

## مطالعه پارامترهای مؤثر بر انتقال دیسپروسیم از میان غشای مایع تثبیت شده حاوی سیانکس ۲۷۲ به عنوان حامل

فاضل ضحاک‌فر، پریسا ظاهری\*، محمد فنادی مراغه

پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۸۴۸۶-۱۱۳۶۵، تهران- ایران

\*Email: Pzaheri@aeoi.org.ir

مقاله‌ی پژوهشی

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۹/۱۰/۲۷ تاریخ پذیرش مقاله: ۱۴۰۰/۲/۷

### چکیده

در این پژوهش استخراج دیسپروسیم با استفاده از سیستم غشای مایع تثبیت شده (SLM) مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش‌ها با استفاده از استخراج‌گر بیس (۲ و ۴-تری متیل پنتیل) فسفینیک اسید (Cyanex272) به عنوان حامل انجام شد. اثر پارامترهای مختلف نظیر دور هم زن، pH فاز خوراک، غلظت استخراج‌گر، غلظت اولیه فلز و اندازه حفرات غشا بر انتقال دیسپروسیم مورد مطالعه قرار گرفت. بیش‌ترین میزان تراوایی غشا با Cyanex272 در غلظت ۰.۶ M و pH اولیه فاز خوراک برابر با ۵ و هم‌چنین غلظت فاز عربان‌ساز ۱ M به دست آمد. در شرایط مطلوب، میزان تراوایی غشا  $2.15 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$  به دست آمد. بررسی میزان پایداری SLM در تمام شرایط آزمایشگاهی نشان داد که سیستم مورد استفاده در طول مدت ۶ دوره (سه روز) پایدار بوده و تراوایی کاهش چشم‌گیری نداشته است.

**کلیدواژه‌ها:** دیسپروسیم، غشای مایع تثبیت‌شده، تراوایی، عناصر نادر خاکی، سیانکس ۲۷۲

## Study of effective parameters on the transport of dysprosium through a supported liquid membrane containing Cyanex 272 as a carrier

F. Zahakifar, P. Zaheri\*, M. Ghanadi Maragheh

Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O.Box:11365-8486, Tehran-Iran

Research Article

Received 16.1.2021, Accepted 27.4.2021

### Abstract

In this study, the extraction of dysprosium was investigated using a supported liquid membrane (SLM) system. The experiments were performed using bis (2, 4, and 4-trimethylpentyl) phosphinic acid (Cyanex272) as the carrier. The effect of various parameters such as stirrer speed, feed phase pH, extractant concentration, initial metal concentration and membrane pore size on dysprosium transfer was studied. The highest membrane permeability was obtained with Cyanex272 at concentration of 0.6 M and initial pH of the feed phase equal to 5 and stripping phase concentration of 1 M. Under optimal conditions, the membrane permeability of  $2.15 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$  was obtained. Examination of SLM stability showed that the membrane used was stable for 6 periods (3 days) and permeability did not change significantly.

**Keywords:** Dysprosium, Supported liquid membrane, Permeability, Rare earth elements, Cyanex 272



## ۱. مقدمه

کاربردهای عناصر نادر خاکی در چند دهه اخیر چندین برابر افزایش و تقاضا برای آن‌ها در حد وسیعی رشد یافته است. کاربردهای متعدد این عناصر در صنایع اتمی، متالورژی، شیمیایی، کاتالیست، الکترونیک و مغناطیسی است. دیسپروسیم یکی از عناصر نادر خاکی است که سطح مقطع جذب نوترون نسبتاً بالایی دارد [۱] و از ترکیبات آن مانند دیسپروسیم تیتانات ( $Dy_2TiO_5$ )، دیسپروسیم هافنات ( $Hf_2DyO_5$ ) به عنوان مواد جاذب قابل اطمینان نوترون استفاده می‌شود.

طبق مطالعات صورت گرفته، روش‌های مختلفی برای خالص‌سازی و جداسازی عناصر نادر خاکی مانند رسوب‌دهی جزء به جزء، تبلور جزء به جزء، تبادل یون، استخراج با حلال استفاده شده است. در سال‌های اخیر، فن‌آوری جداسازی با غشای مایع (LM) به عنوان جایگزینی مناسب برای روش‌های متعارف استخراج با حلال استفاده شده است. این روش به دلیل هزینه‌های سرمایه‌گذاری و عملیاتی کم‌تر، مصرف انرژی کم‌تر، استفاده اقتصادی از استخراج‌گرهای گران‌قیمت و فاکتور جداسازی بالا همواره مورد توجه بسیاری از محققان بوده است [۲].

انتقال جرم در غشای مایع که تأثیرپذیر از شکل و ساختار غشای مایع بوده به دو دسته کلی روش‌های همراه با پراکندگی فاز (غشای مایع امولسیون) و روش‌های بدون پراکندگی فاز (غشای مایع توده‌ای و غشای مایع تثبیت‌شده) تقسیم می‌شود [۳]. غشای مایع تثبیت‌شده که غشای مایع پایه‌دار و حمایت شده هم نامیده می‌شود، حاصل اشباع کردن پایه جامد (نگه دارنده) متخلخل با حفرات میکرو با استفاده از مایع غشا که شامل رقیق‌کننده و استخراج‌گر است، می‌باشد. مزیت اساسی غشاهای مایع تثبیت‌شده نسبت به غشای امولسیون و غشای مایع توده‌ای به ترتیب عدم چالش تشکیل امولسیون و کاهش مصرف استخراج‌گر است [۴، ۵]. شکل‌های رایج غشای مایع تثبیت‌شده شامل صفحه مسطح<sup>۱</sup>، مدول مارپیچی<sup>۲</sup> و فیبر توخالی<sup>۳</sup> است [۲].

تاکنون محققان زیادی از روش غشای مایع برای استخراج عناصر نادر خاکی استفاده نموده‌اند [۶]. با این حال این فرایند تاکنون به مرحله صنعتی نرسیده و هم‌چنان نیازمند بهینه کردن پارامترها در جهت افزایش بازدهی و پایداری سیستم می‌باشد که در این بین، روش غشای مایع تثبیت‌شده از نوع

صفحه‌ای مسطح یکی از روش‌های ساده برای بررسی عملکرد روش غشای مایع است.

در یک طرف غشا واکنش بین ماده حل‌شونده و استخراج‌گر منجر به تشکیل کمپلکس ماده حل‌شونده- استخراج‌گر می‌شود و در طرف دیگر غشا این واکنش معکوس می‌شود، که در نتیجه آن ماده حل‌شونده به درون فاز عریان‌ساز رفته و ماده استخراج‌گر درون غشا می‌ماند تا این چرخه را تکرار کند. هدف از پژوهش حاضر، بررسی کارایی روش غشای مایع تثبیت‌شده از نوع صفحه‌ای مسطح حاوی حامل (استخراج‌گر) سیانکس ۲۷۲ جهت استخراج دیسپروسیم از محلول آبی بوده است. اثر پارامترهای مختلف نظیر دور هم‌زن، pH فاز خوراک، غلظت استخراج‌گر، غلظت اولیه فلز و اندازه حفرات غشا بر انتقال دیسپروسیم مورد مطالعه قرار گرفت.

## ۲. مواد و روش‌ها

## ۱.۲ مواد

از بیس (۲ و ۴-تری متیل پنتیل) فسفینیک اسید<sup>۴</sup> با نام تجاری Cyanex۲۷۲ به عنوان استخراج‌گر و از کروزن برای رقیق کردن آن استفاده شد تا فاز آلی تهیه گردد. برای انجام آزمایش‌ها پایه غشای تفلونی (PTFE) آب‌گریز ساخت شرکت Millipore آمریکا به کار گرفته شد. پایه پلیمری داخل فاز آلی قرار گرفت، تا فاز آلی توسط نیروهای موئینگی در داخل حفرات پایه پلیمری نفوذ کرده و غشا مایع تثبیت‌شده آماده گردد.

محلول خوراک از حل کردن دیسپروسیم نیترات ( $Dy(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ) در آب مقطر تهیه گردید و از نیتریک اسید یا سدیم هیدروکسید جهت تنظیم pH محلول استفاده شد. محلول فاز عریان‌ساز نیز از انحلال مقدار مشخصی از نیتریک اسید در آب مقطر تهیه گردید.

تمامی مواد به جز پایه غشای تفلونی، از شرکت مرک آلمان تهیه شده بود.

## ۲.۲ دستگاه‌ها

اندازه‌گیری pH فازهای آبی با استفاده از یک دستگاه pH متر Sartorius ساخت کشور آمریکا انجام شد. برای اندازه‌گیری کشش بین‌سطحی فازها یک دستگاه اندازه‌گیری کشش سطحی مدل Krüss GmbH ساخت کشور آلمان به کار گرفته شد. برای اندازه‌گیری ویسکوزیته نیز از ویسکومتر آبلود<sup>۵</sup> استفاده شد.

1. Flat Sheet Supported Liquid Membrane (FSLM)
2. Spiral Wound Supported Liquid Membrane (SWSLM)
3. Hollow Fiber Supported Liquid Membrane (HFSLM)



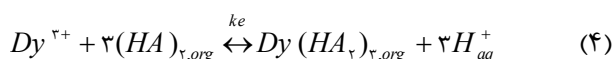
پارامترهای  $K_f$ ,  $D_{m,c}$ ,  $d_m$ ,  $Ke$  و  $\zeta$  به ترتیب ضریب انتقال جرم در فاز خوراک (m/s)، ضریب نفوذ کمپلکس در غشا (m/s)، ضخامت غشا (m)، ثابت تعادل واکنش، تخلخل غشا و پیچش غشا می‌باشند.

برای محاسبه درصد انتقال فلز از میان غشا نیز از رابطه زیر استفاده شده است:

$$\text{Extraction \%} = \left( \frac{[M^{3+}]_f - [M^{3+}]_{f_0}}{[M^{3+}]_{f_0}} \right) \times 100 \quad (3)$$

#### ۴.۲ مکانیسم انجام واکنش

با توجه به این‌که استخراج‌کننده اسیدی Cyanex۲۷۲ برای انجام آزمایش‌ها انتخاب شده است و در حلال‌های آلی با قطبیت کم، اسیدهای اورگانوفسفره به شکل دیمری  $(HA)_2$  وجود دارند، معادله واکنش استخراج به صورت معادله واکنش زیر در نظر گرفته شد [۸].



انتقال یون‌های دیسپروسیم از میان SLM توسط مکانیسم انتقال جفت شده متقابل انجام می‌گیرد. در این مکانیسم یون‌ها از فاز خوراک به فاز بازیاب‌کننده و پروتون‌ها برای جبران کاهش بار در فاز خوراک، در خلاف جهت منتقل می‌شوند. نیروی محرکه برای این مکانیسم انتقال، گرادیان غلظت پروتون‌ها است. بنابراین یون‌ها می‌توانند از فاز خوراک به فاز بازیاب‌کننده در خلاف جهت گرادیان غلظت خود منتقل شوند. این در حالی است که غلظت پروتون‌ها در فاز بازیاب‌کننده خیلی بیش‌تر از فاز خوراک باشد.

#### ۳. نتایج و بحث

##### ۱.۳ تعیین دور مناسب

آزمایش‌ها به منظور تعیین دور مناسب همزن (۵۰ تا ۶۰۰ rpm) انجام شد که نتایج آن در شکل ۱ نشان داده شده است. مشاهده شد که بیش‌ترین میزان استخراج در دور همزن ۵۰۰ rpm به دست می‌آید. از این‌رو در ادامه آزمایش‌ها، دور همزن‌ها در دو فاز خوراک و عریان‌ساز در ۵۰۰ rpm تنظیم شده است.

##### ۲.۳ بررسی تأثیر pH فاز خوراک

زمانی‌که یون‌های دیسپروسیم از فاز خوراک به فاز عریان‌ساز منتقل می‌شوند، پروتون‌ها در جهت مخالف حرکت می‌کنند. در واقع گرادیان غلظت پروتون‌ها نیروی محرکه برای انتقال

سیستم موردنظر برای انتقال از میان غشا از دو محفظه برای فازهای خوراک و عریان‌ساز با حجم یکسان ۲۰۰ میلی‌لیتر و از جنس پلکسی‌گلس<sup>۱</sup> تشکیل شده است که هیچ‌گونه تماس مستقیم با یکدیگر نداشته و تنها از طریق غشا به تبادل مواد با یکدیگر می‌پردازند.

آنالیز نمونه‌های به دست آمده از هر دو فاز خوراک و عریان‌ساز به کمک دستگاه UV-Vis Spectrophotometry مدل Cary انجام شد.

#### ۳.۲ نحوه انجام آزمایش‌ها

جهت آماده‌سازی غشا، فاز آلی از حل کردن استخراج‌گر در حلال کروزن تهیه شد و سپس پایه پلیمری داخل فاز آلی قرار گرفت تا توسط نیروهای موبینگی در داخل حفرات پایه پلیمری نفوذ کرده و غشا مایع تثبیت‌شده آماده گردد. قبل از انجام آزمایش‌ها، پایه از محلول غشا بیرون آورده شده و مقدار اضافی فاز آلی از سطح آن کاملاً پاک شد. غشای آماده‌شده در محل اتصال دو محفظه قرار گرفته و ۲۰۰ میلی‌لیتر از هر یک از فازهای خوراک و عریان‌ساز در محفظه‌های موردنظر ریخته شد و جهت جلوگیری از تبخیر محلول‌ها، دهانه محفظه‌ها با روکش پوشانده شد. بلافاصله همزن‌ها که در دور مشخصی تنظیم شده‌اند روشن شده و در فواصل زمانی مشخص از محلول‌های خوراک و عریان‌ساز نمونه‌برداری شد. برای محاسبه ضریب نفوذپذیری در غشا از رابطه زیر استفاده شد [۹]:

$$P \frac{A}{V_f} t = \ln \left( \frac{[M^{3+}]_f}{[M^{3+}]_{f_0}} \right) \quad (1)$$

$[M^{3+}]_f$  و  $[M^{3+}]_{f_0}$  به ترتیب غلظت یون‌های فلزی در خوراک در لحظه  $t=t$  و  $t=0$  می‌باشند.  $A$  سطح مؤثر غشا و  $V_f$  حجم فاز خوراک است. با استفاده از این رابطه مقدار  $P$  در شرایط مختلف آزمایشگاهی با رسم نمودار  $\ln([M^{3+}]_f / [M^{3+}]_{f_0})$  بر حسب  $t$  قابل محاسبه است. با محاسبه مقدار  $P$  و رسم نمودار تغییرات  $1/P$  با  $[H^+]^2$  در غلظت ثابتی از ماده استخراج‌گر، مقدار ضریب نفوذپذیری در غشا و ضریب انتقال جرم در سطح خوراک- غشا با استفاده از رابطه زیر قابل محاسبه است [۹].

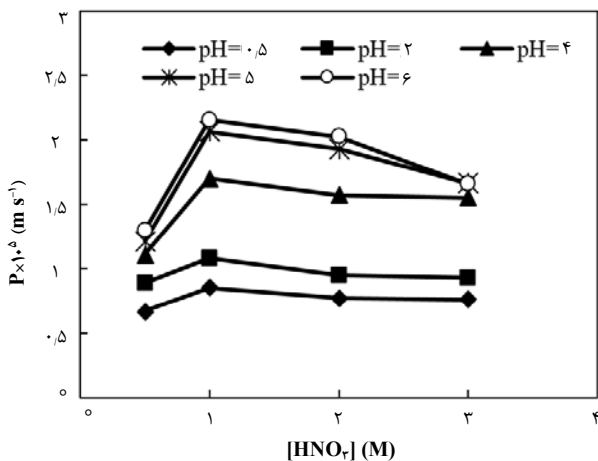
$$\frac{1}{P} = \frac{1}{K_f} + \frac{d_m}{D_{m,c}} \frac{\zeta [H^+]^2}{\varepsilon K_e [HR]^2} \quad (2)$$

1. Plaxy Glass



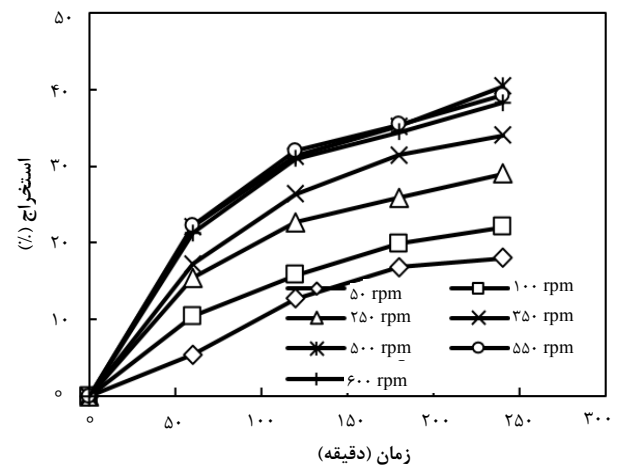
۳.۳ بررسی تأثیر غلظت فاز عریان‌ساز

نیروی محرکه برای انتقال دیسپروسیم از میان غشا، گرادیان غلظت پروتون‌هایی است که در خلاف جهت منتقل می‌شوند. بنابراین تأثیر این گرادیان بر عملکرد غشا با اندازه‌گیری تراوایی غشا به صورت تابعی از غلظت فاز عریان‌ساز (۰/۵ تا ۳ M) مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در شکل ۳ نشان داده شده است. نفوذپذیری غشا با افزایش غلظت نیتریک اسید در فاز عریان‌ساز به دلیل افزایش نیروی محرکه برای انتقال دیسپروسیم با توجه به معادله (۲)، افزایش می‌یابد. نیروی محرکه برای انتقال دیسپروسیم، گرادیان غلظت پروتون‌ها بین فاز خوراک و عریان‌ساز در سیستم SLM است. با افزایش غلظت نیتریک اسید تا ۳ مولار، تراوایی غشا مقداری کاهش می‌یابد. زیرا در این حالت، غلظت پروتون‌ها در سطح مشترک غشا و فاز عریان‌ساز بیشتر شده، مولکول‌های استخراج‌گر با پروتون‌ها در سطح مشترک غشا و فاز عریان‌ساز واکنش داده و غلظت استخراج‌گر در غشا کاهش می‌یابد. به عبارت دیگر افزایش غلظت اسید در فاز عریان‌ساز کشش بین سطحی فاز غشا و فاز آبی را کاهش داده و باعث انحلال بیشتر ماده استخراج‌گر در فاز آبی می‌شود [۱۲]. همچنین زمان تماس زیاد بین محلول آبی اسیدی و فاز غشا باعث تخریب تدریجی فاز غشا شده و بنابراین SLM سریع‌تر تخریب می‌شود. بیش‌ترین میزان تراوایی در غلظت ۱ M نیتریک اسید دیده می‌شود.

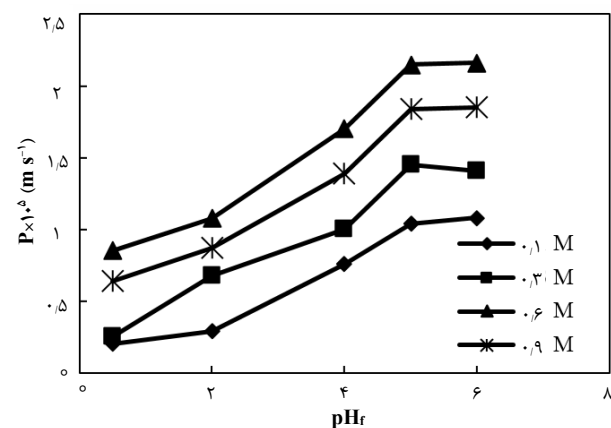


شکل ۳. تأثیر غلظت فاز عریان‌ساز بر تراوایی غشا برای انتقال دیسپروسیم در pHهای مختلف. (شرایط آزمایش: [Cyanex2۲۲]=۰.۶ M, [Dy]=۰.۶۱×۱۰<sup>-۳</sup> M).

دیسپروسیم است و بنابراین اسیدیته فاز خوراک بر استخراج تأثیرگذار است. اثر pH فاز خوراک بر میزان انتقال دیسپروسیم در محدوده ۰/۵ تا ۶ مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در شکل ۲ نشان می‌دهد که با افزایش pH فاز خوراک تا مقدار ۵، میزان نفوذ دیسپروسیم افزایش می‌یابد. در واقع با افزایش pH فاز خوراک، میزان تشکیل کمپلکس در مرز فاز خوراک و غشا افزایش یافته و در نتیجه افزایش گرادیان غلظت کمپلکس باعث افزایش نفوذ دیسپروسیم از میان غشا می‌شود [۹]. در pHهای پایین، غلظت یون‌های تک ظرفیتی H<sup>+</sup> در مرز غشا بیش‌تر از یون‌های سه ظرفیتی دیسپروسیم است. در نتیجه در سطح مشترک خوراک و غشا رقابت با یون‌های فلزی بوجود آمده و واکنش برگشتی افزایش می‌یابد. بنابراین نرخ نفوذ یون فلز کاهش می‌یابد [۱۰].



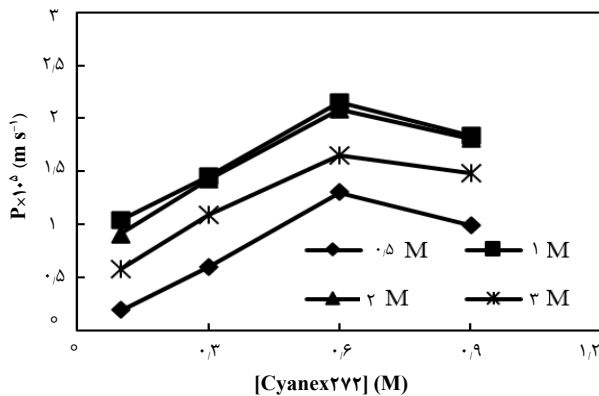
شکل ۴. تأثیر دور هم‌زن بر راندمان استخراج دیسپروسیم توسط Cyanex2۲۲ ۰.۶ مولار. (شرایط آزمایش: [HNO<sub>3</sub>]=۱ M, [Dy]=۰.۶۱×۱۰<sup>-۳</sup> M, pH=۴).



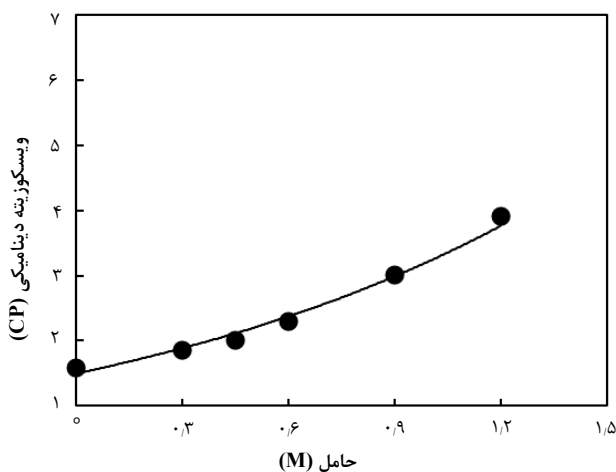
شکل ۵. تأثیر pH فاز خوراک بر تراوایی غشا برای انتقال دیسپروسیم در غلظت‌های مختلف استخراج‌گر. (شرایط آزمایش: [HNO<sub>3</sub>]=۱ M, [Dy]=۰.۶۱×۱۰<sup>-۳</sup> M).



غلظت‌های بالاتر از  $1,23 \times 10^{-3}$  مولار دیسپروسیم، شار تقریباً مستقل از غلظت یون‌های فلزی می‌شود. در این حالت بیشینه غلظت کمپلکس‌های فلز- ماده استخراج‌گر بر روی سطح خوراک و غشا تشکیل می‌شود. در این ناحیه نفوذ از میان غشای مایع تعیین‌کننده نرخ کلی انتقال جرم است [۱۳].



شکل ۴. تأثیر غلظت ماده استخراج‌گر بر نفوذپذیری غشا برای انتقال دیسپروسیم در غلظت‌های مختلف فاز عریان ساز ( $[Dy] = 0,61 \times 10^{-3} M$ ).



شکل ۵. تغییرات ویسکوزیته غشای مایع با غلظت استخراج‌گر.

جدول ۱. تغییرات ضریب نفوذ کمپلکس در غشای مایع با غلظت استخراج‌گر

$D_{m,c} (m^2 s^{-1})$	$[Cyanex 272] (M)$
$5,28 \times 10^{-10}$	۰,۱
$1,56 \times 10^{-10}$	۰,۳
$4,89 \times 10^{-11}$	۰,۶
$1,16 \times 10^{-11}$	۰,۹

### ۴.۳ بررسی تأثیر غلظت استخراج‌گر

نفوذ دیسپروسیم از میان غشا به صورت تابعی از غلظت ماده استخراج‌گر در کروم اندازگیری شده است. شکل ۴ تغییرات تراوایی غشا با غلظت استخراج‌گر را نشان می‌دهد. مقدار بیشینه به دست آمده در این نمودارها با تغییر در ویسکوزیته غشای مایع قابل توجیه است. در قسمت اول نمودار، افزایش غلظت ماده استخراج‌گر باعث افزایش در غلظت مولکول‌های کمپلکس فلز- ماده استخراج‌گر شده و در نتیجه تراوایی افزایش می‌یابد. از سوی دیگر، افزایش غلظت ماده استخراج‌گر موجب افزایش ویسکوزیته فاز غشا و در نتیجه کاهش تحرک کمپلکس‌های در حال نفوذ می‌شود. به عبارت دیگر ضریب نفوذ ذرات از میان غشا کم می‌شود. در غلظت مشخصی از ماده استخراج‌گر، اثر افزایش ویسکوزیته بر افزایش مولکول‌های کمپلکس غالب شده و در نتیجه تراوایی کاهش می‌یابد [۴]. این اثر در غلظت بیش تر از  $0,6 M$  رخ می‌دهد.

تغییرات ویسکوزیته غشای مایع با غلظت Cyanex 272 در شکل ۵ نشان داده شده است. با توجه به داده‌های آزمایشگاهی، رابطه نمایی<sup>۱</sup> بین ویسکوزیته و غلظت استخراج‌گر وجود دارد که به صورت زیر بیان می‌شود:

$$\mu = \alpha \exp(\beta C) \quad (5)$$

مقادیر ثابت‌های  $\alpha$  و  $\beta$  برای Cyanex 272 به ترتیب  $0,7702$  و  $1,4943$  است.

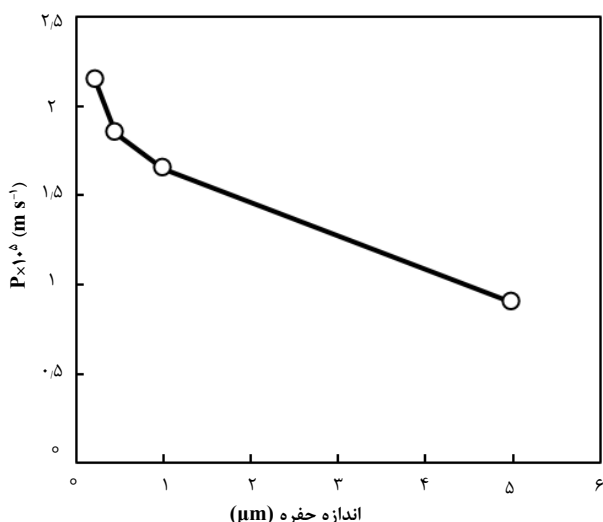
تغییرات ضریب نفوذ کمپلکس در غشا با افزایش غلظت ماده استخراج‌گر توسط معادله (۷) محاسبه شده و در جدول ۱ گزارش شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت ماده استخراج‌گر، ضریب نفوذ کاهش می‌یابد. دلیل این کاهش همان‌طور که گفته شد افزایش ویسکوزیته غشای مایع است.

### ۵.۳ بررسی تأثیر اولیه غلظت فلز

تأثیر غلظت اولیه دیسپروسیم در فاز خوراک بر تراوایی غشا و شار انتقال جرم در شکل ۶ نشان داده شده است. در غلظت‌های پایین دیسپروسیم، شار با غلظت فلز افزایش می‌یابد. در این ناحیه انتقال فلز از میان غشا اساساً توسط نفوذ یون‌های فلزی از میان لایه انتقال جرم در فاز خوراک و تشکیل کمپلکس بین فلز و ماده استخراج‌گر کنترل می‌شود. در این ناحیه هنوز مولکول‌های استخراج‌گر توسط یون‌های فلزی اشباع نشده‌اند. در

## 1. Exponential

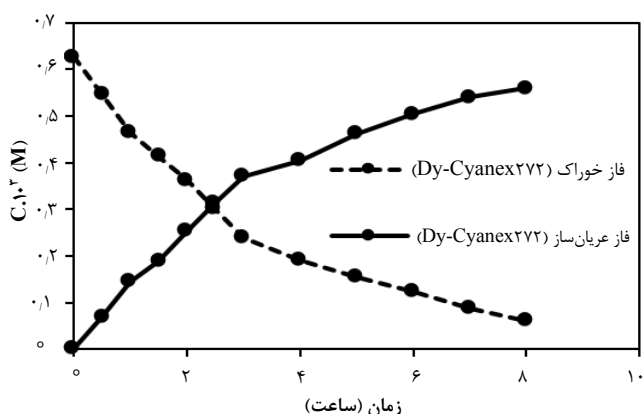




شکل ۷. تأثیر اندازه حفرات پایه غشا بر میزان تراوایی. (شرایط آزمایش:  $[Dy]=0.6 \times 10^{-2} M$ ,  $[Cyanex272]=0.6 M$ ,  $pH=5$ ).

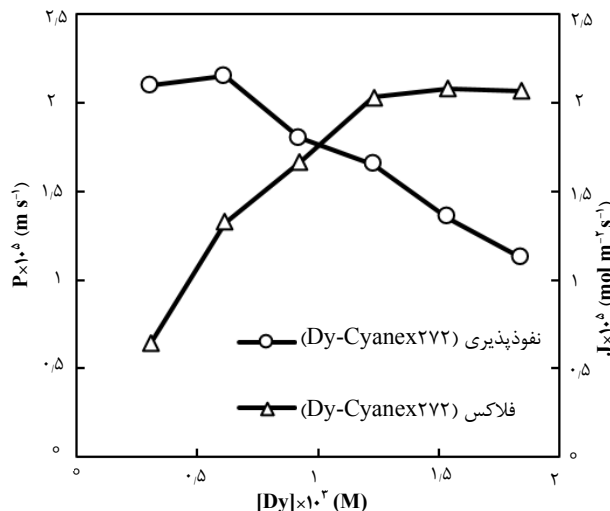
جدول ۲. شرایط بهینه به دست آمده برای انتقال یون‌های دیسپروسیم ( $[Dy]=0.6 \times 10^{-2} M$ )

pH فاز خوراک	غلظت استخراج‌گر $mol L^{-1}$	غلظت فاز عریان‌ساز $mol L^{-1}$	$P \times 10^5 m s^{-1}$
۶	۰٫۶	۱	۲٫۱۵



شکل ۸. تغییرات غلظت دیسپروسیم با زمان در شرایط بهینه به دست آمده.

برای مطالعه سینتیک انتقال یون‌های دیسپروسیم نمودار  $\ln(C/C_0)$  بر حسب زمان رسم شده است. همان‌طور که در شکل ۹ دیده می‌شود، تغییرات  $\ln(C/C_0)$  بر حسب زمان به صورت خطی است. بنابراین انتقال یون‌های دیسپروسیم از میان غشای مایع تثبیت شده با استفاده از استخراج‌گر Cyanex272 دارای سینتیک درجه اول است. میزان تراوایی نیز با استفاده از شیب خطوط و معادله (۷) محاسبه شده و در جدول ۲ گزارش شده است.



شکل ۶. تأثیر غلظت دیسپروسیم در فاز خوراک بر تراوایی و فلاکس (شرایط آزمایش:  $[HNO_3]=2 M$ ,  $pH=5$ ,  $[Cyanex272]=0.6 M$ ).

### ۶.۳ بررسی تأثیر اندازه حفرات غشا

در واقع زمانی که غلظت فلز در فاز خوراک زیاد می‌شود، رسیدن یون‌های فلزی از فاز خوراک به سطح غشا سریع‌تر بوده و در نتیجه ضخامت لایه انتقال جرم در فاز خوراک به صفر می‌رسد. به‌منظور بررسی تأثیر اندازه حفرات غشا بر نفوذپذیری آن، پایه‌های تفلونی با اندازه حفرات ۰٫۲۲، ۰٫۴۵، ۱ و ۵ میکرومتر که دارای درصد تخلخل (۰٫۸۵) و ضخامت یکسانی (۱۵۰  $\mu m$ ) بودند، استفاده شد. نتایج به دست آمده در شکل ۷ نشان می‌دهند که تراوایی همواره با افزایش اندازه حفرات غشا کاهش می‌یابد و پایداری غشا کم‌تر می‌شود. علت را می‌توان این‌طور بیان کرد که حفرات با اندازه بزرگ‌تر قادر به نگه داشتن مایع غشا به مدت طولانی نیستند [۱۴]. بنابراین افزایش اندازه حفرات، بیرون راندن مایع غشا از خلل و فرج پایه غشا را تسریع می‌کند و موجب ناپایداری آن می‌شود.

### ۷.۳ سینتیک واکنش

شرایط بهینه به دست آمده برای بیشینه کردن تراوایی غشا در انتقال یون‌های دیسپروسیم در جدول ۲ نشان داده شده است. در این شرایط به دست آمده، نمودار غلظت- زمان برای انتقال یون‌های دیسپروسیم با استفاده از استخراج‌گر Cyanex272 در مدت‌زمان ۸ ساعت در شکل ۸ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود افزایش غلظت در فاز عریان‌ساز تقریباً برابر با کاهش آن در فاز خوراک است. بنابراین تجمع یون‌های فلزی در غشا بسیار کم است. هم‌چنین مشاهده می‌شود که غلظت دیسپروسیم در ۳ ساعت اول فرایند به سرعت کاهش پیدا کرده و سپس شیب کاهش کندتر می‌شود. زیرا بعد از گذشت ۳ ساعت از زمان انجام فرایند انتقال، حدود ۶۰ درصد یون‌ها منتقل شده و در نتیجه میزان دسترسی به آن‌ها در سطح مشترک خوراک- غشا کم‌تر می‌شود.

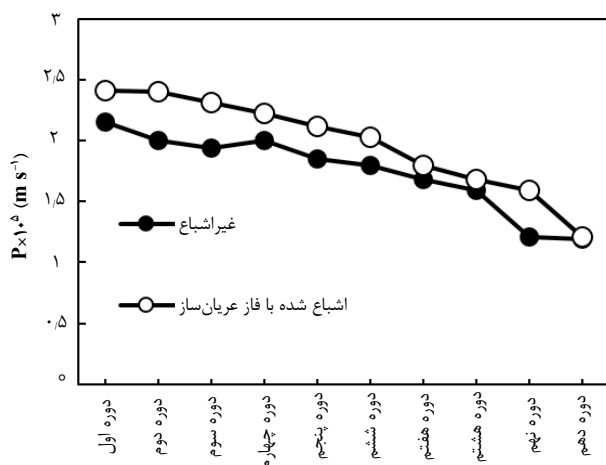




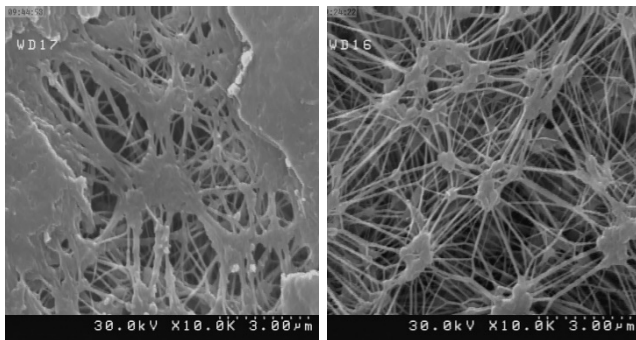
## جدول ۳. میزان پایداری غشا در شرایط بهینه به دست آمده برای انتقال

دیسپروسیم		
مدت زمان استفاده از غشا	$P \times 10^5 \text{ (m s}^{-1}\text{)}$	
ساعت	روز	Dy-Cyanex272
۴	۰	۲٫۱۵
۸	۱	۲٫۰۷
۱۲	۱	۱٫۹۴
۱۶	۲	۲
۲۰	۲	۱٫۸۵
۲۴	۳	۱٫۸۰
۲۸	۳	۱٫۶۸
۳۲	۴	۱٫۵۹
۳۶	۴	۱٫۲۱
۴۰	۵	۱٫۱۹
		۱٫۷۵

پر کردن دوباره غشا



شکل ۱۰. میزان پایداری غشا و تأثیر اشباع کردن فازهای غشا و عریان ساز بر آن.



(ب)

(الف)

شکل ۱۱. تصویر SEM پایه غشا، (الف) قبل از استفاده، (ب) بعد از استفاده به مدت ۵ روز.

## ۴. نتیجه گیری

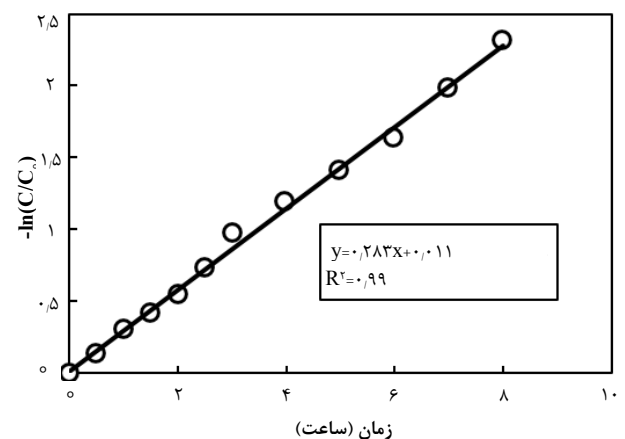
در این مقاله استخراج دیسپروسیم با استفاده از سیستم غشای مایع تثبیت شده (SLM) مورد پژوهش قرار گرفت. آزمایشها با استفاده از استخراج گر بیس (۴و۲-تری متیل پنتیل) فسفینیک اسید (Cyanex272) به عنوان استخراج گر انجام شد.

## ۸.۳ بررسی میزان پایداری SLM

در این کار تحقیقاتی آزمایشهایی برای بررسی پایداری سیستم SLM مورد استفاده انجام شده است. در این آزمایشها پایداری غشا با به کار بردن همان غشا در ۱۰ دوره متوالی و در شرایط آزمایشگاهی بهینه مورد بررسی قرار گرفته است. در طول این مدت، بعد از گذشت هر ۴ ساعت محلولهای فاز خوراک و عریان ساز با محلولهای جدید جایگزین شده است. میزان تراوایی در هر دوره محاسبه شده و در جدول ۳ نشان داده شده است. نتایج رسم شده در شکل ۱۰ نشان می دهند که بعد از گذشت ۶ دوره (سه روز)، تراوایی کاهش چشمگیری نداشته و پایداری سیستم SLM مورد استفاده در طول این مدت رضایت بخش بوده است.

همانطور که قبلاً نیز گفته شد، حلالیت متقابل فاز آلی غشا و فازهای آبی، به ویژه فاز آبی عریان ساز، از دلایل اصلی ناپایداری SLM است [۱۳]. برای بررسی این اثر، فاز آلی غشا و فاز عریان ساز قبل از استفاده در سیستم SLM، باهم اشباع شدند تا از انحلال فاز غشا کاسته شود. نتایج به دست آمده در شکل ۱۰ نشان می دهند که اشباع کردن دو فاز تا حدودی پایداری غشا را بهبود می دهد.

بعد از گذشت ۵ روز و کاهش نفوذپذیری غشا، برای جبران فاز غشای اتلاف شده، پایه پلیمری غشا بار دیگر در فاز آلی به مدت ۲۴ ساعت غوطه ور شد و دوباره مورد استفاده قرار گرفت. نتایج به دست آمده در جدول ۳ نشان می دهند تراوایی غشا کم تر از مقدار آن در دور اول استفاده از غشا است. تصویر SEM پایه غشا قبل و بعد از استفاده در شکل ۱۱ نشان می دهد که با استفاده مداوم از غشا، پایه دچار گرفتگی می شود و در نتیجه نفوذپذیری در غشا کاهش می یابد. زنگ<sup>۱</sup> و همکارانش علت این کاهش را افزایش اندازه حفرات غشا به دلیل استفاده مداوم از آن بیان کردند [۱۵].



شکل ۹. سینتیک انتقال دیسپروسیم در شرایط بهینه به دست آمده.



5. E. Drioli, et al, *Membrane contactors: fundamentals, applications and potentialities: fundamentals, Applications and Potentialities*, Elsevier, (2011).
6. R.C. Smith, et al, *Selective recovery of rare earth elements from coal fly ash leachates using liquid membrane processes*, *Environmental Science & Technology*, **53**, 4490-4499 (2019).
7. P. Zaheri, et al, *Dysprosium pertraction through facilitated supported liquid membrane using D2EHPA as carrier*, *Chemical Papers*, **69**, 279-290 (2015).
8. C.K. Gupta, N. Krishnamurthy, *Extractive metallurgy of rare-earths*. CRC Press (2005).
9. M. Hasan, et al, *Modeling of gadolinium recovery from nitrate medium with 8-hydroxyquinoline by emulsion liquid membrane*, *Journal of Hazardous Materials*, **166**, 1067-1081 (2009).
10. K. Chitra, et al, *Studies on ion transport of some rare earth elements through solvating extractants immobilised on supported liquid membrane*, *Journal of Membrane Science*, **125**, 257-268 (1997).
11. M. Ma, et al, *Kinetics of europium (III) transport through a liquid membrane containing HEH (EHP) in kerosene*, *Talanta*, **55**, 1109-1117 (2001).
12. K. Chakrabarty, et al, *Separation of mercury from its aqueous solution through supported liquid membrane using environmentally benign diluent*, *Journal of Membrane Science*, **350**, 395-401 (2010).
13. M.C. Wijers, *Supported liquid membranes for removal of heavy metals: permeability, Selectivity and Stability*, (1996).
14. X. Yang, A. Fane, *Performance and stability of supported liquid membranes using LIX 984N for copper transport*, *Journal of Membrane Science*, **156**, 251-263 (1999).
15. H.-D. Zheng, et al, *Instability mechanisms of supported liquid membranes for copper (II) ion extraction*, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **351**, 38-45 (2009).

اثر پارامترهای مختلف نظیر دور هم‌زن، pH فاز خوراک، غلظت استخراج‌گر، غلظت اولیه فلز و اندازه حفرات غشا بر انتقال دیسپروسیم مورد مطالعه قرار گرفته و شرایط بهینه برای حداکثر تراوایی غشا به دست آمد. بیش‌ترین میزان تراوایی غشا با Cyanex۲۷۲ در غلظت ۰.۶ M به دست آمد. هم‌چنین میزان بهینه pH فاز خوراک و غلظت فاز عریان‌ساز به ترتیب ۵ و ۱M به دست آمد. در شرایط مطلوب به دست آمده، میزان تراوایی غشا  $2.15 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$  به دست آمد.

اندازه‌گیری میزان پایداری SLM در شرایط به دست آمده نشان داد که سیستم مورد استفاده در طول مدت ۶ دوره (سه روز) پایدار بوده و تراوایی غشا کاهش چشم‌گیری نداشته است. بررسی حلالیت متقابل فاز آلی غشا و فاز آبی عریان‌ساز نیز نشان داد که اشباع کردن دو فاز، پایداری SLM را به‌طور متوسط حدود ۱۱ درصد بهبود می‌دهد.

## ۵. نوآوری

استفاده از استخراج‌گر سیانکس ۲۷۲ جهت استخراج دیسپروسیم با غشای مایع تثبیت‌شده صفحه‌ای.

## مراجع

1. G. Panneerselvam, et al, *Thermophysical measurements on dysprosium and gadolinium titanates*, *Journal of Nuclear Materials*, **327**, 220-225 (2004).
2. F. Zahakifar, et al, *Performance evaluation of hollow fiber renewal liquid membrane for extraction of uranium (VI) from acidic sulfate solution*, *Radiochimica Acta*, **106**, 181-189 (2018).
3. P. Zaheri, *Experimental, modeling and optimization study of rare earth elements extraction by liquid membrane in presence of nanoparticles*, In: *School of Chemical Engineering, University of Tehran*, (2015).
4. V.S. Kislik, *Liquid membranes: principles and applications in chemical separations and wastewater treatment*, Elsevier, (2009).

## COPYRIGHTS

©2021 The author(s). This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution (CC BY 4.0), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, as long as the original authors and source are cited. No permission is required from the authors or the publishers.



استناد به این مقاله

فاضل ضحاک‌فر، پریسا ظاهری، محمد قنادی مراغه (۱۴۰۱)، مطالعه پارامترهای مؤثر بر انتقال دیسپروسیم از میان غشای مایع تثبیت شده حاوی سیانکس ۲۷۲ به عنوان حامل، ۹۵-۸۸، ۱۰۰

DOR: 20.1001.1.17351871.1401.43.2.10.5

Url: [https://jonsat.nstri.ir/article\\_1187.html](https://jonsat.nstri.ir/article_1187.html)

