دانشکده علوم

گروه شیمی

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در گرایش شیمی فیزیک

عنوان:

بررسی خواص شیمی فیزیکی یون برمید در دریاچه ارومیه در دمای ۲۵ درجه سلسیوس

دانشجو:

رضا دهقان

استاد راهنما:

دکتر نصرت حیدری

مهرماه ۱۳۹۱

حق چاپ و انتشار مطالب پایان نامه برای دانشگاه ارومیه محفوظ است

بسم الله الرحمن الرحيم

فهرست مطالب

عنوان

صفحه

۱- مقدمه ۱

۱-۱- دریاچه ارومیه ۱

۱-۲- ویژگی های عمومی دریاچه ۳

۱-۳- خواص فیزیکی دریاچه ۳

۱-۴- خواص فیزیکوشیمیایی دریاچه ۳

۱-۵- خواص شیمیایی ۴

۱-۵-۱- باقیمانده خشک ۴

۱-۵-۲- یون ها ۴

۱-۶- آب و هوا ۵

۱-۷- درجه حرارت ۵

۱-۸- زمین شناسی ۵

۱-۹- یون برمید موجود در دریاچه ارومیه ۷

۱-۹-۱- توزیع برم در جهان ۷

۱-۹-۲- تولید جهانی برم ۸

۱-۹-۳- استحصال برم از دریاچه بحرالمیت ۸
۱-۱۰- دریاچه ارومیه به عنوان یک محلول الکترولیت ۸
۲- کلیات وبررسی منابع ۱۰
۲-۱- مدل تعادل شیمیایی برای آب های طبیعی ۱۰
۲-۲- کاربرد مدل برهم کنش یونی پیتزر در شورابه های فوق اشباع طبیعی ۱۱
۲-۳- ترمودینامیک محلول ها ۱۲
۲-۳-۱- الکترولیت ۱۲
۲-۳-۲- فعالیت ۱۳
۲-۳-۳- ضریب فعالیت ۱۴
۲-۳-۴- ضریب فعالیت میانگین ۱۵
۲-۳-۵- قدرت یونی ۱۶
۲-۳-۶- ضریب اسمزی ۱۷
۲-۴- نظریه های ارائه شده درباره الکترولیت ها ۱۸
۲-۴-۱- نظریه تفکیک الکترولیت ها به یون ۱۸
۲-۴-۲- نظریه دبای هوکل ۱۹
۲-۴-۳- مدل مایزنرو زمایتیس ۲۴
۲-۴-۴- مدل هیدراسیون استوکس و رابینسون ۲۴

۲-۴-۵- مدل هاروی ۲۵
۲-۴-۶- مدل گوگنهایم ۲۵
۲-۴-۷- مدل گوگنهایم- اسکاتچارد ۲۶
۲-۴-۸- مدل برهم کنش یونی پیتزر ۲۷
۲-۴-۹- اصل برونستد ۳۲
۳- بخش عملی ۳۴
۳-۱- روش های اندازه گیری دانسیته ۳۴
۳-۲- مراحل تجزیه یون ها ۳۴
۳-۲-۱- مواد شیمیایی مورد نیاز ۳۵
۳-۲-۲- روش تهیه ی محلول های موردنیاز ۳۵
۳-۲-۳- لوازم و دستگاه های به کار رفته ۳۶
۳-۳- اندازه گیری غلظت یون های موجود در آب دریاچه ۳۶
۳-۳-۱- تعیین غلظت یون Br^- به روش اسپکتروفتومتری ۳۶
۳-۳-۲- تعیین غلظت یون HCO_3^- به روش تیتراسیون ۳۷
۳-۳-۳- تعیین غلظت یون Cl^- به روش تیتراسیون ۳۸
۳-۳-۴- تعیین غلظت یون SO_4^{2-} به روش کدورت سنجی ۳۹
۳-۳-۵- تعیین غلظت یون های Na^+ و K^+ به روش اسپکتروسکوپی نشری ۴۰

۳-۳-۶- تعیین غلظت یون های Ca^{2+} و Mg^{2+} به روش به روش تیتراسیون(شلاتومتری) ۴۱

۳-۳-۶-۱- اندازه گیری درصد $NaCl$ در شورابه(روش مور) ۴۱

۴- محاسبات ۴۴

۴-۱- تعیین ضریب فعالیت و فعالیت یون های موجود در آب دریاچه ۴۴

۴-۱-۱- روش های تجربی اندازه گیری ضریب فعالیت ۵۶

۴-۲- تعیین ضریب اسمزی شورابه ۵۶

۴-۳- تعیین فعالیت آب شورابه ۵۷

۴-۴- تعیین انرژی مازاد گیبس شورابه ۵۷

۴-۵- تعیین ثابت حاصلضرب انحلال پذیری(K_{SP}) نمک های برمید موجود در دریاچه ارومیه ۵۸

۴-۶- تعیین ضریب اشباعیت(Ω) نمک های برمید موجود در دریاچه ارومیه ۶۱

۴-۷- تعیین آنتالپی شورابه ۶۲

۴-۸- تعیین ظرفیت گرمایی شورابه ۶۶

۵- بحث و نتیجه گیری ۶۹

منابع ۷۱

.....

.....

.....

فهرست جدول ها

صفحه

جدول I. غلظت یون های موجود در دریاچه ارومیه بر حسب گرم بر لیتر، مولاریته و مولالیته ۴۳

جدول II. پارامترهای C_{ij}^{ϕ} و β_{ij}^{i} برای نمک های اصلی دریاچه ارومیه در دمای25 درجه سلسیوس ۴۹

جدول III. پارامترهای برهم کنش θ_{ij} و Ψ_{ijk} برای یون های اصلی دریاچه ارومیه در دمای 25 درجه سلسیوس ۵۱

جدول IV. مقادیرمربوط به χ ، $J_k(\chi_k)$ ، ${}^{E}\theta_{ij}(I)$ و J' با استفاده از معادلات (4 -17)، (4 -18)، (4 -16) و (4 -19) ۵۲

جدول V. محاسبات Φ_{ij}، Φ'_{ij} و $\Phi^{\phi}{}_{ij}$ با استفاده از معادلات (4 -13)، (4 -14) و (4 -15) برای دریاچه ارومیه دردمای 25 درجه سلسیوس ۵۳

جدول VI. محاسبه ضرایب ویریال دوم و سوم (B_{MX}^{ϕ})(B'_{MX}) B_{MX} و C_{MX} برای دریاچه ارومیه در دمای 25 درجه سلسیوس ۵۴

جدول VII. محاسبه ضرایب فعالیت یون برمید و سایر یون های موجود در دریاچه ارومیه با استفاده از روابط (4 -1a)، (4 -1b)، (4 -2a)، (4 -2b) و محاسبه فعالیت این یون ها ۵۵

جدول VIII. محاسبه K_{SP} و K_{SP}^{*} نمک های برمید موجود در دریاچه ارومیه با استفاده از معادلات (4 -26) و(4 -29) ۶۰

جدول IX. محاسبه ضریب اشباعیت نمک های برمید موجود در دریاچه ارومیه با استفاده از معادله (4 -30) ۶۱

جدول X. ضرایب مربوط به محاسبه $P(T)$ برای نمکهای دریاچه ارومیه با استفاده از معادله (4-36) ۶۳

جدول XI. ضرایب مربوط به محاسبه *P(T)* برای نمکهای دریاچه ارومیه با استفاده از معادله (4-37).....۶۳

جدول XII. ضرایب مربوط به محاسبه *P(T)* برای نمکهای دریاچه ارومیه با استفاده از معادله (4-38).....۶۴

جدول XIII. ضرایب مربوط به محاسبه *P(T)* برای نمکهای دریاچه ارومیه با استفاده از معادله (4-39).....۶۴

جدول XIV. پارامترهای پیتزر در تعیین آنتالپی دریاچه ارومیه در دمای 25 درجه سلسیوس.....۶۵

جدول XV. پارامترهای پیتزر در تعیین ظرفیت گرمایی در دمای 25 درجه سلسیوس.....۶۷

جدول XVI. قدرت یونی، ضریب اسمزی، فعالیت آب، انرژی مازاد گیبس، آنتالپی و ظرفیت گرمایی آب دریاچه ارومیه با استفاده ازروابط(4 -8),(4 -20),(4 -23),(4 -24),(4- 30),(4- 35) در دمای 25 درجه سلسیوس.....۶۸

فهرست نمودارها

صفحه

نمودارI. نمودار کالیبراسیون مربوط به تعیین غلظت یون برمید در دریاچه ارومیه ۳۷

چکیده

در این پروژه کارشناسی ارشد که تحت عنوان بررسی خواص شیمی فیزیکی یون برمید موجود در دریاچه ارومیه در دمای ۲۵ درجه سلسیوس می باشد سعی شده است که خواصی نظیر ضریب فعالیت یون برمید، فعالیت یون برمید، K_{SP} نمک های برمید و ضریب اشباعیت نمک های برمید موجود در دریاچه ارومیه محاسبه گردد.

با توجه به این که دریاچه ارومیه به منزله یک الکترولیت قوی می باشد که حاوی کاتیون و آنیون های گوناگون می باشد، در این پایان نامه اساس محاسبات مدل پیتزر می باشد که برای محلول های الکترولیتی با تعداد یون بیش تر کاربرد دارد. مدل محاسباتی پیتزر یک مدل کاملاً کاربردی برای محاسبات ترمودینامیکی شورابه ها می باشد.

همچنین در این راستا، خواص ترمودینامیکی مانند ضریب اسمزی، فعالیت آب، انرژی مازاد گیبس، آنتالپی و ظرفیت گرمایی در شورابه دریاچه ارومیه محاسبه گردیده است.

کلمات کلیدی:

الکترولیت، یون برمید، معادلات پیتزر، ضرایب فعالیت، ضرایب ویریال، ضریب اسمزی، فعالیت آب، قدرت یونی، انرژی مازاد گیبس، آنتالپی، ظرفیت گرمایی، ضریب اشباعیت و K_{SP}

۱- مقدمه

۱-۱- دریاچه ارومیه

حدود ۸۰ درصدسطح زمین از آب پوشیده شده است که از این مقدار ۹۷ درصد شامل آب های شور، ۲ درصد بـه صـورت یخ های قطبی و ۱ درصد آب های شیرین و قابل استفاده هستند. یکی از منابع آب در طبیعت آبهای شور دریاهـا و اقیـانوس ها هستند.

در سرزمین خشک و نیمه خشک ایران که بدلیل ویژگی های اقلیمی میزان بارش سالانه نسبتاً پایین است دریاچه های شـور متعددی وجود دارند که از نقطه نظر زیست محیطی، زمین شناسی، آب و هوا ، جغرافیا و اکولـوژی دیرینـه از اهمیـت فـوق العاده ای برخوردارند. در این میان دریاچه ارومیه به عنوان بزرگترین دریاچه فـوق اشـباع ، بـا شـرایط فیزیکـی، شـیمیایی و بیولوژیکی خاص نه تنها در میان دریاچه های داخلی بلکه در میان سایر دریاچه های شور جهان ماننـد بحرالمیـت و دریاچـه بزرگ نمک یوتا در آمریکا از موقعیت ویژه ای برخوردار است.

مقدار املاح موجود در دریاچه های مختلف خیلی متغیر است لذا دریاچه ها را از نظر ترکیب شیمیایی بـه دریاچـه هـای آب شیرین، دریاچه های آب شور و دریاچه های تلخ مزه تقسیم می کنند. طعم آب دریاچـه هـا بـه نـوع غالـب یـون هـایی کـه رودخانه ها به دریاچه وارد می کنند و همچنین به مقدار تبخیر، ساکن بودن و یا جریان داشـتن آب دریاچـه بسـتگی دارد. در دریاچه های شیرین آب دائماً جریان داشته و در حرکت است و همیشه مقداری آب وارد آن شده و از طرف دیگر خارج می شود. آب دریاچه های شور ساکن و بدون حرکت است و مرتباً همراه با آب، املاح مختلف وارد دریاچه می شود و بنـابراین میزان املاح افزایش یافته و آب دریاچه شور می گردد[۴].

دریاچه ارومیه بزرگترین دریاچه داخلی و دائمی کشور است که در شمال غرب فلات ایران بین دو استان آذربایجان شـرقی و غربی واقع شده است. وسعت دریاچه ارومیه بین ۴ تا ۶ هزار کیلومتر گزارش شـده اسـت. ایـن دریاچـه شـورترین دریاچـه داخلی ایران است، به طوری که بعد از بحرالمیت در فلسطین اشغالی شورترین دریاچه جهان محسوب می شود و بـه علـت وجود غلظت بالای املاح گوناگون، دارای چگالی بالاست.

حوضه آبریز دریاچه ارومیه با وسعتی برابر۴ /۲۷۲۳ کیلومتر مربع بخش وسیعی از سرزمین آذربایجان را شامل می شود که از نقطه نظر هیدرولوژیکی حو ضه ای مستقل است که در شرایط آب و هوایی مدیترانه ای تا شبه مدیترانه ای قرار دارد. این دریاچه یک حوضه غیر دریایی و بسته محسوب می شود که پیرامون آن کوه ها و ارتفاعات قرار دارد و آب ورودی آن از رودخانه های دائمی و فصلی و همچنین چشمه های زیرزمینی تأمین می گردد. دریاچه ارومیه به دلیل قرار گرفتن در منطقه ای کوهستانی و در میان مجموعه ای از گسل های فعال از جمله گسل تبریز و زرینه رود دریاچه ای تکتونیکی محسوب می شود[۳].

در فصل گرما به علت تبخیر و پایین رفتن سطح آب، ترکیبات کم محلول مخصوصاً سولفات کلسیم در دلتای رودخانه ها بر جای می مانند و نمک های محلول تر نظیرنمک های پتاسیم به داخل دریاچه کشیده می شوند. نمک های پتاسیم و منیزیم از نمک های با ارزشی هستند که استحصال آن ها از آب دریاچه ارومیه می تواند مورد توجه قرار گیرد. همچنین استحصال نمک های برمید از آب این دریاچه نیز می تواند از اهمیت زیادی برخورداربا‌شد[۴].

دریاچه ارومیه حاوی مقادیر بالایی از یون های مختلف می باشد که به عنوان منبع معدنی با ارزش اقتصادی و تجدید پذیر مطرح است. اکوسیستم دریاچه ارومیه منحصر به فرد بوده و گونه های محدودی تر موجودات شوردوست در آن وجود دارند که شامل نوعی سخت پوست کوچک به نام آرتمیا اورمیانا و انواعی از جلبک های سبز و سیانوباکتری ها مانند اولوا ، آستابولاریا، فیلوبیوم و ... می باشد. این موجودات با همزیستی جالبی اکوسیستم بسیار حساس و بی نظیری را در این دریاچه آفریده اند. تالابهای اطراف دریاچه، محل زیست انواع پرندگان بومی و مهاجر می باشند[۱].

اهمیت زیست محیطی این دریاچه به قدری است که دریاچه ارومیه به عنوان یکی از بیست تالاب پراهمیت دنیا برای حفاظت مؤکد برگزیده شده است.

در دو دهه اخیر کاهش شدید سطح تراز و افزایش میزان شوری آب دریاچه ارومیه و رسیدن آن به حد فوق اشباع (بیش از ۳۴۰ گرم در لیتر)، مرگ و میر پرندگان (کاهش جمعیت و عدم ناباروری گونه های مهم و نادر پرندگان مهاجر مانند پلیکان سفید و فلامینگو)، مختل شدن امور تردد شناورهای دریایی و عدم کارایی اسکله های احداث شده در سواحل بنادر، پدیدار شدن زمین های شوره زار به میزان حداقل ۱۵۰ هزار هکتار خصوصاً در نواحی پست اطراف دریاچه و سواحل جزایر،

چسبیده شدن جزایر نه گانه پارک ملی، کاهش شدید تولید آرتمیا و همچنین عدم مدیریت درست منابع و عدم رعایت حق آبه هر یک از رودهای حوضه آبریز دریاچه ارومیه باعث بحرانی شدن وضعیت بزرگترین دریاچه فوق اشباع جهان گردد.

وزن مخصوص آب دریاچه ارومیه در حال حاضر ۱/۲۲ گرم در میلی لیتر است و pH آن بین ۷/۲ تا ۷/۶ می باشد که در زمان ها، مناطق و عمق های مختلف دریاچه متغیر بوده است. مقدار باقیمانده خشک در آب دریاچه ۲۳۵ تا ۲۵۱ گرم در لیتر گزارش شده است[۴].

۱-۲- ویژگی های عمومی دریاچه ارومیه

دریاچه ارومیه بین مختصات جغرافیایی ۴۴ درجه و ۱۴ دقیقه تا ۴۷ درجه و ۵۳ دقیقه طول شرقی و ۳۵ درجه و۴۰ دقیقه تا ۳۸ درجه و ۳۰ دقیقه عرض شمالی در شمال غرب فلات ایران، بین دو استان آذربایجان شرقی و غربی واقع شده است که در سواحل آن، مناطق کویری(شوره زار)، باتلاقی و لجن زارهای متعددی وجود دارد و به وسیله بخش شمالی کوه های زاگرس، دامنه جنوبی کوه سبلان و دامنه های شمالی، غربی و جنوبی کوه سهند احاطه شده است.

طول دریاچه ارومیه به طور معمول از شمال به جنوب، بین ۱۳۰ تا ۱۴۰ کیلومتر است و عرض آن در کم عرض ترین مکان (جزیره اسلامی) بین ۱۵ تا ۱۸ کیلومتر و در پهن ترین مکان (امتداد جزیره اشک) در مواقع پر آبی حدود ۶۰ کیلومتر است.

سطح آن نسبت به سطح آب دریاهای آزاد، حدود ۱۳۰۰ متر بالاتر قرار دارد. آب دریاچه ارومیه حاوی مقادیر بالایی از یون های مختلف می باشد که شوری آب آن را به بیش از ۳۵۰ گرم در لیتر می رساند. کمترین شوری در فصل بهار (۲۱۷ گرم در لیتر) به دلیل ورودی آب زیاد و بیشترین شوری در اواخر تابستان و اوایل پاییز (۳۵۰ گرم در لیتر) است[۱].

۱-۳- خواص فیزیکی

خواص فیزیکی آب به طور معمول: « مقاومت الکتریکی یا هدایت الکتریکی ، وزن مخصوص و ... » را مشخص می نماید. مقدار هدایت الکتریکی (EC) آب دریاچه ارومیه، بر اساس نتایج پژوهشی بین ۲۱۵ هزار تا ۳۰۰ هزار میکروموس بر سانتی متر در نوسان بوده است[۴].

۱-۴- خواص فیزیکوشیمیایی

pH آب نشان دهنده ی حالت اسیدی و قلیایی آب است که مقدار pH آب دریاچه ارومیه بر طبق نتایج پژوهشی در مناطق ، زمان ها و عمق های مختلف دریاچه بین ۷/۲ تا ۷/۶ متغیر است[۶].

۱-۵- خواص شیمیایی

خواص شیمیایی آب به طور معمول شامل موضوعاتی مانند « یون ها، باقیمانده خشک و ... » می شود:

۱-۵-۱- باقیمانده خشک

مواد محلول در آب های طبیعی، پس از تبخیر آب آنها به صورت باقیمانده خشک به دست می آید. این ماده به طـور کلـی از نمک های معدنی آب تشکیل شده است و به مقدار کم « مواد آلی » نیز به همراه دارد. از این رو درجه حرارت آب را تا ۱۸۰ درجه سانتی گراد بالا می برند تا مواد آلی نیز از محیط خارج شود.

مقدار باقیمانده خشک در آب دریاچه، پس از حرارت دادن تا ۱۸۰ درجه سانتی گراد بین ۲۳۵ تا ۲۵۱ گرم در لیتر بوده اسـت البته در برخی منابع ۳۶۰ گرم در لیتر نیز گزارش شده است.

تحت شرایط ایده آل چنان که در دریاچه های کم ژرفا غلظت آب شور افزایش یابد و در شورابه اشباع شدگی رخ دهد رسوب املاح موجود در حوضه شروع می شود، عواملی که درترتیب تبلور کانی های تبخیری این حوضه ها نقش دارد عبارت است از ترکیب اولیه محلول، مقدار و حدود انحلال پذیری کانی های تبخیری، مقدار و مدت زمان تبخیر و بالاخره درجه حرارت، که مدت زمان لازم جهت تبخیر برای اشباع شدگی (با شور شدن در حد کافی) به مقدار و ترکیب اولیه شورابه بستگی دارد.

میزان تبخیر برای رسوب کربنات ها (کلسیت، دولومیت، آراگونیت) ۷۵ درصد، برای ته نشینی سولفات ها (گچ، انیدرید) ۸۰ درصد و برای نمک طعام و رسوب آن در حوضه ۹۰ درصد است و چنان که تبخیر تا ۹۵ درصد افزایش یابد امکان تشکیل املاح پتاسیم و منیزیم فراهم می شود. ترتیب رسوب شدگی در حوضه ها از کم محلول ترین (کربنات ها) شروع و به محلول ترین نمک ها (نمکهای پتاسیم) ختم می شود[۴].

۱-۵-۲- یون ها

آب های طبیعی، یون های مختلف مثبت و منفی دارند که در صورت ترکیب املاح فراوانی در آب به وجود می آورند.

در آب دریاچه ارومیه یون های : کلرید (Cl^-)، برمید (Br^-)، سولفات (SO_4^{2-})، بی کربنات (HCO_3^-)، به عنوان آنیون و سدیم (Na^+)، منیزیم (Mg^{2+})، پتاسیم (K^+)، کلسیم (Ca^{2+}) به عنوان کاتیون بیشترین فراوانی را در بین سایر یون ها دارند[۴].

۱-۶- آب و هوا

آب و هوای حوضه آبریز دریاچه ارومیه حد فاصل آب و هوای مرطوب سواحل خزر و اقلیم نیمه خشک داخلی است. با توجه به پارامترهای درجه حرارت، نزولات و میزان رطوبت، مناطق کم ارتفاع حوضه آبریز دریاچه ارومیه مانند حاشیه دریاچه و دشت های واقع در محدوده های مطالعاتی، دارای اقلیم نیمه خشک و مناطق مرتفع مانند ارتفاعات سبلان، سهند و ارتفاعات غرب دریاچه ارومیه دارای اقلیم نیمه خشک سرد می باشد.

۱-۷- درجه حرارت

درجه حرارت در حوضه آبریز دریاچه ارومیه بین ۰ تا ۲۰- درجه سانتی گراد در زمستان و تا ۴۰ درجه بالای صفر در تابستان متغیر است. اختلاف درجه حرارت در این حوضه در فصول گرم وسرد تا ۶۰ درجه نیز می رسد. فاکتور درجه حرارت آب و هوای قاره ای را نشان می دهد. تنوع توده های هوایی که به منطقه می رسند در رژیم حیاتی منطقه محسوس است. میانگین های متوسط روزانه در محدوده مطالعاتی از حدود ۵/۱۱ درجه سانتی گراد در مناطق اطراف دریاچه ارومیه تا کمتر از دو درجه در ارتفاعات سهند و سبلان متغیر است. رژیم دمایی منطقه تحت تأثیر توده های هوایی متضمن سرماهای شدید و نوسانات اقلیمی است.

۱-۸- زمین شناسی

دریاچه ارومیه به صورت گودالی در پست ترین فرونشست آذربایجان است که در اثر عملکرد گسل تبریز در شرق و گسل ارومیه در غرب ایجاد شده است که اطراف آن را کوه های مرتفع با ارتفاع بیش از ۲۰۰۰ متر فرا گرفته است. فعالیت گسل

تبریز در این منطقه سبب بالا آمدگی قطعه فوق الذکر با ایجاد مانعی در مقابل جریان آب، موجبات تشکیل دریاچه ارومیه را فراهم آورده است.

آب دریاچه ارومیه از منابع مختلفی تأمین می گردد. مهم ترین رودخانه های حوضه آبریر ارومیه عبارتند از: زرینه رود، سیمینه رود، مهاباد چای، گادار چای، باراندوز چای، شهر چای، روضه چای، نازلو چای، زولا چای، تسوج چای، آجی چای و صوفی چای می باشند. که فصلی و دائمی می باشند و از داخل سازنده های مختلف زمین شناسی اطراف دریاچه عبور می کنند. به دلیل نقش قابل توجه این سازنده ها در تأمین یون های موجود در رسوبات دریاچه، بیان ویژگی های سنگ شناسی اطراف دریاچه از اهمیت خاصی برخوردار است.

وجود بعضی لایه های نازک تخریبی (کوارتز، کلسیت، پلاژیوکلاز،کائولینیت) نشانگر تغییر موقتی آب و هوا و شوری دریاچه است. از رسوب های شیمیایی دریاچه، آراگونیت بیشترین مقدار را دارد که به صورت تیغه های نازک و منظم یا نامنظم است. ژیپس به صورت لایه های مستقل و بلورهای درشت در گل و لای رشد کرده و تشکیل آن در زمانی بوده که سطح آب به حداقل رسیده است.کلسیت های موجود آواری است و همراه آب رودها به دریاچه رسیده اند و تغییر مقدار آن نسبت به کوارتز، نمایان گر تغییرات آب و هوایی است. گاهی در رسوبات دریاچه ای گل و لای دولومیتی هم وجود دارد که ممکن است به شیوه جانشینی تشکیل شده باشند.

ویژگی های زمین شناسی دریاچه ارومیه را می توان چنین خلاصه کرد:

۱- دریاچه ارومیه یکی از دریاچه های نادر و غیرعادی در جهان است که آب آن فوق اشباع ار نمک بوده و از نظر اندازه، عمق، ترکیب شیمیایی آب، نوع رسوب، اکولوژی و گردش آب اختصاصات ویژه ای دارد، آب آن سرشار از کلرید سدیم و سولفات و نسبت مول Mg/Ca در حدود ۱ به ۲۸ است.

۲- این دریاچه در گودالی قرار دارد که خود از نظر ساختمان زمین شناسی در بین دو سیستم گسل فعال (گسل تبریز در شمال و گسل زرینه رود در جنوب) واقع است و احتمالاً بر اثر حرکت همین گسل ها به وجود آمده است. در ضمن سطح آب آن نسبت به سطح آب دریاهای آزاد ۱۲۷۰ متر بالاتر قرار دارد و به این ترتیب بین کوه های اطراف احاطه شده است.

۳- دریاچه ارومیه نسبتاً جوان است. این دریاچه بعد از آخرین فعالیت یخچالی و بر اثر فعالیت های تکتونیکی فعلی درآمده است.

۴- رسوبات شیمیایی این دریاچه به ترتیب فراوانی عبارتند از: هالیت، ژیپس، آراگونیت و به ندرت کلسیت و برخی از ائولیت های آهکی[۵].

۱-۹- یون برمید موجود در دریاچه ارومیه

در این پایان نامه خواص شیمی فیزیکی یون برمید در دریاچه ارومیه مورد بررسی قرار می گیرد که یکی از نتایج آن می تواند استحصال نمک های برمید از دریاچه ارومیه باشد. استحصال نمک های برمید از دریاچه ارومیه منوط به تعیین ثابت حلالیت نمک های این یون با استفاده از محاسبه دقیق ضرایب ترمودینامیکی این یون می باشد.

امروزه کشورهای حوزه دریاچه بحرالمیت محصول برم این دریاچه را استحصال و صادر می کنند و درآمد کلانی از این راه بدست می آورند.

یون برمید به صورت بسیار گسترده در طبیعت و اساساً در آب دریاها، شورابه ها و منابع زیرزمینی همراه با نفت وجود دارد. عمده ترین مصرف ترکیبات برم در کنترل و اطفاء حریق (۴۰٪)، صنعت حفاری به عنوان ماده روان کننده (۲۴٪) و ... می باشد[۷].

۱-۹-۱- توزیع برم در جهان

ترکیبات برم را می توان در آب ها و نیز خشکی ها پیدا کرد. در بسیاری از ترکیبات می توان برم را بصورت یون ملاحضه کرد. از این رو برم در آب بصورت $Br^-_{(aq)}$ ظاهر می شود. از نظر زمین شناسی می توان متصور شد که برم در اثر فرسایش خاک در سیستم آبی کره زمین (اقیانوس ها، دریاهای مختلف، چاهها، رودخانه ها و ...) وارد شده است. غلظت یون برمید در سیستم های مختلف آبی از غلظت های پایین تا غلظت های بسیار بالا متغیر است. ترکیبات برم و عناصر فلزی به آسانی در آب قابل حل هستند. در طبیعت بیشتر برم در سنگ ها و خاک ها یافت می شود اما غلظت آن بسیار پایین و در حدود $۱۰mg$ در کیلوگرم نمونه می باشد.

البته باید به این نکته اشاره کرد که در منابع آبی غلظت برم نسبت کلر بسیار اندک است (در حدود ۷۰۰-۲۰۰ مرتبه کم تر)

۱-۹-۲- تولید جهانی برم

عواملی همانند: استفاده از تکنولوژی داخلی، وجود منابع مناسب که برم از آن استحصال می گردد و نیز مزیت های اقتصادی این عنصر باعث ارجحیت تولید از منابع آبی را گردیده اند.

اگر توجه مان را به کشور آمریکا به عنوان اولین تولید کننده ماده برم و محصولات مختلف آن معطوف سازیم ملاحضه می کنیم که عوامل سه گانه فوق در این مورد بسیار مهم می باشند. نظر به اهمیت بسیار زیاد ترکیبات برم در زمینه های مختلف صنعتی و نظامی، کشورهای دیگری از آمریکا تبعیت کرده و واحدهای تولید متعددی برای استحصال برم تأسیس کرده اند.

فرآیند تولید برم از آب دریا و یا منابع دیگر که از غلظت پایین برم برخوردار می باشند بسیار پیچیده تر از فرآیند مشابه در منابع غنی برم می باشد. بنابراین پروسه تولید، اغلب دربرگیرنده مراحلی است که بتوان محلول حاوی غلظت بالای برم بدست آورد[۷].

۱-۹-۳- استحصال برم از بحرالمیت[1]

بحرالمیت یک دریاچه سطحی است (همانند دریاچه ارومیه). غلظت یون برم در بحرالمیت بسیار بالاتر از سایر نقاط دنیاست.

بحرالمیت در یک منطقه بسیار گرم واقع شده است که از شدت تبخیر بسیار بالا برخوردار است و انرژی خورشیدی تقریباً در تمام سال در دسترس است که این امر قیمت تمام شده تولید را به نحو چشمگیر پایین می آورد.

مطالعات و محاسبات بنیادی نشان داده اند که در بحرالمیت علیرغم استحصال برم هیچ خطری متوجه کاهش غلظت برم نیست که اگر این کاهش غلظت پیش می آمد شاید این امر منجربه تغییر متد استحصال گردد. مطالعات انجام شده نشان می دهد تا ۸۰۰ سال آینده ذخیره برم در حد امروزی باقی خواهد ماند[۷].

از نتایجی که از این پایان نامه گرفته خواهد شد و باتوجه به اهمیتی که برم و ترکیبات آن دارند می توان از دریاچه ارومیه که یکی از شورابه های بزرگ جهان است و از لحاظ ترکیبات شیمیایی شبیه دریاچه بحرالمیت است برم را استحصال کرد و در زمینه های مختلف صنعتی، نظامی و ... به مصرف رساند.

۱-۱۰- دریاچه ارومیه به عنوان یک محلول الکترولیت

[1]Dead Sea

دریاچه ارومیه، یک نوع الکترولیت قوی، منحصربه فرد و دارای خواص ویژه ای می باشد. آب دریا الکترولیتی است که ترکیب شیمیایی آن طی واکنش های شیمیایی و فرآیند های فیزیکی تغییر می کند، جذب و واجذب گاز، انحلال و رسوب جامدات و فرایند های جذب در سطوح برخی از این فرآیندهاست.

بنابراین ما در این پایان نامه به توضیح و بررسی الکترولیت ها و نظریه های گوناگون ارائه شده در مورد آن ها خواهیم پرداخت. برای توجیه رفتار الکترولیت های قوی بایستی برهم کنش شدید یون ها در محلول را مورد توجه قرار داد و به جای بکار گرفتن غلظت، از فعالیت اجزای یونی در محلول سود جست. این امر مستلزم تعیین غلظت یون های موجود در دریاچه ارومیه می باشد. بعد از این که غلظت ها تعیین گردید از روابط پیتزر که درباره الکترولیت ها ارائه شده برای محاسبه خواص شیمی فیزیکی یون برمید و سایر یون های موجود در دریاچه ارومیه استفاده خواهد شد.

۲- کلیات و بررسی منابع

۲-۱- مدل تعادل شیمیایی برای آبهای طبیعی

مدل تعادل شیمیایی پیتزر[1] را برای تعیین ضریب فعالیت حل شونده های یونی و حل شونده های غیر یونی در آبهای طبیعی به صورت تابعی از دما و قدرت یونی استفاده شد. در این مدل برهمکنش یونی، یونهای اصلی نمک دریا (Mg ،K ،Na ، Ca ،Sr ،Cl ،Br ،OH ،HCO_3 ،HSO_4 ،SO_4) در نظر گرفته شده است. این مدل را می توان بسط داد وضریب فعالیت اغلب یونهای اصلی نمک دریا را از ۲۵۰-۰ درجه سلسیوس محاسبه کرد. ضرایب فعالیت تعدادی از حل شونده ها به کمک ثابت تفکیک اسیدی (H_3CO_3 ،$B(OH)_3$ ،H_2O ،HF ،HSO_4^- ،H_3PO_4 ،H_2S ،NH_4^+) در محدوده۵۰-۰ درجه سلسیوس به این مدل اضافه شده است. این نتایج در بررسی سیستم کربنات در آبهای طبیعی و تعیین فعالیت آنیونهای آلی که توانایی تشکیل کمپلکس فلزی را دارند بکار گرفته شده است. ضرایب فعالیت وضریب اسمزی محاسبه شده با این مدل با مقادیر اندازه گیری شده در آب دریا کاملا منطبق است.این مدل می تواند در بررسی ضریب فعالیت و تفکیک کمپلکس های فلزی در آبهای طبیعی پایه گذاری شود.

اعتبار این مدل در آبهای طبیعی از طریق مقایسه ضرایب فعالیت و ضریب اسمزی محاسبه شده با مقادیر اندازه گیری شده این ضرایب بررسی شده است. و بررسی ها نشان داده که برای محلول آب دریا در محدوده دمایی ۴۰-۰ درجه سلسیوس و محدوده قدرت یونی ۸-۱ این مدل معتبر می باشد.

نشان داده شده است که معادلات پیتزر برای شورابه های طبیعی جوابگو و قابل استفاده هستند. پتانسیل شیمیایی نمونه های آب دریا ، حاوی یونهای اصلی و حلالها توسط رابینسون (۱۹۷۲) و لین دکرز(۱۹۷۳) و ویتفیلد (۱۹۷۵) با استفاده از مدل برهمکنش یونی ویژه ای به دست آمد. مقادیر محاسبه شده توافق قابل قبولی با داده های ترمودینامیکی در دسترس برای آب دریا ، داشتند. استفاده از مدل پیتزر در محلولهایی که نسبت به آب دریا غلیظ تر می باشد توسط پیترز و همکارانش و نیز هاروی-ویر توضیح داده شده است[۸].

[1] Pitzer

بطور کلی مدلهایی که جهت محاسبه ضرایب فعالیت الکترولیتهای آبی ارائه شده اند مـی تواننـد جهـت محاسبه سایر توابع ترمودینامیکی محلولهای الکترولیت نظیر ضرایب اسـمزی ،انـرژی مـازاد گیبس و ... به کار گرفته شوند . مسلماً مدلی که بتواند مقادیر ضرایب فعالیت یـونی را بـا دقـت مناسبی پیش بینی نماید جهت محاسبه این توابع نیز دقت قابل قبولی خواهد داشت . از آنجـا که مدل پیتزر قابلیت تشخیص آنیونها و کاتیونهای با بار یکسان را نداشت مدل پیتزر بر مبنای دو پارامتر تعریف پذیر تنظیم شد و جهت تعیین ضرایب فعالیت متوسط یونی به کار گرفته شد . نتایج حاصله در مقایسه با نتایج تجربی دقت مدل مذکور را مشخص می سازد. در این کار از مدل ارائه شده جهت محاسبه ضرایب اسمزی الکترولیتها استفاده شده است . یکی از مـوارد کاربرد ضرایب اسمزی محاسبه فشار اسمزی محلولهای الکترولیت می باشد و فقدان صـحت در تعیین آن منجر به ایجاد خطای زیادی در محاسبه فشار اسـمزی مـی گـردد . سـایر کمیتهـای ترمودینامیکی دیگر نیز نظیر انر ژی مازاد گیبس ،آنتـالپی و ... نیـز از روی داده هـای ضـرایب اسمزی و ضرایب فعالیت متوسط یونی قابل محاسبه می باشند و به کار گیری مدلی مناسـب در این زمینه از اهمیتی خاص برخوردار است.

۲-۲- کاربرد مدل برهمکنش یونی پیتزر در شورابه های فوق اشباع طبیعی

در سال $B\ S.Krumgalz, ۲۰۰۱$ الگوی مدل پیتزر را در مورد بحرالمیت استفاده کرد. با توجه به اینکه تحولات هیدرولوژی و ژئوشیمیایی حوضه های بسته به تبخیر آب و رسوبات معدنی وابسته است، درجه تبخیرتحت شرایط طبیعی در این حوضه ها حائز اهمیت می باشد. پیشرفت های انجام گرفته در مورد شیمی فیزیک الکترولیت های قوی، امکان استفاده از تازه ترین و به روزترین الگوهای ژئوشیمیایی را در مورد پدیده های طبیعی فراهم کرده است. الگوی برهمکنش یونی پیتزر ابزاری مناسب برای بررسی جنبه های مختلف تحولات ژئوشیمیایی در فوق شورابه های طبیعی می باشد. طی بررسی های انجام یافته توسط $Krumgalz$ برروی آب بحرالمیت، سطح آب این شورابه از دهه ۶۰ تا کنون به اندازه ۱۱ متر کاهش یافته است. سرعت تبخیر از سطح بحرالمیت محدود میباشد بطوریکه وقتی فعالیت آب دربحرالمیت و هوای مجاور سطح بحرالمیت برابر باشد فرایند تبخیر متوقف می شود.