



ارائه شده توسط:

سایت ترجمه فا

مرجع جدیدترین مقالات ترجمه شده

از نشریات معتبر

## بازیابی منیزیم از شورابه های **Uyunisalar** به صورت منیزیم کربنات هیدراته

چکیده :

کانسار **Uyunisalar** (بولیوی) ، بزرگترین منبع لیتیوم جهان است که نه تنها شامل مقادیر بسیار زیادی لیتیوم می باشد بلکه حاوی درصد وزنی **ww1.3** منیزیم در شورابه های قوی **NaCl** است. بازیابی **Mg** با اهمیت است چرا که این منابع می توانند مقادیر بسیار زیادی **Mg** را از طریق بازیابی تولید کنند. کربنات منیزیم هیدراته با خلوص بالا که از طریق بازیابی شورابه های کانسار **Uyunisalar** بدست می آید، محصولی پر فروش به حساب می آید. فرآیند ته نشینی به کار برده شده برای این فرآیند بازیابی، بر جداسازی **Ca** به اضافه کردن اکسالیید اسید با نسبت 1 : 6.6 تکیه دارد. اکسالیید به کلسیم اکسالیید اضافه شده باعث تولید منیزیم اکسالیید و کاهش **Ph** به مقدار 4 تا 7 می شود. کربنات منیزیم هیدراته با خلوص 99.6 – 97.3 منیزیم در طی فرآیند تولید می شود ( % 25.9 – 25.3 منیزیم تولید شده که مقدار تئوری منیزیم در منیزیم هیدرات % 25.99 است). بدون جانشینی منیزیم اکسالیید، فرآیند تنها قادر به تولید 24.3 – 23.3 درصد منیزیم است تحت شرایطی که خشک کردن در دمای بالاتر از 65 درجه سانتیگراد انجام می شود و ته نشینی در دمای بالاتر از 55 درجه سانتیگراد صورت گیرد و فرآیند با سرعت بالاتری انجام می شود. همچنین محصول منیزیم هیدرات کریستال شده بیشتری در این شرایط دمایی نسبت به دما های پایین تر تولید می شود محصول کربنات منیزیم هیدرات دارای ظرفیت گرمایی سطحی معادل 1123 تا 1196 ژول بر گرم جامد خشک می باشد. محصول بدست آمده دارای ساختار ورقه ای که در مقایسه با هیدروکسید منیزیم به آسانی فیلتر می شود.

### 1-مقدمه

منیزیم، یک فلز آلکین و هشتمین عنصر فراوان پوسته زمین است و از زمان کشف منیزیم در سال 1808 ، منیزیم کاربرد های متفاوتی داشته است از جمله در صنایع هواپیما سازی ، اتومبیل، الکترونیک، شیمی، داروسازی و صنایع کشاورزی. به خاطر واکنش پذیری بالا منیزیم ، این فلز به صورت خالص به ندرت در طبیعت پیدا می شود. در

منیزیم محصول های طبیعی مانند آب دریاها، آبهای ژئوترمال، شوراب ها یا تلخ آب ها وجود دارد . منیزیم همچنین در ساختار کانی هایی مانند دولومیت، منزیت، کارنالیت، کالک و اولیوین یافت می شود .

12 میلیارد تن کانه منیزیم ( عمدتا منیزیت ) در ذخایر معدنی مختلف شناسایی شده است در حالی که منیزیم موجود در آب دریاها نامشخص است . برآورد شده که تولید جهانی منیزیم از مقدار 499000 تن در سال 2002 به مقدار 905000 تن در سال 2012 افزایش یافته است . صنایع معدنی گزارش کرده اند که تولید جهانی منیزیم از منزیت در حدود 8.5 است ( چین 49٪ ، روسیه 12٪ و استرالیا 3٪ تولید جهانی را در دست دارد ) علاوه بر این تولید جهانی ترکیبات دیگر مانند منیزیم اکسید و ترکیباتی که از شورابه ها بدست می آید در حدود 925000 تن تخمین زده شده است، که عمدتا در کشورهای ژاپن، برزیل، مکزیک و هلند، نروژ ، روسیه و آمریکا وجود دارد. علاوه بر این محصولات نسوز منیزیم از ترکیبات منیزیم دار مانند منیزیم هیدروکسید و منیزیم کربنات تولید می شود که این ترکیبات از شورابه ها و تلخ آبه ها بدست می آید. در مناطق بولیوی کانسار Uyunisalar شامل بیش از 40٪ تولید جهانی لیتیوم است که غنی ترین کانسار لیتیوم در جهان است علاوه بر این شورابه های Uyunisalar دارای مقدار زیادی منیزیم هستند ( 13.6 gr/l یا 1.3 % w/w ) که در جدول 1 با سایر ذخایر مقایسه شده است .

Source	Composition (wt.%)						
	Na	K	Li	Mg	Ca	Cl	SO <sub>4</sub>
Seawater	1.08	0.04		0.13	0.04	1.94	
Clayton Valley, USA	5.00-7.00	1.30-2.40	0.01-0.04	0.07-0.57	2.26-3.9	14.20-20.90	42-50
Salar de Atacama, Chile	9.1	2.36	0.157	0.965	0.045	18.95	1.59
Salar de Uyuni, Bolivia	5.31	1.42	0.057	1.30	0.048	16.77	1.87
Great Salt Lake, USA	3.70-8.70	0.26-0.72	0.0018	0.50-0.97	0.026-0.036	7.00-5.60	0.94-2.00
Dead Sea, Israel	3.01	0.56	0.0012	3.09	1.29	16.1	0.061
Salton Sea, USA	5.00-7.00	1.30-2.40	0.01-0.04	0.07-0.57	2.26-3.9	14.20-20.9	42-50
Bonneville, USA	8.3	0.5	0.0057	0.40	0.0057	14	
Taijinaier, China	5.63	0.44	0.031	2.02	0.02	13.42	3.41

تولید ترکیبات منیزیم از منابع شورابه ها در ابعاد صنعتی طی چند دهه آزمایش شده است . به وسیله واکنش دولومیت (CaO.MgO) تولید می شود از طریق حرارت دادن دولومیت یا منیزیت با منیزیم موجود در آب دریا. در نتیجه منیزیم هیدروکسید بیشتر تکلیس می شود تا تولید اکسید منیزیم با خلوص 98 تا 99 درصد کند . استفاده از NaOH کاربرد وسیع یدر بازیابی منیزیم محلول های غنی از منیزیم دارد . ( Lartey ( 1997 ) منیزیم هیدروکسید را از تلخ آبهها (4.24 Mg) را می توان با استفاده از NaOH رسوب داد که NaOH باعث تولید NaOH می شود بعد از خاکستر کردن . ساختار ذرات Mg(OH)<sub>2</sub> در ابعاد نانو از کریستال های ضعیفی تشکیل شده که باعث به وجود

آمدن مشکلاتی در بازیابی می شود در زمانی که از NaOH برای ته نشینی استفاده می شود . مقدار NaOH اندازه گیری شده است در بسیاری از مطالعات آزمایشگاهی .پیشنهاد شده است یک روش جدید در بازیابی  $Mg(OH)_2$  از اسمز معکوس شورابه های حاوی  $2.6 \text{ g/l}$  منیزیم بر اساس تحقیق این مولف فرآیند بر مبنای ته نشینی  $Mg(OH)_2$  بر روی سطح ترکیبات مگنتیکی (  $Fe_3O_4$  ) در ابعاد میکرو و جدایش مغناطیسی مگنتیک در جهت بازیابی محصول است پس از آن اسید برای انحلال مجدد  $Mg(OH)_2$  در  $PH > 4$  ( برای جلوگیری از انحلال مگنتیک ) استفاده می شود که در نتیجه بازیابی منیزیم به میزان بیش از 97 درصد انجام می شود. با اضافه کردن  $Na_2HPO_4$  در دمای 20 درجه و کنترل PH در  $PH = 8$  موجود در آب دریا ته نشین شده و منیزیم بازیابی می شود استخراج با حلال و تبادل یونی کاربرد وسیعی در تولید منیزیم از شورابه ها دارد. lee و joclcsn فرآیندی را به ثبت رساندند که طی آن برای جداسازی از شورابه های حاوی  $1 \text{ g/lit}$  منیزیم از سولفات ها و سولفونات های قلیایی استفاده کردند.پس از اختلاط منیزیم جداسازی می شود از مخلوط با استفاده از مواد انحلال پذیر در آب مانند NaCl

( Maclay ( 1977 از دود سیفیل – تری فلورومتیل پروپاندیون برای بازیابی جدایش منیزیم از ترکیبات آبهای دریایی که شامل  $1.4 \text{ g}$  منیزیم و در  $PH = 6-9$  استفاده کرد

( Maravievetal (1995 : فرآیندی را برای جدایش کلسیم و منیزیم از ترکیبات آبهای طبیعی و دریایی ثبت کرد . در محلول هایی که حاوی  $0.11$  منیزیم و  $0.02$  کلسیم می باشد از طریق استفاده از رزین های تبادل یونی ، کربوکسیلیک ، اکریلیک و کتاکریلیک

به مدت چندین سال بسیاری از روش های برای ترکیبات مختلف کربنات های منیزیم مانند نسکامونیت (  $MgCO_3 \cdot 3H_2O$  ) – دیپینگیت و یا هیدرومنیزیم مورد مطالعه قرار گرفت

بر اساس روش ( canterford (1984 : دیپینگیت ( یا منیزیم کربنات های هیدراته سنگین که HMC از نظر تجاری متداول است ) در مواد محصول وجود دارد در طی فرآیند خالص سازی منیزیم از منزیت خام حاصل از

کلسیفاسیون و لیچینگ ( Caceres and attiogbe (1997

یک روش برای تولید منزیت هیدرات از دولومیت پیشنهاد کرد که در ابتدا دولومیت را در فشار گاز CO<sub>2</sub> و دمای

750 درجه حرارت می‌دهیم تا دولیم نیمه کلسینه شده (MgO.CaCO<sub>3</sub>) فراهم آید

سپس دولیم نیمه کلسینه شده را در درجه حرارت 30 – 90 درجه مرطوب می‌شود تا فرآیند هیدراسیون اکسید

منیزیم اتفاق بیفتد علاوه بر این کربناته شدن مجدد Mg(OH)<sub>2</sub> به وسیله واکنش با CO<sub>2</sub> که در این فرآیند تحت

فشار است که باعث به وجود آمدن محلول از Mg(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> می‌شود .

منیزیم هیدرات از طریق حرارت دادن Mg(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> تا 100 درجه سانتیگراد ( تاجایی که آب خود را از دست دهد

( بدست می‌آید

ته نشینی هیدرات منزیت و دیپینگیت از طریق تشکیل دوغاب منیزیت هیدروکسید و دمش گاز CO<sub>2</sub> یا واکنش با

سدیم کربنات صورت می‌گیرد سایر فرآیندها در جدول 2 اشاره شده است

در مطالعات قبلی ( BOTHA&STRYDOM 2001 ) نشان داده شده که به تفاوت در شکل منیزیم کربنات بستگی

به

a) درجه حرارت ته‌نشینی

b) درجه حرارت خشک کردن

C مدت زمان خشک کردن دارد

(Wanget (2009) تایید کرد که واکنش بین Mg<sup>2+</sup> و کربنات در درجه حرارت پایین ( 50 – 60 ) تشکیل فرم

نسکومونیت می‌دهد و این‌تر حالی است که منیزیم هیدرات در 60 – 90 درجه تشکیل می‌شود . اما اطلاعاتی در

مورد درجه حرارت خشک کردن داده نشده است نتیجه نهایی این تحقیقات نشان می‌دهد که دمای محیط ، درجه

حرارت پایین خشک کردن ، و مدت کم خشک کردن نسکوهونیت تعیین کننده فرم تشکیل است وقتی درجه

حرارت ته‌نشینی و خشک کردن تا 60 درجه یا بالاتر افزایش یابد قطعات قابل جدا شدن تشکیل می‌شود منیزیم

هیدرات در دمای 65 درجه یا بیشتر در طی فرآیند ته‌نشینی تشکیل می‌شود . خشک کردن در دمای 120 درجه

دیپینگیت تولید می کند ( زمان خشک کردن 3 ساعت ) یا تولید شده است منیزیم هیدرات طی 2 - 6 ساعت خشک کردن از نسکوهونیت

برطبق مطالعات قبلی ما در شورابه های **Uyunisalar** ، منیزیم در عیار پایین منیزیم هیدروکسید توسط سنگ آهک و در عیار بالا منیزیم توسط منیزیم اکسالات بازیابی می شود که این بازیابی بعد از جدایش که با جانشین **Ca** همراه است که بعد از بازیابی لیتیوم استفرآیند پیشنهادی این مطالعه اگرچه باعث جدایی **Mg** می شود اما محصول مرسوم برای فروش را تولید نمی کند آنها باید پاک کننده هایی را برای تصفیه اضافه کنند ( به عنوان مثال منیزیم هیدروکسید با عیار پایین ) یا حرارت بدهند تا اکسید منیزیم استاندارد و تجاری را تولید کنند . این مطالعه در جهت ارزیابی بازیابی منیزیم شورابه های **Uyunisalar** به عنوان ترکیبات منیزیم کربنات قابل عرضه به بازار انجام شده است در طی فرآیند در ابتدا با اضافه کردن اسید اکسالات **Ca** به صورت کلسیم اکسالات جانشین می شود شوراب فاقد کلسیم و اکسالات بدست می آید . پس از آن سدیم کربنات به محلول اضافه شده تا منیزیم ته نشین نشده به صورت مخلوطی با محصولات کربنات شامل نسکاهونیت و یا دیپینگیت . سپس این محصول حرارت داده می شود تحت شرایط دمایی مختلف تا هیدرومنیزیم تولید شود

انجام شرایط فوق ( حجم کلروفیک ، خلوص و اکسید منیزیم بالاتر ) را با شرایط ته نشینی اصلی مقایسه می شود

Reagents	pH	Precipitation temp. (°C)	Drying temp. (°C)	Morphological feature	Temp. range or peak (°C)	Product predicted after heating	Mass loss (%)		Residue (%)	Source
							Loss	Total		
By calcination/CO <sub>2</sub> leaching process with magnesite	Unstated	Unstated	Unstated	Unstated	<200	(MgCO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ·MgO	18.8	52.9	47.1	Canterford et al. (1984)
					>200	MgO	34.1			
Sigma-Aldrich's commercial product	Unstated	Unstated	Unstated	Unstated	285	(MgCO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ·MgO	16.1	53.0	47.0	Unleir and Al-Tabbaa (2014)
					441; 518	MgO	36.9			
Sigma-Aldrich's commercial product	Unstated	Unstated	Unstated	Unstated	259	(MgCO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ·MgO	9.6	50.9	49.1	Unleir and Al-Tabbaa (2014)
					413; 475; 525	MgO	41.3			
Fisher chemicals' commercial product	Unstated	Unstated	Unstated	Unstated	275	(MgCO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ·MgO	12.9	51.7	48.3	Unleir and Al-Tabbaa (2014)
					437; 517	MgO	38.8			
Mineral in Hungary	Unstated	Unstated	Unstated	Unstated	<300	(MgCO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ·MgO	21.9	57.6	42.4	Földvári (2011)
					>300	MgO	35.7			
Mineral in Norway	Unstated	Unstated	Unstated	Unstated	<125	Unstated	3.5	55.7	44.3	Raade (1970)
					>125	Unstated	52.2			

Reagents	pH	Precipitation temp. (°C)	Drying temp. (°C)	Morphological feature	Temp. range or peak (°C)	Product predicted after heating	Mass loss (%)		Residue (%)	Source
							Loss	Total		
MgCl <sub>2</sub> /Mg acetate + urea-(Co(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> MgSO <sub>4</sub> + urea	10	220	Unstated	Rosette	150-350	(MgCO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ·Mg(OH) <sub>2</sub>	15.8	57.0	43.0	Beall et al. (2013)
					350-600	MgO	41.2			
MgCl <sub>2</sub> (solution) + ethylene glycol	Unstated	110	80	Flower-like thin-sheet	53-368	(MgCO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ·Mg(OH) <sub>2</sub>	14.9	55.7	44.3	Li et al. (2003)
					368-527	(MgCO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ·MgO	15.1			
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O (solution) + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Unstated	Unstated	60	Flower	527-700	MgO	25.7			Rajesh et al. (2013)
					100-280	(MgCO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ·MgO	17.8	55.7	44.3	
Acros organics' commercial product (40-45% MgO)	Unstated	Unstated	Unstated	Unstated	280-480	MgO	37.9			Janet et al. (2007)
					200	(MgCO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ·Mg(OH) <sub>2</sub>	-2	-60.0	-40.0	
Fisher chemicals' commercial product	Unstated	Unstated	Unstated	Unstated	-300	(MgCO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ·MgO	-16.5			Unleir and Al-Tabbaa (2014)
					350-400	MgO	-41.5			
Riedel-de Haen's commercial product	Unstated	Unstated	Unstated	Unstated	266	(MgCO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ·MgO	10.1	47.7	52.3	Unleir and Al-Tabbaa (2014)
					458	MgO	37.6			
Acros organics' commercial product	Unstated	Unstated	Unstated	Unstated	267	(MgCO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ·MgO	10.8	47.4	52.6	Unleir and Al-Tabbaa (2014)
					460	MgO	36.6			
Commercial product	Unstated	Unstated	Unstated	Unstated	260	(MgCO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ·MgO	11.4	48.6	51.4	Boryta et al. (2011)
					454	MgO	37.2			
MgCl <sub>2</sub> (solution) + ethylene glycol	Unstated	110 ± 10	Unstated	Sheet	240	(MgCO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ·MgO	13.9	57.9	42.1	Boryta et al. (2011)
					434.8	MgO	44.0			
MgCl <sub>2</sub> (solution) + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (in H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> aqueous medium)	Unstated	Unstated	Unstated	Nest	239	(MgCO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ·MgO	13.2	56.0	44.0	Ren et al. (2014)
					423	MgO	42.8			
MgCl <sub>2</sub> (solution) + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Unstated	90	Unstated	Unstated	34-301	(MgCO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ·MgO	19.3	56.7	43.3	Ren et al. (2014)
					301-600	MgO	37.4			

## 2- آزمایشات

### 2-1- مواد و معرف ها

به طور تقریبی 1m3 از شوراب Uyunisalar نمونه برداری می شود و به کره جنوبی تحویل داده می شود تا آزمایشات توسط دانشگاه ملی چونام انجام شود آنالیز های شیمیایی توسط تکنیک های مختلف انجام می شود ( ICP-OES&IC ) شرح ترکیبات موجود در نمونه در جدول 3 آمده است

اکسالیک اسید ( H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O ) سدیم هیدروکسید ( NaOH ) و سدیم کربنات ( Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ) که در این تحقیق به کار برده شده اند توسط کمپانی duksanpure کره تهیه و آنالیز شده اند

### 2-2 - تکنیک های آنالیز

چندین تکنیک استفاده شده است برای مطالعه مشخصه های متنوع محصول در طی تحقیق استفاده از اشعه X-ray که از وسائل ساخت شرکت phillips برای مشخص کردن ساختار کریستالی جامد استفاده شده است آنالیزگر های تشخیص دهنده گرما و آنالیزگر های جاذبه گرمایی (DTA-TGA) استفاده می شود تا محصولات را ارزیابی و تجزیه کند در دمای بین 25 تا 1000 از SEIKO TGA/DTA 200 - استفاده می شود. علاوه بر این یک دستگاه DSC6000 استفاده می شود تا ظرفیت گرمایی محصول را تعیین کند. آنالیز شیمیایی کاتیون ها توسط دستگاه 5300OPTIMA انجام می شود. یک دستگاه A790personal برای تعیین غلظت Cl و SO<sub>4</sub> در نمونه مخلول استفاده می شود. در ضمن ساختار میکروسکوپی محصول تولید شده فرایند ته نشینی به وسیله یک میکروسکوپ الکترونی اسکن میشود.

Composition	Ca	Mg	Na	K	Li	Cl	SO <sub>4</sub>
g/kg brine	0.48	13.3	53.1	14.2	0.57	167.7	18.7

### 3-2 نحوه آزمایش

شیوه به کار گرفته شده در این تحقیق (بازیابی منیزیم به شکل ترکیبات منیزیم کربنات) شامل مراحل زیر است

مرحله 1

کلسیم به شکل کلسیم اکسالاتفا اضافه کردن اسید اکسالات به شورابه خارج می شود که طی آن ph به مقدار 1 نزدیک می شود

مرحله 2

خارج شدن اکسالات اضافی به صورت منیزیم اکسالات در ph بین 4 تا 7

مرحله 3

ته نشینی منیزیم کربنات در 6/7-10/3 ph

یک ایمپلر دارای دو تیغه شعاعی به کار می رود تا تکان دهد دوغاب را در طی فرایند ته نشینی که تحت شرایط دمای اتاق انجام می پذیرد. این هدایت کننده در دمای بالا (55 و 100 درجه سانتیگراد) از یک پوشش گرمازا استفاده می کنند که نوسان آن 1/5 درجه سانتیگراد است



در مرحله 1 اکسالیکن اسید اضافه می شود به عنوان عامل رسوب کلسیم و بعد از این با افزایش نسبت مولار اکسالیکن اسید به کلسیم و رساندن آن به 6/6 باعث کاهش pH از 6/9 به 1 می شود.

از آنجایی که اسید اکسالیکن دارای حلالیت کمی در آب می باشد (تحت شرایط محدود) باید آنرا در آب داغ حل کرد (60 درجه) قبل از اینکه آنرا به شورابه اضافه کنیم

در مرحله دوم NaOH دوباره به کار می رود برای تعدیل کردن pH بین 4 تا 7 تا منیزیم اکسالات ته نشین شود. سپس فیلتراسیون را خواهیم داشت.

مرحله آخر شامل اضافه کردن 2 مول سدیم کربنات برای جداسازی (تحت شرایطی که نسبت مولی کربنات به منیزیم در حدود 0/5 تا 1/9 به 1 است). کمیت های مشخص دیگر اندازه گیری می شود از لحاظ حجم و وزن تا درستی موازنه جرم تایید کند.

نمونه ها در فواصل زمانی بالای 2 ساعت برداشته شده اند. فیلترینگ و آنالیز محتوی منیزیم به وسیله icp-oes به منظور اطمینان از انجام واکنش تا رسیدن به پایداری شان انجام می شود.

در هر مرحله دوغاب تهیه شده پس از ته نشینی توسط فلاسک بونکر کیف و یا پمپ خلا برای جداسازی جامد و مایع محلول فیلتر میشود. همه محصولات جامد سپس به دقت توسط آب مقطر شسته می شوند. هر یک از نمونه های خالص پس از آن دوباره فیلتر می شود. سپس به سه قسمت تقسیم می شود که هر یک تحت شرایط دمایی متفاوت خشک می شوند. (تحت دمای 25 و 65 و 100 درجه سانتیگراد). محصول نهایی خشک شده تحت آنالیز شیمیایی قرار می گیرد و پارامترهای آن توسط XRD DTA-TGA DSC و FE-SEM مورد اندازه گیری قرار می گیرد.

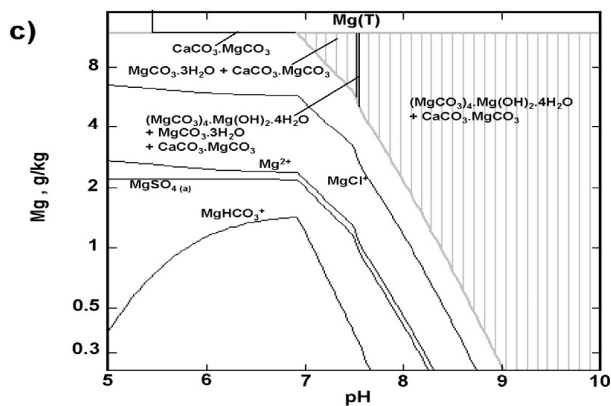
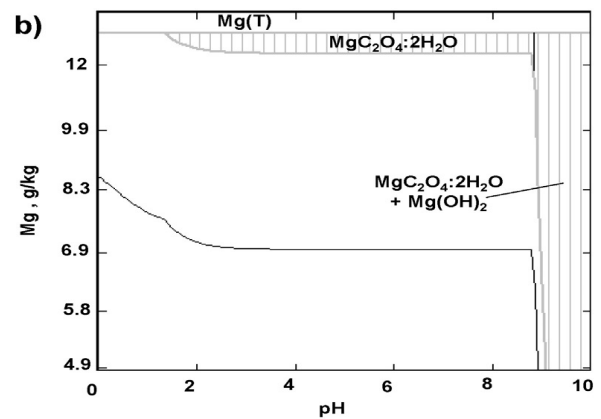
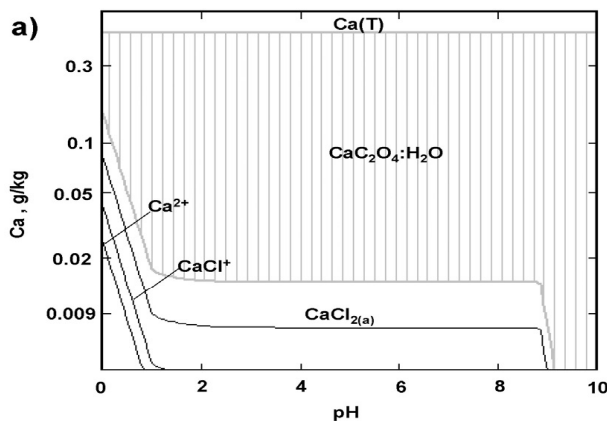
### 3- بررسی و تجزیه و تحلیل نتایج

#### 3-1 مدل سازی stabcal برای مطالعه انواع سیستم کلسیم / منیزیم اکسالات و منیزیم کربنات

بر طبق آنچه که در مطالعات قبلی نشان داده شده است نرم افزار stabcal به کار برده می شود تا انواع متنوع کلسیم و منیزیم را طبقه بندی کند.

با توسعه ای که توسط huang صورت گرفت. نرم افزار Stabcal محاسبه و رسم می کند pH و EH را و همچنین منحنی پایداری را رسم می کند.

برای سیستم محلول که بر مبنای حداقل انرژی آزاد محاسبه شده برای همه واکنش های احتمالی هستند که این برای تعیین مقدار بهینه PH و نسبت مولی عامل رسوب کلسیم و یا منیزیم برای رسوب قبلی محصولات در آزمایشگاه به کار می رود. در حقیقت ته نشینی مداوم کلسیم و منیزیم اکسالات به وسیله اضافه کردن اسید اکسالات (با نسبت مولی اسید به کلسیم 1:6/6) انجام می شود. که باعث کاهش PH از 6/9 به 1 می شود. بدین گونه کلسیم به صورت محلولی با نسبت وزنی 0/02 (g/kg) خارج می شود. سپس فیلتر شده و پس از آن PH را با اضافه کردن هیدروکسید سدیم تعدیل میکنیم که در این حالت PH به مقدار بین 4-7 می رسد و منیزیم اکسالات ته نشین می شود. برای جدا کردن اسید اضافی این پارامتر زودتر اضافه می شود. بعد از ته نشینی کلسیم و منیزیم اکسالات در باقی مانده ی شوره این عمل را انجام می دهد. اضافه کردن سدیم کربنات باعث تغییر PH به رنج 8-10 خواهد شد و تغییرات ته نشینی منیزیم کربنات در شکل 1 نشان داده شده است.



Concentrations (g/kg) used for Stabcal:

- For (a): Ca: 0.48; Mg:13.3; Na:58.7 (including NaOH addition); K:14.2; Li:0.57; C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:6.96; S:6.52; Cl:167.7.

- For (b): Ca: 0.08; Mg:13.2; Na:66.9 (including NaOH addition); K:13.5; Li:0.55; C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:5.98; S:6.52; Cl:167.7.

- For (c): Ca: 0.07; Mg:11.8; Na:83.6 (including Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> addition); K:10.8; Li:0.47; CO<sub>3</sub>:26.7; S:6.52; Cl:167.7.

2-3 بازبایی و جدایش منیزیم از شورابه های uyunisalar امکان پذیر است این کار از طریق ته نشینی مداوم کلسیم و منیزیم به صورت اکسالت و کربنات صورت می گیرد. اکسالتیک اسید در یک محلول با نسبت مولی 6/6 :1 کلسیم به اکسالت که می تواند باعث ته نشینی کلسیم اکسالت در  $PH=0-1$  می شود که جزئیات این فرایند در مطالعات ما تشریح شده است. پس از آن مقدار اکسالت اضافی به صورت منیزیم اکسالت با تعدیل  $PH$  به بین 4 تا 7 خارج می شود. و علاوه بر آن سدیم کربنات به شورابه اضافه می شود. تا بازبایی منیزیم با خلوص بالایی انجام شود.

ذو نوع شورابه برای واکنش منیزیم و کربنات ها به کار برده می شود شورابه دارای اکسالت بالا (این شورابه بعد از خارج کردن کلسیم که هنوز منیزیم اکسالت آن خارج نشده بدست می آید) که در مرحله دوم کاربرد داشت.

شورابه های دارای اکسالت پایین (این شورابه ها پس از خارج شدن کلسیم به صورت کلسیم اکسالت و خارج شدن اکسالت اضافه به صورت منیزیم اکسالت بدست می آید.

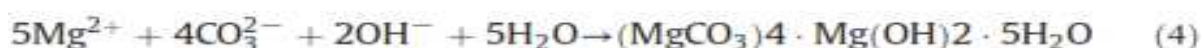
پس از خارج شدن کلسیم و منیزیم اکسالت منیزیم کربنات (نسکوهینیت) و  $Hmc$  که دارای ساختار متفاوت و آب های هیدراته (دیپینگیت و هیدرومنیزیت) ته نشین می شوند ساختار شورابه در مراحل ته نشینی های مختلف و  $PH$  های متناظر با آن (که در محدوده 10.3 تا 7.6) در جدول 4 نشان داده شده است. ته نشینی منیزیم به شکل منیزیم کربنات در معادلات زیر نشان داده شده است



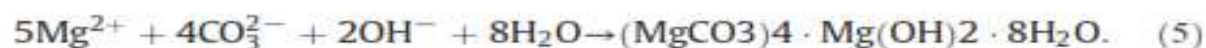
In excess  $\text{CO}_3^{2-}$ :



Or



Or

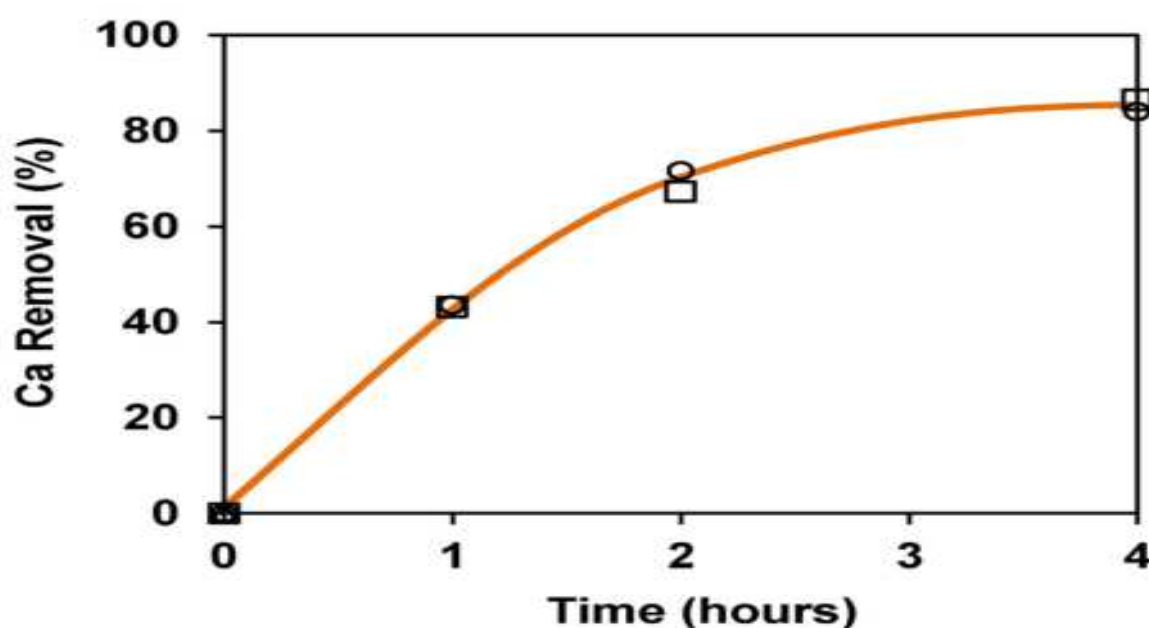


Type of brine	Molar ratio (oxalate/Ca or carbonate/Mg)	pH	Components (g/kg)			
			Ca	Mg	K	Li
Original brine		6.9	0.48	13.3	14.2	0.57
After Ca oxalate removal	6.6:1	1	0.08	13.2	13.5	0.55
After Mg carbonate recovery	0.5:1	7.6	0.07	4.98	10.75	0.47
	1.0:1	9.0	0.05	0.57	8.89	0.40
	1.5:1	9.7	0.04	0.36	7.08	0.36
	1.9:1	10.3	0.03	0.39	6.91	0.32

کاهش Li و K در طی ته نشینی ترکیبات منیزیم کربنات همواره مشاهده می شود که این احتمالاً به خاطر الحاق سطحی لیتیوم و پتاسیم در طی ته نشینی که ته نشینی آنها سریع تر است نسبت به ته نشینی  $\text{CO}_2$  که می توان این لیتیوم و پتاسیم را در شستشوی بعدی خارج کرد. جدول 4 و 5 اکثر ترکیبات تاثیر گذار بر فرایند های مرحله 2 و 3 را نشان می دهد

Type of brine	pH	Components (g/kg)			
		Ca	Mg	K	Li
Original brine	6.9	0.48	13.3	14.2	0.57
After Ca oxalate removal	1.0	0.08	13.2	13.5	0.55
After Mg oxalate removal	7.1	0.07	11.8	10.8	0.47
After Mg carbonate recovery	8.7	0.05	0.78	8.9	0.40

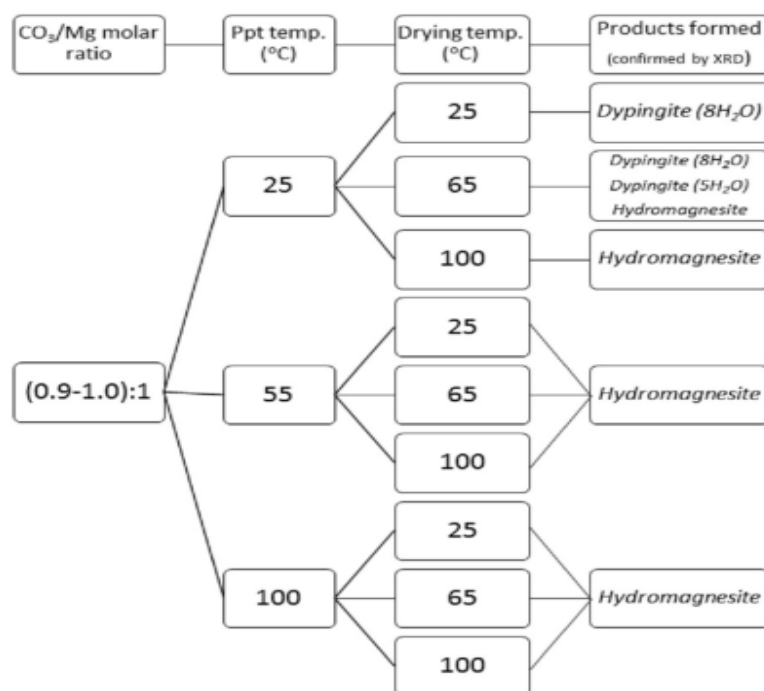
تکمیل فرایند خارج شدن کلسیم از محلول در طی 4 ساعت انجام می شود که در شکل 2 نشان داده شده است



ضمناً افزایش زمان ته نشینی به بیشتر از 8 ساعت با همان نسبت مولی اکسالات به کلسیم 1:6.6 باعث ته نشینی منیزیم اکسالات در PH در حدود 1 خواهد شد. که عاملی محدود کننده برای ته نشینی کلسیم و منیزیم است. که در شکل 1 نشان داده شده است.

که این مشخص می کند استفاده از آنالیز XRD در طی الگوی نوسانات ته نشینی در طی مرحله دوم برای خارج کردن اکسالات اضافی به وسیله تعدیل PH به 4 تا 7 از NaOH استفاده میکنیم و در طی 2 ساعت کامل می شود یک عیار 99.5 درصدی منیزیم اکسالات می تواند در این مرحله مهیا شود که می تواند به عنوان ماده ی اولیه برای

تولید منیزیم اکسید به کار رود. پس از ته نشینی منیزیم اکسلات به وسیله اسید اکسیلیک به وسله جانشینی باقی مانده اکسلات به شکل منیریم اکسلات ورابه دارای محتوی منیزیم با نسبت جامد 11.8 g/kg خواهد بود. ته نشینی محول پس از آن به صورت خشک در دمای 25 و 65 و 100 درجه سانتیگراد مورد بررسی قرار میگردد تا اثرات درجه حرارت را به پارامتر های محصول بررسی شود.



Precipitation temp. (°C)	Drying temp. (°C)	Products formed (confirmed by XRD)	Temp. range (°C)	Mass loss (%)	Total loss (%)	Residue (%)
25	25	(MgCO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ·Mg(OH) <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O (dypingite)	<140	8.8	58.8	41.2
			140-320	13.4		
			320-600	36.6		
25	65	(MgCO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ·Mg(OH) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O (hydromagnesite)	<140	3.6	56.0	44.0
			140-320	15.5		
			320-600	36.9		
25	100	(MgCO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ·Mg(OH) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O (hydromagnesite)	<140	1.2	55.3	44.7
			140-320	16.3		
			320-600	37.8		

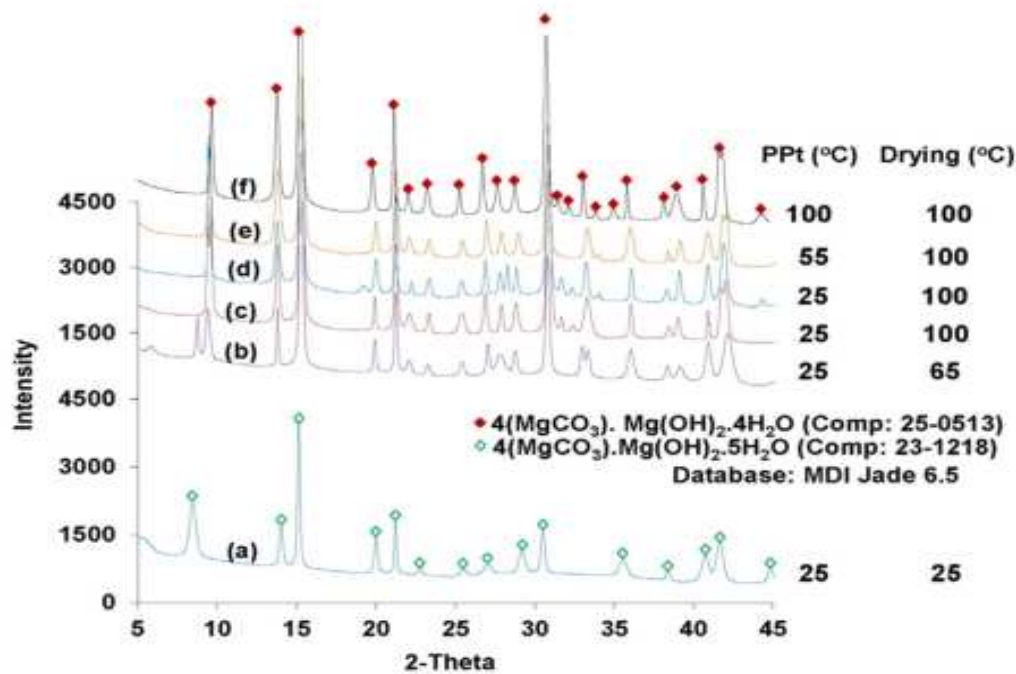
### 3.3.1- پراش اشعه X

شکل 5 الگوی XRD را برای ترکیبات کربنات منیزیم نشان می دهد. که برای شورابه ای با مقدار پایین اکسلات ( به میزان 1 : 0.9 نسبت مولی CO<sub>2</sub> به Mg ) پس از شستشو با آب مقطر نشان داده شده است که با دماهای متنوعی خشک شده است. در این مورد ته نشینی منیزیم به صورت کربنات، تاثیر پذیری زیادی نسبت به درجه

حرارت دارد. وقتی که خشک کردن در دمای 25 و 65 و 100 درجه اتفاق می افتد تاثیر درجه حرارت بر کاراکترهای محصول بررسی شده است. دیده می شود که پیک نوسان در محصول بعد از دمای 25 درجه مشاهده می شود ضمناً الگوی مطرح شده برای خشک کردن در دمای 65 و 100 درجه با الگوی استاندارد هیدرومنیزیم مطابقت دارد. علاوه بر این شکل پیک نشان می دهد که منیزیم کربنات دارای کریستال های خوبی می باشد

به عبارت دیگر دلیلی وجود دارد که محصول بدست آمده از ته نشینی ( که از شورابه با اکسالات استفاده ) در دماهای 25 و 55 و 100 درجه پیروی می کنند از خشک کرده در 100 درجه که بر روی هیدرومنیزیم تاثیر می گذارد

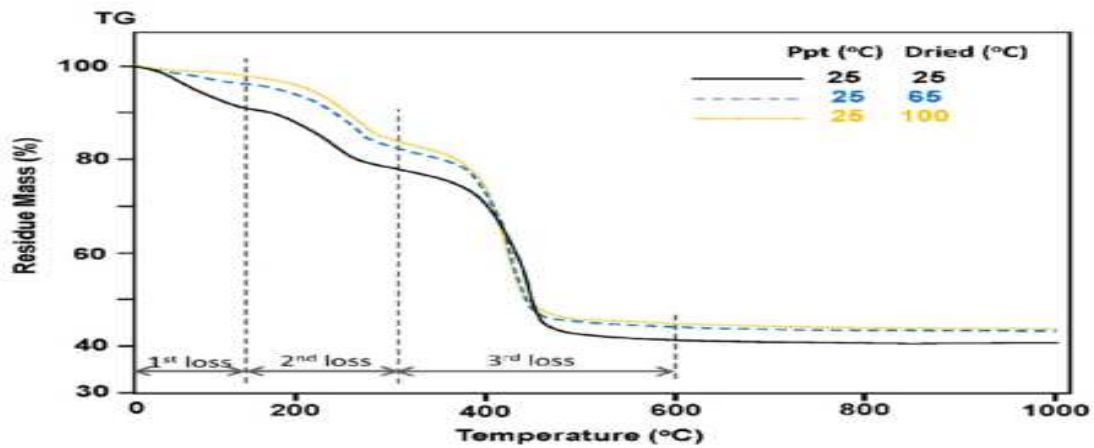
بنابراین این نتیجه بدست می آید که دیپینینگ خشک کردن در یک ته نشینی در درجه حرارت پایین ( 25 درجه ) به وجود می آید در حالی که هیدرومنیزیم به احتمال زیاد در محصولی با ته نشینی در درجه حرارت یا خشک کردن بالا اتفاق می افتد (بیشتر از 65 درجه )



### 3.3.2 - آنالیز گرانسنجی حرارتی (TGA) در ته نشینی کربنات رفتار ته نشینی شورابه های دارای مقدار کم

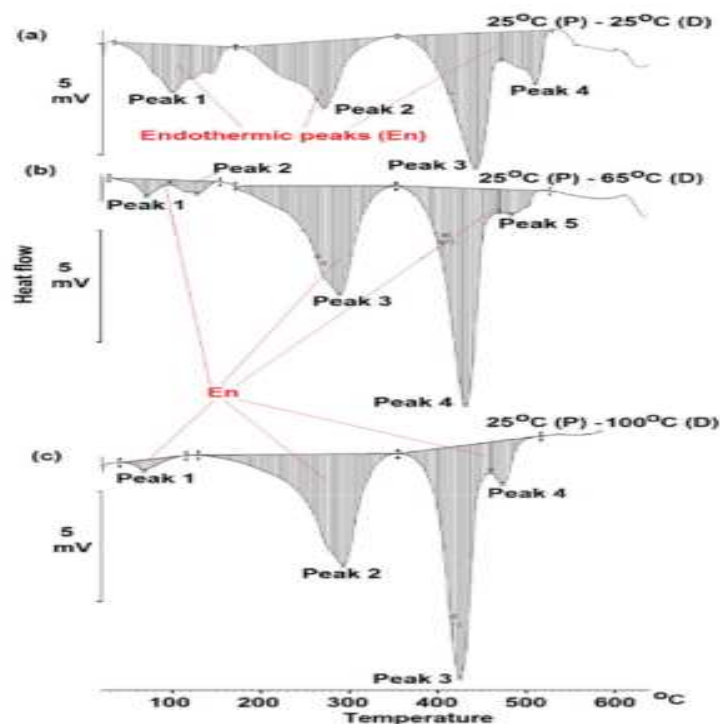
اکسالات در طول تجزیه حرارتی ( حداقل دما برابر 10 درجه می باشد ) در شکل 6 نشان داده شده است

کاهش مواد به وسیله TGA اندازه گیری شده است با تغییر در محدوده % 55.3 – 58.8 که در شکل 6 نشان داده شده است.



### 3.3.3 – نوسانات اسکن کالری متری ( DSC )

آنالیزی برای ته نشینی منیزیم کربنات است که به وسیله TGA پارامتری منیزیم کربنات اندازه گیری شده و با استفاده از DSC نیز این پارامترها بدست می آید ( در محدوده دمای 600 درجه سانتیگراد و نرخ گرماده 10 درجه سانتیگراد بر دقیقه )





در جدول 7 گرمای داده شده در طی فرآیند جذب سطحی و تجزیه سه نوع محصول منیزیم کربنات که تحت

دماهای 25، 65 و 100 درجه خشک شده اند به ترتیب 1123، 1174 و 1196 ژول بر گرم است

برای یک محصول مشخص شده وقتی منیزیم اکسالات خارج نمی شود گرمای جذب سطحی کمتر خواهد بود (

1074 - 972) ژول بر گرم که اندازه گرفته شد و مقایسه شده با مقادیر بیشتر خلوص هیدرومنیزیم

P/D (°C)	Product	DSC analysis	Peak 1	Peak 2	Peak 3	Peak 4	Peak 5	Net total
25/25	(MgCO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ·Mg(OH) <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O (dypingite)	Temp (°C)	99.7	271.5	443.5	511.5		
		J/g	-216	-319	-459	-129		-1123
25/65	(MgCO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ·Mg(OH) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O (hydromagnesite)	Temp (°C)	71.3	128.5	290.5	433.7	486	
		J/g	-32	-30	-475	-582	-55	-1174
25/100		Temp (°C)	68.3	293.0	425.0	473.2		
		J/g	-21	-527	-577	-71		-1196

.....

Type of brine	Product (confirmed by XRD)			Hydromagnesite products obtained		
	25 °C drying	65 °C drying	100 °C drying	Heat adsorbed/DSC, J/g	Purity, wt.% Mg (MgO)	Morphology
High oxalate	DY (8H <sub>2</sub> O)	Mixture of HM and DY (5 and 8H <sub>2</sub> O)	HM	972-1074	23.3-24.3 (38.6-40.3)	Sheet
Low oxalate	DY (5H <sub>2</sub> O)	HM	HM	1174-1196	25.3-25.9 (41.9-42.9)	Sheet

### 3.3.4 انتشار میدانی - اسکن میکروسکوپ الکترونی

SEM - FE به کار برده می شود تا ریخت شناسی سطحی محصولات را بررسی کند در شکل 8 یک عکس ویژه برای

محصولی که تحت درجه حرارت 100 درجه خشک شده است تهیه می شود

که یک ساختار ورقه مانند را نشان می دهد که توسط تحقیقات قبلی آشکار شده بود

### 3.3.5 - خلوص محصول - آنالیزهای شیمیایی

جدول 9 نتایج آنالیز شیمیایی برای محصولات تولید شده نشان داده شده ( محصولات ) که از شورابه هایی با اکسالات

کم قبل و بعد از شستشو بدست آمده اند )

شستشوی مجدد رسوبات بحرانی است به طوری که شستشوی معمولی با اسپری آب بر روی رسوباتی که بر روی

کاغذ فیلتر جمع شده اند کاملاً ناخالص ها را جدا نمی کند ( لیتیم ، پتاسیم و سدیم )

بنابراین باید یک پالت مجدد داشته باشیم ( با نسبت جامد آب 1 به 4 ) که این ناخالص ها را جداسازی کنیم

مشاهده شده است که شستشو باعث کاهش میزان لیتیم و پتاسیم موجود از 0.02 درصد لیتیم و 0.74 درصد پتاسیم به میزان صفر درصد لیتیم و کمتر از 0.01 درصد پتاسیم شده است همچنین سدیم از 1.41 درصد به 0.04 درصد کاهش یافته است

به طور خلاصه بعد از خارج شدن کلسیم و اکسالات باقی مانده محصول نهایی نشان می دهد که محصول دارای عیار بالای منیزیم ، محصول فرآیندی است که ته نشینی در دمای اتاق و خشک کردن آن در دمای 65 و 100 درجه رخ داده است

این منیزیم برابر محصول خالص شده با خلوص 99.6 درصد و 97.3 است که به ترتیب از شورابه ها با اکسالات بالا که حداکثر دارای 24.3 – 23.3 درصد منیزیم است تهیه شده است

یک موازنه جرم که بر اساس آنالیز شیمیایی محلول است در شکل 5 نشان داده شده است که در آن منیزیم به صورت منیزیم اکسالات ته نشین شده است

وزن ملکولی منیزیم اکسالات 148.3 g/mol است بسیار کمتر نسبت به هیدرومنیزیم (467.64 g/mol) حضور منیزیم اکسالات باعث کاهش منیزیم محتوی به میزان 24.4 درصد خواهد شد . که این نزدیک مقدار آنالیز شده است ( 23.3 – 24.3 % ) و در جدول 8 نشان داده شده است

دیپینگیت و هیدرومنیزیم خالص باید به ترتیب دارای 25.2 درصد و 25.99 درصد منیزیم داشته باشند پیشرفت فرآیند ها نشان می دهد که اگر به شورابه کربنات اضافه د شود . همانطور که در جدول 5 نشان داده شده ، وقتی که سدیم کربنات اضافه می شود ( با نسبت مولی . به 1 ) 99 درصد منیزیم بازیابی می شود بعد از خارج شدن کلسیم کاهش منیزیم شورابه از 11.8 g/kg به 0.78 g/kg را خواهد داشت

ثبت شده که حجم نهایی سدیم کربنات محلول اضافه شده در طی رقیق سازی کاهش یافته است پس ماند کربنات در شورابه نهایی به میزان 4.2 g/kg محاسبه شده است به وسیله تعادل جرمی دیگر یونها مانند کلرید و سولفات می تواند در کنسانتره کاهش یابد از این طریق که به مقادیر اضافه شده ی سدیم کربنات را در خود حل کرده

نتیجه گیری

هیدرات منیزیم با خلوص بالا را می توان از شورابه های Uyunisalar که شامل 1.3 منیزیم است بازیابی کرد  
 فرآیند ته نشینی به کار برده شده در این بازیابی بر جدایش کلسیم از طریق اضافه کردن اکسالیک اسید ( با نسبت  
 مولی 6.6 : 1 اکسالات به کلسیم ) اکسالات اضافه به صورت رسوب منیزیم اکسالات خارج شده که این فرآیند با  
 تعدیل pH به 4-7 انجام می شود

فرآیند HMC محصولی با خلوص 97.3 – 99.6 تولید می کند

بدون انجام فرآیند خروج منیزیم اکسالات تولید فقط به خلوص 23.3 – 24.3 درصد منیزیم می رسد

هیدرومنیزیم تولید شده می تواند در شرایط ویژه مانند خشک کردن در دمای بالا 65 درجه ته نشینی شود

رسوب محصولی که در دمای 100 درجه ته نشین شده است و دارای پیک های تیزتر XRD است ( که دارای

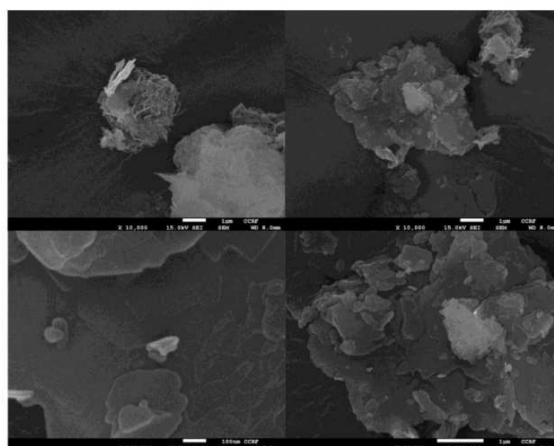
بلورهای کریستالیزه است ) با محصولات تولیدی در درجه حرارت کمتر مقایسه شده است

HMD سبک تر ظرفیت جذب سطحی کمتری دارد از 1123 تا 1196 ژول بر گرم خشک تولیدی.

محصول تولیدی که دارای ساختار ورقه ای و به سادگی فیلتر می شود با منیزیم هیدروکسید مقایسه شده است.

CO <sub>2</sub> :Mg molar ratio of 0.9:1			Components (wt.%)					
P/D (°C)	Product (confirmed by XRD)	Type of product	Mg	Ca	Na	K	Li	MgO
25/25	(MgCO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ·Mg(OH) <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O (dypingite)	On filter	20.4	0.06	1.40	0.73	0.02	
		Re-slurried	24.4	0.05	0.04	0.01	0.00	40.51
25/65	(MgCO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ·Mg(OH) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O (hydromagnesite)	On filter	21.7	0.06	1.41	0.74	0.02	
		Re-slurried	25.9	0.04	0.21	0.05	0.01	42.91
25/100		On filter	22.4	0.07	0.78	0.59	0.02	
		Re-slurried	25.3	0.05	0.49	0.11	0.02	41.91

K.T. Tran et al. / Hydrometallurgy 160 (2016) 106–114





این مقاله، از سری مقالات ترجمه شده رایگان سایت ترجمه فا میباشد که با فرمت PDF در اختیار شما عزیزان قرار گرفته است. در صورت تمایل میتوانید با کلیک بر روی دکمه های زیر از سایر مقالات نیز استفاده نمایید:

لیست مقالات ترجمه شده ✓

لیست مقالات ترجمه شده رایگان ✓

لیست جدیدترین مقالات انگلیسی ISI ✓

سایت ترجمه فا ؛ مرجع جدیدترین مقالات ترجمه شده از نشریات معتبر خارجی