

تهیه منیزیم هیدروکسید با خلوص بالا از Tachyhydrite

سید البرز مجنوب حسینی

تهران، شرکت صنایع شیمیایی آبادگران

فریدون معطر تهرانی*⁺

تهران، دانشگاه صنعتی شریف

مینا اشتاد

تهران، گروه پژوهشی توسعه فناوری شیمیایی آبادگران

چکیده: در این پژوهش، ترسیب منیزیم هیدروکسید با خلوص بالا از Tachyhydrite مورد بررسی قرار گرفت. Tachyhydrite ماده معدنی ناپایدار، با فرمول شیمیایی $2MgCl_2 \cdot CaCl_2 \cdot 12H_2O$ جزء کمیاب در رسوبات باقی مانده از تبخیر آب دریا و شورآبه‌ها می‌باشد که می‌تواند ماده اولیه مناسبی برای تهیه منیزیم هیدروکسید باشد. در این پژوهش روشی اتخاذ شد که از یک سو تولید انبوه فرآورده مقرون به صرفه بوده و از سوی دیگر درصد خلوص آن بیش از ۹۹ درصد بوده و میزان کلسیم موجود در آن زیر حد مجاز باشد. برای این منظور دوغاب کلسیم هیدروکسید به محلول Tachyhydrite در آب اضافه شد. به منظور لخته سازی از پلی‌الکترولیت آنیونی استفاده شد. این بررسی نشان داد که تهیه منیزیم هیدروکسید با خلوص بالای ۹۹ درصد با بهینه سازی شرایط از جمله میزان غلظت منیزیم در محلول، چگونگی افزایش دوغاب در طول زمان واکنش، دمای واکنش و pH محلول، امکان پذیر است.

واژه‌های کلیدی: Tachyhydrite؛ منیزیم هیدروکسید؛ کلسیم هیدروکسید؛ پلی‌الکترولیت آنیونی؛ فرایند لخته‌سازی.

KEYWORDS: Tachyhydrite; Magnesium hydroxide; Calcium hydroxide; Anionic polyelectrolyte; Flocculation process.

مقدمه

فرایندهای تهیه این ماده را تشکیل می‌دهد [۴ - ۲]. با این حال، تمام این روش‌های تهیه فیزیکی یا شیمیایی، مشکل‌های ذاتی مانند عملکرد پایین و ناخالصی بالا دارند [۵، ۶].

منیزیم هیدروکسید اغلب از ته نشینی $MgCl_2$ موجود در آب دریا و شورآبه‌ها به دست می‌آید [۱]. با توجه به پائین بودن ثابت انحلال پذیری منیزیم هیدروکسید، رسوب گیری آن از محلول‌های دارای منیزیم با استفاده از باز، اساس کلیه

*E-mail: moattar@sharif.edu

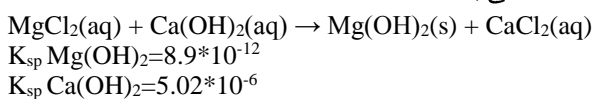
*عهده دار مکاتبات

آمونیم آهن سولفات (III) ۱۲ آب $[NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O]$ ، پتاسیم سیانات ۰/۱ مولار، بافر آمونیاکی، پلی الکترولیت آنیونی، EDTA، هیدروکلریک اسید (۲۰٪)، نیتریک اسید (۵۰٪) همگی تولید مرک آلمان.

- Tachyhydrite از واحد تولیدی پتاس در خور و بیابانک
- وسایل معمول آزمایشگاه شیمی مانند ترازو، دستگاه pH متر،
آون و لوازم شیشه ای

روش

اساس انجام واکنش زیر حلالیت کمتر $Mg(OH)_2$ نسبت به $Ca(OH)_2$ می باشد:



نمونه‌ها در ابتدا در مقدار معین آب مقطر حل شدند. حدود ۵۰ گرم از Tachyhydrite در آب درون بشر ۶۰۰ میلی لیتری و ۱۴/۳ گرم کلسیم هیدروکسید در آب درون بشر ۲۵۰ میلی لیتری جداگانه همزده شد. فرایند در دمای اتاق انجام گرفت و در طول فرایند pH واکنش کنترل شد. pH اولیه ۶/۵-۷ بود و کم کم با افزایش تدریجی کلسیم هیدروکسید افزایش یافت. واکنش در pH ۹/۸-۹/۶ متوقف شد. زمان کامل شدن فرایند ۴۵ تا ۶۰ دقیقه بود.

رسوب به دست آمده با استفاده از کاغذ صافی باند متوسط صاف شد و به منظور بهبود فرایند صاف کردن از منعقد کننده پلی الکترولیت آنیونی استفاده شد. در این حالت در اثر فرایند انعقاد، ذرات ریز منیزیم هیدروکسید به لخته‌های درشت غیرقابل عبور از صافی تبدیل شده و به سرعت ته نشین شد. رسوب به دست آمده به درون بشر منتقل شد و در آب همزده شد و دوباره پس از فرایند لخته سازی صاف شد. به منظور جلوگیری از متلاشی شدن لخته‌های ایجاد شده، سرعت همزدن محلول پس از افزایش پلی الکترولیت بسیار پایین بود. شستشوی رسوب در ۲، ۳ مرحله انجام گرفت. سرانجام رسوب روی کاغذ صافی به طور کامل با آب مقطر شسته شد و در آون در دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس به مدت ۲-۳ ساعت خشک شد. شکل ۱ نمای کل فرایند را نشان می‌دهد.

تعیین میزان کلسیم و منیزیم در ماده اولیه و فراورده

برای تعیین میزان کلسیم و منیزیم در ماده اولیه Tachyhydrite فراورده‌ی جامد، ابتدا محلول مادر از هر کدام تهیه شده سپس مقدار کلسیم و منیزیم محلول مادر و فراورده به روش تیتراسیون

منیزیم هیدروکسید، پودر ریز بی شکل سفید رنگی است که دارای مقدار کمی اکسید و سولفات منیزیم است. این ماده با توجه به مقاومت گرمایی بالا و سازگاری با محیط زیست، به عنوان پرکننده در کامپوزیت‌ها استفاده می‌شود [۸، ۷، ۳]. گزارش‌های بسیاری بیانگر این واقعیت است که این دو ساختار با فرایند آب پوشی و آب‌گیری به هم قابل تبدیل هستند [۱۰، ۶].

منیزیم اکسید به دست آمده از منیزیم هیدروکسید دارای نقطه ذوب و مقاومت گرمایی بالا می‌باشد که در تهیه نسوزها کاربرد دارد. سوسپانسیون این ترکیب در آب به عنوان ضد اسید یا ملین در صنعت دارو شناخته شده است. به عنوان آنتی اسید، با خنثی‌سازی اسید معده برای تشکیل منیزیم کلرید عمل می‌کند. به عنوان مسهل، فشار اسموتیک محلول منیزیم، دفع مایعات از بدن را آسان می‌کند. ترکیب‌های منیزیم به طور عموم از ۴ ماده اولیه زیر تهیه می‌شود:

(۱) آب دریا

(۲) دولومیت

(۳) سنگ‌های معدنی غیر از دولومیت

(۴) شورآبه‌ها و رودخانه‌ها

امروزه منیزیم هیدروکسید از آب دریا و شورآبه‌ها با استفاده از کلسیم هیدروکسید به دست می‌آید. در این فرایند، منیزیم هیدروکسید به صورت رسوب جدا شده و پس از شستشو و صاف کردن، خشک شده و مورد استفاده قرار می‌گیرد.

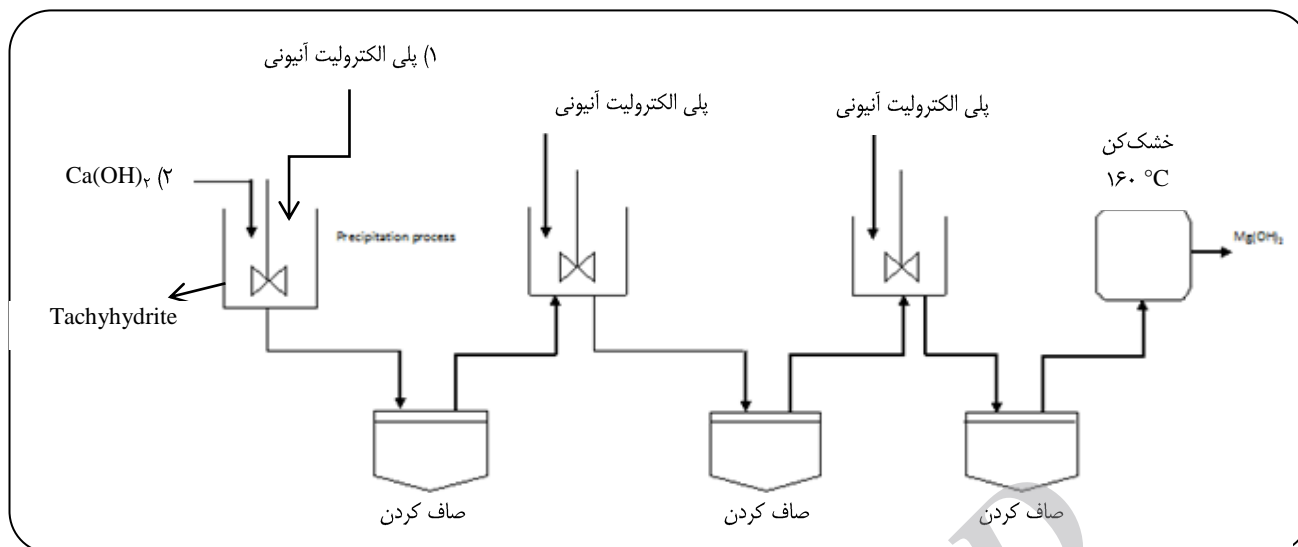
منیزیم هیدروکسید همچنین از تجزیه منیزیم سولفید با آب (۱)، ترکیب منیزیم کلرید و سدیم هیدروکسید (۲) و ترکیب سدیم هیدروکسید و منیزیم سولفات (۳) به دست می‌آید. همان‌گونه که از مطالب بالا برمی‌آید، در این روش‌ها از سدیم هیدروکسید به عنوان باز در واکنش استفاده می‌شود که استفاده از این ترکیب در تولید انبوه به صرفه نیست.

هدف از این پژوهش ارایه روش اقتصادی تهیه منیزیم هیدروکسید با خلوص بیش از ۹۰ درصد با استفاده از Tachyhydrite واحد تولیدی پتاس در خور و بیابانک می‌باشد.

بخش تجربی

مواد و وسایل مورد نیاز

- مواد شیمیایی (کلسیم هیدروکسید، نترات نقره، باریم کلرید، کالکن کربوکسیلیک اسید $(C_{21}H_{14}N_2O_7S)$ ، اریوکروم بلک T،



شکل ۱- شمای فرایند تهیه منیزیم هیدروکسید از نمک منیزیم و کلسیم هیدروکسید.

جدول ۲- درصد وزنی منیزیم و کلسیم در فراورده.

شماره نمونه	منیزیم	کلسیم
۱	۰/۱۹	۰/۰۲۲۸
۲	۰/۱۸	۰/۰۲۰۴
۳	۰/۱۸۵	۰/۰۲۱۶
۴	۰/۱۸	۰/۰۲۰۸
۵	۰/۱۹	۰/۰۲۰۸

جدول ۱- غلظت منیزیم و کلسیم (mol/L) در محلول مادر ماده اولیه.

شماره نمونه	Mg	Ca
۱	۰/۰۷۰	۰/۰۴۵۲
۲	۰/۰۷۱	۰/۰۴۳۲
۳	۰/۰۶۹۶	۰/۰۴۵۶
۴	۰/۰۶۹۴	۰/۰۴۵۶
۵	۰/۰۶۷۷	۰/۰۴۴۸

نتیجه گیری

وجود ناخالصی کلسیم در منیزیم هیدروکسید تولید شده، منجر به تولید منیزیم اکسید با خلوص پایین تر شده و این امر باعث کاهش نقطه ذوب منیزیم اکسید مورد استفاده در آجر نسوز می شود و سرانجام آجر نسوز تهیه شده کیفیت پایینی خواهد داشت. با توجه به مطالعات پیشین، جداسازی کلسیم از منیزیم هیدروکسید به سختی صورت می گیرد که معمولاً حدود ۳ درصد به صورت ناخالصی باقی می ماند. در حالی که در این پژوهش با اعمال شرایط خاص (از جمله غلظت منیزیم ماده اولیه در محلول، چگونگی افزایش کلسیم هیدروکسید در طول زمان، روش شستشو و کنترل pH) مقدار ناخالصی به کمتر از ۱٪ رسید. اهمیت خلوص بالای منیزیم هیدروکسید کاربرد آن در تهیه منیزیم اکسید می باشد که در تولید آجر نسوز کوره ها به کار گرفته می شود.

با EDTA میزان کلرید فراورده به روش تیتراسیون با نقره نیترات، مقدار سولفات فراورده به روش رسوب سنجی تعیین شد.

نتیجه ها و بحث

نتیجه های به دست آمده در مورد ماده اولیه و فراورده در جدول های ۱ و ۲ آورده شده است. میزان نمک های کلرید کلسیم و منیزیم در فراورده کمتر از ۰/۰۱ درصد وزنی و نمک سولفات آن ها ناچیز بود. با توجه به نتیجه ها، خلوص منیزیم هیدروکسید بیش از ۹۹ درصد بود که خلوص مورد انتظار منیزیم هیدروکسید و منیزیم اکسید برای کاربرد در صنایع دارویی، پلاستیک و نسوزها می باشد. از سوی دیگر استفاده از ماده اولیه و سایر مواد شیمیایی مصرفی ارزان، منجر به ابداع روش اقتصادی تولید صنعتی منیزیم هیدروکسید با خلوص بالا شد.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۱۱/۱۸ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۱/۳۰

مراجع

- [1] Whaley T. P., Magnesium Compounds of Industrial Significance, in: "The Proceedings of a Symposium Specialty Inorganic Chemicals" (Editor: Thompson, R.), p. 123. University of Sanford, Special Publication No. 40, The Royal Society of Chemistry, 10—12 September 1980, Burlington House, London (1981).
- [2] Song, Xingfu, Kefeng Tong, Shuying Sun, Ze Sun, and Jianguo Yu., Preparation and Crystallization Kinetics of Micron-Sized Mg (OH)₂ in a Mixed Suspension Mixed Product Removal Crystallizer, *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, **7**(2): 130-138 (2013).
- [3] Rothon R.N., "Magnesium Hydroxide: New Products, Process and Applications", Intertech. 19, Northbrooke Drive, Portland, Maine(Ed.), Functional Effec., Filler, Berlin, Germany (2000).
- [4] YU, Pei-feng, Xi-yun Yang, X. U. Hui, Xi-chang Shi, C.H.E.N. Ya, Guo-chun Yan, Separation Technique for Boron and Magnesium from Salt Lake Brine and Preparation of High-Purity Magnesium Oxide, *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, **23**(2): 568-576 (2013).
- [5] Barbosa C.A.S., Ferreira A., Constantino V.R.L. Synthesis and Characterization of Magnesium-Aluminum Layered Double Hydroxides Containing (Tetrasulfonated Porphyrin) Cobalt, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **8**: 1577-1584 (2005).
- [6] Meng W.Q., Li F., Evans D.G., Duan X., Study on Preparation, Structure and Intercalation Assembly of MgFe-Cl Layered Double Hydroxides, *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, **20**(5): 524-530 (2004).
- [7] Dong H., Du Z., Zhao Y., Zhou D., Preparation of Surface Modified Nano-Mg(OH)₂, *Powder Technology*, **198**(2):325-329(2010)
- [8] Luan, Xiao-Dong, Xia Chen, Xiao-Ye Gao, Wei-Feng Zheng, Hua-Wen Wang, and Yong-Xin Qi., Research on Production of High Purity Magnesium Hydroxide by Sodium Hydroxide and Dense Brine, pp 315-318, in: "Environment, Energy and Sustainable Development" CRC Press (2013).
- [9] Shah M.A., Ahsanulhaq Q., Novel Synthesis of Magnesium Oxide Nanoflakes, *J. of Alloys and Comp.*, **482**(1-2): 548-551 (2009).
- [10] Santos, Tiago, Ana P. Luz, Carlos Pagliosa, and Victor C. Pandolfelli., Mg(OH)₂ Nucleation and Growth Parameters Applicable for the Development of MgO Based Refractory Castables, *Journal of the American Ceramic Society*, **99**(2):461-469(2016).