

تعزيز عمل المبادلات الشاردية في صناعة الكلور باستخدام أغشية الترشيح الدقيق

م. الحارث رضوان الخليف العبيد⁽¹⁾ ، د.م. محمد هلال⁽²⁾

الملخص

تم في هذا البحث دراسة معالجة المحلول الملحي والنواتج من ملح سبختات تدمر في مدينة حمص ومياه بلدة حفير في ريف دمشق باستخدام أغشية البولي بروبلين المتوفرة في السوق من النوع Cartridge filter لأربعة أنواع (0.5-1-5-10) ميكرون وباستخدام تقنية الترشيح الدقيق .

تم إجراء مجموعة من التحاليل الفيزيائية والكيميائية على المحلول الملحي NTU, TSS وحساب كفاءة عملية الترشيح.

كان الهدف من هذه الدراسة التوصل إلى الغشاء الذي يعطي محلولاً ملحياً مطابقاً لمواصفات محلول صناعة الكلور ولا يؤثر على المبادل الشاردي وخلايا التحليل الكهربائي التي تلي عملية المعالجة بالترشيح.

تم إجراء العمل التجريبي في وحدة صناعية في مدينة عدرا الصناعية بريف دمشق لمصنع إنتاج هيبوكلوريت الصوديوم بتقنية Diaphragm cell .

تم التوصل إلى الغشاء الأمثل وهو الغشاء 1 ميكرون من حيث مطابقة المواصفات للمحلول الملحي وعمر تشغيلي مناسب حيث أعطى نسبة إزالة تصل إلى 82 % .

الكلمات المفتاحية: صناعة الكلور – المحلول الملحي – الترشيح الدقيق – المبادلات الشاردية.

1 . طالب ماجستير- قسم الهندسة الكيميائية – كلية الهندسة الكيميائية والبتروولية – جامعة حمص .

2 . أستاذ – قسم الهندسة الكيميائية – كلية الهندسة الكيميائية والبتروولية – جامعة حمص .
(المشرف)

Enhancing the work of the ion exchanger in chloralkali industry using microfiltration membranes

Abstract

In this research , the treatment of the brine solution resulting from the salt of sabkha in Palmyra(Tadmor,syria) and the water of town of hafir was studied using the polypropylene membranes available in the market of the cartridge filter of four types (0.5-1-5-10) micron and using the microfiltration technology.

A set of physical and chemical analyses were performed on the brine solution NTU.TSS and the efficiency was calculated .

The aim of this study was to find a membrane that produces brine solution that matches the specification of the chloralkali industry solution and does not affect the ion exchanger and electrolysis cells that follow the membrane treatment process.

The experimental work was conducted in an industrial unit in Adra industrial City in the Damascus countryside .

The factory produces sodium hypochlorite using Diaphragm cell technology.

The optimal membrane was found to be 1 micron membrane in term of matching the specifications of the brine solution and having a suitable operating life , as it gave a removal rate of up to 82 % .

Keywords: chloralkali, brine , microfiltration , ion exchanger.

1- مقدمة Introduction

صناعة الكلور هي الصناعة التي تعتمد على التحليل الكهربائي لمحلول ملح كلوريد الصوديوم لإنتاج غاز الكلور بشكل أساسي وهو أحد المواد الكيميائية الأكثر وفرة التي تنتجها هذه الصناعة وله مجموعة واسعة من الاستخدامات كما يوضحه الشكل (2) حيث يبين المخطط التكنولوجي لصناعة الكلور. [2]

ان أول خطوة واهم خطوة في الصناعة هي تنقية المحلول الملحي ، توجد ثلاث تقنيات رئيسية لهذه الصناعة وهي:

1. خلايا الزئبق mercury cell

2. خلايا الحجاب diaphragm cell

3. خلايا الغشاء membrane cell

تختلف التقنيات الثلاث في الطريقة التي يتم فيها فصل منتجات الانود عن منتجات الكاتود حيث تتألف خلية التحليل الكهربائي من حجرتين إحداهما تحوي القطب السالب (الكاتود) وعنده ينتج الهيدروجين وحجرة تحوي القطب الموجب (الانود) وعندها ينتج الكلور. [1]

ان من أهم الخطوات هي تجهيز ومعالجة المحلول الملحي للتحليل الكهربائي وتقسيم الى:

1-المعالجة الأولية للمحلول الملحي.

2-المعالجة الثانوية للمحلول الملحي.

في المعالجة الأولية يتم تجهيز المحلول الملحي بخلط المياه مع الملح حتى الوصول الى كثافة 1.18 gr/ml ، ثم إضافة كربونات الصوديوم وماءات الصوديوم في مرسب عمودي واعطاؤه زمن ترسيب 7 ساعات لضمان التخلص من الأيونات غير المرغوب بها في العملية حيث يتم ترسيب أيونات الكالسيوم على شكل كربونات الكالسيوم $CaCO_3$ ويتم ترسيب أيونات المغنيزيوم على شكل ماءات المغنيزيوم $Mg(OH)_2$ ، يوضح الشكل (1) مخطط صندوقي لعملية المعالجة. [7]

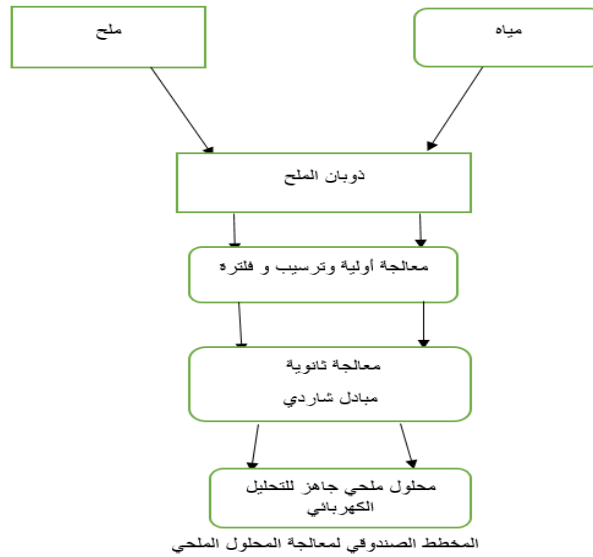
بعد الانتهاء من عملية الترسيب يؤخذ الرائق الى عملية الترشيح حيث يحوي على نسبة من المعلفات الصلبة والتي يتم فصلها باستخدام فلاتر ترشيح، أهم الشوائب في المحلول الملحي

هي أيونات الكالسيوم والمغنيزيوم والمركبات الناتجة عنها والتي تتواجد بشكل معقدات صلبة في المحلول الملحي .

يحتوي المحلول الملحي بعد المعالجة الأولية على أيونات تركيزها :

$$1-\text{Ca}^{+2} < 2 \text{ mg/l}$$

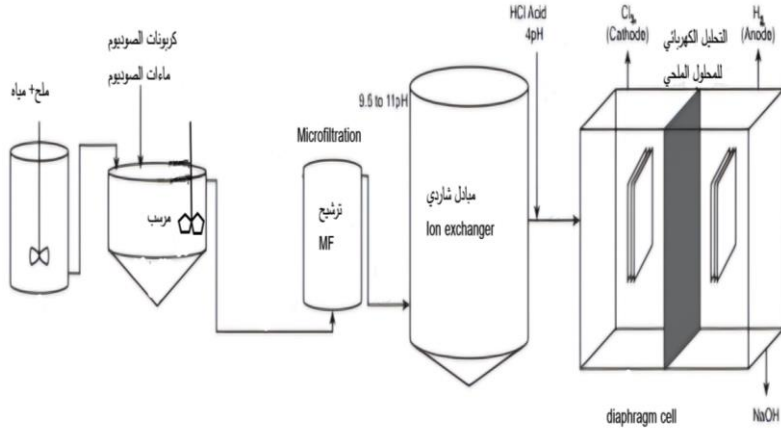
$$2-\text{Mg}^{+2} < 1 \text{ mg/l}$$



الشكل (1) المخطط الصندوقى لعملية معالجة المحلول الملحي

في المعالجة الثانوية يتم سحب المحلول الملحي بعد عملية الترشيح الى عمود يحوي مبادل شاردى من راتنجات التبادل الايوني الكاتيونية الضعيفة والتي تعمل على تخليص المحلول الملحي مما تبقى من أيونات الكالسيوم والمغنيزيوم ، حتى تسير عملية التبادل الشاردى بين المحلول الملحي وراتنجات التبادل الشاردى بشكل أمثل يجب أن يكون المحلول الملحي بعد عملية الترشيح وقبل عملية التبادل الشاردى بمواصفات عكارة NTU تتراوح بين (0.2-1) .

[2]



الشكل(2):المخطط التكنولوجي لصناعة الكلور

تطرقنا العديد من الدراسات السابقة لعملية معالجة المحلول الملحي منها:

- في عام 2007 درس الباحثون S.S.Madaeni , V.Kazemi معالجة المحلول الملحي مخبرياً باستخدام تقنية الأغشية من رتبة nanofiltration ، ولقد أشارت النتائج إلى كفاءة عالية للمعالجة ، مع صرف طاقة كبيرة وحساسية للأغشية بسبب حمولة الشوائب العالية ، تم تحديد الشروط التشغيلية المناسبة للوحدة المصممة وكان الضغط المناسب 8 bar وكفاءة في الترشيح تصل 98% [3].
- وفي دراسة نشرت سنة 2013 قام الباحثون Z.Z.Hong ,F.Li, W.Xing بدراسة الترشيح الدقيق Microfiltration للمحلول الملحي باستخدام أغشية سيراميكية في معالجة المحلول الملحي حيث بينت الدراسة أن المعوقات الصلبة الأكثر دقة هي على شكل $Mg(OH)_2$ ماءات المغنيزيوم وتتراوح أبعادها بين 0.2-7 ميكرون ووصلت كفاءة الترشيح 99% [4].
- في عام 2015 قام الباحثان J.R.Kha, S.Muhammad بدراسة تنقية المحلول الملحي لإنتاج الكلور في تقنية الأغشية وذلك لتقليل الشوائب غير المرغوب بها في المحلول الملحي في مرحلة ما قبل الترشيح وتعتبر مهمة لتقليل كمية الشوائب باتجاه المرشحات ، أشارت الدراسة الى ان المعالجة الكيميائية يجب ان تراعي الترتيب في

إضافة المواد الكيميائية وذلك لتقليل كمية المعلقات الصلبة في المحلول الملحي وان إضافة كربونات الصوديوم أولاً ثم ماءات الصوديوم ثانياً يحقق أفضل نتائج حيث تكون نسبة المعلقات في الحد الأدنى ، المعلقات الصلبة في المحلول الملحي هي كربونات الكالسيوم وماءات المغنزيوم وان أي زيادة في الكميات المضافة ستؤثر على ابعاد وشكل المعلقات، وان أفضل قيمة لـ pH العملية تتراوح بين 9-11. [5]

- وفي عام 2017 قام الباحثون M.A.Abu Bakar, A.Ahmad , M.Harun بدراسة المتغيرات التشغيلية في وحدة ترشيح المحلول الملحي والتي يمكن ان تزيد عمر المرشح ، أظهرت النتائج أنّ زيادة التدفق تسبب زيادة في عكارة المحلول الملحي [6].

انطلاقاً مما سبق جاءت الدراسة الحالية من اجل التعرف على كيفية معالجة المحلول الملحي باستخدام الترشيح الدقيق واختيار المرشح المناسب الذي يحقق مواصفات محلول صناعة الكلور .

2- أهمية البحث وأهدافه Importance of the research and it aims

تتمثل أهمية البحث في تعزيز عمل المبادلات الشاردية في صناعة الكلور من خلال استخدام اغشية ترشيح دقيق MF قبل المبادل الشاردي لتحقيق بذلك مواصفات المحلول الملحي المستخدم في التحليل الكهربائي ، ويعتبر الكلور من المواد المهمة في تصنيع هيبوكلوريت الصوديوم وهي مادة معقمة وتستخدم في صناعة الورق ومؤكسد قوي .

يهدفُ هذا العمل - بشكل أساسي - إلى تحقيق الأهداف التالية:

➤ اختيار المرشح الأمثل.

➤ دراسة العوامل التشغيلية (التدفق ، الضغط، NTU العكارة) على العملية المدروسة.

ان الهدف النهائي هو الحصول على محلول ملحي خالي من الشوائب يلبي متطلبات عملية التحليل الكهربائي للحصول على الكلور ومنتجاته .

3- مواد وطرق البحث Materials and the research methods

3-1- المواد المستخدمة في الدراسة

3-1-1- الملح (salt): هو ملح مأخوذ من سبخات مدينة تدمر ومعالج في مدينة حسياء الصناعية تبلغ نسبة كلوريد الصوديوم فيه %91.21 وتبلغ نسبة عنصر المغنزيوم %8.41 ، كما يوصى باستخدامه في صناعة الكلور [8]

3-1-2- المياه (water): تُعدُّ مياه بلدة حفير التابعة لمدينة ريف دمشق مناسبة وقريبة على مدينة عدرا الصناعية حيث تغذي المنطقة .

3-1-3- أغشية الترشيح الدقيق (Microfiltration membran):

مواصفات الاغشية المستخدمة في الدراسة :

1. مادة الغشاء : PP البولي بروبيلين صناعة شركة parma الايطالية .
2. سماكة الغشاء : 1.6 cm .
3. قطر المسام المتوسط للأغشية : $(0.5 , 1 , 5 , 10) \mu m$.
4. فرق الضغط المقترح لاستبدال الغشاء : 1 bar .
5. مساحة سطح الترشيح : $0.24 m^2$.

يوضح الشكل (3) المرشح الذي سيتم استخدامه في الدراسة:



الشكل (3) المرشح من النوع Cartridge filter

3-1-4 مواد كيميائية: كربونات الصوديوم ، ماعت الصوديوم ، حمض كلور الماء .

4. الدراسة التجريبية Experimental study

4-1-1 الأدوات والأجهزة المستخدمة في الدراسة التجريبية

استخدمت الأجهزة والأدوات التالية في الدراسة التجريبية، وهي :

1- جهاز قياس العكارة NTU

2- جهاز التحليل الطيفي spectrophotometer

3- جهاز الامتصاص الذري atomic absorption spectrometer

4- مقياس الكثافة hydrometer

5- مقياس flow meter

6- مضخة من النوع طرد مركزي

7- مقياس ضغط من النوع Bourdon Tube Gauge

8- مرسب

9- مبادل شاردي

10- مقياس pH

4-2-1 مراحل الدراسة التجريبية:

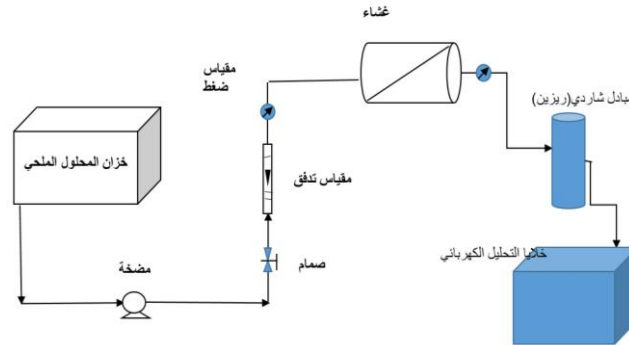
يمثل الشكل (4) صورة توضيحية للوحدة التجريبية والتي تم اجراء الدراسة عليها وتتلخص

مراحل العمل التجريبي بمايلي:

- تحضير المحلول الملحي .
- معالجة المحلول الملحي كيميائياً وترسيبه .
- ترشيح المحلول الملحي واختبار الأغشية الأربعة (10-5-1-0.5) ميكرون.
- دراسة تغيير العوامل التشغيلية مثل التدفق وهبوط الضغط مع الزمن والعكارة .
- أخذ عينات قبل المرشح وبعده وتحليلها .
- تحليل النتائج وحساب كفاءة المرشحات.



الشكل (4) صورة الوحدة التجريبية



الشكل (5) رسم توضيحي لوحد معالجة المحلول الملحي

5 - النتائج والمناقشة Results and Discussion

1. تحديد مواصفات المحلول الملحي :

بعد اختبار الاغشية الموصوفة تم اخذ عينات محلول ملحي قبل المرشح وبعده كما يبين الجدول (1) نتيجة تحليل العينات المأخوذة مثل العكارة NTU ، pH ، تركيز شوارد الكالسيوم والمغنزيوم :

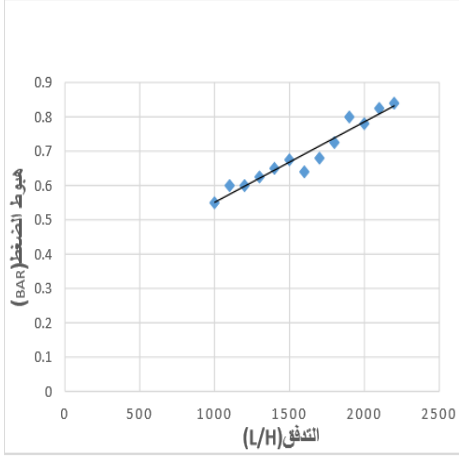
الجدول (1) نتائج تحليل عينات المحلول الملحي في الدراسة

الموصفة	المرشح 0.5 ميكرون		المرشح 1 ميكرون		المرشح 5 ميكرون		المرشح 10 ميكرون	
	قبل المرشح	بعد	قبل	بعد	قبل	بعد	قبل	بعد
NTU	3.4	0.5	3.9	0.7	3.3	1.2	3.4	1.6
TSS(PPM)	1.2	0.4	1.3	0.6	1.6	1	1.3	1.2
Ca ⁺⁺ (PPM)	5	4.7	5	4.7	0.5	0.5	0.5	0.5
Mg ⁺⁺ (PPM)	4.4	4.3	4.4	4.3	11.8	11	14	14
pH	11	11	10	10	11	11	11	11
NaCl(g/l)	320	320	320	320	320	320	320	320

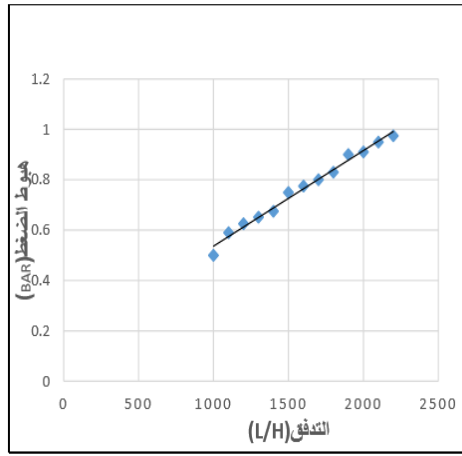
2. تأثير العوامل التشغيلية على العملية المدروسة:

أولاً- تأثير تغيير التدفق على هبوط الضغط:

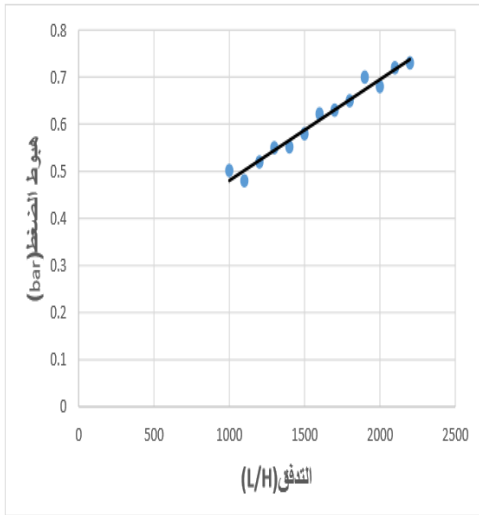
لقد قمنا باختبار أربع أنواع من الاغشية (10-5-1-0.5) ميكرون الاختبارات لمعرفة هبوط الضغط عبر الاغشية كما يوضح الشكل (6) العلاقة البيانية بين التدفق وهبوط الضغط للغشاء 0.5 ميكرون حيث يتم تجريب الغشاء وضبط التدفق بواسطة flowmeter بدءاً من 1000 L/h حتى 2200 L/h ويتم تسجيل قيمة الضغط قبل الغشاء وبعده ومن ثم حساب فرق الضغط ، نلاحظ انه بزيادة التدفق يزداد هبوط الضغط حتى يصل 1 bar وهنا يجب التوقف عن الزيادة لاحتمالية حدوث التمزق للغشاء حسب توصيات الشركة المصنعة ، تظهر الأشكال (9-8-7-6) العلاقة بين التدفق وهبوط الضغط للأغشية المتبقية تبعاً.



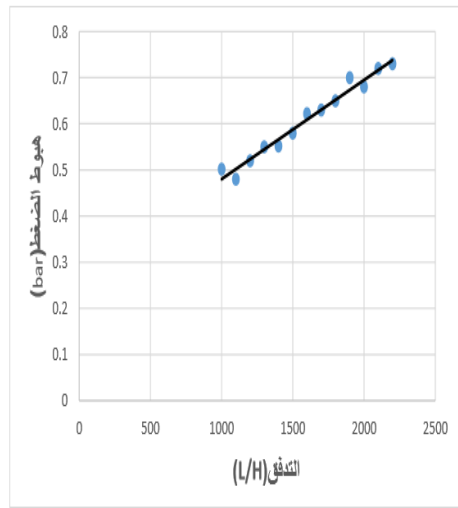
الشكل (7): اختبار الغشاء 1ميكرون



الشكل(6): اختبار الغشاء 0.5 ميكرون



الشكل (9): اختبار الغشاء 10 ميكرون

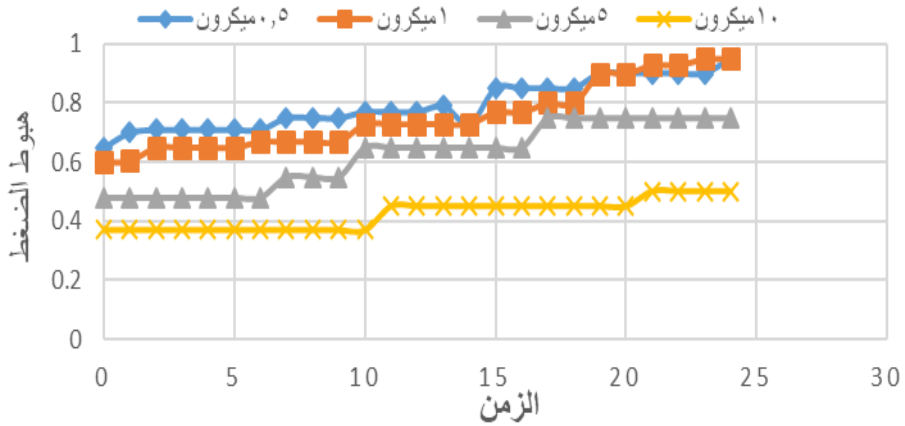


الشكل (8): اختبار الغشاء 5 ميكرون

ثانياً- تأثير تغير هبوط الضغط مع الزمن:

تم اختبار الاغشية الأربعة وتشغيلها لمدة 24 ساعة عند تدفق 1300 L/H (لضمان استمرار عمل الوحدة ولأن قيم فرق الضغط تبدأ عندها صغيرة وبالتالي صرف الطاقة اقل ما يمكن) وتسجيل

تغيير الضغط مع الزمن، وبناءً على هذه القيم تم رسم الشكل (10) الذي يمثل علاقة هبوط الضغط مع الزمن للأغشية الأربعة :



الشكل (10) علاقة هبوط الضغط بالزمن

مع مرور الزمن يزداد هبوط الضغط للأغشية الأربعة حيث يبدي الغشاء 0.5 ميكرون تغيراً في هبوط الضغط بعد مرور اول ساعة تجريبية ، بينما الغشاء 1 ميكرون بعد مرور 3 ساعات تشغيلية ، لكنه يستمر لمدة 10 ساعات تشغيلية دون تغير في هبوط الضغط ، كما ان العملية مستمرة ولم يتم غسل المرشحات خلال فترة التجريب، كما يظهر في الجدول (2).

الجدول (2) تغيير الضغط مع الزمن

الغشاء	بدء هبوط الضغط
0.5ميكرون	بعد مرور 1 ساعة تشغيلية
1ميكرون	بعد مرور 3 ساعات تشغيلية
5 ميكرون	بعد مرور 6 ساعات تشغيلية
10ميكرون	بعد مرور 10 ساعات تشغيلية

ثالثاً. تأثير المعلقات الصلبة على العملية المدروسة:

تعتبر العكارة NTU من المؤشرات الهامة في تحديد كفاءة المرشحات المستخدمة ويتم حساب كفاءة الترشيح من خلال العلاقة :

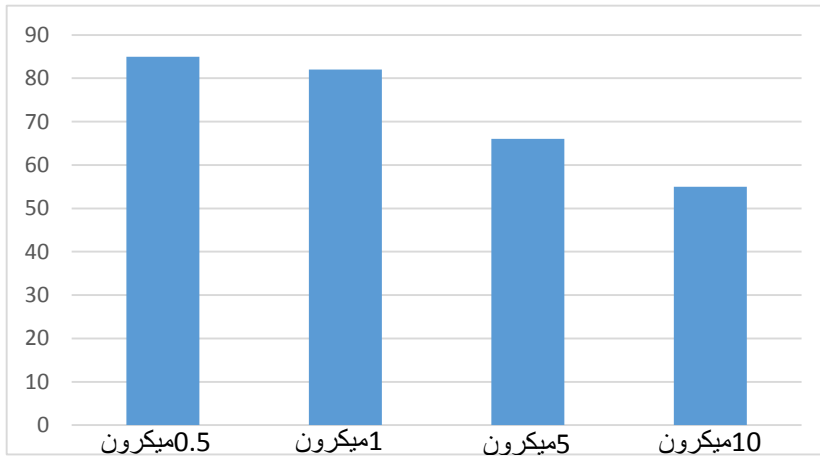
$$R\% = (1 - C_0/C_1) * 100$$

حيث C_0 تركيز المعلقات بعد المرشح ، C_1 تركيز المعلقات قبل المرشح
يمثل الجدول (3) نتيجة كفاءة عملية الترشيح لكل غشاء حيث يظهر أن الغشاء 0.5 والغشاء 1
ميكرون ذات كفاءة % (82-85) .

الجدول (3): نتائج كفاءة عملية الترشيح

الكفاءة (%)	الغشاء (μm)
85	0.5
82	1
66	5
55	10

قمنا بتمثيل النتائج التجريبية بيانياً كما يوضح الشكل (11) حيث نلاحظ كلما ازداد قطر المسام
الوسطي قلت كفاءة عملية الترشيح.



الشكل(11): التمثيل البياني لكفاءة عملية الترشيح للأغشية الأربعة

مقارنة بين نتائج البحث والدراسات المرجعية:

بينت نتائج الدراسة ان أفضل أداء يتحقق عند استخدام غشاء 1 ميكرون ، وبلغت كفاءة الازالة %82 ، في حين وصلت الى %85 عند 0.5 ميكرون الا ان 0.5 ميكرون ترافق مع هبوط الضغط وانخفاض العمر التشغيلي ، مما يجعل الغشاء 1 ميكرون هو الأنسب . مقارنة مع الدراسات السابقة:

تتفق هذه النتائج مع دراسة (Madaeni & Kazemi (2007 التي اشارت الى ان استخدام تقنية الأغشية في معالجة المحلول الملحي تحقق كفاءة إزالة مرتفعة قد تصل الى %98 عند استخدام تقنيات أدق مثل Nanofiltration ، إلا ان ذلك يتطلب ضغوط تشغيل اعلى وتكاليف اكبر .

كما تتفق مع دراسة (Zong et al.(2013 التي اكدت ان الترشيح الدقيق فعال في إزالة رواسب $Mg(OH)_2$ وان كفاءة الازالة تتراوح بين %70-99 تبعاً لقطر المسام الوسطي وظروف التشغيل .

أظهرت الدراسة الحالية انخفاضاً واضحاً في قيم العكارة NTU بعد الترشيح وانخفاض قيم TSS الى قيم مطابقة للصناعة وذلك بالنسبة للغشاء 1ميكرون .

أشارت دراسة (Abu Bakar et al.(2017 الى ان خفض العكارة والمعلقات الصلبة يعد عاملاً اساسياً في تحسين كفاءة المبادلات الشاردية ويقلل التلوث (Fouling) ، وهو ما تدعمه نتائج هذا البحث .

كما تتوافق النتائج مع دراسة (Khan et al.(2015 التي اكدت ان المعالجة الغشائية قبل المبادلات الشاردية تقلل من انسداد المبادلات الشاردية وتحسن الاستقرار التشغيلي للعملية . أظهرت نتائج هذه الدراسة ان هبوط الضغط يزداد بازدياد التدفق وينقصان حجم مسام الغشاء ، حيث سجل الغشاء 0.5 ميكرون أعلى قيم هبوط ضغط مقارنة بالأغشية الأخرى ، مما يؤثر سلباً على العمر التشغيلي .

تتفق هذه النتائج مع ما ذكره (Zong et al.(2013 حول العلاقة الطردية بين التراكم السطحي (Fouling) وهبوط الضغط في الاغشية ذات المسام الصغير .

كما تدعم نتائج الدراسة (Madaeni & Kazemi (2007 التي أشارت الى ان اختيار الغشاء الأمثل يجب ان يوازن بين كفاءة الازالة ومتطلبات التشغيل الاقتصادية .

أثبتت الدراسة الحالية أن المحلول الملحي الناتج بعد الترشيح باستخدام الغشاء 1 ميكرون يحقق القيم المطلوبة من حيث تركيز أيونات الكالسيوم والمغنزيوم ، والعكارة ، مما يجعله مناسباً للاستخدام في صناعة الكلور دون تأثير سلبي على المبادلات الشاردية او خلايا التحليل الكهربائي .

تتوافق هذه النتائج مع تقرير IPPC(2001) الذي شدد على ضرورة خفض الشوارد المسببة للتكلس قبل دخول المحلول الملحي الى خلايا التحليل الكهربائي ، وان خفض قيم العكارة بين (1-0.2) يضمن ان يستمر المبادل الشاردي عمله دون مشاكل تشغيلية.

6- الاستنتاجات والتوصيات Recommendations and Conclusion

- (1)- أظهرت الدراسة أن استخدام أغشية الترشيح الدقيق كمرحلة تمهيدية لمعالجة المحلول الملحي في صناعة الكلور يعد خياراً فعالاً تقنياً واقتصادياً.
- (2)- أظهر تحليل NTU العكارة وهو المؤشر الأكثر استخداماً في الأغشية وعمليات الفصل أن الغشائين (1-0.5) حققا شروط ومواصفات العملية ، ووصلت كفاءة الترشيح الى قيمة تتراوح ما بين 82%، 85% لكلا الغشائين المدروسين على التوالي ، في حين ان الاغشية ذات الأقطار 5 و 10 ميكرون لم تعط مواصفات المحلول الملحي اللازم لصناعة الكلور .
- (3)- تم تحديد التدفق التشغيلي الأمثل لعبور المحلول الملحي عبر الغشاء ال 1 ميكرون بقيمة 1300 L/H دون ظهور مؤشرات انسداد متسارع ويحقق توازناً بين استمرارية التشغيل وكفاءة الأداء واطالة عمر التشغيل .
- (4)- بينت الدراسة أن ساعات عمل الغشاء المدروس كانت عشرة ساعات تشغيلية .
- (5)- وفقاً للنتائج السابقة يوصى باختيار الغشاء 1 ميكرون كخيار أمثل حيث حافظ على استقرار فرق الضغط وعمر تشغيلي مناسب ومواصفات للمحلول الملحي .

References:

1. Brien .T.F. , Bommaraju .T.V., Hine F.,2005- Handbook of Chlor-Alkali Technology., Springer, vol(5),New York, 1500p.
2. Executive Summary of Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) in Chlor-Alkali manufacturing industry, European Commission, European IPPC Bureau, December,(2001)
3. Madaeni .S.S. , Kazemi .V. ,2007, Treatment of saturated brine in chlor alkali process using membranes ,Science Direct vol 61 , p 68-74
4. Zong,Z.LI,F.Xing,W,2013- fouling formation and removal in the microfiltration of Mg(OH)₂ suspension with ceramic membrane, sciencedirect ,Desalination 325(2013)132-137.
5. J.R.Khan,S.Muhammad,N.Feroze,S.M.A.Bukhari,Y.Khurshid,A.W. Malik,2015, Brine purification for chlor –alkali production based on membrane technology ,pak.J,Engg . & Appl .sci Vol 16 (p17-24).
6. Bakar ,M.A. Ahmad ,Abu, Harun A.,M., Sensitivity analysis for optimization of brine purification process ,2017 vol 56, AIDIC ,236-240.
7. Khayet, M., 2017-Membrane technologies for brine treatment and membrane reuse. PhD thesis, Madrid Spain

8. الضاهر، وروود. ناصر، هاجر، 2023 - توصيف الملح المستثمر من سيخة

الموح في تدمر، مجلة جامعة حمص ، المجلد45، العدد4، 123-142.