تعیین ضریب‌های فعالیت یون‌ها و نمک‌های اصلی دریاچه اورمیه

سیما رضوان‌طلب*+، الهام جنت دوست
اورمیه، دانشگاه صنعتی اورمیه، گروه مهندسی شیمی

عارف علیپور
اورمیه، دانشگاه صنعتی اورمیه، گروه مهندسی معدن

چکیده: مطالعه‌های انجام شده بر روی دریاچه اورمیه تاکنون شامل بررسی ترکیب شیمیایی آن بوده و بررسی ترمودینامیک و همچنین ضریب فعالیت یون‌ها و نمک‌های موجود که برای تهیه نمودارهای فازی دریاچه دارای اهمیت زیادی از لحاظ نظری و عملی است، مورد توجه قرار نگرفته است. در این پژوهش محاسبه ضریب‌های فعالیت یون‌ها و نمک‌ها با فرض همگن بودن آب دریاچه، در دمای ۲۵°C و نیز با استفاده از اطلاعات منتشر شده در مورد غلظت یون‌های دریاچه در سال‌های گذشته انجام شده است. با استفاده از مدل پیتزر و نتیجه‌های به دست آمده، حلالیت و ضریب اشباع برای هریک از نمک‌ها تعیین شده است. نتیجه‌های محاسبه‌ها نشان می‌دهد که آب دریاچه اورمیه نسبت به املاحی مانند مگنزیت و دولومیت فوق اشباع است.

واژه‌های کلیدی: دریاچه اورمیه، معادله پیتزر، فعالیت یونی، ضریب اشباع.

KEY WORDS: *Urmia salt lake, Pitzer model, Ionic activity, Saturation index.*

مقدمه

تاکنون مطالعه‌های گوناگونی بر روی دریاچه اورمیه انجام شده است. برای مثال می‌توان به بررسی هیدروشیمی دریاچه و همچنین بررسی امکان استحصال املاح آن، اشاره کرد [۲ ، ۱]. مطالعه‌های صورت گرفته شامل بررسی ترکیب شیمیایی دریاچه می‌باشد، درحالی که بررسی ترمودینامیک و همچنین ضریب فعالیت یون‌ها و نمک‌های موجود برای تهیه نمودارهای فازی دریاچه دارای اهمیت زیادی از لحاظ نظری و عملی است. با استفاده از نتیجه‌های این‌گونه مطالعه‌ها، اطلاعات لازم در مورد فرایندهایی مانند رسوب نمک‌ها در اثر تبخیر آب دریاچه و بررسی امکان استحصال املاح با ارزش، بلوری شدن، انحلال نمک‌ها، تعیین عمر دریاچه و نیز تغییرهای چگالی آب با مقدار نمک محلول در آب دریاچه قابل دستیابی است.

معادله‌های برهم‌کنش یونی که توسط پیتزر توسعه داده شده است، یکی از ابزارهای بسیار مفید برای بررسی نظری ویژگی‌های شیمیایی آب‌های شور است. *میلرو* از معادله پیتزر برای توسعه یک مدل ترمودینامیکی برای پیش‌بینی ویژگی‌های ژئوشیمیایی آب‌های سطحی استفاده کرد. نتیجه‌های مدل به کار رفته برای آب دریای بحرالمیت نشان داد که آب دریاچه نسبت به ترکیب‌هایی مانند دولومیت، باریت و انیدریت اشباع می‌باشد. چنین محاسباتی می‌تواند پاسخگوی این سوال باشد که " آیا بحرالمیت خشک خواهد شد؟ "، استفاده از مدل برای شرایط محیطی مختلف نشان می‌دهد که بیشترین کاهش در شرایط آب و هوایی خشک می‌تواند سطح آب دریاچه را به ۴۶۸ تا ۵۰۰ متر پایین‌تر از سطح دریا برساند.

*عهده دار مکاتبات
+E-mail: sima_rezvan@yahoo.com

Archive of SID
www.SID.ir

جدول ۱ـ غلظت متوسط یون‌های موجود در دریاچه اورمیه.

یون	Mg*	Ca*	K*	Na*	Cl*	SO_4*	Br**	Li**	HCO_3**
غلظت	۶٫۶	۱٫۲۱	۱٫۱	۸۸	۱۵۳	۱۴٫۲	۱٫۶	۱۳٫۵	۲۸۴

*غلظت یون برحسب گرم بر لیتر

** غلظت یون برحسب *ppm*

در کار دیگری *میلرو* با استفاده از روابط پیتزر ضریب‌های فعالیت یون‌های اصلی موجود در آب بحرالمیت و ضریب اسمتیک آب را تعیین کرد. نتیجه‌ها بیان کننده این است که آب این دریا در زمان انجام مطالعه‌های نسبت به ژیپسیوم فوق اشباع بوده و درجه فوق اشباع بودن آن افزایش یافته است [۴ ، ۳]. *فیستل* و *ماریون* نیز با ترکیب معادله پیتزر و تابع انرژی آزاد گیبس ویژگی‌های فیزیکی محلول‌های نمکی را تعیین کرده‌اند [۵].

هامرونی و *داهلی* با استفاده از معادله دبای ـ هوکل[۱] و پیتزر[۲]، برنامه کامپیوتری را برای تخمین غلظت برای ارزیابی میزان رسوب مواد معدنی مانند کلسیم سولفات ، کلسیم کربنات و سیلیکا توسعه داده‌اند [۶].

پژوهشگران دیگری نیز از محاسبه‌های همانندی برای تعیین ویژگی‌های ترمودینامیکی و سینتیکی محلول‌های نمکی [۷]، تعیین میزان رسوب نمک‌ها در شرایط گوناگون [۹ ، ۸] استفاده کرده‌اند. در بیشتر این مقاله‌ها، محاسبه‌ها در دمای ۲۵°C انجام شده است.

در این پژوهش نیز با فرض دمای متوسط ۲۵ °C و با استفاده از غلظت یون‌های موجود در دریاچه اورمیه ضریب‌های فعالیت یونی هر یک از این یون‌ها محاسبه شده است. با استفاده از این ضریب‌ها، امکان رسوب نمک‌های مختلف در طی سال‌های گوناگون بررسی شده است.

ترکیب شیمیایی دریاچه اورمیه

نتیجه‌های مطالعه‌ها در سال‌های گوناگون نشان می‌دهد که ترکیب شیمیایی آب دریاچه در طول سال و دوره‌های زمانی گوناگون تغییر می‌کند. این تغییر ترکیب شیمیایی با میزان آب‌های رودخانه‌ها و همچنین میزان بارش ارتباط دارد. از این‌رو میزان غلظت آب دریاچه تابع تغییرهای فصلی و تغییرهای دوره‌ای سطح آن می‌باشد [۱۰]. در سال‌های اخیر به دلیل کمبود بارندگی تغییرهای شدیدی در ترکیب شیمیایی آن ایجاد شده است. ساخت بزرگراه شهید کلانتری نیز تغییرهایی در وضعیت دریاچه ایجاد کرده است. این امر موجب تغییر غلظت نمک‌های گوناگون در دو بازوی شمالی و جنوبی دریاچه شده است. این امر می‌تواند به دلیل عدم تقارن حوزه‌های آبگیر دو منطقه و نیز تفاوت میزان تغییر در دو بخش باشد [۱۱ ، ۱۰].

با توجه به اینکه تعیین غلظت یون‌ها در آب دریاچه در فصل‌های گوناگون و همچنین در اعماق و مناطق جغرافیایی گوناگون، متفاوت است، تعیین ترکیب شیمیایی نیازمند هزینه و وقت زیادی است. بنابراین در این مطالعه سعی شده است از اطلاعاتی که در مورد ترکیب شیمیایی دریاچه در مراجع وجود دارد، استفاده شود.

آب دریاچه اورمیه از نظر ترکیب شیمیایی در ردیف شوراب‌های سدیم ـ کلرید ـ سولفید (Na-Mg-SO_4–Cl) قرار دارد. کاتیون‌های اصلی موجود در دریاچه Mg^{+2}، Li^{+}، Ca^{+2}، K^{+}، Na^{+} و آنیون‌های آن HCO^{-3}، SO^{-2}، Cl^{-} می‌باشند [۱۳ـ۱۱]. به طور کلی با چشم‌پوشی از اختلاف غلظت کم در دریاچه، می‌توان نتیجه گرفت که ترکیب شیمیایی دریاچه اورمیه همگن می‌باشد. جدول ۱ غلظت یون‌های موجود دریاچه را نمایش می‌دهد [۱۲].

مقدارهای ارایه شده در جدول شماره ۱ برای محاسبه ضریب فعالیت یون‌ها استفاده شده است.

آنالیز ریاضی

مدل برهم کنش یونی پیتزر

تا کنون معادله‌های بسیاری برای بررسی فعالیت یون‌ها در محلول الکترولیت ارایه شده است. معادله دبای ـ هوکل برای بررسی محلول‌های یونی رقیق ارایه شده است. بعدها معادله‌های دیگری مانند معادله دیویس[۳] و معادله ب–دات[۴] برای این منظور ارایه شد [۱۴]. روش‌های دیگری نیز مانند روش پیتزر [۱۵]،

(۱) Debye Hückel

(۲) Piterz

(۳) Davies

(۴) B-dot

Archive of SID
www.SID.ir

مدل *هاروی* و *ویر*[۱] [۱۶] و روش *پلامر*[۲] [۱۷] و همچنین مدل پیتزر ـ دبای ـ هوکل [۱۸] پیشنهاد شده است. در مقاومت یونی بالا نتیجه‌های به دست آمده از معادله پیتزر دارای دقت مناسبی است [۱۹]. با توجه به غلظت بالای یون‌ها در آب دریاچه اورمیه و در نتیجه بالا بودن مقاومت یونی، در این پژوهش برای محاسبه فعالیت یون‌ها و نمک‌ها از مدل پیتزر استفاده شده است.

پیتزر و *همکاران* مدل برهمکنش یونی را برای بررسی فعالیت یونی محلول‌های الکترولیت ارایه نموده‌اند و آن را در مجموعه مقاله‌های خود بهبود دادند. همچنین معادله‌هایی را برای ضریب اسمتیک محلول که نشان دهنده میزان انحراف حلال از حالت ایده‌آل است و ضریب‌های فعالیت متوسط الکترولیت‌ها در محلول ارایه نموده‌اند [۲۱ ، ۲۰].

مقاومت یونی محلول I، به‌صورت زیر تعریف می‌شود:

$$I = \frac{1}{2}\sum m_i z_i^2 \qquad (1)$$

معادله‌هایی که توسط *هاروی* و *همکاران* ارایه شده و شکل اصلاح شده معادله‌های پیتزر است، برای تخمین ضریب اسمتیک و ضریب فعالیت متوسط الکترولیت‌ها در محلول، کاربرد بیشتری دارد [۲۰]. این معادله‌ها در پیوست الف ارایه شده است. در معادله‌های ۱ـ الف تا ۴ـ الف، زیرنویس‌های M و c مربوط به کاتیون‌ها، X و a مربوط به آنیون‌ها می‌باشد. γ_M، Z_M، m_c و γ_X، Z_X، m_a به ترتیب ضریب فعالیت یون تنها، بار و غلظت (مولالیته) کاتیون‌ها و آنیون‌ها می‌باشد. I و Φ مقاومت یونی و ضریب اسمتیک محلول هستند.

A^{ϕ} ضریب دبای–هوکل است که مقدار آن برای آب در دمای ۲۵°C در مراجع گوناگون بین ۰٫۳۹۱ تا ۰٫۳۹۲ در نظر گرفته می‌شود، در این مقاله از مقدار میانگین ۰٫۳۹۱۵ استفاده شده است.

فعالیت آب را می‌توان با استفاده از معادله (۲) و با استفاده از ضریب اسمتیک محاسبه شده تعیین نمود:

$$a_{H_2O} = p/p_\circ = \exp\left(-\frac{\phi}{55.51}\sum_i m_i\right) \qquad (2)$$

p فشار بخار محلول و p_0 فشار حلال خالص است.

تعیین پارامترهای مورد استفاده در مدل

مقدارهای پارامترهای مورد استفاده در معادله پیتزر برای نمک‌ها و الکترولیت‌های مختلف در مراجع ارایه شده است. این مقدارها توسط *پیتزر* و *همکاران* و همچنین در مراجع دیگر اندازه‌گیری شده و مقدارهای مورد استفاده در جدول ۲ ارایه شده است.

مقدارهای مورد استفاده در دمای ۲۵°C اندازه گیری شده است. با توجه به اینکه ضریب‌های معادله ویریال تابع‌هایی از دما و نوع ماده می‌باشند، مدلسازی و نتیجه‌های آن نیز در دمای مورد نظر انجام گرفته است.

تعیین ضریب‌های فعالیت املاح دریاچه اورمیه

با توجه به اینکه دریاچه اورمیه منبع عظیم ذخایر معدنی، نمک‌ها و کانی‌های گوناگون است [۲۲]، بررسی فعالیت یونی و ضریب‌های آن از لحاظ اقتصادی نیز بسیار مهم است. نمک طعام به‌طور سنتی از دریاچه اورمیه تولید می‌شود. ولی به‌طور کلی بررسی ویژگی‌ها و پتانسیل‌های دریاچه اورمیه برای تولید انواع مواد معدنی، نیازمند بررسی فعالیت هریک از این مواد است.

مقاومت یونی محلول شورآب با استفاده از معادله (۱) برابر با I =۶٫۷۸۱ به‌دست می‌آید. با استفاده از معادله پیتزر و مقدارهای غلظت یون‌های دریاچه اورمیه، ضریب‌های فعالیت و فعالیت یونی هر یک از یون‌ها در جدول ۳ آورده شده است.

فعالیت متوسط یونی هر الکترولیت را می‌توان با استفاده از معادله (۳) محاسبه کرد:

$$\gamma_{\pm MX} = (\gamma_M^{\nu M}\gamma_X^{\nu X})^{1/\nu} \qquad (3)$$

که در این معادله ν_M و ν_X عدد استوکیومتری کاتیون و آنیون و ν تعداد یون‌های موجود در الکترولیت مورد نظر می‌باشد [۱۹].

با استفاده از معادله (۳) ضریب اکتیویته متوسط برای نمک‌های اصلی موجود در آب دریاچه محاسبه شده است. همچنین با استفاده از ضریب‌های فعالیت یونی می‌توان جنبه‌های دیگر حلالیت مواد معدنی را نیز محاسبه نمود.

برای نمونه در انحلال جامد AB که به صورت معادله (۴) می‌باشد:

$$AB \leftrightarrow A + B \qquad (4)$$

ثابت فعالیت یونی[۳] را برای انحلال جامد AB می‌توان به‌صورت زیر بیان کرد:

$$IAP = a_A \cdot a_B / .a_{AB} = (m_A\gamma_A)(m_B.\gamma_B)/(\gamma_{AB}m_{AB}) \qquad (5)$$

(۱) Harvie and Weare

(۲) Plummer

(۳) Ion Activity Product (IAP)

Archive of SID
www.SID.ir

جدول ۲ـ ضریب‌های معادله پیتزر برای نمک‌های اصلی موجود در آب دریاچه [۱۹ـ۱۴].

نمک	$\beta^{(0)}_{MX}$	$\beta^{(1)}_{MX}$	$\beta^{(2)}_{MX}$	C^{ϕ}_{MX}
NaCl	۰/۰۷۶۵	۰/۲۶۶۴	-	۰/۰۰۱۲۷
KCl	۰/۰۴۸۳۵	۰/۲۱۲۲	-	−۰/۰۰۰۸۴
$MgCl_2$	۰/۳۵۲۳۵	۱/۶۸۱۵	-	۰/۰۰۵۱۹
$CaCl_2$	۰/۳۱۵۹	۱/۶۱۴۰	-	−۰/۰۰۰۳۴
NaBr	۰/۰۹۷۳	۰/۲۷۹۱	-	۰/۰۰۱۱۶
KBr	۰/۰۵۶۹	۰/۲۲۱۲	-	−۰/۰۰۱۸
$MgBr_2$	۰/۴۳۲۶۸	۱/۷۵۲۷۵	-	۰/۰۰۳۱۲
$CaBr_2$	۰/۳۸۱۶	۱/۶۱۳۲۵	-	−۰/۰۰۲۵۷
Na_2SO_4	۰/۰۱۹۵۸	۱/۱۱۳	-	۰/۰۰۴۹۷
K_2SO_4	۰/۰۴۹۹۵	۰/۷۷۹۲۵	-	-
$MgSO_4$	۰/۲۲۱۰	۳/۳۴۳	−۳۷/۲۳	۰/۰۲۵
$CaSO_4$	۰/۲۰۰	۲/۶۵۰	−۵۵/۷	-
$NaHCO_3$	۰/۰۲۷۷	۰/۰۴۱۱	-	-
LiCl	۰/۲۰۸۱۷	−۰/۰۷۲۶۴	-	−۰/۰۰۴۲۴۱
Li_2SO_4	۰/۱۴۳۹۶	۱/۱۷۷۳۶	-	−۰/۰۰۵۷۱۰

با بازنگری در معادله (۵) می‌توان آن را به شکل معادله (۶) ارایه نمود:

$$IAP = K_{SP} \cdot \gamma_A \cdot \gamma_B / \gamma_{AB} \qquad (۶)$$

IAP ثابت ترمودینامیکی و K_{SP} ثابت حلالیت استوکیومتری ماده AB است. ضریب اشباع[۱] آب دریاچه نسبت به نمک مورد نظر را می‌توان با استفاده از معادله (۷) حساب نمود:

$$SI = \log(IAP / K_{SP}) \qquad (۷)$$

بر اساس موارد ذکر شده، می‌توان ضریب اشباع را برای هریک از نمک‌ها حساب کرد. همانگونه که از معادله ضریب اشباع برمی‌آید، می‌توان انحلال یا رسوب نمک در آب دریاچه را به صورت زیر پیش‌بینی نمود [۲۴]:

: IAP<Ksp	SI <0	انحلال نمک در آب دریاچه
: IAP>Ksp	SI >0	رسوب نمک
: IAP=Ksp	SI =0	تعادل نمک با یون‌های آن

با توجه به غلظت یون‌ها و همچنین فعالیت یونی محاسبه شده، می‌توان انحلال نمک‌ها در آب دریاچه را با استفاده از ضریب‌های اشباع پیش‌بینی کرد. در جدول ۴ ثابت ترمودینامیکی و همچنین ضریب اشباع محاسبه شده برای برخی نمک‌ها ارایه شده است.

نتیجه‌های محاسبه‌ها (شکل ۱) نشان می‌دهد که آب دریاچه اورمیه در زمان اندازه‌گیری غلظت‌ها نسبت به املاحی مانند مگنزیت و دولومیت فوق اشباع بوده است. این دو ماده از منابع اصلی تولید منیزیم به شمار می‌آیند.

با توجه به بحران کم آبی سال‌های گذشته که منجر به کاهش تراز سطح آب دریاچه شده است [۲۵] و همچنین اهمیت یون‌های با ارزش موجود در آب دریاچه، تغییرهای ضریب اشباع مگنزیت و دولومیت و سایر ترکیب‌های منیزیمی موجود در دریاچه که می‌توانند منبعی برای استحصال منیزیم باشند در چندین سال اخیر مورد بررسی قرار گرفت.

(۱) Saturation Index

Archive
www.SID.ir

جدول ۳ـ ضریب‌های فعالیت و فعالیت یون‌های اصلی موجود در دریاچه.

یون	ضریب فعالیت یونی γ_i	فعالیت یونی $a_i=m_i\cdot\gamma_i$
Na^+	۰/۹۲۸۰۲	۴/۸۲۹
K^+	۰/۴۴۸۶۴	۰/۰۱۷
Li^+	۲/۴۹۴۷	۰/۰۰۶۶
Mg^{+2}	۱/۷۲۹۰	۰/۶۳۸
Ca^{2+}	۰/۹۶۳۷۷	۰/۰۳۹۶
Cl^-	۱/۱۳۳۶	۶/۶۵۱
Br^-	۱/۵۳۶۲	$۴/۱۸۱\times۱۰^{-۵}$
SO_4^{-2}	۰/۰۲۰۰۸۹	۰/۰۰۴
HCO_3^-	۰/۳۷۷۸۲	۰/۰۰۲۹

جدول ۴ـ ثابت تعادل استوکیومتریک و ضریب‌های اشباع برای نمک‌های موجود در دریاچه.

نمک	K_{sp} در دمای ۲۵°C	SI	فرمول شیمیایی
هالیت	۳۷/۱۵۳	−۰/۰۶	NaCl
آراگونیت	$۶/۰۲۵\times۱۰^{-۹}$	۰/۶۴	$CaCO_3$
بیشوفیت	$۲/۸۸۴\times۱۰^{۴}$	−۳/۷۳	$MgCl_2{:}6H_2O$
کلسیت	$۳/۸۹\times۱۰^{-۹}$	۰/۸۳	$CaCO_3$
دولومیت	$۸/۳۱۸\times۱۰^{-۱۸}$	۳/۱۳	$CaMg(CO_3)_2$
ژیپسیوم	$۲/۶۳\times۱۰^{-۵}$	۰/۵۴	$CaSO_4{:}2H_2O$
هگزاهیدریت	۰/۰۲۳۴	−۱/۶۸	$MgSO_4{:}6H_2O$
کارنالیت	$۲/۱۳۸\times۱۰^{۴}$	−۴/۵۵	$KMgCl_3{:}6H_2O$
سیلویت	۷/۹۴	−۱/۸۴	KCl
میرابیلیت	۰/۰۶۱	−۱/۰۲	$Na_2SO_4{:}10H_2O$
مگنزیت	$۱/۴۷۹\times۱۰^{-۸}$	۱/۴۶	$MgCO_3$

شکل ۲ تغییرهای ضریب اشباع برای دولومیت و مگنزیت را در سال‌های ۱۳۷۴، ۱۳۸۰، ۱۳۸۸ نشان می‌دهد. با توجه به این نمودار، ضریب اشباع برای دولومیت و مگنزیت در طی این سال‌ها افزایش یافته است [۲۶].

تغییرهای ضریب اشباع برای بیشوفیت، کارنالیت و بروسیت در شکل ۳ رسم شده است. با توجه به نمودار زیر، ضریب اشباع برای ترکیب‌های معدنی موردنظر کمتر از صفر می‌باشد. بنابراین ترکیب‌های موردنظر در شورآب دریاچه اورمیه تشکیل رسوب نمی‌دهد. اما با کاهش سطح آب و همچنین افزایش غلظت یون‌های موجود در دریاچه، ضریب اشباع برای این ترکیب‌ها افزایش یافته است. با وجود افزایش ضریب‌های اشباع در سال‌های اخیر، آب دریاچه برای این ترکیب‌ها به حد اشباع نرسیده است [۲۶].

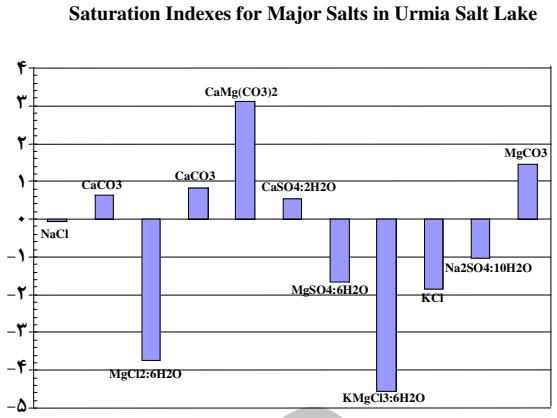
نتیجه‌های محاسبه‌ها نشان می‌دهد که آب دریاچه اورمیه نسبت به املاحی مانند مگنزیت و دولومیت فوق اشباع می‌باشد. رسوب این املاح امکان استحصال منیزیم از دریاچه را فراهم می‌آورد.

نتیجه‌گیری

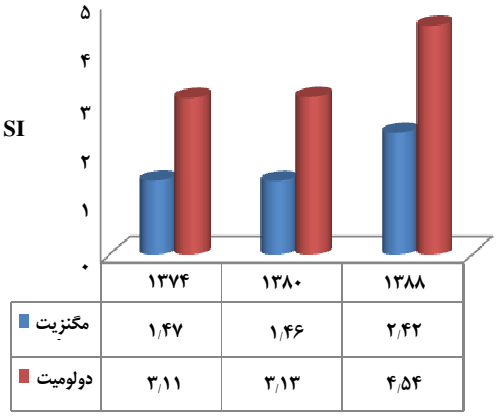
مطالعه ترمودینامیکی رفتار محلول‌های الکترولیتی نشان داده است که در مقاومت یونی بالاتر از ۶ ، معادله پیتزر برای بررسی ویژگی‌های شیمی فیزیکی این محلول‌ها قابل استفاده است. آب‌های شور و دریاچه‌های نمک نمونه‌هایی از این محلول‌های الکترولیتی با مقاومت یونی بالا هستند. درنتیجه با استفاده از مدل پیتزر مقدارهای ضریب‌های فعالیت یون‌ها، مقدارهای ضریب‌های فعالیت متوسط نمک‌ها و ضریب اشباع برخی نمک‌ها در آب دریاچه محاسبه شد و با استفاده از مقدارهای غلظت یون‌های دریاچه اورمیه که در سال‌های گذشته اندازه‌گیری شده است، مقاومت یونی محلول الکترولیتی شوراب (I =۶/۷۸۱) محاسبه شد.

نتیجه‌های بررسی‌ها نشان داد که آب دریاچه اورمیه نسبت به برخی ترکیب‌ها و به خصوص املاح منیزیم اشباع می‌باشد. با توجه به آمارهای موجود در سازمان توسعه و نوسازی معادن و صنایع معدنی، نیاز کشور به منیزیم کلرید سالانه حدود ۲۰۰ هزار تن است که تولید داخلی آن در کشور حدود ۲۰۰ تن می‌باشد. حداقل ۳۰ درصد از املاح دریاچه اورمیه را منیزیم تشکیل می‌دهد که می‌توان با بهره‌برداری و تداوم اکتشاف در دریاچه اورمیه، سالانه ۵۰۰ میلیون تن از ترکیب‌های منیزیم را تولید کرد [۲۷].

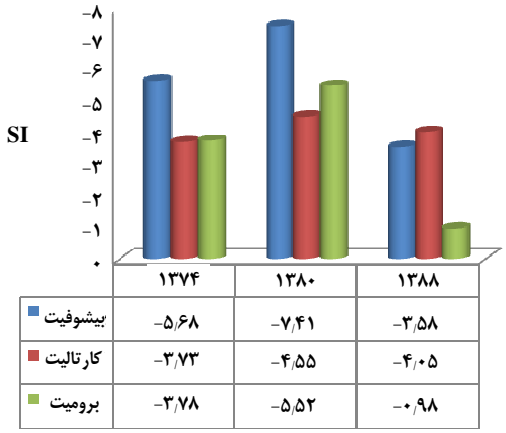
Archive of SID
www.SID.ir



شکل ۱ـ ضریب‌های اشباع برای برخی نمک‌های موجود در آب دریاچه اورمیه.



شکل ۲ـ ضریب‌های اشباع برای مگنزیت و دولومیت در دریاچه اورمیه.



شکل ۳ـ ضریب‌های اشباع برای بیشوفیت، کارنالیت و بروسیت در دریاچه اورمیه.

بنابراین، به توجه به نیاز مبرم کشور به منیزیم و ترکیب‌های آن، امکان‌سنجی تولید منیزیم از آب دریاچه اورمیه لازم به نظر می‌رسد.

نمادها

مقاومت یونی محلول	I
ضریب اسمتیک محلول	ϕ
ضریب دبای–هوکل	$A\phi$
فشار بخار محلول	p
فشار حلال خالص	p_0
فعالیت آب	a_{H2O}
ضریب فعالیت کاتیون	γ_M
بار کاتیون	Z_M
غلظت کاتیون بر حسب مولالیته	m_c
ضریب فعالیت آنیون	γ_X
بار آنیون	Z_X
غلظت آنیون بر حسب مولالیته	m_a
عدد استوکیومتری کاتیون	ν_X
عدد استوکیومتری آنیون	ν_M
تعداد یون‌های موجود در الکترولیت	ν
ثابت ترمودینامیکی	IAP
ثابت حلالیت استوکیومتریک ماده	K_{SP}
ضریب اشباع	SI
پارامترهای معادله پیتزر	β_{MX}

پیوست الف

(۱–الف)

$$\sum_i m_i(\phi-1) = 2(-A^{\phi}I^{3/2}/(1+1.2I^{1/2}) +$$

$$\sum_{c=1}^{N_c}\sum_{a=1}^{N_a} m_c m_a (B^{\phi}_{ca} + ZC_{ca}) +$$

$$\sum_{c=1}^{N_c-1}\sum_{c=c+1}^{Nc} m_c m_{c'} (\Phi^{\phi}_{cc'} + \sum_{a=1}^{Na} m_a \psi_{cc'a}) +$$

$$\sum_{a=1}^{N_a-1}\sum_{a=a+1}^{Na} m_a m_a (\Phi^{\phi}_{aa'} + \sum_{a=1}^{Nc} m_c \psi_{aa'c})$$

Archive
www.SID.ir

(۲-الف)

$$\ln\gamma_M = Z_M^2 F + \sum_{a=1}^{N_a} m_a (2B_{Ma} + ZC_{Ma}) + \sum_{c=1}^{N_c} m_c (2\Phi_{Mc} + \sum_{a=1}^{N_a} m_a \psi_{Mca}) + \sum_{a=1}^{N_a-1}\sum_{a=a+1}^{N_a} m_a m_a \Phi'_{aa'} + |Z_M| \sum_{c=1}^{Nc}\sum_{a=1}^{Na} m_c m_a C_{ca}$$

$$Z = \sum_i |Z_i| m_i$$

$$C_{MX} = C_{MX}^{\phi} / 2|Z_M Z_X|^{1/2}$$

$$B_{MX}^{\phi} = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} e^{-a_{MX}\sqrt{I}} + \beta_{MX}^{(2)} e^{-12\sqrt{I}}$$

$$B_{MX} = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} g(a_{MX}\sqrt{I}) + \beta_{MX}^{(2)} g(12\sqrt{I})$$

$$B'_{MX} = \beta_{MX}^{(1)} g'(a_{MX}\sqrt{I})/I + \beta_{MX}^{(2)} g'(12\sqrt{I})/x^2$$

$$g(x) = 2(1-(1+x)e^{-x})/x^2$$

$$g'(x) = -2\left(1-\left(1+x+\frac{x^2}{2}\right)\exp(-x)\right)/x^2$$

$$x = \alpha_{MX}\sqrt{I} \quad \text{یا} \quad x = 12\sqrt{I}$$

$$\Phi_{ij}^{\phi} = \theta_{ij} + \exp\theta_{ij}(I) + I\ \exp\theta'_{ij}(I)$$

$$\Phi'_{ij} = \exp\theta'_{ij}(I)$$

$$\Phi_{ij} = \theta_{ij} + \exp\theta_{ij}(I);$$

(۳-الف)

$$\ln\gamma_X = Z_X^2 F + \sum_{c=1}^{N_c} m_c (2B_{cX} + ZC_{cX}) + \sum_{a=1}^{N_a} m_a (2\Phi_{Xa} + \sum_{c=1}^{Nc} m_c \psi_{Xac}) + \sum_{c=1}^{N_c-1}\sum_{c=c+1}^{Nc} m_c m_c \psi_{ccX} + |Z_X| \sum_{c=1}^{Nc}\sum_{a=1}^{Na} m_c m_a C_{ca}$$

(۴-الف)

$$F = -A^{\phi}\left(\frac{I^{1/2}}{1+1.2I^{1/2}} + \frac{2}{1.2}\ln(1+1.2I^{1/2})\right) + \sum_{c=1}^{N_c}\sum_{a=1}^{N_a} m_c m_a B'_{ca} + \sum_{c=1}^{N_c-1}\sum_{c=c+1}^{Nc} m_c m_c \Phi'_{cc'} +$$

تاریخ دریافت: ۱۳۸۹/۴/۳ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۰/۱۰/۱۹

مراجع

[۱] بررسی هیدروشیمی دریاچه ارومیه، پایگاه ملی داده‌های علوم زمین، ۱۳۷۴

[۲] گزارش مطالعات ژئوشیمیایی و بررسی امکان استحصال املاح دریاچه ارومیه، سازمان صنایع و معادن آذربایجان غربی، ۱۳۷۹

[3] Millero F.J., Physico-Chemical Study of the Dead Sea Waters, I. Activity Coefficients of Major Ions in Dead Sea Water, *Marine Chemistry*, **11**, pp. 209 (1982).

[4] Millero F.J., Physico-Chemical Study of the Dead Sea Waters, II. Density Measurements and Equation of State of Dead Sea waters at 1 atm, *Marine Chemistry*, **11**, p. 477 (1982).

[5] Feistel R., Marion G.M., A Gibbs–Pitzer Function for High-Salinity Sea Water Thermodynamics, *Progress in Oceanography*, **74**, p. 515 (2007).

[6] Hamrouni B., Dhahbi M., Thermodynamic Description of Saline Waters - Prediction of Scaling Limits in Desalination Processes, *Desalination*, **137**, p. 275 (2001).

Archive of SID

www.SID.ir

[7] Millero F.J., Thermodynamic and Kinetic Properties of Natural Brines, *Aquat Geochem*, **15**, p. 7 (2009).

[8] Anati D.A., How Much Salt Precipitates from the Brines of a Hypersaline Lake? The Dead Sea as a Case Study, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57**, p. 2191 (1992).

[9] Zuddas P., Mucci A., Kinetics of Calcite Precipitation from Seawater: II. The Influence of the Ionic Strength, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **62**, p. 757 (1998).

[11] Eimanifar A., Mohebbi F., Urmia Lake (Northwest Iran): a Brief Review, *Saline Systems*, **16** May (2007).

[12] Alipour S., Hydrogeochemistry of Seasonal Variation of Urmia Salt Lake, Iran, *Saline Systems*, 11 July (2006).

[۱۳] جواد طلوعی، مصطفی کبیری بدر، فریدون غضبان، " هیدروشیمی دریاچه ارومیه" اولین همایش زمین‌شناسی دریایی ایران با نگرشی ویژه به دریای عمان، دانشگاه سیستان و بلوچستان، ۱۳۷۶.

[14] Anderson G.M., "Thermodynamics of Natural Systems", Cambridge University Press, New York, (2005).

[15] Pabalan R.T., Pitzer K.S., "Mineral Solubilities in Electrolyte Solutions, Activity Coefficients in Electrolyte Solutions", p. 435, CRC Press, Boca Raton, Florida, (1991)

[16] Harvie C.E., Weare J.H., The Prediction of Mineral Solubilities in Natural Waters: The Na-K-Mg-Ca-Cl-SO_4-H_2O Systems from Zero to High Concentration at 25 C, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **44**, p. 981 (1980)

[17] Plummer L.N., Parkhurst D.L., Fleming G.W., Dunkle S.A., A Computer Program Corporating Pitzer's Equations for Calculation of Geochemical Reactions in Brines, U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report, **88-4153**, pp. 310-319 (1988).

[۱۸] علی حق‌طلب، محمد دهقانی تفتی، حسن پهلوانزاده، مدل UNIQUAC-NRF برای محاسبه حلالیت گازهای اسیدی درحلال‌های آبی آلکانول آمین، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۲) **۲۶**، (۱۳۸۶).

[19] Xingqi L., Keqin C., Shengsong Y., Geochemical Simulation of the Formation of Brine and Salt Minerals Based on Pitzer Model in Caka Salt Lake, *Science in China Ser. D Earth Sciences*, **47**(8), p. 720 (2004).

[20] Pitzer K.S., Kim J.J. Thermodynamics of Electrolytes IV Activity and Osmotic Coefficients for Mixed Electrolytes, *Am. Chem. Soc.,* **96**, p. 5701 (1974)

[21] Pitzer K.S., Mayorga G., Thermodynamics of Electrolytes, II. Activity and Osmotic Coefficients for Strong Electrolytes with one or Both Ions Univalent, *J. Phys, Chem.,* **77**, p. 2300 (1973).

[22] Pengsheng S., Yan Y., Thermodynamics and Phase Diagram of the Salt Lake Brine System at 25°CI. Li +, K +, Mg2+/CI, SiO42, H20 System, *Calphad*, **25**(3), p. 329 (2001)

Archive of SID

www.SID.ir

[23] Merkel B.J., Friedrich B.P., "Groundwater Geochemistry A Practical Guide to Modeling of Natural and Contaminated Aquatic Systems" Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (2005).

[۲۴] سید کاظم علوی پناه، مهندس کمال خدائی، دکتر منصور جعفر بیگلو، مطالعه کارایی داده های ماهوار های در بررسی کیفیت آب در دو سوی میانگذر دریاچه ارومیه، پژوهش‌های جغرافیایی، **۵۳** ، ص‌ص ۵۷-۶۹ (۱۳۸۴).

[۲۴] جعفر عبداللهی شریف، عارف علیپور، مجتبی مختاریان اصل، بررسی تغییرات هیدرولوژیکی حوضه آبریز دریاچه ارومیه طی دهه اخیر و تاثیر آن بر سطح آب دریاچه، ششمین کنفرانس زمین شناسی مهندسی و محیط زیست ایران، دانشگاه تربیت مدرس، مهر (۱۳۸۸).

[۲۵] سیما رضوان طلب، الهام جنت دوست، محمد حسین امراللهی، مدلسازی حلالیت و رسوب منیزیم در آب دریاچه ارومیه، چهارمین همایش و نمایشگاه تخصصی مهندسی محیط زیست، تهران، آبان (۱۳۸۹).

[۲۶] هنگامه علیقلی، غفلت از ذخایر ۴ میلیارد تنی شوراب ارومیه، روزنامه ایران، هشتم آذر (۱۳۸۶).

Archive of SID

www.SID.ir