

طرح پژوهشي

جداسازي املاح منيزيم از تلخابه درياچه نمك

كارفرما : اداره كل معادن و فلزات استان خوزستان

مجري طرح : دكتور طاهره كاغذچي

محل اجرا : دانشكده مهندسي شيمي- دانشگاه صنعتي اميركبير

گزارش دوم و سوم

اسفند ماه 79

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
مقدمه.....	
روش‌های جداسازی املاح منیزیم.....	
تعادل نامتجانس در سیستم متشکل از $\text{NaCl-KCl-MgCl}_2\text{-CaCl-H}_2\text{O}$	
دمایی بین صفر و 50 درجه سلسیوس.....	
جداسازی کلرید منیزیم هیدراته بدون پیتاسیم از تلخابه‌ها با استفاده از انرژی خورشیدی.....	
روش ترسیب به کمک هیدروکسیدکلسیم.....	
تولید منیزیم از تلخابه‌های واحدهای آب شیرین‌کن (Desalination Brines).....	
استخراج منیزیم به روش فلوتاسیون با اولئات.....	
اصول.....	
روش عملی.....	
روش کار.....	
جداسازی املاح منیزیم از طریق تبادلگری یونی.....	
جداسازی املاح منیزیم به کمک دی‌اکسان.....	
شرح آزمایش با دی‌اکسان.....	
بازیافت کلریدمنیزیم به کمک الکل‌ها.....	
ضمیمه.....	
مراجع.....	

مقدمه

روش‌های جداسازی املاح منیزیم

از آنجا که هدف این طرح در درجه اول جداسازی املاح منیزیم می‌باشد، ابتدا به بررسی روش‌های مختلف جداسازی آن پرداخته شده است. در زیر به اختصار در مورد روش‌های جداسازی اعمال شده در کشورهای مختلف بر روی آبها و تلخابه‌ها توضیح داده می‌شود. آنگاه تجزیه و تحلیل بر روی امکان استفاده از این روش‌ها بر روی تلخابه مورد نظر در جنوب ایران گردیده و از بین روش‌ها چند موردی از آنها با دقت بررسی شده و آزمایش‌های مختلف بر روی آنها انجام می‌گیرد. سپس بهترین روش بر اساس امکان‌پذیر بودن، اقتصادی بودن، توافق با شرایط موجود منطقه و ... انتخاب گردیده و طراحی واحد پایلوت بر آن اساس انجام خواهد شد.

از آنجا که بررسی تعادلات فازی در مخلوط املاح از اهمیت بسزایی برخوردار می‌باشد. مقالاتی در مورد تعادلات مربوطه نیز مورد بررسی قرار گرفته و در این راستا نیز آزمایش‌هایی در دست انجام است.

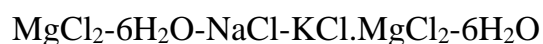
تعادلات نامتجانس در سیستم متشکل از $\text{NaCl-KCl-MgCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ در گستره دمایی بین

صفر و 50 درجه سلسیوس

بسیاری از محلول‌های نمک نظیر آب دریا و یا آب دریاچه‌های فاقد موجودات زنده حاوی کلریدهای سدیم، پتاسیم، کلسیم و منیزیم می‌باشد. تعیین میزان انحلال این مواد معدنی در آب از نظر صنعتی و زمین‌شناسی دارای اهمیت زیاد است. کارهای تجربی فراوانی بر روی سیستم‌های دوجزئی، سه جزئی، چهار جزئی مشتق از کل سیستم $\text{NaCl-KCl-MgCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ به عمل آمده و نتایج حاصله بوسیله linke, Seidell [1]، جمع‌بندی شده است اما اطلاعات بسیار اندکی در مورد تعادل کل سیستم در دست است.

قانون فازی گیبس در مورد سیستم کامل نشان می‌دهد که در فشار و دمای ثابت چهار درجه آزادی موجود است، بنابراین گستره دیاگرام فازی که به صورت تجربی بررسی می‌شود باید بخوبی مشخص شود. همچنین روش‌های خاصی برای نمایش ترسیم دیاگرام فازی موجود لزوم است.

هدف از اجرای این پژوهش تعیین دیاگرام فازی سیستم چندجزئی $\text{NaCl-KCl-MgCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ در گستره دمایی است که در آن محلول از فازهای جامد زیر اشباع باشد:



در فشار ثابت، در ناحیه سیستم چند جزئی دو درجه آزادی موجود است، به عبارت دیگر دو متغیر مستقل وجود دارد. بنابراین ترکیب نسبی محلول‌های مایع (در تعادل با فازهای جامد فوق) به صورت تابعی از غلظت کلرید کلسیم و دما بین صفر و 50 درجه سلسیوس مشخص شده است.

نتایج حاصل از این مطالعات در جدول (1) مشاهده می‌شود، داده‌ها گستره‌ای را که در آن محلول‌های مایع از $\text{NaCl-KCl-MgCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ اشباع می‌باشند در بر می‌گیرد. در محدوده مورد مطالعه، مخلوط فازهای جامد حاوی آب و کلرید منیزیم به نسبت مولی 6:1 بوده است. به منظور سهولت نمایش ترسیمی داده‌های تعادلی، غلظت املاح مختلف در فاز مایع به صورت گرم نمک بر کیلوگرم آب خالص نیز ارائه شده است.

به طوری که از نتایج تجربی مشاهده می‌شود [2] به استثنای دو نقطه آخر در جدول که $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ راست می‌شود. غلظت کلرید کلسیم بر حسب گرم CaCl_2 بر کیلوگرم آب خالص در هر دسته آزمایش ثابت می‌ماند. این مشاهده روشن می‌سازد که در گستره آزمایش CaCl_2 راسب نمی‌شود، در شکل 1 نشان می‌دهد که وقتی غلظت بر حسب گرم نمک در کیلوگرم آب خالص بیان شود برای هر منحنی دمایی ثابت یک رابطه خطی بین کاهش غلظت $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و افزایش غلظت کلرید کلسیم وجود دارد با استفاده از روش حداقل‌سازی مربعات خطا، نتایج بوسیله رابطه زیر بیان شدند:

$$FM = -33422 FC + 0.3319T^2 + 10.734T + 2836.7$$

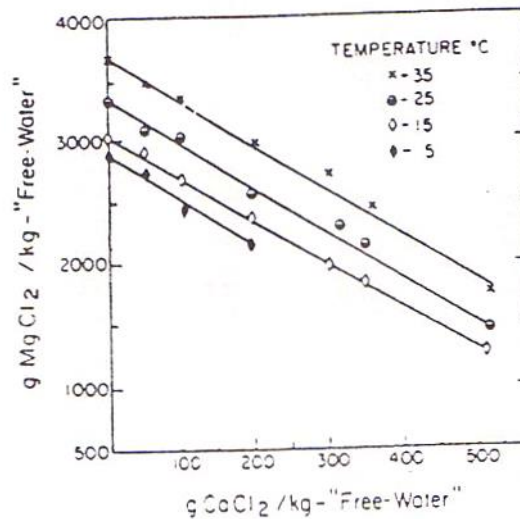
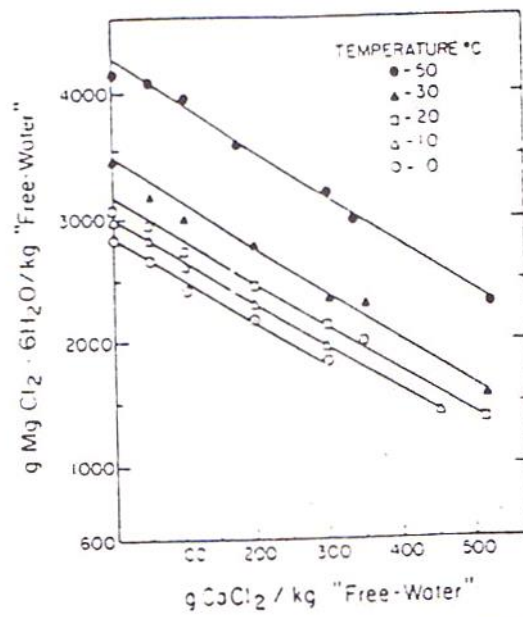
$$\text{که در آن } T \text{ دمایی بین صفر و } 50 \text{ C ، } 1000 \frac{XM}{XFW} \text{ و } FM = \frac{203.3}{95.23} \text{ و } 1000 (XC/XFW) \text{ است.}$$

FC است.

$$XM = \text{غلظت } \text{MgCl}_2 \text{ بر حسب گرم در کیلوگرم محلول}$$

$$XC = \text{غلظت } \text{CaCl}_2 \text{ بر حسب گرم در کیلوگرم محلول}$$

$$XFW = \text{غلظت } \text{H}_2\text{O} \text{ بر حسب گرم آب خالص در کیلوگرم محلول}$$



شکل 1- (a- در بالا) غلظت کلرید منیزیم برحسب غلظت کلرید کلسیم در محلول‌های در حال تعادل با کلرید سدیم، کارنالیت و بیشوفیت، (b پائین) غلظت کلرید منیزیم برحسب غلظت کلرید کلسیم در محلول‌های در حال تعادل با کلرید سدیم، کارنالیت و بیشوفیت.

جدول 1- ترکیب سنی محلول‌های تعادلی کلرید سدیم، (کارنالیت) و (بیشوفیت)

T, °C	concn of salts							
	g of salt/kg of soil				g of salt/kg of free water			
	CaCl ₂	MgCl ₂	KCl	NaCl	CaCl ₂	MgCl ₂ ·6H ₂ O	KCl	NaCl
				A				
50	0	375.6	2.01	3.70	0	4160	10.40	19.2
35	0	366.8	1.43	3.56	0	3665	6.70	16.7
30	0	363.2	1.25	3.54	0	3496	5.65	16.1
25	0	359.6	1.06	3.45	0	3365	4.84	15.1
20	0	352.7	0.95	3.37	0	3080	3.89	13.8
15	0	351.2	0.81	3.27	0	3024	3.27	13.2
10	0	350.7	0.64	3.09	0	3002	2.57	12.4
5	0	347.2	0.54	3.00	0	2900	2.11	11.7
0	0	346.3	0.45	2.89	0	2851	1.74	11.2
				B				
50	9.5	370.3	2.06	3.65	49.2	4090	10.70	13.9
35	10.9	358.1	1.54	3.70	49.5	3474	7.00	16.8
30	11.0	351.6	1.31	3.57	47.0	3189	5.58	15.2
25	12.0	349.0	1.12	3.50	49.9	3100	4.67	14.6
20	12.7	345.2	0.92	3.30	51.2	2971	3.72	13.4
15	13.0	343.7	0.77	3.20	51.7	2922	3.07	12.7
10	13.2	340.8	0.67	3.12	52.5	2847	2.63	12.2
5	13.5	338.0	0.63	3.03	52.0	2750	2.37	11.5
0	14.0	334.7	0.47	2.96	52.1	2659	1.71	11.0
				C				
50	20.1	365.2	2.06	3.70	103.0	3993	10.50	19.0
35	23.0	350.3	1.56	3.75	102.6	3337	6.96	16.7
30	24.4	34.43	1.36	3.65	103.4	3116	5.77	15.5
25	25.9	342.7	1.08	3.56	108.7	3072	4.53	15.0
20	26.4	333.3	1.00	3.43	102.3	2758	3.84	13.5
15	26.8	330.8	0.86	3.40	101.9	2683	3.27	13.0
10	28.0	327.3	0.70	3.20	104.3	2605	2.61	11.9
5	29.4	323.9	0.60	3.16	106.7	2509	2.18	11.5
0	30.2	321.0	0.47	3.00	107.4	2437	1.70	10.7
				D				
50	41.5	347.9	2.16	3.80	198.3	3547	10.30	18.2
35	48.5	332.7	1.58	3.86	205.5	3009	6.70	16.3
30	50.3	326.0	1.50	3.78	202.5	2796	6.03	15.3
25	53.6	318.3	1.24	3.67	203.6	2576	4.71	13.9
20	54.9	314.4	0.96	3.55	202.8	2476	3.55	13.1
15	56.1	310.2	0.81	3.37	201.2	2370	2.91	12.1
10	57.4	307.6	0.65	3.28	202.7	2314	2.30	11.6
5	59.1	301.0	0.62	3.20	199.9	2169	2.10	10.9
0	59.4	301.0	0.48	3.08	201.1	2170	1.62	10.4
				E				
50	68.4	330.4	2.24	3.88	306.7	3150	10.20	17.6
35	75.1	314.9	1.68	3.88	303.7	2718	6.79	15.7
30	83.3	299.6	1.55	3.82	306.2	2351	5.70	14.0
25	85.6	295.2	1.27	3.80	307.3	2262	4.60	13.6
20	88.1	290.5	1.12	3.42	307.5	2167	3.91	13.0
15	92.2	281.9	0.92	3.56	305.6	1994	3.05	11.8
10	93.0	276.6	0.79	3.40	305.9	1970	2.60	11.2
5	95.5	276.6	0.63	3.20	307.7	1807	2.03	10.3
0	97.1	276.6	0.57	3.04	307.0	1643	1.50	9.6
				F				
50	84.8	313.6	2.41	3.81	354.0	2793	10.10	15.9
35	93.8	299.6	1.65	3.60	359.0	2445	6.31	13.8
30	96.9	294.5	1.50	3.40	355.0	2314	5.56	12.6
25	100.3	286.6	1.29	3.28	353.0	2154	4.55	11.6
20	105.8	278.6	1.02	3.09	358.0	2012	3.45	10.5
15	107.9	269.8	0.96	3.00	345.0	1843	3.07	9.76
10	108.9	271.7	0.76	2.75	353.8	1889	2.11	8.90
5	110.3	267.6	0.65	2.47	346.9	1810	2.07	7.83
0	115.0	264.4	0.55	3.27	363.0	1766	1.74	10.3
				G				
50	135.3	281.1	2.62	4.30	524.6	2326	10.20	16.7
35	156.8	251.2	1.86	4.23	519.6	1774	6.16	14.0
30	165.8	237.2	1.70	4.22	513.0	1563	5.26	13.0
25	173.0	228.6	1.40	4.15	517.4	1457	4.19	12.4
20	182.0	219.5	1.28	4.15	527.6	1355	3.71	12.0
15	183.3	212.2	1.11	4.00	510.1	1258	3.09	11.1
10	186.6	212.1	0.93	3.99	531.0	1274	2.62	11.2
5*	156.9	231.1	0.78	3.77	453.5	1422	2.25	10.9
0*	126.5	256.0	0.70	3.55	391.0	1686	2.16	11.0

*The solid phases contain CaCl₂·6H₂O as well.

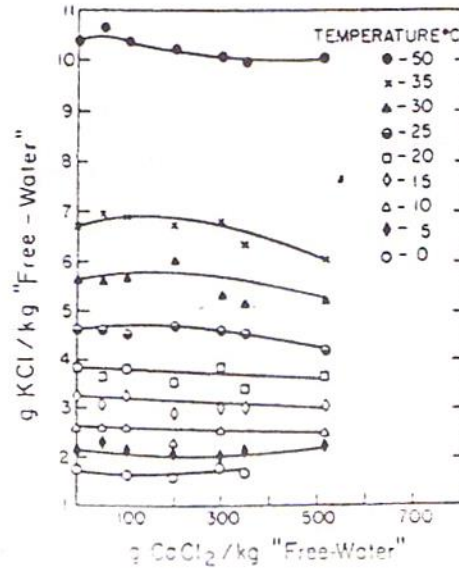
متوسط خطاي E مطابق تعريف رابطه زیر 1/75% است:

FM (تجربی) - FM (محاسبه شده)

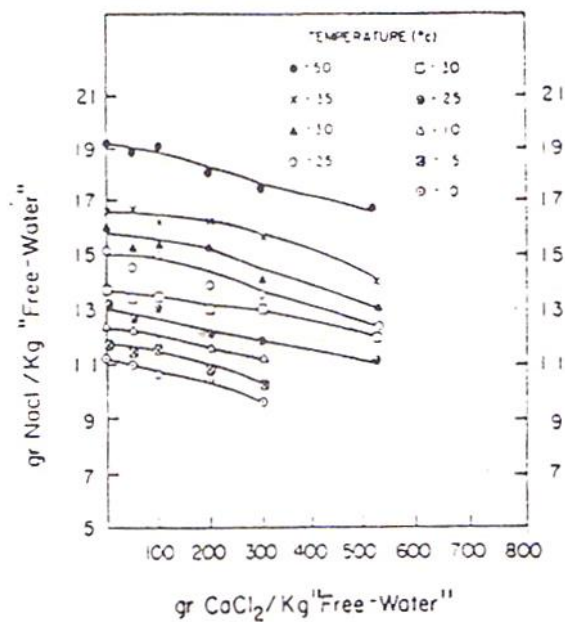
E= 100

FM (تجربي)

غلظت هاي كلريد پتاسيم و كلريد سدیم بر حسب تابعي از غلظت كلريد كلسیم در دماهاي مختلف در شكل هاي 2 و 3 داده شده است. غلظت هاي كلريد سدیم و پتاسيم بسیار کم مي باشند. يعني کمتر از 0/6 درصد وزني كلريد سدیم و کمتر از 0/4 درصد وزني كلريد پتاسيم موجود حلاليت اين املاح با تغيير غلظت كلريد كلسیم تغيير چنداني نمی کند.



شكل 2- غلظت كلريد پتاسيم به صورت تابعي از كلريد كلسیم در محلول هاي در حال تعادل با كلريد سدیم، کارنالیت و بیشوفیت



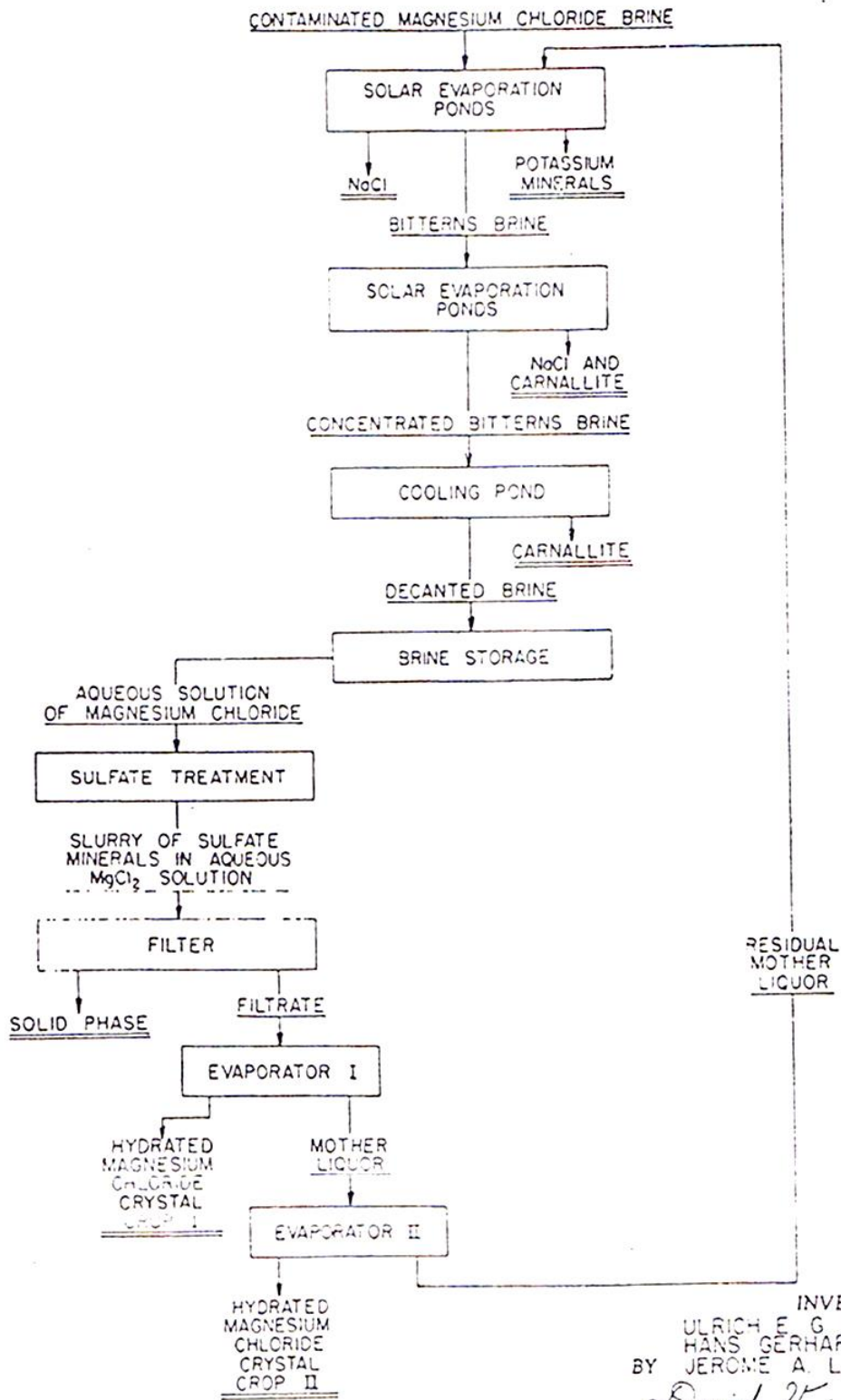
شکل 3- غلظت کلرید سدیم به صورت تابعی از کلرید کلسیم در محلول‌های در حال تعادل با کلرید سدیم، کارنالیت و بیشوفیت

جداسازی کلرید منیزیم هیدراته بدون پتاسیم از تلخابه‌ها با استفاده از انرژی خورشیدی در این اختراع جداسازی کلرید منیزیم هیدراته تقریباً خالص از شورابه‌های حاوی املاح سدیم، پتاسیم و ناخالصی‌های سولفات بررسی شده است. در این روش سعی شده است تا ناخالصی پتاسیم در محصول کلرید منیزیم هیدراته به حداقل برسد.

شورابه‌هایی نظیر Great Salt Lake یوتاه آمریکا را در استخراج‌هایی با استفاده از انرژی خورشیدی و نمک‌های حاوی کلرید سدیم و املاح پتاسیم را بدست می‌آورند. با تبخیر بیشتر کلرید منیزیم هیدراته عموماً بیشوفیت حاصل می‌گردد. این ماده همراه خود سولفات منیزیم هیدراته، ناخالصی‌های حاوی پتاسیم (به طور خاص کارنالیت) و نیز کلرید سدیم را دارا می‌باشد.

روش‌های مختلفی برای خالص‌سازی Bischofite شناخته شده ولی عموماً وقت‌گیر و پرهزینه هستند. مثلاً می‌توان بلورهای Bischofite را با محلول اصلی تماس داده و آنرا به هیدروکسید منیزیم تبدیل نمود. در این حالت ناخالصی‌های پتاسیم، سدیم و سولفات‌ها حل خواهند شد. هیدروکسید منیزیم را می‌توان فیلتر نموده و با تماس با اسید کلریدریک به کلرید منیزیم تبدیل کرد.

روش‌های متعددی برای تولید کلرید منیزیم هیدراته عاری از ناخالصی‌های سولفات پیشنهاد شده است. وقتی از این روش‌ها در مورد شورابه‌های حاوی املاح فلزات قلیایی استفاده می‌شود. کلرید منیزیم هیدراته حاصله به ناچار با خود ناخالصی‌های فلزات قلیایی بخصوص پتاسیم را به همراه خواهد داشت و این در حالی است که در صورت ایده‌آل این ناخالصی نباید بیشتر از ppm باشند. لذا بکارگرفتن این روش‌ها در مورد شورابه‌هایی که حاوی حتی مقداری در حدود 6 مول مجموعاً ترکیبات سدیم و پتاسیم به ازاء هر 1000 مول آب می‌باشند مشکل و ناموفق به نظر می‌رسد. [3]



شکل 4- استفاده از انرژی خورشیدی برای جداسازی املاح

روش ترسیب به کمک هیدروکسیدکلسیم

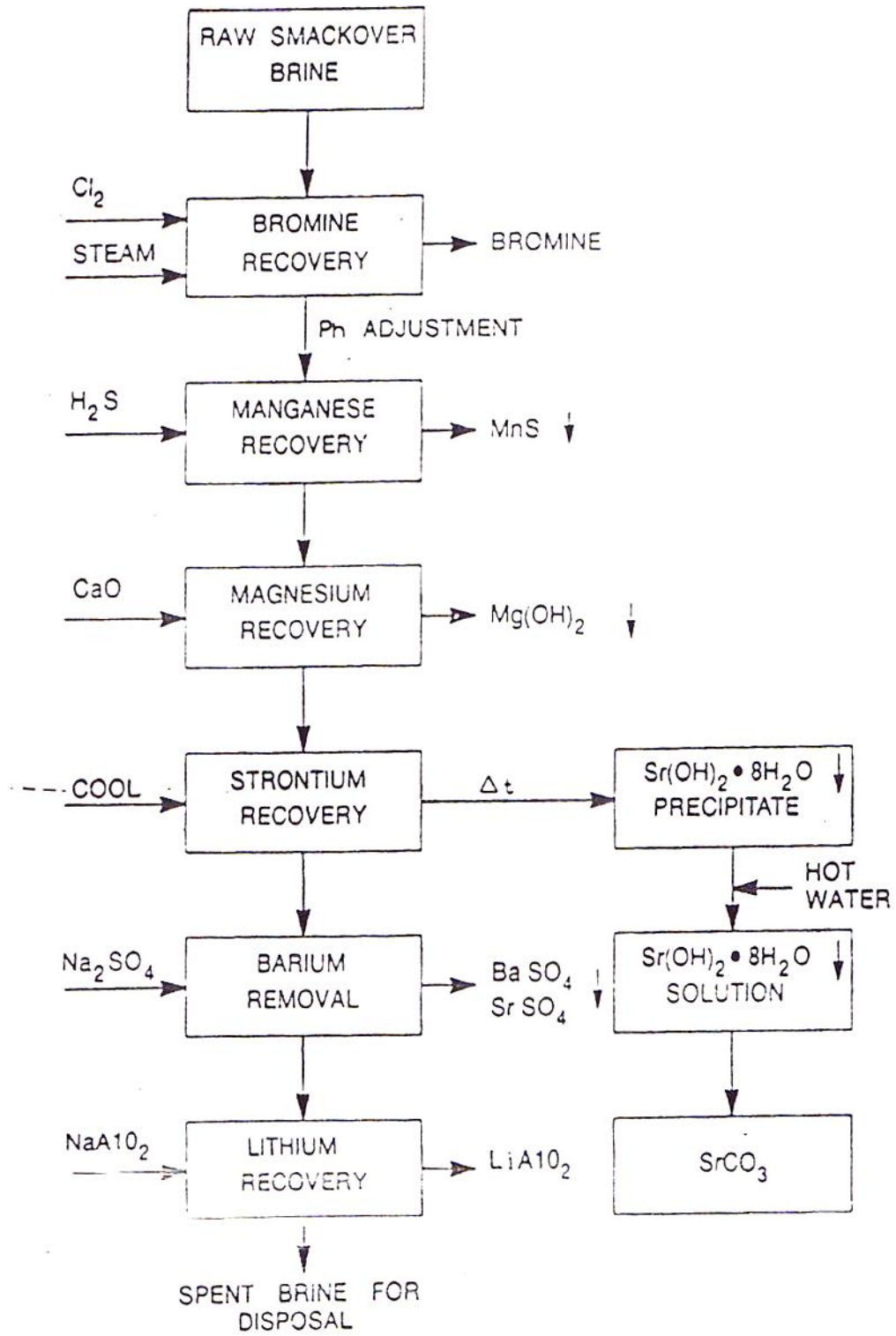
منیزیم از تلخابه‌ها به کمک هیدروکسید کلسیم در دماهای بالاتر از 80 C ولی زیر نقطه جوش تلخابه جدا می‌شود، نتیجه بدست آمدن هیدروکسیدمنیزیم است که در این محدوده دما در محلول مادر نامحلول می‌باشد. (4)

در اینجا هیدروکسید استرنسیوم در محلول حل شده است. وقتی عمل در دمایی بالاتر از 90 C باشد، هیدروکسیدمنیزیم حاصله به آسانی ته‌نشین شده و قابلیت فیلتر شدن مناسبی را پیدا می‌کند. محلول ماد سپس سرد شده و بخش مهمی از هیدروکسیداسترنسیوم در محلول ماد شروع به رسوب می‌کند.

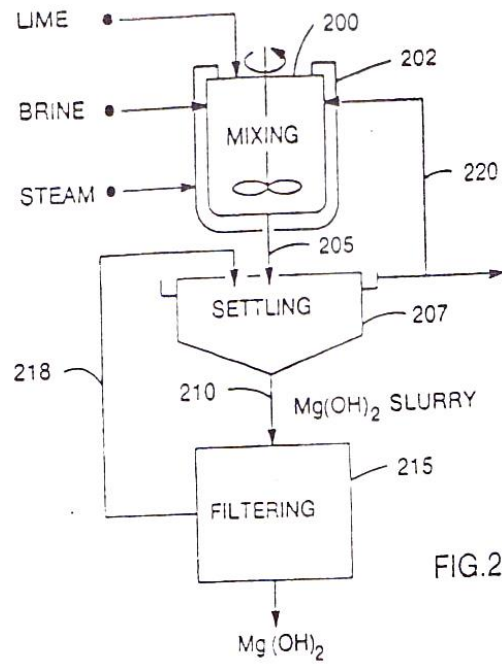
رسوب هیدروکسید استرنسیوم به این ترتیب جدا می‌شود. چنانچه رسوب کردن در اثر سرد کردن کافی نباشد، گاز دی‌اکسیدکربن وارد محلول می‌شود. باریم نیز به صورت سولفات باریم از ترکیب باقیمانده محلول مادر با سولفات جدا می‌شود.

به منظور تسریع در امر رسوب نمودن هیدروکسید منیزیم، تلخابه با مقدار کافی از محلول یا دوغاب هیدروکسید کلسیم برای رساندن غلظت منیزیم از حدود $0/023$ مول در لیتر تا حدود $0/04$ مول در لیتر مخلوط می‌شود.

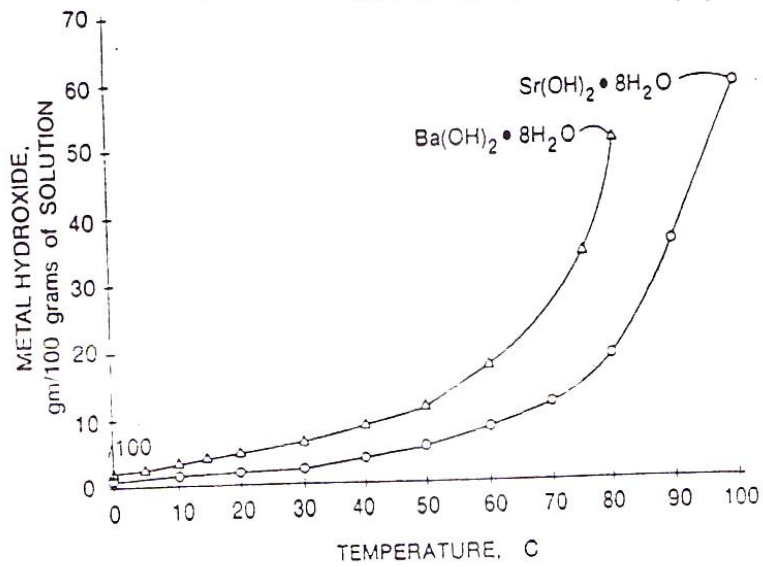
در شکل 5 پروسس به طور شماتیک نشان داده شده است.



شکل 5- روش ترسیب به کمک هیدروکسید کلسیم



شکل ۶ روش انجام پروسس



شکل ۷ اثر دما در فرآیند

شکل ۶- روش انجام پروسس

شکل ۷- اثر دما در فرآیند

تولید منیزیم از تلخابه‌های واحدهای آب شیرین‌کن (Desalination brines)

جداسازی املاح از تلخابه‌های واحدهای آب شیرین کن همواره مورد توجه بوده زیرا که به این ترتیب قیمت آب شیرین تولید شده کاهش یافته و مسئله محیط زیست نیز حل می‌شود. در اینجا بحثی در مورد جداسازی منیزیم از تلخابه واحدهای آب شیرین کن عربستان سعودی با توجه به شرایط اقلیمی خلیج فارس می‌گردد. در جدول زیر ظرفیت واحدهای مربوطه در چند منطقه عربی دیده می‌شود.

جدول 2- ظرفیت واحدها

Jubail II plant, Saudi Arabia (Arabian Gulf)	253 mgd
Um El-Nar plant, Abu Dhabi (Arabian Gulf)	95.0 mgd
Jeddah IV, Saudi Arabia (Red Sea)	58.0 mgd
Al-Khobar II, Saudi Arabia (Arabian Gulf)	51.0 mgd
Doha Plant, Qatar (Arabian Gulf)	50.0 mgd
Shuaiba, Kuwait (Arabian Gulf)	45.0 mgd

میلیون گالن در روز = mgd

خوراک ورودی به واحد استخراج منیزیم جدول 5 نسبت به مقادیر موجود در جدول 3 و 4 بسیار غلیظ است.

کشورهای عربی خلیج حدود 60 درصد از کل ظرفیت آب شیرین‌کن‌های دنیا را دارند و استخراج املاح در دو دهه اخیر مورد توجه فراوانی قرار گرفته است. هوای داغ منطقه و فضای زیاد موجود در کشورهای خلیج جداسازی املاح را امری جذاب جلوه می‌دهد. در اینجا فقط واحدهای MSF (Multi-Stage-Flash) در نظر گرفته شده‌اند که 84 درصد واحدهای بزرگ برپا شده را در بر می‌گیرند.

جدول 3- غلظت آب دریا

Species	Concentration (g l ⁻¹)
NaCl	27.319
MgCl ₂	4.176
MgSO ₄	1.668
MgBr ₂	0.076
CaSO ₄	1.268
Ca(HCO ₃) ₂	0.178
K ₂ SO ₄	0.369
B ₂ O ₃	0.029
SiO ₂	0.008
Iron/Alumina	0.022

جدول 4- آنالیز آب خلیج فارس (ppm)

Total dissolved salt (TDS)	45 000
Na + K	14 300
Ca	600
Mg	1600
HCO ₃ ⁻	130
SO ₄ ²⁻	3450
Cl	25 000
CO ₃ ²⁻	40
F	2
Fe, Al, SiO ₂ , NO ₃	nil
pH	8.2

اضافه تولید نیروی الکتریکی نیز در آنها به همراه است. در پروسس Dow Chemical آهک به تلخابه‌های موجود اضافه شده و $Mg(OH)_2$ رسوب می‌کند، سپس با افزودن HCl و $MgCl_2$ ایجاد می‌شود. سپس الکترولیز برای رسیدن به Mg فلزی صورت می‌پذیرد. از روش‌های کریستالیزاسیون و سوداش نیز می‌توان برای تولید $MgCl_2$ استفاده کرد. در اشل جهانی، 50 درصد منیزیم تولید شده جهان در تولید آلیاژهای با کیفیت بالای آن با آلومینیوم استفاده می‌شود.

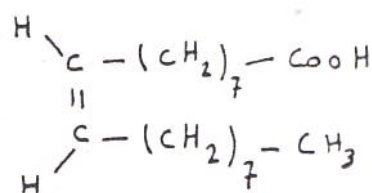
جدول 5- آنالیز تقریبی شورابه واحد نمک‌زدائی خلیج فارس (ppm)

Chloride, Cl ⁻	35 300
Sodium, Na ⁺	25 650
Sulfate, SO ₄ ²⁻	9000
Magnesium, Mg ²⁺	2750
Calcium, Ca ²⁺	30
Potassium, K ⁺	720
Bicarbonate, HCO ₃ ⁻	220
Bromide, Br ⁻	120
Silicon, Si ₂	2
Total dissolved salt (TDS)	70 000

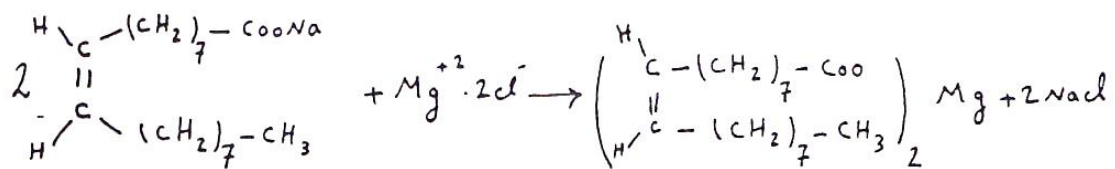
استخراج منیزیم به روش فلوتاسیون با اولئات

اصول

اسید اولئیک با نام اختصاصی Cis-9-octadecanoic یکی از مهمترین اسیدهای چرب به شمار می‌رود. این اسید چرب (Fatty acid) دارای مولکولی به شکل زیر می‌باشند:



نمک سدیم و پتاسیم این اسید در آب محلول بوده ولی نمک‌های دیگر فلزات از جمله فلزات قلیایی خاکی مانند منیزیم و کلسیم در آب نامحلول هستند و به دلیل داشتن دانسیته پائین تر از آب بر روی محلول جمع می‌شوند. از این پدیده (Self flotation) می‌توان به عنوان روشی برای جداسازی یون‌های منیزیم و کلسیم از یون‌های سدیم و پتاسیم استفاده کرد. واکنش فلوتاسیون را می‌توان به صورت زیر نشان داد:



اولئات سدیم (محلول)

اولئات منیزیم (نامحلول)

اولئات سدیم (محلول)

اولئات منیزیم (نامحلول)

وجود نمک‌های $KCl_2 NaCl$ در محلول اولیه حاوی Mg^{2-} نه تنها هیچ مزاحمتی بر روی فلوتاسیون منیزیم ایجاد نمی‌کند. بلکه به دلیل بالا بودن دانسیته فاز مایع باعث جداسدن بهتر دو فاز از یکدیگر می‌شود. تنها مزاحم موجود برای بدست آوردن اولئات منیزیم خالص بودن Ca^{2-} است که باید بوسیله یک روش مناسب و عملی از محلول اولیه حذف گردد. (6)

روش عملی:

الف- تهیه محلول اولئات سدیم

برای تهیه محلول اولئات سدیم مقدار معینی اسید اولئیک در حلال متانول حل شده و به داخل یک بالون تقطیر ته صاف، که یک همزن مغناطیسی نیز در آن قرار دارد. منتقل می‌شود. مجموعه همراه با یک مبرد در بالایی بالون بر روی یک صفحه داغ (Hot Plate) قرار داده شده و اجازه داده می‌شود تا دمای محلول به حدود 50 C برسد. سپس محلول سود که در داخل یک قیف شیردار در بالایی بالون قرار گرفته است به صورت قطره قطره وارد بالون می‌گردد. بدین ترتیب اسید اولئیک با سرد واکنش داده و محلول اولئات سدیم بدست می‌آید.

علت استفاده از متانول، به دلیل خاصیت اسیدی نسبتاً ضعیف اسید اولئیک بهتر است که واکنش خنثی شدن این اسید در حلالی که خاصیت بازی بیشتری از آب دارد انجام شود (حلال‌های بازی باعث تقویت خاصیت اسیدی اسیدهای ضعیف می‌شوند و برعکس)، به همین علت متانول با داشتن ثابت اتوپروتولیز $K_s = 2 \times 10^{-17}$ نسبت به آب $K_s = 1 \times 10^{-14}$ خاصیت بازی بیشتری داشته و از این لحاظ مناسب‌تر است.

هدف این تحقیق بدست آوردن متدی امکان‌پذیر و ارزان برای جداسازی منیزیم از آب دریاها و تلخابه‌ها است که استفاده از اولئات سدیم به عنوان ماده جمع‌کننده و سولفات سدیم به عنوان ماده انتخابی برای رسوب دادن کلسیم را توصیه نموده است.

روش کار:

اولئات سدیم ($0/223\text{ mol/L}$) با اضافه کردن 78 ml از محلول 1 mol/L سود سوزآور به 25 ml از اسید اولئیک (با غلظت $3/118\text{ mol/L}$) تهیه گردیده و سپس این مخلوط به 350 ml از محلول 10 درصد ($0/7$) متانولیک اضافه می‌گردد.

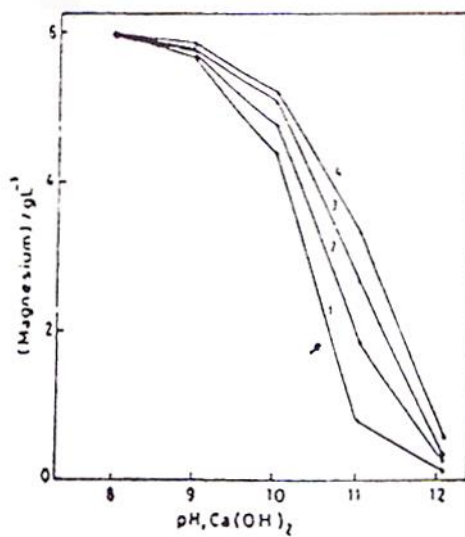
نمونه‌هایی از آب دریای مدیترانه در سواحل Ras-El-Bar و Alexandria در تابستان و زمستان مورد آزمایش قرار گرفته‌اند. همچنین تلخابه‌های دریاچه El-Manzalab نیز با این روش بررسی شده‌اند. غلظت املاح Mg^{2+} و Ca^{2-} در ایام مختلف و در موقعیت‌های مختلف اندازه‌گیری شده و در تابستان و زمستان در حدود 6000 mg/L و 1500 mg/L می‌باشند. آزمایش‌ها در دمای 25 C انجام شده اند.

فلوتاسیون یون های Mg^{2+} و Ca^{2-} از محلول های سنتتیک آنها ($MgSO_4 \cdot 7H_2O \cdot CaCl_2 \cdot 2H_2O$) و نیز از آب دریا یا تلخابه ها در آزمایشگاه و در بشر به سهولت انجام شده است زیرا که اولنات های منیزیم و کلسیم بدون نیاز به هوادهی بخودی قابل فلوتاسیون می باشند.

در یک سری از بشرهای 250 ml حاوی غلظت های Mg^{2+} و Ca^{2-} تا حدود 6000 و 1500 (محاسبه شده براساس $CaCO_3$ معادل)، 30000 mg/L از NaCl که سازنده اصلی آبهای طبیعی می باشد اضافه گردیده است. به این مخلوط پنج برابر اولنات سدیم اضافی افزوده شده است. سپس اولنات های منیزیم و کلسیم شناور شده حاصله با استفاده از جداکننده ها از محلول های مادر جدا شده است. البته میزان بازیابی به صورت کمی با اندازه گیری Mg^{2+} و Ca^{2-} باقیمانده در محلول تعیین شده است.

برای حصول از صحت مقادیر بدست آمده ماده شناور شده در مخلوطی از اسیدنیتريك و متانول به نسبت (1:30) حل شده و مقادیر منیزیم و کلسیم آن با روش EDTA و یا جذب اتمی تعیین شد. در سری دیگری از آزمایش ها اولنات (منیزیم-سدیم) با محلول Na_2SO_4 ، 30000 mg/L به منظور رسوب دادن Ca^{2-} به صورت $CaSO_4$ مخلوط شده البته قبل از افزودن محلول سولفات سدیم ابتدا قطرات اسید اولئیک با تنظیم PH محلول تا حدود 8 جداسازی شد، رسوب سولفات سدیم با فیلتر کردن جدا شده و به محلول باقیمانده مجدداً اولنات سدیم اضافه شد تا باقیمانده Mg^{2+} محلول به صورت اولنات منیزیم خالص شناور شده و بدست آید.

طیف های IR بر روی اولنات منیزیم- کلسیم و نیز اولنات منیزیم ثانوی بدست آمده انجام شد. نتایج در نمودارهای زیر نشان داده شده است. در شکل 8 دیده می شود که یون منیزیم در $PH > 11$ به طور موثری راسب می گردد. محلول NaCl به طرز قابل توجهی حلالیت $Mg(OH)_2$ را به بالا می برد. (اشکال 9 و 10)



Precipitation of Mg^{2+} ($6000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) as $Mg(OH)_2$ using lime: (1) in the absence of $NaCl$; (2), (3), and (4) in the presence of $10,000$, $20,000$ and $30,000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ $NaCl$, respectively. The alkalinity is $\sim 500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ HCO_3^- . All concentrations in all illustrations are related to the $CaCO_3$ equivalent.

مقادیر مربوط به شکل 9 نشان می‌دهد که با استفاده از آهک به عنوان تنظیم کننده مقادیر PH ، در حدود

$PH > 8$ ، کلسیم شروع به رسوب کردن می‌نماید (به صورت $CaCO_3$) جداسازی Mg^{2+} به صورت هیدروکسید آن و Ca^{2+} به صورت کربنات آن از مخلوط‌هایی ساخته شده با بکارگیری آهک به منظور تنظیم کننده ph نیز انجام شده است.

از مقادیر بدست آمده تجربی مشاهده می‌گردد که به منظور شناورسازی مناسب Mg^{2+} و Ca^{2+} محدوده ph باسستی حدود 7/5-8/5 باشد تا از تولید $Mg(OH)_2$ و $CaCO_3$ جلوگیری گردد.

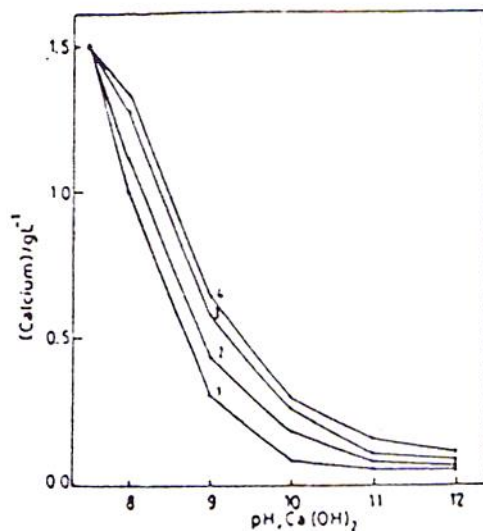


FIG. 9 Precipitation of Ca^{2+} (1500 mg L^{-1}) as CaCO_3 using lime: (1) in the absence of NaCl; (2), (3), and (4) in the presence of 10,000, 20,000, and 30,000 mg L^{-1} NaCl, respectively. The alkalinity is $\sim 500 \text{ mg L}^{-1} \text{HCO}_3^-$.

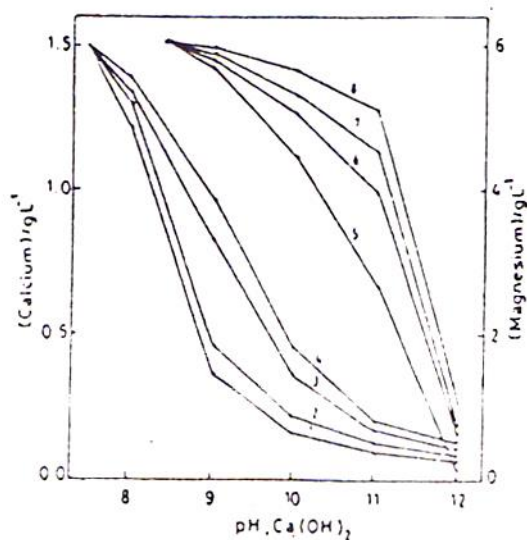


FIG. 10 Precipitation of Mg^{2+} (6000 mg L^{-1}) and Ca^{2+} (1500 mg L^{-1}) from their synthetic mixture as a function of pH of lime solution: (1) in the absence and (2), (3), and (4) in the presence of 10,000, 20,000, and 30,000 mg L^{-1} NaCl, respectively, for Ca^{2+} ; (5) in the absence and (6), (7), and (8) in the presence of 10,000, 20,000, and 30,000 mg L^{-1} NaCl, respectively, for Mg^{2+} . The alkalinity is $\sim 500 \text{ mg L}^{-1} \text{HCO}_3^-$.

به منظور تایید رسوب‌های ایجاد شده از Ca^{2+} و Mg^{2-} به شکل کربنات و هیدروکسید آنها، تست‌هایی در محیط سودا انجام گردیده است که نتایج آنها در اشکال 11 الی 13 دیده می‌شود. مقایسه شکل‌های 8 الی 10 با 11 الی 13 نشان می‌دهد که قلیائیت بی‌کربنات و کربنات بر روی Ca^{2-} و Mg^{2-} دارای اثر پراکندگی می‌باشد که سبب می‌شود آنها به طور مشخصی به ترتیب در $\text{PH} > 8$ و $\text{PH} > 9$ شروع به رسوب کردن می‌نمایند. همچنین آهک از سودا برای تنظیم pH مناسب‌تر به نظر می‌رسد.

از بررسی نتایج موجود چنین استنباط می‌گردد که احتمالاً روش اولنات می‌تواند به عنوان یکی از روش‌های قابل استفاده در جداسازی املاح منیزیم مطرح گردد. گرچه ضرورت انجام آزمایش‌های زیادی بر روی این سیستم ضروری است.

به منظور انجام یک پروژه تحقیقاتی انتقال اطلاعات بدست آمده به یک نمونه حقیقی لازم است که پارامترهای موثر بر درصد فلوتاسیون مورد بررسی قرار گفته و مقدار بهینه هر کدام مشخص گردد.

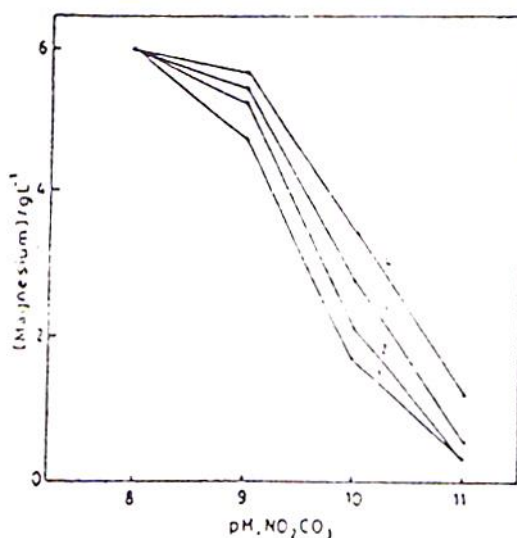


FIG. 11 The legend as for Fig. 1 but with Na_2CO_3 used as the pH regulator instead of lime.

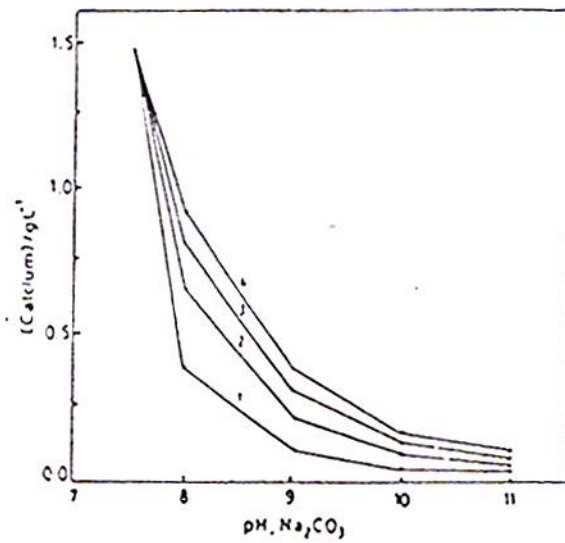


FIG. 12 The legend as for Fig. 2 but with Na₂CO₃ used as the pH regulator instead of lime.

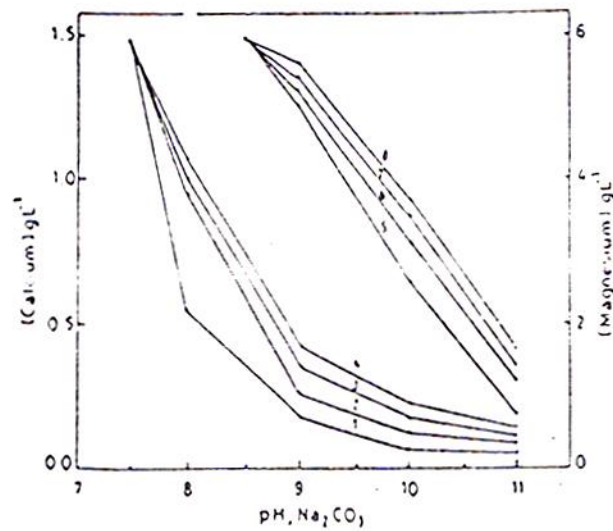


FIG. 13 The legend as for Fig. 3 but with Na₂CO₃ used as the pH regulator instead of lime.

پارامترهایی که به نظر می‌رسد بر راندمان استخراج یون‌های Mg^{2-} بوسیله اولئات تاثیرگذار بوده و باید بررسی شوند در زیر آورده شده است:

- 1- بررسی اثر نسبت غلظت اولئات بر غلظت Mg^{2-} با توجه به اینکه هر اکی والان Mg^{2-} با دو اکی والان اولئات واکنش می‌دهد حداقل این نسبت باید 2 باشد.
 - 2- بررسی اثر Ph بر راندمان استخراج در سه غلظت متفاوت از Mg^{2-} (12 g/L ، 8 و 4)
 - 3- بررسی اثر دما در محدوده دمایی 0 – 50 C
 - 4- بررسی اثر حذف متانول از سیستم
 - 5- ارائه یک روش مناسب و عملی برای جداسازی و حذف یون‌های Ca^{2-} از نمونه تلخابه
 - 6- انجام عمل استخراج از نمونه حقیقی تلخابه و بهبود راندمان و بهبود راندمان استخراج
 - 7- جداسازی KCl و NaCl از یکدیگر در محلول باقیمانده به عنوان محصولات فرعی
- در حال حاضر برخی از عوامل فوق در مورد تلخابه دریاچه نمک ایران مورد بررسی قرار گرفته و سایر موارد نیز در دست بررسی می‌باشند.

جداسازی املاح منیزیم از طریق تبادل‌گري یوني

در حال حاضر تعداد زیادی روش‌های سنتی و تجاری برای تولید منیزیم و ترکیبات آن از طریق رسوب هیدروکسید منیزیم از آب دریا موجود است، در همین حال اقدامات جدی برای پیشنهاد روش‌های نو که شامل متدهای جذبی نیز می‌باشد به عمل آمده که از لحاظ اکولوژی حائز اهمیت بسیار می‌باشند، اولین روش جداسازی از این نوع متوسط (Bauman (Dow Chemical Co توسعه یافت. در این روش جذب یون‌های منیزیم بر روی رزین کاتیونی اسیدی قوی نظیر Dowex-50 پیشنهاد شده است. در این روش پس از جذب، دفع نمک منیزیم توسط محلول غلیظ کلرید سدیم و سپس استخراج محصول توسط عامل‌های آلی انجام می‌گیرد. محدودیت این روش بدین صورت است که رزین‌های قوی اسیدی (کوپلیمرهای سولفون استایرن و دی‌وینیل بنزن) خاصیت انتخابی ضعیف و ظرفیت کوچکی در مقابل یون‌های mg^{2+} آب دریا از خود نشان می‌دهند. مثلاً ظرفیت تعادلی

Dowex-50X8 نسبت به mg^{2-} از آب دریا کمتر از 1 meq/ml می‌باشد و این در حالی است که ظرفیت کل این تبادلگر برابر $2/5 \text{ meq}$ نسبت به 1 ml از بستر رزین می‌باشد.

البته توسعه‌هایی در زمینه جاذب‌ها به عمل آمد، تبادل‌گرهای یونی آنیونی با حفره‌های ماکرو نظیر Dowex-MWA-1 با استفاده از میکروکریستال‌های $\text{AL}(\text{OH}_3) \cdot 2.2 \text{ Mg}$ که در آن $(X = \text{هاوژن})$ است، در حفرات پراکنده شده و نیز جاذب‌های بر مبنای کلسیم تیتانیل اکسلات‌ها از آن جمله‌اند. این مواد هنوز به صورت تجارتي استفاده نشده‌اند و کاربرد آن بسیار محدود است.

به طور مثال KB (روسیه)، Amberlite IRC-50 (آمریکا)، Zerolite -226 و Zeocarb (انگلستان) به دلیل گزینش‌پذیری و ظرفیت بالایی آنها برای جداسازی Mg^{2+} مناسب به نظر می‌رسند. مشکل اصلی این نوع عملیات یافتن روشی آسان برای بازیابی و احیاء مجدد رزین می‌باشد.

در این مقاله امکان‌سنجی برای یافتن روشی نسبتاً ارزان و موثر برای جداسازی منیزیم از آب دریا انجام شده است. (7) این نتیجه پس از بررسی اثرات فوق اشباع ایزوترمال محلول‌های کربنات منیزیم در بستر رزین حاصل گردید. محلول‌های غلیظ کربنات‌های فلزات قلیایی که عموماً به صورت مخلوط‌های NaHCO_3 و Na_2CO_3 می‌باشند. وقتی از درون بستری حاوی $(\text{Na}^-$ و $\text{Mg}^{2-})$ عبور داده می‌شوند، کربنات منیزیم رسوب نمی‌کند، بلکه محلول‌های فوق اشباعی که در خارج از بستر تجزیه می‌شوند ایجاد می‌گردد. لذا دفع موثر یون‌های منیزیم همزمان با احیاء Na^- رزین کاتیونی به علت تشکیل املاح منیزیم با تفکیک کم صورت می‌پذیرد. در موازنه کل جرم سیستم دیده می‌شود که یک مول کربنات سدیم به ازای یک مول کربنات منیزیم جامد نهایی تولید شده وارد شده است.

رزین‌های زیر مورد مطالعه قرار گرفته‌اند:

KB-4 و KB-4P2 تبادلگر یونی متیل متاکریلات با اتصال ضربدری (Cross linked) با 6 و 2/5 درصد دی‌وینیل بنزن ساخت روسیه

Clin: زئولیت طبیعی Clinptilotite از ذخائر Tcdzami (Georgia) آمریکا با مقدار ماده موثر معدنی بالایی 90 درصد

Zeol: زئولیت سینتیک از نوع A ساخته شده در روسیه

محلول‌های مدل و آب دریایی طبیعی از دریای ژاپن در این تجربه بررسی شده‌اند. (جدول 6)

TABLE 6
Composition of Solutions

No.	Solution	Concentrations of ions (eq. L ⁻¹)							
		Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	K ⁺	Sr ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻
1	Model solution 1	0.45	0.12	—	—	—	0.57	—	—
2	Model solution 2	0.45	0.12	0.02	—	—	0.57	—	—
3	Seawater	0.40	0.11	0.019	0.01	9 × 10 ⁻⁴	0.49	0.05	0.08

جدول 7- مشخصات جاذبها

TABLE I
Characteristics of Sorbents

No.	Sorbent	Particle size (cm)	Total exchange capacity* (meq/g)	Total exchange capacity* (meq/mL)
1	KB-4	0.025-0.05	9.0	3.0
2	KB-4P2	0.025-0.05	9.6	2.5
3	Clin.	0.05-0.20	2.1	2.0
4	Zeol.	0.02-0.05	4.0	3.6

* Total exchange capacity per unit mass of air-dried sorbent.

* Total exchange capacity per unit bed volume of Na⁺-form sorbent in 0.55 M NaCl.

سیستم مورد استفاده در شکل زیر دیده می شود.

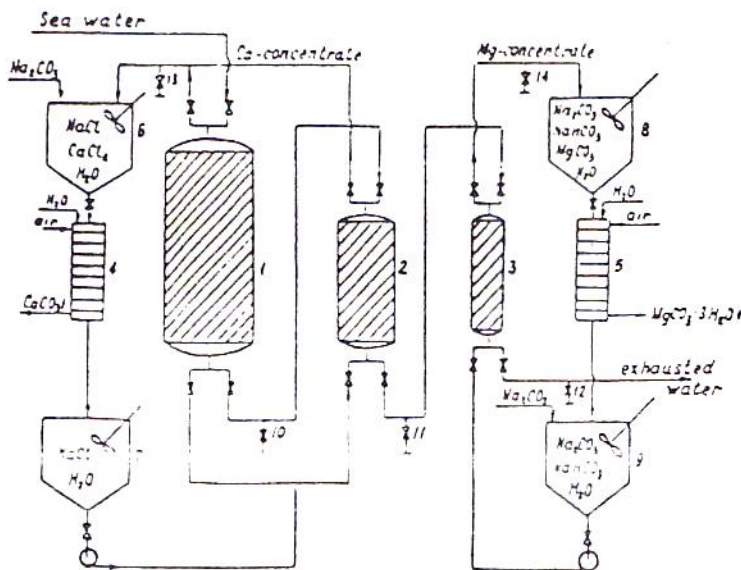


FIG. 14 Pilot plant for recovery of magnesium from seawater. 1-3: columns with sorbents. 1: Clin., $l = 162.5$ cm, $s = 615.4$ cm². 2: Modified Zeol., $l = 95.5$ cm, $s = 314$ cm². 3: KB-4, $l = 100$ cm, $s = 140$ cm². 4 and 5: Polymer filters. 6 and 7: Tanks, 0.5 m³. 8 and 9: Tanks, 0.15 m³. 10-14: Sampling points.

شکل 14- شمایی پایلوت مربوط به جداسازی منیزیم از آب دریا

یکی از ویژگی‌های تبادلگرهای یونی کاتیونی کربوکسیلیک که در استخراج منیزیم از آب دریا به کار گرفته می‌شود نیاز به جداسازی اولیه ترکیبات کلسیم از محلول است. این پروسس اولیه تعیین کننده سایر مراحل کار است و بخصوص امکان دفع موثر منیزیم و خلوص محصول نهایی را فراهم می‌آورد. از طرف دیگر بایستی از تجمع یون‌های منیزیم در مراحل اولیه توسط جاذب جلوگیری به عمل آید. در غیر این صورت این جاذب بخشی از ظرفیت خود را به کلسیم اختصاص داده و بخشی از محصول منیزیم تلف می‌شود.

مقادیر نشان داده شده در اشکال 15 و 16 و نیز در جدول 8 عملکرد Zeol-A پس از سه سیکل کار در شرایط دینامیک را نشان می‌دهد. همچنین در شکل 17 نتایج حاصله از پایلوت در مورد بسترهای مختلف جاذب دیده می‌شود.

جدول 8- پارامترهای تعادلی Ca^{2+} و Mg^{2+} در پروسس سیکلی

TABLE 3
Equilibrium Parameters of Separation of Ca^{2+} and Mg^{2+} in the Cyclic Process. Sorption from Solution 2 (S) and Desorption with 3 M NaCl Solution (DS)

Parameters	1st cycle		2nd cycle		3rd cycle	
	S	DS	S	DS	S	DS
σ_{Ca} (meq/mL)	0.610	0.479	0.449	0.432	0.416	0.412
σ_{Mg} (meq/mL)	0.630	0.157	0.115	0.098	0.092	0.090
σ_{Na}	5.82	18.30	23.41	26.45	27.10	27.50

امتیاز اصلی زئولیت‌های تغییر یافته موجود بودن و قیمت نسبتاً پائین آنها است. کار با زئولیت‌های تغییر یافته همراه با انواع طبیعی آنها سبب افزایش بازده زئولیت تغییر یافته گردید. همانطور که از بررسی استنباط می‌گردد، اثر فوق اشباع کردن محلول‌های کربنات منیزیم در پروسس تبادلگرهای یونی امکان وجود آوردن یک روش جدید در جداسازی منیزیم را فراهم می‌سازد. در این

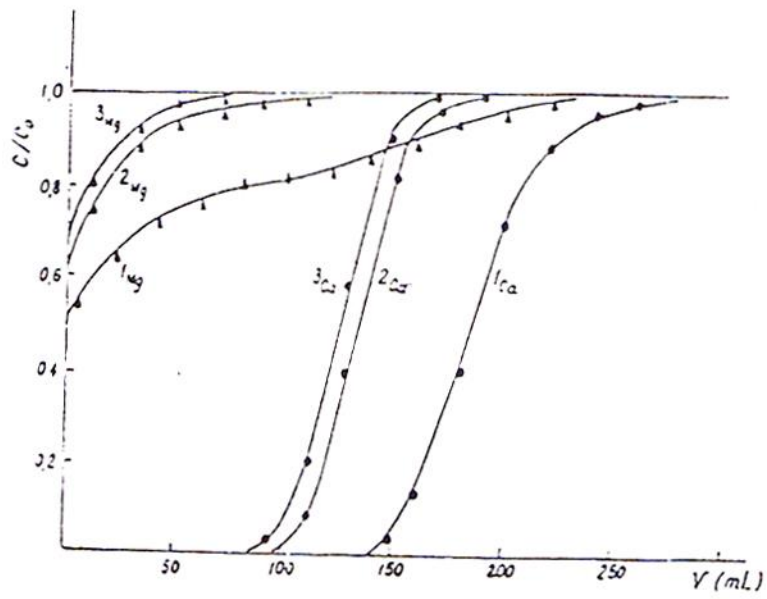


FIG. 15 Breakthrough curves of sorption of Mg^{2+} and Ca^{2+} ions from model solution 2 on zeolite A. 1-3 cycles. Sorbent bed: $l = 10.7$ cm, $s = 0.56$ cm², $w = 6$ cm³. Flow rate: $v = 10$ cm³/h ($v/w = 1.67$ h⁻¹).

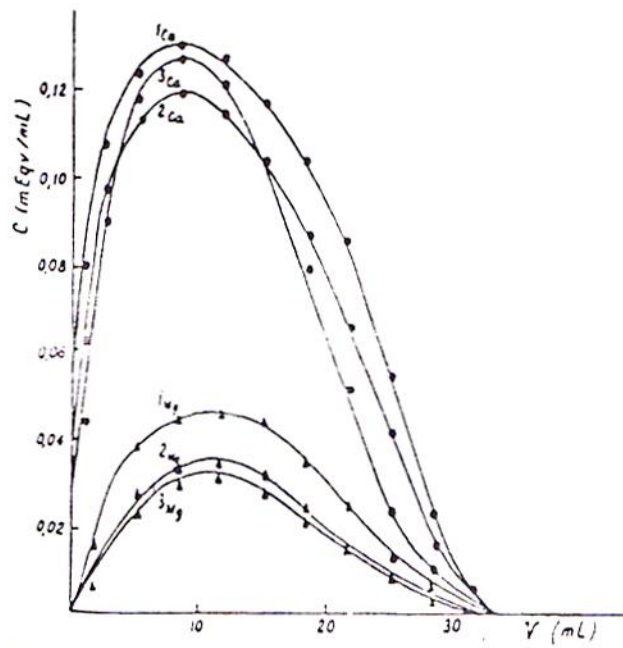
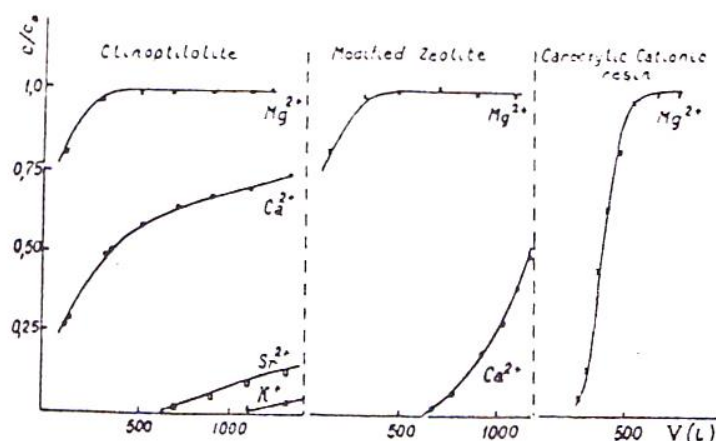


FIG. 16 Breakthrough curves of desorption of Mg^{2+} and Ca^{2+} ions from the zeolite. 1-3 cycles. Flow rate of 3 N NaCl 3 cm³/h (0.5 h⁻¹).

روش کربنات منیزیم خالص بدست می‌آید. در اینجا مشکلات موجود در جداسازی فازها حذف شده و مسائل مربوط به اکولوژی نسبت به روش‌های موجود سنتی کمتر است. این روش جداسازی با توجه به نیاز به تبادلگرها و عدم وجود دانش فنی ساخت آنها در ایران در شرایط موجود عملی به نظر نمی‌رسد.



شکل 17- جذب یون‌های فلزی از آب دریا بر روی جاذب‌های مختلف در یک پایلوت با شدت خوراک

100 L/h

جداسازی املاح منیزیم به کمک دی‌اکسان

در این اختراع هدف ارائه روشی به منظور جداسازی مستقیم کلرید منیزیم هیدراته جامد از محلول‌های کلرید آن در حضور سایر کلریدهای فلزات قلیایی می‌باشد. از این پروسس می‌توان برای جداسازی پساب‌های حاوی کلرید منیزیم و یا شورابه‌ها استفاده نمود. (8)

دی‌اکسان مورد استفاده از نوع 1 و 4 دی‌اکسان از نوع خالص تجارتي آن می‌باشد که حاوی حداقل 99 درصد از 1 و 4 دی‌اکسان است. البته سایر دی‌اکسان‌ها نظیر 1 و 3 و یا دی‌اکسان‌های با مقادیر

خلوص متفاوت قابل استفاده هستند. افزودن دي اكسان به شورابه‌هاي حاوي $MgCl_2$ سبب رسوب كردن كلريد منيزيم مي‌شود، در مقايسه دي اكسان با بسياري از حلال‌هاي ديگر ديده مي‌شود كه قدرت رسوب‌دهي آن بيشتر است. به اين ترتيب كلريد منيزيم از ساير كلريد‌هاي فلزات قليايي جدا مي‌شود. اين پروسس بيشتر مناسب براي شورابه‌هاي حاصل از سنگ‌هاي كارناليت و يا شورابه‌هائي كه حاوي 340-250 و يا ترجيحاً 330-300 g/l از $MgCl_2$ هستند مي‌باشد كه به همراه آن عموماً 50-35 g/l كلريد پتاسيم و 35-25 g/l كلريد سدیم وجود دارد. ساير شورابه‌ها مثلاً آنها كه از پروسس كردن Bischofite بدست مي‌آيند و حاوي مقادير بيشتر از كلريد منيزيم و مقادير كمتر از كلريد فلزات قليايي نسبت به شورابه‌هاي حاصله از كارناليت هستند را نيز به اين ترتيب مي‌توان عمل كرد. در اين روش كلريد منيزيم به صورت دي اكسانات (احتمالاً با فرمول $(MgCl_2 \cdot 6H_2O) \cdot (C_2H_4)_2O$) بدست مي‌آيد.

مقدار دي اكسان لازم بستگي به تركيب درصد شورابه خواهد داشت. عموماً مصرف دي اكسان كمتر بازدهي رسوب را کاهش مي‌دهد. مصرف مقادير بيشتر دي اكسان سبب کاهش گزينش پذيري مي‌گردد. لذا به طور مثال براي عملكرد شورابه‌هاي كارناليت در حدود 10 الي 25 درصد حتمي بر مبناي كل حجم شورابه و دي اكسان مناسب خواهد بود. دماي كار در محدوده 21-26 C بوده ولي مي‌توان در دماهاي پائين نيز عمل كرد. کاهش دما سبب افزايش بازدهي مي‌گردد. فشار عملياتي اتمسفيك است. شستشوي رسوب با مقادير كم از دي اكسان گزينش پذيري عمل را افزايش مي‌دهد.

دي اكسان را مي‌توان از مايع صاف شده و رسوب دي اكسانات حاصله بازيابي نمود. روش بازيابي هر کدام متفاوت است. مايع صاف شده حدود 65-70 درصد دي اكسان اوليه افزوده شده را دارا است. اين حلال را مي‌توان به طور كم از طريق تقطير ترجيحاً تحت شرايط خلاء بازيابي نمود. آزوتروپي حاوي 80 درصد دي اكسان و 20 درصد آب حاصل مي‌شود كه از آن مي‌توان براي جداسازي كلريد منيزيم از محلول مادر استفاده كرد. بخشي از دي اكسان باقيمانده كه حدود 25-30 درصد اوليه مصرفي آن است در رسوب به صورت درگير شده باقي مي‌ماند و بخشي ديگر به صورت حلال است. به منظور جداسازي مورد آخر كه حدود 15 درصد از كل حلال اوليه را تشكيل مي‌دهد شستشوي رسوب كافي است. شستشو را مي‌توان با آب سرد يا گرم و يا با محلول مادر سرد و يا گرم انجام داد.

حلال درگير شده به شكل دي اكسانات كه حدود 20-25 درصد حلال اوليه مصرفي را تشكيل مي‌دهد مي‌توان از طريق خشك كردن بدست آورد. خشك‌كن‌هاي بسترهاي متحرك (Fluidized bed) در عمل نتيجه خوبي را داده‌اند. نوع ديگر خشك‌كن بشكه‌اي چرخان (Rotating Drum) مي‌باشد. پس از مرحله خشك كردن، كلريد منيزيم به صورت يك محصول سفيد پودري كه مقدار آب هيدراته دارد بدست مي‌آيد. اين مقدار آب به شرايط عمليات خشك كردن بستگي پيدا مي‌كند.

شرح آزمایش با دی اکسان

بر مبنای توضیحات فوق دی اکسان به عنوان ماده آلی مناسب جهت بازیابی $MgCl_2$ انتخاب گردید. نوع خالص دی اکسان در تحقیق مورد نظر خریداری شده، آزمایش‌های اولیه‌ای بر روی آن انجام گرفته است که به شرح زیر می‌باشند:

در ابتدا کار را با نمونه حقیقی آب نمک (تلخابه) شروع نکردیم و اثر دی اکسان را بر محلول‌های خالص $MgCl_2$ به صورت کیفی بررسی نمودیم. محلول‌های با غلظت 5، 10، 15، 20، 25، 30، 50 درصد وزنی $MgCl_2 \cdot H_2O$ آماده کرده و مقدار دی اکسان مورد نیاز را از رابطه استوکیومتری محاسبه نموده و حدود 20-30 درصد بیشتر از مقدار استوکیومتری دی اکسان به سیستم اضافه نمودیم تا از کامل شدن واکنش اطمینان حاصل شود. Ph سیستم در این مرحله حدود 6/5-7 بود، این نمونه‌ها در مدت زمان‌های مختلف از حدود 1 ساعت، 1 شبانه‌روز و 1 هفته نگهداری شد و در فواصل مختلف سیستم همزده شد. اما هیچ رسوبی تشکیل نگردید. مجدداً همین نمونه‌ها آماده شد و Ph محیط بوسیله HCl در حدود 1، 3 و 5 اسیدی گردید اما باز هم هیچ تغییری در نتیجه حاصل نشد، سپس ph محیط بوسیله محلول آمونیاک در حد 9 و 10 قلیایی شد. رسوبی سفید رنگ در زمانی کوتاه تشکیل گردید که حدس زده شد مربوط به هیدروکسید باشد، برای پی‌بردن به صحت حدس نمونه‌های مشابه درست گردید اما دی اکسان به نمونه اضافه نشد و همان مقدار محلول آمونیاک افزوده شد. رسوبی مشابه آنچه در بالا ذکر گردید تشکیل شد. پس پی برده شد که این رسوب مربوط به اثر دی اکسان نبوده است.

در تحقیقی دیگر مقداری فرضی در حدود 2-1/5 گرم NaCl به سیستم اضافه شد تا شاید به دلیل اثر یون مشترک، رسوبی تشکیل شود اما هیچ رسوبی ایجاد نگردید. در مرحله نهایی نمونه مثال اول patent مربوط به دی اکسان تهیه گردید و دقیقاً میزان دی اکسان افزوده شده توسط آنها، به نمونه اضافه گردید، اما باز هم رسوبی تشکل نشد. طبق بررسی‌های انجام شده، پی برده شد که در روش مربوط به دی اکسان، یک افزاینده به سیستم زده شده است که باعث شروع پدیده هسته‌زایی اولیه در رسوب و در ادامه رشد کریستال‌های رسوب گردیده است که امید است با آزمایشات و مطالعات بیشتر به این افزایش پی برده شود.

نکته مهم‌تر آنکه دی اکسان یک ماده سرطان‌زا است و هرگونه تحقیقی با این ماده بایستی با استفاده از ماسک و پوشش و رعایت مسائل ایمنی خاص صورت گیرد. با توجه به موارد فوق روش دی اکسان از لحاظ صنعتی و زیست محیطی مناسب به نظر نمی‌رسد، گرچه آزمایش‌های دیگری در خصوص آن در دست اجرا است.

بازیافت کلرید منیزیم به کمک الکلها

این اختراع در خصوص جداسازی و بازیافت کلرید منیزیم از مخلوط نمک‌های جامد کلرید منیزیم و کلریدهای فلزات قلیائی است. در حالت عادی کلرید منیزیم از محلول‌های آبی حاوی کلرید منیزیم و سایر نمک‌های فلزات قلیائی و قلیائی خاکی همانند کلریدهای سدیم، پتاسیم و کلسیم به کمک رسوبدهی نمک مضاعف آن یعنی کارنالیت جداسازی می‌گردد. این روش یک عیب بزرگ دارد و آن این است که کلرید منیزیم بدست آمده شامل مقدار قابل توجهی ناخالصی از قبیل کلریدسدیم و کلرید پتاسیم می‌باشد. بنابراین وجود این ناخالصی‌ها کاربرد کلریدمنیزیم را در برخی فرآیندها همانند فرآیند الکترولیز جهت استحصال فلز منیزیم محدود می‌سازد.

در فرآیند کارنالیت، کلرید منیزیم از یک محلول آهکی استحصال می‌شود که این روش باعث احتباس برخی نمک‌های مزاحم مانند کلرید سدیم و کلرید پتاسیم در محصول می‌شود. یکی از مزایای این روش این است که با یک روش ساده و موثر و اقتصادی هیدرات‌های کلرید منیزیم با خلوص زیاد از مخلوط جامد نمک‌های دیگر که عمدتاً حاوی کلرید منیزیم است جداسازی می‌گردد.

به طور کلی در این روش با اختلاط و یا به گفته بهتر لیچینگ یک مخلوط جامد نمک اسیدی شده که عمدتاً حاوی کلرید منیزیم هیدراته و سایر نمک‌های فلزات قلیائی و قلیائی خاکی به ویژه کلرید سدیم و کلرید پتاسیم است به کمک اتانول و یا متانول که متانول ترجیح داده می‌شود می‌باشد. نسبت وزنی حلال به مخلوط نمک‌ها بستگی به درجه حرارت، میزان کلرید منیزیم هیدراته و نوع حلال دارد. بر اثر این اختلاط تقریباً تمامی کلرید منیزیم موجود در مخلوط نمک‌ها وارد فاز آلی غیرآبی شده و به این وسیله کلرید منیزیم از سایر املاح جدا می‌گردد. فاز آلی به کمک فیلتراسیون یا سانتریفیوژ از باقیمانده نمک‌های نامحلول جدا می‌شود و سپس به کمک یک فرآیند حرارتی همانند تبخیر یا خشک کردن پاششی کلرید منیزیم هیدراته جداسازی می‌گردد. میزان حلال بکار رفته باید به اندازه‌ای باشد تا تمامی کلرید منیزیم موجود در مخلوط نمک‌ها را بتواند در خود حل نماید. به عنوان مثال برای بازیابی کلریدمنیزیم دوآبه در 25C نسبت وزنی حلال به نمک بایستی 1/8 تا 2/4 برابر باشد و به علاوه نسبت وزنی متانول به آب نبایستی از مقدار تقریبی 8/75 تجاوز نماید. عمل استخراج بایستی با همزدن‌های شدید و در pH ظاهری حدود 5 یا کمتر صورت گیرد تا از تشکیل الکلات جامد جلوگیری شود و درجه حرارت مابین 0 C تا 50 C و ترجیحاً بین 20 C تا 35 C باشد. برای تنظیم pH می‌توان از اسیدهای معدنی متداول همانند HCl به مقدار کافی استفاده نمود. این روش برای خالص‌سازی کلریدمنیزیم دو و چهارآبه بسیار مناسب است ولی درجه خلوص کلرید منیزیم شش آبه بدست آمده در این روش پائین‌تر از دو نمک قبلی می‌باشد. تجربه‌ای که در این زمینه انجام شده است شامل فرآوری مخلوط جامدی به

وزن 200 گرم با ترکیب 78/1 درصد کلرید منیزیم و 0/13 درصد کلرید پتاسیم، 1/01 درصد کلرید سدیم و 1/3 درصد اکسید منیزیم و باقیمانده تا موازنه کلی مقدار آب تبلور می‌باشد. این مخلوط در ظرفی ریخته شده و با 500 cc متانول (نسبت وزنی حلال به نمک تقریباً 1/98) در دمای 30C استخراج صورت گرفته است. زمان اختلاط حدود 90 دقیق بوده است. در این حال فاز مایع حاوی متانول و کلرید منیزیم و فاز جامد حاوی کلرید سدیم، کلرید پتاسیم و کلرید منیزیم حل نشده می‌باشد. دوغاب حاصل فیلتر شده و مواد جامد از فاز مایع جدا شد. وزن فاز مایع 519 گرم بود که پس از آنالیز مشخص گردید که حاوی حدود 25/3 درصد کلرید منیزیم و 0/0101 درصد کلرید پتاسیم و 0/0074 درصد کلرید سدیم و باقیمانده آب است. محلول حاصل پس از تبخیر و خشک شدن در 120 به مدت 6 ساعت ماده جامدی به وزن 162 گرم بر جای گذاشت که دارای ترکیب زیر بود:

66/30	کلرید منیزیم
33/3	آب
1/1	متانول
0/04	کلرید پتاسیم
0/01	کلرید سدیم
0/51	کلرید کلسیم
0/37	اکسید منیزیم
<hr/>	
101/64	جمع کل

این آزمایش نشانگر استخراج 86 درصد کلرید منیزیم دوآبه می‌باشد. تجربه مشابهی بر روی استحصال کلرید پتاسیم از شورابه‌های ایران به ویژه شورابه مرداب گاوخونی انجام شده است. در این روش از فرآیند استخراج برای جداسازی کلرید پتاسیم ابتدا شورابه تغلیظ شده و سپس متبلور می‌شود. آنالیز این بلورها ترکیب مخلوط را مشخص می‌کند عمدتاً شامل کلرید سدیم، کلرید پتاسیم، کل منیزیم می‌باشد. مراحل جداسازی به ترتیب زیر می‌باشند:

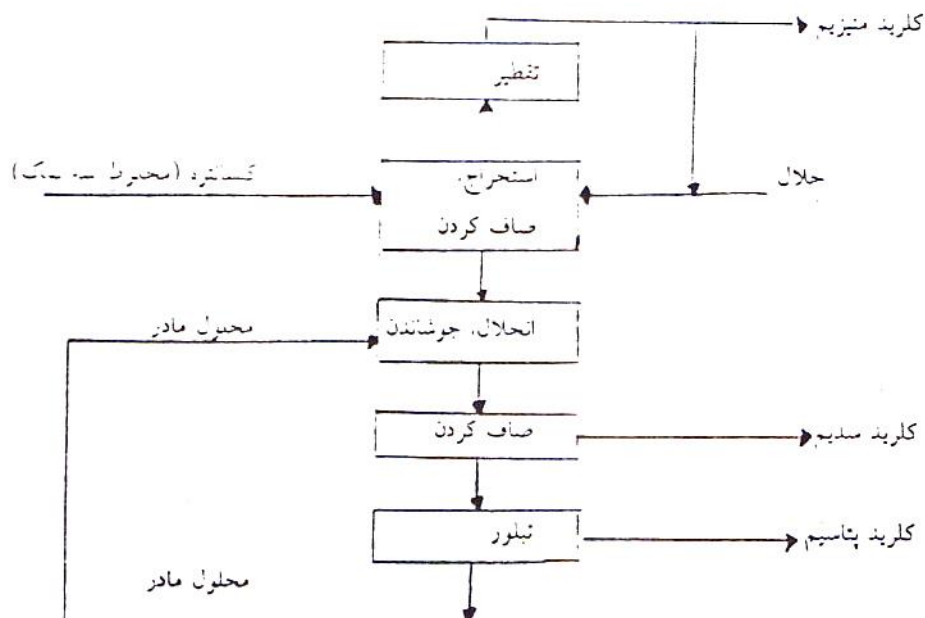
الف- جداسازی کلرید منیزیم

نظریه اینکه حلالیت کلرید منیزیم در برخی حلال‌های آلی بیش از دو نمک دیگر است با انتخاب اتانول به عنوان حلال مناسب می‌توان طی یک مرحله، کلرید منیزیم را استخراج نموده و سپس به کمک تقطیر، حلال کلرید منیزیم را جدا کرده و حلال بازیابی گردد.

ب- جداسازی کلرید پتاسیم از کلرید سدیم

در این مرحله با استفاده از تفاوت حلالیت این نمک در آب در دماهای متفاوت جداسازی صورت می‌گیرد (ترتیب جزء به جزء) تجربه نشان داده شده است که در دمای جوش محلول (کمی بالاتر از C 100) حلالیت کلرید پتاسیم دوبرابر حلالیت کلرید سدیم است)

بنابراین جوشاندن محلول حلالیت کلرید پتاسیم تا دو برابر افزایش می‌یابد، در حالیکه حلالیت کلرید در حال جوش از محلول جداسازی می‌گردد و سپس با سرد کردن محلول کلرید پتاسیم رسوب می‌کند. نمودار جریان این فرآیند به صورت زیر است:



شکل 18- نمودار جریان فرآیند استخراج با الکل

نتایج حاصل از این تجربه در واحد نیمه صنعتی به صورت زیر می‌باشد:

بازده (%)	درجه خلوص (%)	فرآورده
۸۲.۹۵	۹۹/۰	کلرید منیزیم
۸۴/۱	۹۵/۵	کلرید پتاسیم
۸۱/۴	۹۵/۷	کلرید سدیم

ضمیمه

آنالیز شیمیایی تلخابه موجود

کاتیون‌ها

کاتیون‌ها:

Na	K	Mg	Ca	Fe	Li
۸۴.۹۷۰	۱۰/۶۹۰	۲۸/۰	۰/۲۸۴	۰/۰۰۳۱	< ۰/۰۰۰۵

آنیون‌ها:

SO ₄	Cl	BO ₃	SiO ₂
۵۲/۴۴	۲۱۳/۰	۰/۰۰۵۳	۰/۰۰۲۷

غلظت آنیون‌ها و کاتیون‌ها بر حسب میلی‌گرم در هر میلی‌لیتر نمونه اعلام گردیده است.

مراجع

1-Linke, W.F.Seidel. A.A.Solubilities of inorganic and Metal organic. Compound, 4 th ed .American chemical Society : Washington, Dc, 1965

- 2- Korin.Ej. and Roy A.S.Heterogeneous Equilibrium in the Quinary System NaCl-KCl-MgCl₂-CaCl-H₂O in the 0-50 °C Temperature range", J.Chem. Eng. Data, 1988, 33,60-64.
- 3-Neitzel and etal, Recovery of substantially Potassium-free hydrated Magnesium chloride from contaminated aqueous solutions. United states patent Number 3,852,044, Dec.1979.
- 4- Moote and etal, Removal and recovery of Magnesium, Strontium and Barium from brines. United states patent Number 4,495,160, Jan 22, 1985.
- 5-Mutaz I.S.Al. and Wagialia K.M., "Production of Magnesium from desalination brines". Resources, Conservation and recycling, 3(1990), 231-239.
- 6- Kbil M.A., Ghazy S.E., Abeidu, A.M. and Metwaly N.M.El., " Comparative study of selective separation of Magnesium from brine and seawater., separation science and technology, 30(20), 3787-3799, 1995.
- 7- Khamizov R.Kh.Mironova, L.J.Tikhonov N.A., Bychkov, A.V. and Poezd, A.D. Recovery of pure Magnesium compounds from seawater by the use of the effect of isothermal super saturation in the Ion-Exchange process"., separation science and technology, 31(1), 1-20, 1996.
- 8- Mulhouse A.A. and Pfastatt-Richwiller, B., Recovery of Magnesium chloride from brines. French patent. Patent Number: 4,162,297, Jul, 24, 1979.
- 9- Gaska, R.A.,"Purification of Magnesium chloride with alcohol". US patent 3,357,800, Dec. 12, 1967.
- 10- Weissenberg, U.W., " Method of preparing anhydrous Magnesium halides", US patent 3,419,347, Dec. 13, 1968.
- 11- Weissenberg, U.W., " Method of preparing anhydrous Magnesium chloride, bromide, and iodide", US patent 3,440,006, Apr. 22, 1969.
- 12- افضل زاده، سوسن و وافي، حسن، "كسب دانش فني جهت استخراج كلريد پتاسيم از شورابه هاي طبيعي ايران"، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، سال 16، شماره 1، سال 1376، صفحات 78-

