

مقایسه عملکرد روش انجمادی و هیدرات در جداسازی یون‌های کلراید و برماید از آب شور

مرضیه فتاحی^۱، کیانا پیوندی^۲، فرشاد ورامینیان^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

۲- استادیار، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

(نویسنده مسئول) ۳۱۵۳۳۹۳۲ (۰۲۳) k_peyvandy@semnan.ac.ir

۳- استاد، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

(دریافت ۹۵/۲/۲۳ پذیرش ۹۵/۶/۳)

چکیده

به دلیل افزایش جمعیت و گسترش فعالیت‌های صنعتی و محدود بودن منابع آب، بسیاری از کشورها با مشکل کمبود آب شیرین مواجه هستند. در این شرایط رویکرد استفاده از آب‌های شور و شیرین‌سازی آنها اجتناب‌ناپذیر است. در سراسر جهان برای نمک‌زدایی از آب شور دریا از دو نوع فناوری اصلی غشایی و گرمایی استفاده می‌شود. در این مطالعه، شیرین‌سازی آب شور با استفاده از روش انجمادی مستقیم و روش هیدرات انجام شد. مواد مورد استفاده در آزمایش آب مقطر، نمک‌های سدیم کلراید و سدیم برماید می‌باشند. برای یافتن مدت زمان مناسب برای آزمایش انجمادی و هیدرات، رشد کریستال توسط دوربین میکروسکوپی مورد بررسی قرار گرفت. دستگاه آزمایشی شامل یک راکتور ساکن با دو استوانه هم محور بود. با ایجاد سرمایش درون استوانه داخلی، کریستال‌های یخ در جداره بیرونی آن تشکیل می‌شود، به این ترتیب غلظت نمک در شورابه باقیمانده افزایش می‌یابد. میزان حذف نمک در آب شور با استفاده از دستگاه هدایت‌سنج الکتریکی اندازه‌گیری شد. نمک در غلظت پایین به‌عنوان ایجاد سایت برای هسته‌زایی عمل می‌کند، در نتیجه می‌تواند به‌عنوان تسریع‌کننده در نظر گرفته شود. نتایج نشان می‌دهد که در روش انجمادی با افزایش غلظت نمک، میزان حذف نمک از آب شور کاهش می‌یابد. ولی در روش هیدرات روند متفاوتی مشاهده شد به گونه‌ای که در غلظت‌های بسیار پایین درصد حذف کمتری مشاهده شد و در غلظت‌های بالاتر درصد حذف نمک بیشتر شد تا در نهایت به مقدار ثابتی نزدیک شد. نتایج نشان داد که در مجموع راندمان جداسازی نمک در روش هیدرات بالاتر از روش انجمادی است. به‌منظور بررسی اثر اندازه آنیون در راندمان جداسازی، آزمایش انجمادی و هیدرات بر روی دو نمک NaCl و NaBr که کاتیون مشترک و آنیون مختلف دارند در غلظت‌های مختلف انجام گرفت تا علاوه بر تأثیر غلظت نمک، افزایش اندازه آنیون بر بازدهی فرایند حذف نمک نیز مورد بررسی قرار گیرد. نتایج نشان می‌دهد که در مجموع راندمان جداسازی نمک در روش هیدرات بالاتر از روش انجمادی است و همچنین هر چه شعاع یونی بیشتر شود، احتمال حضور یون در شبکه کریستالی کمتر می‌شود و در نتیجه راندمان جداسازی نمک افزایش می‌یابد. از طرف دیگر نمک در غلظت پایین به‌عنوان ایجاد سایت برای هسته‌زایی عمل می‌کند، در نتیجه می‌تواند به‌عنوان تسریع‌کننده در نظر گرفته شود.

واژه‌های کلیدی: جداسازی یون، روش انجمادی، روش هیدرات، راکتور ساکن، آب شور

۱- مقدمه

از دو نوع فناوری اصلی غشایی و گرمایی استفاده می‌شود. فرایندهای غشایی مانند اسمز معکوس و الکترودیالیز به ترتیب از نیروی مکانیکی و الکتریکی استفاده می‌کنند، در صورتی که فرایندهای گرمایی شامل گرمایش آب شور و نهایتاً سرد کردن بخار حاصل برای تولید آب خالص می‌باشد که به دلایل هزینه عملیاتی بالا به ندرت برای شیرین‌سازی آب شور مورد استفاده قرار می‌گیرد. علاوه بر این روش‌ها می‌توان به فرایندهای تکمیلی

در حال حاضر بسیاری از کشورها به دلیل افزایش جمعیت و گسترش زیاد فعالیت‌های صنعتی و محدود بودن منابع آب، با مشکل کمبود آب شیرین مواجه اند و آب دریا به دلیل فراوانی به‌عنوان یک منبع مهم برای تولید آب تازه^۱ به حساب می‌آید (James 2003). در سراسر جهان برای نمک‌زدایی از آب شور دریا

^۱ Fresh Water

حرارتی برای انجماد از میان دیواره های مبدل حرارتی عبور می کند و با انتقال حرارت از دیواره ها به آب شور، کریستال سازی انجام می شود و در روش سوم آب خود به عنوان مبرد عمل می کند (Spiegler 1980; AWWA 2004). فرایند هیدرات می تواند بسیار شبیه به فرایند انجمادی تماس مستقیم با به کارگیری ماده خنک کننده ثانویه فرض شود. یک مزیت فرایند هیدرات آن است که می تواند در دمایی بالاتر نسبت به فرایند انجماد، انجام شود که در نتیجه می تواند انرژی مورد نیاز سیستم را کاهش دهد. در روش شیرین سازی به وسیله هیدرات، با توجه به اینکه هیدرات ها جامدات کریستالی هستند که مولکول های تشکیل دهنده هیدرات (گاز یا مایع) درون حفره های آن ها به دام می افتند، چنانچه ناخالصی های موجود در آب فرصت کافی داشته باشند، می توانند بیرون از ساختار کریستال قرار گیرند. به این ترتیب پس از تبدیل آب به ساختار هیدرات، در شورابه حاصل غلظت نمک بالا می باشد که می توان پس از خارج کردن شورابه و گرما دادن به هیدرات، به آب شیرین دست پیدا کرد. در سال ۱۹۴۰ استفاده از هیدرات در توسعه روشی برای شیرین سازی آب دریا پیشنهاد شده و در سال های ۱۹۶۰ و ۱۹۷۰ مورد توجه قرار گرفت (Parker 1942).

در سال ۱۹۶۱ فرایندهای شیرین سازی هیدرات گازی مبتنی بر پروپان توسعه داده شد (Knox 1961). همچنین در این سال دو طرح نیمه صنعتی شیرین سازی آب به وسیله هیدرات گازی اجرا شد که در آن از گازهای CCl_2F_2 و بوتان استفاده شده بود. این طرح ها ناموفق بودند به دلیل اینکه کریستال های هیدرات تشکیل شده بسیار کوچک و جداسازی آن ها از آب مشکل بود (Rautenbach & Seide 1978; Tleimat 1980; Khan 1986).

در طول سال های ۱۹۸۴ تا ۱۹۹۳ تحقیقات گسترده ای در مورد افزایش اندازه کریستال ها و رفع مشکلات جداسازی آن ها انجام شد. در سال ۱۹۹۵، فرایندی به منظور شیرین سازی آب دریا با روش تشکیل هیدرات به وسیله مبرد HCFC141b ارائه شد. روش کلی کار شامل تشکیل هیدرات در عمق ۶۱۰ متری از آب دریا بوده و محققان توانستند پس از جداسازی کریستال هیدرات و ذوب آن به خلوص مورد نظر دست یابند (Richard et al. 1995).

در سال ۱۹۹۶ به بازیافت آب از محلول های نمک کلرید سدیم ۲/۵ درصد وزنی، از طریق تشکیل هیدرات پروپان پرداخته شد. نتایج نشان داد، متوسط کاهش در محتوای نمک ۳۱ درصد بوده

همچون کریستالیزاسیون اشاره کرد. در فرایند انجماد که بر اساس تغییر فاز مایع به جامد انجام می گیرد، آب شور منجمد شده و مولکول های آب به صورت خالص در ساختار یخ شرکت کرده و در نتیجه نمک و مواد معدنی موجود در آن، در شورابه منجمد نشده باقی می ماند.

در روش انجمادی، اولین بار یک فیزیکی دان دانمارکی در بررسی های خود دریافت که آب ناشی از ذوب یخ حاصل از آب دریا شیرین تر است. همان سال نتایج مشابه دیگری نیز گزارش شد. در پایان قرن ۱۸ یک دانشمند ایتالیایی روشی برای تصفیه آب دریا با روش انجماد ارائه کرد و در سال ۱۷۸۶ اولین مقاله خود را منتشر کرد. در سال ۱۹۵۰ از فرایند انجماد-ذوب سازی به صورت تجاری استفاده شد. تحقیقاتی که در سال ۱۹۶۰ و ۱۹۷۰ بر روی نمک زدایی، نفت و مواد غذایی صورت گرفته نیز نوآوری های جدیدی را برای این روش به همراه داشته است (Spiegler 1980; AWWA 2004).

در پژوهشی در فرایند شیرین سازی آب، بعد از مرحله انجماد از یک مرحله ذوب آرام برای افزایش خلوص یخ استفاده شده است. در پژوهش مذکور، محلول اولیه حاوی نمک کلرید سدیم با غلظت ۳۵ گرم بر کیلوگرم بوده که در پایان فرایند، به مقدار کمتر از ۰/۵ گرم بر کیلوگرم رسیده است. محققان با بررسی شیرین سازی انجمادی در چهار سرعت سرمایش مختلف دریافتند که سرعت های رشد بالاتر، منجر به شوری های قابل توجهی در یخ می شود (Mandri et al. 2011). ایشان همچنین به انجام آزمایش های شیرین سازی آب از نمونه های مختلف محلول کلرید سدیم، آب دریای نایس، رابات و ماریسیل با استفاده از روش انجمادی پرداختند (Rich et al. 2012). در دهه اخیر از فرایند انجماد برای پیش تصفیه آب های شور و لب شور که وارد سیستم های حساس تر مثل الکترودیالیز و اسمز معکوس می شود، نیز استفاده می شود (Rahman et al. 2006).

به طور کلی فرایند انجماد-ذوب سازی شامل سه حوزه اصلی است: ۱- انجماد با تماس مستقیم ۲- انجماد با تماس غیر مستقیم ۳- انجماد خلاء.

در روش انجماد با تماس مستقیم برای پایین آوردن دما و کریستال سازی از مواد سرد کننده مثل بوتان، فرئون و گازهای CFC استفاده می شود. در روش انجماد با تماس غیر مستقیم انرژی

در سال ۲۰۱۴ به بررسی تشکیل هیدرات در فرایند شیرین سازی آب با استفاده از دو نوع گاز دی اکسید کربن و متان پرداخته شد. در این پژوهش کاتیون‌های مورد آزمایش Na^+ ، K^+ ، Ca^{2+} و B^{3+} و آنیون‌های مورد آزمایش Cl^- و SO_4^{2-} بودند. نتایج نشان داد که با استفاده از دی اکسید کربن حدود ۷۷ درصد از نمک حذف شد و زمانی که متان به عنوان گاز مهمان استفاده شد، راندمان حذف هر یک از یون‌ها کاهش یافت (Kang et al. 2014). فرهنگ و همکاران در سال ۲۰۱۴ گزارش دادند که اثر تسریع کنندگی مشابه برای سدیم هالیدهای رقیق برای تشکیل هیدرات گاز CO_2 مشاهده شده است. آن‌ها گزارش دادند که گذر از اثرات تسریع کنندگی به بازدارندگی تشکیل هیدرات CO_2 بین ۱۰ تا ۱۰۰ میلی مولار از محلول‌های سدیم هالید رخ می‌دهد (Farhang et al. 2014).

در سال ۲۰۱۴ اثر نمک‌های لیتیم کلراید، لیتیم برماید، لیتیم یدید، سدیم کلراید، سدیم برماید، سدیم یدید، پتاسیم کلراید، پتاسیم برماید و پتاسیم یدید روی تشکیل یخ، هیدرات تراهدرو فوران و هیدرات گاز مخلوط شده متان / پروپان برای طیف گسترده‌ای از غلظت یون مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آن‌ها نشان داد که در محلول‌های نمک به اندازه کافی غلیظ ($> 1\text{M}$) انتظار می‌رود نمک به عنوان بازدارنده ترمودینامیکی عمل کند. در غلظت‌های پایین‌تر، نمک‌ها ممکن است تسریع‌کننده یا بازدارنده تشکیل هیدرات باشند (Sowa et al. 2014).

کرم الدین و ورامینیان در سال ۲۰۱۴ به بررسی شیرین سازی آب با استفاده از تراهدرو فوران پرداختند و اثر سایز کاتیون‌ها در میزان حذف نمک، در نمک‌هایی با آنیون مشترک کلر و کاتیون‌های مختلف سدیم، منیزیم، کلسیم و غیره را مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد راندمان حذف نمک در کاتیون‌هایی با سایز کوچک‌تر کمتر بوده است و نمک‌هایی با سایز کاتیون بزرگ‌تر راحت‌تر توانسته‌اند بیرون از ساختار هیدرات قرار بگیرند در نتیجه راندمان حذف نمک بیشتر می‌شود (Karamoddin & Varaminian 2014).

هدف اصلی انجام این پژوهش، مقایسه راندمان شیرین سازی آب به روش هیدرات تراهدرو فوران و روش انجمادی در غلظت‌های مختلف دو نمک رایج NaCl و NaBr بود. نتایج به دست آمده نشان داد که عملکرد نمک در غلظت‌های مختلف در

است. با شستشوی کریستال هیدرات توسط آب می‌توان خلوص آب را بهبود بخشید (Ngan & Englezos 1996). جوانمردی و مشفقیان در سال ۲۰۰۳ یک واحد شیرین سازی آب دریا را از نظر فنی و اقتصادی بررسی و با روش‌های دیگر نمک‌زدایی مقایسه کردند. نتایج تحقیقات آنان نشان داد که هزینه تولید آب نمک‌زدایی شده با هیدرات نسبت به سایر روش‌های محاسبه شده گران‌تر بوده است (Javanmardi & Moshfeghian 2003).

در پژوهش سرشار به بررسی آزمایشگاهی شیرین سازی آب با استفاده از هیدرات دی‌اکسیدکربن پرداخته شده است. آزمایش‌های متعددی در محدوده دمایی ۰ تا ۶ درجه سلسیوس و محدوده فشاری ۳۵ تا ۵۰ بار برای سه نوع آب شامل آب مقطر، آب شهر با ماده جامد 700 ppm و آب شور با مقدار 15000 ppm نمک حل شده انجام شده است. نتایج حاکی از تأثیر مثبت روش هیدرات بوده است (Sarshar 2002).

در پژوهشی در سال ۲۰۰۷، برای تشکیل هیدرات از میرد R142 در شیرین سازی آب استفاده شده است. در این تحقیق از یک دستگاه آزمایشگاهی با یک کریستالیزور ناپیوسته استفاده شده است (Alive & Yusifov 2008). در پژوهشی در سال ۲۰۱۱، هیدرات‌های دی‌اکسیدکربن به‌طور پیوسته تولید شده و با یک عملیات فشرده سازی در یک استوانه دو واحدی، هیدرات‌ها به صورت ذرات جامد در آمدند و قرص‌های هیدرات از راکتور حاوی دوغاب‌های هیدرات گازی خارج شد و به این ترتیب مشکل جداسازی هیدرات برطرف شد. در فرایندهای تک مرحله‌ای ۷۲ تا ۸۰ درصد از هر ماده معدنی حل شده به ترتیب $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{B}^{3+} > \text{Mg}^{2+}$ حذف می‌شوند. نتایج نشان می‌دهند که حذف یون با استفاده از فرایند هیدرات گازی شدیداً وابسته به اندازه یون و بار الکتریکی است (Hong et al. 2011). در سال ۲۰۱۱ اثر دمای فوق سرد و مقدار ماده تشکیل دهنده هیدرات روی تشکیل هیدرات‌های سیکلوپنتان در آب نمک بررسی شده است. نتایج برای حذف نمک از کمتر از ۷۰ درصد تا نزدیک به ۹۰ درصد متفاوت گزارش شده است. نتایج نشان داد که نرخ تشکیل هیدرات سیکلوپنتان و جرم هیدرات عمدتاً توابعی از درجه فوق سرد بودن سیال می‌باشد، در حالی که مقدار سیکلوپنتان تأثیر زیادی بر این موارد نشان نمی‌دهد (Corak et al. 2011).

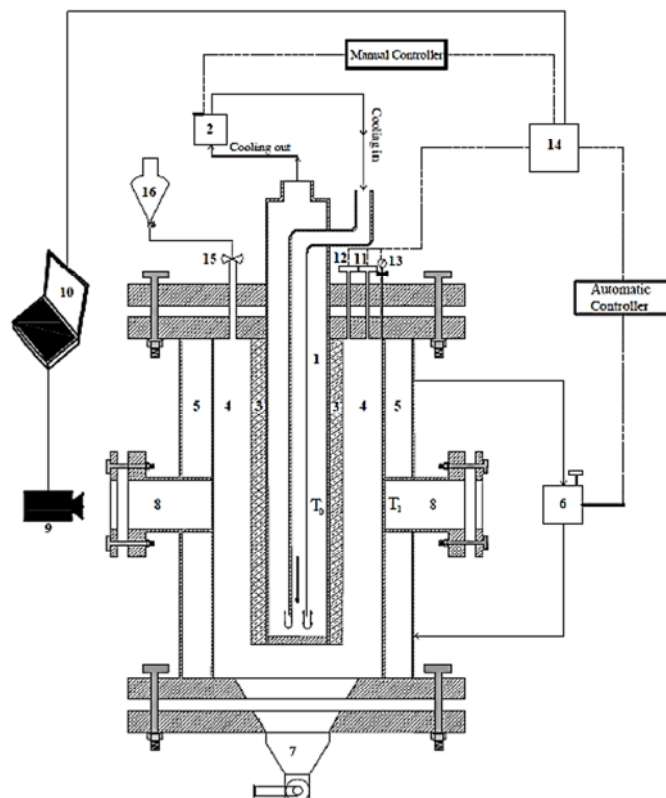


Fig. 1. Experimental setup: 1) Cylindrical refrigerant pipe, 2) chilling cycle via R12 refrigerant (internal chilling), 3) hydrate formation zone, 4) Test solution, 5) double-glazed chamber or thermal jacket, 6) thermostatic bath (external chilling), 7) drain valve, 8) view window, 9) digital microscope camera, 10) computer, 11) thermocouple 1, 12) thermocouple 2, 13) manometer, 14) viewer and data control system, 15) solution inlet valve, 16) primary brine solution inlet

شکل ۱- نحوه ارتباط بخش‌های مختلف راکتور مورد استفاده: (۱) لوله میرد استوانه‌ای، (۲) چرخه سرمایش توسط میرد R12 (سرمایش داخلی)، (۳) منطقه تشکیل کریستال، (۴) محلول آزمایشی، (۵) محفظه دو جداره یا ژاکت حرارتی، (۶) حمام ترموستاتیک (سرمایش خارجی)، (۷) شیر تخلیه، (۸) پنجره دید، (۹) دوربین دیجیتال، (۱۰) کامپیوتر (سیستم جمع‌آوری داده)، (۱۱) ترموکوپل شماره (۱)، (۱۲) ترموکوپل شماره (۲)، (۱۳) فشار سنج، (۱۴) سیستم نمایش و کنترل داده‌ها، (۱۵) شیر ورود محلول، (۱۶) ورود محلول اولیه آب شور

تتراهیدروفوران (C_4H_8O) یک مایع آلی بی‌رنگ و مولکول قطبی از گروه اترها است که می‌تواند در حضور آب با شرایط دمایی مناسب و در فشار اتمسفریک، کریستال‌های هیدرات را تشکیل دهد.

۲-۲- روش انجام آزمایش و دستگاه آزمایشگاهی

در راستای اهداف این تحقیق که بررسی راندمان شیرین‌سازی در غلظت‌های مختلف دو نمک رایج NaCl و NaBr با دو روش انجمادی و هیدرات بود، از دستگاه شیرین‌کننده آب با تأکید بر جداسازی به روش انجماد استفاده شد (شکل ۱). راکتور شامل دو استوانه هم محور از جنس فولاد ضد زنگ با ارتفاع تقریبی ۱۰

فرایندهای هیدرات و انجمادی متفاوت است. همچنین با بررسی میزان حذف نمک‌های موجود، اثر سایز آنیون بر راندمان جداسازی نمک مورد بررسی قرار گرفت.

۲- مواد و روش‌ها

۱-۲- مواد شیمیایی

مواد مورد استفاده در آزمایش، آب مقطر دیونیزه از شرکت سمندان آزما، نمک‌های سدیم کلراید، سدیم برماید با درصد خلوص ۹۹/۵ درصد و تتراهیدروفوران از شرکت مرک^۱ آلمان بود.

¹ Merck

سانتی‌متر با استوانه خارجی به صورت دو جداره می‌باشد. قسمت‌های اصلی آن شامل لوله مبرد و واحد تخلیه کریستال است. از تجهیزات جانبی دستگاه می‌توان به پمپ خلاء، واحدهای کنترل کننده دما، سیستم‌های اندازه‌گیری و دوربین میکروسکوپی دیجیتالی با منبع نوری بر روی دریچه‌های دید به منظور عکسبرداری از کریستال‌های در حال رشد اشاره کرد. برای تشکیل هیدرات از ماده تترا هیدرو فوران استفاده شد که نیاز به فشار بالای عملیاتی ندارد و در نتیجه هزینه بالای استفاده از دستگاه‌های تشکیل هیدرات با استفاده از گاز، کاهش می‌یابد.

برای انجام آزمایش در ابتدا محلول اولیه به حجم ۱۵۰۰ سی سی حاوی نمک با غلظت مشخص، آماده شد و هدایت آن با دستگاه هدایت سنج در دمای ۲۵ درجه سلسیوس ثبت شد. در روش انجمادی محلول اولیه آب و نمک با غلظت مشخص تهیه می‌شود در حالی که برای روش هیدرات علاوه بر آب و نمک با غلظت مشخص، تترا هیدرو فوران با نسبت استوکیومتری ۱ به ۱۷ (۱۱۸۵ سی سی آب و ۳۵۰ سی سی تترا هیدرو فوران)، مورد استفاده قرار می‌گیرد. راکتور آزمایشگاهی تحت خلاء قرار گرفت و سپس با فراهم شدن شرایط عملیاتی مناسب محلول تزریق شد. منظور از شرایط عملیاتی مناسب رساندن دمای محلول به ۱۰ درجه سلسیوس، دمای دیواره لوله سرد به ۱۱/۵- درجه سلسیوس و دمای فاز مایع به ۶/۵ درجه سلسیوس برای روش انجمادی و رساندن دمای محلول به ۵ درجه سلسیوس، دمای دیواره لوله سرد به ۲- درجه سلسیوس و دمای فاز مایع به ۵/۵ درجه سلسیوس برای روش هیدرات است. بعد از مدت زمان مشخص مشاهده شد که فرایند رشد کریستال کامل شده و بعد از تخلیه شوراب، با اعمال گرمایش ناگهانی، کریستال هیدرات تشکیل شده بر روی لوله استوانه‌ای که همان آب شیرین می‌باشد، ذوب شد. هدایت محلول نهایی نیز با دستگاه هدایت سنج در دمای ۲۵ درجه سلسیوس تعیین شد. لازم به ذکر است در حین انجام آزمایش تصاویر رشد کریستال با دوربین نیز ثبت می‌شد.

۳- نتایج و بحث

با توجه به گستردگی موادی که می‌توانند باعث تشکیل ساختار هیدرات شوند، انتخاب ماده مناسب از نظر هزینه عملیاتی پایین و دما و فشار مناسب تشکیل و در دسترس بودن در مقادیر تجاری از

اهمیت بالایی برخوردار می‌باشد. با بررسی مواد موجود برای این هدف، تترا هیدرو فوران به عنوان ماده مناسب انتخاب شد که علاوه بر حلالیت بالا در آب، ماده‌ای بسیار فرار بوده که قابلیت جداسازی آن را از آب باقیمانده تسهیل می‌کند. بیشترین غلظت مجاز تترا هیدرو فوران در آب آشامیدنی ۶۰۰ ppb است که در غلظت برابر یا کمتر از این مقدار، خطر کمتر است و یا هیچ خطری برای سلامتی وجود ندارد (MDH 2016). با توجه به فراریت بالای این ماده می‌توان به راحتی با استفاده از روش‌های مناسب برای جداسازی به غلظت مجاز دست یافت. برای یافتن مدت زمان مناسب برای آزمایش انجمادی و هیدرات، رشد کریستال‌های یخ در روش انجمادی و همچنین رشد کریستال‌های هیدرات توسط دوربین میکروسکوپی نصب شده بر روی سامانه مورد بررسی قرار گرفت و در هر دقیقه، از کریستال یخ در حال رشد عکس‌هایی تهیه شد. برای نمونه تصاویر رشد کریستال ۱۰ گرم در لیتر نمک سدیم کلراید در شکل ۲ آورده شده است.

چهار تصویر اولیه ارائه شده در این شکل از چپ به راست به ترتیب در فواصل زمانی ده دقیقه‌ای هستند و دو تصویر نهایی در فواصل زمانی نیم ساعته می‌باشند. همان‌طور که از تصاویر مشخص است با گذشت زمان رشد کریستال بیشتر خواهد شد ولی پس از گذشت مدت زمان ۱/۵ ساعت برای روش انجمادی و زمان ۵ ساعت در روش هیدرات، این رشد تقریباً متوقف می‌شود. برای جداسازی هیدرات تشکیل شده از شورابه باقیمانده، ابتدا با باز کردن شیر تخلیه که در پایین راکتور وجود دارد، شورابه حاصل از آزمایش با روش ثقلی خارج می‌شود. سپس با اعمال گرمایش ناگهانی در لوله داخلی، کریستال‌های یخ یا هیدرات نشسته روی دیواره آن، ترک خورده و از لوله مبرد جدا می‌شوند. به این ترتیب امکان خروج کریستال از سیستم فراهم شده و با گذشت زمان به مایع تبدیل می‌شود و مقدار نمک موجود در آن مورد بررسی قرار می‌گیرد.

از آنجا که یکی از اهداف مهم این تحقیق مقایسه عملکرد روش انجمادی و هیدرات در غلظت‌های مختلف نمک می‌باشد، از نمک سدیم کلراید با غلظت‌های ۰/۰۳، ۰/۲۹، ۰/۱۰، ۱/۰، ۱۹ و ۳۰ گرم در لیتر و نمک سدیم برماید با غلظت‌های ۰/۱، ۰/۲۵، ۰/۵۱، ۱ و ۳ گرم در لیتر استفاده شد. نتایج به دست آمده از این دو روش در جدول ۱ و ۲ آورده شده است.

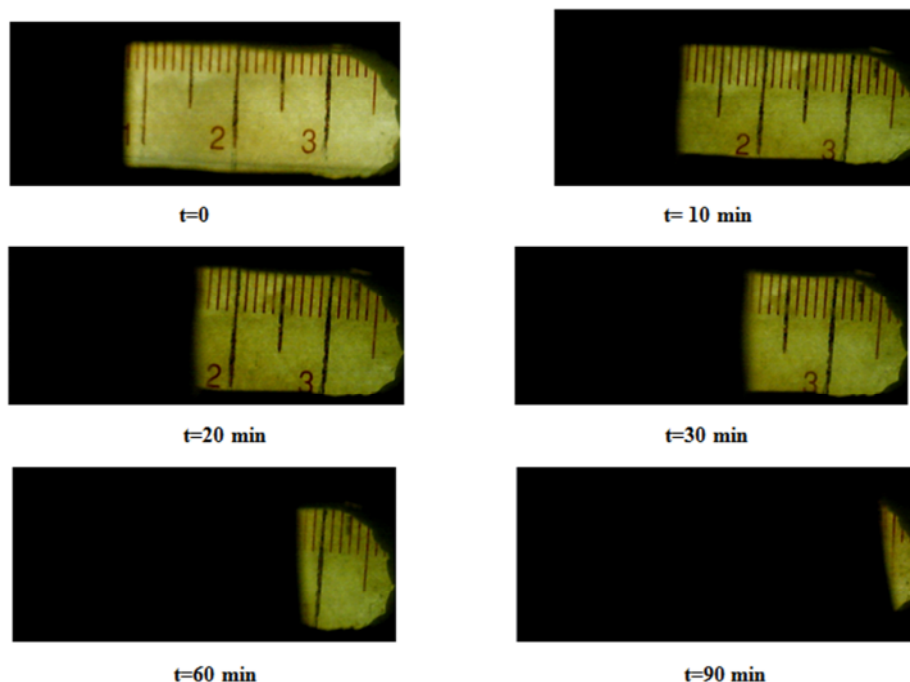


Fig. 2. Images of ice growing crystals during the freezing process

شکل ۲- تصاویری از رشد کریستال یخ طی فرایند انجمادی در محلول ۱۰ گرم در لیتر نمک سدیم کلراید

جدول ۱- نتایج شیرین سازی آب با روش انجمادی در حضور غلظت‌های مختلف از نمک NaCl

Table 1. Desalination results for different NaCl concentrations

Experiment method	Concentration (gr/L)	Initial EC ($\mu\text{s/cm}$)	Final EC ¹ ($\mu\text{s/cm}$)	Removal Efficiency (%)
Freezing method	0.03	79.90	43.80	45
	0.29	587.00	286.00	51
	1.80	3520.00	2040.00	42
	10.00	17760.00	9850.00	44
	19.00	33100.00	20900.00	37
	30.00	49600.00	35100.00	29
Hydrate method	0.03	79.90	33.70	58
	0.29	587.00	129.00	78
	1.80	3520.00	1145.00	67
	10.00	17760.00	6210.00	65
	19.00	33100.00	14250.00	57
	30.00	49600.00	24400.00	51

جدول ۲- نتایج شیرین سازی آب با روش انجمادی و هیدرات در حضور غلظت‌های مختلف از نمک NaBr

Table 2. Desalination results for different NaBr concentrations

Experiment method	Concentration (gr/L)	Initial EC ($\mu\text{s/cm}$)	Final EC ($\mu\text{s/cm}$)	Removal Efficiency (%)
Freezing method	0.10	126.20	38.80	69
	0.25	305.00	79.60	74
	0.51	593.00	177.30	70
	1.00	1161.00	474.00	59
	3.00	3380.00	1921.00	43
Hydrate method	0.10	126.20	38.10	70
	0.25	305.00	54.10	82
	0.51	593.00	72.50	88
	1.00	1161.00	162.80	86
	3.00	3380.00	682.00	80

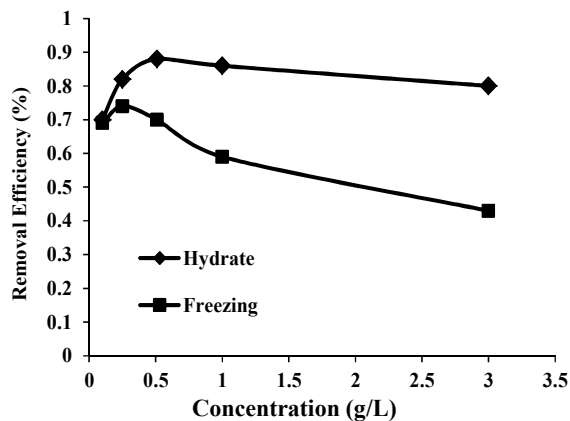


Fig. 5. Water desalination efficiency in presence of NaBr

شکل ۵- راندمان شیرین سازی آب در نمک سدیم برماید با روش انجمادی و هیدرات

با توجه به شکل های ۴ و ۵ مشخص می شود که راندمان شیرین سازی آب برای هر دو نمک با استفاده از روش هیدرات بالاتر از روش انجمادی است. راندمان روش هیدرات نسبت به روش انجمادی در غلظت های بالاتر نمک، افزایش می یابد. نتایج برای هر دو نمک NaBr و NaCl در جدول ۳ آورده شده است. همان طور که از اعداد جدول مشخص است با افزایش غلظت، نسبت افزایش راندمان روش هیدرات نسبت به روش انجمادی افزایش یافته است. به عنوان مثال برای نمک NaBr در غلظت ۳ گرم در لیتر، راندمان شیرین سازی آب با روش هیدرات حدود ۱/۸۶ برابر نسبت به روش انجمادی افزایش یافته است در حالی که در غلظت های کم مثلاً در غلظت ۰/۱ گرم در لیتر، راندمان شیرین سازی آب با روش هیدرات حدود ۱/۰۱ برابر نسبت به روش انجمادی افزایش داشته است. بنابراین نتایج نشان دهنده آن است که در غلظت های بالاتر نسبت به غلظت های پایین تر، روش هیدرات نسبت به روش انجمادی کارآمدی بهتری از خود نشان داده است.

از سوی دیگر در غلظت های بسیار کم، به نظر می رسد فرایند هیدرات شبیه به فرایند انجمادی عمل کرده و راندمان حذف در هر دو روش تقریباً برابر شده است. نمک در غلظت پایین به عنوان ایجاد سایت برای هسته زایی عمل می کند در نتیجه می تواند به عنوان تسریع کننده در نظر گرفته شود که مکان هسته زایی در بالک را افزایش داده و به تبع آن سینتیک رشد افزایش پیدا می کند. با

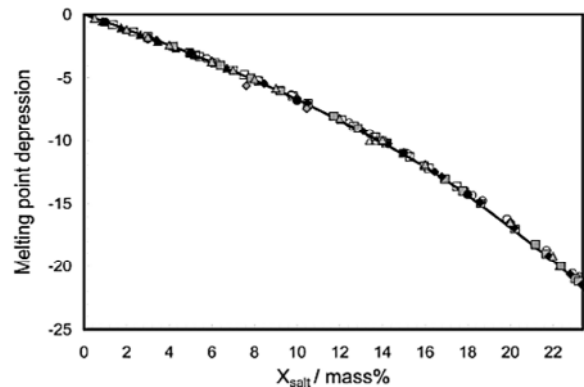


Fig. 3. Freezing point depression at different NaCl concentrations (Karamoddin 2014)

شکل ۳- نزول نقطه انجماد در حضور غلظت های مختلف سدیم کلراید (Karamoddin 2014)

در روش انجمادی، افزایش غلظت نمک با توجه به شکل ۳ موجب نزول بیشتری از نقطه انجماد آب می شود، از این رو در غلظت های بالاتر نمک، نیروی محرکه یعنی اختلاف دمای سطح سرد و دمای تعادلی کاهش یافته و سرعت رشد کریستال ها کمتر می شود. افزایش غلظت موجب می شود که قسمت بیشتری از نمک بین کریستال های یخ به دام بیفتد و همراه آب شیرین از محفظه تخلیه خارج شود و درصد حذف نمک را کاهش دهد. درصد حذف نمک از معادله ۱ محاسبه شده است (Karamoddin & Varaminian 2013)

$$(1) \quad \text{هدایت اولیه} / (\text{هدایت اولیه} - \text{هدایت نهایی}) = \text{درصد حذف نمک}$$

در شکل های ۴ و ۵ نتایج آزمایش های انجام شده به روش انجمادی و هیدرات برای دو نمک مذکور در غلظت های مختلف نشان داده شده است.

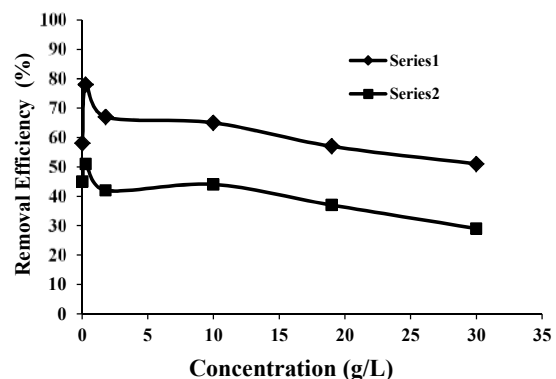


Fig. 4. Water desalination efficiency in the presence of NaCl

شکل ۴- راندمان شیرین سازی آب در نمک سدیم کلراید با روش انجمادی و هیدرات

جدول ۳- نسبت افزایش راندمان روش هیدرات نسبت به روش انجمادی در نمک‌های NaCl و NaBr

Table 3. Ratio of enhancements in the NaCl and NaBr removal efficiencies of the hydrate method to those of the freezing method

NaCl concentration (gr/L)	Ratio of enhancements in removal efficiencies of the hydrate method to freezing method	NaBr concentration (gr/L)	Ratio of enhancements in removal efficiencies of the hydrate method to freezing method
0.03	1.28	0.10	1.01
0.29	1.53	0.25	1.1
1.80	1.59	0.51	1.25
10.00	1.48	1.00	1.45
19.00	1.54	3.00	1.86
30.00	1.76		

باتوجه به جدول ۲ در غلظت مولی - حجمی یکسان ۰/۰۳ مولار برای نمک سدیم برماید در روش هیدرات راندمان حذف نمک برابر با ۸۰ درصد می‌باشد در حالی که در این غلظت راندمان حذف نمک سدیم کلراید در روش هیدرات برابر با ۶۷ درصد است.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش اثر حذف روش انجمادی مستقیم و روش هیدرات بر روی دو نمک مختلف با کاتیون مشترک سدیم و آنیون‌های متفاوت بررسی شد. دستگاه آزمایشی شامل یک راکتور ساکن با دو استوانه هم محور بود که کریستال‌های یخ در جداره بیرونی استوانه داخلی تشکیل می‌شد. نتایج نشان داد که در روش انجمادی با افزایش غلظت نمک، میزان حذف نمک از آب شور کاهش می‌یابد در حالی که در روش هیدرات روند متفاوتی مشاهده شد. در مجموع می‌توان نتیجه گرفت که راندمان جداسازی نمک در روش هیدرات بالاتر از روش انجمادی است. همچنین بررسی اثر سائز آنیون بر راندمان جداسازی نمک نشان می‌دهد که هر چه شعاع یونی بیشتر شود، احتمال حضور یون در شبکه کریستالی کمتر می‌شود و در نتیجه راندمان جداسازی نمک افزایش می‌یابد.

افزایش قابل توجه در غلظت، نمک به‌عنوان بازدارنده عمل کرده و باعث اختلال در ساختار شبکه و کند شدن سینتیک تشکیل هیدرات می‌شود. در حضور نمک مولکول‌های آب در قید نیروهای مولکولی یون‌ها قرار می‌گیرند. این جاذبه از پیوند هیدروژنی میان مولکول‌های آب قوی‌تر بوده و لذا باعث شکسته شدن تجمع مولکولی آب و در نتیجه گسسته شدن ساختار هیدرات می‌شود. از طرفی با آزاد شدن گرمای آب پوشی دمای فاز مایع بالا رفته و آن را از دیاگرام فازی تشکیل هیدرات دور می‌کند که در نتیجه با کند شدن سینتیک تشکیل هیدرات، راندمان جداسازی پایین می‌آید. به‌منظور بررسی سائز آنیون بر راندمان شیرین‌سازی، آزمایش‌هایی بر روی دو نمک NaCl و NaBr در غلظت مولی یکسان انجام گرفت. غلظت‌های مشترک مورد بررسی ۰/۰۰۵ و ۰/۰۳ مولار در نظر گرفته شد. نتایج نشان داد که در غلظت‌های مولی - حجمی ذکر شده در بالا هر چه شعاع یونی بیشتر شود، احتمال حضور یون در شبکه کریستالی کمتر می‌شود و در واقع یون‌های بزرگ‌تر به سهولت از ساختار هیدرات خارج می‌شوند. به‌دلیل بزرگ‌تر بودن شعاع یونی برماید نسبت به کلراید، یون‌های برماید راحت‌تر می‌توانند از ساختار هیدرات خارج شوند، در نتیجه راندمان حذف نمک سدیم برماید بیشتر از نمک سدیم کلراید می‌باشد. برای مثال

References

- Alive, A. M. & Yusifov, G., 2008, "Method of gas hydrate formation for evaluation of water desalination", *Journal of Applied Chemistry*, 81 (4), 588-591.
- AWWA, 2004, *Water desalting planning guide for water utilities*, John Wiley and Sons, New York.
- Corak, D., Barth, T., Høiland, S., Skodvin, T., Larsen, R. & Skjetne, T., 2011, "Effect of subcooling and amount of hydrate former on formation of cyclopentane hydrates in brine", *Journal of Desalination*, 278, 268-274.

- Farhang, F., Nguyen, A. V. & Hampton, M. A., 2014, "Influence of sodium halides on the kinetics of CO₂ hydrate formation", *Journal of Energy Fuels*, 28 (2), 1220-1229.
- Hong, S., Lee, Y., Lee, J. & Park, K. N., 2011, "A new apparatus for seawater desalination by gas hydrate process and removal characteristics of dissolved minerals", *Journal of Desalination*, 274, 91-96.
- James, E., 2003, *Review of water resources and desalination technologies*, Material Chemistry Department, Sandia National Laboratories, New Mexico, California.
- Javanmardi, J. & Moshfeghian, M., 2003, "Energy consumption and economic evaluation of water desalination by hydrate phenomenon", *Journal of Applied Thermal Engineering*, 23 (7), 845-857.
- Kang, K.C., Linga, P., Nam Park, K., June Choi, S. & Lee, J. D., 2014, "Seawater desalination by gas hydrate process and removal characteristics of dissolved ions (Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, B³⁺, Cl⁻, SO₄²⁻)", *Journal of Desalination*, 353, 84-90.
- Karamoddin, M. & Varaminian, F., 2013, "Water desalination using R141b gas hydrates formation", *Journal of Desalination and Water Treatment*, 52, 13-15.
- Karamoddin, M. 2014, "Water desalination by using hydrate formation", PhD Thesis, Semnan University, Semnan, Iran. (In Persian).
- Khan, A. H., 1986, *Desalination processes and multistage flash distillation practice*, Elsevier. 21, 442.
- Knox, W. G., Hess, M., Jones, G. E. & Smith, H. B., 1961, "The hydrate process", *Journal of Chemical Engineering and Programming*, 57 (2), 66-71.
- Mandri, Y., Rich, A., Mangin, D., Abderafi, S., Bebon, C., Semlali, N. & Klein, J.P., 2011, "Parametric study of the sweating step in the seawater desalination process by indirect freezing", *Journal of Desalination*, 269, 142-147.
- MDH, 2016, *Tetrahydrofuran and drinking water*, Minnesota Department of Health, USA.
- Ngan, Y. T. & Englezos, P., 1996, "Concentration of mechanical pulp mill effluents and NaCl solutions through propane hydrate formation", *Journal of Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35, 1894-1900.
- Parker, A., 1942, "Potable water from sea water", *Nature*, 149, 184-186.
- Rahman, M.S., Ahmed, M. & Chen, X.D., 2006, "Freezing-melting process and desalination: I. review of the state-of-the-art", *Separation and Purification Reviews*, 35, 59-96.
- Rautenbach, R. & Seide, A., 1978, "Technical problems and economics of hydrate processes", *Proceeding 6th International Symposium on Fresh Water from the Sea*, Athens, 4, 43-51.
- Rich, A., Mandri, Y., Mangin, D., Rivoire, A. & Abderafi, S., 2012, "Seawater desalination by dynamic layer melts crystallization: Parametric study of the freezing and sweating steps", *Journal of Crystal Growth*, 342, 110-116.
- Richard, K., Andersen, R. & McCormack, A., 1995, *Clathrate desalination plant preliminary research study*, INC. 6335 Ferris Square, Suite Esan Diego, California.
- Sarshar, M., 2002, *Sea water desalination for fishing flotations by using gas hydrates with sliter capacity in the day*, Final Reports of Research Project, Agriculture Reaerch and Education Organization, Ministry of Agriculture, Tehran, Iran. (In Persian)
- Sowa, B., Zhang, X.H., Hartley, G. P., Dunstan, E. D., Kozielski, A. K. & Maeda, N., 2014, "Formation of ice, tetrahydrofuran hydrate, and methane/propane mixed gas hydrates in strong monovalent salt solutions", *Journal of Energy Fuels*, 28, 6877-6888.
- Spiegler, K.S., 1980, *Principle of desalination*, 2nd Ed., Academic Press, New York.
- Tleimat, B. W., 1980, *Freezing methods, principels of desalination*, 2nd Ed, Academic Press, New York.