

بهینه سازی شرایط استخراج گالیم از محلول بایر بوسیله طراحی آزمایش تاگوچی

محمود عبداللہی*؛ سید محمد جواد کلینی

دانشگاه تربیت مدرس

محمدرضا کیخانی

دانشجوی کارشناسی ارشد فرآوری مواد معدنی دانشگاه تربیت مدرس

چکیده

گالیم با استفاده از فرآیند استخراج حلال و توسط استخراج کننده Kelex100 از محلول بایر تولید شده در کارخانه آلومینای جاجرم استخراج شد. به منظور استخراج گالیم، فاز آلی استخراج کننده حاوی Kelex100، نفت سفید و ایزودکانول بود. در این بررسی درصد حجمی Kelex100 در فاز آلی، درصد حجمی ایزودکانول در فاز آلی، نسبت حجمی فاز آبی به آلی، زمان و دمای فرآیند به عنوان پارامترهای اصلی با استفاده از طراحی آزمایش تاگوچی و بوسیله آرایه $L_{25}(5^5)$ بهینه سازی شدند. طراحی آزمایش تاگوچی، دما برابر با 40°C ، زمان برابر با 60 دقیقه، نسبت فاز آبی به آلی برابر با 1:1، درصد حجمی Kelex100 در فاز آلی برابر با 12% و درصد حجمی ایزودکانول در فاز آلی برابر با 5% را به عنوان شرایط بهینه استخراج گالیم از محلول بایر معرفی کرد. نتایج نشان داد که در شرایط فوق 92% گالیم استخراج می شود.

حقوق ناشر محفوظ است.

مشخصات مقاله

تاریخچه مقاله :

دریافت ۲۳ مرداد ۱۳۸۷

دریافت پس از اصلاحات ۱۰ مهر ۱۳۸۷

پذیرش نهایی ۱۴ آذر ۱۳۸۷

کلمات کلیدی :

گالیم

محلول بایر

روش تاگوچی

Kelex100

* عهده دار مکاتبات

۱- مقدمه

گالیم یک عنصر فلزی در گروه IIIA جدول تناوبی و عنصر سی و یکم آن است. گالیم دارای ۶ ایزوتوپ ^{69}Ga (نیمه عمر ۹/۵ ساعت)، ^{71}Ga (نیمه عمر ۳/۳ روز)، ^{67}Ga (نیمه عمر ۱/۱ ساعت)، ^{68}Ga ، ^{66}Ga ، ^{70}Ga (نیمه عمر ۱۴/۱ ساعت) است. دو ایزوتوپ پایدار گالیم، ^{69}Ga (۶۰/۴٪) و ^{71}Ga (۳۹/۶٪) هستند [۱]. گالیم یکی از کمیابترین فلزها در پوسته زمین است، که عیار متوسط آن ۱۶ ppm می باشد. در میان کانی های حاوی گالیم، بارزترین کانی گونه ای از ژرمانیت است که در معدن آپکس^۱ در ایالت یوتای آمریکا یافت می شود. در کل گالیم به آسانی با عناصر یا یون های دیگر برای تشکیل کانی های پایدار، ترکیب نمی شود [۲].

هیچ کارخانه ای در جهان وجود ندارد که تنها گالیم را فرآوری کند. بزرگترین ذخایر گالیم در کانسارهای فسفات و انواع مختلف ذغال سنگ وجود دارند. اگرچه ذخایر گالیم در ذغال سنگها و فسفاتها بالغ بر چندین میلیون تن می باشند، اما عملیات فرآوری آنها از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه نمی باشد. مقدار گالیم در این ذخایر بین ۰/۰۱٪ تا ۰/۱٪ می باشد. گالیم از فرآیندهای بکار رفته برای تولید آلومینیم، روی و تا اندازه ای مس، بدست می آید. مقادیر بالای گالیم از بوکسیت، دیاسپور، ژرمانیت، اسفالریت، پیریت، مگنتیت و خاکسترهای معلق ناشی از سوختن ذغال سنگ (لیگنیت و بیتومین) بازیابی می شود. بیشترین تولید جهانی گالیم بصورت محصول جانبی از فرآیند تولید اکسید آلومینیم از بوکسیتها می باشد [۲]، [۳]. غلظت گالیم در بوکسیتها بسته به مکان تشکیل آنها، متغیر بوده و از ۰/۰۰۳٪ تا ۰/۰۰۸٪ تغییر می کند. مقدار کل گالیم در بوکسیت های جهان، حدود دو میلیون تن تخمین زده می شود. بدلیل غلظت پایین گالیم در بوکسیت، معدنکاری آن جهت استخراج گالیم، اقتصادی نمی باشد [۲]. فرآیند بایر که در تولید اکسید آلومینیم از کانسارهای بوکسیتی بکار می رود، باعث تغلیظ گالیم در محلول قلیایی NaOH، با نسبت وزنی Al/Ga بین ۳۰۰ تا ۲۵۰۰ می شود. تغلیظ بیشتر گالیم بوسیله الکترولیز و با استفاده از الکترودهای جیوه، انجام می شود. در ادامه الکترولیز ثانویه با کاتدهای فولادی باعث تغلیظ بیشتر گالیم می شود [۳].

۱-۱- استخراج گالیم از فرآیند بایر

در اکثر نقاط جهان آلومینیم از بوکسیت، طی فرآیند بایر استحصال می شود. در این فرآیند محلول گرم سودسوزآور بعنوان محلول لیچینگ مورد استفاده قرار می گیرد. پس از عمل لیچینگ، محلول حاصله سرد شده و پسماند جامد از مایعی که حاوی آلومینیم می باشد جدا می شود. تری هیدرات آلومینیم از محلول جداسازی شده و به منظور تولید آلومینیم خشک می گردد. در نهایت محلول هیدروکسید سدیم بازیابی شده و دوباره به مدار فرآیند بازیابی می گردد. محلول بایر بسته به نوع بوکسیت و غلظت مایع قلیایی لیچ، حاوی ۷۰ تا ۱۵۰ ppm گالیم می باشد [۴]. فرآیندهای تولید گالیم از محلول بایر بطور کلی به چهار دسته زیر تقسیم می شوند.

۱- ترسیب جزء به جزء

۲- فرآیندهای الکترولیز

۳- فرآیند سمناسیون

۴- فرآیندهای استخراج با حلال

در اینجا فرآیندهای استخراج با حلال توضیح داده می شود.

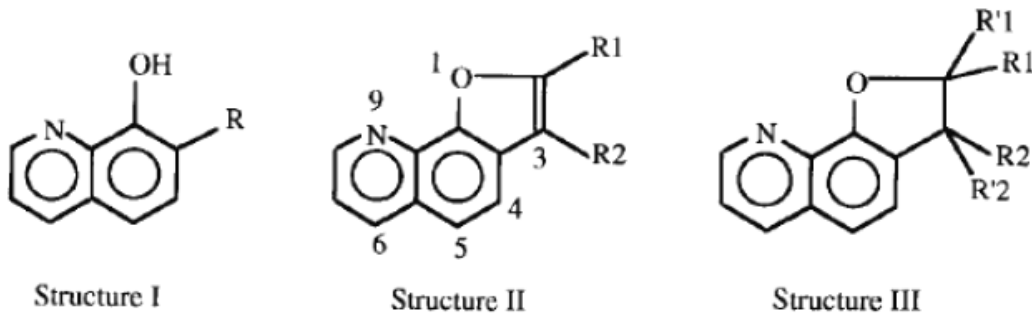
۱-۱-۱- فرآیندهای استخراج با حلال

افزایش تقاضا برای گالیم در صنایع الکترونیک، باعث ادامه تحقیقات بر روی بازیابی گالیم بوسیله فرآیندهای استخراج با حلال شده است. تلاش های قابل توجهی برای استخراج گالیم از محلول های بایر با تمرکز بر استفاده از Kelex100، صورت گرفته است. بخصوص بیشتر برنامه ها و تحقیقات بر روی افزایش سرعت استخراج گالیم، با کمک سیستم های میکرومولسیون که حاوی Kelex100 / اسیدارگانیک / الکل زنجیر بلند می باشند، متمرکز شده است [۵]. Kelex100 شامل فرمول ۷- (۴-تیل-۱-متیل-اکتیل)-۸-هیدروکسی کونولین می باشد. شکل (۸)، ساختار اجزاء اصلی تشکیل دهنده Kelex100 را نشان می دهد. اخیراً Kelex100S نیز ساخته شده است که در مقایسه با Kelex100 دارای خواص بهتری مخصوصاً از نظر پایداری در برابر اکسیداسیون در محیط قلیایی، و از نظر سینتیک استخراج و سینتیک جدایش فازها می باشد. این استخراج کننده از شکستن Kelex100 بدست می آید. بعنوان مثال طی یک سری آزمایش که در محیط قلیایی در ۵۰°C و در حضور هوا انجام شد، نرخ اکسیداسیون

¹ Apex

مناسب برای استخراج گالیم آلفا- آلکیل هیدروکسی ۸- کوینولین و بتا- آلکیل هیدروکسی ۸- کوینولین می باشد. Kelex100 در دمای ۲۵°C دارای وزن مخصوص ۰/۹۹۸۵ gr/cm^۳ نقطه اشتعال بالای ۹۰°C، نقطه ذوب ۷۵°C می باشد [۶].

Kelex100S نصف نرخ اکسیداسیون Kelex100 بود. از نظر سینتیک استخراج فلز، مشاهده شد که سرعت استخراج گالیم از محلول NaOH توسط Kelex100s دو برابر سرعت استخراج توسط Kelex100 می باشد. کیفیت بهتر Kelex100S نتیجه محتوای بیشتر ۷-(۴-اتیل-۱-متیل-اکتیل)-۸- هیدروکسی کوینولین می باشد. کوینولین های

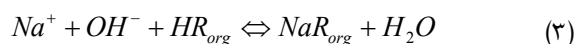
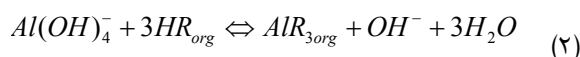


شکل (۱): ساختار شیمیایی Kelex100 [۶]

صورت $Ga(OH)_4^-$ و $Al(OH)_4^-$ در محلول تقریباً ۳/۶ مول هیدروکسید سدیم می باشند. واکنش استخراج گالیم با Kelex100 بصورت رابطه زیر می باشد [۵]:



بطور مشابه آلومینیم و سدیم مطابق با واکنش زیر استخراج می شود:



تحت شرایط تعادل، انتخاب پذیری جزئی بسوی بارگیری گالیم نسبت به آلومینیم و سدیم از نتایج نسبتاً بالای ضریب توزیع گالیم، است. با وجود این تنها ۳ تا ۴٪ ظرفیت استخراج کننده توسط گالیم اشغال می شود و در ضمن واکنش استخراج گالیم آهسته می باشد. در یک آزمایش نمونه با ۸/۵٪ Kelex100، ۱۰٪ دکانول درکروزین در حدود ۸۰٪ گالیم از محلول حاوی ۲۷۰ ppm گالیم، در زمان ۳ ساعت و در دمای ۲۸°C بازیابی شد. در اینجا گالیم بعد از مرحله ترسیب هیدروکسید آلومینیم، از محلول

در سال ۱۹۷۴ میلادی کشف شد که هیدروکسی کوینولین ها می توانند در استخراج گالیم از محلول های آلومینات سدیم (فرآیند رون پولنس) بکار روند. این مواد قبلاً به منظور استخراج فلز مس به روش هیدرومتالورژی، توسعه یافته بودند. مایع آلومینات با یک محلول Kelex100 در نفت سفید تماس داده شده و گالیم از محلول آبی همراه با آلومینیم و سدیم استخراج می شود. بیشتر عناصر استخراج شده با گالیم، بوسیله اسید رقیق از محیط استخراج (Kelex100) شسته می شوند. و در ادامه گالیم با استفاده از اسید غلیظتر از محیط استخراج، شسته می شود. غلظت گالیم در محلول اسیدی بسته به روش مورد استفاده از ۰/۱ تا ۱۰ گرم بر لیتر تغییر می کند.

نسبت غلظت گالیم به آلومینیم در محلول استخراجی می تواند به عدد ۱ برسد. تغلیظ بیشتر گالیم بوسیله تبادلات کاتیونی یا آنیونی بر روی محلول اسیدی مرحله اول انجام می شود و سرانجام فلز بوسیله الکترولیز محلول اسیدی بازیابی می شود [۳].

در فرآیند استخراج با حلال گالیم از محلول بایر، Kelex100 باید مقادیر کوچک (۱۰۰ تا ۳۰۰ ppm) گالیم را از یک مقدار بالای آلومینیم (۰ gr/l) جدا کند. این عناصر به

^۱ Rhone-poulence

تجزیه و تحلیل نتایج آزمایش‌های انجام شده با استفاده از دو روش آنالیز استاندارد و آنالیز متغیر SN^۱ انجام می‌شود.

در روش آنالیز استاندارد درجه آزادی آرایه طراحی شده از رابطه زیر محاسبه می‌شود [۷]:

$$(۱) \quad ۱ - (\text{تعداد آزمایش‌ها} \times \text{تعداد تکرار آزمایش‌ها}) = \text{درجه آزادی}$$

در روش آنالیز استاندارد فرض بر این است که تمام پارامترهای مؤثر بر فرایند پارامترهای قابل کنترل هستند و بسادگی توسط آزمایشگر قابل تغییر می‌باشند. اما متغیرهای اغتشاش نیز در آزمایش‌ها تاثیر می‌گذارند. مقاوم بودن سیستم به متغیرهای اغتشاش هدف دیگری است که در یک آزمایش می‌تواند مطرح باشد. تاگوچی با کمک معیارهای اجرایی مناسب سطوحی از پارامترهای طرح که تغییر یا حساسیت را نسبت به فاکتورهای مزاحم مینیموم می‌کند، می‌یابد.

نسبت‌های SN با استفاده از تابع زیان^۲ درجه دوم بدست آمده‌اند و این امکان را بوجود می‌آورند که دو هدف نزدیک بودن میانگین نتایج به پاسخ و حداقل شدن واریانس حول میانگین بطور همزمان بدست آید. لذا وقتی آزمایش‌ها چند بار تکرار شوند، بجای متوسط‌گیری از تکرارها از نسبت‌های SN استفاده می‌شود. نسبت SN از رابطه زیر محاسبه می‌شود [۷]:

$$(۲) \quad SN = -10 * \log(MSD)$$

MSD با توجه به نوع پاسخ تعریف‌های متفاوتی دارد. اگر سیستم با بزرگتر شدن پاسخ بهینه می‌گردد، MSD از رابطه زیر بدست می‌آید:

$$(۳) \quad MSD_L = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{y_i^2}$$

اگر سیستم با کوچک شدن پاسخ بهینه می‌گردد [۷]:

$$(۴) \quad MSD_S = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i^2$$

حاوی آلومینیم، با نسبت آلومینیم به گالیم برابر ۱۴۷ بازیابی می‌شود. دکانونول برای جلوگیری از تشکیل فاز سوم در حین شستشوی اسیدی فاز آلی بکار می‌رود. در استخراج گالیم از محلول بایر با ترکیب Kelex100 ۸/۵٪ و ۱۰٪ دکانونول در کروژین و در دمای ۲۸ °C، در حدود ۲۷٪ ظرفیت بارگیری فاز آلی توسط سدیم اشغال می‌شود. مقدار ضریب توزیع گالیم با افزایش دما و افزایش دکانونول (بیش از ۱۰٪) کاهش می‌یابد [۵]. در این مطالعه تلاش شد شرایط بهینه استخراج گالیم توسط Kelex100 از محلول بایر تولید شده در کارخانه آلومینای جاجرم، بوسیله طراحی آزمایش تاگوچی و با استفاده از آرایه L₂₅(5^۵، مورد بررسی قرار گیرد. متغیر هدف که در این بررسی مورد بهینه سازی قرار گرفت، غلظت گالیم در فاز آبی پس از استخراج می‌باشد البته راندمان استخراج نیز در جدول (۳) آورده شده است ولی در این تحقیق از غلظت باقیمانده گالیم در فاز آبی به عنوان هدف استفاده شده است.

۲-۱- روش تاگوچی

در آزمایش‌های بهینه سازی به منظور صرفه جویی در وقت و هزینه از روش‌های طراحی آزمایش‌ها و تجزیه و تحلیل‌های آماری استفاده می‌شود. در این مطالعه از روش طراحی آزمایش تاگوچی استفاده شد. در مطالعاتی که به روش تاگوچی انجام می‌شود، از تجزیه و تحلیل واریانس (ANOVA) جهت شناسایی پارامترهایی که بر متوسط پاسخ اثر می‌گذارند، استفاده می‌شود. همچنین نمودارهای میانگین حاشیه‌ای در مورد هر یک از پارامترها به کار می‌رود. روش معمول شامل بررسی نمودارها و انتخاب پارامترهای برتر می‌باشد. پارامترهای برتر پارامترهایی هستند که دارای اثرات بزرگتر می‌باشند. سطوحی از این پارامترها که بهترین نتیجه را داشته باشند، بعنوان سطوح بهینه در نظر گرفته می‌شوند. و متغیر پاسخ در این سطوح محاسبه می‌گردد. سه هدف عمده از تجزیه و تحلیل نتایج عبارتند از [۷]:

- تعیین اثرات فردی یا اصلی هر یک از پارامترها
- تعیین شرایط بهینه
- تخمین نتایج در شرایط بهینه

^۱Signal-to-Noise ratio

^۲ Loss Function

الکل استفاده شده از اتانول به سمت الکلهای سنگین، تغییر کند. لذا با توجه به مطالعات انجام شده نوع الکل از اتانول ۹۶٪ به ایزودکانول تغییر یافت [۵]، [۸]. الکل‌های زنجیر کوتاه با تعداد کربن کم، دارای قدرت سطح سازی زیادی بوده و به همین دلیل سطح تماس فاز آبی و آلی را به شدت افزایش داده و در نتیجه قدرت انتخابی حلال را کاهش می‌دهند [۵].

چون در مطالعات قبلی [۴]، [۵]، [۹] از جمله طرح استخراج گالیم از بوکسیت جاجرم، برتری کروزین بر دیگر رقیق‌کننده‌های رایج به اثبات رسیده بود، در این مطالعه به عنوان رقیق‌کننده انتخاب شد. در نتیجه ترکیب شامل کروزین، ایزودکانول و Kelex100 بعنوان ترکیب ثابت فاز آلی برای مطالعات آزمایشگاهی انتخاب شد.

مسلماً شناسایی مقدار بهینه نسبت ترکیبی کروزین، ایزودکانول و Kelex100 یکی از مهمترین اهداف این مطالعه بود. بنابراین مقدار درصد ایزودکانول و درصد Kelex100 بعنوان دو پارامتر اصلی در مطالعات آزمایشگاهی انتخاب شد. یک پارامتر مهم دیگر که در تمام فرآیندهای استخراج با حلال مهم می‌باشد، نسبت حجمی فاز آبی به فاز آلی می‌باشد. بنابراین شناسایی اثر تغییرات این فاکتور بر روی استخراج گالیم و آلومینیم هدف دیگر مطالعات آزمایشگاهی قرار گرفت. مطالعات اولیه و مطالعات قبلی [۴]، [۸]، نشان داد که دو پارامتر دما و زمان در فرآیندهای استخراج با حلال گالیم مؤثر می‌باشد. و تاثیر آنها بر روی فرآیند، قابل ملاحظه و لازم به شناسایی می‌باشد. بنابراین این دو پارامتر نیز به عنوان پارامترهای اصلی در مطالعات آزمایشگاهی لحاظ شدند. بررسی‌ها نشان داد که زمان در تقابل با دما می‌تواند در محدوده وسیعی تغییر کند و از طرف دیگر میزان استخراج گالیم به تغییرات درصد حلال بسیار حساس می‌باشد [۴]، [۸]. لذا به دلیل شناسایی بهتر این تغییرات تصمیم گرفته شد که تمام پنج پارامتر اصلی در ۵ سطح مورد مطالعه قرار گیرند. مقدار این سطوح از مطالعات قبلی [۴]، [۸] و به نحوی انتخاب شد که سطح بهینه پارامترهای مذکور در این مطالعات در بین سطوح انتخاب شده قرار گیرد. در جدول (۱)، پنج عامل اصلی و مقدار سطوح انتخابی آنها آورده شده است. جهت تشخیص درصد تاثیر این عوامل اصلی از روش آنالیز آماری تاگوچی استفاده شد. اولین مرحله از این روش انتخاب آرایه مناسب است که با در نظر گرفتن مجموع درجه آزادی کلیه پارامترهای انتخاب

و اگر کاهش تغییرپذیری در اطراف مقدار هدف (y_0) مد نظر باشد، MSD از رابطه زیر بدست می‌آید [۷]:

$$MSD_N = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - y_0)^2 \quad (5)$$

در روابط ۳، ۴ و ۵، n تعداد تکرارها و y_i مقدار پاسخ برای هر تکرار است.

هنگام استفاده از متغیر SN برای بهینه نمودن هدف باید سطوحی را انتخاب نمود که این نسبت‌ها را حداکثر کند.

۲- مواد اولیه و روش آزمایش

نمونه محلول آبی بایر از کارخانه آلومینای جاجرم و در نقطه‌ای بعد از ترسیب آلومینا تهیه شد. آنالیز شیمیایی این محلول شامل ۲۵ gr/l آلومینیم، ۱۲ gr/l سدیم، ۲۱۰ ppm وانادیم و ۸۷ ppm گالیم بود. Kelex100 از کشور چین تهیه شد. ایزودکانول و کروزین با مارک Merck مورد استفاده قرار گرفت. آزمایش‌های استخراج با حلال به روش ناپیوسته و توسط هات‌پلیت دیجیتالی و با استفاده از همزن مغناطیسی انجام شد. در آزمایش‌هایی که در دمای ۵۰ °C به بالا انجام شد، بمنظور حفظ پایداری در فرآیند و جلوگیری از تبخیر بیش از حد فاز آبی، ظرف واکنشگر توسط یک درپوش مسدود می‌شد. بعد از انجام واکنش به منظور جدایش فاز آبی از آلی محتویات ظرف واکنشگر بداخل یک قیف دکانتور منتقل شد. بمنظور افزایش دقت در تجزیه و تحلیل آماری نتایج، هر آزمایش دو بار انجام شد. و در پایان، گالیم به روش ICP و آلومینیم به روش جذب اتمی در فاز آبی اندازه‌گیری شد. آنالیز داده‌ها و آنالیز واریانس (ANOVA) به روش تاگوچی به منظور شناسایی سطوح بهینه پارامترها و نیز تاثیر پارامترهای گوناگون بر بازیابی، بوسیله نرم‌افزار EXCEL انجام شد.

۲-۱- طراحی آزمایش

مطالعات اولیه نشان داد که بمنظور جلوگیری از تشکیل فاز سوم در هنگام استریپیگ اسیدی و افزایش قابلیت استخراج انتخابی گالیم توسط حلال (Kelex100)، باید نوع

جدول (۲): آرایه آزمایشگاهی طراحی شده توسط روش تاگوچی

E	D	C	B	A	Test No.
1	1	1	1	1	1
2	2	2	2	1	2
3	3	3	3	1	3
4	4	4	4	1	4
5	5	5	5	1	5
4	3	2	1	2	6
5	4	3	2	2	7
1	5	4	3	2	8
2	1	5	4	2	9
3	2	1	5	2	10
2	5	3	1	3	11
3	1	4	2	3	12
4	2	5	3	3	13
5	3	1	4	3	14
1	4	2	5	3	15
3	5	5	1	4	16
4	5	1	2	4	17
5	1	2	3	4	18
1	2	3	4	4	19
2	3	4	5	4	20
5	2	4	1	5	21
1	3	5	2	5	22
2	4	1	3	5	23
3	5	2	4	5	24
4	1	3	5	5	25

شده، درجه آزادی انتخابی، نباید کمتر از آن باشد. لذا درجه آزادی آرایه انتخابی نباید کمتر از ۲۰ باشد. تاگوچی از بین آرایه‌های موجود، آرایه L_{25} را مناسب تشخیص داد. با استفاده از این آرایه ۵ عامل اصلی در ۵ سطح قابل بررسی می‌باشد.

همانطور که در جدول (۱) ملاحظه می‌شود، پنج پارامتر اصلی انتخاب شده برای بهینه سازی شرایط استخراج گالیم شامل، دما، نسبت حجمی فاز آبی به فاز آلی، زمان فرآیند، درصد حجمی ایزودکانول در فاز آلی و درصد حجمی استخراج کننده (Kelex100)، است. محدوده و دامنه هر پارامتر از بررسی کارهای مطالعاتی قبلی که توسط محققان مختلف انجام شده است، بدست آمد [۸]، [۱۰]، [۱۱].

جدول (۱): پارامترها و سطوح آنها در طراحی آزمایش

Parameter level	5	4	3	2	1
Temp. (°C) (A)	75	65	55	40	27
A/O (B)	5	4	3	2	1
Time(min) (C)	210	150	90	60	30
Isodecanol (D)(%)	25	20	15	10	5
(E) KELEX100 (%)	15	12	9	7	5

بعد از انتخاب پارامترهای اصلی و تعیین سطوح آنها، روش تاگوچی آرایه آزمایش‌هایی را که باید انجام شود، ارائه می‌کند. روش تاگوچی این انتخاب را بر اساس مجموع درجه آزادی پارامترهای انتخاب شده انجام می‌دهد. مطابق با این روش و با توجه به اینکه درجه آزادی هر پارامتر برابر با تعداد سطوح هر پارامتر منهای عدد یک است، مجموعه درجه آزادی پارامترهای انتخاب شده در این مطالعه برابر با ۲۰ است. چون طبق روش تاگوچی باید درجه آزادی آرایه انتخاب شده بیشتر از ۲۰ باشد، آرایه نشان داده شده در جدول (۲) با تعداد آزمایش ۲۵ و درجه آزادی ۲۴ بوسیله روش تاگوچی انتخاب شد.

۳- ارائه نتایج و تحلیل یافته ها

۳-۱- آنالیز استاندارد

نتایج آنالیز مقدار گالیم و آلومینیم در جدول (۳) ارائه شده است. در آنالیز استاندارد مقدار متغیر هدف مقدار غلظت گالیم باقیمانده بر حسب ppm در فاز آبی بعد از انجام آزمایش می‌باشد. نتایج آنالیز واریانس (ANOVA) در جدول (۴) نشان داده شده است. این جدول نشان می‌دهد که مقدار Kelex100 (استخراج کننده) در فاز آلی با ۳۲٪، بیشترین و دما با ۲/۵٪ کمترین تاثیر را بر فرآیند استخراج گالیم دارد. نتایج آنالیز مقدار گالیم و آلومینیم که در جدول شماره (۳) ارائه شده است، نشان می‌دهد که انتخاب ایزودکانول به جای اتانول در کلیه آزمایش‌ها، قدرت انتخابی استخراج کننده را افزایش داده است. بطوری که بیشترین مقدار استخراج آلومینیم همراه با گالیم ۶٪ می‌باشد. و این مقدار با استخراج ۳۴ درصدی آن با

استفاده از اتانول قابل توجه می‌باشد [۹]. این نتایج ثابت

غلظت گالیم در فاز آبی بعد از فرآیند استخراج می‌باشد، بنابراین برای هر پارامتر سطحی به عنوان بهینه انتخاب شده است که دارای کمترین میانگین غلظت گالیم در فاز آبی است.

جدول (۵)، شرایط بهینه استخراج گالیم را بصورت ذیل تعیین می‌کند:

- دما در سطح سوم برابر با ۵۵ درجه سانتیگراد،
 - ولی نظر به اینکه دمای محلول بایر (۵۰ درجه سانتیگراد) پس از تماس با فاز آلی کاهش می‌یابد لذا می‌توان سطح دوم دما (۵۳/۱۳۴) که اختلاف چندانی با سطح سوم (۵۲/۵۴۷) نیز ندارد یعنی دمای ۴۰ درجه سانتیگراد را به عنوان بهینه در نظر گرفت.

- نسبت حجمی فاز آبی به آلی در سطح اول برابر با ۱:۱
 - زمان فرایند در سطح دوم برابر با ۶۰ دقیقه
 - میزان نسبت حجمی ایزودکانول در فاز آلی در سطح اول برابر با ۵٪
 - میزان نسبت حجمی Kelex100 در فاز آلی در سطح چهارم برابر با ۱۲٪

مقدار غلظت گالیم در شرایط بهینه پیش‌بینی شده، طبق رابطه زیر محاسبه گردید: اگر A_i, B_j, C_i شرایط بهینه باشد، مقدار پاسخ از رابطه زیر بدست می‌آید [۷]:

$$y_{opt} = \frac{T}{n} + (\bar{A}_i - \frac{T}{n}) + (\bar{B}_j - \frac{T}{n}) + \dots \quad (6)$$

که در آن n تعداد کل آزمایش‌ها، T مجموع کل نتایج و \bar{A}_i متوسط نتایج آزمایش‌هایی است که در آنها پارامتر A در سطح i قرار دارد. در شرایط پیش‌بینی شده، این مقدار برابر با ۵/۴۳ ppm گالیم در فاز آبی، و برابر با ۹۳/۷۶ درصد بازیابی می‌باشد. محدوده اطمینان محاسبه شده برای بازیابی گالیم طبق رابطه (۷) برابر با $\pm ۱۰/۳$ می‌باشد [۷].

$$C.I = \pm \sqrt{\frac{F_{(\alpha, 1, f)} \times V_e}{n_e}} \quad (7)$$

که در آن α ریسک، V_e واریانس خطا، f درجه آزادی خطا و n_e تعداد تکرارهای مؤثر می‌باشد که از رابطه زیر بدست می‌آید:

$$(8) \quad (\text{مجموع درجه آزادی پارامترهای موثر} + ۱) / (\text{تعداد کل}$$

$$n_e = (\text{آزمایش‌ها}))$$

در این مرحله یک آزمایش تاییدی در شرایط بهینه

می‌کند که مولکول‌های بزرگ ایزودکانول سطح تماس بین فاز آلی و آبی را کاهش داده است. این نتایج باعث شد، که بمنظور تجزیه و تحلیل آماری نتایج، غلظت فلز گالیم باقیمانده در فاز آبی به عنوان پارامتر هدف تعریف شود.

جدول (۳): مقادیر بازیابی گالیم به همراه غلظت باقیمانده آن در فاز آبی بعد از استخراج گالیم

Test No.	Ga (ppm)	*Ga (ppm)	SNs	Re (%Ga)	Re* (%Ga)
1	60.9	52.86	-35.121	30	39.24
2	66.24	62.2	-36.092	23.86	29.66
3	67.16	72.08	-36.860	22.80	17.15
4	64.82	59.4	-35.871	25.49	31.72
5	60.79	63.09	-35.841	30.13	27.48
6	17.56	22.9	-26.195	79.82	73.68
7	33.29	36.16	-30.820	61.74	58.44
8	79.01	82.58	-38.150	9.18	5.08
9	57.77	56.15	-35.112	33.60	35.46
10	73.94	71.98	-37.262	15.01	17.26
11	58.47	64.65	-35.797	32.79	25.69
12	20.71	27.06	-27.639	76.20	68.90
13	26.88	29.14	-28.953	69.10	66.51
14	73.51	75.37	-37.437	15.51	13.37
15	74.4	75.28	-37.483	14.48	13.47
16	48.58	52.22	-34.054	44.16	39.98
17	62.26	59.93	-35.722	28.44	31.11
18	22.31	24.96	-27.485	74.36	71.31
19	63.35	64.79	-36.134	27.18	25.53
20	78.85	76.34	-37.798	9.37	12.25
21	14.79	21.75	-25.390	83	75
22	73.42	70.19	-37.125	15.61	19.32
23	69.48	65.91	-36.614	20.14	24.24
24	81.48	77.36	-38.002	6.34	11.08
25	37.9	41.67	-32.004	56.44	52.10

*نتایج تکرار آزمایش

طبق آزمون فیشر مقایسه نسبت واریانس محاسبه شده در جدول (۴) با مقدار فیشر استاندارد در سطح اعتماد ۹۵٪ (۲/۷۰۱)، نشان می‌دهد که تغییرات غلظت گالیم در فاز آبی نسبت به تغییرات پارامترها معنی‌دار می‌باشد. بطور مثال برای دما چون نسبت واریانس محاسبه شده (۳/۷) بزرگتر از ۲/۷۰۱ می‌باشد در نتیجه اثر تغییرات دما بر روی غلظت گالیم در فاز آبی معنی‌دار می‌باشد.

جدول (۵)، متوسط غلظت گالیم در فاز آبی را برای سطوح مختلف پارامترهای مؤثر نشان داده و تاثیر این پارامترها را بر بازیابی نشان می‌دهد. با استفاده از جدول (۵) می‌توان سطوح بهینه پارامترها را به منظور تعیین شرایط بهینه فرآیند مشخص کرد. در جدول مذکور این سطوح به صورت سایه‌دار مشخص می‌باشند. چون هدف،

انجام شد و بازیابی گالیم در آن برابر با ۹۲/۱۸٪ اندازه‌گیری شد که در محدوده محاسبه شده می‌باشد.

جدول (۴): نتایج آنالیز واریانس (ANOVA) استاندارد بر روی داده‌های غلظت گالیم در فاز آبی (ppm) پس از استخراج

Effect Percent	Pure Sum of Square	Variance Ratio (F)	Variance	Degree of Freedom	Sum of Square	
2.509	494.706	3.700	169.476	4	677.903	Temp
22.372	4402.705	25.033	1146.476	4	4585.902	A/O
6.511	1283.880	8.008	366.769	4	1467.077	Time
24.901	4910.167	27.803	1273.341	4	5093.364	Isodecanol(%)
32.371	6383.179	35.843	1641.594	4	6566.376	KELEX100(%)
11.381			45.799	29	1328.177	Error
100		$F_{Table(4,29,0.05)}=2.701$	4643.455	49	19718.799	Sum

جدول (۵): متوسط غلظت گالیم در فاز آبی برای سطوح مختلف (ppm)

Level					Parameter
5	4	3	2	1	
55.395	55.359	52.547	53.134	62.854	Temp.
65.424	67.4	53.951	51.046	41.468	A/O
53.823	52.531	53.952	52.369	66.614	Time
68.962	57.954	62.738	49.406	40.229	Isodecanol(%)
42.602	42.248	59.257	65.506	69.678	KELEX100(%)

روی تغییرات غلظت گالیم را نشان می‌دهد. این امر نشان داد که استفاده از SN_S ، در آنالیز آماری داده‌های این فرآیند، باعث شده تاثیر پارامترها بر بازیابی گالیم جلوه کمی داشته باشد. در نتیجه در ادامه بررسی تصمیم گرفته شد که به منظور نمود یافتن پارامترهای مؤثر بر فرآیند، بر روی داده‌های جدول (۶) عملیات Pooling انجام شود.

۳-۲- آنالیز آماری نتایج با استفاده از متغیر SN_S

جدول (۳)، مقادیر متغیر SN_S برای داده‌های غلظت گالیم در فاز آبی را نشان می‌دهد. جدول (۶) نتایج آنالیز واریانس بر روی متغیرهای SN_S را ارائه می‌دهد. طبق این جدول و مقایسه نسبت واریانس محاسبه شده با مقدار استاندارد عدد فیشر در سطح اطمینان ۹۵ درصد (۶/۳۸۸)، بی‌معنی بودن تاثیر تغییرات پارامترهای بررسی شده، بر

جدول (۶): نتایج آنالیز واریانس با استفاده از متغیر SN_S

Effect Percent	Pure Sum of Square	Variance Ratio (F)	Variance	Degree of Freedom	Sum of Square	
0.0	-3.773	0.85	5.346	4	21.383	Temp.
16.8	65.344	3.6	22.625	4	90.500	A/O
3.59	13.966	1.55	9.781	4	39.123	Time
15.62	60.756	3.41	21.478	4	85.913	Isodecanol(%)
17.26	101.795	5.05	31.738	4	126.952	KELEX100(%)
37.82			6.289	4	25.157	Error
100		$F_{Table(4,4,0.05)}=6.388$		24	389.028	Sum

مطابق با روش Pooling، از میان پارامترهای موجود دما که دارای کمترین اثر بر روی متغیر هدف می‌باشد،

است، برای بعضی از پارامترها، با شرایط ارائه شده در جدول (۵) تفاوت دارد. روش آنالیز آماری با استفاده از متغیر SNs شرایط زیر را به عنوان شرایط بهینه معرفی می‌کند:

- دما برابر با ۲۷°C
- نسبت حجمی فاز آبی به آلی برابر با ۱
- زمان برابر با ۱۵۰ دقیقه
- درصد حجمی ایزودکانول در فاز آلی برابر با ۵%
- درصد حجمی Kelex100 در فاز آلی برابر با ۱۵%

Pooling شده است. جدول (۷) داده‌های جدید را نشان می‌دهد. مطابق با این جدول و با مقایسه مقدار نسبت واریانس با عدد استاندارد فیشر در سطح اعتماد ۹۵ درصد (۳/۸۳۸)، تغییرات در پارامترهای نسبت حجمی فاز آبی به آلی و درصد حجمی Kelex100 در فاز آلی، معنی‌دار تشخیص داده شد. اگر سطح اطمینان تا ۹۰ درصد کاهش یابد، علاوه بر دو پارامتر بالا تغییرات در پارامتر درصد حجمی ایزودکانول نیز معنی‌دار می‌باشد. مقادیر متوسط SNs در جدول (۸) نشان داده شده است. شرایط بهینه‌ای که توسط متغیر SNs ارائه شده

جدول (۷): نتایج آنالیز واریانس با استفاده از متغیر SNs بعد از عمل Pooling

Effect Percent	Pure Sum of Square	Variance Ratio (F)	Variance	Degree of Freedom	Sum of Square	
17.282	67.230	3.889	22.625	4	90.500	Temp.
4.075	15.853	1.681	9.781	4	39.123	A/O
16.102	62.643	3.692	21.478	4	85.913	Time
26.651	103.682	5.456	31.738	4	126.952	Isodecanol(%)
35.890		$F_{Table}(4,8,0.05)=3.838$	5.818	8	46.540	KELEX100(%)
100		$F_{Table}(4,8,0.1)=2.806$	-----	24	389.028	Error
						Sum

جدول (۸): مقدار میانگین SNs برای سطوح مختلف پارامترها

	Level					Parameter
	5	4	3	2	1	
-33.827	-34.238	-33.444	-33.508	-35.957		Temp.
-36.078	-36.511	-33.595	-33.480	-31.311		A/O
-34.199	-32.969	-34.323	-33/051	36.431		Time
-36.802	-34.969	-35.083	-32/748	31.472		Isodecanol(%)
-31.394	-31.731	-34.763	-36.283	-36.802		KELEX100(%)

گالیم معادل با این مقادیر، بترتیب برابر با ۷۷/۶۴٪ و برای دامنه اطمینان برابر با (۶۸/۵۸٪، ۸۴/۱۱٪) می‌باشند. آزمایش تاییدی در شرایط بهینه انجام شد. مقدار بازیابی گالیم در این آزمایش برابر با ۸۴٪ شد که در محدوده اطمینان محاسبه شده قرار دارد.

مقدار SNs بهینه و محدوده اطمینان برای آن در شرایط بهینه جدید و در سطح اطمینان ۹۰٪ بترتیب برابر با ۲۵/۷۸- و $\pm ۲/۹۵$ پیش‌بینی گردید. این مقادیر بترتیب برای غلظت گالیم در فاز آبی معادل با ۱۹/۴۵ ppm با دامنه اطمینانی برابر با (۲۷/۳۴ppm، ۱۳/۸۴ppm) هستند. درصد بازیابی

۴- نتیجه گیری

[4] G. V. K. Puvvada, "Liquid-liquid extraction of Gallium from Bayer process liquor using kelex100 the presence of surfactants" Hydrometallurgy 52 (1999) 9-19.

[5] I. Mihaylov, P.A. "Distin, Gallium solvent extraction hydrometallurgy an overview", Hydrometallurgy 28 (1992) 13 27.

[6] G. Cote, Dziwinski, D. Bauer, J. Szimanowski, "Composition of kelex100, kelex100S and kelex108, a discussion on the role of impurities" Hydrometallurgy 37 (1995) 243-250.

[7] R.K. ROY, "A primer on the Taguchi method, van nostrand reinhold", New york (1995).

[8] J. Helgorsky, A. Leveque, "Process for liquid/liquid extraction of Gallium", united states patent office 592,884 (1976).

[۹] محمود عبداللهی، حجت نادری، "استحصال گالیم از محلول مادر حاصل از فرایند بایر در کارخانه آلومینای جاجرم به روش استخراج با حلال" جهاد دانشگاه تربیت مدرس. ۱۳۸۴.

[10] T.L. Charlton, R.F. Redden, H.E. Hirsch, "Shou C. liang, Process for concentrating and recovering Gallium", united states patent office 4,071,422. (1982) 78-99.

[11] E. leonidovna, Shelcvina, "Process for extraction of Gallium from sodium Aluminate liquors, patent (1986) 3988150.

[۱۲] اکبر مهدیلو، علیرضا ربیعه، مهدی منتجم، محمدرضا خالصی، غلامحسین قربان کریمی، "بررسی عملکرد کارخانه فراوری مواد معدنی فلزی استان خراسان پایگاه علمی داده‌های علوم زمین" ۱۳۸۲.

۱- آنالیز استاندارد واریانس بر روی داده‌های غلظت گالیم در فاز آبی بعد از آزمایش، نشان داد که شرایط بهینه جهت استخراج حداکثر گالیم با استفاده از ترکیب Kelex100، ایزودکانول و کروزین بشرح زیر می‌باشد:

- درصد حجمی Kelex100 در فاز آلی برابر با ۱۲٪

- درصد حجمی ایزودکانول در فاز آلی برابر با ۵٪

- دما برابر با 40°C

- زمان فرآیند برابر با ۶۰ دقیقه

- نسبت حجمی فاز آبی به آلی برابر با ۱:۱

در این شرایط بازیابی گالیم حدود ۹۲٪ شد.

۲- آنالیز واریانس نتایج با استفاده از متغیر SNs نشان داد که در دمای محیط (27°C)، ۱۵٪ حجمی Kelex100، ۵٪ حجمی ایزودکانول، با نسبت حجمی فاز آبی به آلی برابر ۱ و در مدت زمان ۱۵۰ دقیقه، بیش از ۸۴٪ گالیم قابل استخراج می‌باشد. این بازیابی با توجه به اینکه فرآیند در دمای محیط انجام می‌شود، می‌تواند قابل ملاحظه باشد.

۳- با توجه به اینکه محلول بایر تولیدی در کارخانه آلومینای جاجرم پس از ترسیب آلومینا دارای دمایی در حدود ۵۰ درجه سانتیگراد می‌باشد [۱۲] و همچنین فرایند استخراج گالیم همراه با دما دارای بازیابی بالاتری نسبت به فرایند استخراج در دمای محیط می‌باشد، در نتیجه فرایند استخراج گالیم در دمای ۴۰ درجه سانتیگراد مناسبتر می‌باشد. با توجه به اینکه استخراج بیشتر گالیم در دمای بالاتر (۴۰) حاصل می‌شود لذا این شرایط ترجیح داده می‌شود.

۴- تجزیه و تحلیل نتایج همچنین نشان داد که از بین پارامترهای لحاظ شده درصد حجمی Kelex100 در فاز آلی و دما به ترتیب بیشترین و کمترین تاثیر را بر بازیابی گالیم دارند.

مراجع

[1] N.N. Greenwood, "Chemistry of the elements" (1985) 243-269.

[2] Org Friedrich Gereber, Gallium and gallium compounds, "Ulman's encyclopedia of industrial chemistry", 12 (1983) 163-167.

[3] R.R. Moskalyk, "Gallium the backbone of the electronics industry" Minerals engineering 16 (2003) 921-929.

Optimization of extraction conditions of gallium from Bayer solution using Taguchi experimental design

M. Abdollahy, S. M. Koleini

Tarbiat Modares University

M. Keikhaie

Tarbiat Modares University

Article history :

Received 13 August 2008

Received in revised form 1 October 2008

Accepted 4 December 2008

Keywords:

Gallium

Bayer solution

Taguchi Method

Kelex100

A B S T R A C T

Solvent extraction of gallium from Jajarm Bayer process liquor was carried out using Kelex100. Organic phase including Kelex100 as an extractant, isodecanol and kerosene were used. In this research, Kelex100 and isodecanol concentrations in organic phase (%v), aqueous to organic phase ratio, time and temperature were optimized using Taguchi experimental design method ($L_{25}(5^5)$). Optimized conditions were determined as : T= 40 °C, Time= 60 min, A/O ratio = 1:1, Kelex100= 12% (%v) and isodecanol = 5%(%v). Under these conditions gallium extraction was 92% .

All rights reserved.
