

## جدایش ژرمانیم در سیستم‌های مایع-مایع و غشای حلال آلی با Aliquat 336 از محلول آبی

حسین کامران حقیقی<sup>۱</sup>، مهدی ایران‌نژاد<sup>۲\*</sup><sup>۱</sup> فارغ‌التحصیل دکتری، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، h.kamran.h@aut.ac.ir<sup>۲</sup> دانشیار، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، iranajad@aut.ac.ir

(دریافت: ۲۸-۰۹-۱۳۹۶، پذیرش ۲۱-۰۱-۱۳۹۸)

## چکیده

ژرمانیم یکی از عناصر استراتژیک است که در محلول‌های آبی صنایع معدنی یافت می‌شود. برای استخراج و انتقال انتخابی ژرمانیم از محلول آبی حاوی کمپلکس‌ساز آنیونی اسید تارتاریک، به ترتیب از استخراج حلالی و غشای حلال آلی (SLM) با استخراج‌کننده Aliquat 336 استفاده شد. پارامترهای موثر در آزمایش‌های استخراج حلالی شامل غلظت استخراج‌کننده، نوع کمپلکس‌ساز و غلظت آن و غلظت فاز استریپ حاوی اسید کلریدریک بررسی شد. طبق نتایج، درصد استخراج ژرمانیم با افزایش غلظت فاز آلی تا غلظت ۷/۷ v/v به ۱۰۰ درصد می‌رسد. همچنین، اسید تارتاریک به عنوان بهترین کمپلکس‌ساز آنیونی ژرمانیم انتخاب شد. با افزودن اسید تارتاریک به میزان ۰/۲۷۵ mM درصد استخراج ژرمانیم به حدود ۹۹ درصد می‌رسد. در غلظت اسید کلریدریک ۲M، بیشترین درصد استریپ ژرمانیم یعنی ۹۹ درصد بدست آمد. بر اساس نتایج آزمایش‌های غشای حلال آلی صفحه‌ای، غلظت ۵ درصد حجمی Aliquat 336 به عنوان فاز حامل برای انتقال ژرمانیم از فاز خوراک به استریپ کافی است. در مقایسه دو سیستم، زمان انتقال در سیستم غشایی ۵۱۰ دقیقه ثبت شد که نسبت به زمان استخراج حلالی (۱۵ دقیقه) قابل توجه است.

## کلمات کلیدی

استخراج، انتقال، ژرمانیم، غشا، آمین.

## ۱- مقدمه

حاوی Zn، Cu، Fe، As و Ge با استفاده از غشای پلی‌پروپیلن و Cyanex 272 به عنوان فاز حامل بود. کمپلکس ژرمانیم- کاتکول می‌تواند با استفاده از غشای تبادل آنیونی مانند غشای RX-1 استخراج شود [۹]. در یک مطالعه دیگر، یک غشا فیبر توخالی متخلخل تولید شده با پلیمریزاسیون توانست ژرمانیم را از یک محلول آبی حذف کند [۱۰]. جداسازی ژرمانیمبا غشای تبادل یونی پلی سولفون گزارش شده است [۱۱]. درصد انتقال ژرمانیم با فیلتر غشا پلی‌سولفون به ۹۷ درصد می‌رسد. در مطالعه دیگر، غشا مایع پلیمری غیراکسین (ECA 4360J) و سوربیتان مونولیت (Span 80) به عنوان سطح‌ساز، Kelex 100 به عنوان فاز حامل و تولوئن و Escald 110 به عنوان رقیق‌کننده برای استخراج ژرمانیم از یک محلول اشباع حاوی Zn، Cd، Co و Fe استفاده شده است [۱۲]. در این سیستم، ژرمانیم با بازدهی ۹۵ درصد از محلول استخراج شد.

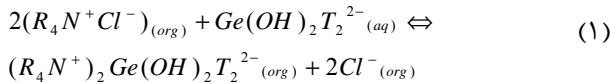
در این تحقیق، استخراج و انتقال ژرمانیم از محلول سنتزی با سیستم استخراج حلالی و غشای حلال آلی صفحه‌ای انجام شده است. در سیستم غشایی از غشای پلی تترافلورو اتیلن (PTFE) و Aliquat 336 به عنوان فاز حامل با غلظت‌های مختلف در غشا استفاده شد. پارامترهای موثری چون غلظت استخراج‌کننده، نوع کمپلکس‌ساز، غلظت اسید تارتاریک و اسید کلریدریک در سیستم استخراج حلالی و غلظت فاز حامل در انتقال ژرمانیم به کمک سیستم غشایی بررسی شده است.

## ۲- تئوری

Aliquat 336 یک مایع یونی به صورت  $R_4N^+Cl^-$  است که گونه‌های آنیونی را استخراج می‌کند. این نوع مایع یونی، آمین نوع چهارم است که کاتیون آلی بزرگی با یون کلر تشکیل می‌دهد. بخش مثبت آمونیوم Aliquat 336 می‌تواند با انواع آنیون‌ها در بازه pH وسیعی واکنش دهد [۱۳]. از آنجا که گونه‌های ژرمانیم در محیط آبی/ اسیدیبه شکل آنیونی نیست، برای تشکیل کمپلکس‌های آنیونی، کمپلکس‌سازی مانند اسید تارتاریک ( $C_4H_6O_6$ ) برای تشکیل گونه‌های آنیونی ژرمانیم- تارتارات استفاده می‌شود. در حضور  $C_4H_6O_6$  در محلول آبی، گونه‌های خنثی ژرمانیم  $(Ge(OH)_4)$  به  $(Ge(OH)_2(C_4H_4O_6)_i)^{2-}$  تغییر ماهیت می‌دهند. بنابراین، Aliquat 336 می‌تواند یک کمپلکس با گونه‌های منفی ژرمانیم  $((R_4N^+)_2Ge(OH)_2(C_4H_4O_6)_i)^{2-}$  در فصل مشترک محلول خوراکی و فاز غشا تشکیل دهد. این کمپلکس در طول غشا نفوذ

ژرمانیم شبه‌فلزی با نماد Ge در گروه کربن قرار دارد. این عنصر در حالت خالص درخشان، سخت و به رنگ خاکستری و از نظر شیمیایی مشابه همسایگان خود یعنی قلع و سیلیسیم است. ژرمانیم تصفیه شده یک نیم‌رسانا با ظاهری بسیار شبیه به سیلیسیم عنصری است. همانند سیلیسیم، ژرمانیم به صورت طبیعی واکنش داده و کمپلکس‌هایی را با اکسیژن در طبیعت شکل می‌دهد. ژرمانیم به عنوان نیم‌رسانا در ترانزیستورها و دیگر وسایل الکتریکی به کار می‌رود. امروزه، کاربرد آن در موارد یاد شده سهم کوچکی یافته و سیلیسیم با خلوص بسیار بالا جای آن را گرفته است. اخیراً، عمده ژرمانیم در سیستم‌های فیبرنوری، اپتیک مادون قرمز و کاربردهای سلول خورشیدی استفاده می‌شود. ترکیبات آن نیز برای پلیمریزاسیون کاتالیست‌ها و نانو-وایرها به کار گرفته می‌شود. این عنصر ترکیبات ارگانوفلزی مانند تترا اتیل ژرمان تشکیل داده که در شیمی آلی بسیار مفید است. از بین روش‌های هیدرومتالورژی، استخراج حلالی می‌تواند به عنوان یکی از روش‌های کارآمد برای بازیابی و پالایش محلول‌های حاوی ژرمانیم استفاده شود [۱، ۲]. KELEX100 [۳]، LIX 63 [۴]، TOA [۵، ۶] و Cyanex 301 [۷]، استخراج‌کننده‌هایی‌اند که برای استخراج ژرمانیم استفاده شده‌اند.

روش غشای مایع یکی از روش‌های پالایش محلول است که بیشتر در صنایع تصفیه آب به کار گرفته شده است. از انواع روش‌های غشایی می‌توان غشای پوشش پلیمری (PIM)، غشای مایع امولوسیونی (ELM) و غشای حلال آلی صفحه‌ای (SLM) را نام برد. علاوه بر این، غشاهای تبادل یونی نیز ممکن است برای استخراج ژرمانیم به کار گرفته شود. غشای تحت حمایت حلال یا غشای حلال آلی در واقع تجمع دو روش استفاده از غشا و استخراج حلالی است. عملیات استفاده از SLM برای جدایش فلزات و گونه‌ها از جمله ژرمانیم دارای پیچیدگی زیادی نیست. این روش مزایایی مانند انتقال فعال، قدرت انتخابی بالا، بزرگ مقیاس کردن ساده، انرژی مصرفی پایین، سرمایه‌گذاری کم و هزینه‌های عملیاتی پایین دارد. در حال حاضر مطالعات زیادی در مورد انتقال ژرمانیم با استفاده از غشای حلال آلی صفحه‌ای انجام نشده و بیشتر مطالعات معطوف به انواع دیگر غشاها بوده است. جداسازی انتخابی ایندیوم و ژرمانیوم از محیط آبی با استفاده از نانو فیلتراسیون و غشای مایع انجام شد [۸]. هدف از مطالعه یاد شده، جداسازی ژرمانیم با نانو فیلترکردن و سپس استخراج ایندیوم از محلول



جدول ۱- شرایط آزمایش‌های استخراج حلالی ژرمانیم با Aliquat 336

پارامتر	سطح پایین	سطح بالا
غلظت استخراج‌کننده	۰	۲۷/۷٪
غلظت اسید تارتاریک	۰/۲ برابر استوکیومتری غلظت ژرمانیم در محلول معادل ۰/۰۲۷۵mM	۲ برابر استوکیومتری غلظت ژرمانیم در محلول معادل ۰/۲۷۵ mM
غلظت اسید کلریدریک	۰/۲۵(M)	۲(M)

۳-۳- انتقال ژرمانیم از طریق غشای حلال آلی صفحه‌ای به کمک Aliquat 336

در این سری از آزمایش‌ها از Aliquat 336 به عنوان فاز حامل در خلل و فرج غشا استفاده شد. نماهای مختلفی از دستگاه مورد استفاده برای آزمایش‌های غشای حلال آلی صفحه‌ای در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، این دستگاه دارای دو سلول خوراک و استریپ است که غشای آغشته با فاز آلی در فلنجی که در بین آن دو قرار دارد، قرار می‌گیرد. پس از بسته شدن دو سلول، همزن‌های هر دو سلول داخل آن‌ها قرار می‌گیرد تا عملیات همزدگی را انجام دهد. تاثیر پارامترهایی چون غلظت فاز حامل، در بازه ۰/۵ تا ۱۰ درصد در آزمایش‌ها بررسی شد. همچنین شرایط محلول مورد آزمایش مشابه آنچه در آزمایش‌های استخراج حلالی شرح داده شد، بود. آزمایش‌ها در بازه زمانی صفر تا ۲۵ ساعت انجام شد.

۴-۳- معادلات مورد نیاز در محاسبات

شار انتقال ژرمانیم ( $J_{Ge}$ ) از خوراک در هر لحظه با غلظت  $C$  به فاز استریپ مطابق رابطه ۲ نوشته می‌شود:

$$J = PC \quad (2)$$

که در آن  $P$  ضریب نفوذپذیری است.

همچنین شار  $J$  در به صورت دیفرانسیلی مطابق رابطه ۳ نوشته می‌شود:

کرده و محلول HCl در لایه نفوذی غشا- استریپ آن را به فاز استریپ منتقل می‌کند.

### ۳- بخش تجربی

#### ۱-۳- مواد

در این تحقیق، محلول‌های سنتز شده با غلظت ژرمانیم ۱۰۰ mg/L از انحلال مقادیر مورد نظر  $GeO_2$  (مرک)، آلمان) در محیط آبی به دست آمد. برای بررسی انتقال عناصر سنگین در حضور ژرمانیم، از سولفات روی ( $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ )، سولفات کادمیم ( $CdSO_4$ )، سولفات کبالت ( $CoSO_4 \cdot H_2O$ )، و سولفات نیکل ( $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ ) تهیه شده از شرکت مرک استفاده شد.

از اسید تارتاریک، اولئیک، سیتریک و کاتکول (تهیه شده از شرکت مرک آلمان) در آزمایش‌های مختلف برای کمپلکس‌سازهای ژرمانیم استفاده شد. مایع یونی Aliquat 336 استخراج‌کننده نوع چهارم بوده است که از شرکت AlafaAesar تهیه شد. کلیه استخراج‌کننده‌ها با کروزین (سیگما-آلدریج) و ۱- دکانول (مرک) رقیق شدند.

#### ۲-۳- استخراج حلالی ژرمانیم با Aliquat 336

از آنجا که آزمایش‌های غشای حلال آلی بر پایه استخراج حلالی انجام می‌شود، بنابراین ابتدا به بررسی استخراج حلالی ژرمانیم به کمک Aliquat 336 پرداخته شد. اثر پارامترهای مهم مانند غلظت Aliquat 336، نوع کمپلکس‌ساز و غلظت آن و غلظت اسید کلریدریک در فاز استریپ در آزمایش‌های استخراج حلالی بررسی شدند. سطوح پارامترهای مطالعه شده در جدول ۱ آورده شده است. همان‌طور که گفته شد، محلول آبی حاوی ۱۰۰ میلی‌گرم/لیتر از هر یک از عناصر ژرمانیم، کبالت، کادمیم، نیکل و ۱۰۰۰ میلی‌گرم/لیتر حاوی عنصر روی در آزمایش‌ها استفاده شد. علت افزودن این عناصر به سیستم، وجود این عناصر در مواد معدنی حاوی سرب و روی و نیز خاکستر زغال است. آزمایش‌ها در نسبت فاز آلی به آبی ۱:۱، زمان تماس ۱۵ دقیقه و دمای اتاق انجام شد. برای پراکنده ساختن کامل دو فاز در همدیگر نیز از یک دستگاه لرزاننده مکانیکی (SBS اسپانیا) استفاده شد.

در محلول آبی حاوی اسید تارتاریک، ژرمانیم گونه آنیونی  $Ge(OH)_2T_2^{2-}$  با تارتارات ( $TC_4H_4O_6^{2-}$ ) تشکیل می‌دهد. واکنش  $Ge(OH)_2T_2^{2-}$  با Aliquat 336 در فاز آلی مطابق رابطه ۱ قابل انجام است:

آلی آغشته به Aliquat 336 و پارامترهای موثر بر آن بررسی می‌شود.

#### ۴-۲- اثر غلظت Aliquat 336

برای بررسی اثر غلظت استخراج‌کننده بر استخراج ژرمانیم با Aliquat 336، غلظت آن در بازه ۱۰٪ تا ۱٪ تغییر داده شد. محلول خوراک مورد استفاده حاوی ژرمانیم، روی، نیکل، کادمیم و کبالت هر یک به میزان ۱۰۰ میلی‌گرم/لیتر و مقدار روی ۱۰۰۰ میلی‌گرم/لیتر بود. میزان اسید تارتاریک افزوده شده به میزان ۲ برابر جرم مولی ژرمانیم موجود در محلول خوراک (۰٫۲۷۵ mM) تنظیم شد. همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت Aliquat 336 از صفر تا ۰٫۲ درصد استخراج ژرمانیم از حدود صفر به ۱۰۰ درصد افزایش می‌یابد. به بیان دیگر، درصد استخراج ژرمانیم از مقادیر غلظت ۱۰٪ تا ۰٫۲٪ به سطح ثابت ۱۰۰ درصد می‌رسد. درصد استخراج یون‌های فلزات دیگر بسیار ناچیز و قابل چشم‌پوشی است. علت عدم تشکیل کمپلکس بین تارتارات و فلزات سنگین پایین بودن ثابت تشکیل این کمپلکس‌ها نسبت به ژرمانیم تارتارات است. اثر غلظت استخراج‌کننده بر فاکتور جدایش ژرمانیم از فلزات مختلف در جدول ۲ نشان داده شده است. طبق این جدول با افزایش غلظت Aliquat 336 از ۰٫۱٪ تا ۰٫۲٪، فاکتور جدایش به تدریج افزایش یافته است و از مقدار صفر برای غلظت‌های پایین به مقادیر بالای ۱۰<sup>۸</sup> در غلظت ۱۰٪ می‌رسد. علت پایین بودن این فاکتور برای عناصر مختلف در غلظت‌های پایین استخراج‌کننده، عدم استخراج ژرمانیم در این غلظت‌ها است.

#### ۴-۳- اثر نوع کمپلکس‌ساز بر استخراج ژرمانیم با Aliquat 336

در این بخش تعدادی از کمپلکس‌سازهایی که پیش‌بینی می‌شد که توانایی تشکیل کمپلکس آنیونی با ژرمانیم دارد، در آزمایش‌های استخراج حلالی به کار گرفته شد. اسید تارتاریک، اسید سیتریک، اسید اولئیک و کاتکول از جمله این موادند. شکل ۳، اثر کمپلکس‌سازهای یاد شده را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، در حضور اسید تارتاریک و سیتریک به میزان دو برابر غلظت مولی ژرمانیم موجود در محلول، تمامی ژرمانیم با Aliquat 336 با غلظت ۱ درصد استخراج می‌شود. نحوه کمپلکس‌سازی اسید تارتاریک با ژرمانیم در بخش تئوری توصیف شد. نتایج استخراج حلالی اسید سیتریک با فرمول مولکولی C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> نشان می‌دهد که کمپلکس‌سازی ژرمانیم و این نوع اسید منجر به تشکیل

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

که در آن:

$V$  حجم محلول

$A$  مساحت سطح موثر غشا

با توجه به رابطه ۲ و با انتگرال‌گیری از رابطه ۳، رابطه ۴ به صورت زیر قابل بازنویسی است:

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

با رسم نمودار  $-\frac{V}{A} \ln(C_f / C_{f, total})$  در مقابل  $t$  (زمان) ضریب نفوذپذیری  $P$  از شیب نمودار محاسبه می‌شود. همچنین، مقدار درصد انتقال (%T) یا استخراج (%E) در آزمایش‌ها بر پایه رابطه ۵ به دست می‌آید:

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

جدایش ژرمانیم از فلزات سنگین در سیستم غشای حلال آلی، به کمک فاکتور جدایش ( $\alpha$ ) طبق رابطه ۶ قابل محاسبه است:

$$\alpha_{Ge/Me} = \frac{P_{Ge}}{P_{Me}} \quad (6)$$

یا

$$\alpha_{Ge/Me} = \frac{D_{Ge}}{D_{Me}} \quad (6)$$

که در آن:

$P$  ضریب نفوذپذیردر غشا

$D$  ضریب توزیع در استخراج حلالی

$Me$  فلز مورد نظر

غلظت فلزات مورد نظر با دستگاه ICP-OES ساخت شرکت Agilent آمریکا تعیین شد. همچنین، آزمایش‌ها تکرارپذیر بوده و خطای نتایج که در بازه صفر تا ۵ درصد متغیرند در نمودارها نشان داده شده است.

#### ۴- نتایج و بحث

##### ۴-۱- استخراج حلالی ژرمانیم با Aliquat 336

در این بخش نتایج مطالعات انجام شده بر روی استخراج حلالی ژرمانیم در حضور فلزات سنگینی چون روی، نیکل، کادمیم و کبالت به عنوان ناخالصی ارایه می‌شود. همچنین، نتایج و تحلیل مربوط به انتقال ژرمانیم به کمک غشای حلال

توجه به اینکه فاکتور جدایش ژرمانیم از فلزات سنگین به بی نهایت میل می‌کند، نتایج مربوط نشان داده نشده است.

#### ۴-۵- استریپ ژرمانیم از Aliquat 336 باردار و تاثیر غلظت ماده استریپ‌کننده

برای بررسی استریپ ژرمانیم از Aliquat 336 باردار با غلظت ۱٪v/v که حدود ۱۰۰ میلی‌گرم/لیتر ژرمانیم استخراج کرده است، استفاده شد. با توجه به سوابق تحقیق، اسیدهای معدنی مانند اسید کلریدریک قادر به استریپ ژرمانیم از Aliquat 336 هستند [۱۴]. شکل ۵ اثر غلظت این اسید بر درصد استریپ ژرمانیم را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود، با افزایش غلظت اسید تا ۱ M، درصد استخراج ژرمانیم تا حدود ۹۸ درصد افزایش می‌یابد و با افزایش بیشتر تا این مقدار به ۹۹ درصد نیز می‌رسد. درصد استخراج عناصر دیگر نیز بسیار ناچیز است. از آنجا که غلظت فلزات سنگین استخراج شده با Aliquat 336 تقریباً صفر است، فاکتور جدایش در فاز استریپ به بی‌نهایت میل می‌کند که در اینجا نمایش داده نشده است.

#### ۴-۶- انتقال ژرمانیم در سیستم غشای حلال آلی صفحه‌ای

انتقال انتخابی ژرمانیم از یک محلول حاوی ۱۰۰ میلی‌گرم/لیتر از هر یک از عناصر کبالت، کادمیم، نیکل و نیز روی به میزان ۱۰۰۰ میلی‌گرم/لیتر با Aliquat 336 با غلظت‌های مختلف ۰٫۱ تا ۱٪v/v در یک سیستم FSSLM با غشای PTFE با ابعاد منافذ ۰٫۴۵ μm بررسی شد. طبق بحث انجام شده در بخش تئوری، مولکول‌های Aliquat 336 در فاز غشا، کمپلکس‌هایی را با گونه‌های آنیونی ژرمانیم در لایه نفوذی تشکیل می‌دهند و بدین ترتیب ژرمانیم را از طریق غشا به سمت فاز استریپ (دریافت‌کننده) انتقال می‌دهند. بنابراین، این انتقال با افزایش غلظت استخراج‌کننده تسریع می‌یابد (جدول ۳). با افزایش غلظت فاز حامل تا ۵٪v/v ضریب نفوذپذیری از ۰٫۳ cm/h به ۹٫۵۴ می‌رسد. غلظت اضافی فاز حامل، ویسکوزیته حلال را در غشا افزایش می‌دهد و موجب کاهش آهنگ انتقال گونه‌های ژرمانیم از طریق غشا می‌شود [۱۵]. طبق جدول ۳، با افزایش غلظت فاز حامل از ۵ به ۱۰٪v/v، ضریب نفوذپذیری به ۲٫۸۸ cm/h کاهش یافته است. بنابراین، تعیین غلظت بهینه فاز حامل برای همپوشانی مزایا و معایب یاد شده در یک سیستم غشایی حایز اهمیت است. طبق نتایج درصد بازدهی انتقال ژرمانیم برای غلظت‌های Aliquat 336 معادل ۰٫۵٪v/v و ۱ کمتر از ۳ درصد بوده است به همین دلیل در نتایج شکل ۶ نشان داده نشده است. این نتیجه نشان

آنیون‌های ژرمانیم و اسید سیتریک شده که به طور کامل با Aliquat 336 قابل استخراج است. در مقابل، نتایج استخراج حلالی ژرمانیم در حضور اسید اولئیک ( $C_{18}H_{34}O_2$ ) نشان می‌دهد، تقریباً ژرمانیمی با Aliquat 336 استخراج نمی‌شود. این امر را می‌توان ناشی از دو احتمال دانست، یکی عدم تشکیل کمپلکس (چه مثبت، منفی یا خنثی) بین ژرمانیم و اسید اولئیک و دیگری عدم تشکیل کمپلکس آنیونی. علت این امر را می‌توان به طولانی بودن زنجیر هیدروکربنی اسید اولئیک نسبت داد. دیگر ماده‌ای که در سوابق تحقیق برای تشکیل کمپلکس آنیونی ژرمانیم به آن اشاره شده است، کاتکول ( $C_6H_6O_2$ ) است. در تحقیقی که در سال ۲۰۰۹ انجام شده است، روش هیدروماتالورژیکی برای استخراج ژرمانیم از محلول حاوی ژرمانیم و کاتکول پیشنهاد شده است [۶]. در این تحقیق، ابتدا کمپلکس‌سازی ژرمانیم با کاتکول در محلول آبی انجام شده و سپس کمپلکس ژرمانیم-کاتکول ( $Ge(C_6H_4O_2)_3^{2-}$ ) با TOA (تری‌اکتیل آمین) استخراج می‌شود. طبق نتایج، حدود ۸۵ درصد ژرمانیم از محلول استخراج شده که نشان-دهنده کارایی خوب این کمپلکس‌ساز است ولی ماهیت آروماتیکی و سمی بودن آن انتخاب این ماده را با تردید روبه‌رو کرد. به این ترتیب، طبق نتایج اسید تارتاریک با توجه به کارایی بالا و سمی نبودن آن به عنوان کمپلکس‌ساز آنیونی ژرمانیم انتخاب شد.

#### ۴-۴- اثر غلظت اسید تارتاریک بر استخراج ژرمانیم

طبق نتایج بخش قبل، اسید تارتاریک به عنوان بهترین کمپلکس‌ساز در بین مواد انتخاب شد. همان‌طور که در بخش تئوری گفته شد، نقش این ماده تشکیل کمپلکس‌های آنیونی ژرمانیم-تارتارات است که قابل استخراج با استخراج‌کننده‌های آمینی مانند Aliquat 336 است. طبق شکل ۴، نبود اسید تارتاریک معادل عدم استخراج گونه‌های ژرمانیم است. طبق نتایج، در غلظت اسید تارتاریک معادل ۱ برابر غلظت ژرمانیم موجود در محلول (۰٫۱۳۷ mM)، درصد استخراج ژرمانیم تا حدود ۸۶٫۵۸ درصد افزایش می‌یابد. با افزودن اسید تارتاریک به میزان ۱٫۵ برابر غلظت مولی ژرمانیم در حدود ۹۸٫۹۴ درصد از ژرمانیم استخراج می‌شود. با افزایش این میزان تا نسبت ۲ برابر، درصد استخراج به ۹۹ درصد می‌رسد. با توجه به نتایج، مقدار لازم برای واکنش کامل یون‌های ژرمانیم با تارتارات حضور تقریباً دو مول آنیون‌های تارتارات به ازای یک مول ژرمانیم (معادل ۰٫۲۷۵ mM) است. طبق شکل ۴، مقادیر ناچیزی از روی، نیکل، کادمیم و کبالت استخراج شده است. با

آلی صفحه‌ای می‌پردازد. در استخراج حلالی، بررسی انواع کمپلکس‌سازها، تاثیر غلظت حلال و غلظت اسید کلریدریک به عنوان فاز استریپ‌کننده مورد بررسی قرار گرفت. طبق نتایج، با افزایش غلظت حلال در بازه صفر تا ۲ v/v، درصد استخراج ژرمانیم از صفر درصد به یک سطح ثابت ۱۰۰ درصد می‌رسد. یکی دیگر از عوامل موثر بر استخراج ژرمانیم حضور کمپلکس‌ساز آنیونی برای تبدیل ژرمانیم به گونه‌های آنیونی است. اسید تارتاریک و سیتریک به همراه کاتکول طبق نتایج بیشترین درصد استخراج را نشان دادند. نتایج نشان داد، با افزودن اسید تارتاریک به میزان دو برابر غلظت مولی ژرمانیم موجود در محلول (معادل ۰/۲۷۵ mM) در حدود ۱۰۰ درصد از ژرمانیم در غلظت ۲ v/v استخراج می‌شود. با افزایش غلظت اسید کلریدریک تا ۲M، درصد استخراج ژرمانیم در حالتی که تمام پارامترها ثابت است، افزایش می‌یابد. طبق نتایج که در شکل ۶ نشان داده شده است، با افزایش غلظت Aliquat 336 تا ۵ v/v، آهنگ انتقال افزایش یافته و با افزایش بیشتر غلظت، آهنگ انتقال تغییر چندانی نداشته است. در مقایسه دو سیستم استخراج حلالی و غشای حلال آلی، زمان انتقال کامل گونه‌ها به ترتیب ۱۵ و ۵۱۰ دقیقه در بهترین حالت است که نشان-دهنده کندی فرآیند غشایی است.

می‌دهد که این غلظت‌ها برای تشکیل کمپلکس‌های آنیونی ژرمانیم و مولکول‌های حامل کافی نیست. با این حال، درصد بازدهی انتقال به طور قابل توجهی با افزایش غلظت حامل افزایش می‌یابد. همان‌طور که در شکل ۶ نشان داده شده است، تفاوت زیادی بین نمودارهای انتقال مربوط به بازه ۵ تا ۱۰ درصد وجود ندارد. در این بازه پس از ۲۰ ساعت، تمام ژرمانیم تقریباً به فاز دریافت‌کننده وارد می‌شود. در مقایسه دو سیستم استخراج حلالی و غشای حلال آلی، زمان انتقال کامل گونه‌ها به ترتیب ۱۵ و ۵۱۰ دقیقه در بهترین حالت است که نشان-دهنده کندی فرآیند غشایی است.

طبق نتایج، از آنجا که انتقال ژرمانیم در غلظت حامل کمتر از ۲ v/v از ۳ درصد تجاوز نمی‌کند، فاکتورهای جدایش برای این غلظت‌ها قابل محاسبه نیست. مقادیر فاکتور جدایش نشان داده شده در جدول ۳ بیانگر این است که ژرمانیم به آسانی از کادمیم و کبالت در هر غلظتی جدا می‌شود. همچنین، جدایش کامل ژرمانیم از روی در غلظت‌های ۲ و ۵ مشاهده شد. علاوه بر این، جدایش خوب بین ژرمانیم و نیکل نیز قابل دستیابی است. برخلاف جدایش ناکامل در برخی غلظت‌ها، بازدهی انتقال برای فلزات سنگین کمتر از ۰/۵ درصد است که نشان‌دهنده انتقال ناچیز آن‌ها است.

## ۵- نتیجه‌گیری

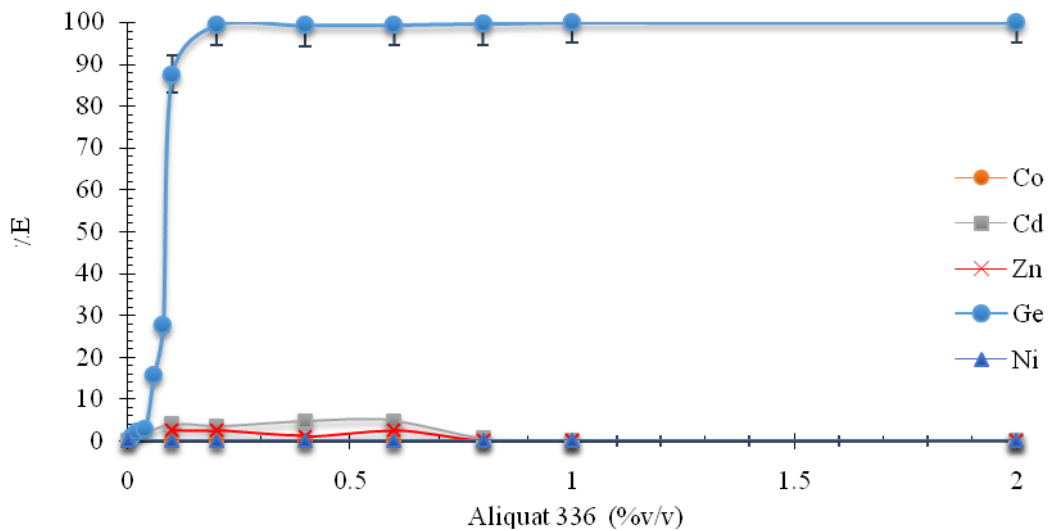
این مقاله به بررسی استخراج حلالی ژرمانیم در حضور فلزات سنگین مختلف و نیز انتقال آن در سیستم غشای حلال

جدول ۲- اثر غلظت Aliquat 336 بر فاکتور جدایش در سیستم استخراج حلالی.

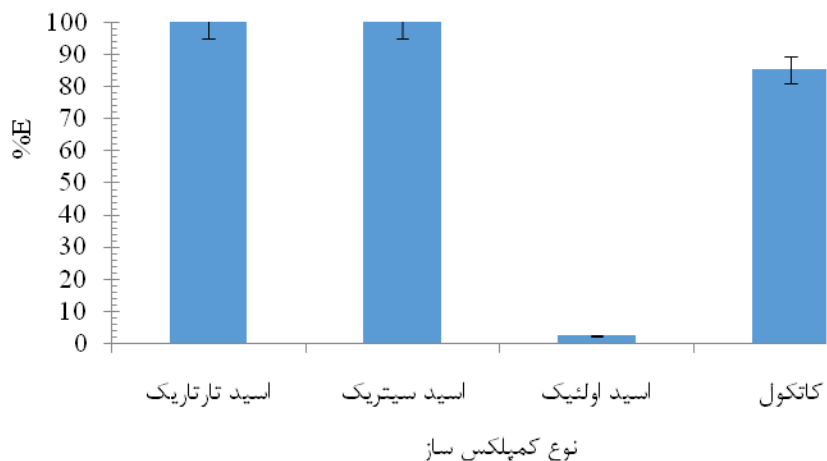
$\alpha_{Ge/Zn}$	$\alpha_{Ge/Cd}$	$\alpha_{Ge/Co}$	$\alpha_{Ge/Ni}$	Aliquat 336 (%v/v)
۰	۰	۰	۰	۰/۰۱
۰	۰	۰	۰	۰/۰۲
۰	۰	۰	۰	۰/۰۴
۰	۰	۰	۰	۰/۰۶
۰	۰	۰	۰	۰/۰۸
۲۸	۲۰	۱۲۶	۲۰۷	۰/۱
۵۰۹	۱۷۲	۷۵۵۶	۵۴۱۳	۰/۲
۴۷۴	-	۱۳۶۴۶۰	۶۴۶۲	۰/۴
۵۵۱	-	۳۹۶۲	۱۱۲۰۷	۰/۶
۶۸۸	۱۱۹	۳۹۶۱	۱۵۳۴۲	۰/۸
$۴۳۱۹۸۵۶۷$	$۳/۶۶ \times 10^8$	$۴/۴۴ \times 10^8$	$۳/۲۵ \times 10^8$	۱
$۳/۹۶ \times 10^8$	$۴ \times 10^8$	$۱/۷۶ \times 10^9$	$۲/۹۰ \times 10^9$	۲



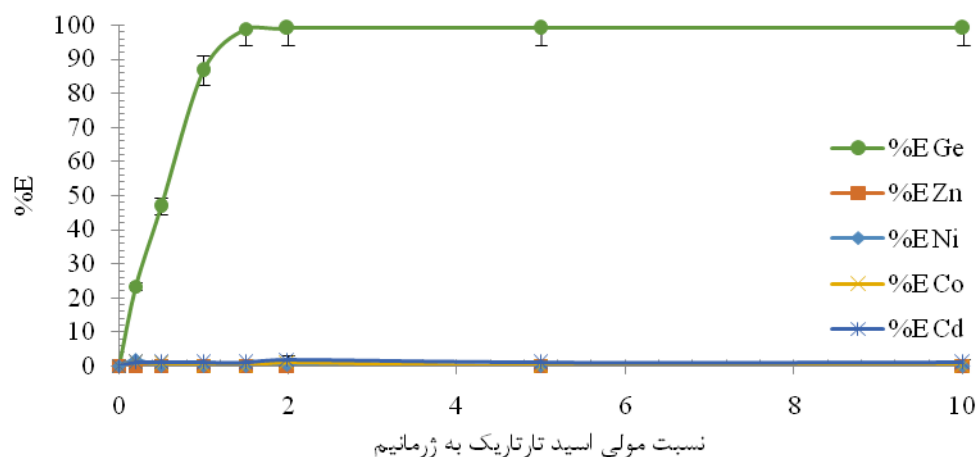
شکل ۱- نماهای مختلفی از تجهیز مورد استفاده در سیستم غشای حلال آلی صفحه‌ای.



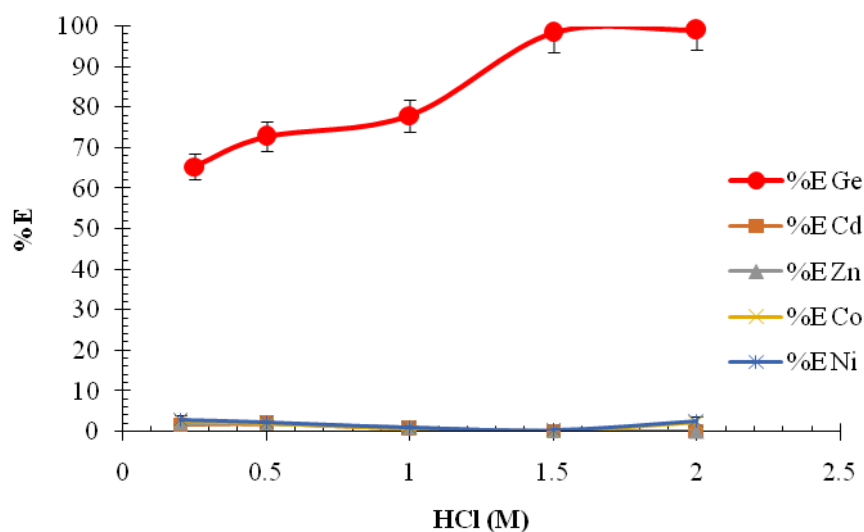
شکل ۲- اثر غلظت Aliquat 336 بر درصد استخراج ژرمانیم و فلزات سنگین (غلظت ژرمانیم، ۱۰۰ میلی‌گرم / لیتر، اسید تارتاریک معادل ۲ برابر مولی مقدار ژرمانیم (معادل ۰/۲۷۵ mM) و زمان تماس ۱۵ دقیقه).



شکل ۳- اثر غلظت نوع کمپلکس‌ساز بر درصد استخراج ژرمانیم با Aliquat 336 (غلظت ژرمانیم ۱۰۰ میلی‌گرم / لیتر، کمپلکس‌ساز معادل ۲ برابر مولی مقدار ژرمانیم و زمان تماس ۱۵ دقیقه).

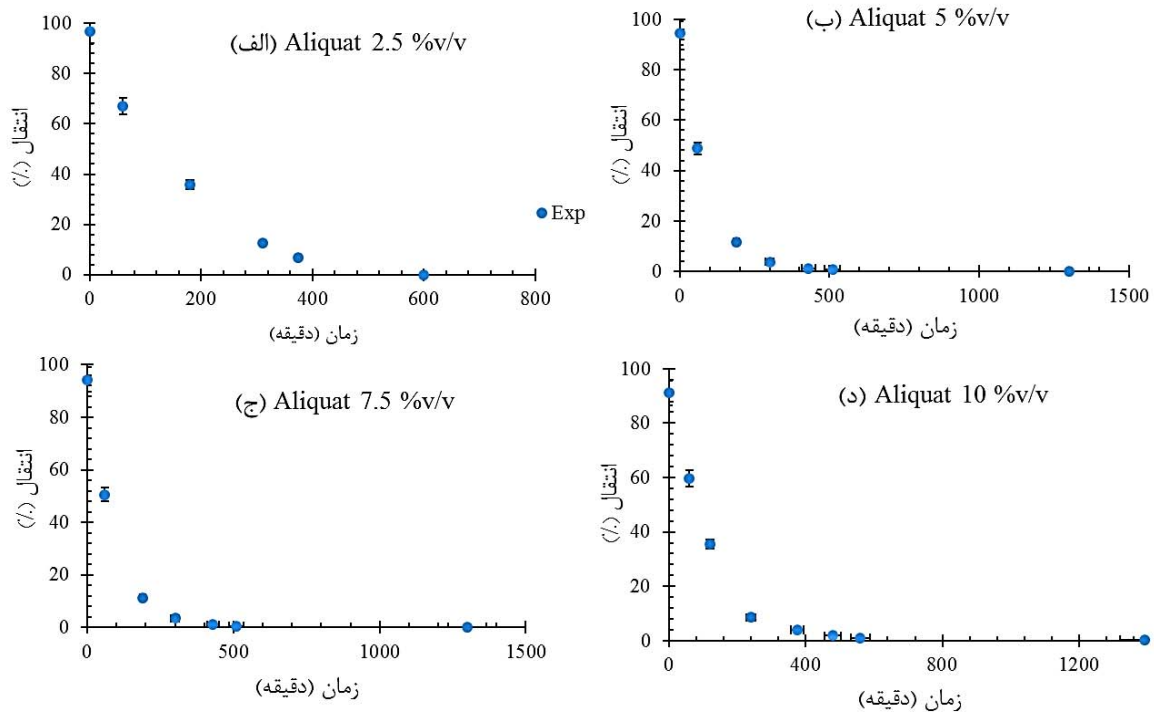


شکل ۴- اثر اسید تارتاریک بر درصد استخراج ژرمانیم (غلظت ژرمانیم ۱۰۰ میلی‌گرم / لیتر، اسید تارتاریک معادل ۲ برابر مولی مقدار ژرمانیم (معادل ۰.۲۷۵ mM)، غلظت Aliquat 336 برابر ۲% v/v و زمان تماس ۱۵ دقیقه).



شکل ۵- اثر غلظت اسید کلریدریک بر درصد استریپ ژرمانیم (غلظت Aliquat 336 برابر ۱% v/v و زمان تماس ۱۵ دقیقه).





شکل ۶- اثر غلظت Aliquat 336 (HCl) بر غلظت ژرمانیم در فاز خوراک در سیستم غشای حلال آلی.

جدول ۳- اثر غلظت Aliquat 336 بر فاکتور جدایش در سیستم FSSLM

P (cm/h)	$\alpha_{Ge/Zn}$	$\alpha_{Ge/Cd}$	$\alpha_{Ge/Co}$	$\alpha_{Ge/Ni}$	Aliquat (%v/v)
۰٫۰۳	-	-	-	-	۰٫۵
۲٫۳	-	-	-	-	۱
۷٫۲	$\infty$	$\infty$	$\infty$	۶۹۲٫۳۱	۲٫۵
۹٫۵۴	$\infty$	$\infty$	$\infty$	۶۰۷٫۶۴	۵
۵٫۹۸	۱۳۵۹٫۰۹	$\infty$	$\infty$	۶۰۰	۷
۲٫۸۸	۴۱۱٫۴۳	$\infty$	$\infty$	۴۸۰	۱۰

#### منابع و مراجع

- De Schepper, A.; 1976; "Liquid-liquid extraction of germanium by LIX 63", Hydrometallurgy, 1(3), 291-298.
- Arroyo, F.; and C. Fernández-Pereira; 2008; "Hydrometallurgical recovery of germanium from coal gasification fly ash. solvent extraction method", Industrial & Engineering Chemistry Research, 47(9), 3186-3191.
- Arroyo, F.; O. Font; and C. Fernandez-Pereira; 2009; "Germanium and gallium extraction from gasification fly ash: optimisation for up-scaling a recovery process", 2009 World of coal ash conference,
- Harbuck, D.D.; J.C. Judd; and D.V. Behunin; 1991; "Germanium solvent extraction from
- Swain, B., et al.; 2007; "Separation of Co(II) and Li(I) by supported liquid membrane using Cyanex 272 as mobile carrier", Journal of Membrane Science, 297(1), 253-261.
- Bose, P.; 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(1), 179-195.
- Bauer, é., et al., 1983, US patent: Process for Selective liquid-liquid extraction of germanium. US4389379 A.

- spectrophotometry*", Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 24, 322-325.
12. Tutkun, O.; N. Demircan; and R.A. Kumbasar; 1999; "*Extraction of germanium from acidic leach solutions by liquid membrane technique*", Clean Products and Processes, 1(2), 148-153.
  13. Nayl, A.A.; 2010; "*Extraction and separation of Co(II) and Ni(II) from acidic sulfate solutions using Aliquat 336*", Journal of Hazardous Materials, 173(1-3), 223-230.
  14. Kamran Haghghi, H., 2018, Mining and Metallurgical Engineering, "*Study of effective parameters on the performance of supported liquid membranes in the extraction of germanium*" (In Persian). PhD Thesis: p. 188.
  15. Bhatluri, K.K., et al.; 2014; "*Supported liquid membrane-based simultaneous separation of cadmium and lead from wastewater*", Journal of Membrane Science, 459, 256-263.
  8. Werner, A., et al.; 2015; "*Selective separation of indium and germanium from leaching solutions using membrane technology*", ChemieIngenieurTechnik, 87(12), 1826-1832.
  9. Kuroiwa, K., et al.; 2014; "*Recovery of germanium from waste solar panels using ion-exchange membrane and solvent extraction*", Minerals Engineering, 55, 181-185.
  10. Ozawa, I., et al.; 2000; "*High-speed recovery of germanium in a convection-aided mode using functional porous hollow-fiber membranes*", Journal of Chromatography A, 888(1), 43-49.
  11. Soylak, M.; and S. Yigit; 2015; "*Preconcentration-separation of germanium at ultra trace levels on polysulfone membrane filter and its determination by sulfuric acid solutions (and co-extraction of germanium and gallium)*", Solvent Extraction and Ion Exchange, 9(3), 383-401.