

استفاده از دولومیت تکلیس شده برای استحصال

منیزیم کلرید از آب دریاچه ارومیه

مجید اسم حسینی^{۱*}، امیر معادی راد^۱، سیما صولتی فر^۲

۱- ارومیه، دانشگاه ارومیه، دانشکده علوم، گروه شیمی

۲- ارومیه، دانشگاه صنعتی ارومیه، دانشکده مهندسی شیمی

پیام نگار: mesmhosseini@gmail.com

چکیده

در این مقاله، میزان استحصال و چگونگی بهره برداری از منیزیم کلرید موجود در آب دریاچه ارومیه با استفاده از دولومیت تکلیس شده (CaO.MgO) مورد بررسی قرار گرفته است. به منظور تعیین میزان تأثیر عوامل مختلف از قبیل زمان، pH و عوامل دیگر بر بازدهی محصول، ابتدا محلول‌های مصنوعی حاوی مقدار مشخصی از آنالیت‌های منیزیم و سولفات تهیه شد و سپس چگونگی استخراج نمک منیزیم موجود در آن با استفاده از دولومیت مورد بررسی قرار گرفت تا مشخص شود که میزان استحصال به شرایط اجرائی بستگی دارد. پس از آن نمونه‌های حقیقی از آب دریاچه ارومیه تهیه گردید و مشابه آنچه که برای نمونه‌های مصنوعی اعمال شده بود، مراتب تکرار شد. همچنین غلظت یون‌های کلسیم و منیزیم موجود در نمونه‌های استحصال شده با استفاده از روش حجم سنجی اندازه‌گیری شده است.

کلمات کلیدی: دولومیت تکلیس شده، منیزیم کلرید، استحصال املاح معدنی، تیتراسیون، دریاچه ارومیه

۱- مقدمه

است به طوریکه محققان زیادی در سراسر دنیا برای دستیابی به این منابع و یا هر چه نزدیکتر شدن به هدف مورد نظر، طرح‌های تحقیقی مختلفی را پیشنهاد می‌کنند. برآورد و تخمین میزان منابع موجود و همچنین خالص سازی منابع بهره‌برداری شده از اهمیت بسیار بالایی برخوردار است به طوری که یکی از پایه‌های اصلی صنایع و اقتصاد هر کشوری به شمار می‌رود. براساس این مطالعه و با توجه به وجود ذخایر فراوان در کشورمان، مخصوصاً دریاچه ارومیه که حاوی غلظت بالایی از یون‌ها از جمله منیزیم و کلسیم است، ضروری می‌نمود که طرحی نیمه صنعتی پیشنهاد شود تا استحصال سدیم سولفات را در مقیاس صنعتی مورد مطالعه قرار دهد. منیزیم

مسئله آب‌های شور یکی از مشکلاتی است که کشورمان با آن روبرو است. جداسازی نمک‌ها از آب شور پس‌آب‌های صنعتی، زه‌کشی زمین‌های کشاورزی می‌تواند نقش بسزایی در بهبود کیفیت منابع آب و بالا بردن کیفیت محصولات صنعتی ایفا کند. از طرف دیگر بعضی از این نمک‌های مصرفی بعد از جداسازی و خالص سازی از ارزش بالایی در بعضی صنایع کشور برخوردار خواهد بود و از این رو می‌تواند درآمدزا باشد. امروزه در کشورهای توسعه یافته یا در حال توسعه، برنامه ریزی، طرح و بهره برداری بهینه از منابع آبی و معادن جهت استحصال و افزایش بهره برداری اهمیت ویژه‌ای پیدا کرده

گرم در صد گرم نمک به دست آمده است که این مشخصه در مورد آب اقیانوس، گریت سالت لیک (یوتا-آمریکا) و بحرالमित (اردن) به ترتیب ۵۵/۴، ۵۵/۲ و ۶۶/۴ گرم در ۱۰۰ گرم نمک به دست آمده است و این، در حالی است که درصد وزنی یون کلرید در محلول، در مورد دریاچه ارومیه بیشتر از اقیانوس و گریت سالت لیک و کمتر از بحرالमित است [۴].

ب- یون سولفات: غلظت یون سولفات موجود در آب دریاچه حدود یک درصد محلول است که این مشخصه در مورد آب اقیانوس، بحرالमित و گریت سالت لیک به ترتیب ۰/۲۷، ۰/۵۷ و ۲ درصد می باشد که بدین ترتیب غلظت سولفات موجود در آب دریاچه ارومیه بیش از اقیانوس و بحرالमित و کمتر از دریاچه گریت سالت لیک می باشد [۶].

ج- یون برمید: مقدار برم در آب دریاچه ارومیه بیش از برم موجود در آب دریاچه گریت سالت لیک و آب اقیانوس بوده و از آب بحرالमित کمتر است. در حالیکه از آب اقیانوس ها برای تهیه برم استفاده می شود. غلظت یون برم در آب دریاچه از این نقطه نظر قابل توجه خواهد بود. (۰/۸۶ گرم در ۱۰۰ گرم مواد جامد محلول) د- یون سدیم: غلظت یون سدیم محلول در آب دریاچه ارومیه حدود ۷٪ می باشد که این در حدود غلظت یون سدیم در گریت سالت لیک (۷/۶ درصد) و بیش از مقدار مشابه در اقیانوس و بحرالमित به ترتیب با غلظت های ۱/۰۶ و ۳/۳ درصد است.

ه- یون منیزیم: مقدار منیزیم موجود در آب دریاچه ارومیه حدود ۰/۵ درصد محلول بوده که مقدار آن از آب اقیانوس بیشتر و از آب دریاچه گریت سالت لیک و بحرالमित به ترتیب با غلظت های ۱/۱ و ۳/۴ کمتر می باشد. در هر حال با توجه به این واقعیت که در حال حاضر از آب دریاها در تهیه ترکیبات منیزیم استفاده می گردد و اینکه غلظت منیزیم در آب دریاچه ارومیه از آن بیشتر است لذا وجود این عنصر در آب دریاچه جهت استحصال، می تواند مورد توجه قرار گیرد.

د- یون پتاسیم: غلظت پتاسیم موجود در آب دریاچه ارومیه بیش از اقیانوس و کمتر از بحرالमित و گریت سالت لیک است. این مشخصه در آب دریاچه حدود ۰/۱ درصد و در اقیانوس، بحرالमित و گریت سالت لیک به ترتیب ۰/۰۴، ۰/۰۶ و ۰/۷ درصد می باشد [۴].

کلرید از املاح قابل استحصال شوراب ارومیه است. با استفاده از دولومیت که به مقدار فراوان و ارزان تهیه می گردد و با تکلیس آن می توان مقادیر فراوان از نمک مورد نظر را از دریاچه استخراج کرد.

البته قابل ذکر است که در گذشته نه چندان دور، چند روش نیمه صنعتی مانند تبخیر خورشیدی پیشنهاد شده که با توجه به شرایط اقلیمی منطقه و اینکه فصل گرما کوتاه است، این روش ها به صورت نیمه تمام باقی مانده است [۱].

۲- دریاچه ارومیه

۲-۱ توپوگرافی منطقه

توپوگرافی واحدهای سنگی دوران های مختلف آذربایجان مربوط به حرکت کوه زدایی آلپ بوده که به صورت طاقدیس و ناودیس هایی در منطقه شکل گرفته و سه حوضه آبریز را تشکیل داده است:

- ۱- حوضه آبریز دریاچه ارومیه (آذربایجان غربی و شرقی)
 - ۲- حوضه آبریز قزل اوزن (جنوب شرقی آذربایجان شرقی)
 - ۳- حوضه آبریز رودخانه ارس (آذربایجان غربی و شرقی)
- به علت اینکه منطقه مورد مطالعه جزء حوضه آبریز دریاچه ارومیه می باشد. به شرح کلی از این حوزه اشاره می شود [۳].

۲-۲ مشخصات دریاچه ارومیه

دریاچه ارومیه بین عرض های جغرافیایی ۳۷°-۹' تا ۳۸°-۱۲' درجه شمالی و طول جغرافیایی ۴۵°-۶' تا ۴۵°-۵۴' شرقی بین استان های آذربایجان شرقی و آذربایجان غربی قرار گرفته است. این دریاچه بزرگترین دریاچه داخلی ایران بوده و با مساحتی حدود ۵۸۲۲ کیلومتر مربع، بیستمین دریاچه جهان از لحاظ وسعت می باشد. طول دریاچه از ۱۳۰ تا ۱۴۶ کیلومتر متغیر بوده و عرض دریاچه در عریض ترین قسمت، ۵۸ کیلومتر و در کم عرض ترین قسمت، در محلی بین کوه زنبیل و جزیره اسلامی، ۱۵ کیلومتر است. وسعت حوضه آبریز دریاچه ۵۲۳۵۵ کیلومتر مربع است. این دریاچه دارای ۱۰۲ جزیره کوچک و بزرگ است که جزیره اسلامی بزرگترین جزیره آن محسوب می شود [۳].

۲-۳ بررسی آب دریاچه ارومیه و مقایسه آن با دریاچه های

شور دنیا

الف- یون کلرید: یون کلرید موجود در آب دریاچه ارومیه حدود ۵۷

۳- منیزیم کلرید

منیزیم کلرید در طبیعت به مقدار زیاد یافت می‌شود. این ماده از باقی مانده‌های حاصل از صنعت پتاسیم کربنات و منیزیم اکسید و یا از آب دریا و شورابه‌ها تولید می‌گردد. در روش شیمیایی داو، به آب دریا، شیر آهک افزوده می‌شود. سپس هیدروکسید رسوب کرده با هیدروژن کلرید واکنش داده شده (با افزودن همزمان اسید سولفوریک، کلسیم به صورت سولفات رسوب می‌کند) و نهایتاً محلول منیزیم کلرید در دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس تبخیر می‌گردد. محصول نهایی ۱/۵ تا ۲ مولکول آب هیدراتاسیون خواهد داشت [۵].

۳-۱ کاربردهای منیزیم کلرید

بیشتر منیزیم کلرید بی آب یا آبدار (روش شیمیایی داو) در تولید الکترولیزی منیزیم مورد استفاده قرار می‌گیرد. نوع شش آبه مخلوط شده با منیزیم اکسید در تولید سیمان سورل و پانل‌های ساختمانی سبک به کار برده می‌شود. منیزیم کلرید در گرانونه کردن کودها، صنایع روغن و قند، به عنوان ماده چسبنده به گرد و غبار (در معدن کاری و راهسازی) و به عنوان عامل آب یخ کن نیز مورد استفاده قرار می‌گیرد [۵].

۴- روش آزمایش

از آن جایی که انجام بررسی‌های نیمه صنعتی در تمام رشته‌های صنایع شیمیایی برای کاهش فاصله بین باز یافته‌های نظری و آزمایشگاهی با عملکرد واقعی سیستم و در نتیجه مطابقت عوامل طراحی می‌باشد، ضروری است که مطالعات فراوان انجام گیرد. با توجه به این که در این طرح از دولومیت تکلیس شده برای استحصال منیزیم کلرید استفاده می‌شود بنابراین می‌توان استحصال منیزیم کلرید از آب دریاچه ارومیه را شامل مراحل زیر دانست [۲]:

۱. تهیه دولومیت جهت آغاز عملیات

۲. تکلیس دولومیت

۳. حذف سولفات با استفاده از افزودن دولومیت تکلیس شده

۴. اندازه‌گیری سولفات در محلول زیر صافی با استفاده از روش وزن

سنجی

۵. اندازه‌گیری کلسیم و منیزیم با استفاده از روش حجم سنجی در

محلول زیر صافی

۶. ترسیب کلسیم سولفات با افزودن اسید کلریدریک

۷. اندازه‌گیری مجدد سولفات در محلول زیر صافی بعد از افزودن

اسید کلریدریک

۸. اندازه‌گیری مجدد کلسیم و منیزیم در محلول زیر صافی بعد از

افزودن اسید کلریدریک

۹. ترسیب $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ با استفاده از تبخیر

۱۰. اندازه‌گیری کلسیم و منیزیم و سولفات در رسوب $MgCl_2 \cdot 6H_2O$

۴-۱ ساختن نمونه مصنوعی از آب دریاچه

نتایجی که از آنالیز آب دریاچه ارومیه به دست آمده حاکی از این است که ترکیبات و عناصر زیر در آن موجود می‌باشد.

این نتایج نشان می‌دهند که یون منیزیم با غلظتی تقریبی ۵۰۰۰ میلی گرم در لیتر موجود می‌باشد. بنابر این ساختن محلولی مصنوعی مشابه آب دریاچه با توجه به درصد عناصر تشکیل دهنده آن خالی از فایده نخواهد بود زیرا در آن صورت:

اولاً: غلظت دقیقی از میزان آن در دسترس است.

ثانیاً: با توجه به این مقدار، می‌توان میزان کارایی و بازدهی روش را تخمین زد [۲].

۴-۲ روش انجام

محلولی تهیه می‌کنیم که شامل یون منیزیم به غلظت (g/L) ۵ و یون سولفات با غلظت (g/L) ۳۰ باشد. ۸۴/۷۱ گرم از منیزیم کلرید شش آبه به همراه ۸۸/۷۵ گرم سدیم سولفات در بالن مدرج ۲ لیتری توسط آب مقطر به حجم رسانده می‌شود [۲].

۴-۳ تهیه دولومیت جهت آغاز عملیات

با توجه به وجود ذخایر معدنی فراوان در کشورمان، می‌توان مواد لازم جهت انجام پروژه را با هزینه پایین و به راحتی تهیه کرد. یکی از این ذخایر، معدن دولومیت تکاب است که در جنوب آذربایجان غربی قرار گرفته است. دولومیت لازم برای این طرح از این معدن تهیه شده است.

آون در دمای بیشتر از ۱۰۵ درجه سلسیوس گرم می شود تا کاملاً خشک شده و توزین گردد [۲].

۴-۵ اندازه گیری سولفات در محلول زیر صافی با استفاده از

روش وزن سنجی

در این مرحله مقدار سولفات در محلول زیر صافی اندازه گیری می شود. در صورت وجود مقادیر فراوان سولفات، به محلول زیر صافی دوباره دولومیت تکلیس شده اضافه می گردد تا میزان سولفات به حداقل برسد. برای اندازه گیری سولفات، از روش وزن سنجی استفاده شده است، که اساس کار، رسوب دادن سولفات با باریم کلرید ۲ آبه در محیط اسیدی و سپس صاف کردن، خشک کردن و توزین آن می باشد.

۴-۶ تیتراسیون جهت اندازه گیری یون های Ca و Mg

در این مرحله در محلول زیر صافی میزان کلسیم و منیزیم به روش حجم سنجی (تیتراسیون) اندازه گیری می شود که در صورت وجود منیزیم فراوان، به محلول آهک افزوده می شود. ابتدا ۱۰ میلی لیتر از نمونه آب انتخاب می گردد و جهت رقیق سازی، با ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر به حجم رسانده می شود. ۱۰ میلی لیتر از نمونه رقیق سازی شده برداشته می شود، ۲ میلی لیتر تامپون آمونیایی و ۱ قطره شناساگراریو کروم جهت حصول رنگ قرمز اضافه می گردد. در بورت، EDTA ۰/۰۱ مولار ریخته می شود و تیتراسیون به آهستگی و با هم زدن مداوم تا پدیدار شدن رنگ آب ادامه می یابد.

۴-۶-۱ تیتراسیون جهت اندازه گیری Ca

ابتدا ۱۰ میلی از نمونه انتخاب می گردد. ۳ میلی از محلول ۳ مولار KOH اضافه می گردد و به حجم ۱۰۰ میلی رسانده می شود. سپس مقدار مناسبی از پودر خشک شناساگر کالکول جهت حصول رنگ صورتی افزوده می شود.

تیتراسیون با EDTA (01/0) مولار به آهستگی و با هم زدن مداوم تا پدیدار شدن رنگ آبی ادامه می یابد. نقطه پایان را با افزودن ۲-۱ قطره از تیترا ن به مقدار مازاد امتحان می نمایند تا از رخ ندادن تغییر رنگ بیشتر مطمئن شوند.



شکل ۱- شکل های مختلف از کانی های دولومیت

۴-۳-۱ تکلیس کردن دولومیت

برای تکلیس دولومیت آن را درون یک کوره الکتریکی قرار می دهند و سپس دمای کوره را بین (۸۰۰ - ۱۲۰۰) درجه سلسیوس تنظیم می کنند. در این دما گاز دی اکسید کربن، رطوبت و سایر ناخالصی ها برطرف می شود و آنچه که باقی می ماند (MgO.CaO) است. ابتدا مقدار مورد نیاز دولومیت جهت شروع آزمایش، وزن می شود و به مدت ۱ ساعت در آون در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس قرار داده می شود تا رطوبت موجود در صورت امکان حذف گردد. سپس در کوره الکتریکی که تا دمای ۹۰۰ درجه سلسیوس گرم شده است به مدت ۲ تا ۳ ساعت گذاشته می شود تا CO₂ آن خارج شده و تکلیس گردد. نمونه بعد از خارج شدن از کوره وزن می شود تا درصد میزان دولومیت تکلیس شده محاسبه شود [۲].

۴-۴ حذف سولفات با استفاده از افزودن دولومیت

تکلیس شده

در این مرحله مقدار مورد نظر از نمونه آب دریاچه ارومیه را در بشر ریخته و روی همزن مغناطیسی قرار می دهند. مقدار مناسب دولومیت تکلیس شده را به آن افزوده و به مدت ۱ الی ۲ ساعت هم می زنند. با افزودن دولومیت محلول به صورت امولسیون شیری رنگ کدر تبدیل می گردد. بعد از ۱ الی ۲ ساعت هم زدن، محلول در محیط ساکن قرار داده می شود تا رسوب ته نشین شود و توسط پمپ خلا و با استفاده از کاغذ صافی با دقت صاف می گردد تا رسوب جدا و محلول زیر صافی کاملاً صاف و روشن تهیه شود. در محلول زیر صافی مقدار سولفات اندازه گیری می گردد تا در صورت وجود مقادیر فراوان سولفات، دوباره دولومیت تکلیس شده به محلول زیر صافی افزوده می شود و مراحل تکرار می گردد تا مقدار سولفات در محلول زیر صافی به حداقل برسد. محلول زیر صافی جهت به دست آوردن سدیم کلرید خالص نگه داشته می شود و رسوب حاصل در

۲-۶-۴ اندازه‌گیری Mg

از روی تفاوت حجم EDTA مصرفی (تیتران) برای کلسیم و مجموع دو یون کلسیم و منیزیم، به دست می‌آید:

$$\text{Mg for EDTA mL} = \text{mL EDTA [Mg,Ca]} - \text{mL EDTA [Ca]}$$

۷-۴ ترسیب کلسیم سولفات با افزودن اسید کلریدریک

رسوب حاصل از مرحله اول که در آن خشک شده وزن می‌شود و سپس در هاون کاملاً خرد شده و در بشر ریخته می‌شود. در بورت اسید کلریدریک ۶ نرمال قرار داده می‌شود و قطره قطره اسید بر روی رسوب اضافه می‌شود در ضمن، pH محلول را تا $\text{pH}=7$ کنترل کرده، اضافه کردن اسید کلریدریک را متوقف می‌کنند و به مدت ۲۰ الی ۳۰ دقیقه محلول را هم می‌زنند. سپس محلول در محیط ساکن قرار داده می‌شود تا رسوب ته‌نشین شود و سپس با پمپ خلأ صاف می‌گردد. رسوب حاصل کلسیم سولفات است که در آن در دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس خشک می‌شود. بعد از خشک شدن آن را از آن خارج کرده وزن آن را یادداشت می‌کنند. محلول جهت تولید منیزیم کلرید ۶ آبه نگه داشته می‌شود.

اسید کلریدریک ۶ M: ۶ cc از ۲۴۸/۶۹ از محلول غلیظ HCl سی‌وهفت درصد را در بالن مدرج ۵۰۰ mL به حجم می‌رسانند.

رسوب حاوی منیزیم هیدروکسید را که قبلاً خشک و توزین شده است درون یک هاون چینی کاملاً خرد و نرم می‌کنیم. سپس درون بشر می‌ریزیم و از درون بورتی که حاوی ۶ M HCl است به آن کم کم هیدروکلریک اسید اضافه می‌کنیم. pH محلول را لحظه به لحظه توسط کاغذ pH اندازه‌گیری می‌کنیم. افزودن اسید تا حصول $\text{pH} = 7$ ادامه می‌یابد سپس به مدت ۲۰ الی ۳۰ دقیقه هم زدن ادامه می‌یابد تا pH ثابتی به دست آید.

از انحلال این رسوب در هیدروکلریک اسید $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ به دست می‌آید. از آنجائی که در نمونه مصنوعی آب Ca وجود نداشت به ازای یک لیتر، 8200 mg Ca^{2+} وارد آب می‌شود که پس از شستشویهای مکرر در آخر حدود $2345 \text{ (mg Ca}^{2+}/\text{L)}$ باقی مانده است. به ازای هر مقدار آب (یک لیتر) 5000 mg ، منیزیم موجود بوده و به میزان 4380 mg منیزیم از طریق دولومیت وارد آب شده است و در آخر 8321 mg منیزیم جدا می‌شود.

جداسازی منیزیم بسیار خوب بوده است ولی وجود این مقدار

کلسیم اضافی یک ناخالصی بزرگ محسوب می‌شود بنابراین خالص‌سازی بلورها پیشنهاد می‌شود [۲].

۸-۴ اندازه‌گیری مجدد سولفات در محلول زیر صافی بعد از

افزودن اسید کلریدریک

در این مرحله میزان مقادیر سولفات در محلول زیر صافی همانند قبل اندازه‌گیری می‌شود.

۹-۴ اندازه‌گیری مجدد کلسیم و منیزیم در محلول زیر صافی

بعد از افزودن اسید کلریدریک

در این مرحله میزان مقادیر کلسیم و منیزیم در محلول زیر صافی همانند روش قبل اندازه‌گیری می‌شود.

۱۰-۴ ترسیب $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ با استفاده از تبخیر

در این مرحله محلول زیر صافی حاصل از مرحله قبل در بشر ریخته می‌شود و اندازه‌گیری می‌گردد. سپس چند روزی در محیط قرار داده می‌شود تا تبخیر صورت گیرد. در اثر این عمل منیزیم کلرید ۶ آبه در محلول رسوب می‌کند. ابتدا نصف محلول تبخیر شده و میزان منیزیم کلرید ۶ آبه اندازه‌گیری می‌گردد و دوباره صبر می‌کنیم که تبخیر ادامه یابد و محلول باقی ماند و میزان منیزیم کلرید ۶ آبه دوباره اندازه‌گیری می‌شود تا درصد استحصال منیزیم کلرید را در زمان‌ها و شرایط مختلف به دست آوریم [۲].

۱۱-۴ اندازه‌گیری کلسیم و منیزیم و سولفات در رسوب

 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

در این مرحله مقداری از رسوب منیزیم کلرید حاصل از تبخیر، در شرایطی که نصف محلول تبخیر شده است در مقدار مناسبی آب حل می‌شود و مقادیر کلسیم و منیزیم طبق روش بالا اندازه‌گیری می‌شود. همچنین مجدداً تبخیر ادامه پیدا می‌کند تا محلول باقی مانده و دوباره مقادیر کلسیم و منیزیم اندازه‌گیری می‌شود.

همچنین میزان سولفات در هر مرحله، همانند روش‌های قبل اندازه‌گیری می‌شود تا بتوان میزان خلوص نمک منیزیم کلرید استحصال شده را تخمین زد [۲].

۱۲-۴ خالص سازی

از آنجائی که رسوب CaSO_4 قدری در آب محلول است، بنابراین پیش بینی می شود که مقداری از یون کلسیم در مجاورت یون منیزیم تولید گردد. ولی با توجه به $K_{sp\text{CaSO}_4} = 1.2 \times 10^{-6}$ ، در محلول های با حجم کم، این یون دوباره رسوب می کند بنابراین کاهش حجم محلول های حاوی منیزیم کلرید جهت خالص سازی خالی از فایده نخواهد بود زیرا مزاحمت یون کلسیم تا حدود زیادی بر طرف می شود. پیشنهاد می شود که حجم محلول به دست آمده تا $1/3$ تقلیل یابد. محلول را درون بشر می ریزیم و به آرامی حرارت

می دهیم (باید توجه شود که این محلول نباید بجوشد) تا به $1/3$ حجم اولیه تقلیل یابد. سپس به آرامی سرد می کنیم تا رسوب کلسیم سولفات، حاصل شود. سپس این رسوب را بار دیگر صاف می کنیم و با کمترین مقدار آب مقطر شستشو می دهیم پس از آن محلول زیر صافی را که حاوی MgCl_2 است جدا می کنیم. همچنین به روش های حجم سنجی (تیتراسیون) میزان منیزیم و کلسیم در آب دریا و دولومیت تکلیس شده به دست می آید که نتایج در جداول ذکر شده است [۲].

جدول ۱- نتایج حاصل از استحصال منیزیم موجود در آب دریا بر اساس نتایج حاصل از تیتراسیون

جرم دولومیت	حجم آب محلول دریا (mLit)	مدت زمان هم زدن (h)	Mg^{2+} موجود در محلول اولیه زیر صافی دولومیت (mg)	Ca^{2+} موجود در محلول اولیه زیر صافی دولومیت (mg)	pH	اسید مصرفی (mL)	Mg^{2+} موجود در محلول MgCl_2 (mg)	Ca^{2+} موجود در محلول در افزایش سولفات (mg)	پس از نوبلور کردن و افزایش سولفات (mg)	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ پس از نوبلور کردن و افزایش سولفات (mg)
۱۸/۹۰	۵۰۰	۳	ناچیز	۵۷۶	۷	۱۰۰	۸۲۳۳	۲۹۶۸	۳۳۰	۶۷۲۵۰
۱۹	۵۰۰	۲	۵۶	۸۰۹	۷	۹۸	۸۰۱۱	۲۸۰۰	۴۰۰	۶۴۸۹۰
۱۹	۵۰۰	۱	۶۱	۹۱۱	۷	۹۹	۷۱۰۰	۲۹۹۶	۴۲۲	۶۶۴۰۰
۴/۱۴	۵۰۰	۳	ناچیز	۲/۱۱۰	۷	۱۹	۱۵۶۹/۶۵	۵۹۲/۶	۵۹	۱۳۲۹۰
۴/۱۴	۱۰۰	۲	ناچیز	۰/۱۲۶	۷	۱۸	۱۵۵۵	۶۰۰	۶۱	۱۳۲۱۰
۴/۱۴	۱۰۰	۱	ناچیز	۰/۱۳۳	۷	۱۸	۱۵۰۴	۵۹۸	۶۳	۱۲۴۵۰

جدول ۲- نتایج حاصل از استحصال منیزیم بر اساس نتایج حاصل از تیتراسیون محلول های مصنوعی

جرم دولومیت	حجم آب محلول دریا (mL)	مدت زمان هم زدن (h)	Mg^{2+} موجود در محلول اولیه زیر صافی دولومیت (mg)	Ca^{2+} موجود در محلول اولیه زیر صافی دولومیت (mg)	pH	اسید مصرفی (mL)	Mg^{2+} موجود در محلول MgCl_2 (mg)	Ca^{2+} موجود در محلول در افزایش سولفات (mg)	پس از نوبلور کردن و افزایش سولفات (mg)	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ پس از نوبلور کردن و افزایش سولفات (mg)
۴	۲۰۰	۱	ناچیز	۶۳۳/۶	۷	۲۶	۱۰۹۲	۵۶۰	۸۴	۸۵۹۰
۴	۲۰۰	۲	ناچیز	۶۲۸	۷	۲۶/۵	۱۶۴۰	۵۰۹/۶	۸۳	۱۳۳۶۰
۴	۲۰۰	۳	ناچیز	۱۰۱۴	۷	۲۳/۵	۱۶۶۴/۲۸	۴۶۹	۷۹	۱۳۸۰۰
۲	۱۰۰	۱	ناچیز	۶۹۳	۷	۱۲/۵	۷۳۶	۲۶۸	۴۰	۶۱۱۰
۲	۱۰۰	۲	ناچیز	۶۳۰	۷	۱۳	۸۲۴	۲۵۴	۳۶	۶۷۳۰
۲	۱۰۰	۳	ناچیز	۶۲۰	۷	۱۲/۸	۸۵۹	۲۳۰	۳۵	۷۴۰۰

جدول ۳- نتایج حاصل از استحصال منیزیم براساس داده‌های سازمان صنایع

MgCl ₂ .6H ₂ O پس از نوبلور کردن و افزایش سولفات (mg)	Ca ²⁺ موجود در محلول MgCl ₂ (mg)	Mg ²⁺ موجود در محلول MgCl ₂ (mg)	اسید مصرفی (mL)	pH	جرم رسوب ثانویه (g)	جرم رسوب اولیه (g)	مدت زمان هم زدن (h)	حجم آب محلول دریا (mL)	جرم دولومیت
۶۰۶۰	۷۲۰	۱۲۰۹	۲۰/۰	۵	۱/۹۲	۶/۶۵	۱	۱۰۰	۳/۰۷
۶۲۳۰	۷۴۰	۱۲۴۳	۱۹/۷	۵	۲/۷۹	۷/۰۱	۲	۱۰۰	۳/۷۹
۵۳۸۰	۶۴۰	۱۳۰۰	۲۲/۰	۵	۲/۹۸	۷/۷۶	۳	۱۰۰	۳/۷۹
۵۳۰۰	۶۳۰	۱۲۶۰	۲۱/۰	۵	۲/۳۵	۷/۴۶	۶	۱۰۰	۳/۷۹
۸۲۵۰	۹۸۰	۲۶۴۶	۴۰/۳	۵	۴/۶۸	۱۵/۰۱	۲	۲۰۰	۷/۵۸
۸۱۳۰	۹۶۶	۲۷۰۵	۴۱/۰	۵	۵/۶۱	۱۵/۶۰	۳	۲۰۰	۷/۵۸

۵- نتایج

از بررسی جداولی که بر اساس روش حجم سنجی (تیتراسیون) به دست آمده اند نتایج زیر مشهود می‌باشند:

الف: بررسی نتایج جدول ۱

در اینجا نمونه‌های حقیقی آب دریاچه مورد آنالیز قرار گرفته اند. از بررسی این جدول نتایج زیر مشهود است:

۱) زمان هم زدن (برای زمان‌های ۱، ۲ و ۳) تأثیر چندانی بر روی بازدهی میزان استحصال ندارد. با توجه به اینکه میزان منیزیم استحصال شده در زمان استحصال شده ۳، اندکی افزایش می‌یابد، هم زدن در این زمان توصیه می‌شود.

۲) در pH= ۵-۶ بیشترین میزان منیزیم استخراج می‌شود. با توجه به مسئله خوردگی که در نتیجه اسیدی بودن محلول حاصل شده و این موضوع در صنعت باعث بروز مشکلاتی می‌گردد، از این رو pH محلول در رقم ۷ تنظیم شد. بنابراین در این محدوده منیزیم کلرید به صورت راحت و کم هزینه و بدون ایجاد مشکلات و به مقدار فراوان تهیه می‌شود.

۳) در اولین محلول به دست آمده حاوی منیزیم کلرید که بلافاصله پس از افزایش اسید حاصل می‌شود منیزیم به میزان بالایی موجود می‌باشد ولی کلسیم نیز به عنوان یک ناخالصی بزرگ و به همراه منیزیم با غلظتی در حدود ۶ گرم در لیتر وجود دارد که این امر به

علت کمی غلظت سولفات درون آب دریاچه و ورود کلسیم اضافی حاصل از دولومیت می‌باشد.

۴) در محلول‌هایی که به آن‌ها سدیم سولفات افزوده شده و حجم محلول توسط حرارت کاهش یافته است، میزان کلسیم تا حدود ۰/۵ گرم در لیتر کاهش می‌یابد که این امر به دلیل تشکیل رسوب کلسیم سولفات بوده که مقادیر زیادی از کلسیم و سولفات را به صورت رسوب از محلول خارج می‌سازد. این در حالی است که میزان منیزیم کاهش چشمگیری نمی‌یابد.

ب: بررسی نتایج جدول ۲

در این جدول محلول‌های مصنوعی تهیه شده حاوی منیزیم به غلظت ۵ گرم در لیتر مورد آنالیز قرار گرفته اند. تمامی این محلول‌ها در pH=۷ تنظیم شده‌اند. در اینجا محلول‌های اولیه شامل منیزیم کلرید، حاوی مقادیر بالایی منیزیم می‌باشند ولی یون کلسیم نیز در مجاورت منیزیم به میزان زیادی موجود بوده است که این مشکل با افزایش سدیم سولفات، کاهش حجم محلول و نوبلور کردن تا حد زیادی کاسته شده است. این در حالی است که میزان منیزیم کاهش چشم‌گیری نیافته است.

ج: بررسی نتایج جدول ۳

این جدول که براساس داده‌های سازمان صنایع مبنی بر درصد ترکیب عناصر موجود در دولومیت تکلیس نشده تنظیم شده است،

امکانات ساده و ارزان قیمت و با بهره برداری از امکانات مناسب و رایگان طبیعی به استحصال نمک‌های معدنی همت گمارد. با توجه به ساده بودن روش پیشنهادی این طرح و قابل اجرا بودن آن به جهت انجام آن با آموزش بسیار ساده و ابتدائی می‌توان در جهت تولید حجم عظیمی از مواد شیمیایی مورد نیاز صنعت در کشور و بکارگیری نیروی انسانی به امر اشتغال زایی در کشور توجه و کمک نمود [۲].

مراجع

- [۱] سجادی، علی اکبر و هاشمیان، جمال الدین؛ استحصال املاح معدنی از دریاچه ارومیه، مجموعه مقالات اولین همایش دریاچه ارومیه، ص ۴۵۸، (۱۳۸۰).
- [۲] معادی راد، امیر؛ "روش جدیدی جهت استخراج صنعتی منیزیم کلرید از آب دریاچه ارومیه"، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه ارومیه، (۱۳۸۲).
- [۳] رستمی، سعید؛ مدل بندی سیلاب منطقه ای حوضه آبریز غرب دریاچه ارومیه، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه ارومیه، (۱۳۸۲).
- [۴] گزارش اندازه‌گیری آب دریاچه ارومیه در محور بزرگ راه شهید موسی کلانتری وزارت نیرو، سازمان آب منطقه ای آذربایجان، (۱۳۶۱).
- [۵] بوختر، اشلیس، وینتر، بوخل؛ "شیمی معدنی صنعتی"، جلد اول، اهمیت اقتصادی، تولید و کاربرد، ترجمه: زهرا محمدی، عبدالرضا شیخ مهدی مسگر، (۱۳۷۹).
- [۶] صولتی فر، سیمای؛ "تدوین دانش فنی استحصال سدیم سولفات از آب دریاچه ارومیه به روش غیر تبخیری" پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه ارومیه، (۱۳۸۸).

نشان می‌دهد که میزان کلسیم موجود در دولومیت بسیار فراتر از میزان ذکر شده توسط این سازمان می‌باشد و این امر موجب شده که کلسیم به عنوان یک ناخالصی بزرگ (تقریباً ۷ گرم در لیتر) درون محلول‌های حاوی منیزیم کلرید موجود باشد. بنابراین ضرورت ایجاد می‌کند که بار دیگر دولومیت جهت تعیین درصد عناصر موجود در آب آنالیز گردد [۲].

۶- برآورد اقتصادی استحصال منیزیم کلرید از آب دریاچه ارومیه

دریاچه ارومیه با مساحتی حدود ۵۷۵۰ کیلومتر مربع و حجمی در حدود $۴۵/۳ \times ۱۰^{۱۰}$ متر مکعب حاوی مقادیر فراوانی املاح و عناصر معدنی می‌باشد که می‌تواند منبع اقتصادی ارزشمندی باشد. با توجه به غلظت منیزیم در آب دریاچه ارومیه، در حدود ۹/۱۸ گرم در لیتر، تخمین زده می‌شود که میزان $۳/۱۴ \times ۱۰^{۱۱}$ کیلوگرم منیزیم در این دریاچه نهفته است که رقم قابل توجهی است. همچنین با توجه به ذخیره‌گاه دولومیت در تکاب با پتانسیلی بالغ بر ۳ میلیون تن و دسترسی ارزان و آسان به این منبع، این ذخیره‌گاه می‌تواند به عنوان یکی از مواد اولیه مهم در تهیه منیزیم کلرید از آب دریاچه ارومیه محسوب گردد [۲].

۷- نتیجه‌گیری کلی

این مسئله جای تامل دارد که چرا با وجود امکانات طبیعی بالا و انرژی خورشیدی فراوان و رایگان در کشورمان تاکنون اقدامی در جهت تهیه ترکیبات معدنی مورد نیاز صنعت صورت نگرفته است. لازم به ذکر است که روش‌های استحصال نمک که در بسیاری از نقاط کشور اجرا می‌شوند منجر به تولید نمک‌های ناخالص می‌شوند و یا بعضی از صنایع کشور، مانند پتروشیمی بندر امام، تلخاب به‌دست آمده از آب دریا را که حاوی مقادیر زیادی نمک‌های با ارزش منیزیم است به عنوان ضایعات، دور می‌ریزند در حالی که با بکارگیری روش‌های نوین، می‌توان به افزایش میزان تولید نمک‌های معدنی با خلوص بالا دست یافت. با توجه به اطلاعات ارائه شده، کشور ما با داشتن تعداد زیادی از رودخانه‌ها و دریاچه‌های شور، پتانسیل خوبی را جهت استحصال نمک‌های معدنی نشان می‌دهد. با بکارگیری روش‌های پیشنهادی در این طرح می‌توان با استفاده از