

# بررسی جدایش ژرمانیوم از محلول آبی با استخراج حلالی و اثر سینرژیسیم

مهدی قراباغی\*<sup>۱</sup>

۱- استادیار، دانشکده مهندسی معدن، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

\*gharabaghi@ut.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۰۷/۰۲، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۰۸/۰۴)

## چکیده

ژرمانیوم یکی از مهم‌ترین عناصر در صنایع پیشرفته و صنایع الکترونیکی است که در سال‌های اخیر کاربردهای زیادی داشته است. در این مقاله مطالعات انجام شده با استفاده از تاثیر سینرژیسیم دو حلال آلی لیکس ۶۳ و D2EHPA برای جداسازی ژرمانیوم از محلول آبی ارایه می‌شود. با در نظر داشتن این نکته که روش هیدرومتالورژی از مهم‌ترین روش‌های استحصال این عنصر است، استخراج حلالی این عنصر بررسی شد و تاثیر نوع استخراج‌کننده، زمان استخراج، غلظت یون سولفات، تاثیر pH و سرعت هم‌زنی بررسی شد. نتایج نشان داد که pH بهینه برای استخراج حلالی ژرمانیوم، pH های کمتر از ۰/۲ بوده و در این محدوده استخراج ژرمانیوم حداکثر است. بررسی نتایج نشان داد که غلظت ۱۵ درصد حجمی لیکس ۶۳ به همراه ۱۰ درصد حجمی D2EHPA بهترین نتایج را تولید نمود و در این شرایط بیش از ۸۷ درصد ژرمانیوم استخراج شد. زمان بهینه استخراج حدود ۳ دقیقه بود، اما برای اطمینان در مطالعات زمان ۱۵ دقیقه در نظر گرفته شد. برای آزمایش‌های بازیابی از حلال آلی نیز، غلظت ۳۰۰ گرم بر لیتر هیدروکسید سدیم بهینه بود.

## کلمات کلیدی:

ژرمانیوم، استخراج حلالی، سینرژیسیم، استخراج‌کننده D2EHPA، لیکس ۶۳.

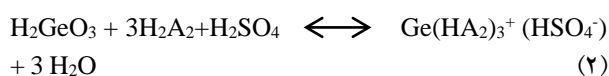
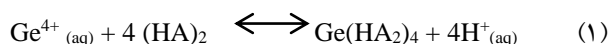
## ۱- مقدمه

خاکستر زغال اشاره نمود [۱-۲]. با توجه به آمارهای موجود، حدود ۳۰ درصد از تولید جهانی ژرمانیوم از منابع ثانویه و بازیافتی بوده و حدود ۶۰ درصد ژرمانیوم که در صنایع اپتیک به مصرف می‌رسد، به صورت بازیافت تامین شده است [۳].

بارزترین عدد اکسیداسیون ژرمانیوم ۴ است و یون  $Ge^{4+}$  به سادگی هیدرولیز می‌شود [۴]. با توجه به اهمیت این عنصر، در سال‌های گذشته مطالعات مختلفی برای استحصال آن در سایر کشورها با استفاده از روش‌های شیمیایی انجام شده است. معمولاً روش‌های تبادل آنیونی و کاتیونی، روش‌های کمپلکس‌سازی و

ژرمانیوم یکی از مهم‌ترین عناصر برای توسعه در دهه‌های آینده است و این عنصر دارای کاربردهای زیادی در صنایع نیمه‌رساناها بوده و در دو دهه اخیر به طور گسترده‌ای در صنایع اپتیک، سلول‌های خورشیدی، صنایع پلیمراسیون و الکترونیک مورد استفاده قرار می‌گیرد. مقدار متوسط ژرمانیوم در پوسته زمین در حدود ۶/۷ ppm است و ذخایر روی و زغال دو منبع اصلی استحصال این عنصر هستند و ذخیره معدنی خاص مجزایی از ژرمانیوم وجود ندارد. از مهم‌ترین منابع استحصال این عنصر می‌توان به پسماندهای کارخانه‌های روی و همچنین باطله و

همچنین استخراج حلالی و استفاده از رزین برای استحصال این عنصر مطالعه شده‌اند. به عنوان مثال جداکننده لیکس (LIX) ۶۳ برای جدایش ژرمانیوم نیکل و مس در مقیاس آزمایشگاهی استفاده شده و نتایج مناسبی را تولید نموده است، اما این جداکننده به دلیل اینکه در غلظت‌های بالا دارای ویسکوزیته زیادی است برای کاربرد در مقیاس صنعتی مناسب نیست، لذا باید غلظت‌های کمتر آن مورد استفاده قرار گیرد [۵].



یک استخراج‌کننده جدید با نام G315 برای بازیابی گالیم و ژرمانیوم از محلول سولفات روی آزمایش شده و با استفاده از غلظت ۹/۵ درصد این استخراج‌کننده، بازیابی استخراج‌کننده با حدود ۹۵ درصد رسیده است. البته ساختار یا نوع این استخراج‌کننده در مقاله ذکر نشده است [۶].

سایر استخراج‌کننده‌ها مانند لیکس ۲۶، کلکس ۱۰۰، و برخی جداکننده‌های ارگانوفسفر برای استخراج ژرمانیوم از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۷-۸].



تانگ و همکاران برای استخراج ژرمانیوم از اسید هیدروکسامیک (Hydroxamic acid) (HGS 98) و D2EHPA که در حلال کروزن رقیق شده بودن استفاده کردند و بیش از ۹۹ درصد ژرمانیوم با استفاده از محلول ۲ درصد وزنی HGS98 و ۵ درصد وزنی D2EHPA استخراج شد [۹].

استخراج‌کننده D2EHPA یکی از پرکاربردترین حلال‌های آلی است که در مقایسه با اکثر استخراج‌کننده‌ها که در صنایع فرآوری و هیدرومتالورژی استفاده می‌شوند، قیمت کمتر و کاربرد بیشتری دارد. این استخراج‌کننده به همراه لیکس ۶۳ برای جدایش ژرمانیوم از محلول آبی مورد استفاده قرار گرفتند و اثرات مجزا و اثرات آنها به صورت هم‌افزایی مورد بررسی قرار گرفت.

## ۲- مواد و روش انجام تحقیق

استخراج‌کننده D2EHPA معمولاً در حلال‌های غیرقطبی به صورت دیم‌های (HR)<sub>2</sub> است و هم بصورت هیدروکسیل و هم به صورت فسفوریل (Phosphoryl) (P=O≡) با یون‌های فلزی واکنش می‌دهد.

در محیط‌های اسیدی یون ژرمانیوم (IV) به صورت اسید ژرمانیک (H<sub>2</sub>GeO<sub>3</sub>) بوده و می‌تواند در محلول سولفات با استفاده از

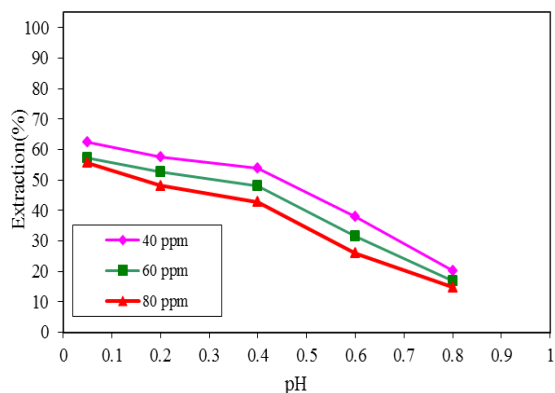
در مطالعاتی که برای استخراج‌کننده انجام شده، مشخص شده است که در مکانیسم استخراج حلالی با این استخراج‌کننده، پیوندهای P=O، P—O—C، P—O—H و O—H وجود داشته و نقش موثری دارند [۱۰].

مکانیسم استخراج ژرمانیوم توسط لیکس نیز به صورت زیر است:

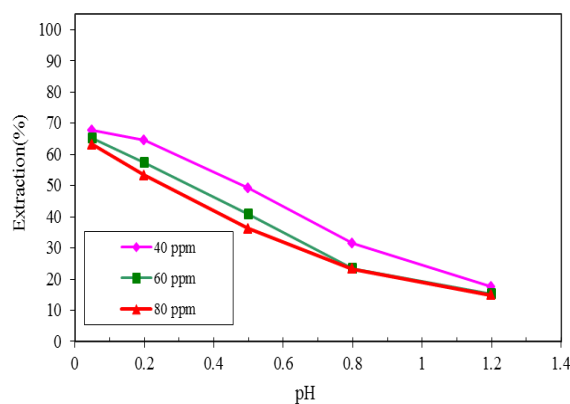
با توجه به اهمیت بالای عنصر ژرمانیوم و در نظر داشتن این نکته که مطالعات کمی برای استخراج حلالی عنصر ژرمانیوم در خارج از کشور به روش استخراج حلالی انجام شده و در داخل کشور نیز مطالعات مدونی یافت نشد، استخراج حلالی ژرمانیوم با استفاده از استخراج‌کننده di-2-ethylhexylphosphoric (D2EHPA) acid و لیکس ۶۳ که دارای ترکیب 5,8 diethyl-7-hydroxy--dodecan-6-oxime است، به صورت هم‌افزایی مورد بررسی قرار گرفت که در ادامه نتایج به دست آمده ارائه شده است.

برای این مطالعات از محلول سنتزی ژرمانیوم استفاده شد. این عنصر در محلول‌های لیچینگ روی وجود دارد و برای تهیه محلول حاوی ژرمانیوم، اکسید ژرمانیوم در ابتدا در اسید سولفوریک غلیظ حل شده و سپس در آب دی-یونیزه رقیق شد. در مطالعات از استخراج‌کننده D2EHPA (مرک) و لیکس ۶۳ (باسف) (BASF) مورد استفاده قرار گرفته و برای رقیق کردن آنها از حلال آلی کروزن (فلوکا) استفاده شد. اسید سولفوریک و سود سوز آور (مرک) رقیق هم برای تنظیم pH استفاده شدند.

گفت که با استفاده از D2EHPA امکان استخراج مناسب ژرمانیوم به سختی فراهم است.



الف



ب

شکل (۱): تاثیر pH و نوع جداکننده بر استخراج حلالی ژرمانیوم: (الف): با استخراج کننده D2EHPA و (ب): با استخراج کننده LIX 63

با توجه به نتایج استخراج ژرمانیوم با استفاده از لیکس ۶۳، با استفاده از این استخراج کننده، درصد کلی استخراج بیشتر از D2EHPA بوده، اما به صورت کلی بالا نمی‌باشد و در بهترین حالت میزان استخراج به حدود ۶۸ درصد رسیده است (شکل ۱ ب). در مورد لیکس نیز با افزایش غلظت یون ژرمانیوم در محلول، میزان استخراج کاهش می‌یابد [۱۱]. از طرف دیگر با افزایش pH نیز درصداستخراج فلز کاهش می‌یابد [۵]. شیب کاهش درصد استخراج با افزایش pH، بسیار بیشتر از شیب کاهش درصد استخراج با افزایش غلظت یون ژرمانیوم است که این نکته بیانگر

در مطالعات استخراج حلالی نیز نسبت فاز آبی به فاز آلی نیز معادل ۱:۱ بود و برای انجام آزمایش‌های استریپینگ از هیدروکسید سدیم استفاده شد.

عملیات استخراج حلالی و استریپینگ با استفاده از ارلن با حجم ۵۰۰ میلی‌لیتر استفاده شد و دمای آزمایشگاه نیز ۲۵ درجه سانتی‌گراد بود. برای اطمینان از تعادل رسیدن فاز آبی و آلی، محتوای ارلن برای مدت ۱۵ دقیقه هم زده می‌شد. سپس عمل جدایش دو فاز با استفاده از دکانتور صورت گرفت. همچنین برای تحلیل نتایج، آنالیز عنصری ژرمانیوم نیز با استفاده از روش ICP-OES مدل واریان ۷۳۰ انجام شد.

### ۳- نتایج و بحث

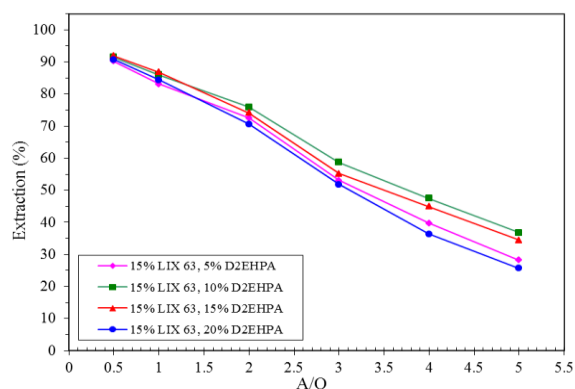
#### ۳-۱- تاثیر pH و نوع استخراج کننده بر میزان استخراج ژرمانیوم

با توجه به اهمیت نوع استخراج کننده، و همچنین pH فرآیند، در ابتدا عملیات استخراج حلالی با استفاده از دو استخراج کننده لیکس و D2EHPA انجام شد. در آزمایش‌های انجام شده نسبت فاز آلی به فاز آبی برابر ۱ بوده و غلظت دو استخراج کننده ۱۵ درصد حجمی در نظر گرفته شد. نتایج به دست آمده در شکل ۱ (الف و ب) ارائه شده است که نشان می‌دهد که با استفاده از هر کدام استخراج کننده‌ها به تنهایی، میزان استحصال ژرمانیوم از محلول در بهترین حالت ۶۸ درصد است.

همانطور که در شکل ۱، الف مشاهده می‌شود، با استفاده از D2EHPA در کمترین میزان pH و کمترین میزان ژرمانیوم در محلول، بیشترین درصد استخراج در حدود ۶۲ درصد حاصل شده است. نتایج نشان می‌دهند که با افزایش pH، میزان استخراج کاهش می‌یابد و از طرف دیگر با افزایش غلظت ژرمانیوم در محلول، مجدداً میزان استخراج کاهش می‌یابد. نتایج مشابهی با نتایج ارائه شده در مراجع یافت شد [۵-۱۱]. بهترین نتیجه با استفاده از D2EHPA در شرایطی حاصل شد که این شرایط از لحاظ عملکرد صنعتی بدترین گزینه بود و با توجه به آن می‌توان

### ۳-۲- تاثیر نسبت فازها و نسبت استخراج کننده ها بر استحصال ژرمانیوم

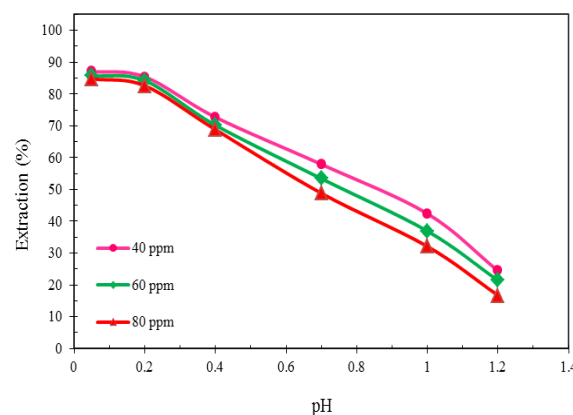
با توجه به اهمیت نسبت فاز آبی به فاز آلی و همچنین نسبت سینرژیسیم، این موارد در نسبت های مختلف D2EHPA از ۵ درصد تا ۳۰ درصد حجمی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد در ترکیب سینرژیسیم و با غلظت ۱۵ درصد حجمی لیکس ۶۳، در کمترین میزان استخراج کننده D2EHPA، یعنی ۵ درصد حجمی، میزان استخراج ژرمانیوم کم بوده و با افزایش میزان استخراج کننده تا ۱۰ درصد میزان استخراج افزایش می یابد. در ادامه با افزایش غلظت این استخراج کننده تا ۱۵ درصد تاثیر نداشته و افزایش بیشتر آن تا ۲۰ درصد سبب کاهش میزان استخراج ژرمانیوم شد و در واقع کمترین میزان استخراج در بالاترین میزان غلظت D2EHPA حاصل شد (شکل ۳). پارامتر بعدی که مورد بررسی قرار گرفت، نسبت غلظت فاز آبی به فاز آلی بود. در شکل ۳ مشاهده می شود که در نسبت فاز آبی به فاز آلی معادل ۰/۵ میزان استخراج در حدود ۹۰ درصد است و با افزایش نسبت فاز آبی به فاز آلی، درصد استخراج با شیب زیادی کاهش می یابد. علت این امر است که میزان ظرفیت استخراج کننده های آلی محدود بوده و برای افزایش هر یون ۴ ظرفیتی ژرمانیوم، با توجه به نوع استخراج کننده، حداکثر چهار مولکول استخراج کننده لازم است، لذا با افزایش حجم محلول آبی یا به عبارت دیگر تعداد یون های موجود در آن، میزان استخراج کاهش خواهد یافت.



شکل (۳): تاثیر نسبت فازها و اثر سینرژیسیم بر استخراج ژرمانیوم

اهمیت بسیار زیاد اسیدیته محلول در تشکیل کمپلکس آلی-فلزی ژرمانیوم با بخش آلی هر دو استخراج کننده است. نتایج همچنان نشان دادند که بهترین محدوده برای استخراج این عنصر، pHهای کمتر از ۲ می باشد و بهترین نتایج در pH حدود ۰/۰۵ و در شرایط اسیدی قوی حاصل شدند [۵].

با توجه به اینکه نتایج با استفاده از دو استخراج کننده مطلوبیت زیادی نداشت، در نتیجه تصمیم بر آن شد که در ادامه از هم افزایی این دو استخراج کننده استفاده شده و مطالعات استخراج ادامه یابد که نتایج در شکل ۲ مشاهده می شود. در این شرایط از ۱۵ درصد حجمی لیکس ۶۳ و ۱۰ درصد حجمی D2EHPA استفاده شده و نسبت فاز آبی به فاز آلی نیز معادل ۱ و آزمایش ها در دمای ۲۵ درجه انجام شدند. ملاحظه می شود که در مقایسه با استفاده از تک استخراج کننده، اثر سینرژیسیم سبب شده است که میزان استخراج بیش از ۲۰ درصد افزایش یافته و به ۸۸ درصد رسید. همچنین در این حالت افزایش غلظت ژرمانیوم در محلول، به میزان کمی درصد استخراج را کاهش داد [۱۱]. البته در مقادیر بالاتر pH، تاثیر غلظت یون ژرمانیوم بر میزان استخراج بیشتر از مقدار تاثیر آن در مقادیر کمتر pH بود. با توجه به نتایج، بیشترین درصد استخراج در مقادیر pH کمتر از ۰/۲ و در واقع در pH معادل ۰/۰۵ حاصل شدند [۵]، لذا این محدوده (۰/۰-۲/۰۵) را می توان به عنوان محدوده بهینه pH برای استخراج ژرمانیوم در نظر گرفت که با مطالعات پیشین تطابق دارد.

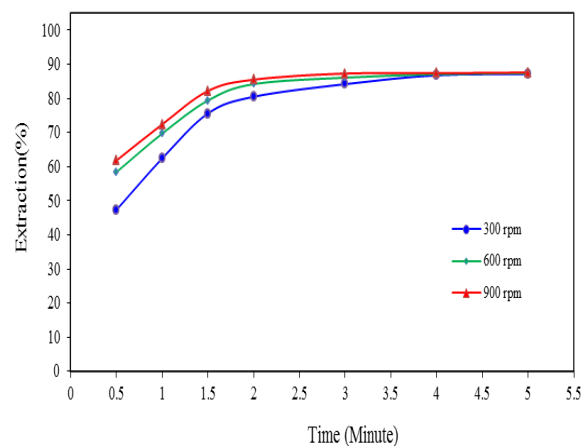


شکل (۲): تاثیر pH و اثر سینرژیسیم استخراج کننده D2EHPA و LIX 63 بر جدایش ژرمانیوم

### ۳-۳- تاثیر سرعت هم‌زنی و زمان استخراج بر استحصال ژرمانیوم

نتایج آزمایش‌های انجام شده برای تعیین تاثیر سرعت هم‌زنی و زمان استخراج در شکل ۴ ارائه شده است. در نتایج مشاهده می‌شود که در سرعت‌های هم‌زنی ۶۰۰ و ۹۰۰ دور در دقیقه، بازه زمانی ۲ تا ۳ دقیقه، میزان استخراج به حداکثر مقدار خود رسیده و ثابت می‌شود و لذا می‌توان زمان ۳ دقیقه را به عنوان بهینه در نظر گرفت. در سرعت هم‌زنی ۳۰۰ دور در دقیقه، بعد از زمان ۴ دقیقه میزان استحصال به حداکثر مقدار خود می‌رسد. با توجه به اهمیت زمان و همچنین سرعت هم‌زنی برای دست‌یابی به بیشترین مقدار استخراج و از طرف دیگر برای اطمینان از استخراج مناسب و تعادل بین فاز آلی و فاز آبی، زمان ۱۵ دقیقه به عنوان زمان مناسب انجام آزمایش‌ها انتخاب شد.

در رابطه با سرعت هم‌زنی، نتایج نشان می‌دهند که با افزایش سرعت، زمان مورد نیاز برای رسیدن به تعادل کمتر می‌شود و در سرعت هم‌زنی ۹۰۰ دور، تعادل در زمان کمتری رخ می‌دهد. علت کاهش زمان استخراج با افزایش سرعت هم‌زنی ناشی از این حقیقت است که با افزایش سرعت هم‌زدن، سرعت نفوذ یون‌های ژرمانیوم از فاز آلی به فاز آبی بیشتر شده و در زمان ثابت مقدار بیشتری یون به فاز آبی انتقال می‌یابد و این امر سبب کاهش زمان رسیدن به تعادل شد. چنین پدیده‌ای در مطالعات استخراج سایر عناصر نیز مشاهده شده است [۱۲].



شکل (۴): تاثیر زمان استحصال و سرعت هم‌زنی بر میزان استخراج ژرمانیوم

### ۳-۴- تاثیر غلظت یون سولفات

نتایج آزمایش‌های تاثیر pH نشان داد که با کاهش pH، میزان استخراج افزایش می‌یابد [۵]. کاهش pH با افزودن اسید سولفوریک سبب افزایش غلظت یون سولفات در محیط استخراج حلالی می‌شود. به این منظور و برای تعیین تاثیر یون سولفات بر درصد استخراج ژرمانیوم، آزمایش‌های مختلفی با افزودن مقادیر مختلف یون سولفات انجام شد که نتایج آن در جدول ۱ ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهند که با افزایش یون سولفات از مقدار ۱ مول تا ۳ مول، مقدار استخراج ژرمانیوم به مقدار ناچیزی افزایش یافته و سپس تغییرات ناچیزی دارد. با توجه به نتایج ارائه شده، مشخص است که یون سولفات تاثیر چندانی بر فرآیند نداشته و در واقع غلظت یون  $H^+$  یا pH محیط بر فرآیند موثر است [۱۴].

جدول (۱): تاثیر غلظت یون سولفات بر استخراج ژرمانیوم

| غلظت یون سولفات (مول) | ۱    | ۲    | ۳    | ۴    | ۵    | ۶    |
|-----------------------|------|------|------|------|------|------|
| میزان استخراج (درصد)  | ۸۷/۶ | ۸۸/۱ | ۸۸/۶ | ۸۶/۹ | ۸۷/۳ | ۸۶/۸ |

### ۳-۵- استخراج ژرمانیوم از فاز آلی

برای استریپ و جدایش ژرمانیوم از فاز آلی، از محلول هیدروکسید سدیم استفاده شد. از محلول با غلظت‌های متفاوت استفاده شد و با دو نسبت فاز آلی به فاز آبی ۱:۱ و ۲:۱ استفاده شده که نتایج آزمایش‌های انجام شده در جدول ۲ ارائه شده است. نتایج نشان داد که با استفاده از ۲۵۰ گرم بر لیتر سود سوز آور در دو مرحله، حدود ۹۱ درصد ژرمانیوم از محلول آلی استحصال شد که بیانگر مناسب بودن نتایج استریپینگ است.

and Purification Technology, Vol. 104, pp. 193-199, 2013.

- [2] B. Depuydt, De Jonghe, M. De Baets, W. Romandic, I. Theuwis, A. Quaeys, A. C. T. Letertre, F. Chapter 1 - germanium materials. Germanium-based Technologies, Elsevier: Oxford, pp. 1-39, 2007.
- [3] D. E. Guberman, Germanium. U.S. Geological Survey, 2011.
- [4] S. A. Wood & I. M. Samson, "The aqueous geochemistry of gallium", germanium, indium and scandium, Ore Geology Reviews, Vol. 28, No. 1, pp. 57-102, 2006.
- [5] S. Nusen, et al., "Recovery of germanium from synthetic leach solution of zinc refinery residues by synergistic solvent extraction using LIX 63 and Ionquest 801", Hydrometallurgy, Vol. 151, pp. 122-132, 2015.
- [6] H. Wang, L. Jiangshun, J. Kaixi & Q. Dingfan, "Recovery of Ga, Ge from zinc residues by hydrometallurgical processes", Sohn International Symposium Advanced Processing of Metals and Materials, New, Improved and Existing Technologies: Aqueous and Electrochemical Processing, Vol. 6, pp. 413-420, 2006.
- [7] D. D. Harbuck, J. C. Judd & 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.
- [8] X. h. Ma, W. q. Qin & X. l. Wu, "Extraction of germanium(IV) from acid leaching solution with mixtures of P204 and TBP", Journal of Central South University, Vol. 20, No. 7, pp. 1978-1984, 2013.
- [9] S. f. Tang, et al., "Extraction separation of germanium with hydroxamic acid HGS98", Journal of Central South University of Technology, Vol. 7, No. 1, pp. 40-42, 2000.
- [10] M. Alibrahim, S. H. S. Alike, "Solvent extraction of Vanadium (IV) with di-2-ethylhexyl phosphoric acid and tributyl phosphate Rperiodica Polytechnic" Chemical Engineering, Vol. 1, No. 52, pp. 29-33, 2008.

جدول (۲): جدایش ژرمانیوم از فاز آلی با درصد مختلف هیدروکسید سدیم

| نسبت فاز آلی<br>به آبی | غلظت سود (گرم بر<br>لیتر) | میزان استخراج (%) |
|------------------------|---------------------------|-------------------|
| ۱                      | ۱۰۰                       | ۲۸/۶              |
| ۱                      | ۱۵۰                       | ۳۵/۱              |
| ۱                      | ۲۰۰                       | ۳۹/۳              |
| ۲                      | ۲۰۰                       | ۶۸/۹              |
| ۲                      | ۳۰۰                       | ۹۰/۷              |
| ۲                      | ۴۰۰                       | ۸۸/۴              |

#### ۴- نتیجه گیری

در این مقاله نتایج به دست آمده از استخراج حلالی ژرمانیوم با استفاده از اثر سینرژیسیم لیکس ۶۳ و استخراج کننده D2EHPA ارایه شد. نتایج آزمایش‌های انجام شده نشان داد که با استفاده از هر استخراج کننده به تنهایی، امکان استخراج مناسب فراهم نیست، اما در صورتی که از غلظت ۱۵ درصد حجمی لیکس ۶۳ همراه با ۱۰ درصد حجمی D2EHPA استفاده شود، بیش از ۸۷٪ ژرمانیوم استخراج می‌شود. در مطالعات انجام شده تاثیر یون سولفات، زمان استخراج و سرعت هم‌زنی نیز بررسی شد که نتایج نشان داد یون سولفات تاثیر چندانی بر فرآیند نداشته و سرعت هم‌زنی بهینه نیز ۶۰۰ دور در دقیقه تعیین شد. نتایج نشان دادند که استفاده از اثر سینرژیسیم، روش مناسبی برای استحصال ژرمانیوم از محلول‌های حاوی این عنصر است. عملیات استریپینگ با محلول ۳۰۰ گرم بر لیتر هیدروکسید سدیم نیز نتایج مطلوبی را تولید کرد.

#### ۵- تشکر و قدردانی

بخشی از مطالعات استخراج حلالی انجام شده و آنالیزهای آن در دانشگاه حاجت تپه ترکیه انجام شده است که مولف به این وسیله قدردانی خود را اعلام می‌دارد.

#### ۶- مراجع

- [1] Virolainen, S., J. Heinonen & E. Paatero, "Selective recovery of germanium with N-methylglucamine functional resin from sulfate solutions", Separation

[۱۳] س. جبارزاد، و س. عموشاهی فروشانی، "بررسی لیچینگ غبار تشویه مولیبدنیت"، نشریه فرایندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۳، شماره ۴، صفحه ۶۵-۷۰، ۱۳۸۸.

[۱۴] ص. محمدیان و ع. سعیدی، "بررسی مقایسه‌ای تأثیر فعال‌سازی مکانیکی بر فرآیند ترکیبی پیرو-هیدرومتالورژیکی در استخراج مس از کانه سولفیدی توسط آسیاب‌های سیاره‌ای و گلوله‌ای"، نشریه فرایندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۶، شماره ۳، صفحه ۸۵-۹۵، ۱۳۹۱.

[11] A. A. B. Zhuravlev, T. A. Abrarov & O. A. "Preparation of germanium-71. Extraction of germanium by hexane from hydrochloric acid solutions" RADIATION CHEMISTRY, RADIOCHEMISTRY AND NUCLEAR CHEMISTRY, Vol. 13, No. 05, 1981.

[12] S. A. Javanshir, M. Abolghasemi, H. Khodadadi Darban & A., "The effect of kinetics parameters on Gold extraction by Lewis Cell: comarison between synthetic and leach solution", Iran. J. Chem. Chem. Eng, Vol. 31, No. 4, 2012.