

## شیرین سازی آبهای شور و لب شور دست ساز با استفاده از تکنولوژی انجماد

مختار مهدوی<sup>۱</sup>، سیمین ناصری<sup>۲</sup>، امیرحسین محوی<sup>۳\*</sup>، مسعود یونسین<sup>۴</sup>، محمود علیمحمدی<sup>۵</sup>

۱- فوق لیسانس مهندسی بهداشت محیط دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی تهران shamall6@yahoo.com

۲- استاد گروه مهندسی بهداشت محیط دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی تهران naserise@tums.ac.ir

۳- استادیار گروه مهندسی بهداشت محیط دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی تهران، مرکز تحقیقات پسماند

انسیتو تحقیقات محیط زیست دانشگاه علوم پزشکی تهران

۴- اسفاد گروه مهندسی بهداشت محیط دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی تهران younesia@tums.ac.ir

۵- استادیار گروه مهندسی بهداشت محیط دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی تهران m\_alimohammadi@tums.ac.ir

تاریخ دریافت: ۹۰/۴/۸ تاریخ پذیرش: ۹۱/۷/۲۹

### چکیده

امروزه تعداد زیادی از کشورها دارای مشکل کم آبی و اکثر آنها مجبور به استفاده از روشهای شیرین سازی آب برای تهیه آب آشامیدنی هستند. اگر چه فرایندهای مختلف دیگری همچون اسمز معکوس و تقطیر چند تأثیره به صورت تجارتي برای نمک زدایی استفاده می شوند اما فرایندهای دیگری هم از جمله انجماد و تبخیر خورشیدی وجود دارد که برای مناطق و زمانهای خاص مفید و سودمند است. این مطالعه اثر انجماد غیرمستقیم برای نمک زدایی از آبهای شور و لب شور را نشان می دهد. در این مطالعه ۵ نمونه آب شور و لب شور به صورت سنتتیک ساخته شد سپس مراحل انجماد (کریستال سازی)، زهکشی آب منجمد نشده، شست و شوی سطحی با آب مقطر سرد، زهکشی مجدد و ذوب کریستال ها در دمای محیطی روی آنها انجام شد. با اولین انجماد نمونه ها در دمای  $20^{\circ}\text{C}$ ، به طور متوسط حدود ۵۸٪ کاهش در کل املاح محلول نمونه ها حاصل شد. طی اولین فرایند انجماد، آب آشامیدنی قابل شرب از نمونه ها حاصل نشد اما با دو بار فرایند پی در پی انجماد روی نمونه ها، آب آشامیدنی از نمونه های اول، دوم، سوم و چهارم حاصل شد ولی از نمونه پنجم که دارای ۴۴۰۰۰ TDS میلی گرم در لیتر بود آب قابل شرب حاصل نشد. با اولین فرایند انجماد روی نمونه اول، با ۳۰۶۶ mg/L TDS، ۳۸٪ کاهش یافته است و با انجام دومین فرایند انجماد روی آب حاصل از اولین فرایند انجماد، ۸۷٪ کاهش یافت. نمونه دوم با ۴۷۷۵ mg/L TDS به ترتیب با اولین و دومین فرایند انجماد ۴۷٪ و ۸۹٪ کاهش TDS داشت. نمونه سوم با ۱۱۹۰۰ mg/L TDS به ترتیب ۶۵٪ و ۹۰٪ کاهش در TDS و نمونه چهارم با ۱۹۰۰۰ TDS به ترتیب ۶۹٪ و ۹۱٪ کاهش در TDS داشت.

### کلید واژه

فرایند انجماد، کریستال سازی، تصفیه آب، آب شور و لب شور، نمک زدایی.

### سر آغاز

همانند تقطیر و انجماد که در این دو روش تغییر فاز رخ می دهد. تقسیم بندی دیگری که در بعضی از منابع وجود دارد، جداسازی بر اساس نمک از آب (مثل الکترو دیالیز و تعویض یون)، یا آب از نمک (مثل تقطیر، انجماد و اسمز معکوس) است (Spiegler, 1980). از نظر تجارتي نیز دو تا از مهم ترین تکنولوژی ها برای تولید آب شیرین، تقطیر (مخصوصاً تقطیر چند تأثیره<sup>۳</sup>) و اسمز معکوس است (Rantenbach, 1995). روشهای دیگری هم برای نمک زدایی وجود دارد که البته به صورت تجارتي در نیامده اند، اما تحت شرایط خاصی از جمله دور افتاده بودن جامعه، کوچک بودن جامعه، عدم اقتصادی بودن انتقال و توزیع آب مفید و سودمند هستند. از جمله

در نیمه دوم قرن ۱۷ با توجه به مشاهداتی که صورت گرفته بود، گزارش داده اند که یخ حاصل از آب دریا پس از ذوب شدن، آب شیرین تری را تولید می کند بنابراین پس از این یافته از یخ به عنوان منبع آب شیرین در کشتی ها استفاده شد (Nebbia, 1968). امروزه تکنولوژی های نمک زدایی (شیرین سازی آب) برای تولید آب آشامیدنی در دو دسته بزرگ تقسیم بندی می شود:

- ۱- فرایندهای جداسازی با غشاء؛ همانند فرایندهای اسمز معکوس<sup>۱</sup> و الکترو دیالیز<sup>۲</sup> که به ترتیب از نیروی مکانیکی (فشاری) و الکتریکی استفاده می کنند. ۲- فرایندهای جداسازی با حرارت؛

می‌دهد. در این مطالعه مقایسه انرژی و اقتصادی بین این سیستم مرکب با سیستم‌های جداگانه اسمز معکوس و انجماد سازی با تماس مستقیم با دبی ۲۰۰ متر مکعب بر ساعت نشان داده که سیستم ترکیبی می‌تواند مصرف انرژی را ۱۳ درصد در مقایسه با روش مجزای اسمز معکوس و ۱۷ درصد در مقایسه با روش مجزای انجماد با تماس مستقیم کاهش دهد. همچنین سیستم ترکیبی می‌تواند ۹۰ درصد از نمک دفع شده را در مقابل اسمز معکوس مجزا کاهش دهد (Madani, 1989).

اگر چه فرایند انجماد-ذوب‌سازی (F-M) به صورت گسترده‌ای استفاده نمی‌شود، اما این فرایند در جای خود دارای مزایا و معایب خاص خود است. شاید بزرگترین مزیت آن، مقدار انرژی مورد نیاز در مقایسه با روشهایی مثل تقطیر است؛ چرا که گرمای نهان ذوب یخ  $\frac{1}{7}$  گرمای نهان تبخیر است (Heist, 1979).

انجماد در دمای پایین انجام می‌شود پس مشکلاتی همچون خوردگی و لایه‌گذاری را کاهش می‌دهد (Agnew, 1992; Hartel, 1987 and Maquire, 1992). همچنین از پلاستیک و دیگر مواد ارزانیتمی می‌توان در دمای پایین استفاده کرد (Muller, 1967; Braddock, 1987).

از معایب انجماد هم می‌توان مواردی همچون بالا بودن هزینه سرمایه‌گذاری اولیه، ماندن طعم و بوی اولیه‌ای، که در آب وجود داشته است را نام برد (WHO, 2007). هر کدام از روشهای نمک‌زدایی محدودیت‌ها، مزایا و معایب خاص خود را دارند. فاکتورهایی همچون TDS منبع آب، ظرفیت تولیدی سیستم، تجهیزات، نیروی لازم، کیفیت آب تولیدی، دانش و مهارت کافی آثار مهمی در انتخاب روش نمک‌زدایی برای منطقه دارند. در این مطالعه به سبب سهولت کاربری و راه‌اندازی ساده سیستم از روش انجماد تماس غیرمستقیم برای نمک‌زدایی آبهای شور و لب‌شور استفاده شده است.

### مواد و روش کار

در این مطالعه ۵ نمونه آب سنتتیک در آزمایشگاه ساخته شد. غلظت TDS و املاح (آنیون‌ها و کاتیون‌های عمده) یکی از نمونه‌ها مشابه آب دریا (دارای TDS بیشتر از  $35000 \text{ mg/L}$  است) ساخته شده و ۴ نمونه آب دیگر هم مشابه آبهای لب‌شور (دارای TDS حدود  $15000 \text{ mg/L}$  تا  $20000$  هستند) ساخته شد. خصوصیات کیفی این ۵ نمونه که در جدول شماره (۱) نشان

این روشها می‌توان انجماد، تبخیر خورشیدی و تعویض یون را نام برد (Khawaji, 2008). از روش انجماد-ذوب‌سازی<sup>۴</sup> استفاده‌های زیادی می‌شود؛ از جمله این موارد می‌توان به تغلیظ محلول‌ها، خالص‌سازی مواد (Matthews, 1959) نمک‌زدایی، تغلیظ آب میوه (Omran, 1974)، تغلیظ محصولات لبنی و آبیگری لجن اشاره کرد (Hartel, 1993).

فرایند انجماد، نمک‌ها را از آب شور دفع می‌کند و ذوب‌سازی کریستال‌های یخ حاصل از این عمل منجر به تولید آب شیرین خواهد شد که این تکنیک خاص تحت عنوان نمک‌زدایی با انجماد معرفی شده است (House, 2006). ادعای کلی فرایند انجماد در شیرین‌سازی آب بدین صورت است که با ایجاد کریستال یخ از محلول شور یا لب‌شور و سپس ذوب کریستال‌های یخ آب تمیز و شیرین قابل جداسازی است (Johnson, 1976).

فرایند انجماد-ذوب‌سازی شامل سه دسته اصلی است:

۱- انجماد با تماس مستقیم، ۲- انجماد با تماس غیرمستقیم ۳- انجماد خالص. تمامی این روشها دارای مراحل کریستال‌سازی، جداسازی کریستال‌ها، شست‌وشوی سطحی، ذوب‌سازی و تولید آب شیرین هستند (Rosen, 1990).

جداسازی کریستال‌های یخ را می‌توان با روشهای فشاری، زهکشی ثقیلی، سانتریفیوژ، فیلتر و ستون شست‌وشو انجام داد. ستون شست‌وشو خود می‌تواند به دو صورت ثقیلی یا فشاری باشد (Shafiqur, 2005). در مطالعه‌ای که اخیراً روی کاربرد فرایند انجماد در نمک‌زدایی آب زیرزمینی در North Dakota انجام گرفته است، نتایج نشان داده است که یک تصفیه‌خانه با ظرفیت یک میلیون گالن در روز می‌تواند آب را با قیمت  $1/3$  دلار برای ۱۰۰۰ گالن تهیه کند (Boyson, 1999).

همچنین در مطالعه‌ای دیگر که توسط Nicholas صورت گرفته، آب لب‌شوری که حدود  $3000 \text{ mg/L}$  NaCl دارد، در دمای  $15^\circ\text{C}$ - مورد انجماد قرار گرفته است. بعد از ذوب شدن ۹٪ از یخ تشکیل شده، ۸۰٪ نمک‌ها حذف شده است.

برای نمونه دیگری با غلظت حدود  $20,000 \text{ mg/L}$ ، ۸۰٪ حذف نمک زمانی حاصل شده است که ۲۷٪ یخ تولید شده ذوب شده است (Nicholas, 2006).

سیستم مشترک اسمز معکوس-انجماد با تماس مستقیم به عنوان یک سیستم کارآمد پیشنهاد شده است که مشکلات دفع نمک و شوری جدا شده در دستگاههای شیرین‌سازی را کاهش

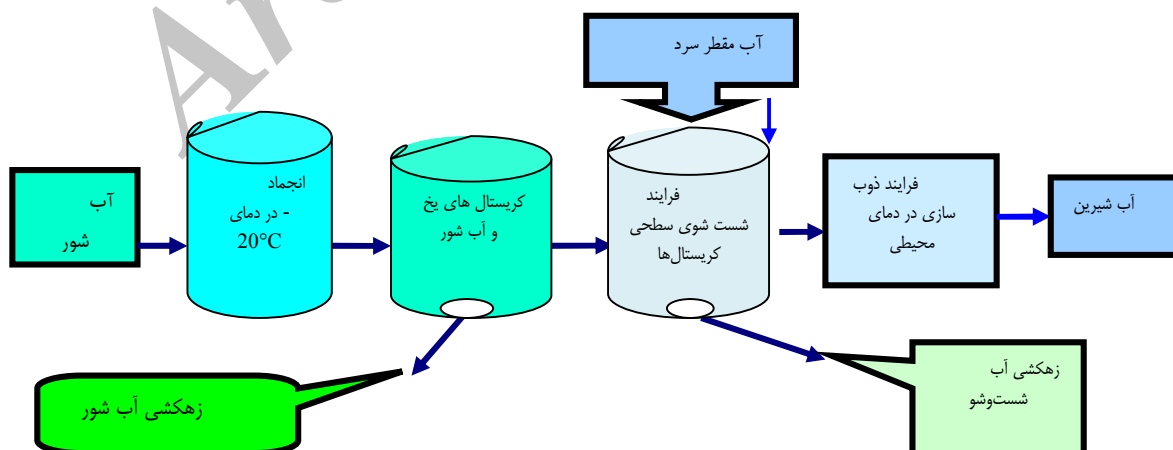
کریستال، شست و شوی سطحی و ذوب سازی است (مطابق شکل شماره ۱) روی نمونه‌ها انجام شده است (Spiegler, 1980). انجماد نمونه‌ها توسط یک دستگاه فریزر (مارک آزمایش، ساخت ایران) با ۰/۱ کیلو وات ساعت انرژی مصرفی، در دمای  $-20^{\circ}\text{C}$  در درون ظروف یک لیتری انجام شده است. جداسازی کریستال‌ها نیز با روش زهکشی ثقلی صورت گرفته است.

داده شده بر اساس رهنمود سازمان بهداشت جهانی در مورد نمک‌زدایی ساخته شده (WHO, 2007)، همچنین خصوصیات فیزیکی و شیمیایی نمونه‌ها از جمله بیکربنات، سولفات، کلرور، کلسیم، منیزیم، سدیم، پتاسیم، سختی کل، کل جامدات محلول (TDS) و هدایت الکتریکی (EC) طبق روش‌های استاندارد آزمایش‌های آب و فاضلاب مشخص شد. جدول شماره (۱) در بخش یافته‌ها خصوصیات کیفی نمونه‌های برداشت شده را نشان می‌دهد. اصول کلی انجماد که شامل کریستال سازی، جداسازی

### جدول شماره (۱): خصوصیات نمونه‌های سنتتیک قبل از فرایند انجماد.

(نمونه‌ها بر اساس خصوصیات کیفی آبهای شور و لب شور در آزمایشگاه ساخته شده‌اند (WHO, 2007))

نمونه پنجم	نمونه چهارم	نمونه سوم	نمونه دوم	نمونه اول	مشخصه‌ها
۱۴۱	۳۰۰	۲۵۶	۱۸۳	۱۲۸	بیکربنات (میلی گرم در لیتر)
۴۹۸۰	۹۳۰۰	۳۱۵۰	۱۱۷۳	۱۲۰۵	سولفات (میلی گرم در لیتر)
۱۷۶۸۸	۵۰۰۰	۴۲۸۸	۱۹۳۰	۹۵۶	کلرور (میلی گرم در لیتر)
۴۲۲۰	۸۱۶	۲۰۴	۲۸۵	۲۸۰	کلسیم $\text{Ca}^{+2}$ (میلی گرم در لیتر)
۱۳۲۰	۱۰۷۰	۴۲۳	۱۰۰	۷۵	منیزیم (میلی گرم در لیتر)
۱۳۳۰۰	۲۶۷۷	۲۳۴۰	۱۰۲۵	۵۷۳	سدیم (میلی گرم در لیتر)
۵۴۰	۲۴۰	۱۱۵	۶۵	۱۵	پتاسیم (میلی گرم در لیتر)
۱۱۶	۲۴۶	۲۱۰	۱۵۰	۱۰۵	قلیابیت $\text{CaCO}_3$ (میلی گرم در لیتر)
۶۴۶۲	۶۴۲۷	۲۲۴۴	۱۱۲۲	۱۰۰۷	سختی کل $\text{CaCO}_3$ (میلی گرم در لیتر)
۶۳۶۴	۶۱۷۸	۲۰۳۲	۹۶۹	۸۹۹	سختی دائم $\text{CaCO}_3$ (میلی گرم در لیتر)
۱۱۸	۲۴۹	۲۱۲	۱۵۸	۱۰۸	سختی موقت $\text{CaCO}_3$ (میلی گرم در لیتر)
۴۴۰۰۰	۱۹۰۰۰	۱۱۹۰۰	۴۷۷۵	۳۰۶۶	کل جامدات محلول (میلی گرم در لیتر)
۶۰۰۰۰	۲۱۵۰۰	۱۵۲۰۰	۵۶۰۰	۳۵۰۰	هدایت الکتریکی ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )



شکل شماره (۱): نمودار فرایند انجماد در این مطالعه

گرفته است. بر اساس مطالعات انجام شده در بحث فرایند انجماد هرچه زمان انجماد و مقدار کریستال بیشتر شود اصلاح بیشتری در

در این مطالعه سه روش مختلف از لحاظ مقدار تشکیل کریستال یخ و اثر شست‌وشوی سطحی بیشتر مورد بررسی قرار

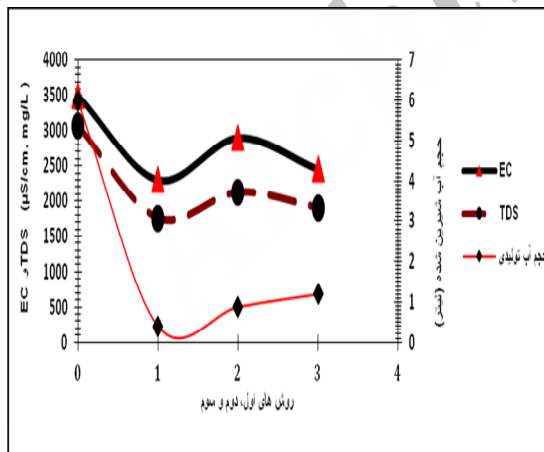
سدیم و پتاسیم) طبق روشهای استاندارد آزمایش‌های آب و فاضلاب روی آب تولیدی صورت گرفته است (APHA, 2005).

در قسمت دیگری از کار، فرایند انجماد دوبار به صورت پی در پی روی نمونه‌ها تکرار شده است. نتایج حاصل از این کارها در بخش یافته‌ها آمده است. در این مطالعه هر نمونه دوبار مورد آزمایش قرار گرفته است.

### یافته‌ها

مقادیر TDS و EC و حجم آب تولیدی با سه روش بیان شده در روش کار را می‌توان در شکل شماره (۳) مشاهده کرد. همچنان که مشاهده می‌شود در روش اول به علت پایین بودن زمان انجماد املاح موجود در آب فرصت کافی برای به دام افتادن در میان لایه‌های کریستال بعدی را نداشته‌اند و در نتیجه آب با کیفیت بهتری تولید می‌شود اما نقطه ضعف این روش پایین بودن آب تولیدی است.

در روش دوم زمان بیشتری صرف کریستال سازی شده است و بنابراین املاح مابین لایه‌های کریستال گیر کرده و آب تولیدی کیفیت کمتری از نظر کل جامدات محلول و هدایت الکتریکی دارد و این در حالی است که کمیت آب تولیدی نسبت به روش اول بیشتر است.



شکل شماره (۳): خصوصیات و مقدار آب تولیدی با استفاده

از سه روش مذکور در روش کار برای نمونه اول

در روش اول مقدار کمی کریستال تولید شده است. از آنجایی که املاح فرصت کافی برای به دام افتادن در کریستال را نداشته‌اند بنابراین کیفیت آب تولیدی بالا بوده، به صورتی که مقدار EC و TDS پایین بوده و همچنین مقدار آب تولیدی نیز کمتر بوده است.

بین کریستال‌ها به دام افتاده و در نتیجه کیفیت آب پایین می‌آید. هرچه دمای انجماد پایین‌تر باشد کریستال سریع‌تر درست شده و املاح کمتری جذب و یا داخل آن گیر می‌افتد بنابراین دمای ۲۰- بهتر از ۱۰- بوده. همچنین با شست‌وشوی سطحی کریستال، آب تمیز و یا آب با املاح کمتر منجر به جانشین شدن یا دفع آب شور موجود در روی سطح کریستال‌ها می‌شود (Shafiur, 2005 and House, 2006).

در روش اول، فرایند کریستال‌سازی بعد از تشکیل حداقل مقدار ممکن (از نظر تولید کریستال یخ و آب تولیدی) متوقف شده است. هدف این مرحله دسترسی به آبی با حداکثر کیفیت بوده است. در روش مذکور حدود ۱۰٪ کریستال کروی تشکیل شده است و سپس فرایند انجماد قطع شده است. سپس آب دفعی که کریستال‌ها در آن شناور بوده‌اند، زهکشی ثقلی شده و بعد از آن به ترتیب عملیات شست‌وشوی سطحی با مقدار معینی آب مقطر سرد، زهکشی ثقلی مجدد و سپس ذوب‌سازی کریستال‌ها در دمای محیطی آزمایشگاه انجام شده است.

در روش دوم، فرایند انجماد با مدت طولانی‌تری انجام شده است هدف این مرحله بررسی اثر انجماد بیشتر بر روی کمیت و کیفیت آب تولیدی بوده است. در این مرحله حدود ۲۰-۱۸٪ کریستال یخ تشکیل شده است. سپس دوباره عملیات جداسازی کریستال‌ها از طریق زهکشی آب منجمد شده، شست‌وشوی سطحی، زهکشی مجدد آب شست‌وشو و ذوب‌سازی در دمای محیط انجام شده است.

در روش اول و دوم شست‌وشوی سطحی فقط با آب مقطر سرد صورت گرفته است. در روش سوم مدت زمان انجماد نسبت به مراحل اول و دوم طولانی‌تر شده است و حدود ۵۰٪ کریستال یخ تشکیل شده است. هدف از این مرحله استفاده از مقداری از آب حاصل از ذوب کریستال‌ها برای شست‌وشوی سطحی بیشتر بوده است تا اثر شست‌وشوی سطحی بیشتر بر کمیت و کیفیت آب تولیدی بررسی شود.

در این مرحله هم مراحل جداسازی کریستال‌ها با زهکشی آب منجمد نشده (دفعی)، شست‌وشوی سطحی با آب مقطر سرد، افزون بر مقدار کمی از آب حاصل از ذوب کریستال‌ها، زهکشی مجدد آب شست‌وشو و ذوب کریستال‌ها در دمای محیطی آزمایشگاه (۲۵°C) انجام شده است. آزمایش‌های فیزیکوشیمیایی آب (از جمله TDS، EC و املاحی همچون بیکربنات، سولفات، کلرور، کلسیم، منیزیم،

جدول شماره (۳) مشاهده کرد. شکل شماره (۳ الی ۷) نیز بازده حذف با یک بار فرایند انجماد را نشان می‌دهد. شکل شماره (۸) بازده حذف آنیون‌ها، کاتیون‌ها، TDS و EC با دوبر بار فرایند انجماد روی نمونه‌ها را نشان می‌دهد.

جدول شماره (۴) مدت زمان سپری شده برای کریستال سازی روی نمونه‌ها را نشان می‌دهد. داده‌ها نشان داده که با افزایش TDS آب، مدت زمان بیشتری برای کریستال سازی لازم بوده است.

میزان بازده حذف TDS در نمونه‌های اول، دوم، سوم، چهارم و پنجم با یک بار فرایند انجماد بر اساس روش سوم به ترتیب ۳۸٪، ۴۷٪، ۶۵٪، ۶۹٪ و ۶۵٪ بوده است. در این مرحله با یک بار فرایند انجماد روی نمونه‌ها آب قابل شرب تولید نشده است. میزان بازده حذف TDS در نمونه‌های اول، دوم و سوم، چهارم و پنجم با دو بار فرایند انجماد به ترتیب ۸۴٪، ۸۹٪، ۹۰٪، ۹۱٪ و ۸۱٪ بوده است. در این مرحله با دو بار فرایند انجماد آب قابل شرب از نمونه‌های اول، دوم، سوم و چهارم حاصل شده است اما برای نمونه پنجم منفی بوده است.

اثر اولین فرایند انجماد بر اساس سه روش بالا روی ۵ نمونه را می‌توان در جدول شماره (۲) و شکل‌های شماره (۳ الی ۷) مشاهده کرد.

در روش دوم زمان کریستال سازی بیشتر شده، اما مقادیر EC و TDS در آب تولیدی بالا رفته، در نتیجه مشاهده می‌شود که با افزایش زمان کریستال سازی املاح در بین کریستال به دام افتاده و کیفیت آب تولیدی کاهش می‌یابد. از طرفی مقدار آب تولیدی نسبت به روش اول بیشتر بوده است. در روش سوم اثر شست‌وشوی سطحی بیشتر (شست‌وشو با آب مقطر به علاوه شست‌وشو با مقداری آب ناشی از ذوب کریستال) مورد بررسی قرار گرفته است که در پایان منجر به تولید آب با کیفیت بهتر نسبت به روش دوم و با کمیت بیشتر نسبت به روش اول می‌شود.

در این روش برای تولید آب با کمیت بیشتر و کیفیت بهتر از شست‌وشوی سطحی بیشتری نسبت به دو روش قبلی استفاده شده است بنابراین در این روش مدت زمان صرف شده برای کریستال سازی بیشتر از دو روش قبلی بوده منتهی به واسطه استفاده از آب ناشی از کریستال‌ها میزان شست‌وشوی سطحی بیشتری انجام شده و بر اثر آن املاح از سطح کریستال و لایه‌های کریستال جداسازی و وارد آب دفعی شده است.

از آنجایی که کمیت و کیفیت آب تولیدی در روش سوم قابل قبول تر بوده سایر آزمایش‌ها و انجمادهای صورت گرفته بر اساس روش سوم پیش رفته است.

خصوصیات کمی و کیفی نمونه‌ها بعد از یک بار فرایند انجماد در جدول شماره (۲) و بعد از دوبر بار فرایند انجماد را می‌توان در

### جدول شماره (۲): خصوصیات کمی و کیفی ۵ نمونه بعد از یک بار فرایند انجماد بر اساس روش سوم

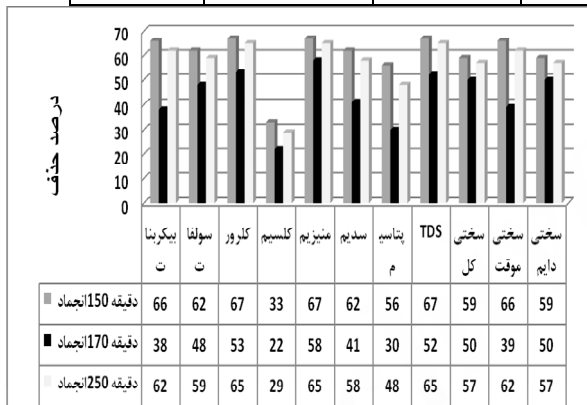
(جهت معنی دار بودن نتایج، دو بار تکرار آزمایش روی نمونه‌ها انجام شده است.) \* حجم اولیه ۶ لیتر.

پارامترها	S1 بعد از ۱۵۰ دقیقه انجماد	S2 بعد از ۱۸۰ دقیقه انجماد	S3 بعد از ۲۰۵ دقیقه انجماد	S4 بعد از ۲۳۰ دقیقه انجماد	S5 بعد از ۲۹۰ دقیقه انجماد
بیکربنات (میلی گرم در لیتر)	۳۰ (۲۶-۳۴)	۳۲ (۲۶-۳۸)	۹۷ (۹۱-۱۰۳)	۱۴۰ (۱۱۸-۱۶۲)	۷۴ (۷۳-۷۵)
سولفات (میلی گرم در لیتر)	۷۱۰ (۶۹۰-۷۳۰)	۵۷۰ (۵۶۱-۵۷۹)	۱۲۹۴ (۱۲۷۰-۱۳۱۸)	۲۷۰۰ (۲۴۹۲-۲۹۰۸)	۱۷۵۰ (۱۷۰۰-۱۸۰۰)
کلور (میلی گرم در لیتر)	۵۱۰ (۴۹۰-۵۳۰)	۹۳۱ (۹۰۱-۹۶۱)	۱۵۰۰ (۱۴۵۶-۱۵۴۴)	۱۴۰۰ (۱۱۹۶-۱۶۰۴)	۷۶۵۰ (۷۳۰۰-۸۰۰۰)
کلسیم (میلی گرم در لیتر)	۱۶۰ (۱۵۰-۱۷۰)	۱۵۰ (۱۴۰-۱۶۰)	۱۴۴ (۱۴۱-۱۴۷)	۳۱۵ (۲۷۰-۳۶۰)	۱۶۴ (۱۴۶-۱۸۲)
منیزیم (میلی گرم در لیتر)	۵۰ (۵۰-۵۰)	۳۵ (۳۳-۳۸)	۱۴۸ (۱۴۵-۱۵۱)	۴۰۰ (۳۴۸-۴۵۲)	۳۹۹ (۳۶۶-۴۳۲)
سدیم (میلی گرم در لیتر)	۳۴۹ (۳۴۰-۳۵۸)	۶۰۰ (۵۴۰-۶۶۰)	۹۹۲ (۹۶۰-۱۰۲۴)	۹۰۰ (۸۴۶-۹۵۴)	۴۸۵۰ (۴۷۰۰-۵۰۰۰)
پتاسیم (میلی گرم در لیتر)	۱۱ (۱۰-۱۲)	۴۰ (۳۵-۴۵)	۶۰ (۵۵-۶۵)	۱۱۰ (۸۹-۱۳۱)	۱۸۰ (۱۷۴-۱۸۶)
کل جامدات محلول (میلی گرم در لیتر)	۱۹۰۰ (۱۸۰۰-۲۰۰۰)	۲۵۲۰ (۲۴۲۲-۲۶۱۸)	۴۱۹۵ (۴۰۱۰-۴۳۸۰)	۵۹۰۰ (۵۴۹۸-۶۳۰۲)	۱۵۱۰۰ (۱۴۷۲۰-۱۵۴۸۰)
هدایت الکتریکی ( $\mu S.cm^{-1}$ )	۲۴۵۰ (۲۳۲۱-۲۵۷۹)	۲۹۶۰ (۲۸۵۰-۳۰۷۲)	۶۲۰۰ (۵۹۳۰-۶۴۸۰)	۷۷۰۰ (۷۱۷۷-۸۲۳۰)	۲۴۸۰۰ (۲۴۵۳۳-۲۵۸۰۰)
* حجم (لیتر)	۱/۸۳	۱/۱۳	۱/۶۲۲	۱/۲۴	۱/۳۹

**جدول شماره (۳): خصوصیات نمونه‌ها بعد از دویار فرایند انجماد بر اساس روش سوم**

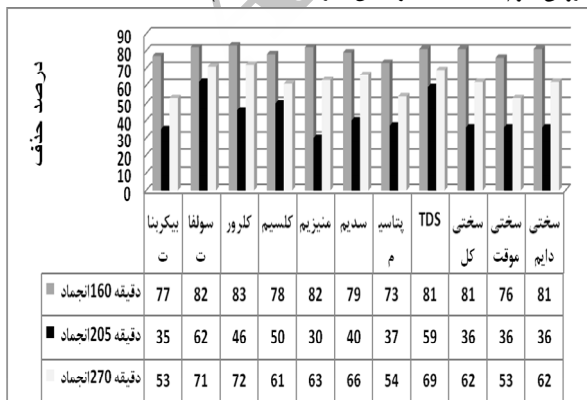
(از آنجایی که با یک بار فرایند انجماد روی نمونه‌ها آب قابل شرب تولید نشده مجدداً روی آب تولیدی، عمل انجماد و کریستال‌سازی انجام شده است.)

نمونه اول	نمونه دوم	نمونه سوم	نمونه چهارم	نمونه پنجم	انیون و کاتیونها
۱۵	۱۹	۱۰	۱۵	۲۰	بیکربنات (میلی گرم در لیتر)
۲۰۰	۲۱۲	۲۹۰	۷۰۰	۸۱۵	سولفات (میلی گرم در لیتر)
۹۲	۱۲۰	۳۷۰	۴۱۵	۴۰۲۰	کلرور (میلی گرم در لیتر)
۴۹	۵۴	۲۰	۸۰	۸۰	کلسیم (میلی گرم در لیتر) $Ca^{+4}$
۲۶	۲۵	۲۷	۷۰	۲۰۰	منیزیم (میلی گرم در لیتر)
۴۸	۶۲	۲۹۵	۳۴۸	۲۶۵۰	سدیم (میلی گرم در لیتر)
۱۵	۲۴	۲۵	۳۳	۱۰۰	پتاسیم (میلی گرم در لیتر)
۴۸۰	۵۲۵	۱۱۰۰	۱۷۰۰	۸۲۵۰	کل جامدات محلول (میلی گرم در لیتر)
۸۶۰	۹۱۰	۱۷۱۰	۲۵۰۰	۱۲۰۰۰	هدایت الکتریکی ( $\mu S.cm^{-1}$ )
۶	۶	۶	۶	۶	حجم نمونه (لیتر)
۰/۹۵	۰/۹۵	۱/۱۵	۱/۲۲	۱/۳۵	آب نمک زدایی شده (لیتر)



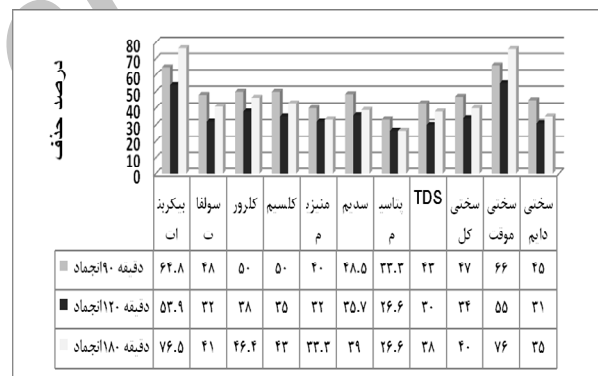
**شکل شماره (۴): بازده حذف انجماد نمونه سوم با سه روش**

روش ذکر شده در روش کار (روش اول ۱۵۰ دقیقه، روش دوم ۱۷۰ دقیقه و روش سوم ۲۵۰ دقیقه کریستال‌سازی داشته است.)



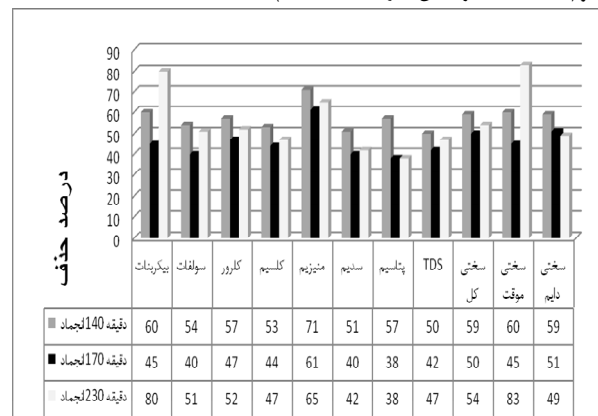
**شکل شماره (۵): بازده حذف انجماد نمونه چهارم با سه روش**

روش ذکر شده در روش کار (روش اول ۱۶۰ دقیقه، روش دوم ۲۰۵ دقیقه و روش سوم ۲۷۰ دقیقه کریستال‌سازی داشته است.)



**شکل شماره (۲): بازده حذف انجماد نمونه اول با سه روش**

روش ذکر شده در روش کار (روش اول ۹۰ دقیقه، روش دوم ۱۲۰ دقیقه و روش سوم ۱۸۰ دقیقه کریستال‌سازی داشته است.)

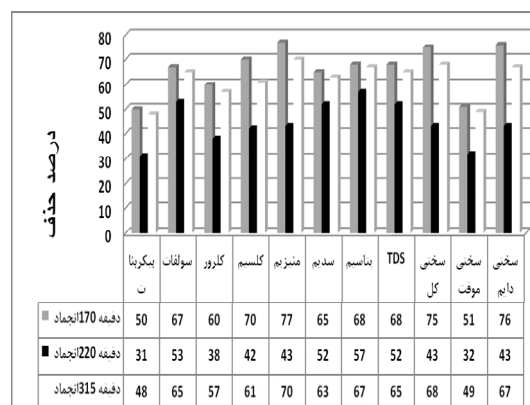


**شکل شماره (۳): بازده حذف انجماد نمونه دوم با سه روش**

روش ذکر شده در روش کار (روش اول ۱۴۰ دقیقه، روش دوم ۱۷۰ دقیقه و روش سوم ۲۳۰ دقیقه کریستال‌سازی داشته است.)

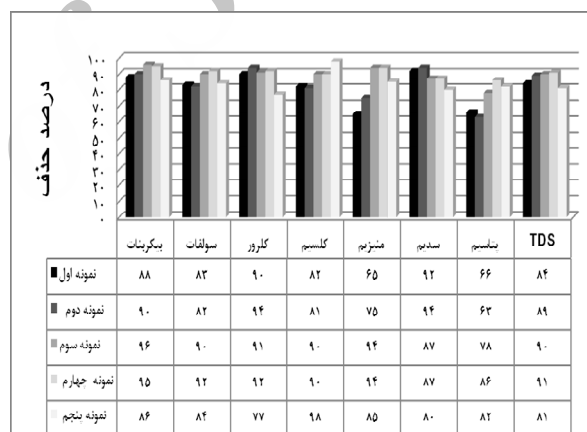
نتیجه در این روش میزان آب تولیدی TDS، EC و املاح نسبت به روش اول بیشتر بوده است. در این مرحله هم شست و شوی سطحی تنها ناشی از آب مقطر سرد بوده است. در روش سوم مدت زمان انجماد نسبت به دو روش قبلی طولانی تر شده است (جدول شماره ۴)؛ به صورتی که حدود ۵۰٪ محلول شور و لب شور تبدیل به کریستال یخ شده است. همچنین شست و شوی سطحی در این روش هم با آب مقطر سرد و هم با آب ناشی از ذوب کریستال های یخ انجام شده است (۲۵٪ ذوب صورت گرفته است)، که این عمل منجر به کاهش TDS، EC و دیگر املاح آب در آب تولیدی نسبت به روش دوم شده است. بنابراین آب تولیدی حاصل از روش سوم کیفیت بهتری نسبت به روش دوم و کمیت بیشتری نسبت به روش اول و دوم دارد. کاری که Anouar و همکارانش در سال ۲۰۱۲ روی نمک زدایی آب دریا با استفاده از کریستال سازی انجام داده اند نتیجه مشابهی داشته و نشان داده اند که به افزایش میزان کریستال سازی خصوصاً افزایش توده کریستال میزان نمک در آب تولیدی بالاتر خواهد رفت (Anouar, 2012) اگرچه با یک بار فرایند انجماد، آب قابل شرب از نمونه حاصل نشده است، اما غلظت آنیون و کاتیون ها به طور متوسط حدود ۵۸٪ کاهش یافته است. نتایج کار Cong-shuang Luo و همکارانش در سال ۲۰۱۰ نیز نشان داده که انجماد می تواند ۴۸ الی ۵۷ درصد کل جامدات محلول را کاهش دهد (Cong-shuang Luo, 2010).

برای تولید آب شرب و قابل آشامیدن فرایند انجماد دو مرتبه روی نمونه ها هم انجام شده است که در این مرحله تولید آب شرب ممکن شده است. همچنان که از جدول شماره (۳) پیداست با دو بار فرایند پی در پی انجماد روی نمونه های اول و دوم آب قابل شرب از نظر کل جامدات محلول بر اساس حداکثر غلظت مطلوب استاندارد ایران (جدول شماره ۵) تولید شده و از نظر حداکثر غلظت مجاز این مقادیر برای نمونه های اول، دوم و سوم قابل قبول بوده است (Institute of Standards and Industrial Research of Iran, 2009). البته نباید فراموش کرد که میزان آب تولیدی در این روش ۸٪ است. در این مطالعه به علت انجماد سریع نمونه کریستال تولیدی به شکل کروی و ریز بوده است در حالی که انجماد آهسته نمونه ها در دمای ۱۰- درجه سانتیگراد منجر به تولید کریستال بزرگ و چند وجهی می شود (Mahdavi, 2008). با توجه به جدول شماره (۲، ۳ و ۴) مشاهده می شود با افزایش غلظت کل جامدات محلول زمان بیشتری برای کریستال سازی در دمای ثابتی لازم خواهد بود



شکل شماره (۶): بازده حذف انجماد نمونه پنجم با سه روش ذکر

شده در روش کار (روش اول ۱۷۰ دقیقه، روش دوم ۲۲۰ دقیقه و روش سوم ۳۱۵ دقیقه کریستال سازی داشته است)



شکل شماره (۷): بازده حذف در ۵ نمونه ساخته شده با دوبار

#### فرایند انجماد بر اساس روش سوم

#### بحث

در روش اول مقدار کمی از آب شور یا لب شور تبدیل به کریستال یخ شده است (حدود ۸٪) بنابراین در این مرحله امکان منجمد شدن نمک به همراه آب خالص خیلی کم است؛ در نتیجه مقادیر TDS و دیگر املاح در آب تولیدی پایین است. در این روش از حداقل زمان ممکن برای کریستال سازی استفاده شده است (جدول شماره ۴). همچنین شست و شوی سطحی تنها در نتیجه آب مقطر سردی است که از بالا روی کریستال ها ریخته می شود. در این مرحله حداقل مقدار آب تولید شده است.

در روش دوم حدود ۲۰-۱۸٪ کریستال یخ تشکیل شده است و مدت زمان استفاده شده برای انجماد بیشتر از روش اول بوده است (جدول شماره ۲) که مسلماً همراه با منجمد شدن و به دام افتادن نمک و املاح در میان لایه های کریستال خواهد بود، در

شود. از جمله این اقدامات کاری است که در سال ۱۹۸۹ توسط مدنی انجام شده است که از روش انجماد به عنوان پیش تصفیه آب شور برای تصفیه شدن با روش اسمز معکوس استفاده کرده است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش زمان انجماد، کیفیت آب تولیدی کاهش می‌یابد و این مطلب را نیز Curran در سال ۱۹۷۰ تأیید کرده است (Curran, 1970).

بدین معنی که نقطه انجماد با افزایش کل جامدات محلول، بالاتر خواهد رفت. Cong-shuang Luo و همکارانشان نیز چنین نتایجی را در کار آزمایشگاهی خود به دست آورده اند. با یک بار فرایند انجماد، آب شور، Sea Water، تبدیل به آب لب شور با TDS پایین شده است که خود می‌تواند به عنوان روش پیش تصفیه برای دیگر روشها از جمله اسمز معکوس، تقطیر یا الکترودیالیز استفاده

#### جدول شماره (۴): مدت زمان کریستال سازی (دقیقه)

نمونه‌ها	اول	دوم	سوم	چهارم	پنجم
نمونه‌ها در روش اول	۹۰	۱۴۰	۱۵۰	۱۶۰	۱۷۰
نمونه‌ها در روش دوم	۱۲۰	۱۷۰	۱۸۰	۲۰۵	۲۲۰
نمونه‌ها در روش سوم	۱۸۰	۲۳۰	۲۵۰	۲۷۰	۳۱۵

#### جدول شماره (۵): مقادیر حداکثر مقدار مطلوب و حداکثر مقدار مجاز برخی آنیون و کاتیون‌ها در آب، بر اساس استاندارد

ایران (Institute of Standards and Industrial Research of Iran, 2009)

ترکیب	حداکثر مقدار مطلوب (mg/L)	حداکثر مقدار مجاز (mg/L)
باقیمانده تبخیر (mg/L)	۱۰۰۰	۱۵۰۰
سختی کل (mg/L) برحسب CaCO <sub>3</sub>	۲۰۰	۵۰۰
*منیزیم (mg/L) برحسب mg	۳۰	*
سولفات (mg/L) برحسب so <sub>4</sub>	۲۵۰	*۴۰۰
کلور (mg/L) برحسب Cl	۲۵۰	*۴۰۰

\*نظر به این که بین یون منیزیم و سولفات از نظر تغییر طعم و امکان اختلال در جهاز هاضمه ارتباطی وجود دارد، از این رو در شرایطی که مقدار منیزیم از 30 میلی گرم بر لیتر بیش تر باشد، مقدار سولفات نباید بیش از 250 میلی گرم بر لیتر باشد.

دارند، برای محیط زیست اعمال می‌کند. در روش انجماد هرچه زمان منجمدسازی بیشتر شود، انجماد نمک‌ها هم بیشتر صورت می‌گیرد و کیفیت آب تولیدی کمتر می‌شود. آب تولیدی حاصل از کریستال‌هایی که شست‌وشوی سطحی آنها ناشی از آب شست‌وشو و آب حاصل از ذوب مقداری از کریستال‌ها بوده است کیفیت بهتری نسبت به حالتی دارد که تنها از آب شست‌وشو استفاده می‌شود همچنین حجم آب تولیدی نیز بیشتر خواهد بود. با استفاده از دو بار فرایند انجماد می‌توان از آبهایی با TDS کمتر از  $19000 \text{ mg/L}$  به آب آشامیدنی دست یافت.

#### یادداشت‌ها

- 1- Reverses Osmosis
- 2 - Electro dialysis
- 3- Multi-effect distillation
- 4- Freezing-melting

#### نتیجه

با اولین فرایند انجماد (انجماد به صورت غیرمستقیم) روی نمونه‌ها، آب قابل شرب تولید نشده است اما با دو بار فرایند انجماد آب قابل شرب حاصل شده و مقادیر TDS در آب شرب تولیدی کمتر از حداکثر مجاز تعیین شده در استاندارد ایران (جدول شماره ۵) بوده است. اگرچه با یک بار فرایند انجماد آب شرب حاصل نمی‌شود، اما خود این عمل که TDS آب را حدود ۵۸٪ کاهش می‌دهد، خود می‌تواند به عنوان یک روش پیش تصفیه برای دیگر سیستم‌ها مثل اسمز معکوس به کار رود؛ چرا که بهترین عملکرد اسمز معکوس هم برای آب با TDS در محدوده آبهای لب شور است.

در این روش حدود ۱۰٪ آب تولیدی هست که می‌توان گفت حدود ۱۰٪ تغلیظ در آب دفعی صورت می‌گیرد، که از نظر دفع، مشکلات کمتری را نسبت به سایر روشها که حدود ۳۰-۴۰٪ تغلیظ



**منابع مورد استفاده**

- Agnew, C., E., Anderson .1992. *Water Resources in the Arid Realm*", Routledge London.
- Anouar, R., et al. 2012. Sea water desalination by dynamic layer melt crystallization: Parametric study of the freezing and sweating steps. *Journal of Crystal Growth*, 342 110–116
- APHA. 2005. *Standard Methods for the examination of water & wastewater*, APHA publication, Washington, DC.
- Boyson, J., C., Harju, J., Rousseau .1999. Evaluation of the natural freeze-thaw process for the desalination of groundwater from the North Dakota aquifer to provide water Grand Forks, North Dakota, U. S. Bureau of Reclamation Water Treatment Technology Program Report No. 23 September.
- Braddock, R.J., J.E., Marcy. 1987. Quality of freeze concentrated orange juice", *Food Science*, Vol 52, 159-162.
- Curran, H.M. 1970. Water Desalination by Indirect freezing. *Desalination*. 7(3): 273-284.
- Hartel, R.W. 1992. Evaporation and freeze concentration. In *Handbook of Food Engineering*. Heldman, D., R., Lund, D., B., Marcel Dekker: New York, 341-392.
- Hartel, R.W., L.A., Spinel .1993. Freeze Concentration of skim milk, *Food. Eng*, Vol 20, 101-120.
- Heist, J., A. 1979. Freeze crystallization, *Chem. En gr*, Vol 86, 72–82.
- House, A. 2006. *Desalination for water supply FR/RO*", Foundation for Water Research, 1-22.
- Institute of Standards and Industrial Research of Iran. 2009. *Drinking water - Physical and chemical specifications*, ICS:13.060.020 .ISIRI, 1053. 5th. Revision.
- Johnson, W.E. 1976. State-of-the-art of freezing processes, their potential and future", *Desalination*, Vol 19, 349–358.
- Khawaji, A.D., I.K., Kutubkhanah. 2008. Advances in seawater desalination technology, *Desalination*, Vol 221: 47-69.
- Luo, C., W., Chen, W., Han. 2010. Experimental study on factors affecting the quality of ice crystal during the freezing concentration for the brackish water. *Desalination* 260 231–238
- Madani, A.A., S.E., Aly .1989. Combined RO/ Freezing system to reduce in land rejected brine", *Desalination*, Vol 75, 241-258.
- Mahdavi, M. 2008. Investigations of freezing efficiency for desalination of brackish water and seawater. MS Thesis on environmental health engineering, Tehran University of Medical Science.
- Maquire, J.B. 1987. Fresh water from the sea, a new process, *Desalination*, Vol 67, 155-162.
- Matthews, J.S., N.D., Coggeshall .1959. Concentration of Impurities from organic compounds by progressive freezing, *Analytical Chem.*, Vol 31: 1124-1125.
- Muller, J.G. 1967. Freeze concentration of liquids: theory, practice and economics", *Food Technol*, Vol 21, 49–60.

Nebbia, G., G., Menozzi Nebbia. 1968. Early experiments on water desalination by freezing, *Desalination*, Vol 5: 49-54.

Nicholas, B., S., Davids. 2006. Laboratory investigation on freeze separation of saline mine waste water, *Cold Regions and Technology*, Vol 48, 239-247.

Omran, A.M., C.J., King. 1974. Kinetics of ice crystallization in sugar solution and fruit juices, *AIChEJ*, Vol 20, 795-803.

Rantenbach, R., J., Widua, S., Chafer. 1995. Reflection on Desalination processes for the 21 st century in proceedings of IDA World Congress on Desalination and Water Science. Vol. I, Abu Dhabi, United Arab Emirates, November 18-24; 117-136.

Rosen, J. 1990. Freeze concentration beats the heat, *Mech. Engr*, Vol 12, 46-50.

Shafiur, M., M., Ahmed. 2005. *Separation & purification Reviews*, Vol 35, 59-96.

Spiegler, K.S. 1980. *Principle of Desalination*, 2nd ed., New York: Academic Press, 360-399.

WHO. 2007. *Desalination for safe water supply Guidance for the Health and Environmental Aspects Applicable to Desalination, Public Health and the Environment*", Geneva, pp1-50

Archive of SID