

Капарова К.К., Исмоилова З.Б.

**ГАЛЛИЙ ИОНУН ЦИНК ИОНДОРУНАН ПОЛИМЕРДИК
МЕМБРАНА АРКЫЛУУ БӨЛҮП АЛУУ**

Капарова К.К., Исмоилова З.Б.

**ЭКСТРАКЦИЯ ИОНОВ ГАЛЛИЯ ОТ ИОНОВ ЦИНКА МЕТАЛЛОВ
С ПОМОЩЬЮ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН**

К.К. Kaparova, Z.B. Ismoilova

**GALYUMUN SULU ÇÖZELTILERDEN POLIMER İÇERIKLI
MEMBRANLARLA ÇINKODAN AYRILMASI**

К.К. Kaparova, Z.B. Ismoilova

**EXTRACTION OF GALLIUM IONS FROM IONS
OF ZINC USING MEMBRANES**

УДК: 660

Галлий жана цинк металлдары жаратылышта чогу кездешкендиктен, өндүрүштө бул металлдарды ажыратуу татаал маселелердин бири. Галлий металлы табиятта орточо эсеп менен 0,0015% ке жеткен сейрек кездешүүчү металл болуп эсептелинет. Галлий көп учурда алюминий, цинк жана германий менен чогу кездешет. Акыркы жылдарда галлий көбүнчө фото-электрдик аккумуляторлордо, электр өндүрүштөрдө жана медицина тармагында да колдонулууда. Азыркы убакта галлийди электрондук тармакта талаптын көбүнөн улам, галлийдин кайрадан иштетүү жолдоруна маани бериле баштады. Бул процесс экстракция жолу менен ишке ашыруу болгондуктан, чоң көлөмдөгү органикалык эриткичтерди жана экстракциялоочу заттарды каржабастан экономикалык жактан ыңгайлаштыруу максатында эритүүчү экстракция камтыган суюктукка туруктуу жана эмульция түрүндөгү суюк мембраналар колдонуп келүүдө. Бул суюк мембраналар системасы өндүрүү тармагы боюнча стабилдүүлүк ыктымалдуулугу аз болгондуктан талапка ылайык жол табуу максатында полимердик мембранага ооп кетти. Анткени бул мембрана стабилдүү жана иштетүү мөөнөтү узак деп эсептелинет. Полимер кармаган мембрана экстракциялоочу трибутил фосфат (ТБФ), эластиктештирүүчү 2-нитрофенилоктилдик эфирден (2-НФОЭ) жана полимерден целлюлозанын триацетатынан (ЦТА) түзүлүп, экстракциялоо экономикалык жактан арзан жана технологиялык көз карашта, мембрананын ишке жарамдуулугу жогору жана үзгүлтүксүз процесске ээ.

Негизги сөздөр: трибутил фосфат, 2-нитрофенилоктилдик эфир, целлюлозанын триацетаты, полимердик мембрана, галлий, цинк.

В природе галлий и цинк встречаются вместе, трудно разделить эти металлы в промышленности. Содержание галлия в земной коре составляет 0,0015% и считается металлом. Большая часть галлия обычно содержится в алюминии, цинке и германии. В последние годы галлий широко используется как в фотоэлектрической, так и в электронной промышленности. Галлий также имеет область применения в медицине. Из-за большого количества использования галлия в электронной промышленности, связанные с этим в последнее время извлечение галлия считается очень активным. В основном переработка галлия осуществляется жидкой экстракцией. Чтобы уменьшить большое количество органических растворителей, экстрагентов и экономическую нагрузку, в качестве альтернативного решения были разработаны экстракции и эмульсионные жидкие мембраны. Однако, эти мембранные системы не используются в промышленности, несмотря на низкую стоимость и энергосберегающие средства, а из-за недостаточной стабильности и она не может иметь необходимого внимания. По этой причине, недавно были разработаны полимерсодержащие мембраны для увеличения стабильности и срока службы мембран. В качестве экстрагента трибутил фосфат (ТБФ), пластификатор 2-нитрофенилоктиловый эфир и триацетат целлюлозы (ТАЦ), такой как раствор, содержащий полимер, образующийся при разливе и недорогой по технологии, а при длительном использовании используется непрерывная система.

Ключевые слова: трибутил фосфат, 2-нитрофенилоктиловый эфир, триацетат целлюлозы, полимерсодержащая мембрана, галлий, цинк.

Galyum ve çinko metalleri doğada beraber bulunduğundan dolayı, endüstride bu metalleri ayırmak zordur. Galyum metali tabiiatta yaklaşık % 0.0015 olup, çok az bulunan bir metaldir. Galyumun çoğu genellikle alüminyum, çinko ve germanyumla birlikte bulunur. Son yıllarda galyum hem fotovoltaiik pillerde ve hem de elektronik endüstrilerinde çok fazla kullanılmaktadır. Galyum tıp alanında da uygulama alanına sahiptir. Galyumun elektronik endüstrisinde büyük miktarda kullanımından ötürü, son zamanlarda ikincil kaynaklardan galyumun geri kazanımı ile ilgili prosesler geliştirilmiştir. Galyumun geriye kazanılması esas itibarıyla solvent ekstraksiyonu ile yapılmaktadır. Büyük miktarlardaki organik çözücü ve ekstraktantların miktarını ve ekonomik yükü azaltmak amacıyla son zamanlarda solvent ekstraksiyonuna alternatif olacak destekli ve emülsiyon tipi sıvı membranlar geliştirilmiştir. Bu sıvı membran sistemlerinin endüstriyel uygulama alanı bulamaması, membranın düşük maliyet ve enerji tasarrufu sağlayıcı imkanlara sahip olmasına rağmen, stabilite azlığı sebebiyle gereken ilgiyi görememesinden kaynaklanmaktadır. Bu sebeple son zamanlarda, membran stabilitesini ve ömrünü arttırmak amacıyla ‘polimer içerikli membranlar’ geliştirilmiştir. Bu ise bir ekstraktant olarak ributil fosfat (TBP), plastikleştirici 2-nitrofenil oktil eter (2-NPOE) ve bir de selüloz triasetat (CTA) gibi polimer içeren bir çözeltinin dökülmesinden oluşturulur ve ekonomi bakımından ucuz ve teknolojiye ise kullanma süresi uzun olup, sürekli bir sistemdir.

Anahtar kelimeler: tributil fosfat, 2-nitrofenil oktil eter, polimer içerikli membran, selüloz triasetat, galyumun, çinko.

Gallium and zinc metals are found together in nature, separation these metals are difficult in the industry. The gallium content in the earth's crust is 0.0015% and is considered to be metal. Most of the gallium is usually found with aluminum, zinc and germanium. In recent years, gallium has been widely used in both photovoltaic and electronic industries. Gallium also has an application field in medicine. Due to the large amount of use of gallium in the electronics industry, processes related to the recovery of gallium have been developed recently from secondary sources. Recovery of the gallium is mainly done by solvent extraction. In order to reduce the amount of large amounts of organic solvents and extractants and the economic load, recently supported and emulsion liquid membranes have been developed as an alternative to solvent extraction. However, these membrane systems are not used in industry, despite the low cost and energy-saving means, but due to the lack of stability, it cannot see the necessary attention. For this reason, polymer-containing membranes have recently been developed to increase the stability and service life of membranes. As an extractant tributyl phosphate (TBP), a plasticizer 2-nitrophenyloctyl ether (2-NPOE) and a cellulose triacetate (CTA), such as a solution inclusion polymer is formed from the spillage and inexpensive in technology and long-term use is a continuous system.

Key words: tributyl phosphate, 2-nitrophenyloctyl ether, cellulose triacetate, polymer inclusion membrane, gallium, zinc.

Galyum günümüzdeki en önemli kaynağı boksittir. Boksitteki galyum konsantrasyonu % 0.002-0.008 arasında değişir. En yüksek galyum içerikli boksit cevherleri Surinam, Hindistan ve A.B.D.’nde bulunur. Galyum, bu cevherlerde krom (Cr_2O_3) ve vanadyum (V_2O_5) oksitleri birlikte oksit halinde (Ga_2O_3) ve çinko ile beraber karşılaşır [1][6]. Boksite bağlı potansiyel galyum kaynakları, 45 000 ton ile Afrika ve 4 000 ton ile Avustralya’ya aittir [2]. Dünya boksit kaynaklarının 158,7 milyon kg galyum, çinko kaynaklarının ise 6.5 milyon kg galyum içerdiği tahmin edilmektedir [3].

Membranlar, kendine bir itici kuvvet uygulandığında fiziksel ve kimyasal özelliklerinin bir fonksiyonu olarak çözelti içindeki bazı maddeleri ayırma yeteneğine sahip ince film tabakasıdır [4].

Membranın sınıflandırılması:

- Katı membran
- Sıvı membran
- Gaz membran

Son yıllarda membran bazlı prosesler çoğunlukla sanayide değerli bir teknoloji olarak büyük ilgi çekmektedir. Membran bazlı filtrasyonu ve elektrodializi içeren diğer bütün membranlar yeni tercihlere rağmen, sıvı membranların pratikte uygulamalarda büyük ölçüde sınırlı kalmaktadır. Bu da sıvı membranların pratik birçok büyük ölçekli uygulamalarında ciddi bir sorun hale gelmiştir [5].

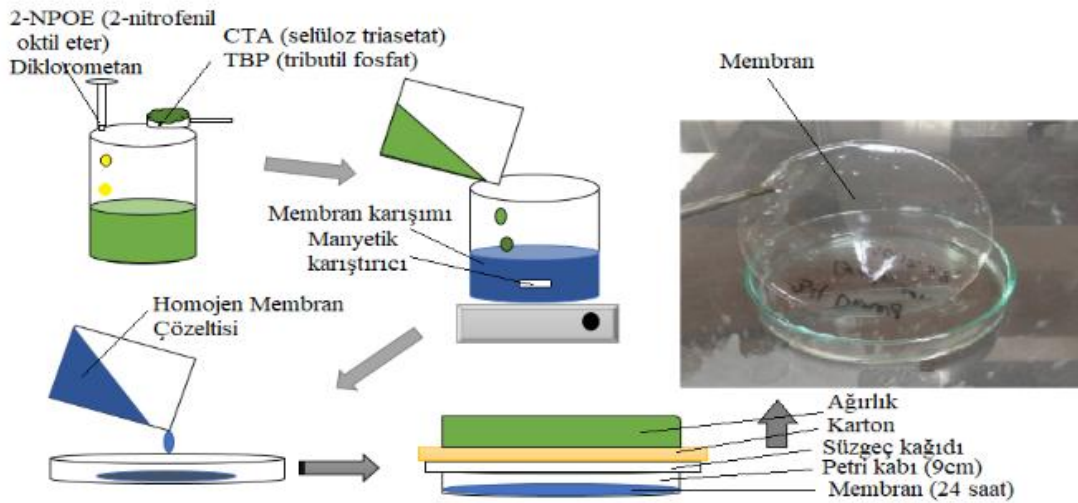
Materyal ve metot. Kimyasal maddeler.

Kullanılan metallerin stok çözeltileri bunların tuzlarını destile suda çözmek suretiyle hazırlanmıştır. Kimyasallar ve organik çözücüler Merck, Fluka ve Sigma-Aldrich’ten (Almanya) satın alınmıştır. Tri-n-butil fosfat (Merck) ekstraktant, selüloz triasetat (CTA, Fluka) Aldrich Chemical Comp.) membranların hazırlanmasında polimer desteği olarak kullanılmıştır. 2-Nitrofenil oktil eter (2-NPOE, > % 99.0 saflıkta, Fluka) plastikleştirici olarak kullanılmıştır. Diklorometan (Merck) çözücü olarak kullanılmıştır. Hassas olarak tartılan galyum metali (% 99.99 saflıkta, Merck) minimum miktardaki kral suyunda çözülerek saf suda seyreltilmiştir. Hidroklorik asit (% 37 w/w, Merck) ve diğer tüm kimyasallar analitik saflıktadır.

1. Polimer içerikli membranların hazırlanması. Polimer içerikli membranla yapılan deneysel ölçümler iki bölmeli ekstraksiyon cihazına yapılmıştır. Besleme çözeltisi ve sıyırma çözeltisi her birinin hacmi 100 mL olup, her iki bölme birbirinden kesit alanı 10 cm² olan bir polimer içerikli membran ile ayrılmıştır. Besleme ve sıyırma çözeltileri, kitlesel çözeltilerindeki ve membran ara yüzelerindeki konsantrasyon polarizasyonu önlemek için bir mekanik karıştırıcı yardımıyla 600 dev/dak'da karıştırılmıştır.

Her bir saatte besleme ve sıyırma çözeltilerinden yaklaşık 1 mL kadar örnek eş zamanlı olarak alınıp, gerekli galyum ve çinko tayinleri AAS'de (Atomic Absorption Spectrometry) analiz edilmiştir. İstenen miktarlardaki CTA (selüloz triasetat), uygun

ekstraktant TBP (tributil fosfat) ve plastikleştirici 2-NPOE (2-nitrofenil oktil eter) 50 mL'lik bir beherde hassas olarak tartıldı ve bunun üzerine önce 5 mL diklorometan yarım saat kadar çalkalanarak iyice çözünmesi sağlandı ve daha sonra da 5 mL diklorometan daha ilave edilerek 2 saat süre ile 350 dev/dak'da bir magnetik karıştırıcıda karıştırıldı. Bu karışımlar içerisinde çözünmeyen hiç bir safsızlığın bulunmamasına özen gösterilerek elde edilen homojen karışımı 9-10 cm çapında bir Petri kabına dökülerek ve üstü bir süzgeç kağıdı ile kapatılarak 24 saat süreyle yavaşça buharlaşmasına müsaade edildi. Polimer içerikli membranın hazırlanmasına ait şema Şekil 1'de gösterilmiştir. Tüm çözücü buharlaştığında, membran Petri kabından su altında dikkatli bir şekilde çıkarılır.



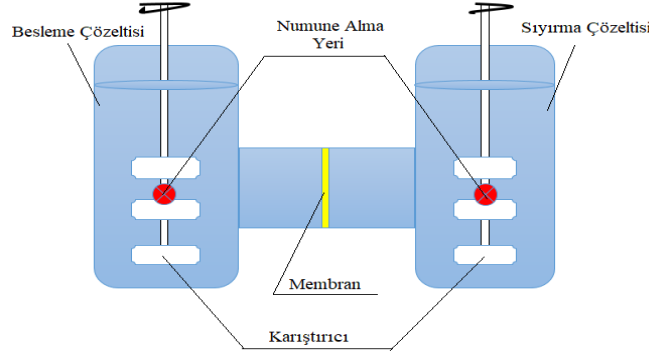
Şekil 1. Polimer içerikli membran hazırlanmasına ait şema.

2. Taşınım Deneyleri. Membran taşınım deneyleri iki bölmeli test hücrelerinde yapılmıştır (Şekil 2). Her bir bölme 100 cm³'lük bir hacme sahip olup, membran, iki bölme arasında yerleştirilmiştir. Besleme ve sıyırma bölmesindeki karıştırma hızları dijital göstergeli bir mekanik karıştırıcı ile membrane ara yüzeyi ile kitlesel faz arasındaki konsantrasyon polarizasyon şartlarını önlemek amacıyla 600 dev/dak'da sabit tutulmuştur. Galyum ve çinko

konsantrasyonlarını tayin etmek üzere besleme ve sıyırma bölgesinden eş zamanlı numuneler alınarak AAS ile analiz edilmiştir.

Besleme ve sıyırma galyum ve çinko arasında ayırma faktörü denklem (1)'de hesaplanmıştır

$$\alpha = \frac{(C_{Ga}/C_{Zn})_{Sıyırma}}{(C_{Ga}/C_{Zn})_{Besleme}} \quad (1)$$

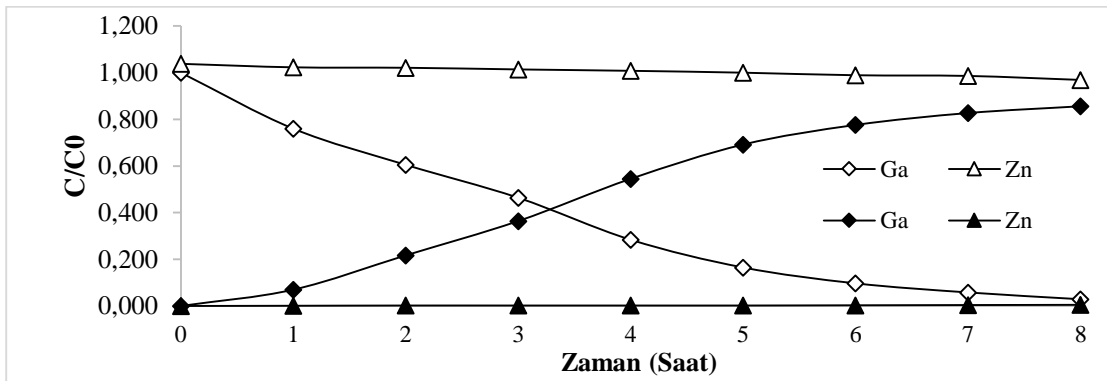


Şekil 2. Polimer içerikli membrana ait test hücresinin gösterilmesi.

Tablo 3.1. Besleme çözeltisi HCl konsantrasyonu: 8 M HCl. [Ekstraktant (TOPO): % 39,39 (w/w); Sıyırma çözeltisi: 100 mL 0.1 M HCl; Sıyırma çözeltisinin karıştırma hızı: 600 dev/dak; Besleme çözeltisi: 100 mL (100 mg/L Ga³⁺, 1000 mg/L Zn²⁺+

Besleme çöz. HCl: (2,3,4,6,7,8) M HCl); Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 600 dev/dak; Plastikleştirici (2-NPOE) kons.: % 30.09 w/w; CTA'nın kesri: % 19,84 w/w).

Zaman (Saat)	Besleme Çözeltisi				Sıyırma Çözeltisi			
	Ga		Zn		Ga		Zn	
	C, mg/L	C/C ₀	C, mg/L	C/C ₀	C, mg/L	C/C ₀	C, mg/L	C/C ₀
0	112,1	1,000	734	1,038	0,0	0,000	0,0	0,000
1	85,2	0,760	723	1,023	7,9	0,070	1,0	0,001
2	67,8	0,605	722	1,021	24,3	0,217	1,3	0,002
3	52,0	0,464	717	1,014	40,8	0,364	1,5	0,002
4	31,8	0,284	713	1,008	61,1	0,545	1,7	0,002
5	18,5	0,165	707	1,000	77,6	0,692	1,7	0,002
6	10,9	0,097	699	0,989	87,0	0,776	2,2	0,003
7	6,5	0,058	697	0,986	92,7	0,827	2,6	0,004
8	3,2	0,029	685	0,969	96,0	0,856	3,5	0,005

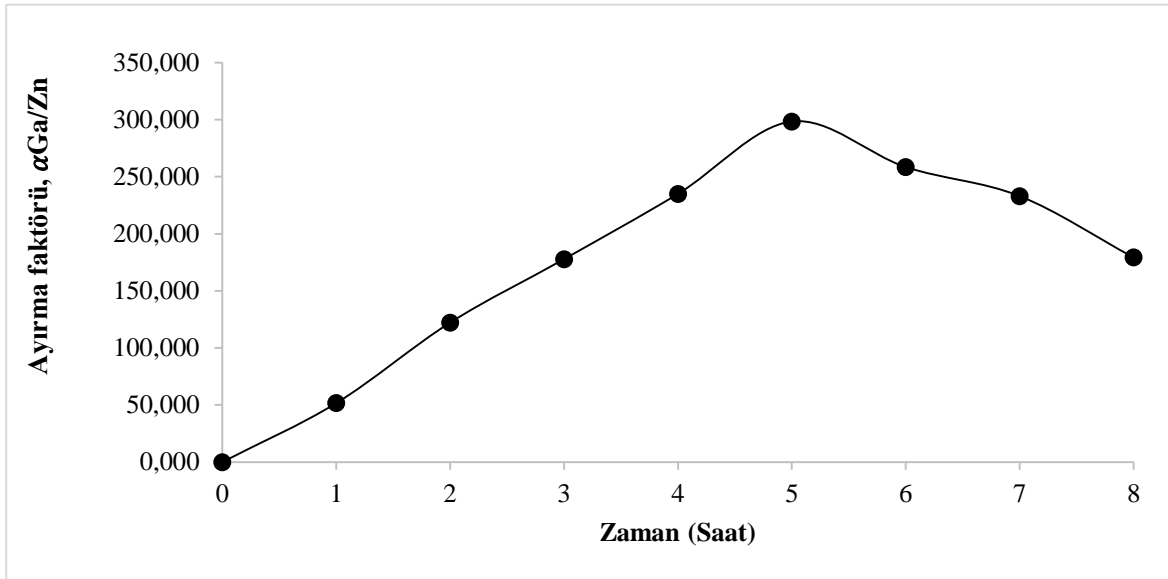


Şekil 3. Besleme çözeltisi HCl konsantrasyonu: 8 M HCl; Ekstraktant (TBP): % 39,39 (w/w) (◆▲) Sıyırma çözeltisi: 100 mL 0.1 M HCl (Δ) Besleme çözeltisi: 100 mL (100 mg/L Ga³⁺, 1000 mg/L Zn²⁺, 8 M HCl; Besleme çözeltisinin ve Sıyırma çözeltisinin karıştırma hızı: 600 dev/dak].

Tablo 1. Galyum ve çinko arasındaki ayırma faktörü: [Ekstraktant (TBP): % 39,4 (w/w); Sıyırma çözeltisi: 100 mL 0.1 M HCl; Sıyırma çözeltisinin karıştırma hızı: 600 dev/dak; Besleme çözeltisi: 100

mL (100 mg/L Ga³⁺, 1000 mg/L Zn²⁺+ Besleme çöz. HCl: 8 M HCl); Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 600 dev/dak; Plastikleştirici (2-NPOE) kons. : % 30.1 w/w; CTA'nın kesri: % 38 w/w).

Zaman (Saat)	Sıyırma çözeltisi			Ayırma faktörü		
	Ga	Zn	Ga	Zn	cGa/cZn	$\alpha_{Ga/Zn}$
	C, mg/L	C, mg/L	C, mg/L	C, mg/L	(-)	(-)
0	112,1	734	0,0	0,0	0,000	0,000
1	85,2	723	7,9	1,0	7,900	51,6
2	67,8	722	24,3	1,3	18,692	122,2
3	52,0	717	40,8	1,5	27,200	177,8
4	31,8	713	61,1	1,7	35,941	234,9
5	18,5	707	77,6	1,7	45,647	298,3
6	10,9	699	87,0	2,2	39,545	258,5
7	6,5	697	92,7	2,6	35,654	233,0
8	3,2	685	96,0	3,5	27,429	179,3



Şekil 4. Galyum ve çinkonun ayırma faktörü: 8 M HCl; Ekstraktant (TBP): % 39,4 (w/w); Sıyırma çözeltisi: 100 mL 0.1 M HCl; Besleme çözeltisi: 100 mL (100 mg/L Ga³⁺, 1000 mg/L Zn²⁺+ 8 M HCl); Besleme çözeltisinin ve Sıyırma çözeltisinin karıştırma hızı: 600 dev/dak].

Sonuçlar ve tartışma. Tablo 1 ve Şekil 3'den görüldüğü gibi, besleme çözeltisindeki Ga³⁺ konsantrasyonu 112,1 mg/L'den 8 saatte 3,2 mg/L'ye düşmekte, sıyırma çözeltisinde ise aynı sürede Ga²⁺ konsantrasyonu 0'dan 96,0 mg/L'ye yükselmektedir ve çinko ise gösterildiği gibi hiç geçmedi. Kullanılan test hücresi, Ga³⁺ iyonunun bir bölmeden diğerine geçişine metal ekstraksiyon mekanizmasına uygun olarak, bu suretle mevcut membran prosesiyle galyum ekstraksiyonu yapıldı. Tablo 3.1 ve Şekil 3.2'den

gösterildiği gibi seçici olarak galyumun çinkodan ayırma faktörü yüksek çıktı.

Kaynaklar:

1. Wilder, J., Loreth, M.J., Katrak, F.E. and Agawal, J.C., «Gallium» in Encyclopedia of Chemical Processing and Design (Ed. McKetta), Vol. 24, 79-92. - PP. 1986.
2. Calbrandson, R.A., Minor Elements in Phosphorates of the Phosphoria Formation, Geochem. Cosmechem. Acta, 30, 1966.

3. Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, DPT: 2622-ÖİK: 633. - Ankara, 2001.
4. Wehiua, P., "Study on the effect of multiple factors on RO and NF Membranes' Performance and Rejection Efficiency", Thesis of Doctorate. 2003.
5. Sastre, A., Kumar, A., Shukla, J.P and Singh, R.K., 1998. Improved techniques in liquid membrane separations: an overview, Sep. Purif. Meth. 27(2). - 213-298.
6. Сапаров К.К., Сатимбаева А.К., Синтез и исследования термических свойств комплексных соединений сульфатов кобальта (II), никеля (II) и цинка с фуразолидоном. / Республиканский научно-теоретический журнал «Наука, новые технологии и инновации Кыргызстана», №6. - Бишкек, 2016. - С. 52-54.

Рецензент: к.т.н., доцент Халмамбетов Д.К.
