



مقاله پژوهشی

استحصال لیتیم از تلخابه خلیج فارس به کمک نانوذرات منیتیت
با پوشش سطحی ارگانوسیلان

مسعود حسنی^{۱*}، ندا پورمند^۲

۱. دکترای فرآوری مواد معدنی، استادیار دانشگاه صنعتی خاتم الانبیاء بهبهان m.hasani@bkatu.ac.ir
۲. دکترای شیمی تجزیه، مدیر آزمایشگاه شرکت فرآوری نگین املاح دریایی خوزستان neda.pourmand1@gmail.com

دریافت: ۱۴۰۰/۰۲/۲۶ - پذیرش: ۱۴۰۰/۰۵/۱۴

چکیده

لیتیم یک فلز کاملاً استراتژیک و منبع تامین انرژی جهان در آینده است. با توجه به کمبود منابع معدنی لیتیم، در این پژوهش استحصال لیتیم از تلخابه حوضچه‌های استحصال نمک از آب دریا در سواحل خلیج فارس در ماهشهر استان خوزستان مورد ارزیابی قرار گرفت. به منظور جذب انتخابی لیتیم با عیار اولیه ۳۶۰ ppm از محلول تلخابه، ابتدا نانوذرات مگنتیت توسط روش هم‌رسوبی در حضور هیدروکسید آمونیوم سنتز شدند. به دلیل عدم پایداری و تمایل به آگلومره شدن این نانوذرات در محلول، سطح آنها توسط سطح‌ساز سیلیکاته پوشش داده شد. ایجاد پوشش سطحی سیلیکاتی بر روی نانوذرات مگنتیت با استفاده از پیش ماده‌ی تترا اتیل اورتوسیلیکات با غلظت ۱ مولار توسط فرآیند سل - ژل انجام شد. نانوذرات مگنتیت پایدار شده توسط ارگانوسیلان آمینوپروپیل ترومتوکسی سیلان ($C_6H_{17}NO_3Si$) دارای گروه عاملی شدند و برای آزمایش‌های جذب به کار گرفته شدند. در شرایط دور همزن ۳۰ rpm، مدت زمان ۴۰ min و نسبت جامد به مایع ۹ گرم بر لیتر حدود ۹۷٪ لیتیم از محلول تلخابه استخراج شد. در این شرایط میزان استخراج عناصر مزاحم پتاسیم و منیزیم به ترتیب ۴ و ۶٪ اما میزان استخراج سدیم برابر با ۲۴٪ بدست آمد. شستشو و جداسازی لیتیم و سدیم از سطح نانوذرات جامد توسط ترکیب آمونیومی NH_4OH و NH_4Cl انجام شد که در مدت زمان ۱۵۰ min بیش از ۹۹٪ از لیتیم مورد شستشو قرار گرفت اما هم‌زمان تنها حدود ۵۵٪ از سدیم شستشو شد.

کلمات کلیدی

لیتیم، تلخابه، حوضچه‌های استحصال نمک، جذب.

۱- مقدمه و هدف

لیتیم به دلیل سبکی، دارا بودن بالاترین میزان پتانسیل کاهشی و ظرفیت گرمایی و برخی ویژگی‌های دیگر، در سالیان اخیر تبدیل به یک فلز استراتژیک شده است زیرا در عصر مدرن انسان به ذخیره بهینه انرژی نیاز دارد [۱، ۲]. منابع استحصال لیتیم به طور کلی عبارتند از کانسنگ، شورابه، منابع ثانویه و آب دریا [۳] که در کشور ایران با توجه به دسترسی به سواحل خلیج فارس فرصت مناسبی برای استحصال لیتیم وجود دارد.

برای بازیابی لیتیم و سایر عناصر با ارزش از آب دریا و دریاچه‌ها بصورت سنتی از فرآیندهای کریستالیزاسیون و ترسیب مرحله‌ای، فرآیند تبادل یونی و فرآیند استخراج حلالی استفاده شده است. اما این فرآیندها به علت مشکلات زیست محیطی، هزینه بالا، انتخاب‌پذیری پایین و همچنین غلظت پایین لیتیم در شورابه‌ها چندان مطلوب صنعت نبوده است [۴، ۵]. در مقایسه با این فرآیندهای سنتی، فرآیند جذب فرآیندی اقتصادی‌تر و سازگار با محیط زیست است و از تولید پساب‌های مضر جلوگیری می‌کند. جاذب‌هایی با جنس اکسید منگنز و اکسید مخلوط منگنز و آلومینیوم توسط محققان روسی تولید شدند اما برای بازیابی انتخابی لیتیم نتایج خوبی نشان ندادند [۶]. در تحقیق دیگری جاذب H_2TiO_3 قدرت انتخابی بالایی برای جذب لیتیم در محلولی حاوی عناصر مزاحمی از فلزات قلیایی نشان داد اما ظرفیت جذب برای یون لیتیم پایین بود [۷]. یوم و همکاران [۸] جهت بازیابی لیتیم از آب دریا از فرآیند جذب با جاذب اکسید منگنز و سپس دو مرحله ترسیب استفاده کردند. نیشیها و همکاران^۱ بازیابی انتخابی لیتیم از آب دریا را با استفاده از جاذب $\lambda-MnO_2$ (گرانول) را انجام دادند. در این تحقیق اگر چه میزان خلوص لیتیم برابر با ۹۹/۹٪ بدست آمد اما میزان بازدهی پایین بود [۹]. تاکوچی^۲ جذب لیتیم از آب دریا را توسط هیدروکسید آلومینیوم انجام داد [۱۰]. بازیابی لیتیم از آب دریا با استفاده از جاذب اکسید منگنز توسط محققین کره‌ای نیز گزارش شده است. در این روش با واکنش دو ترکیب Li_2CO_3 و $MnCO_3$ یک جاذب با عملکرد جذب بالا سنتز شد [۱۱]. پارک و همکاران خصوصیات جذب لیتیم در آب دریا را مورد مطالعه قرار دادند و نشان دادند که جاذب $HMnO$ می‌تواند به عنوان گزینه انتخابی خوب و موثری برای بازیابی لیتیم از آب دریا باشد [۱۲] بنابراین همانگونه که مشاهده می‌شود عمدتاً از ترکیبات منگنز به عنوان جاذب انتخابی استفاده شده است بطوریکه جذب توسط

نانوذرات MnO_2 هم نیز انجام شد [۱۳]. اما این جاذب‌ها یک ایراد اساسی دارند و آن عدم امکان جداسازی مطلوب جاذب از محلول است. ایرادی که استفاده از نانوذرات مگنتیت دارای پوشش سطحی آن را برطرف می‌کند. در همین زمینه برای استحصال لیتیم با نشان دادن گروه‌های عاملی اثر بر روی نانوذرات مگنتیت جذب انتخابی لیتیم مورد بررسی قرار گرفت و نتایج مناسبی گزارش شد [۱۴، ۱۵]. در تحقیق پیش رو در ادامه این مسیر، از ارگانوسیلان‌ها استفاده شده است که ترکیباتی واسطه هستند. ارگانوسیلان‌ها از یک سمت حاوی گروه عاملی بوده و از سمت دیگر بر روی نانوذرات جاذب نشانده می‌شوند. بدین صورت علاوه بر استفاده از ظرفیت بالای جذب توسط نانوذرات مگنتیت، مرحله‌ی وقت‌گیر و مشکل "شستشو" به مراتب آسان‌تر می‌شود. موضوع دیگر منبع حاوی لیتیم است. به دلیل عدم صرفه اقتصادی، استحصال لیتیم در مقیاس صنعتی تاکنون از آب دریا انجام نگرفته است و بیشتر از شورابه‌ها و دریاچه‌ها انجام می‌گیرد [۱۶، ۱۷]. هر چند تلاش‌ها برای استحصال لیتیم از آب دریا در مقیاس صنعتی ادامه دارد [۱۸]. حوضچه‌های استحصال نمک از آب دریا در سواحل خلیج فارس، ماهشهر کیلومتر ۷ جاده سربندر - آبادان، سالانه حدود یک میلیون تن نمک تولید می‌کنند (شکل ۱). در تحقیق پیش رو از تلخابه این حوضچه‌ها به عنوان منبع حاوی لیتیم استفاده شده است. جذب لیتیم موجود در محلول این تلخابه توسط سنتز و اصلاح سطح نانوذرات مگنتیتی در مقیاس آزمایشگاهی و به صورت ناپیوسته انجام گرفت.



شکل ۱- حوضچه‌های استحصال نمک صنعتی از آب دریا که نهایتاً تلخابه (پساب) حاوی لیتیم تولید می‌کنند.

۲- روش کار

۲-۱- مواد و روش‌ها

در این تحقیق منبع حاوی لیتیم تلخابه حوضچه‌های استحصال نمک صنعتی از آب دریا در سواحل خلیج فارس، ماهشهر کیلومتر ۷ جاده سربندر - آبادان بود. به‌منظور سنتز نانوذرات مگنتیت از کلریدهای آهن دو و سه ظرفیتی به

آزمایش های پوشش سطحی ارگانوسیلان بر روی نانوذرات ابتدا ۶۰ میلی گرم از نانوذرات FeSi در ۲۰۰ میلی لیتر از اتانول ریخته و به مدت ۱۵ دقیقه همزده شد. سپس ۱۰۲ میلی مول ارگانوسیلان به محلول اضافه و به مدت ۴۸ ساعت همزده شد. پس از آن مواد جامد باقیمانده توسط نیروی مغناطیسی از محلول جدا و توسط محلول ۸۰٪ اتانول/ آب شسته شد. به منظور اطمینان از خارج شدن ارگانوسیلان های واکنش نکرده، نانوذرات به مدت ۱۰ دقیقه در حمام اولتراسونیک قرار گرفتند و مجدداً با ترکیب اتانول/ آب شسته شدند. در نهایت این نانوذرات در دمای محیط قرار گرفته تا خشک و آماده ی استفاده شود. مقادیر وزنی ارگانوسیلان و نانوذرات با استفاده از رابطه ی (۱) به دست آمد [۲۱].

$$m_s = \frac{K \times S_{Si} \times m_{Si} \times M_s \times OH_{No} \times 10^{18}}{NA} \quad (1)$$

که در آن m_s وزن ارگانوسیلان به گرم، S_{Si} نانومتر مربع مساحت سطح FeSi، m_{Si} وزن نانوذرات به گرم، M_s جرم مولکولی ارگانوسیلان، OH_{No} تعداد گروه های هیدروکسیل سطح سیلیکا به ازای هر نانومتر مربع، K نسبت استوکیومتری ارگانوسیلان به FeSi (میزان غلظت) و NA عدد آووگادرو می باشد.

۲-۴- انجام آزمایش های جذب و شستشو

آزمایش های جذب توسط نانوذرات با پوشش سطحی آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان ($C_6H_{17}NO_3Si$) (با علامت مخفف ORA) انجام شد. آزمایش های ناپیوسته جذب از محلول تلخابه با غلظت اولیه لیتیم ۳۶۰ ppm با استفاده از ارلن ۱۰۰ میلی لیتری حاوی ۷۵ میلی لیتر محلول تلخابه و مقادیر محاسبه شده از نانوذرات حاوی ارگانوسیلان انجام شد. به منظور ایجاد دور همزن از شیکرانکوباتور استفاده شد. pH محلول توسط مقادیر اندک HCl (Junsei chem, 35%) و ۰/۱ M NaOH تنظیم شد. برای جدا کردن نانوذرات مگنتیت از محلول پس از انجام آزمایش های جذب، از اعمال میدان مغناطیسی توسط آهنربای قوی کمیاب خاکی^۴ با شدت میدان مغناطیسی ۴۰۰۰ گوس استفاده شد. نانوذرات جذب توسط آب یون زدایی شده^۵ دو مرتبه مورد شستشو قرار گرفتند. در نهایت از فاز مایع در بازه های زمانی مشخص، نمونه گرفته شد و میزان جذب فلز توسط رابطه ی (۲) به دست آمد. بنابراین نتایج نهایی این بخش از کسر کردن غلظت های اولیه و نهایی عناصر موجود در محلول تلخابه گزارش شده است.

صورت های ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$) و ($FeCl_2 \cdot 6H_2O$) استفاده شد. برای ایجاد پوشش سطحی سیلیکایی از هیدروکسید آمونیوم (NH_4OH 25%) و تترائیل اورتوسیلیکات (TEOS 99%) استفاده شد. تمامی مواد استفاده شده ساخت شرکت مرک بود.

۲-۲- سنتز نانوذرات مگنتیت (NFe) و نانوذرات مگنتیت سیلیکایی (FeSi)

در تحقیق پیش رو برای سنتز نانوذرات مگنتیت از روش هم رسوبی استفاده شد [۱۹]. ۰/۸۶ گرم کلرید آهن (II) و ۲/۳۵ گرم کلرید آهن (III) در ۲۰ میلی لیتر محلول اسید کلریدریک حل گردیدند. با فرو بردن نازل گاز آرگون در محفظه آزمایش (یک بالن سه دهانه) به مدت ۴ دقیقه، از محلول اکسیژن زدایی به عمل آمد. در حالی که دمش گاز آرگون در بالای محلول ادامه داشت، برای پایداری نانوذرات پلی اتیلن گلیکول به محلول اضافه و به مدت ۱۰ دقیقه هم زده شد تا پلی اتیلن گلیکول کاملاً حل گردد [۲۰]. سپس دمش گاز آرگون قطع و محفظه ساخت نانوذرات مگنتیت کاملاً درزبندی شد. در ادامه محلول سود ۰/۵ مولار به آرامی و به صورت قطره ای توسط یک بورت به محلول نمک های آهن اضافه گردید. در نهایت با رسیدن pH به ۱۱ رنگ محلول از نارنجی به سیاه تغییر یافت که نشان دهنده تشکیل نانوذرات مگنتیت بود. همچنین به منظور ایجاد پوشش سطحی بر روی نانوذرات مگنتیت از فرآیند سل-ژل استفاده شد. طی این روش مقدار ۱ گرم از نانوذرات مگنتیت که در مرحله ی پیشین سنتز شده بود، در ۵۰۰ میلی لیتر از آب دیونیزه شده تحت سونیکاسیون^۳ (اولتراسونیک) قرار گرفت. سپس ۳۰۰ میلی لیتر از سوسپانسیون نانوذرات مگنتیت، به ظرف حاوی ۱۴۰ میلی لیتر آب، ۱۴۰ میلی لیتر اتانول و ۳۰ میلی لیتر آمونیوم ریخته شد. مقدار ۱ میلی لیتر از محلول TEOS که قبلاً در ۱۵ میلی لیتر اتانول حل شده بود نیز به محلول اضافه شد و به مدت ۴ ساعت بر روی همزن در دمای آزمایشگاه قرار داده شد (تمامی مراحل آزمایش در حضور گاز ازت انجام شد). با گذر زمان، رسوب تقریباً قهوه ای رنگی حاصل شد که تحت تاثیر میدان مغناطیسی با آهنربا جمع آوری و در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد خشک شد. پودر به دست آمده نانوذرات هسته - پوسته $Fe_3O_4@SiO_2$ است.

۲-۳- ایجاد پوشش سطحی ارگانوسیلان

در این تحقیق برای ایجاد پوشش بر سطح نانوذرات FeSi از ترکیب ارگانوسیلان آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان ($C_6H_{17}NO_3Si$) (ساخت شرکت مرک) استفاده شد. برای انجام

۳- نتایج و بحث

$$(۲) \quad \frac{C_M - C_i}{C_M} \times 100$$

C_i : غلظت فلز پس از جذب

C_M : غلظت اولیه فلز

۳-۱- نتایج آنالیز تلخابه

برای استحصال نمک معمولاً سه نوع حوضچه تبخیر (Evaporation pond)، حوضچه ذخیره (Reservation pond) و حوضچه کریستال (Crystallization pond) طراحی می‌شود. هر یک از این حوضچه‌ها در مساحت و عمق خاصی طراحی می‌شوند و وظایفی بر عهده دارند. هدف این طراحی آنست که در هر کدام از این حوضچه‌ها برخی ناخالصی‌ها (عمدتاً مواد معدنی) ته نشین شوند تا نهایتاً در حوضچه نهایی (حوضچه کریستال) نمک با بالاترین درصد خلوص ته‌نشین شود. در حوضچه کریستال بعد از آنکه نمک ته نشین شد، آب دریا را اصطلاحاً تلخابه (Bittern) می‌نامند زیرا نمک را از دست داده است و طعم شوری آن به طعمی تلخ تغییر پیدا کرده است که عمدتاً به وجود منیزیم و پتاسیم نسبت داده می‌شود.

در جدول ۱ آنالیز محلول تلخابه آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود کاتیون‌های اصلی مزاحم برای جذب انتخابی لیتیم عبارتند از Ca ، Mg ، Na و K . امری که در تحقیقات مختلف به آن اشاره شده است [۲۳].

جدول ۱- آنالیز محلول تلخابه واحد استحصال نمک ماهشهر.

نام عنصر	Na^+	Cl^-	SO_4^{2-}	Mg^{2+}	K^+	Li^+
میزان (ppm)	۳۶۰۰۰	۱۸۴۰۰۰	۵۶۹۳۲	۴۰۳۹۴	۱۰۸۰۰	۳۶۰

از میزان این تبلور کاسته است. همچنین با استفاده از معادله‌ی دبای شرر [۲۴] اندازه شبکه بلوری نانوذرات NFe و $FeSi$ بترتیب برابر با $13/28$ و $8/3$ نانومتر به دست آمد. این امر با مقایسه دو شکل الف و ب نیز قابل مشاهده است، که پیک‌های نانوذرات مگنتیت با پوشش سیلیکا، دارای پهنای بیشتری هستند. این بدان معناست که اندازه این ذرات در فاز کریستالی از نانوذرات مگنتیت بدون پوشش کمتر است. دلیل این امر نیاز به بررسی بیشتر دارد اما می‌توان فشردگی ساختار بلوری Fe_3O_4 بعد از پوشش توسط لایه‌ی سیلیکایی را علت کوچک‌تر شدن فاز کریستالی نانوذرات $FeSi$ نسبت به نانوذرات NFe دانست.

۳-۲-۲- نتایج آنالیز حرارتی TGA

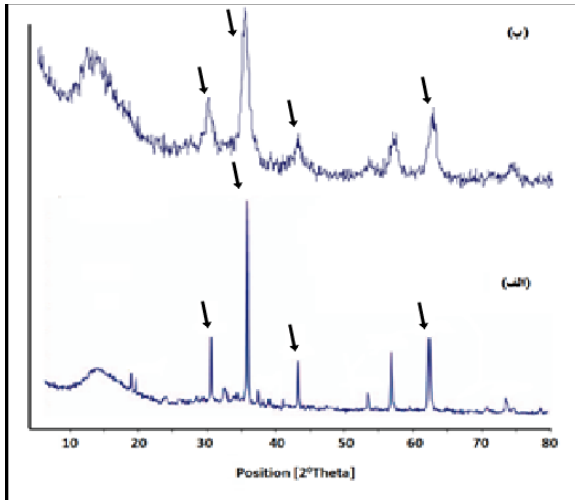
در شکل ۳ نمودار حاصل از آزمون گرما وزن سنجی مربوط به نانوذرات Fe ، $FeSi$ و $FeSiORA$ نشان داده شده و در جدول ۲ نتایج حاصل از آن آورده شده است. منحنی مربوط به نانوذرات Fe و $FeSi$ ، تقریباً در محدوده دمایی کمتر از $400^\circ C$

۳-۲-۱- نانوذرات مگنتیت با پوشش سطحی

۳-۲-۱- الگوی XRD (پراش اشعه ایکس)

نمودار پراش پرتوی ایکس (XRD) مربوط به نانوذرات مگنتیت و نانوذرات مگنتیت با پوشش سیلیکایی در شکل ۲ آورده شده است. موقعیت و شدت نسبی پیک‌های به دست آمده در هر دو شکل با نمونه‌های استاندارد پودر مگنتیت و سیلیکای خالص تطابق مناسبی نشان می‌دهد (طبق استاندارد ICDD^۱ که نمودار آن نمایش داده نشده است). طبق این استاندارد زاویه‌های مربوط به مگنتیت مطابق با بالاترین پیک‌های منحنی XRD هستند که در شکل با فلش نشان داده شده است. بنابراین پیک‌های به دست آمده برای نانوذرات بدون پوشش، عمدتاً مگنتیت (Fe_3O_4) و ماگهمایت ($\gamma-Fe_2O_3$) را نشان می‌دهند. پیک‌های تیز و شدت نسبی، میزان کریستالی بودن مواد را نشان می‌دهد که در مقایسه دو شکل می‌توان به این موضوع پی برد که نانوذرات مگنتیت بدون پوشش کریستالی‌تر هستند و ایجاد پوشش سطحی توسط لایه سیلیکا

می‌تواند نشان دهنده میزان ارگانوسیلان پیوند یافته بر روی سطح سیلیکایی نانوذرات مگنتیت باشد. بر این اساس و طبق محاسبات جدول ۲ میزان پوشش سطحی ارگانوسیلان بر روی سطح نانوذرات مگنتیت سیلیکایی ۶۰/۴٪ محاسبه شد.

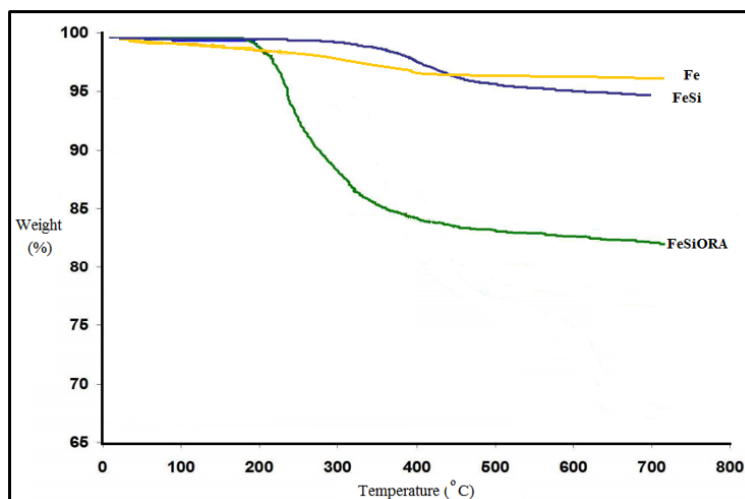


شکل ۲- الگوی پراش پرتو ایکس (XRD الف) نانوذرات مگنتیت (ب) نانوذرات مگنتیت با پوشش سیلیکایی

اتلاف جرمی کمتر از ۵٪ از خود نشان می‌دهند که این امر می‌تواند به دلیل از دست دادن آب جذب شده و هیدروکسیل زدایی سطحی باشد. برای نانوذرات مگنتیت در واقع در طی این فرآیند و افزایش دما آهن از Fe_3O_4 به $\alpha FeOOH$ تبدیل می‌شود [۲۵]. نمونه های FeSiORA، اتلاف جرمی برابر ۱۸/۵ درصد از خود نشان می‌دهند که این کاهش وزنی در دو مرحله؛ در دمای کمتر از $250^{\circ}C$ و در دمای بین $250^{\circ}C$ تا $700^{\circ}C$ اتلاف وزن رخ داده است. افت وزن در دمای کمتر از $200^{\circ}C$ به دلیل خروج آب و رطوبتی است که به طور فیزیکی جذب سطح نانوذرات شده و افت وزن در ناحیه بین $200^{\circ}C$ تا $250^{\circ}C$ مربوط به مولکول های آبی است که با سیلانول های سطحی پیوند هیدروژنی تشکیل داده اند. در حالی که اتلاف وزن در دمای بالاتر از $250^{\circ}C$ به دلیل انجام واکنش های تراکمی گروه های سیلانول با یکدیگر است و می توان آن را به برقراری پیوند فیزیکی و شیمیایی بین سطح نانوذرات و ارگانوسیلان مربوطه نسبت داد. این پیوندهای بین نانوذرات و ترکیب ارگانوسیلان به هر میزان قوی تر باشد، در دمای بالاتری اتلاف وزن روی خواهد داد. همچنین در مورد نمونه FeSiORA اتلاف وزن

جدول ۲- نحوه‌ی انجام محاسبات درصد پوشش سطحی ارگانوسیلان بر سطح نانوذرات

میزان اتلاف جرم مربوط به نانوذرات FeSiORA برابر با ۱۸/۵٪ به دست آمده است. فرض شود تمام ۱۸/۵٪ اتلاف وزن مربوط به لیگاند ORA است و با توجه به اینکه میزان نمونه استفاده شده برای هر آنالیز TGA برابر ۵،۵mg است، خواهیم داشت:	
$(5,5 \times 18,5) = (1,0175) \text{mg}$	میزان اتلاف جرم بر حسب میلی‌گرم
$\frac{1,0175}{179,29} = 0,0056 \text{ (mmol)} \Rightarrow$	میزان اتلاف جرم بر حسب میلی‌مول
$\frac{0,0056}{0,055} = 1,0181 \left(\frac{\text{mmol}}{\text{g}}\right) \Rightarrow$	میلی مول لیگاند به ازای هر گرم نانوذرات
چگالی ارگانوسیلان آمینه (ORA) برابر با ۱،۰۲۷ g/ml است. همچنین میزان حجم ارگانوسیلان (ORA) بکار گرفته شده برای ایجاد پوشش سطحی بر روی نانوذرات مگنتیت سیلیکاته (FeSi) برابر با ۰،۰۱۷۸۰۷ ml بود.	
$1,027 \left(\frac{\text{g}}{\text{ml}}\right) \times 0,017807 \text{ (ml)} = 0,018287 \text{ (g)} \Rightarrow$	میزان جرم ارگانوسیلان بر حسب گرم
$\frac{0,018287 \text{ (g)}}{179,29 \left(\frac{\text{g}}{\text{ml}}\right)} = 0,102001 \text{ (mmol)} \Rightarrow$	میلی مول ORA بکار رفته در مرحله آزمایشگاهی
در مرحله‌ی ایجاد پوشش سطحی ارگانوسیلان ORA بر روی نانوذرات از ۶۰ mg از نانوذرات مگنتیت سیلیکاته (FeSi) استفاده شد. بنابراین:	
$1,0181 \left(\frac{\text{mmol}}{\text{g}}\right) \times 0,06 \text{ (g)} = 0,061086 \text{ (mmol)} \Rightarrow$	میلی مول ارگانوسیلان ORA
$S_c = \frac{0,061086 \text{ mmol}}{0,102001 \text{ mmol}} = 59,88 \%$	میزان پوشش سطحی ایجاد شده (٪)



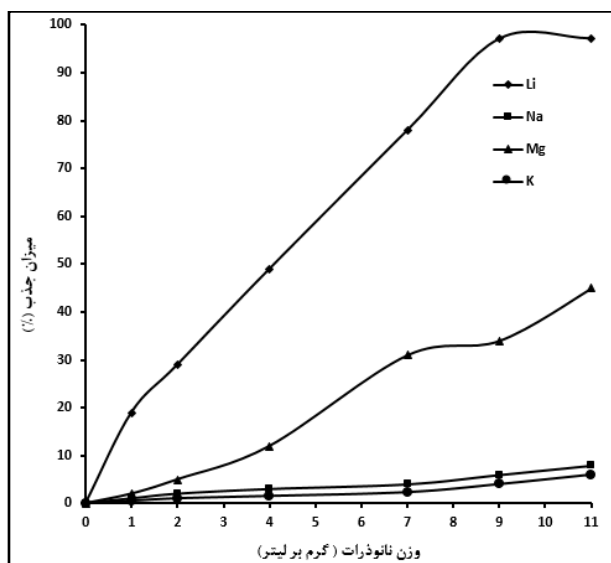
شکل ۳- آنالیز تجزیه حرارتی نانوذرات FeSiORA و FeSi

۳-۳- آزمایش‌های جذب

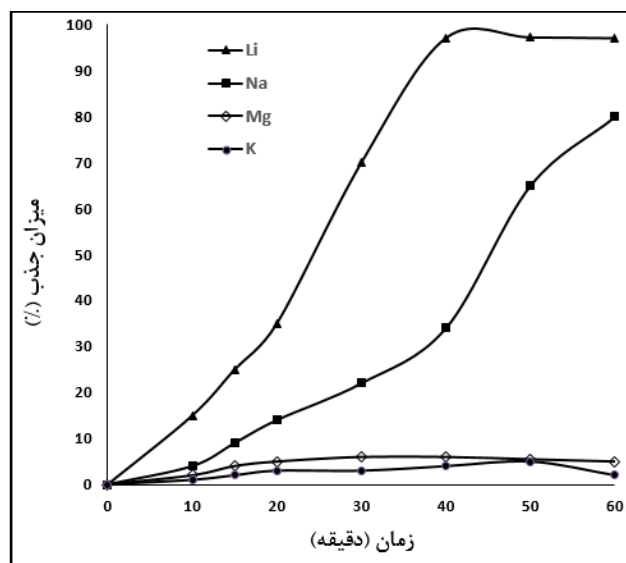
۳-۳-۱- تاثیر میزان جاذب

برای بررسی اثر مقدار وزنی نانوذرات FeSiORA بر جذب، آزمایش‌های جذب از محلول تلخابه با مقادیر وزنی متفاوت نانوذرات انجام شد که نتایج آن در شکل ۵ نشان داده شده است. همانگونه که دیده می‌شود با افزایش غلظت نانوذرات تا ۹ گرم بر لیتر میزان جذب لیتیم تا ۹۷٪ افزایش پیدا کرد و بعد از آن ثابت باقی ماند. رفتار جذب سدیم اما کمی متفاوت بود و روند افزایشی جذب سدیم با افزایش غلظت نانوذرات به ۱۱ گرم بر لیتر تا ۴۵٪ ادامه پیدا کرد. اما برای پتاسیم و منیزیم با افزایش میزان جاذب تغییر چشمگیری مشاهده نشد و در غلظت جاذب برابر با ۱۱ گرم بر لیتر، میزان جذب برای منیزیم به ۸٪ و برای پتاسیم به ۶٪ رسید.

آزمایش‌های جذب از محلول تلخابه توسط نانوذرات مگنتیت حاوی گروه عاملی FeSiORA انجام شد که در ادامه نتایج آن ارائه می‌شود. در شکل ۴ نمودار جذب لیتیم، سدیم، منیزیم و پتاسیم از محلول تلخابه توسط نانوذرات FeSiORA نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود در مدت زمان ۴۰ دقیقه، میزان جذب صورت گرفته از محلول تلخابه ۹۷٪ لیتیم، ۳۴٪ سدیم، ۶٪ منیزیم و تنها ۴٪ پتاسیم بود. البته با گذشت زمان به ۶۰ دقیقه میزان جذب سدیم افزایش پیدا کرد و به ۸۰٪ رسید. شایان ذکر است که به علت وجود غلاف سلیکایی نانوذرات مگنتیت در pH اسیدی پایدار می‌مانند [۲۶].



شکل ۵- تاثیر وزن نانوذرات FeSiORA بر میزان جذب لیتیم، سدیم، منیزیم و پتاسیم از محلول تلخابه در شرایط آزمایشگاهی دما (°C) ۲۵، pH=۳، دور همزن (rpm) ۳۰ در مدت زمان ۴۰min



شکل ۴- میزان جذب لیتیم، سدیم، منیزیم و پتاسیم از محلول تلخابه در شرایط آزمایشگاهی دما (°C) ۲۵، pH=۳، دور همزن (rpm) ۳۰ و مقدار FeSiORA ۹ گرم بر لیتر

۳-۳-۲- تاثیر دور همزن

برای بررسی اثر دور همزن بر میزان جذب Mg ، Na ، Li و K با استفاده از نانوذرات جاذب چند آزمایش در محدوده‌ی دور همزن ۱۰، ۳۰ و ۵۰ دور بر دقیقه انجام شد. نتایج در شکل ۶ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود با افزایش دور همزن در میزان جذب لیتیم، سدیم، منیزیم و پتاسیم تغییرات چندانی رخ نمی‌دهد.

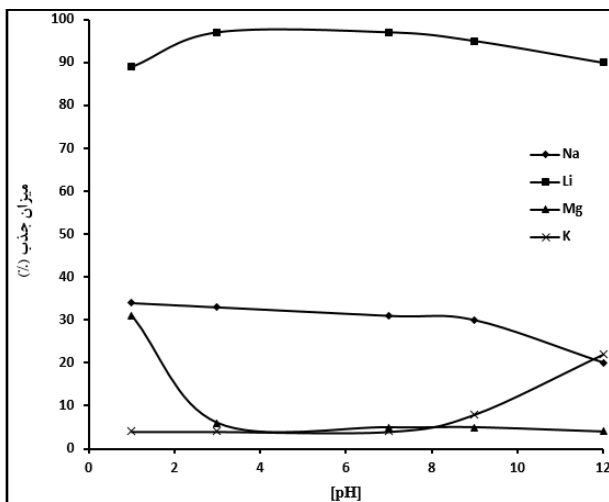
۳-۳-۳- تاثیر pH بر میزان جذب

در شکل ۷ تغییرات میزان جذب لیتیم، سدیم، منیزیم و پتاسیم با تغییر دادن pH محلول تلخابه نشان داده شده است.

برای لیتیم در $\text{pH}=1$ میزان جذب لیتیم کمتر از ۹۰٪ بود که با رسیدن pH به حدود ۳ میزان جذب افزایش و به حدود ۹۷٪ رسید و بعد از آن تقریباً ثابت ماند و در محدوده pH قلیایی میزان جذب لیتیم کاهش اندکی پیدا کرد. در مورد سدیم نیز رفتار تقریباً مشابهی با لیتیم مشاهده شد اما میزان جذب به مراتب کمتر بود. بدین ترتیب که میزان جذب سدیم

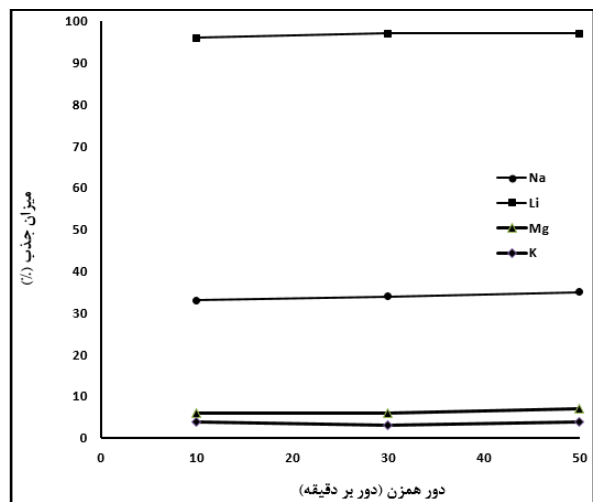
در محدوده pH بین ۱ تا ۱۰ از حدود ۳۴ تا ۳۰٪ بود اما $\text{pH}=12$ به حدود ۲۰٪ کاهش یافت. در مورد Mg با افزایش میزان pH با کاهش جذب مواجه شدیم بطوریکه در pH برابر با ۱ میزان جذب ۳۱٪ بود اما با افزایش pH به ۳ میزان جذب به شدت کاهش و به حدود ۶٪ رسید. همچنین میزان جذب پتاسیم در pH اسیدی بسیار ناچیز و حدود ۴٪ بود اما با قلیایی شدن محلول تلخابه، میزان جذب افزایش یافت بطوریکه در pH برابر ۱۲ میزان جذب به ۲۲٪ رسید.

برای بررسی مکانیسم جذب نمودارهای پوریه Mg ، Na ، Li و K برای سیستم $\text{M-Cl-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ توسط نرم‌افزار مدوسا رسم شد. همانگونه که در شکل ۸ دیده می‌شود در محدوده pH بین ۱ تا ۱۲ اجزای پایدار برای لیتیم و سدیم غالباً عبارتند از کاتیون Li^+ و Na^+ و به مقدار بسیار کمتر عبارتند از آنیون‌های LiSO_4^- و NaSO_4^- . برای منیزیم تا pH برابر ۲ کاتیون Mg^{2+} غالب است اما بتدریج با کاهش اسیدیته کمپلکس MgSO_4 غالب می‌شود. پتاسیم نیز تا pH برابر ۱۲ کمپلکس غالب KOH است و بعد از آن کاتیون K^+ پدیدار می‌شود.



شکل ۷- تاثیر pH بر میزان جذب لیتیم، سدیم، منیزیم و پتاسیم از محلول تلخابه در شرایط آزمایشگاهی دما (°C) ۲۵، وزن نانوذرات FeSiORA برابر ۹ گرم بر لیتر و در مدت زمان ۴۰min

ایزوالکتریک در pH حدود ۱۲ رخ می‌دهد و قبل از آن ترکیب آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان دارای بار سطحی است. در شکل ۹-ب نمودار تغییرات ضریب توزیع نسبت به pH محاسبه شده است که نشان می‌دهد بار سطحی کاتیونی و آنیونی ORA نسبت به pH تغییر می‌کند. بطوریکه تا $\text{pH}=8$ گروه‌های عاملی کاملاً بصورت $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\text{NH}_3^+$ هستند که در شکل ۹-ج نشان داده شده است. همچنین از $\text{pH}=12$ گروه‌های عاملی کاملاً بصورت $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\text{NH}_2$ هستند که در شکل ۹-د نشان داده



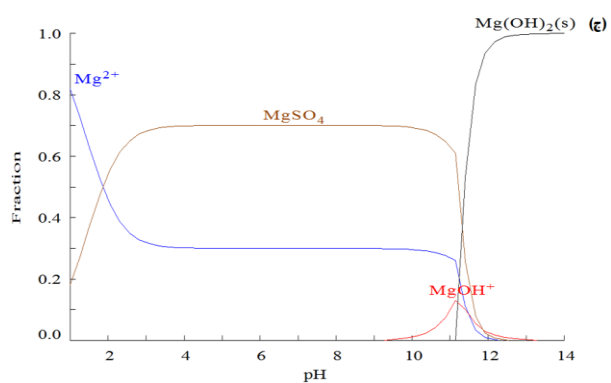
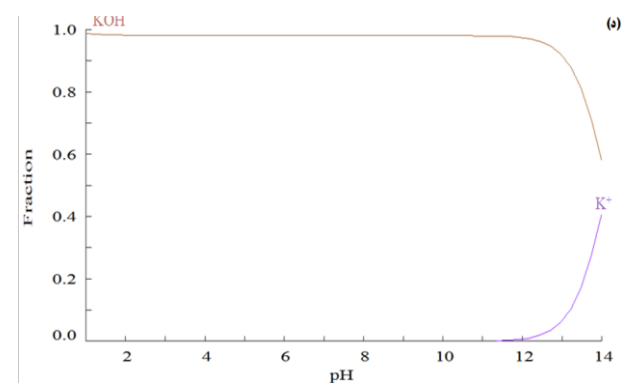
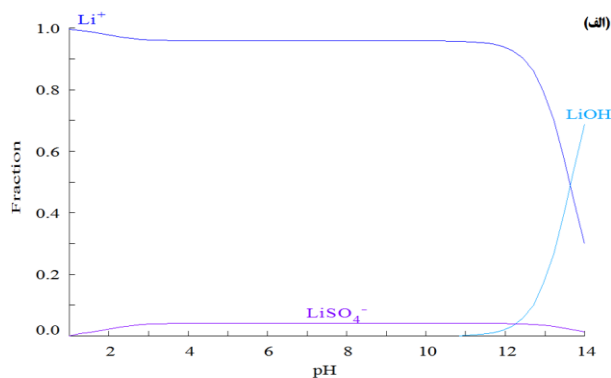
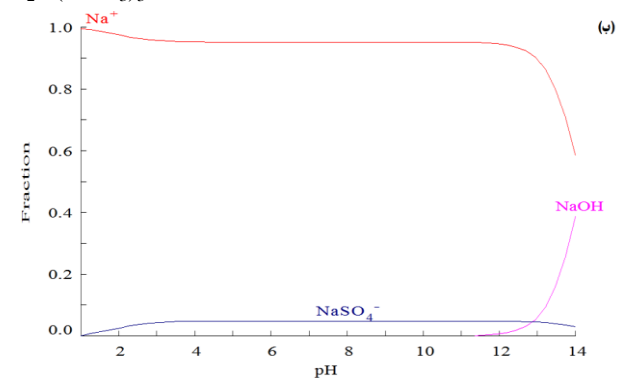
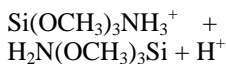
شکل ۶- تاثیر دور همزن بر میزان جذب لیتیم، سدیم، منیزیم و پتاسیم از محلول تلخابه در شرایط آزمایشگاهی دما (°C) ۲۵، $\text{pH}=3$ ، وزن نانوذرات FeSiORA برابر ۹ گرم بر لیتر و در مدت زمان ۴۰min

۳-۴- مکانیسم جذب

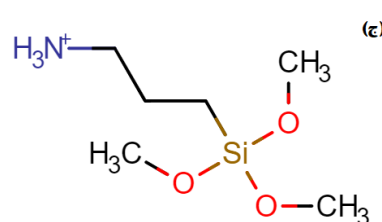
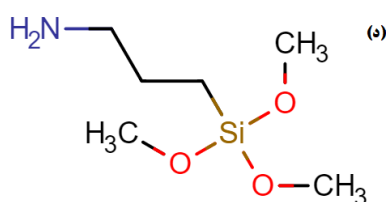
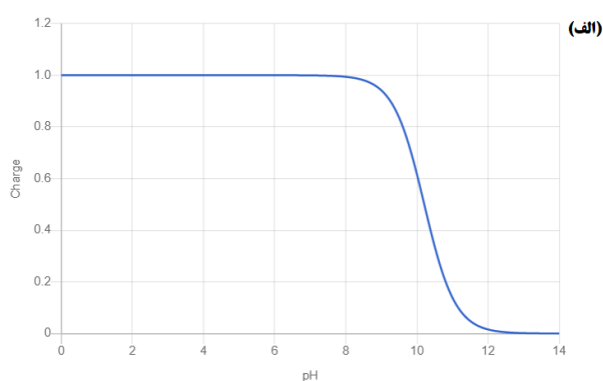
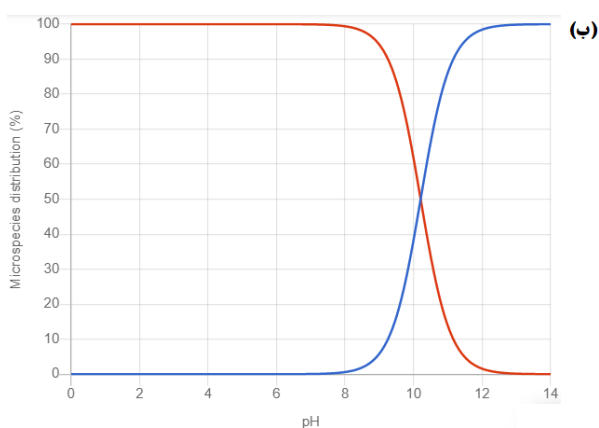
آمین‌ها گروهی از ترکیب‌های آلی هستند که شباهت زیادی به آمونیاک دارند. آمین‌ها را از آمونیاک و از طریق جانشین کردن هیدروژن‌های آمونیاک با گروه آلکیل به دست می‌آورند. در شکل ۹ نتایج حاصل از نرم‌افزار Chemicalize برای ترکیب ORA نشان داده شده است. در شکل ۹-الف تغییرات بار سطحی این ترکیب نسبت به pH محاسبه و رسم شده است و بیانگر این مطلب است که بار سطحی با تغییر pH تغییر می‌کند و نقطه

شده است. در محدوده بین pH برابر ۸ تا ۱۲، نسبتی از دو ترکیب فوق وجود دارد. بطور کلی اتم نیتروژن در آمونیاک و نیز آمین ها دارای زوج ناپیوندی است. به همین دلیل این ترکیبات می توانند یون H^+ را جذب کنند [۲۷، ۲۸]. بنابراین همانگونه که در شکل ۹ مشاهده می شود در مقادیر pH اسیدی گونه های

در شکل ۹ مشاهده می شود در مقادیر pH اسیدی گونه های



شکل ۸- رسم نمودارهای Eh-pH توسط نرم افزار مدوسا (الف) Li - SO₄ - Cl - H₂O (ب) Na - SO₄ - Cl - H₂O (ج) Mg - SO₄ - Cl - H₂O (د) K - SO₄ - Cl - H₂O



شکل ۹- نمودار پیش بینی رفتار ORA توسط نرم افزار Chemicalize.Org-Beta (الف) تغییرات بار سطحی نسبت به pH (ب) تغییرات ضریب توزیع نسبت به pH (ج) گونه پایدار ORA در pH اسیدی (د) گونه پایدار ORA در pH قلیایی

۳-۵- نتایج مرحله شستشو

بر اساس مطالعات انجام شده از سه ترکیب برای شستشوی انتخابی نانوذرات مگنتیت حاوی لیتیم و سدیم استفاده شد. به دلیل امکان تفاوت در سینتیک شستشوی لیتیم و سدیم، در هر آزمایش سه مرحله آنالیز در زمان های مختلف انجام شد. نتایج و ترکیبات محلول های شستشو در جدول ۳ آمده است. همانگونه که دیده می شود، ترکیب تیواوره و اسید هیدروکلریک نتایج خوبی به دنبال نداشت و در ۱۸۰ دقیقه حدود ۶۹٪ لیتیم و ۷۴٪ سدیم را شستشو نمود. ترکیب اسید هیدروکلریک و تیواوره اگرچه جدایش مناسبی نشان دادند اما انتخابی عمل نکردند و هر دو عنصر لیتیم و سدیم در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه با میزان ۹۹٫۵٪ شستشو شدند. نهایتاً ترکیب آمونیومی NH_4Cl و NH_4OH بهترین نتیجه را دادند بطوریکه در مدت زمان ۱۵۰ دقیقه بیش از ۹۹٪ از لیتیم مورد شستشو قرار گرفت اما همزمان حدود ۵۵٪ از سدیم شستشو شد که این نتیجه هم دارای بازیابی مناسب است و هم دارای فاکتور انتخابی بودن به دلیل تفاوت در سینتیک شستشو است.

جدول ۳- نتایج مرحله شستشو نانوذرات FeSiORA باردار توسط محلول های شستشو در زمان های مختلف

ترکیب محلول شستشو	زمان شستشو (دقیقه)	زمان آنالیز	درصد لیتیم شستشو شده	درصد سدیم شستشو شده
۰٫۵ M EDTA + ۰٫۵ H ₂ SO ₄	۱۸۰	۶۰	۵۰٫۲۲	۴۶٫۳۲
		۱۲۰	۵۴٫۵۵	۵۹
		۱۸۰	۶۹٫۴۱	۷۴٫۰۸
۰٫۱ M HCl + ۰٫۵ M thiourea	۱۲۰	۳۰	۷۹٫۲	۷۷
		۶۰	۸۹٫۳۹	۸۸٫۸
		۱۲۰	۹۹٫۵	۹۹٫۵
۰٫۵ M NH ₄ OH + ۰٫۵ M NH ₄ Cl	۱۵۰	۵۰	۷۱٫۶	۳۴٫۲۹
		۱۰۰	۸۷٫۴۵	۴۴٫۵
		۱۵۰	۹۹٫۰۴	۵۵٫۸۱

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق استحصال لیتیم از تلخابه حوضچه های استحصال نمک مورد ارزیابی قرار گرفت. برای جذب انتخابی لیتیم از محلول تلخابه از نانوذرات مگنتیت استفاده شد. نانوذرات مگنتیت توسط روش هم رسوبی سنتز و سپس توسط فرآیند سل - ژل دارای لایه ی سیلیکایی شدند. برای انتخابی عمل کردن نانوذرات مگنتیت سیلیکایی، از ترکیبات

"ارگانوسیلان" استفاده شد. ارگانوسیلان ها دارای زنجیره های هیدروکربنی هستند که از یک سر دارای سیلیس هستند که توسط آن بر روی سطح نانوذرات می نشینند و از سر دیگر خود دارای گروه های عاملی هستند که جذب انتخابی فلز از محلول را انجام می دهند که این گروه عاملی ترکیب آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان ($\text{C}_6\text{H}_{17}\text{NO}_3\text{Si}$) بود. آزمایش های جذب از محلول تلخابه با تغییر pH، دور همزن و میزان جاذب انجام شد. نهایتاً در مدت زمان ۶۰ دقیقه در شرایط بهینه $\text{pH}=3$ ، غلظت نانوذرات جاذب ۹ گرم بر لیتر و دور همزن ۳۰ rpm، میزان جذب Li ، Na ، Mg و K بترتیب برابر با ۹۷٪، ۳۴٪، ۶٪ و ۴٪ به دست آمد که نشان از جذب انتخابی لیتیم از پتاسیم و منیزیم و نسبتاً سدیم بود. از نرم افزار تحت وب Chemicalize که یک نرم افزار پیش بینی کننده ی ترکیبات شیمیایی است برای بررسی ویژگی های ترکیب ارگانوسیلان استفاده شد. همچنین برای شناخت گونه و کمپلکس های احتمالی موجود در محلول تلخابه، از نرم افزار Medusa استفاده شد. شستشو و جداسازی لیتیم و سدیم از سطح نانوذرات جامد توسط سه ترکیب بررسی شد. نهایتاً ترکیب آمونیومی NH_4Cl و NH_4OH بهترین نتیجه را دادند بطوریکه در مدت زمان ۱۵۰ دقیقه بیش از ۹۹٪ از لیتیم مورد شستشو قرار گرفت اما همزمان حدود ۵۵٪ از سدیم شستشو شد که این نتیجه هم دارای بازیابی مناسب است و هم دارای فاکتور انتخابی بودن به دلیل تفاوت در سینتیک شستشو است.

پی نوشت

- 1- Nishihama et al.
- 2- Takeuchi
- 3- Sonication
- 4- Rare Earth Magnetic
- 5- Deionized Water
- 6- International Centre for Diffraction Data

منابع

1. Paredes, C. and de San Miguel, E.R., 2020; "Selective lithium extraction and concentration from diluted alkaline aqueous media by a polymer inclusion membrane and application to seawater". Desalination, 487, p.114500.
2. Hui-fang Li, Li-juan Li, Lian-min Ji, Xiao-wu Peng, Wu Li, 2019; "The extraction ability and mechanism in extraction lithium by several organic extractants". Chem. Phys. Lett. 733, p. 136668.

- Organometallic Chemistry*”, 33(3), p.e4778.
15. Luo, X., Guo, B., Luo, J., Deng, F., Zhang, S., Luo, S. and Crittenden, J., 2015; “*Recovery of lithium from wastewater using development of Li ion-imprinted polymers*” .ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 3(3), pp.460-467.
 16. Yi, D., Xiao, L., Wang, B., Tian, Z., Zhu, B. and Yu, H., Tibet Jin Hao Investment Co Ltd, 2018; “*Method for quickly extracting lithium carbonate from saline lake water*” .U.S. Patent 9,932,241.
 17. Froehlich, P., Lorenz, T., Martin, G., Brett, B. and Bertau, M., 2017; “*Valuable metals—recovery processes, current trends, and recycling strategies*” .Angewandte Chemie International Edition, 56(10), pp.2544-2580.
 18. L. Liu, H. Zhang, D. Cao, 2015; “*Lithium extraction from seawater by manganese oxide ion sieve MnO₂.0.5H₂O, Colloids Surf*” .A: Physicochem. Eng. Aspects, 468, 280–284.
 19. Yazid, N.A. and Joon, Y.C., 2019, July. Co-precipitation synthesis of magnetic nanoparticles for efficient removal of heavy metal from synthetic wastewater. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 2124, No. 1, p. 020019). AIP Publishing LLC.
 20. Tai, M.F., Lai, C.W. and Abdul Hamid, S.B., 2016. Facile synthesis polyethylene glycol coated magnetite nanoparticles for high colloidal stability. *Journal of Nanomaterials*, 2016.
 21. Sakka, S. and Kozuka, H. eds., 2005; “*Handbook of sol-gel science and technology. 1. Sol-gel processing (Vol. 1)*” . Springer Science & Business Media.
 22. Hamzaoui, A.H., M'nif, A., Hammi, H. and Rokbani, R., 2003. Contribution to the lithium recovery from brine. *Desalination*, 158(1-3), pp.221-224.
 23. Paredes, C. and de San Miguel, E.R., 2020; “*Selective lithium extraction and concentration from diluted alkaline aqueous media by a polymer inclusion membrane and application to seawater*” .Desalination, 487, p.114500.
 24. Darezereshki, E., Ranjbar, M. and Bakhtiari, F., 2010. One-step synthesis of maghemite (γ -Fe₂O₃) nano-particles by wet chemical method. *Journal of Alloys and Compounds*, 502(1), pp.257-260.
 25. Darezereshki, E., Bakhtiari, F., Alizadeh, M. and Ranjbar, M., 2012. Direct thermal decomposition synthesis and characterization of hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 15(1), pp.91-97.
 26. Kuzminska, M., Carlier, N., Backov, R. and Masmoudi, A., Zante, G., Trébouet, D., Barillon, R. and Boltoeva, M., 2021; “*Solvent extraction of lithium ions using benzoyltrifluoroacetone in new solvents*” .Separation and Purification Technology, 255, p.117653.
 4. Froehlich, P., Lorenz, T., Martin, G., Brett, B. and Bertau, M., 2017. “*Valuable metals—recovery processes, current trends, and recycling strategies*” .Angewandte Chemie International Edition, 56(10), pp.2544-2580.
 5. Xiang, W., Liang, S., Zhou, Z., Qin, W. and Fei, W., 2016. “*Extraction of lithium from salt lake brine containing borate anion and high concentration of magnesium*” .Hydrometallurgy, 166, pp.9-15.
 6. Marinsky JA, Marcus Y. “*Ion Exchange and Solvent Extraction: A Series of Advances*” . Taylor & Francis; 1995.
 7. Chitrakar, R., Makita, Y., Ooi, K. and Sonoda, A., 2014. “*Lithium recovery from salt lake brine by H₂ TiO₃*” .Dalton Transactions, 43(23), pp.8933-8939.
 8. N. Um, T. Hirato, “*Precipitation behavior of Ca(OH)₂, Mg(OH)₂, and Mn(OH)₂ from CaCl₂, MgCl₂, and MnCl₂ in NaOH-H₂O solutions and study of lithium recovery from seawater via two stage precipitation process*” .Hydrometallurgy 146 (2014) 142–148.
 9. S. Nishihama, K. Onishi, K. Yoshizuka, 2011; “*Selective recovery process of lithium from seawater using integrated ion exchange methods Solvent Extr*” Ion Exch, 29, 421–431.
 10. T. Takeuchi, 1980; “*Extraction of lithium from sea water with metallic aluminum*” . J. Nucl. Sci. Technol. 17, p. 922–928.
 11. Hong, H.J., Park, I.S., Ryu, T., Ryu, J., Kim, B.G. and Chung, K.S., 2013. “*Granulation of LiI. 33MnI. 67O4 (LMO) through the use of cross-linked chitosan for the effective recovery of Li+ from seawater*” . Chemical engineering journal, 234, pp.16-22.
 12. H. Park, N. Singhal, E.H. Jho., 2015; “*Lithium sorption properties of HMnO in seawater and wastewater*” . Water Res, 87, 320–327.
 13. S. Zandevakili, M. Ranjbar, M. Ehteshamzadeh, 2014; “*Recovery of lithium from Urmia Lake by a nanostructure MnO₂ ion sieve*” . Hydrometallurgy, 149, 148–152.
 14. Xu, J., Pu, Z., Xu, X., Wang, Y., Yang, D., Zhang, T. and Qiu, F., 2019; “*Simultaneous adsorption of Li (I) and Rb (I) by dual crown ethers modified magnetic ion imprinting polymers*. Applied

- 2014; "Solvent extraction: the coordination chemistry behind extractive metallurgy" , Chemical Society Reviews, 43(1), pp.123-134.
۲۸. آقا بزرگ، ح.، ۱۳۸۷، «مبانی شیمی معدنی». تهران: جهاد دانشگاهی (دانشگاه تربیت معلم)
- Gaigneaux, E.M., 2015. Magnetic nanoparticles: improving chemical stability via silica coating and organic grafting with silanes for acidic media catalytic reactions. *Applied Catalysis A: General*, 505, pp.200-212.
27. Wilson, A.M., Bailey, P.J., Tasker, P.A., Turkington, J.R., Grant, R.A. and Love, J.B.,