

گزارش فعالیتهای انجام شده تا تاریخ ۱۴۰۱/۱۲/۰۵

فعالیهای آزمایشگاهی انجام شده تا این مقطع در سه دسته قابل

۱. ترسیب منیزیم در دمای محیط
۲. تبخیر و تبلور (تغلیظ لیتیم)
۳. بررسی همرسوبی لیتیم با آلومینیم
۴. ترسیب منیزیم در دمای بالا (بالای 80°C) و همرسوبی لیتیم با آلومینیم
۵. آزمون فرآیندی؛ دستیابی به شوره‌ای غلیظ شده ($[\text{Li}] \geq 1 \text{ g/l}$)

در حین انجام آزمایشها مشخص شد نتایج عیارسنجی اولیه شوره (مندرج در گزارش اول) مورد اعتماد نیست. از این رو عیارسنجیهای دیگری بر روی شوره انجام گرفت که نتیجه آن به شرح جدول ۱ است.

جدول ۱: غلظت عناصر در شوره دریایچه نمک قم

عناصر	عیار گزارش	عیار سنجی جدید
لیتیم (mg/l)	۵۹/۴	۳۹/۷
بر (mg/l)	۵۶/۲	۸۶/۴
کلسیم (mg/l)	۱۴۳	۲۶۸/۵
منیزیم (g/l)	۱۱/۳۹	۱۷/۳۲ – ۲۶/۳
گوگرد (g/l)	۵/۸۵	۱۲/۶۱

۱. آزمونهای ترسیب منیزیم در دمای محیط

اساساً در صنعت به منظور ترسیب منیزیم از آهک (CaO) یا آهک هیدراته، Ca(OH)_2 می‌شود. اما از آنجایی که مقدار گوگرد - که عمدتاً به شکل سولفات است - در شورابه بسیار زیاد است، استفاده از آهک منجر به تشکیل رسوبات گچی می‌شود. لذا رسوب هیدروکسید منیزیم با رسوبات گچی مخلوط می‌گردد و خلوص آن شدیداً کاهش یافته و تبدیل به ماده‌ای کم‌ارزش می‌شود.

استفاده از سود سوزآور (NaOH) نیز نمی‌تواند منتج به نتیجه مطلوب گردد؛ زیرا منجر به ایجاد رسوبات کلئیدی و ژلاتینی غیر قابل زهکشی می‌شود. استفاده از آمونیاک نیز به دلیل قیمت بالای آن ترجیح داده نمی‌شود. از این‌رو، از کربنات سدیم برای ترسیب منیزیم استفاده شد.

۱-۱- آزمون مقدماتی

از آنجایی که مقدار دقیق منیزیم موجود در شورابه در زمان انجام آزمون ترسیب هنوز مشخص نشده بود، افزودن چند مرحله‌ای کربنات سدیم و سنجش pH پس از هر مرحله در دستور کار قرار گرفت. در آزمون مقدماتی مشخص شد با افزودن کربنات سدیم به میزان ۱۴/۱ درصد وزن شورابه می‌توان بخش عمده منیزیم را در دمای محیط رسوب داد که در این صورت pH محلول به ۹/۱۴ می‌رسد. چهار آزمون ترسیب منیزیم در شرایط عملیاتی مختلف انجام گرفت تا کارایی ترسیب منیزیم و همچنین میزان انتقال لیتیم به فاز رسوب مورد مطالعه قرار گیرد.

۱-۲- شرایط مختلف آزمونهای ترسیب منیزیم

این دسته از آزمونهای ترسیب منیزیم در دمای محیط انجام گرفت و در تمامی آنها وزن کربنات سدیم مورد استفاده، ۱۴/۱ درصد وزنی شورابه بود. این دسته از آزمونهای ترسیب منیزیم زمان واکنش اصلی‌ترین متغیر عملیاتی بود و زمان انجام واکنش ترسیب به ترتیب ۴، ۶ و ۱۸ ساعت در نظر گرفته شد. در آزمون اول (آزمون ۴ ساعته) مشخص گردید به دلیل ایجاد مقدار قابل توجه رسوب، محیط واکنش به تدریج تبدیل به خمیر شده و نهایتاً سفت

می‌گردد. در آزمون دوم که ۶ ساعت به طول انجامید به منظور پیشگیری از سفت شدگی، در ابتدای واکنش مقداری آب به شورابه افزوده شد؛ مقدار آب افزوده شده ۱۴ درصد وزن شورابه بود.

در آزمون سوم بدون افزودن آب و با بکارگیری تمهیداتی همچون استفاده از همزن مغناطیسی بزرگ و افزایش سرعت همزنی، سفت شدگی محیط واکنش به تعویق انداخته شد. زمان واکنش در آزمون سوم نیز ۶ ساعت بود. در آزمون چهارم عملاً محیط واکنش کاملاً سفت شد و فقط به آن ۱۸ ساعت زمان داده شد. جدول ۲ نتایج آزمونهای ترسیب منیزیم در دمای محیط را نشان می‌دهد.

جدول ۲: آزمونهای ترسیب منیزیم با کربنات سدیم

Mg/Li در محلول	درصد انتقال به رسوب						pH	شماره آزمون	زمان (h)	شرایط آزمون
	آب	S	K	B	Li	Mg				
۳۶/۱۶	-	۲۶/۴	۲۶/۵	۳۵/۶	۲۷/۱ - ۲۹/۶	۹۲/۸	۸/۸۶	۱	۴	دمای محیط
۱۸/۱۷	۲۸/۷	۲۶/۹	۲۸/۸	۲۹/۷	۳۶/۱ - ۳۶/۵	۹۷/۲	۸/۸۴	۲	۶	دمای محیط + افزودن آب
۱۰/۱۶	-	۳۱/۲۵	۳۴/۶	۴۴/۸	۳۶ - ۳۴/۷	۹۸/۳	۹/۰۲	۳	۶	دمای محیط
۶/۸۷	۳۲/۷	۳۲/۱	۵۳/۱۶	۴۲/۶۴	۳۳/۶ - ۳۴/۵	۹۹	۹/۰۷	۴	۱۸	دمای محیط

همانگونه که در جدول ۲ مشخص است، در مدت ۶ ساعت، میزان انتقال منیزیم به فاز رسوب به بالای ۹۷ درصد می‌رسد که به معنای ترسیب کارآمد منیزیم است. میزان انتقال لیتیم به فاز رسوب در حدود ۳۰ تا ۳۵ درصد است و تفاوت چندانی با میزان انتقال عناصر دیگر به فاز رسوب ندارد. لذا می‌توان استنباط کرد بخش عمده انتقال لیتیم به فاز رسوب ناشی از احتباس محلول در فاز جامد زهکشی شده باشد؛ کما اینکه در آزمون دوم و چهارم درصد انتقال لیتیم به فاز رسوب اختلاف زیادی با درصد انتقال آب به فاز رسوب ندارد. نکته دیگر اینکه در آزمون چهارم که محیط واکنش دچار سفت شدگی بود، درصد انتقال بُر و پتاسیم به فاز رسوب بطور قابل توجهی بیش از میزان انتقال آب به رسوب شده است.

۲. آزمونهای تبخیر و تبلور

۲-۱- تبخیر و تبلور در نقطه جوش

روش رایج در افزایش غلظت لیتیم در شورابه، تبخیر و تبلور است. در آزمون اول، تبخیر و تبلور در دمای جوش شورابه انجام شد و ۷۴۷/۵ گرم شورابه با چگالی ۱۲۲۱ g/l تحت تبخیر قرار گرفت تا نمکهای آن متبلور شده و از فاز محلول خارج گردد. عملیات تبخیر در ۵ مرحله انجام گرفت و در هر مرحله، نمک متبلور شده از محلول جدا می شد و مجدداً فاز محلول تحت تبخیر در دمای جوش قرار می گرفت. نهایتاً ۵ جزء جامد بلورین و یک محلول غلیظ به وزن ۲۳۴ گرم و چگالی ۱۳۰۰ g/l بدست آمد. جدول ۳ نتایج تبخیر و تبلور در دمای جوش را نشان می دهد.

در این آزمون مشخص گردید با کاهش حجم شورابه به ۳۰٪ مقدار اولیه، عناصر لیتیم، منیزیم، پتاسیم و گوگرد در محلول باقی می ماند؛ توزیع عناصر مذکور در محلول غلیظ باقیمانده به ترتیب ۹۴/۴، ۹۷، ۹۴/۱ و ۹۴/۷ درصد است. با این وصف تبخیر شورابه تا کاهش حجم آن به یک سوم، فقط در حذف کلرید سدیم از شورابه کارآمد است.

جدول ۳: عیار عناصر در بلورها و محلول مانده در آزمون تبخیر و تبلور در دمای جوش

شماره بلور	Li (ppm)	Mg (%)	K (%)	Ca (%)	S (%)
اول	۱۰/۴۶	۰/۳۷	۰/۰۳	۰/۰۶	۰/۱۸
دوم	۷/۳۷	۰/۲۸	۰/۰۶	۰/۱۸	۰/۳۲
سوم	۱۰/۱۸	۰/۷۲	۰/۱۲	۰/۰۹	۰/۳۶
چهارم	۲۱/۹۶	۱/۱۳	۰/۱۸	۰/۲۲	۰/۷۲
پنجم	۲۶/۸۵	۱/۱۱	۰/۱۹	۰/۲۰	۰/۵۸
محلول مانده	mg/l ۱۶۵/۹	g/l ۱۴۸/۰۶	g/l ۱۱/۵۵	g/l ۰/۴۴	g/l ۴۸/۹۳

۲-۲- تبخیر و تبلور در زیر نقطه جوش

در صنعت اساساً تبخیر و تبلور شورابه در زیر نقطه جوش انجام می گیرد. در این آزمون، تبخیر و تبلور در دمای کمتر از نقطه جوش انجام گرفت ضمن اینکه کاهش حجم شورابه بیش از آزمون پیشین (مشروح در بخش ۲-۱) بود. در این آزمون، تبخیر و تبلور در ۴ مرحله انجام شد و ۴ جزء بلورین گرفته شد. در مراحل اول و دوم دمای محلول به ترتیب ۳۵ و ۴۵ درجه سانتیگراد بود و در مراحل سوم و چهارم دمای محلول بیشتر بود و به حدود ۸۰ درجه می رسید. در مرحله چهارم تبخیر محلول دشواریهای زیادی ایجاد می کرد؛ وقتی محلول خنک می شد انجماد صورت می گرفت و عملاً چیزی زیادی برای گذر از صافی وجود نداشت. ضمن اینکه ذرات جامد بسیار ریزدانه ای ایجاد می شد که از صافی می گذشت. در واقع پس از تبخیر چهارم عملاً یک سوسپانسیون ایجاد می شد و به ناچار، آب به آن افزوده شد تا سوسپانسیون برطرف گردد. نتایج تبخیر و تبلور در زیر نقطه جوش در جدول ۴ آورده شده است.

جدول ۴: توزیع عناصر در اجزاء بلورین و محلول مانده در آزمون تبخیر و تبلور زیر نقطه جوش

اجزاء	نسبت حجم شورابه (قبل از بلورگیری)	غلظت Li در شورابه (mg/l)	توزیع عناصر اصلی در آزمون تبلور زیر نقطه جوش (%)				
			Li	Mg	K	Na	S
بلور اول	۱/۰۰۰	۳۴	۰/۹۴	۱/۱۲	۳/۴۲	۴۰/۳۱	۱/۶۷
بلور دوم	۰/۷۳۴	۴۵	۰/۷۸	۰/۸۶	۳/۲۴	۳۲/۱۳	۱/۳۳
بلور سوم	۰/۴۶۴	۷۲	۷/۹۲	۲۸/۱۳	۳۴/۷۱	۲۶/۱۶	۶۴/۲۴
بلور چهارم	۰/۱۶۸	۱۸۰	۲۴/۹۰	۲۸/۹۴	۵۴/۶۴	۱/۲۰	۳۰/۷۱
سوسپانسیون مانده	۰/۰۷۹	۲۶۰					
محلول مانده (پس از افزودن آب)	۰/۱۱۱	۱۸۵	۶۵/۴۷	۴۰/۹۵	۳/۹۹	۰/۲	۲/۰۶

در آزمون تبخیر و تبلور پیشین مشخص شده بود با کاهش حجم شورابه به ۳۰٪ مقدار اولیه، فقط NaCl از شورابه خارج می‌گردد و عناصر دیگر میل چندانی به خروج از محلول ندارند. همانگونه که ذکر گردید میزان پتاسیم باقیمانده در فاز محلول در آزمون پیشین ۹۴/۱ درصد بود. یعنی با کاهش حجم شورابه به ۳۰٪ مقدار اولیه، ۵/۹ درصد از پتاسیم به فاز بلور منتقل شد. در آزمون اخیر مشاهده می‌شود که با کاهش حجم شورابه به ۴۶/۴ درصد مقدار اولیه، مقدار پتاسیم منتقل شده به فاز بلور به مراتب بیشتر است و به ۶/۶۶ درصد بالغ می‌شود؛ در واقع علی‌رغم اینکه در آزمون پیشین، کاهش حجم شورابه بیشتر بود اما انتقال پتاسیم به فاز بلور، کمتر از آزمون اخیر است. دلیل این پدیده وابستگی انحلالپذیری نمکهای پتاسیم (سولفات و کلرید پتاسیم) به دما است. آزمون پیشین در دمای بالا انجام شد لذا نمکهای پتاسیم انحلالپذیری بیشتر داشتند و میزان انتقال پتاسیم به فاز بلور کمتر بود اما آزمون اخیر (به‌ویژه بلورگیرهای اول و دوم) در دمای پایین انجام شد و این امر همراه با افزایش میزان انتقال پتاسیم به فاز بلورین بود.

میزان گوگرد باقیمانده در فاز محلول در آزمون پیشین ۹۴/۷ درصد بود. یعنی با کاهش حجم شورابه به ۳۰٪ مقدار اولیه، ۵/۳ درصد از گوگرد به فاز بلور منتقل شد. جدول ۴ نشان می‌دهد که با کاهش حجم شورابه به ۱۶/۸ درصد مقدار اولیه، بخش قابل توجهی از گوگرد ($۶۷/۲۳ = ۶۴/۲۴ + ۱/۳۳ + ۱/۶۷$) به فاز بلور منتقل می‌شود. در واقع، کاهش حجم شورابه از ۳۰٪ به حدود ۱۶٪ همراه با حذف قابل توجه ناخالصی گوگرد است که اساساً به شکل آنیون سولفات می‌باشد. این پدیده انتقال قابل ملاحظه پتاسیم و منیزیم به فاز بلور را نیز به دنبال دارد. در بلورگیری چهارم با کاهش حجم از ۱۶/۸ درصد به ۷/۹ درصد مقدار اولیه، حذف گوگرد توأم با حذف منیزیم ادامه می‌یابد و در عین حال میزان انتقال پتاسیم و لیتیم به فاز بلورین شدت می‌گیرد.

هرچند هم‌رسوبی لیتیم با منیزیم در آزمون ترسیب منیزیم (مشروح در بخش ۱ نوشتار حاضر) قابل توجه نبود، اما همراهی لیتیم و منیزیم در تبلور به ویژه در کاهش حجم شورابه از ۳۰ درصد به ۱۶ درصد مقدار اولیه مشهود می‌شود و در کاهش حجم به ۷/۹ درصد مقدار اولیه (بلورگیری چهارم) کاملاً عیان و واضح است. شایان ذکر است پس از بلورگیری چهارم به علت گرانروی بالای فاز محلول، عملیات صافکنی بسیار دشوار شد و به نظر می‌رسد یکی از دلایل همراهی لیتیم و منیزیم در بلورگیری چهارم، گرانروی بالای محلول و نتیجتاً عدم زهکشی کافی بلور چهارم بوده باشد. ضمن اینکه در بلورگیری چهارم بلورهای بسیار ریزی ایجاد شده بود که از صافی می‌گذشت.

با کاهش حجم شورابه به ۷/۹ درصد مقدار اولیه، مقدار حذف عناصر بر اساس نتایج مندرج در جدول ۴ بدین شرح است:

$$\text{Na: } 4/31 + 32/13 + 26/16 + 1/20 = 99/80$$

$$\text{S: } 1/67 + 1/33 + 64/24 + 30/71 = 97/94$$

$$\text{K: } 3/42 + 3/24 + 34/71 + 54/64 = 96/01$$

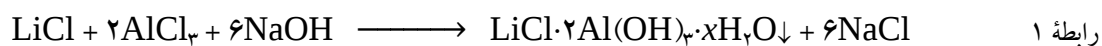
$$\text{Mg: } 1/12 + 0/86 + 28/13 + 28/94 = 59/05$$

$$\text{Li: } 0/94 + 0/78 + 7/92 + 24/90 = 34/53$$

علاوه بر موارد فوق، آزمون تبخیر و تبلور نشان می‌دهد کاهش حجم شورابه دریاچه نمک قم از نظر عملیاتی تا ۱۱ درصد حجم اولیه امکانپذیر است که همراه با اتلاف ۳۴ تا ۳۵ درصدی لیتیم می‌باشد و غلظت لیتیم در محلول نهایی به حدود ۱۸۵ mg/l خواهد رسید. تا این مرحله از بررسی‌های آزمایشگاهی، به نظر می‌رسد هم‌رسوبی با هیدروکسید آلومینیم مناسبترین راهکار برای استحصال لیتیم موجود در شورابه دریاچه نمک قم باشد (به بخش ۳-۳ گزارش اول مراجعه شود).

۳. بررسی هم‌رسوبی لیتیم با آلومینیم

روش هم‌رسوبی لیتیم با آلومینیم بدین شرح است که کلرید آلومینیم و NaOH به شورابه افزوده می‌شوند تا رسوب $\text{Al}(\text{OH})_3$ آریخت (غیر بلورین) ایجاد شود. این رسوب بطور انتخابی لیتیم را از شورابه جذب می‌کند؛ سرعت پیشرفت واکنش هم‌رسوبی لیتیم و آلومینیم از مرتبه ۱ است و بصورت رابطه ۱ می‌باشد [1] (Sun et al., 2021):



کاتیون آلومینیم میل ترکیبی با آنیون سولفات و پتاسیم دارد که منجر به ایجاد آلونیت با فرمول شیمیایی $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ می‌گردد؛ لذا باید توجه داشت در شورابه دریاچه نمک قم که سرشار از یون سولفات است و حاوی پتاسیم نیز می‌باشد، بخشی از آلومینیم صرف ترسیب آلونیت می‌شود. از این منظر، یون سولفات یک عامل مزاحم در هم‌رسوبی آلومینیم و لیتیم است. از منظری دیگر، از آنجایی که حضور یون سولفات منجر به ترسیب پتاسیم نیز می‌گردد، با افزودن کلرید آلومینیم علاوه بر اینکه شرایط برای حذف سولفات فراهم می‌شود، پتاسیم نیز از شورابه رسوب داده می‌شود. رسوبات حاوی پتاسیم را می‌توان تکلیس کرد و سپس با روش حل‌سازی با آب، سولفات پتاسیم را از آن استحصال کرد. بر همین اساس به منظور فراهم آوردن پیش‌شرط لازم برای هم‌رسوبی لیتیم و آلومینیم، آزمونهای ترسیب سولفات در دستور کار قرار گرفت.

۳-۱- آزمونهای ترسیب سولفات

برای ترسیب سولفات از شورابه، نتایج تحقیقات تام و ترن [2] ملاک قرار داده شد؛ تحقیق ایشان حول محور ترسیب آلونیت (Alunite) از محلولهای سولفاتی بود که نشان می‌داد محدوده pH ۲/۵ تا ۳/۵ است برای ترسیب

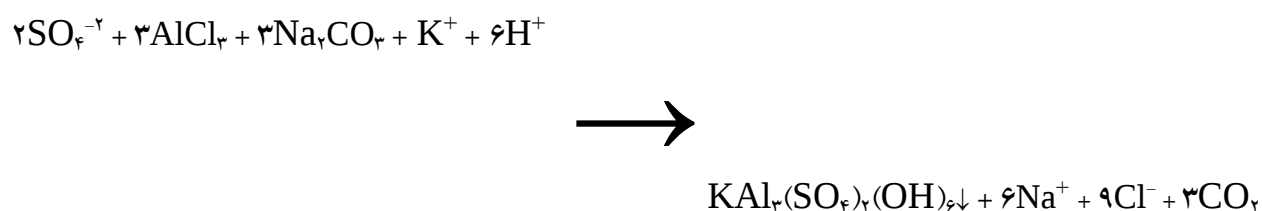
1 Sun, Y., Wang, Q., Wang, Y., Yun, R. and Xiang, X., 2021. Recent advances in magnesium/lithium separation and lithium extraction technologies from salt lake brine. *Separation and Purification Technology*, 256, p.117807.

2 Tam, T.H. and Tran, T., 1991. Kinetic study on the precipitation of alunite from manganese sulphate solutions. *Hydrometallurgy*, 27(1), pp.85-97.

آلونیت مناسب است و افزایش دما ترسیب آلونیت را بهبود می بخشد. بر همین اساس تمامی آزمونهای ترسیب سولفات در دمای نزدیک به جوش (بین ۱۰۰ تا ۱۰۵ درجه سانتیگراد) انجام می شد و زمان آزمونهای ترسیب سولفات معمولاً ۴ ساعت بود.

در این آزمونها از کلرید آلومینیم ۶ آبه برای تأمین یون Al^{+3} استفاده می شد و مقدار کلرید آلومینیم افزوده شده در اغلب موارد متناسب با نسبت قیاس سنجی تشکیل رسوب آلونیت بود؛ یعنی به ازاء هر یک مول یون سولفات (یا گوگرد)، ۱/۵ مول کلرید آلومینیم ۶ آبه به شورابه افزوده می شد. همچنین به ازاء هر یک مول یون سولفات، حداقل ۱/۵ مول کربنات قلیا مورد استفاده قرار می گرفت تا نسبت قیاس سنجی آلونیت رعایت شود (رابطه ۲).

رابطه ۲



در برخی آزمونها به منظور بررسی نقش پتاسیم در ترسیب سولفات، بخشی از قلیای مصرفی K_2CO_3 بود و مقدار آن بگونه ای تعیین شد که نسبت قیاس سنجی مطابق با رابطه ۲ حفظ گردد؛ مقدار یون پتاسیم افزوده شده ۰/۱۲۶۵ مول بر لیتر بود. به منظور بررسی اثر pH بر ترسیب سولفات، در برخی آزمونها مقدار کربنات قلیای مصرفی ۱۵، ۲۵ و ۳۵ درصد بیشتر از مقدار قیاس سنجی مورد نیاز بود. نتایج آزمونهای ترسیب سولفات در جدول ۵ آورده شده است.

جدول ۵: نتایج آزمونهای ترسیب سولفات

شماره آزمون	شرایط (به زیر نویس جدول توجه شود)	pH در انتهای واکنش	درصد انتقال عناصر به فاز رسوب					
			B	K	Mg	Li	Al	S
۱	K	۲/۷	۳۰/۹۶	۴۷/۴۹	۲/۰	۲/۰۷	۷۱/۶۵	۹۹/۴۱
۲	K، ۱۵#	۳/۵۰	۴۰/۶۸	۵۰/۴۴	۶/۳۹	۳۵/۱۹	۸۰/۵۱	۹۹/۳۸
۳	K، ۲۵#	۴/۵۵	۲۸/۸۵	۴۸/۱۵	۱۱/۲۰	۷۲/۲۹	۹۸/۸۳	۹۱/۷۸
۴	K، ۳۵#	۵/۰۵	۴۶/۷۷	۴۲/۳۸	۱۴/۶۶	۷۸/۹۸	۹۹/۹۸	۸۹/۷۲
۶	K، ۵۰#، Al	۱/۴۳	۳/۵۹	۴۳/۴۴	۲/۲۷	۲/۵۹	۳۴/۳۷	۸۱/۳۶
۷ پریم	۱۵#	۳/۶۲		۷۳	۳/۵۲	۳/۵	۵۳/۷۸	۹۷/۰۷
۸	۱۵#، ۲h	۲/۹۴		۶۳/۰۴	۷/۲۸	۴/۱۲	۵۶/۳۲	۹۰/۷۱
۹		۳/۳۶		۶۴/۶۸	۴/۰۳	۳/۵	۳۹/۵۱	۹۰/۶۷
۱۰	Al	۲/۸۵		۷۲/۷۸	۲۲/۹۲	۲۹/۸۶	۹۸/۴۲	۹۹/۵۹

K ← افزودن یون پتاسیم به میزان ۰/۱۲۶۵ مول به ازاء هر لیتر شورابه به شکل کربنات پتاسیم

۱۵#، ۲۵#، ۳۵# و ۵۰# ← کربنات قلیای بیش از قیاس سنجی به میزان به ترتیب ۱۵، ۲۵، ۳۵ درصد و نصف مقدار قیاس سنجی

Al ← افزودن کلرید آلومینیم به میزان مورد نیاز برای ترسیب لیتیم (با نسبت مولی $Al/Li = 5$)

۲h ← زمان واکنش ۲ ساعت

ترتیب آزمونهای ترسیب سولفات دقیقاً مطابق با شماره آزمون است و نشان می‌دهد که:

- آزمون اول نشان داد با افزودن یون پتاسیم، ترسیب یون سولفات بسیار مؤثر و کارآمد است و بیش از ۹۹ درصد سولفات به فاز رسوب منتقل می‌شود. میزان انتقال لیتیم و منیزیم به فاز رسوب در این آزمون اندک هستند و در حدود ۲ درصد می‌باشند. pH محیط پس از اتمام واکنش ۲/۷ بود که در محدوده بهینه ۲/۵ تا ۳/۵ گزارش شده توسط تام و ترن (۱۹۹۱م) است.

- در آزمون دوم علاوه بر پتاسیم، مقدار کربنات قلیای مصرفی ۱۵ درصد بیشتر از نسبت قیاس سنجی رابطه ۲ بود و از آنجایی که مقدار pH محیط پس از اتمام واکنش در محدوده بهینه ۲/۵ تا ۳/۵ باقی ماند، میزان ترسیب سولفات همانند آزمون اول بالای ۹۹ درصد بود. زیاد شدن pH محیط در آزمون دوم همراه با افزایش میزان انتقال لیتیم و منیزیم به فاز رسوب است.

- در آزمونهای سوم و چهارم علاوه بر افزودن پتاسیم، مقدار کربنات قلیای مصرفی ۲۵ و ۳۵ درصد بیشتر از نسبت قیاس سنجی رابطه ۲ بود که در نتیجه آن pH محیط پس از اتمام واکنش به ترتیب ۴/۵۵ و ۵/۰۵ بود. با افزایش pH و خروج آن از محدوده بهینه، از میزان ترسیب سولفات کاسته می‌شود و به ترتیب به ۹۱/۷۸ و ۸۹/۷۲ می‌رسد و در عین حال بر میزان انتقال لیتیم و منیزیم به فاز جامد افزوده می‌شود. درصد انتقال لیتیم به فاز جامد در آزمون سوم و چهارم به ترتیب ۷۲/۲۹ و ۷۸/۹۸ بود که بسیار قابل توجه است. در اثر افزایش pH، درصد انتقال منیزیم به فاز جامد در آزمونهای سوم و چهارم به ۱۱/۲۰ و ۱۴/۶۶ می‌رسد.

ظاهراً نقش pH در رسوب سولفات، منیزیم و لیتیم مهمتر از مقدار کلرید آلومینیم بکار رفته است؛ در آزمون ششم مقدار کلرید آلومینیم مصرفی بیش از نسبت قیاس سنجی بود و انتظار میرفت طبق اصل لوشاتولیه شرایط برای پیشرفت واکنش ترسیب مطابق با رابطه ۲ بهبود یافته باشد اما عملاً نه تنها میزان ترسیب سولفات کمتر شد بلکه ترسیب لیتیم و منیزیم نیز دچار کاهش شد. دلیل این پدیده، pH پایین محیط است که در آزمون ششم ۱/۴۳ بود. آزمونهای ۷، ۸، ۹ و ۱۰ بدون افزودن پتاسیم انجام شد و مقایسه نتایج آنها با آزمونهای پیشین بدین شرح است:

- آزمون ۹ مشابه آزمون اول (ولی بدون افزودن پتاسیم) است. مقایسه نتایج دو آزمون ۱ و ۹ نشان می‌دهد کارایی ترسیب یون سولفات بدون افزودن یون پتاسیم از ۹۹/۴۱ به ۹۰/۶۷ کاهش می‌یابد. همچنین میزان

انتقال لیتیم و منیزیم به فاز رسوب بدون حضور پتاسیم از حدود ۲ درصد به ۳/۵ تا ۴ درصد رسیده است.

کارایی ترسیب پتاسیم در آزمون ۹ در حدود ۶۴/۶۸ درصد است اما نمی توان آن را با آزمون ۱ مقایسه کرد.

- مقایسه نتایج آزمونهای ۷ پریم و ۹ نشان می دهد بدون افزودن پتاسیم می توان با افزایش کربنات سدیم مصرفی (۱۵ درصد بیشتر از مقدار قیاس سنجی)، کارایی ترسیب سولفات را بهبود داد و به ۹۷ درصد رساند. با این کار، کارایی ترسیب پتاسیم از ۶۴/۶۸ به ۷۳ درصد می رسد اما میزان انتقال لیتیم و منیزیم به فاز جامد تغییر چندانی نمی کند.

- مقایسه آزمونهای ۸ و ۷ پریم نشان می دهد نتایج ترسیب در زمان واکنش ۲ ساعته از هر نظر بدتر از کارایی ترسیب در زمان واکنش ۴ ساعت است؛ هم کارایی ترسیب سولفات و پتاسیم کمتر است و هم میزان انتقال لیتیم و منیزیم به فاز رسوب بیشتر است.

- مقایسه آزمونهای ۹ و ۱۰ نشان می دهد که ظاهراً بعد از pH، غلظت آلومینیم، بیشترین نقش را در ترسیب سولفات دارد و افزایش ۴۶ درصدی کلرید آلومینیم مصرفی، کارایی ترسیب سولفات را از حدود ۹۰ به بالای ۹۹ درصد می رساند اما میزان انتقال منیزیم و لیتیم به فاز رسوب را به بالای ۲۰ درصد می رساند.

من حیث المجموع، آزمون ۷ پریم نتایج بهتری داشته است که در آن کارایی ترسیب سولفات و پتاسیم به ترتیب ۹۷ و ۷۳ درصد بوده است ضمن اینکه درصد انتقال لیتیم و منیزیم به فاز رسوب نسبتاً کم بود و به ۳/۵ تا ۴ درصد محدود شده بود. مضافاً اینکه آزمونها نشان داد استفاده از کلرید آلومینیم و کربنات سدیم در جذب لیتیم بسیار کارآمد است و میتوان نزدیک به ۸۰ درصد لیتیم موجود در شورابه را همراه با آلومینیم رسوب داد اما منیزیم نیز همانند لیتیم، همراه آلومینیم رسوب می کند (آزمون چهارم در جدول ۵).

۴. ترسیب منیزیم در دمای بالا و هم‌رسوبی لیتیم با آلومینیم

آزمونهای بخش ۳ نشان داد بهره‌گیری از کلرید آلومینیم نه تنها در حذف یونهای سولفات و پتاسیم از شورابه کارایی قابل قبولی دارد بلکه توان ترسیب لیتیم را نیز دارد. اما دو مشکل در مسیر اجرای موفقیت آمیز آن وجود دارد. مشکل اول اینکه معمولاً ذرات رسوب بسیار ریزدانه بودند که این امر عملیات صافکنی را با مشکل مواجه می‌کرد؛ ذرات ریز به راحتی از صافی عبور می‌کردند و جداسازی فاز محلول از فاز جامد دشوار بود. این مسئله در مقیاس صنعتی ممکن است افزایش هزینه قابل توجهی را موجب شود. مشکل دوم، رسوب منیزیم است؛ دقیقاً در جایی که هم‌رسوبی لیتیم با آلومینیم رخ می‌دهد، منیزیم نیز راسب می‌شود و عملاً مشکل نسبت بالای Mg/Li کماکان باقی می‌ماند.

با این وصف، از هر منظر که به مسئله نگریسته شود، مشکل و مانع اصلی در فرآوری شورابه دریاچه نمک قم غلظت بسیار بالای منیزیم است. اگر منیزیم از شورابه حذف گردد، ممکن است بتوان لیتیم را با آلومینیم در pHهای نسبتاً بالا رسوب داد و بدین ترتیب بر مشکل ریزدانگی ذرات رسوب فائق آمد؛ همانگونه که اشاره شد ریزدانگی ذرات رسوب و رد شدن آنها از کاغذ صافی یکی از مشکلات هم‌رسوبی لیتیم با آلومینیم بود که در pHهای کمتر از ۷ رخ می‌داد. لذا مجدداً راهکار ترسیب منیزیم مورد توجه قرار گرفت اما به منظور پیشگیری از سفت‌شدگی، دمای محیط تا نزدیک به نقطه جوش افزایش داده شد؛ با اینکار سیالیت محیط واکنش (حتی پس از خنک شدن) حفظ می‌شد.

در آزمون اول اثر کربنات سدیم در ترسیب کربنات لیتیم و همچنین هم‌رسوبی لیتیم و آلومینیم مورد بررسی قرار گرفت. مطابق با تجارب گذشته (بخش ۱ گزارش حاضر) برای ترسیب منیزیم مقدار کربنات سدیم مورد استفاده ۱۴/۱ درصد وزنی شورابه بود واکنش ترسیب منیزیم در دمای بالای ۹۰ درجه سانتیگراد انجام شد و ۴ ساعت به طول انجامید و صافکنی بدون مشکل انجام شد. در ادامه، برای ترسیب لیتیم به صورت کربنات لیتیم به مقدار ۴٪ وزنی شورابه، کربنات سدیم مازاد افزوده شد و در دمای بالای ۹۰ درجه سانتیگراد طی مدت ۲ ساعت مقدار کمی رسوب ایجاد شد که با صافی جدا شد. از آنجایی که احتمال می‌رفت ترسیب کربنات لیتیم موفقیت آمیز نباشد، به مقدار ۰/۹۷ درصد وزنی شورابه، کلرید آلومینیم ۶آبه به محلول افزوده شد و ۴ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد واکنش داده

شد. رسوبات آلومینیم دار قابلیت ته نشینی خوبی داشتند و با صافی از فاز محلول قابل تفکیک بود؛ pH محلول صافیده ۱۰/۲۲ بود. جدول ۶ نتایج آزمون اول را نشان می دهد.

جدول ۶: نتایج آزمون اول ترسیب منیزیم و جداسازی لیتیم

توزیع عناصر (%)						
Na	Al	S	K	Mg	Li	
۳۲/۰	–	۱۶/۳	۱۱/۱	۹۷/۶	۵۷/۳	رسوب کربناتی منیزیم دار
۷/۳	–	۲۵/۳	۰/۱	۲/۰	۲/۴	رسوب کربناتی دوم
۸/۱	۹۴/۴	۲/۹	۳/۵	۰/۲	۴/۳	رسوب آلومینیم دار
۵۲/۶	۵/۶	۵۵/۵	۸۵/۳	۰/۲	۳۶/۰	محلول برجای مانده

آزمون اول نشان می دهد که اولاً افزودن کربنات سدیم مازاد (مازاد بر ۱۴/۱ درصد وزنی شورابه)، تاثیر چندانی بر بازیافت لیتیم ندارد. ثانیاً هم رسوبی قابل قبولی بین لیتیم و آلومینیم رخ نداده است و عمده لیتیم بین رسوب منیزیم دار و محلول برجای مانده توزیع شده است.

یکی از دلایل عدم موفقیت آزمون اول، ناشی از کربنات سدیم مازاد و متعاقباً pH بالای محیط است. در آزمون دوم، کربنات سدیم مازاد حذف گردید ضمن اینکه مصرف کلرید آلومینیم ۶ آبه به ۰/۴۲۴ درصد وزنی شورابه کاهش داده شد. طبیعتاً برای خنثی سازی و رسوب آلومینیم و هم رسوبی لیتیم با آن به مقداری قلیا نیاز است. در آزمون دوم اولاً از کربنات سدیم برای خنثی سازی استفاده شد و ثانیاً قلیای مذکور قبل از افزودن کلرید آلومینیم ۶ آبه به محلول افزوده شد. نتیجه بدست آمده در جدول ۷ آورده شده است. در آزمون دوم هنوز بخش عمده لیتیم بین رسوب منیزیم دار و محلول برجای مانده تقسیم شده است اما هم رسوبی آلومینیم و لیتیم بهبود یافته است ضمن اینکه pH محلول برجای مانده ۹/۵۸ بود که کمتر از آزمون اول است.

جدول ۷: نتایج آزمون دوم ترسیب منیزیم و جداسازی لیتیم

توزیع عناصر (%)						
Na	Al	S	K	Mg	Li	
۳۷/۷	–	۱۱/۱	۶/۶	۹۹/۷	۴۶/۹	رسوب کربناتی منیزیم دار
۰/۱	۹۶/۶	۱/۷	۱/۶	۰/۲۸	۱۱/۱	رسوب آلومینیم دار
۶۲/۲	۲/۴	۸۷/۲	۹۱/۸	۰/۰۲	۴۲	محلول برجای مانده

مقایسه آزمونهای اول و دوم نشان می دهد با کاهش pH محیط، همرسوبی آلومینیم و لیتیم بهبود می یابد. از این رو، در آزمون سوم افزودن کلرید آلومینیم بر افزودن قلیا تقدّم داده شد. در اثر افزودن کلرید آلومینیم ۶ آبه (به مقدار ۰/۴۲۴ درصد وزنی شورابه) و هیدرولیز کاتیون Al^{+3} ، اسیدیّت محیط افزایش یافت و pH به ۲/۶ رسید. به منظور افزایش pH و مساعد کردن محیط برای همرسوبی لیتیم با آلومینیم، ۰/۵ درصد وزنی شورابه کربنات سدیم افزوده شد. واکنش همرسوبی در دمای بالا (۹۰ تا ۱۰۰ درجه سانتیگراد) و به مدت ۴ ساعت بود. جدول ۸ نتایج آزمون سوم را نشان می دهد. شاید نتایج سه آزمون اخیر از دیدگاه همرسوبی لیتیم با آلومینیم چندان جالب توجه نباشد. اما از دیدگاه نسبت وزنی Mg/Li بسیار جالب توجه هستند (جدول ۹)

جدول ۸: نتایج آزمون سوم ترسیب منیزیم و جداسازی لیتیم

توزیع عناصر (%)						
Na	Al	S	K	Mg	Li	
۵۱/۲	–	۱۸/۱	۱۳/۲	۹۹/۵۹	۵۰/۹	رسوب کربناتی منیزیم دار
۰/۹	۹۱/۲	۱/۱	۰/۹	۰/۴	۳۷/۸	رسوب آلومینیم دار
۴۷/۸	۸/۸	۸۰/۸	۸۵/۹	۰/۰۱	۱۱/۳	محلول برجای مانده

جدول ۹: نتایج آزمونهای بازگشت مجدد به ترسیب منیزیم از دیدگاه نسبت Mg/Li

نسبت وزنی Mg/Li			
مجموع	رسوب آلومینیم دار	محلول بر جای مانده	
۵/۰۹	۲۳/۷۸	۲/۸۵	آزمون اول
۲/۵۱	۱۱/۲۲	۰/۲۰	آزمون دوم
۴/۱۸	۵/۳۶	۰/۲۶	آزمون سوم

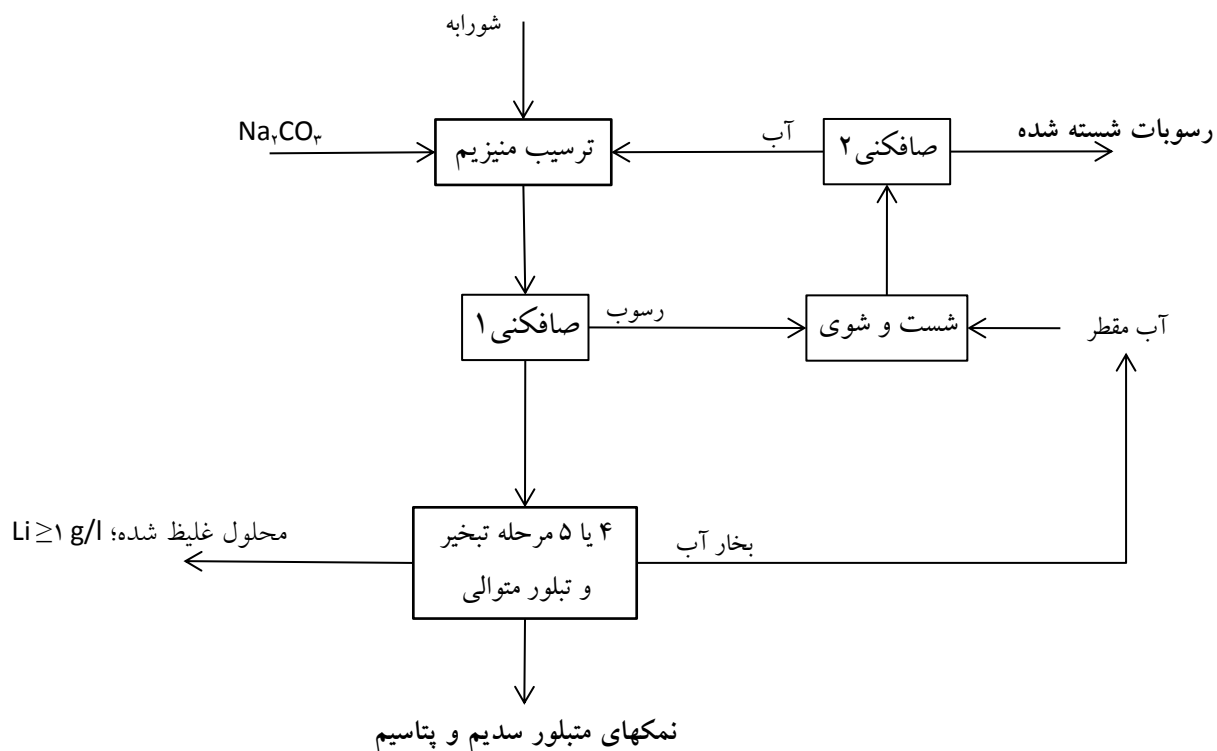
در واقع، ترسیب منیزیم در دمای بالا می تواند به محلولهایی با نسبت Mg/Li کمتر از ۶ بیانجامد. در خصوص مقدار قابل توجه لیتیم در رسوب منیزیم می توان از راهکار شستشو بهره برد. رسوب منیزیم حاوی مقدار قابل توجهی سدیم است و طبیعتاً شستشوی آن ضروری است؛ با اینکار نه تنها رسوبات منیزیم شسته می شوند بلکه انتظار می رود بخش قابل توجهی از لیتیم محبوس شده در رسوبات به چرخه فرآوری بازگردد.

جدول ۱۰: نتایج آزمون ترسیب منیزیم و هم رسوبی لیتیم با آلومینیم

آزمون اول	آزمون دوم	آزمون سوم	
۵۹/۷	۴۶/۹	۵۰/۹	رسوب کربناتی منیزیم دار
۴/۳	۱۱/۱	۳۷/۸	رسوب آلومینیم دار
۳۶	۴۲	۱۱/۳	محلول بر جای مانده

۵. آزمون فرآیندی؛ دستیابی به شورابه غلیظ شده ($[Li] \geq 1 \text{ g/l}$)

آزمونهایی که در بخشهای ۱ تا ۴ انجام شد اساساً ماهیت شناسایی داشت و هدف اصلی آنها، افزایش شناخت از نمونه مورد آزمایش (شورابه دریاچه نمک قم) بود. بر اساس شناختی که از نمونه بدست آمده است در این بخش آزمونهایی با هدف رسیدن به محلول غلیظ شده ($[Li] \geq 1000 \text{ mg/l}$) طراحی و انجام شد. به موازات غلظت لیتیم در محلول غلیظ شده، کمینه بودن هدرروی لیتیم و همچنین بیشینه بودن خلوص رسوبات منیزیم در این مرحله مورد توجه بود؛ لازم به ذکر است که مطابق با نتایج آزمونهای شناسایی، بین ۳۰ تا ۵۰ درصد از لیتیم به رسوبات منیزیم منتقل می شد که به معنای هدرروی ۳۰ تا ۵۰ درصدی لیتیم است و همچنین غلظت سدیم در رسوبات منیزیم همواره بیش از غلظت منیزیم بود که به معنای ناخالص بودن رسوبات است. فرآیند مورد ارزیابی در این بخش، ترسیب منیزیم و سپس تبخیر شورابه منیزیم زدوده است؛ در این فرآیند به منظور کاهش اتلاف لیتیم و همچنین افزایش خلوص رسوبات، شستشوی رسوبات در دستور کار قرار گرفت (شکل ۱).



شکل ۱: نمای کلی فرآیند مورد نظر برای استحصال منیزیم و تهیه محلول غلیظ شده لیتیم

بر اساس نتایج آزمونهای مشروح در بخشهای ۱ تا ۴، سه مشکل در مسیر فرآوری شورابه دریاچه نمک قم شناسایی شد؛ مشکل اول سفت شدگی محلول/شورابه در حین ترسیب منیزیم، مشکل دوم انتقال ۳۰ درصد لیتیم به رسوبات که در دمای بالا به ۵۰ درصد نیز می‌رسید به معنای اتلاف لیتیم می‌باشد و مشکل سوم، آلودگی بسیار زیاد رسوبات به سدیم است. در فرآیند شکل ۱ سعی بر آن است که با شست و شوی رسوبات اولاً هدرروی لیتیم کاهش یابد، ثانیاً آلودگی رسوبات برطرف شود و ثالثاً با انتقال آب شست و شو به واحد ترسیب منیزیم، غلظت محیط واکنش کاهش یابد و مشکل سفت شدگی رفع شود.

دو آزمون فرآیندی برای ارزیابی فرآیند شکل ۱ انجام گرفت. در یکی از آنها ترسیب منیزیم در دمای بالا انجام شد (تا مشکل سفت شدگی محیط واکنش رخ ندهد) و در آزمون دیگر، ترسیب منیزیم در دمای محیط انجام گرفت و به منظور پیشگیری از سفت شدگی، آب به محیط واکنش افزوده شده بود. در هر دو آزمون، کربنات سدیم به تدریج به شورابه افزوده می‌شد تا انتقال لیتیم به فاز جامد کمینه باشد.

۵-۱- شرح آزمون فرآیندی اول؛ ترسیب منیزیم در دمای بالا

قبل از شروع ترسیب به منظور کمینه سازی انتقال لیتیم به فاز رسوب به شورابه، آب مقطر به میزان ۱۷/۵ درصد وزنی شورابه افزوده شد و در دمای بالای ۸۵ درجه سانتیگراد عملیات ترسیب آغاز شد. همانند آزمونهای گذشته، برای ترسیب منیزیم از کربنات سدیم (به مقدار ۱۵ درصد وزنی شورابه) استفاده شد. کربنات سدیم در ۱۰ مرحله و با فواصل زمانی ۳۰ دقیقه افزوده می‌شد و پس از افزودن آخرین جزء، ۳۰ دقیقه فرصت داده شد تا واکنش کامل گردد و سپس صافکنی انجام گرفت. pH محلول منیزیم زدوده ۱۰/۹ بود که نشان از ترسیب کامل منیزیم داشت.

به منظور شست و شوی رسوبات، از ۳۵۰ گرم آب یونزُدوده (معادل ۱۷/۵ درصد وزنی شورابه) استفاده شد؛ عملیات شست و شوی در دمای محیط و به مدت ۱ ساعت به طول انجامید و سپس صافکنی انجام شد.

محلول منیزیم زدوده طی ۵ مرحله تبخیر و بلورگیری غلیظ شد. پس از بلورگیری دوم به منظور حذف یون کربنات موجود در شورابه (باقیمانده از مرحله ترسیب منیزیم)، مقدار اسید به شورابه افزوده شد. در طی ۵ مرحله

عملیات تبخیر و بلورگیری وزن شورابه غلیظ شده به ۱/۱۰۰ شورابه اولیه رسید. به منظور ارزیابی سریع فرآیند، ۲ نمونه رسوب شسته شده و شورابه غلیظ شده به آزمایشگاه ICP ارسال شد. که نتیجه آن به شرح جدول ۱۱ است:

جدول ۱۱: عیارسنجی شورابه غلیظ شده و رسوب شسته شده در آزمون فرآیندی تریب در دمای بالا

لیتیم	منیزیم	بُر	گوگرد	پتاسیم	سدیم
شورابه غلیظ شده (g/l)	۱/۰۵۹	۰/۰۳۳	۳/۷۴۵	۱۱/۲۵۸	۴۹/۵۳
رسوب شسته شده (%)	۰/۰۰۶	۱۱/۷۷	۰/۰۰۸	۰/۳۰۵	۰/۰۵۴
					۲۳/۳۶

خوشبختانه نتایج اولیه نشان می دهد امکان تولید شورابه غلیظ (لیتیم بالای ۱ گرم بر لیتر) در فرآیند مورد نظر وجود دارد. مقدار منیزیم در شورابه غلیظ شده بسیار کم است و نسبت وزنی Mg/Li به حدود ۰/۰۳ رسیده است و این امر گواه ترسیب کارآمد و مؤثر منیزیم می باشد. مضافاً اینکه محلول غلیظ شده حاوی مقدار زیادی بُر است که استحصال آن بر توجیه اقتصادی کل طرح اثر مثبت دارد.

هرچند هنوز همه نتایج عیارسنجی آزمون فرآیندی اول آماده نشده است اما از آنجایی که غلظت لیتیم در شورابه اولیه در حدود ۴۰ mg/l است و مقدار لیتیم منتقل شده به فاز رسوب در حدود ۶۰ ppm می باشد به نظر می رسد علیرغم انجام شست و شو، حدود ۳۰ درصد لیتیم به فاز رسوب منتقل شده باشد مضافاً اینکه رسوب شسته شده نیز حاوی مقدار قابل توجهی از سدیم است. با این وصف آزمون فرآیندی مبتنی بر ترسیب منیزیم در دمای بالا از دیدگاه دستیابی به شورابه غلیظ شده موفقیت آمیز قلمداد می شود اما از لحاظ استحصال منیزیم و پیشگیری از اتلاف لیتیم چندان جالب توجه نیست و نیازمند بهبود است.