یادداشت فنی

بررسی علمی روش تعیین درصد خلوص پلی‌آلومینیوم کلراید مایع و جامد در راستای تدوین استاندارد ملی

شهرزاد سادات حسینی بهبهانی[۱]، سولماز بوشهری[۲]، غلامرضا رئیسی[۳]

۱- دانش‌آموخته کارشناسی مهندسی عمران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد اهواز
(نویسنده مسئول) ۳۴۴۳۵۶۴۵ (۰۶۱) sh.hoseini52@gmail.com
۲- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد شیمی فیزیک، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد امیدیه
۳- دانش‌آموخته کارشناسی شیمی کاربردی، دانشگاه صنعتی اصفهان

(دریافت ۹۲/۳/۲۲ پذیرش ۹۲/۷/۲٤)

چکیده

پلی‌آلومینیوم کلراید در سال‌های اخیر به‌عنوان یک ماده منعقد کننده کارآمد، جایگزین سایر مواد منعقد کننده شده است. با وجود فرمول‌های تولید متنوع از این خانواده، ضرورت تدوین یک استاندارد ملی جامع در زمینه آنالیز کیفیت و روش تعیین آن بیش از پیش احساس می‌شود. در این پژوهش روش استاندارد تصویب شده توسط کشور چین به‌عنوان عمده‌ترین تأمین کننده این ماده مورد بررسی و بازنگری علمی قرار گرفت و بر اساس موازین علمی و آزمایش‌های مقایسه‌ای، نسبت به ارزیابی و ارائه پیشنهاداتی برای تکمیل آن اقدام شد. تأثیر میزان pH ، نحوه حرارت دادن، رفع مزاحمت‌ها و تعیین معرف مناسب در بخش‌های مختلف این روش بیان شد و روش مناسب با توجه به هدف از اجرای آزمون در هر بخش تعیین شد.

واژه‌های کلیدی: پلی‌آلومینیوم کلراید، دما، درصد خلوص، معرف

۱- مقدمه

پلی‌آلومینیوم کلراید[1] به‌عنوان ماده منعقد کننده در فرایند تصفیه آب و فاضلاب کاربرد وسیع و مؤثری دارد. بخش مؤثر در فرمول این ماده میزان آلومینیوم، هیدروکسید و کلراید و نسبت‌های آن‌ها است. تعیین میزان خلوص PAC بر حسب درصد Al_2O_3 به همراه محدوده قلیاییت آن، مبنای قضاوت در خصوص عملکرد این ماده قلمداد شده است.

مهم‌ترین عوامل مؤثر در کارایی فرایند انعقاد عبارت‌اند از: pH آب، یون‌های موجود در محلول آبی (قدرت یونی آب)، غلظت مواد هیومیک، دمای آب و نوع ماده منعقد کننده.

پلی آلومینیوم کلراید یک ماکرو ملکول معدنی است که دارای ساختار پلیمری به فرمول عمومی زیر است

$$[Al_2(OH)_{6-x}Cl_xYH2O]_Z \qquad (Z < 15 , X = 1\text{-}5)$$

پلی‌آلومینیوم کلراید نوعی منعقد کننده با قدرت و سرعت بالا در جداسازی و استخراج ناخالصی‌های آب است که در اثر خنثی شدن کلراید آلومینیوم با برخی از محلول‌های بازی در دو نوع با سولفات و بدون سولفات تهیه می‌شود. تفاوت آن با سولفات آلومینیوم به‌دلیل نوع ساختار آلومینیوم در هر کدام از این نمک‌هاست. در سولفات آلومینیوم یون‌های Al^{3+} وجود دارد. مشخصه PAC این است که در کنار کلراید و سولفات، بخشی از آن نیز شامل یون‌های هیدروکسید است.

امروزه PAC در تصفیه‌خانه‌های کشورهای پیشرفته جهان همانند ژاپن، کانادا، چین، فرانسه، انگلستان، آلمان و ایتالیا به‌دلیل عملکرد بهتر و بهداشتی بودن، جایگزین سولفات آلومینیوم و کلرور آهن شده است.

در خصوص مزایای PAC به‌عنوان منعقدکننده، موارد متعددی ذکر شده است که یکی از مهم‌ترین این امتیازها، قابلیت استفاده از این ماده در دامنه‌های بسیار وسیع‌تری از کدورت و دمای آب است [۱].

[1] Poly Aluminium Chloride (PAC)

هدف از این پژوهش بررسی علمی روش تعیین درصد خلوص به‌منظور تدوین اولیه و پیشنهادی استاندارد ملی بود.

۲- مواد و روش‌ها

مواد مورد نیاز و روش آزمون منطبق با استاندارد شماره GB15892-2003 بود که به شرح زیر معرفی و مورد بررسی و تصحیح نهایی قرار گرفت [۲]:

۱- سولفات روی ۰/۰۲ مولار : ۵/۷۵۰۸ گرم از سولفات روی به حجم یک لیتر رسانده شد و با محلول استاندارد EDTA ۰/۰۲ مولار استاندارد شد.

۲- EDTA ۰/۰۵ مولار: ۱۸/۶۲۵ گرم از نمک اتیلن دی آمین ترا استیک اسید سدیم وزن و به حجم یک لیتر رسانده شد.

۳- اسید نیتریک ۲ نرمال : ۱۲۸ میلی‌لیتر از اسید نیتریک به حجم یک لیتر رسانده شد.

۴- استات سدیم ۲ مولار : ۱۶۴/۱ گرم از استات سدیم بدون آب به حجم یک لیتر رسانده شد.

۵- زایلنول اورانژ ۰/۱ درصد : ۰/۱ گرم از پور زایلنول اورانژ به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر رسانده شد.

تهیه محلول نمونه : ۱۰ گرم از نمونه با دقت ۰/۰۰۱ گرم وزن شد و در بالن ۱۰۰۰ میلی‌لیتر به حجم رسانده شد.

۲۰ میلی لیتر از محلول نمونه آماده شده در یک ارلن ۲۵۰ میلی‌لیتری ریخته و ۲ سی سی اسید نیتریک ۰/۰۲ نرمال به آن اضافه شد و روی هیتر به‌مدت ۱ دقیقه (زمان از شروع جوشیدن می‌باشد) قرار داده شد تا بجوشد و زنجیره پلیمری شکسته شود. سپس سرد شد و به آن ۲۵ میلی‌لیتر EDTA ۰/۰۵ مولار اضافه شد و pH به ۳ رسانده شد. مجدداً به مدت ۲ دقیقه روی هیتر قرار داده شد تا بجوشد و بعد از خنک شدن نمونه، بافر استات سدیم اضافه شد تا pH به ۵/۵ تا ۶ برسد. سپس ۳ تا ۵ قطره زایلنول اورانژ ۰/۱ درصد اضافه شد و با محلول استاندارد سولفات روی ۰/۰۲ مولار تا نقطه پایانی تیتر شد. نقطه پایانی از تغییر رنگ زرد شفاف به قرمز مایل به‌صورتی مشخص می‌شود. یک نمونه مقطر به‌عنوان شاهد قرار داده شد و کلیه مراحل در نمونه بر روی آن انجام شد.

درصد خلوص از رابطه زیر به‌دست می‌آید

$$AL_2O_3 = (V1-V2)* N* 5 \times ۱۰۰ \quad m * 1000 * 0.02$$

که در آن

V1 حجم سولفات روی مصرفی برای شاهد، V2 حجم سولفات روی مصرفی برای نمونه، N نرمالیته محلول سولفات روی، M میزان جرم نمونه برداشته شده است. میزان EDTA برای PAC جامد ۳۰ میلی‌لیتر بود.

روش تعیین درصد خلوص PAC در چهار مرحله به شرح زیر مورد بررسی قرار گرفته است:

مرحله اول : هضم اسیدی برای شکستن زنجیره پلیمری و آزاد شدن یون آلومینیوم از ساختار پلیمری پلی‌آلومینیوم کلراید که باید همراه با جوشیدن مداوم و شدید صورت گیرد. در صورت عدم اجرای صحیح هضم اسیدی، تعیین درصد خلوص با خطای منفی مواجه می‌شود [۳].

مرحله دوم تنظیم pH: این مرحله با توجه به جدول ۱ و به‌منظور تشکیل کمپلکس EDTA و آهن تدوین شد. در روش تعیین درصد خلوص آلومینیوم در آلومینیوم سولفات (استاندارد ملی ۳۰۹۶) این مرحله وجود ندارد [۴]. با توجه به اینکه در دامنه pH بین ۳ تا ۴، آهن سه ظرفیتی می‌تواند برای درصد خلوص آلومینیوم ایجاد مزاحمت نماید، لذا حذف مرحله ۲ در آنالیز درصد خلوص PAC پیشنهاد شد. به‌نظر می‌رسد این مرحله برای سنجش میزان Fe و Al به‌صورت همزمان در ترکیباتی نظیر(PAFC) لحاظ شده است. بر اساس جدول ۱، حداقل پتانسیل تشکیل کمپلکس آلومینیوم با EDTA در pH برابر ۵/۵ قرار دارد. در pH برابر ۳ مزاحمت ناشی از Fe^{3+} وجود دارد که باید رفع شود. لذا pH برابر ۵/۵ برای رفع این مزاحمت پیشنهاد شد [۵].

جدول ۱- پایداری برخی از کمپلکس‌های فلز - EDTA نسبت به pH

حداقل pH	فلز
۱-۳	Zr^{4+} , Hf^{4+}, Th^{4+} , Bi^{3+} , Fe^{3+}
۴-۶	Pb^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+}, Fe^{2+}, Al^{3+} , Cd^{2+}, Sn^{2+}
۸-۱۰	Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+}

مرحله سوم، ترکیب حرارتی: این مرحله به‌منظور ترکیب مناسب EDTA و Fe در pH برابر ۳ تدوین شده و باید با حرارت ملایم صورت پذیرد. با توجه به تحلیل ارائه شده درصورتی که صرفاً تعیین درصد خلوص آلومینیوم مد نظر باشد، اجرای مرحله سوم آزمون در pH بین ۵/۵ تا ۶ انجام می‌شود. نوع اعمال حرارت در این مرحله بسیار تعیین کننده بوده و در صورتی که خارج از کنترل، ناگهانی و با شدت صورت پذیرد، با تجزیه مولکولی EDTA ، منجر به بروز خطای مثبت در میزان درصد خلوص خواهد شد.

مرحله چهارم، تنظیم pH شناساگر: معرف‌های اریوکروم بلک تی[1]، آبی برموتیمول بلو[2]، فنل رد[3] و زایلنول اورانژ[1] برای شناسایی در

[1] Eriochrome Black T
[2] Bromothymol Blue
[3] Phenol Red

دامنه اعلام شده pH برای تشکیل کمپلکس EDTA-Zn مورد آزمون قرار گرفت:

آبی برمو تیمول تغییر رنگ شاخص و پایداری در pH برابر ۷/۲ نداشت.

تغییر رنگ فنل رد نیز برای pH برابر ۷/۵ که نقطه مناسب‌تری برای واکش Zn , EDTA است به‌دلیل عدم پایداری و تغییر رنگ شاخص و مناسب، قابل استناد نبود [۶].

آزمایش‌های در خصوص اریوکروم بلک تی نیز تغییر رنگ مناسبی ارائه نکرد.

علی‌رغم تناسب بهتر دامنه pH، معرف‌های بالا دارای تغییر رنگ پایدار و مناسبی نبودند ولی در این نقطه، زایلنول اورانژ پایداری و تغییر رنگ مناسب‌تری از خود نشان داد.

تعیین شناساگر مناسب در pH بین ۷ تا ۹ (پیک مناسب واکنش EDTA- Zn)، به‌عنوان پیشنهاد ادامه این طرح پژوهشی تلقی می‌شود.

بر اساس تحلیل‌های منتج از بررسی روش استاندارد چین، روش پیشنهادی تعیین درصد خلوص پلی‌آلومینیوم کلراید به شرح زیر تدوین شد [۷].

تهیه محلول نمونه : ۱۰ گرم از نمونه PAC با دقت ۰/۰۰۱ گرم وزن شد و در بالن ۱۰۰۰ میلی‌لیتر به حجم رسانده شد. ۲۰ میلی لیتر از محلول نمونه آماده شده در یک ارلن ۲۵۰ میلی‌لیتر ریخته شد و ۲ سی سی اسید نیتریک ۰/۰۲ نرمال به آن اضافه شد و روی هیتر به‌مدت ۱ دقیقه (از شروع جوشیدن) قرار داده شد تا بجوشد و زنجیره پلیمری شکسته شود. سپس سرد شد و به آن ۲۵ میلی‌لیتر EDTA ۰/۰۵ مولار اضافه شد و pH با افزودن مقدار اضافی (۲۵ میلی‌لیتر) بافر استات سدیم به ۵/۵ تا ۶ رسانده شد. مجدداً نمونه به مدت ۲ دقیقه روی هیتر قرار داده شد تا به‌صورت ملایم و آرام بجوشد. بعد از خنک شدن ۳ تا ۵ قطره زایلنول اورانژ ۰/۱ درصد اضافه شد و با محلول استاندارد سولفات روی ۰/۰۲ مولار تیتر شد تا نقطه پایانی که از تغییر رنگ زرد شفاف به قرمز مایل به صورتی مشخص است، پدیدار شود. یک نمونه مقطر به‌عنوان شاهد قرار داده شد و کلیه مراحل در نمونه برروی آن انجام شد.

درصد خلوص از رابطه زیر محاسبه می‌شود

$$AL_2O_3=(V1-V2)* N* 51 \times ۱۰۰ \quad m * 1000 * ۰/۰۲$$

در نمونه‌های PAC جامد میزان EDTA ۳۰ میلی‌لیتر بود.

۳- نتیجه‌گیری

۱- تنظیم pH برابر ۳ در اولین مرحله اعمال دامنه pH در روش استاندارد ملی چین، به‌منظور اندازه‌گیری همزمان آلومینیوم و آهن اعمال شد، در حالی که تنظیم pH بالای ۰/۵ اختصاصاً به تشکیل کمپلکس EDTA –Al منجر می‌شود. لذا تغییر بالا با توجه به هدف‌گذاری روش باید صورت پذیرد.

۲- با توجه به دامنه مناسب pH بین ۷ تا ۸ برای تیتراسیون برگشتی نهایی، انتخاب شناساگر مخصوص در این محدوده pH، کماکان به‌عنوان پیشنهادی برای توسعه و بهینه‌سازی روش تلقی می‌شود. شناساگر فعلی یعنی زایلنول اورنژ، برای تغییر رنگ در pHبرابر ۵/۵ تا ۶ مناسب است.

۳- حرارت دادن مناسب در مرحله هضم به‌صورت شدید و تخریبی، یکی از عوامل تأثیرگذار در نتیجه آزمون بوده در حالی که حرارت به‌منظور تشکیل کمپلکس‌های EDTA باید به‌صورت ملایم و مداوم و کاملاً متفاوت با مرحله هضم انجام شود.

۴- استفاده از V3 در فرمول محاسبه درصد خلوص، امکان انتخاب حجم‌های متفاوت از نمونه را فراهم می‌آورد.

۵- استفاده از اسید اسکوربیک مطابق روش استاندارد آزمون آلومینیوم برای رفع مزاحمت آهن پیشنهاد می‌شود.

۶- با افزایش مقدار مناسب و ثابت بافر استات سدیم برای تنظیم pH در دامنه مناسب تیتراسیون، خطای ناشی از الکترود حذف می‌شود.

[1] Xylenol Orange

۴- مراجع

1. Moghaddam, A. (2007). *Aluminiuim compounds in water treatment and society health*, Iran Corrosion committee, Tehran. (In Persian)
2. APHA. AWWA. WEF. (2005). *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 21st Ed., USA.
3. Doughlas, A., Skoog, A., and Donald M. West. (1982). *Fudamentales of aralyical chemistry*, 4th Ed., Translated by saljeghe, A., Jahad-Daneshgahi Pub., Tehran. (In Persian)
4. Iranian National Standards Organization. (2007). *Aluminium sulfate used for water work-spesificatoins and test methals 3096,* Tehran. (In Persian)
5. Vogle, A. (1978). *Quantitative inorganic analysis*, 4th Ed., Translated by poorseyyed, M.B. and Abbas zadeh Tavassoli, F., Nasher Daneshgahi Pub., Tehran. (In Persian)
6. Taghavipoor, A. (1997). *Decomposision of real samples*, Arak University Pub., Arak. (In Persian)
7. Liquid Polyaluminium Chloride ANSI/AWWAB 408-10 Standard. (2003). China.