

استحصال بیشوفیت از شورابه دریاچه نمک به روش تبخیر خورشیدی و خيساندن با حلال آلی

علیرضا جوادی نوش آبادی^{*}، علی اکبر عبداللهزاده

کاشان، دانشگاه کاشان، دانشکده مهندسی، گروه معدن

پیام‌نگار: Javadi64@gmail.com

چکیده

بیشوفیت یک کانی کلرید منیزیم آبدار با فرمول ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) است. وزن مخصوص بیشوفیت $1/56$ گرم بر سانتیمتر مکعب و جرم مولکولی آن $203/31$ می‌باشد. بیشوفیت کاربردهای فراوانی در صنعت و کشاورزی دارد. هدف این تحقیق استحصال بیشوفیت با خلوص بالا از شورابه دریاچه نمک است. روش‌های متعددی برای استحصال بیشوفیت از قبیل روش تبخیر خورشیدی و تعویض یونی وجود دارد اما در این تحقیق از یک روش ابتکاری و جدید برای استحصال بیشوفیت استفاده شده است. این روش، روش ترکیبی تبخیر خورشیدی و خيساندن با حلال آلی است. ماده اولیه مورد آزمایش از دریاچه نمک در اطراف کاشان تهیه شده است. در این تحقیق با چند مرحله تبخیر خورشیدی و خيساندن، محصولی با عیار 99% بیشوفیت و بازیابی $91/69$ درصد از شورابه دریاچه نمک به دست آمد. خواص (فیزیکی- شیمیایی) شورابه و محصول با استفاده از XRD کمپلکسومتری (کمپلکس‌سنجی)، ICP و وزن سنجی تعیین شد.

کلمات کلیدی: بیشوفیت، شورابه، تبخیر خورشیدی، خيساندن، حلال آلی

۱- مقدمه

همچنین می‌توان آن را از واکنش بر روی مایع پس مانده حاصل از استخراج کلرید پتاسیم و یا از محلول معدنکاری به دست آورد [۴-۱]. روش‌های مختلفی برای تولید بیشوفیت توسعه یافته‌اند. در سالهای اخیر، روش کریستالیزاسیون انعکاسی برای تولید هگزا آمونیاک کلرید منیزیم ($MgCl_2 \cdot 6NH_3$) توسعه یافته است. این فرایند شامل حل کردن کلرید منیزیم در حلال الکلی و سپس رسوب کریستال هگزا آمونیاک کلرید منیزیم با اضافه کردن آمونیاک می‌باشد [۵-۸]. روش دیگری که برای استحصال بیشوفیت استفاده می‌شود، رسوب‌دهی هیدروکسید منیزیم از آب دریا با استفاده از آهک یا هیدروکسید سدیم است. سپس با استفاده از اسید

منیزیم یکی از عناصر فلزی فراوان در طبیعت است. منیزیم سبک‌ترین فلز با وزن مخصوص $1/74$ گرم بر سانتیمتر مکعب است. مهم‌ترین ترکیبات منیزیم، اکسید منیزیم و کلرید منیزیم می‌باشند که به ترتیب برای ساختن آجرهای نسوز و مقاوم منیزیم و عایق‌های متوسط حرارتی و تولید فلز منیزیم به روش الکترولیز استفاده می‌شوند. بیشوفیت یک کانی کلرید منیزیم آبدار با فرمول ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) است. وزن مخصوص بیشوفیت $1/56$ گرم بر سانتیمتر مکعب و جرم مولکولی آن $203/31$ می‌باشد. بیشوفیت به‌طور مستقیم از دریاچه‌های نمک و آب دریا استحصال می‌شود و



شکل ۱- نمایی از دریاچه نمک

۲-۱ آماده‌سازی مواد

معرف‌های EBT^۱، موراکساید^۲، EDTA^۳ برای تیتراسیون و کلرید باریم برای حذف سولفات‌ها با مارک مرک، محلول تامپون با pH=۱۰ و وسایل آزمایشگاهی از قبیل ظروف شیشه‌ای شامل پیپت‌های ۱۰ cc برای نمونه‌برداری، بالن‌های ژوژه ۵۰، ۲۵۰ و ۵۰۰ cc برای نگهداری آب مقطر و محلول‌های آنالیز شونده، بورت ۵۰ cc برای تیتراسیون و بشر ۵۰، ۱۰۰ و ۲۵۰ cc به عنوان تبخیرکننده، ارلن ۱۰۰ و ۲۵۰ cc برای تیتراسیون، دماسنج جیوه‌ای برای اندازه‌گیری دما در دامنه ۱۳۰ تا ۵- درجه سلسیوس، ترازوی دیجیتال با دقت صدم و ده هزارم گرم برای توزین، قیف بوخنر و ارلن تحت خلأ برای جداسازی محلول مادر از کریستال‌ها، کاغذ صافی برای جمع‌آوری کریستال‌های صاف شده درون قیف بوخنر و خشک کن آزمایشگاهی برای خشک کردن مواد جامد و تبخیر استفاده شده است.

۲-۲ تهیه نمونه و آنالیز آن

با توجه به جدول (۱) شورابه دریاچه نمک شامل کلرید منیزیم، کلرید سدیم، سولفات، کلسیم، پتاسیم و آب است. برای اندازه‌گیری این عناصر می‌توان از دستگاه‌های اندازه‌گیری مانند جذب اتمی (برای اندازه‌گیری مقدار جذب

یون‌های کلسیم و منیزیم) و وزن سنجی برای اندازه‌گیری سولفات استفاده کرد. با توجه به بالا بودن مقدار یونهای منیزیم و کلسیم از دستگاه جذب اتمی جواب دقیقی حاصل نمی‌شود. در این تحقیق برای اندازه‌گیری دو عنصر کلسیم و منیزیم از روش تیتراسیون

کلریدریک، هیدروکسید منیزیم را به بیشوفیت تبدیل می‌کنند [۹-۱۰]. یکی دیگر از روش‌هایی که برای تولید بیشوفیت از شورابه‌ها استفاده می‌شود، روش فلوتاسیون (شناورسازی) با استفاده از سترات سدیم می‌باشد [۱۱]. همچنین روش دیگری برای تهیه بیشوفیت، استفاده از دی‌اکسان (۱-۴) برای تشکیل رسوب اکسالات کلرید منیزیم ($MgCl_2 \cdot 6H_2O \cdot C_4H_8O_2$) و سپس خشک کردن آن و تبدیل به بیشوفیت می‌باشد [۱۲]. روش تبخیر خورشیدی، متداول‌ترین روشی است که در صنعت برای استحصال بیشوفیت استفاده می‌شود. این روش شامل چند حوضچه تبخیری است که در آنها با استفاده از انرژی خورشیدی، بیشوفیت استحصال می‌شود [۱۳-۱۵]. در این بررسی، هدف بازایی بیشوفیت از شورابه دریاچه نمک با روش ترکیب تبخیر خورشیدی و لیچینگ (خیساندن) با الکل می‌باشد.

۲- مواد و تجهیزات

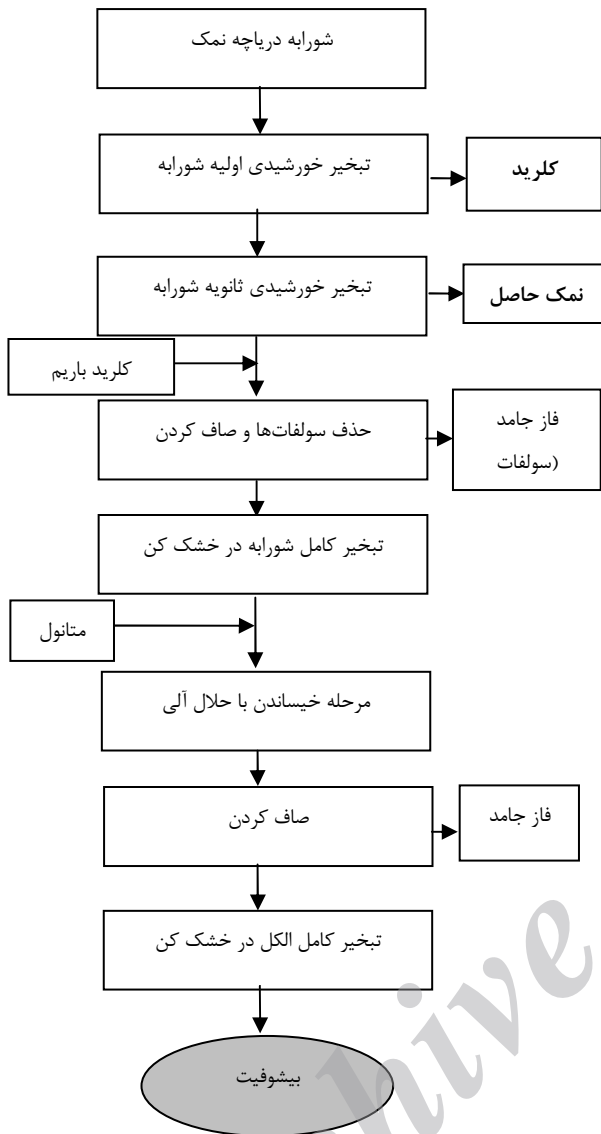
نمونه مورد مطالعه از دریاچه نمک که در بین سه استان اصفهان، قم و سمنان قرار دارد تهیه شده است. این دریاچه از لحاظ موقعیت جغرافیایی در طول جغرافیایی ۳۴ درجه و ۳۰ دقیقه الی ۳۴ درجه و ۴۵ دقیقه و عرض جغرافیایی ۵۱ درجه و ۳۰ دقیقه الی ۵۱ درجه و ۴۵ دقیقه قرار دارد (شکل (۱)). این دریاچه در واقع پلائی است که در حوضه آبریز وسیعی واقع می‌باشد. این حوضه از سه قسمت دریاچه نمک، آبریز اراک (میقان) و حوض سلطان تشکیل شده است. وسعت این دریاچه بیش از ۲۳۰۰ کیلومتر مربع بوده و در بین یال جنوب غربی رشته کوه البرز و یال شرقی رشته کوه‌های ایران مرکزی و در نیمه شمال شرقی حوضه آبریز قم واقع شده است. بخش شرقی دریاچه نمک حوضه آبریز آن بوده و از لحاظ ارتفاع پایین‌ترین نقطه منطقه است که از سطح دریا ۷۶۵ متر ارتفاع دارد. عیار متوسط مواد معدنی موجود در دریاچه نمک در جدول (۱) نشان داده شده است [۱۶].

جدول ۱- عیار و چگالی متوسط مواد معدنی دریاچه نمک بر

حسب ppm و (g/cm^3)

چگالی	Na	Mg	Ca	Cl	K	SO ₄
۱/۲۱۵۲	۷۴۱۶۹	۱۴۸۸۰	۵۲۰	۱۵۲۹۸۲	۲۳۸۸	۲۱۸۵۳

1. Eriochrome Black T
2. Murexide
3. Ethylene Diamine Tetra Acetic Acid



شکل ۲- مدار فرایند استحصال بیشوفیت با استفاده از تبخیر خورشیدی و خیساندن

۳-۱ تبخیر خورشیدی اولیه

مقدار ۵۰۰ cc از شورابه را که غلظت منیزیم آن ppm ۲۸۸۸۰ اندازه‌گیری گردید (معادل ۱۴/۴۴ گرم منیزیم) با وزن مخصوص ۱/۲۱۹ گرم بر سانتیمتر مکعب داخل ظرفی شیشه‌ای ریخته و در فضای آزاد مقابل نور خورشید قرار داده شد. این تبخیر در ۲۴ ساعت با دمای متوسط ۳۰ درجه سلسیوس در اردیبهشت ماه ۱۳۸۹ انجام گرفت. طی این مرحله چگالی از ۱/۲۱۹ به ۱/۲۴۵ گرم بر سانتیمتر مکعب افزایش یافت. پس از صاف کردن تلخابه با کاغذ صافی و جدا کردن بلورهای حاصل، مقدار منیزیم تلخابه

کمپلکس‌سنجی با محلول EDTA و برای اندازه‌گیری سولفات از روش وزن‌سنجی با استفاده از کلرید باریم برای تشکیل رسوب سولفات باریم استفاده شده است. برای تعیین فاز بلوری هم از دستگاه XRD مدل X'PertPro استفاده شده است. برای انجام این تحقیق ۴۰ لیتر شورابه از بخش جنوبی دریاچه نمک از محل معدن نمک در نزدیکی شهرستان آران و بیدگل تهیه شد. این مقدار شورابه از چاله‌هایی که توسط لودر به منظور استخراج نمک طعام ایجاد شده بود، جمع‌آوری شد. نتایج آنالیز شیمیایی شورابه به وسیله دستگاه ICP در جدول (۲) و آنالیز یون‌ها بروش یون کروماتوگرافی و آشکارساز فرابنفش در جدول (۳) آمده است.

جدول ۲- آنالیز نمونه تهیه شده از شورابه دریاچه نمک بر حسب ppm

عنصر	عیار	عنصر	عیار
Ba	۰/۱ <	Mn	۴
Ca	۲۹۰	Na	۵۶۵۰۰
Cd	۰/۱ <	Zn	۰/۲ <
CO	۰/۱ <	Sr	۸
Cr	۰/۱ <	Pb	۰/۱ <
Cu	۰/۱ <	Ni	۰/۱ <
Fe	۰/۲ <	Mg	۲۸۸۶۰
K	۳۲۰۰		

جدول ۳- آنالیز نمونه تهیه شده از شورابه دریاچه نمک

عنصر	عیار	واحد
Br	۰/۶ <	(mg/Lit)
Cl	۱۴۸/۰۴	(g/Lit)
SO ₄	۱۱/۶	(g/Lit)

۳- روش تحقیق

در این فرایند هم از تبخیر خورشیدی و هم خیساندن با حلال آلی برای استحصال بیشوفیت استفاده شده است. مدار فرایند استحصال بیشوفیت در شکل (۲)، نشان داده شده است.

کن شد تا تمام تلخابه تبخیر شود. این تبخیر به مدت ۶ ساعت در دمای ۱۴۰ درجه سلسیوس با استفاده از خشک کن آزمایشگاهی انجام شد. سپس نمک حاصل قبل از اینکه وارد مرحله خیساندن شود با استفاده از EDTA تیتیر شد، که نتایج آن در جدول (۴) آمده است. مقدار نمکی که از این مرحله به دست آمد ۱۲۳ گرم می باشد

۳-۵ مرحله خیساندن با حلال آلی و صاف کردن

نمک حاصل از مرحله قبل به لحاظ شیمیایی همچنان حاوی ناخالصی هایی از قبیل کلریدهای پتاسیم، سدیم است. به منظور حذف این ناخالصی ها، از یک محلول آلی مناسب برای حل انتخابی منیزیم استفاده می شود. عمل خیساندن بایستی با سرعت همزدن شدید و در pH حدود ۵ یا کمتر صورت گیرد تا از تشکیل الکلات جامد جلوگیری شود و درجه حرارت ما بین ۰ تا ۵۰ درجه سلسیوس و ترجیحاً در ۳۰ درجه سلسیوس باشد [۱۷].

نمک حاصل از مرحله قبل در بشر ۵۰۰cc ریخته شد و با ۱۸۰ cc متانول در دمای ۳۰ درجه سلسیوس و سرعت همزن ۶۰۰ دور بر دقیقه و بمدت ۶۰ دقیقه مخلوط گردید. در پایان این مرحله فاز مایع حاوی متانول و کلرید منیزیم و فاز جامد حاوی کلریدهای سدیم، پتاسیم و کلرید منیزیم حل نشده می باشد. دوغاب حاصل صاف شده و مواد جامد از فاز مایع جدا می شود. برای تنظیم pH می توان از اسیدهای معدنی متداول همانند HCl به مقدار کافی استفاده کرد. قبل از اینکه فاز مایع حاصل وارد مرحله بعدی شود، مقدار منیزیم آن و همچنین مقدار منیزیم فاز جامد با EDTA تیتیر شد که نتایج آن در جدول (۴) آمده است.

۳-۶ تبخیر الکل در خشک کن آزمایشگاهی

فاز مایع حاصل از خیساندن وارد مرحله تبخیر در خشک کن شد تا تمام مایع تبخیر شود. این تبخیر در دمای ۱۴۰ درجه سلسیوس طی ۴ ساعت با استفاده از خشک کن آزمایشگاهی انجام شد. پس از تبخیر کامل، نمکی به وزن ۱۱۱/۸ گرم به دست آمد. مقدار منیزیم این نمک حاصل با EDTA تیتیر شد که نتایج آن در جدول (۴) آمده است

همانطور که در جدول ۴ مشاهده می شود از ۱۴/۴۴ گرم منیزیم در نمونه شورابه اولیه، ۱۳/۲۴ گرم آن که معادل ۱۱۰/۷ گرم بیشوفیت می باشد، استحصال شده است. به این ترتیب بازیابی منیزیم در این

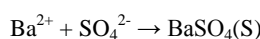
باقیمانده و همچنین مقدار منیزیم بلورهای حاصل، با محلول EDTA تیتراسیون شد، که نتایج آن در جدول (۴) آمده است. از این مرحله نمکی به وزن ۴۴ گرم به دست آمد.

۳-۲ تبخیر خورشیدی ثانویه

تلخابه حاصل از مرحله تبخیر خورشیدی اولیه وارد مرحله تبخیر خورشیدی دوم شد تا از لحاظ کلرید منیزیم تغلیظ شود. در این مرحله تلخابه به مدت ۱۲ ساعت در فضای آزاد مقابل نور خورشید در دمای متوسط ۲۹ درجه سلسیوس قرار گرفت. پس از صاف کردن تلخابه با کاغذ صافی و جدا کردن بلورهای حاصل، مقدار منیزیم باقیمانده و همچنین مقدار منیزیم بلورهای حاصل، با محلول EDTA تیتراسیون شد، که نتایج آن در جدول (۴) آمده است. از این مرحله نمکی به وزن ۲۴ گرم به دست آمد.

۳-۳ حذف سولفات و صاف کردن

در فرایند استحصال بیشوفیت بروش تبخیر بخشی از منیزیم موجود در تلخابه به صورت سولفات منیزیم رسوب می کند که قابل بازیابی توسط الکل به دلیل نامحلول بودن نیست. لذا تلخابه حاصل از مرحله قبل وارد مرحله حذف سولفات می شود تا سولفات آن حذف گردد. در این مرحله تلخابه را تا نقطه جوش گرما داده، مقداری محلول کلرید باریم متناسب با نسبت استوکیومتری واکنش زیر به صورت قطره قطره از یک بورت، به آن افزوده شد.



در حین افزایش کلرید باریم، محلول به صورت یکنواخت هم زده شد. پس از تشکیل رسوب سولفات باریم، برای اطمینان از حذف کامل یون سولفات تلخابه، مجدداً مقداری کلرید باریم اضافه شد. این عمل تا هنگامی که رسوب جدیدی تشکیل نشد ادامه یافت. سپس فاز جامد حاوی سولفات باریم توسط کاغذ صافی با روزنه ریز جدا شد. فاز آبی قبل از اینکه وارد مرحله تبخیر کامل به وسیله خشک کن شود به منظور تعیین مقدار منیزیم آن با استفاده از EDTA تیتراسیون شد که نتایج آن در جدول (۴) آمده است.

۳-۴ مرحله تبخیر کامل تلخابه در خشک کن آزمایشگاهی

تلخابه حاصل از مرحله حذف سولفات وارد مرحله تبخیر در خشک

فرایند ۹۱/۶۹ درصد بوده است. همچنین با توجه به وزن نمک حاصل، عیار بیشوفیت آن برابر ۹۹٪ می‌باشد.

به منظور اطمینان از فاز بلوری نمک محصول توسط دستگاه پرتو ایکس مورد آنالیز قرار داده شد که نتیجه آن در شکل (۳) آمده است.

جدول ۴- نتایج فرایند تبخیر خورشیدی

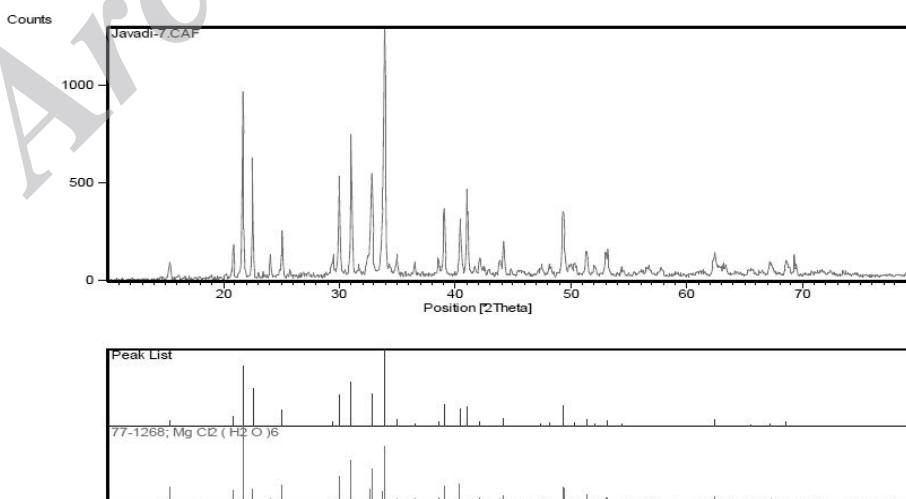
و خیساندن با حلال آلی

فرایند	تلخابه (گرم)		نمک حاصل (گرم)	
	منیزیم	کلسیم	منیزیم	بیشوفیت
نمونه دریاچه	۱۴/۴۴	۰/۱۵	-	-
تبخیر خورشیدی اولیه	۱۴/۴۳	۰/۱۵	-	-
تبخیر خورشیدی ثانویه	۱۴/۰۸	۰/۱۴	۰/۳۲	-
اضافه کردن کلرید باریم	۱۳/۷۳	۰/۱۳	۰/۳۱	-
تبخیر کامل در خشک کن	.	.	۱۳/۷	-
خیساندن با حلال آلی	۱۳/۲۷	۰/۱۱	۰/۴	-
تبخیر کامل الکل در خشک کن	.	.	۱۳/۲۴	۱۱۰/۷۰

۴- نتیجه گیری

با توجه به داده‌های فوق مشخص شد که می‌توان با استفاده از ترکیب تبخیر خورشیدی و خیساندن با حلال آلی، بیشوفیت را از دریاچه نمک استحصال کرد. بازیابی منیزیم در این روش ۹۱/۶۹ درصد و عیار بیشوفیت در محصول ۹۹٪ است. روش فوق به دلیل استفاده از انرژی خورشید و امکان بازیافت حلال آلی با استفاده از یک مدار بسته در مرحله تبخیر کامل الکل در خشک کن مقرون به صرفه است. ضمناً در این تحقیق، برای سرعت بیشتر از خشک کن آزمایشگاهی در مرحله تبخیر کامل تلخابه استفاده شد در صورتی که می‌توان با استفاده از انرژی رایگان خورشید این کار را با تعبیه حوضچه‌های تبخیری انجام داد. دریاچه نمک کاشان بزرگترین ذخایر معدنی کشور بعد از مس سرچشمه کرمان است ولی به صورت بکر و دست نخورده باقی مانده است در صورتی که سرشار از منابع معدنی است و با استفاده از این روش که در این تحقیق مورد مطالعه قرار گرفت می‌توان علاوه بر استحصال بیشوفیت مواد دیگری (در مرحله تبخیر خورشیدی اولیه و ثانویه نمک طعام و در مرحله حذف سولفات، سولفات باریم) را نیز به دست آورد.

XRD Laboratory Of Kashan University



شکل ۳- آنالیز XRD نمونه حاصل از تبخیر خورشیدی و خیساندن

- [1] Hyoung-Choon E., Hyungkyu P., Ho-Sung Y., "Preparation of anhydrous magnesium chloride from ammonium magnesium chloride hexahydrate", *Advanced Powder Technology* 21, pp. 125–130, (2010).
- [2] Ulmann, s "Encyclopedia of Industrial chemistry", 6th Edition, Wiley-VCH, Vol.20, pp. 399-367, (1996).
- [3] Agron, P.A. and W.R. Busing, "Magnesium dichloride hexahydrate, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, by neutron diffraction". *Acta Cryst.*, C 41, pp. 8–10, (1985).
- [4] Yanyan Gao, Haihua Wang, Yunlan Su, Qiang Shen, Dujin Wang, "Influence of magnesium source on the crystallization behaviors of magnesium hydroxide", *Journal of Crystal Growth* 310, pp. 3771– 3778, (2008).
- [5] Guangming Long, Peihia Ma, Minxong Chu, "Ammoniation Technology for Dehydration of Hydrated Magnesium Chloride in China", *Materials Sci. Forum* 95 pp.488–489, (2005).
- [6] Xiangtian Wang, Jianhai Zhao, Xingfu Song, Jin Wang, Jianguo Yu, "Preparation of Anhydrous Magnesium Chloride from Bischofite ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) Reaction Crystallization of Magnesium Chloride Hexammoniate", *Materials Sci. Forum* 57 pp.488–489, (2005).
- [7] Xingfu Song, Jin Wang, Xiangtian Wang, Jianguo Yu, "Preparation of Anhydrous Magnesium Chloride from ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) Thermal Decomposition Mechanism of the Intermediate Product", *Materials Sci. Forum* 61 pp.488–489, (2005).
- [8] Guangming L., Peihia Ma., Zhiming Wu., Mingzhen Li., Minxong Chu., "Investigation of thermal decomposition of $MgCl_2$ hexammoniate and $MgCl_2$ biglycollate biammoniate by DTA–TG, XRD and chemical analysis" , *Thermochim. Acta* 412 pp.149, (2004).
- [9] Ahrned M., Arakelb A., Hoey D., Thumarukudyd M., Mattheus F.A. Goosen", Al-Haddabi, M., Al-Belushi A., "Feasibility of salt production Corn inland RO desalination plant reject brine: a case study", *Desalination* 158 pp.109-117, (2003).
- [10] Alamdari A., Rahimpour M.R., Esfandiari N., Nourafkan E., "Kinetics of magnesium hydroxide precipitation from sea bittern", *Chemical Engineering and Processing* 47 pp.215–221, (2008).
- [11] Mazen M. Abu-Khader, "Viable engineering options to enhance the NaCl quality from the Dead Sea in Jordan", *Journal of Cleaner Production* 14 pp. 80-86, (2006).
- [12] Fezei R., Hammi H., M'nif A., "Magnesium chloride precipitation from mixed salt solution using 1, 4-dioxan", *Chemical Engineering Research and Design* doi: 10.1016 /j.cherd, (2010).
- [13] K111c Ö., K111c A.M., "Recovery of salt co-products during the salt production from brine", *Desalination* 186 pp.11–19, (2005).
- [14] Kenat, J., "The Production of Potassium Chloride from the Dead Sea by Crystallization", 2th Symposium on Salt, sponsored by the Northern Ohio Geological Society in Cleveland, 1965, vol. 2, pp. 195-203, (1965).
- [15] Evans, Bryan D., "Method of producing magnesium chloride hexahydrate and other alkaline earth", *US* 5 pp.326-432, (1994).
- [۱۶] شرکت تهیه و تولید مواد معدنی ایران، "گزارش طرح اکتشاف ذخایر منیزیم دریاچه نمک قم"، مردادماه (۱۳۸۲).
- [۱۷] ط.کاغذچی، "طرح پژوهشی جداسازی املاح منیزیم از تلخابه دریاچه نمک"، اداره کل معادن و فلزات خوزستان، (۱۳۸۰).