

مساهمة في فصل الحديد والكروم والنيكل من بعض النفايات المعدنية

رشا المصطفى و محمد عمار الصفدي و محمد خالد الشيباني

قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة دمشق - سورية

تاريخ الإيداع 2011/08/01

قبل للنشر في 2011/12/05

الملخص

درُسَ في هذا البحث استخلاص الحديد من النفايات المعدنية (برادة الحديد) باستخدام تراكيز مختلفة لحمض كلور الماء ومحلات عضوية مختلفة كمستخلصات، وقد اعتمدت طريقة الاستخلاص المتكرر وكذلك زيادة حجم الطور العضوي لرفع النسبة المئوية للاستخلاص، ثم طبقت أفضل النتائج على نفايات الستانلس ستيل (الحاوية على الحديد بنسبة 74% والكروم 18% والنيكل 7% تقريباً) لاستخلاص الحديد منها حيث بلغت نسبة الاستخلاص المئوية للحديد (99.9%)، وقد فصل عنصر الكروم عبر أكسدته إلى كرومات بوسط قلوي بترسب فيه النيكل على شكل بيروكسيد النيكل الثلاثي بوجود فانض من المؤكسد ليُفصلا عن بعضهما بعضاً بنقاوة عالية تصل 99.9% للكرومات و98.8% للنيكل.

الكلمات المفتاحية: نفاية معدنية، برادة حديد، ستانلس ستيل، استخلاص متكرر،

.MIBK

Contribution to the separation of iron, chromium and nickel from some of metal waste

**R. Al-Mostafa; M. A. Al-Safadi
and M. Kh. Al-Chebani**

Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Damascus University, Syria

Received 01/08/2011

Accepted 05/12/2011

ABSTRACT

In this work, the extraction of iron from the waste metal (iron filings) using different concentrations of hydrochloric acid and different organic solvents as extractants were studied. It has been adopted, the method of Multiple Batch Extraction as well as increase the volume of organic phase to raise the percentage of extraction and then the best results were applied on waste of stainless steel (containing 74% iron, 18% chromium and about 7% nickel) in order to extract iron from it. The extraction percentage of iron was 99.9%, and the separation of chromium from nickel was realized through the oxidation of chromium to chromate in an alkali solution, and the nickel was then precipitated using an excess of oxidizing agent. The purity of separated chromate and nickel were 99.9% and 98.8% respectively.

Key Words: Metal waste, Iron filings, Stainless steel, Multiple Batch Extraction, MIBK.

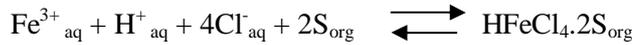
1- المقدمة:

ازداد الاهتمام بحماية البيئة في المدة الأخيرة، بسبب التلوث الكبير الناتج عن رمي النفايات الصناعية بشكل عشوائي؛ مما دعا إلى وجوب معالجة النفايات، وقد أُجريت عدة اتفاقيات دولية بهذا الخصوص مثل: (اتفاقية Basel عام 1989) ومؤتمر قمة الأرض (1992) الذي كان اهتمامه الوقاية من النفايات والسيطرة عليها [1].

تنتج النفايات سواءً من المنزل أو من معامل صناعة الأجهزة الكهربائية والأدوات المعدنية (مثل خرقة الحديد)، حيث تجمع مئات الأطنان من خرقة الحديد سنوياً.

تجري معالجة هذه النفايات بحمض كلور الماء للحصول على كلوريد الحديد بتركيز عالية، ثم تستخدم تقنية الاستخلاص بالمذيب للحصول على الحديد نقياً [2]، وتعرف هذه التقنية بالاستخلاص سائل - سائل Liquid-Liquid Extraction، أو ما يسمى الاستخلاص بالمذيب (Solvent Extraction) [3,4]، وقد طبقت لاستعادة الحديد من النفايات وإعادة تدويرها، فأثبتت انتقائية عالية [1].

استخدم الباحثون عدة محلات لاستخلاص الحديد من محاليل حمض كلور الماء فمثلاً استخدم Rothe الإيتر الإيثيلي (EE) [2]، وكان الحديد المستخلص من الشكل: (HFeCl₄) [5]، في حين استخلص Chiba وزملاؤه كلوريد الحديد باستخدام مزيج من ميثيل إيزو بوتيل كيتون (MIBK) - بنزن بنسبة 1:1 [6,2]، في حين استخدم Reddy وزملاؤه مزيجاً من (70%) تري بوتيل فسفات (TBP) و(30%) (MIBK) للاستخلاص، وبلغت النسبة المئوية للاستخلاص 99.4% [2]، ووجد J. Saji وزملاؤه أن استخدام المزيج السابق يمكنه أن يستعيد كلوريد الحديد بنقاوة عالية من تراكيز حمضية قليلة (2M) [7]، واعتماداً على دراسة Sahu تكون معادلة استخلاص الحديد باستخدام المزيج السابق هي:



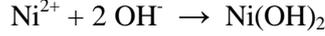
إذ S تمثل عدد مولات المحل، و تبيّن المعادلة أن صيغة الحديد المستخلصة من محاليل حمض كلور الماء باستخدام TBP كمستخلص هي HFeCl₄·2S_{org} [7-10].

ومن طرائق فصل الكروم واستخلاصه من حمض كلور الماء بتركيز (2M) على شكل Cr(VI) باستخدام (MIBK) وبذلك يُفصل عن الحديد والنيكل والمنغنيز، ثم يُعزى من الطور العضوي بالماء المقطر، كما يمكن ترسيبه على شكل هيدروكسيد الكروم بوجود NaOH ثم أكسدته إلى Cr(VI) بوجود Na₂O₂ كمؤكسد بحيث يُفصل عن المعادن الأخرى (Ni, Cu, Co, Ti).

يُفصل النيكل باستخلاصه على شكل معقد مع دي ميثيل غليوكسيم باستخدام الكلوروفورم من وسط نشادري ضعيف ويُزال المستخلص برجه مع محلول نشادري

ممدد، كما يمكن ترسيب النيكل مع دي ميثيل غليوكسيم، وبذلك يُفصل النيكل بدقة عالية عن الكوبالت والنحاس [11].

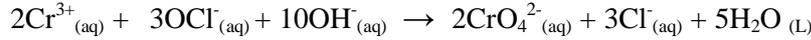
وفي هذا العمل اعتمد في فصل الكروم عن النيكل من المحلول الحمضي الناتج عن استخلاص الحديد على طريقة أكسدة الكروم وترسيب النيكل على شكل Ni(OH)_2 بوجود وسط قلوي كما في المعادلة: [12]



أما Cr(OH)_3 فإن له صفة مذذبة ينحل بزيادة القلوي ليشكل $(\text{Cr(OH)}_4^- \text{ أو } \text{CrO}_2^-)$ الذي يتأكسد بدوره بالماء الأكسجيني إلى كرومات كما في المعادلة: [14,13]



كما يمكن معالجة المحلول الحمضي الناتج بهيدروكسيد الصوديوم وهيبوكلوريت الصوديوم الذي يقوم بأكسدة Cr(III) إلى Cr(VI) الأكثر ثباتاً، حسب المعادلة: [15]



ولكن وجود فائض من هيبوكلوريت الصوديوم في المحلول يؤدي إلى أكسدة النيكل الثنائي إلى ثلاثي بشكل بيروكسيد النيكل Ni_2O_3 الذي يُحضر من خلال تفاعل بين هيدروكسيد النيكل مع عامل مؤكسد قوي مثل: (هيبوكلوريت الصوديوم، فوق كبريتات القلوية، الأوزون) في وسط قلوي، ويستخدم المركب الناتج لأكسدة الكحول البنزيلي إلى حمض البنزويك. [16-20]

ثم إن الكرومات الناتجة تستخدم في عمليات الدباغة بنسب مختلفة فضلاً عن إمكانية تحويلها إلى منتجات أخرى مثل: كرومات الباريوم والرصاص، أكسيد الكروم، كبريتات الكروم.....[21].

إن إعادة تدوير النفايات المعدنية لخرده الحديد والستانلس ستيل هي فكرة ناجحة لتخليص البيئة من آلاف أطنان النفايات وتقليل استيراد المواد الخام [22]، لأننا نحصل بمعالجتها على أملاح الحديد والكروم والنيكل وبنقاوة عالية، فضلاً عن تشغيل مئات الأيدي العاملة.

2- مواد البحث وطرائقه

1.2- مواد البحث:

- كلوريد الحديد (Merck، $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ذو النقاوة 99%، حمض الأزوت (BHD، HNO_3)،

- تيوسيانات الأمونيوم (NH₄SCN، PRS Panreac) 20%، هيدروكسيد البوتاسيوم (KOH، Panreac)،
- حمض الكبريت (H₂SO₄، PRS Panreac) 0.01 M، كرومات البوتاسيوم (Merck، K₂CrO₄)،
- حمض كلور الماء (HCl، BHD)، هيبوكلوريت الصوديوم (QualiKems، NaOCl)،
- الماء الأكسجيني (H₂O₂، PRS Panreac)، حمض الخل (CH₃COOH، BHD)،
- EDTA (QualiKems) 2.5%، الايتر الايتيلي = ثنائي ايتيل الايتر (EE، PRS، Panreac)،
- كلوريد الكروم (CrCl₃.6H₂O، Merck)، الكحول الأميلي = 3- ميتيل بوتانول (AMYL، Merck)،
- كلوريد النيكل (NiCl₂.6H₂O، Merck)، ثيوسلفات الصوديوم (Panreac، Na₂S₂O₃.5H₂O)،
- ليمونات الصوديوم (QualiKems، Na₃C₆H₅O₇.2H₂O) 10%، يوديد البوتاسيوم (KI، BHD)،
- دي ميتيل غليوكسيم (Merck، (CH₃.C:NOH)₂) 1% في الإيتانول، الكلوروفورم (CHCl₃، 99%، Panreac)،
- فوق كبريتات الصوديوم (BHD، Na₂S₂O₈) 10%، ثنائي كرومات البوتاسيوم (K₂Cr₂O₇، BHD)،
- ميتيل ايزو بوتيل كيتون = (4- ميتيل 2- بنتانول) (MIBK، Merck)، النشادر المركز (NH₃، Panreac)،
- النفاية المعدنية (برادة الحديد، ستانلس ستيل).

2.2- الأجهزة المستخدمة:

- جهاز pH (Martini، Mi 180 Bench Meter)، رجاج أنابيب كهربائي، ميزان حساس Precisa-205 ASCS، سخان كهربائي مع محرك مغناطيسي (Magnetic Stirrer Hot Plate) مورد من شركة (Stuart Scientific، UK)،
- جهاز سبكتروفوتومتر T70 UV/VIS Spectrometer PG INSTRUMENTS LTD المستخدم مخبرياً، جهاز الامتصاص الذري في هيئة الطاقة Atomic Absorption Spectrophotometer (Flame) Analytik Gena Vario 6.

3.2- الطرائق المتبعة:

حُلت عينة النفاية المعدنية (برادة الحديد، ستانلس ستيل) بحمض كلور الماء المركز أو الماء الملكي مع التسخين، واستخلص الحديد باستخدام عدة محلات عضوية (MIBK، EE، AMYL)، ومحاليل حمض كلور الماء مختلفة التركيز، وزمن التحريك 15min في درجة حرارة الغرفة، وفصل الطوران المائي والعضوي مباشرة، وعُيّن تركيز الحديد طيفياً من خلال تحضير سلسلة عيارية من كلوريد الحديد (137.6 mg/L Fe(III) بتراكيز بين $0.2756 - 1.378 \text{ mg/L}$) مع ثيوسيانات الأمونيوم (20%) وبشرط ألا تحوي العينة المجهولة أكثر من ($40 \mu\text{g}$) من الحديد مع تعديل الوسط إلى ($\text{pH}=1$) فيتشكل معقد ذو لون أحمر من $\text{Fe}(\text{SCN})_2^{2+}$ وتقاس الامتصاصية عند ($\lambda_{\text{max}}=480\text{nm}$)، وعُيّن تركيز الكروم طيفياً بتحضير سلسلة عيارية من كلوريد الكروم (997.4 mg/L Cr(III) تراكيها بين $3.9 - 23.9 \text{ mg/L}$) بإضافة (EDTA) (20%)، ويجب ألا تحوي العينة المجهولة أكثر من 3mg من الكروم و يتشكل معقد ذو لون بنفسجي مع EDTA المحضر و ($\text{pH} = 4-5$) والغليان ثم تقاس الامتصاصية عند $\lambda_{\text{max}} = 540\text{nm}$ ، وعُيّن النيكل طيفياً بتحضير سلسلة عيارية من كلوريد النيكل (248.2 mg/L Ni(II) تراكيها بين $2.482 - 0.4964 \text{ mg/L}$ مع دي ميثيل غليوكسيم (1% بالإيتانول) ويُعدل الوسط إلى ($\text{pH}=9-10$) ثم يُستخلص كيمياً بالكوروفورم، وبعد الاستخلاص يتشكل معقد ذو لون أحمر في الوسط القلوي من $\text{Ni}(\text{HDM})_2$ وتقاس امتصاصية المحلول عند ($\lambda_{\text{max}}=450 \text{ nm}$) بشرط ألا تحوي العينة المجهولة أكثر من ($50 \mu\text{g}$) من النيكل [11].

كما عُيّنت الكرومات بتحضير سلسلة عيارية من كرومات البوتاسيوم تركيز الكرومات الأصلي فيها (1000 mg/L) تراوح تراكيها بين ($40 - 200$) mg/L وقيست الامتصاصية عند $\lambda_{\text{max}}=412 \text{ nm}$ ، إذ عُيّن تركيز كلا من الحديد الثلاثي والكروم الثلاثي والنيكل الثنائي والكرومات بعد تحضير العينة مجهولة التركيز بالشروط المذكورة نفسها لكل عنصر، وذلك بالإسقاط على السلسلة العيارية له، أما النيكل الثلاثي فقد عُيّن بمعايرة يودية بعد حل الراسب (أكسيد النيكل الثلاثي) بحمض كلور الماء وإضافة فائض من يوديد البوتاسيوم (0.5M) فيتحرر اليود ويُعابر بثيوسلفات الصوديوم (0.008M) باستخدام مشعر مطبوخ النشاء.

3- النتائج والمناقشة

1.3- عينات برادة الحديد:

1.1.3- دراسة تأثير تغير تركيز حمض كلور الماء والمحلات العضوية في مردود

الاستخلاص:

حُضرت محاليل للعينة بتراكيز مختلفة من حمض كلور الماء (N 2-4-6-8)، كما استخلصت ثلاثة محلات عضوية كمستخلص: ميثيل ايزو بوتيل كيتون (MIBK) والايتر

الايثيلي (EE) والغول الأميلي (AMYL)، حيث كانت نسبة حجم الطور المائي إلى العضوي (1:1)(o:a).

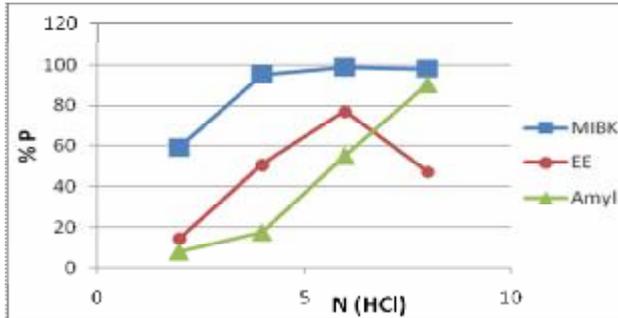
يُوضح الشكل (1) تغير النسبة المئوية للاستخلاص %P بتغير تركيز حمض كلور الماء في العينة في محلات مختلفة، علماً أن %P حُسبت من العلاقة التي استخدمها Fifield و زملاؤه: [24-23]

$$P = 100 \times D / [D + V_{aq}/V_o]$$

إذ V_{aq} , V_o هي حجم كل من المحلول العضوي والمائي على الترتيب، و (D) معامل توزع المادة أو العنصر المستخلص.

كما يُلاحظ في الشكل (1) أن أعلى نسبة مئوية للاستخلاص تم الحصول عليها عندما يكون تركيز حمض كلور الماء (6N) عند استخدام EE و MIBK وهذا يتوافق مع المرجع [5] الذي أثبت أن معامل توزع الحديد بين الماء والإيتر تكون في حدودها العليا عندما يكون تركيز حمض كلور الماء (6N)، ووجد J.J.Pinajian أن قسيم معاملات التوزع K_D تزداد مع تزايد تركيز حمض كلور الماء عندما استخلص كلوريد الحديد الثلاثي باستخدام (MIBK) كمستخلص [25].

أمّا عند استخدام الكحول الأميلي فإن أعلى نسبة مئوية للاستخلاص كانت عند التركيز (8N)، وبذلك يكون أفضل محل يعطي أعلى نسبة استخلاص هو MIBK، وهذا ما أكده المرجع [5] الذي وجد أن MIBK يسلك الطريق نفسه الذي يسلكه الإيتر الإيثيلي في استخلاص الحديد، لكنه يعطي قيمة أعلى لمعامل التوزع، كما درس Kuznetsov استخلاص الحديد (III) بتركيز 3 g/L فوجد أن الكيتونات تعطي أفضل نتيجة من أي محل آخر (الإيثيرات، الأغوال، الحموض العضوية، كيتونات وألدهيدات) [26,25]؛ وهذا يتطابق مع النتائج الموضحة في الشكل (1).



الشكل (1) تغير النسب المئوية لاستخلاص الحديد (%P) مع تغير تركيز حمض كلور الماء في العينة في محلات مختلفة،

زمن الخلط = 15 دقيقة، $t=20^{\circ}C$, $V_o/V_{aq}=1$, $(Fe)_i=19880mg/L$

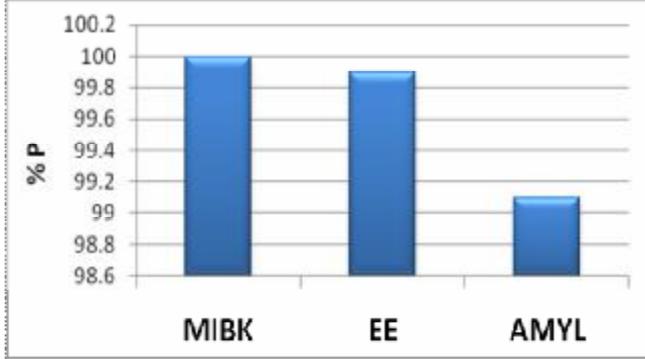
2.1.3 - الاستخلاص المتكرر للحديد:

كُرت عملية الاستخلاص ثلاث مرات باستخدام حجوم جديدة من المحل العضوي بنسبة (o:a)(1:1) حتى إزالة كامل كلوريد الحديد من الطور المائي.

تُحسب النسبة المئوية للاستخلاص في حال تكرار الاستخلاص n مرة من العلاقة: [27]

$$P = 100 \times [1 - (1/(1+D))^n]$$

دُرس الاستخلاص المتكرر عند تركيز الحمض (6N) بالنسبة إلى EE وMIBK وتركيز (8N) للمحل AMYL، ويبين الشكل (2) ارتفاع النسبة المئوية لاستخلاص الحديد في المحلات جميعها، بإجراء الاستخلاص المتكرر، وقد كانت أفضل نسبة مئوية للاستخلاص باستخدام محل MIBK ثم EE ويليه AMYL.

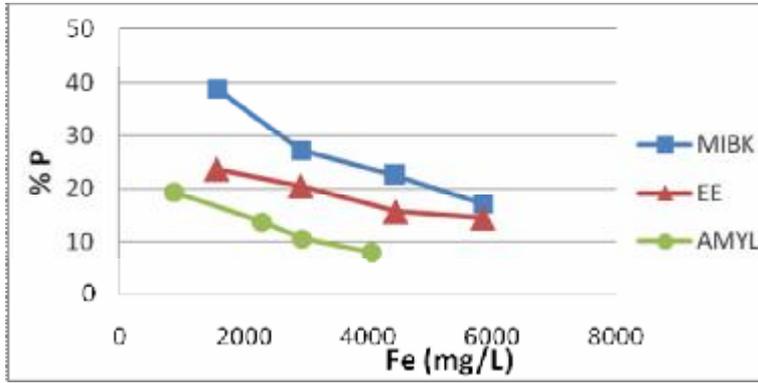


الشكل (2) تغيّر النسب المئوية لاستخلاص الحديد عند الاستخلاص المتكرر باستخدام محلات مختلفة زمن الخلط = 15 دقيقة، $t=20^{\circ}C$ ، $V_o/V_{aq}=1$ ، $(Fe)_i=19880mg/L$

3.1.3 - دراسة تأثير تغيير تركيز الحديد في الطور المائي:

حُضرت عدة عينات من برادة الحديد بلغ تركيز الحديد فيها (5850- 4450- 2925- 1575mg/L)، وذلك بعد تعديل تركيز حمض كلور الماء لكل منها إلى (6N)، وقد بُيّن مع كل من المحلين (EE، MIBK)، كما عدّل تركيز الحمض إلى (8N) مع AMYL فرواحت التراكيز بين (4075-887.5mg/L)، وكانت نسبة حجم الطورين (1:1) (a:o).

يبين الشكل (3) تناقص النسب المئوية للاستخلاص بازدياد تراكيز الحديد في الطور المائي بعد الاستخلاص لمرة واحدة عند كل من المحلات MIBK، EE، AMYL، وهذا يتوافق مع ما وجدته J.J.Pinajian من أن قيم K_D تتناقص مع زيادة تركيز الحديد وذلك بعد تعيين قيم معاملات التوزيع (K_D) لاستخلاص كلوريد الحديد من محاليل حمض كلور الماء بواسطة (MIBK) كمستخلص [25].

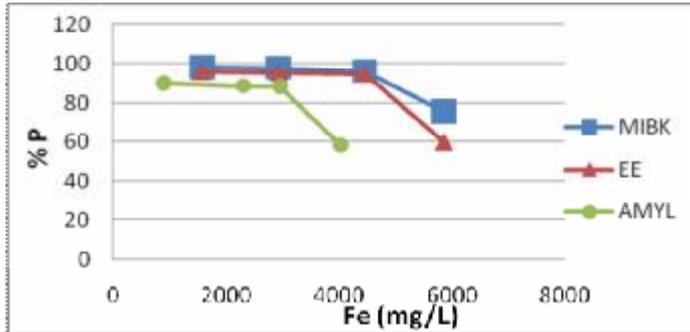


الشكل (3) تغيّر النسب المئوية لاستخلاص الحديد (%P) بتغيّر تراكيز الحديد في المحلات المختلفة زمن الخلط = 15 دقيقة، $t=20^{\circ}\text{C}$, $V_o/V_{aq}=1$, $(\text{Fe})_i=19880\text{mg/L}$

4.1.3 - تغيّر مردود الاستخلاص بتغيّر تركيز الحديد مع زيادة حجم الطور العضوي:

رُفِع حجم الطور العضوي لزيادة نسبة استخلاص الحديد عند التراكيز المرتفعة لأنه بحسب معادلة النسبة المئوية للاستخلاص %P تكون قيم (D) ثابتة، ويمكن التحكم بالنسبة المئوية للاستخلاص عن طريق حجم المذيب العضوي (V_o)، فكلما كان الحجم كبيراً زادت الكمية المستخلصة [27]، لذلك رُفِعَت نسبة الحجم إلى (3:1) (o:a).

ويُبيّن الشكل (4) تناقص النسب المئوية للاستخلاص بازدياد تراكيز الحديد في الطور المائي المذكورة آنفاً، لكن لوحظت زيادة النسب المئوية لاستخلاص الحديد بازدياد حجم الطور العضوي مقارنة بالنتائج السابقة عند نسبة الحجم (1:1) الموضحة في الشكل (3) وذلك في المحلات المستخدمة جميعها، علماً أن تركيز الحمض (6N) للمحلين MIBK، EE و (8N) للمحل AMYL.



الشكل (4) تغيّر النسب المئوية لاستخلاص الحديد (%P) بتغيّر تراكيز الحديد مع زيادة حجم الطور العضوي

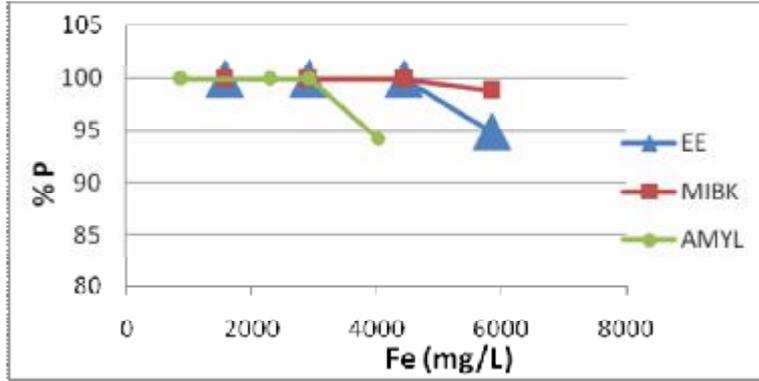
زمن الخلط = 15 دقيقة، $t=20^{\circ}\text{C}$, $V_o/V_{aq}=3$, $(\text{Fe})_i=19880\text{mg/L}$

5.1.3 - تأثير الاستخلاص المتكرر في المردود عند تغيير تراكيز العينة وزيادة حجم

الطور العضوي:

لما كان الاستخلاص المتكرر يرفع من قيمة النسبة المئوية للاستخلاص، لذلك كُـرر الاستخلاص ثلاث مرات مع زيادة حجم الطور العضوي (3:1) (o:a).

يُـبَيّن الشكل (5) تناقص النسب المئوية للاستخلاص مع زيادة تراكيز الحديد المذكورة سابقاً، لكن بمقارنة هذه النتائج بالشكل (4) تلاحظُ زيادة النسب المئوية للاستخلاص عند إجراء الاستخلاص المتكرر وزيادة حجم الطور العضوي؛ وذلك عند تركيز الحمض (6N) للمحليين MIBK، EE و (8N) للمحل AMYL.



الشكل (5) تأثير الاستخلاص المتكرر في تغيير النسب المئوية للاستخلاص عند زيادة حجم الطور العضوي

زمن الخلط = 15 دقيقة، $t=20^{\circ}\text{C}$ ، $V_o/V_{aq}=3$ ، $(\text{Fe})_i=19880\text{mg/L}$

2.3 - عينات الستانلس ستيل:

بعد الدراسة على برادة الحديد طبقت النتائج على عينات الستانلس ستيل بعد حله بحمض كلور الماء حيث عدل تركيز المحلول إلى (6N) بحمض كلور الماء وأجريت عملية استخلاص متكرر باستخدام (MIBK) كمستخلص بنسبة (1:1).

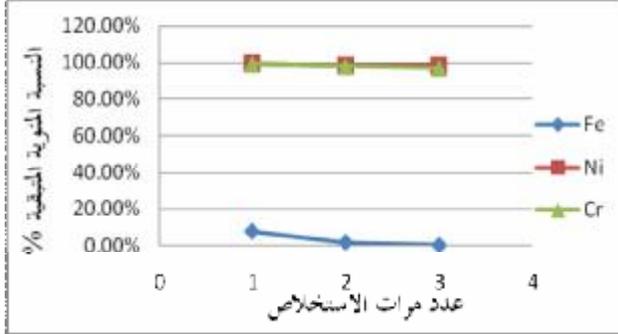
1.2.3 - دراسة الاستخلاص على عينة الستانلس ستيل رقم (1) المستخدمة في

صناعة السكاكين:

عند حل العينة بحمض كلور الماء فقط يتم الحصول على شوارد الحديدي Fe^{2+} ، ولا يمكن استخلاص الحديد من المحلول بهذا الشكل ضمن شروط العمل المطبقة، لذلك يجب أكسدته إلى Fe^{3+} قبل الاستخلاص إما بالماء الأكسجيني أو بحمض الآزوت، كما أشار المرجع [25] أنه يجب إضافة بضع نقاط من حمض الآزوت المركز إلى محلول كلوريد الحديد المحضر لضمان وجود شوارد الحديد بالشكل Fe^{3+} .

جرت أكسدة الحديد بالماء الأكسجيني ثم سُخِن المحلول لتفكيك المتبقي منه في المحلول، وُعِدِل تركيز حمض كلور الماء إلى (6N)، ثم عُيِنَت تراكيز العناصر (الحديد، الكروم، النيكل) لعينة الستانلس ستيل (1) التي تركيز الحديد الكلي فيها (15067 mg/L) قبل الاستخلاص (بعد تعديل تركيز حمض كلور الماء في العينة إلى 6N) وبعد كل استخلاص، وحُسِبَت النسب المئوية المتبقية لكل عنصر في الطور المائي.

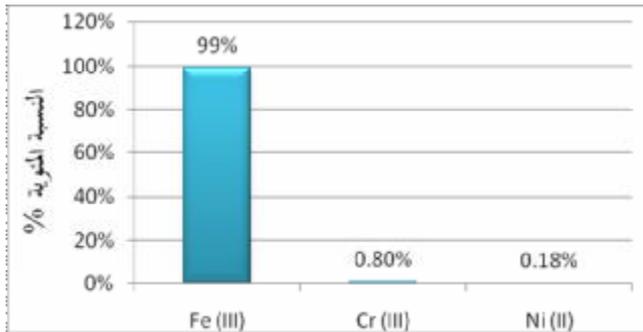
يُلاحَظ من الشكل (6) أن تراكيز الكروم والنيكل في الطور المائي بعد استخلاص الحديد لا تختلف كثيراً عن تراكيزها قبل استخلاصه، وكانت النسبة المئوية لاستخلاص الحديد (99.9%).



الشكل (6) تغير النسب المئوية لعناصر العينة المتبقية في الطور المائي بعد كل استخلاص لعينة ستانلس (1) بواسطة MIBK

زمن الخلط = 15 دقيقة، $t=20^{\circ}\text{C}$ ، $V_o/V_{aq}=1$ ، $(\text{Fe})_i=15067\text{mg/L}$

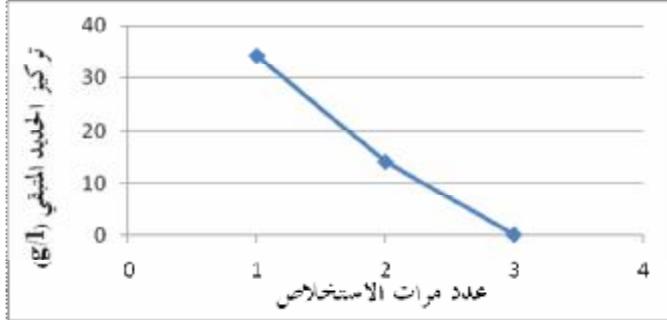
كما حُسِبَت النسب المئوية للعناصر (الحديد، الكروم، النيكل) المستخلصة إلى الطور العضوي، حيث فصل الحديد عن الكروم والنيكل بنقاوة عالية تصل إلى (99%) بعد الاستخلاص الثالث لعينة الستانلس ستيل (1).



الشكل (7) نقاوة الحديد في الطور العضوي بعد الاستخلاص الثالث للعينة ستانلس (1) بواسطة MIBK

2.2.3- دراسة الاستخلاص على عينة الستانلس ستيل رقم (2) المستخدمة في صفائح التبريد:

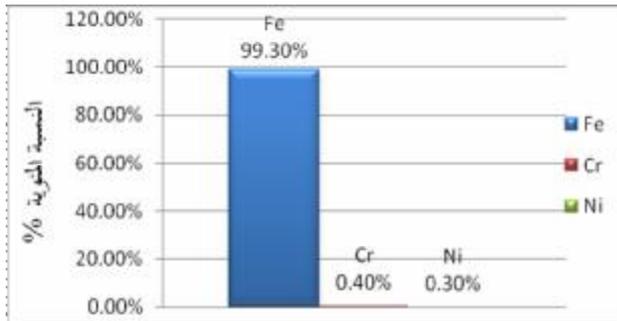
جرت أكسدة الحديد الثنائي الموجود في العينة بالماء الأكسجيني ثم سُخِن المحلول لتفكيك المتبقي من الماء الأكسجيني، وعُدِّل تركيز حمض كلور الماء إلى (6N)، ثم عُنِّ تركيز الحديد في الطور المائي بعد كل استخلاص لعينة الستانلس ستيل (2) تركيز الحديد الكلي فيها (118954 mg/L)، يُوضح الشكل (8) تناقص تركيز الحديد حتى انعدامه في الطور المائي، أي إنه استُخلص الحديد بنسبة (99.9%).



الشكل (8) تغير تركيز الحديد في الطور المائي بعد كل استخلاص لعينة ستانلس (2) بواسطة MIBK

زمن الخلط = 15 دقيقة، $t=20^{\circ}\text{C}$, $V_o/V_{aq}=1$, $(\text{Fe})_i = 118954 \text{mg/L}$

وعند تحليل محتوى الطور العضوي تبين أنه يحوي $64.4 \pm 0.02 \text{ g/l}$ من الحديد و $0.3 \pm 0.004 \text{ g/l}$ من الكروم و $0.2 \pm 0.005 \text{ g/l}$ من النيكل، حُسبت النسب المئوية للعناصر في الطور العضوي كما هو موضح بالشكل (9)، أي فصل الحديد عن الكروم والنيكل بعد الاستخلاص الثالث بنقاوة تبلغ (99.3%) لعينة الستانلس ستيل (1).



الشكل (9) النسب المئوية للعناصر المستخلصة في الطور العضوي بعد الاستخلاص الثالث للعينة ستانلس (2)

3.3- فصل الكروم عن النيكل في عينات الستانلس ستيل:

1.3.3- الفصل باستخدام الماء الأكسجيني:

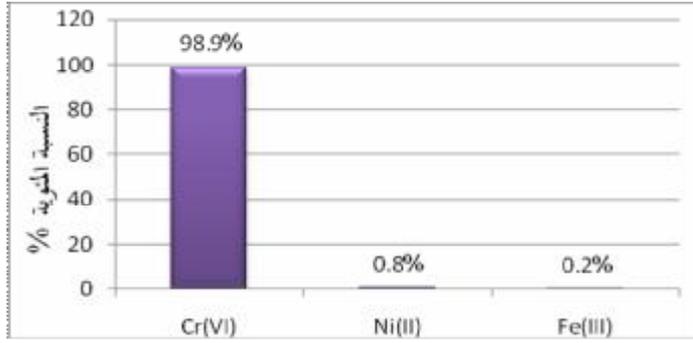
أُخذت العينة وُعِدَّت حموضتها حتى $\text{pH}=12$ وبعد إضافة الماء الأكسجيني وغلّي المحلول مما يؤدي إلى تأكسد الكروم الثلاثي إلى كرومات CrO_4^{2-} وترسب النيكل على شكل هيدروكسيد Ni(OH)_2 ، وأخذ الراسب وُعِين الكروم الثلاثي فيه بعد حله كما عُنِينت الكرومات في الرشاحة طيفياً، لذلك وبعد التأكد من وجود الكروم الثلاثي في الراسب قمنا بأكسدة الكروم في الراسب مرة أخرى، وُعِينت تراكيز العناصر (الكروم، النيكل) في الرشاحة بعد أكسدة الكروم الثلاثي ثلاث مرات حيث تركيز الكروم الثلاثي الكلي في العينة (12650 mg/L).

ويُبين الشكل (10) تناقص تركيز الكرومات في الرشاحة بعد كل أكسدة جديدة للراسب الناتج، حتى انعدام تشكلها أي عدم وجود الكروم بشكله الثلاثي في الراسب، أما النيكل فكان تركيزه يتزايد بشكل طفيف في الرشاحة بعد كل أكسدة (يدل ذلك على انحلاية الراسب).



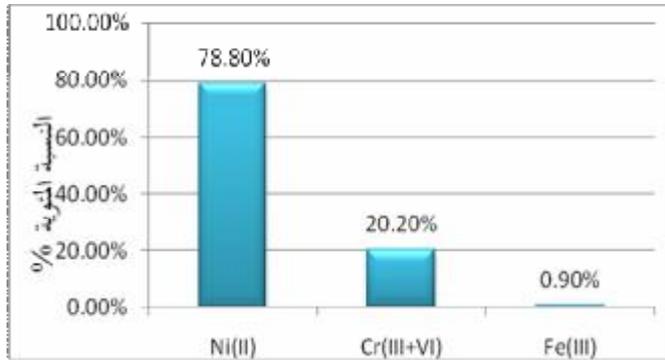
الشكل (10) تغيّر تركيز (الكروم، النيكل) بعد كل أكسدة جديدة للراسب الناتج

كما عُنِينت النسب المئوية لتراكيز العناصر (الحديد، الكروم، النيكل) الموجودة في مجموع الرشاحات بعد كل عملية أكسدة للراسب الناتج، و يبين الشكل (11) أنه تفصل الكرومات بنسبة 98.9% عن النيكل والحديد المتبقي في المحلول.



الشكل (11) النسب المئوية للعناصر (Fe, Cr, Ni) في مجموع الرشاحات الكلية

كما يُوضح الشكل (12) النسب المئوية للعناصر (الحديد، الكروم، النيكل) في الراسب النهائي بعد الأكسدة الثالثة للعينة، وعيّن تركيز الكروم الثلاثي المتبقي في الراسب طيفياً، أمّا الكرومات فعيّنت حسابياً بطرح Cr(VI) في الرشاحة و Cr(III) في الراسب من تركيزها الأصلي.



الشكل (12) النسب المئوية للعناصر (Fe, Cr, Ni) في الراسب النهائي

يُلاحظ أن النسبة المئوية للنيكل في الراسب النهائي 78.8%، وهذا يتوافق مع ما درسه Machado وزملاؤه عند استرجاع الكروم الثلاثي والنيكل الثنائي وذلك من المحلول الحمضي الناتج عن تجميع العمليات الكيميائية والكهركيميائية، حيث عُذلت حموضة المحلول إلى pH=14 وأضاف إليه الماء الأكسجيني وسخن المحلول لاستكمال أكسدة الكروم [28].

نظراً إلى أنّ هناك كمية من الكروم غير موجودة في الرشاحة على شكل كرومات أو في الراسب على شكل كروم ثلاثي، وكما يلاحظ من الشكل (12) عدم نقاوة النيكل كفايةً، ومنه فإن بعض أسباب عدم تحقيق استعادة الكروم 100% هو تشكيل بعض الرواسب غير

منحلة مثل: NiCrO_4 ، $\text{Fe}_2(\text{CrO}_4)_3$ تسبب بوجودها في المحلول إلى تداخل أي إنقاص تركيز الكرومات من الرشاحة وعدم نقاوة الراسب الذي هو هيدروكسيد النيكل [21].

ثم إن لون الراسب المتشكل هو بني وليس أخضر، ولون هيدروكسيد النيكل الثنائي أخضر $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ومنه يكون الراسب المتشكل هو كرومات النيكل كما في المعادلة:

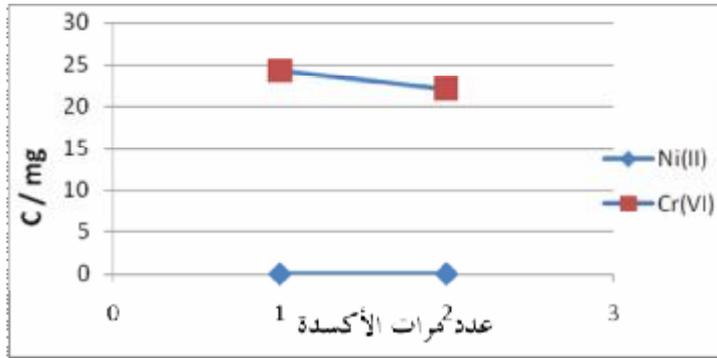


وخواصه أنه مركب بني اللون قلوي لا ينحل بالماء وينحل جيداً بحمض كلور الماء، كما أن انحلاليته في الماء تبلغ نحو $0.9 \text{ g}/100 \text{ g H}_2\text{O}$ [30,29]

2.3.3- الفصل باستخدام هيبوكلوريت الصوديوم:

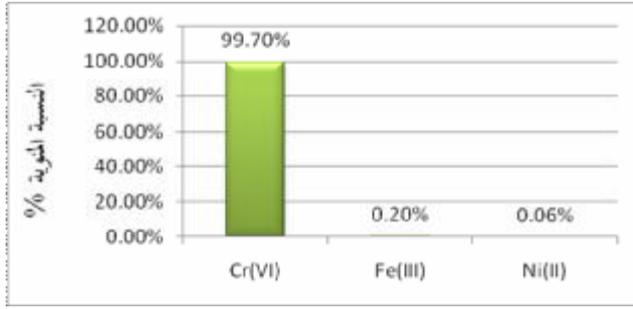
أخذت العينة وُعِدلت حموضتها حتى $\text{pH} = 12$ ، وبعد غلي المحلول وإضافة هيبوكلوريت الصوديوم NaOCl يكون قد تأكسد الكروم الثلاثي لذلك تُفصل المادة الطافية CrO_4^{2-} عن الراسب $\text{Ni}(\text{OH})_2$ المتشكل، وبعد فصل الراسب $\text{Ni}(\text{OH})_2$ عُيّن الكروم الثلاثي في الراسب بعد حله (بعد عملية الأكسدة الأولى)، ولُوحظ من النتائج وجود الكروم الثلاثي في الراسب لذلك قمنا بأكسدة الكروم في الراسب مرة أخرى، وعُيّن تركيز العناصر (الكروم، النيكل) في الرشاحة بعد أكسدة الكروم الثلاثي مرتين؛ حيث كان تركيز الكروم الثلاثي الكلي في العينة (14550 mg/L) .

ويُبين الشكل (13) تناقصاً طفيفاً في تركيز الكرومات في الرشاحة بعد كل أكسدة جديدة للراسب الناتج، أما تركيز النيكل فقد تزايد في الرشاحة تزايداً خفيفاً بعد كل عملية أكسدة.



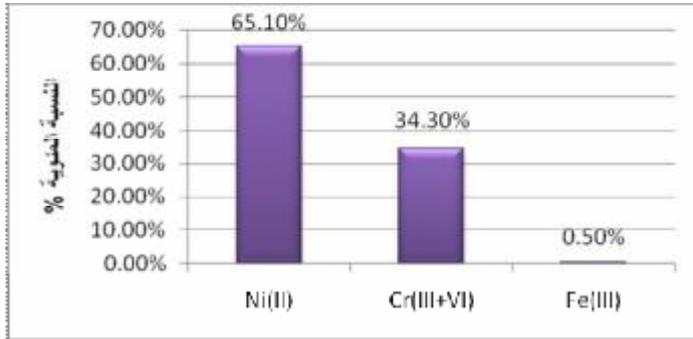
الشكل (13) تغيير تركيز (الكروم، النيكل) بعد كل عملية أكسدة جديدة للراسب الناتج

كما عُيّنت النسبة المئوية لتراكيز العناصر (الحديد، الكروم، النيكل) الموجودة في مجموع الرشاحات الكلية بعد كل أكسدة للراسب الناتج، ويوضح الشكل (14) أنه تفصل الكرومات بنسبة 99.7% عن النيكل والحديد المتبقي في المحلول.



الشكل (14) النسب المئوية للعناصر (Fe, Cr, Ni) في مجموع الرشاحات الكلية

كما يُلاحظ من الشكل (15) النسب المئوية للعناصر (الحديد، الكروم، النيكل) في الراسب النهائي بعد الأكسدة الثانية للعينة وعُيّن تركيز الكروم الثلاثي المتبقي في الراسب طيفياً، أمّا الكرومات فعُيّنت حسابياً، وكانت النسبة المئوية لفصل النيكل في الراسب النهائي 65.1%.



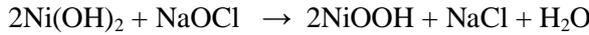
الشكل (15) النسب المئوية للعناصر (Fe, Cr, Ni) في الراسب النهائي

بعد المقارنة بين نتائج المؤكسدتين (H₂O₂, NaOCl) في مرحلة الأكسدة الأولى والثانية للعينة:



الشكل (16) مقارنة نتائج أكسدة الكروم الثلاثي في الرشاحة بالماء الأوكسجيني وهيبو كلوريت الصوديوم

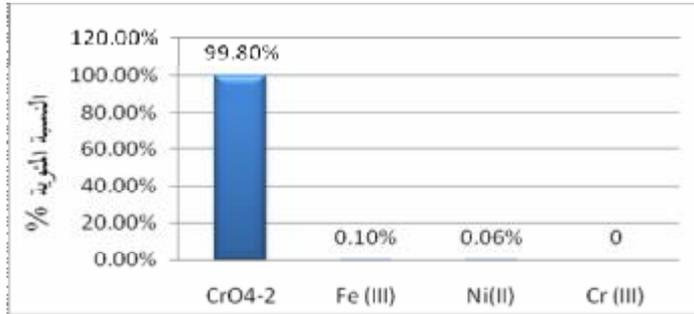
يبين الشكل (16) أن النسبة المئوية للكرومات الموجودة في الرشاحة الناتجة من الأكسدة الأولى للعينة تكون أعلى عندما يكون المؤكسد الماء الأكسجيني، ويشير ذلك إلى أن الماء الأكسجيني كمؤكسد يُعدُّ أفضل من هيبوكلوريت الصوديوم؛ وهذا ينسجم مع الذي قاله Awan وزملاؤه من أن النسبة المئوية لاستعادة الكرومات تكون أعلى عند استخدام الماء الأكسجيني مقارنةً بهيبوكلوريت الصوديوم [21]، أما عند الأكسدة الثانية للراسب الناتج فيلاحظ أن النسبة المئوية لأكسدة الكروم في الرشاحة تكون أعلى باستخدام هيبوكلوريت الصوديوم عوضاً عن الماء الأكسجيني، ويُعلل ارتفاع نسبة الكرومات في الرشاحة عند وجود فائض من هيبوكلوريت الصوديوم في الأكسدة الثانية وجلي المحلول بتفكك كرومات النيكل الموجودة في الراسب، لأنه جرت أكسدة Ni(II) إلى Ni(III) بفائض من هيبوكلوريت الصوديوم ليتشكل بيروكسيد النيكل $Ni_2O_3 \cdot 3H_2O$ أو هيدروكسيد أكسيد النيكل NiOOH أو هيدروكسيد النيكل الثلاثي $Ni(OH)_3$ أسود اللون كما في المعادلة: [17]



4.3 - تعيين العناصر بالطرائق المخبرية المعتمدة:

1.4.3 - تعيين عناصر الرشاحة طيفياً:

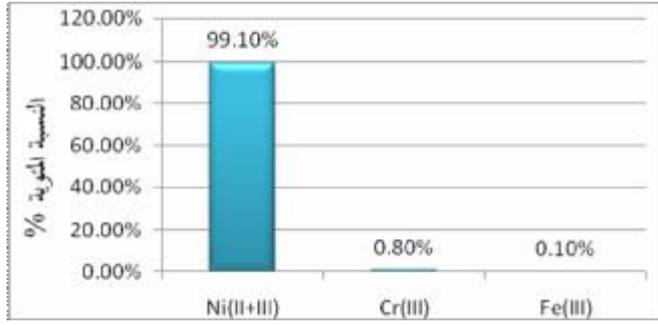
جرت أكسدة العينة بوجود فائض من هيبوكلوريت الصوديوم وجلي المحلول، ثم عُيِّنت تراكيز شوارد (الحديد، الكروم الثلاثي والسداسي، النيكل) في الرشاحة باستخدام جهاز UV-VIS، حيث تركيز الكروم الكلي 15050mg/L ، وحُسبت النسب المئوية لكل عنصر فكانت النتائج كما هو موضح في الشكل (17)، وقد بلغت النسبة المئوية للكرومات في المحلول 99.8% بالنسبة إلى باقي الشوارد.



الشكل (17) النسب المئوية للعناصر (Fe(III), Ni(II), Cr(III), Cr(VI)) في الرشاحة طيفياً

2.4.3 - تعيين عناصر الراسب:

عُيِّنت تراكيز العناصر (الحديد، الكروم والنيكل) ونسبها المئوية في الراسب بيروكسيد أكسيد النيكل حيث تركيز النيكل الكلي 6083.3mg/L ؛ وهذا ما يقابل نسبة مئوية للنيكل في المحلول مقدارها 99.1% بالنسبة إلى الكروم والحديد، الشكل (18).

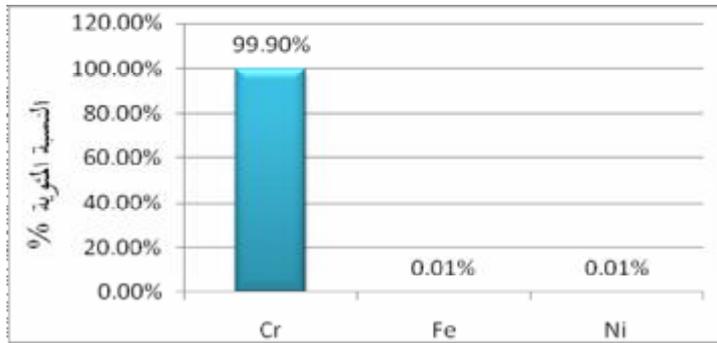


الشكل (18) النسب المئوية للعناصر (Fe(III), Ni(III), Cr(III)) في الراسب المقيسة مخبرياً
5.3- تعيين عناصر العينة في مخابر هيئة الطاقة الذرية:

عُيِّنت عناصر الرشاحة والراسب الناتج بعد الترشيح على جهاز الامتصاص الذري في هيئة الطاقة.

1.5.3 - تعيين عناصر الرشاحة:

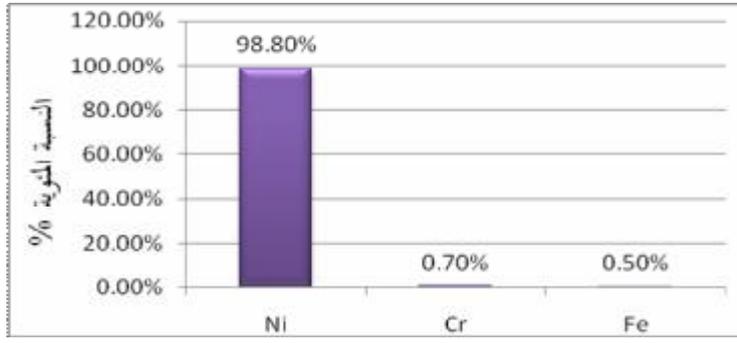
يُوضح الشكل (19) النسب المئوية لعناصر الرشاحة (الحديد، الكروم، النيكل) بعد أكسدة الكروم بوسط قلوي باستخدام فائض من هيبوكلوريت الصوديوم وغلي المحلول، حيث كان تركيز الكروم الكلي 15050mg/L، ويلاحظ أنه يُفصل الكروم السداسي عن الحديد والنيكل بنسبة 99.9%،



الشكل (19) تراكيز العناصر (Fe, Cr, Ni) في الرشاحة المقيسة بهيئة الطاقة الذرية

2.5.3 - تعيين عناصر الراسب:

عُيِّنت تراكيز عناصر الراسب (الحديد، الكروم، النيكل) ونسبها المئوية بعد ترشيح الكرومات عن الراسب بيروكسيد النيكل حيث كان تركيز النيكل الكلي في العينة 6083.3mg/L.



الشكل (20) تراكيز العناصر (Fe, Cr, Ni) في الراسب المقيسة بهيئة الطاقة الذرية

يبين الشكل (20) أن النسبة المئوية 98.8% هي نسبة فصل النيكل كهيدروكسيد مترسب عن الكروم والحديد.

ومن مقارنة النتائج للعينات المقيسة مخبرياً والمقيسة في هيئة الطاقة الذرية نجد تطابقاً كبيراً بين النتائج؛ وهذا ما يؤكد دقة العمل والقياس.

4- الاستنتاجات:

1. إن أعلى نسبة استخلاص تم الحصول عليها عند تركيز لحمض كلور الماء مقداره (6N) للمحليين (EE, MIBK)، و (8N) لمحل (AMYL).
2. إن أفضل نسبة استخلاص كانت باستخدام (MIBK).
3. يرفع الاستخلاص المتكرر من النسبة المئوية للاستخلاص.
4. لوحظ نقصان النسبة المئوية للاستخلاص عند زيادة تراكيز الحديد في العينة عند المحلات جميعها.
5. تؤدي زيادة حجم الطور العضوي إلى رفع النسبة المئوية للاستخلاص عند المحلات جميعها.
6. استخلص الحديد بنسبة (99.9%) من عينات الستانلس ستيل باستخدام MIBK كمستخلص و بنقاوة تصل إلى (99.2%) تقريباً.
7. تبين تجريبياً في حالتنا هذه أن هيبوكلوريت الصوديوم أفضل من الماء الأكسجيني لفصل الكروم عن النيكل في وسط قلوي فبلغت النسبة المئوية لفصل النيكل عن الحديد والكروم على شكل هيدروكسيد وكرومات 78.8% باستخدام الماء الأكسجيني، أما عند استخدام هيبوكلوريت الصوديوم كمؤكسد كانت نسبة فصله 98.8% على شكل أكسيد النيكل الثلاثي.

REFERENCES المراجع

- 1- Reinhardt, H. Cox, M., 2004. Solvent extraction principles and practice – second edition, revised and expanded, Copyright ©by Taylor & Francis Group, LLC.
- 2- Reddy, B, Bhaskara Sarma. P., 1996. Extraction of iron(III) at macro-level concentrations using TBP, MIBK and their mixtures, Hydrometallurgy 43, 299-306.
- 3- Kenkel, J., 2002. Analytical Chemistry for Technician, Third Edition.
- 4- قنديل، فاروق. حمصي، أحمد. عيسى، عيسى، 2010. أطروحة ماجستير، اصطناع أسس شيف مفتوحة وحلقية واستخدامها في استخلاص بعض الكاتيونات المعدنية وتحديد التوابع الترموديناميكية المتعلقة بها، كلية العلوم، جامعة دمشق، الجمهورية العربية السورية.
- 5- Experiment 1: Analysis of Aluminum a mixture by solvent extraction and EDTA titration, University of Calgary Science, (www.Chemucalgary.ca), 13/3/2011.
- 6- Chiba, A. Kimura, O. In: Srivastava, C. Patni, M. (Editors), Proc. 5th Int. Conf., 1989. On Ferrites, (ICF-5) (Jan. 10-13, Bombay, India). Oxford and IBH Publishing, New Delhi, Vol 1, pp 35-42.
- 7- Saji, J. Reddy, M., 2001. Liquid-liquid extraction separation of iron(III) from titania wastes using TBP-MIBK mixed solvent system, Hydrometallurgy 61, 81-87.
- 8- Sahu, K. Das, R., 1997. Synergistic extraction of iron(III) at higher concentrations in D2EHPA-TBP mixed solvent systems, Metall. Trans. B28B. 181.V.
- 9- Specker, H. Cremer, M. Anal, Z., 1959. Iron(III) compounds in chloride-containing extraction systems, Chem 167, 110.
- 10- Majumdar, S. De, A., 1960. Liquid-liquid extraction of iron (III) with tributylphosphate, Talanta 7, pp1.
- 11- Marzenko, Z. Balcerzak, M., 2000. Separation Preconcentration and Spectrophotometry in Inorganic Analysis, Translated by Eugeniusz Kroczo, ELSEVIER SCIENCE B.V, p163- 286.
- 12-www.williams.edu/Chemistry/epeacock/EPL_CHEM_153/153_LABMAN_PDF_05/2-3-qualanalysis.pdf, Experiment 2-3, Qualitative Analysis of Metal Ions in Solution, 23/4/2011.
- 13-http://classes.uleth.ca/201003/chem20003/6_2010%202000_Exp1_Qual_937_TIN.pdf, Experiment #1- Qualitative Analysis, 17/3/2011.
- 14- Kuchar, D. Fukuta, T. Kubota, M. Matsuda, H., 2010. Recovery of Cu, Zn, Ni and Cr from Plating Sludge by Combined Sulfidation and Oxidation Treatment, International Journal of Civil and Environmental Engineering 2:2.
- 15-http://classes.mhcc.edu/web/ch223_mr/pdfLabs223/QualGroupIII.pdf, Qualitative Analysis of Group III Cations, 16/4/2011.

- 16- Marbet, R. Swizerland, R., 1977. Oxidation Process Using Nickel Peroxide Oxidizing Agents, United states Patent, 4026910.
- 17- Pan, J. Sun, Y. Wan, P. Wang, Z. Liu, X., 2005. Synthesis, characterization and electrochemical performance of battery grade NiOOH, *Electrochemistry Communications* 7, 857-862.
- 18- Pan, J. Sun, Y. Wang, Z. Wan, P. Yang, Y. Fan, M., 2009. Nano-NiOOH prepared by splitting method as super high-speed charge/discharge cathode material for rechargeable alkaline batteries, *Journal of Power Sources* 188, 308-312.
- 19- Grill, M. Ogle, W. Miller, A., 2006. An Efficient and Practical System for the Catalytic Oxidation of Alcohols, Aldehydes and-Unsaturated Carboxylic Acids, 71(25) pp 9291- 9296.
- 20- [http://en.wikipedia.org/wiki/Nickel\(III\)_oxide](http://en.wikipedia.org/wiki/Nickel(III)_oxide), Nickel(III) oxide, 22/4/2011.
- 21- Awan, M. Baig, A. Iqbal, J. Aslam, R. Ijaz, N., 2003. Recovery of Chromium (III) from Tannery wastewater, *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*, Vol 7, Num 2, PP 5-8.
- 22- كرزيم، جورج، 2007. آليات التعامل مع النفايات المنزلية الصلبة، الدليل المرجعي في التربية البيئية، رام الله: مركز العمل التثموي / معاً.
- 23- Fifield, F. Kealey, D., 2000. Principles and Practice of Analytical Chemistry, Blackwell Science Ltd, p 55-58.
- 24- Braun, T. Ghersini, G., 1975. Extraction Chromatography, Elsevier, Amsterdam.
- 25- Pinajian, J., 1966. The methyl IsoButyl Ketone (4-methyl-2-Pentanone) Extraction of trivalent Iron From Hydrochloric Acid solutions and the effect of an inert diluents on the distribution coefficient, Usaec translation ornl tm-1481, Oak Ridge National Laboratory.
- 26- Kuzanetsov, V., 1947. Obizvlechenii or ganicheskimi rastvoritelyami khlornogo zheleze iz solyanokislykh rastvorov, *zh.obshch.khim.*17:175-80.
- 27- Sekine, T. Hasegawa, Y., 1977. Solvent Extraction Chemistry, Marcel Dekker Inc, New York.
- 28- Machado, M. Soares, E. Soares, H., 2011. Selective recovery of chromium, copper, nickel, and zinc from an acid solution using an environmentally friendly process, *Environmental Science and Pollution Research*, DOI: 10.1007/s11356-011-0477-5.
- 29- http://en.wikipedia.org/wiki/Nickel_chromate, Nickel chromate, 19/4/2011.
- 30- Faghihian, H. Bowman, R., 2005. Adsorption of chromate by clinoptilolite exchanged with various metal cations, *Water Research* 39, 1099-1104.