

## EKSTRAKTIMI I KALCIUMIT DHE I MAGNEZIT ME PËRZIERJEN E N,N-DIOKTI-1-OKTANAMINË DHE N,N-DIOKTI-1-OKTAN AMONIUM KLOORUR EXTRACTION OF CALCIUM AND MAGNESIUM BY MIXTURE OF N,N-DIOCTYL-1-OCTANAMINE AND N,N-DIOCTYL-1-OCTAN AMMONIUM CHLORIDE

FATMIR FAIKU<sup>a,\*</sup>, HAXHERE FAIKU<sup>b</sup>, ARBEN HAZIRI<sup>a</sup>, MUSAJ PAÇARIZI<sup>a</sup>, SEVDIJE GOVORI<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Departamenti i Kimisë, Fakulteti i Shkencave Matematike-Natyrore, Universiteti i Prishtinës, Rr. „Nëna Terezë” Nr. 5, 10000 Prishtinë, KOSOVË

<sup>b</sup> Association Loyola-Gymnasium, Rr. e Transitit Petrovë, 20000 Prizren, KOSOVË

Email: f\_faiku@hotmail.com

### PERMBLEDHJE

Në këtë punim është hulumtuar ekstraktimi i kalciumit dhe magnezit me përzierjen e N,N-dioktil-1-oktanaminë dhe N,N-dioktil-1-oktan amonium klorur nga përzierja e elementeve të përgatitur në mënyrë artificiale. Është hulumtuar ndikimi i përqendrimit të HCl dhe i përqendrimit të kripërave KCl, KI dhe CH<sub>3</sub>COONa në ekstraktimin e elementeve nga tretësirat ujore. Problemi i analizimit të elementeve në fazën organike nuk është marr parasysh pasi nga hulumtimet e këtuja (të fazës ujore) është caktuar me saktësi përqindja e elementeve në fazën organike. Në bazë të rezultateve të fituara eksperimentale është ardhur në këto përfundime:

Përqindja e ekstraktimit të kalciumit nga tretësirat e KCl sillet në kufij 30-62%, nga tretësirat e KI 23-67% dhe nga tretësirat e CH<sub>3</sub>COONa sillet në kufij 42-70%.

Përqindja e ekstraktimit të magnezit nga tretësirat e KCl sillet në kufij 4-23%, nga tretësirat e KI 2-15% dhe nga tretësirat e CH<sub>3</sub>COONa sillet në kufij 4-8%.

### ABSTRACT

In this work is done the extraction of calcium and magnesium by mixture of N,N-dioctyl-1-octanamine and N,N-dioctyl-1-octan ammonium chloride from the mixture of the elements that are prepared in the artificial way. Is investigated the influence of the HCl concentration and the concentration of KCl, KI and CH<sub>3</sub>COONa salts in extraction of elements from the aqueous solutions. The problem of the elements analysis in an organic phase doesn't disregard because from these experiments (aqueous phase) is determine exactly the percentage of elements in organic phase.

From the experimental results we came in these conclusions:

The percentage of calcium extraction from KCl solutions behaves from 30-62%, from KI solutions 23-67% and from CH<sub>3</sub>COONa solutions behaves from 42-70%.

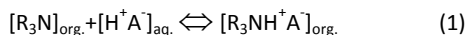
The percentage of magnesium extraction from KCl solutions behaves from 4-23%, from KI solutions 2-15% and from CH<sub>3</sub>COONa solutions behaves from 4-8%.

**Fjalët kyçe:** Ekstraktim, kalcium, magnez, fazë organike, fazë ujore.

### HYRJE

Ekstraktimi me anë të bazave organike me masë të madhe molekulare është masovizuar shumë në vitet e fundit në studimin e komplekseve metalike [2, 7, 8]. Interesi kryesor i ekstraktimit të metalit me anë të reagjentëve që do t'i hasim në vazhdim lidhet me selektivitetin e tyre ndaj komplekseve metalike anionike, të formuara në mënyrë reversibile në një tretësirë ujore, që është më stabile se ajo e anioneve të thjeshta.

Aplikimi i jon këmbysesve të lëngët ka filluar nga viti 1948, kur nga Smith dhe Page është vërejtur 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 tretësira organike siç janë 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 për shembull,  $FeCl_4^-$ . Amino kripa e cila formohet mund të këmbehet me anë të ekstraktimit me anionin  $B^-$  nga faza ujore.

Nga Faiku me bashkëpunorë është hulumtuar ekstraktimi i kalciumit dhe magnezit me N,N-dioktil-1-oktanaminë [4] dhe me N,N-dioktil-1-oktan amonium klorur [5]. Ata vërejtën se secili nga faktorët e ndryshueshëm ndikon më shumë ose më pak në përqindjen e ekstraktuar të kalciumit dhe magnezit në fazën organike.

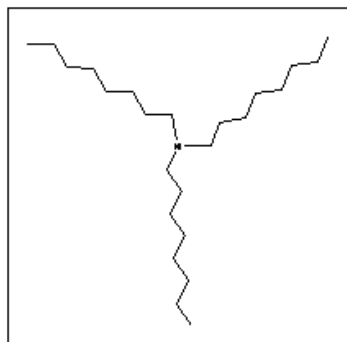
Nga Kimura [9] është hulumtuar ekstraktimi e disa metaleve në kuadër të tyre edhe kalciumi dhe magnezi nga tretësirat e HCl me përqendrim  $0.01 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  dhe  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  me di-(2-Ethylhexyl) phosphoric acid (50% në toluen). Ai erdhi në përfundim se kalciumi ekstraktohet 11% nga tretësira e HCl me  $c=0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  ndërsa magnezi 36% nga tretësira e HCl me  $c=0.01 \text{ mol dm}^{-3}$ .

Molekulat organike si alimini 336 [6, 10], aliquati 336 [1, 3], të afta për kompleksim me jone të metaleve do të jenë shumë të mirëseardhura për nxjerrje të joneve të metaleve nga tretësirat hidrometalurgjike. Bazuar në këto të dhëna këtu është hulumtuar ekstraktimi e kalciumit dhe magnezit me përzjerjen e N,N-dioktil-1-oktanaminë dhe N,N-dioktil-1-oktan amonium klorur nga përzjerja e elementeve të përgatitur në mënyrë artificiale. Njëheritë është përcjellur ndikimi i përqendrimit të acidit klorhidrik dhe i përqendrimit të kriperave KCl, KI dhe  $CH_3COONa$  në ekstraktimin e këtyre dy elementeve nga tretësirat ujore.

## MATERIALET DHE METODAT

Në hulumtimin tonë janë përdorur reagjentë me pastërti p.a. nga të cilët u përgatiten tretësirat e nevojshme me tretjen e sasisë së caktuar të tyre në ujë të distiluar. Është përgatitur tretësira ujore e kalciumit dhe ajo e magnezit me përqendrim të metalit  $1 \text{ g dm}^{-3}$  duke përdorur heksahidratin e klorurit të kalciumit dhe klorurin e magnezit. Si fazë organike është përdorur tretësira 10 % e N,N-dioktil-1-oktanaminë dhe N,N-dioktil-1-oktan amonium klorur në metilizobutil keton.

**N,N-dioktil-1-oktanamina** është aminë terciare e cila ka formulë strukturale si në skemën 1. Ky reagjentë formon kriperë komplekse me një numër të madh të metaleve të cilat janë të patretshme në ujë, por që treten në tretësira organike.



**N,N-dioktil-1-oktan amonium kloruri** është aminë kuaternere i cili ka formulë strukturale si në skemën 2. Edhe ky reagjentë formon kriperë komplekse me një numër të madh të metaleve. Përcaktimi i sasisë së elementeve është kryer me metodë kalibrimi në spektrofotometrinë Buck Scientific Model 200A.

Të gjitha ekstraktimet janë kryer nga tretësirat ujore të HCl me  $c=2, 4$  dhe  $6 \text{ mol dm}^{-3}$  dhe në prezencë të kriperave të KCl, KI dhe  $CH_3COONa$  të cilat janë të përgatitura me përqendrime të ndryshme. Ekstraktimi i kalciumit dhe magnezit është kryer në hinkat për ndarje prej  $150 \text{ cm}^3$ . 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 kriperës që shërben për ekstraktim.  $10 \text{ cm}^3$  të çdo modeli uxor dhe  $10 \text{ cm}^3$  të tretësirës organike janë përzjer në hinkën për ndarje dy herë nga një minut. Tretësira është lënë të qëndrojë gjatë natës, e pastaj është ndarë faza organike nga faza ujore. Faza ujore është përdorur për përcaktimin e elementeve që ngelin në të.

## REZULTATET DHE DISKUTIMI

### Përcaktimi i ekstrabilitetit të metaleve

Raporti i përqendrimit të metalit në ekstrakt dhe përqendrimit të tij në fazën ujore për këtë sistem është i njohur si raport i shpërndarjes së përqendrimeve i cili shënohet me  $D_c$  dhe shprehet në këtë mënyrë:

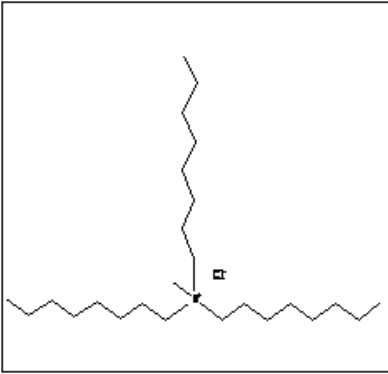
$$D_c = \frac{[M]_{org}}{[M]_{aq}} \quad (3)$$

Përqendrimi i metalit në fazë organike është përcaktuar duke përdorur përqendrimin e metalit fillestar dhe atë të fazës ujore:

$$[M]_{org} = [M]_{fillestar} - [M]_{aq} \quad (4)$$

$D_c$ , si një tregues i ekstrabilitetit të metalit është përdorur për të llogaritur përqindjen e metalit të ekstraktuar:

$$E = \left\{ (D_c \cdot v_{aq}/v_{org}) / (1 + (D_c \cdot v_{aq}/v_{org})) \right\} \times 100 \quad (5)$$



ku  $v_{aq}$  dhe  $v_{org}$  janë vëllimet në fazë ujore dhe fazë organike.

Për vëllime të njëjta kemi:

$$E = \{D_c / (1 + D_c)\} \times 100 \quad (6)$$

Pra kjo metodë është e përshtatshme për të përfutur të dhëna të besueshme.

Në tabelat 1, 2 dhe 3 janë paraqitur rezultatet e fituara eksperimentale të ekstraktimit të elementeve në funksion të përqendrimit të acidit dhe përqendrimit të kripës, dy të ndryshueshme të cilat në këtë punim janë hulumtuar në mënyrë të detajuar.

c(HCl)/mol dm <sup>-3</sup>	γ(KCl) / g dm <sup>-3</sup>	% e ekstraktimit	
		Ca	Mg
2	50	41	8
4	50	52	5
6	50	62	23
2	75	30	6
4	75	45	10
6	75	50	18
2	100	55	4
4	100	57	4.5
6	100	59	5

**Tabela 1.** Ekstraktimi i kalciumit dhe magnezit me ndihmën e përzjerjes së N,N-dioktil-1-oktanaminë dhe N,N-dioktil-1-oktan amonium klorur në prani të KCl

Ekstraktimi i kalciumit dhe i magnezit nga tretësirat acidike në përmbajtje të klorurit të kaliumit është paraqitur në figurën 1. Forma e lakoreve ekstraktuese

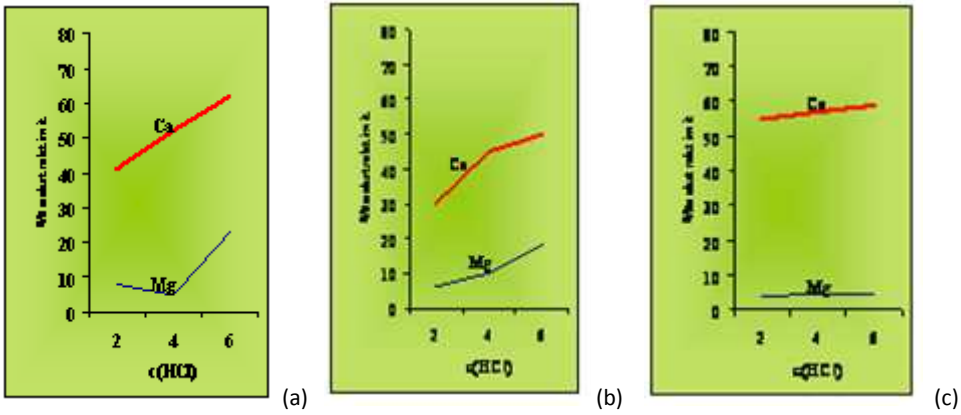
të kalciumit dhe të magnezit është në funksion të përqendrimit të acidit klorhidrik dhe përqendrimit të kripës së klorurit të kaliumit dhe ndryshon në çdo rast të posaçëm. Karakteristikë e përbashkët është përqindja më e vogël ekstraktuese e kalciumit nga tretësirat e HCl me  $c=2 \text{ mol dm}^{-3}$  dhe më e madhe nga tretësirat e HCl me  $c=6 \text{ mol dm}^{-3}$ , nga rrjedh se ndikimi i përqendrimit të HCl në përqindjen ekstraktuese të kalciumit është i madh.

c(HCl)/mol dm <sup>-3</sup>	γ(KI) / g dm <sup>-3</sup>	% e ekstraktimit	
		Ca	Mg
2	50	42	4
4	50	23	2
6	50	62	6
2	75	58	5
4	75	50	3
6	75	67	12
2	100	48	8
4	100	62	5
6	100	65	15

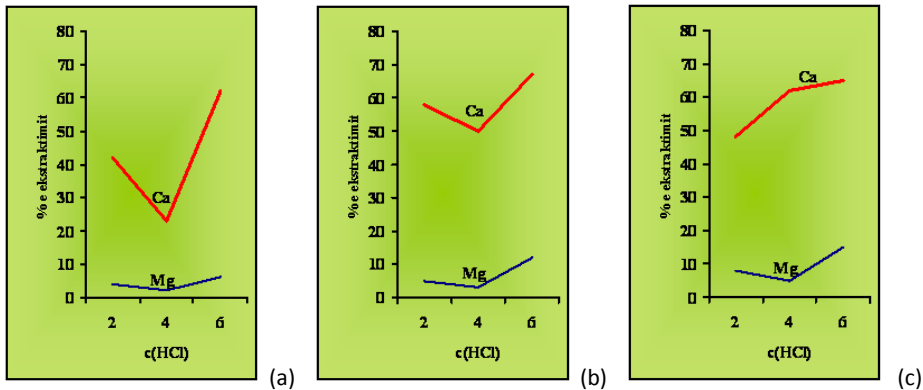
**Tabela 2.** Ekstraktimi i kalciumit dhe magnezit me ndihmën e përzjerjes së N,N-dioktil-1-oktanaminë dhe N,N-dioktil-1-oktan amonium klorur në prani të KI

c(HCl)/mol dm <sup>-3</sup>	γ(CH <sub>3</sub> COONa) / g dm <sup>-3</sup>	% e ekstraktimit	
		Ca	Mg
2	50	44	6
4	50	65	5
6	50	70	4
2	75	42	7
4	75	63	6
6	75	68	5
2	100	45	8
4	100	65	7
6	100	70	6

**Tabela 3.** Ekstraktimi i kalciumit dhe magnezit me ndihmën e përzjerjes së N,N-dioktil-1-oktanaminë dhe N,N-dioktil-1-oktan amonium klorur në prani të CH<sub>3</sub>COONa



**Figura 1.** Lakoret e ekstraktimit të elementeve të treguara si funksion i përqendrimit të HCl dhe përqendrimit të KCl: a)  $\gamma(\text{KCl})=50 \text{ g dm}^{-3}$ , b)  $\gamma(\text{KCl})=75 \text{ g dm}^{-3}$ , c)  $\gamma(\text{KCl})=100 \text{ g dm}^{-3}$



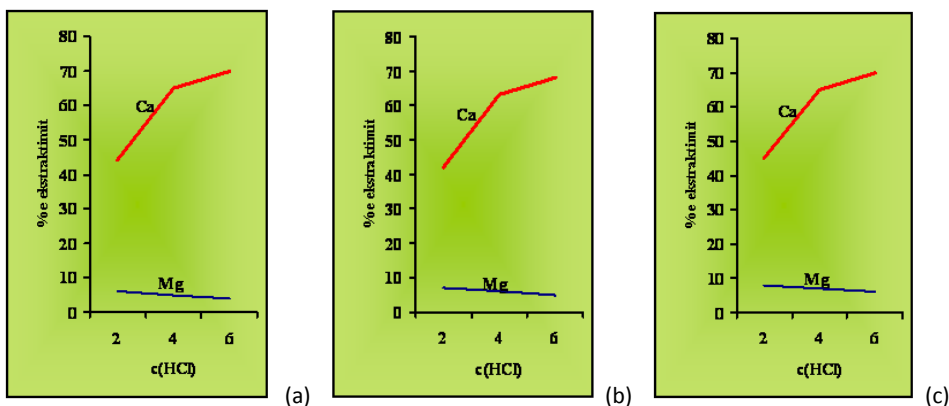
**Figura 2.** Lakoret e ekstraktimit të elementeve të treguara si funksion i përqendrimit të HCl dhe përqendrimit të KI: a)  $\gamma(\text{KI})=50 \text{ g dm}^{-3}$ , b)  $\gamma(\text{KI})=75 \text{ g dm}^{-3}$ , c)  $\gamma(\text{KI})=100 \text{ g dm}^{-3}$

Gjithashtu karakteristikë e përbashkët gjatë ekstraktimit të magnezit nga tretësirat e KCl është se, përqindja ekstraktuese e tij është më e madhe nga tretësirat e acidit klorhidrik me  $c=6 \text{ mol dm}^{-3}$ . Ndikimi i përqendrimit të kripës është i vogël.

Ekstraktimi i kalciumit dhe i magnezit nga tretësirat acidike në përmbajtje të jodurit të kaliumit është paraqitur në figurën 2. Kalciumi më së shumti ekstraktohet nga tretësirat e acidit klorhidrik me  $c=6 \text{ mol dm}^{-3}$  në përqendrim konstant të kripës. Lakoret ekstraktuese të magnezit të përftuara nga tretësirat e jodurit të kaliumit në mes veti janë të ngjashme. Karakteristikë e përbashkët është përqindja më e vogël ekstraktuese e magnezit nga tretësirat e HCl me  $c=4 \text{ mol dm}^{-3}$  dhe më e madhe nga tretësirat e HCl me  $c=6$

$\text{mol dm}^{-3}$ , prej nga shihet ndikimi i përqendrimit të acidit klorhidrik në ekstraktimin e magnezit. Gjithashtu karakteristikë e përbashkët gjatë ekstraktimit të magnezit nga tretësirat e KI është se, përqindja ekstraktuese e tij rritet me rritjen e përqendrimit të kripës në përqendrim konstant të HCl.<sup>-3</sup>

Ekstraktimi i kalciumit dhe i magnezit nga tretësirat acidike në përmbajtje të  $\text{CH}_3\text{COONa}$  është paraqitur në figurën 3. Lakoret ekstraktuese të kalciumit të përftuara nga tretësirat e  $\text{CH}_3\text{COONa}$  në mes veti janë të ngjashme. Karakteristikë e përbashkët gjatë ekstraktimit të kalciumit nga tretësirat e  $\text{CH}_3\text{COONa}$  është se përqindja ekstraktuese rritet me rritjen e përqendrimit të HCl. Ndikimi i përqendrimit të HCl dhe i  $\text{CH}_3\text{COONa}$  në ekstraktimin e magnezit është i vogël.



**Figura 3.** Lakoret e ekstraktimit të elementeve të treguara si funksion i përqendrimit të HCl dhe përqendrimit të CH<sub>3</sub>COONa: a)  $\gamma(\text{NaAc})=50 \text{ g dm}^{-3}$ , b)  $\gamma(\text{NaAc})=75 \text{ g dm}^{-3}$ , c)  $\gamma(\text{NaAc})=100 \text{ g dm}^{-3}$ .

## PËRFUNDIM

Ekstraktimi 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.

Nga rezultatet e fituara eksperimentale është ardhur në këto përfundime:

Në bazë të lakoreve të fituara për përqindjen e elementeve të ekstraktuar, duket se secili nga faktorët e ndryshueshëm ndikon më shumë ose më pak në përqindjen e ekstraktuar të elementeve në fazën organike. Është vërejtur se në përqendrim konstant të KCl përqindja e ekstraktimit të kalciumit dhe magnezit rritet me rritjen e përqendrimit të HCl. Në përqendrim konstant të KI përqindja e ekstraktimit të kalciumit dhe magnezit është më e madhe nga tretësirat e HCl me  $c=6 \text{ mol dm}^{-3}$ . Në përqendrim konstant të CH<sub>3</sub>COONa përqindja e ekstraktimit të kalciumit rritet ndërsa e magnezit zvogëlohet me rritjen e përqendrimit të HCl. Ndikimi i përqendrimit të kripërave KCl, KI dhe CH<sub>3</sub>COONa në ekstraktimin e magnezit është i vogël. Megjithatë është vërejtur një ndikim më i theksuar i përqendrimit të KCl dhe KI në ekstraktimin e kalciumit. Përqindja e ekstraktimit të kalciumit nga tretësirat e KCl sillet në kufij 30-62%, nga tretësirat e KI 23-67% dhe nga tretësirat e CH<sub>3</sub>COONa sillet në kufij 42-70%. Përqindja e ekstraktimit të magnezit nga tretësirat e KCl sillet në kufij 4-23%, nga tretësirat e KI 2-15% dhe nga tretësirat e CH<sub>3</sub>COONa sillet në kufij 4-8%.

## BIBLIOGRAFIA

1. Atanassova M, Jordanov V, Dukov I (2002) Effect of the quaternary ammonium salt Aliquat 336 on the

solvent extraction of lanthanoid (III) ions with thenoyltrifluoroacetone. Hydrometallurgy 63, 41-47.

2. Clellan B, Meredith M, Beck J (1974) Solvent extraction studies of chromium (III) with tri-n-octylamine. Analytical Chemistry 46 (2), 305-308.

3. El-Nadi Y, Awwad N, Nayl A (2009) A comparative study of vanadium extraction by Aliquat-336 from acidic and alkaline media with application to spent catalyst. Int. J. Miner. Process 90, 115-120.

4. Faiku F, Faiku H, Haziri A, Paçari M, Gashi F, Maxhuni A (2009) Extraction of the calcium and magnesium with N,N-dioctyl-1-octanamine. 2<sup>nd</sup> Symposium Chemistry and Environment 138.

5. Faiku F, Faiku H, Haziri A, Paçari M, Troni N, Zeka M (2009) Extraction of the calcium and magnesium with N,N-dioctyl-1-octan ammonium chloride. 2<sup>nd</sup> Symposium Chemistry and Environment 139.

6. Filiz M (2007) Extraction of Mn(II) from aqueous hydrochloric acid solutions into Alamine 336-m-xylene system. Hydrometallurgy 87, 58-62.

7. Forest G, David J (1966) Extraction of metals from chloride solutions with amines. Journal of Chemical Engineering Data 11 (3), 424-428.

8. Forest G, David J (1971) Extraction of metals from nitrate and sulphate solutions by amines, Journal of Chemical and Engineering Data 16 (4), 393-397.

9. Kimura K (1960) Bull. Chem. Soc. Jpn. 33, 1038.

10. Sayar N, Filiz M (2009) Extraction of Co(II) and Ni(II) from concentrated HCl solutions using Alamine 336. Hydrometallurgy 96, 148-153.