



## جداسازی و انتقال انتخابی زیرکنیم (IV) و نیوبیم (V) از محیط هیدروکلریک اسید از طریق غشای مایع توده‌ای

سعید علمدار میلانی\*، امیر چرخ‌چی، سعید عشقی

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

**چکیده:** جداسازی زیرکنیم و نیوبیم از لانتانیدها در محیط هیدروکلریک اسید و انتقال انتخابی آن‌ها از طریق غشای مایع توده‌ای مورد بررسی آزمایشگاهی قرار گرفت. تری‌بوتیل فسفات (TBP)، تری‌ان-اکتیل آمین (TNOA) و دی‌بنزو-۱۸-کراون-۶ (۱۸-DBC-۶) رقیق شده در کروزن و بنزن به عنوان حامل به کار گرفته شدند. اثرات عامل‌های مختلف مانند غلظت هیدروکلریک اسید در محلول‌های خوراک و بازیابی (عریان‌ساز)، نوع و غلظت حامل (TBP، TNOA، ۱۸-DBC-۶) در فاز غشا، بر روی فرایندهای جداسازی و انتقال زیرکنیم (IV) و نیوبیم (V) مورد بررسی قرار گرفتند. استخراج زیرکنیم (IV) و نیوبیم (V) از محلول هیدروکلریک اسید ۹ مولار به درون فاز غشاء با باقی گذاشتن لانتانیدها در محلول خوراک به وسیله‌ی تری‌بوتیل فسفات (TBP) ۳۰٪ حجمی در کروزن فراهم شد. هیدروکلریک اسید ۰/۵ مولار، بازیابی کمی زیرکنیم (IV) و نیوبیم (V) را فراهم نمود. به علاوه، مطالعه‌ی سینتیک انتقال نشان داد که روند انتقال نیوبیم (V)، سینتیک کمی سریع‌تر از سینتیک زیرکنیم (IV) ارائه می‌دهد. سینتیک انتقال زیرکنیم (IV) و نیوبیم (V) با فرض یک واکنش متوالی مرتبه‌ی دوم برگشت‌ناپذیر مورد بررسی قرار گرفت. مشخص شد که ثابت سرعت انتقال نیوبیم (V) از فاز دهنده به فاز غشا و از غشا به فاز پذیرنده، به ترتیب، حدود ۹۸ و ۲۴ درصد بزرگ‌تر از ثابت سرعت انتقال زیرکنیم (IV) است.

**کلیدواژه‌ها:** جداسازی، انتقال انتخابی، غشای مایع توده‌ای، محیط هیدروکلریک اسید، TBP، TNOA، ۱۸-DBC-۶، نیوبیم، زیرکنیم، سینتیک

## Separation and Selective Transport of Zirconium (IV) and Niobium (V) from Hydrochloric Media Through a Bulk Liquid Membrane

S.A. Milani\*, A. Charkhi, S. Eshghi

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

**Abstract:** The separation of zirconium and niobium from lanthanides in hydrochloric medium and the selective transport of them via bulk liquid membrane (BLM) was examined. Tri-n-butyl phosphate (TBP), tri-n-octylamine (TNOA) and dibenzo-18-crown-6 (DBC 6) diluted in kerosene and benzene were used as a carrier. The various effects on the transport and separation of zirconium (IV) and niobium (V) were studied: concentration of hydrochloric acid in the feed and strip solutions, type and concentration of the carrier (TBP, TNOA, DBC 6) in the membrane phase. The extraction of zirconium (IV) and niobium (V) in the membrane phase from 9.0 M hydrochloric acid by 30% (v/v) TBP was achieved by leaving lanthanides in the feed solution. The quantitative recovery of zirconium (IV) and niobium (V) were achieved by 0.5 M HCl. Furthermore, the transport kinetics study showed that niobium transport process exhibits slightly faster kinetics than zirconium. The kinetics of Zr(IV)/Nb(V) transport were investigated assuming a consecutive, irreversible second-order reaction on the interfaces. It was found that the rate constant of niobium (V) transport from the donor phase-to-the membrane and from the membrane to the acceptor phase was, respectively, about 98 and 24% more than the zirconium (IV) transport rate constant.

**Keywords:** Separation, Selective transport, Bulk liquid membrane (BLM), Hydrochloric medium, TBP, TNOA, 18-DBC- 6, Niobium, Zirconium, Kinetics



## ۱. مقدمه

به دلیل خواص فیزیکی، شیمیایی و هسته‌ای ویژه و منحصر به فرد فلز زیرکنیم و ترکیب‌های آن، نظیر سختی و نقطه‌ی ذوب بالا، انعطاف‌پذیری زیاد، مقاومت بالا در برابر خوردگی و نیز سطح مقطع جذب نوترونی بسیار پایین، صنایع مختلفی از قبیل صنایع هسته‌ای، هوا-فضا، شیمیایی، الکترونیکی، تصویرگری پزشکی و داروسازی مصرف‌کنندگان این فلز هستند [۱-۴]. کاربردهای ویژه‌ی این فلز در زمینه‌ی ساخت تجهیزات شیمیایی، در الکترونیک، و به صورت آلیاژ زیرکالی در راکتورهای هسته‌ای به عنوان غلاف میله‌های سوخت گزارش شده است. بیش از ۹۰٪ تولید فلز زیرکنیم برای تولید نیروی برق هسته‌ای مصرف می‌شود. نیوبیم نیز به دلایل متعدد به ویژه برای بالا بردن مقاومت زیرکنیم در برابر خوردگی در تهیه‌ی آلیاژهای زیرکنیم استفاده می‌شود.

از مهم‌ترین روش‌های استخراج و بازیابی لانتانیدها و سایر عناصر با ارزش موجود در کانی‌های آن‌ها می‌توان به استخراج با حلال و تبادل یون اشاره کرد. از جمله‌ی مشکلات و محدودیت‌های روش تبادل یون پرهزینه بودن فرایند، تولید پسماند زیاد و عدم کارایی آن در فرایندهایی است که در آن‌ها ناخالصی‌های زیادی در کنار یون‌های هدف موجود است. در چنین شرایطی، به دلیل اشباع سریع ستون، از کارایی آن به شدت کاسته می‌شود. استخراج با حلال یک روش چندکاربردی برای جداسازی و تغلیظ یون‌های فلزی در محیط‌های آبی مخلوط فلزها است [۵، ۶]. فرایندهای استخراج با حلال با وجود برخورداری از مزایایی چون خلوص بالای محصول در مقیاس تولید بالا، دارای نقاط ضعفی چون امکان تخریب حلال، تشکیل فاز سوم، و ایجاد دلمه<sup>(۱)</sup> و محدودیت‌هایی چون تعداد مراحل استخراج، در نتیجه زمان عملیاتی طولانی، و هزینه‌ی زیاد هستند. برای از بین بردن این مشکلات، به کارگیری فرایندهای غشایی گزینه‌ی مناسبی به نظر می‌رسد [۷]. فرایندهای غشایی روش جدیدی است که براساس روش جداسازی و استخراج با حلال پایه‌گذاری شده است. در منابع مختلف مصرف کم حلال آلی و گزینش‌گری بالا، به عنوان مزایای بارز استفاده از غشاها، گزارش شده است [۸-۱۱].

کاربرد گسترده‌ی فرایندهای غشایی در صنایع، عمر طولانی ندارد و در سال‌های اخیر توسعه یافته است. استفاده از غشاها به اواخر سال ۱۹۲۰ برمی‌گردد که از آن در کارهای آزمایشگاهی

باکتری‌شناسی استفاده شد [۱۲]. جداسازی با غشای مایع، روش جداسازی نسبتاً جدید و متفاوت از سایر فرایندهای غشایی معمول است و امروزه به علت برخی مزیت‌ها که نسبت به سیستم‌های جداسازی کلاسیک مایع-مایع و نیز غشاهای جامد دارد، مورد توجه زیادی قرار گرفته است [۱۱]. غشاهای مایع نسبت به غشاهای جامد دارای این برتری است که نفوذ مولکولی در مایعات چند برابر بزرگ‌تر از مقدار آن در جامدات است. غشاهای مایع می‌توانند برای گزینش‌گری بالا برای یک حل-شونده طراحی شوند و به مقادیر کمی از حامل و یا استخراج‌کننده نیاز است. هم‌چنین با توجه به وجود نیروی محرکه‌ی بیشینه، استفاده از فرایندهای چندمرحله‌ای لازم نیست [۱۰].

در مطالعات مربوط به انتقال از طریق غشای مایع توده‌ای<sup>(۲)</sup>، در مورد جداسازی و انتقال توأم زیرکنیم و نیوبیم به ویژه در حضور لانتانیدها تاکنون پژوهشی انجام نشده است. کارهای اخیر که بیش‌تر بر استفاده از غشای مایع تقویت شده<sup>(۳)</sup> و غشای مایع تقویت‌شده‌ی الیاف توخالی<sup>(۴)</sup> متمرکز بوده است نشان داده‌اند که فرایندهای غشای مایع از توانایی مطلوب در جداسازی و استخراج زیرکنیم/هافنیم، نیوبیم/زیرکنیم، نیوبیم/تانتالیم برخوردارند [۱۳-۱۶]. با وجود این که بسیاری از پژوهش‌گران در توسعه‌ی غشاهای مایع تقویت شده و تقویت شده‌ی الیاف توخالی تلاش کرده‌اند، ولی امروزه تمایل به غشاهای مایع توده-ای بیش‌تر است، و دلیل این امر آن است که توسعه‌ی غشای مایع توده‌ای بدون شک جزء اولین گام‌های حرکت به سمت صنعتی شدن و رسیدن به مرز صنعتی شدن غشاهای مایع است. ضمناً باید توجه داشت که به منظور دستیابی به جداسازی و انتقال بیشینه‌ی زیرکنیم/نیوبیم از محیط‌های اسیدی با استفاده از غشای مایع توده‌ای، دانش سرعت و سازوکار انتقال از میان غشای مایع و متغیرهای مؤثر بر آن امری ضروری است. این مقاله، جداسازی دو عنصر نیوبیم و زیرکنیم از لانتانیدها را در محیط هیدروکلریک اسید با استفاده از انتقال انتخابی از طریق غشای مایع توده‌ای حاوی تری‌بوتیل فسفات (TBP)، تری-ان-اکتیل آمین (TNOA) و دی‌بنزو-۱۸-کراون-۶ (۶-DBC-۱۸) به عنوان حامل مورد بررسی قرار داده، سازوکار و سینتیک انتقال زیرکنیم/نیوبیم را نیز توصیف می‌کند. ضمناً اثرات غلظت اسید در فازهای دهنده (محلول خوراکی) و پذیرنده (محلول بازیابی)، غلظت و نوع حامل در فاز غشا بر روی فرایند انتقال زیرکنیم/



بررسی ۳ متغیر نوع غشا، قدرت اسیدی محلول‌های خوراک و بازیابی و هر کدام در سه سطح استفاده شد. طرح تاگوجی در جدول‌های ۱ و ۲ نشان داده شده است. در روش طراحی آزمایش از نسبت علامت به اغتشاش (S/N) برای تعیین بهترین ترکیب آزمایش استفاده شد [۱۷].

### ۳.۲ روش پژوهش

برای استخراج و انتقال یون‌های فلزی زیرکنیم (IV) و نیوبیم (V) از طریق غشای مایع توده‌ای، یک سلول انتقال دومحفظه‌ای تفکیک شده به وسیله یک دیواره‌ی جامد ناتراوا به دو فاز دهنده (محلول خوراک) و پذیرنده (محلول بازیابی) طراحی و ساخته شد. سلول انتقال از جنس پلکسی گلاس بود. طرح‌واره‌ی سلول در شکل ۱ نشان داده شده است. به‌منظور کاهش مقاومت انتقال جرم در فازهای دهنده و پذیرنده از طریق هم‌زدن فازها، در هر دو قسمت سلول، حفره‌ی استوانه‌ای کوچکی برای قرارگیری مگنت در آن تعبیه شد. برای هم‌زدن فاز غشا، در درپوش سلول نیز سوراخی ایجاد و یک پروانه‌ی شیشه‌ای که توسط یک الکتروموتور کوچک به چرخش در می‌آمد از این سوراخ عبور داده شد.

نیوبیم از میان غشا را با بهره‌گیری از روش طراحی آزمایش تاگوجی مورد بررسی قرار داده و از آن‌جا شرایط بهینه برای بازیابی زیرکنیم (IV) و نیوبیم (V) را ارایه می‌دهد.

## ۲. مواد و روش پژوهش

### ۱.۲ مواد شیمیایی

تری بوتیل فسفات (TBP)، تری-ان-اکتیل آمین (TNOA) و دی بنزو-۱۸-کراون-۶ (۱۸-DBC-۶)، کروزن و بنزن ساخت شرکت فلوکا بود. کروزن و بنزن به عنوان رقیق‌کننده مورد استفاده قرار گرفتند. هیدروکلریک اسید،  $ZrCl_4$ ،  $NbCl_5$ ،  $CeCl_4$ ،  $LaCl_3$ ،  $YCl_3 \cdot 6H_2O$  و  $NdCl_3 \cdot 6H_2O$  از شرکت مرک تهیه شدند. محلول ذخیره‌ی زیرکنیم (IV) و نیوبیم (V) از انحلال مقادیر مناسب از  $ZrCl_4$ ،  $NbCl_5$  در آب مقطر تهیه شد. محلول‌های فاز آلی (فاز غشا) از انحلال مقادیر مناسب تری بوتیل فسفات (TBP)، تری-ان-اکتیل آمین (TNOA) و دی بنزو-۱۸-کراون-۶ (۱۸-DBC-۶) در کروزن و بنزن تهیه شدند. همه‌ی مواد شیمیایی مورد استفاده دارای خلوص آزمایشگاهی بودند.

### ۲.۲ طراحی آزمایش

برای تعیین شرایط بهینه‌ی استخراج و انتقال انتخابی زیرکنیم و نیوبیم از طریق غشای مایع توده‌ای، از طرح تاگوجی  $L_9$  برای

جدول ۱. طرح آزمایش آرایه‌های متعامد تاگوجی  $L_9$  استفاده شده

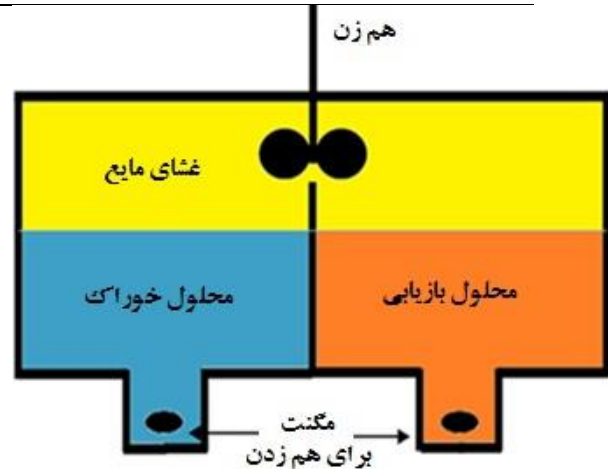
شماره‌ی آزمایش	قدرت اسیدی خوراک		نوع غشا	قدرت اسیدی محلول بازیابی	
	کد شده	کد نشده		کد شده	کد نشده
۱	۱	۱	تری بوتیل فسفات ۳۰٪ حجمی در کروزن	۱	۰/۱
۲	۱	۱	دی بنزو-۱۸-کراون-۶ در بنزن	۲	۰/۵
۳	۱	۱	تری-ان-اکتیل آمین ۶٪ حجمی در کروزن	۳	۱
۴	۲	۶	تری بوتیل فسفات ۳۰٪ حجمی در کروزن	۲	۰/۵
۵	۲	۶	دی بنزو-۱۸-کراون-۶ در بنزن	۳	۱
۶	۲	۶	تری-ان-اکتیل آمین ۶٪ حجمی در کروزن	۱	۰/۱
۷	۳	۹	تری بوتیل فسفات ۳۰٪ حجمی در کروزن	۳	۱
۸	۳	۹	دی بنزو-۱۸-کراون-۶ در بنزن	۱	۰/۱
۹	۳	۹	تری-ان-اکتیل آمین ۶٪ حجمی در کروزن	۲	۰/۵

جدول ۲. سطوح پارامترها در طرح آزمایش به روش تاگوجی

شماره‌ی سطح	قدرت اسیدی خوراک	نوع غشا	قدرت اسیدی محلول بازیابی
(مول بر لیتر)	(مول بر لیتر)		(مول بر لیتر)



۰٫۱	تری بوتیل فسفات ۳۰٪ حجمی در کروزن	۱	۱
۰٫۵	دی بنزو-۱۸-کراون ۶ (۰٫۰۱ M) در بنزن	۶	۲
۱	تری-ان-اکتیل آمین ۶٪ حجمی در کروزن	۹	۳



شکل ۱. طرح‌واره‌ی سلول استفاده شده برای بازیابی و انتقال یون‌های زیرکنیم (IV) و نیوبیم (V) از طریق غشای مایع توده‌ای.

۱. تری بوتیل فسفات ۳۰٪ حجمی در کروزن؛

۲. ۱۸ دی بنزو-۱۸-کراون ۶ با غلظت ۰٫۰۱ مول بر لیتر در بنزن؛

۳. تری‌ان اکتیل آمین ۶٪ حجمی در کروزن.

#### ۴.۳.۲ دستگاهوری

مقدار یون‌های فلزی در فازهای دهنده و پذیرنده، قبل و بعد از آزمایش با استفاده از طیف‌سنج نشر نوری- پلاسما جفت‌شده- ی القایی (ICP-OES) مدل لیبرتی ۲۲۰ واریان تعیین شد. خطای اندازه‌گیری دستگاه مذکور  $\pm 0.1$  درصد بود.

#### ۵.۳.۲ روش انجام آزمایش

آزمایش‌های انتقال در دمای محیط انجام شد. یکی از محفظه‌های سلول (فاز دهنده) با ۳۰ میلی‌لیتر محلول خوراک و دیگری (فاز پذیرنده) با ۳۰ میلی‌لیتر محلول بازیابی با قدرت اسیدی متفاوت از فاز دهنده پر شد. سطح محلول‌ها در هر دو قسمت سلول پایین-تر از دیواره‌ی ناتراوای بین آن دو قرار گرفت. سپس مقدار ۴۰ میلی‌لیتر غشای مایع در بالای فازهای دهنده و پذیرنده ریخته شد تا سطح هر دو محلول خوراک و بازیابی توسط غشا پوشانده شود. اختلاف چگالی غشا و محلول‌های خوراک و بازیابی مانع از اختلاط آن‌ها شد. در طول آزمایش، شرایط محیطی و سرعت چرخش مگنت‌ها و هم‌زن برای تمامی آزمایش‌ها ثابت نگه‌داشته شد. در آزمایش‌های اولیه، زمان هر آزمایش ۴ ساعت در نظر گرفته شد. پس از پایان زمان آزمایش، برای انجام تجزیه‌ی عیارسنجی حجم مناسبی از محلول‌های خوراک، بازیابی و شاهد (محلول خوراک قبل از آزمایش) برداشته شد. تجزیه‌های عیارسنجی در فازهای دهنده و پذیرنده به وسیله‌ی طیف‌سنج نشر نوری- پلاسما جفت‌شده‌ی القایی (ICP-OES) مدل لیبرتی ۲۲۰ واریان انجام شد. غلظت یون‌های فلزی در فاز غشا از طریق موازنه‌ی جرم محاسبه شد. درصد استخراج زیرکنیم (IV) و نیوبیم (V) از فاز دهنده و استخراج معکوس آن از فاز غشا به درون فاز پذیرنده برای آزمایش‌های مختلف محاسبه شد. درصد استخراج یون‌های فلزی زیرکنیم (IV) و نیوبیم (V) از فاز دهنده به قرار زیر محاسبه شد

#### ۱.۳.۲ فاز دهنده (محلول خوراک)

فاز دهنده، محلول ۱ تا ۹ مولار هیدروکلریک اسید محتوی ۴۰ ppm نیوبیم (مرک) و ۸۰ ppm زیرکنیم (مرک) و در مواردی ۴۳۵ ppm لانتانیم (مرک)، ۲۵۶ ppm سریم (مرک)، ۶۰۶ ppm ایتیریم (مرک)، و ۱۸۶ ppm نئودیمیم (مرک) بود.

#### ۲.۳.۲ فاز پذیرنده (محلول بازیابی)

براساس مطالعات انجام شده، فاز پذیرنده محلول هیدروکلریک اسید با قدرت اسیدی مختلف در نظر گرفته شد [۱۸]. برای تهیه‌ی محلول بازیابی از هیدروکلریک اسید ۳۷٪ (مرک) استفاده شد.

#### ۳.۳.۲ فاز غشا (ی مایع)

از سه لیگاند آلی تری بوتیل فسفات (TBP)، ۱۸ دی بنزو-کروان اتر ۶ (۶-DBC-۱۸)، و تری‌ان اکتیل آمین (TNOA) رقیق شده در رقیق‌کننده‌های کروزن و بنزن به‌عنوان غشای مایع برای جداسازی و انتقال یون‌های فلزی مورد نظر از میان غشا استفاده شد. با توجه به طراحی به کار رفته برای سلول استفاده شده در این مطالعه، غشای مایع می‌باید دارای چگالی کم‌تر از آب بوده و در بالای هر دو فاز دهنده و پذیرنده قرار می‌گرفت. در این آزمایش‌ها ترکیب‌های زیر به‌عنوان غشای مایع استفاده شدند.



استخراج (متغیر وابسته: پاسخ)، در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود درصد استخراج زیرکنیم و نیوبیم در آزمایش شماره ۷ بیش‌تر از سایر آزمایش‌ها است. هم‌چنین در آزمایش‌های شماره ۴ و ۵ زیرکنیم نسبت به نیوبیم به صورت گزینشی‌تر از فاز دهنده استخراج شده است.

برای بررسی درجه‌ی اهمیت و میزان تأثیر پارامترهای مختلف بر روی انتقال زیرکنیم (IV) / نیوبیم (V)، نتایج با استفاده از نرم‌افزار Minitab تحلیل شد. جدول‌های ۴ و ۵ نتایج حاصل از تحلیل داده‌های این آزمایش‌ها را نشان می‌دهد. با بررسی درصد مشارکت عوامل در جدول ۴ که با توجه به درصد جداسازی نیوبیم تهیه شده است مشاهده می‌شود ۳۷/۴۸ درصد تغییرات در نتایج آزمایش‌ها ناشی از تغییر در غلظت اسید در فاز دهنده و ۳/۴۶۹ درصد به دلیل تغییر نوع غشا بوده است. بنابراین، از میان عوامل بررسی شده، غلظت هیدروکلریک اسید در فاز دهنده بیش‌ترین اثر را در جداسازی نیوبیم دارد. هم‌چنین براساس داده‌های جدول ۵ (که بر مبنای درصد جداسازی زیرکنیم تهیه شده است)، مشاهده می‌شود که ۴۲/۳ درصد تغییرات ایجاد شده در نتایج، ناشی از تغییر در غلظت هیدروکلریک اسید در فاز دهنده، ۱۲/۳۴ درصد تغییرات به دلیل تغییر در نوع غشا و ۱۵/۳۶ درصد آن به علت تغییر در غلظت هیدروکلریک اسید در فاز پذیرنده بوده است. با توجه به جدول تحلیل واریانس (جدول ۵) یک بار دیگر غلظت هیدروکلریک اسید در فاز دهنده به عنوان تأثیرگذارترین عامل در جداسازی زیرکنیم شناسایی شد.

(۱)

$$\text{Extraction \%} = \left[ \frac{C_{i,d} - C_{t,d}}{C_{i,d}} \right] \times 100$$

که در آن  $C_{i,d}$  و  $C_{t,d}$ ، به ترتیب، غلظت اولیه و غلظت لحظه‌ای جز مورد نظر در محلول خوراک است.

درصد بازیابی در فاز پذیرنده مطلوب‌ترین شاخص برای تعیین پاسخ فرایند انتقال از طریق غشای مایع توده‌ای است که به صورت درصد نسبت غلظت فلز در فاز پذیرنده به غلظت آن در فاز دهنده تعریف شد

$$\text{Recovery \%} = \left[ \frac{C_{a,t}}{C_{i,d} - C} \right] \times 100 \quad (۲)$$

که در آن  $C_{a,t}$  غلظت یون فلزی در هر لحظه در محلول بازیابی است.

با هدف بالا بردن دقت کار، تمامی آزمایش‌ها حداقل دوبار تکرار و میانگین نتایج گزارش، و مشخص شد که انحراف معیار نسبی نتایج کم‌تر از ۵٪ است.

### ۳. یافته‌ها و تحلیل نتایج

۱.۳ شرایط بهینه‌ی استخراج و انتقال زیرکنیم (IV) و نیوبیم (V) برای تعیین شرایط بهینه‌ی استخراج و انتقال زیرکنیم (IV) / نیوبیم (V) از طریق غشای مایع، مطابق طرح تاگوشی (جدول ۱)، تعداد ۹ آزمایش انجام و نتایج در جدول ۳ ثبت شد. هم‌چنین درصد

جدول ۳. طرح آزمایش استفاده شده که مقدار نیوبیم و زیرکنیم در فاز پذیرنده را به عنوان پاسخ نشان می‌دهد

شماره‌ی آزمایش	قدرت اسیدی محلول بازیابی	متغیرها	غلظت ppm			
			غشا	قدرت اسیدی خوراک	یون فلزی بازیابی	اولیه‌ی خوراک
۱	۰٫۱	تری بوتیل فسفات ۳۰٪ حجمی در کروزن	۱	Nb	۰٫۴۱	۴۳٫۶۷
۲	۰٫۵	دی بنزو-۱۸-کراون ۶ (۰٫۰۱ M) در بنزن	۱	Zr	۰٫۵۵	۶۸٫۳۱
۳	۱	تری-ان-اکتیل آمین ۶٪ حجمی در کروزن	۱	Nb	۰٫۲۲	۴۳٫۹۳
۴	۰٫۵	تری بوتیل فسفات ۳۰٪ حجمی در کروزن	۶	Zr	۰٫۷۹	۷۳٫۲۸
۵	۱	دی بنزو-۱۸-کراون ۶ (۰٫۰۱ M) در بنزن	۶	Nb	۰٫۱۵	۴۷٫۷۲
۶	۰٫۱	تری-ان-اکتیل آمین ۶٪ حجمی در کروزن	۶	Zr	۰٫۲۲	۷۳٫۰۹
				Nb	۱	۳۹٫۹۷
				Zr	۴٫۶۴	۷۶٫۸۶
				Nb	۱٫۰۶	۴۳٫۷۸
				Zr	۱	۷۱٫۲۵
				Nb	-	۴۰٫۲۴
				Zr	-	۷۱٫۲۱



۴۲،۹۵	۲۵،۹۲	۱،۱۳	۷،۲۷	Nb	۹	تری بوتیل فسفات ۳۰٪ حجمی در کروزن	۱	۷
۷۳،۸۳	۵۰،۱۷	۱،۷۳	۵،۲	Zr				
۴۸،۷۲	۱،۳۴	۴۶،۸۸	۰،۱۵	Nb	۹	دی بنزو-۱۸-کراون ۶ (۰،۰۱ M) در بنزن	۰،۱	۸
۷۷،۹۱	۱،۳۷	۷۵،۹۳	۰،۱۵	Zr				
۴۸،۱۹	۲۶،۳۴	۱۲،۷۲	۰،۳۵	Nb	۹	تری-ان-اکتیل آمین ۶٪ حجمی در کروزن	۰،۵	۹
۷۳،۴۴	۵۲،۲۵	۲،۸۷	۰،۹	Zr				

جدول ۴. تحلیل واریانس بر مبنای درصد استخراج نیوبیم

درصد مشارکت P	نسبت واریانس (F)	واریانس (V)	مجموع مربعات (S)	درجه‌ی آزادی (DOF)	عامل
۳۷،۴۸۲	۳،۳۳۱	۲۷۶۷،۶۵۸	۵۵۳۵،۳۱۷	۲	غلظت اسید در محلول خوراک
۳،۴۶۹	۱،۲۱۵	۱۰۰۹،۹۳۷	۲۰۱۹،۸۷۴	۲	نوع غشا
۰	۰،۶۷۳	۵۵۹،۵۵۷	۱۱۱۹،۱۱۴	۲	غلظت اسید در محلول بازیابی
۵۹،۰۴۹		۸۳۰،۶۵۸	۱۶۶۱،۳۱۷	۲	

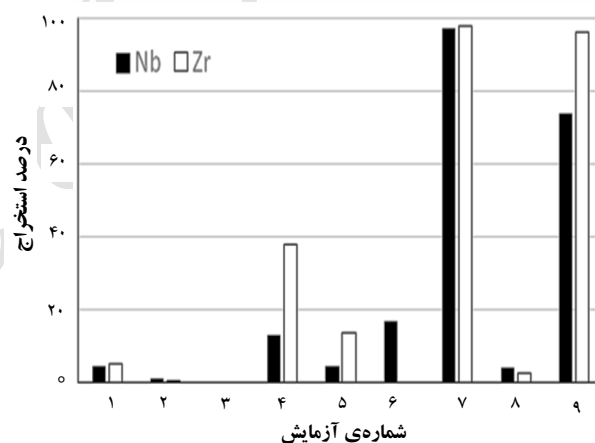
جدول ۵. تحلیل واریانس بر مبنای درصد استخراج زیرکیم

درصد مشارکت P	نسبت واریانس (F)	واریانس (V)	مجموع مربعات (S)	درجه‌ی آزادی (DOF)	عامل
۴۲،۳۰۳	۶،۶۴۲	۳۳۱۸،۴۱۷	۶۶۳۶،۸۳۴	۲	غلظت اسید در محلول خوراک
۱۲،۳۴۲	۲،۶۴۶	۱۳۲۲،۰۳۵	۲۶۴۴،۰۷	۲	نوع غشا
۱۵،۳۶۴	۳،۰۴۹	۱۵۲۳،۳۵۲	۳۰۴۶،۰۴	۲	غلظت اسید در محلول بازیابی
۲۹،۹۹۱		۴۹۹،۵۸۴	۹۹۹،۱۶۸	۲	

در روش طراحی آزمایش تاگوجی از نسبت هشدار به اغتشاش (S/N) برای تعیین میزان انحراف خصوصیت کیفی مورد نظر از مقدار مطلوب و هم‌چنین تعیین بهترین ترکیب آزمایش استفاده می‌شود. شکل‌های ۳ و ۴ مقدار میانگین نسبت هشدار به اغتشاش را برای مقادیر مختلف درصد استخراج، به ترتیب، زیرکیم (IV) و نیوبیم (V) نشان می‌دهند. همان‌طور که مشاهده می‌شود محلول ۹ مول بر لیتر هیدروکلریک اسید در خوراک، حامل TBP و هیدروکلریک اسید ۰،۵ مولار در فاز پذیرنده شرایط بهینه برای استخراج زیرکیم و نیوبیم را فراهم می‌کند.

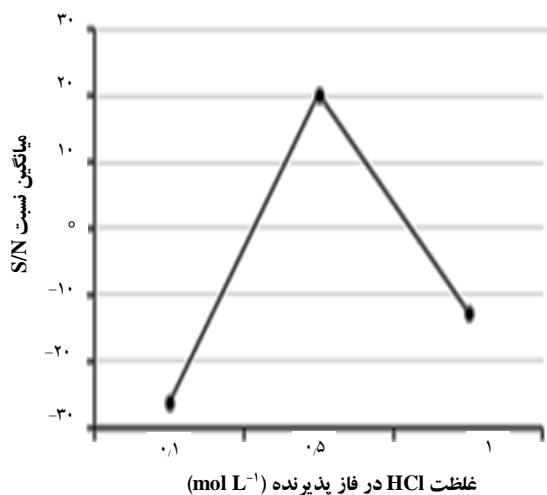
### ۲.۳ سازوکار انتقال

حضور هم‌زمان گونه‌های مختلف کمپلکس نیوبیم در محیط هیدروکلریک اسید پیش از این گزارش شده است [۱۵]. متناسب با غلظت یون  $H^+$  در فاز دهنده، گونه‌های مختلف نیوبیم تشکیل می‌شود که در میزان استخراج آن تأثیرگذارند. در غلظت‌های پایین (بین ۳ تا ۶ مول بر لیتر)  $H^+$  کمپلکس‌های خنثی، مانند  $Nb(OH)_2Cl_3$  تشکیل می‌شود. در غلظت‌های بین ۶ تا ۸ مول بر لیتر، گونه‌ی غالب، گونه‌ی آنیونی  $[Nb(OH)_2Cl_4]^-$  است. در صورت افزایش غلظت  $H^+$  به بیش از ۸ مول بر لیتر، گونه‌ی غالب، گونه‌ی کاتیونی  $[HNbOCl_3]^+$  خواهد بود [۱۵]. بنابراین استخراج نیوبیم به وسیله‌ی TBP در قدرت‌های اسیدی مختلف

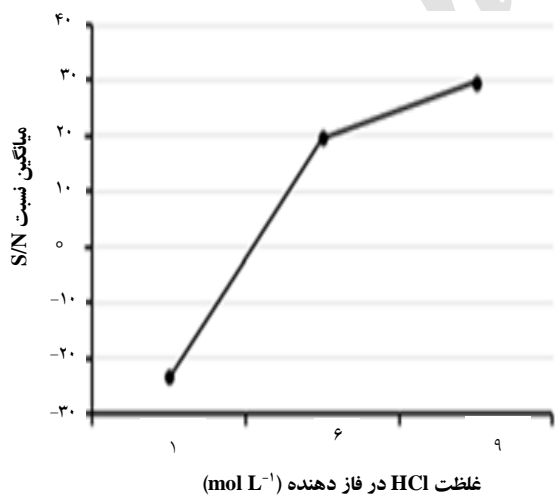
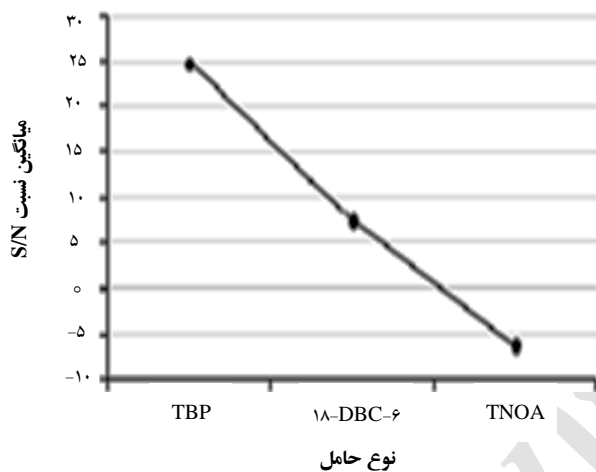


شکل ۲. درصد استخراج در آزمایش‌های انتقال.

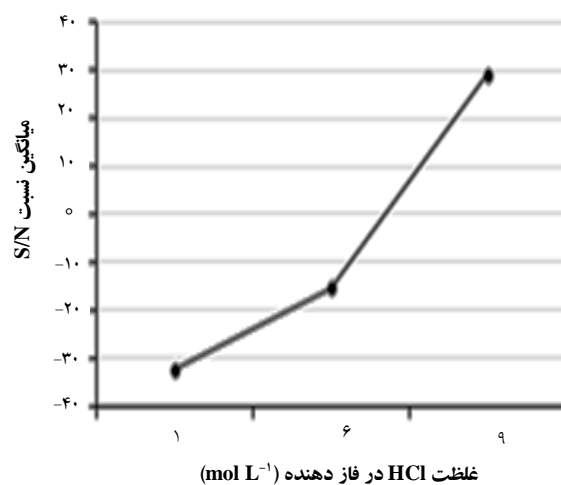
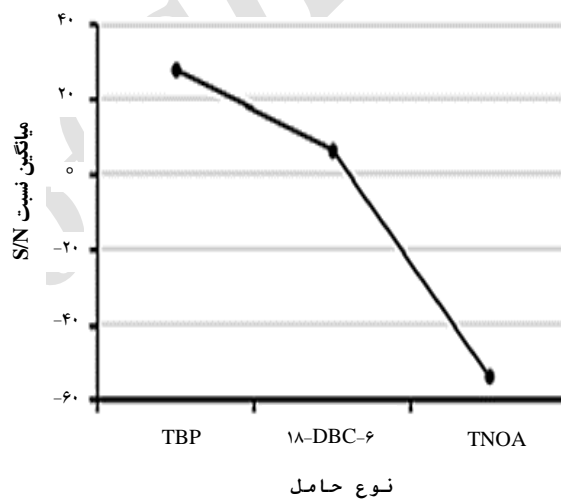
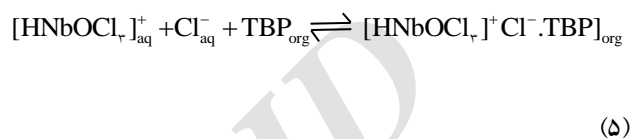
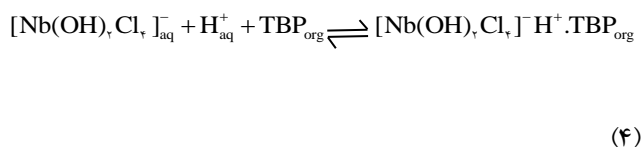
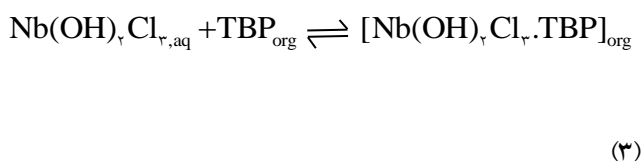
کامپلکس و همکاران در انتقال نیوبیم از طریق غشای مایع حاوی تری بوتیل فسفات [۱۵] و آلومین-۳۳۶-TBP [۱۳] نتایج مشابهی به دست آوردند. آن‌ها غلظت بهینه‌ی هیدروکلریک اسید در فاز خوراک را بین ۶ تا ۹ مول بر لیتر و غلظت آن در فاز بازیابی را ۱ مول بر لیتر تعیین کردند. برای تعیین شرایط بهینه با توجه به زمان در نظر گرفته شده برای این آزمایش‌ها و با توجه به این که فرایند بازیابی زمان‌برتر از فرایند استخراج است، ابتدا شرایط بهینه‌ی استخراج تعیین شد. برای این منظور تابع هدف در نظر گرفته شده در این بخش درصد استخراج بود.



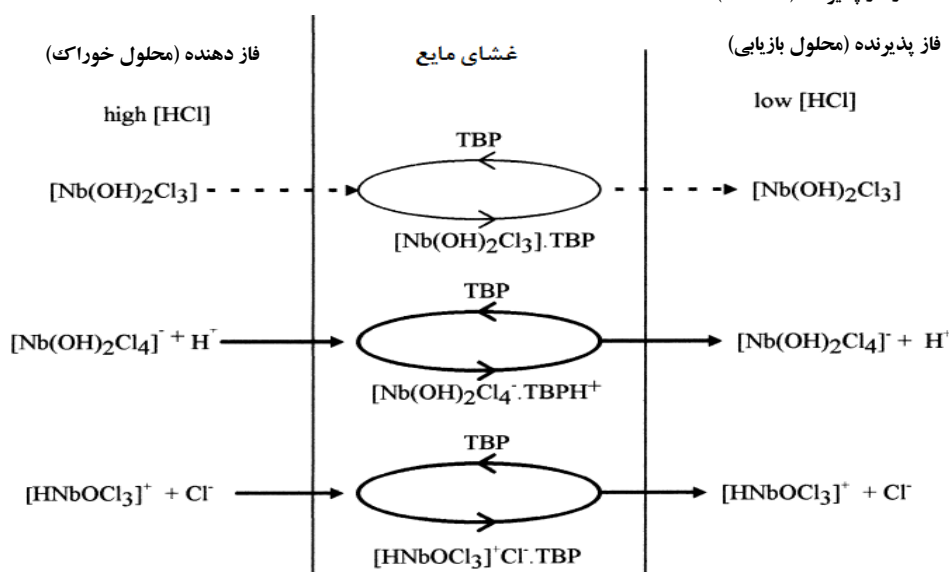
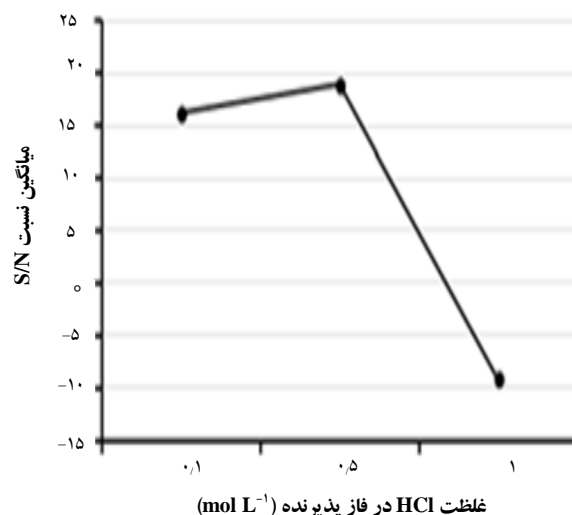
شکل ۳. نمودار درصد متوسط استخراج زیرکونیم.



فاز دهنده، با سازوکارهای مختلف انجام می‌شود (سازوکار پیشنهادی برای استخراج نیوبیم توسط حامل تری بوتیل فسفات در شکل ۵ نشان داده شده است [۱۳]).



شکل ۴. نمودار درصد متوسط استخراج نیویم.



شکل ۵. سازوکار انتقال نیویم به وسیله‌ی غشای مایع بر پایه‌ی TBP در غلظت‌های بالای HCl [۱۵].

زیر برای استخراج زیرکنیم از محیط هیدروکلریک اسید پیشنهاد شده است [۲۰]



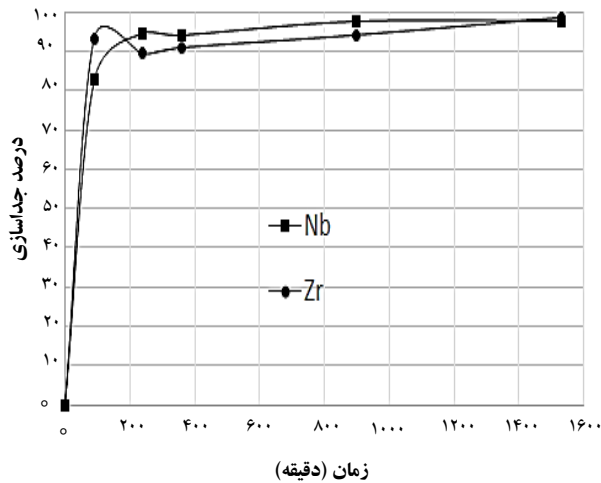
بر طبق رابطه‌های ۴ تا ۶ افزایش غلظت  $\text{H}^+$  و  $\text{Cl}^-$  در فاز دهنده سبب افزایش استخراج نیویم و زیرکنیم با TBP در فاز آلی می‌شود که با داده‌های کار حاضر هم‌سویی دارد.

یانگ و همکاران، استخراج حلالی زیرکنیم با TNOA را در سیستم غشای مایع توده‌ای بررسی کرده و سازوکار شکل ۶ را ارائه دادند [۱۴]. در غلظت‌های بالای یون کلرید، سازوکار

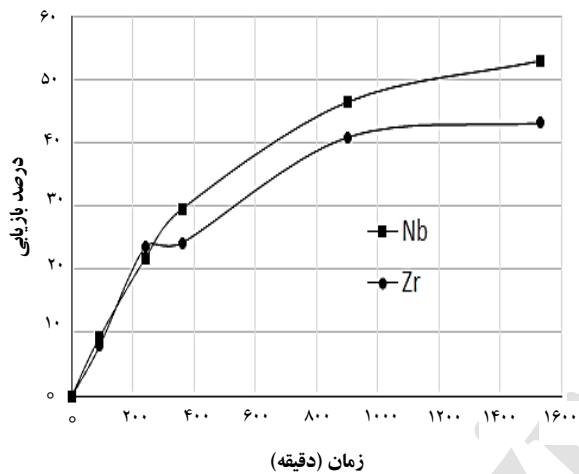
دئورکار و همکاران [۱۹] استخراج حلالی نیویم از محیط‌های هیدروکلریک اسید با استخراج‌کننده‌ی دی‌بنزو-۱۸-کرون-۶ را بررسی و گزارش نمودند که افزایش غلظت هیدروکلریک اسید تا ۶ مول بر لیتر سبب افزایش شدید درصد استخراج می‌شود. آن‌ها هم‌چنین گزارش نمودند که افزایش غلظت اسید از ۶ تا ۱۰ مول بر لیتر تأثیر اندکی بر درصد استخراج دارد. در کار حاضر نیز افزایش غلظت اسید در فاز خوراک سبب افزایش درصد استخراج نیویم شد.

استخراج زیرکنیم به وسیله‌ی TBP سابقه‌ی دیرینه‌ای دارد. پژوهش‌ها نشان داده‌اند که ضریب توزیع با افزایش غلظت هیدروکلریک اسید در محلول افزایش می‌یابد [۲۰]. ضریب توزیع Zr، در حقیقت، زمانی که مقدار یون کلرید در محلول بیش از مقدار استوکیومتری آن باشد، افزایش می‌یابد. سازوکار

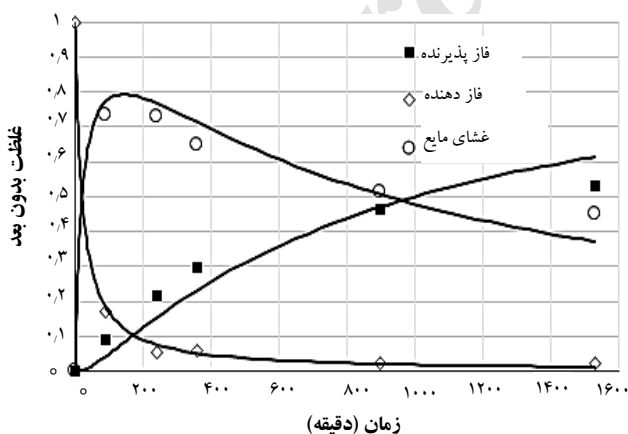




شکل ۷. سینتیک استخراج نیوبیم و زیرکونیم.

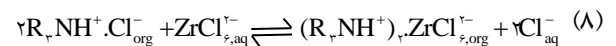


شکل ۸. سینتیک بازیابی (استخراج معکوس) نیوبیم و زیرکونیم در فاز پذیرنده.



شکل ۹. تغییرات زمانی غلظت بدون بعد نیوبیم در سه فاز پذیرنده، دهنده و غشا.

استخراج زیرکنیم با استخراج کننده‌های آمینی مانند تری آن اکتیل آمین، از نوع تبادل آنیونی است [۲۰، ۱۴]



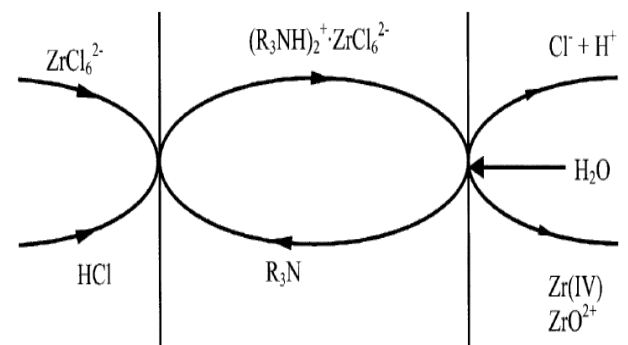
بر طبق روابط بالا افزایش غلظت  $\text{H}^+$  و  $\text{Cl}^-$  سبب افزایش کمپلکس آنیونی TNOA- یون کلرید و در نتیجه افزایش استخراج زیرکنیم می‌شود که با نتایج کار حاضر هم‌سویی دارد.

### ۳.۳ سینتیک انتقال زیرکنیم (IV) و نیوبیم (V)

سینتیک انتقال زیرکنیم (IV) و نیوبیم (V) از طریق غشای مایع توده‌ای تری‌بوتیل فسفات ۳۰٪ حجمی در کروزن در زمان‌های ۱.۵، ۴، ۶، ۱۵ و ۲۵ ساعت مورد بررسی قرار گرفت. در این آزمایش‌ها قدرت اسیدی فازهای دهنده و پذیرنده معادل به ترتیب، ۹ و ۰.۵ مول بر لیتر هیدروکلریک اسید بود. تغییرات زمانی درصد استخراج نیوبیم (V) و زیرکنیم (IV) و درصد بازیابی

آن‌ها، به ترتیب، در شکل‌های ۷ و ۸ نشان داده شده است. هم-چنین تغییرات غلظت نیوبیم (V) و زیرکنیم (IV) بهنجار شده در فازهای دهنده و پذیرنده در شکل‌های ۹ و ۱۰ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که استخراج یون‌های فلزی از محلول خوراک نسبت به بازیابی آن‌ها از فاز غشا سینتیک سریع‌تری را ارائه می‌دهند.

فاز پذیرنده (محلول بازیابی) غشای مایع فاز دهنده (محلول خوراک)



شکل ۱۰. سازوکار استخراج زیرکونیم به وسیله‌ی غشای مایع حاوی TNOA.

(۱۳)

$$\frac{dC_{i,a}^*}{dt} = K_{s,i} C_{i,m}^{*n_s,i}$$

که در آن‌ها، شاخص  $i$  معرف زیرکسیم و یا نیوبیم،  $C_{i,m}^*$ ،  $C_{i,d}^*$  و  $C_{i,a}^*$  غلظت لحظه‌ای جزء  $i$ ، به ترتیب، در فاز دهنده، غشای مایع و فاز پذیرنده است. غلظت بدون بعد نیز چنین تعریف شد

(۱۴)

$$C_{i,d}^* = \frac{C_{i,d} \times V_d}{C_{i,d,in} \times V_d}$$

(۱۵)

$$C_{i,m}^* = \frac{C_{i,m} \times V_m}{C_{i,d,in} \times V_d}$$

(۱۶)

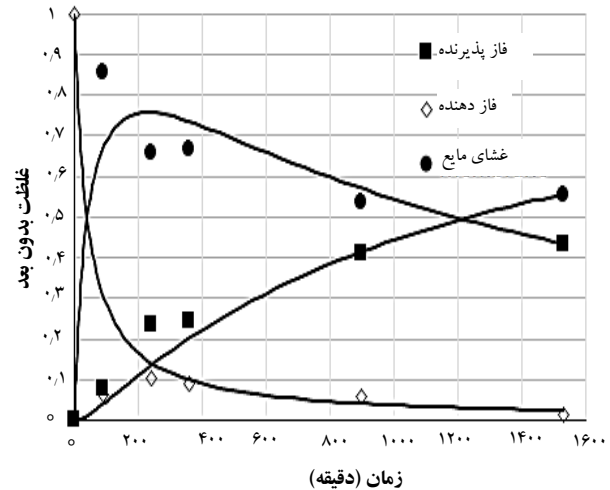
$$C_{i,a}^* = \frac{C_{i,a} \times V_a}{C_{i,d,in} \times V_d}$$

در معادله‌های ۱۴ تا ۱۶،  $C_{i,d,in}$  غلظت اولیه‌ی جزء  $i$  در فاز دهنده است.

برای تعیین ثابت‌های سرعت و درجه‌ی واکنش، تابع هدف زیر تعریف و کمینه‌ی آن تعیین شد

$$O.F = \frac{\sum_{i=1}^n (C_{i,d,exp}^* - C_{i,d,calc}^*)^2}{n} + \frac{\sum_{i=1}^n (C_{i,a,exp}^* - C_{i,a,calc}^*)^2}{n} + \frac{\sum_{i=1}^n (C_{i,m,exp}^* - C_{i,m,calc}^*)^2}{n} \quad (۱۷)$$

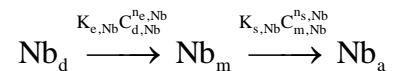
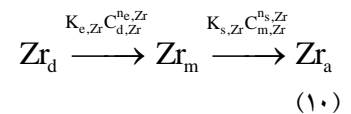
که در آن، تعداد داده‌ی تجربی است. برای بهینه‌سازی تابع هدف فوق، درجه‌ی واکنش ۱ و یا ۲ و ثابت‌های سرعت با استفاده از تابع جستجوی کم‌ترین مقدار هدف (fminsearch) نرم‌افزار مطلب بهینه شد. ثابت‌های سرعت، درجه‌ی واکنش و مقدار تابع هدف برای انتقال نیوبیم در جدول ۶ ثبت شده است. براساس اطلاعات این جدول، کم‌ترین مقدار تابع هدف و یا بهترین تطابق بین غلظت بدون بعد آزمایشگاهی و نظری مربوط



شکل ۱۰. تغییرات زمانی غلظت بدون بعد زیرکسیم در سه فاز پذیرنده، دهنده و غشا.

برای پیش‌بینی سرعت انتقال زیرکسیم و نیوبیم از محلول خوراک به محلول بازیابی، یک مدل سینتیکی شامل یک واکنش متوالی برگشت‌ناپذیر مورد استفاده قرار گرفت [۲۱-۲۷]،

(۹)



که در آن  $k_e$  و  $k_s$  ثابت سرعت، به ترتیب، استخراج و استخراج معکوس (عریان‌سازی)؛ و  $n_e$  و  $n_s$ ، درجه‌ی واکنش، به ترتیب، استخراج و استخراج معکوس است.

معادله‌ی سرعت واکنش‌های مذکور برحسب غلظت بدون بعد به صورت معادله‌های دیفرانسیل زیر بیان شد

(۱۱)

$$\frac{dC_{i,d}^*}{dt} = -K_{e,i} C_{i,d}^{*n_e,i} \quad (۱۲)$$

$$\frac{dC_{i,m}^*}{dt} = K_{e,i} C_{i,d}^{*n_e,i} - K_{s,i} C_{i,m}^{*n_s,i}$$



غشا، TBP (۳۰٪ حجمی) در کروزن انتخاب شد. قدرت اسیدی فاز پذیرنده در آزمایش اول و دوم به ترتیب، معادل با ۱ و ۰/۵ مول بر لیتر هیدروکلریک اسید انتخاب شد. غلظت اولیه عناصر موجود در فاز دهنده در جدول ۸ درج شده است. درصد استخراج زیرکنیم (IV)، نیوبیم (V) در این آزمایش‌ها در شکل ۱۱ نشان داده شده است. درصد استخراج سایر عناصر بسیار کوچک تر از آن است که بتواند در شکل ۱۱ نشان داده شود.

از مقایسه‌ی شکل‌های ۲ و ۱۱ چنین برمی‌آید که حضور یون‌های لانتانیدی، تا اندازه‌ای درصد استخراج و انتقال نیوبیم و زیرکنیم را کاهش می‌دهد ولی پس از ۴ ساعت، درصد استخراج هم‌چنان بالای ۸۸ درصد است. از طرفی با دقت در شکل ۱۱ ملاحظه می‌شود که در آزمایش دوم درصد استخراج نیوبیم و زیرکنیم بیش تر از آزمایش اول است. بنابراین شرایط بهینه‌ی جداسازی و انتقال نیوبیم و زیرکنیم در حضور لانتانیدها نسبت به نبود لانتانیدها تغییر نمی‌کند.

به حالتی است که درجه‌ی واکنش استخراج در سطح مشترک فاز دهنده- غشا برابر ۲ انتخاب شود.

ثابت‌های سرعت و درجه‌ی واکنش و مقدار تابع هدف برای انتقال زیرکنیم در جدول ۷ درج شده است. براساس اطلاعات این جدول، تابع هدف در حالتی که درجه‌ی واکنش استخراج در سطح مشترک فاز دهنده- غشا برابر ۲ است کم‌ترین مقدار را دارد.

با مقایسه‌ی ثابت‌های سرعت واکنش‌های (درجه‌ی دوم) انتقال زیرکنیم و نیوبیم مشخص شد که ثابت سرعت انتقال نیوبیم از فاز دهنده به فاز غشا و از فاز غشا به فاز پذیرنده، به ترتیب، حدود ۹۸ و ۲۴ درصد بیش‌تر از ثابت سرعت انتقال زیرکنیم است.

#### ۴.۳ استخراج نیوبیم (V) و زیرکنیم (IV) در حضور لانتانیدها

برای این منظور دو آزمایش در شرایط بهینه‌ی تعیین شده در قسمت‌های پیشین انجام شد (جدول ۸). در این آزمایش‌ها قدرت اسیدی فاز دهنده معادل ۹ مول بر لیتر هیدروکلریک اسید و فاز

جدول ۶. ثابت‌های سرعت و درجه‌ی واکنش معادله‌ی سینتیکی پیشنهادی برای انتقال نیوبیم

حالت	درجه‌ی واکنش استخراج	درجه‌ی واکنش استخراج معکوس	ثابت سرعت واکنش استخراج	ثابت سرعت واکنش استخراج معکوس	مقدار تابع هدف
۱	۱	۱	۰,۰۱۸۲	$7,27 \times 10^{-4}$	۰,۰۰۶۷
۲	۱	۲	۰,۰۱۸۸	۰,۰۰۱۲	۰,۰۰۳۸
۳	۲	۱	۰,۰۴۴۰	$7,17 \times 10^{-4}$	۰,۰۰۴۲
۴	۲	۲	۰,۰۴۹۴	۰,۰۰۱۲	۰,۰۰۲۱

جدول ۷. ثابت‌های سرعت و درجه‌ی واکنش معادله‌ی سینتیکی پیشنهادی برای انتقال زیرکنیم

حالت	درجه‌ی واکنش استخراج	درجه‌ی واکنش استخراج معکوس	ثابت سرعت واکنش استخراج	ثابت سرعت واکنش استخراج معکوس	مقدار تابع هدف
۱	۱	۱	۰,۲۳۷۰	$5,71 \times 10^{-4}$	۰,۰۱۱۲
۲	۱	۲	۰,۱۷۴۴	$8,62 \times 10^{-4}$	۰,۰۰۷۷
۳	۲	۱	۰,۰۶۵۶	$5,71 \times 10^{-4}$	۰,۰۰۸۵
۴	۲	۲	۰,۰۲۵۰	$9,65 \times 10^{-4}$	۰,۰۰۵۷

جدول ۸. شرایط انجام آزمایش‌های جداسازی و انتقال زیرکنیم (IV) و نیوبیم (V) در حضور یون‌های لانتانیدی

شماره‌ی آزمایش	قدرت اسیدی فاز پذیرنده (مول بر لیتر)	غلظت عناصر مختلف (ppm)				
		Nb	Zr	Ce	La	Nd
۱	۱	۶۰۶	۱۸۶	۴۳۵	۲۵۶	۶۷



از لاتانیدها و انتقال انتخابی آن‌ها را فراهم نمودند. مطالعه‌ی سازوکار و سینتیک انتقال نشان داد که فرایند انتقال نیوبیم (V) نسبت به زیرکنیم (IV) سینتیک سریع‌تری را ارائه می‌دهد. معادله‌ی سینتیکی پیشنهادی برای انتقال یون‌های فلزی زیرکنیم (IV)،

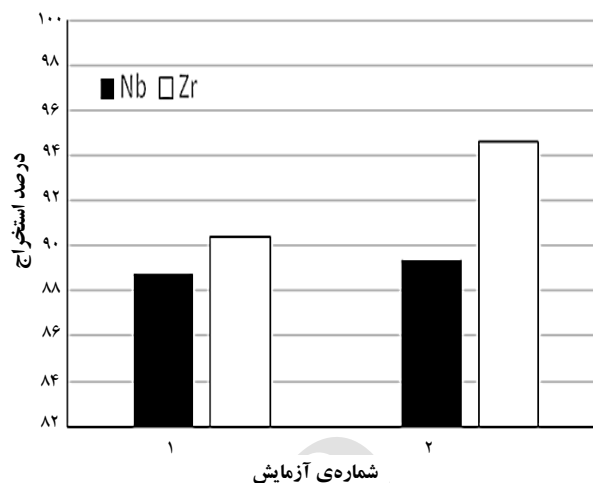
نیوبیم (V) از طریق غشای مایع توده‌ای به صورت یک واکنش شیمیایی متوالی درجه‌ی دوم بیان شد. با مقایسه‌ی ثابت‌های سرعت واکنش‌های درجه‌ی دوم در انتقال زیرکنیم (IV)، نیوبیم (V) مشخص شد که ثابت سرعت انتقال نیوبیم (V) از فاز دهنده به فاز غشا و از غشا به فاز پذیرنده، به ترتیب، حدود ۹۸ و ۲۴ درصد بیش‌تر از ثابت سرعت انتقال زیرکنیم (IV) است.

#### پی‌نوشت‌ها

1. Crud formation
2. Bulk liquide membrane
3. Supported liquide membrane
4. Hollow fiber supported liquid membrane

#### مرجع‌ها

- [1] F. Ullman, Ullmann'S Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Edition, 39, VCH (2003) 697-721.
- [2] E. Hillner, Corrosion of Zirconium-Base Alloys-An Overview. Zirconium in the Nuclear Industry: Proceedings of the Third International Conference, (1977) 211-235.
- [3] Zirconium: Physico-chemical Properties of Its Compounds and Alloys. International Atomic Energy Agency, (6) 1976-Zirconium-268 pages.
- [4] W.W. Schulz, J.D. Navratil, Science and technology of tributyle phosphate (1987).
- [5] M. Fuerhacker, T.M. Haile, D. Kogelnig, A. Stojanovic, B. Keppler, Application of ionic liquids for the removal of heavy metals from wastewater and activated sludge, Water Sci Technol., 65 (2012) 1765-73.



شکل ۱۱. درصد استخراج زیرکنیم و نیوبیم در حضور یون‌های لاتانیدی.

#### ۴. نتیجه‌گیری

- هدف این پژوهش جداسازی دو عنصر مورد توجه و مورد نیاز صنایع هسته‌ای- نیوبیم و زیرکنیم- از لاتانیدها در محیط هیدروکلریک اسید با استفاده از روش انتقالی انتخابی از طریق غشای مایع توده‌ای بود. با طراحی و انجام آزمایش‌های بهینه- سازی، محیط‌های هیدروکلریک اسید ۹ و ۰٫۵ مولار به عنوان به ترتیب، فاز دهنده و پذیرنده، و غشای مایع تری‌بوتیل فسفات ۳۰٪ حجمی در کروزن، شرایط بهینه برای جداسازی زیرکنیم و نیوبیم
- [6] R.O. Abdel Rahman, H.A. Ibrahim, Yung-Tse Hung, Liquid Radioactive Wastes Treatment: A Review, Water, 3 (2011) 551-565.
  - [7] S.K. Singh, S.K. Misra, M. Sudersanan, A. Dakshinamoorthy, S.K. Munshi, P.K. Dey, Carrier-mediated transport of uranium from phosphoric acid medium across TOPO/n-dodecane-supported liquid membrane, Hydrometallurgy, 87 (2007) 190-196.
  - [8] Shipra, Selective Transport of Ag(I) Ion Using Polymer, Inclusion Membranes Containing Thiuram Sulphide as a Carrier, M.S. Thesis, School of chemistry and biochemistry, Thapar university, Patiala (2009) 1-7.
  - [9] M.R. Yaftian, A.A. Zamani, S. Rostamnia, Thorium (IV) ion-selective transport through a bulk liquid membrane containing 2-thenoyltrifluoroacetone as extractant-carrier,



- Separation and Purification Technology, 49 (2006) 71–75.
- [10] R.D. Noble, S.A. Stern, Membrane separations technology: principles and applications, 2, Elsevier (1995).
- [11] S.K. Kumar, To Study Selective Transport of Ag (I) Ion Using Polymer Inclusion Membranes Containing Thiuram Sulphide as a Carrier. Diss. Thesis. Thapar University, Patiala, (2009).
- [12] S. Loeb, S. Sourirajan, Sea Water Demineralization by Means of an Osmotic Membrane, Advances in Chemistry Series, 38 (1962) 117.
- [13] M.E. Campderro's, J. Marchese, Transport of niobium(V) through a TBP–Alamine 336 supported liquid membrane from chloride solutions, Hydrometallurgy, 61 (2001) 89–95.
- [14] X.J. Yang, A.G. Fane, C. Pin, Separation of zirconium and hafnium using hollow fibers Part I. Supported liquid membranes, Chemical Engineering Journal, 88 (2002) 37–44.
- [15] M. E. Campderrós, J. Marchese, Facilitated transport of niobium(V) and tantalum (V) with supported liquid membrane using TBP as carrier, Journal of Membrane Science, 164 (2000) 205–210.
- [16] D. Buachuang, P. Ramakul, N. Leepipatpiboon, U. Pancharoen, Mass transfer modeling on the separation of tantalum and niobium from dilute hydrofluoric media through a hollow fiber supported liquid membrane, Journal of Alloys and Compounds, 509 (2011) 9549–9557.
- [17] M. Eskandari Nasab, A. Sam, S.A. Milani, Determination of optimum process conditions for the separation of thorium and rare earth elements by solvent extraction, Hydro-metallurgy, 106 (3–4) (2011) 141–147.
- [18] G. Yagodin, O. Sinegribova, Processes for zirconium-hafnium and niobium-tantalum, Handbook of solvent extraction, 25 (1983) 812.
- [19] N.V. Deorkar, S.M. Khopkar, Separation of Niobium From Chloride Media by Solvent Extraction With Dicyclohexyl-18-crown-6, ANALYST, 116, SEPTEMBER (1991).
- [20] R. Banda, Man Seung Lee, Solvent Extraction for the Separation of Zr and Hf from Aqueous Solutions, Separation & Purification Reviews, 44 (2015) 199–215.
- [21] M. Ma, D. He, Q. Wang, Q. Xie, Kinetics of europium(III) transport through a liquid membrane containing HEH(EHP) in kerosene, Talanta, 55(6) (2001) 1109–1117.
- [22] D. He, M. Ma, Kinetics of Cadmium(II) Transport through a Liquid Membrane Containing Tricapryl Amine in Xylene, Separation Science and Technology, 35(10) (2000) 1573–1585.
- [23] D. He, M. Ma, Z. Zhao, Transport of cadmium ions through a liquid membrane containing amine extractants as carriers, Journal of Membrane Science, 169(1) (2000) 53–59.
- [24] W. Zhang, J. Liu, Z. Ren, S. Wang, C. Du, J. Ma, Kinetic study of chromium(VI) facilitated transport through a bulk liquid membrane using tri-n-butyl phosphate as carrier, Chemical Engineering Journal, 150(1) (2009) 83–89.
- [25] A. Yilmaz, A. Kaya, H.K. Alpoguz, M. Ersoz, M. Yilmaz, Kinetic analysis of chromium(VI) ions transport through a bulk liquid membrane containing p-tert-butylcalix [4] arene dioxaoctylamide derivative, Separation and Purification Technology, 59 (1) (2008) 1–8.
- [26] A.Ö. Saf, S. Alpaydin, A. Sirit, Transport kinetics of chromium(VI) ions through a bulk liquid membrane containing p-tert-butyl calix[4]arene 3-morpholino propyl diamide derivative, Journal of Membrane Science, 283(1–2) (2006) 448–455.
- [27] H. Gubbuk, O. Gungor, H. Korkmaz Alpoguz, M. Ersoz, M. Yilmaz, Kinetic study of mercury (II) transport through a liquid membrane containing calix[4]arene nitrile derivatives as a carrier in chloroform, Desalination, 261 (2010) 157–161.



Archive of SID