

استخراج انتخابی منیزیم از تلخابه با استفاده از هیدروکسید سدیم: مطالعات آزمایشگاهی و نیمه صنعتی

مهدی شاهجوئی^۱، عبدالرضا حرمتی^۱، بهرام رضایی^{۲*}

^۱ دانشکده مهندسی معدن، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران
^۲ دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

تاریخچه داوری:

دریافت: ۱۲ اردیبهشت ۱۳۹۶
بازنگری: ۱۸ مهر ۱۳۹۶
پذیرش: ۹ آبان ۱۳۹۶
ارائه آنلاین: ۲۹ آبان ۱۳۹۶

کلمات کلیدی:

املاح دریایی
هیدروکسید منیزیم
پساب دریاچه‌های نمک
حوضچه پلی اتیلن
شورابه
راکتور نیمه صنعتی
شستشو و پالایش

چکیده: با کاهش سریع ذخایر معدنی، استخراج عناصر از شورابه‌ها و تلخابه‌ها (مانند منیزیم، پتاسیم و سدیم) مورد توجه خاصی قرار گرفته است. اگرچه املاح دریایی در علوم مختلفی کاربرد دارند اما استفاده از آن‌ها به دلایل مختلف اقتصادی و صنعتی محدود شده است. در مطالعه حاضر، ما روشی مقرون به صرفه برای استخراج هیدروکسید منیزیم با استفاده از هیدروکسید سدیم در مقیاس آزمایشگاهی (۱۰۰۰ میلی لیتر) و نیمه صنعتی (۵۰۰۰ لیتر) ارائه کردیم. تحقیقات آزمایشگاهی به منظور بهینه‌سازی عوامل مهم شستشو با ترکیبی از آب دریا و آب شیرین و بهترین دانسیته تلخابه برای افزودن هیدروکسید سدیم انجام شد. بالاترین عیار و بازیابی در ۱۵ دقیقه با مصرف ۵ میلی لیتر هیدروکسید سدیم و سرعت همزن ۱۸۰ دور در دقیقه در ۵ مرحله شستشو با ۲ لیتر آب شیرین و ۹ لیتر آب دریا به ترتیب ۹۹/۷ درصد و ۴۶/۸۷ درصد بود. نتایج چرخه شستشو نشان داد کلاسیفایر دارای نتایج قابل قبولی نبوده ولی با استفاده از ۳ حوضچه پلی اتیلنی مشابه می‌توان به نتایج بسیار نزدیک در مقیاس آزمایشگاهی دست یافت. در ارزیابی‌های نیمه صنعتی بر تأسیس یک حوضچه برای نگهداری پساب دریاچه‌های نمک به مدت ۷ روز تأکید شد که منجر به افزایش غلظت کانی‌های شوئینیت و کائینیت گردید و با نتایج XRD همخوانی کامل داشت.

۱- مقدمه

ذخایر معدنی جهان در آینده‌ای نه چندان دور به اتمام خواهد رسید. شورابه‌های حاصل از تبخیر تدریجی آب دریا و کارخانه‌های نمک‌زدایی حاوی مواد معدنی مهمی هستند. این امر باعث گردید تا چنین ذخایری به عنوان منبعی بالقوه و اقتصادی در نظر گرفته شود. این در حالی است که استحصال این املاح، علاوه بر مباحث اقتصادی می‌تواند بروز مشکلات زیست محیطی را به طور چشمگیری کاهش دهد. اگرچه امروزه این پساب‌ها عاملی مخرب در محیط زیست شناخته می‌شوند اما در گذشته به آب دریا بازگردانده می‌شدند. این امر بر تصفیه و فیلتراسیون تلخابه‌ها تأکید می‌کند. لازم به ذکر است، با توجه به وجود کارخانه‌های بزرگ نمک‌زدایی و سواحل بکر طبیعی، بخش زیادی از این پساب‌ها (تلخابه‌ها) در منطقه خلیج فارس و کشورهای عربی تولید می‌شود. به طور خاص، منیزیم دومین عنصر فراوان در آب دریاست که در میان سایر عناصر غلظت آن در تلخابه تا ۴۰ کیلوگرم در هر مترمکعب افزایش می‌یابد. با این حال، فعالیت‌های محدودی جهت استحصال این عنصر از شورابه‌ها و تلخابه‌ها صورت گرفته است [۶-۱]. از طرفی پس از گذشت چند دهه، مصرف منیزیم که پس از مشکلات

جنگ جهانی اول و دوم به طور چشم‌گیری کاهش یافته بود، مجدداً در حال افزایش است [۶]. علت این امر را می‌توان در مشخصات فیزیکی و شیمیایی این عنصر در بخش‌های مختلف صنعت از جمله داروسازی دانست. منیزیم با دانسیته ۱/۷۴ گرم بر سانتیمتر مکعب، سبک‌ترین ساختار صنعتی جهان است. این فلز در بخش‌های مختلف صنعت چون صنایع متالورژی و اتومبیل‌سازی، مواد اصلی دیرگداز، داروسازی، کاغذسازی و خمیر کاغذ، تصفیه آب و پساب‌های صنعتی کاربرد دارد [۷-۹].

از معروف‌ترین مواد شیمیایی مورد استفاده برای بدست آوردن منیزیم از تلخابه‌ها در مقیاس صنعتی می‌توان به آهنک، آمونیاک و دولومیت اشاره کرد که در فرایند الکترولیز مورد استفاده قرار می‌گیرد. با این حال، استفاده از این عناصر در فرایند الکترولیز باعث بروز خطر انفجار یا کلسینه شدن در فرایند الکترولیز می‌شود [۲ و ۶]. در چند دهه اخیر، هیدروکسید سدیم جهت ترسیب هیدروکسید منیزیم، به عنوان عامل قلیایی جایگزین مورد توجه خاصی قرار گرفته است. به نظر می‌رسد استفاده از هیدروکسید سدیم علیرغم ترسیب آهسته هیدروکسید منیزیم امیدوارکننده است [۱۰-۱۴].

اندازه ذرات، شکل و سطح آگلومراسیون از عوامل کلیدی استفاده از

* نویسنده عهده‌دار مکاتبات: rezai@aut.ac.ir

واقع شده است. شورابه‌های خلیج فارس به وسیله خور دورق به محلی دورتر از منبع اصلی هدایت شده است تا از تلاطم آب دریا گرفته شده و جریانات رفت و برگشتی کمتر شود. این شورابه‌ها به وسیله پمپ‌هایی به حوضچه‌های تبخیر هدایت شده و طی فرایند تبخیر افزایش غلظت پیدا می‌کنند. پس از استحصال نمک، پساب از دریاچه‌های نمک‌زدایی تولید می‌شود. تلخابه سپس به حوضچه‌های جداگانه برای دفع پساب انتقال و مطالعات ما از این قسمت آغاز گردید. برای تعیین بهتر و شناسایی منطقه از عکس‌های هوایی گوگل استفاده شد (شکل ۱). نمونه‌ها در فصل گرم از نقطه شروع تخلیه پساب در بازه زمانی تیر تا مهر ۱۳۹۵ (ژوئن-سپتامبر ۲۰۱۶)، با متوسط رطوبت نسبی ۳۲ درصد، متوسط دمای آب تلخابه ۲۳ درجه سانتی‌گراد در $pH \approx 7$ و دانسیته ۱/۲۶ گرم بر سانتیمتر مکعب انجام شد.



شکل ۱. عکس هوایی از منطقه مورد مطالعه

Fig. 1. The salt ponds of study area

هیدروکسید منیزیم در صنعت است. محققان زیادی، این پارامترها را تحت تأثیر دما مورد بررسی قرار داده‌اند. آن‌ها دریافتند ماهیت ماده شیمیایی در عملیات ترسیب هیدروکسید منیزیم از تلخابه بر تمامی این پارامترها تأثیر می‌گذارد. در دمای بالای ۶۰ درجه سانتی‌گراد ابعاد ذرات کریستال‌های اگومره کوچک و در دمای پایین‌تر از ۶۰ درجه سانتی‌گراد ابعاد این کریستال‌ها به شکل اجسام کروی بزرگ‌تر به همراه کاهش تعداد آن‌ها شکل می‌گیرد [۴ و ۱۱]. در همین راستا سانگ و همکاران^۱ ۲۰۱۱، مطالعات گسترده‌ای بر روی خصوصیات ابعادی محصول تولید شده انجام دادند. آن‌ها دریافتند محصول تولیدی دارای ابعاد ۳ تا ۶ میکرومتر است [۱۵]. همچنین مطالعات سینتیکی حاکی از آن بود که این رسوب به فرم γ -تینی است که فرایند فیلتراسیون را با مشکل مواجه می‌کند [۱۶]. در ادامه این مطالعات محققان دیگری تأثیر pH را مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها متوجه شدند در نقطه پایانی فرایند عملیات تصفیه و فیلتراسیون مختل خواهد شد [۱۳]. نتایج تحقیقات ترک و همکاران [۶] در سال ۱۹۹۵ نشان داد، همزن محلول حاوی کنسانتره^۲ می‌تواند فرایند فیلتراسیون را تا حد زیادی بهبود بخشد [۱۰]. اخیراً محققان در راستای افزایش مقیاس فرایند، راکتوری در مقیاس آزمایشگاهی و به‌طور غیرپیوسته طراحی کردند که با استفاده از این فرایند می‌توان خلوص منیزیم را تا بیش از ۹۸ درصد افزایش داد.

با وجود تحقیقات گسترده در مقیاس آزمایشگاهی، اطلاعات اندکی پیرامون بهینه‌سازی پارامترهای زمان ماند، غلظت تلخابه، شست‌وشوی ترکیبی با آب دریا و همزن کنسانتره منیزیم در دسترس است. هدف از انجام این مطالعه، بهینه‌سازی این پارامترها در فرایند تولید کنسانتره با استفاده از هیدروکسید سدیم بود. شناسایی و بهینه‌سازی این پارامترها علاوه بر در اختیار قرار دادن اطلاعات پایه از مسیر فرایند، زمینه و کلید راه را برای افزایش مقیاس فراهم می‌کند. علاوه بر این، مطالعه حاضر در مقیاس نیمه‌صنعتی نیز انجام شد. با این کار، صحت کار آزمایشگاهی در مقیاس بزرگ‌تر بررسی شده و زمینه استفاده این فرایند در مقیاس‌های بزرگ‌تر نیز مورد بررسی قرار گرفت. همچنین این تحقیق می‌تواند اطلاعات بنیانی و لازم برای افزایش بازایی فرایند در تحقیقات آتی را در اختیار علاقه‌مندان و محققان قرار دهد.

۲- الگوسازی نظری یا تجربی

در این بخش ابتدا منطقه مورد مطالعه و روند تولید تلخابه مورد بررسی قرار می‌گیرد. سپس مطالعات آزمایشگاهی روی ماده هیدروکسید سدیم و تعیین بهترین ماده شیمیایی جهت استحصال هیدروکسید منیزیم از تلخابه ارائه می‌شود. در پایان روش انجام مطالعات نیمه‌صنعتی بیان شده است.

۲-۱- روند تولید تلخابه و نمونه‌برداری

منطقه مورد مطالعه در خلیج فارس در ۱۲ کیلومتری جاده آبادان-ماهشهر

۲-۲- فرایند تولید هیدروکسید منیزیم
 ۲-۱-۲-۱- مقیاس آزمایشگاهی
 مطالعات مرحله آزمایشگاهی با استفاده از هیدروکسید سدیم (مرک، آلمان) انجام شد. در مطالعات آزمایشگاهی که با استفاده از یک لیتر تلخابه، ابتدا مقدار مصرف هیدروکسید سدیم مورد استفاده برای افزایش pH واکنش بهینه شد. در تمامی مراحل آزمایش غلظت هیدروکسید سدیم ثابت و برابر ۱۲/۵ مولار بود. یون منیزیم با استفاده از روش کمپلکسومتری با EDTA و مقدار سولفات موجود در کنسانتره تولیدشده با استفاده از روش گراویمتری مورد ارزیابی و از طریق رابطه‌ی زیر درصد حذف آن‌ها از محلول محاسبه گردید [۱۷ و ۱۸]:

$$R = [1 - (C/C_0)] \times 100 \quad (1)$$

که در آن، C غلظت باقیمانده یون فلزی منیزیم و آنیون سولفات در محلول تیتر شده و C_0 غلظت یون در محلول اولیه است. ضریب گزینش پذیری متناظر با یون منیزیم و سولفات در تعادل تبادل بار محلول نیز از رابطه زیر محاسبه شد [۱۸]:

1 Song, Xingfu, et al
 2 Concentrate

۲-۲-۲- مقیاس نیمه‌صنعتی

در فرایند نیمه‌صنعتی از حوضچه‌های تخلیه پساب، ۵۰۰۰ لیتر تلخابه به مخزن واکنش ($1800 \times 1800 \times 2770 \text{ mm}^3$) انتقال یافت. سپس با پمپی جداگانه هیدروکسید سدیم (۱۲/۵ مولار) طی مدت‌زمان ۱۰ دقیقه از مخزن نگهداری ماده شیمیایی ($1050 \times 1050 \times 1430 \text{ mm}^3$) به مخزن واکنش افزوده شد. هیدروکسید سدیم از پتروشیمی اروند تهیه شد. پس از فرایند قلیایی به محصول ۵ دقیقه زمان داده شد تا فرایند ترسیب در داخل مخزن صورت گیرد. کنسانتره تولیدشده سپس از طریق شیر انتهایی مخزن نگهداری تلخابه تخلیه شد. پس از تخلیه تلخابه، دو مرحله مختلف شست‌وشو مورد بررسی قرار گرفت. این مراحل به شرح زیر هستند:

۱. شست‌وشو با کلاسیفایر آبی ($500 \times 500 \times 6000 \text{ mm}^3$) با ماریچ با دور پایین که دارای خروجی سیستم آب از انتهای ماریچ و افزودن آب شست‌وشو از بالای سیستم است. مخزن آب شیرین ($2300 \times 2300 \times 2900 \text{ mm}^3$) و مخزن آب دریا ($1600 \times 1700 \times 2750 \text{ mm}^3$) به مدت ۵ دقیقه باز گردید.
۲. شست‌وشو با ۳ مخزن افقی روباز با ابعاد مشابه ($1000 \times 1000 \times 2500 \text{ mm}^3$) در این سیستم پس از تخلیه کنسانتره به داخل مخزن اول از یک همزن (۱۸۰ دور بر دقیقه) برای یکنواخت سازی استفاده و پس از مدت‌زمان ۵ دقیقه و شست‌وشو با آب دریا به مخزن دوم انتقال یافت. این عمل برای مخزن دوم با آب شیرین تکرار و سپس کنسانتره بر روی سرند آگیری ۶ میلی‌متر ($1500 \times 3000 \times 1200 \text{ mm}^3$) ریخته شد (شکل ۲).

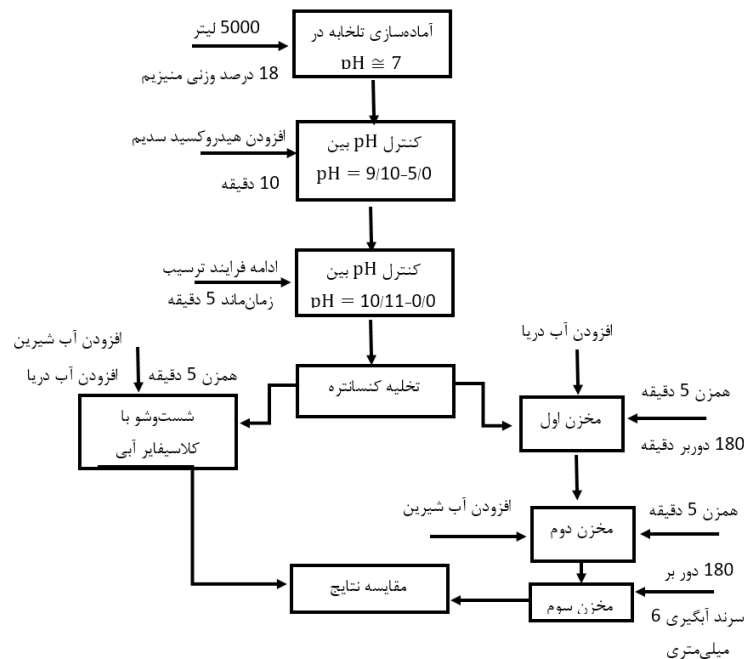
$$K_X^{Y \text{ charge}} = R_{Mg} / R_{Sul} \quad (2)$$

که در آن $K_X^{Y \text{ charge}}$ ضریب گزینش پذیری ظاهری و R_{Mg} و R_{Sul} به ترتیب درصد حذف یون منیزیم و سولفات از محلول است. سپس برای بهینه‌سازی عوامل مؤثر و تعداد مراحل شست‌وشو یک مرحله طراحی آزمایش در زمان ۱۵ دقیقه و دور همزن ۱۸۰ دور بر دقیقه صورت گرفت. در این مرحله ابتدا عیار فرایند بدون تغییر پارامترها در زمان و سرعت ثابت محاسبه و سپس بهترین حالت برای ادامه فرایند انتخاب شد. جدول ۱ این امر را نشان می‌دهد.

جدول ۱. نتایج شست‌وشو با شرایط مختلف توسط آب شیرین و دریا

Table. 1. Washing results under different conditions by seawater and drinking water

گام	تعداد مراحل شست‌وشو	مجموع مصرف آب شیرین (لیتر)	مجموع مصرف آب دریا (لیتر)
۱	۳	۹	۰
۲	۳	۰	۹
۳	۴	۱	۹
۴	۵	۲	۹
۵	۶	۳	۹



شکل ۲. روند تولید هیدروکسید منیزیم در فرایند نیمه‌صنعتی

Fig. 2. Flow sheet of production magnesium hydroxide in pilot scale

جدول ۲. آنالیز شیمیایی از تلخابه

Table. 2. Chemical analysis of bitterm

درصد وزنی آنیون‌ها و کاتیون‌ها					درصد وزنی نمک‌ها				آب تلخابه	
Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Mg ²⁺	Na ⁺	K ₂ O	MgCl ₂	K ₂ SO ₄	MgSO ₄	NaCl	آب	نمک
۴۵/۳۵	۱۸/۴۲	۱۷/۶۸	۱۴/۱۴	۴/۳۱	۳۶/۳۳	۱۹/۲۴	۴/۱۳	۳۵/۳۵	۵۲	۴۸

فاز منیزیم جامد به فاز محلول شود. به سبب این امر مجدداً میزان ترسیب کاهش یافت. مطالعات پیشین نشان دادند که افزایش pH در نتیجه افزایش قلیا منجر به ترسیب هیدروکسید منیزیم می‌شود. ترسیب منیزیم تقریباً در pH=۹/۰ آغاز شده، در pH=۱۰/۵ به‌طور چشمگیری افزایش یافته و در pH=۱۱/۰-۱۱/۵ عملاً به اتمام می‌رسد [۱۳]. در مطالعه حاضر نشان داده شد که زمان این فرایند در ۲۰-۵ دقیقه با روند افزایشی برای ترسیب مناسب است. به‌عنوان نتیجه، بهترین مقدار ترسیب هیدروکسید منیزیم با مقدار ۴۷/۷۰ گرم در زمان ۱۵ دقیقه با pH معادل ۱۰/۵ حاصل شد. از سوی دیگر بر اساس مشاهدات، تلخابه در آزمایشگاه در دمای طبیعی تبخیر شده و با افزایش غلظت میزان ترسیب نیز افزایش یافت. این امر آشکار کرد که چون غلظت تلخابه بر افزایش سایر یون‌ها به‌ویژه منیزیم تأثیرگذار است، می‌تواند به‌عنوان عامل مهمی در فرایندهای بعدی در نظر گرفته شود. به معنای دیگر، شکل ۳-ب تأثیر افزایش غلظت را با ثابت نگه‌داشتن پارامترها نشان می‌دهد. بر اساس این شکل، مناسب‌ترین زمان افزودن هیدروکسید سدیم در دانسیته ۱/۲۸ گرم بر سانتیمترمکعب است. همچنین افت ناگهانی دانسیته را می‌توان به ترسیب املاح در تلخابه مرتبط دانست. با این حال، غلظت متناسب با این دانسیته همیشه در دسترس نبوده و افزایش غلظت خارج از این بازه موجب اتلاف املاح تلخابه نیز شد؛ به همین دلیل، اقتصادی‌ترین بازه زمانی در دانسیته ۱/۲۶ گرم بر سانتیمتر مکعب در نظر گرفته شد که در مرحله تخلیه پساب اولیه قابل دستیابی بوده و از حجم خوبی برخوردار است.

۳-۱-۲- ارتباط بین بازیابی یون‌های منیزیم با یون سولفات

وجود سایر یون‌ها در کنسانتره هیدروکسید منیزیم می‌تواند عیار و بازیابی را به‌شدت تحت تأثیر خود قرار دهد. مثلاً وجود یون‌های سولفاتی سرعت هسته‌زایی را افزایش می‌دهد. بنابراین به‌منظور بررسی تأثیر آن بر روی منیزیم، ضریب‌گزینش‌پذیری و بازیابی مورد مطالعه قرار گرفت. جدول ۳ و شکل ۴ نتایج آن را نشان می‌دهد.

همان‌طور که داده‌های جدول ۳ نشان می‌دهد، با افزایش مصرف هیدروکسید سدیم درصد حذف یون‌های منیزیم و سولفات نیز افزایش می‌یابد. به معنای دیگر، با توجه به ترسیب مقادیر قابل‌توجهی سولفات همزمان با ترسیب هیدروکسید منیزیم، بازیابی منیزیم تحت تأثیر قرار گرفت

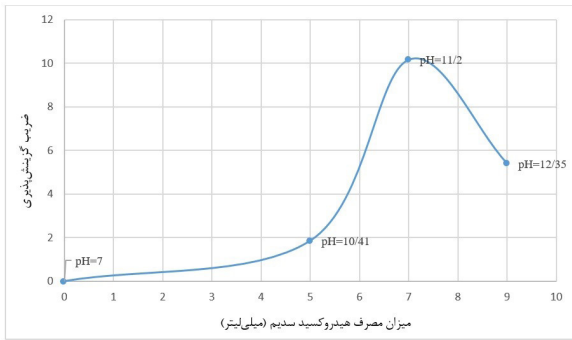
در فلوشیت^۱ نمایش داده شده در شکل ۲، ۵۰۰۰ لیتر تلخابه به عنوان خوراک اولیه در نظر گرفته شد و کلیه مراحل با استفاده اندازه‌گیری میزان تبخیر روزانه و دستگاه pH متر مورد ارزیابی قرار گرفت. میزان منیزیم در ابتدای فرایند با استفاده از روش تیتراسیون تخمین زده شد. همچنین افزودن هیدروکسید منیزیم به مدت ۱۰ دقیقه و همزمان با کنترل pH صورت گرفت. پس از این مدت به دلیل رسیدن به نقطه ترسیب منیزیم افزودن هیدروکسید سدیم قطع شد و تنها کنترل pH صورت گرفت. در ادامه، ۵ دقیقه به سیستم زمان داده شد تا فرایند ترسیب تکمیل شده و تخلیه کنسانتره صورت گرفت.

۳- نتایج و بحث

جدول ۲ متوسط غلظت عناصر و نمک‌های تلخابه را در دانسیته ۱/۲۶ گرم بر سانتیمترمکعب و pH=۷ نشان می‌دهد. بر اساس داده‌های جدول، غلظت یون‌های منیزیم و پتاسیم به ترتیب با مقادیر ۱۷/۶۸ و ۴/۳۱ (این عدد مربوط به نمک پتاسیم است) درصد به‌طور چشم‌گیری افزایش یافت درحالی‌که غلظت کلسیم تا اندازه‌ای کاهش یافت که می‌توان از آن چشم‌پوشی کرد (۰/۰۰۱ درصد). همچنین بیشترین مقدار نمک مربوط به نمک‌های کلریدی منیزیم و سدیم به ترتیب ۳۶/۳۳ و ۳۵/۳۵ درصد بود. این اعداد بر اساس وزن رسوبات خشک از بستر حوضچه پلی اتیلن به دست آمد. غلظت این املاح نسبت به آب دریا به ترتیب برای نمک‌های کلریدی منیزیم بیش از ۳ برابر و برای کلرید سدیم بیش از ۲ برابر افزایش پیدا کرد.

۳-۱-۱- نتایج آزمایشگاهی

۳-۱-۱- تأثیر زمان و غلظت تلخابه بر ترسیب هیدروکسید منیزیم
 شکل ۳-الف تأثیر زمان بر ترسیب هیدروکسید منیزیم حاصل از تلخابه نشان می‌دهد. بر اساس این شکل، تا زمان ۲۰ دقیقه میزان ترسیب افزایش پیدا کرده و در بازه زمانی ۲۰-۳۰ دقیقه روند ترسیب کمی کاهش یافته و بعداً آن به‌سرعت کاهش یافت. علت این امر می‌تواند ناشی از کاهش تعادل موقت یون منیزیم در محلول باشد که پس از آن با افزایش غلظت یون هیدروکسید، pH افزایش یافته و منجر به بر هم خوردن تعادل و تغییر



شکل ۴. ضریب انحلال پذیری در مقابل مصرف هیدروکسید سدیم

Fig. 4. Solubility coefficient versus sodium hydroxide consumption

جدول ۳. تأثیر مقدار مصرف هیدروکسید سدیم (۵/۱۲ مولار) بر روی حذف یون‌های سولفات و منیزیم از محیط آبی

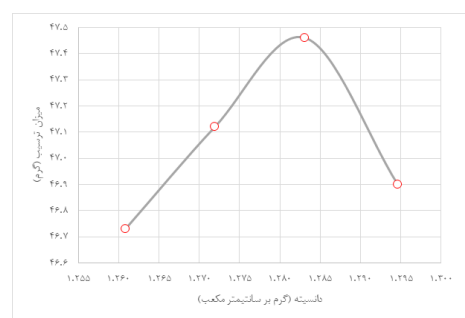
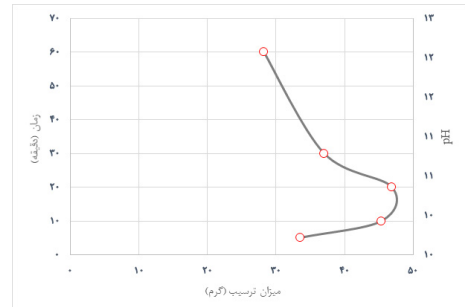
Table. 3. Effect of sodium hydroxide (12/5 M) on removal of sulfate and magnesium ions from aqueous media

مقدار مصرف هیدروکسید سدیم (میلی لیتر)	pH	درصد حذف سولفات از محلول	درصد حذف منیزیم از محلول
۵	۱۰/۴۱	۲/۸۹	۷/۲۷
۷	۱۱/۲	۳/۵۶	۲۵/۴۵
۹	۱۲/۳۵	۸/۰۷	۴۳/۶۳

۱-۳- خالص سازی و شست و شوی هیدروکسید منیزیم

جدول ۴ نتایج به دست آمده از گام‌های مورد استفاده در فرایند خالص سازی را نشان می‌دهد. این نتایج نشان داد با افزودن آب شیرین به میزان ۹ برابر حجم پالپ، هیدروکسید منیزیم به عیار ۹۵/۳۳ درصد رسید. از سوی دیگر با توجه به عدم دسترسی به آب شیرین و هزینه بالای آن، این مرحله عملاً اقتصادی نیست. به همین دلیل، مراحل بعدی با توجه به دسترسی رایگان به آب دریا انجام و بهینه ترین نقطه برای مصرف آب شیرین مورد استفاده قرار گرفت. نتایج نشان داد، مراحل اولیه شست و شوی ۳ لیتر کنسانتره با آب دریا که در دسترس و رایگان است، عیار از ۴۴ درصد اولیه به ۸۰/۵ درصد رسید. سپس طی دو مرحله شست و شوی با مجموع ۶ لیتر آب دریا عیار به بیش از ۹۵/۹ رسید. در مرحله پایانی ۲ لیتر آب شیرین به کنسانتره اضافه شد که عیار کنسانتره را تا ۹۹/۷ درصد افزایش داد که نسبت به فرایند ابتدایی بسیار ایده آل بود. مطابق با آنچه گفته شد، مرحله ۴

و با کاهش نمایان گردید. از طرف دیگر، شکل ۴ نشان می‌دهد که مصرف هیدروکسید سدیم به عنوان عامل افزایش یون هیدروکسید در مقادیر ۵ تا ۷ میلی لیتر دارای بیشینه ضریب گزینش پذیری است. این امر تأکید کرد که در این بازه زمانی با افزایش سرعت همزن می‌تواند درگیری سولفات در بین ژلاتین هیدروکسید منیزیم کاهش و بازیابی را افزایش داد؛ بنابراین، به ازای یک لیتر تلخابه از ۵ میلی لیتر هیدروکسید سدیم استفاده شد تا در اثر همزن و افزایش سرعت هسته‌زایی بتوان فرایند را کنترل کرد. نتایج کاملاً با مشاهدات آزمایشگاهی هم‌خوانی داشته و عملاً فرایند با مصرف ۱۱ میلی لیتر هیدروکسید سدیم مختل شد. این امر ناشی از تشکیل بیش از حد ماده ژلاتینی هیدروکسید منیزیم بود. مطالعات پیشین نشان دادند که $pH=12/4$ نقطه بار صفر هیدروکسید منیزیم است و ذرات ژلاتینی با سطح بزرگ دارای بار مثبت هستند. مطالعه حاضر تأکید کرد، سولفات با بار منفی با این ذرات اندرکنش داشته و می‌تواند در داخل این فضای ژلاتینی به دام بیفتد. این امر مصرف آب شیرین جهت شست و شو را بالا برد. هم‌چنین، بیشینه ضریب گزینش پذیری در $pH=11/2$ برای این فرایند به وقوع پیوست. بر اساس مشاهدات تجربی، در زمان شست و شو استفاده از همزن با دور پایین تأثیرگذار است اما دور همزن لازم است حداکثر تا ۲۰ دور در دقیقه در نظر گرفته شود. به عنوان نتیجه همزن ۱۸۰ دور بر دقیقه به این مقدار بسیار نزدیک بود و این سرعت برای مخلوط کردن هیدروکسید سدیم استفاده گردید.



شکل ۳. الف) داده‌های افزایش غلظت بر روی ترسیب تلخابه؛ ب) تغییرات زمان برحسب وزن املاح با استفاده از هیدروکسید سدیم (۵ میلی لیتر، ۵/۱۲ مولار)

Fig. 3. a) Increasing concentration data and precipitation of solution in bitterbn) Time laps of changing weight of concentrate using NaOH (5mLit, 12/5M)

در این فرایند از دو راکتور به ترتیب با عنوان مخزن واکنش و مخزن نگهداری ماده شیمیایی استفاده شد. حجم مخزن ماده شیمیایی به اندازه ۱۰۰۰ لیتر کاملاً مناسب بود. درحالی که حداکثر گنجایش مخزن واکنش ۵۰۰۰ لیتر در نظر گرفته شد. این مخازن باید حداقل ظرفیت یک هفته تولید را دارا باشند زمان آبیگری راکتور حداکثر ۵ دقیقه و زمان تخلیه تلخاب پس از ترسیب نیز ۵ دقیقه مناسب بود. برای همین در انتخاب پمپ و شیرهای خروجی باید دقت کافی را نمود. از سوی دیگر، قبل از پمپاژ آب دریا و یا تلخابه و یا آب شیرین جهت تولید یا شست‌وشو، عملیات فیلتر امری ضروری است. مکان قرار گرفتن مخزن‌های نیمه‌صنعتی شست‌وشو باید به‌گونه‌ای طراحی گردند تا ناخالصی‌های فیزیکی معلق در هوا و گردوغبارهای محلی به سیستم شست‌وشو وارد نگردد و عملیات شست‌وشو در زیر سقف و محصور انجام شود. این امر به دلیل وجود سولفات و رطوبت است که احتمالاً موجب مختل شدن واکنش یا کاهش بازیابی می‌شود. به این منظور باید مخزن‌های شست‌وشو از بتن با بدنه کاشی ساخته شوند و از همزن‌های با دور متغیر که به‌صورت ثابت بر روی مخزن‌های بتنی نصب شده باشند، استفاده شود. برای آب‌گیری از سرند ۶ میلی‌متری استفاده شد. جنس سرند باید از جنس ضدزنگ ۳۰۴ یا ۳۱۶ باشد. شایان ذکر است سیستم کلاسیفایر آبی دارای بازدهی مناسبی نبود و بازیابی به‌شدت افت کرد (۳۳ درصد). مخازن شست‌وشو از بازیابی بالاتری (۴۵/۲۳ درصد) برخوردار بودند و به‌عنوان سیستم مناسب برای شست‌وشو انتخاب شدند. با این حال، در عیار کنسانتره در هر دو مرحله تغییر زیادی حاصل نشد. شکل ۶ طرح نیمه‌صنعتی را نشان می‌دهد.

ایده آل و اقتصادی‌ترین حالت ممکن بود که بازیابی آن ۴۶/۸۷ درصد بود. علت پایین بودن بازیابی ناشی از وجود سولفات در کنسانتره بود که برای حذف آن به فرایندهای کمکی بیشتری نیاز دارد. به‌عنوان نتیجه، با استفاده از آب دریا، حجم آب شیرین مصرفی به یک‌سوم تقلیل یافت. هم‌چنین بنا به مشاهدات تجربی، زمان شست‌وشو در هر مرحله حداقل ۱۰ دقیقه و در کل مراحل خالص‌سازی کمتر از ۱۵ دقیقه و بیشتر از ۲۰ دقیقه توصیه نمی‌شود.

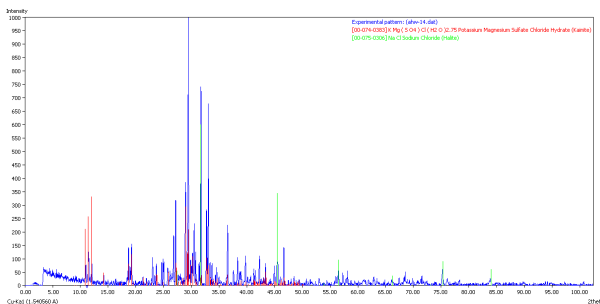
جدول ۴. نتایج مراحل شست‌وشو و خالص‌سازی

Table 4. The results of washing and purification steps

شماره مرحله	عیار هیدروکسید منیزیم (%)
۱	۹۵/۳۳
۲	۸۴/۳
۳	۹۴/۶
۴	۹۹/۷
۵	۹۹

۳-۲- تایج فرایند نیمه‌صنعتی

نتایج این مرحله نشان داد، جهت دسترسی به فرایند مطلوب باید حوضچه‌ای با ابعاد مطلوب طراحی و ساخته شود که بتواند آب تلخابه را در خود نگه دارد. این حوضچه باید بتواند به مدت یک هفته تولید را تأمین نماید. علت انتخاب یک هفته، کاهش غلظت سدیم در تلخابه و افزایش غلظت منیزیم تحت فرایند طبیعی بود. این امر کاملاً با نتایج XRD گرفته‌شده از املاح ته‌نشست در فرایند طبیعی هم‌خوانی داشت (شکل ۵). بر اساس شکل ۵، غلظت کائینیت و شوئینیت در این تلخابه افزایش چشم‌گیری داشت. به این امر می‌تواند زمان واکنش و حتی مصرف ماده شیمیایی را تحت تأثیر خود قرار دهد.



شکل ۵. نمودار XRD از املاح ترسیب شده در حوضچه تلخابه نیمه‌صنعتی

Fig. 5. The XRD diagram of solutes precipitated in a semi-industrial pond

انجام گرفت. نتایج مقیاس آزمایشگاهی در زیر آورده شده است:

- بهترین مقدار ترسیب هیدروکسید منیزیم با مقدار ۴۷/۷۰ گرم در زمان ۱۵ دقیقه در $pH=10/5$ حاصل شد.

- مناسبترین زمان افزودن هیدروکسید سدیم در دانسیته ۱/۲۸ گرم بر سانتیمترمکعب بود. با این حال، غلظت متناسب با این دانسیته همیشه در دسترس نبوده و افزایش غلظت خارج از این بازه موجب اتلاف املاح تلخابه شد؛ بنابراین، اقتصادیترین زمان شروع فرایند در دانسیته ۱/۲۶ گرم بر سانتیمترمکعب در نظر گرفته شد که در مرحله تخلیه پساب اولیه در مقیاس صنعتی قابل دستیابی بود. لازم به ذکر است، تلخابه در این دانسیته دارای حجم خوبی از یونهای محلول بود.

- فرایند با مقدار مصرف هیدروکسید سدیم در ۵ میلی لیتر بهینه شد که دارای بالاترین ضریب گزینش پذیری بود. همچنین، در زمان شست و شو استفاده از همزن با دور پایین تأثیرگذار بود اما دور همزن باید در بازه ۱۸۰-۲۰۰ دور در دقیقه در نظر گرفته شود. سرعت همزن ۱۸۰ دور بر دقیقه به این مقدار نزدیک بود و این سرعت برای مخلوط کردن مورد استفاده قرار گرفت.

- استفاده از آب دریا در مرحله شست و شو علاوه بر دسترسی آسان و اقتصادی، مصرف آب شیرین را به یک سوم کاهش می دهد. به عنوان بهینه ترین حالت، مرحله ۴ ایده آل و اقتصادی ترین حالت ممکن بود که عیار و بازیابی آن به ترتیب ۹۹/۷ درصد و ۴۶/۸۷ درصد به دست آمد. همچنین مشاهدات نشان داد، زمان شست و شو از اهمیت زیادی برخوردار است و در هر مرحله حداقل ۱۰ دقیقه و در کل مراحل خالص سازی کمتر از ۱۵ دقیقه توصیه نمی شود.

همچنین نتایج مرحله نیمه صنعتی نشان داد، جهت دسترسی به فرایند مطلوب باید حوضچه ای جهت نگهداری تلخابه به مدت یک هفته ساخته شود. علت انتخاب یک هفته، کاهش غلظت سدیم در تلخابه و افزایش غلظت منیزیم تحت فرایند طبیعی بود. این امر کاملاً با نتایج XRD گرفته شده از املاح نه نشست در فرایند طبیعی که افزایش غلظت کائینیت و شوئینیت را نشان می داد همخوانی داشت. حجم مخزن نگهداری هیدروکسید سدیم ۱۰۰۰ میلی لیتر و ظرفیت مخزن واکنش ۵۰۰۰ لیتر با زمان آب گیری ۵ دقیقه و زمان ماند ۵ دقیقه در نظر گرفته شد. در مرحله شست و شو سیستم کلاسیفایر آبی بازیابی پایین تری (۳۳ درصد) نسبت به شست و شو در مخازن نیمه صنعتی (۴۵/۲۳ درصد) از خود نشان داد با این حال در عیار کنسانتره تغییری حاصل نشد.

مراجع

- [1] B.J. Skinner, Earth resources, Proceedings of the national Academy of Sciences, 76(9) (1979) 4212-4217.
- [2] A. Cipollina, A. Misseri, G.D.A. Staiti, A. Galia, G. Micale, O. Scialdone, Integrated production of fresh water, sea salt and magnesium from sea water, Desalination and Water Treatment, 49(1-3) (2012) 390-403.



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۶. نمایی از طرح نیمه صنعتی (الف) هیدروکسید منیزیم تولیدشده؛ (ب) مخزن های نیمه صنعتی تولید و شست و شو؛ (ج) کلاسیفایر آبی جهت شست و شوی هیدروکسید منیزیم

Fig. 6. A view of the pilot magnesium ;a)hydroxide produced; b) semi industrial production of washing tanks; c) water classifier to wash the magnesium hydroxide

۴- نتیجه گیری

شورابه ها و تلخابه ها حاوی املاح معدنی مهمی هستند که بازیابی آنها از نظر اقتصادی ارزشمند است. از سوی دیگر، تصفیه و فیلتراسیون این پسابها برای کاهش صدمات زیست محیطی امری اجتناب ناپذیر است. هدف از انجام مطالعه حاضر، توسعه فرایند برای استخراج املاح از تلخابه با نگاهی ویژه به تولید هیدروکسید منیزیم بود. این امر با توجه به تبخیر ۵۰ درصد آب در تلخابه و وجود بیش از ۱۷ درصد منیزیم در آن امری اقتصادی بوده که مشکلات زیست محیطی را نیز کاهش می دهد. این تحقیق در دو مقیاس آزمایشگاهی و نیمه صنعتی با استفاده از هیدروکسید سدیم (۱۲/۵ مولار)

- [11] M. Turek, W. Gnot, Precipitation of magnesium hydroxide from brine, *Industrial & engineering chemistry research*, 34(1) (1995) 244-250.
- [12] C. Henrist, J.-P. Mathieu, C. Vogels, A. Rulmont, R. Cloots, Morphological study of magnesium hydroxide nanoparticles precipitated in dilute aqueous solution, *Journal of Crystal Growth*, 249(1-2) (2003) 321-330.
- [13] L. Semerjian, G. Ayoub, High-pH-magnesium coagulation-flocculation in wastewater treatment, *Advances in Environmental Research*, 7(2) (2003) 389-403.
- [14] S.W. Lee, J.H. Lim, Recovery of Magnesium Oxide And Magnesium Hydroxide from The Waste Bittern, in: *Advanced Materials Research*, Trans Tech Publ, 2007, pp. 1019-1022.
- [15] X. Song, S. Sun, D. Zhang, J. Wang, J. Yu, Synthesis and characterization of magnesium hydroxide by batch reaction crystallization, *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 5(4) (2011) 416-421.
- [16] A. Alamdari, M. Rahimpour, N. Esfandiari, E. Nourafkan, Kinetics of magnesium hydroxide precipitation from sea bittern, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 47(2) (2008) 215-221.
- [17] A.I. Vogel, *Text book of quantitative inorganic analysis*, Longmans, Green: London, 1939.
- [18] D. Barba, V. Brandani, G. Di Giacomo, P.U. Foscolo, Magnesium oxide production from concentrated brines, *Desalination*, 33(3) (1980) 241-250.
- [3] A. Cipollina, M. Bevacqua, P. Dolcimascolo, A. Tamburini, A. Brucato, H. Glade, L. Buether, G. Micale, Reactive crystallisation process for magnesium recovery from concentrated brines, *Desalination and Water Treatment*, 55(9) (2015) 2377-2388.
- [4] D. Kim, G.L. Amy, T. Karanfil, Disinfection by-product formation during seawater desalination: a review, *Water research*, 81 (2015) 343-355.
- [5] L. Shirazi, Y. Zamani, F. Bahadoran, RECOVERY OF MAGNESIUM SALTS FROM BITTERNS BY FRACTIONAL CRYSTALLIZATION METHOD, *Petroleum & Coal*, 57(3) (2015).
- [6] K.T. Tran, K.S. Han, S.J. Kim, M.J. Kim, T. Tran, Recovery of magnesium from Uyuni solar brine as hydrated magnesium carbonate, *hydrometallurgy*, 160 (2016) 106-114.
- [7] R. Carson, J. Simandl, Kinetics of magnesium hydroxide precipitation from seawater using slaked dolomite, *Minerals engineering*, 7(4) (1994) 511-517.
- [8] R.A. Sharma, A new electrolytic magnesium production process, *Jom*, 48(10) (1996) 39-43.
- [9] T. Takenaka, T. Ono, Y. Narazaki, Y. Naka, M. Kawakami, Improvement of corrosion resistance of magnesium metal by rare earth elements, *Electrochimica Acta*, 53(1) (2007) 117-121.
- [10] D.T. Merrill, R.M. Jorden, Lime-induced reactions in municipal wastewaters, *Journal (Water Pollution Control Federation)*, (1975) 2783-2808.

Please cite this article using:

M. Shahjooei, A. R. Hormati, B. Rezai, The selective extraction of magnesium components from bittern using NaOH: Experimental and pilot scale studies, *Amirkabir J. Civil Eng.*, 51(1) (2019) 59-66.
DOI: 10.22060/ceej.2017.12842.5279

برای ارجاع به این مقاله از عبارت زیر استفاده کنید:

