

کاهش ناخالصی سولفات از نمک طعام در فرایند تصفیه نمک با روش سالکس (SALEX)

A study on removing of sulfate impurity from culinary salt in SALEX process

امیر عبدالله مهرداد شریف*^۱، سارا آزادی^۲ و نسیم لشکری مقدم^۲

۱- گروه شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال
۲- مرکز تحقیقات نمک واحد گرمسار، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال

دریافت مقاله مرداد ۱۳۸۸، بازبینی مقاله آبان ۱۳۸۸، پذیرش مقاله دی ۱۳۸۸

چکیده: نمک های سولفات یکی از ناخالصی های موجود در نمک طعام هستند که بر کیفیت و طعم آن اثر می گذارند. فرایند سالکس (SALEX) یکی از روش های تصفیه نمک است که در آن از آب نمک اشباع برای شستشو و حذف ناخالصی های نمک طعام استفاده می شود. در این مطالعه پارامترهای موثر در کاهش مقدار آلودگی نمک های سولفات از نمک طعام، در روش سالکس، بررسی شده است. ابتدا آزمایش هایی روی پارامترهای اندازه ی ذره های نمک، زمان شستشو، نسبت حلال به وزن نمک و سختی کلسیم کربنات در آب نمک اشباع، انجام شده است. سپس اثرهای پارامترهای بالا به طور هم زمان و با مقادیر تصادفی مورد بررسی قرار گرفته است. در ادامه با کمک روش های آماری داده های به دست آمده مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته است. همین طور با کمک آنالیز واریانس فاکتوریال اثرهای اصلی و متقابل پارامترها در محدوده مورد مطالعه بررسی شده است. در نهایت تجزیه و تحلیل داده ها نشان داده است که می توان با بهینه کردن پارامترهای بالا به حداکثر حذف سولفات در نمک طعام دست یافت. بهترین حالت خرد کردن ذره ها تا ۰/۲۵ mm و شستشوی آن ها با آب نمک اشباع در زمان ۱۰ دقیقه و با نسبت حلال ۱۰ به ۱ حجمی- جرمی و به وسیله ی آب سخت با سختی ۱۲۵ mg/l تا ۱۷۵ mg/l کلسیم کربنات است.

واژه های کلیدی: نمک طعام؛ حذف سولفات؛ تصفیه نمک؛ سالکس

مقدمه

کمبود این ماده ارزشمند نگرانی ندارد. اما رساندن نمک از منابع طبیعی به سر سفره مصرف کننده مستلزم طی مرحله های پر زحمتی است، تا فرآورده ای با کیفیت و بدون آلودگی، به بازار عرضه شود. وجود ناخالصی های مضر مانند ترکیب

نمک مهم ترین و پر مصرف ترین چاشنی غذایی مورد استفاده بشر است. کشور ما به دلیل برخورداری از مواهب طبیعی مانند دستیابی به منابع آب شور و دارا بودن بزرگترین گنبد های نمکی جهان، از بابت

های فلزهای سنگین در فراورده ی نمک خوراکی می‌تواند برای مصرف کننده، خطراتی به دنبال داشته باشد. ناخالصی‌های دیگر نظیر ترکیبات منیزیم و کلسیم موجب جذب رطوبت و کلوخه شدن فراورده ی نمک می‌شود که استفاده از آن را دچار مشکل کرده و از علایم کیفیت نامطلوب فراورده به شمار می‌رود. وجود بیش از ۱ درصد عامل سولفات به شکل انواع ترکیب های نمکی آن، در نمک طعام موجب کاهش کیفیت در طعم فراورده می‌شود. ضمن آنکه وجود سولفات به صورت کلسیم سولفات (که نمکی نامحلول است) موجب رسوب آن در مواد غذایی و بروز ظاهر نامطلوب می‌شود [۱ و ۲]. این موردها موجب شده است تا واحدهای صنعتی برای تصفیه نمک شکل گیرند. این واحدها به طور عمومی از دو روش در تصفیه نمک استفاده می‌کنند. یک گروه از روش سنتی شستشوی نمک و گروه دیگر از روش بلور مجدد استفاده می‌کنند. به طور معمول فراورده ی گروه دوم از خلوص بالا تری برخوردار است ولی در ایران صنایع بسیاری بر پایه روش اول بنا شده‌اند زیرا این روش ساده و ارزان است. ضمن اینکه این دسته از صنایع به طور عمومی از قدمت بیشتری نسبت به گروه دوم برخوردارند و توان تغییر فرایند صنعتی خود را ندارند.

این که نمک در صنایع غذایی خالص باشد، بسیار مهم است. عمده‌ترین ناخالصی‌های نمک کلسیم سولفات یا گچ است که به علت سفید بودن آن قابل تشخیص از نمک نیست ولی اگر نمکی را که دارای ناخالصی گچ باشد در آب حل نماییم گچ آن در آب حل نشده باقی می‌ماند. ناخالصی‌های نامحلول حدود ۵ درصد سنگ نمک را تشکیل می‌دهند [۲]. ناخالصی‌های دیگر نمک از لحاظ مقدار در سنگ نمک ناچیزند ولی از لحاظ ایجاد عوارض نامطلوب و ایجاد مسمومیت در انسان با اهمیت هستند [۳]. لذا برای حذف آن‌ها پژوهش‌های متعددی انجام شده است. پژوهش‌های Ro-ald A. Guidotti در سال ۱۹۷۹ در ارتباط با حذف سولفات از محلول سدیم کلرید و سدیم سولفات در فرایند تفکیک زیرکونیم و هافنیم صورت گرفت [۴]. در این کار برای تفکیک زیرکونیم و هافنیم ترکیب‌های آلی مانند متانول، اتانول و یا استون با قابلیت انحلال پذیری در آب به عنوان رسوب دهنده به محلول سدیم

سولفات و سدیم کلرید اضافه می‌گردد. در پروژه‌ای دیگر که به‌وسیله‌ی Berrie, John S. در ۱۹۷۶ صورت گرفت، منیزیم کربنات و کلسیم سولفات و سدیم کلرید از آب شور تهیه شد [۵]. در پروژه‌ای دیگر Mac Millan در ۱۹۶۵ منیزیم را به صورت اختصاصی از نمک جدا کرد [۶]. در پژوهشی دیگر که به‌وسیله‌ی Rolf, Schofer در ۱۹۷۶ انجام شد، مرحله‌های تهیه محلول سدیم کلرید مناسب جهت آب کافت بررسی شده است [۷]. Bizot, Jean در ۱۹۷۴ برای خالص سازی محلول سدیم کلرید و حذف ناخالصی‌های کلسیم، منگنز، کرم، آهن و منیزیم از فاز آبی یکی از مواد سدیم کلرید، سدیم کربنات، کلسیم هیدروکسید، کلسیم کلرید، باریت کلرید و باریت کلرید، باریت کلرید و باریت کلرید را به محلول اضافه کرد و ناخالصی‌ها را به صورت رسوب دریافت کرد [۸]. در ۱۹۸۰ Hunter سدیم کلرید محلول و ناخالصی‌های کلسیم، منگنز، کرم، آهن و منیزیم را به کمک معرف ویژه‌ای (یکی از مواد سدیم کلرید، سدیم کربنات، کلسیم هیدروکسید، کلسیم کلرید، باریت کلرید و باریت کلرید) از هم جدا کرد و رسوب ناخالصی‌ها به صورت منیزیم هیدروکسید، کلسیم کربنات، آهن هیدروکسید، باریت سولفات و ژپس به دست آمد. Benninger, Siegfried در ۱۹۸۲ برای حذف ناخالصی‌های سولفات از محلول حاوی نمک طعام و کلسیم سولفات، از سدیم کربنات و باریت کربنات استفاده کرد و کلسیم کربنات را به صورت رسوب جدا نمود و سدیم کلرید در فاز مایع باقی ماند و در پروژه‌ای دیگر برای حذف ناخالصی‌های سولفات از محلول حاوی نمک طعام و کلسیم سولفات از باریت کربنات و باریت کلرید استفاده کرد و این بار کلسیم کربنات و باریت سولفات به صورت رسوب ظاهر شدند و دوباره نمک طعام خالص در فاز محلول به دست آمد [۹]. در سال ۲۰۰۶ برای خالص سازی نمک، D.J Bosman به محلول سدیم کلرید حاوی کلسیم سولفات، کلسیم بیکربنات افزود و نمک کلسیم سولفات و کلسیم هیدروکسید به دست آورد. سپس در حالیکه با وارد کردن گاز کربن دی اکسید pH را به ۶/۵ تا ۷ رسانیده بود با اضافه کردن باریت سولفید، توانست باریت سولفات و کلسیم کربنات را به صورت رسوب جدا کرده و نمک سدیم کلرید خالص را در فاز آبی به دست آورد [۱۰].

بلور نمک در این جریان به طور کامل غوطه ور می‌گردد و ناخالصی های محلول زمان کافی برای حل شدن در محلول را دارند. همراه با حرکت بلور های نمک، ذره های ریز نمک حل شده، روی سطح بلورها تشکیل بلور مجدد می‌دهند. این باعث می‌شود ضایعات نمک کمتر شده و بلورهای خالص تری به دست آید. [۱۳].

همان طور که در پیش ذکر شد یکی از ناخالصی‌های نمک طعام نمک های سولفات هستند. نمک های سولفات را می‌توان به دو دسته نمک های الکترولیت قوی و نمک های الکترولیت ضعیف تقسیم بندی کرد. از جمله نمک های الکترولیت قوی که می‌تواند به صورت ناخالصی در نمک دیده شود می‌توان به نمک هایی مثل سولفات های سدیم، پتاسیم و آهن اشاره کرد. درمورد نمک های الکترولیت ضعیف نیز می‌توان به نمک هایی چون سولفات های کلسیم، سرب و نقره اشاره کرد. در حذف سولفات باید در نظر داشت که ۱- نمی‌توان پروسه شستشوی نمک را به گونه‌ای دست کاری کرد که قیمت تمام شده فرآورده ی مقرون به صرفه نباشد. ۲- باید تا جای ممکن خط تولید تغییرهای زیادی پیدا نکند. ۳- تا جای ممکن باید از به کارگیری عامل های شیمیایی که ضمن افزایش قیمت تمام شده احتمال آلودگی را نیز افزایش می‌دهند، اجتناب شود. باتوجه به موارد مذکور باید به گونه‌ای عمل شود که انحلال نمک های سولفات افزایش پیدا کرده و تا حد ممکن وارد فاز آب شور در مرحله شستشو شوند. جهت حصول به این هدف باید در مرحله اول فرایندهایی که منجر به افزایش انحلال نمک های سولفات می‌شوند را مطالعه نمود مانند اثر اندازه ی ذره های نمک خورد شده، اثر زمان شستشو، اثر نسبت حلال شستشو دهنده به نمک خشک و اثر سختی آب در حلال شستشو.

در این مطالعه سعی شده است که با پژوهش در مورد ویژگی های نمک های سولفات راهی ساده برای حذف آن ها پیدا شود که بتواند مورد استفاده صنایع گروه اول (شستشوی نمک)، که به طور عمده از روش سالکس استفاده می‌کنند، قرار گیرد.

بخش تجربی

مواد مورد استفاده در این کار عبارت اند از NaCl با خلوص ۹۹٫۹٪ و

نمک خوراکی مشمول استانداردهای اجباری بوده و حداقل خلوص آن در این استاندارد ۹۹٫۲ درصد است. در ایران استاندارد نمک ۱۱۹۵ برای نمک یددار و ۲۶ برای نمک بدون ید خوراکی مورد استفاده قرار می‌گیرد.

شستشوی ساده می‌تواند باعث حذف ناخالصی‌های سطحی نمک شود [۱۱]. عملیات تصفیه طی سه مرحله که دو مرحله در حوضچه های شستشو و یک مرحله ی دیگر آن ساتریفوژ است، صورت می‌گیرد پس از مرحله های شستشو، نمک تصفیه شده جهت آب‌گیری وارد ساتریفوژ می‌شود و ضمن کاهش رطوبت وارد یک خشک کن می‌شود که این خشک کن هوای گرم غیر مستقیم بادمای بیش از ۳۰۰ درجه را در طول خشک کن توزیع می‌کند. نمک خشک شده در آسیاب خرد می‌شود و وارد الک تفکیک سایز می‌شود و از آن جا به بونکر های مربوطه منتقل می‌شود. البته یک سری فن مکنده گرد و غبار اضافی را در تمام مرحله های تولید از نمک جدا می‌کند. نمک پس از عبور از الک های سایز بندی شده به چند دسته تقسیم می‌شود که عبارت اند از نمک دانه ریز، نمک دانه درشت و نمک پودری.

روش اقتصادی و ساده ای هم وجود دارد که در مقایسه با روش بلور مجدد بسیار ارزان تر است. این روش که در سوئیس ابداع شد، فرایند سالکس (SALEX یا Salt Upgrading For Extraction the impurities) نام دارد [۱۲] و در آن بدون انحلال و بلور مجدد ناخالصی های نمک را حذف می‌کنند ضمن اینکه حداکثر صرفه جویی در سرمایه و هزینه تولید را سبب می‌شود. در این روش از شستشوی ساده برای حذف پاره‌ای از ناخالصی ها استفاده می‌شود و حداکثر خلوص با حداقل مصرف آب به دست می‌آید. ناخالصی های داخل بلور نمک را با خرد کردن کنترل شده خارج می‌کنند و می‌توانند نمکی با درجه خلوص ۹۹٫۵٪ را به دست آورند. در این پروسه سنگ نمک بعد از خرد شدن اولیه در هیدرو میل (Hydromill) با نیروی برشی شکسته می‌شود. شکستن با نیروی برشی باعث می‌شود تا نمک از محل حبس ناخالصی که ضعیف ترین نقطه است شکسته شود. برای حذف ناخالصی های محلول جریان آرام آب نمک اشباع خالص در جهت مخالف حرکت بلورهای نمک، حرکت می‌کند. هر

CaCO_3 ، BaNO_3 ، Na_2SO_4 از کمپانی مرک با خلوص ۹۹٫۹۹٪؛ وسایل مورد استفاده در آزمایش ابزارهای متداول در تیتراسیون رسوبی با روش کلاسیک هستند.

تهیه خوراک اولیه آزمایش

در مرحله نخست به منظور تهیه نمونه ناخالص از نمک طعام، محلول اشباعی از ۹۰٪ نمک NaCl و ۱۰٪ آلودگی SO_4^{2-} (با کمک نمک Na_2SO_4) تهیه شد و با تبخیر حلال، بلورهای نمک ناخالص مورد نظر ایجاد شد.

آزمایش اثر اندازه ی ذره ها

۲۵۰ گرم از خوراک اولیه به وسیله ی دستگاه غربال ($\text{KS } 500$ JANKE & KUNKEL KIKA WERK) مش بندی شد تا بتوان بهترین مش را برای حذف ناخالصی سولفات تعیین کرد. ذره های خوراک اولیه در ۵ مش متفاوت از عدد ۱ تا ۵ دسته بندی شدند. که اندازه ی ذره های آن ها برحسب (mm) به ترتیب عبارت اند از ۲٫۰، ۱٫۰، ۰٫۷۱، ۰٫۵، ۰٫۲۵. در ادامه برای اندازه گیری درصد سولفات جهت ثبت مقادیرهای شاهد، از هر مش ۵٫۰۰ گرم نمونه پس از توزین دقیق در ۱۰ میلی لیتر آب حل شد و به آن ۳٫۵ میلی لیتر محلول ۱ مولار باریم نیترات اضافه گشت و پس از ۱۰ دقیقه هم زدن رسوب باریم سولفات حاصل صاف شد. سپس رسوب در آون خشک شد و وزن باریم سولفات تولید شده، به دست آمد و در صد سولفات در آن محاسبه شد. در مرحله بعد، ۵٫۰۰ گرم از خوراک اولیه در هر مش با ۲۰ میلی لیتر آب

نمک اشباع به مدت ۳ دقیقه هم زده شد و پس از صاف کردن رسوب باقی مانده با ۱۰ میلی لیتر آب نمک اشباع شسته شد و در آون خشک شد. در ادامه رسوب خشک شده در ۱۰ میلی لیتر آب مقطر حل و به آن ۳٫۵ میلی لیتر محلول ۱ مولار باریم نیترات اضافه گشت و پس از ۱۰ دقیقه هم زدن رسوب باریم سولفات حاصل صاف شد. سپس رسوب در آون خشک شد و وزن باریم سولفات تولید شده، به دست آمد و در صد سولفات نیز با استفاده از رابطه ۱ محاسبه شد. این آزمایش در هر مش به طور جداگانه ۳ بار تکرار شد. جدول ۱ میانگین در صد سولفات در نمونه های شاهد و شستشو شده و همین طور میانگین کاهش درصد سولفات در مش های متفاوت را نشان می دهد.

با توجه به نتیجه های به دست آمده از جدول ۱ مشاهده می شود که بیشترین نرخ کاهش درصد حذف سولفات مربوط به مش ۵ است که در آزمایش های بعدی، به عنوان پارامتر ثابت، مورد استفاده قرار گرفت.

آزمایش اثر زمان شستشو

برای بررسی اثر زمان شستشو، ابتدا ۱۵ نمونه ی ۵٫۰۰ گرمی با مش ۵ برداشته شد. نمونه ها به ۵ گروه ۳ تایی تقسیم شد و هر گروه با ۲۰ میلی لیتر آب نمک اشباع در زمان های متفاوت هم زده شد. این زمان ها عبارت بودند از ۳، ۵، ۱۰، ۲۰ و ۳۰ دقیقه. رسوب ها پس از صاف شدن روی کاغذ صافی در آون خشک شدند. سپس هر یک از رسوبات خشک شده در ۱۰ میلی لیتر آب مقطر حل گردید و به همه آن ها ۳٫۵ میلی لیتر محلول باریم نیترات ۱ مولار اضافه شد

جدول ۱ تعیین میزان کاهش درصد سولفات در اثر شستشوی ذره های نمک سدیم کلرید در مش های متفاوت

اندازه ی ذره ها (مش)	میانگین درصد سولفات اولیه (نمونه های شستشو شده)	میانگین درصد سولفات ثانویه (سولفات $\pm \text{SD}^*$)
مش ۱	۷٫۵۰	۰٫۰۶ ($\pm ۰٫۱۷$)
مش ۲	۷٫۸۰	۰٫۶۶ ($\pm ۰٫۱۳$)
مش ۳	۸٫۶۱	۱٫۷۶ ($\pm ۰٫۱۹$)
مش ۴	۹٫۴۶	۲٫۹۴ ($\pm ۰٫۳۴$)
مش ۵	۹٫۹۰	۴٫۷۷ ($\pm ۰٫۳۲$)

مش ۱: ۲٫۰۰۰ mm، مش ۲: ۱٫۰۰۰ mm، مش ۳: ۰٫۷۱۰ mm، مش ۴: ۰٫۵۰۰ mm، مش ۵: ۰٫۲۵۰ mm
*SD: انحراف استاندارد

سولفات در نمونه‌های شسته شده با نسبت‌های متفاوت آب نمک اشباع و همچنین میانگین کاهش درصد سولفات را نشان می‌دهد. با توجه به نتیجه به دست آمده در جدول ۷ و مقایسه با مقدار شاهد مشاهده می‌شود که بیشترین میزان کاهش درصد سولفات مربوط به مقدار ۵۰ میلی لیتر حلال آب نمک است که در آزمایش های بعدی

جدول ۳ تعیین میزان کاهش درصد سولفات در اثر تغییر نسبت حجم آب نمک اشباع روی ذره های نمک با اندازه ی مش ۵ (۰/۲۵۰ mm) در زمان شستشوی ۱۰ دقیقه

نسبت حلال (ml)	میانگین درصد سولفات اولیه (شاهد)	میانگین درصد سولفات ثانویه (نمونه‌های شستشو شده)	میانگین کاهش درصد سولفات (SD [*])
۲۰	۹۹۰	۵۱۳	۴۷۷ (± ۰,۲۲)
۳۰	۹۹۰	۴۰۸	۵۸۲ (± ۰,۱۷)
۵۰	۹۹۰	۳۸۸	۶۰۲ (± ۰,۱۱)
۱۰۰	۹۹۰	۴۲۰	۵۷۰ (± ۰,۱۷)

* SD: انحراف استاندارد

افزون بر فاکتور اندازه ی ذره های (مش ۵) و زمان هم زدن با آب نمک اشباع (۱۰ دقیقه)، ثابت باقی ماند.

آزمایش اثر میزان سختی آب (با کلسیم کربنات)

پس از بررسی پارامتر های اندازه ی ذره ها، زمان هم زدن و نسبت حلال آب نمک، در این آزمایش میزان سختی آب نمک اشباع تغییر داده شد و مورد بررسی قرار گرفت.

برای بررسی اثر سختی آب، ابتدا ۲۱ نمونه ی ۵۰۰ گرمی با مش ۵ برداشته شد. نمونه‌ها به ۷ گروه ۳ تایی تقسیم شد و هر گروه با ۵۰ میلی لیتر محلول اشباع نمک طعام با غلظت های متفاوتی از کلسیم کربنات در آن در زمان ۱۰ دقیقه شسته شدند. این غلظت ها عبارت بودند از صفر، ۲۵، ۷۵، ۱۲۵، ۱۷۵، ۲۵۰ و ۳۵۰ گرم بر لیتر. رسوب ها پس از صاف شدن روی کاغذ صافی در آون خشک شدند. سپس هر یک از رسوبات خشک شده در ۱۰ میلی لیتر آب مقطر حل شد و به همه آن ها ۳/۵ میلی لیتر محلول باریم نیترات ۱ مولار اضافه شد و پس از ۱۰ دقیقه هم زدن رسوب باریم سولفات حاصل صاف و در آون خشک شد و مقدارهای درصد سولفات موجود در رسوب حاصل محاسبه شد.

و پس از ۱۰ دقیقه هم زدن رسوب باریم سولفات حاصل صاف و در آون خشک شد و مقدارهای درصد سولفات موجود در رسوب حاصل محاسبه شد. جدول ۲، در صد سولفات در نمونه‌های شسته شده با آب نمک اشباع در زمان های متفاوت و همچنین میانگین کاهش درصد سولفات را نشان می‌دهد.

جدول ۲ تعیین میزان کاهش درصد سولفات در اثر تغییر زمان شستشو با آب نمک روی ذره های نمک با اندازه مش ۵ (۰/۲۵۰ mm)

زمان (دقیقه)	میانگین درصد سولفات اولیه (شاهد)	میانگین درصد سولفات ثانویه (نمونه‌های شستشو شده)	میانگین کاهش درصد سولفات (SD [*])
۳	۹۹۰	۵۱۳	۴۷۷ (± ۰,۲۲)
۵	۹۹۰	۴۴۸	۵۴۲ (± ۰,۲۳)
۱۰	۹۹۰	۳۶۰	۶۳۰ (± ۰,۲۴)
۲۰	۹۹۰	۳۵۴	۶۳۶ (± ۰,۲۱)
۳۰	۹۹۰	۳۲۴	۶۶۶ (± ۰,۲۵)

* SD: انحراف استاندارد

با توجه به نتیجه های به دست آمده در جدول ۲ و مقایسه با مقدار شاهد، مشاهده می‌شود که بیشترین میزان کاهش درصد سولفات (حذف سولفات) مربوط به زمان ۱۰ دقیقه است و بعد از آن روند کاهش درصد سولفات به تقریب ثابت می‌ماند. لذا در آزمایش های بعدی افزون بر فاکتور اندازه ی ذره ها (مش) فاکتور زمان هم زدن با آب نمک اشباع هم ثابت (۱۰ دقیقه) در نظر گرفته شد.

آزمایش اثر نسبت حلال آب نمک

برای بررسی اثر نسبت حلال آب نمک به جرم نمک، ابتدا ۱۲ نمونه ی ۵۰۰ گرمی با مش ۵ برداشته شد. نمونه‌ها به ۴ گروه ۳ تایی تقسیم شد و هر گروه با حجم های متفاوتی از آب نمک اشباع در زمان ۱۰ دقیقه شسته شدند. این حجم ها عبارت بودند از ۲۰، ۳۰، ۵۰ و ۱۰۰ میلی لیتر. رسوب ها پس از صاف شدن روی کاغذ صافی در آون خشک شدند. سپس هر یک از رسوبات خشک شده در ۱۰ میلی لیتر آب مقطر حل گردید و به همه آن ها ۳/۵ میلی لیتر محلول باریم نیترات ۱ مولار اضافه شد و پس از ۱۰ دقیقه هم زدن رسوب باریم سولفات حاصل صاف و در آون خشک شد و مقدارهای درصد سولفات موجود در رسوب حاصل محاسبه شد. جدول ۳، در صد

خواهد شد)، اندازه ی ذره ها در آزمایشات، روی مش شماره ۵ (۰/۲۵۰ mm)، ثابت مانده است. تمام آزمایشات بر اساس جدول شماره ۵ هر کدام ۳ بار تکرار شده‌اند.

نتیجه‌ها و بحث

بررسی اثر اندازه ی ذره ها

با توجه به جدول ۳ می توان منحنی پراکندگی میزان کاهش در صد سولفات بر حسب مش ذره های نمک را مطابق شکل ۱ رسم کرد. با توجه به این شکل مشاهده می‌شود هر چقدر شماره مش بزرگتر باشد (یا به عبارت دیگر هر چقدر اندازه ی ذره ها کوچکتر باشند) درصد کاهش سولفات افزایش می‌یابد. این موضوع به طور کامل قابل درک است زیرا هر چقدر ذره ها کوچکتر باشند سطح تماس آن ها با محلول شستشو دهنده بیشتر بوده و در نتیجه احتمال انحلال نمک های سولفات در محیط آبی بیشتر خواهد شد. با انجام عملیات رگراسیون خطی مشاهده می‌شود که این تغییرها به صورت خطی با $r^2 = 0.953$ است.

جدول ۵ فاکتور های مورد آزمایش (اندازه ی ذره ها، زمان، نسبت حلال و سختی آب) به طور تصادفی

شماره آزمایش	مش	حجم حلال (ml)	زمان	غلظت کربنات کلسیم (mg/l)
۱	۵	۲۰	۵	۳۵۰
۲	۵	۳۰	۵	۳۵۰
۳	۵	۵۰	۲۰	۳۵۰
۴	۵	۳۰	۱۰	۲۵۰
۵	۵	۲۰	۳۰	۱۷۵
۶	۵	۱۰۰	۱۰	۱۷۵
۷	۵	۵۰	۳۰	۱۲۵
۸	۵	۱۰۰	۵	۱۲۵
۹	۵	۲۰	۱۰	۷۵
۱۰	۵	۵۰	۲۰	۷۵
۱۱	۵	۲۰	۳۰	۰
۱۲	۵	۱۰۰	۲۰	۰

جدول ۴، در صد سولفات در نمونه‌های شسته شده با محلول اشباع نمک طعام با غلظت های مختلف کلسیم کربنات در آن، برای ذره های نمک با اندازه ی مش ۵ (۰/۲۵۰ mm) و زمان شستشوی ۱۰ دقیقه و با حجم حلال ۵۰ میلی لیتر و همچنین میانگین کاهش درصد سولفات را نشان می‌دهد.

با توجه به نتیجه های به دست آمده در جدول ۴، مشاهده می گردد که بیشترین میزان کاهش درصد سولفات در آزمایش بررسی سختی های متفاوت آب نمک اشباع، مربوط به آب با سختی در گستره ی ۱۰۰ تا ۱۵۰ (۱۲۵) میلی گرم بر لیتر است.

آزمایش های اثر گذاری تصادفی فاکتورهای متفاوت

برای بررسی اثرها هم زمان فاکتور های مورد آزمایش (اندازه ی ذره ها، زمان، نسبت حلال و سختی آب) بر مقدار درصد سولفات در نمک، با اعمال مقدارهای متفاوت پارامتر های مورد نظر به صورت تصادفی (random) طبق جدول ۵ آزمایش هایی صورت گرفت و درصد های کاهش سولفات نیز در جدول ۶ گزارش شده است. در این آزمایش ها با توجه به اینکه اندازه ی ذره ها هر قدر کوچکتر باشد احتمال تماس نمک های سولفات با محلول شستشو را بیشتر می کند و همین طور بنا بر رابطه خطی بین اندازه ی ذره ها و میزان کاهش سولفات (که در قسمت بحث و نتیجه گیری در مورد آن صحبت

جدول ۴ تعیین میزان کاهش درصد سولفات در اثر تغییر غلظت سدیم کربنات در آب نمک اشباع روی ذره های نمک با اندازه ی مش ۵ (۰/۲۵۰ mm) در زمان شستشوی ۱۰ دقیقه و با حجم محلول ۵۰ میلی لیتر

غلظت کربنات کلسیم (mg/l)	میانگین درصد سولفات اولیه (شاهد)	میانگین درصد سولفات ثانویه (نمونه‌های شستشو شده)	میانگین کاهش درصد سولفات تصادفی (± SD)
صفر	۹۹۰	۳۸۸	۶۰۲ (± ۰,۱۱)
۲۵	۹۹۰	۳۰۷	۶۸۳ (± ۰,۲۱)
۷۵	۹۹۰	۲۲۵	۷۶۵ (± ۰,۱۸)
۱۲۵	۹۹۰	۱۶۴	۸۲۶ (± ۰,۸۱)
۱۷۵	۹۹۰	۱۸۷	۸۰۳ (± ۰,۸۰)
۲۵۰	۹۹۰	۲۱۸	۷۷۲ (± ۰,۱۳)
۳۵۰	۹۹۰	۲۶۷	۷۲۳ (± ۰,۱۶)

*SD: انحراف استاندارد

جدول ۶ تعیین میزان کاهش درصد سولفات در اثر فاکتورهای متفاوت بر اساس جدول ۵

شماره آزمایش	میانگین درصد سولفات اولیه (شاهد)	میانگین درصد سولفات ثانویه (نمونه‌های شستشوشده)	میانگین کاهش درصد سولفات (± SD)
۱	۹۹۰	۳۲۲	۶۶۸ (± ۰,۱۲)
۲	۹۹۰	۳۹۵	۵۹۵ (± ۰,۱۰)
۳	۹۹۰	۳۶۰	۶۳۰ (± ۰,۱۴)
۴	۹۹۰	۳۵۸	۶۳۲ (± ۰,۱۲)
۵	۹۹۰	۳۶۱	۶۲۹ (± ۰,۰۷)
۶	۹۹۰	۱۸۸	۸۰۲ (± ۰,۰۹)
۷	۹۹۰	۴۰۳	۵۸۷ (± ۰,۱۱)
۸	۹۹۰	۲۳۴	۷۵۶ (± ۰,۰۶۱)
۹	۹۹۰	۴۷۸	۵۱۲ (± ۰,۱۱)
۱۰	۹۹۰	۳۳۸	۶۵۲ (± ۰,۱۱)
۱۱	۹۹۰	۳۱۴	۶۷۶ (± ۰,۱۰)
۱۲	۹۹۰	۷۲۷	۲۶۳ (± ۰,۱۱)

جدول ۷ ضریب‌های مدل خطی میزان کاهش در صد سولفات بر حسب شماره مش ذره‌های نمک

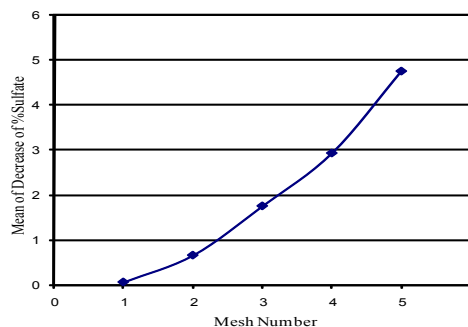
B	Std. Error	ضریب‌های استاندارد شده	t	p-value	
		بتا			
شماره مش (ثابت)	۱,۲۳۲	۰,۰۸۲	۰,۹۷۶	۱۴,۹۴۱	۰,۰۰۰
	-۱,۷۱۸	۰,۲۹۲	-	-۵,۸۸۵	۰,۰۰۰

جدول ۸ آنالیز واریانس رگرسیون

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	p-value
رگرسیون	۳۱,۵۰۸	۱	۳۱,۵۰۸	۱۴,۹۴۱	۰,۰۰۰
Residual	۱,۵۵۳	۱۱	۰,۱۴۱	-۵,۸۸۵	۰,۰۰۰
Total	۳۳,۰۶۱	۱۲	-	-	-

زیرا مقدار $p\text{-value} < 0,05$ است.

با توجه به نتیجه‌های به دست آمده در صورتی که مش ذره‌ها عدد ۵ یا عددهای بزرگتری باشد و یا به عبارت دیگر اگر اندازه‌ی قطر ذره‌های نمک ۰,۲۵۰ میلی‌متر یا کوچکتر باشند، تصفیه سولفات



شکل ۱ منحنی پراکنندگی میزان کاهش در صد سولفات بر حسب شماره مش ذره‌های نمک

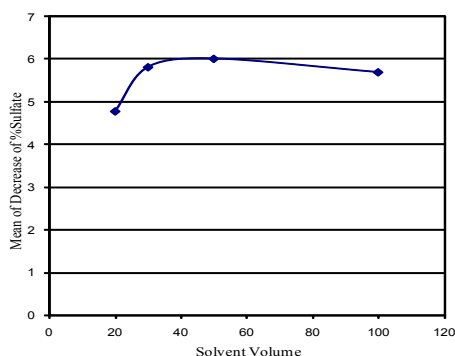
مدل به دست آمده مطابق جدول شماره ۷ است. با توجه به این جدول معادله به دست آمده بر حسب رابطه‌ی زیر قابل ملاحظه است.

$$-1,718 - (شماره‌ی مش) \times 1,232 = \text{میانگین \% کاهش سولفات}$$

با توجه به اینکه هم برای ضریب معادله و هم برای عدد ثابت مقدار $p\text{-value} < 0,05$ است، بنا بر این، هر دو این مقادیر معنی دار هستند. در ضمن آنالیز واریانس رگرسیون بالا که در جدول ۸ مشاهده می‌شود نشان می‌دهد که مدل خطی فوق معنی دار است

با توجه به داده‌های جدول ۳ می‌توان تغییرهای میزان کاهش در صد سولفات بر حسب حلال آب نمک اشباع را در نمودار شکل ۳ نشان داد.

با توجه به نمودار شکل ۳ کاهش درصد سولفات تا نسبت حجمی ۵۰ میلی لیتر به ۵ گرم نمک، سیر صعودی دارد و پس از آن شروع به کاهش می‌کند. با توجه به این آزمایش بهترین نسبت حجم حلال به جرم نمک، ۱۰ به ۱ است. لذا این نسبت در سایر آزمایش‌ها مد نظر قرار گرفت.



شکل ۳ منحنی پراکنندگی میزان کاهش در صد سولفات بر حسب حجم حلال آب نمک اشباع

بررسی اثر سختی آب در حلال

در ادامه، اثر سختی آب در حلال آب نمک اشباع با کمک کلسیم کربنات در غلظت‌های صفر، ۲۵، ۷۵، ۱۲۵، ۱۷۵، ۲۵۰ و ۳۵۰ میلی گرم بر لیتر در محلول نمک اشباع، روی ذره‌ها با مش شماره ۵ (۰/۲۵۰ mm) مورد مطالعه قرار گرفت. زمان شستشو در هر مرحله ۱۰ دقیقه و نسبت حلال به جرم نمک ۱۰ به ۱ به کار رفت (۵۰ میلی لیتر حلال برای ۵ گرم نمک). با توجه به داده‌های جدول ۴ می‌توان تغییرهای میزان کاهش در صد سولفات بر حسب غلظت کلسیم کربنات را در نمودار شکل ۴ نشان داد.

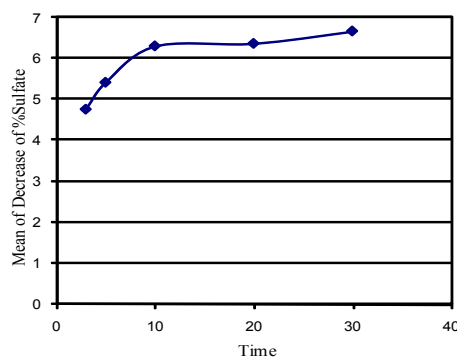
با توجه به نمودار شکل ۴ کاهش درصد سولفات تا غلظت ۱۲۵ mg/l کلسیم کربنات، سیر صعودی دارد و پس از آن شروع به کاهش می‌کند. با توجه به این آزمایش با انجام شستشوی نمک با آب دارای کلسیم کربنات با غلظت ۱۲۵ mg/l می‌توان درصد سولفات در آن را از ۹/۹۰٪ به ۱/۶۴٪ کاهش داد.

بهبتر صورت می‌گیرد. چنان که بنا به نتیجه‌های دست آمده در جدول ۱ می‌توان مقدار سولفات را با ۳ دقیقه شستشو از ۹/۹۰٪ به ۵/۱۳٪ کاهش داد.

بررسی اثر زمان شستشو

در مرحله بعدی، اثر زمان شستشو در زمان‌های ۳، ۵، ۱۰، ۲۰ و ۳۰ دقیقه روی ذره‌های با مش شماره ۵ (۰/۲۵۰ mm) مورد مطالعه قرار گرفت. با توجه به داده‌های جدول ۲ می‌توان تغییرهای میزان کاهش در صد سولفات بر حسب زمان شستشو را در نمودار شکل ۲ نشان داد.

با توجه به نمودار شکل شماره ۲ کاهش درصد سولفات تا زمان ۱۰ دقیقه شستشو سیر صعودی دارد و پس از آن به تقریب ثابت باقی می‌ماند یا به عبارتی تغییرهای آن روند کندی پیدا می‌کند. با توجه به این آزمایش با انجام شستشوی نمک در ۱۰ دقیقه می‌توان درصد سولفات در آن را از ۹/۹۰٪ به ۳/۶۰٪ کاهش داد. بنابر این، بهترین زمان برای شستشوی نمک در سایر آزمایش‌ها ۱۰ دقیقه در نظر گرفته شد.



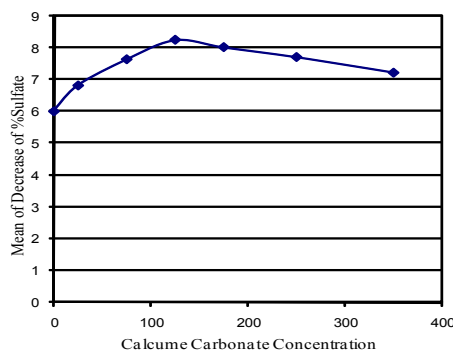
شکل ۲ منحنی پراکنندگی میزان کاهش در صد سولفات بر حسب زمان شستشو

بررسی اثر نسبت حلال

در مرحله بعدی، اثر نسبت حجم حلال آب نمک اشباع به جرم نمک در حجم‌های ۲۰، ۳۰، ۵۰ و ۱۰۰ میلی لیتر برای ۵ گرم نمک با ذره‌های دارای مش شماره ۵ (۰/۲۵۰ mm) مورد مطالعه قرار گرفت. زمان شستشو در هر آزمایش ۱۰ دقیقه در نظر گرفته شد.

روی کاهش مقدار درصد سولفات مورد بررسی قرار گرفت. جهت حصول نتیجه ابتدا باید داده‌ها را طبقه بندی کرد. برای این کار حجم حلال نمک اشباع را برای مقادیر زیر ۵۰ میلی‌لیتر با عدد ۱ و مقادیر ۵۰ میلی‌لیتر و بالاتر را با عدد ۲، همچنین زمان شستشو را برای ۱۰ دقیقه و پایین تر با عدد ۱ و برای بالاتر از ۱۰ دقیقه با عدد ۲ و در نهایت غلظت کلسیم کربنات برای مقادیر ۱۲۵ mg/l و پایین تر با عدد ۱ و برای مقادیر بالاتر از ۱۲۵ mg/l با عدد ۲ طبقه بندی شدند. بنا بر این اطلاعات جدول ۵ به اضافه میانگین کاهش در صد سولفات در جدول ۹ قابل مشاهده است.

با آنالیز فاکتوریال داده‌های جدول ۹ اثرهای اصلی و متقابل فاکتورهای مورد آزمایش را می‌توان در جدول ۱۰ مشاهده کرد. با توجه به داده‌های جدول ۱۰ می‌توان دریافت که غلظت کلسیم کربنات و نسبت حجم حلال آب نمک اشباع در محدوده مورد مطالعه دارای اثر اصلی معنی دار هستند ($p\text{-value} < 0.05$). در صورتی که زمان شستشو در محدوده مورد مطالعه اثر اصلی معنی دار ندارد ($p\text{-value} > 0.05$). از طرفی غلظت کلسیم کربنات و



شکل ۴ منحنی پراکنندگی میزان کاهش در صد سولفات بر حسب غلظت کلسیم کربنات در حلال آب نمک اشباع

بررسی اثر تصادفی فاکتورها

در این آزمایش فاکتور مش ذره های روی عدد ۵ ثابت ماند و فاکتورهای زمان شستشو، نسبت حلال آب نمک اشباع و سختی آب حلال، به طور تصادفی تغییر داده شد و همان طور که گفته شد، مقادیر هر یک از فاکتورها در جدول ۵ آورده و نتیجه های نهایی آزمایش ها پس از ۳ بار تکرار در جدول ۶ آورده شده است. با استفاده از روش آنالیز فاکتوریال اثرهای اصلی و متقابل فاکتورها

جدول ۹ طبقه بندی فاکتورهای مورد آزمایش (اندازه ی ذره ها، زمان، نسبت حلال و سختی آب) بر اساس جدول ۵ به اضافه میانگین کاهش درصد سولفات

شماره آزمایش	طبقه بندی حجم حلال	طبقه بندی زمان	طبقه بندی غلظت کلسیم کربنات	میانگین کاهش درصد سولفات ($\pm SD$)
۱	۱	۱	۲	۶۶۸ (± 0.12)
۲	۱	۱	۲	۵۹۵ (± 0.10)
۳	۲	۲	۲	۶۳۰ (± 0.11)
۴	۱	۱	۲	۶۳۳ (± 0.12)
۵	۱	۲	۲	۶۳۹ (± 0.07)
۶	۲	۱	۲	۸۰۲ (± 0.09)
۷	۲	۲	۱	۵۸۷ (± 0.11)
۸	۲	۱	۱	۷۵۶ (± 0.06)
۹	۱	۱	۱	۵۱۲ (± 0.11)
۱۰	۲	۲	۱	۶۵۲ (± 0.11)
۱۱	۱	۲	۱	۶۷۶ (± 0.10)
۱۲	۲	۲	۱	۲۶۳ (± 0.11)

جدول ۱۰ آنالیز فاکتوریال داده‌های جدول ۹

منبع	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	P-Value
Corrected Model	۳۹,۸۴۲	۷	۴,۲۶۳	۷,۰۶۳	۰,۰۰۱
Intercept	۷۰۲,۱۴۳	۱	۷۰۲,۱۴۳	۱۱۶۳	۰,۰۰۰
اتر اصلی (غلظت CaSO ₄)	۱۰,۸۷۸	۱	۱۰,۸۷۸	۱۸,۰۲۱	۰,۰۰۱
اتر اصلی (زمان)	۱,۱۹۲	۱	۱,۱۹۲	۱,۹۷۴	۰,۱۱۹
اتر اصلی (حجم حلال)	۳,۲۷۷	۱	۳,۲۷۷	۵,۴۲۹	۰,۰۳۳
اتر متقابل (زمان) * (غلظت CaSO ₄)	۵,۲۵۶	۱	۵,۲۵۶	۸,۷۰۸	۰,۰۰۹
اتر متقابل (حجم حلال) * (غلظت CaSO ₄)	۷,۷۱۶	۱	۷,۷۱۶	۱۲,۷۸۳	۰,۰۰۳
اتر متقابل (حجم حلال) * (زمان)	۱,۴۳۵	۱	۱,۴۳۵	۲,۳۷۷	۰,۱۴۳
اتر متقابل (حجم حلال) * (زمان) * (غلظت CaSO ₄)	۵,۰۵۹	۱	۵,۰۵۹	۸,۳۸۰	۰,۰۱۱
Error	۹,۶۵۸	۱۶	۰,۶۰۴	—	—
Total	۹۵۴,۷۳۰	۲۴	—	—	—
Corrected Total	۳۹,۵۰۰	۲۳	—	—	—

تشکر و سپاس

نگارندگان مایلند به این وسیله، مراتب سپاس و تشکر خویش را از کمک‌ها و مساعدت‌های جناب آقای دکتر رضا مرندی، معاونت محترم دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال و پرسنل محترم معاونت پژوهشی آن واحد و هم‌مین‌طور پرسنل محترم آزمایشگاه‌های دانشکده شیمی آن واحد به ویژه سرکار خانم فراهانی ابراز دارند.

مراجع

- [1] <http://www.seppiddaneh.com/article.htm>
- [2] <http://afiyat.blogfa.com/post-150.aspx>
- [3] <http://www.mofidbourse.com/Forms/ShowSelectedNews.aspx?NewsID=21274>
- [4] A.Guidotti, Ronald; Removal of sodium sulfate from a sulfate-containing sodium chloride solution in a process for separating zirconium and hafnium, US patent. No. 06/064608 filed on 08/07/1979
- [5] Berrie, John S. Manufacture of magnesium carbonate calcium sulfate from brine mud, J. Imperial Chemical

زمان شستشو و نیز غلظت کلسیم کربنات و نسبت حجم حلال آب نمک اشباع در محدوده مورد مطالعه دارای اثر متقابل معنی هستند ($pvalue < 0.05$). در صورتی که زمان شستشو و نسبت حجم حلال آب نمک اشباع در محدوده مورد مطالعه دارای اثر متقابل معنی دار نیستند ($pvalue > 0.05$). در آخر اینکه غلظت کلسیم کربنات و نسبت حجم حلال آب نمک اشباع و زمان شستشو در محدوده مورد مطالعه دارای اثر متقابل معنی‌دار سه‌گانه هستند ($pvalue < 0.05$). در پایان با استناد به اطلاعات جدول ۹ بیشترین مقدار کاهش در صد سولفات مربوط به آزمایش‌های ۶ (از ۹۰٪ به ۱۸۸٪) و ۸ (از ۹۰٪ به ۲۳۴٪) است. در هر دو آزمایش مش‌ذره‌ها عدد ۵ و نسبت حجم حلال به جرم نمک ۱۰۰ میلی‌لیتر برای ۵ گرم نمک است و تفاوت آن دو در زمان شستشو و غلظت کلسیم کربنات است. در آزمایش ۶، زمان شستشو ۱۰ دقیقه با حلال آب نمک اشباع دارای ۱۷۵ mg/l کلسیم کربنات و در آزمایش ۸، زمان شستشو ۵ دقیقه با حلال آب نمک اشباع دارای ۱۲۵ mg/l کلسیم کربنات استفاده شده است.

- Industries PLC, 1976.
- [6] Mac Millan; Process for the recovery of magnesium, US patent No. 05/630599, 1975.
- [7] Rolf, Schofer; Process for producing sodium chloride brines suitable for electrolysis, US Patent No. 05/744088, 1976.
- [8] Bizot, Jean; Purification of aqueous sodium chloride solution, US patent No. 05/453532, 1974.
- [9] Benninger, Siegfried; Production of high purity salt from high sulfate salt deposits, US Patent No. 06/356167, 1982.
- [10] D.J Bosman; Removal of sulfate from Mine water with Barium Sulfid, J. of Mine water and Environmet, 2006.
- [11] <http://www.seppiddaneh.com/article.htm>.
- [12] V.M. Sedivy; Purification of salt for chemical and human consumption, J. of Industrial Minerals, April 1996.
- [13] James E. Nash; Process of salt purification, US patent- No.732/364, 1925.

Removing of sulfate impurity from culinary salt in SALEX process

A. A. Mehrdad Sharif*¹, Sara Azadi² and Nasim Lashkari Moghadam²

1. Department of analytical Chemistry, Islamic Azad University, North Tehran Branch, Tehran, Iran

2. Salt Research Centerm, Islamic Azad University, Garmsar- North Tehran Branches, Tehran, Iran

Received 1 July 2009, Revised November 2009, Accepted January 2009

Abstract: The sulfate ion is one of the contaminations in natural salt. This impurity affects on quality and taste of culinary salt. One of the salt purification method is SALEX process. In this method, saturated saline is used for extraction of impurities from salt. In this study effective parameters for removing of sulfate contamination are considered in SALEX method. At first the effects of salt particles size, washing time, saline volume to salt weight ratio and hardness of saline (according to calcium carbonate) were studied. Then the effects of all parameters, with random quantity, were considered synchronizely. Finally all data analyzed by statistical methods. The main and mutual effects are obtained by factorial analysis of variance. The results show that the maximum removal of sulfate are obtained by using of 0.25 mm particles size during 10 minute washing time with 10 to 1 (ml/g) ratio of saline/salt and 125 – 175 mg/l calcium carbonate concentration in washing solution.

Keywords: Culinary salt; Salt purification; Removing of sulfate; SALEX