

مقایسه جدایش ژرمانیم در سیستم‌های مایع-مایع و غشای حلال آلی از فلزات سنگین از محلول سنتزی

حسین کامران حقیقی، مهدی ایران‌نژاد*

دانشکده مهندسی معدن و متالورژی دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

چکیده

در این تحقیق، به منظور جدایش ژرمانیم از محلول آبی حاوی اسیدتارتاریک، از استخراج مایع-مایع و غشای حلال آلی (SLM) استفاده شد. در این سیستم‌ها، از غشای پلی-تترافلورواتیلن (PTFE) به عنوان غشا و حلال آلی Alamine 336 به عنوان استخراج‌کننده استفاده شد. در سیستم استخراج مایع-مایع، تاثیر غلظت استخراج‌کننده، غلظت اسیدتارتاریک به عنوان کمپلکس‌ساز و غلظت اسید کلریدریک به عنوان استریپ‌کننده مطالعه شد. درصد استخراج ژرمانیم از مقادیر غلظت 10v/v برای Alamine 336 به 100% می‌رسد. با افزودن اسید تارتاریک به میزان $2/75\text{ mM}$ در حدود $98/6\%$ از ژرمانیم استخراج می‌شود. همچنین، با افزایش غلظت اسید کلریدریک تا 1 M ، درصد استریپ ژرمانیم تا حدود 98% افزایش می‌یابد. طبق نتایج آزمایش‌های SLM، فاز حامل با غلظت 15% برای انتقال ژرمانیم از فاز خوراک به فاز استریپ کافی است. در مقایسه با استخراج مایع-مایع، با وجود انتقال تمامی ژرمانیم از خوراک به فاز استریپ، زمان این انتقال (۲۰ ساعت) نسبت به سیستم مایع-مایع (۱۵ دقیقه) بسیار زیاد است.

مشخصات مقاله

تاریخچه مقاله:

دریافت: ۲۴ مرداد ۱۳۹۶

دریافت پس از اصلاح: ۹ آذر ۱۳۹۶

پذیرش نهایی: ۳۰ بهمن ۱۳۹۶

کلمات کلیدی:

استخراج

انتقال

ژرمانیم

غشا

آمین

* عهده دار مکاتبات

iranajad@aut.ac.ir

حقوق ناشر محفوظ است.

به عنوان فاز حامل در غشا جهت بازیابی و جدایش ژرمانیم استفاده شود. در منابع تحقیقاتی، مطالعات بسیاری بر روی جدایش عناصر مختلف توسط غشای حلال آلی حاوی Alamine 336 صورت گرفته است. برای نمونه جداسازی آنیون‌های مولیبدن، کروم، نیوبیم و کادمیم از محلول‌های مختلف به کمک فرآیند SLM گزارش شده است [۱۲-۱۴]. تنها مطالعه غشایی صورت گرفته روی جدایش ژرمانیم، انتقال آن در غشای میکرومولوسیونی به کمک حلال آلی آمینی با نام N235 و سطح‌ساز AOT بوده است [۱۵]. بدین ترتیب به جرات می‌توان گفت که تاکنون تحقیق منتشر شده‌ای در خصوص جدایش ژرمانیم توسط غشاهای حلال آلی صفحه‌ای که موضوع تحقیق حاضر است، صورت نگرفته است.

در این تحقیق، برای اولین بار، انتقال و استخراج ژرمانیم از محلول سنتزی به کمک سیستم SLM صفحه‌ای انجام شده است. در این سیستم، فیلتر غشایی پلی-تترافلورواتیلن (PTFE) و Alamine 336 به عنوان فاز حامل در غشا برای جدایش ژرمانیم استفاده شده است. تاثیر انواع پارامترها مانند pH، و غلظت استخراج کننده روی درصد استخراج و میدان جریان ژرمانیم مطالعه شده است.

۲- روش و مراحل تحقیق

۲-۱- مواد

در کلیه آزمایش‌های این تحقیق از محلول‌های سنتز شده استفاده شده است. بدین منظور محلول ژرمانیم ۱۰۰۰ mg/L از انحلال مقادیر مورد نظر پودر خالص GeO_2 (مرک، آلمان) در محیط‌های مختلف مانند آبی یا اسیدی بدست آمد. از این محلول، محلول‌هایی با غلظت‌های مورد نظر بدست آمد. برای بررسی انتقال عناصر سنگین، نمک‌های سولفات روی ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)، سولفات کادمیم (CdSO_4)، سولفات کبالت ($\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)، سولفات نیکل ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) تهیه شده از شرکت سیگما آلدریج در محیط‌های یاد شده انحلال داده شد. از اسید تارتاریک (تهیه شده از شرکت مرک آلمان) در آزمایش‌های مختلف به منظور کمپلکس‌ساز ژرمانیم در محلول آبی استفاده شد. همچنین از سود (مرک آلمان) و اسید سولفوریک (مرک آلمان) برای تنظیم pH محلول‌های آبی بهره گرفته شد. در این تحقیق از استخراج کننده آمینی نوع سوم با نام تری-ان-اکتیل/دکیل آمین (Alamine 336) ساخت شرکت ساینتک آمریکا با مشخصات وزن مولکولی ۳۵۳، چگالی g/cm^3

ژرمانیم عنصری شیمیایی با نماد Ge و عدد اتمی ۳۲ است. ژرمانیم در جای این عالم وجود دارد. مقدار این عنصر بر روی پوسته زمین بطور میانگین ۷/۶ ppm تخمین زده می‌شود که قابل قیاس با سرب یا روی است. به دلیل ارزش بالای ژرمانیم، جداسازی این عنصر از لحاظ اقتصادی و محیط زیستی بسیار پر اهمیت است [۱]. از مهمترین کاربردهای ژرمانیم می‌توان به تولید نیمه‌هادی‌ها، صنایع لیزر و صنایع نظامی اشاره کرد [۲]. به دلیل غلظت پایین ژرمانیم در منابع مختلف استفاده از روش‌های جداسازی حرارتی صرفه اقتصادی ندارد، بنابراین بهتر است جهت جداسازی و غنی‌سازی ژرمانیم از فرآیندهای هیدرومتالورژی استفاده شود. با توجه به ناخالصی‌های مختلف موجود در محلول حاوی ژرمانیم مانند انواع فلزات سنگین، انتظار بر این است که استفاده از روش‌های جداسازی مبتنی بر استخراج حلالی برای جداسازی ژرمانیم کارساز باشد.

اخیرا استخراج حلالی برای جدایش ژرمانیم از محلول‌های آبی بکار رفته است. برخی تحقیقات معیبهی مانند جدایش فازی مشکل، هدرروی استخراج کننده، ایجاد فاز امولوسیونی و کنترل سخت فرآیند را برای روش استخراج حلالی برشمرده‌اند [۳-۵]. بنابراین، استفاده از روشی جایگزین برای روبرو نشدن با این معایب می‌تواند مفید واقع شود. غشاهای مایع یکی از این روش‌هاست که در تحقیقات مختلف با روش استخراج حلالی قیاس شده است [۳، ۶]. با وجود کند بودن فرآیند غشایی که دلیل استفاده بسیار کم از حلال آلی (بصورتی که فقط خلل و فرج غشا را آغشته می‌کند) است، با این حال، به دلیل مصرف بسیار کم حلال و انتخابیت نسبتا بالا فرآیند نسبت به روش مایع-مایع، می‌توان در مقیاس صنعتی با افزایش سطح غشا و پیوسته کردن فرآیند این زمان را کاهش داد. در صورت موفقیت آمیز بودن این روش، فرآیند غشای حلال آلی بسیار ارزان قیمت تر از روش استخراج مایع-مایع خواهد بود چرا که علاوه بر مصرف پایین حلال مراحل استخراج، شست و شو و استریپ همگی در یک سلول SLM جمع می‌شوند [۳، ۴]. از آن جا که استخراج کننده‌ها در غشای‌های حلال آلی به عنوان فاز حامل بکار می‌روند، بنابراین شناخت این نوع مواد در این سیستم‌ها حائز اهمیت است. استخراج کننده‌های متنوعی در استخراج حلالی ژرمانیم از محلول‌های آبی بکار گرفته شده است. 100 KELEX [7, 8]، LIX 63 [9, 10]، TOA [1] و Cyanex 301 [11]، استخراج کننده‌هایی هستند که می‌توانند

چون غلظت فاز حامل، در بازه ۵ تا ۳۵٪ بررسی شده است. محلول مورد آزمایش در این تحقیق حاوی ژرمانیم و کبالت، نیکل، کادمیم (به میزان ۱۰۰ mg/L) و روی (با غلظت mg/L ۱۰۰۰) بود. آزمایش‌ها در بازه زمانی ۰ تا ۲۵ ساعت انجام شد.

۲-۳-۲- معادلات مورد نیاز در محاسبات

میدان انتقال عنصری مانند ژرمانیم (J_{Ge}) به غلظت C_f در فاز خوراک بستگی داشته و مطابق معادله (۲) تعریف می‌شود:

$$J = P_f C_f \quad (2)$$

در این معادله P_f ضریب نفوذپذیری در فاز خوراک است. میدان J بصورت دیفرانسیلی بصورت معادله (۳) نوشته می‌شود:

$$J = -\left(\frac{V}{A}\right)\left(\frac{dC_f}{dt}\right) \quad (3)$$

که در آن V حجم محلول در سلول خوراک و A مساحت سطح موثر غشا می‌باشد. با ترکیب دو معادله اخیر به همراه انتگرال‌گیری، معادله (۴) بدست می‌آید:

$$\ln(C_f / C_{f,t}) = -\frac{APt}{V} \quad (4)$$

در نتیجه، میدان (J) در هر زمانی قابل محاسبه است. بدین ترتیب، با رسم نمودار $-\frac{V}{A} \ln(C_f / C_{f, total})$ در مقابل t (زمان) ضریب نفوذپذیری P بدست می‌آید. با ضرب مقدار غلظت در هر زمان مشخص، مقدار J از معادله (۵) در هر زمان قابل محاسبه است. مقدار درصد انتقال (%T) یا استخراج (%E) در آزمایش‌های غشای حلال آلی یا استخراج حلالی نیز از معادله (۵) قابل محاسبه است:

$$\%E - or \ \%T = 100 \times \frac{(C_{f,0} - C_{f,t})}{C_{f,0}} \quad (5)$$

۳- ارائه و تحلیل نتایج

۳-۱- استخراج حلالی ژرمانیم با Alamine 336

۳-۱-۱- اثر غلظت Alamine 336

برای بررسی اثر غلظت استخراج‌کننده بر استخراج ژرمانیم و جدایش آن از روی، نیکل، کادمیم و کبالت، غلظت‌های مختلف Alamine 336 در بازه ۵ تا ۴۰ v/v % مورد بررسی قرار گرفت. نمودار درصد استخراج عناصر در مقابل غلظت این استخراج‌کننده در شکل ۲ نشان داده شده است.

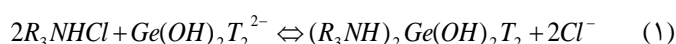
۰/۸۱ و حلالیت تقریباً ۰ mg/L در آب استفاده شد. کلیه استخراج‌کننده‌ها با کرومیزین (سیگما-آلدریج) رقیق شدند.

۲-۲- روش‌های آزمایشگاهی

۲-۲-۱- استخراج حلالی ژرمانیم با Alamine 336

پیش از انجام آزمایش‌های غشای حلال آلی، به منظور شناخت پارامترها و آگاهی از سطوح تاثیرگذاری پارامترها یک سری آزمایش‌های استخراج حلالی به کمک استخراج‌کننده Alamine 336 انجام شد. از آنجا که مکانیزم استخراج در فرآیند استخراج حلالی و غشای حلال آلی مشابه است، این آزمایش‌ها کمک شایانی در جهت فهم عمیق فرآیند داشت. اثر پارامترهای مهم نظیر غلظت Alamine 336، غلظت اسید تارتاریک و غلظت اسید کلریدریک به عنوان استریپ‌کننده از جمله پارامترهایی بودند که در آزمایش‌های غشای حلال آلی نیز بررسی شدند. محلول بکار رفته در این آزمایش‌ها، محلول آبی حاوی ۱۰۰ mg/L از عناصر ژرمانیم، کبالت، کادمیم، نیکل و ۱۰۰۰ mg/L روی بود. انتخاب این عناصر با توجه به وجود این عناصر در منابع سرب و روی و نیز خاکستر زغال بوده است تا بدین ترتیب بتوان جداسازی ژرمانیم از این فلزات سنگین را بررسی کرد. تمامی آزمایش‌ها در نسبت فاز آلی به آبی ۱:۱، زمان تماس ۱۵ دقیقه و دمای اتاق انجام شد. جهت اختلاط دو فاز نیز از یک لرزاننده مکانیکی (SBS اسپانیا) استفاده شد.

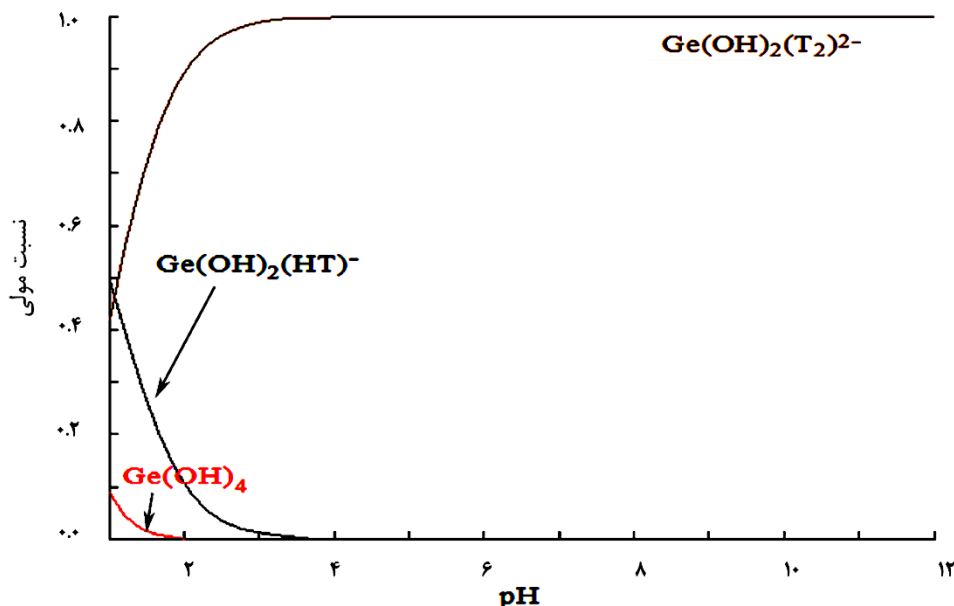
در محلول آبی حاوی اسید تارتاریک، ژرمانیم گونه آنیونی $Ge(OH)_2T_2^{2-}$ با تارتارات ($C_2H_4O_6^{2-} = T$) تشکیل می‌دهد. شکل ۱ نمودار گونه سازی ژرمانیم و فلزات سنگین با اسید تارتاریک که به میزان ده برابر مقدار مولی ژرمانیم در محلول افزوده شده را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، ژرمانیم تنها گونه واکنش دهنده با تارتارات بوده و فلزات دیگر واکنش خاصی با تارتارات نمی‌دهند. بدین ترتیب می‌توان، واکنش $Ge(OH)_2T_2^{2-}$ با Alamine 336 را مطابق واکنش (۱) نوشت:



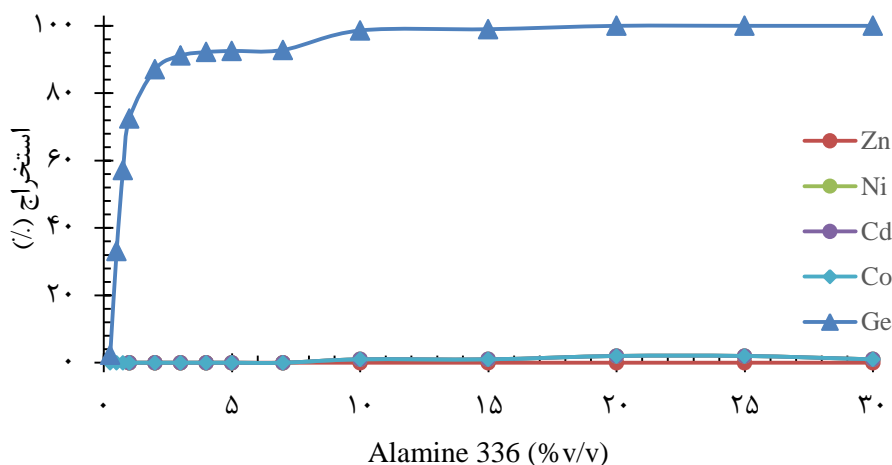
۲-۲-۲- انتقال ژرمانیم از طریق غشای حلال آلی

صفحه‌ای به کمک Alamine 336

در این سری از آزمایش‌ها از Alamine 336 به عنوان فاز حامل موجود در خلل و فرج غشا استفاده شد. تاثیر پارامترهایی



شکل (۱) نمودار گونه‌سازی ژرمانیم و اسید تارتاریک در حضور فلزات سنگین (غلظت ژرمانیم، روی، نیکل، کادمیم و کبالت 100 mg/L و روی 1000 mg/L و اسید تارتاریک معادل 10 برابر مقدار مولی ژرمانیم).



شکل (۲) اثر غلظت Alamine 336 بر درصد استخراج ژرمانیم و فلزات سنگین (غلظت ژرمانیم، روی، نیکل، کادمیم و کبالت 100 mg/L و روی 1000 mg/L ، اسید تارتاریک معادل 10 برابر مقدار مولی ژرمانیم و زمان تماس 15 دقیقه).

علت عدم تشکیل کمپلکس بین تارتارات و فلزات سنگین پایین بودن ثابت تشکیل این کمپلکس‌ها (به ترتیب $2/32$ ، $2/39$ ، $2/26$ ، $2/27$ برای روی، نیکل، کادمیم و کبالت) نسبت به ژرمانیم تارتارات ($31/51$) است [۱۶-۱۸].

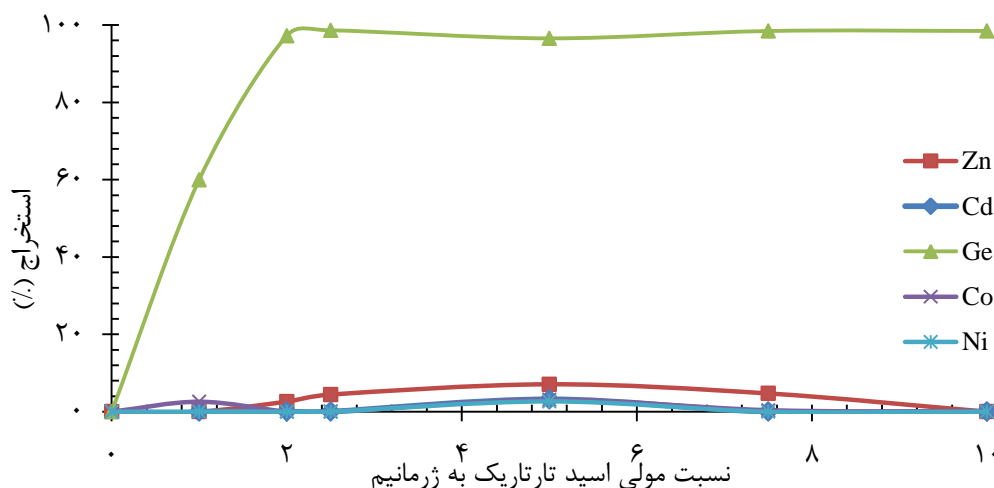
۲-۱-۳- اثر غلظت اسید تارتاریک بر استخراج ژرمانیم

یکی از عوامل موثر بر استخراج ژرمانیم حضور اسید تارتاریک است. همانطور که گفته شد عدم وجود این ماده معادل با عدم تشکیل گونه‌های منفی قابل استخراج توسط استخراج کننده‌های آمینی مانند Alamine 336 است. نتایج

غلظت ژرمانیم، روی، نیکل، کادمیم و کبالت در محلول خوراک 100 mg/L و مقدار روی آن 1000 mg/L بود. نکته مهم، افزودن اسید تارتاریک به میزان 10 برابر جرم مولی ژرمانیم موجود در محلول است. همانطور که در این شکل دیده می‌شود با افزایش غلظت Alamine 336 از 0% تا 30% درصد استخراج ژرمانیم از حدود 0% تا 100% افزایش می‌یابد. درصد استخراج ژرمانیم از مقادیر غلظت $10\% \text{ v/v}$ به یک سطح ثابت 100% می‌رسد. طبق این شکل، درصد استخراج یون‌های فلزات دیگر بسیار ناچیز و قابل چشم پوشی است. علت این امر نیز عدم تشکیل کمپلکس‌های آنیونی این عناصر با تارتارات است.

بیش از ۴۰ درصدی استخراج ژرمانیم در حضور اسید تارتاریک معادل ۱ برابر ژرمانیم موجود در محلول مبین این مطلب است. در مقادیر بالاتر از مقدار ۲ برابر اسید تارتاریک تغییر چندانی در درصد استخراج مشاهده نمی‌شود. بنابراین، مقدار بهینه اسید تارتاریک ۲ برابر مقدار مولی ژرمانیم در محلول بوده و مقادیر بیشتر تاثیری در استخراج ندارد. طبق شکل ۳، مقادیر بسیار ناچیزی از نیکل، کادمیم و کبالت استخراج شده است. در مقادیر بالای اسید تارتاریک در حدود ۰.۷٪ از فلز روی استخراج شده که دلیل آن دنباله‌روی فیزیکی «روی» به دلیل غلظت بالای آن در محلول [۱۹] و یا تشکیل جزئی آنیون‌های روی-تارتارات می‌تواند باشد [۱۷].

تحقیق حاضر مبین این مطلب هستند. همانطور که در شکل ۳ نمایش داده شده است، عدم وجود اسید تارتاریک موجب عدم استخراج گونه‌های ژرمانیم می‌شود. با افزایش غلظت اسید تارتاریک تا ۱ برابر غلظت ژرمانیم موجود در محلول، درصد استخراج ژرمانیم تا حدود ۶۰٪ افزایش می‌یابد. با افزودن بیشتر این کمپلکس‌ساز به میزان دو برابر غلظت مولی ژرمانیم موجود در محلول یعنی ۲/۷۵ mM در حدود ۹۸/۶٪ از ژرمانیم استخراج می‌شود. مطابق کمپلکس‌سازی اسید تارتاریک و ژرمانیم، تنها به ازای یک مول $\text{Ge(OH)}_2\text{T}_2^{2-}$ ، دو مول تارتارات نیاز است. بنابراین از نظر تئوریک، حداقل مقدار لازم برای واکنش کامل یون‌های ژرمانیم با تارتارات حضور دو برابر آنیون‌های تارتارات نسبت به گونه‌های ژرمانیم است. کاهش



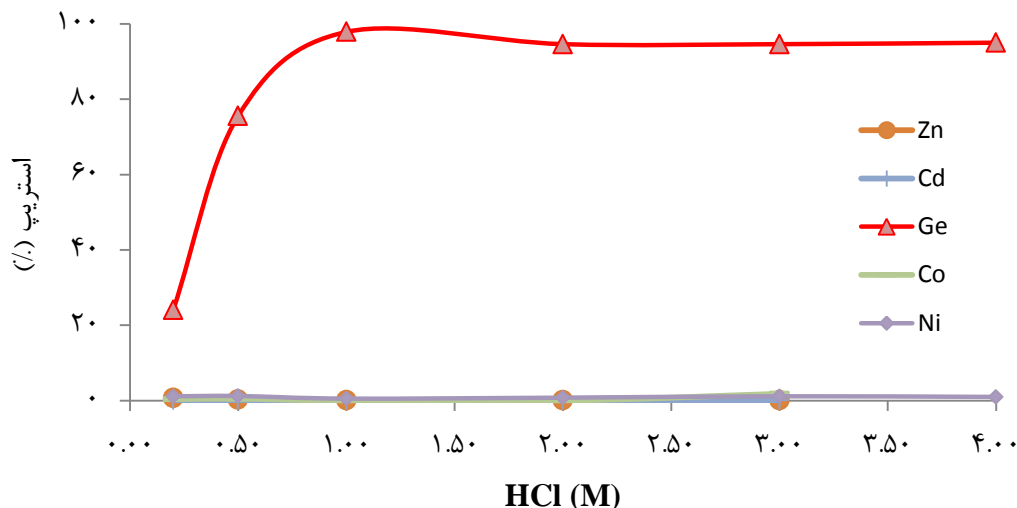
شکل (۳) اثر اسید تارتاریک بر درصد استخراج ژرمانیم و فلزات سنگین (غلظت ژرمانیم، روی، نیکل، کادمیم و کبالت ۱۰۰ mg/L و روی ۱۰۰ mg/L، اسید تارتاریک معادل ۱۰ برابر مولی مقدار ژرمانیم، غلظت Alamine 336 برابر ۱۰٪ v/v و زمان تماس ۱۵ دقیقه).

۳-۱-۳- استریپ ژرمانیم از Alamine 336 باردار و تاثیر غلظت ماده استریپ‌کننده

برای بررسی استریپ ژرمانیم از فاز آلی، Alamine 336 با غلظت ۱۰٪ v/v تهیه و ژرمانیم در حضور اسید تارتاریک به میزان ۲ برابر مقدار مولی غلظت ژرمانیم موجود در محلول استخراج شد. فاز آلی بارگیری شده برای آزمایش‌های استریپ استفاده شد. با توجه به سوابق تحقیق، اسیدهای معدنی قادر به استریپ از Alamine 336 هستند [۱، ۲۰]. بدین ترتیب از

HCl در غلظت‌های مختلف جهت استریپ ژرمانیم استفاده شد. شکل ۴ اثر غلظت این اسید بر درصد استریپ ژرمانیم و سایر عناصر را نشان می‌دهد. همانطور که در این شکل دیده می‌شود، با افزایش غلظت اسید تا ۱ M، درصد استریپ ژرمانیم تا حدود ۹۸٪ افزایش می‌یابد و پس از آن با افت حدود ۳/۵٪ به سطح پایداری می‌رسد. درصد استریپ عناصر دیگر نیز بسیار ناچیز است.

مقایسه جدایش ژرمانیم در سیستم‌های مایع-مایع و غشای حلال آلی از فلزات سنگین از محلول سنتزی

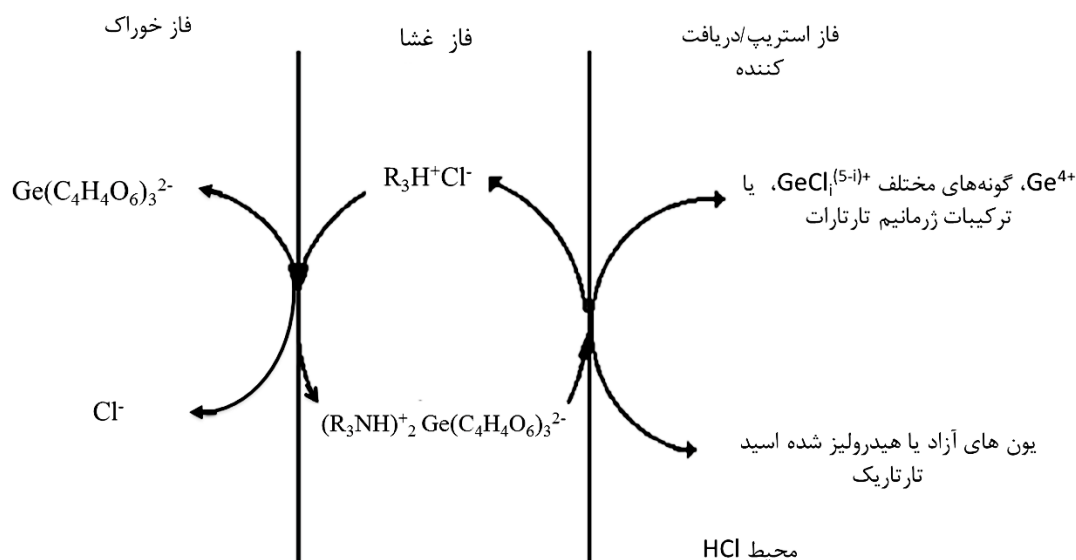


شکل (۴) اثر غلظت اسید کلریدریک (HCl) بر درصد استخراج ژرمانیم و فلزات سنگین (غلظت Alamine 336 برابر ۱۰٪ v/v و زمان تماس ۱۵ دقیقه).

۱۰۰۰ mg/L در فاز خوراک و غلظت روی معادل ۱۰۰۰ mg/L انجام شد. همچنین، مقدار اسید تارتاریک افزوده شده به عنوان کمپلکس‌ساز معادل ۲ برابر مقدار مولی ژرمانیم (۲/۷۵ mmol/L) موجود در محلول و غلظت HCl برابر ۲ mol/L در فاز استریپ تنظیم شد. انتقال کمپلکس آنیونی ژرمانیم-تارتاریک به کمک Alamine 336 مطابق شکل ۵ است.

۲-۳- انتقال ژرمانیم در سیستم غشای حلالی آلی با Alamine 336

به منظور بررسی انتقال ژرمانیم و مقایسه آن با سیستم مایع-مایع، اثر غلظت Alamine 336 به عنوان حامل در فاز غشا بررسی شد. بدین منظور، یک سری آزمایش در غلظت‌های مختلف Alamine 336 در بازه ۵-۳۵٪ (v/v) انجام شد. تمامی آزمایش‌ها با محلولی با غلظت ژرمانیم، نیکل، کادمیم و کبالت



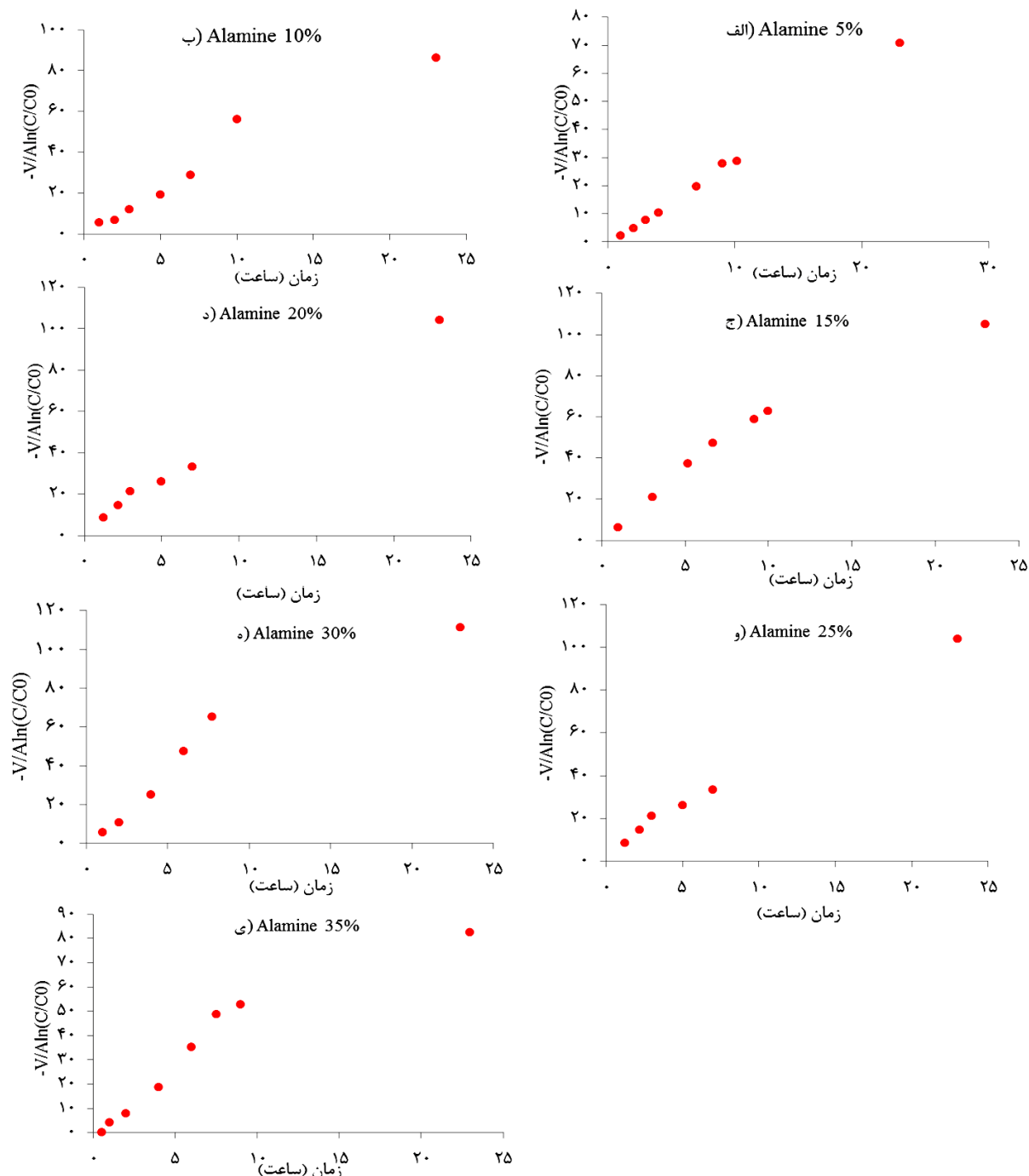
شکل (۵) (الف) نمودار شماتیک انتقال ژرمانیم از طریق سیستم غشای حلال آلی صفحه‌ای.

«خوراک-غشا» استخراج و سپس با نفوذ طریق غشا، در فصل مشترک «غشا-استریپ» وارد فاز استریپ می‌شود. از آنجا که

همانطور که در این شکل مشاهده می‌شود، گونه‌های آنیونی ژرمانیم-تارتارات به کمک حامل در فصل مشترک فاز

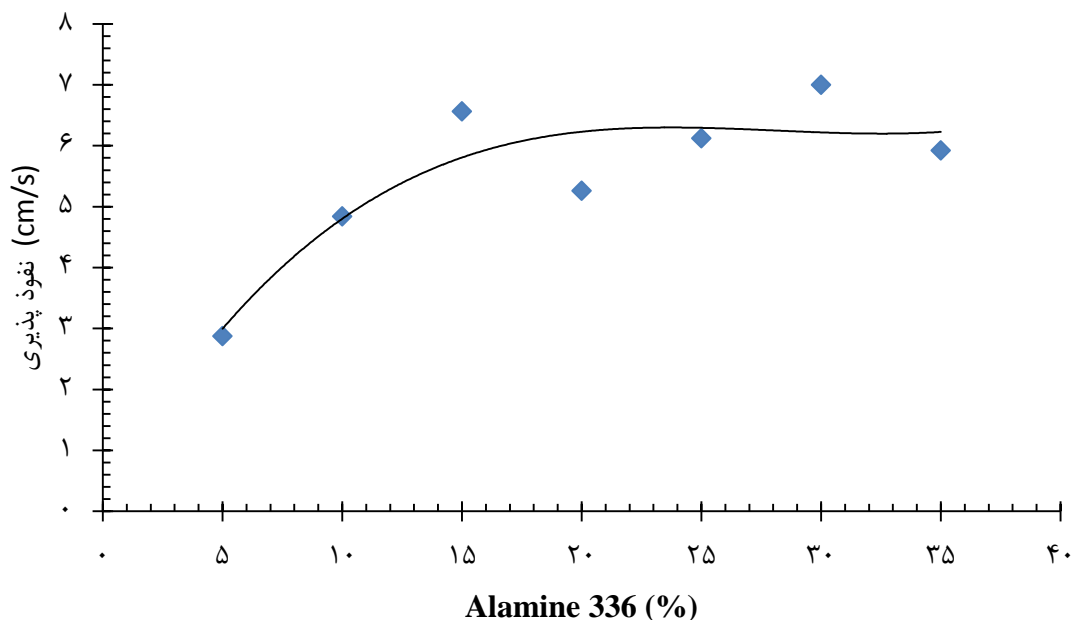
بصورت شکل ۷ به عنوان تابعی از غلظت استخراج کننده نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، انتقال ژرمانیم با افزایش غلظت حامل تا ۱۵ % v/v از ۲/۸۷ cm/h به ۶/۵۶ افزایش می‌یابد. با این حال، با ادامه افزایش غلظت استخراج کننده، انتقال به ۵/۲۶ cm/h کاهش و سپس به یک سطح ثابت (۵/۹۰ cm/h) می‌رسد (نمودار برازش در شکل ۷).

محیط استریپ، محلول HCl است، شناسایی نوع گونه‌های ژرمانیم بسیار مشکل است. بنابراین، گونه‌های مختلف را می‌توان در شکل یاد شده مشاهده کرد. همانطور که گفته شد، نمودار $-\frac{V}{A} \ln(C_{f,0}/C_{f,t})$ به عنوان تابعی از t برای یافتن ضریب نفوذپذیری ژرمانیم در غلظت‌های مختلف Alamine 336 قابل رسم است (شکل ۶). مقادیر بدست آمده برای P



شکل (۶) نمودار $-\frac{V}{A} \ln(C/C_0)$ در مقابل زمان (ساعت) برای غلظت‌های مختلف Alamine 336 (الف) ۵ % v/v (ب) ۱۰ % v/v (ج) ۱۵ % v/v (د) ۲۰ % v/v (و) ۲۵ % v/v (ه) ۳۰ % v/v (ی) و ۳۵ % v/v.

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 بطوریکه با افزایش غلظت استخراج کننده و افزایش ویسکوزیته (جدول ۱)، روند افزایش نفوذ گونه‌ها کند می‌شود [۱۳، ۲۲، ۲۳]. بنابراین، ویسکوزیته بالا در فاز حامل با غلظت بالا منجر به کاهش انتقال کمپلکس ژرمانیم-Alamine از طریق غشا شد. این رفتار را می‌توان در نمودار رسم شده در شکل ۷ مشاهده کرد. طبق این نتایج، غلظت Alamine 336 بهینه جهت انتقال ژرمانیم معادل ۱۵٪ بدست آمد.



شکل (۷) (الف) اثر Alamine 336 بر نفوذپذیری (P) ژرمانیم در سیستم FSSLM.

جدول ۲ فاکتور جدایش $\alpha\text{Ge}/\text{Zn}$, $\alpha\text{Ge}/\text{Cd}$, $\alpha\text{Ge}/\text{Co}$ و $\alpha\text{Ge}/\text{Ni}$ را نشان می‌دهد. از آن جا که غلظت روی و نیکل در فاز استریپ زیر ۱۰ و ۵ mg/L بوده و غلظت سایر ناخالصی‌ها نزدیک صفر است، محاسبه این فاکتور به دلیل افت دقت و نیز به دلیل خطای غیر قابل چشم‌پوشی در آنالیز غلظت‌های پایین، نادقیق است. همانطور که در این جدول مشاهده می‌شود، مقادیر فاکتور جدایش برای Ge/Zn به بینهایت میل پیدا می‌کند. این مقادیر برای Ge/Ni نیز در غلظت‌های بالا فاز حامل به بینهایت میل می‌نماید. مقدار فاکتور جدایش برای Ge/Cd در غلظت ۵٪ Alamine 336 معادل ۲۸۹/۹۰ بوده و با افزایش این غلظت تا ۱۵٪ به ۳۱۲۳/۸۱ می‌رسد.

این رفتار احتمالاً به دلیل افزایش ویسکوزیته و هدایت الکتریکی در غلظت‌های بالای Alamine 336 و نیز افزایش مقاومت غشا اتفاق افتاده است [۱۳، ۲۱]. در فرآیند استخراج حلالی، مشاهده شد که با افزایش غلظت استخراج کننده در فاز آلی، درصد استخراج به دلیل تشکیل کمپلکس استخراج کننده-ژرمانیم افزایش می‌یابد. بنابراین، پیش‌بینی می‌شد که این رفتار در فرآیند SLM 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 (driving force) برای انتقال ژرمانیم از طریق غشا می‌شود. با

این در حالی است که در غلظت ۲۰٪ Alamine 336 مقدار فاکتور جدایش کاهش یافته و سپس با افزایش غلظت فاز حامل به بینهایت میل می‌کند. افزایش و کاهش مشابهی برای فاکتور جدایش Ge/Zn مشاهده شد. طبق جدول ۲، افزایش فاکتور جدایش Ge/Zn تا غلظت ۱۵٪ دیده می‌شود ولی کاهش انتقال ژرمانیم در اثر افزایش ویسکوزیته فاز حامل در غلظت‌های بالاتر، منجر به انتخاب غلظت ۱۵٪ v/v برای Alamine 336 به عنوان حالت بهینه شد. بطورکلی، زمان انتقال در روش غشای حلال آلی (۲۰ ساعت) در مقایسه با استخراج مایع-مایع (۵ دقیقه) (با وجود انتقال تمامی ژرمانیم از فاز خوراک به فاز استریپ و مکانیزم مشابه) بسیار کند است.

جدول (۱) ویسکوزیته دینامیکی غلظت‌های مختلف Alamine 336

ویسکوزیته دینامیکی (mPa.s)	Alamine 336 (%)
۱/۶۸	۵
۳/۸۶	۱۰
۶/۵۰	۱۵
۹/۶۲	۲۰
۱۳/۴۲	۲۵
۱۷/۵۲	۳۰
۲۲/۰.۸	۳۵

جدول (۲) فاکتور جدایش $\alpha_{Ge/Ni}$ و $\alpha_{Ge/Zn}$, $\alpha_{Ge/Cd}$, $\alpha_{Ge/Co}$

$\alpha_{Ge/Zn}$	$\alpha_{Ge/Cd}$	$\alpha_{Ge/Co}$	$\alpha_{Ge/Ni}$	Alamine 336 (%)
۲۸۷	۲۸۹/۹۰	∞	۲۸۷	۵
۳۰۶/۱۵	۴۹۶/۲۵	∞	۳۰/۶۱	۱۰
۸۴۱/۰.۲	۳۱۲۳/۸۱	∞	∞	۱۵
۴۰۶/۹۲	۵۵۶/۸۴	∞	∞	۲۰
۷۸۰/۸۲	∞	∞	∞	۲۵
۲۵۵۶/۵۲	∞	∞	∞	۳۰
۳۴۵۸/۸۲	∞	∞	∞	۳۵

۵

اهش

می‌یابد. طبق نتایج فاز حامل با غلظت ۱۵٪ برای انتقال موثر ژرمانیم از فاز خوراک به فاز استریپ کافی است.

در مقایسه با شرایط مشابه استخراج مایع-مایع ژرمانیم، با وجود انتقال تمامی ژرمانیم از فاز خوراک به فاز استریپ، زمان این انتقال در مقایسه با سیستم مایع-مایع (۱۵ دقیقه) بسیار زیاد است.

مراجع

- [1] F. Arroyo and C. Fernández-Pereira (2008) "Hydrometallurgical Recovery of Germanium from Coal Gasification Fly Ash. Solvent Extraction Method", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47, 3186-3191.
- [2] F. Liu, Z. Liu, Y. Li, B.P. Wilson, Z. Liu, L. Zeng, and M. Lundström (2017) "Recovery and separation of gallium(III) and germanium(IV) from zinc refinery residues : Part II: Solvent extraction", *Hydrometallurgy*, 171, 149-156.
- [3] B. Swain, K. Sarangi, and R. Prasad Das (2005) "Separation of Cadmium and Zinc by Supported Liquid Membrane Using TOPS-99 as Mobile Carrier", *Separation Science and Technology*, 39, 2171-2188.
- [4] B. Swain, J. Jeong, J.-c. Lee, and G.-H. Lee (2007) "Extraction of Co(II) by supported liquid membrane and solvent extraction using Cyanex 272

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق استخراج مایع-مایع ژرمانیم در حضور فلزات سنگین مختلف و نیز انتقال آن در سیستم غشای حلال آلی صفحه‌ای بررسی شده است. برای بررسی عملکرد سیستم استخراج مایع-مایع، تاثیر غلظت استخراج‌کننده، غلظت اسید تارتاریک به عنوان کمپلکس‌ساز، غلظت اسید کلریدریک به عنوان فاز استریپ‌کننده بررسی شد. با انجام آزمایش‌های تاثیر غلظت Alamine 336 بر استخراج حلالی ژرمانیم، غلظت v/v ۱۰٪ به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد. نتایج نشان داد، با افزودن اسید تارتاریک به میزان دو برابر غلظت مولی ژرمانیم موجود در محلول یعنی $2/75\text{mM}$ در حدود $98/6\%$ از ژرمانیم استخراج می‌شود. با افزایش غلظت اسید کلریدریک تا 1 M ، درصد استخراج ژرمانیم تا حدود 98% افزایش یافته و پس از آن با افت حدود $3/5\%$ به سطح پایداری می‌رسد. نتایج آزمایش‌های غشای حلال آلی نشان داد که با افزایش غلظت فاز حامل و متعاقباً افزایش ویسکوزیته ضریب نفوذپذیری

- [15] F. Liu, Y. Yang, Y. Lu, K. Shang, W. Lu, and X. Zhao (2010) "Extraction of Germanium by the AOT Microemulsion with N235 System", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49, 10005-10008.
- [16] G.S. Pokrovski and J. Schott (1998) "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*, 62, 3413-3428.
- [17] P. Alumaa and J. Pentchuk (1998) "Ionic strength dependence of heavy metal tartrate complex stabilities", *Chromatographia*, 47, 77-80.
- [18] F.H.-J. Lin and C. Horváth (1992) "Measurement of stability constants for complexes of divalent cations with tartaric acid by ion chromatography", *Journal of Chromatography A*, 589, 185-195.
- [19] M.K. Jha, V. Kumar, and R. Singh (2002) "Solvent extraction of zinc from chloride solutions", *Solvent extraction and ion exchange*, 20, 389-405.
- [20] S.K. Sahoo (1991) "Reversed Phase Extraction Chromatographic Separation of Germanium with Aliquat 336S from Citric Acid", *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 64, 2484-2487.
- [21] A.A. Kalachev, L.M. Kardivarenko, N.A. Platé, and V.V. Bagreev (1992) "Facilitated diffusion in immobilized liquid membranes: experimental verification of the "jumping" mechanism and percolation threshold in membrane transport", *Journal of Membrane Science*, 75, 1-5.
- [22] M.E. Campderrós and J. Marchese (2001) "Transport of niobium(V) through a TBP-Alamine 336 supported liquid membrane from chloride solutions", *Hydrometallurgy*, 61, 89-95.
- [23] J. Marchese, M. Campderrós, and A. Acosta (1995) "Transport and separation of cobalt, nickel and copper ions with alamine liquid membranes", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 64, 293-297.
- as an extractant: A comparison study", *Journal of Membrane Science*, 288, 139-148.
- [5] P. Bose, M.A. Bose, and S. Kumar (2002) "Critical evaluation of treatment strategies involving adsorption and chelation for wastewater containing copper, zinc and cyanide", *Advances in Environmental Research*, 7, 179-195.
- [6] B. Swain, J. Jeong, J.-c. Lee, and G.-H. Lee (2007) "Separation of Co(II) and Li(I) by supported liquid membrane using Cyanex 272 as mobile carrier", *Journal of Membrane Science*, 297, 253-261.
- [7] é. Bauer, C. D.R., F. G., P., and B. Marchon (1983) *Process for Selective Liquid-Liquid Extraction of Germanium*, US Patent 4389379.
- [8] A.D. Schepper, M. Coussement, and A.V. Peteghem (1984) *Process for Separating Germanium From an Aqueous Solution by Means of an Alphahydroxyoxime*, US Patent 4432952.
- [9] D.A.D. Boateng, D.A. Neudorf, and V.N. Saleh (1990) *Recovery of Germanium From Aqueous Solutions by Solvent Extraction*, US Patent 4915919.
- [10] A. de Schepper (1976) "Liquid-liquid extraction of germanium by LIX 63", *Hydrometallurgy*, 1, 291-298.
- [11] D.D. Harbuck, J.C. Judd, and D.V. Behunin (1991) "Germanium solvent extraction from sulfuric acid solutions (and co-extraction of germanium and gallium)", *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 9, 383-401.
- [12] M.E. Campderrós and J. Marchese (2001) "Transport of niobium (V) through a TBP-Alamine 336 supported liquid membrane from chloride solutions", *Hydrometallurgy*, 61, 89-95.
- [13] J. Marchese, F. Valenzuela, C. Basualto, and A. Acosta (2004) "Transport of molybdenum with Alamine 336 using supported liquid membrane", *Hydrometallurgy*, 72, 309-317.
- [14] M.W. Ashraf and A. Mian (2006) "Selective separation and preconcentration studies of chromium (VI) with Alamine 336 supported liquid membrane", *Toxicological & Environmental Chemistry*, 88, 187-196.

Separation comparison of germanium in liquid-liquid and supported liquid membrane extraction systems from heavy metals

Hossein Kamran Haghighi, Mehdi Irannajad

Department of mining and metallurgical engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

ABSTRACT

In this research, in order to separate germanium from an aqueous solution containing tartaric acid, liquid-liquid extraction (LLX) and supported liquid membrane (SLM) were employed. In these systems, polytetrafluoroethylene (PTFE) as the membrane and Alamine 336 as the carrier/extractant were used. In the LLX system, the effect of concentrations of extractant, tartaric acid, and HCl as a strippant was studied. As a result, the germanium extraction efficiency increased 100% after reaching Alamine 336 concentration to 10 %v/v. At the tartaric acid concentration of 0.275 mM, the highest germanium extraction (98.6%) was obtained. According to the SLM experiments, the carrier concentration of 15 %v/v was enough for the efficient transport of germanium from feed to strip phase. In comparison with LLX system, despite transportation of all germanium species in the SLM system, the time of this process (20 h) is higher than that of the LLX system.

ARTICLE INFO

Article history:

Received: August 15, 2017

Received in revised form: November 30, 2017

Accepted: February 19, 2018

Key words:

Extraction
Transport
Germanium
Membrane
Amines