

# بهینه‌سازی و بررسی عوامل مؤثر در حذف نمک از پساب فرایند تولید سوخت مایع دی متیل آمینواتیل آزید (DMAZ)

شهرام قنبری پاک‌دهی\*<sup>+</sup>، منصوره دوست محمدی، آسیه قریان فکر

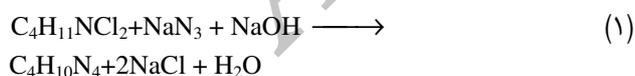
تهران، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، دانشکده شیمی و مهندسی شیمی، صندوق پستی ۳۴۵۴-۱۶۷۶۵

**چکیده:** دی متیل آمینواتیل آزید (DMAZ)، ماده‌ی مناسبی برای جایگزینی سوخت‌های هیدرازینی در صنایع فضایی تلقی می‌شود. پساب ناشی از فرایند تولید این سوخت دارای مقدارهای ناچیزی از این ماده است که جداسازی آن به صرفه نیست، ولی به دلایل زیست محیطی و کاهش مصرف آب لازم است تا با جداسازی آب و DMAZ از پساب، این دو به فرایند تولید برگردانده شوند. در این پژوهش، با توجه به حساسیت دمایی DMAZ، روش جداسازی تبخیر در خلا انتخاب شد که برای این منظور و برای طراحی واحد تبخیر در خلا، پارامترهای مؤثر بررسی شدند. نتیجه‌ها نشان داد که بازده جداسازی به پارامترهایی هم‌چون دمای گرمکن مخزن خوراک (حمام آب)، فشار عملیاتی، سرعت چرخش ظرف خوراک، سطح مقطع ظرف خوراک و شدت خلا وابسته است. در شرایط بهینه عملیاتی، سرعت فرایند تبخیر در خلا نیز بررسی شد که بالاترین بازده جداسازی در حدود ۹۷٪ در مدت زمان ۵۰ دقیقه به دست آمد...

**واژه‌های کلیدی:** دی متیل آمینواتیل آزید، پساب، تبخیر در خلا، بهینه‌سازی، سرعت تبخیر.

**KEY WORDS:** Dimethyl amino ethyl azide, Wastewater, Vacuum evaporation, Optimization, Evaporation rate.

## مقدمه



پس از افزودن سدیم هیدروکسید در معادله (۱)، محلول واکنش به دوفاز آلی و آبی تبدیل می‌شود. بخش بسیار زیادی از فراورده‌ی DMAZ در فاز آلی وجود دارد و حداکثر ۱٪ وزنی از فاز آبی، فراورده است [۸]. از این‌رو به فاز آبی به دیده پساب دور ریختنی نگریسته می‌شود. با توجه به درصد بسیار پایین DMAZ در پساب و با وجود آنکه استخراج مایع-مایع به کمک

ماده شیمیایی دی متیل آمینواتیل آزید (DMAZ)، اولین بار در سال ۲۰۰۰ میلادی به لحاظ دارا بودن ویژگی‌های عملکردی مناسب و ویژگی‌های شیمی فیزیکی بهتر و در عین حال غیرسرطان‌زا بودن، به عنوان کاندیدای مناسب برای جایگزینی سوخت‌های متعارف هیدرازینی در صنایع فضایی مطرح شد [۴-۱]. این ماده از واکنش دی متیل آمینواتیل کلرید با محلول آبی سدیم آزید و سدیم هیدروکسید طبق معادله (۱) به دست می‌آید که میزان تبدیل واکنش حداقل ۸۰٪ می‌باشد [۷-۵].

\*عهدہ دار مکاتبات

+E-mail: sh\_ghanbari73@yahoo.com

است. البته نداشتن دانش فنی تولید غشا در کشورمان افزون بر این امر است. همچنین برای استفاده از فناوری غشا باید غلظت نمک ورودی بین ۵۰-۵۰۰ ppm باشد [۱۵]. با توجه به این که حداقل ۳۰٪ وزن پساب مربوط به نمک‌های اشاره شده است (حدود ۳۰۰۰۰۰ ppm) که به‌طور کامل محلول می‌باشند و به‌سادگی رسوب نمی‌کنند در نتیجه استفاده از روش غشا منتفی است. به‌ناچار باید از روش‌های گرمایی بهره برد. شایان گفتن است که DMAZ دارای نقطه جوش در حدود  $135^{\circ}\text{C}$  و نقطه انجماد برابر  $65^{\circ}\text{C}-$  می‌باشد. با توجه به حساسیت گرمایی گروه آزید (در سدیم آزید موجود در پساب)، استفاده از روش گرمایی همراه با خلا که از دمای پایین بهره می‌برد مناسب خواهد بود.

با توجه به خطرهای انفجاری مربوط به کار با ترکیب‌های آزیدی و برای انجام بازیافت در مقیاس صنعتی باید عوامل مؤثر در این روش شناسایی و بهینه شوند. دوباره تاکید می‌شود که در مورد تبخیر در خلا این فرایند تاکنون هیچ گزارشی منتشر نشده است. در این پژوهش عوامل مؤثر شناسایی و بهینه سازی شدند. در ادامه در شرایط بهینه، سرعت فرایند تبخیر در خلا بررسی شد. با توجه به برنامه‌های فضایی ایران، با انجام این فعالیت و با استفاده از نتیجه‌های این پژوهش، سرانجام انتظار می‌رود که گامی مؤثر برای طراحی و احداث واحد صنعتی تولید DMAZ در کشور برداشته شود تا هم با توجه به مشکل کم آبی در کشور مقدار آب مصرفی فرایند کاهش یافته و هم از آلودگی سفره‌های آب زیر زمینی جلوگیری به عمل آید.

### بخش تجربی

#### مواد

پساب فرایند حاوی DMAZ، آب، دی متیل آمینواتیل کلرید، سدیم آزید، سدیم هیدروکسید و سدیم کلرید می‌باشد. رنگ اولیه این محلول مایل به زرد می‌باشد.

#### دستگاهها

برای انجام پژوهش‌های تجربی یک دستگاه تبخیر کننده دوار مدل Laborota 4000 Efficient از شرکت Heidolph آلمان (که مجهز به دماستج برای اندازه گیری دمای بخار بوده و

یک حلال مناسب برای استخراج DMAZ از پساب امکان پذیر است [۹]، با این وجود آزمایش‌های تجربی انجام شده نشان داد به‌جای جداسازی DMAZ از پساب (که کاری غیر اقتصادی است)، بهتر است تا آب و DMAZ از پساب جدا شده و به فرایند برگشت داده شوند [۱۰]. البته این کار هنگامی ارزش واقعی خود را نشان می‌دهد که صرفه جویی در مصرف آب فرایند مورد نظر باشد یا واحد تولید DMAZ در یک منطقه بیابانی (که مشکل کمبود آب وجود دارد) ساخته شود. با این توصیف بهتر است تا مخلوط آب و DMAZ از پساب جدا شوند. این کار این امکان را می‌دهد تا از دور ریختن پساب و در نتیجه آلودگی محیط زیست جلوگیری شود. همان‌گونه که اشاره شد واکنش تولید DMAZ کامل نیست. در نتیجه در پساب فرایند، نمک‌های دیگری (مانند دی متیل آمینواتیل کلرید، سدیم آزید، سدیم هیدروکسید، سدیم کلرید) وجود دارند [۸]. با این همه، در دمای محیط تنها آب و DMAZ به صورت مایع می‌باشند و بقیه مواد جامد می‌باشند [۱۱]. با توجه به حساسیت گروه آزید موجود در سدیم آزید و DMAZ نسبت به دما [۱۲] بهتر است تا عملیات در دمای پایین صورت گیرد.

از آنجا که روشی برای جداسازی نمک‌ها از پساب در فرایند تولید DMAZ گزارش نشده است با مطالعه روش‌های نمک‌گیری<sup>(۱)</sup> معلوم شد که دو روش عمده برای حذف نمک‌ها عبارتند از: روش گرمایی و روش غشایی [۱۳، ۱۴]. روش‌های گرمایی به سه دسته تقسیم می‌شوند که عبارتند از: تقطیر چند مرحله‌ای<sup>(۲)</sup>، تبخیر ناگهانی چند مرحله‌ای<sup>(۳)</sup>، تراکم بخار<sup>(۴)</sup>. در همه این روش‌ها به مصرف انرژی نیاز است. این روش‌ها برای ظرفیت‌های بالای نمک‌گیری مناسب گزارش شده‌اند. به عنوان مثال در کشورهای خاورمیانه برای شیرین سازی آب دریا از این روش استفاده می‌شود که بزرگترین واحدهای شیرین سازی آب دریا در این کشورها قرار دارند [۱۳، ۱۴]. بسته به انرژی در دسترس می‌توان از سوخت‌های فسیلی (در کشورهای نفت خیز) یا نور خورشید (در مناطق بیابانی کشورهای هند، چین، آفریقا و مناطق حاره دنیا) از روش گرمایی استفاده نمود [۱۴]. به نظر می‌رسد روش گرمایی به خاطر مقدار سوخت مصرفی پرهزینه باشد و روش غشایی به ویژه RO<sup>(۵)</sup> را می‌توان جایگزین این روش کرد اما مشکل اصلی این روش در گرفتگی غشا و تعویض آن

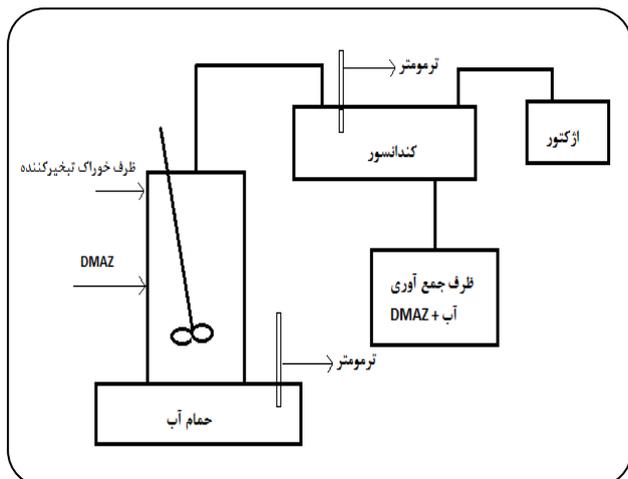
(۱) Desalination

(۲) Multi Effect Distillation

(۳) Multi Stage Flash

(۴) Vapor Compression

(۵) Reverse Osmosis



شکل ۱- طرحواره مورد استفاده برای انجام آزمایش‌ها.

نکته دارای اهمیت این است که باید در طول فرایند به رنگ ماده و تغییرهای آن توجه کرد. برای بررسی اثر پارامترها بر بازده جداسازی و با توجه به بازه‌ی عملکردی تجهیزات به کار رفته، حدود عوامل در جدول ۱ آورده شده است.

در هر نمونه پساب، تعیین مقدار اولیه وزن آب و DMAZ با روش دقیق وزن سنجی (گراویمتری) صورت گرفت. در این روش مخلوط اولیه تحت خلا همراه با گرما قرار گرفت تا آب و DMAZ تبخیر شود و فاز جامد خشک باقی بماند. با داشتن وزن اولیه پساب و نیز وزن جامد خشک برجامانده مقدار اولیه آب و DMAZ محاسبه شد.

### نتیجه‌ها و بحث

بازده فرایند تبخیر یا بازده جداسازی آب+DMAZ به صورت مقدار کل وزن آب و DMAZ به دست آمده در نتیجه تبخیر به بیشترین مقدار اولیه آب و DMAZ موجود در پساب تعریف می‌شود. نتیجه‌های آزمایش‌های اولیه نشان داد که بازده تبخیر تابعی از پارامترهایی نظیر دمای حمام آب، فشار سامانه، سرعت چرخش ظرف خوراک، سطح مقطع ظرف خوراک و شدت خلا می‌باشد.

برای اندازه‌گیری بیشترین مقدار آب و DMAZ در پساب، مقدار ۱۰۰ گرم از پساب برداشته شد و به مدت ۳۰ دقیقه در خلا مطلق ۴۰ mmHg و دمای ۸۰°C با شدت خلا ۲۹٫۷ L/min قرار گرفت. عمل تبخیر تا زمانی صورت گرفت که دیده شد آنچه برجا مانده به صورت جامد خشک است. وزن جامد خشک در حدود ۳۰٫۸۱ گرم بود. در نتیجه بیشترین مقدار محلول آب

دارای یک چگالنده برای مایع نمودن بخارها می‌باشد) استفاده شد. سیال درون چگالنده، آب شهر (با دمای ۲۰ °C) بود. به منظور رعایت مسایل ایمنی، گرم کننده این تبخیرکننده از نوع حمام آبی با قابلیت کنترل دمایی است. حمام آب توسط یک گرم‌کن برقی گرما داده شد. ظرف خوراک که توسط یک موتور می‌چرخد با اتصالات مناسب به یک چگالنده عمودی ثابت متصل شد. ماده چگالنده در پایین چگالنده در ظرف مدرج جمع‌آوری فرآورده جمع‌آوری شد. چگالنده به سامانه خلا قابل تنظیم متصل شد. منبع ایجاد خلا، خلا ساز آبی بود که با فشار آب شهر خلا ایجاد می‌نمود. بین چگالنده و خلا ساز، جریان‌سنج خلا (از شرکت آزمون متمم) تعبیه شد. فشار منفی سامانه نیز با استفاده از یک فشارسنج (در بازه‌ی ۰-۷۶۰ mmHg) خوانده شد. شایان گفتن است که با استفاده از یک هواسنج نصب شده در آزمایشگاه، فشار محیط برابر ۶۲۰ mmHg اندازه‌گیری شد. طرح واره آزمایش‌ها در شکل ۱ آورده شده است.

### شرح آزمایش

مقدار مشخصی از پساب درون ظرف خوراک ریخته شد و سپس درون حمام آب قرارداداده شد. ظرف خوراک با دور مشخص چرخانده شد. ظرف خوراک در ضمن چرخش، توسط حمام آب تا دمای مشخص گرم شد. پس از رسیدن محتویات ظرف خوراک به دمای مشخص، خلا مورد نظر به تدریج اعمال شد و عملیات تبخیر در خلا صورت گرفت. در ابتدا که خلا اعمال نشده است فشار سامانه همان فشار جو بوده و با اعمال خلا، فشار سامانه به سمت ۶۲۰ mmHg- سوق داده شد. پس از مدت زمان معین، دستگاه خاموش شد و فرآورده به دست آمده توزین شد تا بازده جداسازی مشخص شود.

در این آزمایش می‌بایست برای تعیین عوامل مؤثر در سامانه تبخیر در خلاء آزمون‌های متفاوتی انجام داد که شرایط انجام هر آزمایش نسبت به آزمایش دیگر متفاوت است، اما تعدادی اصول کلی در همه آزمایش‌ها ثابت است که این اصول کلی عبارتند: ثبت وزن بالن خشک، ثبت وزن ماده مورد نظر، ثبت وزن ماده به همراه وزن بالن خوراک، ثبت زمان شروع و پایان در طی عملیات تبخیر، رساندن دمای گرم‌کن به دمای مورد نظر، کنترل دمای آب حمام به هنگام شروع عمل تبخیر، شکست فشار در هنگام پایان تبخیر و بستن شیر خلاء. برای به دست آوردن نتیجه‌های درست، در تمام آزمایش‌ها از مقدار ثابت اولیه پساب استفاده شد.

جدول ۱- محدوده عوامل به کار رفته در انجام آزمایش‌ها.

عوامل	محدوده عوامل
دمای حمام	۳۵-۷۵ °C
خلا مطلق حاکم بر سامانه	۴۰-۱۷۰ mmHg
سرعت چرخش ظرف خوراک	۰-۲۴۰ rpm
سطح مقطع ظرف خوراک	۰-۸۲ cm <sup>2</sup>
شدت خلا	۰-۲۹,۷ L/min

چنانچه دما بالا رود کم کم تجزیه می‌شود. فرآورده‌ی این تجزیه با نیتروژن دارای الکترون جفت نشده مولکول DMAZ واکنش می‌دهد که باعث زردی DMAZ می‌شود. همچنین از آنجا که قرار است تا آب و DMAZ به فرایند برگردانده شوند نباید مولکول DMAZ دستخوش تخریب و تجزیه شود. تخریب ترکیب‌های آمینی حتی به میزان ناچیز همراه با رنگ زرد می‌باشد [۱۶]. مشاهده‌های آزمایشگاهی نشان داد که بیشترین دمای مجاز حمام آب برای این منظور باید ۶۰ درجه سلسیوس باشد.

از شکل ۲ دیده می‌شود که تا دمای ۶۰ درجه سلسیوس بازده جداسازی به شدت به دما وابسته است. تغییر نرخ جداسازی با دما در دماهای بالاتر به مراتب کمتر است. در توجیه این مطلب می‌توان اشاره نمود که نقطه جوش و جرم مولکولی DMAZ از آب بیشتر است. اگر سرعت متوسط مولکولی بخارهای خروجی از سامانه تحت خلا را هم ارز با بازده جداسازی در نظر بگیریم، روند عملیات در شکل ۲ را می‌توان با نظریه جنبشی گازها توضیح داد. بر اساس این نظریه که با معادله (۲) داده می‌شود در ابتدای فرایند، ترکیب درصد آب خیلی بیشتر از DMAZ می‌باشد. در نتیجه بخارهای خروجی دارای سرعت متوسط مولکولی بیشتری است و به تندی خارج می‌شوند. هرچه به انتهای فرایند نزدیک می‌شویم، غلظت DMAZ بیشتر می‌شود. از این رو اثر مخرج کسر خودنمایی می‌کند و باعث می‌شود که سرعت متوسط مولکولی به شدت کاهش یابد که نتیجه آن کاهش شیب بازده جداسازی می‌باشد.

$$\bar{c} = k \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (3)$$

در این معادله  $\bar{c}$ ، سرعت متوسط بخارهای خروجی،  $T$  دمای بخارهای خروجی،  $M$  جرم مولکولی بخارهای خروجی و  $k$  نیز یک ثابت می‌باشد.

#### اثر فشار بر بازده جداسازی

نمودار وابستگی بازده جداسازی به فشار خلا حاکم بر سامانه در شکل ۳ آورده شده است. چنان که اشاره شد فشار هوای محیط ۶۲۰ mmHg بوده است. به طوری که در این شکل مشخص است در فشارهای خلا مطلق کمتر از ۱۲۰ mmHg، بازده تبخیر در بازه زمانی ۳۰ دقیقه حدود صفر می‌باشد. اگر پساب حاوی آب خالص باشد در فشارهای کمتر از ۱۲۰ mmHg بازده تبخیر به مراتب بیشتر از صفر خواهد بود. چنان که از جدول‌های استاندارد

و DMAZ قابل استحصال برابر ۶۹/۱۹ گرم بود. به عبارتی ۶۹/۱۹٪ از وزن پساب را آب DMAZ تشکیل می‌دهد. این مقدار در محاسبه‌های بعدی به صورت بیشترین مقدار آب و DMAZ در نظر گرفته شد.

#### بررسی اثر عوامل بر بازده جداسازی

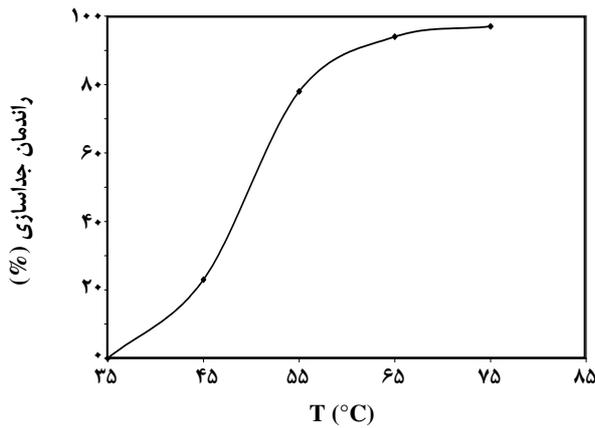
بازده‌ی عوامل مورد مطالعه در جدول ۱ آورده شده‌اند. با توجه به نتیجه‌های آزمایش‌های اولیه، برای بررسی اثر این عوامل بر بازده تبخیر، زمان تبخیر در کلیه آزمایش‌ها ۳۰ دقیقه در نظر گرفته شد.

#### اثر دما بر بازده جداسازی

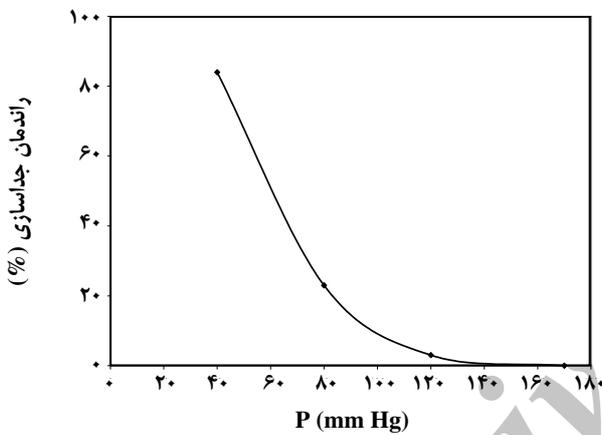
دما یکی از عامل‌های مهم در عملیات تبخیر در خلا می‌باشد. با توجه به این که دمای جوش محلول تابعی از فشار سامانه است در نتیجه بهتر است تا بازده برحسب دمای حمام آب که عاملی قابل کنترل است مطالعه شود. چنان که در شکل ۲ دیده می‌شود با افزایش دمای حمام آب، بازده تبخیر زیاد می‌شود. اما همان‌گونه که پیش‌تر اشاره شد تنها عامل محدود کننده دما، حساسیت گروه آزید ( $-N_3$ ) در مولکول‌های سدیم آزید و نیز DMAZ می‌باشد. به طوری که اگر دما بالا رود و نتوان شرایط عملیاتی را کنترل نمود همواره خطر تجزیه گروه آزیدی و ایجاد گاز نیتروژن و سرانجام انفجار سامانه تبخیر کننده می‌رود.



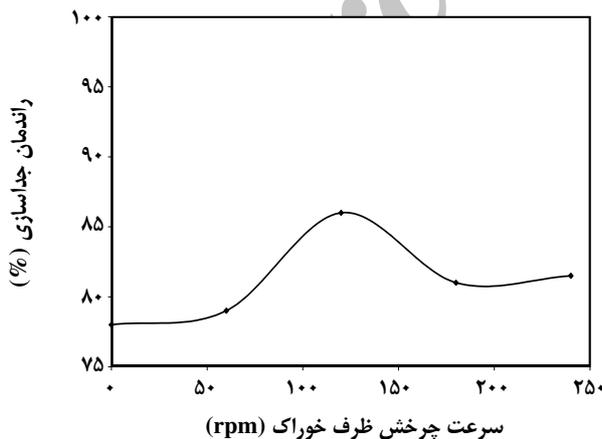
در این معادله  $R$  می‌تواند عامل آلی یا معدنی باشد. بر این اساس مولکول DMAZ  $((CH_3)_2-N-CH_2-CH_2-N_3)$  دارای نیتروژن آمینی می‌باشد که دارای الکترون‌های جفت نشده است و مستعد انجام واکنش‌های جانبی می‌باشد. از طرفی سدیم آزید موجود در محلول ترکیبی است که نسبت به گرما حساس بوده و



شکل ۲- اثر دمای حمام آب بر بازده جداسازی آب DMAZ+ از پساب.



شکل ۳- اثر فشار سامانه بر بازده جداسازی آب و DMAZ از پساب در دمای ۶۰°C.



شکل ۴- اثر سرعت چرخش ظرف خوراک بر بازده جداسازی آب و DMAZ از پساب.

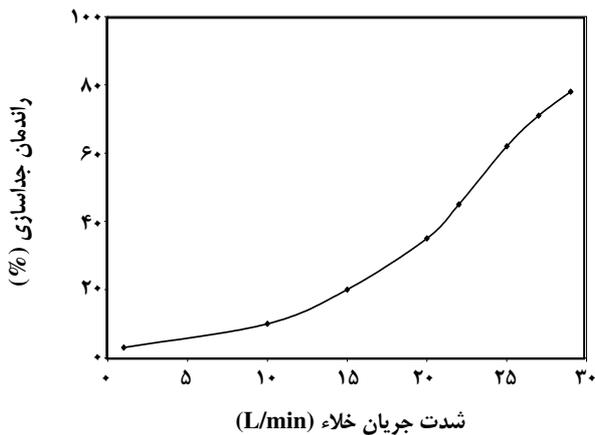
بخار دیده می‌شود، دمای جوش آب در این فشار برابر ۵۶ °C می‌باشد که از ۶۰ °C کمتر است. در حالی که در این پژوهش، وجود ناخالصی‌های جامد باعث شده است تا نقطه جوش بالاتر رفته، نتیجه دلخواهی ندهد و باید خلا بیشتری اعمال شود تا بازده‌های دلخواه به دست آید. در این مورد بیشترین میزان خلا مطلق ایجاد شده با آب شهر توسط خلاساز، ۴۰ mmHg می‌باشد. روشن است که اگر فشار کمتر از این باشد بازده جداسازی بیشتر خواهد بود. این موضوع با مفاهیم ترمودینامیکی به طور کامل سازگار است که هرچه فشار کاهش یابد گرمای نهان تبخیر نیز کاهش می‌یابد و از این رو مقدار آب و DMAZ بیشتری تبخیر خواهند شد. تنها نکته مهم در کاهش فشار هزینه‌های ایجاد خلا است که باید در نظر گرفته شوند [۱۷، ۱۸].

#### اثر سرعت چرخش ظرف خوراک بر بازده تبخیر

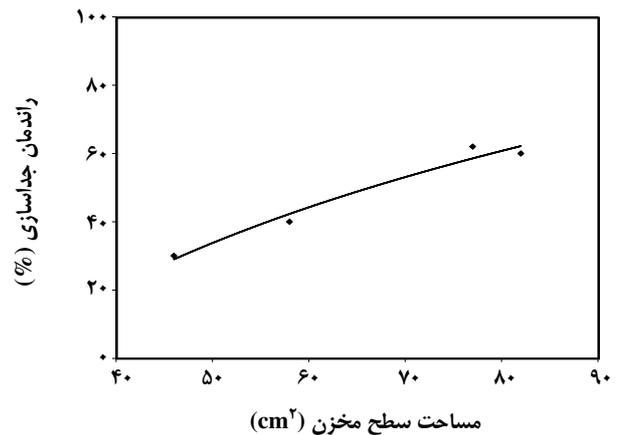
چرخش ظرف خوراک باعث ایجاد تلاطم و آشفته‌گی در محلول می‌شود. این امر باعث می‌شود که ضریب انتقال گرما بالاتر رفته و از این رو نرخ تبخیر بالاتر رود. به طوری که از شکل ۴ مشخص است در تبخیر کننده دوار با افزایش سرعت چرخش ابتدا بازده جداسازی بالا می‌رود و به بیشترین می‌رسد و پس از آن افت می‌کند. علت بروز این امر را می‌توان چنین توجیه نمود که در ابتدا میزان آشفته‌گی بالا می‌رود و بنابراین میزان جداسازی بیشتر می‌شود. این روند تا بیشترین جداسازی ادامه دارد. پس از آن با افزایش سرعت چرخش ظرف خوراک، مایع درون ظرف خوراک به هنگام چرخش ظرف مانند یک جسم صلب عمل می‌کند و آشفته‌گی آن به شدت کاهش می‌یابد که منجر به کاهش بازده می‌شود [۱۹]. نکته مهم در این شکل این است که بازده جداسازی در سرعت‌های ۱۸۰ rpm و ۲۴۰ rpm همانند یکدیگر است و این بازده تنها حدود ۱٪ بیشتر از بازده در سرعت ۶۰ rpm و حدود ۲٪ بیشتر از حالت ساکن سیال است. در نتیجه سرعت چرخش ظرف خوراک برابر با ۱۲۰ rpm مناسب‌ترین سرعت می‌باشد.

#### اثر سطح مقطع ظرف خوراک بر بازده تبخیر

از آنجا که مولکول‌ها نیاز به مکانی دارند تا از آنجا جدا شوند، تبخیر فقط در سطح مایعی رخ می‌دهد که در تماس با هوا باشد. در نتیجه مساحت سطح در تماس با هوا در تعیین نرخ تبخیر مهم است [۲۰]. به طور معمول افزایش سطح مقطع باعث افزایش نرخ تبخیر و بنابراین باعث افزایش بازده جداسازی می‌شود.



شکل ۶ - اثر شدت خلا بر بازده جداسازی آب و DMAZ از پساب در دمای  $60^{\circ}\text{C}$ .



شکل ۵ - اثر تغییر سطح مقطع ظرف خوراک بر بازده جداسازی آب و DMAZ از پساب.

یکی از عامل‌های اساسی بر سرعت تبخیر و از این رو بر بازده تبخیر می‌باشد. این عامل توسط جریان سنج مدرج اندازه‌گیری می‌شود. نمودار به دست آمده در شکل ۶ آورده شده است. چنانچه که دیده می‌شود، هرچه شدت خلا بیشتر باشد نرخ تبخیر و از این رو بازده جداسازی بیشتر خواهد بود. از دیدگاه دینامیکی هرچه شدت خلا بیشتر باشد ضخامت لایه مرزی جرمی نزدیک به سطح مایع کمتر خواهد بود و در نتیجه مسیر نفوذ مولکول‌ها در لایه فرضی ساکن روی مایع کوتاه تر خواهد شد که منجر به افزایش سرعت تبخیر خواهد شد [۲۱، ۲۲]. همچنین شدت خلا بیشتر باعث می‌شود تا سطح مایع آشفته شده که باعث افزایش سطح مایع شده و سرانجام باعث تبخیر بیشتر مایع می‌شود [۲۳]. نکته ظریف شایان توجه همانا پدیده کف‌کنندگی سطح محلول در حین گرما همراه با ایجاد خلا است. به طوری که اگر فقط به محلول تا دمای  $60^{\circ}\text{C}$  گرما داده شود هیچ‌گاه این پدیده دیده نخواهد شد. ولی اگر گرما دادن همراه با ایجاد خلا باشد بی‌درنگ این پدیده رخ خواهد داد. در این حالت که خروجی سامانه، بخار آب+DMAZ است پدیده کف‌کنندگی به نفع فرایند است که با افزایش شدت جریان خلا بیشتر می‌شود. در صورت بروز پدیده کف‌کنندگی و با توجه به شکل ۵، هرچه مساحت سطح مایع بیشتر باشد بازده جداسازی بهتر خواهد بود. از طرفی از آنجا که ماده DMAZ به علت حساسیت گروه آزیدی نباید مدت زیادی در معرض گرما قرار گیرد، در نتیجه هرچه شدت جریان خلا بیشتر باشد افزون بر بازده جداسازی بیشتر، باعث افزایش ایمنی فرایند نیز خواهد شد.

انتظار می‌رود که بازده با افزایش سطح به طور خطی افزایش یابد در حالی که طبق شکل ۵ ابتدا به طور به تقریب خطی افزایش می‌یابد و سپس به مقدار ثابتی می‌رسد. البته از آنجا که این بررسی درست در زمان ۳۰ دقیقه صورت گرفت و نه در طی زمان‌های گوناگون در این بازه ۳۰ دقیقه‌ای (نمونه برداری در فاصله‌های کوتاه در سامانه تحت خلا در طی زمان‌های گوناگون در بازه ۳۰ دقیقه بسیار دشوار است)، در نتیجه نمی‌توان اثر سطح را به طور لحظه‌ای بررسی نمود. با افزایش سطح، این بازده در زمان‌های کوتاه‌تری به دست می‌آید.

با وجود آنکه برای رسم این نمودار از ظروف خوراک به شکل استوانه و با سطح ثابت استفاده شد، با این وجود اگر حجم مایع ثابت در نظر گرفته شود این نمودار پیش بینی می‌کند که بهتر است تا ظرف تبخیر در مقیاس بزرگ به صورت مخروطی باشد تا هرچه عملیات تبخیر بیشتر می‌شود سطح بزرگ تر شود.

#### اثر شدت خلا بر بازده تبخیر

از دیدگاه مولکولی، تعداد مولکول‌های موجود در فاز گاز که مایع را احاطه کرده است بر نرخ تبخیر مؤثر می‌باشد. در سطح مایع مولکول‌هایی وجود دارند که از آنجا به فاز گاز می‌روند. همچنین از فاز گاز به مایع بر می‌شوند. نرخ تبخیر با اختلاف بین این دو فرایند تعیین می‌شود. سریع‌ترین راه برای تبخیر مایع آن است که در حالت خلا قرار گیرد تا مولکول‌ها به سرعت تبخیر شده و فرصت بازگشت به سطح مایع را نداشته باشند [۲۰]. در این راستا شدت خلا که برابر حاصل ضرب سطح ظرف در سرعت بخارها خروجی می‌باشد

در زمان‌های گوناگون به دست آمد (شکل ۸). وضعیت بازده جداسازی با زمان یا به عبارتی سرعت جداسازی در این شکل آمده است. با دقت در این شکل دو نکته دارای اهمیت است:

۱- با توجه به برابری بازده جداسازی در زمان‌های ۵۰ دقیقه و ۶۰ دقیقه می‌توان به بیشترین بازده (که در حدود ۹۷٪ است) در زمان ۵۰ دقیقه دست یافت.

۲- از نظر سرعت تبخیر می‌توان فرایند را به دو بخش عمده تقسیم نمود: بیشترین سرعت تبخیر یا جداسازی تا زمان ۲۰ دقیقه صورت می‌گیرد. سپس تا زمان ۴۰ دقیقه شیب تبخیر کند می‌شود و سرانجام با سرعت بیشتر تا ۵۰ دقیقه تبخیر انجام می‌شود. در توجیه این نمودار می‌توان بیان نمود که تا زمان ۲۰ دقیقه اول، تبخیر در توده محلول صورت می‌گیرد و در نتیجه سرعت آن بالاست. در بازه زمانی ۴۰ تا ۵۰ دقیقه، گرما به همراه خلا باعث می‌شود تا مایع از میان توده جامد به سطح جامد آمده و سپس از سطح جامد تبخیر شود [۲۴]. همان‌گونه که اشاره شد مقدار اولیه فاز آبی ۱۰۰ گرم می‌باشد. وزن آب و DMAZ اولیه برابر ۶۹/۱۹ گرم است. در حالت تبخیر در خلا و بدون تجزیه DMAZ، بیشترین بازده مطابق شکل ۸ در حدود ۹۷٪ است. به این ترتیب مقدار آب باقیمانده در جامد برابر ۲/۰۷ گرم به ازای ۳۰/۸۱ گرم از جسم جامد است که دیگر توسط تبخیر در خلا نمی‌توان آن را خارج نمود.

### نتیجه‌گیری

دی متیل آمینواتیل آزید (DMAZ) به عنوان جایگزین مناسب سوخت‌های هیدرازینی در صنایع فضایی مطرح است. در پساب فرایند تولید این سوخت، مقدار اندکی از این ماده وجود دارد که به صرفه نیست تا از پساب جدا شود. نظر به حساسیت دمایی گروه آزیدی و به منظور جداسازی آب و DMAZ از پساب فرایند تولید سوخت مایع DMAZ و برگشت آنها به فرایند تولید، از عملیات تبخیر در خلا استفاده شد. نتیجه‌های آزمایشگاهی نشان داد که فرایند تبخیر در خلا تابعی از عواملی مانند دمای گرمکن (حمام آب)، فشار عملیاتی، سرعت چرخش ظرف خوراک، سطح مقطع ظرف خوراک و شدت خلا می‌باشد. دیده شد که در دمای حمام آب بیش از ۶۰°C تجزیه DMAZ رخ می‌دهد. این فرایند جداسازی به شدت تابع فشار عملیاتی می‌باشد. در سرعت چرخش ظرف بیشتر از ۱۲۰ rpm بازده جداسازی پایین می‌آید زیرا در سرعت‌های بالا محلول پساب مانند جسم صلب عمل می‌کند.

جدول ۲- شرایط بهینه پارامترهای به کار رفته در انجام آزمایش‌ها.

عوامل	محدوده عوامل
دمای حمام	۶۰ °C
خلا حاکم بر سامانه	۴۰ mmHg
سرعت چرخش ظرف خوراک	۱۲۰ rpm
سطح مقطع ظرف خوراک	۶۷ cm <sup>2</sup>
شدت خلا	۲۹,۷ L/min

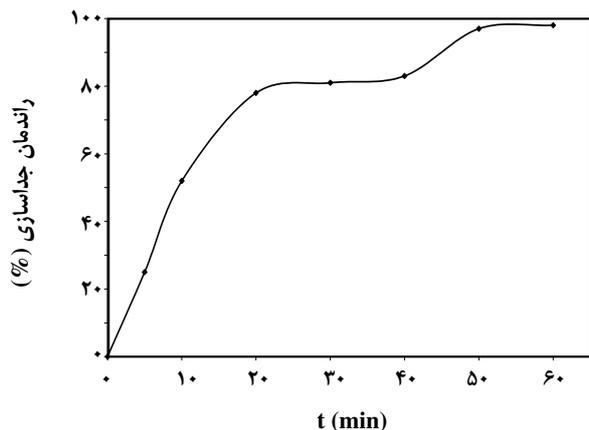
همان‌گونه که اشاره شد، فشار زیر اتمسفری ایجاد شده، ناشی از خلا ساز آبی است که بیشترین شدت خلا ممکن توسط این خلا ساز آبی در حدود ۳۰ L/min می‌باشد. روشن است که با شدت‌های خلا بیشتر توسط پمپ‌های قوی‌تر می‌توان به بازده‌های بالاتری رسید. البته در این مورد هزینه این نوع پمپ‌ها را باید مد نظر قرار داد.

### بهینه‌سازی عوامل

می‌توان هدف نهایی در بهینه‌سازی فرایند اخیر را رسیدن به بازده جداسازی بالاتر و تولید نشدن فراورده‌های جانبی در نظر گرفت. عامل تأثیر گذار در عدم ایجاد فراورده‌های جانبی دما است که تا دمای ۶۰ درجه سلسیوس، هیچ نوع فراورده‌ی جانبی تولید نشد. در این شرایط رنگ محلول آب+DMAZ زرد نبوده که به معنی نبود فراورده‌های جانبی بوده است. نتیجه‌های کروماتوگرافی نیز تشکیل نشدن فراورده‌ی جانبی را تأیید نمود. فشار خلا حاکم بر سامانه هر چه کمتر باشد بازده بالاتر است. با استفاده از پمپ خلا موجود، کمترین فشار خلا به دست آمده ۴۰ mmHg می‌باشد. سرعت چرخش ظرف خوراک برای دستیابی به بالاترین بازده جداسازی برابر ۱۲۰rpm به دست آمد. از این رو با توجه به نمودارهای به دست آمده، شرایط بهینه در جدول ۲ آورده شده است. تحت شرایط بهینه، چندین آزمایش صورت گرفت که نتیجه‌های آن در شکل ۷ آورده شده است. دیده می‌شود که در شرایط بهینه و در زمان ۳۰ دقیقه بازده جداسازی در حدود ۸۵٪ است. این نتیجه‌ها تکرار پذیر می‌باشند.

### بررسی سرعت تبخیر در شرایط بهینه

همان‌گونه که اشاره شد بررسی و بهینه‌سازی عوامل در بازه زمانی ثابت ۳۰ دقیقه انجام شد. پس از تعیین شرایط بهینه، برای طراحی واحد تبخیر در خلا نیاز به دانستن سرعت فرایند جداسازی می‌باشد. برای این منظور در شرایط بهینه، بازده جداسازی



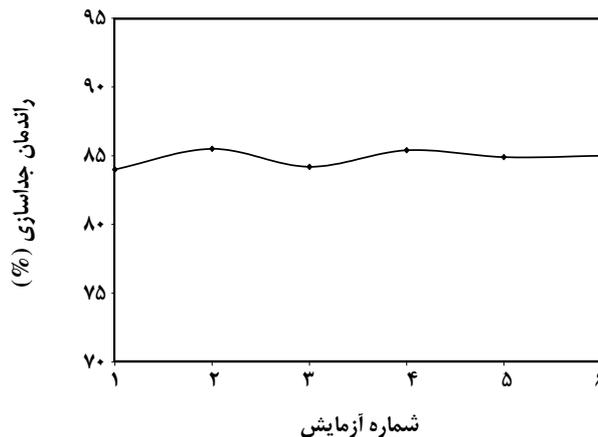
شکل ۸ - تغییرهای بازده جداسازی آب و DMAZ از پساب با زمان در شرایط بهینه (دما = ۶۰ درجه سلسیوس، خلا مطلق حاکم بر سامانه = ۴۰ mmHg، سرعت چرخش ظرف خوراک = ۱۲۰ rpm، سطح مقطع ظرف خوراک = ۶۷ cm<sup>2</sup> و شدت خلا = ۲۹٫۷ L/min).

صرفه جویی در مصرف آب مورد نیاز فرایند از راه برگرداندن آب به فرایند، کاهش مشکل‌های زیست محیطی، سادگی فرایند و متعاقب آن کاهش هزینه‌های اپراتوری و عملیاتی کل فرایند.

### قدردانی

انجام این پژوهش با کمک مالی دفتر فضایی صورت گرفت که نویسندگان مقاله از این دفتر تشکر می‌نمایند.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۱/۳۱ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۱۲/۱۹



شکل ۷ - تکرارپذیری بازده جداسازی آب و DMAZ از پساب در شرایط بهینه (دما = ۶۰ درجه سلسیوس، خلا مطلق حاکم بر سامانه = ۴۰ mmHg، سرعت چرخش ظرف خوراک = ۱۲۰ rpm، سطح مقطع ظرف خوراک = ۶۷ cm<sup>2</sup> و شدت خلا = ۲۹٫۷ L/min).

متناسب با شدت خلا، هرچه سطح مقطع ظرف خوراک بیشتر باشد بهتر خواهد بود. همچنین هر چه شدت خلا بیشتر باشد بازده جداسازی بهتر خواهد بود. با توجه به نتیجه‌های به دست آمده شرایط عملیاتی بهینه شد. آزمایش‌های انجام شده تکرارپذیری بازده جداسازی در شرایط بهینه را ثابت نمود. این شرایط عبارتند از دما = ۶۰ °C، خلا مطلق حاکم بر سامانه = ۴۰ mmHg، سرعت چرخش ظرف خوراک = ۱۲۰ rpm، سطح مقطع ظرف خوراک = ۶۷ cm<sup>2</sup> و شدت خلا = ۲۹٫۷ L/min. تحت شرایط بهینه، آزمایش‌های مربوط به سرعت تبخیر نشان داد که بالاترین بازده در زمان ۵۰ دقیقه به دست می‌آید. برتری‌های قابل تصور برای این روش عبارتند از:

### مراجع

- [1] McQuaid M.J., McNesby K. L., Rice B.M., Chablowski C. F., Density Functional Theory Characterization of the Structure and Gas-Phase, Midinfrared Absorption Spectrum of 2-Azido- N,N- Dimethylethaneamine (DMAZ), *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, **587**, p.199 (2002).
- [2] Mellor B., A Preliminary Technical Review of DMAZ: A Low-Toxicity Hypergolic Fuel; Proceeding of 2nd International Conference on Green Propellants for Space Propulsion, Cagliari, Sardinia, Italy 7-8 June, (2004).
- [3] McQuaid M.J., Amine Azide Propellants, *US Patent 6962633 B1* (2005).
- [4] Meyers C.J., Kosowski B.M., Dimethylaminoethylazide—A Replacement of Hydrazine Derivatives in Hypergolic Fuel Applications, International Annual Conference of ICT, **177**, pp. 1- 4 (2003).

- [5] Schiemenz P., Engelhard H., Trimethoxyphenyl Derivatives.I. Synthesis of Amines - via Mixed Anhydrides, *Chemische Berichte*, **92**, p.857 (1959).
- [۶] قنبری پاکدهی، شهرام؛ سبحانی، ستار؛ کهساری، ایرج؛ بررسی سینتیک واکنش سنتز سوخت مایع دی متیل آمینو اتیل آزید (DMAZ)، *مجله علمی - پژوهشی مواد پراثرژی*، ۱، ص ۴۵، (۱۳۸۹).
- [۶] قنبری پاکدهی، شهرام؛ سبحانی، ستار و کهساری، ایرج، بررسی سینتیک واکنش سنتز سوخت مایع دی متیل آمینو اتیل آزید (DMAZ)، *مجله علمی-پژوهشی مواد پراثرژی*، ۱، ص ۴۵، (۱۳۸۹).
- [۷] جعفری خواه، خاطره؛ "بررسی پارامترهای مؤثر در تولید DMAZ در مقیاس بنچ و بهینه سازی آنها"، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، (۱۳۹۰).
- [۸] قنبری پاکدهی، شهرام؛ کهساری، ایرج؛ "تولید سوخت مایع DMAZ در مقیاس بنچ - گزارش فنی"، جلد ۲، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، (۱۳۸۸).
- [۹] سبحانی، ستار؛ قنبری پاکدهی، شهرام؛ بررسی فرایندهای جداسازی DMAZ، اولین کنفرانس علوم و مهندسی جداسازی، دانشگاه باهنر کرمان، اردیبهشت (۱۳۸۸).
- [۱۰] سبحانی، ستار؛ "طراحی فرایند جداسازی دی متیل آمینو اتیل آزید"، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، (۱۳۸۹).
- [11] Perry R.H., Green D.W., "Perry's Chemical Engineers' Handbook"; 7th Edition, McGraw-Hill (1997).
- [12] Abbenante G., Le G. T., Fairlie D. P., Unexpected Photolytic Decomposition of Alkyl Azides Under Mild Conditions, *Chemical Communications*, **43**, p.4501 (2007).
- [13] Karagiannis I.C., Soldatos P.G., Water Desalination Cost Literature: Review and Assessment, *Desalination*, **223**, p.448 (2008).
- [14] Mezher T., Fath H., Abbas Z., Khaled A., Techno-Economic Assessment and Environmental Impacts of Desalination Technologies, *Desalination*, **266**, p.263 (2011).
- [15] Alatiqi I., Ettouney H., El-Dessouky H., Process Control in Water Desalination Industry: An Overview, *Desalination*, **126**, p.15 (1999).
- [16] Schmidt E.W., "Hydrazine and Its Derivatives", 2nd edition, John Wiley & Sons (2001).
- [۱۷] باباپور، عزیز و روستا آزاد، رضا و حسام پور، مهرداد و رضوی، جلیل، روش جدید در تصفیه پسابهای صنعتی حاوی روغن با استفاده از سیستم ترکیبی MF-UF، دانشگاه صنعتی شریف، *مجله شیمی و مهندسی شیمی ایران*، ۲۸(۱)، (۱۳۸۸).
- [۱۸] شاهینی، محمد و احمد پناه، سید جواد و بهرامی آده، نرمین، بررسی پارامترهای عملیاتی مؤثر بر دانه بندی نمک سدیم کلرید در متبلور کننده DTB در مقیاس رومیزی، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، ۲۵(۱)، (۱۳۸۵).

- [۱۹] سمنانی رهبر، مجتبی؛ علیزاده داخل، اصغر؛ پیش بینی افت فشار خشک کن بستر سیال سدیم پربورات با استفاده از دینامیک سیالات محاسباتی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۲) ۲۸، ص. ۳۳ (۱۳۸۸).
- [۲۰] کنعان پناه، سمیه؛ ابوالقاسمی، حسین؛ بررسی اثر جریان حجمی روی منحنی عبور و ضریب انتقال جرم سالیسیلیک اسید در فرآیند جذب سطحی توسط رزین آنیونی IRA-93 و آرایه جریان بهینه خوراک، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۴) ۲۸، ص. ۱ (۱۳۸۸).

- [21] Director R.C., "Fundamentals of Engineering Heat and Mass Transfer", New Age Science (2009).
- [22] Belfiore L.A., "Transport Phenomena for Chemical Reactor Design", John Wiley & Sons (2003).
- [23] Louis T., Francesco R., "Mass Transfer Operations for the Practicing Engineer", John Wiley & Sons (2010).

Archive of SID