

بازیابی و جداسازی کلسیم و منیزیم از شورابه پتاس خور - بیابانک اصفهان

مریم کارگر راضی*⁺، هادی محمد قربانی
گروه شیمی، واحد تهران شمال دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

بزرگمهر مداح
گروه شیمی دانشگاه جامع امام حسین (ع)، تهران، ایران.

ون تری لانگ
گروه انرژی و مهندسی معادن، دانشگاه چانون، گوانجو، کره جنوبی

چکیده: شورابه پتاس خور - بیابانک، منبع غنی از منیزیم، کلسیم، پتاسیم و سدیم بوده که در این پژوهش، تلاش شد با استفاده از اکسالیک اسید به عنوان رسوب دهنده به جداسازی و سپس ترسیب کلسیم و منیزیم آن در حضور سایر کاتیون‌ها و آنیون‌ها پرداخته شود. پیش از فاز آزمایشگاهی، شبیه سازی واکنش‌ها انجام و پیش بینی نتیجه‌ها به وسیله نرم افزار استیکال (Stabcal modeling) صورت پذیرفت. براساس داده پردازی‌های این نرم افزار و همچنین نتیجه‌های تجربی به دست آمده، برای استخراج کلسیم از شورابه بهترین نرخ مولی اکسالیک اسید نسبت به کلسیم و منیزیم به ترتیب ۱/۰۵:۱ و ۱/۲۵:۱ به دست آمد. آنالیز نشان داد با استفاده از این روش جداسازی کلسیم و منیزیم به ترتیب ۸۷٪ و ۸۸٪ از شورابه امکان پذیر بوده و رسیدن به خلوص ۹۵٪ و ۹۴٪ به ترتیب برای نمک‌های اکسالات کلسیم و منیزیم به دست آمده قابل دستیابی می باشد.

واژه های کلیدی: استخراج، شورابه، منیزیم، کلسیم، اکسالیک اسید و استیکال..

KEYWORDS: Extraction, Brine, Magnesium, Calcium, Oxalic acid, Stabcal.

مقدمه

شورابه پوتاس خور در ۳۵ کیلومتری شهرستان خور و بیابانک از توابع اصفهان قرار داشته و ذخیره املاح آن را می توان ۲/۵ میلیون تن پتاس، ۳۶ میلیون تن کلسیم کلرید، ۱۸ میلیون تن منیزیم کلرید، ۴/۵ میلیون تن کلسیم نیترات، مقدار کمی لیتیم و سایر

از شورابه‌های ایران می‌توان: شورابه حوض سلطان قم، شورابه‌های ساحلی بندر ماهشهر، شورابه‌های سیرجان، شورابه‌های استان یزد، دریاچه ارومیه و شورابه پتاس خور را نام برد. پژوهش انجام شده با استفاده از شورابه نهایی پتاس خور - بیابانک صورت پذیرفت.

+E-mail: m_kargarrazi@iau-tmb.ac.ir

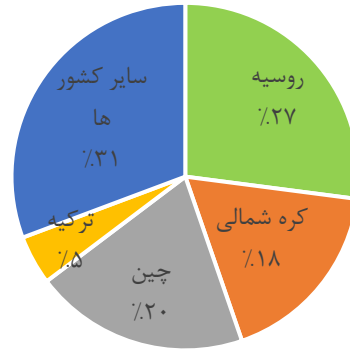
* عهده دار مکاتبات

و منیزیم توسط سدیم کربنات جداسازی شد [۸]. در مطالعه‌ای برای خالص سازی شورابه از منیزیم و کلسیم و ارایه به عنوان فراورده جانبی و بازیابی لیتیم از آن ونگ/ان^۲ و همکاران [۹] با افزودن آهک در مرحله نخست و سدیم اکسالات در مرحله بعد به شورابه به ترتیب اقدام به جداسازی منیزیم هیدروکسید و کلسیم اکسالات نمودند. استفاده از این روش با توجه به هم‌رسوبی کلسیم در مرحله اول، خلوص پایینی را برای منیزیم بازیابی شده به همراه دارد. در روش دستگامی، آب شیرین کن‌های صنعتی نیز برای دستیابی به آب قابل شرب اقدام به جداسازی مقدارهای بالای یون‌های دو ظرفیتی مانند منیزیم از آب دریا به روش الکترولیز می‌شود [۱۰] که گاهی این جداسازی با ارایه فراورده جانبی چون منیزیم کربنات مقرون به صرفه می‌شود [۱۱]. مردای و همکاران [۱۲] در مطالعه‌ای بر روی شورابه سیرجان، با حذف کلسیم بی‌کربنات توسط سولفوریک اسید، شورابه را آماده بازیابی منیزیم کردند. در مرحله بعد با رسیدن pH به ۱۱ شورابه توسط دولومیت منیزیم به صورت هیدروکسید آن جداسازی شد. جوادی و همکار [۱۳] نیز با استفاده از سدیم اولئات و در نظر گرفتن فاکتورهای گوناگونی توانستند منیزیم را از شورابه با درصد خلوص ۹۸٪ و بازدهی ۷۸٪ به صورت بی‌شوفیت (MgCl₂.6H₂O) بازیابی دهند. رسوب دهنده‌های متفاوتی مانند اکسالات‌ها، فسفات‌ها، کربنات، آهک، سود برای جداسازی و خالص سازی شورابه استفاده می‌شود. در صورت استفاده از کربنات، باتوجه به نزدیک بودن ثابت پایداری هر دو $K_{sp\ Ca} = 2.8 \times 10^{-9}$ و $K_{sp\ Mg} = 3.5 \times 10^{-8}$ مخلوطی از کلسیم و منیزیم رسوب خواهد نمود. با انتخاب فسفات، ابتدا کلسیم رسوب کرده و مزاحمت‌های ناشی از این یون کاسته می‌شود. ولی رسوب به‌دست آمده به شدت سنگین بوده و همچنین امکان آلوده شدن محیط در مرحله‌های بعد را نیز دارد. استفاده از محلول سدیم هیدروکسید، رسوب‌های منیزیم هیدروکسید خالص تری را تشکیل می‌دهد که جدایش آن از شورابه دشوارتر است. آهک و سود هر دو نخست منیزیم را جدا می‌کنند باتوجه به غلظت بالای کلسیم در شورابه این پژوهش بدنبال آن بود که در ابتدا از مزاحمت کلسیم بکاهد و پس از حذف کلسیم از شورابه با کم‌ترین ترسیب همزمانی منیزیم، به بازیابی منیزیم پرداخته شود. دیگر هدف از پرداختن به این مطالعه استفاده از اطلاعات به‌دست آمده پیش‌بینی نرم افزار استیکال بوده است. این نرم افزار شبیه سازی واکنش (Stabcal software) [۱۴] در دمای محیط بوده که توسط پروفیسور هانگ در موسسه پژوهش‌های موتانا تکنولوژی واقع در ایالت مونتانی آمریکا ارایه و امروزه نیز در حال توسعه می‌باشد.

جدول ۱: غلظت یون‌های موجود در شورابه در هر مرحله (ppm)

K ⁺	*Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	غلظت یون‌ها بر حسب ppm
۱۳۴۸	۳۴۳۸	۸۷۰۶۰	۳۳۲۵۰	شورابه نهایی پیش از واکنشگرها
۱۳۴۸	۸۲۰۰۰	۶۰۰	۲۱۵۵۰	شورابه بعد از حذف Ca ²⁺
۱۳۹۰	۱۱۰۰۱۱	۲۰	۹۱۰	شورابه بعد از حذف Mg ²⁺

* غلظت سدیم با احتساب محلول سدیم هیدروکسید وارد شده می‌باشد.

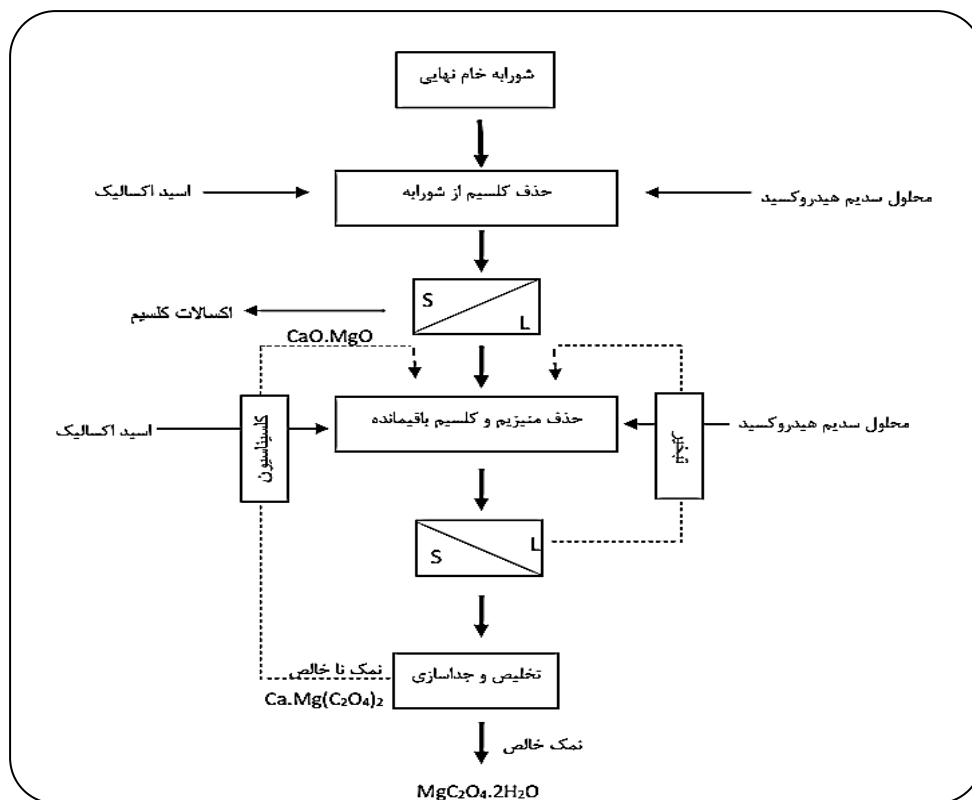


شکل ۱: درصد فراوانی منیزیم در کشورهای گوناگون [۶]

عنصرهای نادر خاکی نام برد [۱]. شورابه‌ها بر سه دسته کلی شورابه اسیدی ($2 \leq \text{pH} \leq 3$)، شورابه بازی ($\text{pH} \geq 12$) و شورابه بازی متوسط ($6/5 \leq \text{pH} \leq 8$) تقسیم می‌شود [۲]. که در این پژوهش از شورابه نوع اسیدی تا خنثی مورد استفاده قرار گرفت؛ به این‌ها شورابه‌های کلسیم - کلر گفته می‌شود. جدول ۱ غلظت یون‌های اصلی را در شورابه نوعی خام و پس از هر مرحله نشان می‌دهد. از استانداردهای ASTM D512-89 [۳] و ASTM D 4130 - 15 [۴] به ترتیب برای اندازه‌گیری کلر و سولفات موجود در شورابه اولیه استفاده و به ترتیب ۴۶۴۴۷۴ و ۷۰ میلی گرم بر لیتر گزارش داده شد. منیزیم کاربردهای بسیاری را امروزه در صنایع گوناگون داراست. استفاده از منیزیم در صنایع خوراکی، مکمل غذای حیوانات و صنایع ضد آتش‌سوزی نقش پر رنگی پیدا کرده است [۵]. شکل ۱ نمودار پراکندگی این فلز برحسب درصد در زمین بوده که به ترتیب چین، برزیل و کانادا سه کشور غنی نسبت به این فلز به شمار می‌روند. تاکنون مطالعه‌ها و پژوهش‌های زیادی برای روش‌های استخراج منیزیم انجام و برای دستیابی به نتیجه‌های بهتر ادامه داشته است. در پژوهشی ترن^۱ و همکاران [۷] از اکسالیکن اسید برای بازیابی منیزیم و کلسیم استفاده کردند. در مطالعه‌ای دیگر پس از جداسازی کلسیم با اکسالیکن اسید، اکسالات محلول را با محلول سدیم هیدروکسید حذف

(۱) Tran

(۲) Woong An



شکل ۲: شمای کلی از فرایند استخراج منیزیم از شورابه در این پژوهش.

برای انجام واکنش و رسیدن به شرایط نهایی در تمامی واکنش‌ها از همزن مغناطیسی با سرعت ۳۰۰ دور در دقیقه استفاده شد. پس از استخراج نمک و صاف کردن آن، اکسالیک اسید با نسبت‌های پیش بینی شده به محلول زیر صافی افزوده و شرایط pH محیط توسط محلول سدیم هیدروکسید تنظیم شد؛ نمک منیزیم اکسالات به دست آمده نیز با صاف کردن از شورابه جداسازی شد. باتوجه به مصرف بالای محلول سدیم هیدروکسید، رسوب در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب یون‌زدایی شده به حالت سوسپانسیون درآمد و دوباره صاف شد؛ با این روش بیش‌ترین میزان مداخلت‌های یونی که توسط جذب سطحی به وجود آمده رفع شد. شکل ۲ شمای کلی کار را نشان می‌دهد.

بحث

مدل سازی بازیابی کلسیم و منیزیم توسط استیکال

پیش از انجام آزمایش برای استفاده از نرم افزار استیکال نخست غلظت تمامی یون‌های موجود در شورابه در هر مرحله وارد سامانه، سپس با تعیین نوع رسوب دهنده و غلظت و نسبت مولی تداخل شرایط ترسیب در pH های متفاوت پیش بینی شد.

بخش تجربی

مواد مورد استفاده

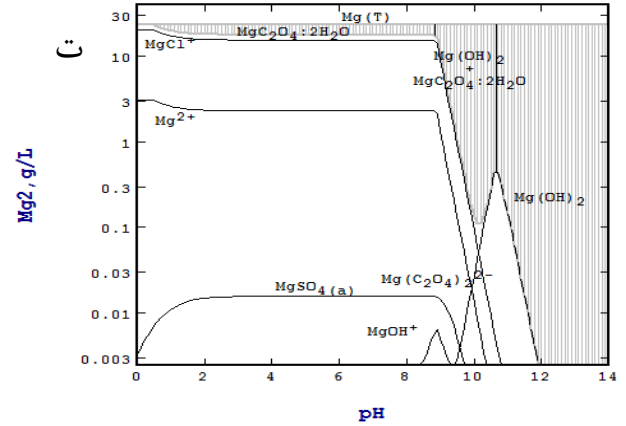
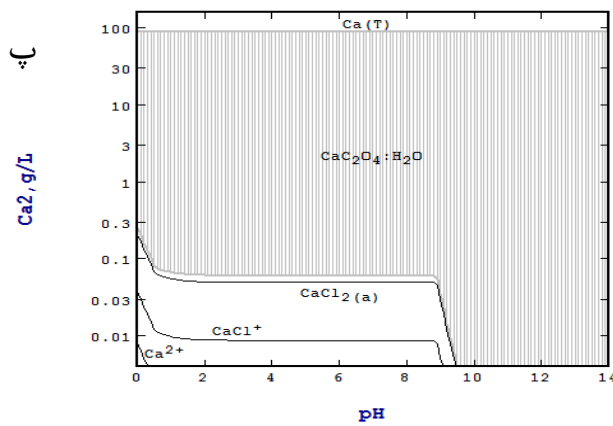
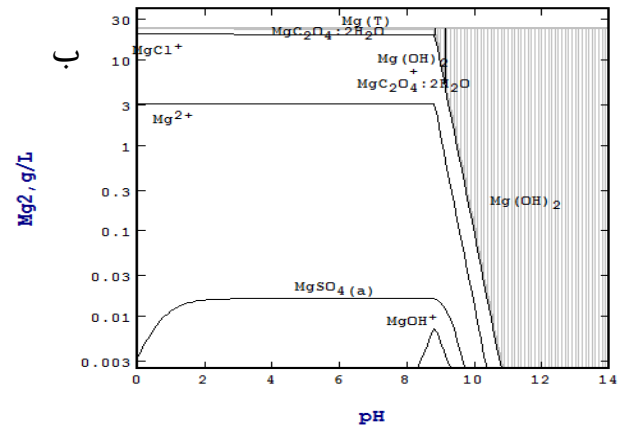
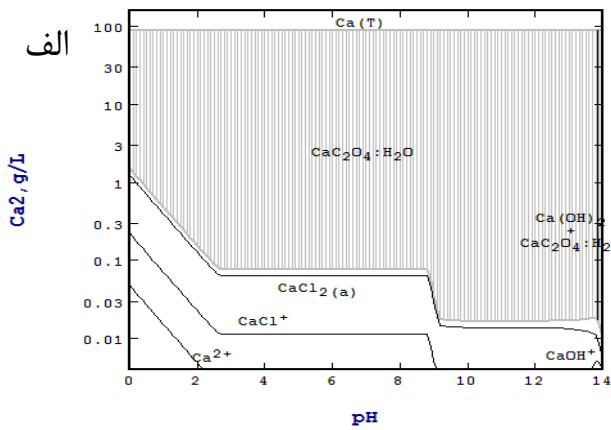
برای انجام این پژوهش از شورابه خام، اکسالیک اسید، سود پرک و آب یون‌زدایی شده استفاده شد.

دستگاه‌های مورد استفاده

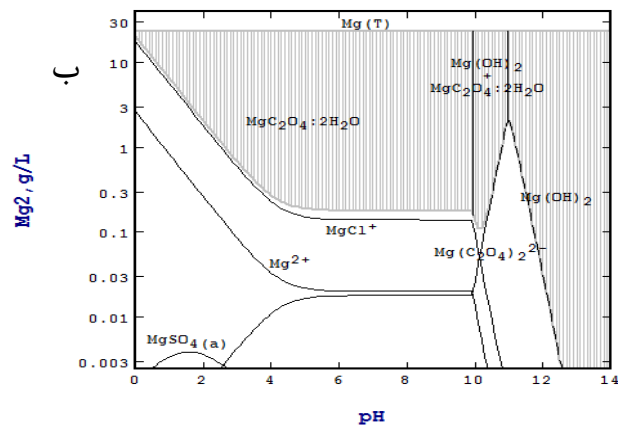
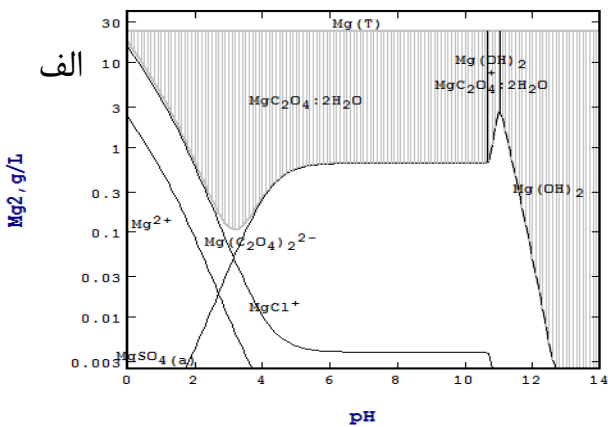
از جذب اتمی (Varian - Spectra AA200) برای اندازه‌گیری غلظت یون‌های کلسیم، منیزیم، سدیم و پتاسیم، (Oxford XRF - ED200) و (Stoe - Stidy-mp) XRD برای شناسایی مشخصات رسوب نمکی، (STA1500 - Rheometric scientific) TGA برای بررسی افت جرم نسبت به افزایش دما استفاده شد.

روش آزمایشگاهی

در مرحله نخست اسید اکسالیک با نسبت‌های مولی متفاوت نسبت به کلسیم محلول به ۲۰۰ میلی‌لیتر شورابه افزوده و برای تنظیم pH به مقدار بهینه شده براساس نمودارهای به دست آمده از استیکال، شورابه تحت عمل با محلول سدیم هیدروکسید اشباع تیترا شد. سرانجام این مقدار برای بیان نسبت سود/اکسالات/کلسیم ثبت شد.



شکل ۳: پیش بینی ترسیب کلسیم توسط نرم افزار استیکال در مرحله ۱ (جداسازی کلسیم)، بر حسب نرخ مولی ۱:۱ و ۱/۱:۱ Ca/Ox. الف و ب به ترتیب نمودار ترسیب کلسیم و منیزیم در نسبت مولی ۱:۱ و پ و ت به ترتیب نمودار ترسیب کلسیم و منیزیم در نسبت مولی ۱/۱:۱.



شکل ۴: پیش بینی ترسیب منیزیم توسط نرم افزار استیکال در مرحله ۲ (جداسازی منیزیم): الف و ب به ترتیب استخراج منیزیم با استفاده از اکسالیک اسید با نرخ های ۱:۱ و ۱/۲۵:۱.

نشان می‌دهد با افزودن شلن اکسالیک اسید به شورابه pH محلول از ۴ به حدود صفر می‌رسد. شکل الف-۳ حلالیت کلسیم را در نسبت مولی ۱:۱

تصویرهای ۳ و ۴ نتیجه‌های به‌دست آمده از پیش‌بینی استیکال بوده که میزان ترسیب و ترکیب‌های موجود در شورابه را در بازه $14 \leq \text{pH} \leq 0$ را

به‌دست آمده در این روش دارای خلوص ۹۵٪ می‌باشد. تصویر الف-۵ الگوی پراش پرتو ایکس نمک کلسیم اکسالات به‌دست آمده از شورابه نهایی را نشان می‌دهد. الگوی الف-۵، افزون بر پیک‌های شاخص کلسیم اکسالات تک آبه، پیک‌هایی دال بر وجود منیزیم اکسالات و سدیم کلرید را نشان می‌دهد که به صورت هم‌رسوبی از شورابه استخراج شده است. با استفاده از معادله (۱) رابطه شرر^۱ اندازه بلورک‌های این نمک ۳۲ نانومتر بیان شد.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

در این رابطه K فاکتور شبکه بلور، A طول موج آند به کار رفته پرتو ایکس بر سب آنگستروم، β پهناى پیک در نصف ارتفاع بیشینه بر حسب رادیان و θ زاویه پراش بر حسب درجه می‌باشد. برای فاکتور شبکه، عدد ۰/۹ استفاده می‌شود [۱۵].

$$D = (0.9 \times 1.54) / (0.004365 \times \cos 7.4571) = 319 \text{ \AA}$$

بازیابی منیزیم از شورابه

با توجه به نتیجه‌های حاصل از پیش‌بینی نرم افزار استیکال در شکل ۴ برای جداسازی منیزیم از شورابه از نرخ مولی ۱:۱، ۱:۲، ۱:۵، ۱:۱۰ و ۱:۲۵ برای اکسالیك اسید نسبت به مجموع مولی منیزیم و کلسیم باقی مانده در شورابه استفاده شد. در این مرحله با توجه به نرخ مولی اکسالیك اسید افزوده شده pH محیط براساس شرایط بهینه پیش‌بینی شده از ۲/۵ تا ۶ متغیر بود. سود افزوده شده سرانجام پس از انجام واکنش به صورت نرخ مولی نسبت به اکسالیك اسید گزارش شد. برخلاف کلسیم، بیش‌ترین زمان لازم برای واکنش اکسالیك اسید با یون منیزیم ۶۰ تا ۱۲۰ دقیقه می‌باشد. شکل ب-۵ الگوی پراش نمک منیزیم اکسالات دو آبه را نشان می‌دهد. با استفاده از این الگو و رابطه شرر اندازه بلورک‌های این نمک ۳۲ نانومتر بیان شد.

$$D = (0.9 \times 1.54) / (0.004355 \times 0.988) = 322 \text{ \AA}$$

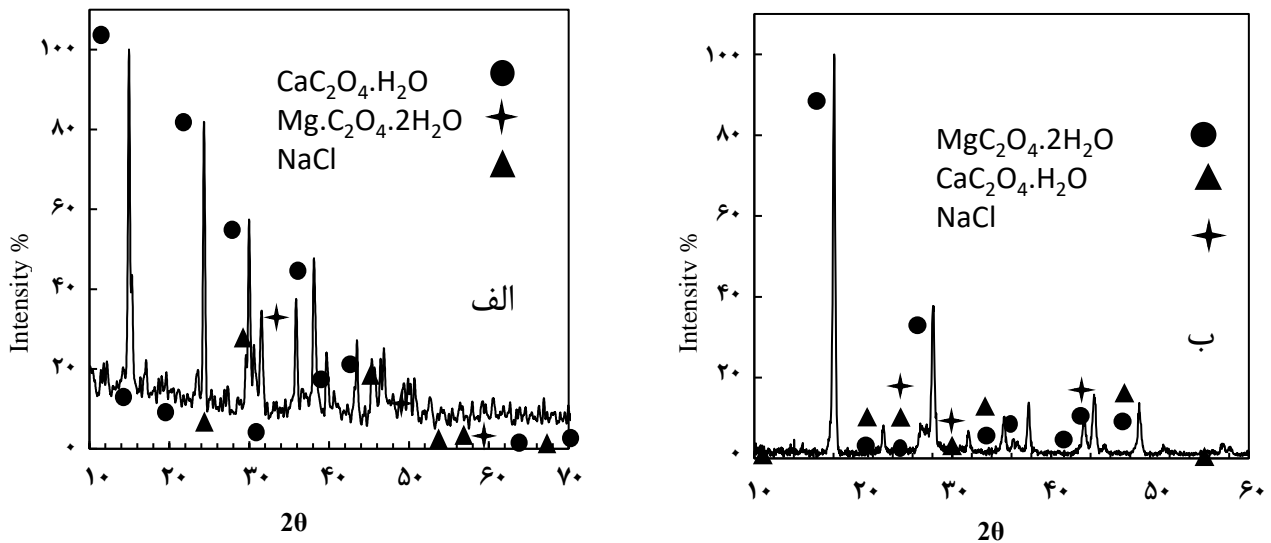
براساس پیش‌بینی استیکال با افزایش نرخ مولی از ۱:۱ به ۲:۱ اکسالیك اسید نسبت به اکسالات منیزیم افزوده با رسوب اکسالات منیزیم واکنش داده و به صورت منیزیم دی اکسالات درآمد و رسوب به‌دست آمده دوباره در شورابه هضم شده و افزون بر کاهش بازدهی جداسازی منیزیم باعث آلودگی شورابه می‌شود. جدول ۳ افزون بر بیان میزان ترسیب منیزیم تفاوت مقادیرهای تجربی با مقادیرهای پیش‌بینی شده به وسیله نرم افزار استیکال را نشان داده که بیانگر نزدیک بودن مقدار پیش‌بینی شده با مقادیرهای به‌دست آمده می‌باشد.

(۱) Scherrer

(Ox/Ca^{2+}) با افزوده شدن محلول سدیم هیدروکسید نشان می‌دهد. با بالا رفتن pH محیط، میزان حلالیت کلسیم به همراه نوع رسوب (بخش هاشور خورده) نشان داده شده است. با توجه به شکل الف-۳ بیش‌تر حلالیت کلسیم با افزوده شدن اکسالیك اسید به ۱۵۰۰ ppm می‌رسد که با رساندن pH به ۲/۵ توسط محلول سدیم هیدروکسید بازدهی ترسیب بیش‌تر می‌شود تا جایی که در این مقدار به زیر ۱۰۰ ppm می‌رسد. با رسیدن به pH حدود ۹، حلالیت کلسیم به شدت کاهش یافته؛ و به ۲۰ ppm می‌رسد. با توجه به تصویر ب-۳ باید بیان نمود: منیزیم از pH حدود ۳ شروع به ترسیب نموده و از حلالیت آن به میزان کمی کاسته می‌شود. در بازه $3 \leq pH \leq 9$ منیزیم به صورت اکسالات ترسیب پیدا کند پس از این نقطه در مقطعی کوچک، مخلوطی از منیزیم هیدروکسید و منیزیم اکسالات در رسوب دیده خواهد شد. از pH حدود ۹ به بعد منیزیم اکسالات به‌طور کامل در شورابه هضم شده و منیزیم تنها به صورت هیدروکسید رسوب پیدا می‌کند. در نسبت مولی ۱:۱/۱ ترسیب به مراتب بیش‌تر شده به‌گونه‌ای که در pH حدود ۰/۵ حلالیت کلسیم در این نسبت مولی به زیر ۱۰۰ ppm می‌رسد. شدت این درحالی است که اگر از نرخ مولی ۱:۱ برای ترسیب استفاده شود؛ برای کاهش حلالیت کلسیم تا این حد باید pH را به ۲/۵ رساند. اما نقص این روش کاهش حلالیت منیزیم در pH پایین می‌باشد که نزدیک به ۰/۵ pH شروع به ترسیب می‌کند. در این نسبت مولی شاهد تشکیل منیزیم دی اکسالات ($Mg(C_2O_4)_2$) خواهیم بود که باعث هضم دوباره رسوب منیزیم در شورابه خواهد شد. با توجه به شکل پ-۳ و ت-۴ با افزایش نرخ مولی اکسالیك اسید نسبت به منیزیم محلول از ۱:۱ به ۱:۱/۱ شدت ترسیب کلسیم در pH پایین، بالاترفته ولی از همان نخست منیزیم نیز شروع به ترسیب می‌کند.

جداسازی کلسیم از شورابه

جداسازی کلسیم از شورابه در $pH \leq 1$ صورت پذیرفت در این مرحله اسید اکسالیك به عنوان رسوب دهنده انتخاب و با نسبت‌های گوناگونی به شورابه افزوده شد. بهترین نسبت مولی همراه با بیش‌ترین جداسازی کلسیم و کم‌ترین تداخل ترسیب هم‌زمانی منیزیم ۱:۱/۰۵ به دست آمد. برای تنظیم pH از سود غلیظ با نرخ مولی ۱:۱/۳۴ سود/کلسیم / اکسالیك اسید به شورابه افزوده و پس از گذشت ۴ ساعت برای تشکیل کامل رسوب، اقدام به صاف کردن شورابه شد. کلسیم باقی مانده در فاز محلول ۶۰۰ ppm است و در مرحله بعد به صورت هم‌رسوبی همراه منیزیم جدا می‌شد. منیزیم نیز همراه کلسیم به صورت هم‌رسوبی جدا شده و ۰//۵ رسوب را تشکیل داد. ولی با توجه به همه این موردها رسوب



شکل ۵: نمودار XRD نمک‌های بازیابی شده الف: کلسیم اکسالات جدا شده با نسبت مولی ۱/۰۵:۱ اکسالیک اسید به کلسیم محلول ب: منیزیم اکسالات جدا شده با نسبت مولی ۱/۲۵:۱ اکسالیک اسید به مجموع مولی منیزیم و کلسیم باقی مانده در شورابه را نشان می دهد.

جدول ۲: ترکیبات اصلی نمک‌های استخراج شده از شورابه بر حسب (wt%)

NaOH: (Mg ²⁺ or Ca ²⁺): Oxalate, molar ratio: pH	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	K ⁺	مواد فرار ^۱	خلوص (%)	یون کلسیم یا منیزیم باقیمانده (ppm)
۱/۹۱:۱:۱/۰۵ pH: ۱	۰/۵۵	۲۵/۱	۰/۷۸	۰/۰۱۶	۶۱/۴۲	۹۵	۶۰۰ Ca
۲/۴۶:۱:۱ pH: ۴/۵	۱۵/۵۸	۰/۴۴	۰/۴۹	۰/۰۵	۷۱/۸	۹۴	۱۶۵۰ Mg
۱/۹۴:۱:۱/۲۵ pH: ۳/۷۵	۱۵/۲۵	۰/۴	۰/۷۸	۰/۰۶	۷۱/۸	۹۲	۹۱۰ Mg
۱/۷۳:۱:۱/۵ pH: ۳/۵	۱۱/۹۴	۰/۳۲	۲/۶۴	۰/۰۴	۷۲/۴۹	۸۰	۲۰۸۴ Mg
۱/۵۸:۱:۱/۷۵ pH: ۳	۱۰/۱۷	۰/۲۷	۳/۷۱	۰/۰۳	۷۲/۶۵	۷۲	۱۸۹۵ Mg
۱/۵۲:۱:۲ pH: ۲/۵	۸/۷۸	۰/۲۲	۴/۱۶	۰/۰۲۵	۷۳/۸۳	۷۶	۲۰۰۰ Mg

جدول ۳: مقایسه مقدار تجربی استخراج شده منیزیم در مقایسه با پیش نرم افزار استیکال. اختلاف غلظت منیزیم در شورابه ابتدایی و شورابه پس از استخراج منیزیم (میزان جداسازی منیزیم) توسط % نمایش داده شده است.

pH	NaOH/Mg/Oxalate		داده از نرم افزار % [Mg]		آزمایشگاهی % [Mg]	
	نسبت مولی		ppm		ppm	
۲/۵	۱/۵۲/۱/۲		۲۰۷۵۰ ^۲ و ۲۳۱۵۰ ^۲		۲۱۲۵۰	
۳	۱/۵۸/۱/۱/۷۵		۲۳۱۵۰ و ۲۲۲۵۰		۲۱۳۵۵	
۳/۵	۱/۷۳/۱/۱/۵		۲۳۱۵۰ و ۲۱۷۵۰		۲۱۱۱۶	
۳/۷۵	۱/۹۴/۱/۱/۲۵		۲۳۱۵۰ و ۲۲۵۵۰		۲۲۳۴۰	
۴/۵	۲/۴۶/۱/۱		۲۳۱۵۰		۲۱۶۰۰	

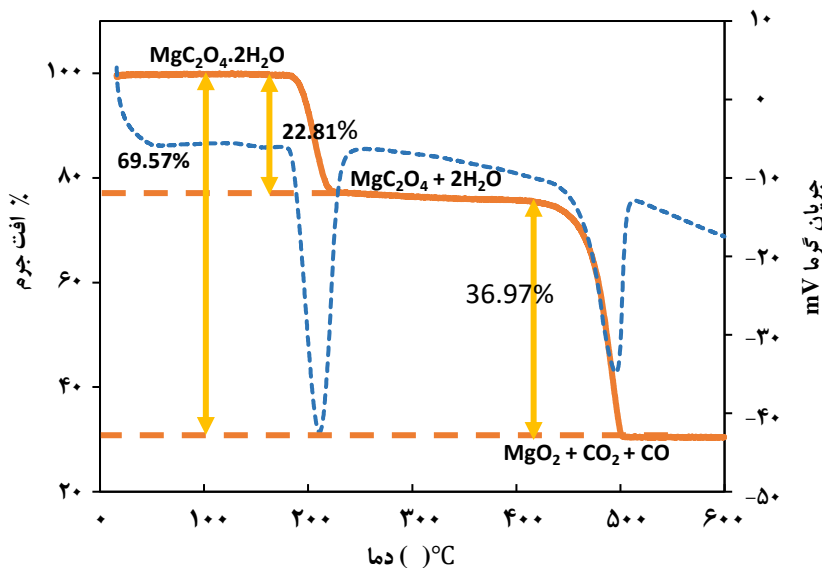
در می‌آید. این پدیده باعث کاهش بازدهی بازیابی گشته و کاهش چشمگیری در میزان جداسازی منیزیم دیده خواهد شد. این پدیده در جدول ۲ دیده می‌شود. با توجه به جداول ۲ و ۳ بهترین نسبت مولی

در طی فرایند بازیابی نمک منیزیم اکسالات، در صورت وجود اکسالات افزوده در شورابه، اکسالات منیزیم با یک یون اکسالات افزوده پیوند یونی برقرار نموده و از حالت جامد خارج شده و به صورت محلول

(۱) LOI: Loss On Ignition. به معنی افت گرمایی می باشد.

(۲) بیشترین مقدار در پیک نمودار.

بعد از گذشت از pH بهینه شده (۳)



شکل ۶: نمودار آنالیز گرمایی نمک اکسالات منیزیم بازیابی شده با نسبت مولی ۱/۲۵:۱ اکسالیک اسید به مجموع مولی منیزیم و کلسیم باقی مانده از شورابه

جدول ۴: افت جرم اندازه گیری شده توسط دستگاه و محاسبه شده براساس جرم مولکولی

مرحله	دما	واکنش	افت جرم نظری	افت جرم اندازه گیری شده	% خطا
۱	۱۸۳°C	$MgC_2O_4 \cdot 2H_2O \rightarrow MgC_2O_4 + 2H_2O$	۲۴/۵۲%	۲۲/۸۱%	-۰/۷
۲	۴۲۵°C	$MgC_2O_4 \rightarrow MgO + CO_2 + CO$	۷۲/۸۳%	۶۹/۵۷%	-۰/۴۵

بازیابی منیزیم تا حدود ۹۹٪ جداسازی شده و به خلوص ۹۵٪ رسید. به طوری که نخست به سادگی می توان کلسیم را جدا نمود و سپس اقدام به استخراج منیزیم نمود. با حساب کردن هدر رفت منیزیم در مرحله اول، منیزیم تا ۸۸٪ از شورابه بازیابی شد. این روند بازیابی یک روش بسیار مقرون به صرفه برای جداسازی منیزیم از شورابه در حضور مقادیر بسیار بالای کلسیم بوده و همچنین جایگزین خوب برای روش مرسوم آهک زنی به حساب می آید. با توجه به جدول ۴ قیاس داده های به دست آمده از پیش بینی واکنش توسط نرم افزار استیکال با مقادیر تجربی به دست آمده، می توان بهترین شرایط را برای واکنش را توسط نرم افزار استیکال مشخص نمود.

قدردانی

از مدیریت و پژوهشگران شرکت تهیه و تولید مواد معدنی ایران - واحد پتاس خور و بیابانک که در ارایه شورابه نهایی در فصل های گوناگون و انجام آنالیزهای مرتبط، نهایت همکاری را داشتند، صمیمانه سپاسگزاری می شود.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۳/۱۰ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۶/۱۹

اکسالیک اسید نسبت به مجموع مولی منیزیم و کلسیم باقی مانده در شورابه ۱/۲۵:۱ بیان شد. برای بررسی میزان افت جرم نمک بازیابی شده تجزیه گرمایی استفاده شد. شکل ۶ آنالیز گرمایی نمک منیزیم اکسالات بازیابی شده را نشان می دهد.

با توجه به شکل ۶ افت جرم منیزیم اکسالات از حدود دمای ۱۷۶°C شروع شده و تا حدود ۲۱۸°C، ۲۲/۸۱٪ از جرم خود را از دست می دهد. در این مرحله دو مولکول ساختاری از نمک جدا می شود. از حدود دمای ۴۲۵°C نمک دچار افت دیگری در جرم خود شده و تا حدود ۵۰۲°C نسبت به مرحله پیش ۳۶/۹۷٪ و نسبت به آغاز آنالیز حرارتی جرم نمک ۶۹/۵۷٪ افت می کند. در این مرحله نمک کلیسینه شده و به منیزیم اکسید تبدیل می شود. با توجه به جدول ۴ میزان افت جرم اندازه گیری شده بسیار به مقدار نظری آن نزدیک می باشد.

نتیجه گیری

در این پژوهش با استفاده از امکان جداسازی و ترسیب نمک منیزیم با درصد خلوص ۹۵٪ از شورابه حقیقی نهایی، به دست آمد این در حالی است که نخست کلسیم که به عنوان یون مزاحم در فرایند

مراجع

- [1] شبانی، منصور؛ خادمی، علیرضا؛ "بررسی پتانسیل آب‌های شور و نامتعارف کویر در جهت توسعه صنایع معدنی کویر مرکزی ایران منطقه خور و بیابانک واحد پتاس"، دومین همایش ملی بیابان با رویکرد مدیریت مناطق خشک و کویری، دانشکده کویرشناسی دانشگاه سمنان، (۱۳۹۳).
- [2] شبانی، منصور؛ خادمی، علیرضا؛ "بررسی پتانسیل آب‌های شور و نامتعارف کویر در جهت توسعه صنایع معدنی کویر مرکزی ایران منطقه خور و بیابانک واحد پتاس"، دومین همایش ملی بیابان با رویکرد مدیریت مناطق خشک و کویری، دانشکده کویرشناسی دانشگاه سمنان، (۱۳۹۳).
- [3] "Standard Test Method for Chloride Ions in Brackish Water", Standard, ASTM D4458, (2015).
- [4] "Standard Test Method for Sulfate Ion in Brackish Water", Seawater, and Brines, Seawater, and Brines Standard, ASTM D4130, (2015).
- [5] Hull T.R., Witkowski A., Hollingbery L., *Fire Retardant Action of Mineral Fillers, Polymer Degradation and Stability*, **96(8)**: 1462-1469 (2011).
- [6] Kimball S.M., "Mineral Commodity Summaries", U.S. Geological Survey, p.103 (2017).
- [7] Tran K.T., Van Luong T., An, D.J., Kang J.W., Kim M.J., Tran T., Recovery of Magnesium from Uyuni Salar Brine as High Purity Magnesium Oxalate, *Hydrometallurgy*. **138**: 93-99 (2013).
- [8] Tran K.T., Han K.S., Kim S.J., Kim M.J., Tran T., Recovery of Magnesium from Uyuni Salar Brine as Hydrated Magnesium Carbonate, *Hydrometallurgy*. **160**: 106-114 (2016).
- [9] An J.W., Kang D.J., Tran K.T., Kim M.J., Lim T., Tan T., *Recovery of Lithium from Uyuni Salar Brine, Hydrometallurgy*. **117**: 64-70 (2012).
- [10] Khazhsetovich K.R., Fedorovich M.B., Antonovich R.B., Ivanovna M.L., Gennadievich A.E., Vladimirovna F.O., Grigorievich N.E., Pavlovich V.V., Ilich G.S., Davydovich C.V., Ekhilievich S.M., Alexandr Sergeevich D.A., Nikolaevich D.A., Saferbievich B.K., Anatolievich R.J., Method for Complex Processing of Sea-Water., *U.S. Patent. US005814224A*, (1998).
- [11] Berleyev G., Process for the Desalination of Sea and for Obtaining Energy and the Raw Materials Contained in Sea Water., *U.S. Patent. US5124012 A*, (2012).
- [12] مرادی، میمنت؛ فتانه، قربانی؛ صرافی، امیر؛ ابراهیمی، عبدالهادی؛ "بررسی استخراج صنعتی منیزیم هیدروکسید از دولومیت و شورابه های سیرجان"، سومین همایش ملی فن آوری های نوین شیمی و مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد قوچان. (۱۳۹۳).
- [13] جوادی نوش آبادی، علیرضا؛ عبدالله زاده، علی اکبر؛ بازبایی بیشوفیت از شورابه دریاچه نمک به روش شناور سازی یونی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۶۳(۴)**: ۱۱۳ تا ۱۲۰ (۱۳۹۰).
- [14] Huang H., Stabcal Software, Montana Tech, University of Montana. (2008).
- [15] ذاکری، محمد؛ نیازمند، مرتضی؛ صفیان، سامان؛ رهبری، علی؛ "آنالیز آزمون XRD با استفاده از نرم افزار XPert High Score Pluse" انتشارات نخبگان شریف، ص. ۹۶ (۱۳۹۵).