

## بررسی فرایند انجماد غیر مستقیم در نمک زدایی از آب شور خلیج فارس

مختار مهدوی<sup>۱</sup>، سیمین ناصری<sup>۲</sup>، مسعود یونسیان<sup>۳</sup>، امیرحسین محوی<sup>۴</sup>، محمود علی محمدی<sup>۵</sup>

نویسنده مسئول: تهران، میدان انقلاب، دانشگاه علوم پزشکی تهران، دانشکده بهداشت، گروه بهداشت محیط [ahmahvi@yahoo.com](mailto:ahmahvi@yahoo.com)

دریافت: ۹۰/۰۲/۲۵ پذیرش: ۹۰/۰۵/۲۲

### چکیده

**زمینه و هدف:** امروزه اکثر کشورها بنا به دلایلی همچون افزایش جمعیت، بالا رفتن استانداردهای زندگی و مصارف بی رویه خصوصاً در بخش کشاورزی و تجاری با کمبود آب مواجه هستند. یکی از راه‌های تامین آب در صورت عدم وجود منابع کافی آب، شیرین‌سازی آب‌های شور و لب شور است. فرایند انجماد هم یکی از روش‌هایی است که برای تولید آب شیرین استفاده می‌شود. هدف از این مطالعه بررسی اثر انجماد در تولید آب شیرین از آب شور ساحل خلیج فارس است.

**روش بررسی:** این مطالعه به روش انجماد غیر مستقیم و در مقیاس آزمایشگاهی انجام شده است. سه نمونه ۵۰ لیتری از آب شور سواحل بوشهر تهیه گردید. فرایند به کار رفته شامل مراحل انجماد (به منظور کریستال‌سازی)، جداسازی کریستال‌ها، شست‌وشوی سطحی کریستال‌ها و ذوب‌سازی به صورت ناپیوسته بود. انجماد نمونه آب در دمای  $20^{\circ}\text{C}$  - توسط یک دستگاه فریزر با مصرف انرژی ۰/۱ کیلو وات ساعت در درون ظروف ۰/۵ لیتری انجام شده است.

**یافته‌ها:** میزان راندمان حذف  $TDS$  در نمونه‌های اول، دوم و سوم با یک بار فرایند انجماد به ترتیب ۵۶، ۵۶ و ۵۱٪ و میزان راندمان حذف  $EC$  نیز به ترتیب ۴۲٪، ۴۴٪ و ۴۰٪ بوده است. میزان راندمان حذف  $TDS$  در نمونه‌های اول، دوم و سوم با سه بار فرایند انجماد به ترتیب ۷۲٪، ۷۳٪ و ۷۲٪ و میزان راندمان حذف  $EC$  نیز به ترتیب ۷۷٪، ۷۸٪ و ۷۷٪ بوده است. میزان آب تولیدی با این روش حدود ۱۵٪ الی ۲۰٪ آب ورودی است.

**نتیجه‌گیری:** با انجام سه بار فرایند انجماد روی نمونه‌ها آب قابل شرب حاصل شده و مقادیر  $TDS$  در آب شرب تولیدی کمتر از حداکثر مجاز تعیین شده در استاندارد ایران بوده است.

**واژگان کلیدی:** انجماد غیر مستقیم، آب شور، شیرین‌سازی، خلیج فارس، تصفیه آب

۱- دانش آموخته کارشناسی ارشد بهداشت محیط، کارشناس مرکز تحقیقات و خودکفایی صنعتی شرکت مهندسی آب و فاضلاب کشور

۲- دکترای شیمی، استاد محیط دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران

۳- دکترای اپیدمیولوژی، استادیار دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران

۴- دکترای بهداشت محیط، دانشیار دانشکده بهداشت، علوم پزشکی تهران

۵- دکترای بهداشت محیط، استادیار دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران

## مقدمه

دسترسی به آب سالم و کافی جهت استفاده‌های خانگی، آشامیدن و همچنین کاربردهای تجارتي، صنعتی، حفظ سلامت انسان و دستیابی به توسعه اقتصادی امری لازم و ضروری است. بسیاری از مردم در مناطق مختلف جهان در اثر عدم دسترسی مناسب به آن سالم و کافی دستخوش صدمه و آسیب گشته‌اند. پس با افزایش جمعیت، افزایش مصرف سرانه آب و افزایش استانداردهای سطح زندگی و از طرفی وجود مقادیر ثابت آب قابل دسترس، مواجهه با کم‌آبی امری اجتناب ناپذیر است و صحت این موضوع را آمار و اطلاعات مربوط به سال‌های گذشته نیز ثابت نموده است (۱). حدوداً ۹۷/۵٪ از آب سیاره زمین در اقیانوس‌ها قرار دارد که از نظر کیفیت و میزان نمک محلول در طبقه آب شور (sea water) قرار می‌گیرد و ۲/۵٪ به صورت آب شیرین است. از این ۲/۵٪ حدود ۷۰٪ در یخ‌های قطبی و ۳۰٪ هم مجموع آب‌های زیرزمینی، رودخانه، دریاچه و رطوبت هوای اتمسفر را تشکیل می‌دهد. به عبارت دیگر کمتر از ۱۰ میلیون مترمکعب از ۱۴۰۰ میلیون مترمکعب آب در سیاره زمین دارای شوری پایین و مناسب برای استفاده شدن است (۲).

فن آوری‌های نمک‌زدایی برای تولید آب آشامیدنی به دو گروه بزرگ تقسیم می‌شوند که تابع مکانیسم استفاده شده جهت حذف مولکول‌های نمک از آب است:

**الف. فرایندهای جداسازی با غشاها:** فرایندهای غشایی که در آنها از نیروی الکتریکی و مکانیکی (فشاری) استفاده می‌شود، مانند الکترودیالیز (Electro Dialysis) و اسمز معکوس (Reverses Osmosis).

**ب. فرایندهای حرارتی:** در این فرایندها نمک با ایجاد تغییر فاز از محلول حذف می‌گردد. از جمله این فرایندها می‌توان تقطیر و انجماد را نام برد که هر کدام نیز شامل روش‌های متعدد دیگری است (۳ و ۴).

در بحث انجماد، اول بار یک فیزیکی‌دان دانمارکی به نام توماس (۱۶۸۰-۱۶۱۶) گزارش داده که آب ناشی از ذوب یخ آب دریا

شیرین‌تر است. تقریباً در همان زمان روبرت بویل (۱۶۹۱-۱۶۲۷) نتایج مشابیهی را گزارش داده و این پدیده را به عنوان یک منبع آب شیرین پیش‌بینی کرده است (۵). در پایان قرن ۱۸ یک دانشمند ایتالیایی به نام آنتوان ماریا (۱۷۹۶-۱۷۳۵) یک روشی را برای تصفیه آب دریا و خالص‌سازی آب با انجماد و سپس ذوب یخ توصیف کرده است. در سال ۱۷۸۶ این دانشمند اولین مقاله خود به نام نمک زدایی آب دریا با انجماد را منتشر نموده است (۶). تا قبل از گسترش و توسعه ماشین‌های منجمدسازی، روش انجماد-ذوب‌سازی (F-M) عملاً جذابیت و کارایی زیادی نداشت و تنها در مناطق سرد و یا فصول سرد قابلیت استفاده را داشت. علاقمندی به فرایند تولید آب شیرین از آب دریا توسط روش انجماد-ذوب‌سازی در طی سال ۱۹۳۰ دوباره شروع به کار کرد. در سال ۱۹۵۰ از فرایند انجماد-ذوب‌سازی به صورت تجاری استفاده شد و تحقیقات در سال ۱۹۷۰ و ۱۹۶۰ که روی نمک زدایی، نفت و مواد غذایی صورت گرفته، نوآوری‌های جدیدی را برای این روش به همراه داشته است (۷). امروزه فرایند انجماد در قسمت‌های مختلف صنعتی کاربرد فراوانی دارد. از جمله می‌توان تغلیظ آب میوه، محصولات لبنی، لجن فاضلاب و تهیه آب شیرین را نام برد. حتی امروزه از فرایند انجماد برای پیش‌تصفیه آب‌های شور و لب‌شور که وارد سیستم‌های حساس تر مثل الکترودیالیز و اسمز معکوس می‌شود نیز استفاده می‌شود (۸). ادعای کلی فرایند انجماد-ذوب‌سازی (F-M) این است که قادر به حذف و برداشت آب از محلول نمکی (شور) با استفاده از منجمد شدن و کریستال شدن آب هست و در حالت ایده‌آل یخ تولید شده بایستی عاری از نمک باشد. آب شیرین را می‌توان با انجماد تقریبی آب دریا و سپس جداسازی فیزیکی کریستال یخ از محلول و در نهایت ذوب یخ و تبدیل آن به مایع به دست آورد (۹). فرایند انجماد-ذوب‌سازی شامل سه دسته اصلی است: ۱- انجماد با تماس مستقیم ۲- انجماد با تماس غیرمستقیم ۳- انجماد خلا.

در روش انجماد با تماس مستقیم برای کریستال‌سازی و پایین

در مقابل اسمز معکوس مجزا کاهش دهد (۷). اگر چه فرایند انجماد - ذوب سازی (F-M) به صورت گسترده‌ای استفاده نمی‌شود، اما این فرایند در جای خود دارای چندین 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 (۱۳). انجماد در دمای پایین انجام می‌شود که مشکلاتی چون خوردگی و لایه‌گذاری را کاهش می‌دهد. همچنین از پلاستیک و دیگر مواد ارزان قیمت می‌توان در دمای پایین استفاده کرد (۱۶-۱۴). از معایب انجماد هم می‌توان مواردی چون بالا بودن هزینه سرمایه‌گذاری اولیه، ماندن طعم و بوی اولیه‌ای که در آب وجود داشته است را نام برد (۱۷ و ۱۸). مقدار مواد معدنی و یا نمک آب معمولاً با پارامترهای کیفی آب از جمله کل املاح محلول و غلظت آنیون و کاتیون بر حسب  $mg/L$  اندازه‌گیری می‌شود. آب شور ممکن است مخلوطی از نمک‌های معدنی و تعدادی مواد آلی باشد. غلظت نمک‌های حل شده در آب شور را «شوری» می‌گویند. سازمان جهانی بهداشت (WHO) حداکثر غلظت کل جامدات محلول (TDS) برای آب آشامیدنی را  $500 mg/L$  بیان کرده است. از مقادیر TDS می‌توان به عنوان حدود طبقه بندی آب‌های شیرین قابل شرب استفاده کرد.

آب شیرین: این نوع آب در کشورهای مختلف بر اساس استانداردهای مختلفی که دارند متفاوت است اما معمولاً آب با  $500 mg/L$  TDS زیر آب شیرین عنوان می‌کنند. آب لب‌شور: آب‌هایی که TDS آنها بالای  $500$  و کمتر از  $15000 mg/L$  باشد.

آب شور یا آب دریا: منابع طبیعی آب از جمله اقیانوس و دریاها که TDS با غلظت بالای  $15000 mg/L$  دارند و در برخی دیگر از طبقه بندی‌ها TDS بالای  $35000 mg/L$  را آب شور دانسته‌اند. برای مثال اقیانوس آرام که در امتداد سواحل غربی ایالات متحده است، TDS با غلظت  $mg/L$   $35000$  دارد که حدود  $75\%$  آن سدیم کلراید (NaCl) است.

آوردن دمای محلول از مواد سردکننده مثل بوتان، فرئون و گازهای CFC استفاده می‌شود. در این روش ماده منجمدکننده به صورت مایع و تحت فشار از طریق یک نازل به درون آب شور پخش می‌شود، این مواد در فشار پایین تبخیر می‌شود، بنابراین دمای آب پایین آمده و منجر به تشکیل کریستال‌های یخ می‌شود. در روش انجماد با تماس غیرمستقیم انرژی حرارتی جهت انجماد از میان دیواره‌های مبدل حرارتی عبور می‌کند و با انتقال حرارت از دیواره‌ها به آب شور کریستال‌سازی انجام می‌شود.

در انجماد آب خلا خود به عنوان ماده سردکننده عمل می‌کند. در این روش از ایجاد شرایط خلا جهت تبخیر شدید و ناگهانی آب و در نتیجه سرد شدن توده آب و انجماد آن استفاده می‌شود. بخارهای حاصل به عنوان یک ماده سردکننده برای کاهش دمای محلول و بهتر شدن عمل کریستال‌سازی استفاده می‌شود. جداسازی کریستال‌های یخ را می‌توان با روش‌های فشاری، زهکشی ثقیلی، سانتریفوژ، فیلتر و ستون شست‌وشو انجام داد. ستون شست‌وشو خود می‌تواند به دو صورت ثقیلی یا فشاری باشد (۶ و ۱۰). شواهد تجربی نشان داده است که آب ناشی از یخی که یک بار انجماد یافته است  $3$  الی  $6$  برابر کمتر از آب ورودی نمک دارد (۱۱).

همچنین در مطالعه‌ای دیگر که توسط نیکلاس صورت گرفته است، آب لب‌شوری که NaCl با غلظتی در حدود  $3000 mg/L$  دارد، در دمای  $15^{\circ}C$  - مورد انجماد قرار گرفته است که در نهایت بعد از ذوب شدن،  $80\%$  نمک‌ها حذف شده است (۱۲). سیستم مشترک اسمز معکوس - انجماد با تماس مستقیم نیز به عنوان یک سیستم پیش تصفیه کار آمد پیشنهاد شده است که مشکلات دفع نمک و شوری جدا شده در دستگاه‌های شیرین سازی را کاهش می‌دهد. نتایج نشان داده است که سیستم ترکیبی می‌تواند مصرف انرژی را  $13\%$  درصد در مقایسه با روش مجزای اسمز معکوس و  $17\%$  درصد در مقایسه با روش مجزای انجماد با تماس مستقیم کاهش دهد. همچنین سیستم ترکیبی می‌تواند  $90\%$  درصد از نمک دفع شده را

توسط یک دستگاه فریزر (با مارک آزمایش، ساخت ایران) با ۰/۱ کیلو وات ساعت انرژی مصرفی، در دمای °C ۲۰- انجام شده است. انتخاب زمان و دمای استفاده شده بر اساس نتایج آزمایشگاهی به دست آمده روی نمونه های سنتتیک، بوده است. برای جداسازی کریستال ها از روش زهکشی کردن آب شور تغلیظ شده (آب دفعی یا Reject) استفاده شده است. در این کار کریستال های تشکیل شده به صورت کروی بوده است. جهت تولید آب با کیفیت بالا از نظر TDS و سایر آنیون و کاتیون ها سه بار فرایند انجماد روی هر نمونه تکرار شده است. در اولین فرایند انجماد مدت زمان منجمدسازی برای نمونه ها ۲۷۵ دقیقه بوده است و برای شست و شوی سطحی کریستال ها از ۲۰۰ میلی لیتر آب مقطر سرد استفاده شده است. برای اثر بیشتر شست و شو حدود ۲۵-۱۵ درصد کریستال ها نیز ذوب شده است و از آب حاصل از آن باز برای شست و شوی سطحی استفاده شده است. در مرحله آخر کریستال ها در دمای محیطی آزمایشگاه (۲۵ درجه سلسیوس) ذوب شده و آزمایشات فیزیکی شیمیایی روی آن انجام شده است. شکل ۱ جریان کار را نشان می دهد.

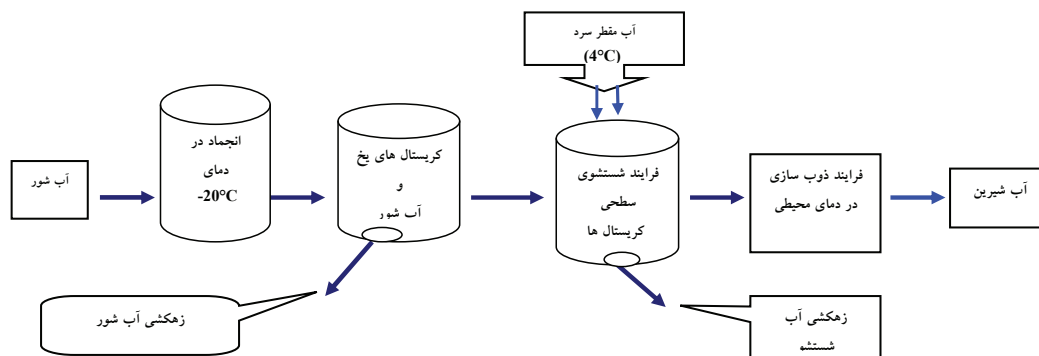
در دومین فرایند انجماد، مجدداً انجماد روی آب حاصل از انجماد اول نمونه ها به صورت جداگانه انجام شده است. در این مرحله مدت زمان انجماد ۲۲۰ دقیقه بوده است. مراحل انجام کار در این مرحله هم همانند قسمت اول کار بوده است. مقدار آب مقطر مصرفی در این مرحله ۶۰ میلی لیتر بوده است. در سومین فرایند انجماد، مجدداً انجماد آب حاصل از دومین انجماد نمونه ها صورت گرفته است. در این مرحله از ۲۰ میلی لیتر آب مقطر سرد برای شست و شوی سطحی استفاده شده است و مدت زمان انجماد ۱۹۰ دقیقه بوده است. تمامی عملیات انجام شده در این سه فرایند انجماد به ترتیب روی هر سه نمونه آب شور خلیج فارس انجام شده است. نتایج کمی و کیفی آب تولیدی در قسمت یافته ها آمده است.

آب نمک (Brine): آب هایی که همیشه TDS بالای mg/L ۳۵۰۰۰ دارند (۱). مقادیر استاندارد و رهنمودی TDS برای آب آشامیدنی در کشورهای مختلف متفاوت می باشد برای مثال رهنمود سازمان بهداشت جهانی ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر (۱۹) و در استاندارد ایران حداکثر مطلوب و مجاز به ترتیب ۱۰۰۰ و ۱۵۰۰ میلی گرم در لیتر است (۲۰).

متأسفانه تمامی مقالات قابل دسترس در زمینه نمک زدایی با انجماد اطلاعات کمی در مورد کاهش آنیون و کاتیون و همچنین کل جامدات محلول را به صورت درصد و نمودار بیان نموده است و در اکثر این مقالات تنها به موثر بودن و چند برابر کاهش داشتن موارد مذکور اشاره نموده است. لذا یکی دیگر از اهداف این مقاله کمی نمودن و نشان دادن تغییرات در مقادیر آنیون و کاتیون های آب تصفیه شده حین فرایند انجماد است. در این مطالعه اثر انجماد روی حذف املاح (از جمله بی کربنات، سولفات، کلرور، کلسیم، منیزیم، سدیم و پتاسیم)، کل جامدات محلول (TDS) و هدایت الکتریکی (EC) از آب شور خلیج فارس توسط فرایند انجماد غیره مستقیم بررسی شده است.

## مواد و روش ها

در این مطالعه سه نمونه ۵۰ لیتری از آب شور خلیج فارس که از سه نقطه مختلف سواحل بوشهر برداشت شده است در آزمایشگاه شیمی دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی تهران مورد بررسی قرار گرفته است. خصوصیات فیزیکی شیمیایی این نمونه ها از جمله بی کربنات، سولفات، کلرور، کلسیم، منیزیم، سدیم، پتاسیم، سختی کل، کل جامدات محلول (TDS) و هدایت الکتریکی (EC) طبق روش های استاندارد آزمایشات آب و فاضلاب (۲۱) مشخص گردید. جدول ۱ در بخش یافته ها خصوصیات کیفی نمونه های برداشت شده را نشان می دهد. اصول کلی انجماد که شامل کریستال سازی، جداسازی کریستال، شست و شوی سطحی و ذوب سازی است روی نمونه ها مطابق شکل ۱ انجام شده است. انجماد نمونه ها



شکل ۱: جریان فرایند کار

## یافته ها

میزان راندمان حذف آنیون هایی چون بی کربنات  $76\%$ ،  $74\%$  و  $79\%$ ، سولفات  $62\%$ ،  $62\%$  و  $62\%$  و کلرور  $70\%$ ،  $71\%$  و  $70\%$  بوده و برای کاتیون هایی چون کلسیم  $38\%$ ،  $40\%$  و  $36\%$ ، منیزیم  $48\%$ ،  $50\%$  و  $47\%$  سدیم  $77\%$ ،  $77\%$  و  $77\%$  و پتاسیم به ترتیب  $54\%$ ،  $59\%$  و  $51\%$  بوده است. در این مرحله نیز با دو بار فرایند انجماد آب قابل شرب از نظر پارامتر TDS تولید نشده است میزان راندمان حذف TDS در نمونه های اول، دوم و سوم با سه بار فرایند انجماد به ترتیب  $72\%$ ،  $73\%$  و  $72\%$  و میزان راندمان حذف EC نیز به ترتیب  $77\%$ ،  $78\%$  و  $77\%$  بوده است. میزان راندمان حذف برای آنیون هایی چون بی کربنات  $54\%$ ،  $47\%$  و  $58\%$ ، سولفات  $64\%$ ،  $64\%$  و  $65\%$  و کلرور به ترتیب  $81\%$ ،  $82\%$  و  $82\%$  بوده و برای کاتیون هایی همچون کلسیم به ترتیب  $65\%$ ،  $65\%$  و  $65\%$ ، منیزیم  $67\%$ ،  $68\%$  و  $66\%$ ، سدیم  $79\%$ ،  $80\%$  و  $78\%$  و پتاسیم  $58\%$ ،  $74\%$  و  $58\%$  بوده است. با انجماد سوم نمونه ها آب آشامیدنی قابل شرب از نظر پارامتر TDS تولید شده است. خصوصیات کمی و کیفی آب تولیدی (EC، TDS، آنیون ها و کاتیون ها) را می توان در جدول ۲ مشاهده نمود. در این بررسی خصوصیات کیفی آب شرب تولیدی در مواردی نتوانسته استاندارد مورد نظر از نظر حداکثر غلظت مجاز برای کاتیون هایی همچون سدیم، پتاسیم و در مواقعی منیزیم را فراهم سازد.

جدول ۱ خصوصیات کمی و کیفی سه نمونه برداشت شده از خلیج فارس، جدول ۲ خصوصیات کمی و کیفی سه نمونه بعد از سه مرحله فرایند انجماد و جدول ۳ مقایسه انرژی مصرفی مابین روش موجود و سایر روش های نمک زدایی را نشان می دهد. خصوصیات نمونه ها به گونه ای است که جزو آب های شور طبقه بندی می شوند (چرا که  $TDS < 35000$  جزو آب شور طبقه بندی می شود). در آب تولیدی حاصل از اولین فرایند انجماد مقادیر املاح، TDS و EC حدود ۲ الی ۲/۵ برابر در هر سه نمونه کاهش داشته است. میزان راندمان حذف TDS در نمونه های اول، دوم و سوم با یک بار فرایند انجماد به ترتیب  $56\%$ ،  $56\%$  و  $51\%$  و میزان راندمان حذف EC نیز به ترتیب  $42\%$ ،  $44\%$  و  $40\%$  بوده است. میزان راندمان حذف آنیون هایی چون بی کربنات  $59\%$ ،  $60\%$  و  $60\%$ ، سولفات  $45\%$ ،  $47\%$  و  $44\%$  و کلرور  $46\%$ ،  $48\%$  و  $45\%$  بوده است. میزان راندمان حذف کاتیون هایی چون کلسیم  $35\%$ ،  $37\%$  و  $33\%$ ، منیزیم  $32\%$ ،  $35\%$  و  $30\%$ ، سدیم  $52\%$ ،  $55\%$  و  $50\%$  و پتاسیم به ترتیب  $35\%$ ،  $32\%$  و  $34\%$  بوده است. مقادیر عددی این پارامترها نیز در جدول ۲ آمده است. در این مرحله با یک بار فرایند انجماد روی نمونه ها آب قابل شرب تولید نشده است. میزان راندمان حذف TDS در نمونه های اول، دوم و سوم با دو بار فرایند انجماد به ترتیب  $69\%$ ،  $69\%$  و  $68\%$  و میزان راندمان حذف EC نیز به ترتیب  $61\%$ ،  $60\%$  و  $63\%$  بوده است.

جدول ۱: خصوصیات سه نمونه آب شور خلیج فارس قبل از انجماد

| خصوصیات سه نمونه آب شور خلیج فارس قبل از انجماد |           |           | پارامترها                             |
|---|-----------|-----------|---------------------------------------|
| نمونه سوم                                       | نمونه دوم | نمونه اول |                                       |
| ۱۴۵   | ۱۸۲       | ۱۶۴.۷     | بی کربنات (mg/L)                      |
| ۳۰۰۲  | ۳۸۵۰      | ۳۴۱۰      | سولفات (mg/L)                         |
| ۱۵۷۸۷   | ۱۷۸۱۲     | ۱۶۲۱۴     | کلور (mg/L)                           |
| ۳۹۲   | ۵۵۰       | ۴۸۸.۸     | کلسیم (mg/L Ca <sup>+2</sup> )        |
| ۷۸۱   | ۹۶۲       | ۸۷۶       | منیزیم (mg/L)                         |
| ۹۱۱۰  | ۱۱۴۵۰     | ۱۰۶۰۲     | سدیم (mg/L)                           |
| ۲۷۸   | ۴۹۷       | ۳۴۴       | پتاسیم (mg/L)                         |
| ۴۱۸۲  | ۵۳۰۴      | ۴۷۹۴.۵    | سختی کل (mg/L CaCO <sub>3</sub> )     |
| ۳۲۳۵۱   | ۴۰۷۵۰     | ۳۷۶۵۰     | کل جامدات محلول (mg/L)                |
| ۴۶۱۰۸   | ۵۷۱۰۳     | ۵۱۵۰۰     | هدایت الکتریکی (αS.cm <sup>-1</sup> ) |
| ۵۰  | ۵۰        | ۵۰        | حجم (لیتر)                            |

### بحث

اندازه و شکل هسته یخ بستگی به درجه سرد شدن دارد. سردی چشمگیر و زیاد به معنی شروع کریستال های ریز است و سردی کمتر و آهسته منجر به تولید کریستال های بزرگ

با اشکال چند بعدی می شود. در این مطالعه به علت انجماد سریع نمونه کریستال های تولیدی به شکل کروی و ریز بوده است در حالی که انجماد آهسته نمونه ها در دمای

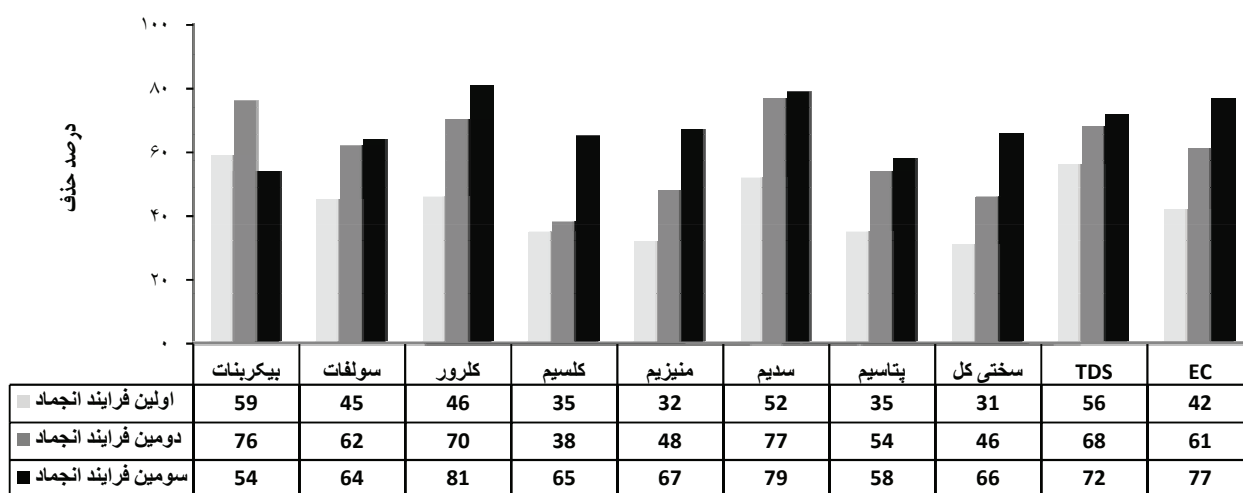
جدول ۲: خصوصیات سه نمونه آب خلیج فارس بعد از سه بار فرایند انجماد

| خصوصیات نمونه اول بعد از سه بار فرایند انجماد |            |            | خصوصیات نمونه دوم بعد از سه بار فرایند انجماد |            |            | پارامترها                             |
|---|------------|------------|---|------------|------------|---------------------------------------|
| انجماد اول                                    | انجماد دوم | انجماد سوم | انجماد اول                                    | انجماد دوم | انجماد سوم |                                       |
| ۲۷۵ دقیقه                                     | ۲۲۰ دقیقه  | ۱۹۰ دقیقه  | ۲۷۵ دقیقه                                     | ۲۲۰ دقیقه  | ۱۹۰ دقیقه  |                                       |
| ۶۹  | ۱۷         | ۷          | ۷۳  | ۱۹         | ۱۰         | بی کربنات (mg/L)                      |
| ۱۹۰۶  | ۶۹۱        | ۲۴۸        | ۲۰۴۰  | ۷۷۶        | ۲۸۰        | سولفات (mg/L)                         |
| ۸۷۳۵  | ۲۵۸۰       | ۵۱۲        | ۹۲۶۰  | ۲۶۸۵       | ۴۸۳        | کلور (mg/L)                           |
| ۳۲۶   | ۲۰۱        | ۶۸         | ۳۴۶   | ۲۰۷        | ۷۲         | کلسیم (mg/L Ca <sup>+2</sup> )        |
| ۶۰۴   | ۳۱۵        | ۱۰۲        | ۶۲۵   | ۳۱۵        | ۱۰۱        | منیزیم (mg/L)                         |
| ۵۰۴۷  | ۱۱۰۲       | ۲۳۳        | ۵۱۸۰  | ۱۱۹۱       | ۲۴۰        | سدیم (mg/L)                           |
| ۲۲۸   | ۱۱۰        | ۴۵         | ۳۱۸   | ۱۲۹        | ۵۴         | پتاسیم (mg/L)                         |
| ۳۲۹۴  | ۱۷۹۴       | ۵۸۸        | ۳۴۲۷  | ۱۸۰۹       | ۵۹۴        | سختی کل (mg/L CaCO <sub>3</sub> )     |
| ۱۵۲۰۰   | ۵۰۵۹       | ۱۴۰۳       | ۱۷۸۸۴   | ۵۵۸۴       | ۱۴۸۷       | کل جامدات محلول (mg/L)                |
| ۲۹۵۰۰   | ۱۱۸۵۰      | ۲۷۵۱       | ۳۲۱۸۰   | ۱۲۹۹۲      | ۲۹۲۰       | هدایت الکتریکی (αS.cm <sup>-1</sup> ) |
| ۹/۵۸  | ۱/۸۷       | ۰/۴        | ۹/۳۷  | ۱/۷۷       | ۰/۳۹۵      | حجم (لیتر)                            |

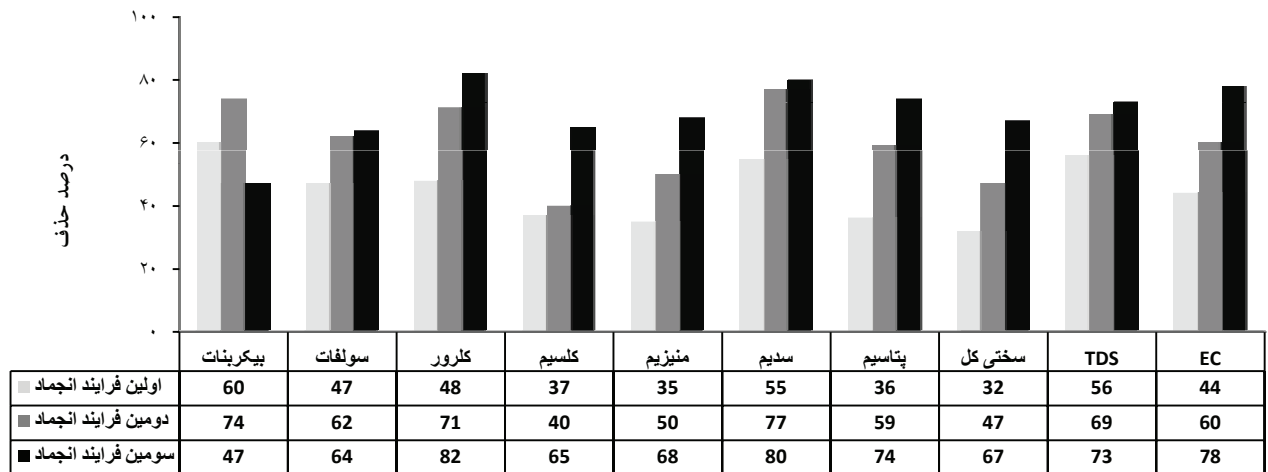
| خصوصیات نمونه سوم بعد از سه بار فرایند انجماد |                         |                         | پارامترها                            |
|---|-------------------------|-------------------------|--------------------------------------|
| انجماد سوم<br>۱۹۰ دقیقه                       | انجماد دوم<br>۲۲۰ دقیقه | انجماد اول<br>۲۷۵ دقیقه |                                      |
| ۵   | ۱۲                      | ۵۸                      | بی کربنات (mg/L)                     |
| ۲۲۴   | ۶۴۲                     | ۱۶۸۳                    | سولفات (mg/L)                        |
| ۴۷۰   | ۲۶۰۹                    | ۸۷۱۸                    | کلرور (mg/L)                         |
| ۵۸  | ۱۶۷                     | ۲۶۲                     | کلسیم (mg/L Ca <sup>2+</sup> )       |
| ۹۷  | ۲۸۹                     | ۵۴۶                     | منیزیم (mg/L)                        |
| ۲۳۰   | ۱۰۴۵                    | ۴۵۵۵                    | سدیم (mg/L)                          |
| ۳۸  | ۹۰                      | ۱۸۴                     | پتاسیم (mg/L)                        |
| ۵۴۳   | ۱۶۰۲                    | ۲۸۹۳                    | سختی کل (mg/L CaCO <sub>3</sub> )    |
| ۱۱۴۵  | ۴۸۵۰                    | ۱۵۸۸۵                   | کل جامدات محلول (mg/L)               |
| ۲۵۵۰  | ۱۱۲۵۰                   | ۳۰۰۱۰                   | هدایت الکتریکی (S.cm <sup>-1</sup> ) |
| ۰/۴   | ۱/۹۷                    | ۱۰                      | حجم (لیتر)                           |

در اولین مرحله انجماد به علت بالا بودن TDS مدت زمان بیشتری (۲۷۵ دقیقه) برای کریستال سازی لازم بوده است اما در مرحله دوم به علت پایین آمدن TDS مدت زمان لازم برای کریستال سازی کمتر شده است (۲۲۰ دقیقه) به صورتی که در مرحله سوم انجماد مدت زمان لازم برای کریستال سازی به ۱۹۰ دقیقه رسیده است. بنابراین مشاهده می شود با افزایش

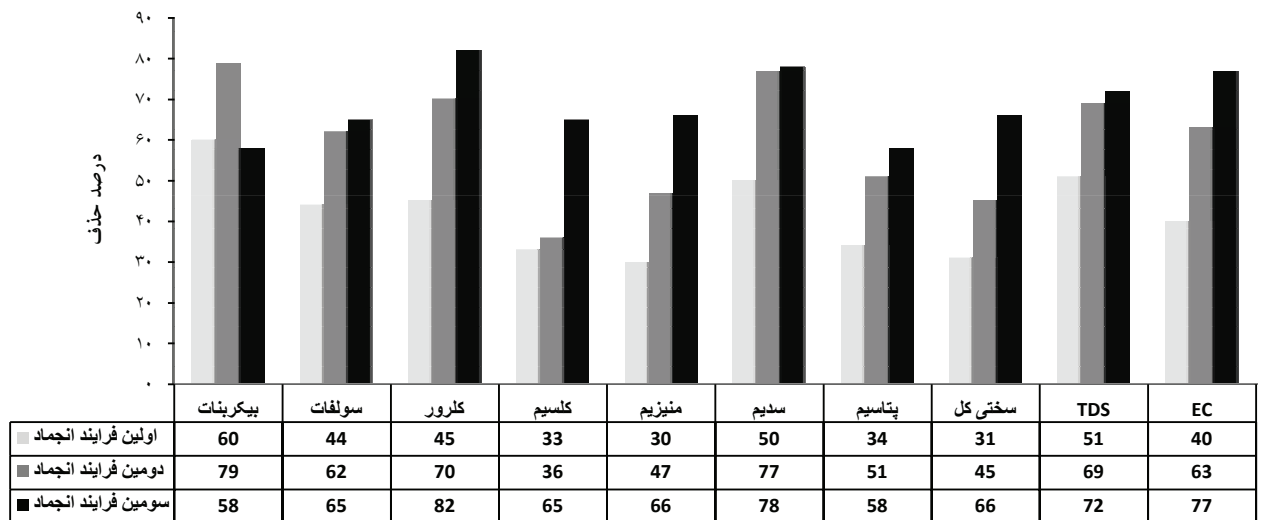
منهای ۱۰ درجه سانتی گراد منجر به تولید کریستال های بزرگ و چند وجهی می شود (۲۲). در این مطالعه با یک بار فرایند انجماد به طور میانگین TDS و املاح موجود در آب ۳ برابر کاهش داشته است و این در حالی است که شواهد تجربی نیز نشان داده است که آب حاصل از یک بار انجماد نمونه آب شور ۳ الی ۶ برابر TDS کمتر نسبت به نمونه اولیه دارد (۱۱).



شکل ۲: نمودار راندمان حذف در اولین نمونه آب شور خلیج فارس در اثر سه بار فرایند انجماد



شکل ۳: نمودار راندمان حذف در دومین نمونه آب شور خلیج فارس در اثر سه بار فرایند انجماد



شکل ۴: نمودار راندمان حذف در سومین نمونه آب شور خلیج فارس در اثر سه بار فرایند انجماد

مدت زمان انجماد بیشتر باشد کریستال بیشتری تولید خواهد شد، اما در مقابل کیفیت آب تولیدی نیز پایین تر خواهد آمد چرا که با انجماد بیشتر نمک و املاح منجمد و در میان لایه های یخ به دام می افتند.

در این بررسی منیزیم کمترین کاهش را داشته است و وجود غلظت بالای آن عامل بازدارنده ای در کاهش دیگر املاح است چرا که در حضور منیزیم میزان حلالیت دیگر املاح ۵ برابر افزایش می یابد، بررسی های قبلی نیز این مطلب را تایید کرده اند (۳). بیشترین آنیون و کاتیونی که حذف شده است.

غلظت نمک و املاح آب نقطه انجماد آب پایین تر می آید در نتیجه برای کریستال در دمایی ثابت به مدت زمان بیشتری نیاز است. در اولین فرایند انجماد به علت غلظت بالای TDS آب اثر انجماد زیاد موثر و چشمگیر نبوده است. در مرحله دوم انجماد آب ورودی به محدوده آب لب شور رسیده است و انجماد اثر خود را بهتر نشان داده است به صورتی که در انجماد اول میانگین مقدار کاهش TDS حدود ۵۵٪ بوده است، در انجماد دوم ۶۸٪ و در انجماد سوم به ۷۲٪ رسیده است. میزان آب تولیدی بستگی به میزان کریستال تولیدی دارد که هر چه



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 آقای کارن در سال ۱۹۷۰ تایید کرده است (۲۴). جدول ۳ مقایسه مصرف انرژی مابین روش استفاده شده (انجماد) با سایر روش های نمک زدایی را نشان می‌دهد. در این کار میزان مصرف انرژی فریزر استفاده شده ۰/۱ کیلووات ساعت است. با احتساب ۱۱/۴۷ ساعت مصرف انرژی جهت سه مرحله انجماد و همچنین در نظر گرفتن آب تولیدی، کل انرژی مصرفی جهت تولید یک مترمکعب آب چیزی حدود  $450 \text{ K.Wh/m}^3$  خواهد بود.

جدول ۴ مقادیر حداکثر مطلوب و مجاز برای برخی از آنیون ها و کاتیون ها برابر با استاندارد ایران را نشان می‌دهد. همچنان که از جداول ۲ و ۴ پیداست کیفیت آب تولیدی حاصل از سه بار فرایند انجماد دارای TDS کمتر از ۱۵۰۰ میلی گرم در لیتر است که طبق جدول ۴ حداکثر مقدار مجاز را رعایت و در بر گرفته است.

سدیم، کلراید و بی کربنات بوده است که نشان می‌دهد عمده نمک و قلیائیت موجود و حذف شده در آب مربوط به NaCl و  $\text{NaHCO}_3$  بوده است.

در این مطالعه میزان آب تولیدی حدود ۱۵ الی ۲۰ درصد است و این در حالی است که میزان آب تولیدی با روش هایی همچون اسمز معکوس و تقطیر حدود ۴۰ الی ۶۰ درصد است. پس این پدیده ممکن است به عنوان یکی از محدودیت های طرح عنوان شود.

در این بررسی با سه بار فرایند انجماد آب آشامیدنی قابل شرب تولید شده است و TDS آب تولیدی از نظر استاندارد آب ایران قابل قبول است (TDS باید کمتر از ۱۵۰۰ میلی گرم بر لیتر باشد). با دو بار فرایند انجماد آب شور (Sea Water) تبدیل به آب لب شور با TDS پایین شده است که خود می‌تواند به عنوان یک روش پیش تصفیه برای دیگر روش ها از جمله اسمز معکوس، تقطیر یا الکترو دیالیز استفاده شود. از جمله این اقدام کاری است که در سال ۱۹۸۹ توسط آقای مدنی انجام شده است

جدول ۳: مقایسه مصرف انرژی در روش های مختلف نمک زدایی (۲۵)

| روش های نمک زدایی   | فرایند انجماد در این مطالعه | الکترو دیالیز | اسمز معکوس | تقطیر چند تائیره |
|---|-----------------------------|---------------|------------|------------------|
| انرژی مصرفی برای تولید هر مترمکعب آب<br>( $\text{K.Wh/m}^3$ ) | ۴۵۰*                        | ۱             | ۰.۴-۷      | ۳۵               |
| میزان TDS آب خام (mg/L)                                       | ۳۷۶۵۰                       | ۱۰۰-۳۰۰۰      | ۱۰۰۰-۴۵۰۰۰ | ۳۰۰۰۰-۱۰۰۰۰۰     |

$$0.1 \text{ KW/h} (\text{انرژی مصرفی فریزر}) \times 11.47 \text{ ساعت (زمان لازم برای انجماد)} \times 0.4 (\text{آب تولیدی}) \times 1000$$

جدول ۴: مقادیر حداکثر مقدار مطلوب و حداکثر مقدار مجاز برخی آنیون و کاتیون ها در آب، بر اساس استاندارد ایران (۲۰)

| ترکیب                                 | حداکثر مقدار مطلوب (mg/L) | حداکثر مقدار مجاز (mg/L) |
|---------------------------------------|---------------------------|--------------------------|
| باقی مانده تبخیر (mg/L)               | ۱۰۰۰                      | ۱۵۰۰                     |
| سختی کل (mg/L) بر حسب $\text{CaCO}_3$ | ۲۰۰                       | ۵۰۰                      |
| $\times$ منیزیم (mg/L) بر حسب mg      | ۳۰                        | $\times$                 |
| سولفات (mg/L) بر حسب $\text{SO}_4$    | ۲۵۰                       | $\times 400$             |
| کلور (mg/L) بر حسب Cl                 | ۲۵۰                       | $\times 400$             |

۱- 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 ۳۰ میلی گرم بر لیتر بیش تر باشد، مقدار سولفات نباید بیش از ۲۵۰ میلی گرم بر لیتر باشد.

۲- حداکثر مجاز کل مواد جامد محلول، کلور، سولفات، آلومینیوم و سدیم، به علت اهداف غیر بهداشتی بوده و در راستای منافع ملی ارایه شده است

## نتیجه گیری

با اولین و دومین فرایند انجماد (انجماد به صورت غیره مستقیم) روی نمونه های آب شور خلیج فارس آب قابل شرب تولید نشده است اما با انجام سومین فرایند انجماد روی نمونه ها آب قابل شرب حاصل شده است. مقادیر TDS در آب شرب تولیدی کمتر از حداکثر مجاز تعیین شده در استاندارد ایران بوده است، همچنین مقادیر سولفات، کلرور و کلسیم نیز کمتر از حداکثر مجاز تعیین شده در استاندارد ایران بوده است. از نظر مقدار منیزیم تنها آب تولیدی حاصل از نمونه دوم نتوانسته مقدار خواسته شده بر اساس استاندارد را رعایت کند و علت آن بالا بودن مقدار سولفات (بیش از ۲۵۰ میلی گرم در لیتر) بوده است. مقادیر سدیم و پتاسیم در آب تولیدی حاصل از هر سه نمونه بالاتر از مقادیر رهنمودی بوده، پس قبل از مصرف آب نیاز به تصفیه الزامی خواهد بود.

با انجام ۲ بار فرایند انجماد روی آب شور میزان TDS آب به مقدار قابل توجهی کاهش یافته، به صورتی که نمونه اول با TDS ۳۷۶۵۰ میلی گرم در لیتر به ۵۰۵۹ میلی گرم در لیتر، نمونه دوم با TDS ۴۰۷۵۰ میلی گرم در لیتر به ۵۵۸۴ میلی گرم در لیتر و نمونه سوم با TDS ۳۲۳۵۱ میلی گرم در لیتر به ۴۸۵۰ میلی گرم در لیتر کاهش یافته است، بنابراین می توان از این شیوه به عنوان یک روشی برای پیش تصفیه در نمک زدایی آب های شور با سایر روش ها استفاده نمود چرا که دیگر روش های شیرین سازی به غیر از تقطیر، در شیرین سازی آب شور (Sea Water) با یکسری محدودیت ها در تصفیه آب ها با غلظت بالای TDS مواجه هستند.

لازم است قبل مصرف آب تولیدی با این روش عملیاتی در رابطه با حذف برخی کاتیون ها از جمله منیزیم، سدیم و پتاسیم انجام داد (البته حذف منیزیم تنها برای نمونه با TDS بالای ۵۱۵۰۰ میلی گرم لازم است). یکی از محدودیت های موجود در این روش تولید آب با مقادیر کم است که نتایج چیزی حدود ۱۵ الی ۲۰ درصد است. میزان مصرف انرژی در این مطالعه نسبت به روش هایی همچون اسمز معکوس و تقطیر بالاتر بوده است.

مقادیر کلسیم در آب تولیدی حاصل از سه نمونه به ترتیب ۶۸، ۷۲ و ۵۸ میلی گرم در لیتر است که کمتر از استاندارد حداکثر مقدار مطلوب و حداکثر مقدار مجاز است. مقادیر منیزیم در آب تولیدی حاصل از سه نمونه به ترتیب ۱۰۲، ۱۰۱ و ۹۷ میلی گرم در لیتر است. از آنجایی که مقادیر سولفات در این سه نمونه به ترتیب ۲۴۸، ۲۸۰ و ۲۳۰ میلی گرم در لیتر است و از طرفی طبق جدول ۴ زمانی که سولفات بالای ۲۵۰ باشد مقدار منیزیم باید کمتر از ۵۰ باشد، در نتیجه آب حاصل از نمونه دوم مقدار استاندارد از نظر منیزیم را رعایت ننموده و مصرف آن با مشکل مواجه است و باید قبل از مصرف عملیات تصفیه روی آن صورت گیرد.

مقادیر سدیم و پتاسیم در استاندارد ایران و استاندارد سازمان حفاظت محیط زیست جهت آب آشامیدنی بیان نشده است، اما مقادیر ذکر شده در رهنمود سازمان جهانی بهداشت (۲۶) براساس اثرات این دو کاتیون روی فشار خون و بیماری های گوارشی مقادیر ۲۰۰ میلی گرم در لیتر و ۱۲ میلی گرم در لیتر را برای سدیم و پتاسیم پیشنهاد داده اند که متأسفانه آب تولیدی حاصل از هر سه نمونه حاوی مقادیر بالاتری از مقدار پیشنهاد شده اند و نیاز به حذف شدن قبل از مصرف را دارند.

مقادیر کلرور و سولفات در آب تولیدی حاصل از هر سه نمونه در مقایسه با حداکثر مجاز پیشنهاد شده طبق استانداردهای ایران کمتر بوده و توانسته مقادیر استاندارد را برآورده سازد. در این مطالعه به علت دمای پایین استفاده شده (۲۰- درجه سانتی گراد) که سبب انجماد سریع مولکول های آب شده کریستال های ریز کروی تشکیل شده است که نسبت به سایر کریستال ها (مکعبی و نامنظم) کارایی بیشتری در تولید آب شیرین دارند. اندازه هسته یخ بستگی به درجه سرد شدن دارد. سردی چشمگیر و زیاد به معنی تشکیل کریستال های ریز است. هرچه عمق از سطح کریستال های یخ بیشتر می شود، میزان شوری (درصد شوری آن) بیشتر می شود. بنابراین کریستال ریز در تولید آب شیرین تر خیلی موثر است (۲۲).

## منابع

1. WHO. Desalination for Safe Water Supply. Geneva: WHO; 2007.
2. Jay H, Leher J. Water Encyclopedia. New York: Wiley Interscience; 2006.
3. Mortazavi B, Barikbin B, Moussavi GR. Survey of nanofiltration performance for hexavalent chromium removal from water containing sulfate. Iranian Journal of Health and Environment. 2010;3(3):281-90 (in Persian).
4. AWWA. Water Desalting Planning Guide for Water Utilities. New York: John Wiley and Sons; 2004.
5. AWWA. Water Desalting Planning Guide for Water Utilities. New York: John Wiley and Sons; 2004.
6. Spiegler KS. Principle of Desalination. New York: Academic Press; 1980.
7. Nebbia G, Menozzi GN. Early experiments on water desalination by freezing. Desalination. 1968;5:49-54.
8. Rahman MS, Ahmed M, Chen XD. Freezing-melting process and desalination: I. review of the state-of-the-art. Separation and Purification Reviews. 2006;35:59-96.
9. Rosen J. Freeze concentration beats the heat. Mech Engr. 1990;112(12):46-50.
10. Madani AA, Aly SS. A combined RO/Freezing system to reduce in land rejected brine. Desalination. 1989;85:179-95.
11. House A. Desalination for water supply FR/RO. Foundation for Water Research. 2006;1-22.
12. Thijssen HAC. Freeze concentration of food liquids. Food Science Technology. 1975;491-510.
13. Phillip C. Desalination by natural freezing. Desalination. 1973;13:147-57.
14. Nicholas B, Davids S. Laboratory investigation on freeze separation of salinemine waste water. Cold Regions and Technology. 2006;48: 239-47.
15. Brian PLT. Potential advantages and development problems in water desalination by freezing. Chem Engr. 1971;78: 191-97.
16. Johnson WE. State-of-the-art of freezing processes, their potential and future. Desalination. 1976;19:349-358.
17. Heist JA. Freeze crystallization. Chem Engr. 1979;86(10):72-82.
18. Agnew C, Anderson E. Water Resources in the Arid Realm. London: Routledge; 1992.
19. Wiegandt HF, Von Berg RL. Myths about freeze desalting. Desalination. 1980;33:287-97.
20. Braddock RJ, Marcy JE. Quality of freeze concentrated orange juice. J Food Science. 1987;52(1):159-62.
21. WHO. Guidelines for Drinking-Water Quality, Volume 1, Recommendations. 3rd ed. Geneva: WHO; 2008.
22. Institute of Standards and Industrial Research of Iran. Drinking water: Physical and chemical specifications, ISIRI No. 1053. 5th ed. Tehran: Institute of Standards and Industrial Research; 2009 (in Persian).
23. APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21st ed. Washington DC: American Public Health Association (APHA); 2005.
24. Spiegler KS. Principles of Desalination. 2nd ed. New York: Academic Press; 1980.
25. Mahdavi M. Investigations of freezing efficiency for desalination of brackish water and seawater [dissertation]. Tehran: Tehran University of Medical Science; 2008.
26. Curran H M. Water desalination by indirect freezing. Desalination. 1970;7(3):273-284.
27. Laborde HM, Franca KB, Neff H, Lima AMN. Optimization strategy for small-scale reverse osmosis water desalination system based on solar energy. Desalination. 2001;133:1-12.
28. Nabizadeh Nodehi R, Faezi Razi D. Guidelines for Drinking Water Quality. Tehran: Nass Publication; 1996 (in Persian).

## **Investigation of Indirect Contact Freezing Process in Desalination of Boshehr Beach's Saline Water**

Mahdavi M.<sup>1</sup>, Naseri S.<sup>2</sup>, Yunesian M.<sup>2</sup>, \*Mahvi A.H.<sup>2</sup>, Alimohaadi M.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Environmental Health Engineering, Industrial self\_sufficiency Research center, National Water and West water Engineering Company, Tehran, Iran

<sup>2</sup>Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

Received; 15 May 2011 Accepted; 13 August 2011

### **ABSTRACT**

**Background and Objectives:** Nowadays, most countries of the world have shortage of water due to many reasons such as population growth, rising of living standards, indiscriminate water use, and so on. Besides, in absence of adequate water resources, desalination of brackish and saline waters have been used to supply potable water. Freezing process is one of the methods which can be used to desalinate saline waters. The aim of this study was to survey freezing process to produce potable water from saline water of Persian Gulf shores.

**Materials and Methods:** This study was conducted in lab-scale by using indirect contact freezing. Three samples of 50 liter were provided from Bushehr shores. The implemented process steps were freezing (crystallization), separation of crystals, surface washing, and thawing. Freezing of the samples (each in 0.5 liter containers) were performed by a refrigerator at -20°C and 0.1KW/h energy consumption.

**Results:** The removal efficiencies of TDS in the first, second, and third samples by first freezing process were 56, 56, and 51 percent, respectively. Moreover, the removal efficiencies by EC were 42, 44, and 40 percent, respectively. Meanwhile, the removal efficiencies of TDS in first, second, and third samples by second freezing process observed 69, 69, and 68 percent, respectively. Moreover, the removal efficiencies by EC were 61, 60, and 63 percent, respectively. Also, the removal efficiencies of TDS in first, second, and third samples by third freezing process were 72, 73, and 72 percent, respectively. Moreover, the removal efficiencies by EC were 77, 78, and 77 percent, respectively. The production of the potable water by this method was 15-20 percent of the entry water.

**Conclusions:** According to the obtained results, potable water was obtained after third freezing of the saline water. Meanwhile, TDS of the produced water was less than maximum allowed concentration of Iranian standards.

**Key Words:** Indirect Contact Freezing, Saline Water, Desalination, Persian Gulf, Water Treatment

---

\*Corresponding Author: [ahmahvi@yahoo.com](mailto:ahmahvi@yahoo.com)

Tel: +98 21 88954914, Fax: +98 21 88 95 01 88