

## Comparison of Flat Sheet Supported Liquid Membranes in Germanium Transport with Different Carriers

Hossein Kamran Haghighi<sup>1</sup>, Mehdi Irannajad<sup>2</sup>

1. Corresponding author, Department of Mining Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran. E-mail: [h.kamran.h@aut.ac.ir](mailto:h.kamran.h@aut.ac.ir)
2. Department of Mining Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran. E-mail: [irannajad@aut.ac.ir](mailto:irannajad@aut.ac.ir)

### Article Info

**Article type:** research paper

#### Article history:

**Received** 4 August 2024

**Received in revised form**  
26 October 2024

**Accepted** 6 December 2024

**Published online** 11 December 2024

#### Keywords:

Permeability  
Flat sheet membrane Germanium  
Carrier phase  
Transport

### ABSTRACT

**Objective:** In this study, for the first time, the transport permeability of germanium from aqueous solutions containing tartaric acid and oxalic acid as complexing agents by membrane system was compared.

**Materials and methods:** This comparison was done using three Flat sheet supported liquid membrane (FSSLM) systems with different carriers, including Alamine 336 (5-30 %v/v), Aliquat 336 (0.5-10 %v/v), and Cyanex 923 (5-35 %v/v). Despite separate studies on these FSSLMs, no systematic comparison of the permeability of these membranes has been performed. This comparison was made based on the effective parameters, including carrier concentration, complexing agents (tartaric acid 0.0004- 0.0138 mol/L), and strip phase (0-2 mol/L).

**Results:** According to the results, by comparing the value of the maximum permeability coefficient of carrier phases, it can be said that the maximum permeability coefficient of the membrane system containing Aliquat 336 ( $2.58 \times 10^{-3}$  cm/s) is 1.4 and 2.7 times, respectively, that of the membrane containing Alamine 336 ( $1.87 \times 10^{-3}$  cm/s) and Cyanex 923 ( $0.997 \times 10^{-3}$  cm/s). The results related to the effect of the concentration of the complexing agent and the strip phase also showed that the permeability coefficient of germanium by Aliquat 336 as a carrier phase is higher among the three carrier phases. In this way, the optimal condition was obtained with the concentration of Aliquat 336 %v/v, 0.0021 mol/L tartaric acid, and 0.5 mol/L HCl in the strip phase.

**Conclusions:** As a result, it can be emphasized that Aliquat 336 has high germanium transport permeability in all types of conditions applied in the three mentioned FSSLM systems. Low consumption of Aliquat 336 equals low cost; therefore, it is a suitable option for membrane systems in future research.

Citation Kamran Haghighi, Irannajad (2024). Comparison of Flat Sheet Supported Liquid Membranes in Germanium Transport with Different Carriers, Journal of Separation Science and Engineering, 16 (2), 75-91. <http://doi.org/10.22103/jsse.2024.4558>



© The Author(s).

Publisher: Shahid Bahonar University of Kerman

## مقایسه غشاهای حلالی آلی صفحه ای در انتقال ژرمانیم با حامل های مختلف

حسین کامران حقیقی<sup>۱</sup>، مهدی ایران نژاد<sup>۲</sup>

۱. نویسنده مسئول، دانشکده مهندسی معدن، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران. رایانامه: [h.kamran.h@aut.ac.ir](mailto:h.kamran.h@aut.ac.ir)

۲. دانشکده مهندسی معدن، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران. رایانامه: [iranajad@aut.ac.ir](mailto:iranajad@aut.ac.ir)

### اطلاعات مقاله

نوع مقاله: علمی پژوهشی

تاریخچه مقاله:

دریافت: ۱۴۰۳/۰۵/۱۴

دریافت فایل اصلاح شده نهایی:

۱۴۰۳/۰۸/۰۵

پذیرش: ۱۴۰۳/۰۹/۱۶

انتشار: ۱۴۰۳/۰۹/۲۱

### چکیده

**هدف:** در این تحقیق برای اولین بار، تراوایی انتقال ژرمانیم از محلول آبی حاوی کمپلکس‌سازهای اسیدتارتاریک و اسید اگزالیک توسط سیستم غشایی مقایسه شد.

**مواد و روش‌ها:** این مقایسه در سه سیستم غشای آلی صفحه‌ای (FSSLM) با فازهای حامل مختلف شامل آلومین ۳۳۶ (۵/۷-۳۵۷/۷٪)، آلیکوات ۳۳۶ (۵/۷-۱۰۷/۷٪) و سیانکس ۹۲۳ (۷/۷-۳۰۷/۷٪) انجام شد. با وجود مطالعات جداگانه بر روی انتقال ژرمانیم به کمک سیستم غشای حلال آلی صفحه‌ای، هیچ مقایسه سیستماتیک نفوذپذیری در این خصوص انجام نشده است. این مقایسه بر اساس پارامترهای موثر بر تراوایی انتقال ژرمانیم شامل غلظت‌های فاز حامل، کمپلکس‌ساز اسید تارتاریک (۰/۰۰۳ تا ۰/۱۳۸ مولار) و فاز استریپ (۰ تا ۲ مولار) صورت گرفت.

**نتایج:** طبق نتایج، با مقایسه مقدار ضریب تراوایی ماکزیمم فازهای حامل، می‌توان گفت ضریب تراوایی سیستم غشایی حاوی آلیکوات ۳۳۶ ( $10^{-3}$  cm/s) به ترتیب ۱/۴ و ۲/۷ برابر غشای حاوی حلال‌های آلومین ۳۳۶ ( $10^{-3}$  cm/s) و سیانکس ۹۲۳ ( $10^{-3}$  cm/s) است. نتایج اثر غلظت کمپلکس‌سازها و فاز استریپ نیز نشان داد که تراوایی ژرمانیم توسط آلیکوات ۳۳۶ به عنوان فاز حامل در بین سه فاز حامل بیشتر است.

**نتیجه‌گیری:** به عنوان نتیجه‌گیری کلی می‌توان گفت در انواع شرایط اعمال شده در سه سیستم غشایی یاد شده با حامل‌های مختلف، آلیکوات ۳۳۶ تراوایی انتقال ژرمانیم بالایی آن هم در غلظت‌های کمتر دارد. بدین ترتیب، حالت بهینه، در غلظت ۷/۷٪ آلیکوات ۳۳۶، غلظت اسید تارتاریک ۰/۰۰۲۱ مولار و غلظت اسید کلریدریک در فاز استریپ ۰/۵ مولار بدست آمد. مصرف آلیکوات ۳۳۶ کمتر بدین معنی است که هزینه کمتری صرف خواهد شد و لذا انتخاب مناسبی برای سیستم‌های غشایی از لحاظ فنی-اقتصادی در تحقیقات آتی می‌باشد.

### کلمات کلیدی:

تراوایی

غشای صفحه‌ای

ژرمانیم

فاز حامل

انتقال

استناد: کامران حقیقی، ایران نژاد (۱۴۰۳). مقایسه غشاهای حلالی آلی صفحه ای در انتقال ژرمانیم با حامل‌های مختلف، نشریه علوم و مهندسی

جداسازی، (۲) ۱۶، ۷۵-۹۱. <http://doi.org/10.22103/jsse.2024.4558>



© نویسندگان

ناشر: دانشگاه شهید باهنر کرمان

## ۱-مقدمه

در دو دهه اخیر، ژرمانیم به عنوان ماده نیمه هادی در تجهیزات الکترونیکی کاربرد و سیعی یافته است [۱]. از این رو بررسی روش‌های جداسازی آن از منابع مختلف حائز اهمیت است. در روش هیدرومتالورژی ابتدا پس از انحلال ژرمانیم از منابع مختلف در حلال‌های مختلف، محلول فیلتراسیون در فرآیندهای تصفیه به روش‌هایی مانند استخراج حلالی، رزین تبادل یونی و یا غشای حلال آلی تحت عمل آوری قرار می‌گیرد. نهایتاً محلول تصفیه شده و احیاناً تغلیظ شده در ادامه برای تولید محصولات نهایی ژرمانیم مانند فلز یا نمک استفاده می‌گردد. انتخاب روش و فرآیند مناسب به نوع محلول و ناخالصی‌های محلول بستگی دارد. از بین روش‌های هیدرومتالورژی، استخراج حلالی، یکی از روش‌های مهم برای بازیابی ژرمانیم از محلول‌های حاوی آن محسوب می‌شود [۲]. کلکس ۱۱۰۰ [۳، ۴]، لیکس ۶۳ [۵]، تری اکتیل آمین (TOA) [۶] و سیانکس ۳۰۱ [۴، ۷]، از جمله حلال‌های آلی هستند که بدین منظور بکار گرفته شده‌اند. از دیگر روش‌های هیدرومتالورژی که اصول آن به روش استخراج حلالی شباهت دارد، غشای حلال آلی است که از جمله روش‌های کارا با گزینش‌پذیری بالا محسوب می‌شوند [۸].

روش غشا حاوی حلال آلی برای انتقال یون‌ها، طیف گسترده‌ای را شامل می‌گردد که از جمله مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به غشای حلال آلی صفحه‌ای<sup>۴</sup> (FSSLM) اشاره کرد. در واقع تجمیع دو روش استخراج حلالی و غشایی موجب استفاده از مزایای دو روش در استخراج یون‌ها شده است. در حال حاضر تنها مطالعات صورت گرفته روی انتقال ژرمانیم توسط غشای حلال آلی صفحه‌ای توسط نویسندگان این مقاله انجام شده است. در مقالات اخیر استفاده از انواع حلال‌ها نظیر تری اکتیل آمین (TOA) [۹]، آل‌امین ۳۳۶ [۱۰، ۱۱]، آل‌یکوات ۳۳۶ [۱۲]، سیانکس ۹۲۳ [۱۳، ۱۴] و سیانکس ۳۰۱ [۱۵]، به صورت جداگانه کار شده و از نظر تراوایی با یکدیگر مقایسه نشده‌اند.

نویسندگان مطالعه حاضر انتقال ژرمانیم توسط سیستم غشای حلال آلی صفحه‌ای از محلولی حاوی ۱۰۰ میلی گرم در لیتر ژرمانیم، نیکل، کادمیوم، کبالت و ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر فلز روی را مطالعه کردند. اساس استخراج با حلال ژرمانیم، تشکیل تارتارات‌های ژرمانیوم آنیونی و اگزالات‌های ژرمانیوم خنثی است که می‌توانند به ترتیب توسط استخراج کننده‌های آنیونی (آل‌امین ۳۳۶ و آل‌یکوات ۳۳۶) و استخراج کننده‌های خنثی (سیانکس ۹۲۳) استخراج شوند. گزارش شد که هیچ‌گونه استخراج فلزات سنگین در حین استخراج با استخراج کننده‌های آمینی مشاهده نشد [۱]. این رفتار به دلیل عدم تشکیل کمپلکس آنیونی بین فلزات سنگین و عوامل کمپلکس ساز مانند اسید تارتاریک رخ داده است. ۱۵٪ آل‌امین ۳۳۶، ۵٪ آل‌یکوات ۳۳۶ و ۲۰٪ سیانکس ۹۲۳ غلظت‌های حجمی فاز آلی بهینه مورد استفاده در سیستم‌های استخراج حلالی بودند [۱۶]. علاوه بر این، فرآیند انتقال ژرمانیم از محلول شبیه سازی لیچینگ خاکستر زغال حاوی اسید اگزالییک و ۱۰۰ میلی گرم در لیتر ژرمانیم مورد مطالعه قرار گرفت

<sup>1</sup> 7-(4-Ethyl-1-methyloctyl)-8-hydroxyquinoline

<sup>2</sup> 5,8-diethyl-7-hydroxy-6-dodecanone oxime

<sup>3</sup> bis(2, 4, 4-trimethylpentyl) dithiophosphinic acid

<sup>4</sup> Flat sheet supported liquid membrane

<sup>5</sup> N,N-dioctyl-1-octanamine

<sup>6</sup> N-Methyl-N,N,N-trioctylammonium chloride

<sup>7</sup> trialkylphosphine oxide

که در آن سیانکس ۹۲۳ در غشای پلی تترا فلئورواتیلن به عنوان حامل به کار گرفته شد [۱۴]. اگزالات ژرمانیوم به شکل خنثی  $(H_2Ge(C_2O_4)_2)$  می تواند توسط سیانکس ۹۲۳ استخراج شود. در بازه غلظت اسید اگزالیک ۰/۱-۰/۷۵ مولار انتقال کامل ژرمانیم رخ می دهد. بررسی اثر سیانکس ۹۲۳ روی انتقال ژرمانیم نشان داد که غلظت ۲۰٪ v/v بهترین غلظت برای انتقال کامل ژرمانیم است. طبق نتایج آزمایش های انتقال ژرمانیم از طریق سیستم غشای حلال آلی صفحه ای PTFE آغشته به سیانکس ۳۰۱ به عنوان فاز حامل، انتقال ژرمانیم با افزایش pH از ۱/۵۰ تا ۵ در فاز خوراک کاهش پیدا کرد [۱۵]. انتقال ژرمانیم در این سیستم، با افزایش غلظت فاز حامل در غشا تا ۱/۱۸ مولار و غلظت اسید سولفوریک از ۱۰۰ تا ۴۰۰ g/L در فاز استریپ افزایش داشت. همچنین، تغییر غلظت ژرمانیم اثر چندانی بر تراوایی ژرمانیم نداشت. شرایط بهینه این سیستم در pH ۱/۵، غلظت ژرمانیم ۴۰ ng/L، ۱/۱۸ مولار سیانکس ۳۰۱ و غلظت اسید ۴۰۰ g/L بدست آمد. انتقال ژرمانیم برای اولین بار در جداسازی ژرمانیم از محلول های آبی که شبیه سازی محلول لیچینگ خاکستر زغال حاصل از سوختن بود، به کمک فرآیند غشای حلال آلی صفحه ای با غلظت آلومین ۳۳۶٪ v/v از فلزات سنگین موجود در محلول (روی، نیکل، کادمیم و کبالت) امکان پذیر است [۱۰]. نقش اساسی اسید تارتاریک به عنوان کمپلکس ساز، تبدیل گونه های ژرمانیم به کمپلکس های آنیونی بود، بطوری که در صورت عدم حضور این کمپلکس ساز، انتقال ژرمانیم غیرممکن بود. غلظت های مختلف اسید کلریدریک در فاز استریپ بررسی شده و نتایج نشان داد که اسید کلریدریک معادل ۱ مولار، غلظتی مناسب برای ایجاد گرادیانی مناسب است. فرآیند غشای صفحه ای به کمک حامل آلیکوات ۳۳۶ به منظور انتقال ژرمانیم از محلول شبیه سازی شده لیچینگ خاکستر زغال یا لیچینگ اسیدی ماده معدنی روی حاوی فلزات سنگین توسعه یافت [۱۲، ۱۷]. بر اساس آزمایش های انجام شده بر روی محلول خاکستر زغال، در شرایط آلیکوات ۳۳۶ معادل ۵٪ v/v، نسبت مولی ۱ اسید تارتاریک به ژرمانیم معادل ۲ و غلظت اسید کلریدریک معادل ۱ مولار بهترین انتقال انجام می شود. در این حالت ۹۸٪ ژرمانیم بطور انتخابی بدون انتقال هیچ فلز سنگینی از محلول مذکور منتقل می شود.

در تحقیقات اخیر، استخراج و انتقال ژرمانیم از محلول سنتزی به کمک غشای حلال آلی صفحه ای به صورت منفرد انجام شده است. ولی تاکنون مقایسه پارامترهای نفوذ سه سیستم غشای صفحه ای حاوی آلیکوات ۳۳۶، آلومین ۳۳۶ و سیانکس ۹۲۳ به عنوان فازهای حامل انجام نشده است. بنابراین، برای اولین بار این تحقیق، پارامترهای موثری چون غلظت استخراج کننده، غلظت کمپلکس ساز و و فاز استریپ در سه سیستم مذکور با یکدیگر مقایسه می شوند.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد

محلول سنتزی ژرمانیم با انحلال دی اکسید ژرمانیم مرک، آلمان با غلظت ۱۰۰ ng/L تهیه شد. از اسید تارتاریک و اگزالیگ شرکت مرک آلمان در آزمایش ها به منظور کمپلکس ساز ژرمانیم استفاده شد. کلیه استخراج کننده ها با کروزیل (سیگما-آلدریج) و ۱-دکانول (مرک) رقیق شدند. تری -ان -اکتیل /دکیل آمین با نام تجاری آلومین ۳۳۶ استخراج کننده آمین نوع سوم بوده و دارای وزن مولکولی ۳۵۳، چگالی ۰/۸۱ g/cm<sup>۳</sup>، حلالیت

تقریباً  $0 \text{ ng/L}$  در آب بود که از شرکت سیگما آلدریج تهیه شد. آلکوات ۳۳۶ نیز نمک آمین نوع چهارم بوده و دارای وزن مولکولی ۴۰۴، و چگالی  $0.884 \text{ g/cm}^3$  که از شرکت آلفا آسار<sup>۸</sup>، تهیه شد. سیانکس ۹۲۳ شرکت سایتک نیز استخراج کننده ساخته شده از چهار نوع تری آلکیل فسفین اکسید بوده و دارای چگالی  $0.88 \text{ g/cm}^3$ ، ویسکوزیته ۴۰ سانتی پویز و حلالیت در آب کمتر از  $10 \text{ ng/L}$  است. کلیه استخراج کننده‌ها با کروژین (سیگما-آلدریج) رقیق گشت.

آزمایش‌های انتقال ژرمانیم از طریق غشای حلال آلی صفحه‌ای با بررسی پارامترهای اشاره شده در جدول ۱ با سه حلال آلی یاد شده به عنوان فاز حامل انجام شد. تاثیر پارامترهایی چون غلظت فاز حامل، غلظت کمپلکس‌ساز در فاز خوراک و غلظت ماده استریپ کننده (هیدروکسید سدیم و اسید هیدروکلریک مرک آلمان) بررسی شد. آزمایش‌ها در بازه زمانی ۰ تا ۲۵ ساعت انجام شد.

در این تحقیق از غشاهای پلیمری صفحه‌ای پلی تترا فلورو اتیلن (PTFE<sup>۹</sup>) مرک ملیپور (مرک آلمان) استفاده شد. تمامی آزمایش‌ها در دو سلول آزمایشی که توسط یک فلنج به هم متصل می شدند، انجام شدند (شکل ۱). محلول فاز خوراک در سلول خوراک و محلول فاز استریپ/دریافت کننده در سلول استریپ ریخته شده بطوریکه این دو محلول توسط غشای آغشته به فاز آلی که در بین دو سلول درون فلنج تعبیه می‌شد، از هم جدا می‌شدند. آزمایش‌های غشای حلال آلی توسط آلامین ۳۳۶، آلکوات ۳۳۶ و سیانکس ۹۲۳ در دستگاہی با سطح موثر غشایی  $11 \text{ cm}^2$  و احجام  $220 \text{ mL}$  انجام شد. نحوه انجام آزمایش‌ها بدین گونه بود که ابتدا غشای انتخاب شده درون غلظت مشخصی از فاز حامل تهیه شده به مدت ۱ ساعت قرار داده تا خلل و فرج آن آغشته به حلال مورد نظر شود. سپس غشا توسط پنس از محلول خارج شده و سطوح آن با آب مقطر بخوبی کر داده شد تا مواد آلی اضافی از سطح آن زدوده شود. این غشا آماده تعبیه در محل فلنج مذکور بود.

میدان انتقال ژرمانیم ( $J$ ) از فاز اولیه خوراک با غلظت  $C$  به فاز استریپ مطابق معادله (۱) نوشته می‌شود [۱۸]:

$$J = PC \quad (1)$$

که در آن  $P$  ضریب تراوایی است. فرم دیفرانسیلی میدان  $J$  در معادله (۲) نوشته شده است [۱۸]:

$$J = -\left(\frac{V}{A}\right)\left(\frac{dC_f}{dt}\right) \quad (2)$$

که در آن،  $V$  حجم محلول و  $A$  مساحت سطح موثر غشا است. با توجه به معادله (۲) و با انتگرال گیری از معادله (۲)، معادله (۳) به دست آمد [۱۸]:

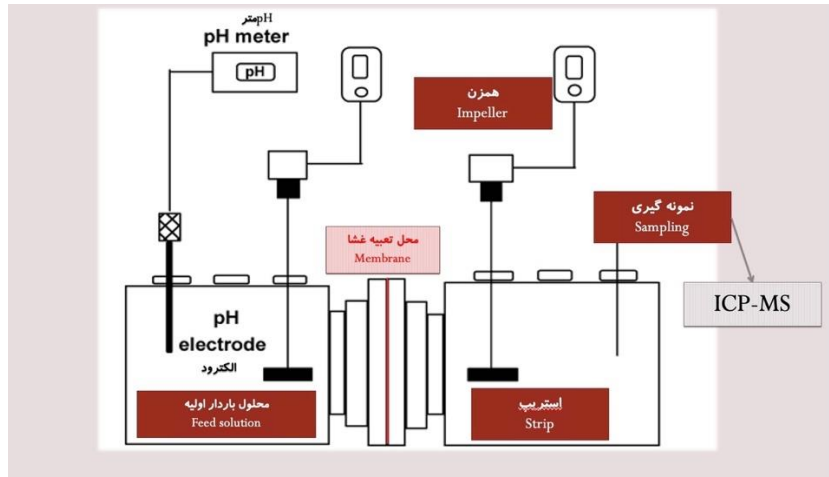
$$\ln(C_f / C_{f,t}) = -\frac{APt}{V} \quad (3)$$

با رسم  $-\frac{V}{A} \ln \frac{C_f}{C_{f,t}}$  نمودار در مقابل  $t$  (زمان) ضریب نفوذپذیری  $P$  از شیب نمودار بدست می‌آید. تکرارپذیری آزمایش‌ها با دو بار آزمایش در هر شرایطی انجام و بصورت error bar در نمودارها نشان داده شد. بطور میانگین بازر خطای ایجاد شده در نتایج  $\pm 0.5\%$  است.

<sup>8</sup> Alafa Aesar

<sup>9</sup> - Polytetrafluoro ethylene

برای اندازه گیری ویسکوزیته طبق استاندارد ASTM D2170, D445 از ویسکوزیته متر یو شکل شرکت کنون (Cannon) امریکا استفاده شد.



شکل ۱ شمای دستگاه غشای حلال آلی صفحه‌ای مورد استفاده در تحقیق حاضر.

Fig. 1. Flat sheet supported liquid membrane device used in the present research.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۱-۳- مقایسه اثر غلظت فازهای حامل

به منظور مقایسه اثر غلظت آلومین ۳۳۶، آلیکوات ۳۳۶ و سیانکس ۹۲۳ به عنوان حامل در فاز غشا، یک سری آزمایش در غلظت‌های ذکر شده در جدول ۱ در بازه انجام شد.

جدول ۱ شرایط آزمایش‌های انتقال در سیستم غشای حلال آلی صفحه‌ای با حامل‌های مختلف.

Table 1. Conditions of transport experiments in the supported liquid membrane system with different carriers

سیانکس ۹۲۳ Cyanex 923	آلیکوات ۳۳۶ Aliquat 336	آلامین ۳۳۶ Alamine 336	نوع فاز حامل Carrier type
1-30 %v/v	0.5-10 %v/v	5-35 %v/v	غلظت فاز حامل Carrier concentration
100 ng/L	100 ng/L	100 ng/L	غلظت ژرمانیم Ge concentration
۰/۰۵ تا ۰/۲ مولار (M) اسید اگزالیک (برابر استوکیومتری غلظت ژرمانیم در محلول) Oxalic acid (equal to stoichiometric germanium concentration)	۰/۰۰۳ تا ۰/۰۱۳۸ مولار (M) اسید تارتاریک Tartaric acid	۰/۰۰۳ تا ۰/۰۱۳۸ مولار (M) اسید تارتاریک Tartaric acid	غلظت کمپلکس‌ساز Complexant concentration
۰-۰/۱ مولار (M) سود NaOH	۰/۲۵-۲ مولار (M) اسید کلریدریک HCl	۰/۲۵-۲ مولار (M) اسید کلریدریک HCl	غلظت فاز استریپ Strip concentration

در تمامی آزمایش‌ها، غلظت ژرمانیم در فاز خوراک برابر  $100 \text{ ng/L}$  تنظیم شد. همچنین، مقدار اسید تارتاریک افزوده شده به عنوان کمپلکس‌ساز معادل ۲ برابر مقدار مولی ژرمانیم ( $2/8$  میلی‌مول بر لیتر) موجود در محلول (برای فازهای حامل آلومین  $336$  و آلیکوات  $336$ ) و غلظت اسید اگزالیک برابر  $0/075$  مولار بود. همچنین، غلظت اسید کلریدریک برابر ۲ مولار در فاز استریپ برای دو سیستم اول و سود برابر  $0/1$  مولار برای سیستم سیانکس  $923$  تنظیم شد.

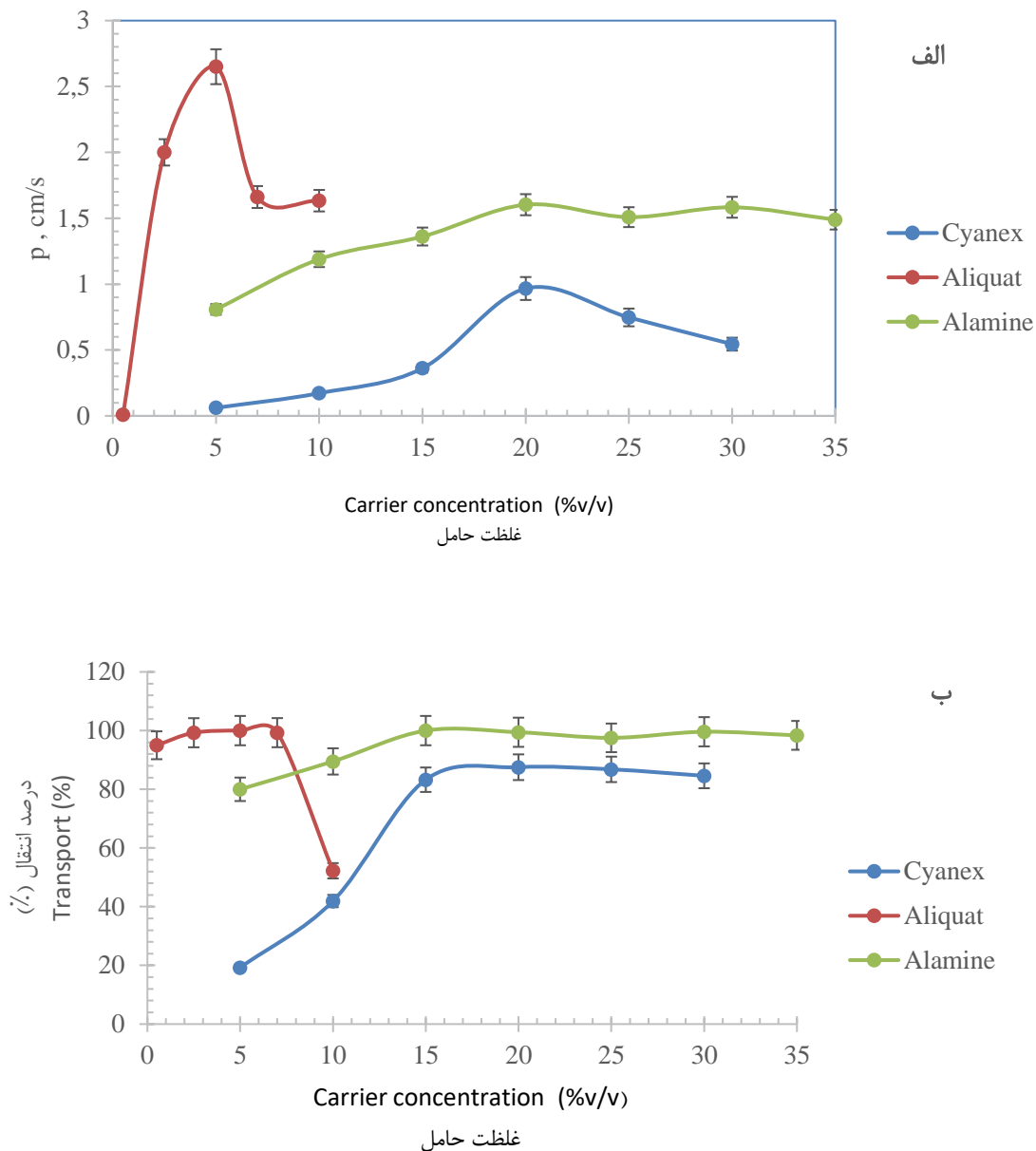
گونه‌های آنیونی ژرمانیم-تارتارات یا ژرمانیم-اگزالات به کمک حامل در فصل مشترک استخراج نفوذ و از طریق غشا و در فصل مشترک غشا-استریپ می‌شود. از آنجا که محیط استریپ، محلول اسید کلریدریک یا سود است، شناسایی نوع گونه‌های ژرمانیم بسیار مشکل است. بنابراین، گونه‌های محتمل مختلف مطالعات دیگر می‌توان بیان کرد [۷، ۱۹، ۲۰]. با رسم  $-\frac{V}{A} \ln \frac{C_f}{C_{f,t}}$  در مقابل  $t$  (زمان) در هر یک از غلظت‌ها و هر یک از حلال‌ها، مقادیر  $P$  که همان شیب خط این نمودارها است، بدست می‌آید. مقادیر بدست آمده برای  $P$  هر یک از حلال‌ها به صورت یک نمودار در شکل ۲ (الف) نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود، انتقال ژرمانیم با افزایش غلظت حامل تا  $20\% v/v$  از  $0/81 \times 10^{-3} \text{ cms}$  به  $1/60 \times 10^{-3} \text{ cms}$  افزایش می‌یابد. با این حال، با ادامه افزایش غلظت استخراج‌کننده، انتقال به  $1/51 \times 10^{-3} \text{ cms}$  کاهش و سپس به یک سطح ثابت می‌رسد. این رفتار احتمالاً به دلیل افزایش ویسکوزیته و هدایت الکتریکی در غلظت‌های بالای آلومین  $336$  و نیز افزایش مقاومت غشا اتفاق افتاده است [۲۱]. در فرآیند استخراج حلالی، مشاهده شد که با افزایش غلظت استخراج‌کننده در فاز آلی، درصد استخراج به دلیل تشکیل کمپلکس استخراج‌کننده-ژرمانیم افزایش یافت [۱۶]. بنابراین، پیش‌بینی می‌شد که این رفتار در فرآیند غشای حلال آلی نیز به دلیل تشکیل چنین کمپلکس‌هایی در فصل مشترک غشای مایع-فاز خوراک اتفاق بیفتد. این افزایش در تعداد کمپلکس‌ها منجر به بهبود نیروی پیش‌برنده  $10$  برای انتقال ژرمانیم از طریق غشا می‌شود. با این حال با توجه به مطالعات آزمایشگاهی انجام شده در این تحقیق، ویسکوزیته فاز حامل تاثیر بیشتری نسبت به وجود کمپلکس‌های اشاره شده در لایه سطح مشترک دارد. بنابراین، ویسکوزیته بالا در فاز حامل با غلظت بالا منجر به کاهش انتقال کمپلکس ژرمانیم-آلومین از طریق غشا می‌شود. جدول ۲، افزایش ویسکوزیته دینامیکی را با افزایش غلظت آلومین  $336$  نشان می‌دهد. روند افزایش درصد انتقال تا حدود  $100\%$  در بازه غلظتی  $15-20\%$  آلومین  $336$  و سپس تثبیت آن با منحنی تراوایی شکل ۲ (ب) هماهنگی دارد.

جدول ۲ ویسکوزیته حامل‌های مختلف مورد استفاده در سیستم غشای حلال آلی صفحه‌ای  
Table 2 Viscosity of different carriers used in FSSLM

غلظت حجمی حلال (V/V %) Carrier Concentration (%v/v)	ویسکوزیته دینامیک (cP) سیانکس ۹۲۳ Cyanex 923 Dynamic Viscosity (cP)	ویسکوزیته دینامیک (cP) آلامین ۳۳۶ Alamine 336 Dynamic Viscosity (cP)
5	1.90	1.70
10	2.10	3.90
15	2.40	6.60
20	2.90	9.65
25	3.30	13.45
30	3.40	17.50
35	-	22.10

اثر غلظت حامل روی انتقال انتخابی ژرمانیم از یک محلول حاوی  $100 \text{ ng/L}$  در غلظت‌های  $10\% \text{ v/v}$  -  $10\%$  توسط آلیکوات ۳۳۶ بررسی شد. pH اولیه محلول خوراک (پس از افزودن اسید تارتاریک به آب) در حدود  $0.10 \pm 2.63$  ثبت شد. مولکول‌های آلیکوات ۳۳۶ در غشا با ترکیبات آنیونی ژرمانیم در لایه نفوذی واکنش می‌دهند و در ادامه ژرمانیم از طریق غشا به سمت فاز استریپ منتقل می‌شود. هر چه غلظت حلال بیشتر، انتقال نیز بیشتر می‌شود. غلظت اضافی فاز حامل، ویسکوزیته حلال را در غشا افزوده و موجب کاهش نرخ انتقال گونه‌های ژرمانیم از طریق غشا می‌شود [۲۲]. شکل ۲ (الف) تغییرات ضریب تراوایی را در مقابل غلظت آلیکوات ۳۳۶ نشان می‌دهد. با توجه به این شکل، این ضریب به مقدار  $2.65 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$  در غلظت حامل  $5\%$  می‌رسد. پس از این نقطه، ضریب تراوایی کاهش می‌یابد. این کاهش ممکن است به دلیل افزایش در ویسکوزیته فاز حامل در فصل مشترک غشا اتفاق افتد که منجر به کاهش نرخ نفوذ گونه‌ها می‌شود [۲۲]. شکل ۲ (ب) که در صد انتقال ژرمانیم را از فاز اولیه به فاز استریپ نشان می‌دهد، هماهنگی با منحنی ضریب تراوایی دارد، بطوریکه تا غلظت  $5\%$  آلیکوات ۳۳۶ درصد انتقال افزایش و پس از آن به دلیل ویسکوزیته کاهش می‌یابد.





شکل ۲ اثر غلظت فازهای حامل بر (الف) ضریب تراوایی ژرمانیم و (ب) درصد انتقال آن (غلظت ژرمانیم،  $100 \text{ mg/L}$ ، اسید تارتاریک معادل ۲ برابر مقدار مولی ژرمانیم ( $2/8$  میلی مول بر لیتر) موجود در محلول (برای فازهای حامل آلآمین ۳۳۶ و آلیکوات ۳۳۶) و غلظت اسید اگزالیک برابر  $0.075$  مولار برای سیستم سیانکس ۹۲۳).

Figure 2: Effect of concentration of carrier phases on (a) the permeability coefficient of germanium and (b) transport percentage (concentration of germanium,  $100 \text{ mg/L}$ , tartaric acid equivalent to 2 times the molar amount of germanium ( $2.8 \text{ mmol/L}$ ) in the solution (for carrier phases Alamine 336 and Aliquat 336) and oxalic acid concentration equal to  $0.075 \text{ mol/L}$  for Cyanex 923 system.

طبق سوابق تحقیق، انتخاب یک بازه مناسب برای غلظت حاملی که در سیستم غشای حلال آلی استفاده شده است به نوع گونه‌ها و فاکتورهای متنوع بستگی دارد. برای نمونه، در تحقیق بررسی انتقال کادمیم از طریق غشای حلال آلی به کمک سیانکس ۹۲۳ به عنوان حامل، بازه غلظت فاز حامل سیانکس ۹۲۳ در آزمایش‌ها بین  $0$  تا  $20$  تعیین شد [۲۴]. همچنین، غلظت سیانکس ۹۲۳ در بازه  $20-80$   $\%v/v$  برای انتقال کادمیم از فاز کلریدی از طریق غشای حلال آلی صفحه‌ای تعیین شد [۲۵]. در این مطالعات، بازه

غلظت استخراج کننده با توجه به آزمایش‌های استخراج حلالی تعیین شده‌اند و در مطالعه حاضر نیز، بازه غلظت سیانکس ۹۲۳ با توجه به آزمایش‌های استخراج حلالی انتخاب شده است. بنابراین، بازه غلظت ۰/۷/۷٪-۳۰-۰ بدین منظور انتخاب شد. تمامی آزمایش‌های FSSLM در غلظت اسید اگزالیک ۰/۰۷۵ مولار، دمای ۲۲°C و غلظت سود برابر ۰/۱ مولار انجام شد. نتایج شکل ۲ (الف) نشان می‌دهد که انتقال ژرمانیم با افزایش غلظت حامل تا ۰/۷/۷٪ از  $10^{-3} \text{ cm/s}$  به  $10^{-3} \times 0/97$  افزایش می‌یابد. همچنین، با افزایش غلظت حامل، نمودار مربوط به غلظت‌های سیانکس ۹۲۳ ۰/۷/۷٪ و ۳۰ و ۲۵ به پایین شیفت پیدا می‌کند که نشان دهنده کاهش انتقال ژرمانیم است. طبق این شکل، غلظت‌های پایین‌تر فاز حامل برای کمپلکس‌سازی بین کمپلکس‌های ژرمانیم و مولکول‌های حامل کافی نیست. بنابراین، غلظت ۰/۷/۷٪ به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد. منحنی مربوط به درصد انتقال در شکل ۲ (ب) هم با روند شکل ۲ (الف) هماهنگی دارد، بطوریکه درصد انتقال ژرمانیم را از فاز اولیه به فاز استریپ غلظت ۲۰-۱۵٪ سیانکس ۹۲۳ درصد انتقال افزایش و پس از آن کاهش یافته است. ویسکوزیته بالا در فاز حامل با غلظت بالا منجر به کاهش انتقال کمپلکس ژرمانیم از طریق غشا شده است. جدول ۲، افزایش ویسکوزیته دینامیکی را با افزایش غلظت سیانکس ۹۲۳ نشان می‌دهد.

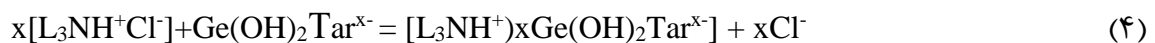
با مقایسه مقادیر بیشینه ضریب تراوایی در سه منحنی مربوط به این سه حامل (شکل ۲ (الف))، مشاهده می‌شود تراوایی سیستم غشایی حاوی آلکوات ۳۳۶ به ترتیب ۱،۶ و ۲،۷ برابر سیستم‌های حاوی حلال‌های آلومین ۳۳۶ و سیانکس ۹۲۳ است. این در حالی است که مقادیر بیشینه ضریب تراوایی برای دو حلال اخیر در غلظت ۰/۷/۷٪ حاصل شده در حالی که این مقدار برای آلکوات ۳۳۶، تنها ۵٪ است. این امر بیانگر بالا بودن نرخ و قدرت انتقال ژرمانیم توسط این حلال به عنوان فاز حامل در سیستم غشای حلال آلی صفحه‌ای است. این قدرت به کمپلکس‌سازی قوی‌تر آمین‌های نوع چهار نسبت به نوع آمین نوع سوم بر می‌گردد.

### ۲-۳- مقایسه اثر نوع کمپلکس ساز بر انتقال ژرمانیم

با توجه به ماهیت خنثی ژرمانیم حل شده در محلول و رفتار تبادل آنیونی آلومین ۳۳۶، تبدیل ژرمانیم به گونه‌ای آنیونی برای انجام انتقال بسیار مهم است. کربوکسیلات‌ها و برخی مواد آلی با حلالیت بالا در آب مانند کاتکول از جمله گزینه‌های مطرح برای این تبدیل هستند. از آنجا که برخی مواد شیمیایی آلی به ویژه کاتکول طبیعت آروماتیک داشته و برای محیط‌زیست مضر هستند، جایگزین‌های مناسب‌تر مانند کربوکسیلات‌ها (اسید تارتاریک، سیتریک، اگزالیک) می‌تواند کارسازتر باشد.

در تحقیق حاضر، از اسید تارتاریک برای کمپلکس‌سازی آنیونی و اسید اگزالیک برای کمپلکس‌سازی خنثی استفاده شد. بدین منظور، اثر غلظت اسید تارتاریک در فاز خوراک بر تراوایی و انتقال ژرمانیم در بازه ۰/۲ تا ۲ نسبت مولی اسید تارتاریک به ژرمانیم (۰/۰۰۳ تا ۰/۰۱۳۸ مولار) بررسی شد. طبق جدول ۳ افزایش غلظت اسید تارتاریک در سیستم غشای آغشته به آلومین ۳۳۶ از نسبت ۰/۰۰۳ تا ۰/۰۱۳۸ موجب افزایش ضریب تراوایی (P) از  $10^{-3} \text{ cm/s}$  تا  $1/87$  و درصد انتقال از ۲۲ به ۹۹ درصد شد. افزایش

بیشتر اسید تارتاریک اثر زیادی روی تراوایی ژرمانیم ندارد. همچنین، طبق جدول ۳، به دلیل عدم توانایی برآزش نمودار معادله ۳ در غلظت‌های پایین آلکوات در دو نقطه مقدار P اندازه‌گیری نشده است. با این حال به مانند آلومین با افزایش غلظت اسید تارتاریک از ۰/۰۰۱۴ تا ۰/۰۰۲۱ مولار، مقدار ضریب P از  $10^{-3}$  cms تا  $1/62 \times 2/58$  افزایش یافت و پس از آن به مقادیر تقریباً ثابتی می‌رسند. درصد انتقال نیز در این بازه غلظتی از ۱۸ به ۹۹ درصد رسید. علت تثبیت تراوایی در مقادیر بالای اسید تارتاریک به تکمیل کمپلکس‌سازی تمام گونه‌های ژرمانیم با تارتارات باز می‌گردد که چندین برابر مقدار استوکیومتری غلظت یون ژرمانیم در محلول می‌باشد [۱۰]. دلیل کمپلکس‌سازی تارتارات با ژرمانیم را می‌توان در معادلات جدول ۴ که از منابع مختلف گردآوری شده است، ذکر کرد. طبق این جدول کمپلکس‌های آنیونی ژرمانیم تارتارات از نظر ثابت تعادل براحتی تشکیل شده و این امر در استخراج به کمک حلال‌های با ماهیت آنیونی به وضوح دیده می‌شود. واکنش ۴ واکنش احتمالی بین استخراج‌کننده آمینی و گونه‌های ژرمانیم تارتارات که در اینجا با Tar نشان داده شده و یکی از گونه‌های  $Tar_2$ ، HTar، و Tar در واکنش‌های ۵ و ۶ می‌باشد [۱۰، ۱۹، ۲۶].



که در آن x نشان دهنده تعداد مولکول‌ها و ظرفیت آنیون‌های ژرمانیم تارتارات و L نمایانگر لیگاند است.

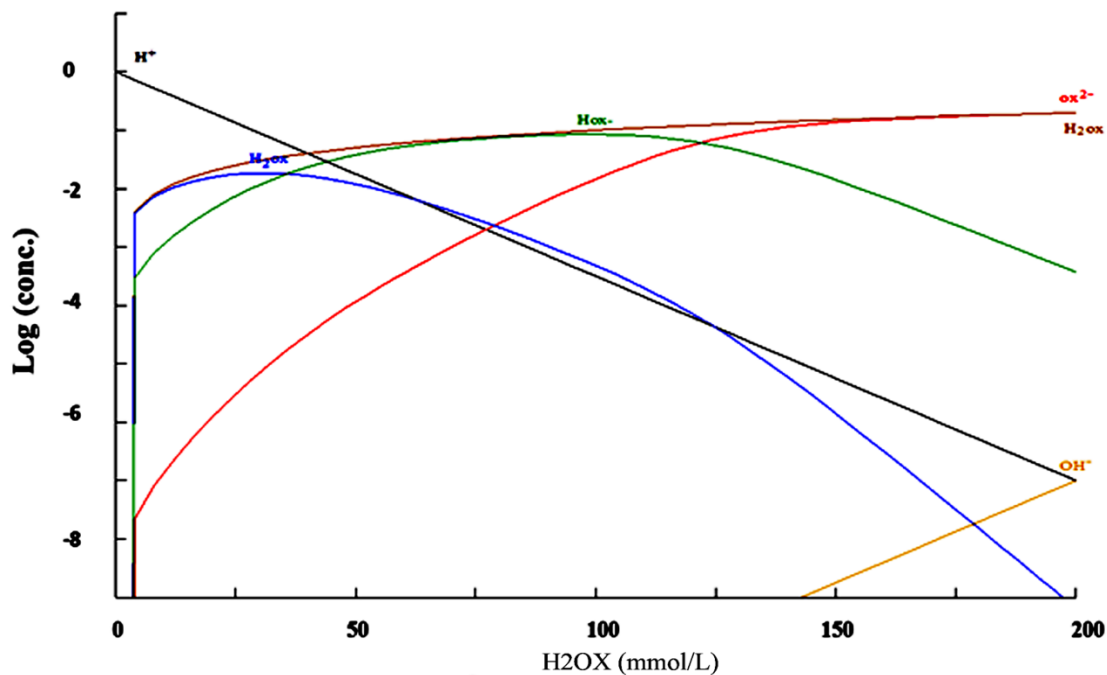


جدول ۳ اثر اسید تارتاریک و اگزالیک بر ضریب تراوایی و درصد انتقال ژرمانیم در سیستم غشا-آلامین ۳۳۶، آلکوات ۳۳۶ و سیانکس ۹۲۳  
Table 3: The effect of tartaric and oxalic acid on the transport percentage and permeability coefficient of germanium in the membrane system - Alamine 336, Aliquat 336, and Cyanex 923

		Cyanex 923 20 %v/v سیانکس ۲۰ %v/v ۹۲۳		Aliquat 336 5%v/v آلیکوات ۵ %v/v ۳۳۶		Alamine 336 20 %v/v آلامین ۲۰ %v/v ۳۳۶	
		غلظت اسید تارتاریک (مولار $\times 10^4$ ) تنهایی در هر یک سیستم با فاز حامل آمین Tartaric acid concentration (molar $\times 10^4$ )	ضریب تراوایی $(P \times 10^3)$ , cms Permeation coefficient	انتقال Transport (%)	ضریب تراوایی $(P \times 10^3)$ , cms Permeation coefficient	انتقال Transport (%)	ضریب تراوایی $(P \times 10^3)$ , cms Permeation coefficient
غلظت اسید اگزالیک (مولار) به تنهایی در سیستم سیانکس Oxalic acid concentration (molar)							
0.05	3	0.097	53	-	22	0.16	19
0.075	7	0.997	66	-	50	0.86	50
0.1	14	0.996	81	1.61	85	1.41	88
0.125	21	0.439	87	2.58	95	1.44	89
0.2	28	0.242	87	2.65	96	1.82	96
-	138		-	2.70	99	1.87	99

در خصوص سیستم سیانکس ۹۲۳، ژرمانیم از طریق FSSLM به صورت گونه‌های خنثی (تری اگزالت ژرمانیم) به کمک سیانکس ۹۲۳ منتقل می‌شود. انتقال یاد شده به درجه کمپلکس سازی با اگزالات ارتباط دارد. بنابراین، غلظت اسید اگزالیکی پارامتری مهم برای این انتقال است. حداکثر انتقال در غلظت اسید اگزالیکی در بازه ۰/۱ – ۰/۰۷۵ مولار با درصد انتقال ۸۷٪ مشاهده شد. جدول ۳ این مطلب را نشان می‌دهد. طبق این جدول ضرایب تراوایی در خارج از این بازه‌ها کاهش می‌یابد. حداکثر تراوایی در غلظت اگزالیکی ۰/۰۷۵ معادل  $0.997 \times 10^{-3}$  cms بدست آمد. طبق سوابق تحقیق [۱۶]، ۱ مولکول اگزالات-ژرمانیم با دو یون H واکنش داده و بوسیله ۴ مولکول سیانکس ۹۲۳ استخراج می‌شود. بنابراین، برای انتقال ژرمانیم حضور H و یون‌های اگزالات ( $ox^{2-}$ ) هیدرولیز شده از اسید اگزالیکی ( $H_2Ox$ ) ضروری است. نمودار گونه سازی اسید اگزالیکی در شکل ۳ نمایش داده شده است. همان طور که در این شکل دیده می‌شود، در غلظت پایین اسید اگزالیکی تفکیک اسید اگزالیکی ( $H_2Ox$ ) کامل نیست، در حالی که با افزایش غلظت اسید اگزالیکی، غلظت  $ox^{2-}$  افزایش می‌یابد. از طرفی، با افزایش غلظت اسید اگزالیکی کل، غلظت H کاهش یافته و منجر به کاهش انتقال ژرمانیم در غلظت اسید اگزالیکی بیشتر از ۰/۱ مولار می‌گردد. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که حضور کم اگزالات و مولکول‌های پروتون به ترتیب در مقادیر بالا و پایین بازه غلظت منجر به کاهش انتقال شده است.

با مقایسه درصد انتقال و ضریب تراوایی در این سه سیستم، می‌توان نتیجه گرفت، با وجود این که درصد انتقال دو سیستم آمینی نزدیک به هم است ولی ضریب تراوایی در حضور حامل آلیکوات ۳۳۶ بیشتر است. همچنین، در زمان ۲۵ ساعت در صد انتقال ژرمانیم در سیستم سیانکس ۹۲۳ نهایتاً به ۸۷ درصد رسید. ضریب تراوایی این سیستم نسبت به دو سیستم آمینی کمتر بود. یکی از دلایل کمتر بودن تراوایی در حضور اگزالات نسبت به تارتارات، ثابت تشکیل ژرمانیم اگزالات است که طبق تحقیقات [۱۹] ۹/۸۹ بوده و کمتر از ژرمانیم تارتارات یعنی مقدار ۳۱/۵۱ است.



شکل ۳ نمودار گونه ای ژرمانیم در حضور اسید اگزالیک (مشخصات فاز آبی:  $[Ge] = 100 \text{ ng/L}$ ).

Figure 3: Germanium species diagram in the presence of oxalic acid (water phase composition:  $[Ge] = 100 \text{ mg/L}$ ).

### ۳-۳- مقایسه انتقال ژرمانیوم در غلظت‌های مختلف فاز استریپ

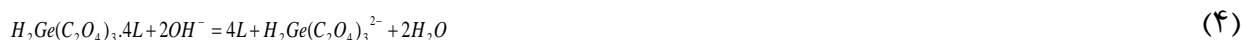
به منظور ارزیابی اثر اسید کلریدریک در محلول استریپ بر تراوایی و انتقال ژرمانیم در دو سیستم آلومین ۳۳۶ و آلیکوات ۳۳۶، یک سری آزمایش در غلظت‌های مختلف اسید کلریدریک در بازه ۰/۲۵ تا ۲ مولار انجام شد. نتایج این آزمایش‌ها در جدول ۴ آورده شده است. همان طور که در این جدول دیده می‌شود، با افزایش غلظت اسید، ضریب تراوایی ژرمانیم افزایش یافت. این افزایش برای غلظت‌های کمتر از ۰/۵ مولار به دلیل کمپلکس‌زدایی اتفاق افتاده در سطح مشترک غشا-فاز استریپ می‌باشد. این رفتار احتمالاً به این دلیل است که اشباع نیروی پیشران نفوذ (از طریق غشا) زمانی که غلظت‌های گونه‌ها در سطح فصل مشترک استریپ-غشا افزایش می‌یابد، اتفاق می‌افتد [۲۷].

با این حال، اختلاف مهمی بین مقادیر مربوط به غلظت‌های بالاتر از ۰/۵ مولار دیده نمی‌شود. این بدان معنی است که غلظت‌های پایین برای استریپ ژرمانیم کافی است. همچنین در غلظت اسید کلریدریک برابر ۲ مولار، مقدار P ژرمانیم کاهش می‌یابد. این کاهش احتمالاً به دلیل انتقال اسید کلریدریک از طریق غشا از سمت فاز استریپ به فاز خوراک می‌تواند رخ داده باشد. در غلظت‌های پایین تر از ۰/۵ مولار، تجزیه گونه ژرمانیم منتقل شده بوسیله واکنش‌های رخ داده در سطح مشترک تشدید شده و به سرعت اتفاق افتد. نتیجتاً، نفوذ بعدی گونه‌ها به سمت فاز استریپ به غلظت اسید بخصوص در غلظت‌های بالا وابسته نخواهد بود [۲۸]. در بهترین حالت، در غلظت اسید کلریدریک ۰/۵ مولار برای هر دو فاز حامل آلومین ۳۳۶ و آلیکوات ۳۳۶، ضریب تراوایی به ترتیب برابر  $\text{cms}$   $10^{-3} \times 2/29$  و  $\text{cms}$   $4/06 \times 10^{-3}$  بدست آمد. در همین غلظت اسید، ۱۰۰٪ ژرمانیم در هر دو سیستم منتقل می‌شود.

جدول ۴ اثر غلظت فاز استریپ بر ضریب تراوایی ژرمانیم و درصد انتقال در سیستم غشا-آلامین ۳۳۶، آلایکوات ۳۳۶ و سیانکس ۹۲۳  
 Table 4: Effect of strip phase concentration on germanium permeability and transport percentage in Alamine 336, Aliquat 336 and Cyanex 923 Membrane System

غلظت سود (مولار) در سیستم سیانکس NaOH concentration (molar)	غلظت اسید کلریدریک (مولار) به تنهایی در هر یک سیستم با فاز حامل آمین HCl acid concentration (molar)	Cyanex 923 20 %v/v سیانکس ۲۰ %v/v ۹۲۳		Aliquat 336 5%v/v آلیکوات ۵ %v/v		Alamine 336 30 %v/v آلامین ۳۰ %v/v	
		ضریب تراوایی (P×10 <sup>3</sup> , cm/s)	انتقال Transport (%)	ضریب تراوایی (P×10 <sup>3</sup> , cm/s) Permeation coefficient	انتقال Transport (%)	ضریب تراوایی (P×10 <sup>3</sup> , cm/s) Permeation coefficient	انتقال Transport (%)
0	0	0.19	22.25	0	0	0	0
0.02	0.25	0.36	74.23	1.69	93.40	1.95	93
0.04	0.5	0.60	91.02	4.06	99	2.29	93.50
0.06	1	0.64	91	3.35	100	1.82	100
0.08	2	0.88	99.47	2.53	100	1.06	100
0.1	-	0.93	99.50	1.69	-	1.95	-

آزمایش‌های FSSLM برای ارزیابی اثر سود بر انتقال ژرمانیم با غلظت حامل ۲۰ %v/v سیانکس ۹۲۳ در اسید اگزالیک با غلظت ۰/۰۷۵ در فاز خوراک انجام شد. نتایج در جدول ۵ نشان داده شده است. همان طور که در این جدول دیده می‌شود، ضریب تراوایی و درصد انتقال با افزایش غلظت سود افزایش می‌یابد، بطوری که ضریب تراوایی و درصد انتقال تا  $10^{-3} \text{ cm/s} \times 0.92$  و  $0.99/5$  درصد در غلظت ۰/۱ مولار افزایش می‌یابد. این افزایش به دلیل افزایش غلظت سود بوده و منجر به افزایش نرخ تفکیک کمپلکس ژرمانیم-سیانکس ۹۲۳ در فصل مشترک فاز استریپ می‌شود [۲۹]. همان طور که قبلاً گفته شد،  $H_2Ge(C_2O_4)_3$  از فاز محلول بوسیله سیانکس ۹۲۳ به دنبال نفوذ از طریق فاز غشا و استریپ در فصل مشترک محلول استریپ منتقل می‌شود. واکنش احتمالی برای استریپ این گونه‌ها از فاز حامل باردار به کمک واکنش (۴) انجام می‌شود:



با مقایسه تراوایی سه سیستم مختلف در جدول ۵، می‌توان استنباط کرد که ضریب تراوایی ژرمانیم در سیستم آلایکوات ۳۳۶ حدود ۲ برابر سیستم آلامین ۳۳۶ و ۴ برابر سیستم سیانکس ۹۲۳ است که نشان دهنده این امر است که نرخ و قدرت انتقال ژرمانیم توسط آلایکوات ۳۳۶ به عنوان فاز حامل در سیستم غشای حلال آلی صفحه‌ای است. با این حال درصد انتقال در بالاترین مقادیر غلظتی فاز استریپ در هر سه سیستم بیش از ۹۹٪ است. آلایکوات ۳۳۶ آمین نوع چهارم بوده و جز مایعات یونی محسوب می‌شود. مایعات یونی قدرت بسیار بالاتری در انتقال یون‌ها دارند. این قدرت به کمپلکس سازی قوی‌تر آمین‌های نوع چهار نسبت به نوع آمین نوع سوم بر می‌گردد. [۳۰]

## ۴- نتیجه گیری

این مقاله به بررسی و مقایسه تراوایی ژرمانیم در سه سیستم غشای صفحه‌ای حاوی سه حلال (فاز حامل) آلومین ۳۳۶، آلیکوات ۳۳۶ و سیانکس ۹۲۳ می‌پردازد. این بررسی در قالب مقایسه پارامترهای موثر بر تراوایی انواع کمپلکس‌سازها، تاثیر غلظت فاز حامل (حلال آلی)، غلظت اسید کلریدریک/سود به عنوان فاز استریپ کننده مورد بررسی قرار گرفت. طبق نتایج بدست آمده، با مقایسه مقدار ضریب تراوایی ماکزیمم مربوط به غلظت‌های فازهای حامل، می‌توان گفت ضریب تراوایی سیستم غشایی حاوی آلیکوات ۳۳۶ ( $10^{-3} \text{ cm/s} \times 2/65$ ) به ترتیب ۱/۴ و ۲/۷ برابر غشای حاوی حلال‌های آلومین ۳۳۶ ( $10^{-3} \text{ cm/s} \times 1/87$ ) و سیانکس ۹۲۳ ( $10^{-3} \text{ cm/s} \times 0/997$ ) است. نتایج نشان داد، با افزودن اسید تارتاریک میزان تراوایی در دو سیستم آلومین ۳۳۶ و آلیکوات ۳۳۶ افزایش می‌یابد. در سیستم غشای آغشته به آلومین ۳۳۶ از نسبت ۰/۰۰۰۳ تا ۰/۰۱۳۸ موجب افزایش ضریب تراوایی (P) از  $10^{-3} \text{ cm/s} \times 0/166$  تا ۱/۸۷ شد. افزایش بیشتر اسید تارتاریک اثر زیادی روی تراوایی ژرمانیم ندارد. به مانند آلومین با افزایش غلظت اسید تارتاریک از ۰/۰۰۱۴ تا ۰/۰۰۲۱ مولار، مقدار ضریب P از  $10^{-3} \text{ cm/s} \times 1/62$  تا ۲/۵۸ افزایش یافت و پس از آن به مقادیر تقریباً ثابتی می‌رسند. در سیستم سیانکس ۹۲۳ نیز حداکثر انتقال در غلظت اسید اگزالیک در بازه ۰/۱ - ۰/۰۷۵ مولار با بازدهی انتقال بیش از ۹۹٪ مشاهده شد. طبق نتایج، ضرایب تراوایی در خارج از این بازه‌ها کاهش می‌یابد. حداکثر تراوایی در غلظت اگزالیک ۰/۰۷۵ معادل  $10^{-3} \text{ cm/s} \times 0/997$  بدست آمد. با افزایش غلظت اسید فاز استریپ، ضریب تراوایی ژرمانیم در دو سیستم آلیکوات و آلومین افزایش یافت. این افزایش برای غلظت‌های کمتر از ۰/۵ مولار به دلیل کمپلکس‌زدایی اتفاق افتاده در سطح مشترک غشا-فاز استریپ می‌باشد. در بهترین حالت، در غلظت اسید کلریدریک ۰/۵ مولار برای هر دو فاز حامل آلومین ۳۳۶ و آلیکوات ۳۳۶، ضریب تراوایی به ترتیب برابر  $10^{-3} \text{ cm/s} \times 2/29$  و  $10^{-3} \text{ cm/s} \times 4/06$  بدست آمد. در خصوص سیستم سیانکس ۹۲۳، ضریب تراوایی با افزایش غلظت سود در فاز استریپ افزایش می‌یابد، بطوری که ضریب تراوایی به  $10^{-3} \text{ cm/s} \times 0/92$  در غلظت ۰/۱ مولار می‌رسد.

با مقایسه تراوایی سه سیستم مختلف با غلظت‌های مختلف فاز استریپ، می‌توان نتیجه گرفت که ضریب تراوایی ژرمانیم در سیستم آلیکوات ۳۳۶ حدود ۲ برابر سیستم آلومین ۳۳۶ و ۴ برابر سیستم سیانکس ۹۲۳ است که نشان دهنده این امر است که نرخ و قدرت انتقال ژرمانیم توسط آلیکوات ۳۳۶ به عنوان فاز حامل در سیستم غشای حلال آلی صفحه‌ای است. به صورت کلی در هر شرایطی از سیستم‌ها، آلیکوات ۳۳۶ تراوایی انتقال ژرمانیم بالایی آن هم در غلظت‌های پایین‌تر در سیستم غشای صفحه‌ای ایجاد می‌کند که بدین ترتیب می‌توان گفت، انتخاب مناسبی هم از لحاظ اقتصادی و هم فنی برای سیستم‌های غشایی در تحقیقات آتی می‌باشد.

## References

- [1] H. Kamran Haghighi and M. Irannajad, "Roadmap for recycling of germanium from various resources: reviews on recent developments and feasibility views," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 29, no. 32, pp. 48126-48151, 2022/07/01 2022, [10.1007/s11356-022-20649-5](https://doi.org/10.1007/s11356-022-20649-5).
- [2] P. Bose, M. Aparna Bose, and S. Kumar, "Critical evaluation of treatment strategies involving adsorption and chelation for wastewater containing copper, zinc and cyanide," *Advances in Environmental Research*, vol. 7, no. 1, pp. 179-195, 2002/11/01/ 2002, doi: [https://doi.org/10.1016/S1093-0191\(01\)00125-3](https://doi.org/10.1016/S1093-0191(01)00125-3).
- [3] é. Bauer, C. D.R., F. G., P., and B. Marchon, "US patent: Process for Selective Liquid–Liquid Extraction of Germanium," 1983.
- [4] I. Y. Fleitlikh, N. A. Grigorieva, and O. A. Logutenko, "Extraction behavior of germanium in Kelex 100 and LIX 63 systems," *ChemistrySelect*, vol. 6, no. 17, pp. 4285-4291, 2021, doi: <https://doi.org/10.1002/slct.202100260>.
- [5] A. de Schepper, "Liquid-liquid extraction of germanium by LIX 63," *Hydrometallurgy*, vol. 1, no. 3, pp. 291-298, 2// 1976, doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0304-386X\(76\)90005-0](http://dx.doi.org/10.1016/0304-386X(76)90005-0).
- [6] P. Wang, Z. Liu, T. Zhang, Z. Liu, D. Zhu, and T. Jiang, "Extraction mechanism of germanium in sulfate solutions using a tertiary amine (N235)-based solvent extraction system," *Separation and Purification Technology*, vol. 311, p. 123305, 2023/04/15/ 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.123305>.
- [7] D. D. Harbuck, J. C. Judd, and D. V. Behunin, "GERMANIUM SOLVENT EXTRACTION FROM SULFURIC ACID SOLUTIONS (AND CO-EXTRACTION OF GERMANIUM AND GALLIUM)," *Solvent Extraction and Ion Exchange*, vol. 9, no. 3, pp. 383-401, 1991/07/01 1991, doi: [10.1080/07366299108918060](https://doi.org/10.1080/07366299108918060).
- [8] G. Zante, M. Boltoeva, A. Masmoudi, R. Barillon, and D. Trébouet, "Highly selective transport of lithium across a supported liquid membrane," *Journal of Fluorine Chemistry*, vol. 236, p. 109593, 2020/08/01/ 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2020.109593>.
- [9] H. K. Haghighi, M. Irannajad, and D. Moradkhani, "Permeation and modeling studies on Ge(IV) facilitated transport using trioctylamine through supported liquid membrane," *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 35, no. 1, pp. 53-60, 2018/01/01 2018, doi: [10.1007/s11814-017-0265-0](https://doi.org/10.1007/s11814-017-0265-0).
- [10] H. Kamran Haghighi, M. Irannajad, A. Fortuny, and A. M. Sastre, "Mathematical modeling for facilitated transport of Ge(IV) through supported liquid membrane containing Alamine 336," *Chemical Papers*, vol. 72, no. 4, pp. 955-970, 2018/04/01 2018, doi: [10.1007/s11696-017-0332-3](https://doi.org/10.1007/s11696-017-0332-3).
- [11] H. Kamran Haghighi, "Separation of germanium by liquid-liquid and supported liquid membrane extraction from heavy metals," *Journal of Separation Science and Engineering*, vol. 10, no. 1, pp. 36-46, 2018, [10.22103/jsse.2018.1950](https://doi.org/10.22103/jsse.2018.1950). (in persian)
- [12] H. Kamran Haghighi, M. Irannajad, A. Fortuny, and A. M. Sastre, "Selective separation of Germanium(IV) from simulated industrial leachates containing heavy metals by non-dispersive ionic extraction," *Minerals Engineering*, vol. 137, pp. 344-353, 2019/06/15/ 2019, <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.04.021>.
- [13] H. Kamran Haghighi, M. Irannajad, and A. Maria Sastre, "Germanium transport across supported liquid membrane with Cyanex 923: Mathematical modeling," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 29, no. 9, pp. 1956-1966, 2019/09/01/ 2019, [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(19\)65103-4](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(19)65103-4).
- [14] H. Kamran Haghighi, M. Irannajad, M. Teresa Coll, and A. M. Sastre, "Non-Dispersive Extraction of Ge(IV) from Aqueous Solutions by Cyanex 923: Transport and Modeling Studies," *Metals*, vol. 9, no. 6, p. 676, 2019, <https://doi.org/10.3390/met9060676>.
- [15] H. Kamran Haghighi, M. Irannajad, and D. Moradkhani, "Facilitated transport of germanium from acidic medium through supported liquid membrane using Cyanex 301 as mobile carrier," *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, journal article vol. 55, no. 1, pp. 225-236, 2019, [10.5277/ppmp18124](https://doi.org/10.5277/ppmp18124).
- [16] H. Kamran Haghighi, M. Irannajad, A. Fortuny, and A. M. Sastre, "Recovery of germanium from leach solutions of fly ash using solvent extraction with various extractants," *Hydrometallurgy*, vol. 175, pp. 164-169, 2018/01/01/ 2018, <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.11.006>.



- [17] H. Kamran Haghghi, M. Irannajad, A. Fortuny, and A. M. Sastre, "Mathematical modeling on non-dispersive extraction of germanium from aqueous solutions using Aliquat 336," *Water Science and Technology*, vol. 78, no. 12, pp. 2489-2499, 2018. <https://doi.org/10.2166/wst.2019.002>
- [18] A. Fick, "On liquid diffusion," *Journal of Membrane Science*, vol. 100, no. 1, pp. 33-38, 1995/03/31/ 1995, [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(94\)00230-V](https://doi.org/10.1016/0376-7388(94)00230-V).
- [19] G. S. Pokrovski and J. Schott, "Experimental study of the complexation of silicon and germanium with aqueous organic species: implications for germanium and silicon transport and Ge/Si ratio in natural waters," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 62, no. 21, pp. 3413-3428, 1998/11/01/ 1998, [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(98\)00249-X](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00249-X).
- [20] B. Gupta and N. Mudhar, "Extraction and Separation of Germanium Using Cyanex 301/Cyanex 923. Its Recovery from Transistor Waste," *Separation Science and Technology*, vol. 41, no. 3, pp. 549-572, 2006/03/01 2006, [10.1080/01496390500525021](https://doi.org/10.1080/01496390500525021).
- [21] J. Marchese, F. Valenzuela, C. Basualto, and A. Acosta, "Transport of molybdenum with Alamine 336 using supported liquid membrane," *Hydrometallurgy*, vol. 72, no. 3, pp. 309-317, 2004/03/01/ 2004, <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2003.07.003>.
- [22] K. K. Bhatluri, M. S. Manna, P. Saha, and A. K. Ghoshal, "Supported liquid membrane-based simultaneous separation of cadmium and lead from wastewater," *Journal of Membrane Science*, vol. 459, pp. 256-263, 2014/06/01/ 2014, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.02.019>.
- [23] K. Chakrabarty, K. V. Krishna, P. Saha, and A. K. Ghoshal, "Extraction and recovery of lignosulfonate from its aqueous solution using bulk liquid membrane," *Journal of Membrane Science*, vol. 330, no. 1, pp. 135-144, 2009/03/20/ 2009, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.12.069>.
- [24] N. S. Rathore, A. Leopold, A. K. Pabby, A. Fortuny, M. T. Coll, and A. M. Sastre, "Extraction and permeation studies of Cd(II) in acidic and neutral chloride media using Cyanex 923 on supported liquid membrane," *Hydrometallurgy*, vol. 96, no. 1-2, pp. 81-87, 3// 2009, <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.08.009>.
- [25] F. J. Alguacil and H. Tayibi, "Carrier-facilitated transport of Cd(II) from a high-salinity chloride medium across a supported liquid membrane containing Cyanex 923 in Solvesso 100," *Desalination*, vol. 180, no. 1, pp. 181-187, 2005/08/15 2005, <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2004.12.036>.
- [26] E. E. Martsinko, I. I. Seifullina, L. K. Minacheva, A. G. Pesaroglo, and V. S. Sergienko, "Synthesis, properties, and molecular and crystal structure of diantipyrylmethanium Bis( $\mu$ -tartrato)dihydroxydigermanate(IV) tetrahydrate (HDAm)<sub>2</sub>[Ge<sub>2</sub>( $\mu$ -L)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>] · 4H<sub>2</sub>O," *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 53, no. 11, pp. 1694-1702, 2008/11/01 2008, [10.1134/S0036023608110053](https://doi.org/10.1134/S0036023608110053).
- [27] P. Venkateswaran and K. Palanivelu, "Studies on recovery of hexavalent chromium from plating wastewater by supported liquid membrane using tri-n-butyl phosphate as carrier," *Hydrometallurgy*, vol. 78, no. 1-2, pp. 107-115, 7// 2005, <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2004.10.021>.
- [28] H. Duan *et al.*, "Simultaneous separation of copper from nickel in ammoniacal solutions using supported liquid membrane containing synergistic mixture of M5640 and TRPO," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 117, no. Supplement C, pp. 460-471, 2017/01/01/ 2017, <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.11.003>.
- [29] G. Arslan *et al.*, "Facilitated transport of Cr(VI) through a novel activated composite membrane containing Cyanex 923 as a carrier," *Journal of Membrane Science*, vol. 337, no. 1-2, pp. 224-231, 7/15/ 2009, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.03.049>.
- [30] M. Atanassova, Z. Petkova, and V. Kurteva, "Aliquat 336 in Solvent Extraction Chemistry of Metallic ReO<sub>4</sub>-Anions," *Molecules*, vol. 29, no. 10, p. 2257, 2024. [Online]. Available: <https://www.mdpi.com/1420-3049/29/10/2257>.