

RIEKSTRAKTIMI I Au, Se DHE Cr NGA FAZA ORGANIKE E PËRZIERJES SË ALAMINIT 336 DHE ALIKUATIT 336 NË FAZËN UJORE

(REEXTRACTION OF Au, Se AND Cr FROM ORGANIC PHASE OF MIXTURE ALAMINE 336 AND ALIQUAT 336 INTO AQUEOUS PHASE)

Fatmir FAIKU^a, Haxhere FAIKU^b, Arben HAZIRI^a, Musaj PAÇARIZI^a

^a Departamenti i Kimisë, Fakulteti i Shkencave Matematike-Natyrore, Universiteti i Prishtinës, KOSOVË

^b Asociation "Loyola-Gymnasium", Prizren, KOSOVË

E-mail: *f_faiku@hotmail.com*

PËRMBLEDHJE

Objekt studimi në këtë punim ka qenë riekstraktimi i Au, Se dhe Cr nga faza organike e përzierjes së alaminut 336 dhe alikuatit 336 në fazën ujore. Elementet e ekstraktuar me ndihmën e tretësirës organike për ekstraktim [3] mund të kthehen përsëri në fazën ujore, falë dukurisë së reagentëve të aplikuar që sillen si jon këmbyes të lëngët. Reagentët që mund të përdoren për shpëputje (tërheqje) të elementeve nga faza organike mund të jenë të ndryshëm si kriperat inorganike p.sh. tretësirat e NaCl, Na₂CO₃, (NH₄)₂SO₄ etj., tretësirat e acideve minerale, tretësirat e alkaleve etj. Si tretësirë për shpëputjen e elementeve në kemi aplikuar tretësirën e karbonatit të natriumit me c=0.25 mol dm⁻³ i cili merret si efikas, pasi joni i natriumit zëvendëson kationet nga kompleksi i cili më pas kalon në fazën ujore në të cilën mund të përcaktohet lehtë.

Në bazë të rezultateve të fituara eksperimentale kemi arritur në përfundimin se ari nuk mund të shpëputet me ndihmën e tretësirës së Na₂CO₃ pasi është i lidhur fort në fazën organike. Përqindja riekstraktuese e kromit nga tretësirat e klorurit të kaliumit sillet prej 0.3-5%. Riekstraktimi i selenit nga tretësirat e jodurit të kaliumit sillet prej 18-42%. Shpëputja e selenit nga tretësirat e acetateve

është pothuajse e papërfillshme.

Fjalët kyçe: Riekstraktim, fazë organike, fazë ujore, karbonat natriumi.

ABSTRACT

Aim of this investigation was the re-extraction of Au, Se, and Cr from the mixture of organic phase of alamine 336 and aliquat 336 to the water phase. Elements extracted with organic solvents [3] can be extracted again in water phase, because the reagents are like liquid ion exchange. Reagents that we can use to remove elements from organic phase are different. These reagents can be inorganic salts as NaCl, Na₂CO₃, (NH₄)₂SO₄, solution of mineral acids, bases solutions etc. We have used sodium carbonate with concentration 0.25 mol L⁻¹ to remove the elements. This is very efficient since sodium ion can exchange cations from complex and then sodium, can cross in water phase. Sodium can be determined very easy in water phase. From our results we can conclude that gold is not possible to remove with sodium carbonate, because it is connected very hard to the organic phase. Re-extraction percent of chromium from KI solution are from 0.3-5.0 %. Re-extraction percent of selenium from KI solution are from 18-

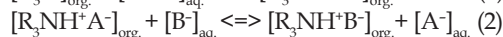
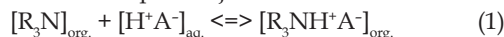
42%. Removal of selenium from acetates solution is inconsiderable.

Key-words: Reextraction, organic phase, aqueous phase, sodium carbonate.

HYRJE

Ekstraktimi me anë të bazave organike me masë të madhe molekulare është masivizuar shumë në vitet e fundit në studimin e komplekseve metalike [8, 12]. Ekstraktuesit alkil aminë kanë qenë një grup mazhoritar i reagentëve ekstraktues derisa nuk filloi ekstraktimi solvent si një shkallë e lartë e teknikës hidrometalurgjike [2, 11]. Ekstraktimi solvent është një praktikë e rëndomtë në hidrometalurgji dhe në proceset e rafinimit të metaleve [9, 10, 14].

Aplikimi i jon këmbysesve të lëngët ka filluar nga viti 1948, kur Smith dhe Page [13] vunë re se aminat me masë të lartë molekulare mund të aplikohen për ekstraktimin e acideve, kripërat e të cilave janë të patretshme në ujë, por treten në tretës organikë si kloroformi, benzeni, metilzobutil ketoni, heksani etj. Në këtë rast zhvillohen reaksionet sipas këtij mekanizmi:



Reaksioni (1) paraqet ekstraktimin e anionit A^- , kurse reaksioni (2) paraqet këmbimin anionik. Në reaksionin (1) A^- paraqet anionin e acidit ose kompleksin metal-acid, si p.sh. $FeCl_4^-$. Amino kripa e cila formohet mund të këmbëhet me anë të ekstraktimit me anionin B^- nga faza ujore. Duke pasur parasysh se alamini 336 dhe alikuati 336 mund të formojnë kripëra me një numër të madh acidesh, zgjedhja e reagentëve për këmbim jonik në mesin ujqor është e madhe si p.sh. Cl^- , I^- , HSO_4^- , etj. Ekstraktuesit e tipit aminë mund të shkëputen me një numër të madh të reagentëve duke përfshirë edhe kripërat inorganike si $NaCl$ [1, 4], Na_2CO_3 [5, 6, 7] etj.

Lloji i reagentëve për shkëputje varet nga veprimi i tërësishëm që aplikohet në procesin reversibël gjatë regjenerimit. P.sh. veprimi i tërësirës së Na_2CO_3 si reagent për shkëputje mund të paraqitet me këtë reaksion:



Duke u bazuar në përvojën tonë, është me rëndësi që anioni B^- duhet të ketë aciditet ose bazicitet të mjaftueshëm për regjenerim (reaksioni reversibël). Gjithashtu në disa raste, formimi dhe ekstraktimi i komplekseve anionike varet nga përqendrimi i anionit që hyn në përbërjen e kompleksit.

MATERIALET DHE METODAT

Në këtë punim, me rastin e zgjedhjes së elementeve për ekstraktim jemi nisur nga tabela e elementeve ku jepen shënimet për elementet dhe formën në të cilën mund të ekstraktohen duke i aplikuar aminat terciare me masë të lartë molekulare. Pasi ekziston mundësi e kombinimit të gjerë për ekstraktim kemi vendosur për ekstraktimin e elementeve që mund të ekstraktohen si komplekse halogjenure. Me ndihmën e përzjerjes së alaminut 336 (N,N-dioktil-1-oktan aminë) dhe alikuatit 336 (N-metil-N,N-dioktiloktan-1-amonium klorur) në raport 1:1 janë ekstraktuar Au, Se dhe Cr. Në figurën 1 dhe 2 janë paraqitur strukturat e alaminut 336 dhe alikuatit 336.

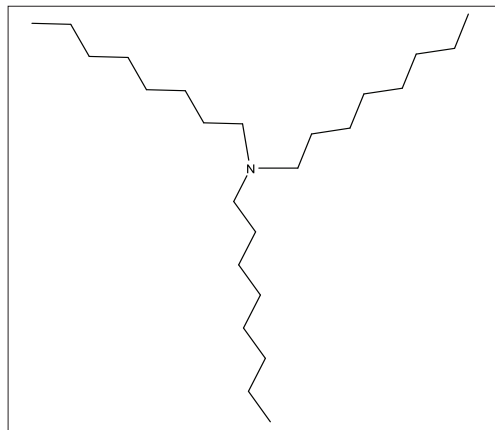


Figura 1. Struktura e alaminut 336 (N,N-dioktil-1-oktan aminit)

Si bartës i fazës organike d.m.th. si tretës për tretjen e aminave me masë të lartë molekulare është përdorur metilzobutil ketoni. Ai është shumë i përshtatshëm ngase përzihet tërësisht me të dy reagentët dhe për shkak të afinitetit për formimin e çiftit jonik oksonium me një numër të madh të komplekseve halogjene. Për ekstraktim

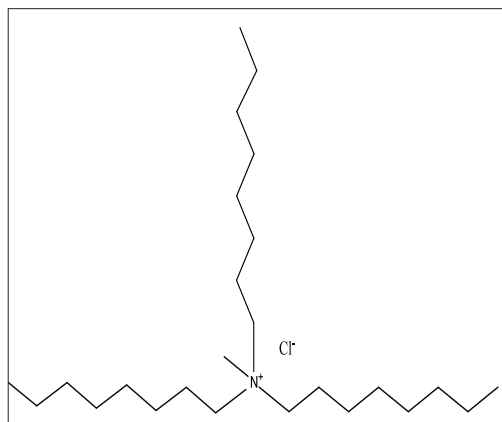


Figura 2. Struktura e alikuatit 336 (N-metil-N,N-dioktiloktan-1-amonium klorurit)

është përgatitur tretësira organike 10% e alaminut 336 dhe alikuatit 336 në metilizobutil keton. Të gjitha ekstraktimet janë kryer nga tretësirat ujore të HCl me $c=2, 4$ dhe 6 mol dm^{-3} dhe në prani të kripërave të KCl, KI dhe CH_3COONa të cilat janë të përgatitura me përqendrime të ndryshme. Ekstraktimi i Au, Se dhe Cr është kryer në hinkën për ndarje prej 150 cm^3 . Në këtë mënyrë është përgatitur seria prej nëntë hinkash me tretësirë të përzjerjes standarde dhe seria prej nëntë hinkash pa standard në të cilat ndodhet vetëm tretësira ujore e acidit dhe kripës që shërben për ekstraktim. Në seritë e përgatitura në këtë mënyrë shtohen nga 10 cm^3 të tretësirës organike për ekstraktim dhe hinka përzihet dy herë nga një minutë. Tretësira lihet të qëndrojë gjatë natës e pastaj ndahet faza organike nga faza ujore që përdoret për përcaktimin e elementeve që ngelin në të. Problemi i analizimit të elementeve në fazën organike nuk është marrë parasysh pasi nga hulumtimet e tilla (të fazës ujore) përqindja e elementeve në fazën organike mund të përcaktohet me saktësi.

Pas kryerjes së ekstraktimit me ndihmën e tretësirës organike për ekstraktim [3], të përshkruar më lart, tretësirës organike i shtohen 15 cm^3 tretësirë të karbonatit të natriumit me $c=0.25 \text{ mol dm}^{-3}$ dhe hinka për ndarje përzihet dy herë nga një minutë. Lihet tretësira të qëndrojë gjatë natës e pastaj ndahet faza organike nga faza ujore. Në këtë fazë përcaktohet sasia e elementeve pre-

zentë me metodën e spektroskopisë së absorbimit atomik (SAA). Përcaktimi i sasisë së elementeve është kryer me metodë kalibrimi në spektrofotometrinë Buck Scientific Model 200A (në Institutin Bujqësor të Kosovës). Në këtë mënyrë përcaktohet përqindja e ekstraktuar e elementeve d.m.th. sasia e elementeve në fazën ujore në krahasim me sasinë fillestare të elementeve gjatë ekstraktimit me tretësirën organike. Pas kryerjes së ekstraktimit me Na_2CO_3 fazës organike mund t'i shtohet edhe ndonjë reagent tjetër për riekstraktim dhe në këtë mënyrë shkëputen edhe elementet ose pjesët e elementeve të cilët nuk janë riekstraktuar tërësisht.

Fazës organike i shtohen 10 cm^3 të tretësirës HNO_3 (1:10) dhe 5 cm^3 H_2O_2 (1:5) që tërësisht bëjnë 15 cm^3 tretësirë për riekstraktim. Përzjerja tundet dy herë nga një minutë dhe lihet të qëndrojë gjatë natës. Ndahet faza organike nga ajo ujore. Faza ujore përdoret për përcaktimin e elementeve të riekstraktuar. Në fazën organike tash kanë mbetur elementet të cilët nuk riekstraktohen me ndihmën e tretësirave për shkëputje që janë aplikuar, për shkak të lidhjeve të forta në mes të këtyre elementeve dhe tretësirave për ekstraktim. E kjo paraqet edhe një mënyrë dhe mundësi në bazë të cilës elementet mund të ndahen njëri nga tjetri.

Shkëputja e elementeve është kryer nga tretësirat organike të përfituara me ekstraktimin multielementar nga tretësira $2, 4$ dhe 6 mol dm^{-3} HCl me përmbajtje të kripës KCl, KI dhe CH_3COONa në sasira prej $50, 75$ dhe 100 g dm^{-3} . Në bazë të këtyre pikave janë konstruktuar grafikët të cilët paraqesin riekstraktimin e Au, Se dhe Cr me ndihmën e tretësirës së karbonatit të natriumit nga tretësira organike e përzjerjes së alaminut 336 dhe alikuatit 336.

REZULTATET DHE DISKUTIMET

Sic është theksuar më lart, rëndësi më e madhe i është kushtuar ndikimit të përqendrimit të acidit dhe përqendrimit të kripërave në përqindjen e ekstraktimit në fazën organike [3]. Në fillim ekstraktimet janë kryer nga tretësirat ujore të këtyre acideve: HNO_3 , H_2SO_4 dhe HCl me përqendrime të ndryshme. Mënyra më e përshtatshme

ka qenë duke e aplikuar ekstraktimin nga tretësira ujore e HCl. Për këtë arsye ekstraktimet nga tretësirat ujore të HNO_3 dhe H_2SO_4 janë përjashtuar. Gjithashtu është lënë anash edhe adaptimi i vlerës pH të mesit për ekstraktim, pasi kjo pjesë kërkon kohë të gjatë. Në vend të kësaj janë marrë përqendrimit e caktuara të HCl, siç janë 2, 4 dhe 6 mol dm^{-3} dhe përqendrimit e caktuara të tretësirave të kripërave, 50, 75 dhe 100 g dm^{-3} . Pastaj janë kryer ekstraktimet në përqendrime të theksuara të HCl në prezencën e KCl, KI dhe CH_3COONa . Pas kryerjes së ekstraktimit është kryer shkëputja e elementeve nga tretësirat organike të përfuara me ekstraktimin multielementar nga tretësirat 2, 4 dhe 6 mol dm^{-3} HCl me përmbajtje të kripës KCl, KI dhe CH_3COONa në sasira prej 50, 75 dhe 100 g dm^{-3} .

Në tabelat 1, 2 dhe 3 janë paraqitur rezultatet e fituara eksperimentale të riekstraktimit të elementeve në funksion të përqendrimit të acidit dhe përqendrimit të kripës, dy të ndryshueshme të cilat në këtë punim janë hulumtuar. Për riekstraktimin e elementeve në fazën ujore janë marrë tri pika eksperimentale nga tri kripëra me përqendrime të ndryshme që gjithsej formojnë nëntë sisteme nga

C(HCl)/ mol dm^{-3}	γ (KCl)/ g dm^{-3}	% e riekstraktimit		
		Au	Se	Cr
2	50	-	-	0.3
4	50	-	-	2.5
6	50	-	-	4.0
2	75	-	-	0.5
4	75	-	-	3.0
6	75	-	-	5.0
2	100	-	-	0.4
4	100	-	-	2.0
6	100	-	-	3.0

Tabela 1. Përqindja e riekstraktimit të elementeve nga përzjerja e tretësirës organike të alaminut 336 dhe alikuatit 336 në prani të KCl

të cilat është kryer riekstraktimi.

Pra, rezultatet e fituara eksperimentale janë paraqitur në mënyrë tabelare dhe në formë të la-

C(HCl)/ mol dm^{-3}	γ (KI)/ g dm^{-3}	% e riekstraktimit		
		Au	Se	Cr
2	50	-	32	-
4	50	-	25	-
6	50	-	35	-
2	75	-	24	-
4	75	-	28	-
6	75	-	26	1.0
2	100	-	42	-
4	100	-	18	-
6	100	-	25	2.0

Tabela 2. Përqindja e riekstraktimit të elementeve nga përzjerja e tretësirës organike të alaminut 336 dhe alikuatit 336 në prani të KI

koreve (figurat 3, 4, 5), të cilat paraqesin riekstraktimin e elementeve me ndihmën e tretësirës së karbonatit të natriumit nga përzjerja e tretësirës organike të alaminut 336 dhe alikuatit 336 me ndihmën e së cilës elementet e hulumtuara më parë janë ekstraktuar nga tretësira e HCl me përqendrime të ndryshme dhe përbërje të kripës.

Ari dhe seleni nga tretësirat e KCl nuk mund të shkëputen me ndihmën e tretësirës së karbonatit të natriumit pasi janë të lidhur fortë për fazën organike (tabela 1 dhe figurat 3a, 3b, 3c). Përqindja riekstraktuese e kromit nga tretësirat e klorurit të

C(HCl)/ mol dm^{-3}	γ (NaAc)/ mol dm^{-3}	% e riekstraktimit		
		Au	Se	Cr
2	50	-	6.0	-
4	50	-	1.0	-
6	50	-	-	-
2	75	-	8.0	-
4	75	-	2.0	-
6	75	-	-	-
2	100	-	4.0	-
4	100	-	1.0	-
6	100	-	-	-

Tabela 3. Përqindja e riekstraktimit të elementeve nga përzjerja e tretësirës organike të alaminut 336 dhe alikuatit 336 në prani të CH_3COONa

kaliumit sillet prej 0.3-5% (tabela 1 dhe figurat 3a, 3b, 3c). Përqindja e riekstraktimit të kromit rritet me rritjen e përqendrimit të HCl. Pra kromi më së shumti riekstraktohet nga tretësira e HCl me $c=6$ mol dm^{-3} . Ndikimi i përqendrimit të KCl në riekstraktimin e kromit është i vogël.

Ari mbetet gjithashtu në fazën organike edhe nga tretësirat e jodurit të kaliumit (tabela 2 dhe figurat 4a, 4b, 4c). Riekstraktimi i Se nga tretësirat e jodurit të kaliumit sillet prej 18-42% (tabela 2 dhe figurat 4a, 4b, 4c). Seleni më së shumti riekstraktohet nga tretësira e HCl me $c=2$ mol dm^{-3} në prani të jodurit të kaliumit me përqendrim $=100$ g dm^{-3} . Lakoret e riekstraktimit të selenit kanë forma të ngjashme (figura 4a dhe 4c) ku vërehet një rënie e përqindjes riekstraktuese kur përqendrimi i HCl është $c=4$ mol dm^{-3} . Shkëputja e kromit nga tretësirat e jodureve është pothuajse e papërfillshme.

Ari dhe kromi nga tretësirat e CH_3COONa nuk mund të shkëputen me ndihmën e tretësirës së Na_2CO_3 , (tabela 3 dhe figurat 5a, 5b, 5c). Përqindja riekstraktuese e Se nga tretësirat e acetateve sillet në kufij prej 1.0-8.0%. Përqindja e riekstraktimit të selenit bie me rritjen e përqendrimit të HCl. Nga

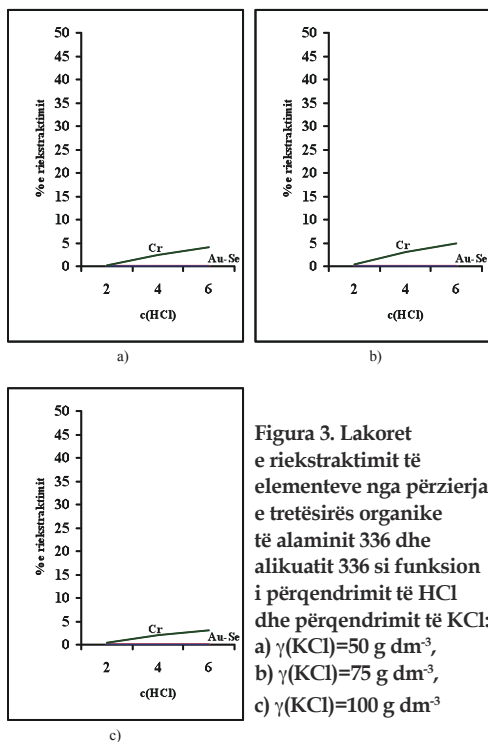


Figura 3. Lakoret e riekstraktimit të elementeve nga përzjerja e tretësirës organike të alaminut 336 dhe alikuatit 336 si funksion i përqendrimit të HCl dhe përqendrimit të KCl: a) $\gamma(KCl)=50$ g dm^{-3} , b) $\gamma(KCl)=75$ g dm^{-3} , c) $\gamma(KCl)=100$ g dm^{-3}

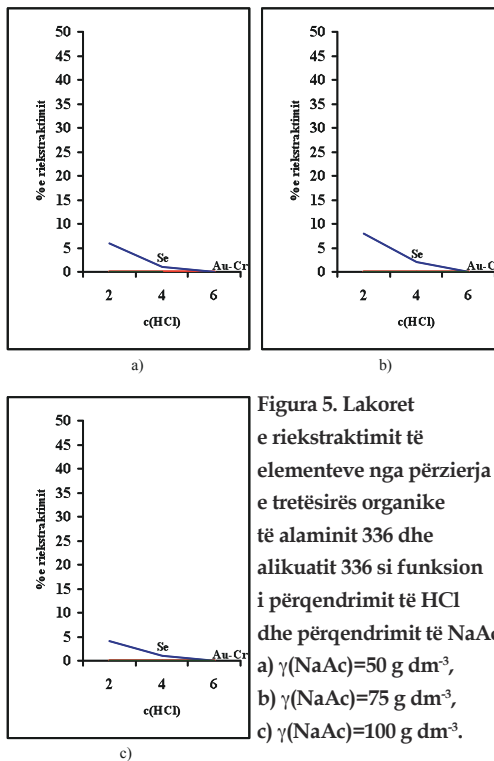


Figura 5. Lakoret e riekstraktimit të elementeve nga përzjerja e tretësirës organike të alaminut 336 dhe alikuatit 336 si funksion i përqendrimit të HCl dhe përqendrimit të NaAc: a) $\gamma(NaAc)=50$ g dm^{-3} , b) $\gamma(NaAc)=75$ g dm^{-3} , c) $\gamma(NaAc)=100$ g dm^{-3} .

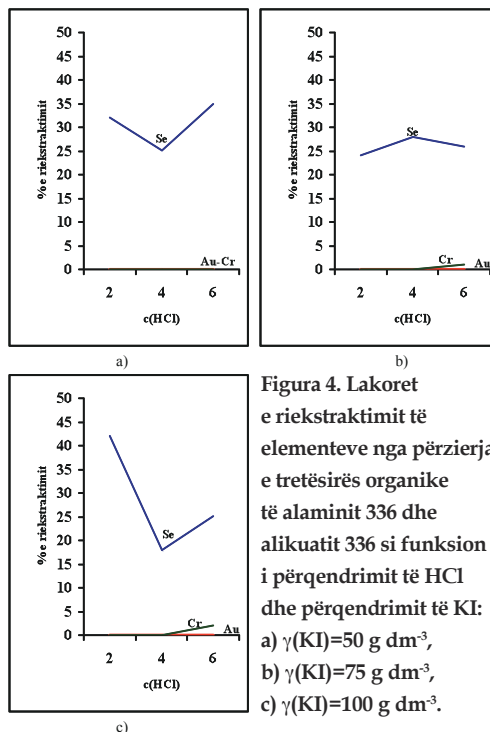


Figura 4. Lakoret e riekstraktimit të elementeve nga përzjerja e tretësirës organike të alaminut 336 dhe alikuatit 336 si funksion i përqendrimit të HCl dhe përqendrimit të KI: a) $\gamma(KI)=50$ g dm^{-3} , b) $\gamma(KI)=75$ g dm^{-3} , c) $\gamma(KI)=100$ g dm^{-3} .

lakoret e riekstraktimit shihet se seleni nuk riekstraktohet nga tretësirat e HCl me $c=6 \text{ mol dm}^{-3}$. Lakoret riekstraktuese të selenit kanë forma të ngjajshme. Ndikimi i përqendrimit të acetatit të natriumit në përqindjen riekstraktuese të selenit është e vogël.

PËRFUNDIM

Ekstraktimi i lëngshëm i anion komplekseve metalike duke i aplikuar tretësirat organike ofron mundësi të ndarjes selektive të elementeve. Kjo është e thjeshtë dhe aplikohet si për ndarjen në tragje mikro, gjithashtu edhe për makrondarjen e joneve të metaleve.

Tretësirat organike të aplikuara për ekstraktim janë treguar të përshtatshme dhe përmblajnë dukuri të dëshiruara, siç janë: tretshmëria e tyre e lartë në tretësin organik të aplikuar (metilizobutil keton), tretshmëria e vogël në tretjen e thartuar ujore, mund të treten edhe në tretës të tjerë të përshtatshëm, mund të kryhet ekstraktimi multielementar dhe nuk janë të kushtueshëm.

Duke i ndërruar kushtet e ekstraktimit arrihet deri te ndërrimi i sasis së metaleve në fazën ujore. Kjo mund të jetë e rëndësishme kur bëhet përcaktimi i elementeve në materialet natyrore ku mund të aplikohet ekstraktimi-riekstraktimi selektiv.

Duke aplikuar riekstraktimin e elementeve, mundemi të kryejmë rikonzentrimin e ndonjë elementi dhe të sillim në nivel në të cilin detektimi është i mundshëm. Pra, duke riekstraktuar elementet me tretësira të ndryshme për shkëputje, na ofrohen mundësi më të gjëra për ndarjen selektive të elementeve.

Në bazë të rezultateve të fituara eksperimentale kemi arritur në këto përfundime:

- Ari nuk mund të shkëputet me ndihmën e tretësirës së Na_2CO_3 pasi është i lidhur fortë për fazën organike.
- Përqindja riekstraktuese e kromit nga tretësirat e klorurit të kaliumit silllet prej 0.3-5%. Shkëputja e kromit nga tretësirat e jodureve dhe acetateve është pothuajse e papërfillshme.
- Riekstraktimi i selenit nga tretësirat e jodurit të kaliumit silllet prej 18-42%. Shkëputja e selenit nga tretësirat e acetateve është pothuajse e

papërfillshme.

BIBLIOGRAFIA

1. BERISHA M., FAIKU F., FAIKU H., ÇOLLAKU A. (2007) Riekstraktimi i Fe, Cu dhe Ni nga tretësira organike e tri-n-oktilmetilamonium klorurit. *Kërkime* 15, 67-74.
2. COX M. (1992) *In Science and Practice of Liquid-Liquid Extraction*. New York.
3. FAIKU F., BERISHA M., FAIKU H., PAÇARIZI M. (2008) Ekstraktimi i Au, Se dhe Cr me përzjerjen e alaminit 336 dhe alikuatit 336. *Akte të Takimit II Ndërkombëtar Vjetor IASH* 1, 111-120.
4. FAIKU F., BERISHA M. (2005) Riekstraktimi i Ni, Zn dhe Pb prej fazës organike në fazën ujore. *Acta Chimica Kosovica* 14, 41- 48.
5. FAIKU F., FAIKU H., BERISHA M. (2007) Reextraction of Au, Fe and Pb from organic phase into aqueous phase. *The Albanian Journal Of Natural And Technical Sciences (AJNTS)* 22, 49-55.
6. FAIKU F., BERISHA M. (2006) Extraction of Cd, Cu and Cr with alamine 336 and aliquat 336 and their re-extraction from organic into aqueous phase. *The Albanian Journal Of Natural And Technical Sciences (AJNTS)* 19, 74 - 84.
7. FAIKU F. (2005) Reextraction of Cd, Cu and Cr from organic phase into aqueous phase. *Kërkime* 13, 85-94.
8. McCLELLAN B., MEREDITH M., PARMELEE R., BECK J. (1974) Solvent Extraction Studies of Chromium (III) with Tri-n-octylamine. *Analytical Chemistry* 46, 306-308.
9. MOIMAN M., MILLER J. (1986) The chemistry of gold solvent extraction from cyanide solution using modified amines. *Hydrometallurgy* 16, 245.
10. OLIAZADEH M., WU R., HUANG J. (2003) Solvent Extraction Molybdenum and Cobalt with Alamine 336, Aliquat 336. *International Symposium On Hydrometallurgy In Honour Of Professor Ian Ritchie*.
11. RYDBERG J., MUSIKAS C., CHOPPIN G. (1992) *Principles and Practices of Solvent Extraction*, New York.
12. SEELEY F., CROUSE D. (1966) Extraction of Metals from Chloride Solutions with Amine. *Journal Of Chemical And Engineering Data* 11, 424-429.
13. SMITH E.L., PAGE J. (1948) The acid-binding properties of long-chain aliphatic amines, *J. Soc. Chem. Ind.* 67, 48-51.
14. ZOU L., CHEN J. (1995) The application of solvent extraction on the gold recovery from alkaline solutions. *Precious Metals* 16, 61.