

فرایند شیرین‌سازی آب با استفاده از هیدرات‌گازی

مریم کرم‌الدین، فرشاد ورامینیان*

سمنان، دانشگاه سمنان، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز

پیام نگار: fvaraminian@semnan.ac.ir

چکیده

در سال‌های اخیر هیدرات‌گازی در زمینه‌های مختلفی مانند ذخیره‌سازی انرژی و فرایندهای جداسازی کاربرد زیادی پیدا کرده است. از مصادیق فرایند جداسازی، استفاده از هیدرات‌گازی در نمک‌زدایی آب‌های شور است. زیرا در ضمن تشکیل، نمکها در ساختار هیدرات قرار نمی‌گیرند. بنابراین، این روش می‌تواند جایگزین مناسبی برای سایر روش‌ها از قبیل تبخیر و اسمز معکوس باشد. هدف از این مقاله بررسی فرایندهای شیرین‌سازی آب با استفاده از هیدرات‌گازی و به طور ویژه مطالعه بر روی مبردها است که توانایی تشکیل هیدرات‌گازی را در فشارهای پایین تر و دماهای بالاتر دارند. مشکلات این روش، دشواری جداسازی کریستال‌های تولید شده از آب باقی مانده به دلیل فشار بالای سیستم و ماندن آب شور در فواصل میان ذرات است. در مقاله موجود، به مرور تحقیقاتی پرداخته شده است که با حل مشکل مزبور موفق به انجام فرایند شیرین‌سازی آب مبتنی بر روش هیدرات‌گازی شده‌اند. همچنین مواد مناسب از نظر شرایط عملیاتی و مراحل کلی فرایند ارائه گردیده است.

کلمات کلیدی: مبرد، جداسازی کریستال، شیرین‌سازی آب، هیدرات‌گازی

۱- مقدمه

می‌توان آن را به دو بخش فناوری غشایی^۱ و گرمایی^۲ طبقه‌بندی کرد. هر دو روش برای تولید آب شیرین به انرژی نیاز دارند [۱]. در اوایل سال ۲۰۰۰ ظرفیت فناوری غشایی و گرمایی در مبنای جهانی در حدود یک میلیارد گالن در روز بود که ۵۰٪ آن مربوط به فناوری گرمایی و ۵۰٪ آن مربوط به فناوری غشایی است. در سراسر جهان بیش از ۸۶۰۰ کارخانه نمک‌زدایی از آب دریا وجود دارد که در حدود ۲۰٪ آنها در آمریکا بیش از هر کشوری در جهان است. این کارخانه‌های نمک‌زدایی از آب دریا، آب شور، رودخانه و سایر منابع به عنوان منبع آب استفاده می‌کنند [۲].

در حال حاضر بسیاری از کشورها در جهان از مشکل کمبود آب شیرین رنج می‌برند که عمدتاً به دلیل افزایش جمعیت و گسترش زیاد فعالیت‌های صنعتی است. از این رو از چندین دهه گذشته آب دریا منبع مهمی از تولید آب شیرین به حساب می‌آید، زیرا یکی از منابع فراوان در جهان است. طرح‌های شیرین‌سازی سنتی (که عمدتاً شامل تبخیر چند مرحله‌ای و اسمز معکوس هستند) به طور مؤثری رشد کرده است. در سراسر جهان برای نمک‌زدایی از آب و تولید آب شیرین از دو نوع فناوری اصلی استفاده می‌شود که

1. Membrane Processes
2. Thermal Processes

۲- شیرین‌سازی آب با استفاده از هیدرات گازی

۱-۲ تاریخچه

اگرچه فناوری‌های شیرین‌سازی به طور کافی منبع قابل اطمینانی برای تشکیل آب شیرین است اما باز هم تحقیقات زیادی به منظور بهتر کردن این فناوری‌ها و کاهش هزینه‌ها انجام می‌شود. هیدرات‌های گازی، کریستال‌های محتوی اجزای تشکیل شده به وسیله آب و تعدادی از مولکول‌های کوچک در شرایط دمایی و فشاری مناسب هستند. تشکیل هیدرات گازی به عنوان یک گام در توسعه روشی برای تولید آب آشامیدنی در سال ۱۹۴۰ پیشنهاد شده و در سال‌های ۱۹۶۰ و ۱۹۷۰ مورد توجه بوده است [۴].

استفاده از هیدرات همواره روش جالبی برای نمک‌زدایی محسوب می‌شده است زیرا در این روش کریستال‌های هیدرات گازی می‌توانند در دمای بالاتری تشکیل شوند که این امر موجب کاهش قیمت تولید هیدرات گازی از آب نمک و همچنین کاهش قیمت تولید آب تازه از ذوب هیدرات گازی می‌شود. تلاش‌های انجام شده در سال‌های ۱۹۶۰ تا ۱۹۷۰ برای دستیابی به آب تازه با استفاده از این روش به دلیل وجود دو مشکل عمده به شکست انجامید. یکی از مشکلات آن بود که کریستال‌های تشکیل شده اندازه‌های کوچکی داشتند و دیگر این که میزان آب تازه تولید شده به ازای هر واحد آب دریا کم بود. شرکت تسی در خلال سال‌های ۱۹۸۴ تا ۱۹۹۳ تحقیقات گسترده‌ای در مورد افزایش اندازه کریستال‌ها تا حدود ده برابر در فرایندهای غیر پیوسته در تاسیسات رایست ویل بیچ انجام داد. هم‌چنین این شرکت به فناوری جدیدی دست یافت که با استفاده از آن و با تشکیل کریستال‌های هیدرات در عمق ۶۱۰ متر مشکل دوم نیز برطرف شد [۴].

در سال ۱۹۶۰، کوپر^۵ فرایندهای شیرین‌سازی هیدرات گازی را مبتنی بر پروپان توسعه داد [۵]. توسعه این روش‌ها و مطالعه فرایندهای انجماد و تشکیل هیدرات گازی توسط شرکت‌ها و محققین دیگری که بر روی فرایندهای هیدرات گازی جستجو می‌کردند، انجام شد. در سال‌های ۱۹۶۰ تا ۱۹۷۰، ترکیب فرایندهای مختلف توسعه پیدا کرد و در مقیاس طرح پایلوت ارائه شد اما به مقیاس صنعتی در نیامد. این امر به علت پیچیدگی جداسازی کریستال‌ها از محلول‌های آب شور و حذف تشکیل دهنده‌های هیدرات گازی حل شده از آب شیرین شده بود [۸-۶].

فرایندهای گرمایی شامل گرمایش آب شور و جمع‌آوری بخار مایع شده برای تولید آب خالص است [۳]. این نوع فرایندها به دلیل هزینه بالایی که دارند به ندرت برای شیرین‌سازی آب شور مورد استفاده قرار می‌گیرند. فرایندهای گرمایی خود شامل تقطیر ناگهانی چند مرحله‌ای^۱، تبخیر چند مرحله‌ای^۲ و تراکم بخار^۳ هستند. غشاهای صافی‌ها توانایی عبور دادن یا عبور ندادن یون‌های معینی را دارند. غشاهای نقش مهمی در جداسازی نمک‌ها در فرایندهای غشایی دارند. این فرایندها به دو نوع اسمز معکوس^۴ و الکترودیالیز تقسیم می‌شوند [۳]. با وجود تعداد زیاد و تنوع روش‌های موجود در فرایند شیرین‌سازی، می‌توان این روش‌ها را تحت عنوان روش‌های تکمیلی به چند دسته کلی شامل فرایندهای فیزیکی، گرمایی و شیمیایی تقسیم‌بندی کرد. یک دسته از این فرایندها، فرایندهای کریستالیزاسیون (تبلور) هستند. این فرایندها بر اساس تغییر فاز مایع به جامد که با یک فرایند فیزیکی به هم پیوسته هستند، برای جدا کردن جامد از فاز مایع باقیمانده استوار است. این فرایند می‌تواند شامل نمک‌زدایی انجمادی و نیز فرایندهای هیدرات گازی باشد. زمانی که آب شور منجمد می‌شود کریستال‌های یخ از آب خالص جدا می‌شوند و نمک و مواد معدنی دیگر در آبی با شوری زیاد نگهداری می‌شوند. در فرایند نمک‌زدایی انجمادی با انجماد آب شور کریستال یخی، آب خالص از نمک و املاح غیر قابل حل در آب جدا می‌شود. فرایند انجماد هیدرات گازی می‌تواند بسیار شبیه به فرایند انجماد تماس مستقیم با به کارگیری ماده خنک‌کنندهٔ ثانویه فرض شود. در مقطع انجماد، گاز و آب بایستی مخلوط شوند و هیدرات‌های گازی ته‌نشین شوند. کریستال‌ها بایستی به طور فیزیکی از آب نمک باقیمانده جدا شده و شسته و ذوب شوند. گاز از آب تبخیر می‌شود و برای استفاده مجدد بازیافت می‌شود.

در راستای توسعه فناوری‌های نمک‌زدایی از آب، این پژوهش به مطالعه و بررسی فرایندهای شیرین‌سازی آب با استفاده از روش جدید هیدرات گازی می‌پردازد. هم‌چنین، با مرور پژوهش‌های گذشته و تحقیقاتی که در سال‌های اخیر در زمینه حل مشکلات موجود در این فرایند انجام گرفته، مراحل کلی فرایند و مواد مناسب از نظر شرایط عملیاتی به منظور تشکیل هیدرات گازی ارائه شده است.

1. Multi-Stage Flash (MSF)
2. Multi-Effect Evaporation (MEE)
3. Vapor Compression
4. Reverse Osmosis

5. Kopper

ترکیبات تشکیل دهنده هیدرات برای نمک‌زدایی شامل CO_2 ، $\text{R152a (CH}_3\text{CHF}_2)$ ، $\text{R142b (CH}_3\text{CClF}_2)$ ، $\text{R141b (CH}_3\text{CCl}_2\text{F)}$ ، $\text{R22 (CHClF}_2)$ ، $\text{R31 (CH}_2\text{ClF)}$ ، C_3H_6 ، متیل کلرید و کلرین هستند.

از میان مواد ارائه شده، سه مورد R141b ، CO_2 و R22 برای بررسی‌های بیشتر انتخاب شده است. مبرد R141b به عنوان بهترین گزینه برای نمک‌زدایی از اقیانوس‌های عمیق که دمای آب آنها کمتر از $7/2$ درجه سلسیوس است، پیشنهاد می‌شود. بر اساس تحقیقات شرکت تسی این تشکیل دهنده، کم هزینه ترین آب خالص را تولید می‌کند. همچنین دی اکسید کربن نیز به عنوان تشکیل دهنده بررسی شده است اما به علت نیاز به فشار بالا برای تشکیل هیدرات گازی، استفاده از آن مقرون به صرفه نیست. شرکت تسی آزمایش‌های زیادی بر روی ماده R141b انجام داده که نتایج آزمایش‌های مربوط به میزان سختی آب و تکرار پذیری نشان داد که این ماده تشکیل دهنده مناسبی است. اگر چه تشکیل دهنده هیدرات گازی R22 کمتر مورد توجه بوده، اما بررسی‌ها نشان می‌دهند که برای استفاده در آب‌های گرم مانند دریای مدیترانه و خلیج فارس مناسب است. هزینه آب خالص تولید شده در فرایند شامل R22 به علت فشار تشکیل بالاتر این ماده بیشتر خواهد بود [۱۱]. سهولت استفاده از دی اکسید کربن به عنوان تشکیل دهنده هیدرات گازی برای کاهش هزینه‌های خالص‌سازی آب مورد توجه قرار گرفته است. به دلیل وجود این ماده در اعماق اقیانوس‌ها، می‌توان این ماده را برای فرایند شیرین‌سازی قابل قبول دانست. هم چنین می‌توان دی اکسید کربن را از منابع صنعتی تهیه و به عمق اقیانوس‌ها تزریق کرد.

۳-۲ فرایندهای شیرین‌سازی با کمک هیدرات گازی و

ارزیابی اقتصادی

این فرایند توسط مک کورومک و همکارانش به منظور شیرین‌سازی آب دریا در سال ۱۹۹۵ مطرح شد. ماده تشکیل دهنده هیدرات گازی در این تحقیق مبرد R141b است. روش کلی فرایند به مراحل زیر تقسیم می‌شود [۱۱]:

۱) تشکیل کریستال هیدرات گازی در عمق ۶۱۰ متری

۲) جداسازی کریستال‌ها و آب نمک

اخیرا مطالعاتی در ایالات متحده بر اساس آزمایش‌های نیمه صنعتی انجام شده که تا حدی موفق بوده است. البته ستون شستشوی ساخته نشده و آزمایش‌ها به عنوان بخشی از عملیات انجام شده است. مشکلات این آزمایش‌ها شامل پیچیدگی در جداسازی کریستال‌هاست که شامل عملیاتی برای صاف کردن کریستال‌های هیدرات گازی و طراحی و عملیاتی کردن یک ستون شستشو و مطالعه برای تعیین تشکیل دهنده هیدرات گازی با دمای بالاتر است [۹]. در سال ۱۹۹۶ انگلوزوس و همکاران بازیافت آب را از محلول نمک کلرید سدیم با تشکیل هیدرات‌های پروپان در یک دستگاه با هسته زایی هیدرات گازی، رشد، جداسازی و ذوب واقع در سلول بررسی کردند [۱۰].

۲-۲ انتخاب ماده مناسب برای تشکیل هیدرات گازی

در حین تشکیل هیدرات گازی، نمک‌ها و ناخالصی‌های حل شده در آب در ساختار هیدرات گازی قرار نمی‌گیرند و مولکول‌های آب به صورت خالص در تشکیل هیدرات گازی شرکت می‌کنند، از این نقطه نظر استفاده از هیدرات برای شیرین‌سازی پیشنهاد شده است. انواع مختلف هیدرات گازی در جهان به طور طبیعی شکل گرفته‌اند. تعداد بسیار زیادی تشکیل دهنده هیدرات گازی وجود دارد که در دما و فشار متعددی در هر دو نوع مایع و گاز، هر دو نوع آلی و غیر آلی با درجات مختلف از سمیت، قابلیت اشتعال و سایر خصوصیات تشکیل می‌شوند. یک مساله مهم، ارزیابی این تعداد تشکیل دهنده برای تناسب آنها با نیاز است.

ضوابطی برای تعریف خصوصیات مطلوب تشکیل دهنده های مناسب برای فرایند شیرین‌سازی گسترش یافته است که عبارت‌اند از: قابل پذیرش در محیط، غیر سمی بودن، غیر قابل اشتعال، پایداری، تشکیل دادن ساختار دو (زیرا این ساختار نسبت به دو ساختار دیگر هیدرات گازی، دارای مقدار بیشتری از آب است)، هزینه پایین، دمای تبدیل مناسب، فشار عملیاتی مناسب و در دسترس بودن در مقادیر تجاری [۱۱].

شرکت تسی تحقیقات خود را برای تعیین این که کدام یک از مواد برای نمک‌زدایی مناسب هستند مورد بازبینی قرار داده است. تعداد زیادی عامل تشکیل دهنده هیدرات وجود دارد که می‌توانند برای فرایند نمک‌زدایی مورد استفاده قرار گیرند. تعدادی از

کریستال‌ها، به آب شیرین و ماده تشکیل‌دهنده هیدرات گازی تبدیل می‌شوند [۱۲].

جوانمردی و مشفقیان این واحد شیرین‌سازی آب دریا را (شکل (۱)) از نظر فنی و اقتصادی تحلیل و بررسی و با روش‌های دیگر نمک‌زدایی مقایسه کردند. در سال ۱۹۹۷، پارک و همکاران مقایسه اقتصادی چند روش نمک‌زدایی از آب دریا را ارائه دادند. روش‌های مورد بررسی شامل روش‌های تبخیر چند مرحله‌ای (MSF)، تقطیر چند مرحله‌ای (ME) و اسمز معکوس (RO) است. قیمت‌ها با استفاده از شاخص M&F به سال ۱۹۹۰ میلادی برگردانده شده که در جدول (۱) مقایسه‌ای بین قیمت تمام شده در تأسیسات مذکور و نتایج حاصل از شبیه‌سازی فرایند شیرین‌سازی با هیدرات گازی ارائه شده است. تمامی این تأسیسات در خاور میانه بوده و ظرفیت آنها معادل با ۱۰۰۰ (ton/day) است. در بررسی انجام شده ضمن این که فرایند شیرین‌سازی با هیدرات گازی بهینه‌سازی شده اما هزینه تولید آب نمک‌زدایی شده با هیدرات (براساس نمودار شکل (۱)) گران‌تر از بقیه روش‌ها (مثل تبخیر چند مرحله‌ای، اسمز معکوس و...) به دست آمده است [۱۲].

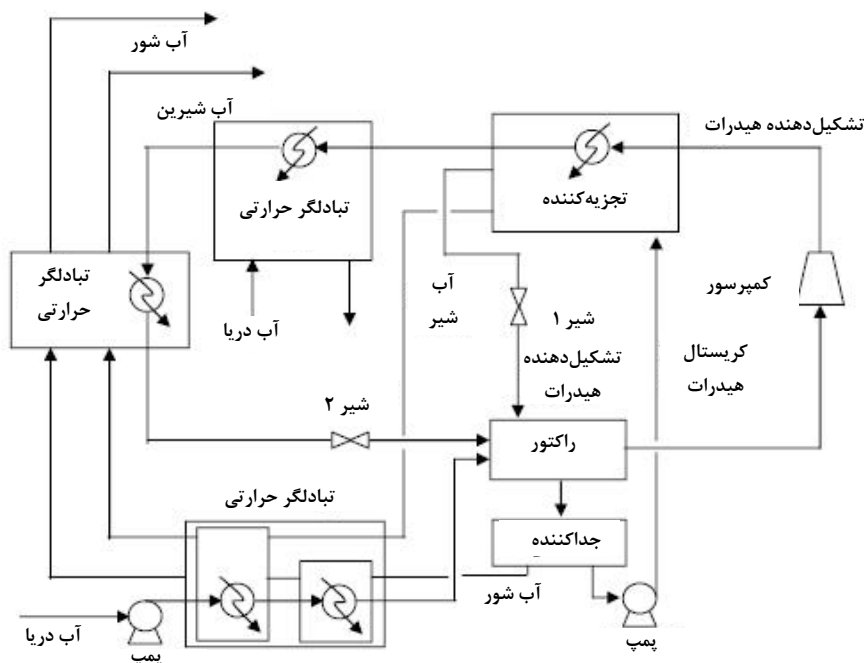
۳) ذوب کریستال‌ها و جداسازی آب خالص از تشکیل‌دهنده هیدرات گازی

۴) حذف و بازیافت تشکیل‌دهنده از آب خالص

۵) خلوص آب و ذخیره‌سازی آن

۶) تخلیه آب شور

در شکل (۱)، نمودار جریان فرایند شیرین‌سازی آب شور به وسیله هیدرات‌های گازی نشان داده شده است. خلاصه طرح آن که، آب دریا به راکتور پمپ می‌شود که در مسیر حرکت خود با عبور از یک مبدل حرارتی به وسیله جریان‌های آب شور خروجی از جداکننده و آب شیرین خروجی از ظرف تجزیه هیدرات گازی سرد می‌شود. دوغاب تولید شده از راکتور که شامل کریستال‌های هیدرات گازی است بعد از شسته شدن در ظرف تجزیه هیدرات گازی به دو جریان که یکی آب شور و دیگری کریستال‌های هیدرات هستند، تقسیم می‌شوند. آب شور بعد از مبادله حرارتی با آب دریای ورودی و هیدرات‌های گازی اضافی از فرایند خارج می‌شود. کریستال‌های هیدرات گازی شسته شده به داخل ظرف تجزیه هیدرات گازی پمپ شده و در داخل آن به دلیل تغییر شرایط فشاری و دمایی روی



شکل ۱- نمودار جریانی فرایند نمک‌زدایی آب [۱۲]

جدول ۱- مقایسه ارزیابی اقتصادی چند فرایند

نمکزدایی در خاور میانه [۱۲]

فرایند	کل هزینه (M\$)	هزینه‌های کل (\$/ton)	هزینه‌های راهبری و نگهداری (\$/ton)	قیمت تمام شده محصول (\$/ton)
MSF	۲/۶۷	۰/۷۵	۱/۸۱	۲/۹۶
MSF	۲/۳۳	۰/۶۵	۱/۷۲	۲/۷۴
ME	۲/۲۶	۰/۶۳	۱/۷۵	۲/۷۵
ME	۲/۶۲	۰/۷۳	۲/۱۷	۳/۳۴
RO	۲/۳۰	۰/۶۴	۳/۲۳	۴/۴۷
RO	۱/۹۷	۰/۵۵	۰/۱۹	۰/۸۵
هیدرات گازی	۷/۱۸	۲/۰۵	۲/۱۷	۴/۲۳

مثبت این روش را مشاهده کرد. در هنگام تشکیل توده هیدرات و در هنگام تخلیه راکتور مقداری از آب اولیه بین کریستال‌های ورودی آن باقی می‌ماند که در هنگام ذوب هیدرات باعث افزایش مقدار نمک در آب حاصله می‌شود [۱۳].

۳- نظرات جدید محققین

با توجه به فشار بالای فرایند و شرایط خاص آن، جدا کردن هیدرات گازی از مخلوط نیازمند فرایند خاص و گاه پیچیده است. استفاده از تجهیزات چرخشی در این فرایند به هیچ عنوان پیشنهاد نمی‌شود. در فشار بالا آب بندی مورد نیاز تجهیزات چرخشی موجب بالا رفتن قیمت تمام شده آن‌ها می‌شود. نکته قابل اهمیت در جداسازی، وجود فاز هیدرات گازی است که فقط در محدوده دمایی و فشاری خاصی می‌توان آن را پایدار دانست و با تغییر شرایط فاز هیدرات گازی از بین می‌رود. در فشار بالا جداسازی نیازمند فرایند خاصی است که از حداقل تجهیزات متحرک و چرخشی در آن استفاده شود. به طور کلی جداسازی هیدرات گازی از مخلوط خروجی از راکتور نیازمند فرایندی با توانایی و انعطاف‌پذیری بالایی است که قابلیت جداسازی سه فاز را در شرایط فرایندی نسبتاً پیچیده داشته باشد.

در ادامه مطالعات و ایده‌های جدید محققین که به دنبال روشی برای جداسازی هیدرات گازی و فرایند شیرین‌سازی آب هستند، ارائه شده است. در مقاله ارائه شده توسط آلیو^۱ و همکاران از فیلتر برای جداسازی استفاده شده است [۱۴]. در تحقیق دیگری که در مؤسسه علمی کره انجام شده، طرحی نو برای تولید هیدرات گازی و جداسازی کریستال‌ها از دوغاب هیدرات گازی ابداع و به ثبت رسیده است [۱۵] که مشکلات جداسازی را حل کرده و هیدرات گازی را به صورت قرص‌هایی جامد تولید می‌کند که در ادامه به آن می‌پردازیم. در مقاله ارائه شده توسط آلیو و همکاران از تشکیل هیدرات گازی مبرد به منظور برآورد شیرین‌سازی آب استفاده می‌کند که در این مطالعه یک دستگاه آزمایشی با یک کریستالیزور ناپیوسته و یک فرایند برای آنالیز فرایندهای تشکیل هیدرات با یک طیف سنج جذب اتمی (AAS-300) تشریح شده و نتایج در یک سیستم مرکب از آب و مبرد R142 به روش مشخص شده به دست می‌آیند [۱۴].

اخیراً (در سال ۲۰۱۱) یک مؤسسه علمی در کره جنوبی اعتباراتی را به فرایند شیرین‌سازی با هیدرات گازی تخصیص داده است. این مؤسسه اظهار کرده است که این فرایند می‌تواند ۳۰ تا ۵۰٪ ارزان‌تر از فناوری‌های غشاء و تبخیر که امروزه مورد استفاده است باشد. این مؤسسه از فناوری صنعتی نه میلیون دلار برای ۵ سال آینده به منظور توسعه فناوری‌های مرکزی در این فرایند دریافت کرده است. علاوه بر این، شرکت‌های خصوصی برای همکاری در این کار دعوت شده‌اند. در مرحله ابتدایی این طرح یک پروژه برای ساخت تجهیزات مورد نیاز به منظور تجاری شدن فرایند انجام شده است. در طول تحقیقات انجام شده محققینی از مؤسسه علمی کره، مقاله ای را چاپ کرده‌اند که در آن به طراحی و ساخت دستگاهی پرداخته شده است که به منظور حذف مواد معدنی از آب با استفاده از تشکیل هیدرات گازی و دی اکسید کربن به کار می‌رود.

در یک مقاله دیگر به بررسی آزمایشگاهی شیرین‌سازی با استفاده از هیدرات دی اکسید کربن پرداخته شده است. آزمایش‌های متعددی در محدوده دمایی (۶-۰) درجه سلسیوس و محدوده فشاری (۳۵-۵۰) بار برای سه نوع آب شامل آب مقطر، آب شهر با ماده جامد ppm ۷۰۰ و آب شور با مقدار ppm ۱۵۰۰۰ نمک حل شده انجام شده است. چهار آزمایش برای تشکیل هیدرات با آب مقطر، چهار آزمایش با آب شهر و دو آزمایش با آب شور انجام شده است. با اندازه گیری مقدار نمک باقی مانده در آب تولیدی می‌توان تأثیر

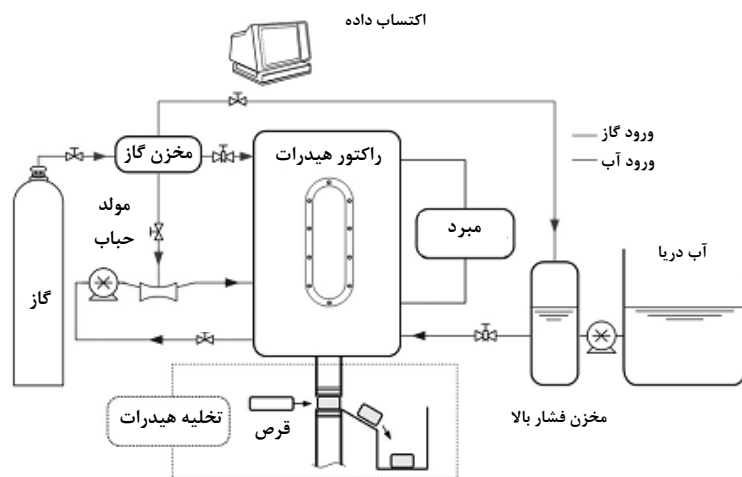
1. Aliev and Yusifov

بالا را از راکتور محتوی دوغاب جدا کند که برای فرایندهای شیرین‌سازی بسیار مؤثر است [۱۵].

شکل (۲) نمایی از طراحی دستگاه ارائه شده توسط لی و همکاران را نشان می‌دهد که به طور پیوسته هیدرات‌گازی را با عملیات فشرده‌سازی در یک واحد استوانه‌ای تولید و به صورت ذرات جامد فشرده در می‌آورد. راکتور هیدرات‌گازی شامل یک استوانه دو واحدی موازی با پیستون است که به طور عمودی قابلیت حرکت در یک لوله اتصال را دارد. لوله اتصال شامل سوراخ‌هایی با شکل‌ها و اندازه‌های مختلف است. سوراخ‌گذرنده با اندازه بزرگتر، کانال‌هایی را برای دوغاب هیدرات‌گازی به درون لوله اتصال فراهم می‌کند. هنگامی که مقدار کافی از دوغاب به لوله اتصال کشیده شد، پیستون بالایی به منظور فشرده‌سازی به سمت پایین حرکت می‌کند. سپس دوغاب هیدرات‌گازی توسط یک ضربه از عملیات استوانه‌ای دوتایی فشرده شده و جریان آب باقی مانده از میان اکثریت سوراخ‌های گذرنده خارج می‌گردد [۱۵]. این گونه ضربات فشرده‌سازی در زمان‌های مختلفی برای به دست آوردن ضخامت مناسبی از قرص هیدرات‌گازی تکرار می‌شود. بعد از فرایندهای فشرده‌سازی پیستون‌های بالایی و پایینی در سرعت مشابهی به سمت پایین حرکت می‌کنند تا قرص هیدرات خارج شود. قرص هیدرات‌گازی توسط یک عملیات تخلیه در پایین راکتور خارج می‌شود. نمونه قرص هیدرات خارج شده در شکل (۳) آمده است. بعد از استخراج قرص هیدرات‌گازی، پیستون‌های بالایی و پایینی به حالت اولیه برگردانده می‌شوند تا فرایند بعدی آغاز شود [۱۵].

یک عامل تشکیل‌دهنده هیدرات‌گازی بایستی دمای بالا و فشار پایین (نزدیک به اتمسفر)، انحلال‌پذیری کم در آب، سرعت‌های بالای تشکیل هیدرات و تجزیه آن، گرمای تشکیل پایین، پایداری شیمیایی بالا در آب، غیر سمی بودن، غیر قابل اشتعال بودن و ارزان بودن را داشته باشد. از این رو مرید R142 یک عامل مطلوب برای شیرین‌سازی آب شور است. این ماده دمای بالا، فشار پایین و سرعت بالای تشکیل هیدرات‌گازی را دارد. هم چنین این ماده غیر خورنده و غیر محلول در آب است [۱۴].

در مقاله دیگر ارائه شده توسط لی و همکاران، کاربرد شیرین‌سازی مبتنی بر هیدرات‌گازی با یک طراحی آزمایشی نو مورد مطالعه قرار گرفته است. تجهیزات به طور پیوسته هیدرات‌های دی‌اکسید کربن را تولید کرده و با یک عملیات فشرده‌سازی در یک استوانه دو واحدی به صورت ذرات جامدی در می‌آورد و قادر است که قرص‌های هیدرات را از راکتور حاوی دوغاب‌های هیدرات‌گازی خارج کند. محصول حذف شده از هر ماده معدنی حل شده در نمونه‌های آب دریا مجدداً با آنالیز طیف سنجی نشری اتمی پلاسما مورد آزمایش قرار می‌گیرد. در فرایندهای تک مرحله‌ای (۸۰-۷۲٪) از هر ماده معدنی حل شده با ترتیب $Ca^{+2} > B^{+3} > Mg^{+2} > Na^{+} > K^{+}$ حذف می‌شوند [۱۵]. نتایج نشان می‌دهند که حذف یون با استفاده از فرایند هیدرات‌گازی شدیداً وابسته به اندازه یون و بار الکتریکی است. این مطالعه تشریح می‌کند که روش پیشنهادی و طراحی خاص دستگاه می‌تواند سختی جداسازی میان کریستال‌های هیدرات و محلول‌هایی با غلظت بالای شوری را حل کرده و به آسانی هیدرات‌های گازی با چگالی



شکل ۲- نموداری از دستگاه آزمایشی برای فرایندهای شیرین‌سازی با روش هیدرات‌گازی [۱۵]

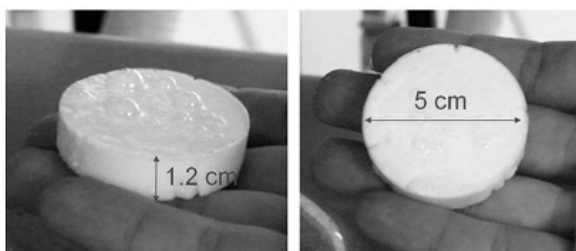
جدول ۲- خلاصه‌ای از تحقیقات انجام شده

زمان انجام تحقیق	تحقیقات انجام شده
۱۹۴۰	پیشنهاد استفاده از هیدرات گازی در توسعه روشی برای شیرین‌سازی آب دریا
۱۹۶۰	توسعه فرایندهای شیرین‌سازی با هیدرات گازی پروپان توسط کوپر و همکاران
۱۹۶۰ - ۱۹۷۰	انجام فعالیت‌ها در مقیاس نیمه صنعتی و آزمایشگاهی به دلیل مشکلات ناشی از فرایند جداسازی کریستال‌های هیدرات گازی از آب شور
۱۹۸۴ - ۱۹۹۳	فعالیت‌ها و تلاش‌های شرکت تسی به منظور افزایش اندازه کریستال‌ها و رفع مشکلات جداسازی کریستال‌ها
۱۹۹۵	طرح نیمه صنعتی ارائه شده توسط مک کورمک و همکاران برای شیرین‌سازی آب دریا [۱۱]
۱۹۹۶	بازیافت آب از محلول نمک کلرید سدیم با تشکیل هیدرات گازی پروپان توسط انگروس و همکاران [۱۰]
۲۰۰۷	بررسی تشکیل هیدرات گازی مبرد در برآورد شیرین‌سازی آب توسط آلیو و همکاران [۱۴]
۲۰۱۱	طرح ارائه شده توسط لی و همکاران به منظور رفع مشکلات جداسازی کریستال از آب و تولید (آب شیرین- مؤسسه) علمی کره [۱۵]
۲۰۱۱	بررسی فرایند شیرین‌سازی با تشکیل هیدرات گازی سیکلو پنتان [۱۶]

همچنین در جدول (۳) ترکیبات تشکیل دهنده هیدرات گازی و مشخصات آن‌ها که برای انجام آزمایش‌های شیرین‌سازی مناسب تر هستند، ارائه شده است. در میان این مواد CO_2 در ایمنی و سلامت فرایند نمک‌زدایی با هیدرات گازی مناسب تر از بقیه است اما فشار بالای تشکیل آن، طراحی و ساخت دستگاه را مستلزم هزینه‌های بیشتری می‌کند.

۵- بحث و نتیجه‌گیری

یکی از کاربردهای مهم، استفاده از هیدرات گازی برای شیرین‌سازی آب شور است زیرا در حین تشکیل، نمک‌ها و ناخالصی‌های حل شده در آب در ساختار هیدرات گازی قرار نمی‌گیرد و در مقام مقایسه، توان و انرژی کمتری را نسبت به سایر روش‌های شیرین‌سازی صرف می‌کند، از این رو این روش می‌تواند جایگزین مناسبی برای سایر روش‌های مرسوم از قبیل تبخیر و اسمز معکوس باشد. همچنین با

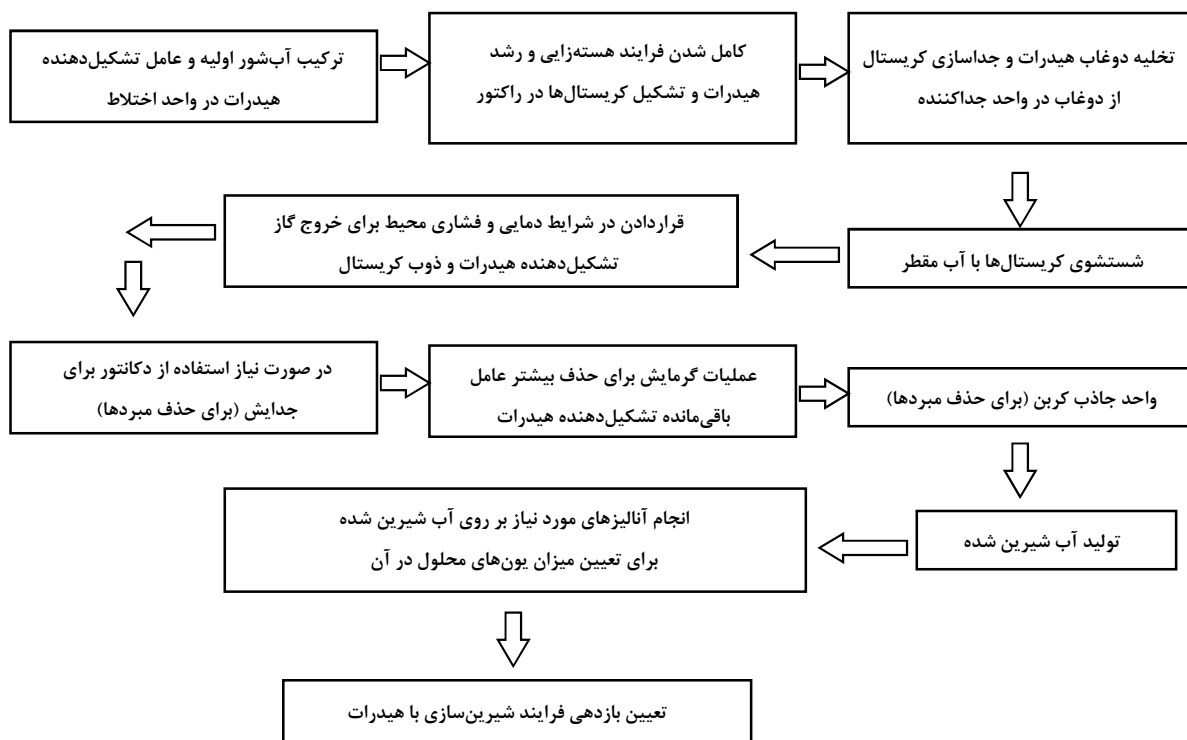


شکل ۳- نمونه‌هایی از قرص‌های هیدرات گازی [۱۵]

هنگامی که قرص‌های هیدرات گازی فشرده شده از راکتور خارج شدند، وزن آن بلافاصله قبل از تجزیه هیدرات گازی اندازه‌گیری می‌شود. مطابق شکل (۳)، حباب‌های گازی جدا شده بر سطح قرص هیدرات مشاهده می‌شود که در معرض شرایط اتمسفری هستند. بعد از آن که هیدرات گازی به طور کامل در شرایط فشار اتمسفری تجزیه شد، آب جدا شده برای کنترل میزان تبدیل هیدرات گازی وزن می‌شود. غلظت نمک با یک اندازه‌گیر دیجیتالی اندازه‌گیری می‌شود. شناسایی این اصول براساس روش هدایت سنجی است و حداکثر خطای آن کمتر از ۵٪ است. محتوای هر ماده معدنی حل شده از قبیل سدیم، منیزیم، کلسیم و پتاسیم به طور قیاسی توسط طیف بینی نشری اتمی پلاسما اندازه‌گیری می‌شود [۱۵]. خلاصه‌ای از تحقیقات انجام شده در زمینه شیرین‌سازی با هیدرات گازی در جدول (۲) ارائه شده است.

۴- روند کلی مراحل و مواد پیشنهادی برای فرایند شیرین‌سازی

در پایان فرایند تشکیل هیدرات گازی و بعد از جداسازی کریستال‌ها از محلول آب شور، با قرار گرفتن محصول در شرایط دما و فشار محیط، بخشی از گاز (یا مایع) تشکیل دهنده هیدرات گازی از آب جدا می‌شود. در این مرحله می‌توان با جوشاندن آب، بخش بیشتری از تشکیل دهنده را حذف کرد. در صورت استفاده از مبردها (به ویژه مبرد R141b) برای تشکیل هیدرات گازی، در پایان مراحل می‌توان با عبور دادن آب از یک واحد جذب کربن، میزان اجزای حل شده در آب را کاهش داده و به آب قابل شرب دست یافت. در شکل (۴) روند پیشنهادی از مراحل انجام آزمایش‌ها به منظور حذف نمک از آب رسم شده است. این طرح کلی با بررسی دقیق مطالعات و مقالات ارائه شده در زمینه فرایند حذف نمک از آب به روش هیدرات گازی، ارائه شده است.



شکل ۴- طرح پیشنهادی از مراحل عملیاتی فرایند شیرین‌سازی

جدول ۳- مشخصات مواد پیشنهادی برای طرح شیرین‌سازی

مواد مناسب برای تشکیل هیدرات گازی	محدوده دمای تشکیل (K)	محدوده فشار تشکیل (bar)	مزایا	معایب
CO ₂	۲۷۱ - ۲۸۳	۱۰ - ۴۵	عدم زیان حاصل از باقی ماندن مقداری CO ₂ حل شده در آب بعد از فرایند	بالا بودن فشار تشکیل هیدرات گازی تشکیل‌دهنده ساختار یک
R141b	۲۷۳ - ۲۸۰	۰/۰۷ - ۰/۵	فشار پایین تشکیل در حد فشار اتمسفریک سهولت تشکیل هیدرات گازی تشکیل‌دهنده ساختار دو	مشکلات مربوط به جدا کردن R141b باقی مانده در آب شیرین مایع بودن R141b در دمای عملیاتی
R142	-	-	داشتن فاز گازی در دمای عملیاتی	عدم دسترسی آسان قیمت بالا
R22	۲۷۸-۲۹۰	۲-۸	دسترسی آسان و قیمت مناسب	تشکیل‌دهنده ساختار یک مضر برای لایه اوزون
R152a	۲۷۶-۲۸۸	۱-۵	فشار پایین تشکیل	تشکیل‌دهنده ساختار یک عدم دسترسی آسان قیمت بالا

- [4] Parker, A., "Potable water from sea water", 149, 184-186, (1942).
- [5] Knox, W. G., Hess, M., Jones, G. E., Smith, H. B., "The hydrate process", Chem. Eng. Prog. 57 (2), 66-71, (1961).
- [6] Rautenbach, R., Seide, A., "technical problems and economics of hydrate processes", Proc. 6th intern, Sympos Fresh Water Sea, (1978).
- [7] Tleimat, B. W., "Freezing methods, Principels of Desalination", 2ndEd. Pt8, Academic Press Inc., 359, (1980).
- [8] Khan, A. H., "desalination processes and multistage flash distillation practice", Amsterdam: Elsevier, 21, 442, (1986).
- [9] McCormack, R. A., "Investigation of high freezing temperature, zero ozone, and zero global warming potential", clathrate formers for desalination, U.S. Dept. of the Interior, Bureau of Reclamation, (2000).
- [10] Ngan, Y. T., Englezos, P., "Concentraton of mechanical pulp mill effluents and NaCl solutions through propane hydrate formation", Ind. Eng. Chem. Res. 35, 1894-1900, (1996).
- [11] Richard, K., Andersen, R., McCormack, A., "Clathrate Desalination Plant Preliminary Research Study", INC. 6335 Ferris Square, Suite Esan Diego, California, (1995).
- [12] Javanmardi, J., Moshfeghian, M., "Energy consumption and economic evaluation of water desalination by hydrate phenomenon", Applied thermal energy, 23(7), 845-857, (2003).
- [۱۳] سرشار، م.، " شیرین سازی آب دریا برای شناورهای صیادی با استفاده از هیدرات های گازی به ظرفیت ۵ لیتر در روز"، گزارش نهایی طرح تحقیقاتی، سازمان تحقیقات و آموزش کشاورزی، وزارت جهاد کشاورزی، (۱۳۸۷).
- [14] Alive, A. M., Yusifov, G., "Method of Gas Hydrate Formation for Evaluation of Water Desalination", Russian Journal of Applied Chemistry, 588-591, (2008).
- [15] Hong, S., Lee, Y., Lee, J., Park, K. N., "A new apparatus for seawater desalination by gas hydrate process and removal characteristics of dissolved minerals", Desalination, 274 (91-96), (2011).
- [16] Corak, D., Barth, T., "Effect of subcooling and amount of hydrate former on formation of cyclopentane hydrates in brine", Desalination, 278, 268-274, (2011).

توجه به وجود ذخایر عظیم گازی و نیز دسترسی به منابع آب شور در مناطق جنوبی کشور، صنعتی شدن و توسعه این روش برای نمک زدایی از آب دریا در منطقه خلیج فارس مفید و درخور توجه است. از میان موادی که توانایی تشکیل هیدرات گازی را دارند، سیالات مبرد به علت فشار تشکیل پایین در فرایندهای شیرین سازی جزء مواد پیشنهادی هستند. در این مقاله به مرور به بررسی تحقیقات انجام شده در این فرایند پرداخته شده است. هدف اصلی تحقیقات اخیر محققین طراحی دستگاهی است که بتواند ضمن تشکیل هیدرات گازی، کریستال ها را از محلول باقی مانده آن جدا کند تا با ذوب کریستال ها و جداسازی ماده تشکیل دهنده هیدرات گازی، بتوان به آب خالص دست یافت. این تحقیقات در سال های اخیر همچنان ادامه دارد و نیز انتخاب نوع ماده می تواند در شرایط تشکیل، مدل سازی سینتیکی و نوع کریستال های تولید شده و در نتیجه در طراحی دستگاه مورد نظر تاثیر زیادی داشته باشد.

اگرچه این فرایند به دلیل مشکلات موجود و هزینه نسبتاً بالا برای تولید آب شیرین هنوز به مقیاس صنعتی در نیامده است، اما در صورت مطالعه و کار بیشتر در این فرایند و برطرف نمودن مشکلات موجود، این روش، می تواند در آینده با سایر فرایندها به لحاظ اقتصادی قابل رقابت باشد. در این مطالعه به طور اجمالی مراحل فرایند و مواد مناسب برای تشکیل هیدرات گازی (مبردها) ارائه شده است.

مراجع

- [1] James, E., "Review of Water Resources and Desalination Technologies", Material Chemistry Department, Sandia National Laboratories, (2003).
- [2] Tamim, Y., Kimberly, E., "Overview of desalination techniques contemporary water research and education", 132, 3-10, (2005).
- [3] Tamim, Y., "The Economics of Desalination", Journal of contemporary water research and education, 132, 39-45, (2005).