

بررسی سناریوهای حذف بور از آب دریا توسط فرآیند اسمز معکوس

حامد عزیزی نامقی^۱، ابراهیم مولائی قاسم آباد^۱، علی فرهنگند^{۲*}

۱- کارشناس ارشد فرآیندهای آب و فاضلاب، شرکت مهندسی مشاور طوس آب

۲- مدیر پروژه و معاونت طرحها، شرکت مهندسی مشاور طوس آب

* afarahmand@tooss-ab.com

چکیده

از نظر بیولوژیکی بور یک ماده مغذی برای بسیاری از گیاهان می باشد. اگرچه غلظت های بالای بور در آبیاری کشاورزی اثرات سمی به وجود می آورد، از طرفی غلظت های بسیار پایین آن هم بازده محصول را کم می کند. سطح بالای بور در آب آشامیدنی برای انسان نیز می تواند سمی باشد. در فرآیند نمک زدایی آب دریا، استانداردها و دستورالعمل های موجود جهت دستیابی به غلظت مورد نظر بور در آب، بر طراحی فرآیند اسمز معکوس تأثیر گذار است؛ زیرا دستیابی به غلظت های پایین دشوار است. شکل گیری اسید بوریک به عنوان تابعی از pH خوراک به نظر می رسد که تنها فاکتور مهمی است که بر دفع بور توسط غشاهای اسمز معکوس حاکم می باشد. برای حل این مشکل، نسل جدید غشاهای اسمز معکوس پلی آمیدی آب دریا که همزمان دارای شار بالا و دفع بالایی از TDS و بور هستند، ساخته شدند. به منظور ارزیابی اثر اقتصادی این غشاهای، هزینه تولید سیستم های غشایی اسمز معکوس آب دریا (SWRO) با آرایش های مختلف، غشاهای اسمز معکوس آب لب شور (BWRO) در شرایط pH بالا و رزین های جاذب بور طراحی و مورد استفاده قرار گرفتند. در نتیجه، سیستم چند مرحله ای شامل غشاهای SWRO به همراه غشاهای BWRO در pH بالا و استفاده از جاذب رزینی بور برای شوراب غشاهای BWRO، اقتصادی ترین سیستم می باشد.

کلمات کلیدی: فرآیند اسمز معکوس آب دریا، جداسازی بور، pH خوراک، غشاهای دفع بالا، رزین های جاذب بور

۱- مقدمه

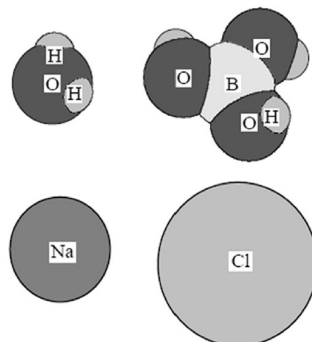
بور یک شبه فلز در گروه ۱۳ جدول تناوبی است. ایزوتوپ های پایدار بور از جرم های ۱۰ و ۱۱ هستند که به ترتیب در نسبت حدی ۲۰٪ به ۸۰٪ وجود دارند و منجر به وزن اتمی میانگین ۱۰/۸۱ می شود. بور دارای حالت های اکسیداسیون مختلف در ترکیبات است، اما مهم ترین

و رایج ترین آن $+3$ است. حالت های اکسیداسیون پایین تر $+1$ ، صفر یا کمتر از صفر تنها در ترکیباتی از جمله بوران های بالاتر (مانند B_3H_9)، هالیدها (مانند B_4Cl_4)، بوریدهای فلزی (مانند Ti_2B) و یا در برخی ترکیبات حاوی پیوندهای چندگانه B-B وجود دارد [۱]. بور می تواند با هر فرآیند فاضلاب طبیعی و منابع انسانی به محیط وارد شود. بیشترین غلظت بور در رسوبات و سنگ های رسوبی یافت می شود. در حال حاضر، بور و ترکیبات آن به طور گسترده ای در صنایع مختلف تولید مانند مواد افزودنی برای شیشه بور و سیلیکات، لعاب، لوازم آرایشی، چرم، نساجی، رنگ پردازش -چوب، مواد شوینده، حشره کش و در تهیه ضد عفونی کننده و دارو استفاده می شود [۲].

بور در محیط آبی به طور عمده به صورت اسید بوریک (H_3BO_3)، نمک های بورات و بوراکس است. اسید بوریک یک جامد روغنی و محلول در آب است (55 g/L در 25°C). بور با آرایش الکترونی $1s^2 2s^2 2p^1$ الکترون گیرنده است، در نتیجه اسید بوریک به صورت اسید ضعیف عمل می کند. تجزیه اسید بوریک فقط می تواند از طریق فرآیند هیدرولیز اتفاق بیفتد؛ یعنی با پذیرش یک یون هیدروکسیل به عنوان اسید لویس عمل کرده تا یون تتراهیدروکسی بورات را تشکیل دهد که با دستگاه رامن اسپکتروسکوپی^۱ قابل تشخیص است [۱-۳].



بنابراین، فرم های غالب از بور معدنی در سیستم های آبی طبیعی، اجزای تک هسته نظیر اسید بوریک و یون بورات ($B(OH)_4^-$) هستند. نحوه توزیع این دو جزء بستگی به اولین ثابت تجزیه ای K_a اسید بوریک دارد. اولین ثابت تجزیه ای در آب تازه در دمای 25°C برابر با $5/8 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$ می باشد، در حالی که برای ثابت تجزیه مراحل دوم و سوم برای اسید بوریک به ترتیب $1/8 \times 10^{-13}$ و 3×10^{-14} گزارش شده است. مقدار $pK_a (= -\log(K_a))$ اسید بوریک در آب دریا مصنوعی در دمای $25/8^\circ \text{C}$ و شوری 35 g/L برابر $8/6$ و در آب تازه در دمای 25°C برابر $9/24$ می باشد [۳]. در pH های زیر این مقدار pK_a (معادله ۱)، اسید بوریک به صورت غیر تجزیه ای وجود دارد. از آنجایی که بور یک عنصر الکترون گیرنده است، شعاع کریستالی اسید بوریک نسبتاً بزرگ، در محدوده $261/0 - 246/0 \text{ nm}$ است. اما، اسید بوریک به ضعیفی هیدراته می شود و بنابراین انتظار می رود که شعاع هیدراته آن کوچک باشد [۱]. اسید بوریک محلول در آب بدون بار است و دارای ساختار مثلی می باشد. شکل ۱ اندازه واقعی مقایسه ای بین مولکول اسید بوریک و یون های سدیم و کلر را در آب نشان می دهد [۳].



شکل ۱: مقایسه اندازه بین اسید بوریک و برخی اجزای دیگر در محلول های آبی [۳]

در غلظت های به نسبت پایین از بور (22 mg/L یا $0/02 \text{ M}$)، فقط گونه های تک هسته $B(OH)_3$ و $B(OH)_4^-$ حضور دارند. اما، در غلظت های بالاتر و با افزایش pH، به خصوص بالای $pH=10$ ، یون های چند هسته مانند $[B_3O_3(OH)_5]^{2-}$ و $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$ تشکیل خواهند شد. تشکیل این حلقه ها به تداخل مولکول های اسید بوریک و یون های بورات در محلول نسبت داده می شود [۱].

¹ Raman spectroscopy



با توجه به افزایش تقاضای آب برای مصارف کشاورزی، آشامیدنی و صنعتی از یک سو و کاهش مخازن آب تازه از سوی دیگر، تأمین کنندگان آب مجبور به گرایش به سمت دیگر منابع هستند. نمک زدایی از آب دریا با استفاده از فرآیند اسمز معکوس به هدفی برای تولید آب آشامیدنی تبدیل شده است. با این وجود، استفاده از آب دریا منجر به عبور یکسری از آلاینده های کمیاب^۱ به آب تولیدی نهایی می شود. بور یکی از متداول ترین عناصر موجود در تراوه اسمز معکوس آب دریا است. غلظت بور در آب دریا می تواند در بالاترین حد ۷ mg/L در خلیج فارس و در حالت عادی ۴-۵ mg/L باشد [۳]. برای آب دریا با غشاهای RO سنتی در pH خنثی، کاهش غلظت بور در تراوه به مقدار کمتر از ۱ mg/L کار راحتی نیست. عامل محدود کننده اصلی برای حضور بور در آب نمک زدایی شده، آسیب احتمالی بور به برخی گیاهان و در نتیجه کاهش بازده محصولات کشاورزی است. در میان گیاهان، مرکبات حساس تر هستند، برگ هایشان در غلظت های بیشتر از ۰/۳ mg/L بور در آبیاری کشاورزی، آسیب می بیند. مقدار بور بیشتر، بازده تولید میوه را کاهش می دهد. غلظت بور در محدوده ۰/۵-۰/۳ mg/L برای مرکبات و انگور، و ۰/۵-۰/۷۵ mg/L برای غلات بالاترین حد مجاز در آبیاری کشاورزی است [۳ و ۴]. اگر چه یک مقدار حداقل از بور در زنجیره غذای انسان نقش مهمی ایفا می کند، اما مقادیر مازاد آن برای انسان می تواند سمی باشد. علائم مسمومیت بور در انسان عبارتند از تهوع، استفراغ، اسهال، درماتیت، بی حسی، کاهش فعالیت جنسی، کم اشتها، آسیب کلیه، کاهش وزن و در نهایت مرگ ناشی از فروپاشی گردش خون. نتایج منفی در تعداد زیادی از آزمایش های جهش-زایی نشان می دهد که اسید بوریک و بوراکس دارای سمیت ژنتیکی نیستند. در مطالعات طولانی مدت در موش ها، اسید بوریک و بوراکس باعث افزایش میزان بروز تومور نشد [۱-۳]. حداکثر میزان مصرف ایمن بور بر طبق گزارشات سازمان بهداشت جهانی ۱۳ mg/d می باشد. پیش از رویش دندان، قرار گرفتن در معرض اسید بوریک می تواند مضر باشد. قرار گرفتن در معرض بور به صورت دهانی (روش خوراکی) می تواند سمیت تولید مثل ایجاد کند [۱].

استانداردها یا دستورالعمل ها برای غلظت بور در آب آشامیدنی در اطراف جهان به طور گسترده ای متفاوت، محدوده آن از ۵-۰/۵ mg/L است (جدول ۱). حد مجاز غلظت بور در آب آشامیدنی معمولاً توسط در نظر گرفتن یک سری از فاکتورها شامل سلامت انسان و محیط زیست، ویژگی های اجتماعی و طبیعی، فن آوری های موجود و اثربخشی هزینه ها تعیین می شود. به نظر می رسد مقادیر استاندارد یا دستورالعمل بور در آب آشامیدنی بر پایه تحمل گیاهان است که بیشتر به مواد محتوی بور حساس می باشد. سطح بور تنظیم شده در آب آشامیدنی در کانادا ۵ mg/L است که احتمالاً به این دلیل است که اولاً حضور بور در آب تازه بسیار پایین و ثانیاً نمک زدایی آب دریا در کانادا استفاده نمی شود. فن آوری های حال حاضر برای دفع بور هم می تواند در قوانین تأثیر گذار باشد. سازمان بهداشت جهانی برای سال های متعددی، محدوده ی بور در آب آشامیدنی را کمتر از ۰/۵ mg/L در نظر گرفته است. اما، از سال ۲۰۱۱ کمیته کیفیت آب آشامیدنی تصمیم گرفت مقدار بور در دستورالعمل را ۲/۴ mg/L در نظر بگیرد و این مقدار در دستورالعمل ها ثبت گردد. با این حال، اگر تصمیم بر آن باشد که آب تولیدی برای آبیاری کشاورزی استفاده شود، محدوده غلظت بور ۰/۵-۰/۳ mg/L در تراوه فرآیند RO در نظر گرفته می شود [۳ و ۱].

^۱ Trace contaminants

جدول ۱: استانداردها و مقادیر مجاز برای بور در آب آشامیدنی [۱]

Regulations and guidelines (mg/L)	Time of issuing	1990	1997	1998	2000	2001	2003	2004	2005	2006	2007	2009
	WHO		→ 0.3	→	0.5							
European Union (EU)				1.0								
Canada								5.0				
New Zealand					1.4							
Australia								4.0				
Israel								0.3				
Singapore								1.0				
Abu Dhabi								1.5				
U.S. (California)								1.5				
Japan (Fukuoka)					1.5							
Ashkelon (Israel)									≤0.4			
Palmahim (Israel)											≤0.4	
Dhekelia (Cyprus)				<1								
Larnaca (Cyprus)						<1						
Sydney (Australia)												<1
Perth (Australia)												≤2

---: Not regulated or data unavailable.

به طور کلی روش ساده و آسانی برای حذف بور از آب و پساب وجود ندارد. فن آوری اسمز معکوس که امروزه برای شیرین سازی آب دریا به کار می رود با چالش بزرگی برای حذف بور روبرو است. لذا روش های مختلفی برای حذف آن توسط این فرآیند ارائه شده است. هدف این مقاله مرور جامع و مقایسه عملکرد روش های حذف بور از آب دریا با استفاده از فن آوری اسمز معکوس، بررسی نقاط ضعف و قوت آن و ارائه پیشنهادات مربوط روی پروژه های آتی به منظور اجرای فن آوری های تازه توسعه یافته در مقیاس واقعی یا برای کاهش هزینه های عملیاتی سایر روش ها برای حذف بور است.

۲- فرآیند اسمز معکوس برای حذف بور

فرآیند نمک زدایی RO آب دریا به منظور حذف بور دارای سه عیب عمده می باشد. اول وابستگی فرآیند به pH، دوم دفع پایین بور از اولین گذر برای تراوه نمک زدایی و سوم اتلاف انرژی توسط فرآیند می باشد. لذا، امروزه اکثر واحدهای نمک زدایی از چند مرحله یا ترکیبی از فرآیندهای مختلف برای دفع مؤثر بور و رفع مشکلات دیگر استفاده می کنند.

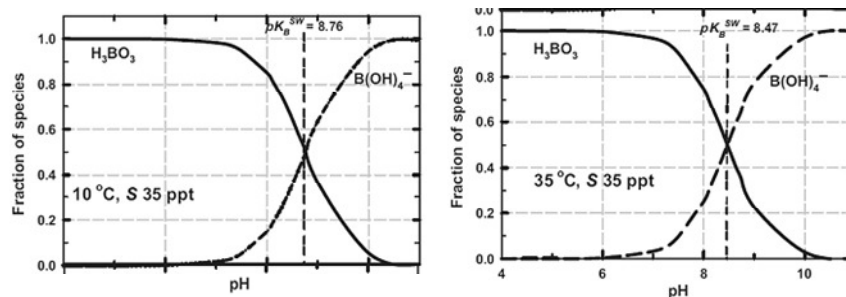
- سیستم SWRO تک
- سیستم SWRO به همراه رزین تبادل یونی انتخاب گر بور (BSR)
- سیستم SWRO به همراه فرآیند هیبریدی از BSR و یا BWRO.

در اولین و ساده ترین روش سیستم تک گذره SWRO با غشاهای دفع بالای بور استفاده می شوند. این روش برای پروژه هایی که نیازمند غلظت ۱-۰/۸ mg/L از بور در تراوه RO هستند به کار برده می شود، زمانی که بور در خوراک آب دریا در حدود ۴-۵ mg/L و دمای آب دریا ۱۸-۲۶ °C است. هزینه آب تولیدی برای این روش در حدود ۰/۵۲ US\$/m³ of product - ۰/۳۸ است. دفع بور در فرآیند غشا RO تک مرحله ای تحت شرایط عملیاتی طبیعی در حدود ۶۰-۴۰٪ است. به عنوان مثال یک واحد فرآیندی نمک زدایی دو مرحله ای آب دریا دارای غلظت بور ۵/۲-۴/۹۸ mg/L و دما ۲۲-۲۲/۴ °C است. این واحد دارای ۴ ردیف از المان های غشایی SW30HR-380 است. هر ردیف شامل ۵۲ حوضینگ فشاری^۱ در مرحله اول و ۳۸ حوضینگ فشاری در مرحله دوم با یک پمپ بوستر میانی است. هر حوضینگ شامل ۷ المان غشایی است. مقدار TDS خوراک ۳۷۸۳۰ mg/L و واحد نمک زدایی ۲۹۰ m³/h آب در درصد بازیابی ۵۵٪ با

¹ Pressure vessel (PV)

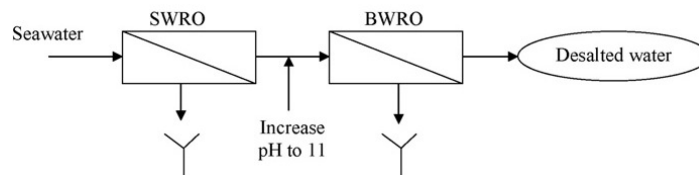
شار تراوه میانگین طراحی شده LMH ۱۵ تولید می نماید. با این تفاسیر، غلظت بور در خروجی گذر اول با بازیابی پایین آب دریا mg/L ۰/۷-۰/۶ و غلظت آن در جریان آب تولیدی ترکیبی نهایی از هر دو گذر با بازیابی کلی ۵۵٪ در محدوده mg/L ۰/۸۶-۰/۷۹ است [۵].

همان طور که ملاحظه شد، حذف بور اساساً وابسته به pH خوراک است. شکل ۲ اجزای اسید بوریک تجزیه شده و تجزیه نشده حاضر در آب را نشان می دهد. عموماً به دلیل نسبتاً بالا، اسید بوریک دارای محدودیت تجزیه شدن در pH های خنثی یا اسیدی است. در pH پایین (<7)، اجزای اصلی اسید بوریک در فرم مولکولی است. به دلیل عدم حضور بارهای یونی، هیدراته شدن مولکول ضعیف است و نمی تواند آن بارها را بهبود بخشد. این منجر به کوچکتر شدن اندازه و دفع کمتر این مولکول ها توسط غشا می شود. از آن طرف فرم تجزیه شده $(B(OH)_4^-)$ به خوبی هیدراته می شده، و منجر به شعاعی بزرگتر و بهبود بار منفی یونی می شود. این پدیده به نوبه خود منجر به افزایش دفع، توسط ممانعت و رد توسط غشا باردار منفی می شود. زمانی که بور در آب به فرم اسید بوریک است (pH < 7)، قادر به تشکیل پل های هیدروژنی با گروه های فعال غشا و نفوذ از طریق غشا درست از همان مسیری که اسید کربونیک یا آب عبور می کنند، می باشد. این توضیح می دهد که چرا تراوه RO به طور قابل توجهی اسیدی تر از خوراک است. مشکل بعدی این است که اسید بوریک می تواند به داخل غشا RO رسوخ کرده؛ این منجر به تشکیل کمپلکس های نمک بور و در نتیجه مولکول های بزرگتر می شود، که تمایل دارند شار غشا در فرآیند RO را کاهش دهند [۳].



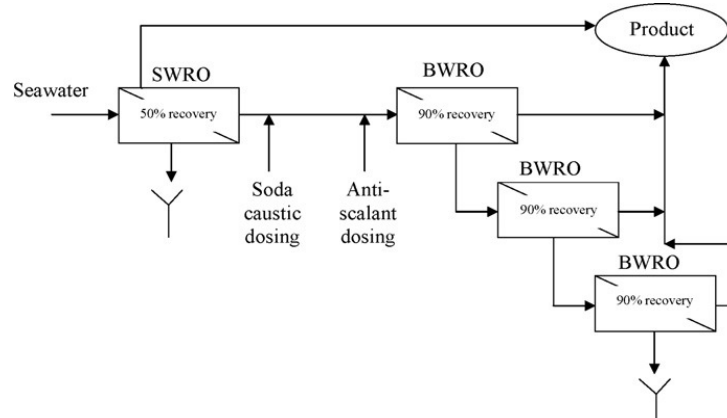
شکل ۲: کسر اسید بوریک و یون بورات به عنوان تابعی از pH برای آب دریا با شوری ۳۵٪ و دو دمای ۱۰ و ۳۵ درجه سلسیوس [۳]

در روش دوم سیستم چندگذره SWRO به همراه BWRO استفاده می شود. این روش برای سیستم هایی پیشنهاد می شود که نیاز به غلظت mg/L ۰/۵-۰/۴ از بور در تراوه دارند و غلظت بور در آب دریا در حدود mg/L ۳/۶-۴ است. این روش همچنین برای آب هایی با دمای ۳۴ °C به کار برده می شود. هزینه آب تولیدی برای این روش در حدود US\$/m³ of product ۰/۴۵-۰/۵۵ است. به طور تجربی، واحدهای اسمز معکوس نمک زدایی آب دریا به منظور حذف مؤثر بور براساس سطح استاندارد WHO (۰/۵ mg/L) عموماً شامل دو یا چند گذر، با pH طبیعی (۶-۷) در اولین گذر و pH بالاتر تا حدود ۱۱ در گذر دوم، هستند (شکل ۳). تعداد دفعات گذر بستگی به موارد متعددی دارد، که در آن مشخصه آب خوراک و استانداردهای آب تولیدی نقش مهمی را ایفا می نمایند. گذر اول به طور متداول با غشاهای فشار بالای RO برای آب دریا تجهیز می شود. از آنجایی که TDS بعد از گذر اول به طور مؤثری کاهش داده می شود، دفع TDS بالا در ادامه نیاز نیست. در نتیجه، غشاهای فشار پایین RO برای آب لب شور می تواند در گذر دوم به منظور ذخیره انرژی و رسیدن به درصد بازیابی بالاتر استفاده شود. بسته به مقدار pH، بازیابی و درصد دفع Mg و Ca غشاهای مورد استفاده، نیاز است تا توجهاتی برای احتمال رسوب گذاری $Mg(OH)_2$ و $CaCO_3$ در نظر گرفته شود. به همین دلیل، استفاده از ترکیبات ضد رسوب باید در نظر گرفته شود، یا ترکیبی از pH و بازیابی تنظیم شده تا پتانسیل رسوب گذاری در شوراب به حداقل برسد [۵۱].



شکل ۳: نمکزدایی دوگذره و سیستم حذف بور [۱]

در همین راستا، به منظور کاهش بور مرحله دوم، طراحی نوآورانه‌ای به نام پیکربندی قسمتی چندبخشی^۱ طراحی شده است و برای اولین بار در نمکزدایی آب دریا در واحد ایلت (Eilat)، فلسطین اشغالی انجام شد. در این سیستم، تراوه از هر دو انتهای حوضینگ‌های غشایی گذر اول جمع‌آوری می‌شود (شکل ۴). تراوه حاصل از خوراک آخری با غلظت بور و شوری پایین برای اختلاط به کار برده می‌شود، در حالیکه تراوه تولیدی از شوراب آخری با غلظت بور بالا به عنوان خوراک به مرحله دوم منتقل می‌شود. راندمان دفع بور نسبت عکس با نسبت تقسیم‌بندی چندبخشی دارد. گزارش شده است که دفع کلی بور از ۹۱٪ به ۸۷٪ کاهش می‌یابد زمانی که نسبت تقسیم‌بندی به ترتیب از ۲۸٪ به ۸۰٪ افزایش می‌یابد. به منظور حذف مؤثر بور، pH تراوه بعد از گذر اول بایستی تا ۱۰، قبل از ورود به گذر دوم، افزایش یابد. چنین pH بالایی منجر به رسوب نمک‌های بسیار کم محلول می‌شود، بنابراین ترکیبات ضد رسوب بایستی به خوراک گذر دوم با نرخ مناسبی برای جلوگیری از فلسی شدن^۲ تزریق شود. یکی دیگر از نگرانی‌های مربوط به پیکربندی چندگذره، افزایش هزینه‌های عملیاتی به علت بهبود کلی سیستم است [۱].



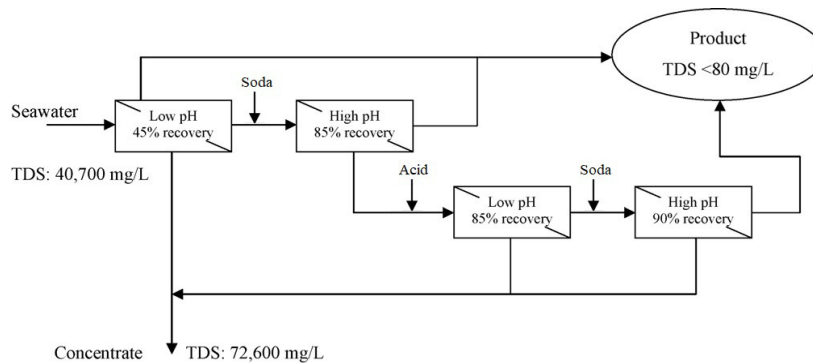
شکل ۴: دیاگرام جریان واحد نمکزدایی آب دریا در ایلت، فلسطین اشغالی [۱]

در شرایطی که TDS آب خوراک به طور قابل ملاحظه‌ای بالا است و استاندارد سخت‌گیرانه برای آب تولیدی وجود دارد، یک سیستم RO پیچیده احتمالاً استفاده می‌شود مشابه آن چه در آشکلون (Ashkelon)، فلسطین اشغالی استفاده شد. این روش به طور گسترده برای سیستم‌هایی پیشنهاد می‌شود که نیاز به غلظت پایین بور (۰/۴ mg/L)، کلر (۱۵ mg/L) و TDS پایین (۲۵ mg/L) در تراوه نهایی دارند و غلظت بور در آب دریا در حدود ۴/۸-۶/۳ mg/L است. سیستم مورد نظر از ۴ گذر RO به صورت سری برای تصفیه آب دریا با TDS ۴۰۷۰۰ mg/L استفاده می‌نمود (شکل ۵). دبی آب تولیدی در حدود ۱۰۰ MCMPY است. هزینه آب تولیدی برای این روش در حدود ۰/۵۲ US\$/m³ of product - ۰/۴۷ است [۵۱].

^۱ Split parting configuration

^۲ Scaling

اولین گذر از اولین و دومین مرحله در pH پایین عمل می کند که هدف از آن حذف TDS و افزایش بازده بدون پدیده فلسی شدن روی غشاها می باشد. گذر دوم از اولین و دومین مرحله به منظور رسیدن به دفع بالاتر از بور در pH بالا (>10) عمل می کند. در این روش، گذر اول مرحله اول یک سیستم سنتی نمک زدایی RO آب دریا است. غلظت بور در تراوه به حدود $1/5 - 0/9$ mg/L می رسد. گذر دوم مرحله اول به عنوان مرحله ای با pH بالا و درصد بازیابی متوسط به منظور جلوگیری از رسوب $Mg(OH)_2$ و $CaCO_3$ روی سطح غشا شناخته می شود. تراوه مرحله دوم دارای غلظت کم بور است و آب محصول را تشکیل می دهد. اما شوراب آن دارای غلظت بالایی از یون های بور، یون های Ca و Mg می باشد و در مرحله سوم RO به عنوان خوراک مصرف می شود. لذا، مرحله سوم RO از شوراب مرحله دوم در pH اسیدی ضعیف به عنوان خوراک استفاده می کند و می تواند به عنوان واحد بازیابی بالا و pH پایین عمل نماید. pH خوراک آب پایین نگه داشته می شود تا از رسوب نمک های $CaCO_3$ و $Mg(OH)_2$ جلوگیری شود و امکان بازیابی بالا اما دفع پایین بور حاصل شود. در همین راستا، خوراک مرحله چهارم از شوراب مرحله سوم در pH بالا به منظور کاهش غلظت بور استفاده می نماید. این سیستم نمک زدایی دارای مزایای بسیاری است از جمله مصرف انرژی پایین، زیرا که شوراب مرحله دوم به عنوان خوراک با کمترین اتلاف انرژی وارد مرحله سوم می شود. انرژی مورد استفاده در افزایش فشار شوراب مرحله سوم و چهارم را می توان از طریق توربین پیلتون بازیابی نمود و آن را در بوستر پمپ مرحله سوم استفاده نمود. همچنین در این روش به علت تغییرات pH بین مراحل مصرف مواد شیمیایی کاهش می یابد. این روش دارای ایمنی عملیاتی بالایی است [۳۱].

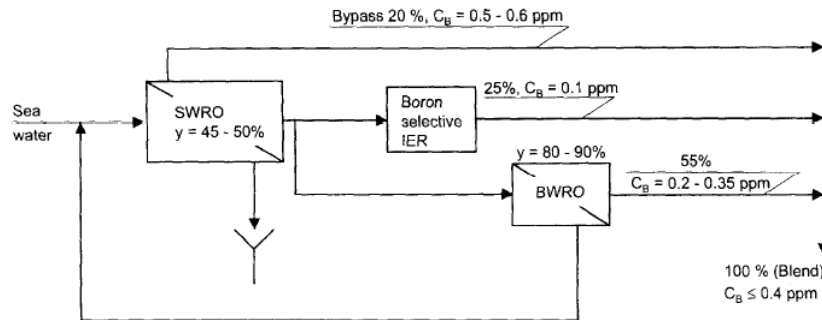


شکل ۵: دیاگرام جریان واحد نمک زدایی آب دریا در آشکلون، فلسطین اشغالی [۱].

پیشرفت دیگر در طراحی واحدهای RO آب دریا، سیستم هیبریدی است که فن آوری غشایی را با رزین تبادل یونی (IER) ترکیب می کند. این روش به طور گسترده برای سیستم هایی پیشنهاد می شود که نیاز به غلظت پایین بور ($0/4$ mg/L) و کلر ($0/1$ mg/L) در تراوه نهایی دارند و غلظت بور در آب دریا در حدود $4/5 - 6$ mg/L است. یک طرح مفهومی از این سیستم در شکل ۶ نشان داده شده است. رزین تبادل یونی انتخاب گر بور عموماً قادر به حذف بور از تراوه RO حاصل از اولین گذر به مقدار کمتر از $0/1$ mg/L می باشد که این مقدار بسیار کمتر از حد مورد نیاز است. گذر دوم سهم جریانی ۹۰-۷۵٪ از تراوه مخلوط شده نهایی با غلظت بور در حدود $0/35 - 0/2$ mg/L، جریان IER سهم ۲۵-۱۰٪ با غلظت بور در حد $0/1$ mg/L و جریان تعادلی برای مخلوط تراوه نهایی شامل جریان تراوه از گذر اول با غلظت بور در حدود $0/6 - 0/5$ mg/L است. ملنیک و همکارانش^۱ از فرآیند ترکیبی RO و الکترو دیالیز به منظور تصفیه و تولید دوباره محلول ها استفاده کرده اند. آنها مدعی شده اند که با استفاده از این فن آوری یکپارچه، نه تنها مصرف اسید دوباره تولید شده کاهش می یابد بلکه امکان بازیابی بور به صورت محصول تجاری میسر می باشد. اما میزان تأثیر و

^۱ Melnik et al.

قابلیت کاربری این فن آوری، قبل از هر گونه استفاده در تأسیسات نمک زدایی در مقیاس صنعتی، نیاز به بررسی بیشتر دارد. در نتیجه، کاربرد سیستم های هیبریدی (RO-IE) برای نمک زدایی آب دریا هنوز محدود باقی مانده است [۵ و ۳].



شکل ۶: دیاگرام جریان از یک سیستم هیبریدی RO/IE برای حذف بور [۱]

۳- نتیجه گیری

در این تحقیق، فن آوری های مختلف برای حذف بور از آب، به خصوص آب دریا، مورد بحث و بررسی قرار گرفت. اگرچه اکثر این فن آوری ها محدودیت هایی دارند و می توانند تنها در شرایطی کاربردی شوند، پتانسیل بهینه سازی و پیشرفت های صورت گرفته در این فرآیندها به منظور بهبود حذف بور در کاربردهای نمک زدایی آب دریا برجسته شد. به نظر می رسد pH محلول خوراک مهم ترین فاکتور حاکم در دفع بور توسط غشاهای RO می باشد. جداسازی بور به طرق مختلف تحت تأثیر pH محلول خوراک قرار می گیرد. یک مقدار pH بیشتر از اولین مقدار pKa اسید بوریک می تواند به طور مهمی دفع بور را از طرق مکانیزم های اندازه و دفع بار^۱ افزایش دهد. علاوه بر این، افزایش در pH محلول می تواند منجر به افزایشی در تراکم بار سطحی غشا شود، که منجر به بهبود دفع باری بین اجزای بورات دارای بار منفی و سطح غشا با بار منفی شود. شایان ذکر است که به طور تجربی، افزایش pH آب دریا به مقادیر بیشتر از ۹، به دلیل ظرفیت بافری بالای آب دریا و خطر بالای پدیده فلسی شدن روی غشاها، اقتصادی نیست. در نتیجه، افزایش pH محلول خوراک تنها در گذر دوم استفاده می شود، بعد از اینکه به مقدار کافی از کاتیون های چند ظرفیتی نظیر Ca^{2+} و Mg^{2+} حذف شد و خطر پدیده فلسی شدن در pH بالا از بین رفت. اگرچه اهمیت نقش قدرت یونی محلول روی pKa اسید بوریک پر واضح است، اما اثرات قدرت یونی روی دفع بور توسط غشاهای RO هنوز به طور ضعیفی قابل فهم است. بنابراین، تحقیقات بیشتر روی بررسی اثرات این فاکتور حیاتی روی دفع بور توسط غشاهای RO مورد نیاز است. به علاوه، با توجه به اینکه گرفتگی و تمیزکاری شیمیایی در تمام فرآیندهای غشایی RO امری اجتناب ناپذیر است، اثرات این گرفتگی غشایی و تمیز کردن شیمیایی بر روی دفع بور توسط غشاهای RO به درستی شناخته نشده است.

مراجع

- [1] Tua, K.L. Nghiema, L.D. and Chivas, A.R. 2010. Boron removal by reverse osmosis membranes in seawater desalination applications, Separation and Purification Technology, 75: 87-101.
- [2] Xu, Y. and Jiang, J.Q. 2008. Technologies for boron removal, Industrial and Engineering Chemistry Research, 47: 16-24.
- [3] Kabay, N. Bryjak, M. and Hilal, N. 2015. Boron Separation Processes (1st ed.), Elsevier.
- [4] Rahman, I. 2009. Removal of Boron from Produced Water by Co-precipitation/Adsorption for Reverse Osmosis Concentrate, M. Sc. Thesis, Faculty of California Polytechnic State University, San Luis Obispo.
- [5] Tsuda M, Shirotani I, Minomura S, Terayama Y. Effect of pressure on dissociation of weak acids in aqueous buffers. Bull Chem Soc Jpn 1976;49:2952-5.

¹ Charge repulsion