

ارزیابی و تحلیل توان گرادیان شوری در مصب رودخانه اروند بر پایه روش الکترودیالیز معکوس

عبدالرضا ثابت عهد جهرمی¹، کامران لاری^{2*}، علی مرسلی³، عباسعلی علی اکبری بیدختی⁴، محمدجعفر سلطانیان فرد⁵

¹ دانشجوی دکتری دانشکده علوم و فنون دریایی، گروه فیزیک دریا، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تهران، تهران، ایران

ar.sabetahd@yahoo.com

² استادیار دانشکده علوم و فنون دریایی، گروه فیزیک دریا، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، تهران، ایران

k_lari@iau-tnb.ac.ir

³ استاد دانشکده علوم پایه، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

morsali_a@modares.ac.ir

⁴ استاد مؤسسه ژئوفیزیک، دانشگاه تهران، تهران، ایران

bidokhti@ut.ac.ir

⁵ استادیار دانشکده علوم شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد فیروزآباد، فیروزآباد، فارس، ایران

mohammadjaafar_soltanian@yahoo.com

چکیده: امروزه توان الکتریکی حاصل از گرادیان (یا شیب) شوری به عنوان یکی دیگر از منابع انرژی تجدیدپذیر به شمار می رود. این انرژی را می توان از اختلاط دو نوع آب با غلظت های نمک متفاوت به دست آورد. در مصب یک رودخانه، آب شیرین با آب دریا به طور طبیعی و بدون هیچ مانعی با یکدیگر مخلوط می شوند. یکی از روش های کاربردی و مناسب برای کنترل این اختلاط بدون مانع و استحصال انرژی از آن، روش الکترودیالیز معکوس است. رودخانه اروند در مرز ایران و عراق، یکی از رودخانه های آب شیرین است که در نهایت، به خلیج فارس منتهی می شود. در این تحقیق، با استفاده از پارامترهای فیزیکی اندازه گیری شده در سه ایستگاه هیدرومتری، میزان شوری آب این رودخانه بررسی می شود؛ سپس با مقایسه آن با میزان شوری آب خلیج فارس، انرژی الکتریکی دست یافتنی از آن، به صورت تئوری مورد تحلیل و ارزیابی قرار می گیرد.

واژه های کلیدی: انرژی تجدیدپذیر، گرادیان شوری، انرژی آزاد گیبس، الکترودیالیز معکوس، خلیج فارس، رودخانه اروند.

1. مقدمه

یک سال بعد با پیشرفت علم در زمینه ساخت غشاهای تبادل یونی، پتل و همکاران به راه حل مناسبی برای استحصال انرژی موجود در این گرادیان غلظت دست یافتند [3]. آن‌ها با استفاده معکوس از فرایند الکترودیالیز (RED) از این منبع جدید، انرژی الکتریکی به دست آوردند. با پیشرفت روش‌های تصفیه آب، لوب و همکاران (1976) توانستند با استفاده از روش فشار آسمز معکوس (PRO) راهکاری جدید برای استفاده از این منبع انرژی بیابند [4]. یک سال بعد ویک و اسمیت نشان دادند که میزان انرژی دست‌یافتنی از این منبع 2TW معادل 16% انرژی مصرفی در سرتاسر کره زمین است [5]. در حال حاضر، دو گروه تحقیقاتی استیت کرافت³ در نروژ و وتوس⁴ در هلند به ترتیب بر روی روش‌های PRO و RED به صورت جدی در حال تحقیق هستند. از آخرین تحقیقات انجام شده توسط مؤسسه وتوس، می‌توان به موارد زیر اشاره کرد.

پُست و همکاران (2009) با مقایسه دو فرایند RED و PRO نتیجه گرفتند که به دست آوردن انرژی الکتریکی به روش RED در صورت توسعه تکنیک‌های ساخت غشاهای تبادل یونی از روش PRO مناسب‌تر است [6]. در همین راستا ویرمن (2009) برای اولین بار در تحقیقات خود از یک سیستم آزمایشگاهی مبتنی بر روش RED استفاده کرد [7]. او از یک سیستم تک سلولی در شرایط آزمایشگاهی نیروی محرکه 175mV را به دست آورد.

بر اساس پژوهش‌های انجام شده در مؤسسه وتوس، روش الکترودیالیز معکوس روشی مناسب برای استحصال انرژی از گرادیان شوری در مصب رودخانه است؛ لذا در این تحقیق نیز، از این روش و روابط حاکم بر آن استفاده شده است.

1.2. روش الکترودیالیز معکوس (RED)

روش‌های مختلفی برای تبدیل انرژی پتانسیل توان گرادیان شوری به انرژی الکتریکی وجود دارد. بیشتر این روش‌ها عکس تکنیک‌های به کار گرفته شده برای نمک‌زدایی از آب هستند. تکنیک الکترودیالیز نیز یکی از روش‌های به کار گرفته شده برای نمک‌زدایی از آب دریا است که مایگروت و ساباتیس در سال 1890 میلادی، آن را کشف کردند [8]. در سیستم‌های مبتنی بر این روش، از آب شور و انرژی الکتریکی به عنوان ورودی یاد می‌شود که پس از انجام فرایندهای غشایی بر روی آن، خروجی سیستم آب شیرین خواهد بود. در سال 1952 میلادی،

یکی از چالش‌های جدی عرصه تولید در صنعت برق را می‌توان اتکای بالای این صنعت به منابع انرژی فسیلی دانست. در ایران، 95% انرژی الکتریکی مورد نیاز به وسیله سوخت‌های فسیلی تولید می‌شود (جدول 1)؛ در حالی که امروزه بحث‌هایی در خصوص عمر رو به پایان این منابع عمده انرژی مطرح است. علاوه بر این، وابستگی توسعه اقتصادی کشور به انرژی و افزایش روند رو به رشد تقاضا برای آن و وضع قوانین سختگیرانه بین‌المللی در زمینه مسائل زیست‌محیطی، اهمیت شناسایی و دسترسی به منابع انرژی تجدیدپذیر را نشان می‌دهد.

جدول (1): توان تولید به وسیله نیروگاه‌های مختلف در ایران [1]

انواع نیروگاه‌ها در ایران	توان تولیدی ($\times 10^6 kWh$)	درصد از کل توان تولیدی (%)
نیروگاه‌های بخاری	95901	39/9
نیروگاه‌های گازی	58716	24/5
نیروگاه‌های سیکل ترکیبی	72749	30/3
نیروگاه‌های برق آبی	12058	5/0
نیروگاه دیزلی، نیروگاه بادی و انرژی تجدیدپذیر	281	0/1
نیروگاه هسته‌ای	359	0/2
مجموع	240064	100

در حال حاضر، هیچ منبع انرژی تجدیدپذیری وجود ندارد که توان تولیدی آن جایگزین مناسبی برای انرژی‌های فسیلی باشد. با این حال، پیشرفت‌های تکنولوژیکی اخیر در کنار اکتشاف منابع جدید انرژی‌های تجدیدپذیر، این جایگزینی را در آینده‌ای نزدیک امکان‌پذیر خواهد ساخت. در واکنش به دستیابی و تعیین منابع جدید انرژی‌های تجدیدپذیر در ایران، این تحقیق به بررسی و مطالعه توان حاصل از گرادیان شوری که به طور طبیعی در رودخانه اروند وجود دارد، می‌پردازد و امکان به دست آمدن انرژی از آن را با استفاده از روش الکترودیالیز معکوس، به طور تئوری مورد ارزیابی قرار می‌دهد.

2. توان گرادیان شوری و روش الکترودیالیز معکوس

توان گرادیان شوری همان انرژی دست‌یافتنی از آنتروپی اختلاط دو محلول با غلظت‌های نمک متفاوت است. مصب رودخانه که محل اختلاط آب شیرین با آب شور دریاست، یک منبع بالقوه انرژی تجدیدپذیر است. پتل (1954) برای اولین بار به وجود این منبع انرژی اشاره کرد [2]. او در این باره می‌نویسد: فشار اسمزی میان آب دریا و رودخانه حدود 20atm است؛ بنابراین، هنگامی که یک رودخانه به دریا می‌ریزد و با آب دریا مخلوط می‌شود، انرژی آزاد شده حاصل از این اختلاط معادل با انرژی پتانسیل یک آبشار 680ft (223m) است.

1. Reverse Electro Dialysis
2. Pressure Retarded Osmosis
3. State Craft
4. Wetsus

همان گونه که در باطری الکترودیالیز معکوس (RED) شکل (2) دیده می شود، دو محلول آب شور و شیرین درون محفظه هایی که با غشاهای مبادله کننده آنیون¹ (AEM) و کاتیون² (CEM) به طور متوالی از یکدیگر تفکیک شده اند، قرار می گیرند. غشای مبادله کننده آنیونی و غشای مبادله کننده کاتیونی به ترتیب، برای یون های منفی و مثبت نفوذپذیرند. به دلیل اختلاف غلظت میان دو محلول، آنیون ها از طریق غشای مبادله کننده آنیون به سمت آند و کاتیون ها نیز از طریق غشای مبادله کننده کاتیون به طرف کاتد حرکت می کنند. این فرایند، اختلاف پتانسیلی را میان آند و کاتد ایجاد می کند؛ برای مثال، فرض کنید که در الکترودها از Ag/AgCl استفاده شود. با شروع فعالیت سیستم و تکاپوی آن برای رسیدن به تعادل، Ag در الکتروده سمت چپ، الکترون خود را از طریق سیم های رابط از آند به کاتد ارسال می کند و به Ag^+ تبدیل می شود. در ترکیب با Cl^- در آند به AgCl تبدیل می شود. الکترون ارسال شده از آند به کاتد در ترکیب با AgCl آن را به Ag و Cl^- تبدیل می کند. نتیجه این فرایند تبدیل یک جریان یونی به یک جریان الکترونی و تولید الکتریسیته است.

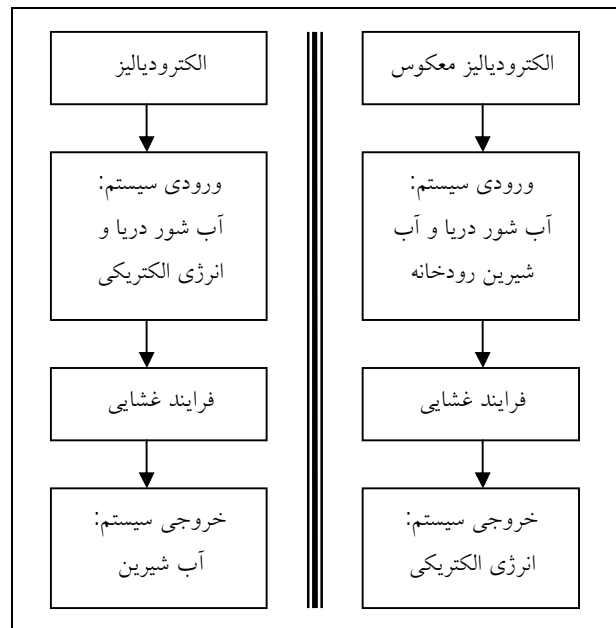
3. فرایندهای خودبه خودی و انرژی آزاد گیبس

فرایند خودبه خودی به واکنشی اطلاق می گردد که بدون دریافت انرژی از یک منبع خارجی انجام می شود. برای تشخیص این نوع فرایند، باید سه کمیت ترمودینامیکی آنتروپی، آنتالپی و دما را بررسی کرد. آنتروپی (S)، یک تابع حالت ترمودینامیکی است که پراکندگی انرژی و ماده را در یک سیستم نشان می دهد و معیاری برای سنجش بی نظمی مولکولی موجود در آن سیستم است [10]. خودبه خودی بودن یک فرایند نیز به تغییرات آنتروپی کل، یعنی مجموع آنتروپی سیستم و محیط مربوط می شود [11].

$$\Delta S_{Total} = \Delta S_{System} + \Delta S_{Environment} \quad (1)$$

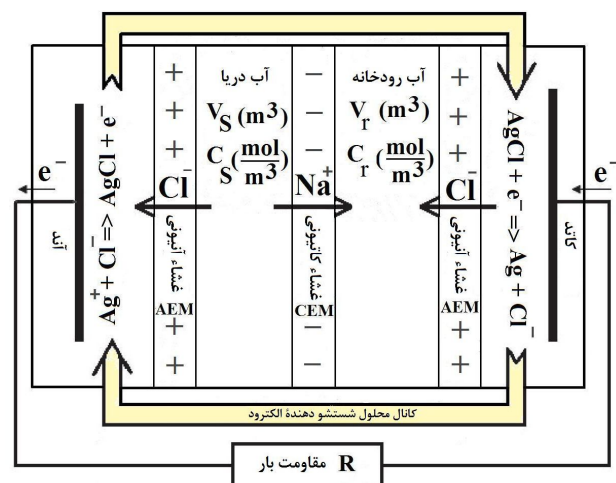
اما محاسبه تغییرات آنتروپی محیط امری دشوار و غیرممکن است. برای رهایی از این مشکل، فرایندهایی که در دما و فشار ثابت رخ می دهند، مد نظر قرار می گیرند. در عمل، این محدودیت مشکل جدی ایجاد نمی کند. حال چنانچه به یک سیستم تعادلی گرمای Q در دمای ثابت T داده شود، آنتروپی آن به اندازه Q/T افزایش می یابد؛ بنابراین، برای فرایندی که در دمای ثابت رخ می دهد، تغییرات آنتروپی محیط صرفاً به مقدار گرمای مبادله شده میان سیستم و محیط بستگی دارد. در فشار ثابت، مقدار گرمای مبادله شده با تغییرات آنتالپی سیستم برابر است ($\Delta H_{system} = Q$). در یک فرایند گرمازا Q منفی است؛ بنابراین،

مانیکی نظریه ذخیره انرژی به وسیله روش الکترودیالیز را مطرح کرد [9]. او عنوان کرد که امکان تولید و استفاده مجدد از انرژی الکتریکی مصرف شده به وسیله عملکرد معکوس فرایند غشایی الکترودیالیز وجود دارد. پتل (1955) اولین کسی بود که با به کارگیری ترکیب آب رودخانه و دریا در یک پیل هیدرو الکتریک از آن به عنوان یک منبع انرژی یاد کرد [3]. در شکل (1) می توان تفاوت ها و تشابه های روش های الکترودیالیز و الکترودیالیز معکوس را مشاهده کرد.



شکل (1): مراحل مختلف روش های الکترودیالیز و الکترودیالیز معکوس

به طور کلی، ساختمان سیستم های مورد استفاده برای روش های الکترودیالیز معکوس و الکترودیالیز شبیه به یکدیگر هستند. شکل (2) یک سیستم تک واحدی الکترودیالیز معکوس را نشان می دهد. برای آشنایی بیشتر با این سیستم در ادامه، به چگونگی عملکرد آن پرداخته می شود.



شکل (2): نمای از یک باطری الکترودیالیز معکوس تک سلولی

1. Anion Exchange Membrane
2. Cation Exchange Membrane

غلظت محلول‌ها در طرفین یکسان شود، ادامه می‌یابد. این غلظت معادل را با C_M نشان می‌دهند و به شکل زیر محاسبه می‌کنند [12]:

$$C_M = \frac{C_S V_S + C_r V_r}{V_S + V_r} \quad (6)$$

برای محاسبه انرژی ناشی از اختلاط دو محلول با غلظت‌های مختلف، محاسبه آنتروپی اختلاط از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. شایان ذکر است که در فرایند مذکور، اختلاط دو محلول با غلظت‌های مختلف به آرامی صورت می‌گیرد؛ لذا می‌توان تغییر آنتروپی سیستم را بین دو حالت اولیه و نهایی که تابعی از مختصات ترمودینامیکی است، به شکل زیر محاسبه کرد:

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} \quad (7)$$

همان‌گونه که در بخش 3 نیز اشاره شد، فرایند اختلاط یک فرایند خودبه‌خودی است؛ بنابراین، فرایندی برگشت‌ناپذیر است که افزایش آنتروپی کل را در بر خواهد داشت. از طرفی، قانون اول ترمودینامیک نیز بیان می‌کند که هر سیستم ترمودینامیکی در حالت تعادل، دارای متغیر حالتی به نام انرژی داخلی (U) است که تغییرات آن از رابطه (8) به دست می‌آید:

$$dU = dQ - dW \quad (8)$$

که در آن، dQ و dW به ترتیب جزء کوچکی از گرمای مبادله‌شده و مقدار کار انجام‌شده توسط سیستم هستند. برای فرایندهایی که در دما و فشار ثابت رخ می‌دهند، تغییر انرژی درونی سیستم برابر با صفر است ($dU=0$)، بنابراین، $dQ=dW$ است. حال می‌توان به این نکته توجه داشت که در سیستم الکترودیالیز معکوس با جابه‌جایی یون‌ها، غلظت محلول‌ها تغییر می‌کند و به دنبال آن، سیستم با تغییر حجمی هر چند اندک مواجه خواهد شد. در این حالت، مقدار کار انجام‌شده از رابطه (9) به دست می‌آید:

$$W = \int dQ = \int \Pi dV \quad (9)$$

در رابطه (9)، Π فشار اسمزی (بر حسب پاسکال Pa) است که می‌توان آن را از معادله حالت کلاسیک (10) به دست آورد:

$$\Pi V = nRT \quad (10)$$

در این رابطه، V حجم (بر حسب m^3) و n نشان‌دهنده تعداد مول‌ها است که به صورت $n=2CV$ تعریف می‌شود. ضریب 2 در این رابطه، همان ضریب واتنهوف است که ناشی از تجزیه یک مول $NaCl$ به دو مول یون بوده و C غلظت محلول است. حال با توجه به تقریب فرایند هم‌دما می‌توان برای انرژی آزاد گیبس رابطه زیر را ارائه کرد:

$$\Delta G = -T\Delta S_{Total} = -\left[\int \Pi_s dV + \int \Pi_r dV \right] = -\left[-n_s RT \int_{C_s}^{C_M} \frac{dC}{C} - n_r RT \int_{C_r}^{C_M} \frac{dC}{C} \right] \quad (11)$$

ΔH نیز منفی می‌شود و آنتروپی محیط افزایش می‌یابد؛ بنابراین، آنتروپی محیط عبارت است از:

$$\Delta S_{Environment} = \frac{-\Delta H_{System}}{T} \quad (2)$$

با قراردادن آنتروپی محیط در معادله (1) و ضرب آن در دمای $(-T)$ خواهیم داشت:

$$-T\Delta S_{Total} = \Delta H_{System} - T\Delta S_{System} \quad (3)$$

نکته حائز اهمیت آن است که نه آنتروپی و نه آنتالپی هیچ‌یک به تنهایی نمی‌توانند بیانگر آن باشند که یک واکنش به‌صورت خودبه‌خودی انجام می‌شود یا نه. برای این منظور یک تابع ترمودینامیکی جدید معرفی می‌شود. این تابع جدید یک معادله حالت ترمودینامیکی است که برای هر تحولی، از حالت 1 به حالت 2 در دما و فشار ثابت به شکل زیر نوشته می‌شود:

$$\Delta G_{System} = \Delta H_{System} - T\Delta S_{System} \quad (4)$$

معادله (4) را معادله گیبس-هلمهولتز می‌نامند. حال با توجه به معادلات (3) و (4)، برای انرژی آزاد گیبس در دما و فشار ثابت خواهیم داشت:

$$\Delta G_{System} = -T\Delta S_{Total} \quad (5)$$

اکنون می‌توان برای سیستمی که تحت فشار و دمای ثابت قرار دارد، شرط تحول خودبه‌خودی را دقیقاً بیان کرد. براساس قانون دوم ترمودینامیک، برای یک فرایند خودبه‌خودی $\Delta S_{Total} > 0$ است؛ بنابراین، $\Delta G_{System} < 0$ خواهد شد؛ به عبارت دیگر، در یک سیستم تحت دما و فشار ثابت، وقتی یک فرایند به‌صورت خودبه‌خودی رخ می‌دهد که آنتروپی کل آن افزایش و انرژی آزاد گیبس آن کاهش یابد (جدول 2).

جدول (2): انرژی آزاد گیبس و نوع تحول

نوع تحول	ΔG_{system} (در T و P ثابت)
خودبه‌خودی	$\Delta G_{system} < 0$
تعادل	$\Delta G_{system} = 0$
غیر خودبه‌خودی	$\Delta G_{system} > 0$

4. محاسبه تئوریک انرژی حاصل از آنتروپی اختلاط دو

محلول با غلظت‌های مختلف

همان‌گونه که در شکل (2) دیده می‌شود، محفظه‌های سیستم الکترودیالیز معکوس با حجمی از آب دریا (V_S) و آب رودخانه (V_r) با غلظت‌های نمک متفاوت C_S و C_r پر شده‌اند. در این سیستم، یک جریان یونی تولید می‌شود که به وسیله واکنش‌های اکسایش کاهش در الکترودها به جریان الکترونی تبدیل می‌شود. این فرایند تا زمانی که

رابطه (11) را نیز می‌توان به شکل زیر ارائه کرد:

$$\Delta G = -2RT \left[C_S V_S \ln \frac{C_S}{C_M} + C_r V_r \ln \frac{C_r}{C_M} \right] \quad (12)$$

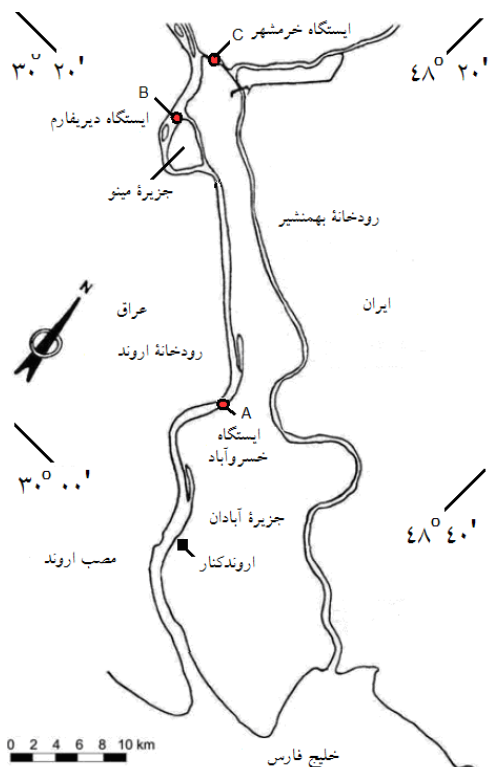
5. منطقه مورد مطالعه

اروند رود، رودخانه پهنای در جنوب غربی ایران است که در مرز ایران و عراق واقع شده است. این رودخانه از به هم پیوستن رودخانه‌های دجله، فرات و کارون پدید آمده است. رود دجله با 1840 کیلومتر طول، سی و هشتمین رود طویل جهان است. این رود از دامنه‌های جنوبی سلسله جبال توروس (کوه‌های آتاتولی) در شرق ترکیه سرچشمه می‌گیرد و از مرز عراق، سوریه و ترکیه گذر می‌کند و وارد خاک عراق می‌شود. سرچشمه فرات به‌عنوان یکی از شاخه‌های تشکیل‌دهنده رودخانه اروند، در نزدیکی رود ارس در سرزمین ارمنستان قرار دارد. طول فرات حدود 2900 کیلومتر است. دجله و فرات پیش از پیوستن به کارون در شهر قرنه، در 375 کیلومتری جنوب بغداد و 57 کیلومتری شمال بصره به هم می‌پیوندند. این دو پس از اتصال به یکدیگر و طی مسیری در حدود 100 کیلومتر، در مرز ایران و عراق قرار می‌گیرند و با رودخانه کارون پیوند می‌خورند. سرچشمه اصلی رودخانه کارون، زردکوه در سلسله جبال زاگرس است و از نزدیکی شهرهای شهرکرد، بروجن، لردگان، ایذه، مسجد سلیمان و از میان شهرهای شوشتر، اهواز و خرمشهر عبور می‌کند و از طریق کانال حفار به اروند می‌پیوندد. طول کارون در حدود 890 کیلومتر است. پس از اتصال رودخانه کارون به اروندرود، این رودخانه مسیری به طول 85 کیلومتر را در مرز ایران و عراق طی می‌کند و به شمال خلیج فارس می‌ریزد. عرض این رودخانه به‌طور متوسط حدود 500 متر است. این رودخانه دائمی با در داشتن حجم قابل توجهی آب شیرین در کنار منبع آب شور خلیج فارس از موقعیت منحصربه‌فردی برای به‌دست‌آوردن انرژی از گرادیان شوری برخوردار است [13].

در این تحقیق، برای بررسی میزان غلظت نمک‌های محلول در آب رودخانه اروند از داده‌های اندازه‌گیری شده در سه ایستگاه هیدرومتری خسروآباد (A)، دیریفارم (B) و خرمشهر (C) استفاده می‌شود. موقعیت جغرافیایی این ایستگاه‌ها به ترتیب در جدول (3) و شکل (3) نشان داده شده است.

جدول (3): موقعیت جغرافیایی ایستگاه‌های مورد مطالعه

نام ایستگاه	طول جغرافیایی	عرض جغرافیایی
خسروآباد (A)	48°25'14"E	30°10'21"N
دیریفارم (B)	48°11'04"E	30°22'51"N
خرمشهر (C)	48°12'00"E	30°26'00"N



شکل (3): رودخانه اروند و موقعیت ایستگاه‌های هیدرومتری

6. غلظت آب دریا و رودخانه

یکی از پارامترهای اندازه‌گیری شده در ایستگاه‌های هیدرومتری، میزان مواد جامد محلول در آب $(TDS)^2$ است که انواع نمک‌های حل‌شدنی در آب را در بر می‌گیرد. TDS یکی از فاکتورهای مهم در بررسی شوری آب است. واحد سنجش آن، میلی‌گرم بر لیتر $(mg.lit^{-1})$ است که گاهی اوقات به شکل PPM نیز نشان داده می‌شود. از این فاکتور و همچنین میزان هدایت الکتریکی ویژه $(EC)^3$ آب که بر حسب میکروموس بر سانتی‌متر $(\mu S.cm^{-1})$ اندازه‌گیری می‌شود، می‌توان به‌عنوان پارامترهایی برای محاسبه غلظت آب و طبقه‌بندی آن به لحاظ شوری استفاده کرد. برای محاسبه غلظت آب رودخانه و دریا از تقسیم پارامتر TDS به جرم یک مول $NaCl$ که برابر با $58/44gr$ و شاخص‌ترین نمک موجود در آب است، استفاده می‌شود.

$$C = \frac{TDS}{58.44} \quad (mol.m^{-3}) \quad (13)$$

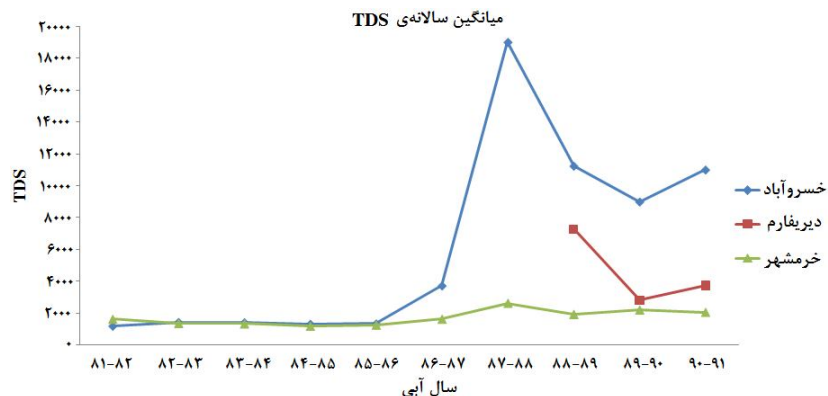
در این تحقیق، از مقادیر اندازه‌گیری شده برای TDS و EC آب در سه ایستگاه هیدرومتری مورد اشاره در جدول (3) استفاده شده است. این ایستگاه‌های هیدرومتری متعلق به وزارت نیرو و زیر نظر سازمان آب استان خوزستان بوده و در اندازه‌گیری پارامترهای فوق،

2. Total Dissolved Solid
3. Electric Conductivity

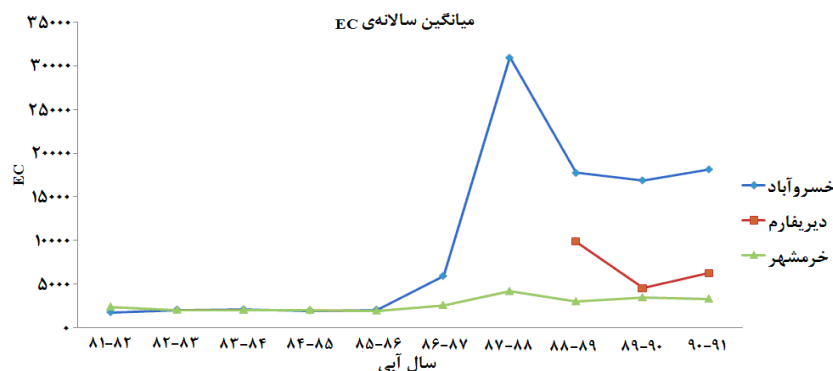
1. Anatolia

تحلیل‌های آماری در یک بازه زمانی ده ساله، برای پارامترهای TDS و EC در هر ایستگاه هیدرومتری مقادیر مناسبی به دست آمد (جدول 4). نمودارهای (4) و (5) میانگین سالانه این پارامترها را در ده سال آبی اخیر برای هر یک از ایستگاه‌های هیدرومتری خسروآباد (A)، دیرفارم (B) و خرمشهر (C) نشان می‌دهند.

ملزم به رعایت دستورالعمل‌ها و استانداردهای وزارت نیرو هستند. در مرجع [14] به‌طور مفصل درباره تجهیزات مورد استفاده و چگونگی اندازه‌گیری این کمیت‌ها، توضیح داده شده است. در ادامه، با استفاده از داده‌های اندازه‌گیری شده و به کمک نرم‌افزارهای آماری میانگین هر یک از پارامترهای TDS و EC در هر یک از سال‌های آبی محاسبه شد. شایان ذکر است که هر سال آبی از ابتدای مهرماه هر سال تا انتهای شهریور ماه سال بعد را در بر می‌گیرد. سپس با استفاده از



شکل (4): میانگین TDS در ده سال آبی اخیر در ایستگاه‌های هیدرومتری خسروآباد، دیرفارم و خرمشهر [15]



شکل (5): میانگین EC در ده سال آبی اخیر در ایستگاه‌های هیدرومتری خسروآباد، دیرفارم و خرمشهر [15]

آب خلیج فارس به‌عنوان دریای آزاد از مقدار شوری چشمگیری برخوردار است. مقدار TDS آن در دهانه رودخانه اروند تقریباً به $40000 \text{ mg.lit}^{-1}$ می‌رسد؛ بنابراین، غلظت آن (C_s) عبارت است از:

$$C_s = \frac{TDS}{58.44} = \frac{40000}{58.44} \approx 684.46 \text{ mol.m}^{-3} \quad (14)$$

حال با داشتن این مقادیر و همچنین محاسبه غلظت تعادلی (C_M) در هر ایستگاه، می‌توان انرژی آزاد گیبس را در آن نقطه محاسبه کرد؛ اما قبل از انجام این محاسبات لازم است که درخصوص مقدار حجم آب رودخانه و حجم آب دریا که در این ترکیب مورد استفاده قرار می‌گیرند، بررسی لازم انجام شود. برای این منظور، با استفاده از معادلات (6) و (12) و به کمک یک برنامه

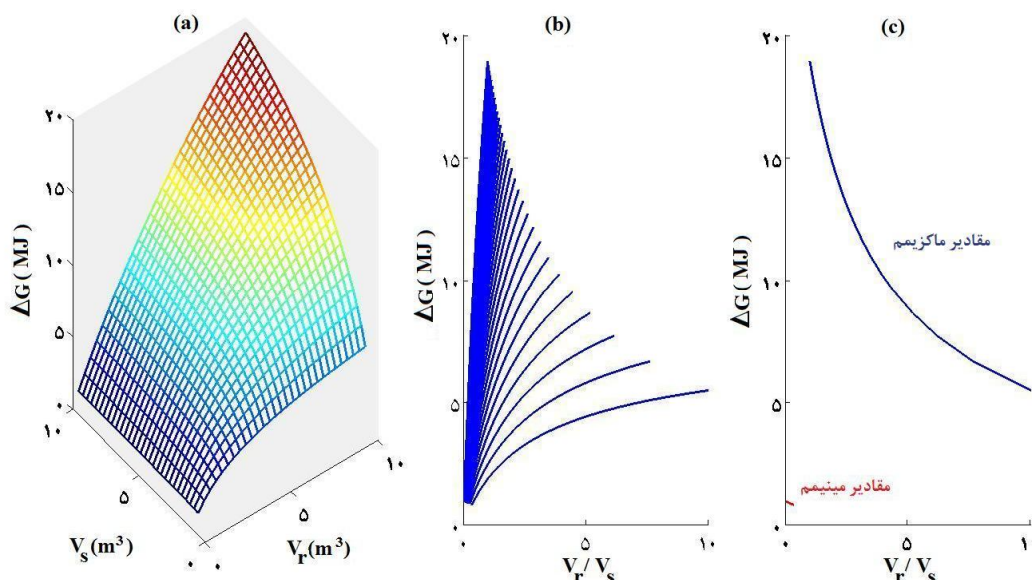
بنابراین، برای انجام محاسبات از میانگین داده‌ها در ده سال آبی اخیر استفاده می‌شود. در جدول (4) مقدار متوسط TDS و EC در ده سال آبی اخیر و غلظت آب رودخانه اروند برای هر ایستگاه محاسبه شده است.

جدول (4): محاسبه غلظت آب رودخانه اروند در ایستگاه‌های مورد نظر براساس میانگین ده ساله TDS و EC

نام ایستگاه	TDS (mg.lit^{-1})	EC ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	$C_r = TDS/58.44$ (mol.m^{-3})
خسروآباد (A)	6067	9992	103/81
دیرفارم (B)	4603	6903	78/76
خرمشهر (C)	1721	2742	29/45

آب دریا ($30\text{kgNaCl}\cdot\text{m}^{-3}$) و رودخانه ($10^{-6}\text{kgNaCl}\cdot\text{m}^{-3}$) در دمای 298K نشان می‌دهد.

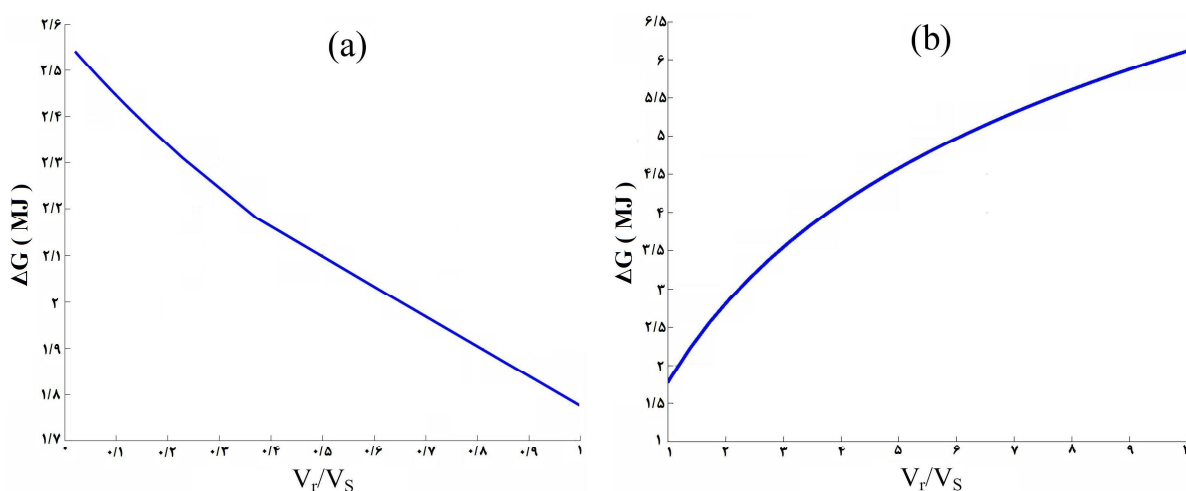
نرم‌افزاری، انرژی آزاد گیبس (ΔG) برای ترکیب‌های مختلف آب دریا (V_S) و رودخانه (V_R) مورد بررسی قرار گرفت. شکل (6) چگونگی تغییر انرژی آزاد گیبس را برای ترکیب‌های مختلف



شکل (6): ترکیب‌های مختلف آب دریا ($C_S=513/34\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$) و رودخانه ($C_r=0/000017\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$) در دمای 298K و انرژی آزاد گیبس (ΔG) حاصل از آن

شکل (6a) نشان می‌دهد که در ترکیب‌های مختلف آب دریا و رودخانه، افزایش میزان آب رودخانه نسبت به آب دریا نقش مؤثرتری در افزایش میزان استحصال انرژی آزاد گیبس دارد. از آنجاکه به‌ازای ترکیب‌های مختلف آب دریا و رودخانه مقادیر مشابهی برای نسبت V_R/V_S حاصل می‌شود، مجموعه منحنی‌های مشابه نشان داده شده در شکل (6b) بیانگر میزان انرژی آزاد گیبس قابل استحصال به‌ازای مقادیر مشابه V_R/V_S است. این نمودار نشان می‌دهد که بیشترین مقدار انرژی دست‌یافتنی در نهایت، مربوط به مقدار $V_R/V_S=1$ است. شکل (6c) که مقادیر بیشینه و کمینه منحنی‌های موجود در شکل (6b) را به تصویر می‌کشد، بیانگر این موضوع است. شکل (7) مقدار انرژی آزاد گیبس را به‌ازای $V_R=1$ و $V_S=1$ به‌طور جداگانه برای نسبت‌های مختلف V_R/V_S نشان می‌دهد.

شکل (6a) نشان می‌دهد که در ترکیب‌های مختلف آب دریا و رودخانه، افزایش میزان آب رودخانه نسبت به آب دریا نقش مؤثرتری در افزایش میزان استحصال انرژی آزاد گیبس دارد. از آنجاکه به‌ازای ترکیب‌های مختلف آب دریا و رودخانه مقادیر مشابهی برای نسبت V_R/V_S حاصل می‌شود، مجموعه منحنی‌های مشابه نشان داده شده در شکل (6b) بیانگر میزان انرژی آزاد گیبس قابل استحصال به‌ازای مقادیر مشابه V_R/V_S است. این نمودار نشان می‌دهد که بیشترین مقدار انرژی دست‌یافتنی در نهایت، مربوط به مقدار $V_R/V_S=1$ است. شکل (6c) که مقادیر بیشینه و کمینه منحنی‌های موجود در شکل (6b) را به تصویر می‌کشد، بیانگر این موضوع است. شکل (7) مقدار انرژی آزاد گیبس را به‌ازای $V_R=1$ و $V_S=1$ به‌طور جداگانه برای نسبت‌های مختلف V_R/V_S نشان می‌دهد.



شکل (7): مقدار انرژی آزاد گیبس (ΔG) به‌ازای $V_S=1$ (b) و $V_R=1$ (a)

(12)، از ترکیب $1/26m^3$ آب رودخانه با $0/74m^3$ آب دریا در سیستم الکترودیالیز معکوس استفاده می‌شود. نتایج حاصل از این محاسبات برای هر ایستگاه، در جدول زیر ارائه شده است.

جدول (6): غلظت آب و انرژی آزاد گیس در هر ایستگاه

ایستگاه	$C_r (mol.m^{-3})$	$C_M (mol.m^{-3})$	$\Delta G(MJ)$
خسروآباد (A)	103/81	318/65	-1/19
دیرفارم (B)	78/76	302/87	-1/38
خرمشهر (C)	29/45	271/80	-1/91

$C_S \approx 684.46 mol.m^{-3}, V_r = 1.26m^3, V_S = 0.74m^3, T = 298K$

مقادیر به دست آمده برای انرژی آزاد گیس در جدول (6) همگی کوچک‌تر از صفر هستند ($\Delta G < 0$). این موضوع نشان می‌دهد که این فرایند به صورت خودبه‌خودی انجام می‌شود. باید توجه داشت که اگر هیچ شار گرمایی از خارج وجود نداشته باشد، حجم کل آب موجود در سیستم باید قدری خنک شود. میزان خنک شدن آب را می‌توان به شکل زیر محاسبه کرد:

$$\Delta T = \frac{\Delta G}{V_T \rho_{H_2O} C_W} \quad (15)$$

در رابطه بالا V_T بیانگر حجم کل ($V_T = V_S + V_r$), ρ_{H_2O} چگالی آب ($1000 kg.m^{-3}$) و C_W گرمای ویژه آب ($4187 J.kg^{-1}.K^{-1}$) است.

جدول (7): میزان خنک شدن آب در سیستم الکترودیالیز معکوس

نام ایستگاه	$\Delta T(K)$
خسرو آباد (A)	-0/14
دیرفارم (B)	-0/16
خرمشهر (C)	-0/22

مقادیر به دست آمده در جدول (7) نشان می‌دهد که آفت دما بسیار ناچیز است؛ بنابراین، تقریب فرایند هم‌دما نیز قبول است.

7. محاسبه ولتاژ حاصل از هر تک سلول الکترودیالیز معکوس

والتر نرنست، رابطه‌ای را برای اختلاف پتانسیل دو سر یک سلول در یک پیل الکتروشیمیایی غلظتی، با توجه به شرایطی که سلول در آن فعالیت می‌کند، ارائه کرد [16]. او در ابتدا ولتاژ دو سر سلول را در شرایط استاندارد به صورت E^0 در نظر گرفت. منظور از شرایط استاندارد، شرایطی است که در آن، از محلول یک مولار مواد در دمای $25^\circ C$ و فشار $1 atm$ استفاده می‌شود؛ سپس با استفاده از ولت‌سنج موجود در مدار، ولتاژ دو سر سلول در شرایط غیر استاندارد را

در نمودار (7a) منحنی نشان داده شده، مقدار انرژی آزاد گیس را به‌ازای $V_r=1$ و برای نسبت‌های مختلف V_r/V_S نشان می‌دهد. در این حالت، مقدار V_r/V_S همواره کوچک‌تر از یک است. این منحنی نشان می‌دهد که با افزایش V_S به‌ازای $V_r=1$ ، انرژی آزاد گیس افزایش می‌یابد. بیشینه مقدار آن با در نظر گرفتن حجم بسیار زیادی از آب دریا حاصل می‌شود که برابر با $2/55 MJ$ است. نمودار (7b) نشان می‌دهد در مواردی که به‌کارگیری مقدار آب شور با محدودیت مواجه است ($V_S=1$)، استفاده از مقادیر بیشتر آب شیرین بسیار مؤثر است.

در جدول (5) مقدار انرژی آزاد گیس با توجه به شکل (7) برای نسبت‌های مختلف آب دریا و رودخانه آورده شده است؛ برای مثال، از ترکیب $1m^3$ آب دریا با $1m^3$ آب رودخانه، به‌طور تئوری مقدار $1/76 MJ$ انرژی تولید می‌شود.

جدول (5): انرژی آزاد گیس برای ترکیب نسبت‌های مختلفی از آب دریا ($30 kg NaCl.m^{-3}$) و رودخانه ($10^{-6} kg NaCl.m^{-3}$)

ردیف	$V_r (m^3)$	$V_S (m^3)$	V_r/V_S	$\Delta G(MJ)$
1	∞	1	∞	∞
2	10	1	10	6/1
3	2	1	2	2/8
4	1/26	0/74	1/7	1/87
5	1	1	1	1/76
6	1	2	0/5	2/06
7	1	10	0/1	2/43
8	1	∞	0	2/55

همان‌گونه که در ردیف‌های 1 و 8 جدول (5) دیده می‌شود، معادله (14) استفاده از مقدار بسیار زیاد آب رودخانه یا دریا را پیشنهاد می‌کند؛ اما در حال حاضر، از نقطه‌نظر اقتصادی، تأمین هزینه‌های انتقال و پمپاژ این حجم از آب به درون سیستم الکترودیالیز معکوس امکان‌پذیر نیست. برای به‌دست آوردن نسبت مطلوب V_r/V_S ، مقدار $V_r=1$ را در معادله (12) قرار داده و سپس مشتق آن بر حسب V_S محاسبه می‌شود. حال با مساوی صفر قراردادن مشتق و حل معادله $d(\Delta G)/d(V_S) = 0$ ، مقدار $V_r/V_S = 1/72$ به‌دست می‌آید. با در نظر گرفتن حجم کل $V_r + V_S = 2m^3$ ؛ نسبت $V_r/V_S = 1/72$ ، مقدار انرژی بیشتری را در مقایسه با نسبت $V_r/V_S = 1$ به‌دست می‌دهد. ردیف‌های 4 و 5 در جدول (5) این موضوع را به‌خوبی نشان می‌دهند. بنابراین، با توجه به تحلیل فوق و برای محاسبه تئوری غلظت تعادلی (C_M) و انرژی آزاد گیس (ΔG) با استفاده از معادلات (6) و

اندازه‌گیری کرد. این ولتاژ را با E نشان داد. او رابطه میان این دو ولتاژ را به صورت زیر ارائه کرد [16]:

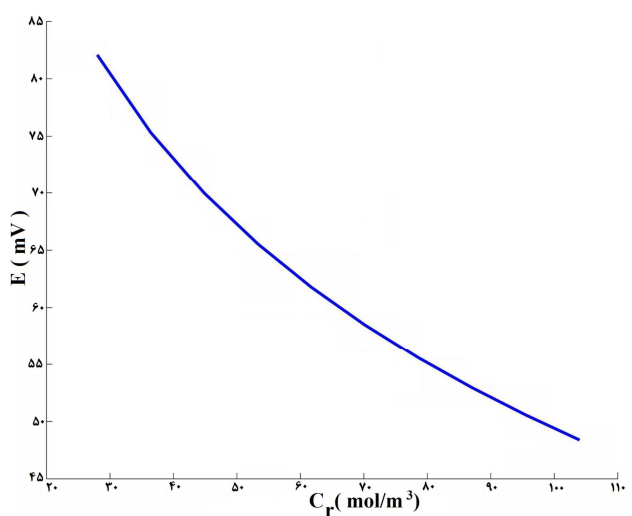
$$E = E^0 - \left(\frac{RT}{zF} \right) \ln \frac{C_S}{C_r} \quad (16)$$

از آنجاکه سیستم الکترودیالیز معکوس در این تحقیق، یک پیل الکترو شیمیایی غلظتی است و با توجه به رابطه بالا می‌توان گفت که معادله نرنست، ولتاژ حاصل از تفاوت غلظت‌ها را در صورتی که غشاء تنها نسبت به یک یون تراوا باشد، به دست می‌دهد، می‌توان اختلاف پتانسیل دو سر یک غشاء در سیستم الکترودیالیز معکوس را بدین صورت ارائه کرد:

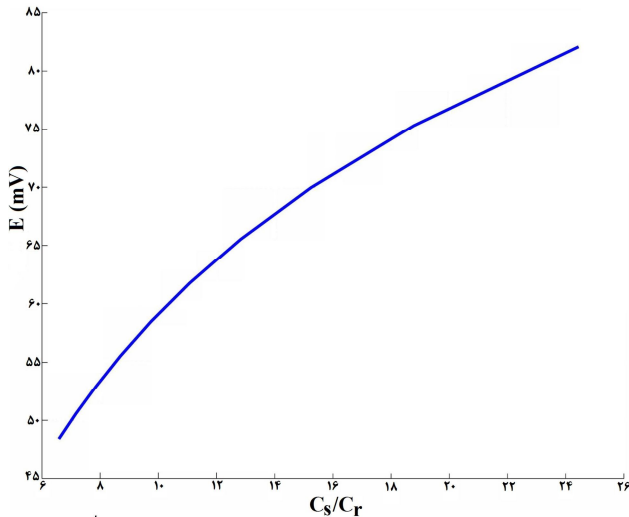
$$V = \Delta E = \left(\frac{RT}{zF} \right) \ln \frac{C_S}{C_r} \quad (17)$$

پارامترهای قید شده در رابطه بالا عبارت‌اند از: R ثابت جهانی گازها ($8/314 J.mol^{-1}.K^{-1}$), T دمای مطلق بر حسب درجه کلوین، z تعداد الکترون‌های عبوری از غشاء به‌ازای عبور هر یون ($z_{NaCl}=1$), F ثابت فارادی ($96485 C.mol^{-1}$).

با به‌کارگیری معادله نرنست و تعیین نسبت غلظت آب خلیج فارس در مصب اروند ($C_S=684/46 mol.m^{-3}$) به آب رودخانه اروند (C_r) در ایستگاه‌های مختلف و به‌کمک یک برنامه نرم‌افزاری، اختلاف پتانسیل ایجاد شده میان دو سر هر غشاء در سیستم الکترودیالیز معکوس محاسبه شد. شکل‌های (8) و (9) به ترتیب مقدار این اختلاف پتانسیل‌ها را به‌ازای غلظت‌های مختلف آب رودخانه (C_r) و نسبت C_S/C_r نشان می‌دهند.



شکل (8): اختلاف پتانسیل میان دو سر هر غشاء به‌ازای C_r



شکل (9): اختلاف پتانسیل میان دو سر هر غشاء به‌ازای C_S/C_r

در جدول (8)، مقدار اختلاف پتانسیل ایجاد شده میان دو سر هر غشاء در سیستم الکترودیالیز معکوس، به‌طور مشخص برای ایستگاه‌های A، B و C ارائه شده است.

جدول (8): اختلاف پتانسیل ایجاد شده میان دو سر هر غشاء در سیستم الکترودیالیز معکوس

نام ایستگاه	C_S/C_r	$V(mV)$
خسروآباد (A)	6/6	48
دیریفارم (B)	8/7	55
خرمشهر (C)	23/2	80

8. نتیجه‌گیری

مروری بر مطالعات انجام شده، اهمیت توان‌گردایان شوری را به‌عنوان یکی دیگر از منابع انرژی پاک و تجدیدپذیر نشان می‌دهد. مصب رودخانه‌ها که محل اختلاط آب شیرین با آب شور دریا است، مکانی مناسب با توان‌گردایان شوری بالقوه است. در این تحقیق، مصب رودخانه اروند در خلیج فارس را مورد مطالعه قرار دادیم. برای بررسی میزان انرژی دست‌یافتنی، از میانگین ده ساله داده‌های سه ایستگاه هیدرومتری خسروآباد، دیریفارم و خرمشهر استفاده شد. محاسبات انجام شده نشان داد که از میان سه ایستگاه فوق، ایستگاه خرمشهر با رهاسازی $1/91 MJ$ انرژی که از ترکیب $1/26 m^3$ آب رودخانه با $0/74 m^3$ آب دریا حاصل می‌شود، بیشترین میزان انرژی دست‌یافتنی را به خود اختصاص می‌دهد. با در نظر گرفتن میانگین سالانه دبی رودخانه اروند در ایستگاه هیدرومتری خرمشهر ($m^3.s^{-1}$) 120، میزان توان تئوری قابل استحصال $229 MW$ است. حال چنانچه راندمان سیستم الکترودیالیز معکوس مورد استفاده، برابر با 1% از توان

علاوه بر نتایج فوق، نمودار (5a) نشان داد که در ترکیب نسبت‌های مختلف آب دریا و رودخانه، افزایش میزان آب رودخانه نسبت به آب دریا نقش مؤثرتری در افزایش میزان استحصال انرژی دارد.

در مجموع از آنجاکه در آینده، یکی از چالش‌های جدی در عرصه تولید در صنعت برق را می‌توان اتکای بالای این صنعت به منابع انرژی فسیلی دانست، پتانسیل توان گرادیان شوری را می‌توان به‌عنوان یکی دیگر از منابع انرژی جایگزین در عرصه انرژی‌های نو به حساب آورد و با بررسی مزیت‌های اقتصادی و زیست‌محیطی آن نسبت به احداث نیروگاه‌هایی جهت استفاده از این پتانسیل طبیعی همت گمارد.

تئوری فوق یعنی $2/29MW$ باشد، این مقدار اهمیت توان به‌دست‌آمده از گرادیان شوری در محل ایستگاه هیدرومتری خرمشهر را نشان می‌دهد.

برای محاسبه ولتاژ دو سر یک سلول الکترودیالیز معکوس که یک پیل الکتروشیمیایی غلظتی است، از معادله نرنست استفاده شد. اختلاف پتانسیل ایجادشده میان دو سر هر سلول در این پیل، برای سه ایستگاه مورد مطالعه در این تحقیق محاسبه شد. از آنجاکه نسبت C_s/C_r برای ایستگاه خرمشهر $23/2$ و بیشتر از دو ایستگاه دیگر است، میزان اختلاف پتانسیل دو سر هر سلول الکترودیالیز معکوس در این ایستگاه، دارای بیشترین مقدار خود یعنی $80mV$ است. این موضوع نیز بار دیگر اهمیت موقعیت ایستگاه خرمشهر را نسبت به دو ایستگاه دیگر برای به‌دست‌آوردن انرژی از توان گرادیان شوری نشان می‌دهد.

مراجع

- [۱] نشریه «آمار تفصیلی صنعت برق ایران ویژه تولید نیروی برق در سال 1390»، ناشر: شرکت مادر تخصصی توانیر، خرداد ماه 1391.
- [2] Pattle, R.E., "Production of Electric Power by Mixing Fresh and Salt Water in the Hydroelectric Pile", Nature Nature, Vol. 174, pp. 660, 1954.
- [3] Pattle, R.E., "Electricity from Fresh and Salt Water - without Fuel", Chemical and Process Engineering, Vol. 35, pp. 351-354, 1955.
- [4] S. Loeb, "Production of Energy from Concentrated Brines by Pressure Retarded Osmosis. I. Preliminary Technical and Economic Correlations", Journal of Membrane Science. Vol.1, pp. 49-63, 1976.
- [5] G.L. Wick, W.R. Schmitt, "Prospects for Renewable Energy from Sea", Marine Technology Society Journal, Vol. 11, pp. 16-21, 1977.
- [6] Post, J. W., "Blue Energy: Electricity Production from Salinity Gradients by Reverse Electro Dialysis", PhD Thesis, university of Wageningen, November 2009.
- [7] Veerman, J., "Reverse Electro-dialysis: Performance of a Stack with 50 Cells on the Mixing of Sea and River Water", Journal of Membrane Science, Vol. 327, pp. 136-144, 2009.
- [8] Maigrot, E., Sabates, J., Apparatus zur Läuterung von Zuckersäften Mittels Elektrizität, Germany Patent, Nr. 50443, 1890.
- [9] Manecke, G., Membranakkumulator. Zeitschrift für Physikalische Chemie, Vol. 201, pp. 1-15, 1952.
- [10] Zemansky, M. W., Dittman, R., "Heat and Thermodynamics", sixth edition, Mc Graw-Hill, pp. 233-267, 1981.
- [۱۱] اسکوک - وست - هالر، مبانی شیمی تجزیه جلد دوم، ترجمه‌ی سلاجقه، عبدالرضا، نجفی، ابوالقاسم، مرکز نشر دانشگاهی، چاپ چهارم، 1386.
- [12] Veerman, J., "Reverse Electro Dialysis: Design and Optimization by Modeling and Experimentation", thesis, 2010.
- [13] Sabetahd, A. R. et al, "Study of Extracting Energy Systems from Salinity Gradient and Selection of Suitable System for Southern Coasts of Iran", 26th International Power System Conference (PSC), Tehran, Iran, 31 Oct.-2 Nov. 2011.
- [۱۴] نشریه شماره 522، دستورالعمل پایش آب‌های سطحی (جاری)، ناشر: وزارت نیرو، دفتر مهندسی و معیارهای فنی آب و آبفا، 1388. <http://seso.moe.org.ir>
- [۱۵] سازمان آب و برق استان خوزستان، مرکز آمار و اطلاعات، داده‌های ایستگاه‌های هیدرومتری خرمشهر، دیریفارم و خسروآباد، سال‌های 1380 تا 1391.
- [16] Atkins, P., Paula, J., "Physical Chemistry", Oxford University Press, 2006.