مجله سلامت و محیط، فصلنامه‌ی علمی پژوهشی
انجمن علمی بهداشت محیط ایران
دوره چهارم، شماره سوم، پاییز ۱۳۹۰، صفحات ۳۶۳ تا ۳۷۴

بررسی فرایند انجماد غیر مستقیم در نمک زدایی از آب شورخلیج فارس

مختار مهدوی[۱]، سیمین ناصری[۲]، مسعود یونسیان[۳]، امیرحسین محوی[۴]، محمود علی محمدی[۵]
نویسنده مسئول: تهران، میدان انقلاب، دانشگاه علوم پزشکی تهران، دانشکده بهداشت، گروه بهداشت محیط *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 خصوصا در بخش کشاورزی و تجاری با کمبود آب مواجه هستند. یکی از راه های تامین آب در صورت عدم وجود منابع کافی آب، شیرین سازی آب های شور و لب شور است. فرایند انجماد هم یکی از روش هایی است که برای تولید آب شیرین استفاده می شود. 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 کریستال سازی)، جداسازی کریستال ها، شست‌وشوی سطحی کریستال ها و ذوب سازی به صورت ناپیوسته بود. انجماد نمونه آب در دمای $-20\ ^{o}C$ توسط یک دستگاه فریزر با مصرف انرژی ۰/۱ کیلو وات ساعت در درون ظروف ۰/۵ لیتری انجام شده است.*

یافته ها: *میزان راندمان حذف TDS در نمونه های 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 نمونه های 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.*

نتیجه گیری: *با انجام سه بار فرایند انجماد روی نمونه ها 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، شیرین سازی، خلیج فارس، تصفیه آب

۱- دانش آموخته کارشناسی ارشد بهداشت محیط، کارشناس مرکز تحقیقات وخودکفایی 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

[Downloaded from ijhe.tums.ac.ir on 2024-12-23]

مقدمه

دسترسی به آب سالم و کافی جهت استفاده‌های خانگی، آشامیدن و همچنین کاربردهای تجارتی، 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). حدودا 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 یخ های قطبی و ۳۰٪ هم مجموع آب های زیرزمینی، رودخانه، دریاچه و رطوبت هوای اتمسفر را تشکیل می دهد. 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 آوری های نمک‌زدایی برای تولید آب آشامیدنی به دو گروه بزرگ تقسیم می شوند که تابع مکانیسم استفاده شده جهت حذف مولکول های 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 و۴).

در بحث انجماد، اول بار یک فیزیکدان دانمارکی به نام توماس (۱۶۸۰-۱۶۱۶) گزارش داده که آب ناشی از ذوب یخ آب دریا شیرین‌تر است. تقریبا در همان زمان روبرت بویل (۱۶۹۱-۱۶۲۷) نتایج مشابهی 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 خالص سازی 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) عملا 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- ذوب سازی 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 قسمت های 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 پیش تصفیه آب های شور و لب شور که وارد سیستم‌های حساس تر مثل الکترودیالیز و اسمز معکوس می‌شود نیز استفاده می‌شود(۸). ادعای کلی فرایند انجماد- ذوب سازی (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 کریستال سازی و پایین

[Downloaded from ijhe.tums.ac.ir on 2024-12-23]

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

در انجماد آب خلا خود به عنوان ماده سردکننده عمل می کند. در ایـن روش از ایجـاد شـرایط خلا جهت تبخیر شـدید و ناگهانی آب و در نتیجه سرد شدن توده آب و انجماد آن استفاده می‌شـود. بخارهای حاصل به عنوان یک ماده سـردکننده برای کاهش دمای محلول و بهتر شـدن عمل کریستال‌سازی استفاده می‌شود. جداسازی کریسـتال های یخ را می‌توان با روش‌های فشـاری، زهکشی ثقلی، سـانتریفوژ، فیلتر و ستون شست‌وشو انجام داد. سـتون شست‌وشو خود می‌تواند به دو صورت ثقلی یا فشـاری باشد(۶ و ۱۰). شـواهد تجربی نشان داده است که آب ناشـی از یخی که یک بار انجماد یافته اسـت ۳ الی ۶ برابر کمتر از آب ورودی نمک دارد (۱۱).

همچنیـن در مطالعـه‌ای دیگـر که توسـط نیـکلاس صورت گرفته اسـت، آب لب‌شـوری که NaCl بـا غلظتی در حدود ۳۰۰۰ mg/L دارد، در دمـای ۱۵ ^{o}C- مورد انجماد قرار گرفته است که درنهایت بعد از ذوب شدن، ۸۰٪ نمک‌ها حذف شده است (۱۲). سیستم مشـترک اسمز معکوس ـ انجماد با تماس مسـتقیم نیز به عنوان یک سیستم پیش تصفیه کار آمد پیشنهاد شـده اسـت که مشـکلات دفع نمک و شـوری جدا شده در دسـتگاه های شیرین سازی را کاهش می دهد. نتایج نشان داده است که سیستم ترکیبی می توا ند مصرف انرژی را ۱۳ درصد در مقایسـه با روش مجزای اسـمز معکـوس و ۱۷ درصد در مقایسـه 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(۷).

اگـر چـه فرایند انجمـاد ـ ذوب‌سـازی (F-M) بـه 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 مقایسـه با روش‌هایی مثل تقطیر اسـت؛ چرا که گرمـای نهان ذوب یخ $\frac{1}{7}$ گرمـای نهان تبخیر اسـت (۱۳). انجماد در دمای پایین انجام می‌شود که مشکلاتی چون خوردگـی و لایه‌گذاری را کاهـش می‌دهد. همچنین از پلاسـتیک و دیگر مـواد ارزان قیمت می‌تـوان در دمای پایین اسـتفاده کرد(۱۶-۱۴). از معایب انجمـاد هم می‌توان مواردی چون بالا بودن هزینه سـرمایه‌گذاری اولیه، ماندن طعم و بوی اولیه‌ای که در آب وجود داشـته اسـت را نام بـرد (۱۷و۱۸). مقـدار مواد معدنی و یا نمک آب معمـولا با پارامترهای کیفی آب از جملـه کل امـلاح محلول و غلظت آنیـون و کاتیون و بر حسـب mg/L اندازه‌گیری می‌شود. آب شور ممکن است مخلوطی از نمک های 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 آشـامیدنی را ۵۰۰ mg/L بیان کرده‌اسـت. از مقادیر TDS می‌توان بـه عنوان حدود طبقه بندی آب های شیرین قابل شرب استفاده کرد.

آب شـیرین: این نوع آب در کشـورهای مختلف بر اسـاس اسـتانداردهای مختلفی که دارند متفاوت است اما معمولا آب با TDS زیر ۵۰۰ mg/L را آب شیرین عنوان می کنند.

آب لب‌شـور: آب هایی که TDS آنها بـالای ۵۰۰ و کمتر از ۱۵۰۰۰ mg/L باشد.

آب شـور یا آب دریا: منابع طبیعـی آب از جمله اقیانوس و دریاها کـه TDS با غلظت بـالای ۱۵۰۰۰ mg/L دارند و در برخـی دیگر از طبقه بندی ها TDS بـالای ۳۵۰۰۰ mg/L را آب شـور دانسـته اند. برای مثال اقیانوس آرام کـه در امتداد سـواحل غربی ایالات متحده اسـت، TDS بـا غلظت mg/L ۳۵۰۰۰ دارد که حدود ۷۵٪ آن سـدیم کلراید (NaCl) است.

[Downloaded from ijhe.tums.ac.ir on 2024-12-23]

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

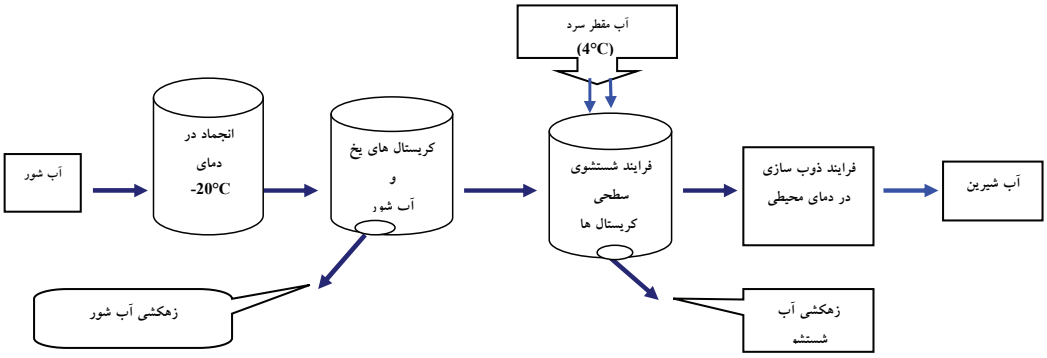
متاســفانه تمامی مقلات قابل دســترس در زمینــه نمک زدایی بــا انجماد اطلاعــات کمی درمورد کاهش آنیــون و کاتیون و همچنیــن کل جامدات محلــول را به صورت درصد و نمودار بیان نموده است و در اکثر این مقالات تنها به موثر بودن و چند برابر کاهش داشــتن موارد مذکور اشــاره نموده است. لذا یکی دیگر از اهداف این مقاله کمی نمودن و نشان دادن تغییرات در مقادیر آنیون و کاتیون های آب تصفیه شده حین فرایند انجماد اســت. در این مطالعه اثر انجمــاد روی حذف املاح (از جمله بی کربنات، سولفات، کلرور، کلسیم، منیزیم، سدیم و پتاسیم)، کل جامدات محلول (TDS) و هدایت الکتریکی(EC) از آب شــور خلیج فارس توســط 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 ســه نقطه مختلف ســواحل بوشــهر برداشت شده است در آزمایشــگاه شیمی دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی تهران مورد بررســی قرار گرفته اســت. خصوصیــات فیزیکو شــیمیایی این نمونه ها از جمله بی‌کربنات، ســولفات، کلرور، کلسیم، منیزیم، سدیم، پتاسیم، سختی کل، کل جامدات محلول (TDS) و هدایت الکتریکی (EC) طبق روش های اســتاندارد آزمایشــات آب و فاضلاب (۲۱) مشخص گردید. جدول ۱ در بخش یافته ها خصوصیات کیفی نمونه های برداشــت شده را نشــان می دهد. اصول کلی انجماد که شــامل کریستال سازی، جداسازی کریستال، شست وشوی سطحی و ذوب سازی است روی نمونه ها مطابق شکل ۱ انجام شده است. انجماد نمونه‌ها توسط یک دســتگاه فریزر (با مارک آزمایش، ساخت ایران) با ۰/۱ کیلو وات ســاعت انرژی مصرفی، در دمای ^{o}C ۲۰- انجام شده اســت. انتخاب زمان و دمای استفاده شده بر اساس نتایج آزمایشــگاهی به دســت آمده روی نمونه های سنتتیک، بوده اســت. برای جداسازی کریســتال ها از روش زهکشی کردن آب شور تغلیظ شده (آب دفعی یا Reject) استفاده شده است. در این کار کریســتال های تشکیل شده به صورت کروی بوده است. جهت تولید آب با کیفیت بالا از نظر TDS و سایر آنیون و کاتیون ها ســه بار فرایند انجماد روی هر نمونه تکرار شــده اســت. در اولین فرایند انجماد مدت زمان منجمدســازی برای نمونه ها ۲۷۵ دقیقه بوده اســت و برای شست‌وشــوی سطحی کریستال ها از ۲۰۰ میلی لیتر آب مقطر سرد استفاده شده است. برای اثر بیشتر شست‌وشو حدود ۲۵-۱۵ درصد کریستال ها نیز ذوب شــده است و از آب حاصل از آن باز برای شست‌وشوی ســطحی استفاده شــده اســت. در مرحله آخر کریستال ها در دمای محیطی آزمایشــگاه (۲۵ درجه سلســیوس) ذوب شده و آزمایشــات فیزیکو شیمیایی روی آن انجام شده است. شکل ۱ جریان کار را نشان می دهد.

در دومیــن فرایند انجماد، مجددا انجمــاد روی آب حاصل از انجماد اول نمونه ها به صورت جداگانه انجام شــده است. در ایــن مرحله مدت زمان انجماد ۲۲۰ دقیقه بوده اســت. 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 ســومین فرایند انجماد، مجددا انجماد آب حاصل از دومین انجمــاد نمونه ها صورت گرفته اســت. در ایــن مرحله از ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر ســرد برای شســت و شوی سطحی استفاده شده اســت و مدت زمان انجماد ۱۹۰ دقیقه بوده است. تمامی عملیات انجام شده در این سه فرایند انجماد به ترتیب روی هر ســه نمونه آب شور خلیج فارس انجام شده است. نتایج کمی و کیفی آب تولیدی در قسمت یافته ها آمده است.

[Downloaded from ijhe.tums.ac.ir on 2024-12-23]



شکل ۱: جریان فرایند کار

یافته ها

جدول ۱ خصوصیات کمی و کیفی سه نمونه برداشت شده از خلیج فارس، جدول۲ 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>۳۵۰۰۰ جزو آب شور طبقه بندی می شود). درآب 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 ۵۶، ۵۶ و ۵۱٪ و میزان راندمان حذف EC نیز به ترتیب ۴۲٪، ۴۴٪ و ۴۰٪ بوده است. میزان راندمان حذف آنیون هایی چون بی‌کربنات ۵۹٪، ۶۰٪ و ۶۰٪، سولفات ۴۵٪، ۴۷٪ و ۴۴٪ و کلرور ۴۶٪، ۴۸٪ و ۴۵٪ بوده است. میزان راندمان حذف کاتیون هایی چون کلسیم ۳۵٪، ۳۷٪ و ۳۳٪ ، منیزیم ۳۲٪، ۳۵٪ و ۳۰٪، سدیم ۵۲٪، ۵۵٪ و ۵۰٪ و پتاسیم به ترتیب ۳۵٪، ۳۲٪ و ۳۴٪ 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 ۶۹٪، ۶۹٪ و ۶۸٪ و میزان راندمان حذف EC نیز به ترتیب ۶۱٪، ۶۰٪ و ۶۳٪ بوده است. میزان راندمان حذف آنیون هایی چون بی کربنات ۷۶٪، ۷۴٪ و ۷۹٪، سولفات ۶۲٪، ۶۲٪ و ۶۲٪ و کلرور ۷۰٪، ۷۱٪ و ۷۰٪ بوده و برای کاتیون هایی چون کلسیم ۳۸٪، ۴۰٪ و ۳۶٪، منیزیم ۴۸٪، ۵۰٪ و ۴۷٪ سدیم ۷۷٪، ۷۷٪ و ۷۷٪ و پتاسیم به ترتیب ۵۴٪، ۵۹٪ و ۵۱٪ 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 ۷۲٪، ۷۳٪ و ۷۲٪ و میزان راندمان حذف EC نیز به ترتیب ۷۷٪، ۷۸٪ و ۷۷٪ بوده است. میزان راندمان حذف برای آنیون هایی چون بی‌کربنات ۵۴٪، ۴۷٪ و ۵۸٪، سولفات ۶۴٪، ۶۴٪ و ۶۵٪ و کلرور به‌ترتیب ۸۱٪، ۸۲٪ و ۸۲٪ بوده و برای کاتیون‌هایی همچون کلسیم به‌ترتیب ۶۵٪، ۶۵٪ و ۶۵٪، منیزیم ۶۷٪، ۶۸٪ و ۶۶٪، سدیم ۷۹٪، ۸۰٪ و ۷۸٪ و پتاسیم ۵۸٪، ۷۴٪ و ۵۸٪ بوده است. با انجماد سوم نمونه ها آب آشامیدنی قابل شرب از نظر پارامتر TDS تولید شده است. خصوصیات کمی و کیفی آب تولیدی (TDS، EC، 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.

[Downloaded from ijhe.tums.ac.ir on 2024-12-23]

جدول۱: خصوصیات سه نمونه آب شور خلیج فارس قبل از انجماد

پارامترها	خصوصیات سه نمونه آب شور خلیج فارس قبل از انجماد		
	نمونه اول	نمونه دوم	نمونه سوم
بی کربنات (mg/L)	۱۶۴.۷	۱۸۲	۱۴۵
سولفات (mg/L)	۳۴۱۰	۳۸۵۰	۳۰۰۲
کلرور (mg/L)	۱۶۲۱۴	۱۷۸۱۲	۱۵۷۸۷
کلسیم($mg/L\ Ca^{+2}$)	۴۸۸.۸	۵۵۰	۳۹۲
منیزیم (mg/L)	۸۷۶	۹۶۲	۷۸۱
سدیم(mg/L)	۱۰۶۰۲	۱۱۴۵۰	۹۱۱۰
پتاسیم (mg/L)	۳۴۴	۴۹۷	۲۷۸
سختی کل ($mg/L\ CaCO_3$)	۴۷۹۴.۵	۵۳۰۴	۴۱۸۲
کل جامدات محلول (mg/L)	۳۷۶۵۰	۴۰۷۵۰	۳۲۳۵۱
هدایت الکتریکی ($\propto S.cm^{-1}$)	۵۱۵۰۰	۵۷۱۰۳	۴۶۱۰۸
حجم (لیتر)	۵۰	۵۰	۵۰

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 منجرب 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 د رحالی که انجماد آهسته نمونه ها در دمای

جدول۲: خصوصیات سه نمونه آب خلیج فارس بعد از سه بار فرایند انجماد

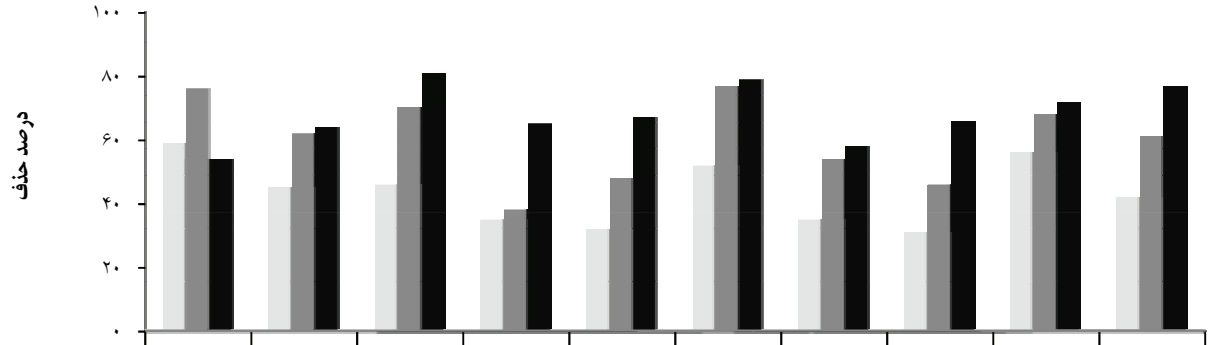
پارامترها	خصوصیات نمونه اول بعد از سه بار فرایند انجماد			خصوصیات نمونه دوم بعد از سه بار فرایند انجماد		
	انجماد اول ۲۷۵ دقیقه	انجماد دوم ۲۲۰ دقیقه	انجماد سوم ۱۹۰ دقیقه	انجماد اول ۲۷۵ دقیقه	انجماد دوم ۲۲۰ دقیقه	انجماد سوم ۱۹۰ دقیقه
بی‌کربنات (mg/L)	۶۹	۱۷	۷	۷۳	۱۹	۱۰
سولفات (mg/L)	۱۹۰۶	۶۹۱	۲۴۸	۲۰۴۰	۷۷۶	۲۸۰
کلرور (mg/L)	۸۷۳۵	۲۵۸۰	۵۱۲	۹۲۶۰	۲۶۸۵	۴۸۳
کلسیم ($mg/L\ Ca^{+2}$)	۳۲۶	۲۰۱	۶۸	۳۴۶	۲۰۷	۷۲
منیزیم (mg/L)	۶۰۴	۳۱۵	۱۰۲	۶۲۵	۳۱۵	۱۰۱
سدیم (mg/L)	۵۰۴۷	۱۱۰۲	۲۳۳	۵۱۸۰	۱۱۹۱	۲۴۰
پتاسیم (mg/L)	۲۲۸	۱۱۰	۴۵	۳۱۸	۱۲۹	۵۴
سختی کل (mg/L CaCO3)	۳۲۹۴	۱۷۹۴	۵۸۸	۳۴۲۷	۱۸۰۹	۵۹۴
کل جامدات محلول (mg/L)	۱۵۲۰۰	۵۰۵۹	۱۴۰۳	۱۷۸۸۴	۵۵۸۴	۱۴۸۷
هدایت الکتریکی ($\propto S.cm^{-1}$)	۲۹۵۰۰	۱۱۸۵۰	۲۷۵۱	۳۲۱۸۰	۱۲۹۹۲	۲۹۲۰
حجم (لیتر)	۹/۵۸	۱/۸۷	۰/۴	۹/۳۷	۱/۷۷	۰/۳۹۵

[Downloaded from ijhe.tums.ac.ir on 2024-12-23]

پارامترها	خصوصیات نمونه سوم بعد از سه بار فرایند انجماد		
	انجماد اول ۲۷۵ دقیقه	انجماد دوم ۲۲۰ دقیقه	انجماد سوم ۱۹۰ دقیقه
بی‌کربنات (mg/L)	۵۸	۱۲	۵
سولفات (mg/L)	۱۶۸۳	۶۴۲	۲۲۴
کلرور (mg/L)	۸۷۱۸	۲۶۰۹	۴۷۰
کلسیم ($mg/L\ Ca^{+2}$)	۲۶۲	۱۶۷	۵۸
منیزیم (mg/L)	۵۴۶	۲۸۹	۹۷
سدیم (mg/L)	۴۵۵۵	۱۰۴۵	۲۳۰
پتاسیم (mg/L)	۱۸۴	۹۰	۳۸
سختی کل (mg/L CaCO3)	۲۸۹۳	۱۶۰۲	۵۴۳
کل جامدات محلول (mg/L)	۱۵۸۸۵	۴۸۵۰	۱۱۴۵
هدایت الکتریکی ($\propto S.cm^{-1}$)	۳۰۰۱۰	۱۱۲۵۰	۲۵۵۰
حجم (لیتر)	۱۰	۱/۹۷	۰/۴

منهای ۱۰ درجه سانتی گراد منجرب تولید کریستال های بزرگ و چند وجهی می شـود (۲۲). در این مطالعه با یک بار فرایند انجماد به طـور میانگین TDS و املاح موجود در آب ۳ برابر کاهش داشـته است و این در حالی است که شواهد تجربی نیز نشـان داده اسـت که آب حاصل از یک بار انجماد نمونه آب شور ۳ الی۶ برابر TDS کمتر نسبت به نمونه اولیه دارد (۱۱).

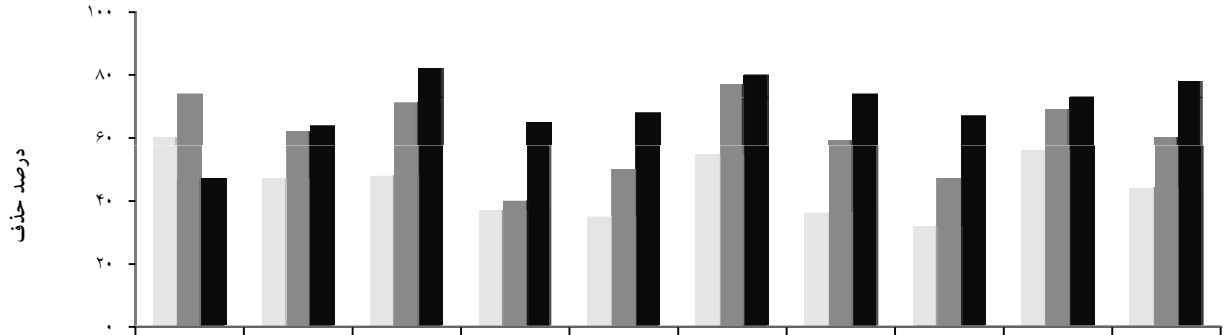
در اولیـن مرحله انجماد به علت بالا بـودن TDS مدت زمان بیشـتری (۲۷۵ دقیقه) برای کریستال سازی لازم بوده است اما در مرحله دوم به علت پایین آمدن TDS مدت زمان لازم برای کریسـتال سازی کمتر شده اسـت (۲۲۰ دقیقه) به صورتی که در مرحله سـوم انجماد مدت زمان لازم برای کریسـتال سازی به ۱۹۰ دقیقه رسیده است. بنابراین مشاهده می شود با افزایش



	بیکربنات	سولفات	کلرور	کلسیم	منیزیم	سدیم	پتاسیم	سختی کل	TDS	EC
اولین فرایند انجماد	59	45	46	35	32	52	35	31	56	42
دومین فرایند انجماد	76	62	70	38	48	77	54	46	68	61
سومین فرایند انجماد	54	64	81	65	67	79	58	66	72	77

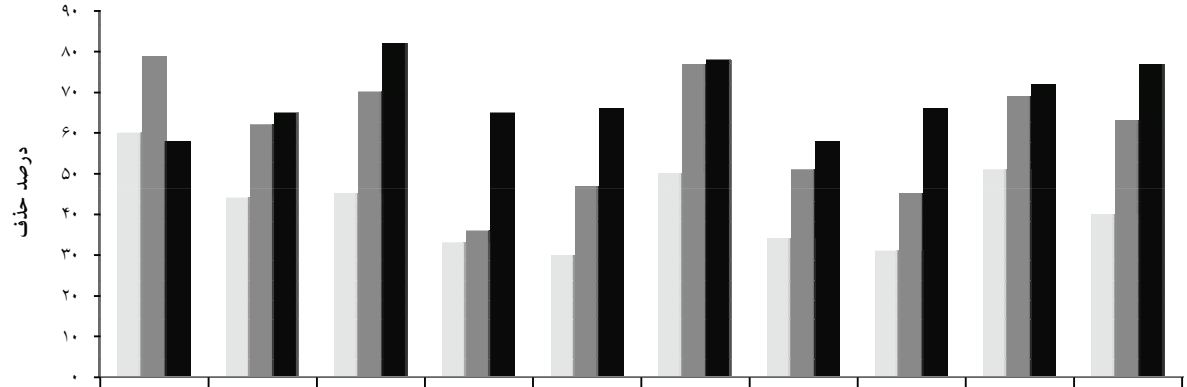
شکل۲: نمودار راندمان حذف در اولین نمونه آب شور خلیج فارس در اثر سه بار فرایند انجماد

[Downloaded from ijhe.tums.ac.ir on 2024-12-23]



	بیکربنات	سولفات	کلرور	کلسیم	منیزیم	سدیم	پتاسیم	سختی کل	TDS	EC
اولین فرایند انجماد	60	47	48	37	35	55	36	32	56	44
دومین فرایند انجماد	74	62	71	40	50	77	59	47	69	60
سومین فرایند انجماد	47	64	82	65	68	80	74	67	73	78

شکل۳: نمودار راندمان حذف در دومین نمونه آب شور خلیج فارس در اثر سه بار فرایند انجماد



	بیکربنات	سولفات	کلرور	کلسیم	منیزیم	سدیم	پتاسیم	سختی کل	TDS	EC
اولین فرایند انجماد	60	44	45	33	30	50	34	31	51	40
دومین فرایند انجماد	79	62	70	36	47	77	51	45	69	63
سومین فرایند انجماد	58	65	82	65	66	78	58	66	72	77

شکل۴: نمودار راندمان حذف در سومین نمونه آب شور خلیج فارس در اثر سه بار فرایند انجماد

غلظت نمک و املاح آب نقطه انجماد آب پایین تر می آید درنتیجه 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 هرچه 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.

[Downloaded from ijhe.tums.ac.ir on 2024-12-23]

سـدیم، کلراید و بی‌کربنات بوده است که نشان می دهد عمده نمک و قلیاییت موجود و حذف شده در آب مربوط به NaCl و $NaHCO_3$ بوده است.

در ایـن مطالعـه میزان آب تولیدی حـدود 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 اسـت 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 اسـت (TDS باید کمتـر از ۱۵۰۰ میلی گرم برلیتر باشـد). با دو بار فرایند انجماد آب شور (Sea Water) تبدیل به آب لب شـور با TDS پایین شده است که خود می‌تواند به عنوان یک روش پیش‌تصفیه برای دیگر روش ها از جمله اسمز معکوس، تقطیر یا الکترودیالیز استفاده شود. از جمله این اقدام کاری است که در سال ۱۹۸۹ توسط آقای مدنی انجام شده است که از روش انجماد به عنوان پیش‌تصفیه 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).

جـدول ۳ مقایسـه مصرف انرژی مابین روش اسـتفاده شـده (انجماد) با سـایر روش های نمک زدایی را نشان می دهد. در این کار میزان مصرف انرژی فریزر اسـتفاده شده ۰/۱ کیلوات ساعت اسـت. با احتساب ۱۱/۴۷ ساعت مصرف انرژی جهت سـه مرحله انجماد و همچنین در نظر گرفتن آب تولیدی، کل انـرژی مصرفی جهت تولید یـک مترمکعب آب چیزی حدود ۴۵۰ $K.Wh/m^3$ خواهد بود.

جدول ۴ مقادیر حداکثر مطلوب و مجاز برای برخی از آنیون ها و کاتیون ها برابر با استاندارد ایران را نشان می دهد. 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.

جدول۳: مقایسه مصرف انرژی درروش های مختلف نمک زدایی (۲۵)

روش های نمک زدایی	فرایند انجماد در این مطالعه	الکترودیالیز	اسمز معکوس	تقطیر چند تاثیره
انرژی مصرفی برای تولید هر مترمکعب آب ($K.Wh/m^3$)	*۴۵۰	۱	۰.۴-۷	۳۵
میزان TDS آب خام (**mg/L**)	۳۷۶۵۰	۱۰۰ -۳۰۰۰	۱۰۰۰-۴۵۰۰۰	۳۰۰۰۰-۱۰۰۰۰۰

۰/۱ KW/h (انرژی مصرفی فریزر) × ۱۱،۴۷ ساعت (زمان لازم برای انجماد) × ۰/۴ (آب تولیدی) ×۱۰۰۰

جدول۴: مقادیر حداکثر مقدار مطلوب و حداکثر مقدار مجاز برخی آنیون وکاتیون ها درآب، 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) برحسب $CaCO_3$	۲۰۰	۵۰۰
× منیزیم (mg/L) برحسب mg	۳۰	-×
سولفات (mg/L) برحسب so_4	۲۵۰	× ۴۰۰
کلرور(mg/L) برحسب Cl	۲۵۰	× ۴۰۰

×۱- نظر به این که بین یون منیزیم و سـولفات از نظر تغییر طعم و امکان اختلال در جهاز هاضمه ارتباطی وجود دارد ، از این رو در شـرایطی 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، کلرور، سولفات، آلومینیوم و سدیم، به علت اهداف غیر بهداشتی بوده و در راستای منافع ملی ارایه شده است

[Downloaded from ijhe.tums.ac.ir on 2024-12-23]

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 درلیتر و ۱۲ میلی گرم در لیتر را برای سدیم و پتاسیم پیشنهاد داده اند که متاسفانه 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 می‌شود، میزان شوری (درصد شوری آن) بیشتر می‌شود. بنابراین کریستال ریز در تولید آب شیرین‌تر خیلی موثر است (۲۲).

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 درآب 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 شیرین‌سازی 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.

[Downloaded from ijhe.tums.ac.ir on 2024-12-23]

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).

[Downloaded from ijhe.tums.ac.ir on 2024-12-23]

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

Mahdavi M.[1], Naseri S.[2], Yunesian M.[2], *Mahvi A.H.[2], Alimohaadi M.[2]

[1]Environmental Health Engineering, Industrial self_sufficiency Research center, National Water and West water Engineering Company, Tehran, Iran

[2]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*
***Tel:** +98 21 88954914, **Fax:** +98 21 88 95 01 88*

[Downloaded from ijhe.tums.ac.ir on 2024-12-23]