

بررسی اثر پارامترهای عملیاتی بر کارکرد غشاهای اسمز معکوس صنعتی با تکیه بر زدایش کربنات و بی کربنات

علی احسانی^۱، امین سلیمانی مهر^{۲*}، داود حاجیان نژاد^۳، حمید باتقوا^۱، محمد زنگنه^۴

۱- کارشناس ارشد مهندسی شیمی، شرکت پالایش گاز شهید هاشمی نژاد

۲- کارشناس ارشد مهندسی فراوری و انتقال گاز، شرکت پالایش گاز شهید هاشمی نژاد

۳- کارشناس ارشد مهندسی برق، شرکت پالایش گاز شهید هاشمی نژاد

۴- کارشناس مهندسی شیمی، شرکت پالایش گاز شهید هاشمی نژاد

تاریخ دریافت: ۹۷/۰۳/۱۱ تاریخ پذیرش: ۹۷/۱۱/۰۷

پیام نگار: pet_amin@gmail.com

چکیده

در سامانه مورد بررسی، آب لب شور ورودی پس از سختی‌گیری به بخش غشایی وارد شده تا آب یون‌زدایی شده تولید شود. سپس، واحد اسمز معکوس دیگری برای تولید آب مقطر به کار گرفته شده است. آشکار است که بخش نهایی به‌عنوان زنجیره اصلی تولید برای تعیین نقطه بهینه، از دیدگاه پارامترها نیازمند بررسی است. در این مجموعه آزمایش پارامترهای دما و فشار بر مبنای فرض‌های تولید تعیین شده و مهم‌ترین شاخص باقی مانده، یعنی pH، برای یافتن بهترین کیفیت در خروجی بررسی شد. طراحی آزمایش بر پایه سامانه اسمز معکوس موجود تدوین، pH ورودی به عنوان مهمترین پارامتر تعیین‌کننده کیفیت محصول انتخاب، و pH و رسانش الکتریکی خروجی به عنوان متغیرهای کلیدی به همراه میزان کربنات و بی‌کربنات به دقت اندازه‌گیری شدند. بنابر نتایج به‌دست آمده در دمای ۲۵ °C و فشار بالادست ۱۴/۱ bar در pH ورودی ۷/۵، خالص‌ترین محصول به‌دست می‌آید.

کلیدواژه‌ها: غشا، اسمز معکوس، درصد دفع، pH، قلیائیت، کربنات، بی‌کربنات، تزریق کاستیک.

۱. مقدمه

کیفیت مناسب آب مقطر جبرانی در چرخه‌های آب و بخار، ضامن کاهش فرسودگی تجهیزات و نیاز کمتر به بیرون راندن بخار^۱ و در نتیجه کاهش مصرف آب است. واحد تولید آب مقطر در پالایشگاه شهید هاشمی نژاد بر مبنای کاربرد ترکیبی رزین‌های تبادل یونی کاتیونی به منظور حذف سختی آب و دو مرحله متوالی اسمز معکوس^۲ طراحی و ساخته شده است. بر این اساس، نخست

آب خام را سختی‌گیری می‌کنند و یون‌های کلسیم و منیزیم با یون سدیم تعویض می‌شوند. آنگاه آب نرم با رسانش الکتریکی تقریباً ۲۰۰۰ $\mu\text{S}/\text{cm}$ وارد مرحله نخست اسمز معکوس و آب تولیدی با EC نزدیک به ۳۰ $\mu\text{S}/\text{cm}$ برای استفاده در مرحله دوم اسمز معکوس ذخیره می‌شود. سرانجام، آب مقطر از طریق مرحله دوم اسمز معکوس با رسانش کمتر از ۲ $\mu\text{S}/\text{cm}$ تولید می‌شود و کیفیت لازم برای مصرف در دیگ‌های بخار با فشار ۶۰۰ تا ۹۰۰ psi را احراز می‌کند. در شکل (۱) چرخه تولید و مصرف گونه‌های مختلف آب برای واحدهای مصرف‌کننده مشاهده می‌کنید.

* خراسان رضوی، سرخس، خانگیران، شرکت پالایش گاز شهید هاشمی نژاد
1. Blow Down
2. Reverse Osmosis

سرانجام، بازدهی انرژی تجهیزات تأمین فشار را تعیین کرده است. هرچند تحقیقات تیم یادشده بر آب دریا بوده، میزان تأثیرگذاری کمیت های یادشده در کیفیت آشکارا قابل بررسی است. در سال ۲۰۱۳، شرکت اکس- لوابرین^[۳] مجموعه دستورات عملها و اطلاعات بنیادین طراحی سامانه های تصفیه آب غشایی را بررسی و گزارش کرده است. اهم موارد مؤثر در عملکرد غشاهای پلی آمیدی صنعتی از دید این شرکت شامل pH، دبی جرمی خوراک، فلاکس دمایی، درصد دفع املاح، میزان بازیابی، فشار عملیاتی، اختلاف فشار در دو طرف عنصر، خواص و ناخالصی های خوراک و دیگر موارد مؤثر است. چکیده این موارد به همراه تأثیر پیش بینی شده در جدول (۱) درج شده است:

جدول ۱. تغییرات کیفی محصول بر اساس پارامترهای ورودی خوراک^[۳].

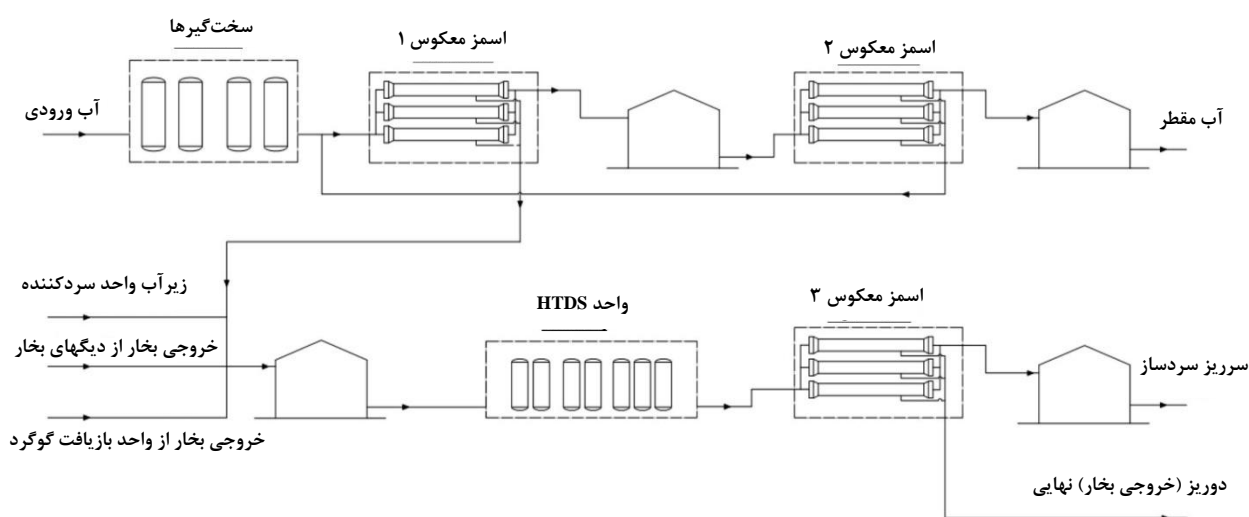
تأثیر بر عملکرد غشا		پارامتر مؤثر
شار	درصد دفع	
کاهش	کاهش و سپس افزایش	غلظت خوراک
افزایش	افزایش	فشار خوراک
افزایش	کاهش	دما
افزایش	افزایش	دبی دورریز

از آنجا که مؤثرترین مرحله در فرایند یادشده از بابت تأثیر مستقیم در کیفیت آب مقطر تولیدی، مرحله دوم اسمز معکوس است، از این رو مطالعه و اتخاذ شرایط بهینه عملیاتی در این مرحله، افزایش کیفیت آب تولیدی را در پی خواهد داشت. در این پژوهش برآنیم تا ضمن جمع بندی و مرور تأثیر پارامترهای مختلف بر کیفیت محصول اسمز معکوس، اثر pH خوراک را به عنوان عامل کلیدی به صورت تجربی برای سیستم یادشده بررسی کنیم.

۱-۱ تأثیر پارامترهای مختلف بر عملکرد غشای اسمز معکوس

تحقیقات انجام شده در منابع آزمایشگاهی و صنعتی حاکی از تأثیر پارامترهای متعددی بر کیفیت آب خروجی است. در این میان ال- سایه^۱ و همکاران^[۱] علاوه بر کیفیت آب ورودی، دما را به عنوان یکی از پارامترهای کلیدی معرفی کرده اند. فشار عملیاتی، خواص شیمیایی خوراک، دبی جرمی خوراک، درصد بازیابی را به همراه pH و پتانسیل اکسایش کاهشی (ORP) به عنوان اهم پارامترهای مؤثر بر عملیات اسمز معکوس نیز ذکر کرده اند.

پژوهش های مشابهی از سوی جیدجیان^۲ و همکاران^[۲] در مطالعه شرایط عملیاتی مؤثر بر عملکرد واحد اسمز معکوس صنعتی صورت گرفت. این تحقیقات عوامل مؤثر بر تصفیه آب خام را شرایط شیمیایی و فیزیکی آب خام، ویژگی های فنی غشا، میزان رسوب گیری و قابلیت شستشو، شرایط عملیاتی از جمله دما، فشار و



شکل ۱. طرح نموداری تولید و مصرف آب در پالایشگاه شهید هاشمی نژاد.

1. El-Saie

2. Djedjedjian

3. X-Lewabrane

۱-۱-۱ کیفیت آب خوراک

عمده سیستم‌های شیرین‌سازی آب در تاسیسات انرژی دنیا از آب دریا به عنوان ورودی بهره می‌گیرند. بر این اساس، نخستین عامل تعیین نوع غشاء، حجم کاتیون‌های معمول شامل نمک‌های محلول کلسیم، منیزیم، سدیم و پتاسیم است. گلیرز^۷ [۸] نتایج تحقیقات خود را در دانشگاه هاوایی در قالب بررسی توزیع جریان‌های دریایی در آب‌های آزاد، عمده ترکیبات موجود در آب‌های اقیانوسی را به تفکیک ارائه کرده است. بر این اساس، Cl^- ، Na^+ ، Mg^{2+} ، SO_4^{2-} ، Ca^{2+} و K^+ ، به ترتیب، عمده ناخالصی‌های موجود در آب را تشکیل می‌دهند.

آشکار است که اصول انتخاب و تمهیدات مورد نیاز در کنترل و کاهش تأثیر موارد یادشده در عملکرد غشای به کار رفته بسیار مهم است. نخست، میزان کلر در قالب شاخص ORP با بهره‌گیری از سدیم متابی سولفیت کنترل و از تخریب غشا جلوگیری می‌شود. از سوی دیگر، کاتیون‌های رسوب زا، بخصوص کلسیم و منیزیم، عامل جدی ترسیب‌اند و تزریق کنترل شده و پیوسته پاد اسکالانت الزامی به نظر می‌رسد. همچنین، به دلیل حجم بالای املاح، فشار این گونه از سیستم‌های غشایی بالای ۵۰ bar عمل می‌کند. از آنجا که شرایط خوراک ورودی به سیستم مورد بررسی موجود در مرحله اول آب نرم با EC حدود ۲۰۰۰ $\mu S/cm$ است، مرحله دوم به عنوان گلوگاه فرایند، در شرایطی متفاوت از آب دریا عمل می‌کند.

۱-۱-۲ دما

یکی از مهمترین پارامترهای مؤثر بر میزان نفوذ آب و املاح فرایندهای غشایی دماست. تحقیقات انجام شده از سوی گوسن^۸ و همکاران [۹] میزان تأثیر دما بر دبی تراوش^۹ در غشاهای حلزونی پلی‌امیدی تحت شرایط خوراک با خواص ثابت را آشکارا نشان داد. به این ترتیب، افزایش دما علاوه بر افزایش شار جرمی تولید، شدت تغییرات دبی با فشار را شدیداً تحت تأثیر قرار می‌دهد. کت^{۱۰} میزان این تغییرات را بیان می‌دارد [۱۰].

هرچند، در پژوهش‌های کلی حول عملکرد سیستم‌های غشایی صنعتی کیفیت محصول بر مبنای شاخص‌های فنی بررسی می‌شود، وجود برخی ناخالصی‌ها در خروجی به ایجاد عامل شکل‌گیری اشکالات جدی در پایین دست می‌انجامد. مقاله ارائه شده هیدراتاتیکس^۱ [۴] در پایگاه این شرکت ضمن تشریح اصطلاحات جاری، در ابعاد وسیع‌تر به تجزیه و تحلیل بعد شیمیایی آب فرایندی اسمز معکوس پرداخته، پارامترهای جدی‌تری را به موارد پیشین اضافه می‌کند. مهمترین آنها با توجه به دینامیک و ساختار سامانه مستقر در مجموعه مورد بررسی در این تحقیق عبارت‌اند از قلیائیت (کربنات، بی‌کربنات، هیدروکسید)، مجموع کاتیونها (پتاسیم، کلسیم، منیزیم، سدیم)، مقادیر سولفات و کلراید.

مطالعاتی که لودویگ^۲ [۵] در شرکت هیگر^۳ حول شیرین‌سازی آب شور و آب دریا توسط غشاهای الیاف توخالی^۴ انجام داده، علاوه بر بررسی مصرف انرژی و پارامترهای اقتصادی، ابعاد تأثیر دما و فشار را بر عملکرد غشا با زمان را بیان کرده است. هرچند این مطالعات در سال ۱۹۸۱ از نخستین بررسی‌های اقتصادی عملیاتی در شیرین‌سازی آب‌های شور به‌شمار می‌آید، نکات برجسته‌ای در تأثیر پارامتر دما در افت فشار و میزان بازیابی طی عمر غشا را ارائه می‌دهد.

به نظر می‌رسد که چالش بهینه‌سازی پارامترهای عملیاتی در فرایند اسمز معکوس محدود به این سیستم‌ها نیست و ساختارهای مبتنی بر نانو صافی نیز از همین روند پیروی می‌کنند. ری و انگلهارت^۵ [۶] ضمن اشاره به نتیجه آزمایش‌های سیمپسون^۶ و همکاران [۷] تأثیر پارامتر یادشده را به صورت ویژه منعکس کرده است. بر این اساس، واکنش میان کربنات و بی‌کربنات به عنوان تابعی از pH ورودی، میزان غلظت عوامل یادشده را در خروجی تغییر می‌دهد.

برآیند پژوهش‌های ارائه شده در آثار یادشده، در مجموع ۳ عامل را در خوراک به عنوان پارامترهای کلیدی معرفی می‌کنند. هرچند در نگاه اول پارامترهای تأثیرگذار بیشتر می‌نمایند، اما در بررسی دقیق‌تر عمدتاً توابعی از ۴ شاخص اصلی به‌شمار می‌آیند. این چهار عامل عبارت‌اند از کیفیت آب خوراک، دما، فشار و pH که در ادامه به تفصیل به آنها خواهیم پرداخت.

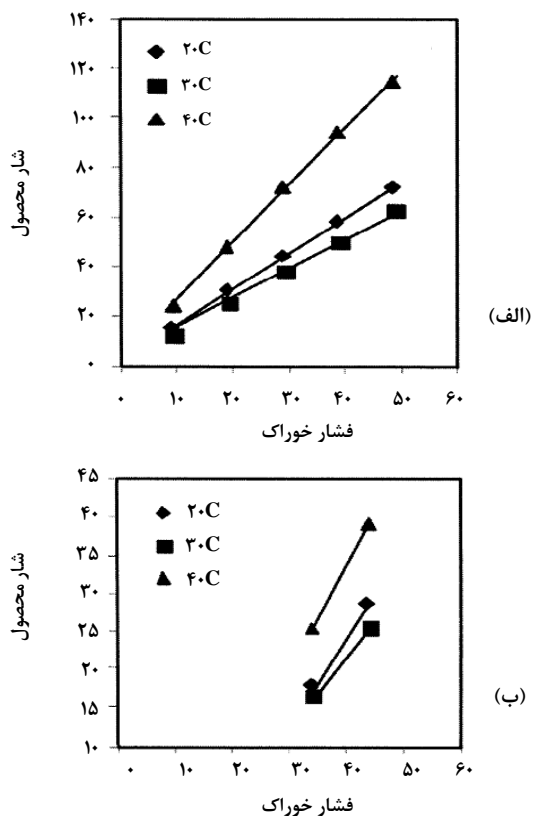
1. Hydranautics
2. Ludwig
3. Hager
4. Hollow Fiber
5. Ray & Engelhardt
6. Simpson

7. Glazer
8. Goosen
9. Permeate
10. Cath

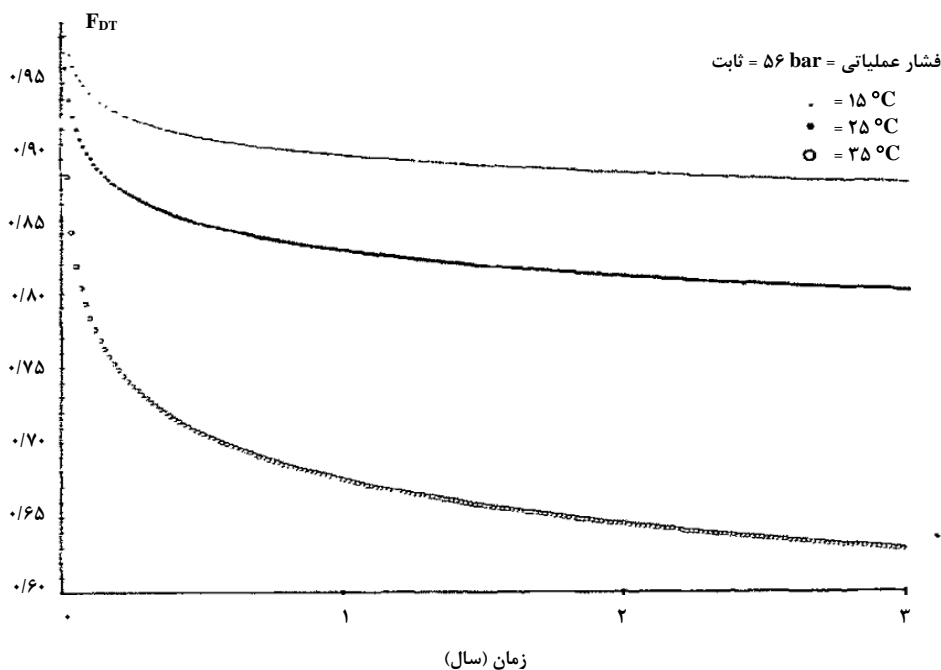
در ادامه، گوسن به بررسی داده‌های به‌دست آمده پرداخته و پارامترهای انتقال جرم در نظریه فیلمی و اسپینگل-کدم^۱ را به‌دست می‌آورد. از سوی دیگر، لودویگ [۵] نیز فرایند یادشده را برای غشاهای الیاف توخالی شیرین‌ساز آب دریا گزارش کرده است. بر این مبنا، منحنی تغییرات افت عملکرد غشا برحسب زمان در فشارهای گوناگون به صورت نزولی غیر خطی است. در شکل (۳)، میزان این تغییرات را برحسب زمان مشاهده می‌کنید.

۱-۱-۳ فشار

گزارش‌های فنی ارائه شده از سوی سازندگان غشاهای صنعتی از تأثیر فشار به عنوان نیروی محرکه اصلی انتقال جرمی در فرایند اسمز معکوس یاد می‌کنند [۳]. واضح است که با افزایش ناخالصی‌های موجود در خوراک، بخصوص یون‌های محلول، فشار مورد نیاز برای غلبه بر فشار اسمزی افزایش می‌یابد. میزان تغییرات شار محصول برحسب فشار بروز می‌کند. لازم به یادآوری است که این پارامتر با تغییرات دما تغییر می‌کند.



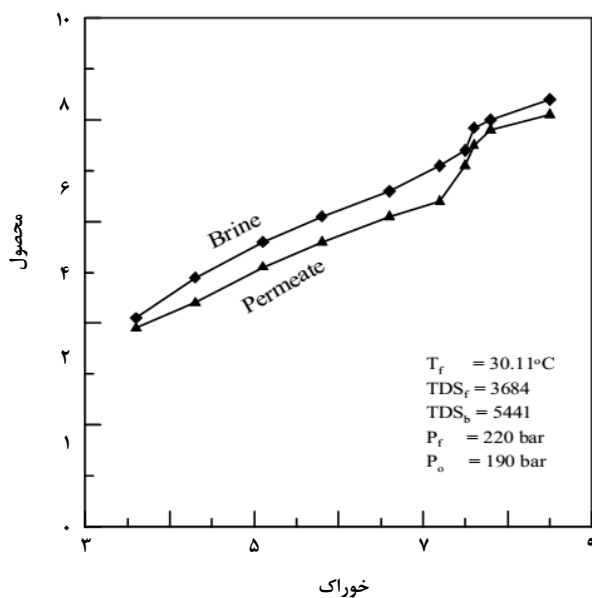
شکل ۲. میزان تغییرات دبی محصول با فشار تحت دماهای مختلف (الف) برای آب و نمک ۰.۹٪؛ (ب) برای آب و نمک ۰.۴٪ [۹].



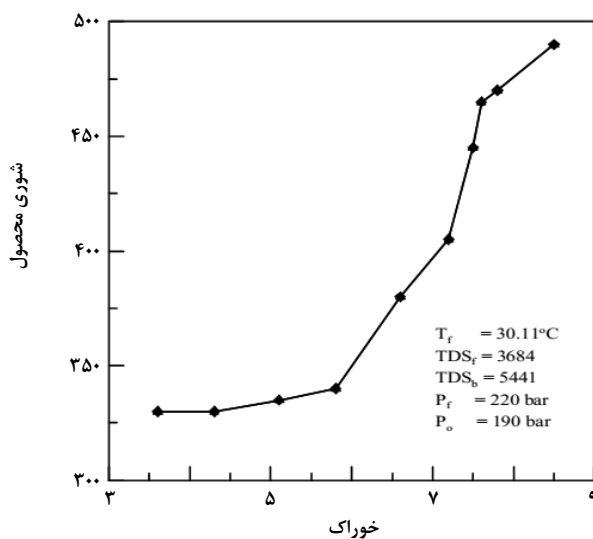
شکل ۳. رفتار بلند مدت غشاء در دماهای گوناگون بر حسب شاخص دما/فشار [۵].

جدول ۲. تاثیر pH بر درصد دفع غشا برای ناخالصی‌های مختلف [۳].

محدوده اسیدی	محدوده بازی	ناخالصی
کم	زیاد	ترکیبات اسیدی
زیاد	کم	ترکیبات بازی
کم	زیاد	سلیس
کم	زیاد	برم

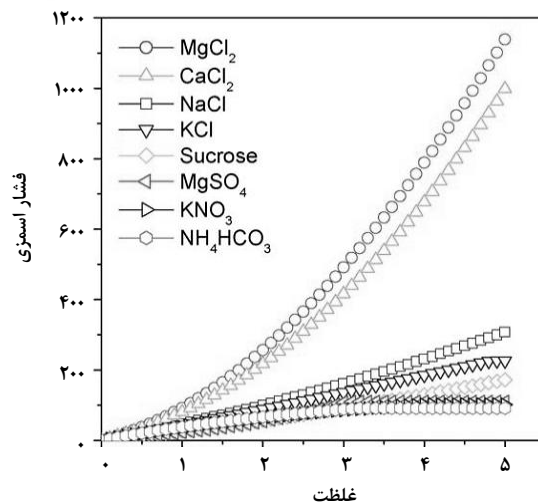


شکل ۵. تاثیر pH ورودی بر روی pH محصول و دورریز [۲].



شکل ۶. تاثیر pH ورودی بر شوری محصول [۲].

به طور کلی، تأثیر این عامل با کیفیت تولید رابطه معکوس دارد. در تحقیقات صورت گرفته از جانب کت و همکاران [۱۰]، تأثیر عوامل گوناگون بر دفع آنیون/کاتیون‌های موجود در خوراک مدنظر شد و با استناد به داده‌های ارائه شده از سوی پلینز [۱۱] فشار اسمزی تقریبی برای فلزات و یون‌های گوناگون به دست آمد. در شکل (۴) این مورد را مشاهده می‌کنید.



شکل ۴. فشار اسمزی برای آب حاوی یون‌های گوناگون در دمای ۲۵ °C در غلظت‌های متفاوت [۱۱].

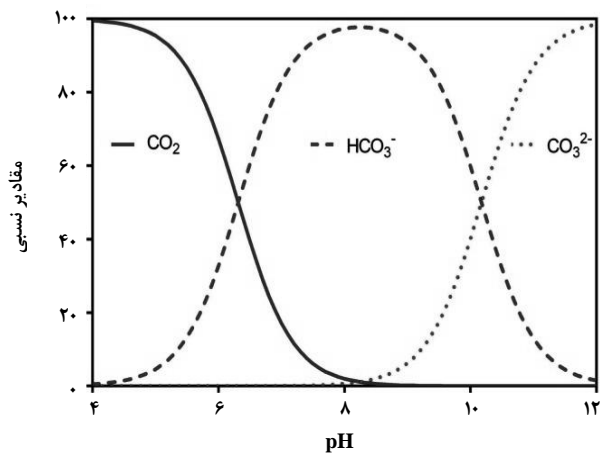
۱-۱-۴ pH

اثر pH در کیفیت فرایند نفوذ از چند بعد شایان بررسی است. مستندات صنعتی شدت تأثیر آن بر دفع یون‌های گوناگون در قالب جدول (۲) درج شده است [۳].

از سوی دیگر، تحقیقات دیگری اثر pH را بر کلیه پارامترهای محصول، بخصوص pH و دبی، آشکارا می‌نمایاند [۲]. در شکل‌های (۵) و (۶) تأثیر pH خوراک را، به ترتیب، بر pH و شوری محصول مشاهده می‌کنید. به‌وضوح تغییر pH تأثیر مستقیم روی پارامتر یادشده در محصول و پسماند اعمال کرده، به تناسب میزان بازیابی، افزایش آن اثر واضحی بر پسماند در مقایسه با محصول ایجاد می‌کند.

نکته حایز اهمیت دیگر، شدت افزایش pH محصول و پسماند در میزان ورودی ۷/۵ افزایش یافته که می‌توان یکی از مهم‌ترین دلایل آن را افزایش پارامتر کلیت در محصول دانست.

با کمک روش اوله^۲ و همکاران [۱۳] ترسیم شده است. در شکل (۸) منحنی تغییرات غلظت کربنات، بی کربنات و CO₂ را برحسب pH مشاهده می‌کنید:



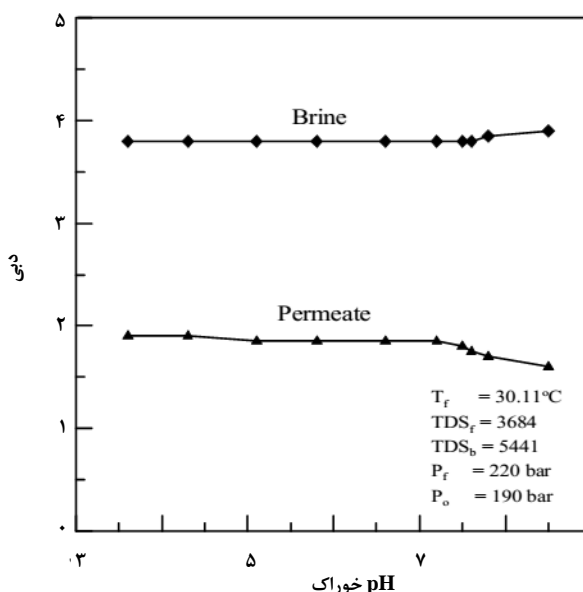
شکل ۸. منحنی تغییرات غلظت کربنات، بی کربنات و CO₂ بر اساس [۱۲]Ph.

بنابر نتایج تحقیقات [۱۴]، نمودار جروم^۳ ارائه شده برای این سیستم تعادلی قابل استفاده است. مطالعات موک^۴ روی این تعادل برای آب‌های گوناگون در کیفیت‌های مختلف صورت گرفته، میزان تأثیرپذیری تعادل از مقدار کربن نهایی^۵ C_T نیز در نمودار نهفته شده است. نتایج به‌دست آمده در شکل (۹) نمایانگر تغییرات یادشده است.

این تحقیقات به صورت مشابه برای محاسبه ثابت‌های تعادلی واکنش‌های بالا از سوی منابع علمی دیگر بررسی و ارائه شده است. لوور^۶ [۱۵] به همین ترتیب نشان داد، تغییرات غلظت بر مبنای pH ترکیبات کربناته شکل مشابهی دارد. از سوی دیگر، برای سیستم‌های کربنات در آب خالص در حضور Na⁺، لگاریتم تغییرات غلظت بر مبنای pH آرایشی نزدیک به دینامیک واحدهای اسمز معکوس دارد (شکل (۱۰)).

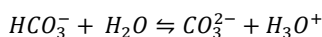
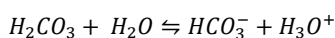
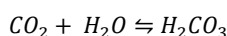
واضح است که واکنش‌های تعادلی بین ترکیبات کربناته خاصیت بافری به ورودی اعمال شده و با توجه به پیشرفت واکنش تعادلی بالا، توزیع یادشده را در خروجی تغییر می‌دهد.

نخستین نکته شایان توجه، جهش شدید ناخالصی خروجی در pH=۸ روی داده است. هرچند در نظر گرفتن شرایط آزمون و خواص آب ورودی پیش از تحلیل الزامی می‌نماید. فشار عملیاتی این سیستم ۲۱۰ bar، دما ۳۰/۱۱ °C و شرایط شیمیایی آن معادل آب دریا بوده است. جیدجیان نشان داد که با افزایش pH از ۳/۹ تا ۸/۱ میزان بازیافت از ۰/۳۳ تا ۰/۲۹ کاهش می‌یابد. در شکل (۷) این موضوع را به وضوح به نمایش می‌گذارد.



شکل ۷. تغییرات دبی محصول و پسماند با pH خوراک [۲].

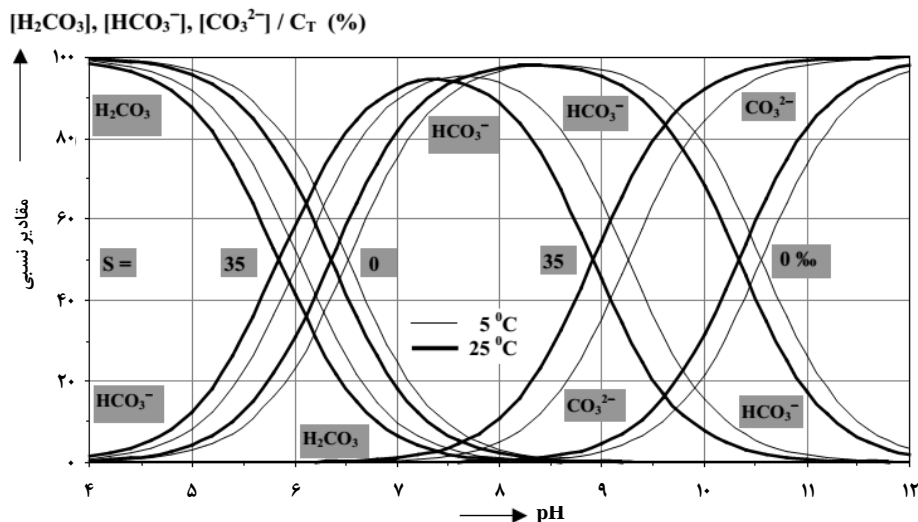
یکی از مهمترین ابعاد تغییرات pH در ورودی غشاء، اعمال پیشرفت بر واکنش تبدیل تعادلی CO₂ به بی کربنات و سپس کربنات است. واکنش تعادلی بالا از این قرار است:



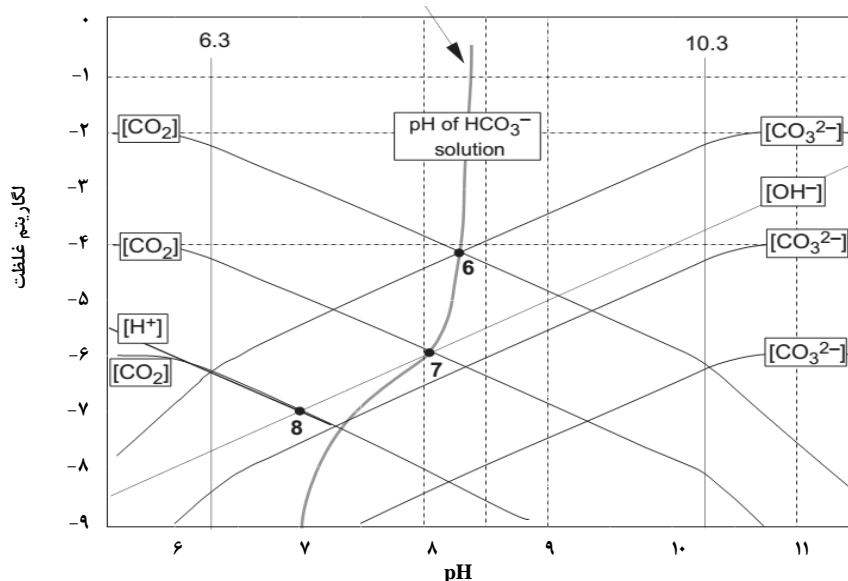
بر این مبنای، مطالعات گسترده‌ای برای سیستم‌های گوناگون آبی حاوی کربنات، بی کربنات و CO₂ انجام شده است. یکی از نخستین داده‌های تعادلی از سوی شوارتزناخ و مییر^۱ [۱۲] ارائه شده که

1. Schwarzenbach & Meier

2. Ole
3. Bjerrum
4. Mook
5. Total Carbon Content
6. Lower



شکل ۹. تغییرات تعادلی کربنات، بی‌کربنات و CO_2 در درصد شوری و $[\text{CO}_2]/[\text{HCO}_3^-]$.



شکل ۱۰. تغییرات pH نسبت به روی توزیع عوامل کربناته [۱۵].

۲-۱ تزریق به موقع کاستیک به خوراک

است، در صورت وجود CO_2 محلول در خوراک، این گاز از غشا عبور و در سمت محصول مجدداً تعادل عوامل کربناته را برقرار می‌کند. بنابراین، معمولاً در واحدهای اسمز معکوس صنعتی از تزریق کاستیک (NaOH) به خوراک اسمز معکوس بهره می‌گیرند تا با افزایش pH تا حدود ۸، تعادل را به سمت تبدیل کامل کربن دی‌اکسید به آنیون‌های بی‌کربنات و کربنات پیش ببرند و کربن دی‌اکسید را به صورت یون به وسیله غشا دفع کنند. حال به بررسی واکنش تبدیل CO_2 می‌پردازیم. در مقادیر pH کمتر از ۸ تبدیل CO_2 به بی‌کربنات از مسیری به این قرار می‌گذرد:

همان‌طور که گفتیم، خوراک واحدهای اسمز معکوس که از آب شور تغذیه می‌شوند، همواره شامل مقدار چشمگیری از یون‌های کربنات و بی‌کربنات است و با توجه به واکنش تعادلی میان کربن دی‌اکسید محلول در آب ($\text{CO}_2(\text{aq})$)، بی‌کربنات، و کربنات، الزاماً در مقادیر pH کمتر از ۸، مقداری از مجموع کربن معدنی به صورت گاز کربن دی‌اکسید محلول در آب وجود دارد. باید گفت که در این تعادلات، غلظت کربنیک اسید بسیار کم است و از آن چشم می‌پوشند. با توجه به این‌که غشای اسمز معکوس از دفع گازها عاجز

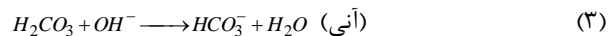
است. در این میان، دما محدودترین و در عین حال با توجه به شرایط سیستم، تثبیت شده‌ترین عامل به‌شمار می‌آید و تغییرات آن برحسب زمان ناچیز است. از سوی دیگر، فشار به‌عنوان پارامتر فیزیکی بنا به اقتضای شرایط قابل تغییر و تعیین است که در شرایط جاری سیستم و به تناسب میزان بازیابی مورد نیاز در ۱۴/۱ bar تثبیت شده است. از آنجا که شرایط خوراک به‌دلیل منبع به‌کار رفته با زمان تقریباً بدون تغییر است، تنها متغیر باقی مانده pH است که با استفاده از NaOH در ورودی غشا تنظیم می‌شود. راهبرد تدوین شده برای انجام آزمایش‌های مورد نیاز در تحلیل فرایند، شامل اعمال تغییرات pH به ورودی و ثبت کلیه شاخص‌ها در خروجی، ضمن شرایط ثابت فشار، دما و کیفیت خوراک است. از این رو، با در نظر گرفتن شرایط عملیاتی، ۵ نقطه pH برای اندازه‌گیری خواص محصول خروجی اختیار شده است. این آزمون در دو فشار دیگر تکرار شده تا منحنی عملکرد سیستم به خوبی ترسیم شود.

۳. نتایج به‌دست آمده

پیش از هر چیز، آنالیز آب خروجی مرحله اول اسمز معکوس به عنوان خوراک واحد دوم دارای اهمیت است. مشخصات کامل این خوراک در جدول (۳) درج شده است.

چنانکه مشاهده شد، میزان رسانش الکتریکی در خروجی واحد نخست حدود $25 \mu\text{S}/\text{cm}$ تعیین شده است. همچنین، غلظت ترکیبات آنیونی شامل بی‌کربنات، سولفات و کلراید، و کاتیونی شامل سدیم نیز تا حد چشمگیری مشاهده شده است. طراحی آزمایش بر مبنای pH ورودی بین ۶/۵ الی ۸/۵ و در بازه های ۰/۵ تعیین شده است. نتایج به‌دست آمده از آزمایش تأثیرپذیری خروجی از pH ورودی را در جدول (۴) مشاهده می‌کنید. چنانکه پیش‌تر نیز گفته شد، تأثیرپذیری کیفیت آب خروجی مطابق پارامترهای گزارش شده در جدول (۴)، از pH ورودی بسیار مشهود است. مهم‌ترین نکته در تحلیل نتایج گزارش شده مشاهده ناحیه بافری مخلوط نیمه خالص ورودی برای دستیابی به نقاط ابتدایی و انتهایی دامنه آن است.

نخستین نکته در تحلیل حساسیت کیفیت آب خروجی، بررسی pH محصول با تغییرات این پارامتر برای خوراک است. در شکل (۱۱) این تغییرات به‌وضوح مشاهده می‌شود.



باید گفت که واکنش (۱) (هیدراسیون CO_2) را بسیاری پژوهشگران بررسی کرده‌اند و یک واکنش مرتبه اول به‌شمار می‌آید که از سرعت نسبتاً کمی برخوردار است. مقدار ثابت سرعت آن در دمای 25°C معادل 0.037 s^{-1} گزارش شده است [۱۶]. معمولاً جریان آب در لوله‌های خوراک آشفته است و می‌توان این مسیر را به صورت راکتور لوله‌ای (Plug Flow) فرض کرد. بنابراین، برای تبدیل ۹۹ درصد CO_2 به بی‌کربنات این معادله برقرار است:

$$\ln\left(\frac{C_{\text{CO}_2}}{C_{\text{CO}_2}^0}\right) = -kt \Rightarrow t = 2 \text{ min} \quad (4)$$

به این ترتیب، برای اطمینان از تبدیل قسمت اعظم کربن دی‌اکسید به بی‌کربنات، دست کم مدت زمان ماند ۲ دقیقه از محل تزریق کاستیک تا رسیدن جریان به عناصر غشایی باید در نظر گرفته شود. در واحد مورد مطالعه با تزریق کاستیک، بلافاصله پس از پمپ‌های خوراک این مهم رعایت شد. تا زمان انجام این پژوهش، در منابع علمی در مورد نقطه تزریق کاستیک در سامانه‌های اسمز معکوس اشاره‌ای نشده است؛ اما اهمیت جداسازی CO_2 توجه به این نکته را ضروری می‌نماید.

۲. بخش آزمایشگاهی

۲-۱ طراحی آزمایش

طراحی آزمایش بر پایه سامانه اسمز معکوس موجود تدوین شده است. چنانکه pH ورودی به عنوان پارامتر تعیین‌کننده انتخاب شده، pH و رسانش الکتریکی خروجی به عنوان متغیرهای کلیدی تابع تعیین شده‌اند. نمونه‌گیری‌های انجام شده از خروجی واحد برای تحلیل پارامترهای مورد نظر در بازه های زمانی ۳۰ دقیقه پس از همگرایی و تثبیت تغییرات نیز اخذ شدند. چنانکه در بخش قبلی آمد، اهم پارامترهای مورد بررسی عبارت‌اند از pH، رسانش الکتریکی، کاتیون‌ها و آنیون‌های موجود.

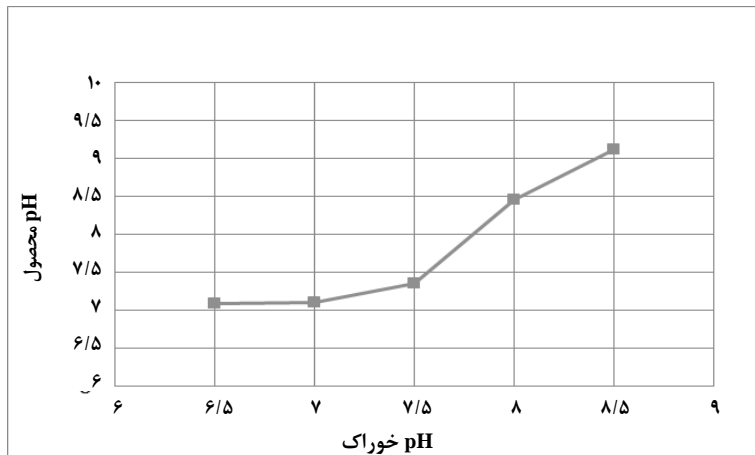
از میان پارامترهای یادشده در بالا، دما، فشار، pH و شرایط خوراک برای بررسی‌های دقیق‌تر میزان تأثیرپذیری و حساسیت انتخاب شده

جدول ۳. آنالیز آب خوراک واحد اسمز معکوس.

شاخص	مقدار	واحد	روش تست	استاندارد
رسانش الکتریکی	۲۵	$\mu\text{S}/\text{cm}$	دستگاه HACH-Sension	
کل مواد جامد محلول	۱۷/۹۸	mg/l	وزن سنجی	
pH	۷/۰۸	-	دستگاه HACH-Sension	ISIRI-4133,1413
CO_3^{2-}	۰	meq/l	تیتراسیون با اسید سولفوریک	
HCO_3^-	۰/۱۲	meq/l	تیتراسیون با اسید سولفوریک	
Cl^-	۰/۱۵	meq/l	تیتراسیون با AgNO_3	ISIRI-2350
SO_4^{2-}	۰/۰۲	meq/l	طیف سنجی نوری	ISIRI-2353
Ca^{2+}	۰	meq/l	تیتراسیون با EDTA	ISIRI-8652
Mg^{2+}	۰	meq/l	تیتراسیون با EDTA	ISIRI-8652
Na^+	۰/۱۹	meq/l	نورسنجی شعله‌ای	
K^+	۰	meq/l	نورسنجی شعله‌ای	
میزان آنیون کل	۰/۲۹	meq/l		
میزان کاتیون کل	۰/۱۹	meq/l		
قلیائیت کل	۶	mg/l	تیتراسیون با اسید سولفوریک	

جدول ۴. نتایج آزمایش تأثیرپذیری خروجی از pH ورودی.

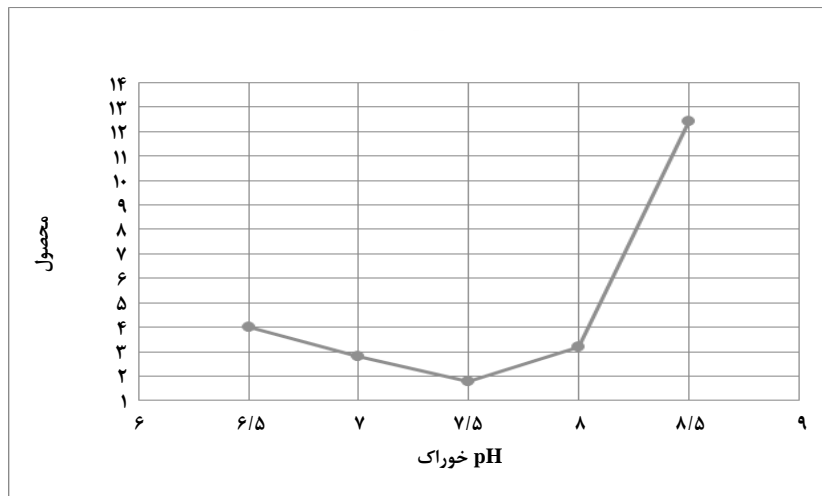
شاخص	واحد	pH در ورودی اسمز معکوس				
		۶/۵	۷	۷/۵	۸	۸/۵
رسانش الکتریکی	$\mu\text{s}/\text{cm}$	۱۳	۴	۵	۵	۵
کل مواد جامد محلول	mg/l	۰	۰	۰	۰	۰
pH	-	۹/۱۱	۸/۴۵	۷/۳۶	۷/۱۰	۷/۰۹
CO_3^{2-}	meq/l	۰/۲	۰/۱	۰	۰	۰
HCO_3^-	meq/l	۰/۰۵	۰/۰۵	۰/۰۵	۰/۰۵	۰/۰۵
Cl^-	meq/l	۰/۱	۰/۱	۰/۱	۰/۱	۰/۱
SO_4^{2-}	meq/l	۰/۰۲	۰	۰	۰	۰
Ca^{2+}	meq/l	۰	۰	۰	۰	۰
Mg^{2+}	meq/l	۰	۰	۰	۰	۰
Na^+	meq/l	۰/۰۶	۰/۰۳	۰/۰۳	۰/۰۱	۰/۰۲
K^+	meq/l	۰	۰	۰	۰	۰
میزان آنیون کل	meq/l	۰/۳۷	۰/۲۵	۰/۱۷	۰/۱۵	۰/۱۵
میزان کاتیون کل	meq/l	۰/۰۶	۰/۰۳	۰/۰۳	۰/۰۱	۰/۰۲
قلیائیت کل	mg/l	۱۲/۵	۷/۵	۲/۵	۲/۵	۲/۵



شکل ۱۱. نمایش تغییرات pH محصول برحسب pH خوراک.

تفاوت EC دو سیستم، نقاط کلیدی دو نمودار دستخوش اختلاف شده‌اند. بررسی دقیق‌تر، بر اساس تغییرات EC برحسب pH ورودی (شکل ۱۲) افت و خیز کیفیت محصول مطابق پیش‌بینی صورت گرفته به‌وضوح مشاهده می‌شود.

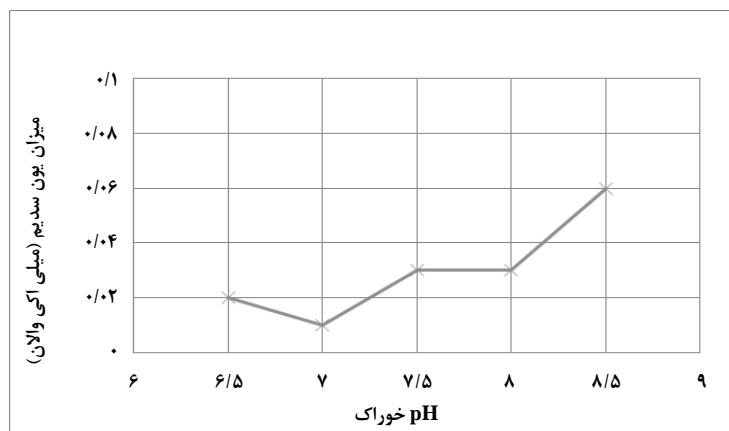
از شکل (۱۱)، استنباط می‌شود که تغییرات pH خروجی در مقادیر بین ۷ و ۷/۵ شدت گرفته و نقطه ۸ به مثابه نقطه عطف عمل می‌کند. تشابه میان شکل‌های (۱۱) و (۶) شکل‌گیری این نقطه را به وضوح بیان می‌کند. از سوی دیگر، با توجه به شرایط و



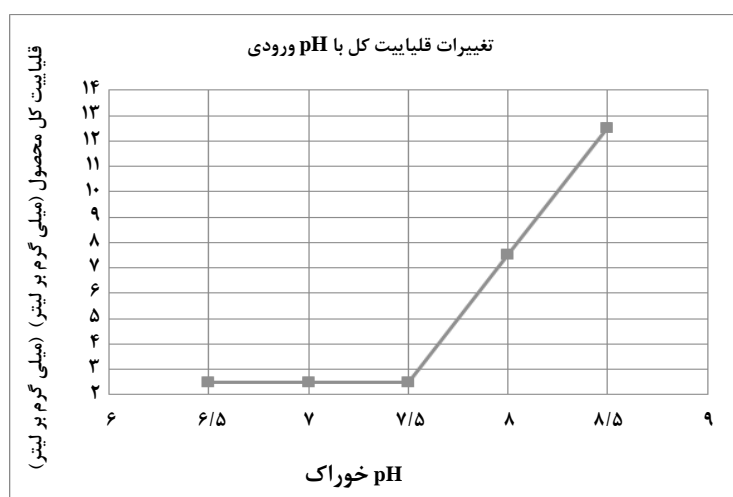
شکل ۱۲. تغییرات EC محصول برحسب pH خوراک ($\mu\text{S/cm}$).

ناشی از رشد ناخالصی‌های موجود به تناسب تغییرات اعمال شده در ورودی، دلیلی بر وجود سایر یون‌های عبور داده شده از غشاء است. اطلاعات موجود در جدول (۴) نشان دهنده فقدان سایر کاتیون‌ها، جز سولفات است که در $\text{pH}=8/5$ ظاهر شده است. از این‌رو، اندازه‌گیری مقادیر آنیون موجود الزامی می‌نماید. در نخستین گام میزان قلیابیت کل اندازه‌گیری و منحنی تغییرات آن در شکل (۱۴) ترسیم شد.

از نمودار بالا چنین برمی‌آید که افزایش کاستیک در ورودی تا $\text{pH}=7/5$ عامل بهبوددهنده کیفیت خروجی است و پس از آن با تأثیر بر خلوص محصول و گذردگی آن، به صورت معکوس عمل می‌کند. برای پایش تاثیر تزریق کاستیک بر pH ورودی، در شکل (۱۳) تغییرات میزان سدیم در خروجی مشاهده می‌شود. افزایش pH در ورودی با تزریق کاستیک منجر به اعمال تغییرات جدی در EC شده است، حال آنکه غلظت سدیم تا پیش از $\text{pH}=8$ برای ورودی افزایش جدی از خود بروز نمی‌دهد. افزایش جدی EC

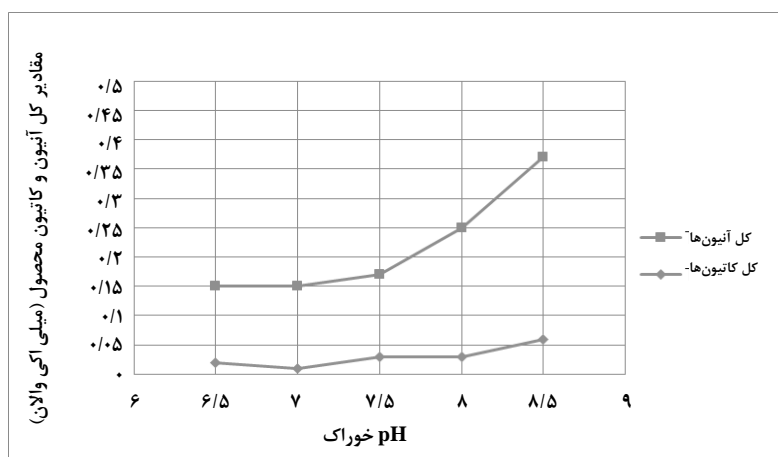


شکل ۱۳. تغییرات میزان سدیم (میلی اکی والان) محصول برحسب pH خوراک.



شکل ۱۴. میزان تغییرات کلیابیت کل محصول (میلی گرم بر لیتر) برحسب pH خوراک.

این نمودار رابطه تغییرات رسانش الکتریکی و pH در خروجی را برحسب کلیابیت کل به وضوح برقرار می‌کند. براین مبنا، تغییرات کل آنیون‌های موجود برحسب pH ورودی اندازه‌گیری شده که در شکل (۱۵) مشاهده می‌شود و شدت تغییر میزان آنیون‌ها برحسب افزایش pH ورودی را به وضوح نمایش می‌دهد.



شکل ۱۵. تغییرات مقادیر کل آنیون و کاتیون محصول (میلی اکی والان) برحسب pH خوراک.

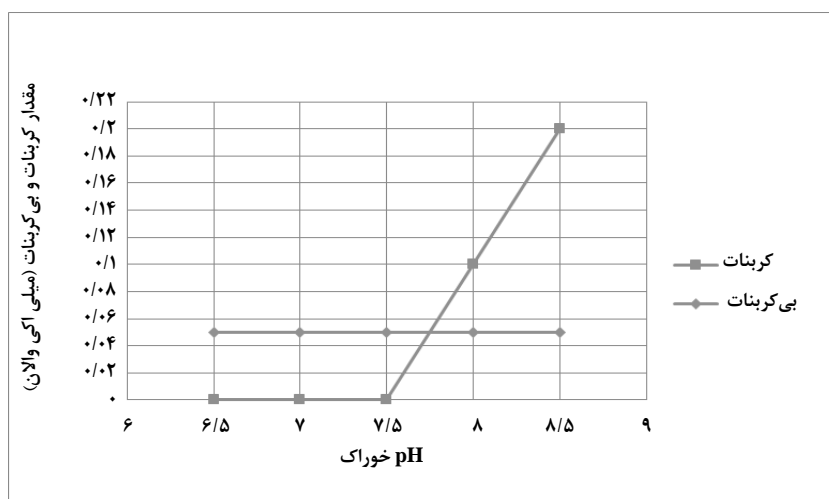
ترکیبات از غشا محاسبات شوارتزناخ است، نقطه بهینه pH در ورودی با نقطه بهینه تعادلی تولید بی کربنات الزاماً باید هماهنگ یا منطبق باشند. به این ترتیب، می‌توان نقطه کمینه نمودار تغییرات pH ورودی برحسب مقدار EC در خروجی را با نقطه بهینه عبوردهی عوامل کربناته به وضوح تطبیق داد. هرچند، با مقایسه این نقطه و عدد بهینه گزارش شده توسط شوارتزناخ انحراف چشمگیری مشهود بوده که این انحراف تابع یونهای محلول در آب و دمای مورد مطالعه است. این دو عامل بخشی از انحراف ۰/۵ واحدی pH را توجیه می‌کنند. اما همچنان یکی از مهمترین مفروضات ناشناخته باقی مانده که به تعادل یادشده مرتبط است. یعنی، نمودار شوارتزناخ تنها در صورت رسیدن به تعادل قابل استناد است.

نتایج آشکارا حاکی از آن‌اند که با توجه به سینتیک کند واکنش هیدراسیون CO_2 و محاسبات ارائه شده، برای اطمینان از تبدیل قسمت اعظم کربن دی‌اکسید به بی‌کربنات، باید دست‌کم ۲ دقیقه زمان ماند برای جریان خوراک پس از تزریق کاستیک در نظر گرفته شود که این مهم می‌تواند نقش مهمی در بهبود دفع CO_2 ایفا کند. علیرغم اهمیت این امر، عمده تأسیسات موجود در کشور به دلیل محدودیت فضا و طراحی حجم مورد نیاز برای تکمیل واکنش را در خطوط تامین نمی‌کنند. این امر موجب اتلاف حجم بالای کاستیک، عدم تکمیل واکنش و در نهایت افت میزان بازیافت عوامل کربناته در خروجی می‌شود. با جابه‌جا کردن محل کاستیک و بررسی نتایج از طریق پایش کاستیک مصرفی کاهش چشمگیری مشاهده شد.

چنانکه از شکل (۱۶) استنباط می‌شود، یکی از مهم‌ترین عوامل افزایش قلیابیت و آنیون کل در خروجی کماکان نیازمند بررسی است. این عامل وجود کربنات و بی‌کربنات است که اندازه‌گیری آن در pHهای گوناگون ورودی سیستم در شکل (۱۶) مشاهده می‌شود. افزایش شدید مقادیر یادشده در خروجی حاکی از گذار واکنش تعادلی بین کربن دی‌اکسید، کربنات و بی‌کربنات است و میزان عبوردهی آن از غشا و پیشرفت واکنش را به صورت همزمان بیان می‌کند. به این ترتیب، آشکار است که نمودار جروم و داده‌های مطرح شده از سوی شوارتزناخ برای سیستم موجود، تطبیق و بهینه شده است. میزان خلوص خوراک از سویی و نوع ناخالصی‌های موجود از سوی دیگر، عامل شکل‌گیری انحراف نسبی سیستم موجود از مدل‌های ارائه شده پیشین برای آب دریا و یا چاه است که، ضمن حفظ آرایش و گرادیان تغییرات، نقاط حساس نمودار را جابه‌جا کرده است.

۴. نتیجه‌گیری کلی

چنانکه از نتایج ارائه شده برمی‌آید، pH به‌عنوان مؤثرترین عامل قابل کنترل بر کیفیت محصول مورد بحث است. نخستین و بارزترین پارامتر تأثیر گرفته از شاخص pH در ورودی سیستم، EC است که خود برآیندی از وجود کلیه ترکیبات یونی محلول به‌شمار می‌آید. دومین پارامتر، میزان کربنات و بی‌کربنات محلول است که وجود آن در خروجی مخاطرات خوردگی را برای مصرف کنندگان افزایش می‌دهد. از آنجا که مهم‌ترین منبع علمی در جلوگیری از عبور این



شکل ۱۶. کربنات و بی‌کربنات موجود در محصول (میلی اکسی والان) برحسب pH خوراک.

- [1] El-Saie, M. A., El-Saie, Y. M. A., El Aziz, M. A., "Experimental facility to study the heating effect of raw water on the varying main parameters", *Desalination*, Vol. 134, pp. 63-76, (2001).
- [2] Djebedjian, B., Gad, H., Khaled, I., Rayan, M. A., "An experimental investigation on the operating parameters affecting the performance of reverse osmosis desalination system", *Proceedings of IWTC10*, pp. 703-715, (2006).
- [3] X-Lewabrane. "Principles of Reverse Osmosis Membrane Separation," Co., L., Ed., Kennedyplatz, 50569 Köln, Germany, ed., (2013).
- [4] HYDRANAUTICS, in Knowledge Center, Company, N., Ed., ed. Oceanside, CA 92058 USA.
- [5] Ludwig, H., "Reverse osmosis in the desalination of brackish water and sea water", *Desalination*, Vol. 36, pp. 153-178, (1981).
- [6] Ray, J. P., Engelhardt, F. R., "Produced water: Technological/environmental issues and solutions", vol. 46, Springer Science & Business Media, (2012).
- [7] Simpson, A., Kerr, C., Buckley, C., "The effect of pH on the nanofiltration of the carbonate system in solution", *Desalination*, Vol. 64, pp. 305-319, (1987).
- [8] Glazer, B., "Chemical composition of seawater; Salinity and the major constituents," ed. University of Hawaii, USA: Department of Oceanography, (2015).
- [9] Goosen, M. F., Sablani, S. S., Al-Maskari, S. S., Al-Belushi, R. H., Wilf, M., "Effect of feed temperature on permeate flux and mass transfer coefficient in spiral-wound reverse osmosis systems", *Desalination*, Vol. 144, pp. 367-372, (2002).
- [10] Cath, T. Y., Childress, A. E., Elimelech, M., "Forward osmosis: principles, applications, and recent developments", *Journal of membrane science*, Vol. 281, pp. 70-87, (2006).
- [11] Analyzer, O. S., "OLI Systems Inc., Morris Plains, NJ," ed, (2010).
- [12] Schwarzenbach, G. Meier, J., "Formation and investigation of unstable protonation and deprotonation products of complexes in aqueous solution", *Journal of inorganic and nuclear chemistry*, Vol. 8, pp. 302-312, (1958).
- [13] Gutz, I., "CurTiPot-pH and Acid-base Titration Curves: Analysis and Simulation Software, Version 3.6. 1," ed., (2012).
- [14] Mook, W., "Chemistry of carbonic acid in water", *Environmental isotopes in the hydrological cycle—principles and applications*, Vol. 1, pp. 143-166, (2001).
- [15] Lower, S. K., "Carbonate equilibria in natural waters", *Simon Fraser University*, Vol. 544, (1999).
- [16] Kern, D. M. "The Hydration of Carbon Dioxide", *Journal of Chemical Education* Vol. 37, pp. 14-23, (1960).