر افزایش هیدروکسید کلسیم بیشتر باشد کاهش بیکربنات هم بیشتر خواهد بود. افزایش 600-700 ppm از این ماده مقدار بیکربنات را تا حد 20-25 ppm کاهش خواهد داد. البته نباید فراموش کرد که این یک ماده قلیائی قوی بوده و PH آب را افزایش خواهد داد. در نمودار بعدی اثر این ماده را بر روی PH آب ملاحظه می کنید.



نمودار ۶: اثر هیدروکسید کلسیم بر PH

همانطوریکه ملاحظه می شود افزایش 600-700 ppm از هیدروکسید کلسیم PH را تا حد 10-11 افزایش می دهد و به همین دلیل وقتی که pH به 9.5 می رسد تمامی کلسیم بیکربنات و منیزیم بیکربنات بصورت کربنات کلسیم و کربنات منیزیم رسوب کرده اند و در ادامه وقتی PH به 10.6 می رسد تمامی منیزیم بصورت هیدروکساید رسوب می کند .

۳-۲- اثر هیدروکسید کلسیم بر کربنات



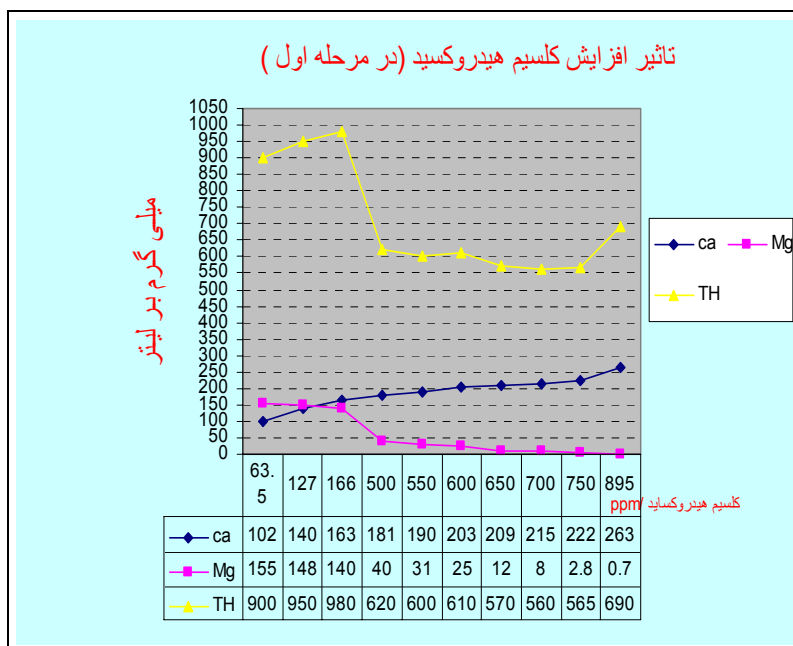
نمودار ۷: اثر هیدروکسید کلسیم بر کلسیم

همانطوریکه از نمودار فوق پیدا است اضافه کردن هیدروکسید کلسیم موجب افزایش مقدار کربنات می شود و این ممکن است بدلیل قلیائی بودن و جذب Co_2 هوا باشد که البته با پائین آوردن pH بر طرف می گردد.

۲-۳- هیدروکسید کلسیم بر منیزیم ، کلسیم و سختی کل

آزمایشات مرحله اول :

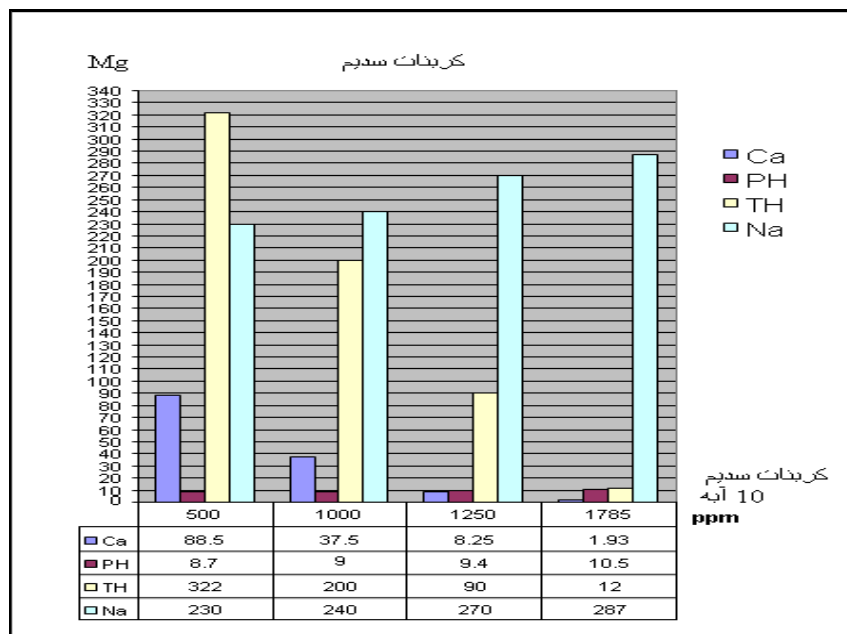
نمودار جامع ذیل تغییرات منیزیم، کلسیم و سختی را نشان می دهد.



نمودار ۸: افزایش هیدروکسید کلسیم

همانطوریکه ملاحظه می شود با افزایش 600-700 ppm هیدروکسید کلسیم منیزیم بین 25-8ppm و سختی بین 610-560 ppm شده است .

آزمایشات مرحله دوم:



نمودار ۹: اثر کربنات سدیم بر سختی و شوری

همانطوریکه نشان داده شده است بهترین غلظت از سدیم کربنات 1000 ppm بوده است که مقدار کلسیم 37.5، منیزیم 9، سدیم 240 و سختی کل معادل 200 ppm شده است. چنین آبی از نظر این چهارفاکتور مناسب آب آشامیدنی می باشد بشرط آنکه PH آن کم شده و در حد 7-8.5 رسانده شود. برای کاهش دادن PH از گاز دی اکسید کربن استفاده و PH به 6.5 رسانده شد. مشخصه های این آب مطابق جدول ذیل شده است.

جدول ۳: کیفیت آب پس از تنظیم PH

PH	EC	TH	TDS	Ca H	Ca	Mg	Mg H	HCO3	CO3	CL	SO4	ALK	Na	Cr	Cr+6
6.5		200	1330	-	37	9	-	23	-	516	500	-	240	70	۱

بمنظور حصول اطمینان از مقدار بهینه هیدروکسید کلسیم و سدیم کربنات یکبار دیگر آزمایش با غلظت 600ppm از هیدروکسید کلسیم و 500ppm از سدیم کربنات تکرار گردید. و بر روی آب صاف شده از مرحله اول مقدار منیزیم و از آب صاف شده مرحله دوم مقادیر کلسیم و سدیم و سختی اندازه گیری شد. که نتایج در جدول ذیل نشان داده شده است و می تواند مورد توجه قرار بگیرد.

۳- فلزات سنگین در آب آشامیدنی

مهمترین فلزات سنگین کروم، مس، سرب، کادمیوم، آرسنیک، نیکل، نقره، آلومینیوم، انادیوم و کبالت می باشند. به دلیل بالای بودن میزان کروم در آبهای بیرجند و اهمیت آن در این مطالعات، توجه بیشتر را بر روی این عنصر معطوف می کنیم و برای سایر عناصر سنگین نیز به اختصار توضیحاتی در ادامه آمده است.

۳-۱- کروم

اغلب صخره‌ها و خاک‌ها حاوی مقادیر کمی کروم می‌باشند. سنگ معدن متعارف آن کرومیت هست، که از آن فلز سه ظرفیتی کروم بدست می‌آید. کروم ۶ ظرفیتی بندرت به صورت طبیعی یافت می‌شود. فقط شکل سه ظرفیتی آن پایدار است، و کروم ۶ ظرفیتی به سرعت به وسیله مواد آلی احیاء می‌گردد. کروم در نتیجه سوختن سوخت‌های فسیلی چوب- کاغذ و نیز از ته نشست مواد، در صنایع و اکسیداسیون کروم معدنی و غیره بوجود می‌آید. اثر سرطان‌زایی کروم ۶ ظرفیتی دلیل خوبی برای محافظت آبهای آشامیدنی، از وارد شدن این عنصر در آن است. کروم ممکن است در آب به دو صورت کروم ۶ ظرفیتی و سه ظرفیتی باشد، چون وجود کروم به ویژه به صورت کرومات در آب، برای بهداشت خطرناک است، وقتی آب برای مصرف عمومی است، می‌بایستی عاری از کروم باشد. حداکثر غلظت مجاز کروم در آب آشامیدنی ۰/۰۵ میلی‌گرم در لیتر می‌باشد. مطالعات اخیر نشان داده است، که تحمل گلوکسیدی در کودکانی که آب آشامیدنی آنها دارای مقادیر کمی کروم باشد، دچار اختلال می‌شود. بر اساس مطالعات فوق به نظر می‌رسد، که قابلیت بدن از نظر تحمل مقادیر زیاد گلوکز، با غلظت کروم در آب آشامیدنی همبستگی دارد.

جدول ۷: خصوصیات فیزیکی و شیمیایی عنصر کروم

	Item	Amount
۱	Atomic number	24
۲	Atomic mass	51.996 g.mol ⁻¹
۳	Electro negativity	1.6
۴	Density	7.19 g.cm ⁻³ at 20°C
۵	Melting point	1907 °C
۶	Boiling point	2672 °C
۷	Vander Waals radius	0.127 nm
۸	Ionic radius	0.061 nm (+3) ; 0.044 nm (+6)
۹	Isotopes	6
۱۰	Electronic shell	[Ar] 3d ⁴ 4s ²
۱۱	Energy of first ionization	651.1 kJ.mol ⁻¹
۱۲	Energy of second ionization	1590.1 kJ.mol ⁻¹
۱۳	Energy of first ionization	2987 kJ.mol ⁻¹
۱۴	Standard potential	- 0.71 V (Cr ³⁺ / Cr)

کروم سه ظرفیتی، شکل بی خطر و خوش خیم کروم می باشد که برای سلامتی و رژیم غذایی انسان و حیوان، ماده مغذی و ضروری است که فقدان آن می تواند به یک ناهماهنگی در بدن منجر شده و سبب اختلال در متابولیسم گلوکز و لیپید در بدن شود. کروم سه

ظرفیتی، بطور گسترده در هوا، خاک، آب و سنگ یافت می شود و در گل کلم، پنیر، گوشت، غلات، حبوبات و قارچ نیز به میزان کافی موجود است. در عوض، کروم شش ظرفیتی، یک ماده سرطانزای شناخته شده است که بوسیله استنشاق، ایجاد سرطان می کند و بوسیله تمامی مسیرهای در معرض قرارگیری نیز، بعنوان یک ماده سرطانزا، تلقی می شود. کروم (VI)، توسط یک مکانیزم انتقال ناشناخته (غیرمشخص)، وارد سلول های بدن می شود. همه سلول ها، این مکانیزم انتقال را در بر می گیرند بطوریکه آنها را برای سرطان تحمیل شده Cr(VI)، هدف قرار می دهد.

ویژگی های کروم شش ظرفیتی:

- قابل حل در آب
- از لحاظ ظاهر، دارای رنگ زرد-سبز (خاکستری) است.
- در حضور مواد آلی (Organic) تبدیل به کروم سه ظرفیتی می شود.
- در معرض بلعیدن، استنشاق و جذب پوستی می باشد.

فرایندهای فیزیکی و شیمیایی بسیاری وجود دارد که نرخ مهاجرت و حالت شیمیایی کروم (VI) را در سطوح آلوده شده، تحت تاثیر قرار می دهد. فرایندهای فیزیکی، شامل انتقال جابجایی همراه با جریان آب زیرزمینی، پراکندگی، پخش و انتقال جرم بصورت دیفیوژن (diffusion-controlled)، از میان مرزهای مختلف سطوح پایین، می باشد.

بیماری ها و خطرات بهداشتی ناشی از اثر کروم شش ظرفیتی شامل خون دماغ شدید، سرطان ریه و مجاری تنفسی، زخم مجاری داخلی بینی، مشکلات کلیوی، بیماریهای روده (مانند Crohn)، سرطان کبد، سرطان معده و گوارش می باشد.

۴- وضعیت شیمیایی و هیدروژئولوژی منابع آب آشامیدنی شهر بیرجند

دشت بیرجند از نظر زمین شناسی در زون زمین ساختی شرق ایران قرار گرفته است. ضخامت رسوبات آبرفتی که شهر بیرجند بر روی آن قرار گرفته است، بیش از ۲۵۰ متر می باشد. در این رسوبات آبرفتی، درصد قطعات سنگ آذرین بازیکی (اولترامافیکی) بالا بوده و حاصل فرسایش ارتفاعات واقع در جنوب و شمال دشت می باشد. سنگهای آذرین اولترامافیکی بویژه در ارتفاعات جنوبی شهر بیرجند رخنمون داشته و عمدتاً شامل سرپانتینیت و پریدوتیت می باشد. غلظت کروم در غرب شهر بیرجند حدود ۸۰ میکروگرم در لیتر بوده و تا کمتر از ۵۰ میکروگرم در لیتر (در شرق بیرجند) تغییر می کند. در قنات علی آباد در دامنه ارتفاعات جنوبی دشت بیرجند، غلظت کروم قابل تشخیصی وجود ندارد. بطور کلی آب زیرزمینی دشت بیرجند دارای املاح (محتوای میزالی) بالایی بوده و این املاح در بخش شمالی بیشتر است. کروم موجود در آبهای زیرزمینی بیرجند، منشاء زمین شناسی دارد. این کروم محلول بوده و تحت شرایط خاص از سنگ کرومیت، آزاد می شود. محیط باید اکسید کننده بوده و نفوذ آب خام، باید شدید باشد که این شرایط در منطقه غیراشباع رسوبات دره ای بیرجند، وجود دارد. واریزه ها یا خرده سنگ های الترامافیکی، در خلال فصل تابستان، اکسید شده و در زمستان، جریان آب زیرزمینی، کروم شش ظرفیتی موجود را از سنگ اکسید شده می شوید. فرایند شستشو، در فاصله طولانی نفوذ تا سطح آب زیرزمینی، افزایش می یابد. احتمالاً، ورود آب آلوده کروم دار از رسوبات آبرفتی ارتفاعات جنوبی بیرجند قابل اغماض است و دلیل این امر، نبود اثر کروم شش ظرفیتی در قنات علی آباد می باشد. به علت حساسیت اکسایشی - کاهش کروم، فرض می شود که کروم شش ظرفیتی به گونه بی ضرر کروم سه ظرفیتی هنگام ورود به مناطقی از آبخوان که پتانسیل های اکسایش - کاهش کمتر غالب است تبدیل می شود. هرچند نرخ واکنش این فرایند کاهش با اطلاعات موجود، قابل تخمین زدن نیست، در عین حال، مطابق با یک پروفیل

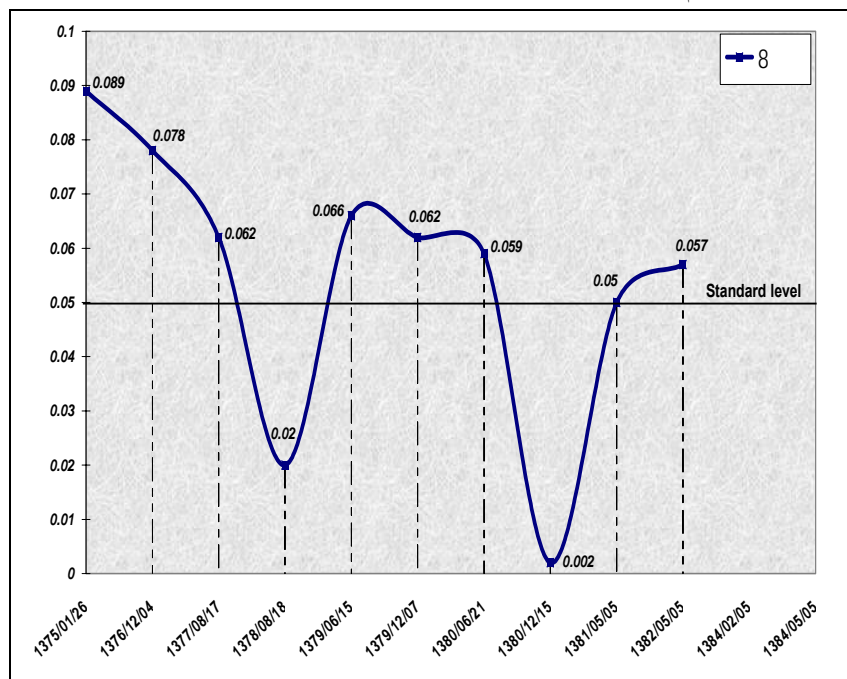
3rd National Water & Wastewater Conference
on Demand Management

استاندارد اکسایش- کاهش، فرض می شود که پتانسیل اکسایش-کاهش با افزایش عمق زیر سفره آب زیرزمینی، به مقادیر منفی، کاسته می شود.

براساس ملاحظات فوق، امکان بهینه سازی موقعیت چاههای تولید آب آشامیدنی برای کاهش میزان کروم، وجود داشته و در دامنه محدوده کوهستانی، شستشوی کروم به دلیل مسیر نفوذ کوتاهتر، احتمالاً کمتر است.

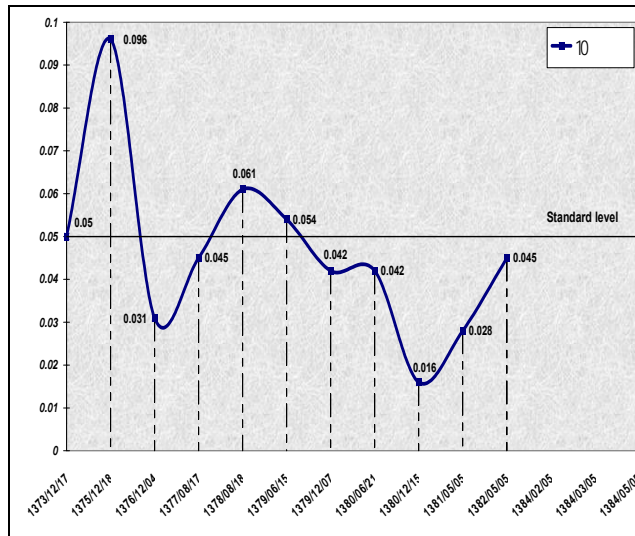
میزان کروم در منابع آبی بصورت زیر دسته بندی می شود:

نمودار ۱۰: میزان کروم شش ظرفیتی در یکی از چاههای دشت رکات (چاه شماره ۸) در فصول مختلف

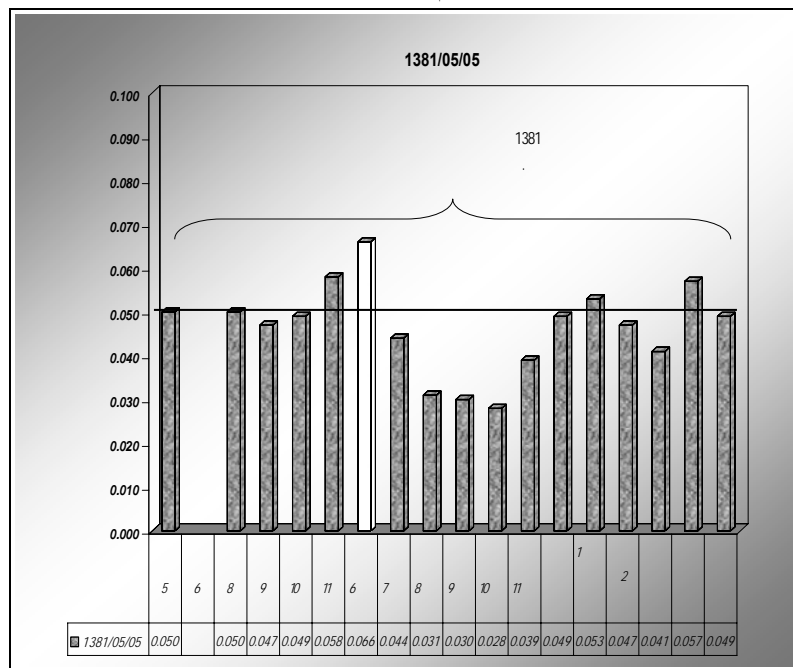


نمودار ۱۱: میزان کروم شش ظرفیتی در یکی از چاههای دشت علی آباد (چاه شماره ۱۰) در فصول مختلف

3rd National Water & Wastewater Conference
on Demand Management



نمودار ۱۲: کروم شش ظرفیتی در چاهها



با توجه به نتایج فوق این نکته قابل مشاهده بود که با توجه به تغییرات زیاد فصلی و سالیانه مقادیر فوق میزان غلظت خروجی هر چاه در محدوده مجاز و غیر مجاز متنوع بوده. این میزان تغییرات با توجه به بررسی های صورت پذیرفته بنا به دلایل ذیل می باشد.

(۱) مدل جریان آبهای زیر زمینی

(۲) میزان بارندگی سالیانه

farahmandali@yahoo.com

n.gifani@yahoo.com

۳) میزان تیخیر سالیانه

۴) میزان برداشت از دشت

نکته دیگر قابل تامل در مورد نتایج فوق این نکته می باشد که از آنجا که منشاء کروم موجود آلودگی نبوده و منشاء ژورژنیکی داشته و به عنوان ناخالصی بیش از حد مجاز در نظر گرفته می شود و نه آلودگی. بنا براین تعدیل میزان غلظت کروم موجود به عنوان هدف تلقی شده و نه حذف کامل آن.

۵- فرایند سختی گیری

با ایجاد تغییرات شیمیایی در آب می توان با ایجاد ترکیباتی با ضریب حلالیت (KSP) پایین محلول را به صورت فوق اشباع درآورد و با ترسیب این ترکیبات و جداسازی آن از آب کاهش سختی فراهم می آید. علاوه بر روش گرمایی روش های گوناگونی دیگری نیز برای کاهش سختی وجود دارد، از جمله تبادل یونی، نرمسازی با آهک و سود، اسمز معکوس، الکترودیالیز و غیره. از متداول ترین روش های حذف سختی به کارگیری از آهک و سود می باشد. این فرایند به روش های گوناگونی صورت می پذیرد که یکی از روش های نوین آن به کارگیری راکتورهای دانه ای (pellet reactor) است. در این روش با به کارگیری دانه ها سیال شده و با ایجاد بستری بسیار گسترده برای رسوب گذاری که به حذف سریع رسوبات از محلول اشباع می گردد بازده سختی گیری به شدت افزایش می یابد. سطح ایجاد شده در این روش بسیار زیاد و معادل $4000 \frac{m^2}{m^3}$ می باشد. در راکتور های دانه ای شانس حذف کاتیون هایی چون کروم، Sr، Fe و Mn علاوه بر کلسیم و منیزیم نیز وجود دارد. در صورت استفاده از آهک پس از مرحله سختی گیری نیاز به فیلترسازی آب وجود دارد که در صورت استفاده از سود بار روی فیلترها کاهش می یابد ولی شوری آب افزایش می یابد. برای حذف کلسیم به راکتوری با PH بالای ۸ و برای حذف منیزیم به PH بالای ۱۰ نیاز داریم. در صورت کارکرد راکتور در PH بالا با توجه به چسبندگی ناکافی رسوبات منیزیم به دانه های سیال شده پس از راکتور برای حذف رسوبات فرار کرده از راکتور نیاز به زلالسازی در واحد زلالساز با لاملا پیش از ورود به فیلتر می باشد. هوازنی آب های زیر زمینی پیش از ورود به راکتور با کاهش دی اکسید کربن از آب باعث افزایش راندمان و کاهش آهک مصرفی در راکتور می گردد. PH آب خروجی از راکتور با تزریق گاز CO₂ (recarbonation) و یا تزریق اسید سولفوریک و یا HCl باید تنظیم گردد. متداول ترین روش تنظیم PH تزریق گاز CO₂ می باشد که در صورت تزریق گاز کربنیک یک مرحله رسوب گذاری پس از آن نیز خواهیم داشت و تزریق گاز CO₂ به بهبود شرایط بافری آب نیز می انجامد. این تنظیم PH پیش از ورود آب به فیلتر صورت می گیرد تا با انحلال رسوبات زیر ته نشین نشده از گرفتگی و تخریب فیلتر جلوگیری شود. در صورت تزریق اسید سولفوریک افزایش یون سولفات و در صورت تزریق HCl افزایش یون کلر را داریم. علاوه بر سختی برخی از فلزات سنگین را نیز می توان در فرایند سختی گیری حذف نمود. این عناصر در جدول تناوبی زیر نشان داده شده است.

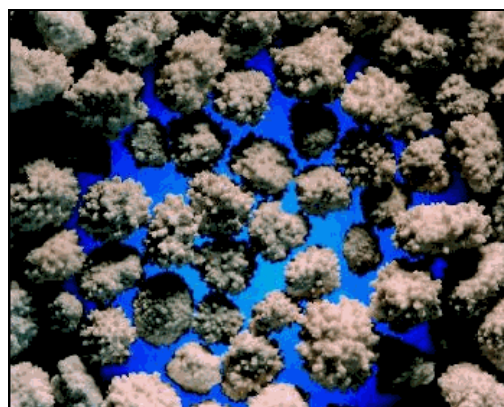
3rd National Water & Wastewater Conference
on Demand Management

جدول ۸: عناصر قابل حذف در فرایند سختی گیری در جدول مندلیف

1																	2
H																	He
3	4	successfully recovered										5	6	7	8	9	10
Li	Be											B	CO ₃	NH ₄	O	F	Ne
11	12											13	14	15	16	17	18
Na	Mg											Al	Si	PO ₄	SO ₄	Cl	Ar
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
55	56	57/71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
87	88	89/103	104	105	106	107	108	109									
Fr	Ra	Ac-Lr	Rf-Ku	Ha-Ns	Unh	Uns	Uno	Uue									



شکل ۲: رسوبات بر روی دانه ها



شکل ۱: دانه های سختی گیری

3rd National Water & Wastewater Conference
on Demand Management

یکی از این عناصر که در راکتور سختی گیری قابل حذف می باشد فلز سنگین کروم است. این در دو ظرفیت سه و شش ظرفیتی موجود است. کروم سه ظرفیتی سمیت کمتری از کروم ۶ ظرفیتی دارد. کروم شش ظرفیتی در راکتور سختی گیری حذف نمی گردد و ابتدا باید توسط مواد کاهنده چون (سولفید سدیم، متایسولفید سدیم، تیوسولفات سدیم و ...) به کروم سه ظرفیتی تبدیل گردد یا به صورت $Cr(OH)_3$ رسوب دهد. بدین منظور پیش از راکتور سختی گیری، محفظه ای را برای واکنش و احیا کروم در نظر گرفته شود. بلور رسوب شکل گرفته دارای ترکیب $Cr_7Mg_5Cr_{0.01}(OH)_y(CO_3)_z$ می باشد. واکنش احیاء کروم به کمک تیوسولفات سدیم به صورت ریز می باشد.

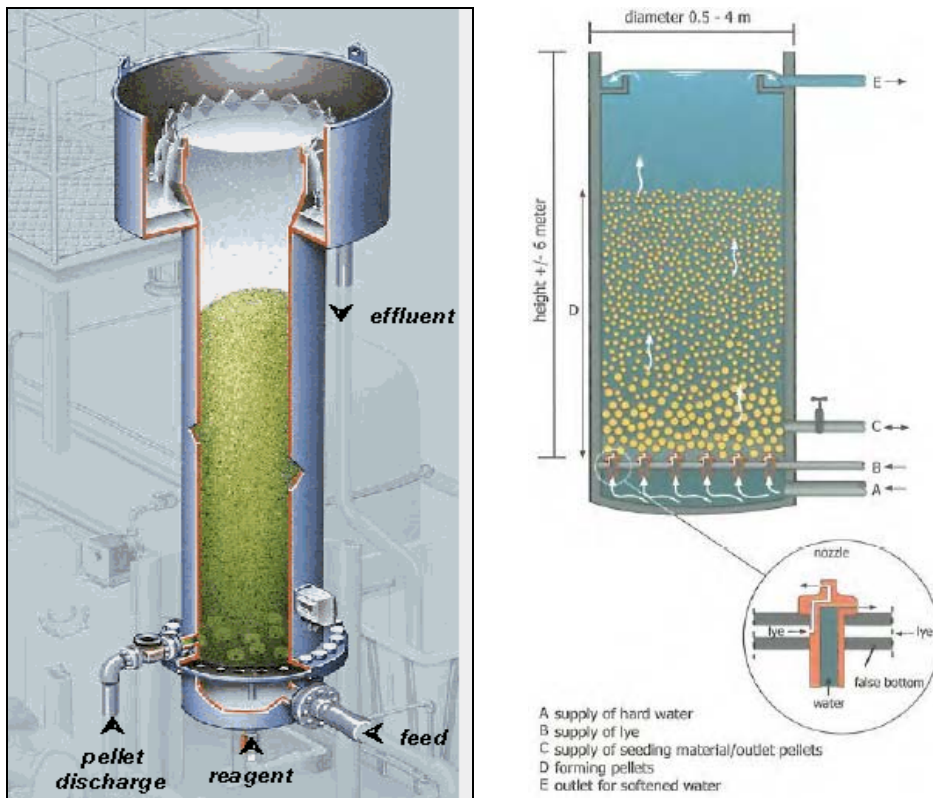


از واکنش آشکار می گردد که با کاهش PH در این مرحله می توان به راندمان مناسبی دست یافت. مشکل احیا کروم در واکنش جانبی با اکسیژن محلول در آب است که به افزایش مصرف مواد کاهنده می انجامد. همچنین تمامی اکسیژن آب مصرف شده که این نیاز به هوادهی را در فرایند تصفیه الزامی می سازد.

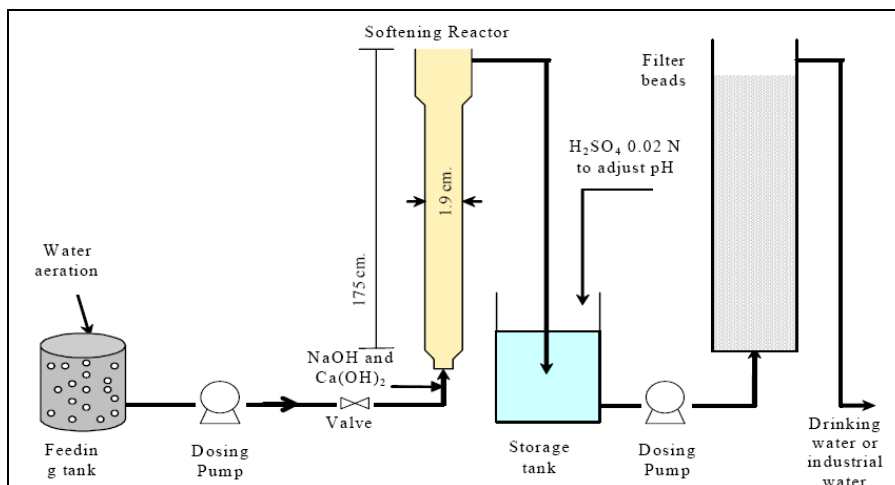
راکتورهای سختی گیری ۶ تا ۱۲ متر ارتفاع و ۰,۵ تا ۴ متر قطر دارند. دانه های ورودی ۰/۲ تا ۰/۳ میلیمتر بوده که پس از رشد نهایی به ۲ میلیمتر می رسند.

مزایای استفاده از راکتور دانه ای به شرح زیر است:

- زمان واکنش کوتاه تر از ۱۶ ثانیه
- اندازه کوچک دستگاه
- تولید پسماندی بدون مشکل زیست محیطی
- قابلیت حمل ساده کریستال ها رسوبی
- مصرف صنعتی دانه های تولیدی



شکل ۳: فرایند سختی گیری در راکتور دانه ای



شکل ۴: فرایند سختی گیری

راکتورهای بستر سیال شامل ظرف استوانه ای است که قسمتی از آن با موادی دانه ای شکل پر گردیده است. قطر دانه ها کوچک و در حدود ۰.۲ تا ۰.۴ میلیمتر می باشد که متعاقبا سطح گسترده ای را برای تبلور ایجاد می نماید. آب به سمت بالا با سرعت زیادی پمپ می گردد تا ذرات را به صورت سیال شده درآیند. از پایین مواد شیمیایی (سود سوزآور، خاکستر سود ویا آهک) تزریق می گردد. کربنات کلسیم به حالت فوق اشباع در می آید و روی دانه ها متبلور و کره های کوچکی را می سازند. در فاصله زمانی منظم دانه ها از پایین راکتور خارج می گردد. در بخش پایین راکتور ذرات کوچک به دام می افتند و به برج برگردانده می شوند. این دانه ها می تواند

در صنایع به کار رود. به منظور بهبود شرایط عملیاتی مدلسازی هیدرولیکی آن ضروری است. این مدل باید فضای خالی، ارتفاع و گرادیان فشاری را تابعی از اندازه دانه ها، دمای آب و جریان آب پیشبینی کند. به کارگیری این مدل کمترین سیال سازی بستر و جداسازی دانه ها در بستر را پیشبینی می کند.

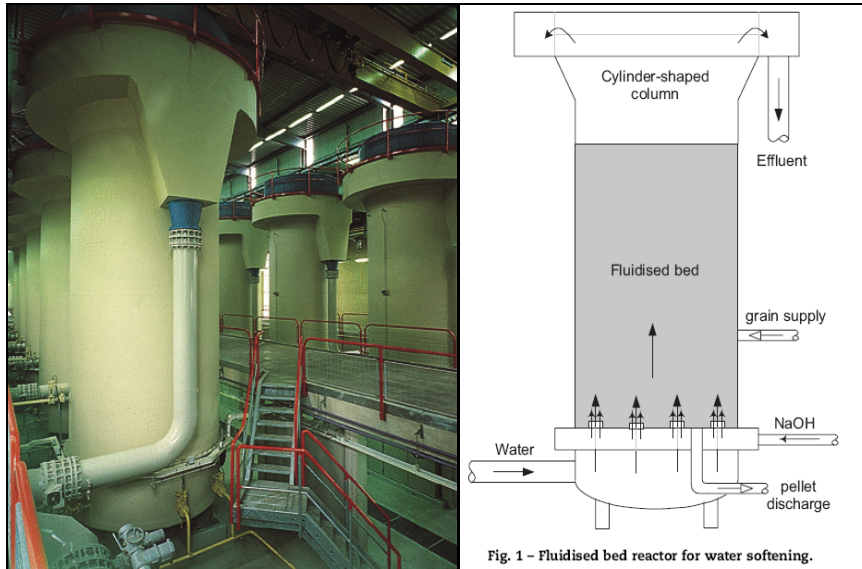


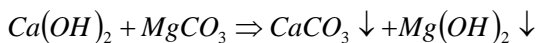
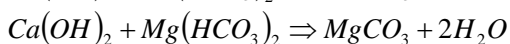
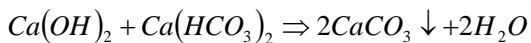
Fig. 1 - Fluidised bed reactor for water softening.

شکل ۵: نمای دستگاهی راکتور سختی گیری

۶- واکنش حذف کلسیم و منیزیم

۶-۱- سختی گیری با آهک

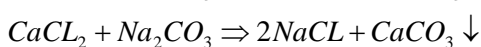
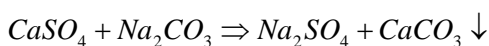
هدف از این فرایند حذف سختی بی کربناته (یا سختی موقت) کلسیم و منیزیم است. واکنش سختی گیری با آهک به صورت زیر است:



واکنش آهک و سختی آب در نبود هسته ها تشکیل کریستال به دلیل عدم حذف سریع کربنات کلسیم از طرف دوم واکنش بسیار کند می باشد ولی در صورت وجود هسته (دانه های بستر سیال) بلورها به سرعت رشد کرده و سرعت ته نشینی افزایش یافته و اندازه تجهیزات کاهش می یابد. واکنش رسوب گذاری منیزیم دو مرحله ای و کند می باشد و برای رسوب گذاری به غلظت بالاتری از آهک (PH بالا) نیاز می باشد.

۶-۲- سختی گیری با کربنات سدیم

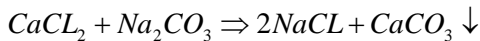
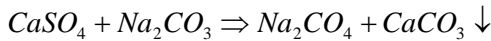
سختی دائم (غیرکربناته) را می توان بدین روش حذف کرد:



این روش و روش بعد به دلیل تولید کلرید سدیم مشکل افزایش شوری آب را داراست.

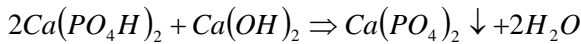
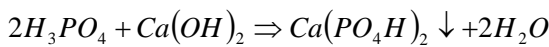
۳-۶- سختی گیری با سود سوزآور

واکنش به صورت چند مرحله ای بوده که بعد مرحله اول واکنش های سختی گیری دائم رخ می دهد:



۴-۶- واکنش حذف فسفات با آهک

آیون ها معمولاً به شکل نمک های کلسیم حذف می گردند ولی گاهی به شکل نمک های کمپلکس در می آیند. برای نمونه فسفات که به شکل NH_4MgPO_4 با کاهش نیترژن پساب ایجاد می شود



۷- واحد پایلوت تصفیه خانه بیرجند

۱-۷- مشخصات هیدرولیکی

میزان دبی ورودی این راکتور بین ۱ تا ۴ متر مکعب در ساعت می باشد و دبی کاری این راکتورها بین ۱/۲ تا ۳/۵ متر مکعب در ساعت می باشد.

- با توجه به اینکه یکی از اهداف طرح پایلوت تعیین حد بهینه بار سطحی هیدرولیکی Hydraulic load جهت اجزاء مختلف می باشد. دبی ورودی در بازه مشخصی بین ۱/۵ تا ۲ متر مکعب در ساعت مورد بررسی قرار گرفته است و راندمان تشکیل Pellet ها و حذف در PR مورد ارزیابی قرار گرفته است.

- بر اساس این طرح دبی ورودی به پایلوت از انتهای مخزن استوانه شکل وارد شده و از داخل بستر عبور کرده، حذف سختی در خلال عبور از این راکتور صورت می پذیرد. این دبی از طریق نازل های انتهایی این راکتورها وارد شده و مواد شیمیایی (محلول آهک) نیز در همین نقطه تزریق می گردند.

۲-۷- لاملا تانک

این بخش جهت بررسی و ارزیابی میزان ته نشینی مواد عبور کرده از راکتور PR همچنین بررسی میزان و نوع مواد ته نشینی مورد استفاده قرار گرفته است این تانک شامل ورقه ها مایل Lamella جهت افزایش میزان ته نشینی می باشد. با توجه به عدم کارایی این واحد در طرح نهایی از این مخزن به عنوان مخزن تماس با کلر جهت شبیه سازی میزان تاثیر کلر زنی بر ترکیبات شیمیایی استفاده گردیده است.

۳-۷- فیلتر شنی تند (Rapid sand filter) RSF

این فیلترها جهت بررسی و تعیین میزان راندمان حذف کدورت و مشخص نمودن نیازها طراحی شده است. بر اساس این چیدمان دبی خروجی از راکتورهای PR مستقیماً به واحد فیلتر شنی تند هدایت می شود. این فیلترها جهت حذف مواد معلق باقیمانده و جذب نشده در راکتورها در نظر گرفته شده است.

۴-۷- واحد کلر زنی

در این بخش دبی خروجی فیلترشنی تند کلرزنی می شود. این مرحله جهت بررسی تاثیر کلرزنی بر ترکیب کروم شش ظرفیتی به نسبت کروم کل مورد استفاده قرار گرفته است.



شکل ۶: نمای کلی پایلوت تصفیه خانه آب شهر بیرجند

۸- نتایج آزمایش پایلوت

با توجه به انجام آزمایشات مختلف در دوره راه اندازی پایلوت موارد زیر مورد نتیجه گیری قرار گرفته است :

PH-۱-۸

جهت حذف منیزیم PH بین ۱۰/۵ تا ۱۱ و حذف کروم ۹/۵ تا PH=۹ مناسب می باشد بر این اساس با توجه به مصرف زیاد مواد شیمیایی جهت افزایش PH، کارکرد سیستم در PH های بالا توصیه نمی گردد. بنابراین تعدیل سطح سختی با استفاده از PH دو سطحی (Low ph, elevated ph) مورد نظر می باشد.

۸-۲- مواد شیمیایی

مواد شیمیایی مورد استفاده آهک ، بی سولفید سدیم ، بی کربنات سدیم ، کربنات سدیک ، سود ، فروس سولفات ، کلر می باشد. با توجه به بررسی صورت پذیرفته کیفیت مواد شیمیایی مورد استفاده پایین می باشد. و با توجه به ساختمانی بودن نوع مصالح کاربردی مشکلات مختلفی را به دنبال داشته است. با توجه به بررسی صورت پذیرفته آهک مورد نیاز جهت مصرف دائم در تصفیه خانه می بایست از درجه خلوط بالایی برخوردار باشد در غیر اینصورت بروز مشکلات زیر محتمل می باشد.

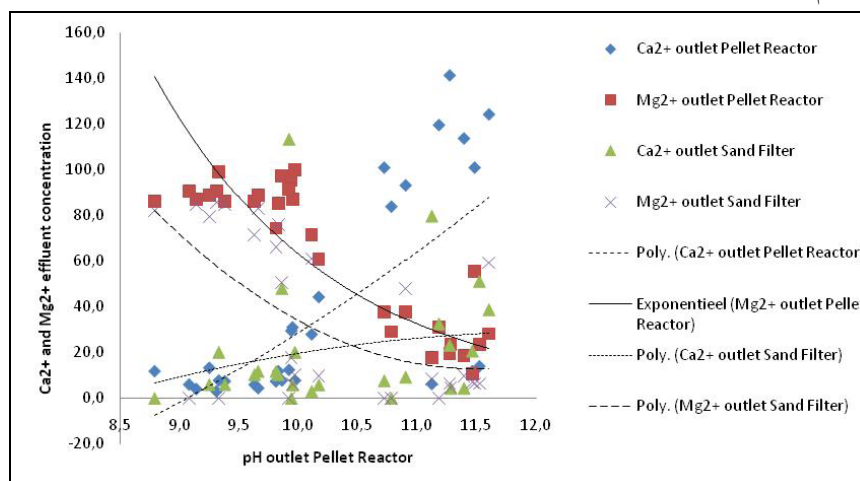
۱- افزایش بیش از حد کدورت

۲- افزایش ناخواسته سطح غلظت فلزات سنگین و سایر ناخالصی ها

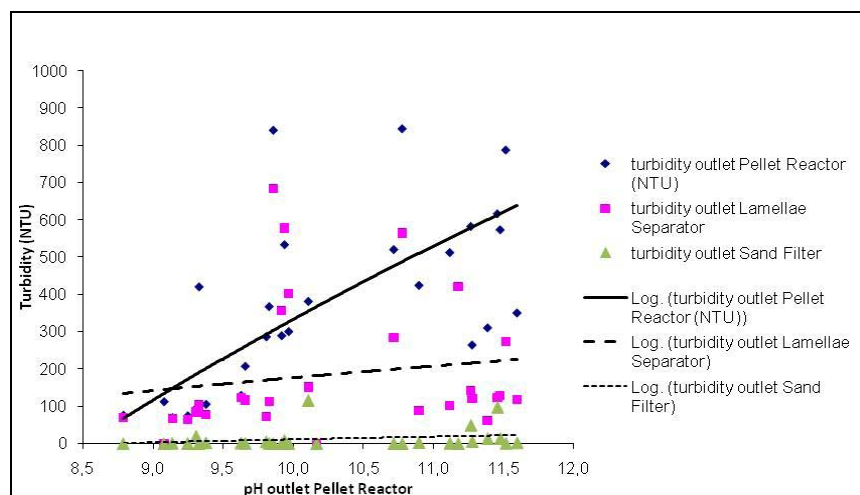
با توجه به موارد بالا مصرف مواد شیمیایی می بایست در حداقل و جهت PH حداقل تنظیم گردد. بر این اساس آهک و کربنات سدیم حداقل مواد شیمیایی مورد نیاز می باشد. در صورت نیاز به حذف دوگانه کروم بیوسولفید سدیم از جمله مواد شیمیایی مناسب می باشد. در صورت افزایش بیش از حد غلظت سدیم موجود در آب می توان از فروس سولفات استفاده نمود.

۳-۸- حذف سختی

حذف سختی به طور کامل نیز در راکتورهای PR میسر می باشد. اما با توجه به اینکه حذف منیزیم در PH بالا میسر می باشد و در این PH عملاً بخش اعظم کلسیم نیز حذف گردیده است و عملاً کیفیت آب را به سمت نامناسبی سوق داده که ضریب خوردندگی آب را به صورت قابل ملاحظه ای افزایش می دهد. بنابراین حذف سختی به صورت Elevated PH توصیه می گردد. تا سقف منیزیم تا حداقل 90 mg/l و کلسیم 50 mg/l حفظ شود.



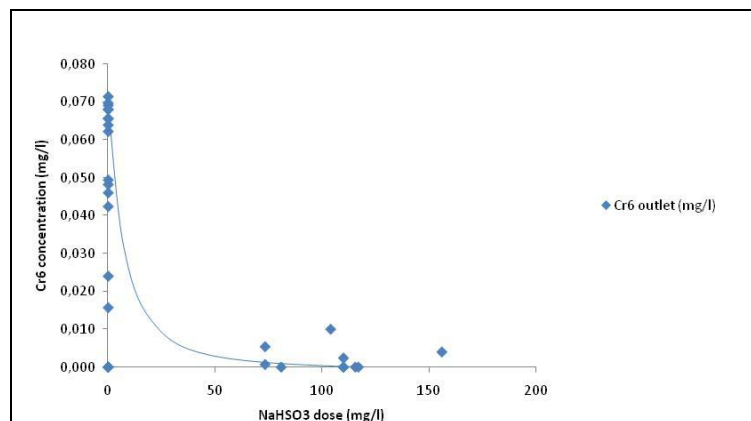
نمودار ۱۳: کاهش سختی Ca و Mg با افزایش PH



نمودار ۱۴: کدورت خروجی از راکتور با افزایش PH

۴-۸- حذف کروم

حذف کروم در پلت راکتورهای در حدود ۲۰٪ راندمان دارد. برای حذف میزان بالاتری از کروم تزریق احیا کننده جهت تبدیل کروم شش ظرفیتی به کروم سه ظرفیتی که بسیار نامحلول می باشد و امکان حذف را در پلت راکتور و فیلتر میسر می سازد ضروری است.



نمودار ۱۵ : احیاء $VI(Cr)$ با $NaHSO_3$

۸-۵- بار سطحی

دبی ورودی به راکتور معادل ۲/۵ متر مکعب و بار سطحی ۳۵m/h تنظیم گردید اما بار سطحی تا ۵۰m/hr نیز قابل افزایش است.

۹- نتیجه گیری

با توجه به اینکه مشکل اصلی آب بیرجند بالا بودن منیزیم و فلز سنگین کروم می باشد بنابراین روش منحصر بفردی را برای این منظور لازم است. با توجه به این که برای حذف منیزیم به PH بالای ۱۰ نیاز است بنابراین و در این PH تمامی کلسیم حذف گردیده است و آب عاری از کلسیم برای آشامیدن مطلوب نمی باشد. بنابراین در طراحی راکتور سختی گیری تصفیه خانه با توجه به نتایج پایلوت از یک راکتور PH ۱۰ برای حذف منیزیم و سه راکتور PH ۸ برای کاهش منیزیم به صورت موازی کار شده است. از نتایج پایلوت می توان دریافت که با توجه به چسبندگی کم رسوب منیزیم به دانه های راکتور ما با فرار این رسوبات با افزایش شدید کدورت به ویژه در راکتور حذف منیزیم روبرو خواهیم بود بنابراین به کارگیری از زلالساز با لاملا پیش از ورود آب به فیلتر ضروری می نماید. آزمایش پایلوت نشان می دهد که آهک مصرفی باید خلوص بالایی داشته باشد تا از افزایش ناخواسته کدورت و فلزات سنگین جلوگیری شود.

کروم دارای دو ظرفیت سه و شش است که ظرفیت شش آن سمیت بالاتری دارد. راندمان حذف کروم در راکتور دانه ای ۲۰٪ می باشد که فقط کروم سه ظرفیتی در برمی گیرد. با کاهیدن آن با مواد کاهنده می توان از سمیت آن کاست و همچنین امکان حذف آن را در راکتور سختیگیری فراهم ساخت. بدین منظور پس از راکتور حوضچه ای برای دادن زمان ماند کافی برای انجام واکنش ساخته شده است. برای بهبود عملکرد واکنش کاهشی باید محیط را اسیدی ساخت ولی با توجه افزایش مصرف آهک برای افزایش دوباره PH غیر اقتصادی می باشد.

منابع و مراجع

1. Albert Cuijstraat Birjand Drinking water project (Concept report pellet reactor pilot plant test). 2008. 1-21.

3rd National Water & Wastewater Conference
on Demand Management

۲. A.H. Mahvi, F. Shafiee, K. Naddafi. Feasibility study of crystallization Process for water softening in a pellet reactor. International journal of Environmental science & technology Vol1, No.4, pp. 2005. 301-305.
۳. Degremont. Handbook of Water treatment. Chapter: Chemical precipitation. 1998.
- 4 . P. J. de Moel, J. Q. J. C. Verbrak, J. C. Van Dijk. Drinking water principles and practices. 289-293.
۵. “Birjand pellet reactor pilot plant” MSV&Toosab,2008