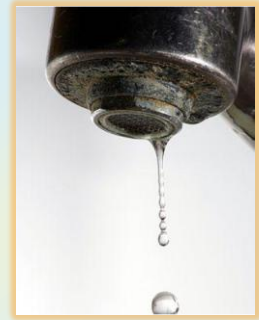


## آب سخت

### مقدمه

آب سخت آبی است که دارای مقادیر بالایی از مواد معدنی می باشد. (برخلاف آب نرم) آب سخت حاوی غلظت بالایی از یونهای منیزیم ( $Mg^{2+}$ ) و کلسیم ( $Ca^{2+}$ ) می باشد و معمولاً برای سلامتی افراد خطرناک نمی باشد ولی می تواند مشکلات جدی را در فرایندهای صنعتی مانند تخریب بویلرها (محفظه ها یا مخازنی برای عملیات جوشاندن) و برجهای خنک کننده و تجهیزات انتقال آب بوجود آورد. در مصارف خانگی، آب سخت باعث **کف نکردن صابون** هنگام شستشو می شود.

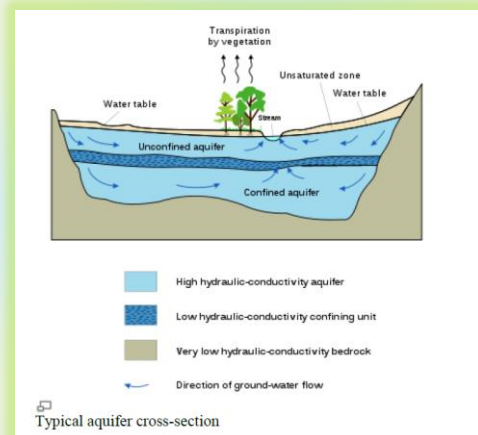
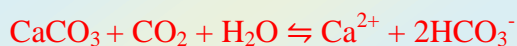


شکل : کریناته شدن شیر آب در اثر حضور املاح معدنی

### منابع سختی آب

سختی آب به صورت غلظت **کاتیونهای چن دوآلانسبی** (چندظرفیتی) تعریف می شود. کاتیونهای چن دوآلانسبی، کاتیونهای (یونهای فلزی) با بار بزرگتر از +1 و عمدتاً +2 می باشند که بویژه عبارتند از کاتیونهای منیزیم ( $Mg^{2+}$ ) و کلسیم ( $Ca^{2+}$ ). این یونها از طریق شستشوی سنگ های معدنی در یک سفره آب زیرزمینی وارد منبع آب می شوند. (شکل زیر) سنگهای معدنی متداول حاوی کلسیم عبارتند از کلسیت ( $CaCO_3$ ) و سنگ گچ ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ). سنگ معدنی متداول حاوی منیزیم، دولومیت ( $CaMg(CO_3)_2$ ) است که حاوی کلسیم نیز می باشد. آب باران و آب مقطر جزو آبهای نرم به حساب می آیند زیرا حاوی مقادیر اندکی یون می باشند.

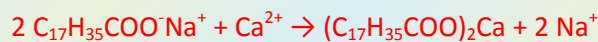
واکنش تعادلی زیر نحوه تشکیل / حل شدن کلسیم کرینات را توضیح می دهد :



یونهای کلسیم و منیزیم را می توان بوسیله نرم کننده های آب حذف کرد. (نرم کردن آب یعنی کم کردن غلظت یونهای کلسیم، منیزیم و سایر یونها در آب سخت مثلاً با استفاده از رزین های تبادلگر یون که در آن یونهای کلسیم و منیزیم جایگزین یون سدیم در تبادلگر می شوند)

## آثار آب سخت

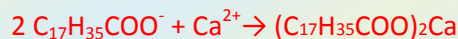
در آب سخت، محلولهای صابون به جای تولید کف، رسوب سفید رنگی را به نام صابون آهکی (Lime soap یا Soap scum) تشکیل می دهند که به خاطر واکنش زیر می باشد:



صابون      یون کلسیم موجود در آب سخت      رسوب سفید رنگ



این واکنش در اثر تخریب خواص سورفکتانت صابون (یک سر قطبی و سر دیگر غیرقطبی) بوسیله یونهای  $\text{Ca}^{2+}$  انجام می شود. جز اصلی این رسوب کلسیم استیرات یا کلسیم اکتادکانوات است که از سدیم استیرات (جز اصلی سازنده صابون) بوجود می آید:



بنابراین می توان سختی را به عنوان ظرفیت مصرف صابون بوسیله نمونه آبی یا ظرفیت رسوب دادن صابون به عنوان ویژگی مشخصه ای از آب (که از کف صابون جلوگیری می کند) تعریف کرد. شوینده های سنتزی این رسوب را تشکیل نمی دهند.

همچنین آب سخت رسوباتی را بوجود می آورد که باعث مسدود شدن لوله ها می شود. این رسوبات را پوسته می گویند که عمدتاً شامل کلسیم کربنات ( $\text{CaCO}_3$ )، منیزیم هیدروکسید ( $\text{Mg(OH)}_2$ ) و کلسیم سولفات ( $\text{CaSO}_4$ ) می باشد.

کلسیم کربنات و منیزیم کربنات تمایل دارند رسوبات سفید رنگی را روی سطوح لوله ها و مبدل های حرارتی تشکیل دهند. این رسوب (تشکیل یک جامد نامحلول) اصولاً ناشی از تجزیه حرارتی یونهای بی کربنات است ولی تا حدی در غیاب این یونها نیز رخ می دهد. رسوب تشکیل شده باعث محدود کردن جریان آب در لوله ها می شود. در دیگ های بخار (بویلرها) رسوب تشکیل شده باعث تضعیف جریان گرما به آب می شود در نتیجه کارایی گرمایشی کاهش می یابد و منجر به گرم شدن بیش از اندازه اجزای فلزی دیگ بخار خواهد شد. در یک سیستم تحت فشار، گرما بیش از اندازه می تواند باعث نقص در عملکرد بویلر شود. آسیب

ناشی از رسوبات کلسیم کربنات بسته به شکل بلور (مثلاً کلسیت یا آراگونیت) متفاوت است.

**نکته:** آراگونیت سنگ معدنی دیگر حاوی کربنات کلسیم می باشد. (علاوه بر کلسیت)

همچنین حضور یونها در یک الکترولیت (مثل آب سخت) می تواند باعث خوردگی گالوانیک شود که در آن یک فلز هنگامیکه در تماس با نوع دیگری از فلز قرار می گیرد ترجیحاً خورده می شود. (هر دو فلز داخل یک الکترولیت مثل آب سخت قرار گرفته اند) نرم کردن آب سخت بوسیله تبادل یونی به خودی خود خاصیت خوردگی را افزایش نمی دهد. به طور مشابهی جایی که لوله کشی سرب به کار می رود آب نرم اساساً منجر به افزایش حل شدگی سرب نخواهد شد.

### نرم کردن آب

به دلایل مطرح شده فوق اغلب مطلوب است آب سخت را نرم کرد. اکثر شوینده ها حاوی اجزا و ترکیباتی هستند که آثار آب سخت را روی سورفکتانت ها خنثی می کند. به همین خاطر اغلب نرم کردن آب غیر ضروری است. زمانی که نرم شدن آب انجام می شود اغلب توصیه می شود تنها آبی که از سیستم های آب گرم عبور می کند به منظور جلوگیری از یا به تاخیر انداختن ناکارامدی و آسیب دیدگی ناشی از تشکیل رسوب در گرمکن های آب، نرم شود. روش متداول نرم کردن آب، استفاده از رزین های تبادلگر یون می باشد که در آنها یک مول از یونهای مانند  $Ca^{2+}$  با دو مول از یونهای  $Tk$  والانس می مانند سدیم یا پتاسیم جایگزین می شود.

### ملاحظات بهداشتی

سازمان بهداشت جهانی گزارش داده است که تا بحال مدرکی متقاعد کننده مبنی بر آثار سو و مضر آب سخت بر سلامتی انسان ارائه نشده است.

برخی از مطالعات نشان می دهند که رابطه معکوسی بین سختی آب و بیماری قلبی - عروقی در مردان تا  $170\text{ mg}$  کلسیم کربنات در هر لیتر آب وجود دارد.

سازمان بهداشت جهانی با بررسی این مدارک گزارش داد که این داده ها برای توصیه سطح مناسبی از سختی در آب ناکافی اند.

توصیه می شود مقدار ماکزیمم و مینیمم کلسیم ( $40\text{ - }80\text{ ppm}$ ) و منیزیم ( $20\text{ - }30\text{ ppm}$ ) در آب آشامیدنی و سختی کل (مجموع غلظت های کلسیم و منیزیم)  $2\text{ - }4\text{ mmol/L}$  باشد.

مطالعات دیگر نشان می دهند که رابطه ضعیفی بین سلامتی قلبی - عروقی و سختی آب وجود دارد.

برخی مطالعات افزایش آگما در کودکان را به استفاده خانگی از آب سخت مرتبط می دانند.

## اندازه گیری سختی آب

سختی آب را می توان به کمک آنالیز دستگامی اندازه گیری کرد. سختی کل آب شامل یونهای  $Ca^{2+}$  و  $Mg^{2+}$  به صورت قسمت در میلیون (ppm) یا جرم به حجم (mg/L) کلسیم کربنات ( $CaCO_3$ ) در آب بیان می شود. با اینکه سختی آب معمولاً تنها غلظت های کل کلسیم و منیزیم (دو یون فلزی دو والانسی خیلی رایج) را اندازه گیری می کند ولی یونهای مانند آهن، آلومینیوم و منگنز نیز می توانند در سطوح مناسبی در برخی مکانها در آب وجود داشته باشند. حضور آهن باعث تولید رنگ قهوه ای مشخصه ای هنگام آهکی شدن می شود. (به جای رنگ سفید که رنگ اکثر ترکیبات می باشد)

از آنجا که آب مخلوطی از مواد معدنی حل شده است (همراه با مقدار pH و دما) و کل مخلوط رفتار سختی آب را تعیین می کند لذا یک رسوب به تنهایی قادر به توضیح سختی آب نمی باشد. محدوده های غلظتی زیر برای توضیح سختی یا نرمی انواع آب ها به کار می روند:

غلظت املاح در آب نرم : 0 – 60 mg/L

غلظت املاح در آبی با سختی متوسط : 61 – 120 mg/L

غلظت املاح در آب سخت : 121 – 180 mg/L

غلظت املاح در آب خیلی سخت : بیشتر از 181 mg/L

میزان سختی کل آب را می توان به کمک کیت های تست تجاری اندازه گیری کرد یعنی اندازه گیری غلظت کلسیم و منیزیم. از چند مقیاس برای توضیح سختی آب در زمینه های مختلف استفاده می شود. در صورتی که مقادیر کلسیم و منیزیم برحسب (ppm) mg/L گزارش شوند می توان سختی را با فرمول زیر محاسبه کرد:

$$\text{مقدار سختی بر حسب mg/L} = (Ca \times 2.5) + (Mg \times 4.12)$$

واحدهای متداول برای بیان سختی آب به شرح زیر هستند:

- قسمت در میلیون (ppm)
- معمولاً به صورت یک میلی گرم کلسیم کربنات ( $CaCO_3$ ) در یک لیتر آب تعریف می شود.
- دانه در هر گالن (gpg)
- به صورت یک دانه (64.8 mg) کلسیم کربنات در هر گالن آمریکایی (3.79 لیتر) یا 17.118 ppm تعریف می شود.
- mmol/L (میلی مول در لیتر)
- یک میلی مول کلسیم ( $Ca^{2+}$  یا  $CaCO_3$ ) در هر لیتر آب مشابه مقدار سختی 100.09 ppm یا 5.608 dGH است زیرا جرم مولی کلسیم کربنات 100.09 g/mol است.

- درجه سختی کل (dGH)
- یک درجه سختی کل به صورت 10 میلی گرم کلسیم اکسید (CaO) به ازای هر لیتر آب تعریف می شود که مشابه یک درجه آلمانی است. (17.848 ppm)
- درجه ها و مقیاس های متنوع دیگر:
  - درجه کلارک (°Clark) / درجه انگلیسی (°e یا e)
  - یک درجه کلارک به صورت یک دانه (64.8 mg) کربنات کلسیم در هر گالن امپریال (4.55 لیتر) آب معادل با 14.254 ppm تعریف می شود.
  - درجه آلمانی (°dH یا dH)
  - یک درجه آلمانی به صورت 10 میلی گرم کلسیم اکسید (CaO) به ازای هر لیتر آب تعریف می شود. این مقدار مشابه 17.848 میلی گرم کلسیم کربنات به ازای هر لیتر آب یا 17.848 ppm می باشد.
  - درجه فرانسوی (°F یا f) علت استفاده از حرف کوچک به خاطر اشتباه نکردن با درجه فارنهایت می باشد.
  - یک درجه فرانسوی به صورت 10 میلی گرم کلسیم کربنات به ازای هر لیتر آب (معادل با 10 ppm) تعریف می شود.
  - درجه آمریکایی
  - یک درجه آمریکایی به صورت یک میلی گرم کلسیم کربنات به ازای هر لیتر آب (معادل با 1 ppm) تعریف می شود.

تقریباً اکثر مقیاسهای فوق تعریف کننده سختی اند و بر حسب غلظت کلسیم موجود در آب می باشند، هر ترکیبی از کاتیونهای کلسیم و منیزیم دارای مولاریته کل یکسانی می باشد زیرا محلولی خالص از کلسیم، درجه یکسانی از سختی تولید خواهد کرد. بنابراین سختی برای آبهای طبیعی (که حاوی یونهای کلسیم و منیزیم می باشد) معمولاً به صورت غلظت معادلی از کلسیم خالص در محلول بیان می شود. به عنوان مثال آبی که حاوی 1.5 mmol/L کاتیون کلسیم و 1.0 mmol/L کاتیون منیزیم می باشد دارای سختی معادل با محلولی حاوی 2.5 mmol/L از کلسیم به تنهایی (250.2 ppm) می باشد.

### شاخص ها

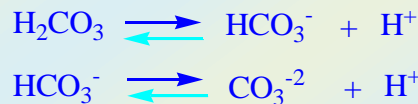
برای توضیح رفتار کلسیم کربنات در آب، نفت یا مخلوطهای گازی از شاخص های مختلفی استفاده می شود :

## ضریب اشباع لانگلیر (LSI)

ضریب اشباع لانگلیر (اغلب ضریب پایداری لانگلیر نامیده می شود) عددی محاسبه شده برای پیش بینی پایداری کلسیم کربنات در آب می باشد. این عدد نشان می دهد که آیا آب باعث رسوب کردن یا حل شدن کلسیم کربنات خواهد شد یا در تعادل با آن خواهد بود. در سال 1936 ویلفرد لانگلیر روشی را برای پیش بینی مقدار pH در آبی اشباع شده از کلسیم کربنات (pHs) معرفی کرد. LSI به صورت اختلاف بین مقدار واقعی pH سیستم و pH اشباع شده بیان می شود :

$$LSI = pHs - pH \text{ (اندازه گیری شده)}$$

LSI براساس تعادلات زیر تعریف شده است :



- در  $LSI > 0$  آب فوق اشباع است و به رسوب دادن لایه ای از کلسیم کربنات تمایل دارد.
- در  $LSI = 0$  آب اشباع شده است و در تعادل با کلسیم کربنات است. لایه کلسیم کربنات نه رسوب می کند و نه حل می شود.
- در  $LSI < 0$  آب زیر حالت اشباع قرار دارد و به حل کردن جامد کلسیم کربنات تمایل دارد.

طبق دو تعادل فوق اگر مقدار pH واقعی آب کمتر از مقدار pH اشباع محاسبه شده باشد آنگاه LSI منفی خواهد شد و قابلیت رسوب دهی آب خیلی محدود می شود. ولی اگر مقدار pH از مقدار pHs تجاوز کند در اینصورت مقدار LSI مثبت خواهد شد و با کلسیم کربنات اشباع می شود و به رسوب دادن متمایل خواهد شد. در واقع با افزایش مقادیر مثبت ضریب، توانایی رسوب دادن نیز زیاد می شود.

در عمل آبی دارای LSI بین -0.5 تا +0.5 خواص بالایی از حل کنندگی یا تشکیل رسوب مواد معدنی را از خود نشان نمی دهد. آبی با مقدار LSI کمتر از -0.5 تمایل قابل توجهی به حل کنندگی مواد و آبی با مقدار LSI بالاتر از +0.5 تمایل قابل توجهی به تشکیل رسوب دارد.

همچنین شایان ذکر است که LSI به دما حساس است یعنی با افزایش دمای آب، مقدار LSI مثبت تر (قابلیت رسوب دادن بیشتر) خواهد شد. این مسئله در مواردی که از آب چاه استفاده می شود دارای مفهومی خاص است. دمای آب چاه اغلب به طور قابل توجهی کمتر از دمای محل استفاده کننده از آب چاه می باشد لذا این افزایش در دمای آب می تواند باعث تشکیل رسوب بویژه در حالاتی مانند گرمکن های آب جوش شود.

## ضریب پایداری ریزنر (RSI)

ضریب پایداری ریزنر (RSI) از پایگاه داده در ارتباط با اندازه گیری ضخامت رسوب در سیستم های آب شهری به منظور پیش بینی تاثیر شیمی آب استفاده می کند.

ضریب پایداری ریزنر (RSI) براساس مشاهدات تجربی سرعتهای خوردگی و تشکیل رسوب در صفحات فولادی توسعه یافت و به صورت زیر تعریف می شود:

$$RSI = 2pHs - pH \text{ (اندازه گیری شده)}$$

- در  $6.5 < RSI < 7$  آب تقریباً در حالت تعادلی اشباع با کلسیم کربنات در نظر گرفته می شود.
- در  $RSI > 8$  آب زیر حالت اشباع قرار دارد و بنابراین به حل کردن هر گونه جامدی از کلسیم کربنات تمایل دارد.
- در  $RSI < 6.5$  آب به تشکیل رسوب تمایل دارد.

ضریب رسوب دهی پوکوریوس (PSI)

ضریب رسوب دهی پوکوریوس (PSI) از پارامترهایی با اندکی تفاوت جهت مشخص کردن رابطه بین وضعیت اشباع آب و مقدار رسوب آهکی تشکیل شده استفاده می کند.

سایر ضرایب عبارتند از ضریب لارسون - اسکولد، ضریب استیف - داویس و ضریب اودو - تامسون.

نکات :

✓ اشباع شدگی آب به حاصلضرب حلالیت یک ترکیب ( $K_{sp}$ ) یا حاصلضرب فعالیت یونی یونهای درگیر در تعادل (IAP) اشاره دارد. به عنوان مثال در مورد کلسیم کربنات داریم :

$$K_{sp} = IAP = a_{Ca^{2+}} \cdot a_{CO_3^{2-}}$$

سطح اشباع (SL) آب به صورت نسبت حاصلضرب فعالیت یونی بر  $K_{sp}$  به صورت زیر تعریف می شود :

$$SL = (a_{Ca^{2+}} \cdot a_{CO_3^{2-}}) / K_{sp} = IAP / K_{sp}$$

در اینجا گفته می شود که آب با کلسیم کربنات زمانی اشباع خواهد شد که دیگر تمایلی به حل شدن و یا رسوب دادن نداشته باشد یعنی مقدار SL مساوی با یک خواهد بود (وضعیت

**تعدادلی).** این تعادل بر اساس آب هم نخورده و در دمایی ثابت می باشد که عدم اغتشاش و هم خوردگی آب را برای مدت زمانی نامحدود حفظ می کند.

✓ زمانی گفته می شود که آب زیر حالت اشباع شده قرار دارد که هنوز قادر به حل کردن کلسیم کربنات باشد در اینصورت دارای SL کمتر از 1.0 می باشد. آب فوق اشباع باعث رسوب دادن کلسیم کربنات خواهد شد یعنی دارای SL بزرگتر از 1.0 خواهد بود. زمانیکه سطح اشباع آب از 1.0 فراتر می رود نیرو محرکه برای تشکیل کریستال کلسیم کربنات یا رشد کریستال افزایش می یابد.

✓ کلسیم بی کربنات  $[Ca(HCO_3)_2]$  در آب بسیار محلول است که در مقادیر pH بالا (محیط قلیایی) به کلسیم کربنات نامحلول (رسوب سفید رنگ با فرمول شیمیایی  $CaCO_3$ ) تبدیل می شود.

از جمله عواملی که بر روی تشکیل این رسوب تاثیر می گذارند : مقدار pH، دمای آب، سختی کلسیم، قلیایت کل و مقدار کل جامدات حل شده (TDS)

یکی دیگر از روشهای محاسبه ضریب اشباع لانگلیتر استفاده از فرمول و جدول زیر می باشد :

$$\text{ضریب اشباع لانگلیتر} = \text{pH} + \text{TF} + \text{CF} + \text{AF} - 12.1$$

pH مقدار واقعی خوانده شده

TF فاکتور دمایی

CF فاکتور سختی کلسیم

AF فاکتور قلیایت کل

- آبی با ضریب اشباع مساوی صفر یعنی از نظر شیمیایی متعادل
- آبی با ضریب اشباع منفی یعنی دارای اثر حل کنندگی و خوردگی
- آبی با ضریب اشباع مثبت یعنی دارای اثر رسوب دهی
- معمولاً مناسب ترین مقدار برای ضریب اشباع لانگلیتر بین -0.5 تا +0.5 می باشد.

مقادیر عددی برای محاسبه ضریب اشباع لانگلیتر

دما (°C)	دما (°F)	TF	سختی کلسیم بر حسب ppm $CaCO_3$	CF	قلیایت کل بر حسب ppm $CaCO_3$	AF
0	32	0.0	5	0.3	5	0.7
3	37	0.1	25	1.0	25	1.4
8	46	0.2	50	1.3	50	1.7



12	53	0.3	75	1.5	75	1.9
16	60	0.4	100	1.6	100	2.0
19	66	0.5	150	1.8	150	2.2
24	76	0.6	200	1.9	200	2.3
29	84	0.7	300	2.1	300	2.5
34	94	0.8	400	2.2	400	2.6
40	105	0.9	800	2.5	800	2.9
53	128	1.0	1000	2.6	1000	3.0

### مثال :

آبی را در نظر بگیرید که دارای مقدار  $pH = 7.2$  ، سختی کلسیم = 5 ppm ، قلیایت کل = 5ppm و دمای  $12^{\circ}C$  یا  $TF = 0.3$  می باشد در اینصورت :

$$-3.6 = 12.1 - (7.2 + 0.3 + 0.3 + 0.7) = \text{ضریب اشباع لانگلیز}$$

یعنی آب دارای اثر خوردگی یا حل کنندگی قوی می باشد. برای حل این مشکل روشهای مختلفی وجود دارد از جمله :

- I. افزودن سدیم بی کربنات یا سدیم هیدروکسید (NaOH) به آب برای افزایش قلیایت کل (افزودن 1.5 پوند سدیم بی کربنات به 10,000 گالن آب استخر باعث بالا رفتن قلیایت به اندازه 10ppm خواهد شد)
- II. افزودن کلسیم کلرید ( $CaCl_2$ ) به آب برای افزایش سختی (افزودن یک پوند از کلسیم کلرید به 10,000 گالن آب باعث افزایش سختی به اندازه حدوداً 11ppm خواهد شد)
- III. بالا بردن دمای آب به سطحی راحت یعنی حدوداً  $21^{\circ}C$
- IV. تنظیم مقدار pH در محدوده 7.2 تا 7.6 .

✓ برای داشتن آب متعادل از لحاظ شیمیایی بایستی مقدار  $pH = 7.6$  ، دما =  $21^{\circ}C$  ، سختی کلسیم = 100 ppm و قلیایت کل = 100 ppm باشد در اینصورت مقدار ضریب اشباع آن برابر با -0.4 خواهد شد.

✓ برای حل مشکل آبی با قابلیت خوردگی و مقدار ضریب اشباع مثبت :

- a. برای کاهش مقدار pH و قلیایت کل بالا، به آب کلریدریک اسید (HCl) یا سدیم بی سولفات ( $NaHSO_4$ ) اضافه می کنند. به عنوان مثال افزودن 1.5 پیمانه نیم لیتری از HCl به 10,000 گالن آب باعث کاهش قلیایت به اندازه 10 mg/L خواهد شد. افزودن کلریدریک اسید نه تنها باعث کاهش مقدار pH می شود بلکه مقدار قلیایت کل را نیز کاهش می دهد.

حفظ مقدار کلیات کل در محدوده 50 تا 100 ppm و مقدار pH در محدوده 7.2 تا 7.6 چهار مزیت دارد :

- a. تاثیر بهتر مقدار کلر باقیمانده در کنترل باکتریها و جلبك هاي موجود در آب
- b. کاهش تشکیل رسوب در آب
- c. تشکیل رسوب در کویل های گرمکن به حداقل می رسد
- d. آب استخر از لحاظ شیمیایی متعادل است.

#### منابع

<http://en.wikipedia.org>

<http://64.224.111.143/technicallibrary/corrdoctors/Modules/NaturalWaters/Frames.htm>

[http://www.southshoregunitepools.com/resources/pdfs/langelier\\_index.pdf](http://www.southshoregunitepools.com/resources/pdfs/langelier_index.pdf)