مجلة جامعة بابل / العلوم / العدد (4) / المجلد (14) : 2007

قياس واستحداث معامل جديد لفترة انتهاء (expiry date) الكلور الحر (free chlorine) في الماء باستخدام مادة هايبوكلوريت الكالسيوم $Ca(OCl)_2$ ومادة الستيرون المستخدمتان في عمليات تعقيم المياه

.

جاسم محمد عبد الحسين

كلية العلوم –جامعة بابل

الخلاصة

تم استحداث وتعيين معامل جديد للكلور الحر في الماء سمي الزمن الفعال active time للكلور الحر (المتاح) في الماء (وهو الفترة الزمنية التي يحافظ فيها الكلور الحر في الماء على نسبته اللازمة لتعقيم المياه والمتحرر من تركيز معين من المادة المجهزة له)، حيث تم استخدام مادتي هايبوكلوريت الكالسيوم ومادة الستيرون الصيدلانية الامريكية الصنع المستخدمتين في عمليات تعقيم المياه وذلك لغرض المقارنة بينهما في توفير الكلور الحر ، وحدد الزمن الفعال للكلور الحر الذي توفره كل من هاتين المادتين لغرض التعقيم فكان (0.5–9) يوم بالنسبة لمادة هايبوكلوريت الكالسيوم ذات مدى التركيز (100 –125) ppm وكان (0.5 – 6) يوم بالنسبة لمادة الستيرون ذات مدى التراكيز (100 –125) ppm وبهذه التراكيز تم الحفاظ على نسبة الكلور الحر خلال تلك الفترة الزمنية والمحددة في المواصفات القياسية العالمية لمياه الشرب وهي (0.2– 0.5) جزء بالمليون ، حيث اجرينا دراسات عديدة من خلالها رسمت العلاقة بين نسبة الكلور الحر (ppm) (والذي عين بطريقة ثايوكبريتات الصوديوم) والفترة الزمنية (يوم) ولتراكيز مختلفة من مادتي هايبوكلوريت الكالسيوم والستيرون كل على حده ضمن المديات(25 –170) ppm .

Abstract

A new factor is introduced and determined for the free chlorine in water . This factor is called "the active time for free chlorine (available chlorine)" , which is represents the period of time in which the free chlorine keeps its necessary percentage for the disinfection of water . Calcium hypochlorite and manufactured American pharmaceutical steron are used in the process of disinfection of water in order to provide free chorine . The active time for free chlorine which is provided by these two substances has been determined, and it was between (0.5–9) days , when calcium hypochlorite with the concentrations of (100 –125) ppm is used , while it was between (0.5– 6) days when steron with (100 – 125) ppm is used. By using these concentrations , the percentage of free chlorine is preserved during this time interval which is set in the world standard specifications for drinking water (0.2 – 0.5) ppm. We have done many studies from which we have drawn the relationship between free chlorine (ppm), which is determined by using sodium thiosulphate method , and time (day) for different concentrations from calcium hypochlorite and steron , each one separately within the ranges of (25 – 175) ppm .

المقدمة

ان الماء الصالح يجب ان يكون خاليا من البكتريا المرضية لذلك يجب ان يخضع لعملية تعقيم ، وتستخدم في هذه العملية مواد كيمياوية منها الكلور و هايبوكلوريت الصوديوم و هايبوكلوريت الكالسيوم و الاوزون ومواد اخرى صيدلانية كالستيرون والمتكونة من الكلوروامين وتتلخص عملية تعقيم المياه بتفاعل الماء مع الكلور المتحرر عند اذابة هذه المواد فيه وتكوين حامض الهايبوكلوروز الذي يتفكك معطيا الاوكسجين الذري ، او تفكك الاوزون الى الاوكسجين والاوكسجين الذري المتكون يقوم بدوره بعملية اكسدة المادة الحية للبكتريا وقتلها وحسب المعادلات الاتية(أمين، 1988؛علي، 1990):

$$Cl_2 + H_2O \rightarrow HOCl + HCl$$
$$Ca(OCl)_2 + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + 2HOCl$$
$$NaOCl + H_2O \rightarrow NaOH + HOCl$$
$$HOCl \rightarrow HCl + O$$
$$O_3 \rightarrow O_2 + O$$

ان مادة هايبوكلوريت الكالسيوم المسماة بالمسحوق القاصر (Bleaching Powder) يفضل على غاز الكلور وعلى هايبوكلوريت الصوديوم السائل وخاصة عند استخدامها في المياه الراكدة وخاصة في احواض الخزن او المسابح لسهولة تداولها واستيفائها لمتطلبات السلامة مقارنة مع المادتين اعلاه . (Ullmanns , 1986) .

ان ملوثات الماء قد تكون فيزياوية او كيمياوية او بايلوجية وفي جميع هذه الحالات هناك حدود وبموجبها يتم تحديد صلاحية المياه للاستخدام البشري واذا ما تم تجاوز هذه الحدود فيعتبر الماء ملوثا وحددت المواصفات القياسية لمياه الشرب هذه الحدود ، فالحدود المسموحة لتركيز الكلور الحر (المتاح) اللازم لقتل البكتريا هي (0.2 – 0.5) جزء بالمليون. (حسين وعجام، 2001؛ كوركيس، 1988).

وقد حددت المواصفات القياسية للمياه الصالحة للشرب الحد الأعلى المسموح به لعدد البكتريا الحية في هذه المياه ان لا يزيد على (55 وحدة / مل) (المواصفة القياسية لمياه الشرب ، المواصفات القياسية العمانية) .

ويمكن تعيين نسبة الكلور الحر (المتاح) (available chlorine) بطرق عديدة، والطريقة الشائعة هي طريقة ثايوكبريتات الصوديوم ($Na_2S_2O_3$) حيث يتم معايرتها مع اليود المتحرر من تفاعل يوديد البوتاسيوم مع هايبوكلوريت الكالسيوم كما في المعادلات الاتية :(عوض وآخرون، 1980؛ سلوحي، 1983).

$$Ca(OCl)_2 + 4KI + 2H_2SO_4 \rightarrow 2I_2 + CaCl_2 + 2K_2SO_4 + 2H_2O$$

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$$

رباعي ثايوتات الصوديوم ثايوكبريتات الصوديوم

ان مصادر مياه الشرب الرئيسية هي مياه الانهار ومياه الابار وقد اشارت بحوث عديدة ان مياه الانهار افضل من مياه الابار لغرض الاستخدام البشري وذلك لاحتواء مياه الابار على مواد كيمياوية عديدة تتسرب اليها من سطح التربة كنواتج متحللة من الاسمدة النتروجينية او المخلفات الصناعية او المجاري المنزلية (الامارة وآخرون، 2001)، ويجب ان تحتوي مياه الشرب والاغذية على العديد من العناصر وذلك لاحتياج جسم الكائن الحي لها او انه جسمه يتركب منها ، فمعدل مقدار عنصر الكالسيوم في (1كغم) من جسم الانسان (14غم) ، لذلك فان استخدام مادة هايبوكلوريت الكالسيوم وبالحدود المسموحة للكالسيوم في مياه الشرب يمكن ان يعوض عن أي نقص لعنصر الكالسيوم في جسم الانسان(النعيمي، 2002) .

ان استخدام الكلور في عملية تعقيم المياه يؤدي الى تكوين مركبات سامة مثل ثلاثي كلور الميثان والكلوروفورم لذلك يعتبر استخدام مركبات الهايبو والاوزون في تعقيم المياه افضل من الكلور (Ishikawa *et al.*, 1986).

الجزء العملي

الاجهزة المستخدمة

* ضبطت حامضية المحاليل بواسطة جهاز قياس الحامضية طراز PH M62 .
* فرن حراري للتجفيف يحتوي على جهاز ضبط درجة الحرارة .
* استخدمت الادوات المختبرية التقليدية في عمليات المعايرة والتسحيح .
* استخدام جهاز المقارنة اللونية لتعيين تركيز الكلور الحر في الماء .

المواد المستعملة

جميع المواد الكيميائية المستعملة في هذا البحث كانت ضمن الحدود المستعملة في التجارب الكيمياوية وقد جهزت من شركة B.D.H ما عدا مادة الستيرون التي جهزت من الحقل الصيدلاني، اما مادة هايبوكلوريت الكالسيوم فقد حضرت من قبل الباحث في المنشاة العامة لتصاميم العمليات الانتاجية بنسبة (60%) .

تحضير مادة هايبوكلوريت الكالسيوم

حضرت مادة هايبوكلوريت الكالسيوم $Ca(OCl)_2$ في مفاعل دوار تم تصميمه لاجراء تفاعلات تتضمن الطور الغازي مع الطور الصلب ، حيث ابتدأنا بتحضير مادة هيدروكسيد الكالسيوم الاولية من اوكسيد الكالسيوم CaO حسب التفاعل الاتي :

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$$

جففت بدرجة حرارة 50 مْ وطحنت الى حبيبات صغيرة جدا (100 مايكرون) ، عبأت في المفاعل الدوار ثم حقن غاز الكلور بدفعات في المفاعل الدوار ، ان التفاعل اعلاه باعث للحراره ويستدل من تفاعل الكلور مع هيدروكسيد الكالسيوم بانخفاض ضغط الغاز داخل المفاعل بعد كل حقنه حيث استخدم التبريد الخارجي للمفاعل بواسطت الماء مما ادى الى انخفاض الحرارة والضغط ويستبدل من انتهاء التفاعل من بقاء ضغط الغاز داخل المفاعل وعدم انخفاضه .

يفرغ المنتوج في حاويات لغرض جفافه والتخلص من الماء الناتج في فرن حراري درجة حرارة التجفيف (40 – 50)°م ومان زمن التجفيف 3 – 5 ساعة .

تعاد العملية اعلاه بوضع المنتوج الجاف في المفاعل ويتم حقن الكلور مرة ثانية حيث تتم عملية تحول نسبة عالية من $Ca(OH)_2$ الموجود في المنتوج الى هايبوكلوريت الكالسيوم وتعاد نفس عمليات التجفيف . ويعاد التفاعل مرة ثالثة حتى الحصول على نسبة عالية لهيبوكلوريت الكالسيوم في المنتوج حيث كانت (60%) .

لقد اظهرت نتائج تحليل التركيب الكيميائي للمنتوج في اجهزة الاشعة السينية ان معادلة التفاعل هي :

$$\begin{aligned} 10\,Ca(OH)_2 + 6Cl_2 \rightarrow\ & Ca(OCl)_2 \cdot 2Ca(OH)_2 + \\ & 2Ca(OCl)_2 \cdot \tfrac{1}{2}\,Ca(OH)_2 + \\ & CaCl_2 \cdot Ca(OH)_2 \cdot H_2O + \\ & 2CaCl_2 \cdot H_2O + 3H_2O \end{aligned}$$

تعيين النسبة المئوية للكلور الذي تحرره مادة الستيرون ومادة هايبوكلوريت الكالسيوم

تم تعيين النسبة المئوية للكلور (المتاح) وذلك بطريقة ثايوكبيرتات الصوديوم والكاشف يوديد البوتاسيوم والتي ذكرت في المقدمة وتم حساب النسبة المئوية للكلور كما يلي :(كندي، 1991؛ Scott، 1939)

$$\text{Weight of Cl} = \frac{V1 \times N1}{V2} \times \frac{35.5 \times 500}{1000}$$

$$\%\,Cl = \frac{\text{Weight of Cl}}{\text{Weight of Sample}} \times 100$$

N_1 عيارية ثايوكبريتات الصوديوم

V_1 الحجم المستهلك من ثايوكبريتات الصوديوم

V_2 حجم محلول هايبوكلوريت الكالسيوم او السيترون المستخدم في المعايرة

تعيين تركيز الكلور الحر في الماء

تمت هذه الدراسة وذلك باخذ اوزان مختلفة من مادتي هايبوكلوريت الكالسيوم والسيترون كل على حده تراوحت بين (0.025 – 0.175) غم واذابتها في عينات من مياه النهر حجم كل عينة (1لتر) ، وتم قياس تركيز الكلور الحر في هذه العينات وعلى فترة زمنية تراوحت (0 – 13) يوم وفي درجة حرارة 25مْ وضغط 1 جو بواسطة جهاز المقارنة اللونية لتعيين التركيز ، حيث استخدم الكاشف DPD NO.4 المستخدم في محطات تنقية المياه لتعيين تركيز الكلور الحر في الماء بوحدات ppm حيث تذاب حبة واحدة من الكاشف في لتر من الماء ويقارن اللون الناتج باللوان جهاز المقارنة ويثبت التركيز وقد دونت النتائج التي تم الحصول عليها في الجدولين (1 ، 2) ، وقد رسمت العلاقة بين تركيز الكلور الحر في الماء (ppm) والزمن بالايام لايجاد الفترة الزمنية المثلى والتي يبقى الكلور فيها محافظا على تركيزه اللازم لقتل البكتريا والشكلين (1 ، 2) تبين هذه النتائج .

تأثير درجة الحرارة على تركيز الكلور الحر في الماء

تمت هذه الدراسة بنفس الطريقة اعلاه وبدرجتين حراريتين هما 35مْ (معدل درجة حرارة فصل الصيف) ودرجة حرارة 10مْ (معدل درجة حرارة فصل الشتاء) وتبين من هذه الدراسة ان الفترة الزمنية الفضلى والتي يبقى فيها الكلور محافظا على تركيزه اللازم لقتل البكتريا قد انخفظت في درجة 35مْ وانها قد ازدادت في درجة 10مْ وقد اعتمد التركيز 100 ppm لمادة هايبوكلوريت الكالسيوم فقط في هذه الدراسة ودونت النتائج في جدول (3) .

النتائج والمناقشة

* النسبة المئوية للكلور المتاح الذي تحرره مادة هايبوكلوريت الكالسيوم المحضرة كانت (27%) ، في حين كانت نسبته اثناء استخدام مادة الستيرون الامريكية (30%) ، وهذه النسب كافية لتوفير الكلور بالتراكيز المطلوبة لقتل البكتريا والمسموحة دوليا وكما ذكرنا في المقدمة وهي (0.2 – 0.5) ppm .
* كانت النسبة المئوية لنقاوة لمادة هايبوكلوريت الكالسيوم هي(60%) لقد اعطت هذه النسبة الكلور الفعال بنسبة (27%) وهي نسبة جيدة جدا لاستخدام هذه المادة في عمليات تعقيم المياه .
* ان التراكيز الفضلى لمادة هايبوكلوريت الكالسيوم والذي تحرر الكلور الحر بنسبة (0.2– 0.5) ppm وتحقق اطول فترة زمنية لبقاء هذه النسبة ثابتة ضمن الحدود المسموح بها دوليا للكلور الحر وهي (100 – 125) ppm ، ان الزمن الفعال هو (0.5 – 9) يوم حيث يكون تركيز الكلور عند لحظة الاضافة وحتى مرور (12) ساعة من الاضافة بتركيز عالي اعلى من الحدود المسموحة ، ويكون بعد (9) ايام اقل من الحدود المسموحة .
* ان التراكيز الفضلى لمادة السترون والذي تحرر الكلور الحر بنسبة (0.2–0.5) ppm وتحقق اطول فترة زمنية لبقاء هذه النسبة ثابتة ضمن الحدود المسموحة دوليا للكلور الحر هي (100 –125) ppm ، ان الزمن الفعال هو (0.5 – 6) يوم حيث يكون الكلور عند لحظة الاضافة وحتى مرور (12) ساعة من الاضافة بتركيز عالي اعلى من الحدود المسموحة ويكون بعد (6) يوم اقل من الحدود المسموحة .
* من النتائج اعلاه يتبين ان مادة هايبوكلوريت الكالسيوم تحقق زمنا فعالا اعلى من الزمن الفعال التي تحققه مادة الستيرون ويمكن ان تستخدم لتعقيم المياه الراكدة بصورة خاصة افضل مما لو استخدم الستيرون في ذلك.

* ومن دراسة تاثير درجة الحرارة على الزمن الفعال للكلور الحر في الماء تبين ان الزمن الفعال يقل بزيادة درجة الحرارة حيث اصبح لمادة هايبوكلورت الكالسيوم 6 ايام عند درجة 35مْ في حين انه يزداد بنقصان درجة الحرارة حيث اصبح اكثر من 12 يوم عند درجة 10مْ .

الاستنتاجات

من خلال هذه الدراسات تم استحداث معامل جديد في حقل تعقيم المياه وهو الزمن الفعال والتي هو اطول فترة زمنية يبقى فيها الكلور المتحرر من المواد المستخدمة في تعقيم المياه محافظا على تركيزه ضمن المدى المحدد في مواصفات مياه الشرب ، وكما نلاحظ فان هذا الزمن يتاثر تاثيرا كبيرا بتركيز المادة المحررة للكلور فعند زيادة هذا التركيز نحصل على نسبة عالية للكلور اعلى من الحدود المسموحة واذا قل هذا التركيز فاننا نحصل على نسبة قليلة للكلور اقل من الحدود المسموحة وفي هذا البحث حددنا مدى التراكيز التي تحقق الحدود المسموحة لتركيز الكلور الحر ومنها حددنا الزمن لتلك التراكيز الفعالة التي تحققه.

المصادر

أمين، عزيز احمد. (1988). اسس الكيمياء الصناعية، وزارة التعليم العالي والبحث العلمي، جامعة البصرة.

علي، لطيف حميد. (1990). اسس وتطبيقات في الكيمياء الصناعية، وزارة التعليم العالي، جامعة الموصل.

Ullmanns (1986). Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A6, Fedral Republic of Germany.

حسين، فلاح حسن وعجام، قاسم عبد الامير. (2001). مجلة جامعة بابل ، المجلد/6، العدد/3/اذار، ص436.

كوركيس، شمعون . (1988). السيطرة النوعية والمواصفات القيلسية للاغذية ، جامعة الموصل .

المواصفة القياسية لمياه الشرب، الجهاز المركزي للتقييس والسيطرة النوعية، رقم 1 ملحق رقم 2، العراق .

المواصفات القياسية العمانية رقم 8 ملحق رقم 3 ، سلطنة عمان .

عوض، هادي كاظم، سعيد، صالح محمد ، البدري، جواد سلمان و شلال، عبد الكريم هاشم (1980) . الاساسيات النظرية للكيمياء التحليلية اللاعضوية التحليل الكمي الوزني والحجمي وزارة التعليم العالي والبحث العلمي.

سلوحي ،عصام جرجيس (1983).الكيمياء اللاعضوية، وزارة التعليم العالي والبحث العلمي ، جامعة الموصل.

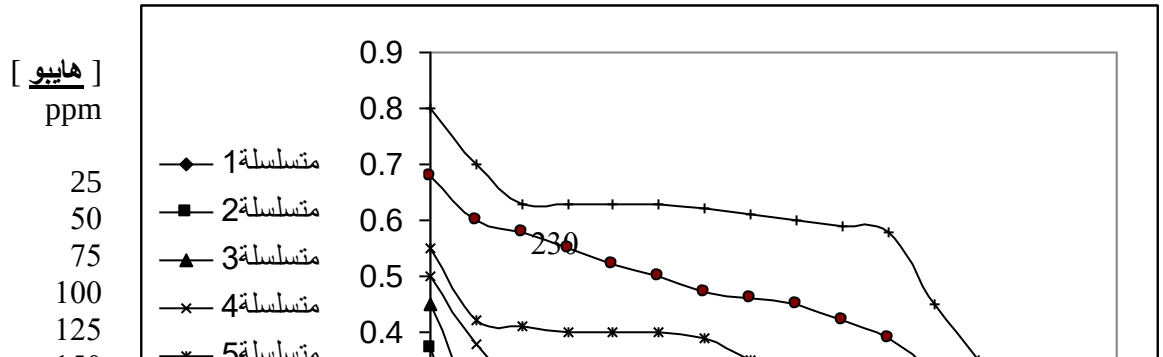
الاماره ، فارس جاسم محمد و عبد الرسول، عبد الزهرة و كيفورك ، سيتا ارام ، (2001). المجلة القطرية للكيمياء ، المجلد 4 ، العدد 2 ، ص529 ،.

النعيمي، نعمان سعد الدين. (2002) . المجلة القطرية للكيمياء ، المجلد 5 ، العدد 1 ، ص1 ،.

Ishikawa, T. Sato, T. Ose Y. and Nagase, H. (1986) Reaction of Chlorine and Bromine with Humic Substances , Sci . Total Environ.

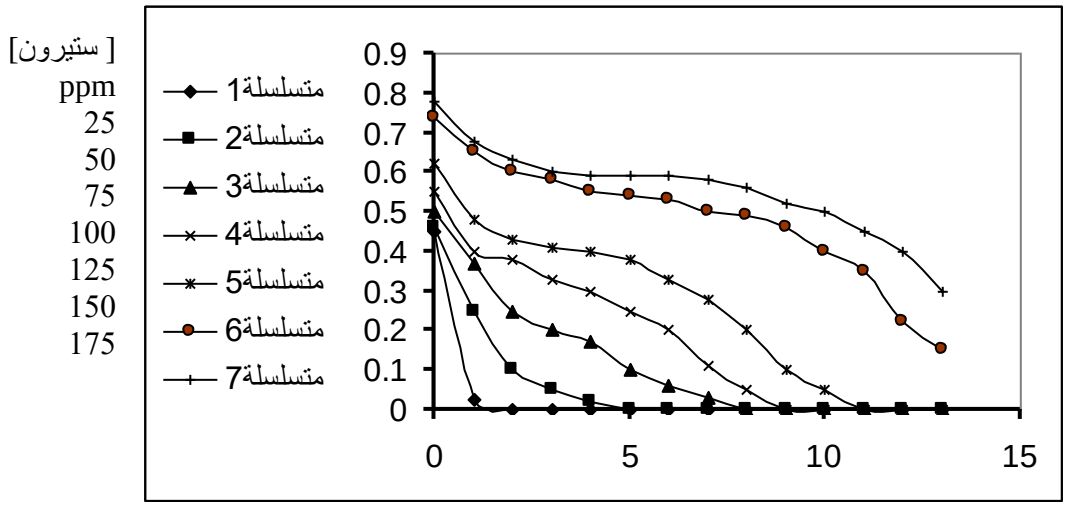
كندي ،جون اج (1991). الكيمياء التحليلية العملي ترجمة نبيل عادل فخري وسرمد بهجت ديكران ، وزارة التعليم العالي والبحث العلمي ، جامعة صلاح الدين .

Scott W.W., (1939) . Standard Methods of Chemical Analysis 5th Edition , Van No strand Company , Inc .



الزمن (اليوم)

شكل رقم (1) يبين منطقة تراكيز مادة هايبوكلوريت الكالسيوم متسلسلة (4 ، 5) والتي تحقق أعلى زمن يبقى فيه الكلور محافظا على نسبته اللازمة لتقتل البكتريا .



الزمن (يوم)

شكل رقم (2) يبين منطقة تراكيز مادة السيترون (متسلسلة 4 و 5) تحقق أعلى زمن يبقى فيه الكلور الحر محافظا على نسبته اللازمة لقتل البكتريا