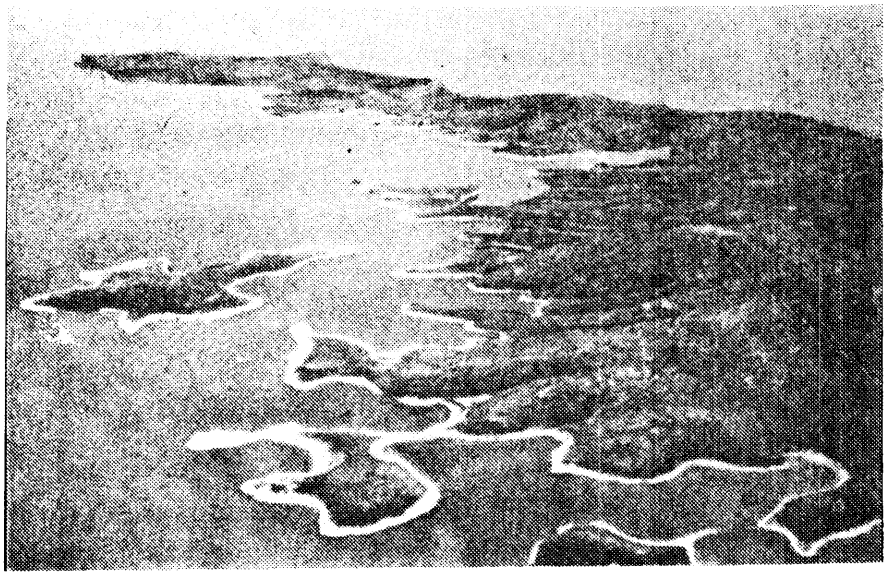
تبلور جزء به جزء آب دریاچهٔ ارومیه به منظور تهیه نمکهای منیزیم و پتاسیم

دکتر نظام الدین دانشور*
دکتر نقی سعادتجو**



واژه‌های کلیدی : تبلور جزء به جزء آب دریاچه ارومیه، منیزیم در آب دریاچه ارومیه، پتاسیم در آب دریاچه ارومیه، دریاچه ارومیه، تبلور جزء به جزء، استحصال نمکهای پتاسیم و منیزیم.

چکیده

آب دریاچه ارومیه به عنوان منبعی از نمکهای منیزیم و پتاسیم انتخاب و پس از انجام عملیات بلورسازی جزء‌به‌جزء، کیفیت محلولهای باقیمانده و بلور جامد حاصل از مراحل مختلف مورد بررسی قرار گرفت. براساس بررسی حاضر، آب این دریاچه پس از سه بار تبلور جزء به جزء و برداشت نمونه‌های مختلف در طول آزمایش و تبخیر آب باقیمانده در محلول مایع مرحلهٔ نهائی، مخلوط نمکهائی با درصد قابل توجه منیزیم و پتاسیم به دست می‌دهد که این فرآورده از نظر تجارتی و کاربرد صنعتی می‌تواند از اهمیت ویژه‌ای برخوردار باشد.

مقدمه و کلیات

دریاچه ارومیه یا چیچیست در آذربایجان ، شمال غربی ایران قرار دارد مساحت آن بین ۴۰۰۰ تا ۶۰۰۰ کیلو متر مربع در سال متغیر می‌باشد . تغییرات ارتفاع آب در دریاچه نیز در مواقع بارندگی زیاد بوده و در بعضی مواقع تا دو متر نیز بالا می‌آید . این دریاچه یکی‌از پرآب‌ترین و مرتفع‌ترین دریاچه‌های کشور است . عمق آب در مناطق شمالی در حدود ۶ متر ولی در قسمت‌های جنوبی به ۱۲ الی ۱۵ متر نیز می‌رسد .[۱]

محتویات آب دریاچه

آب این دریاچه گرچه صاف است ولی مواد معدنی آن از اغلب دریاچه‌های دیگر بیشتر می‌باشد. شوری آب در نقاط

* عضو هیئت علمی گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز
** عضو هیئت علمی گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز

مختلف به دلیل رودهای مختلفی که در آن می‌ریزند متغیر است و این تغییرات به غیر از مصب رودخانه در فصول مختلفی بین ۱۹۰ تا ۲۵۵ گرم در لیتر می‌باشد[۲]. در فصل گرما به علت تبخیر و پایین رفتن سطح آب ترکیبات کم محلول مخصوصاً سولفات کلسیم و کلرور سدیم در دلتای رودخانه‌ها برجای می‌مانند و نمکهای محلول‌تر نظیر نمکهای پتاسیم به داخل آب دریاچه کشیده می‌شوند. آنیونهای عمدهٔ موجود کلرید، سولفات، بی‌کربنات و برومید و کاتیونهای موجود سدیم، منیزیم، کلسیم و پتاسیم هستند. غلظت آب در فصول مختلف سال تفاوت می‌کند این امر به دلیل تبخیر آب دریاچه در تابستان و فراوانی آب رودخانه‌ها در بهار می‌باشد که این غلظت به نقاط و عمق‌های مختلف نمونه‌برداری نیز بستگی دارد.[۲]

به دلیل وجود ترکیبات منیزیم و پتاسیم قابل توجه در آب دریاچه مذکور، استحصال و تغلیظ آنها با توجه به اهمیت صنعتی و تجارتی هدف عمدهٔ پژوهش حاضر می‌باشد که توسط فرآیند تبلور جزء به جزء انجام گرفته است.

بلورسازی

بلورسازی یکی از قدیمی‌ترین واحدهای عملیاتی مهندسی شیمی ویکی از فرآیندهای مهم صنایع شیمیائی به حساب می‌آید. مواد بلورین در سطح وسیعی به صورت تجارتی تولید می‌شوند. به عنوان مثال کلرور سدیم، سولفات سدیم و آمونیم و ساکاروز در سطح جهانی درمقادیر قابل توجهی سالانه تولید می‌گردند. اغلب محصولات صنایع شیمیائی آلی مانند داروها به صورت بلور هستند. امروزه بسیاری از محلول‌ها در ابعاد وسیعی توسط بلورسازی تخلیص می‌شوند و بجای استفاده از تقطیر جزء به جزء برای جداسازی ترکیبات هم جوش و مخلوطهائی با نقاط جوش نزدیك به هم، از بلورسازی استفاده می‌گردد. برای شروع عمل بلورسازی اول باید محلول به حالت فوق اشباع برسد. فوق اشباعیت می‌تواند با سرد کردن، تبخیر جزئی حلال و یا اضافه نمودن معرفی که ضمن واکنش شیمیایی موجب ته‌نشین شدن گردد، به وجود آید. فوق اشباعیت به تنهائی برای رشد بلورها کافی نیست. قبل از رشد بلورها باید دانه‌ی بلوری در محلول وجود داشته باشد. این عمل به طور خود بخودی یا القا مصنوعی ایجاد شده و یا به طور عمدی اضافه می‌گردد.

بلورسازی یك عمل پیچیده است. به عنوان مثال رشد بلوری در کریستالیزور به طور همزمان شامل فرآیندهای انتقال جرم و حرارت در سیستم چند فاز و چند جزئی است. این شرایط نه تنها به طور قابل توجهی پیچیده است بلکه با زمان نیز تغییر می‌کنند. فرآیند بلورسازی همچنین به مکانیك سیال و ذرات در سیستم بستگی دارد. با ذکر اینکه در سیستم ابعاد ذرات جامد و نحوهٔ پخش آنها با زمان تغییر می‌کند، این پیچیدگی افزایش می‌یابد. علاوه بر این محلولهائی که در آنها ذرات جامد و معلق وجود دارد از نظر ترمودینامیکی ناپایدار بوده و اغلب بین دو حالت نیمه پایدار و ناپایدار در نوسان هستند. این محلولها بعضی اوقات شرایط محلولهای غیر اشباع را به خود می‌گیرند. به عنوان مثال این پدیده در حلالهای مبادله کننده‌های حرارتی مشاهده می‌شود. وجود ناخالصی‌ها به مقدار خیلی کم بعضی مواقع در حدود چند میلی‌گرم در لیتر می‌تواند به مقدار زیادی هسته‌زائی و رشد سنتیتکی بلور را تحت تاثیر قرار دهد. به دلیل همین پیچیدگی است که بلورسازی در روشهای تجزیه‌ای کمتر مورد استفاده قرار می‌گیرد. علیرغم این پیچیدگی‌ها طراحی سیستم‌های بلورسازی امکان‌پذیر است.[۳]

در تبلور جزء به جزء، سازنده‌های مختلف جامد در محلول مایع طی عملیات تبخیر و سرد کردن مختلف با توجه به غلظت و تاثیرات متقابل آنیون و کاتیونها و حلال به صورت مخلوط جامد با ترکیب درصد گوناگون از نمك‌های موجود در محلول، جدا می‌گردد. مواد جامد حاصل از هرکدام از این مراحل بلورسازی و یا محلول باقیمانده می‌تواند نسبت به یکی از سازنده‌های موجود غنی باشد و از اینجاست که ترکیب جامد حاصل از آنها می‌تواندارزش تجارتی وصنعتی داشته باشد.

روش بررسی

نمونه‌ای از آب دریاچه L۱ که با رعایت تمام اصول نمونه برداری از عمق دومتری بندر شرفخانه تهیه شده بود مورد استفاده قرار گرفت. بر روی نمونهٔ مذکور آزمایشات زیر انجام گرفت:

تعیین pH باقیمانده خشک، جرم مخصوص، هدایت الکتریکی ویژه، اندازه گیری کاتیونهای سدیم، منیزیم، کلسیم و پتاسیم و آنیونهای کلرید، سولفات، بی کربنات، برومید، فسفات و نیترات. آزمایشات فوق با توجه به روشهای تجزیه آب دریاها و متدهای استاندارد انجام گرفته است.[۴و۵]

هزار میلی‌لیتر از نمونه مذکور L۱ انتخاب و در مراحل مختلف توسط بن‌ماری حرارت داده شد و پس از رسیدن به فوق اشباعیت، بلورسازی آن درمحیط آزمایشگاه انجام پذیرفت. عملیات مذکور به صورت شماتیک در شکل ۱ نشان داده شده است.

چنانکه از شکل ۱ دیده می‌شود نمونه اولیه L۱ بعد از تبخیر و بلورسازی در مراحل مختلف به نمونه‌های L۲ تا L۹ تبدیل می‌گردد و در این ضمن پنج نمونه بلور جامد S.C.۱ تا S.C.۵ نیز جمع آوری و توزین گردید. درنمونه‌های L۱ تا L۹ پارامترهای شیمی فیزیکی و کاتیونها و آنیونهای مورد نظر اندازه گیری شده و نتایج مربوطه در جدول ۱ درج گردیده است. توضیح اینکه برای نمونه L۱ مقادیر pH جرم مخصوص، باقیماندهٔ خشک، و هدایت الکتریکی ویژه به ترتیب برابرند با ۷/۷۶، ۱/۱۴۴۲ g/ml، ۲۳۱ گرم در لیتر (در ۱۸۰ °C) و ۱۸۳ ms/cm (در ۲۰ °C).

برای اندازه گیری کاتیونها و آنیونهای موجود در نمونه‌های توزین شدهٔ S.C.۱ تا S.C.۵ محلولی با غلظت معین ۲۳۱ گرم در لیتر به کمك آب مقطر تهیه گردید و جدول ۲ نشان دهندهٔ نتایج مربوطه می‌باشد.

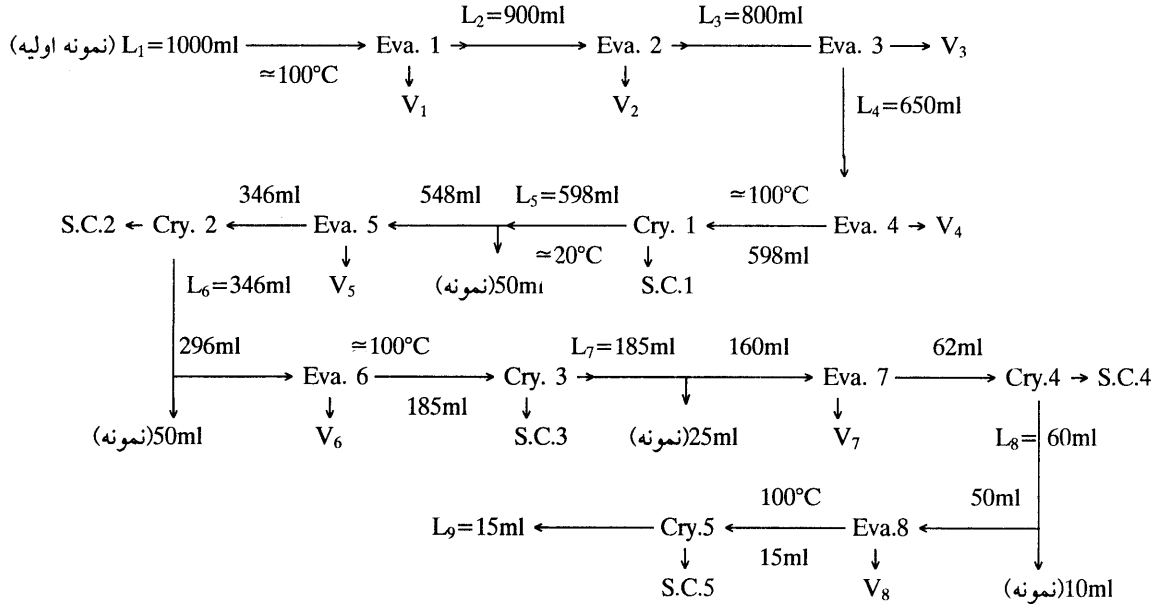
قابل ذکر است که در جداول ۱ و ۲ تعادل آنیونهاو کاتیونها محاسبه شده و نتایج با احتساب خطاهای آزمایشی برای نمونه‌های آب‌های غلیظ قابل قبول می‌باشد.

نتایج و بحث

نمونه L۱ به مقدار ۱۰۰۰ ml حاوی ۲۳۱ گرم مواد جامد است که این مواد علی‌الاصول طی عملیاتی که در شکل ۱ نشان داده شده به صورت جامدهای بلوری S.C.۱ تا S.C.۵ و مواد جامد در

جدول ۱- کاتیونها و آنیونهای موجود در نمونه‌های L1 تا L9

شماره نمونه	مقدار کل نمونه (ml)	meq/l Na^+	meq/l Mg^{2+}	meq/l Ca^{2+}	meq/l K^+	meq/l Cl^-	meq/l So_4^{2-}	meq/l HCo_3^-	meq/l Br^-	کل کاتیون meq/l	کل آنیون meq/l
L1	۱۰۰۰	۳۴۴۰	۴۷۰	۳۵	۳۳	۳۶۵۷	۲۳۰	۵	۲	۳۹۷۸	۳۸۶۴
L2	۹۰۰	۳۷۱۱	۵۲۲	۳۹	۳۷	۴۰۶۳	۲۵۵	۵	۳	۴۳۰۹	۴۳۲۶
L3	۸۰۰	۴۳۰۰	۵۸۷	۴۴	۴۱	۴۵۷۱	۲۷۸	۶	۳	۴۹۷۲	۴۸۶۷
L4	۶۵۰	۵۲۹۲	۷۲۳	۵۳	۵۰	۵۶۲۶	۳۵۳	۸	۴	۶۱۱۸	۵۹۹۱
L5	۵۹۸	۴۳۰۰	۷۲۴	۶۰	۵۰	۴۸۲۶	۳۵۱	۸	۱۰	۵۱۳۴	۵۱۹۵
L6	۳۴۶	۳۹۵۶	۱۲۰۴	۲۸	۷۲	۴۷۵۷	۴۲۴	۴	۶	۵۲۶۰	۵۱۹۱
L7	۱۸۵	۳۴۳۸	۱۳۴۰	۵۲	۷۶	۴۴۰۰	۴۵۶	۱	۶	۴۹۰۶	۴۸۶۳
L8	۶۲	۲۱۷۴	۲۸۶۱	۴۰	۲۷۰	۴۳۸۳	۹۰۴	۲۴	۲۰	۵۳۴۵	۵۳۳۱
L9	۱۵	۲۱۷۰	۳۱۰۰	۵۲	۱۸۰	۴۶۵۷	۸۸۰		۹۱	۵۵۰۲	۵۵۴۷



(مایع) L=Liquid ، (بلورسازی) Cry.=Crystallisation ، (تبخیر) Eva.=Evaporation (بلورهای جامد) S.C.=Solid Crystals ، (بخار) V=Vapour

شکل ۱ - شمای مراحل مختلف بلور سازی جزء به جزء نمونه آب دریاچه ارومیه (L_1)

محلول‌های نمونه برداری شده L۲ تا L۸ و محلول نهائی L۹ در آمده است. بیلان مواد جامد موجود نمونه اولیه با تبلور جزءبه جزء آزمایشگاهی در شکل ۲ نشان داده شده است.

با توجه به داده‌های موجود در شکل ۱ مواد جامد موجود در هر یك از نمونه‌های جدا شده به صورت زیر محاسبه می‌گردند:

برای محلول L۵ خواهیم داشت:

$$W.S.\ ۲=\frac{۵۰\ ml\ (۲۳۱-۲۲)}{۵۹۸\ ml}=۱۸\ gr$$

۱۳۶ g = (۵۵+۱۸+۲۲) - ۲۳۱= مواد جامد موجود در L۶ با حجم ۳۴۶ ml و در دمای ۲۰°C خروجی از کریستالیزور شماره ۲ لذا:

$$W.S.\ ۴=\frac{۵۰\times ۱۳۶}{۳۴۶}=۲۰\ g$$

۸۸ g = (۲۰+۲۸) - ۱۳۶ = مواد جامد موجود در L ۷ خروجی از کریستالیزور شماره ۳ با حجم ۱۸۵ ml

$$W.S.\ ۶=\frac{۲۵\times ۸۸}{۱۸۵}=۱۲\ g$$

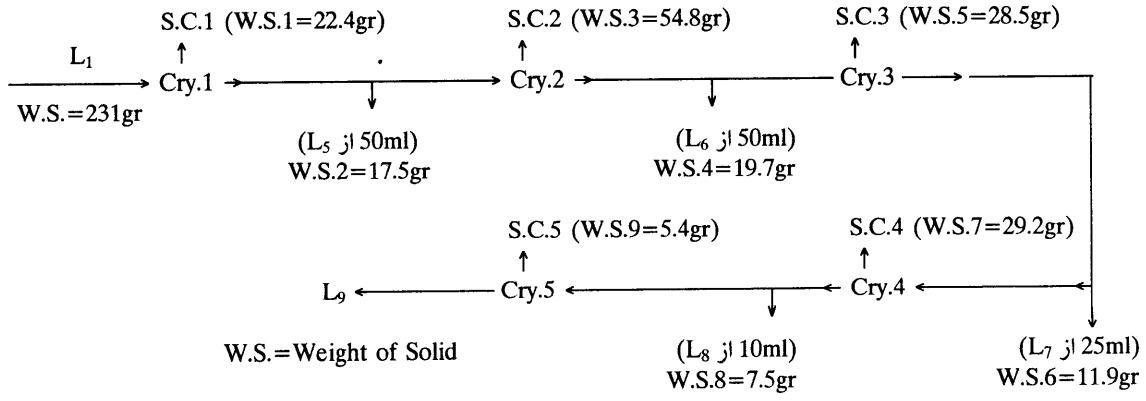
۴۷ g = (۱۲+۲۹) - ۸۸ = مواد جامد موجود در L ۸ خروجی از کریستالیزور شماره ۴ با حجم ۶۲ ml

پس:

$$W.S.\ ۸=\frac{۱۰\times ۴۷}{۶۲}=۸\ g$$

پر واضح است که مجموع مواد جامد توزین شده در جامد بلوری و محاسبه شده ازنمونه‌های جدا شده، با احتساب تلفات جامد ناشی شده از پدیدهٔ حمل (carry over) که ضمن عمل تبخیر محلول‌های غلیظ انجام می‌گیرد، همان مقدار جامد موجود در نمونه اولیه L۱ یعنی ۲۳۱ گرم می‌باشد.

از جدول ۱و شکل ۱ چنین استنباط می‌شود که مقدار +Mg2 تا مرحله اولین بلورسازی فقط به نسبت تغلیظ افزایش یافته و مقدار آن ۶۶٪ است. این افزایش درمراحل بعدی به ترتیب ۱۱٪، ۱۱۴٪ و ۸٪ می‌شود، درنتیجه مقدار بهینهٔ



شکل ۲ - بیلان عمومی مواد جامد در آبَ دریاچه ارومیه (نمونه L_1) در اثر فرآیند تبلور جزء به جزء آزمایشگاهی

منیزیم باقی مانده در محلول در مرحلهٔ سوم بلورسازی جزء‌به‌جزء حاصل می‌گردد. و با توجه به جدول ۲ نیز چنین نتیجه می‌شود که مقدار منیزیم موجود در بلورهای جامد در مقایسه با مقدار آن در محلول‌ها به ویژه با محلول L ۸ بسیار کم و ناچیز است.

استدلال فوق درمورد پتاسیم نیز قابل اطلاق است با این توضیح که درصد افزایش کاتیون اخیر در هریك از مراحل به ترتیب ۴۴٪، ۶٪، ۲۲۵٪ و در مورد بلورسازی مرحلهٔ چهارم با کاهش ۳۳٪ مواجه است. همچنین مقدار K موجود در بلورهای جامد درمقایسه با مقدار آن در محلول‌ها به ویژه با محلول L ۸ بسیار ناچیز می‌باشد.

حال با توجه به جداول ۱ ، ۲ ، ۳ و توضیحات بالامی‌توان گفت که محلول L۸ به‌طور قابل توجهی نسبت به ترکیبات منیزیم و پتاسیم غنی است.

درشکل ۳ نیز افزایش Na/Mg به ازاء حجم هریك از نمونه‌ها نسبت به حجم نمونهٔ اولیه نشان داده شده و منحنی مزبور حاکی از آن‌است که در مرحله هشتم مقدار منیزیم درمقایسه با سدیم به‌طور قابل توجهی افزایش می‌یابد. چنانچه در جدول ۱ هم منعکس است در نمونهٔ L ۸ با وجودی که مقدار منیزیم حدود ۷ برابر افزایش یافته، مقدار سدیم به میزان ۱/۲ کم شده است.

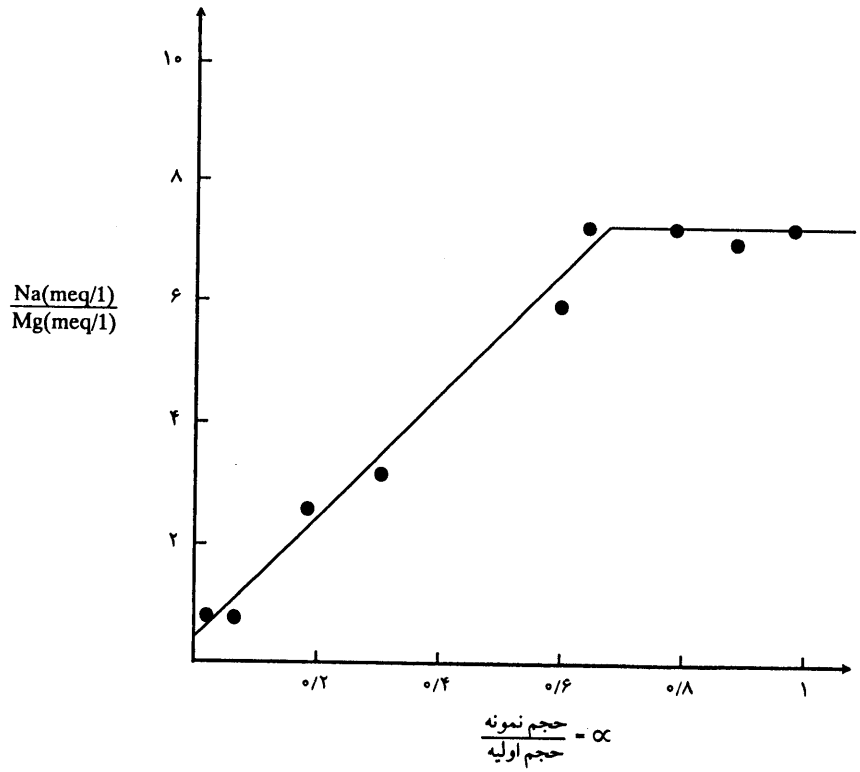
نتایج حاصله از پژوهش حاضر نشان

جدول ۲- کاتیونها و آنیونهای موجود در محلول‌های تهیه شده از نمونه‌های S.C.1 تا S.C.5

شماره نمونه	meq/l Na^+	meq/l Mg^{2+}	meq/l Ca^{2+}	meq/l K^+	meq/l So_4^{2-}	meq/l HCo_3^-	meq/l Po_4^{3-}	کل کاتیون meq/l	کل آنیون meq/l
S.C.1	۳۷۰۰۰	۲۳	۱۰۶	۱	۹۰	۵	۲	۲۸۳۰	۳۸۵۶
S.C.2	۳۸۰۰	۳۷	۳۲	۲	۵۸	۵	۲	۳۸۷۱	۳۸۴۶
S.C.3	۳۷۱۵	۲۸	۱۰۲	۳	۷۰	۵	<۱	۳۸۴۸	۳۷۶۴
S.C.4	۳۶۵۰	۴۲	۳۷	۳	۵۹	۵	<۱	۳۷۳۲	۳۷۶۴
S.C.5	۳۷۰۰	۱۲۹	۳۲	۶	۷۰	۵	۳	۳۸۶۷	۳۷۷۵

جدول ۳- کاتیونها و آنیونهای موجود در نمونهٔ L8

نوع کاتیون یا آنیون مقادیر	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	K^+	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	Br^-
گرم در لیتر	۵۰	۳۴	۱	۱۱	۱۶۰	۴۳	۱/۵	۲
درصد وزنی درمخلوط جامد	۱۶/۵	۱۱/۴	۰/۳	۳/۵	۵۲/۹	۱۴/۴	۰/۵	۰/۵



شکل ۳ - منحنی تغییرات افزایشی Na/Mg به ازاء حجم هر یک ازنمونه‌ها نسبت به حجم نمونه اولیه

می‌دهد که در صورت انتخاب مثلاً یك متر مکعب از نمونه مورد بحث و پس از انجام سه بارتبلور جزء به‌جزء و برداشت نمونه‌های مختلف در طول آزمایش و تبخیر آب باقی مانده در محلول مایع مرحلهٔ نهائی، حدود ۳۰۲ کیلوگرم مخلوط نمك‌هایی با ترکیب مندرج در جدول ۳ به‌دست خواهد آمد. این موضوع از نظر تجارتی و کاربرد صنعتی می‌تواند از اهمیت به سزائی برخوردار باشد.

منابع

۱- جنیدی، م، ج، (۱۳۴۸). چشمه‌های معدنی ایران جلد اول - انتشارات دانشگاه تهران - شماره ۲۸. ۳۸۲ ص.

۲- مجله محیط شناسی، مرکز مطالعات محیط زیست دانشگاه تهران، شماره ۱۷. تعیین کیفیت فیزیکی و شیمیایی آب دریاچه ارومیه.

3. Krik, R. E. & Othmer, D. F. 3. (1979) Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd ed. John Wiley & Son Inc. Vol. 7. 243 PP.

4. Grasshoff, K. et.al,(1983), Methods of sea water Analysis, 2nd ed., Springer-Verlag.Weingeim.418 PP.

5. Standard Methods for the Examination of water and waste water. (1976). 14thed. AWWA Publication Baltimore. 1677 PP.