





دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد تجزیه

بررسی جداسازی گالیم (III) از محلول حاصل از فرایند بایر در مجتمع

آلومینای جاجرم

نگارنده :

فریده جاجرمی

استاد راهنما:

دکتر فاطمه مصدرالامور

دکتر قدمعلی باقریان دهقی

مشاور:

مهندس محمد قاضی

شهریور ۱۳۹۸

تقدیم به

فرشتگان مهربانی که

لحظات ناب باور بودن، لذت و غرور دانستن، جسارت خواستن، عظمت رسیدن و تمام تجربه های یکتا و زیبای زندگی، مدیون حضور سبز آن هاست.

پدر و مادر عزیزم که امیدوارم قادر به درک زیبایی های وجودشان باشم.

همسر مهربانم، که خوبی هایش سایه سار زندگی است و وجودش برایم نشانه ای از الطاف الهی است.

و پسر، نور دیدگانم، که وجودش بزرگ ترین بهانه زندگی است و بهترین ها را برایش آرزومندم.

تشکر و قدردانی

اکنون که با عنایت و یاری خداوند متعال مراحل پژوهش، تدوین و نگارش این تحقیق به پایان رسیده است، واجب می دانم از عزیزانی که طی مراحل مختلف از راهنمایی ها و یاری آن ها بهره بردم سپاسگزاری نمایم.

در ابتدا سپاس بی کران خود را بر همدلی و همراهی اساتید راهنمای بزرگووارم سرکار خانم دکتر مصدralامور و جناب آقای دکتر باقریان که با مساعدت بی دریغشان مسیر انجام تحقیق را هموار نمودند تقدیم می کنم.

از جناب آقای مهندس قاضی سرپرست محترم فراوری و محصول شرکت آلومینا که زحمت مشاوره این پژوهش را بر عهده داشتند و با رهنمود هایشان بسیاری از سختی ها را برایم آسان نمودند صمیمانه سپاسگزارم.

از همکاری و همیاری عوامل کارخانه آلومینا جاجرم و مساعدت بی شائبه جناب آقای مهندس زارع مدیر عامل محترم شرکت آلومینا ایران، جناب آقای مهندس توانایی معاون محترم برنامه ریزی، فناوری و توسعه و جناب آقای مهندس حیدر مدیر محترم کنترل کیفیت که مرا در این مهم یاری نمودند و نهایت همکاری را برای به سرانجام رساندن این پژوهش داشتند کمال تشکر و قدردانی را دارم.

از اساتید ارجمندم جناب آقای دکتر عرب و جناب آقای دکتر میرزایی که عهده دار داوری پژوهش بوده اند و راهنمایی های ارزشمندشان راه گشای نگارنده در اتمام و تکمیل پایان نامه بوده است نهایت سپاس را دارم.

از حضور گرانبقدر جناب آقای دکتر کیوانلو نماینده محترم تحصیلات تکمیلی تشکر و قدردانی می نمایم.

و در انتها از همدلی و یاری دوستان خوبم و همه کسانی که به نوعی مرا در این راه یاری نمودند بی نهایت سپاسگزارم.

که دراز است ره مقصد و من نوسفرم

همتدم بدرقه راه کن ای طایر قدس

تعهد نامه

اینجانب فریده جاجرمی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته تجزیه دانشکده

شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه بررسی جداسازی گالیم (III) از محلول

حاصل از فرایند بایر در مجتمع آلومینای جاجرم راهنمائی دکتر فاطمه مصدرالامور و

دکتر قدمعلی باقریان دهقی متعهد میشوم.

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش‌های محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد و مقالات مستخرج با نام «دانشگاه شاهرود» و یا «ShahroodUniversity» به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده‌اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می‌گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که از موجود زنده [یا بافت‌های آن‌ها] استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل راز داری، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه شاهرود می‌باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیده:

گالیم، فلزی است که کاربرد گسترده ای در صنایع پیشرفته امروزی مانند اپتیک، الکترونیک، لیزر و... دارد. در سال های اخیر اصلی ترین راه به دست آوردن گالیم، استخراج آن به عنوان محصول جانبی در طی تولید آلومینا از بوکسیت به وسیله فرایند بایر می باشد. حدود ۹۰٪ گالیم جهان از محلول بایر تأمین می شود. در این تحقیق، گالیم به روش استخراج حلالی با استفاده از کلکس ۱۰۰ استخراج شد و اثر عوامل مختلف از جمله نوع حلال رقیق کننده، درصد کلکس ۱۰۰، نوع و درصد تنظیم کننده و زمان استخراج بر روی درصد استخراج گالیم بررسی و بهینه گردید. همچنین امکان رسوب گیری ترکیبات گالیم از محلول نهایی برای استفاده در الکترولیز گالیم مورد بررسی قرار گرفت.

کلمات کلیدی: گالیم، کلکس ۱۰۰، محلول بایر، استخراج حلالی

مقاله

Investigation of gallium separation from the Jajarm Bayer process liquor

بیست و ششمین کنفرانس شیمی تجزیه ایران، سمنان، شهریور ۹۸

فهرست مطالب

- ۱- فصل اول- مقدمه و تئوری..... ۱
- ۱-۱- مقدمه ۲
- ۲-۱- گالیم..... ۲
- ۱-۲-۱- تاریخچه و پیدایش ۲
- ۱-۲-۲- ویژگی ها و خصوصیات..... ۲
- ۱-۲-۳- موارد کاربرد ۴
- ۱-۲-۴- قیمت ۵
- ۱-۲-۵- منابع ۶
- ۱-۲-۶- کشورهای تولید کننده ۸
- ۱-۳- اهمیت تحقیق ۸
- ۱-۴- جداسازی ۹
- ۱-۴-۱- استخراج ۹
- ۱-۵- روش های جداسازی گالیم از محلول بایر ۱۰
- ۱-۵-۱- روش الکتروشیمیایی ۱۰
- ۱-۵-۲- روش تعویض یون ۱۰
- ۱-۵-۳- روش کربوناسیون ۱۰
- ۱-۵-۴- روش استخراج حلالی ۱۰
- ۱-۶- کارخانه آلومینای جاجرم..... ۱۲

- ۱-۶-۱- موقعیت جغرافیایی: ۱۳
- ۱-۶-۲- شرح مختصر فرایند بایر ۱۴
- ۱-۶-۳- حضور گالیم در چرخه بایر ۱۶
- ۱-۷-۱- مروری بر کارهای انجام شده ۱۶
- ۱-۸-۱- هدف از تحقیق ۱۸
- ۲-۲- فصل دوم بخش تجربی و بحث ۲۱
- ۲-۱- مقدمه ۲۲
- ۲-۲- دستگاه‌ها و تجهیزات ۲۲
- ۲-۳- مواد شیمیایی ۲۳
- ۲-۴- محلول‌های مورد نیاز ۲۴
- ۲-۵- تعیین مقدار گالیم در محلول بایر ۲۴
- ۲-۶-۱- منحنی‌های کالیبراسیون ۲۶
- ۲-۶-۲-۱- منحنی کالیبراسیون گالیم ۲۶
- ۲-۶-۲-۲- منحنی کالیبراسیون آلومینیم ۲۸
- ۲-۶-۲-۳- کالیبراسیون سدیم ۲۹
- ۲-۶-۲-۴- منحنی کالیبراسیون وانادیم ۳۰
- ۲-۷-۱- ترکیب شیمیایی محلول بایر کارخانه آلومینا جاجرم ۳۱
- ۲-۷-۱-۱- تعیین مقدار آلومینیم و سدیم در محلول بایر بوسیله شیمی تر ۳۲
- ۲-۸-۱- استخراج گالیم ۳۳

- ۳۴ ۲-۹- روش کار
- ۳۴ ۲-۹-۱- مرحله اول : استخراج گالیم از محلول بایر با حلال آلی حاوی کلکس ۱۰۰
- ۳۵ ۲-۹-۲- مرحله دوم : استخراج برگشتی گالیم از فاز آلی به درون فاز آبی
- ۳۶ ۲-۱۰- روش محاسبه درصد استخراج گالیم
- ۳۸ ۲-۱۱- بررسی عوامل مؤثر در استخراج حلالی گالیم
- ۳۸ ۲-۱۱-۱- انتخاب استخراج کننده مناسب
- ۴۰ ۲-۱۱-۲- انتخاب تنظیم کننده مناسب
- ۴۲ ۲-۱۱-۳- انتخاب رقیق کننده مناسب
- ۴۳ ۲-۱۱-۴- انتخاب روش اختلاط مناسب برای فاز آبی و آلی
- ۴۴ ۲-۱۲- بهینه سازی پارامتر های موثر بر استخراج گالیم به روش طراحی آزمایش
- ۵۱ ۲-۱۳- بهینه سازی زمان اسکراب
- ۵۲ ۲-۱۴- بهینه سازی زمان استریپ
- ۵۴ ۲-۱۵- انجام چند مرحله ای اسکراب
- ۵۶ ۲-۱۶- انجام چند مرحله ای استریپ
- ۵۸ ۲-۱۷- خالص سازی محلول استریپ
- ۶۲ ۲-۱۸- شرایط بهینه
- ۶۲ ۲-۱۹- تولید گالیم هیدروکسید به روش رسوب گیری
- ۶۷ ۲-۲۰- راه حل هایی برای افزایش صرفه اقتصادی پروژه
- ۶۷ ۲-۲۰-۱- بررسی امکان استفاده مجدد از فاز آلی حاوی کلکس ۱۰۰

- ۲- ۲۰- ۲- بررسی امکان استفاده مجدد از فاز آلی حاوی TBP..... ۷۰
- ۲- ۲۰- ۳- استفاده از نفت موجود در بازار به جای کروزین آزمایشگاهی..... ۷۱
- ۳- فصل سوم نتیجه گیری و آینده نگری ۷۵
- ۳- ۱- مقایسه روش پیشنهادی با سایر روش ها..... ۷۶
- ۳- ۲- نتیجه گیری ۷۷
- ۳- ۳- آینده نگری ۷۸
- منابع ۷۹

فهرست جداول

- جدول (۱-۱) خواص گالیم ۳
- جدول (۲-۱) خلاصه ای از منابع گالیم و روش های استخراج آن ۷
- جدول (۳-۱) ترکیب درصد بوکسیت ۱۶
- جدول (۱-۲) مواد شیمیایی مورد استفاده در این کار تحقیقات ۲۳
- جدول (۲-۲) داده های مربوط به تعیین مقدار گالیم در محلول بایر ۲۵
- جدول (۳-۲) داده های مربوط به رسم منحنی کالیبراسیون گالیم ۲۷
- جدول (۴-۲) داده های مربوط به رسم منحنی کالیبراسیون آلومینیم ۲۸
- جدول (۵-۲) داده های مربوط به رسم منحنی کالیبراسیون وانادیم ۳۰
- جدول (۶-۲) مقدار آلومینیم و سدیم در محلول بایر ۳۲
- جدول (۷-۲) مقادیر شدت جذب و غلظت وانادیم در محلول بایر ۳۳
- جدول (۸-۲) مقادیر شدت جذب و غلظت گالیم در محلول بایر بعد از استخراج ۳۷
- جدول (۹-۲) نتایج جداسازی گالیم از محلول بایر با استفاده از کلکس ۱۰۰ به عنوان استخراج کننده ۴۰
- جدول (۱۰-۲) نتایج بررسی اثر نوع تنظیم کننده ۴۱
- جدول (۱۱-۲۱) نتایج حاصل از بررسی نوع اختلاط فاز آبی و آلی بر روی زمان و میزان بازیابی گالیم ۴۳
- جدول (۱۲-۲) نام وسطوح فاکتور های مؤثر بر استخراج گالیم از محلول بایر در استخراج گالیم از محلول بایر ۴۴

- جدول (۱۳-۲) طرح باکس- بنکن با ۳ فاکتور و ۵ نقطه مرکزی برای استخراج گالیم از محلول
بایر..... ۴۵
- جدول (۱۴-۲) نتایج آزمایشات طراحی آزمایش ۴۷
- جدول (۱۵-۲) نتایج حاصل از استخراج گالیم از محلول بایر در شرایط بهینه..... ۴۸
- جدول (۱۶-۲) داده های تحلیل واریانس استخراج گالیم از محلول بایر کارخانه آلومینا
جاجرم..... ۵۰
- جدول (۱۷-۲) نتایج حاصل از بررسی اثر زمان بر میزان بازیابی عناصر مختلف در مرحله
اسکراب..... ۵۲
- جدول (۱۸-۲) نتایج حاصل از بررسی اثر زمان بر مقدار عناصر بازیابی شده در مرحله
استریپ..... ۵۳
- جدول (۱۹-۲) نتایج حاصل از بررسی اثر چند مرحله ای اسکراب..... ۵۵
- جدول (۲۰-۲) نتایج حاصل از بررسی اثر چند مرحله ای استریپ..... ۵۷
- جدول (۲۱-۲) نتایج حاصل از بررسی اثر غلظت TBP بر استخراج گالیم و ناخالصی های موجود در
محلول استریپ..... ۵۹
- جدول (۲۲-۲) نتایج حاصل از خالص سازی گالیم با استفاده از ۲۰٪ TBP در غلظت های مختلف از
H+..... ۶۱
- جدول (۲۳-۲) شرایط بهینه به دست آمده در تحقیق..... ۶۲
- جدول (۲۴-۲) بررسی میزان استخراج گالیم در چندین مرتبه استفاده از فاز آلی..... ۶۸
- جدول (۲۵-۲) بررسی احیا فاز آلی توسط هیدروکلریک اسید غلیظ پس از چندین بار
استفاده..... ۶۹

جدول (۲-۲۶) میزان استخراج گالیم در چندین مرتبه استفاده از فاز آلی حاوی TBP.....۷۰

جدول (۲-۲۷) ادامه جدول (۲-۲۶) بعد از افزودن ۱۰٪ از تری بوتیل فسفات.....۷۱

جدول (۲-۲۸) نتایج حاصل از استفاده از نفت سفید به جای کروزین آزمایشگاهی.....۷۳

جدول (۳-۱) مقایسه روش پیشنهادی با سایر روش ها.....۷۶

فهرست تصاویر

- شکل (۱-۱) میزان استفاده گالیم در صنایع مختلف..... ۴
- شکل (۲-۱) تغییرات قیمت گالیم از سال ۱۹۶۰ تا ۲۰۱۴..... ۵
- شکل (۳-۱) نوسانات قیمت گالیم از سال ۲۰۱۴ تا ۲۰۱۸..... ۶
- شکل (۴-۱) پتانسیل تولید گالیم از بوکسیت..... ۷
- شکل (۵-۱) فلوجارت استخراج حلالی گالیم از محلول بایر..... ۱۲
- شکل (۶-۱) نمایی از شرکت آلومینا ایران - جاجرم..... ۱۳
- شکل (۷-۱) فلوجارت فرایند بایر..... ۱۶
- شکل (۱-۲) تعیین مقدار گالیم در محلول بایر به روش افزایش استاندارد..... ۲۵
- شکل (۲-۲) نمودار کالیبراسیون گالیم..... ۲۷
- شکل (۳-۲) نمودار منحنی کالیبراسیون آلومینیم..... ۲۹
- شکل (۴-۲) نمودار کالیبراسیون وانادیم..... ۳۱
- شکل (۵-۲) ساختار مولکولی ۸-هیدروکسی کینولین..... ۳۸
- شکل (۶-۲) کمپلکس گالیم با ۸-هیدروکسی کینولین..... ۳۸
- شکل (۷-۲) ساختار مولکولی کلکس ۱۰۰..... ۳۹
- شکل (۸-۲) بررسی نوع تنظیم کننده بر درصد استخراج..... ۴۲
- شکل (۹-۲) نمودار باقی مانده ها در طراحی آزمایش به روش باکس - بنکن در استخراج گالیم از محلول بایر..... ۴۹

شکل (۱۰-۲) ساختار تری بوتیل فسفات..... ۵۸

شکل (۱۱-۲) الگوی XRD رسوب گالیم هیدروکسید به دست آمده قبل از قرار گرفتن در

کوره..... ۶۵

شکل (۱۲-۲) الگوی XRD رسوب گالیم هیدروکسید به دست آمده بعد از قرار گرفتن در کوره در

دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد..... ۶۶

فصل اول - مقدمه و تئوری

۱-۱- مقدمه

گالیم با ۱۶ میلی گرم بر کیلوگرم فراوانی یکی از کمیاب ترین عناصر پوسته زمین است که به صورت کانی مجزا وجود ندارد. هیچ کارخانه ای در جهان وجود ندارد که تنها گالیم را فراوری کند بنابراین گالیم از فرایندهای به کار رفته برای تولید آلومینیم، روی و تا اندازه ای مس به دست می آید.

در حال حاضر بزرگ ترین منبع تولید گالیم محلول قلیایی فرایند بایر^۱ است که به صورت محصول فرعی همراه با اکسید آلومینیم تولید می شود [۱].

۱-۲- گالیم

۱-۲-۱- تاریخچه و پیدایش

مندلیف در تنظیم جدول تناوبی در زیر گروه آلومینیم جای خالی عنصری را مشخص کرد که تا آن زمان کشف نشده بود و نام آن را اکا آلومینیم یا شبه آلومینیم نامید. در سال ۱۸۷۵ شیمی دان فرانسوی پائول امیل لکوک^۲ موفق به کشف گالیم شد. استفاده صنعتی از گالیم در دهه ۱۹۴۰ در ایالات متحده شروع شد و در دهه ۱۹۷۰ به علت کشف خواص نیمه رسانایی آن به طور قابل ملاحظه ای افزایش یافت [۲،۱].

۱-۲-۲- ویژگی ها و خصوصیات

گالیم فلزی نرم و نقره ای رنگ است که در جدول تناوبی عناصر با نماد Ga مشخص می شود و با داشتن جرم اتمی ۳۱ و عدد اتمی ۶۹/۷۲۳ در گروه ۱۳ جدول تناوبی قرار گرفته است.

هنگامی که گالیم در دست قرار می گیرد ذوب می شود که به علت داشتن نقطه ذوب پایین آن

^۱ Bayer proces

^۲ Paul emil lequce

است.

اگر چه گالیم در آب پایدار است اما به شدت با هالوژن ها حتی در دمای پایین وارد واکنش می شود. گالیم به سرعت در محیط هیدروکسید سدیم غلیظ در محیط آبی حل می شود و همچنین با اکسند ه های قوی وارد واکنش می شود.

گالیم فلزی در اسید های معدنی رقیق به کندی حل می شود اما در تیزاب سلطانی و محلول غلیظ سدیم هیدروکسید به سرعت حل می شود [۲].

گالیم دارای ۶ ایزوتوپ است که ^{69}Ga و ^{71}Ga دو ایزوتوپ پایدار گالیم هستند برخی از خواص گالیم را در جدول (۱-۱) آورده شده است.

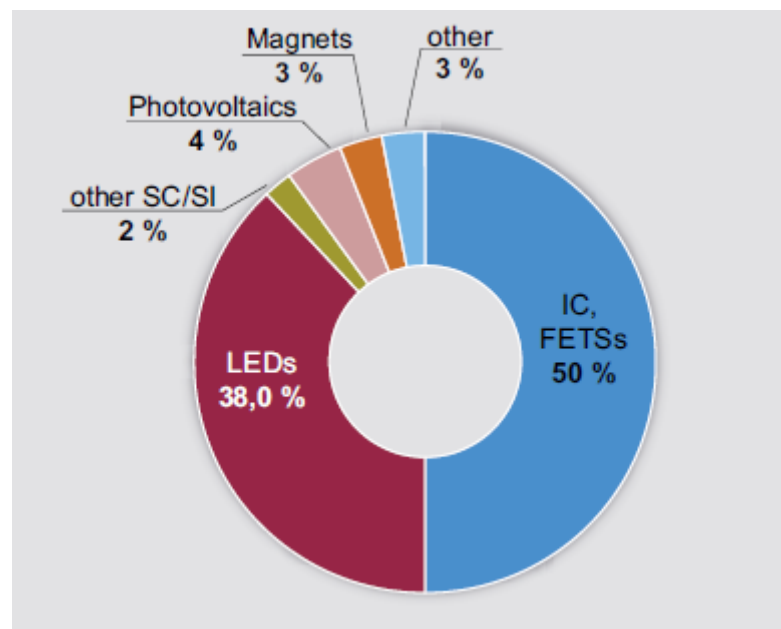
جدول (۱-۱) خواص گالیم

گروه	۱۳
نماد	Ga
عدد اتمی	۳۱
عدد جرمی	۶۹/۷۲۳
نقطه ذوب	29.78°C
نقطه جوش	240.3°C
حالت های اکسایشی	+۳، +۱
ایزوتوپ های پایدار	Ga^{69} و Ga^{71}

۱-۲-۳- موارد کاربرد

گالیم میل ترکیبی شدیدی با عناصر گروه ۱۵ جدول تناوبی به خصوص آرسنیک و فسفر دارد که باعث می شود به خواص نیمه رسانایی دست پیدا کند و در صنایع مختلف اپتیک، الکترونیک، دیود های نوری و لیزری، ساخت سلول های فوتو ولتاییک، دستگاه های ماکروویو آنالوگ، ال ای دی ها نشر نوری الکترو لومیننت، دستگاه های الکترونیک پیشرفته با فرکانس بالا، باتری ها، آهن ربا های نئودیومی و... به کار برده می شود [۳].

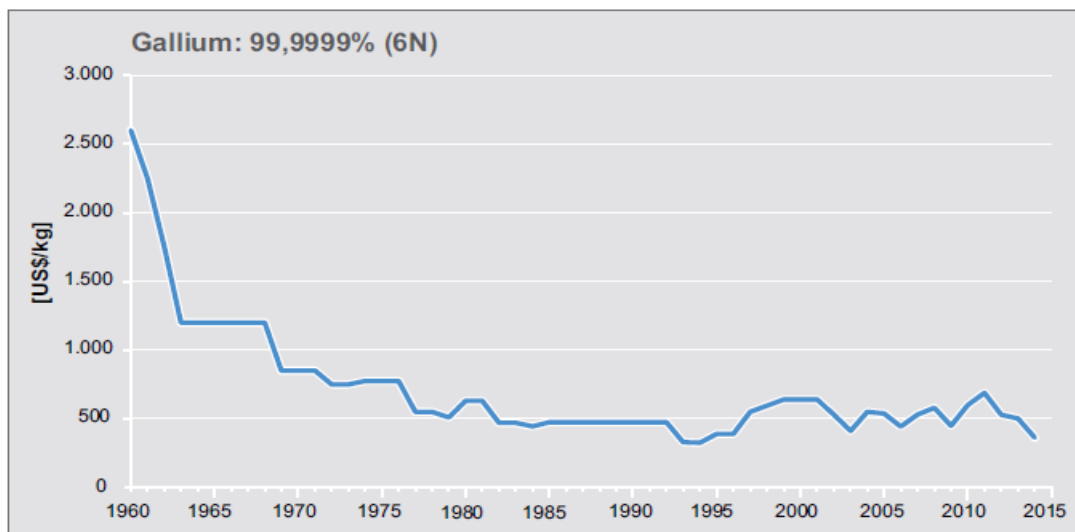
همچنین گالیم به دلیل توانایی بسیار سریع اش در تراشه های کامپیوتری ساخته شده از گالیم آرسنید به جای سیلیکون اهمیت تجاری قابل توجهی به دست آورده است. گالیم به علت داشتن نقطه ذوب پایین در ساخت آلیاژ های ذوب پایین و همچنین داشتن نقطه جوش بالا در ساخت دما سنج ها و ترمومتر های با اختلاف دمای بالا کاربرد دارد (شکل ۱-۱).



شکل (۱-۱) میزان استفاده گالیم در صنایع مختلف [۴]

۱-۲-۴- قیمت

قیمت گالیم در سال های بین ۱۹۶۰ تا کنون به دلیل تغییرات عرضه و تقاضا دچار تغییرات شدیدی (۱۰۰۰-۴۰۰ دلار آمریکا) شده است. بعد از سال های ۱۹۶۰ به دلیل پیشرفت روش های صنعتی استخراج فلزات، کاهش شدیدی در قیمت گالیم صورت گرفته است. شکل (۱-۲) تغییرات قیمت گالیم از سال ۱۹۶۰ تا سال ۲۰۱۴ را نشان می دهد [۴].



شکل (۱-۲) تغییرات قیمت گالیم از سال ۱۹۶۰ تا ۲۰۱۴ [۴]

همان طور که در شکل (۱-۳) مشاهده می شود، استفاده گسترده از گالیم در صنایع الکترونیکی، اتمی، لیزر، صنایع موشکی و... تقاضای آن را افزایش داده است به طوری که پیش بینی می شود تا سال ۲۰۳۰ تقاضای آن به ۲۰ برابر افزایش می یابد [۲].



شکل (۳-۱) نوسانات قیمت گالیم از سال ۲۰۱۴ تا ۲۰۱۸

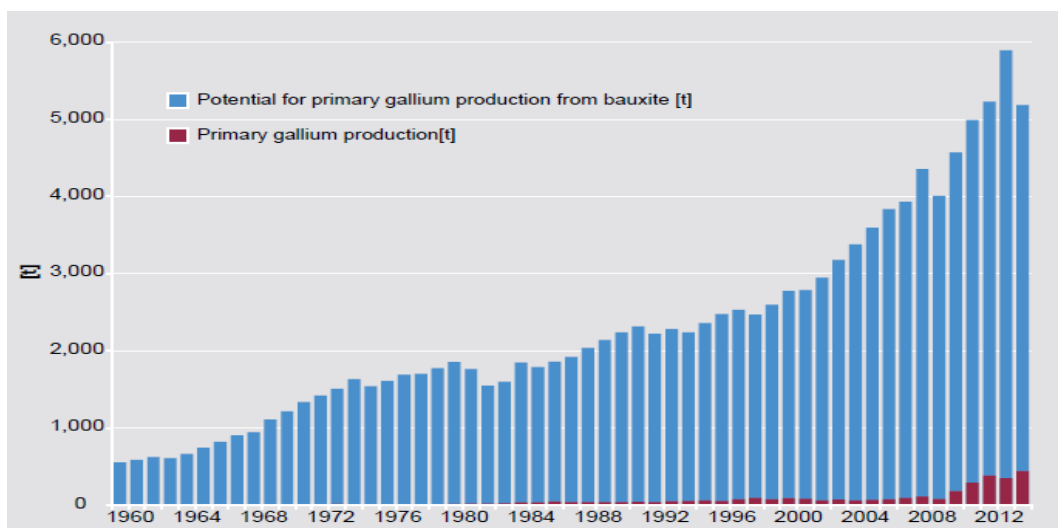
۱-۲-۵- منابع

گالیم را به دو روش میتوان به دست آورد:

۱-۲-۵-۱- منابع اولیه

گالیم با ۱۶ میلی گرم بر کیلو گرم فراوانی یکی از کمیاب ترین عناصر در پوسته زمین است که به صورت کانی مجزا وجود ندارد و اغلب به همراه عناصر همسایه خود یعنی روی، ژرمانیم و آلومینیم در طبیعت یافت می شود، بنابراین به مقدار اندک در سنگ های معدنی مانند بوکسیت شکل (۱-۴)، اسفالریت، دیاسپور، ژرمانیت و خاکستر های ناشی از سوختن زغال سنگ و صنایع فسفات مانند بیتومین و گینیت وجود دارد. بیش ترین ذخایر گالیم در کانسارهای فسفات و انواع مختلف زغال سنگ می باشد اما عملیات فراوری آن ها از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه نمی باشد [۳،۴].

استحصال گالیم از منابع سرب و روی در درجه دوم ارزشمندی قرار می گیرند.



شکل (۴-۱) پتانسیل تولید گالیم از بوکسیت [۴]

۱-۲-۵-۲- منابع ثانویه

از طریق بازیافت قراضه های صنایع الکترونیک می باشد که این روش در چند کشور جهان مانند

آلمان، ژاپن و آمریکا انجام می شود [۵].

خلاصه ای از منابع گالیم و روش های استخراج آن در جدول (۲-۱) که برگرفته از مرجع [۲] است مشاهده می شود.

جدول (۲-۱) خلاصه ای از منابع گالیم و روش های استخراج آن [۲]

منبع		غلظت گالیم	مقیاس کاربرد	نوع و خلوص گالیم تولیدی
صنعت تولید آلومینیم	محلول بایر	۱۶۳ میلی گرم بر لیتر	صنعتی	گالیم با خلوص ۹۹/۹۹٪ با ۴۶٪ بازیابی
	گل قرمز	۲۵ میلی گرم بر لیتر	آزمایشگاهی	محلول گالیم با بازیابی ۵۴٪
صنایع روی		۰/۰۳-۰/۰۴۳٪ وزنی-وزنی	آزمایشگاهی	محلول گالیم با بازیابی ۹۱-۱۰۰٪
صنایع زغال سنگ		۱۰۴ میلی گرم بر لیتر	نیمه صنعتی	گالیم با خلوص ۹۹/۹٪
قراضه های حاصل از گالیم آرسنید		۴۸/۶-۹۷/۷۶٪ وزنی-وزنی	آزمایشگاهی	محلول گالیم با بازیابی ۷۳-۹۹٪
قراضه های حاصل از گالیم فسفید		۰/۰۵۳٪ وزنی-وزنی	آزمایشگاهی	محلول گالیم با بازیابی ۱۰۰٪

۱-۲-۶- کشورهای تولید کننده

گالیم در اروپای غربی، ژاپن و چندین کشور بلوک شرق سابق تولید می شود. منابع اصلی گالیم خام، کشور های استرالیا، چین، اروپا، ژاپن و روسیه می باشند. شرکت های اینگال^۱ در آلمان، رون پولنس^۲ در فرانسه، سومیتومو^۳ و دوامینگینگ^۴ در ژاپن، موتسومینینگ^۵ و ایگل پیچر^۶ در آمریکا و آلکان^۷ و کومینکو^۸ در کانادا، از جمله تولید کننده های گالیم از منابع اولیه در دنیا هستند. علاوه بر تولید کنندگان گالیم از منابع اولیه، تعدادی شرکت نیز گالیم خالص را از قراضه های صنایع الکترونیک تولید می کنند. به عنوان مثال در آمریکا گالیم بیش تر از راه فراوری قراضه ها و فلزات ناخالص تولید می شود [۶].

۱-۳- اهمیت تحقیق

استخراج گالیم از محلول بایر^۹ کارخانه آلومینا جاجرم به چند دلیل حائز اهمیت است :

(۱) بیش از ۹۰٪ تولید جهانی گالیم به صورت محصول جانبی از محلول بایر حاصل از فرایند بایر از بوکسیت به دست می آید و کارخانه آلومینا جاجرم تنها کارخانه ی خاورمیانه است که آلومینیم را از طریق فرایند بایر از بوکسیت فراوری می کند.

(۲) تجمع گالیم در محلول در گردش در مدار کارخانه آلومینا مضر بوده و بر کیفیت محصول تولیدی تاثیر منفی می گذارد.

^۱ Ingal

^۲ Rhone-poulence

^۳ Sumitomo

^۴ Dowa Mining

^۵ Mutso Mining

^۶ Eagle picher

^۷ Alcan

^۸ Cominco

^۹ Bayer liquor

۳) فلز گالیم فلز ارزشمند و استراتژیکی است که در صنایع نوپا مانند هوافضا، هسته ای، الکترونیک، مخابرات و صنایع نظامی کاربرد گسترده ای دارد.

۴) تولید گالیم به صورت صنعتی در ایران هنوز صورت نگرفته، لذا با توجه به اهمیت استراتژیکی گالیم، بومی سازی تولید آن از اهمیت ویژه ای برخوردار است.

۱-۴- جداسازی^۱

فرایند جداسازی به عملیاتی اطلاق می شود که یک مخلوط به حداقل دو جزء تفکیک شود. هدف اصلی این فرایند افزایش نسبت یک یا چند جزء نسبت به دیگر اجزاء تشکیل دهنده مخلوط می باشد.

۱-۴-۱- استخراج^۲

یکی از مهم ترین روش های جداسازی استخراج است. عملکرد روش های استخراج بر اساس تغلیظ آنالیت و متمرکز کردن آن در یک فاز استوار است. به این صورت که برای به دست آوردن آنالیت از محلول روش مرسوم توزیع و پخش آنالیت درون حلال غیر قابل امتزاج یا به تله انداختن آنالیت ها روی ستون یا ماتریکس فاز جامد و یا تبخیر نمونه تا حد خشک شدن و شست و شوی انتخابی آنالیت ها می باشد. به طور کلی اگر حداقل یکی از شاخص های فیزیکی یا شیمیایی آنالیت و یا سایر ترکیبات موجود در بافت نمونه متفاوت باشد، می توان آن ها را از هم جداسازی کرد. یکی از ساده ترین روش ها برای ماتریکس های آبی استفاده از استخراج گونه ها به داخل حلال آلی است [۳،۷].

^۱ Separation

^۲ Extraction

۱-۵- روش‌های جداسازی گالیم از محلول بایر

به چند روش می‌توان گالیم را از محلول بایر جدا کرد.

۱-۵-۱- روش الکتروشیمیایی^۱

این روش شامل الکترولیز با کاتد جیوه است که به علت مسمومیت بالای جیوه، آلودگی محلول بایر و اعمال پتانسیل بالایی که برای رسوب گالیم مورد نیاز است، منجر به رسوب ناخالصی‌هایی مانند وانادیم می‌شود. این روش در اکثر کشورها ممنوع شده است [۹،۸].

۱-۵-۲- روش تعویض یون^۲

در این روش از رزین جهت جداسازی گالیم استفاده می‌شود که به علت سرعت بالای جداسازی یکی از روش‌های کارآمد در صنعت است اما تجزیه و تخریب گروه‌های فعال رزین و هم‌چنین بازیابی وانادیم به همراه گالیم از جمله معایب این روش است [۱۰-۱۳].

۱-۵-۳- روش کربوناسیون

این روش بر اساس رسوب دادن گالیم و آلومینیم با گاز دی‌اکسید کربن و سپس جداسازی گالیم و آلومینیم بوسیله‌ی شیر آهک یا محلول سدیم آلومینات می‌باشد. این روش بیشتر با محیط زیست سازگار است و هزینه کمتری هم دارد اما به علت دستکاری محلول بایر و تغییر pH آن امکان بازگشت مجدد محلول بایر به چرخه صنعتی آلومینیم وجود ندارد [۱۴].

۱-۵-۴- روش استخراج حلالی^۳

در این تحقیق از روش استخراج حلالی برای جداسازی گالیم استفاده شده است.

روش استخراج حلالی یا استخراج مایع-مایع یک روش کارآمد در صنعت است که از طریق

^۱ Electrochemical Method

^۲ Ione exchange Method

^۳ Solvent extraction Method

توزیع یک گونه بین فاز آبی و فاز آلی صورت می گیرد [۲۴-۱۵].

روش استخراج با حلال در سال های اخیر برای استخراج فلزات پایه و کمیاب مورد استفاده قرار گرفته است و توانایی های این روش در استخراج مقادیر نسبتا پایین فلزات سبب گسترش آن شده است.

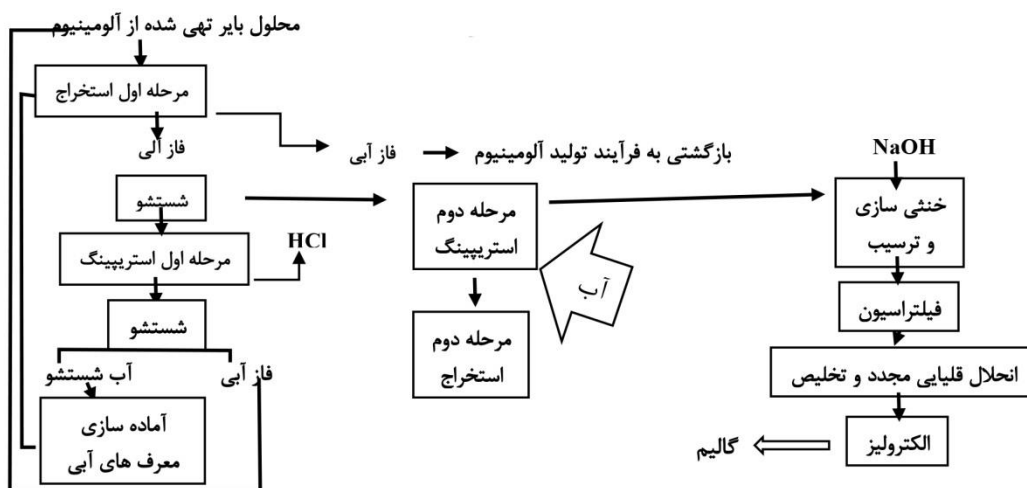
روش استخراج با حلال گالیم از محلول بایر توسط محققین زیادی و با استفاده از استخراج کننده های مختلفی مانند هیدروکسی کینولین ها و هیدروکسین ها و... مورد بررسی قرار گرفته است. انواع مختلف این ترکیبات دارای توانایی استخراج و ظرفیت بارگیری متفاوتی هستند. بسیاری از فلزاتی که ارزش تجاری دارند و بسیاری از فلزاتی که محیط زیست را آلوده می کنند را می توان با استخراج کننده های آلی استخراج کرد.

استخراج با حلال را می توان به صورت فرایند جداسازی یک جزء از یک مخلوط با حل کردن آن در حلالی که ترکیبات دیگر در آن قابل حل نیستند و یا حداقل حلالیت کم تری دارند تعریف نمود. روش های استخراج با فاز مایع را می توان به دو دسته ی ماکرو استخراج و میکرو استخراج تقسیم کرد.

دو روش معمول و معروف در روش های ماکرو استخراج مایع، استخراج مایع- مایع و روش استخراج با تزریق جریانی می باشد.

استخراج مایع - مایع روشی از جداسازی است که اساس آن توزیع گونه تجزیه شونده بین فاز آبی و حلال غیر قابل امتزاج است. در جریان استخراج ماده مورد نظر که از پیش در یک حلال (معمولا آب) حل شده است به حلال غیر اختلاط دیگر (معمولا یک حلال آلی مثل بنزن، کلروفرم، تترا کلرید کربن، اتر، کروزین و...) انتقال می یابد. در این روش راندمان استخراج به ضریب توزیع، نسبت حجمی

فازها و تعداد دفعات استخراج بستگی دارد. همچنین انتخاب نوع حلال به ماهیت گونه‌ها وابسته است. استفاده از استخراج مایع-مایع دامنه گسترده‌ای پیدا کرده و این روش موفقیت بسیار مناسبی در میان شیوه‌های مختلف جداسازی به دست آورده است. مهم‌ترین دلایل این امر سادگی در عمل، سرعت اجرا، عدم نیاز به دستگاه‌های گران‌قیمت و استفاده از وسایل ساده نظیر قیف جداکننده و امکان کاربرد آن در مقیاس‌های مقادیر خیلی کم تا زیاد مختلف می‌باشد. از دیگر مزایای این روش می‌توان به تکرار پذیری بالا و قابلیت استفاده از حجم‌های بیش‌تر نمونه اشاره کرد. همچنین روش استخراج حلالی دارای معایبی مانند چند مرحله‌ای و وقت‌گیر بودن، از بین رفتن بخشی از نمونه در هر مرحله، استفاده از مواد آلی و گران‌قیمت نیز می‌باشد [۷،۲]. در شکل (۱-۵) نمایی از روش استخراج حلالی گالیم از محلول بایر آمده است.



شکل (۱-۵) فلوچارت استخراج حلالی گالیم از محلول بایر [۶،۲]

۱-۶- کارخانه آلومینای جاجرم

پی جویی بوکسیت در جاجرم مربوط به زمین شناسان شرکت زغال سنگ البرز شرقی است. آنها در سال ۱۳۴۷ ضمن پی جویی زغال سنگ، وجود بوکسیت را گزارش کردند. مطالعات اکتشافی منطقه ای بوکسیتی جاجرم به طول ۱۲ کیلومتر به همراه تهیه نقشه ۱:۲۵۰/۰۰۰ منطقه، بوسیله ی سازمان زمین شناسی انجام شد.

طرح تولید آلومینا از بوکسیت جاجرم در سال ۱۳۶۲، بوسیله ی سازمان توسعه صنعتی ملل متحد (UNIDO) آغاز شد. عملیات استخراج در سال ۱۳۷۰ با استخراج آزمایشی از معدن شش گلبینی شروع شد.

به دنبال عدم موفقیت پیمانکار اولیه در راه اندازی کارخانه، اصلاحات واحد انحلال و سایر واحدهای فرآیندی با همکاری شرکت NFC از کشور چین انجام شد و طرح در سال ۱۳۸۱ به مرحله بهره برداری با بوکسیت وارداتی و در سال ۱۳۸۲ به مرحله بهره برداری با بوکسیت جاجرم رسید. نمایی از کارخانه آلومینا جاجرم در شکل (۶-۱) آورده شده است.



شکل (۶-۱) نمایی از شرکت آلومینا ایران- جاجرم

۱-۶-۱- موقعیت جغرافیایی:

کارخانه آلومینا در شهرستان جاجرم در استان خراسان شمالی و در فاصله تقریبی ۱۷۵ کیلومتری جنوب غربی شهر بجنورد، ۱۶۰ کیلومتری شمال غربی شهر سبزوار و ۱۹۴ کیلومتری شمال شرقی شهر شاهرود در حاشیه شمالی کویر قرار دارد.

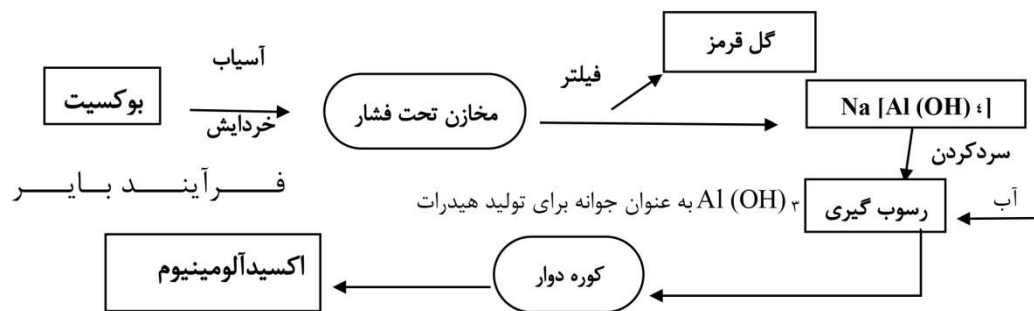
۱-۶-۲- شرح مختصر فرایند بایر

سنگ بوکسیت که از معدن به وسیله کامیون به کارخانه حمل می گردد پس از خردایش در واحد ۰۱ و هموزنیزاسیون در واحد ۰۲ وارد آسیاب های گلوله ای تر واحد ۰۸ می گردد. محلول قلیایی سود برگشتی از واحد 17A و آهک پخته شده در واحد آهک نیز به آسیاب اضافه می شود و دوغاب خروجی از آسیاب به منظور سیلیس زدایی به مدت ۸ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد در واحد ۰۹ نگهداری می شود. دوغاب بوکسیت سیلیس زدایی شده به وسیله پمپ های فشار قوی با فشار حدود ۱۲۰ بار وارد مرحله انحلال در واحد ۱۱ می گردد. این مرحله شامل پیش گرم کن های لوله ای است که به وسیله بخار ایجاد شده از خود دوغاب پس از انحلال گرم می شود و به دمای حدود ۲۱۰ درجه سانتی گراد می رسد. دوغاب گرم شده وارد کوره های انحلال که در آن لوله های دوغاب به طور غیر مستقیم گرم می شوند می گردد. دوغاب پس از عبور از کوره به دمای ۲۷۵ درجه سانتی گراد که دمای انحلال است می رسد و پس از آن از یک سیستم راکتور لوله ای و دایجستر با زمان ماند ۵۰ دقیقه عبور می نماید. در این مرحله اکسید آلومینیم سنگ بوکسیت در محلول حل می شود و بقیه سنگ به شکل باطله در دوغاب باقی می ماند. دوغاب مرحله به مرحله در فلاش تانک ها افت فشار داده و بخار ایجاد شده در هر یک از این مراحل را در پیش گرم کن ها برای گرم کردن دوغاب مورد استفاده قرار می دهند. دوغاب خنک شده جهت جداسازی باطله پیش از رقیق سازی در واحد ۱۲ به وسیله سرریز تیکنر ها وارد تیکنر های ته نشین کننده باطله یا به اصطلاح گل قرمز می شود. گل قرمز به وسیله جدا شدن در سه تیکنر شستشو کاملاً شسته می شود تا موادی نظیر سود و آلومینا کاملاً بازیابی گردد و سپس به وسیله پمپ های فشار بالا به سد باطله منتقل می گردد. محلول آلومینات سدیم جدا شده از گل پس از فیلتراسیون در واحد ۱۳ و خنک شدن در واحد 17A جهت رسوب دادن هیدرات به مخازن ترسیب که شامل ۲۱ مخزن ۲۷ مترمکعبی مجهز به هم زن هستند

منتقل می گردد. محلول آلومینات جهت ترسیب هیدرات آلومینیم^۱ در دو مرحله خنک می شود و در دو مرحله آگلومراسیون و رشد، رسوب می کند و به اندازه ذرات مناسب می رسد. بخش درشت هیدرات آلومینیم پس از طبقه بندی به عنوان هیدرات محصول و بقیه به عنوان جوانه در فرایند مصرف می گردد. محلول قلیایی جدا شده از هیدرات که رقیق شده است جهت تغلیظ مجدد و رسیدن به غلظت محلول انحلال در تبخیر کننده ها به وسیله بخار بویلر مورد تبخیر قرار گرفته و پس از رسیدن به غلظت مناسب به مدار برمی گردد.

محصول هیدرات می تواند مستقیماً به فروش برسد ولی بخش عمده آن جهت تکلیس و تولید آلومینا به کوره تکلیس آلومینا که از نوع کوره های ثابت با ذرات معلق می باشد انتقال می یابد. تکلیس در حدود دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد انجام می گیرد و آلومینای متالوژیکی با مشخصات حدود ۸۰-۹۰٪ گاما آلومینا و ۱۰-۲۰٪ آلفا آلومینا تولید می گردد. در شکل (۱-۷) فلوچارت فرایند بایر آورده شده است.

^۱ Al(OH)₃



شکل (۷-۱) فلوجارت فرایند بایر

۱-۶-۳- حضور گالیم در چرخه بایر

در جدول (۳-۱) ترکیب درصد بوکسیت آمده است. در سنگ معدن بوکسیت حدود ۸۰-۲۰ میلی گرم بر لیتر گالیم وجود دارد که همراه با آلومینیوم وارد چرخه بایر می شود. حدود ۷۰٪ گالیم در محلول بایر باقی می ماند و ۳۰٪ باقی مانده به وسیله گل قرمز دفع می شود. در طی چندین سال مقدار گالیم در چرخه بایر افزایش می یابد و به مقداری که قابل بازیابی باشد می رسد. مشاهدات نشان می دهد به دلیل افزایش مقدار گالیم در محلول بایر، مقداری از گالیم وارد محصول آلومینا می شود [۲].

جدول (۳-۱) ترکیب درصد بوکسیت

Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Loi	TiO ₂	GaO ₂ H
۴۰-۵۰	۱۰-۱۳	۲۰-۲۲	۱	<۱	۴/۰	۴/۰	۱۲	۵	۰/۰۲

۱-۷- مروری بر کارهای انجام شده

در سال ۱۹۷۶، هلگورسکی^۱ و لوکو^۲ برای اولین بار جداسازی گالیم از محلول بایر به وسیله ی

^۱ Helegorsky

^۲ Leveque

کلکس^۱ ۱۰۰ را مورد بررسی قرار دادند. آن ها با استفاده از ۸/۵٪ حجمی کلکس ۱۰۰، ۱۰٪ حجمی آن-دکانول و ۸۱/۵٪ حجمی کروزین در مدت زمان اختلاط ۱۸۰ دقیقه و در pH بین ۱۲/۲-۱۱/۹، در نسبت برابر فاز آلی به آبی، به استخراجی برابر با ۸۰٪ برای گالیم دست پیدا کردند [۱۶،۱۵].

در سال ۱۹۸۴ بر اساس مطالعات اویشی^۲ و ساتو^۳ جدایش و انتقال گالیم بوسیله ی کلکس ۱۰۰ از طریق مبادله کاتیون صورت گرفت و هم زمان آلومینیم و سدیم نیز همراه گالیم استخراج شده اند [۱۸،۱۷].

بورگس^۴ و ماسون^۵ در سال ۱۹۹۳، استخراج حلالی محلول بایر برزیل را بوسیله ی کلکس ۱۰۰ مورد بررسی قرار دادند و از ورساتیک^۶ ۱۰ به عنوان سورفاکتانت برای افزایش بازیابی گالیم استفاده کردند. آن ها با استفاده از ۱۰/۰٪ حجمی کلکس ۱۰۰، ۸/۰٪ حجمی آن-دکانول، ۷۷/۰٪ حجمی کروزین و ۵/۰٪ حجمی ورساتیک ۱۰ در مدت زمان ۲ دقیقه به ۹۰٪ بازیابی برای گالیم دست پیدا کردند [۱۹].

پووادا^۷ و همکارانش در سال ۱۹۹۶ تا سال ۱۹۹۸ استخراج حلالی گالیم از محلول بایر هند را مورد بررسی قرار دادند و اثر سورفاکتانت های مختلف مانند پترولیوم سولفونات، اکتیل آمین و ورساتیک ۱۰ و همچنین اثر مقدار استخراج کننده را مورد مطالعه قرار دادند. آن ها با استفاده از ۱۴

^۱ Kelex 100 (7-(4-Ethyl-1-methyloctyl)-8 hydroxyquinoline) (HQ)

^۲ Oishi

^۳ Sato

^۴ Borges

^۵ Masson

^۶ Versatic 10

^۷ Puvvada

٪ کلکس ۱۰۰ به ۸۰ ٪ استخراج برای گالیم دست پیدا کردند [۲۱،۲۰].

در سال ۲۰۰۴، عبدالهی و نادری استخراج گالیم با استفاده از لیکس^۱ ۹۸۴ را مورد بررسی قرار دادند که در ۱۰ ٪ حجمی لیکس ۹۸۴ و ۱۰ ٪ حجمی اتانول در آن-هپتان به ۲۸/۵ ٪ بازیابی دست پیدا کردند که به دلیل پایین بودن درصد استخراج تحقیقات ایشان بر روی کلکس ۱۰۰ ادامه یافت [۲۲].

عبدالهی و نادری در سال ۲۰۰۷ با استفاده از استخراج حلالی به وسیله ۱۰٪ حجمی کلکس ۱۰۰، ۱۰ ٪ حجمی اتانول در کروزین در مدت ۶۰ دقیقه اختلاط در نسبت برابر فاز آلی به آبی به ۹۳/۳۹ ٪ بازیابی دست پیدا کردند. همچنین اثر محلول های اسیدی و بازی مختلف را بر روی بازیابی گالیم مورد بررسی قرار دادند [۲۳].

عبدالهی و کیخانی در سال ۲۰۰۹ با استفاده از ۱۰ ٪ حجمی کلکس ۱۰۰ در ۵ ٪ حجمی ایزودکانول در کروزین در مدت زمان ۶۰ دقیقه در دمای ۴۰ درجه سانتی گراد به ۹۲ ٪ بازیابی برای گالیم دست پیدا کردند [۱].

عبدالهی و نامداری در سال ۲۰۱۵ از طریق تبادل یونی با استفاده از رزین های آنیونی بازی قوی و کی لیتی اقدام به استخراج گالیم از محلول بایر کارخانه آلومینا جاجرم نمودند و به ۹۲/۵ ٪ بازیابی دست پیدا کردند [۶].

۱-۸- هدف از تحقیق

با توجه به اهمیت گالیم و نیاز روز افزون صنعت به تولید این فلز، مطالعه بر روی روش های استخراج گالیم از منابع آن ضروری است. تولید صنعتی این فلز در کشور ایران هنوز انجام نشده است.

^۱ Lix 984

همان طور که اشاره گردید منبع عمده گالیم استفاده از محلول بایر است. با توجه به تغلیظ احتمالی گالیم در محلول بایر با گذشت زمان در طی تولید آلومینا، مطالعه دوره ای ترکیب محلول بایر و بررسی امکان استخراج گالیم و مطالعه بر روی روش های کارآمد امری ضروری به نظر می رسد. هدف از این تحقیق بررسی امکان استخراج گالیم (III) و مطالعه بر روی بهینه سازی روش استخراج حلالی با استفاده از کلکس ۱۰۰ می باشد. به علاوه استخراج گالیم با نگرش اقتصادی با هدف تولید صنعتی آن و امکان خالص سازی و تهیه ترکیبات گالیم از محلول حاصل از استخراج مورد مطالعه قرار خواهد گرفت.

فصل دوم بخش تجربی و بحث

۲-۱- مقدمه

در این مطالعه، جداسازی و استخراج گالیم با استفاده از استخراج کننده کلکس ۱۰۰ انجام گردید همچنین تاثیر پارامترهای مختلف مانند نوع و مقدار تنظیم کننده، نوع و مقدار استخراج کننده، تاثیر زمان بر استخراج، نوع اختلاط فاز آبی و آلی، بهینه سازی مراحل اسکراب^۱ و استریپ^۲، خالص سازی بیش تر محصول با^۳ TBP و تهیه محصول به صورت رسوب خالص گالیم هیدروکسید مورد بررسی قرار گرفت.

در این فصل ابتدا دستگاه ها و مواد شیمیایی استفاده شده معرفی می گردد. سپس تهیهی محلول ها و نیز روش اندازه گیری گالیم در محلول بایر و استخراج حلالی آن با استفاده از کلکس ۱۰۰ و تأثیر متغیر های مختلف بر میزان استخراج و خلوص محصول، مورد بررسی قرار می گیرد.

۲-۲- دستگاه ها و تجهیزات

در این تحقیق اندازه گیری گالیم، آلومینیم و وانادیم با استفاده از دستگاه جذب اتمی مدل AA Agilent 240 ساخت کشور آمریکا، مجهز به شعله نیتروزاکسید-استیلن با سر مشعل با طول ۵ سانتی متر در طول موج های معین و اندازه گیری سدیم با استفاده از دستگاه نشر اتمی مدل Corning 410 ساخت کشور کره مجهز به فیلتر، انجام شد. برای هم زدن و مخلوط کردن نمونه ها از هیتر-هم زن مغناطیسی مدل Sci Finetech ساخت کشور کره استفاده شد. از ترازوی دیجیتالی Fact مدل AT200 ساخت کشور آلمان با دقت ۰/۰۰۰۱ گرم برای توزین نمونه ها استفاده گردید. از pH متر Ionometer-MS31 ساخت کشور چک استفاده شد و برای جداسازی فاز ها از قیف جداکننده ۲۵۰ میلی لیتری و ۵۰۰ میلی لیتری استفاده گردید. جهت خشک کردن رسوبات از آون BMT مدل

^۱ Scrubbing

^۲ Stripping

^۳ Tri buthyl phosphate

Ecocell ساخت کشور آلمان و کوره Carbolite مدل Rwf 12/5 ساخت کشور انگلیس استفاده شد و رسوبات با دستگاه XRD مدل Philips-PW 1730 ساخت کشور آلمان مورد آنالیز قرار گرفت.

۲-۳- مواد شیمیایی

برای تهیه‌ی محلول‌های مورد نیاز و ساخت محلول‌های استاندارد، کلیه واکنشگرها و مواد مورد استفاده با خلوص تجزیه‌ای از شرکت‌های تولید کننده معتبر خریداری شدند که در جدول (۱-۲) خلاصه شده است.

جدول (۱-۲) مواد شیمیایی مورد استفاده در این کار تحقیقاتی

نام	درصد خلوص	فرمول شیمیایی	شرکت سازنده
کروزین	--	$H_8N_2O_3S_2$	مرک ^۱
اتانول	۹۰	CH_3CH_2OH	مرک
متانول	>۹۹/۸	CH_4O	مرک
اکتانول	۹۹	$C_8H_{18}O$	مرک
ان-بوتانول	۹۹	$C_4H_{10}O$	مرک
گالیم فلزی	۹۹/۹	Ga	مرک
۸-هیدروکسی کینولین	>۹۹	C_9H_7NO	مرک
اتیلن گلیکول	>۹۹/۵	$C_2H_6O_2$	مرک
کلکس ۱۰۰	-	$C_{20}H_{29}NO$	نانجینگ اودسی ^۲
سدیم کلرید	>۹۹/۵	NaCl	مرک
سدیم هیدروکسید	۹۷	NaOH	مرک
آلومینیم فلزی	۹۹/۹	Al	مرک
هیدروکلریک اسید	۳۷	HCl	مرک
تری بوتیل فسفات	۹۹	$C_{12}H_{27}O_4P$	مرک
آمونیاک	۲۵	NH_3	مرک
وانادیم پنتوکسید	-	V_2O_5	مرک

^۱ Merck

^۲ Nanjing Odessey, China

۲-۴- محلول‌های مورد نیاز

اندازه گیری گالیم، آلومینیم، وانادیم و سدیم با مقایسه با محلول‌های استاندارد آن‌ها صورت گرفت. برای تهیه تمام محلول‌ها از آب مقطر استفاده گردید. محلول‌های ساخته شده عبارتند از:

محلول استاندارد ۱۰۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر گالیم، از حل کردن ۰/۲۵۰۰ گرم گالیم خالص فلزی ۹۹/۹٪ در مقدار کافی نیتریک اسید ۱:۱ و سپس به حجم رساندن با آب مقطر در بالن ۲۵۰/۰ میلی لیتری تهیه گردید.

محلول استاندارد ۱۰۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر آلومینیم، از حل کردن ۰/۲۵۰۰ گرم آلومینیم خالص فلزی در مقدار کافی هیدروکلریک اسید غلیظ (با صرف زمان و حرارت) و سپس به حجم رساندن با آب مقطر در بالن ۲۵۰/۰ میلی لیتری تهیه گردید.

محلول استاندارد ۱۰۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر وانادیم، از حل کردن ۰/۴۴۶۳ گرم وانادیم پنتوکسید در مقدار کافی هیدروکلریک اسید ۱:۱ و سپس به حجم رساندن با آب مقطر در بالن ۲۵۰/۰ میلی لیتری تهیه گردید.

محلول استاندارد ۱۰۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر سدیم از حل کردن ۰/۶۳۵۵ گرم سدیم کلرید خالص در یک بالن حجمی ۲۵۰/۰ میلی لیتری در آب مقطر تهیه گردید.

محلول‌های رقیق‌تر به صورت روزانه از محلول استاندارد اصلی تهیه شدند.

۲-۵- تعیین مقدار گالیم در محلول بایر

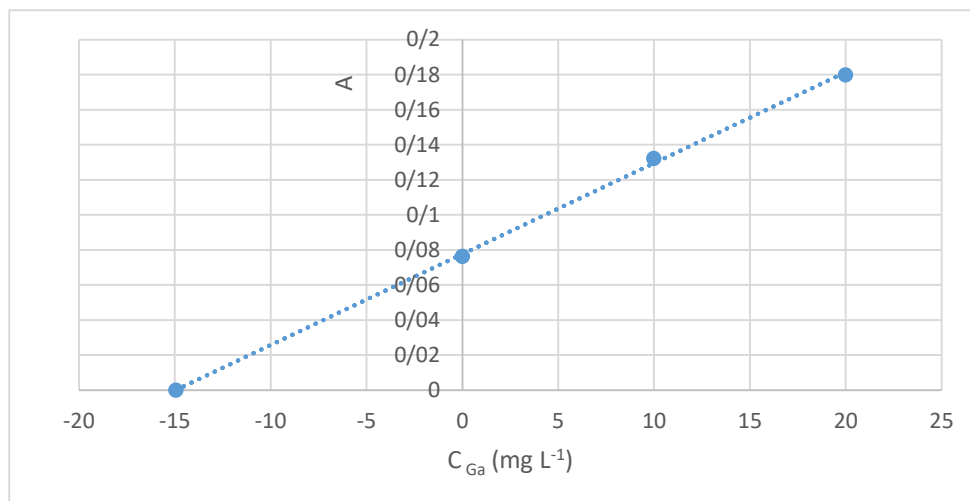
همان‌طور که در فصل یک اشاره گردید، محلول بایر یک محلول قلیایی شدید با غلظت‌های زیادی از یون‌های مختلف است. برای تعیین مقدار گالیم در محلول بایر از روش جذب اتمی و به منظور یکسان‌سازی بافت از روش افزایش استاندارد استفاده گردید.

به این منظور، ۳ بالن ۱۰۰/۰ میلی لیتری انتخاب و به هر یک ۱۰/۰ میلی لیتر محلول بایر اضافه

گردید، سپس مقادیر متفاوتی از محلول استاندارد ۱۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر گالیم مطابق جدول (۲-۲) به بالن ها اضافه و با آب مقطر به حجم رسانده شد. جذب محلول ها با استفاده از دستگاه جذب اتمی اندازه گیری و غلظت گالیم با استفاده از منحنی افزایش استاندارد محاسبه گردید.

جدول (۲-۲) داده های مربوط به تعیین مقدار گالیم در محلول بایر

حجم محلول استاندارد ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر (میلی لیتر)	میزان جذب در طول موج ۲۸۷/۴ نانومتر
۰/۰	۰/۰۷۶۳
۱۰/۰	۰/۱۳۲۲
۲۰/۰	۰/۱۷۹۹



شکل (۱-۲) تعیین مقدار گالیم در محلول بایر به روش افزایش استاندارد

با توجه به شکل (۱-۲) معادله منحنی افزایش استاندارد به صورت زیر به دست می آید:

$$A = 0.0052 C_{Ga} + 0.0776 \quad \text{معادله (۱-۲)}$$

$$R^2 = 0.9994 \quad \text{معادله (۲-۲)}$$

در این معادله در $A=0$ غلظت گالیم در محلول در بالن حجمی برابر با $14/94$ میلی گرم بر لیتر به دست می آید که با ضرب کردن در ضریب دقت 10 غلظت گالیم در محلول بایر برابر با $149/4$ میلی گرم بر لیتر به دست آمد.

۲-۶- منحنی های کالیبراسیون

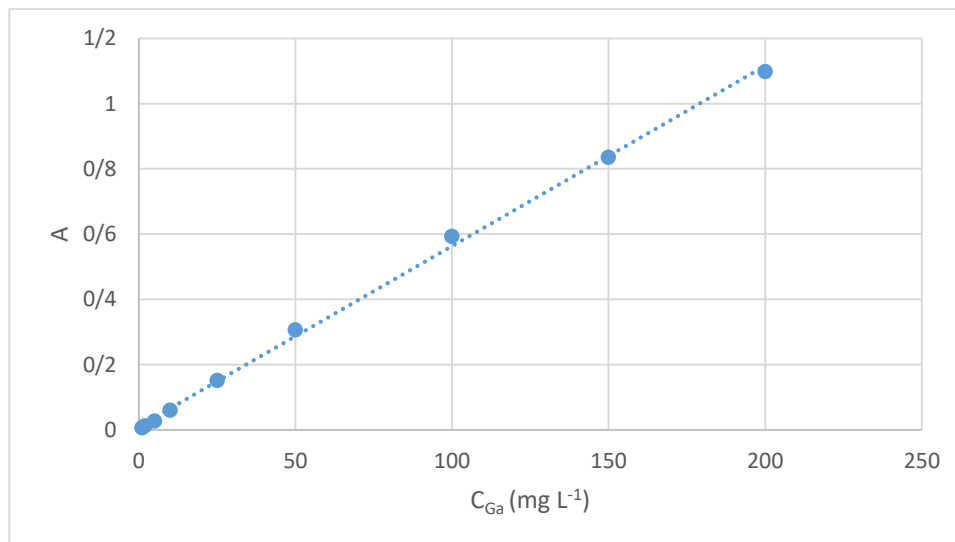
برای دستیابی به شرایط مناسب جهت اندازه گیری گالیم، آلومینیم، وانادیم با استفاده از دستگاه جذب اتمی و اندازه گیری سدیم با نشر شعله ای، منحنی کالیبراسیون رسم گردید. در طی استخراج گالیم از محلول بایر، فلزات دیگر نظیر آلومینیم، سدیم و وانادیم تا حدودی به همراه گالیم استخراج می شوند. بنابراین اندازه گیری این فلزات علاوه بر گالیم در مراحل مختلف استخراج لازم است.

۲-۶-۱- منحنی کالیبراسیون گالیم

به این منظور محلول های استاندارد با غلظت های مشخص از محلول استاندارد $1000/0$ میلی گرم بر لیتر گالیم تهیه شد و سیگنال آن ها با دستگاه جذب اتمی اندازه گیری شد جدول (۲-۳).

جدول (۳-۲) داده های مربوط به رسم منحنی کالیبراسیون گالیم

غلظت گالیم (میلی گرم بر لیتر)	جذب در طول موج ۲۸۷/۴ نانومتر
۱/۰	۰/۰۰۶۷
۲/۰	۰/۰۱۲۵
۵/۰	۰/۰۲۷۵
۱۰/۰	۰/۰۶۰۲
۲۵/۰	۰/۱۵۱۵
۵۰/۰	۰/۳۰۶۵
۱۰۰/۰	۰/۵۹۳۶
۱۵۰/۰	۰/۸۳۶۰
۲۰۰/۰	۱/۰۹۸۵



شکل (۳-۲) نمودار کالیبراسیون گالیم

همان طور که در شکل (۲-۲) مشاهده می‌شود منحنی کالیبراسیون گالیم دارای دامنه خطی در محدوده ۲۰۰ - ۱ میلی گرم بر لیتر با ضریب تعیین $R^2 = ۰/۹۹۸۵$ می باشد. معادله بهترین خط برای رابطه بین غلظت و سیگنال تجزیه ای در اندازه گیری گالیم به روش جذب اتمی به صورت معادله (۳-۲) به دست آمد:

$$A = ۰/۰۰۵۵ C_{Ga} + ۰/۰۱۰۱ \quad \text{معادله (۳-۲)}$$

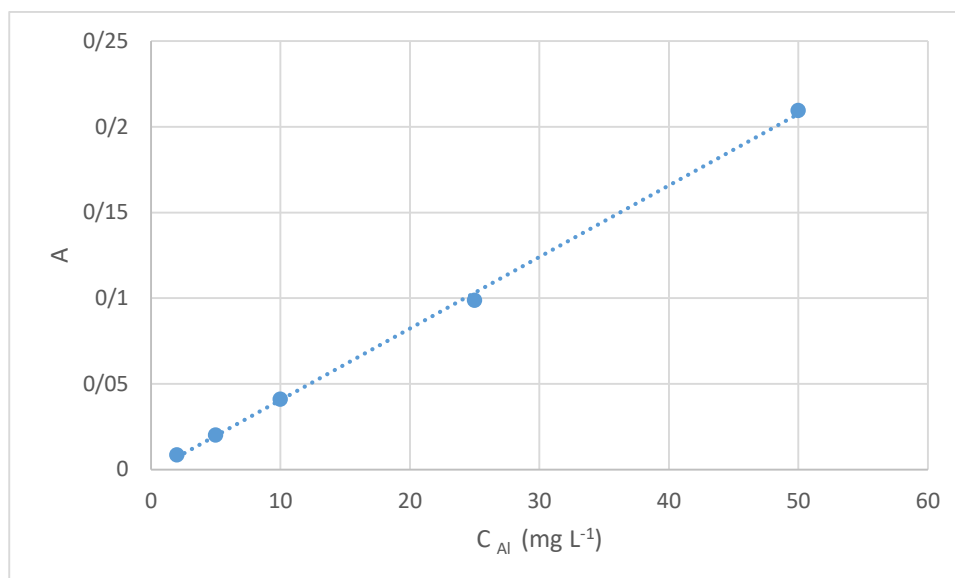
می باشد که در آن C_{Ga} غلظت گالیم بر حسب میلی گرم بر لیتر و A سیگنال جذب اتمی گالیم در طول موج $۲۸۷/۴$ نانومتر می باشد.

۲-۶-۲ - منحنی کالیبراسیون آلومینیم

برای منحنی استاندارد آلومینیم، محلول های استاندارد با غلظت مشخص از محلول استاندارد $۱۰۰۰/۰$ میلی گرم بر میلی لیتر آلومینیم تهیه شد و جذب آن ها با دستگاه جذب اتمی اندازه گیری شد جدول (۴-۲).

جدول (۴-۲) داده های مربوط به رسم منحنی کالیبراسیون آلومینیم

میزان جذب در طول موج $۳۹۶/۱$ نانومتر	غلظت آلومینیم (میلی گرم بر لیتر)
۰/۰۰۸۵	۲/۰
۰/۰۲۰۱	۵/۰
۰/۰۴۱۱	۱۰/۰
۰/۰۹۸۷	۲۵/۰
۰/۲۰۹۵	۵۰/۰



شکل (۳-۲) نمودار منحنی کالیبراسیون آلومینیم

همان‌طور که در شکل (۲-۲) مشاهده می‌شود منحنی کالیبراسیون آلومینیم دارای دامنه خطی در محدوده ۲ - ۵۰ میلی گرم بر لیتر با ضریب تعیین $R^2 = 0.999$ می‌باشد. معادله بهترین خط برای رابطه بین غلظت و سیگنال تجزیه ای در اندازه گیری آلومینیم به روش جذب اتمی به صورت معادله (۴-۲) به دست آمد:

$$A = 0.0042 C_{Al} - 0.0012 \quad \text{معادله (۴-۲)}$$

که در آن C_{Al} غلظت آلومینیم بر حسب میلی گرم بر لیتر و A سیگنال جذب اتمی آلومینیم در طول موج ۳۹۶/۱ نانومتر می‌باشد.

۲-۶-۳ - کالیبراسیون سدیم

برای اندازه گیری سدیم موجود در نمونه هایی که غلظت سدیم آن‌ها کم می‌باشد مانند محلول اسکراب و استریپ از روش اسپکتروسکوپی نشر اتمی شعله ای استفاده گردید. این روش به علت سادگی، سرعت و عاری بودن از تداخل، بهترین روش برای اندازه گیری سدیم می‌باشد.

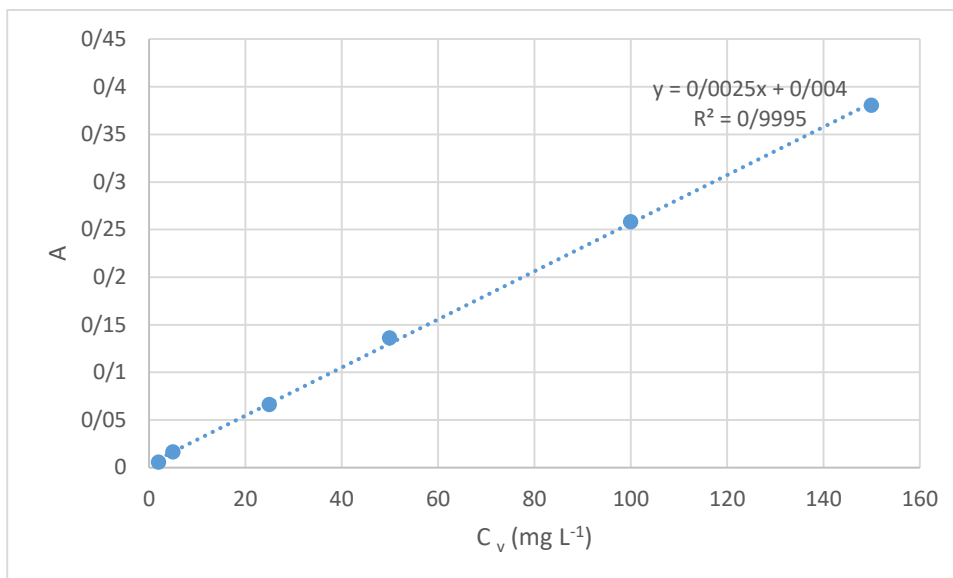
به این منظور از روش مقایسه شدت نشر محلول نمونه با شدت نشر محلول استاندارد ۱۰/۰ میلی گرم بر لیتر سدیم استفاده شد.

۲-۶-۴ - منحنی کالیبراسیون وانادیم

به منظور رسم منحنی کالیبراسیون وانادیم، محلول های استاندارد مختلف از محلول استاندارد ۱۰۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر وانادیم تهیه شد و جذب آن ها با دستگاه جذب اتمی در طول موج ۳۱۸/۴ اندازه گیری شد جدول (۲-۵).

جدول (۲-۵) داده های مربوط به رسم منحنی کالیبراسیون وانادیم

غلظت وانادیم (میلی گرم بر لیتر)	میزان جذب در طول موج ۳۱۸/۴ نانومتر
2/0	۰/۰۰۵۷
۵/۰	۰/۰۱۶۳
۲۵/۰	۰/۰۶۶۳
۵۰/۰	۰/۱۳۶۲
۱۰۰/۰	۰/۲۵۸۳
۱۵۰/۰	۰/۳۸۰۴



شکل (۲-۴) نمودار کالیبراسیون وانادیم

همان طور که در شکل (۲-۲) مشاهده می شود منحنی کالیبراسیون وانادیم دارای دامنه خطی در محدوده ۲-۱۵۰ میلی گرم بر لیتر با ضریب تعیین $R^2 = 0.9995$ می باشد. معادله بهترین خط برای رابطه بین غلظت و سیگنال تجزیه ای در اندازه گیری وانادیم به صورت معادله (۲-۵) به دست آمد.

$$A = 0.0025C_v + 0.004 \quad \text{معادله (۲-۵)}$$

می باشد که در آن C_v غلظت وانادیم بر حسب میلی گرم بر لیتر و A سیگنال جذب اتمی وانادیم در طول موج ۳۱۸/۴ نانومتر می باشد.

۲-۷- ترکیب شیمیایی محلول بایر کارخانه آلومینا جاجرم

در محلول بایر علاوه بر گالیم مقدار زیادی آلومینیم، سدیم و وانادیم نیز وجود دارد. مقدار آلومینیم و سدیم به علت غلظت بسیار بالایی که در محلول بایر دارند توسط شیمی تر اندازه گرفته شدند.

۲-۷-۱- تعیین مقدار آلومینیم و سدیم در محلول بایر بوسیله شیمی تر

ساخت محلول مادر: ۱۰/۰ میلی لیتر محلول بایر به بالن ۱۰۰/۰ میلی لیتری منتقل شد و با آب مقطر به حجم رسانده شد.

۱۰/۰ میلی لیتر از مادر به ارلن ۵۰۰ میلی لیتری منتقل شد و به آن ۲۳/۰ میلی لیتر EDTA ۰/۱ مولار اضافه گردید. سپس چند قطره معرف فنول فتالین به محلول اضافه شد و به آن ۱۵/۰ میلی لیتر محلول هیدروکلریک اسید ۰/۴ نرمال افزوده شد. سپس جداره داخلی ارلن با آب مقطر شست و شو داده شد و به مدت ۳ دقیقه جوشانده شد. ارلن از روی هیتر برداشته شد و پس از شست و شوی جداره داخلی با آب مقطر با محلول سود ۰/۴ نرمال تا برگشتن رنگ ارغوانی تیترا گردید که ۴/۱ میلی لیتر سود مصرف شد. سپس محلول سرد شد و به آن ۱۰/۰ میلی لیتر بافر آمونیوم استات $\text{pH} = 4/8$ و ۵/۰ میلی لیتر معرف زایلین اضافه شد و با محلول زینک استات ۰/۱ مولار تا به دست آمدن رنگ آجری ضعیف تیترا شد و مقدار ۸/۲ میلی لیتر زینک استات مصرف شد. با توجه به تیتراسیون اسید - باز برگشتی و تیتراسیون کمپلکسومتری با EDTA به ترتیب مقدار سدیم و آلومینیوم به دست آمد. نتایج در جدول (۲-۶) آمده است.

جدول (۲-۶) مقدار آلومینیم و سدیم در محلول بایر

Na_2O	Al_2O_3
۱۶۰/۰	۷۵/۰

مقدار وانادیم نیز به روش افزایش استاندارد بوسیله دستگاه جذب اتمی مورد آنالیز قرار گرفت. برای اندازه گیری غلظت وانادیم در محلول بایر، دو بالن ۱۰۰/۰ میلی لیتری انتخاب شد و به هر یک از آن ها ۱۰/۰ میلی لیتر از محلول بایر منتقل شد، بالن اول با آب مقطر به حجم رسانده شد (محلول مجهول) و به بالن دوم، ۲۰/۰ میلی لیتر محلول استاندارد ۲۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر وانادیم اضافه

گردید و سپس با آب مقطر به حجم رسانده شد (محلول مجهول + استاندارد) و شدت جذب وانادیم در محلول های مذکور با دستگاه جذب اتمی در طول موج ۳۱۸/۴ نانومتر اندازه گیری شد و غلظت وانادیم در محلول بایر به دست آمد. نتایج در جدول (۷-۲) قرار گرفته است.

جدول (۷-۲) مقادیر شدت جذب و غلظت وانادیم در محلول بایر

نمونه	شدت جذب	غلظت وانادیم (میلی گرم بر لیتر)
محلول مجهول	۰/۱۸۳۱	۵۸۰/۰
محلول مجهول + استاندارد	۰/۳۰۹۴	

با توجه به غلظت بالای آلومینیم، سدیم و وانادیم در محلول بایر، این عناصر مزاحمت زیادی در استخراج گالیم ایجاد می کنند و حذف آن ها جهت خالص سازی و تغلیظ گالیم ضروری است. علاوه بر آلومینوم، سدیم و وانادیم عناصر دیگری مانند سیلیسیم، تیتانیم و ایندیم نیز در محلول بایر وجود دارد که مقدارشان ناچیز است [۲۴].

۲-۸- استخراج گالیم

برای استخراج حلالی گالیم از محلول بایر کارخانه آلومینا از خانواده کینولین ها به عنوان استخراج کننده در یک حلال یا رقیق کننده (مانند کروزین^۱) که حاوی یک تنظیم کننده (مانند الکل ها) نیز می باشد استفاده می شود.

استخراج شامل چند مرحله می باشد:

^۱ Kerosene (نفت سفید آزمایشگاهی)

در مرحله اول، استخراج گالیم از محلول بایر به دست آمده از واحد 17A^۱ (مرحله بعد از فیلتراسیون هیدرات آلومینیم^۲ تولیدی) به درون فاز آلی صورت گرفت.

هم زمان با استخراج گالیم از محلول بایر به درون فاز آلی، سدیم، آلومینیم و وانادیوم نیز به علت غلظت بالایی که در محلول بایر دارند وارد فاز آلی می شوند. بنابراین در استخراج برگشتی گالیم دو عمل زیر صورت گرفت:

۱. مرحله اسکراب، شامل شست و شو و حذف ناخالصی هایی مانند آلومینیم، سدیم، وانادیم است که توسط هیدروکلریک اسید ۶ مولار به نسبت ۱:۱ با فاز آلی انجام شد [۲۱-۱۹، ۲۳].
۲. مرحله استریپ جهت بازیابی گالیم از فاز آلی به فاز آبی است که توسط هیدروکلریک اسید ۱/۵ مولار به نسبت ۱:۱ با فاز آلی انجام شد [۲۱-۱۹، ۲۳].

۲-۹- روش کار

برای انجام عمل استخراج به صورت زیر عمل شد.

۲-۹-۱- مرحله اول : استخراج گالیم از محلول بایر با حلال آلی حاوی

کلکس ۱۰۰

۲۵/۰ میلی لیتر از محلول بایر و ۲۵/۰ میلی لیتر از فاز آلی شامل غلظت معینی از کلکس ۱۰۰ (بین ۱۰-۱ درصد حجمی/حجمی) به عنوان استخراج کننده و اتانول به عنوان تنظیم کننده (بین ۱۲-۴ درصد حجمی/حجمی) و کروزین به عنوان حلال یا رقیق کننده به یک بشر ۱۵۰ میلی لیتری منتقل شد و با استفاده از همزن مغناطیسی در مدت زمان مشخص و در دمای اتاق عمل هم زدن صورت

^۱ Pu-17A

^۲ Al(OH)₃

گرفت. سپس مخلوط به یک قیف جداکننده ۲۵۰ میلی لیتری منتقل شد و پس از مدت زمان لازم (۳۰ دقیقه) جداسازی دو فاز آلی و آبی صورت گرفت. حجم فاز آلی ۲۵/۰ میلی لیتر است.

با انجام عمل استخراج قسمت عمده گالیم و مقداری از آلومینیم، سدیم و وانادیم به فاز آلی منتقل می شوند.

ترکیب محلول بایر بعد از عمل استخراج با استفاده از روش های شیمی تر (برای آلومینیم و سدیم) و با دستگاه جذب اتمی به روش افزایش استاندارد (برای گالیم و وانادیم) تعیین شد.

۲-۹-۲- مرحله دوم: استخراج برگشتی گالیم از فاز آلی به درون فاز آبی

در این مرحله استخراج بازگشتی روی فاز آلی (حاوی گالیم و عناصر همراه آن شامل آلومینیم، سدیم و وانادیم) طی دو مرحله اسکراب و استریپ انجام شد.

۲-۹-۲-۱- مرحله اسکراب

در مرحله اسکراب فاز آلی به دست آمده از مرحله استخراج به بشر ۱۵۰ میلی لیتری منتقل شد و با نسبت حجمی برابر با محلول هیدروکلریک اسید ۶ مولار در مدت زمان مشخص با هم زدن با همزن مغناطیسی شست و شو داده شد. سپس با انتقال به قیف جدا کننده و بعد از طی زمان لازم برای جداسازی فازها، فاز آبی از فاز آلی جدا گردید و به منظور اندازه گیری میزان گالیم، آلومینیم و وانادیم (با جذب اتمی) و سدیم (با نشر شعله ای) در محلول اسکراب مورد تجزیه قرار گرفت. در این مرحله عمدتاً گونه های آلومینیم، سدیم و وانادیم به محلول ۶ مولار هیدروکلریک اسید منتقل می شوند و مقدار بسیار کمی از گالیم به محلول ۶ مولار هیدروکلریک اسید منتقل می شود. عدم بازیابی گالیم در مرحله اسکراب با استفاده از اسید ۶ مولار می تواند به دلیل غلظت بسیار زیاد آلومینیم و سدیم در مقایسه با گالیم باشد و اسید ۶ مولار ابتدا آلومینیم و سدیم را خارج می کند [۲۱-۱۹، ۲۳].

۲-۹-۲-۲- مرحله استریپ

فاز آلی حاصل از مرحله اسکراب حاوی گالیم استخراج شده است.

برای بازیابی گالیم به روش استخراج برگشتی از محلول هیدروکلریک اسید ۱/۵ مولار استفاده

گردید [۲۱-۱۹، ۲۳].

به منظور انتقال گالیم از فاز آلی به فاز آبی، فاز آلی با نسبت حجمی برابر از هیدروکلریک اسید

۱/۵ مولار مخلوط و با همزن مغناطیسی در مدت زمان معین هم زده شد و با انتقال به قیف جداکننده

بعد از طی زمان لازم، دو فاز از هم جدا گردید. فاز آبی حاصل برای اندازه گیری گالیم و سایر عناصر

موجود مورد تجزیه قرار گرفت.

۲-۱۰- روش محاسبه درصد استخراج گالیم

درصد استخراج گالیم به فاز آلی به صورت معادله (۲-۶) تعریف می شود:

$$\text{معادله (۲-۶)} \quad 100 \times (\text{محلول بایر [غلظت گالیم]} / \text{فاز آلی [غلظت گالیم]}) = (\%) \text{ استخراج}$$

با توجه به اینکه ترکیب فاز آلی را نمی توان مستقیم با دستگاه جذب اتمی اندازه گرفت،

بنابراین غلظت گالیم در محلول بایر بعد از استخراج به روش جذب اتمی با افزایش استاندارد اندازه

گیری گردید.

برای اندازه گیری غلظت گالیم در محلول بایر بعد از استخراج، دو بالن ۵۰/۰ میلی لیتری

انتخاب شد و به هر یک از آن ها ۱۰/۰ میلی لیتر از محلول بایر بعد از استخراج منتقل شد، بالن اول

با آب مقطر به حجم رسانده شد (محلول مجهول) و به بالن دوم، ۵/۰ میلی لیتر محلول استاندارد

۵۰/۰ میلی گرم بر لیتر گالیم اضافه گردید و سپس با آب مقطر به حجم رسانده شد (محلول مجهول

+ استاندارد) و غلظت گالیم در محلول بایر بعد از استخراج به روش افزایش استاندارد آن ها با جذب

اتمی اندازه گیری گردید.

با استفاده از معادله (۷-۲) غلظت گالیم در محلول بایر بعد از استخراج به دست آمد جدول (۸-۲).

$$C_x = A_x (C_x V_x + C_s V_s) / A_{x+s} (C_x V_x) \quad \text{معادله (۷-۲)}$$

C_x : غلظت گالیم در محلول مجهول (میلی گرم بر لیتر)

C_s : غلظت استاندارد گالیم

A_x : شدت جذب محلول (مجهول)

A_{x+s} : شدت جذب محلول (مجهول + استاندارد)

V_x : حجم محلول مجهول

V_s : حجم محلول استاندارد

جدول (۸-۲) مقادیر شدت جذب و غلظت گالیم در محلول بایر بعد از استخراج

نمونه	شدت جذب	غلظت گالیم (میلی گرم بر لیتر)
محلول مجهول	۰/۰۲۸۲	۲۵/۰
محلول مجهول + استاندارد	۰/۰۵۶۵	

با استفاده از معادله موازنه جرم (۸-۲)، غلظت گالیم در فاز آلی محاسبه شد:

$$\text{معادله (۸-۲)} \quad \text{محلول بایر بعد از استخراج [غلظت گالیم]} - \text{محلول بایر اولیه [غلظت گالیم]} = \text{فاز آلی [غلظت گالیم]}$$

با قرار دادن مقادیر معادله (۶-۲) درصد بازیابی گالیم به دست آمد.

۲-۱۱- بررسی عوامل مؤثر در استخراج حلالی گالیم

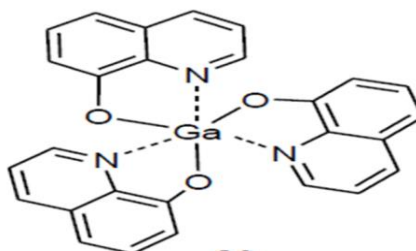
پارامتر های مختلفی مانند نوع و مقدار استخراج کننده، نوع و مقدار تنظیم کننده، مدت زمان استخراج (یا هم زدن دو فاز)، نوع حلال رقیق کننده، روش هم زدن دو فاز و... بر میزان استخراج گالیم از محلول بایر موثر هستند که در ادامه اثر آنها مورد بررسی قرار می گیرد.

۲-۱۱-۱- انتخاب استخراج کننده مناسب

همان گونه که در بخش ۲-۷ آورده شد، کینولین ها استخراج کننده های مناسبی برای استخراج گالیم از محلول بایر هستند [۶،۲،۱]. در این تحقیق به منظور انجام مطالعات اولیه از ۸- هیدروکسی کینولین شکل (۲-۵) به عنوان استخراج کننده استفاده شد. اما به علت غلظت بالای آلومینیم و سدیم در محلول بایر و هم چنین مقدار بسیار کم گالیم نسبت به این عناصر بازیابی ضعیفی برای گالیم به دست آمد.

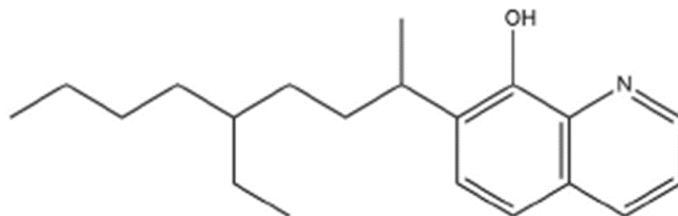


شکل (۲-۵) ساختار مولکولی ۸-هیدروکسی کینولین [۲۵]
ساختار کمپلکس گالیم با گروه کینولین به صورت زیر است شکل (۲-۶).



شکل (۲-۶) کمپلکس گالیم با ۸-هیدروکسی کینولین [۲۵]

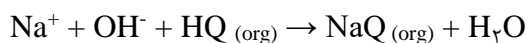
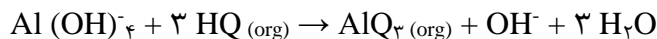
اگر در موقعیت ۷ این ترکیب، گروه استخلافی ۴-اتیل ۱-متیل اکتیل قرار بگیرد ترکیبی به دست می آید به نام کلکس ۱۰۰ که توانایی بسیار خوبی در استخراج انتخابی گالیم از محلول بایر دارد. در شکل (۷-۲) ساختار مولکولی کلکس ۱۰۰ نشان داده شده است.



شکل (۷-۲) ساختار مولکولی کلکس ۱۰۰

گالیم، آلومینیم و سدیم به صورت معادلات (۹-۲) با کلکس ۱۰۰ واکنش می دهند

[۲۴، ۱۸، ۱۶، ۱۵]:



در این تحقیق از کلکس ۱۰۰ به عنوان استخراج کننده با استفاده از شرایط پیشنهاد شده در مرجع [۲۳] برای استخراج گالیم استفاده گردید. زمانی که ۲۵/۰ میلی لیتر فاز آلی شامل ۱۰٪ حجمی/حجمی کلس ۱۰۰، ۱۰٪ حجمی/حجمی اتانول در کروژین با ۲۵/۰ میلی لیتر محلول بایر به مدت ۶۰ دقیقه با هم زن مغناطیسی هم زده شد و سپس به قیف جداکننده منتقل شد. پس از مدت زمان لازم برای جداسازی فازها (۳۰ دقیقه)، فاز آبی برای اندازه گیری مقدار آلومینیم و سدیم بوسیله شیمی تر و بری اندازه گیری مقدار گالیم و وانادیم بوسیله جذب اتمی مورد آنالیز قرار گرفت. نتایج در

جدول (۹-۲) آمده است. همانطور که مشاهده می شود درصد استخراج گالیم ۹۳/۳ درصد به دست آمد که مشابه مقدار گزارش شده در این مرجع می باشد و مقدار ناخالصی های استخراج شده به همراه گالیم به درون فاز آلی در این شرایط بسیار زیاد است که باعث ایجاد مزاحمت می شود.

جدول (۹-۲) نتایج جداسازی گالیم از محلول بایر با استفاده از کلکس ۱۰۰ به عنوان استخراج کننده

	غلظت (میلی گرم بر لیتر)		غلظت (گرم بر لیتر)	
	گالیم	وانادیم	سدیم	آلومینیم
محلول بایر قبل از استخراج	۱۵۰/۰	۵۸۰/۰	۱۶۰/۰	۷۵/۰
محلول بایر بعد از استخراج	۱۰/۰	۵۴۰/۰	۱۲۰/۰	۵۵/۰
درصد استخراج گالیم	٪ ۹۳/۳			

۲-۱۱-۲- انتخاب تنظیم کننده مناسب

در استخراج گالیم به منظور جلوگیری از تشکیل فاز سوم در مرحله ی استخراج برگشتی با محلول اسیدی از یک تنظیم کننده استفاده می شود [۱]. عامل تنظیم کننده باید دارای قابلیت انحلال، هم در آب و هم در حلال آلی باشد. یعنی با هر دوی این حلال ها قابل امتزاج باشد. از مواد مختلفی مانند انواع الکل ها میتوان به عنوان تنظیم کننده در بازیابی گالیم از محلول بایر استفاده کرد [۲۳].

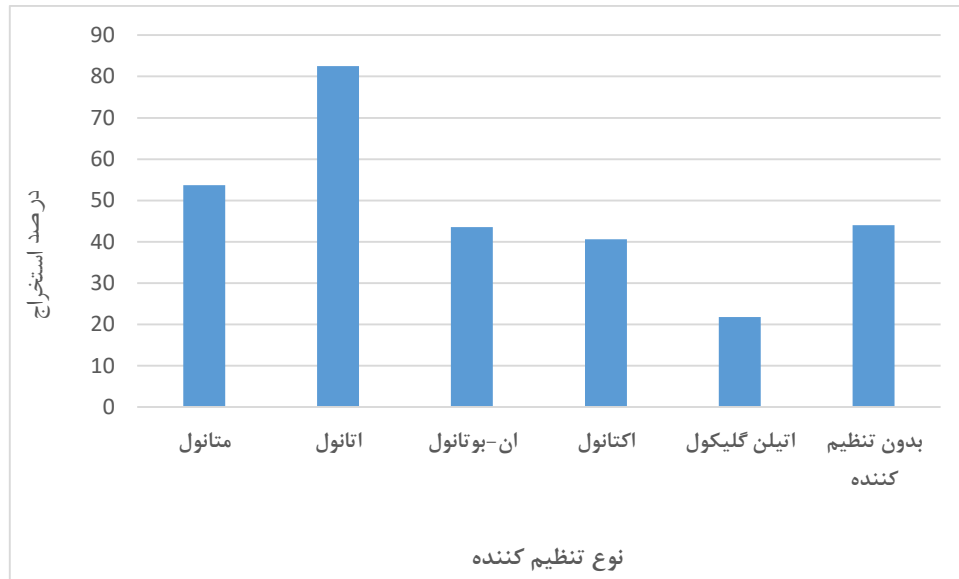
در این تحقیق اثر الکل هایی مانند متانول، اتانول، ان- بوتانول و اکتانول و هم چنین اتیلن گلیکول به عنوان تنظیم کننده مورد بررسی قرار گرفت. برای این بررسی به صورت زیر عمل شد:

۲۵/۰ میلی لیتر محلول بایر با ۲۵/۰ می لیتر فاز آلی آلی حاوی ۳٪ کلکس ۱۰۰ به عنوان استخراج کننده، ۸٪ تنظیم کننده مورد نظر در کروژین (به عنوان رقیق کننده) به مدت ۹۰ دقیقه روی هم زن مغناطیسی هم زده شد. سپس مخلوط به قیف جداکننده منتقل شد و پس از مدت زمان لازم برای جداسازی فازها، فاز آلی و آبی از هم جدا گردید. غلظت گالیم در محلول بایر قبل و بعد از استخراج با دستگاه جذب اتمی به روش افزایش استاندارد تعیین مقدار گردید. نتایج حاصل در جدول (۲-۱۰)

آورده شده است. در مراجع [۲۳، ۱۹-۲۱] نسبت فاز آلی به آبی بهینه شده است که بر این اساس در این تحقیق نیز از نسبت یک به یک استفاده گردید.

جدول (۱۰-۲) نتایج بررسی اثر نوع تنظیم کننده

تنظیم کننده	غلظت گالیم در محلول بایر (میلی گرم بر لیتر)		درصد استخراج
	قبل از استخراج	بعد از استخراج	
متانول	۱۵۰/۰	۶۹/۵	۵۳/۷
اتانول	۱۵۰/۰	۲۵/۵	۸۲/۹
ان-بوتانول	۱۵۰/۰	۸۴/۸	۴۳/۵
اکتانول	۱۵۰/۰	۸۹/۱	۴۰/۶
اتیلن گلیکول	۱۵۰/۰	۱۱۷/۳	۲۱/۸
بدون تنظیم کننده	۱۵۰/۰	۸۳/۰	۴۴/۵



شکل (۸-۲) بررسی نوع تنظیم کننده بر درصد استخراج
 شرایط: محلول بایر (۲۵/۰ میلی لیتر)، فاز آلی (۲۵/۰ میلی لیتر حاوی ۳٪ کلکس ۱۰۰، ۸٪ اتانول در کروازین به عنوان رقیق کننده)، زمان استخراج (۹۰ دقیقه)، محلول اسکراب (۲۵/۰ میلی لیتر هیدروکلریک اسید ۶ مولار)، زمان اسکراب (۱۰ دقیقه)، محلول استریپ (۲۵/۰ میلی لیتر هیدروکلریک اسید ۱/۵ مولار)، زمان استریپ (۱۰ دقیقه)

شکل (۸-۲) نشان می دهد که عملکرد اتانول نسبت به سایر تنظیم کننده ها به طور قابل ملاحظه ای بهتر است. همچنین استفاده از اتانول باعث افزایش درصد استخراج به میزان دو برابر نسبت به عدم استفاده از آن می شود. از طرف دیگر اتانول ماده ای ارزان، غیر سمی و در دسترس است و استفاده از آن در صنعت توجیه اقتصادی دارد. بنابراین در مطالعات بعدی از اتانول به عنوان تنظیم کننده استفاده شد.

۲-۱۱-۳ - انتخاب رقیق کننده مناسب

در استخراج گالیم از محلول بایر از حلال های آلی مختلفی مانند هپتان، بنزن، کلروفرم، تترا کلرید کربن، سیکلو هگزان، اتر، کروازین و... به عنوان فاز آلی می توان استفاده کرد [۲۳،۲۲،۱]. با توجه به منابع موجود در این زمینه [۲۳،۲]، در این تحقیق از حلال کروازین (به عنوان رقیق کننده) به علت قیمت مناسب و در دسترس بودن استفاده گردید.

۲-۱۱-۱- انتخاب روش اختلاط مناسب برای فاز آبی و آلی

روش اختلاط بر میزان استخراج گالیم مؤثر است [۲۶]. برای بررسی اثر نوع مخلوط کردن و نحوه تماس دو فاز آبی و آلی بر میزان استخراج دو روش همزدن مغناطیسی و حمام التراسونیک مورد آزمایش قرار گرفت.

به این منظور ۲۵/۰ میلی لیتر از محلول بایر و ۲۵/۰ میلی لیتر از فاز آلی شامل ۳٪ از کلکس ۱۰۰ به عنوان استخراج کننده و ۸٪ اتانول به عنوان تنظیم کننده و کروزمین به عنوان رقیق کننده به یک بشر ۱۵۰ میلی لیتری منتقل شد و با استفاده از همزن مغناطیسی به مدت ۲۰ دقیقه و حمام التراسونیک در مدت زمان های ۱۰، ۲۰ و ۳۰ دقیقه و در دمای اتاق عمل هم زدن صورت گرفت. سپس مخلوط ها به صورت جداگانه به قیف های جداکننده ۲۵۰ میلی لیتری منتقل شدند و پس از مدت زمان لازم (۳۰ دقیقه) جداسازی فازهای آلی و آبی صورت گرفت. غلظت گالیم در محلول بایر بعد از استخراج با جذب اتمی مورد آنالیز قرار گرفت و درصد استخراج محاسبه گردید. نتایج در جدول (۲-۱۱) آمده است.

جدول (۲-۱۱) نتایج حاصل از بررسی نوع اختلاط فاز آبی و آلی بر روی زمان و میزان بازیابی گالیم

درصد استخراج	غلظت گالیم در محلول بایر بعد از استخراج	غلظت گالیم در محلول بایر قبل از استخراج	روش اختلاط	زمان / دقیقه
۳۷/۷	۹۳/۴۵	۱۵۰/۰	التراسونیک	۱۰
۴۲/۰	۸۷/۰	۱۵۰/۰	التراسونیک	۲۰
۶۲/۲	۵۶/۷	۱۵۰/۰	التراسونیک	۳۰
۶۵/۴	۵۲/۰	۱۵۰/۰	همزن مغناطیسی	۲۰

همان طور که در جدول (۲-۱۱) مشاهده می شود درصد استخراج گالیم به روش هم زدن در حمام التراسونیک در ۱۰ دقیقه تا ۳۰ دقیقه از ۳۷/۷٪ به ۶۲/۲٪ افزایش یافته است. همچنین نتایج نشان می دهد در زمان ۲۰ دقیقه، درصد استخراج گالیم با هم زدن در حمام التراسونیک ۴۲/۰٪ است، در صورتیکه با همزن مغناطیسی ۶۵/۴٪ می باشد. به این ترتیب در آزمایشات بعدی از روش هم زدن با همزن مغناطیسی استفاده شد.

۲-۱۲- بهینه سازی پارامتر های مؤثر بر استخراج گالیم به روش طراحی

آزمایش

هدف از به کارگیری طراحی آزمایش، شناسایی فاکتورهای مؤثر بر استخراج، برهم کنش آن ها و تعیین مقادیر بهینه آن هاست. از بین پارامتر های مؤثر بر استخراج گالیم از محلول بایر، سه پارامتر مقدار استخراج کننده، مقدار تنظیم کننده و مدت زمان تماس فاز آبی و آلی (زمان استخراج)، با استفاده از طراحی آزمایش در سه سطح بهینه شدند جدول (۲-۱۲).

جدول (۲-۱۲) نام و سطوح فاکتور های مؤثر بر استخراج گالیم از محلول بایر در استخراج گالیم از محلول بایر

فاکتور	نشانه	سطح پایین (-۱)	سطح میانی (۰)	سطح بالا (+۱)
مقدار کلکس ۱۰۰ (٪ حجمی-حجمی)	A	۱	۳	۵
مقدار اتانول (٪ حجمی-حجمی)	B	۴	۸	۱۲
مدت زمان اختلاط دو فاز (دقیقه)	C	۴۰	۸۰	۱۲۰

برای به دست آوردن شرایط بهینه از نرم افزار دیزاین اکسپرت ۷/۰ و از روش بهینه سازی طرح باکس-بنکن استفاده شد. تعداد آزمایش ها در طراحی باکس- بنکن، هنگامی که ۳ فاکتور در یک بلوک و با ۵ نقطه مرکزی مورد بررسی قرار گیرد، برابر با ۱۷ آزمایش می باشد جدول (۲-۱۳).

جدول (۲-۱۳) طرح باکس- بنکن با ۳ فاکتور و ۵ نقطه مرکزی برای استخراج گالیم از محلول بایر

شماره آزمایش	مقدار کلکس ۱۰۰ (%) (A)	مقدار اتانول (%) (B)	مدت زمان اختلاط دو فاز (C) (دقیقه)
۱	۰	۰	۰
۲	+۱	۰	+۱
۳	۰	۰	۰
۴	-۱	۰	+۱
۵	+۱	-۱	۰
۶	۰	-۱	+۱
۷	-۱	۰	-۱
۸	+۱	+۱	۰
۹	۰	۰	۰
۱۰	۰	۰	۰
۱۱	۰	+۱	-۱
۱۲	+۱	۰	-۱
۱۳	۰	۰	۰
۱۴	۰	-۱	-۱
۱۵	۰	+۱	+۱
۱۶	-۱	-۱	۰
۱۷	-۱	+۱	۰

۲۵/۰ میلی لیتر از محلول بایر و ۲۵/۰ میلی لیتر از فاز آلی شامل غلظت مورد نظر از کلکس ۱۰۰

به عنوان استخراج کننده و اتانول به عنوان تنظیم کننده و کروژین به عنوان رقیق کننده به یک بشر

۱۵۰ میلی لیتری منتقل شد و با استفاده از همزن مغناطیسی در مدت زمان مورد نظر و در دمای اتاق عمل هم زدن صورت گرفت. سپس مخلوط به یک کیف جداکننده ۲۵۰ میلی لیتری منتقل شد و پس از مدت زمان لازم (۳۰ دقیقه) جداسازی دو فاز آلی و آبی صورت گرفت. غلظت گالیم در محلول بایر بعد از استخراج توسط جذب اتمی مورد آنالیز قرار گرفت و درصد استخراج محاسبه گردید.

سپس استخراج بازگشتی روی فاز آلی (حاوی گالیم و عناصر همراه آن شامل آلومینیم، سدیم و وانادیم) طی دو مرحله اسکراب و استریپ انجام شد. در مرحله اسکراب فاز آلی به دست آمده از مرحله استخراج به بشر ۱۵۰ میلی لیتری منتقل می شود و با نسبت حجمی برابر با محلول هیدروکلریک اسید ۶ مولار به مدت ۱۰ دقیقه توسط هم زدن با همزن مغناطیسی شست و شو داده شد. سپس با انتقال به کیف جدا کننده و بعد از طی زمان لازم برای جداسازی فاز ها، فاز آبی از فاز آلی جدا گردید و به منظور اندازه گیری میزان گالیم، آلومینیم و وانادیم (توسط جذب اتمی) و سدیم (توسط نشر شعله ای) مورد تجزیه قرار گرفت. فاز آلی حاصل از مرحله اسکراب حاوی گالیم استخراج شده است.

برای بازیابی گالیم به روش استخراج برگشتی از محلول هیدروکلریک اسید ۱/۵ مولار استفاده گردید. به منظور انتقال گالیم از فاز آلی به فاز آبی، فاز آلی با نسبت حجمی برابر از هیدروکلریک اسید ۱/۵ مولار مخلوط و با همزن مغناطیسی به مدت ۱۰ دقیقه هم زده شد و با انتقال به کیف جداکننده بعد از طی زمان لازم، دو فاز از هم جدا گردید. فاز آبی حاصل برای اندازه گیری گالیم و سایر عناصر موجود مورد تجزیه قرار گرفت. نتایج آزمایشات انجام شده در جدول (۲-۱۴) آورده شده است.

جدول (۲-۱۴) نتایج آزمایشات طراحی آزمایش

شماره آزمایش	درصد استخراج (%)	غلظت در محلول حاصل از استریپ (میلی گرم بر لیتر)		
		گالیم	آلومینیم	سدیم
۱	۸۰/۱	۱۰۹/۵	۴۰/۰	۱۰۰/۵
۲	۸۱/۰	۱۱۱/۰	۷۵/۲	۱۸۶/۰
۳	۸۰/۹	۱۱۱/۰	۴۰/۵	۱۰۵/۵
۴	۵۷/۰	۷۷/۸	۲۸/۲	۷۰/۵
۵	۸۳/۴	۱۱۳/۰	۷۰/۰	۱۷۵/۰
۶	۲۱/۰	۲۸/۶	۳۳/۰	۸۳/۵
۷	۴۷/۹	۶۸/۳	۲۷/۰	۶۸/۰
۸	۸۵/۱	۱۱۵/۰	۸۲/۵	۱۹۵/۰
۹	۸۰/۲	۱۱۰/۰	۴۰/۰	۱۰۰/۵
۱۰	۸۰/۷	۱۱۰/۵	۴۰/۵	۱۰۵/۰
۱۱	۷۲/۵	۹۹/۰	۳۷/۵	۹۵/۰
۱۲	۸۲/۵	۱۱۲/۰	۷۲/۰	۱۸۵/۰
۱۳	۸۰/۹	۱۱۱/۰	۴۱/۰	۱۱۰/۵
۱۴	۵۵/۵	۷۶/۰	۳۰/۰	۷۵/۶
۱۵	۸۲/۶	۱۱۲/۰	۴۲/۰	۱۱۵/۰
۱۶	۳۹/۰	۵۳/۲	۲۵/۰	۶۲/۰
۱۷	۵۵/۰	۷۴/۵	۳۲/۰	۸۰/۰

نتایج نشان داد که افزایش در مقدار کلکس ۱۰۰ باعث افزایش استخراج ناخالصی ها و

آلودگی بیشتر محلول استریپ می شود در صورتی که در میزان استخراج گالیم افزایش چشم گیری

مشاهده نمی شود و به دلیل قیمت بالا و دسترسی مشکل به آن، افزایش مقدار کلکس ۱۰۰ جهت افزایش درصد استخراج منطقی نیست .

باتوجه به نتایج به دست آمده، نرم افزار، شرایط زیر را به عنوان شرایط بهینه پیشنهاد کرد:

درصد حجمی کلکس ۱۰۰ : ۳/۵ %

درصد حجمی تنظیم کننده : ۹/۸ %

مدت زمان اختلاط دو فاز : ۱۰۰ دقیقه

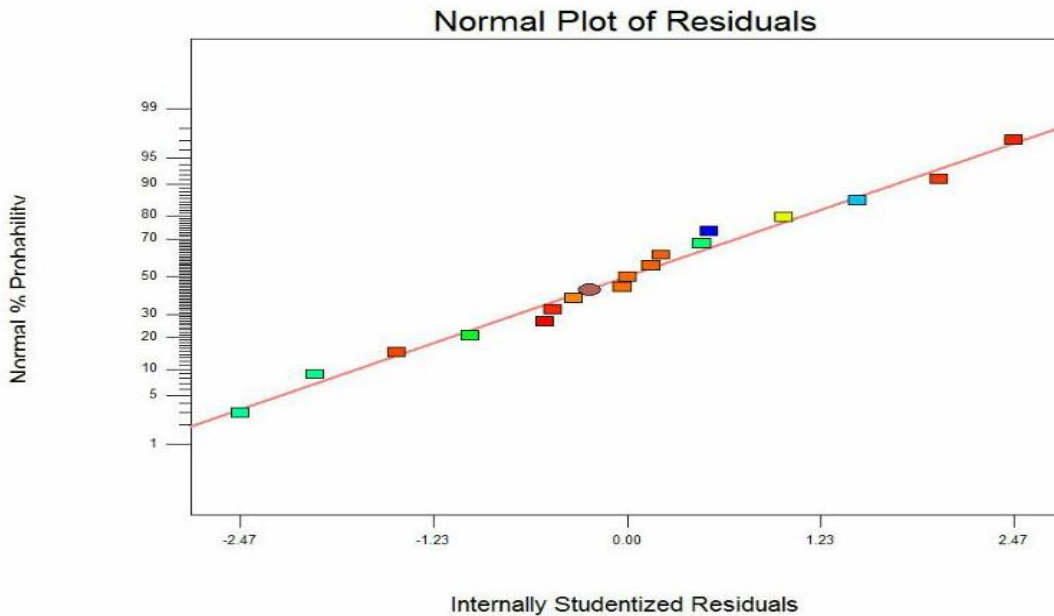
آزمایشات انجام شده در این تحقیق در شرایط بهینه پیشنهاد شده و در دمای اتاق و در pH طبیعی محلول بایر انجام شد. نتایج به دست آمده در شرایط بهینه در جدول (۲-۱۵) آورده شده است. مقایسه این جدول با جدول (۲-۹) نشان می دهد که در شرایط بهینه، بیش ترین میزان استخراج گالیم با کمترین مقدار کلکس ۱۰۰ به دست آمده و هم چنین مقدار آلومینیم، سدیم و وانادیم استخراج شده به همراه گالیم نیز کمتر می باشد.

جدول (۲-۱۵) نتایج حاصل از استخراج گالیم از محلول بایر در شرایط بهینه

	غلظت (میلی گرم بر لیتر)		غلظت (گرم بر لیتر)	
	گالیم	وانادیم	سدیم	آلومینیم
محلول بایر قبل از استخراج	۱۵۰/۰	۵۸۰/۰	۱۶۰/۰	۷۵/۰
محلول بایر بعد از استخراج	۲۵/۰	۵۷۰/۰	۱۵۰/۰	۷۰/۰
درصد استخراج گالیم	٪ ۸۳/۳			

نمودار مربوط به توزیع باقی مانده ها و بررسی نرمال بودن این توزیع در شکل (۲-۹) نشان داده شده است. این نمودار مقدار پاسخ پیش بینی شده توسط طراحی را در مقابل مقدار باقی مانده

(تفاوت میان مقدار واقعی و پیش بینی شده) نشان می دهد. مطابق این شکل، توزیع باقی مانده ها نرمال است.



شکل (۹-۲) نمودار باقی مانده ها در طراحی آزمایش به روش باکس - بنکن در استخراج گالیم از محلول بایر

با در نظر گرفتن عوامل اصلی مدل ریاضی برای تعیین شرایط بهینه جهت استخراج گالیم از

محلول بایر طبق معادله (۱۰-۲) پیشنهاد شده است.

$$RE = -44/80937 + 25/70000 A + 9/66250 B + 0/63062 C - 0/44688 AB - 0/033125 AC + 8/4375 \times 10^{-3} BC - 1/8406 A^2 - 0/45078 B^2 - 3/30469 \times 10^{-3} C^2$$

معادله

(۱۰-۲)

برای بررسی صحت مدل ارائه شده به صورت معادله درجه دوم، تحلیل واریانس انجام شد که مقادیر

در جدول (۱۶-۲) نشان داده شده است.

جدول (۲-۱۶) داده های تحلیل واریانس استخراج گالیم از محلول بایر کارخانه آلومینا جاجرم

منبع	مجموع مربعات	درجه آزادی	مجموع مربعات میانگین	F آماره	P مقدار
Model	۳۴۶۱/۰۹	۹	۳۸۴/۵۷	۲۹/۲۱	< ۰/۰۰۰۱
A	۲۲۷۴/۷۵	۱	۲۲۷۴/۷۵	۱۷۲/۷۹	< ۰/۰۰۰۱
B	۴۰۷/۵۵	۱	۴۰۷/۵۵	۳۰/۹۶	۰/۰۰۰۸
C	۶۲/۷۲	۱	۶۲/۷۲	۴/۷۶	۰/۰۶۵۴
AB	۵۱/۱۲	۱	۵۱/۱۲	۳/۸۸	۰/۰۸۹۴
AC	۲۸/۰۹	۱	۲۸/۰۹	۲/۱۳	۰/۱۸۷۵
BC	۷/۲۹	۱	۷/۲۹	۰/۵۵	۰/۴۸۱۰
A ²	۲۲۸/۲۴	۱	۲۲۸/۲۴	۱۷/۳۴	۰/۰۰۴۲
B ²	۲۱۹/۰۳	۱	۲۱۹/۰۳	۱۶/۶۴	۰/۰۰۴۷
C ²	۱۱۷/۷۲	۱	۱۱۷/۷۲	۸/۹۴	۰/۰۲۰۲
باقیمانده	۹۲/۱۵	۷	۱۳/۱۶		
عدم برازش	۹۰/۱۹	۳	۳۰/۰۶	۶۱/۳۶	۰/۰۸
خطای خالص	۱/۹۶	۴	۰/۴۹		
خطای کل	۳۵۵۳/۲۴	۱۶			

برای اینکه بتوان تعیین کرد مدل به صورت صحیح می تواند داده ها را برازش کند باید به مقدار p توجه کرد. اگر مقدار p کمتر از ۰/۰۵ باشد می توان نتیجه گرفت مدل به خوبی داده ها را برازش نمی کند. با توجه به نتایج حاصل شده، مقدار p به دست آمده مربوط به عدم برازش مدل بیشتر از ۰/۰۵ می باشد (۰/۰۸) که نشان می دهد بین مدل و داده های تجربی تطابق خوبی وجود دارد.

۲-۱۳- بهینه سازی زمان اسکراب

برای بهینه سازی زمان اسکراب سه آزمایش در شرایط بهینه صورت گرفت:

به این منظور سه بشر ۱۵۰ میلی لیتری انتخاب شد و به هر کدام ۲۵/۰ میلی لیتر از محلول بایر و ۲۵/۰ میلی لیتر از فاز آلی شامل ۳/۵٪ کلکس ۱۰۰ به عنوان استخراج کننده و ۹/۸٪ اتانول به عنوان تنظیم کننده در کروژین به عنوان رقیق کننده منتقل شد و با استفاده از همزن مغناطیسی به مدت ۱۰۰ دقیقه در دمای اتاق هم زده شد. سپس مخلوط ها به طور جداگانه به قیف جداکننده ۲۵۰ میلی لیتری منتقل شدند و پس از مدت زمان لازم (۳۰ دقیقه) جداسازی فاز های آلی و آبی صورت گرفت. سپس استخراج بازگشتی روی فاز های آلی طی دو مرحله اسکراب و استریپ انجام شد. در مرحله اسکراب فاز های آلی به دست آمده از مرحله استخراج به صورت جداگانه به بشرهای ۱۵۰ میلی لیتری منتقل شدند و با نسبت حجمی برابر با محلول هیدروکلریک اسید ۶ مولار مخلوط شدند. عمل استخراج برگشتی با اسید به مدت ۵ دقیقه برای بشر اول، ۱۰ دقیقه برای بشر دوم و ۲۰ دقیقه برای بشر سوم، با هم زدن با هم زن مغناطیسی انجام گرفت. سپس با انتقال به قیف جدا کننده و بعد از طی زمان لازم برای جداسازی فازها (۱۵ دقیقه)، فاز آبی از فاز آلی جدا گردید و به منظور اندازه گیری میزان گالیم، آلومینیم و وانادیم (با جذب اتمی) و سدیم (با نشر شعله ای) مورد تجزیه قرار گرفت. نتایج حاصل در جدول (۲-۱۷) مشاهده می شود.

سپس فاز آلی حاصل از مرحله اسکراب به منظور بازیابی گالیم به روش استخراج برگشتی، با محلول هیدروکلریک اسید ۱/۵ مولار به نسبت حجمی برابر مخلوط و با همزن مغناطیسی به مدت ۱۰ دقیقه هم زده شد و با انتقال به قیف جداکننده بعد از طی زمان لازم (۱۵ دقیقه)، دو فاز از هم جدا گردید.

جدول (۱۷-۲) نتایج حاصل از بررسی اثر زمان بر میزان بازیابی عناصر مختلف در مرحله اسکراب

مدت زمان اسکراب (دقیقه)	غلظت در فاز آبی حاصل از اسکراب (میلی گرم بر لیتر)			
	آلومینیم	سدیم	وانادیم	گالیم
۵	۱۷۰۴/۰	۱۵۳۰/۰	۹/۰	۰/۰
۱۰	۱۷۰۵/۰	۱۵۳۵/۰	۹/۰	۰/۰
۱۵	۱۷۰۵/۰	۱۵۳۵/۰	۱۰/۰	۰/۰

نتایج جدول (۱۷-۲) نشان می دهد که در ۵ دقیقه ابتدایی اختلاط دو فاز آبی و آلی در مرحله اسکراب، حذف عناصر مزاحم به صورت کامل اتفاق می افتد. اما به دلیل اطمینان و همچنین کوتاه بودن زمان مذکور برای فرایند صنعتی، زمان ۱۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه برای مرحله اسکراب انتخاب شد.

۲-۱۴- بهینه سازی زمان استریپ

به منظور بررسی اثر زمان در استخراج برگشتی گالیم در مرحله استریپ، مدت زمان استریپ در بازه ۵-۳۰ دقیقه تغییر داده شد.

برای این منظور چهار بشر ۱۵۰ میلی لیتری انتخاب شد و به هر کدام ۲۵/۰ میلی لیتر از محلول بایر و ۲۵/۰ میلی لیتر از فاز آلی شامل ۳/۵٪ کلکس ۱۰۰ به عنوان استخراج کننده و ۹/۸٪ اتانول به عنوان تنظیم کننده در کروژین به عنوان رقیق کننده منتقل شد و با استفاده از همزن مغناطیسی به مدت ۱۰۰ دقیقه در دمای اتاق عمل هم زدن صورت گرفت.

سپس مخلوط ها به طور جداگانه به قیف جداکننده ۲۵۰ میلی لیتری منتقل شدند و پس از مدت زمان لازم (۳۰ دقیقه) جداسازی فازهای آلی و آبی صورت گرفت.

استخراج بازگشتی روی فازهای آلی طی دو مرحله اسکراب و استریپ انجام شد.

در مرحله اسکراب فازهای آلی به دست آمده از مرحله استخراج به صورت جداگانه به بشرهای ۱۵۰ میلی لیتری منتقل شدند و با نسبت حجمی برابر با محلول هیدروکلریک اسید ۶ مولار مخلوط شدند. سپس عمل استخراج برگشتی به مدت ۱۰ دقیقه با هم زدن با همزن مغناطیسی انجام گرفت. سپس هر یک از مخلوط ها به صورت جداگانه به قیف جدا کننده منتقل و بعد از طی زمان لازم برای جداسازی فازها (۱۵ دقیقه)، فازهای آبی از فاز آلی جدا شدند.

در مرحله استریپ، به منظور بازیابی گالیم، فازهای آلی حاصل از مرحله اسکراب به طور جداگانه به بشر های ۱۵۰ میلی لیتری منتقل شدند. پس از مخلوط شدن با محلول هیدروکلریک اسید ۱/۵ مولار به نسبت حجمی برابر، در زمان های ۵، ۱۰، ۲۰ و ۳۰ دقیقه به کمک همزن مغناطیسی تحت عمل استخراج برگشتی قرار گرفتند. سپس با انتقال به قیف جداکننده بعد از طی زمان لازم (۱۵ دقیقه)، فازهای آلی و آبی از هم جدا شدند و فازهای آبی به منظور اندازه گیری میزان گالیم، آلومینیم و وانادیم (با جذب اتمی) و سدیم (با نشر شعله ای) مورد تجزیه قرار گرفتند. نتایج حاصل در جدول (۲-۱۸) آمده است.

جدول (۲-۱۸) نتایج حاصل از بررسی اثر زمان بر مقدار عناصر بازیابی شده در مرحله استریپ

مدت زمان استریپ (دقیقه)	درصد بازیابی گالیم از فاز آلی	غلظت در فاز آبی حاصل از استریپ (میلی گرم بر لیتر)			
		گالیم	سدیم	آلومینیم	وانادیم
۵	٪ ۸۸	۱۱۰/۰	۱۱۵/۰	۴۰/۰	۰/۰
۱۰	٪ ۹۲	۱۱۵/۰	۱۲۰/۰	۴۵/۰	۰/۰
۲۰	٪ ۹۲	۱۱۵/۰	۱۲۰/۰	۴۵/۰	۰/۰
۳۰	٪ ۹۲	۱۱۵/۰	۱۲۵/۰	۴۷/۰	۰/۰

نتایج جدول (۲-۱۸) نشان می دهد که در ۵ دقیقه ابتدایی اختلاط دو فاز آبی و آلی در مرحله استریپ، بازیابی گالیم از فاز آلی به درون فاز آبی به طور کامل صورت می گیرد. اما به دلیل اطمینان و همچنین کوتاه بودن زمان مذکور برای فرایند صنعتی، زمان ۱۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه برای مرحله استریپ انتخاب شد.

۲-۱۵- انجام چند مرحله ای اسکراب

با توجه به اینکه چند مرحله ای شدن استخراج باعث افزایش بازده استخراج می شود [۲۷] به منظور حذف بیش تر ناخالصی ها از فاز آلی، انجام دو مرحله ای اسکراب در مقایسه با تک مرحله ای بودن آن بررسی شد.

به این منظور دو آزمایش در شرایط بهینه به صورت زیر انجام شد.

دو بشر ۱۵۰ میلی لیتری انتخاب و به هر کدام ۲۵/۰ میلی لیتر از محلول بایر و ۲۵/۰ میلی لیتر از فاز آلی شامل ۳/۵٪ از کلکس ۱۰۰ به عنوان استخراج کننده و ۹/۸٪ اتانول به عنوان تنظیم کننده در کرویزین به عنوان رقیق کننده منتقل شد و عمل استخراج با استفاده از همزن مغناطیسی به مدت ۱۰۰ دقیقه در دمای اتاق صورت گرفت.

در آزمایش اول عمل اسکراب به صورت تک مرحله ای با استفاده از محلول هیدروکلریک اسید ۶ مولار به نسبت حجمی برابر (۲۵/۰ میلی لیتر) انجام و سپس عمل استریپ بر روی فاز آلی جدا شده، با محلول هیدروکلریک اسید ۱/۵ مولار به نسبت حجمی برابر انجام شد.

در آزمایش دوم عمل اسکراب به صورت دو مرحله ای با استفاده از هیدروکلریک اسید ۶ مولار، هر مرحله با ۱۲/۵ میلی لیتر از اسید انجام شد. سپس عمل استریپ روی فاز آلی جدا شده، با هیدروکلریک اسید ۱/۵ مولار با نسبت حجمی برابر (۲۵/۰ میلی لیتر) انجام گردید.

فازهای آبی جدا شده در مرحله اسکراب و استریپ به منظور اندازه گیری غلظت گالیم، آلومینیم و وانادیم (با جذب اتمی) و سدیم (با نشر شعله ای) مورد تجزیه قرار گرفتند. نتایج حاصل در جدول (۱۹-۲) مشاهده می شود.

جدول (۱۹-۲) نتایج حاصل از بررسی اثر چند مرحله ای اسکراب

آزمایش استخراج		غلظت (میلی گرم بر لیتر)			
		آلومینیم	سدیم	وانادیم	گالیم
اسکراب تک مرحله ای	محلول اسکراب	۱۷۵۰/۰	۱۵۴۰/۰	۹/۰	۰/۰
	محلول استریپ	۴۵/۰	۱۲۰/۰	۰/۰	۱۱۵/۰
اسکراب دو مرحله ای	محلول اسکراب ۱	۴۱۴۰/۰	۳۷۵۰/۰	۱۵/۰	۰/۰
	محلول اسکراب ۲	۷۵/۰	۹۶/۰	۳/۰	۰/۰
	محلول استریپ	۱۰/۰	۲۳/۰	۰/۰	۱۱۵/۰

نتایج نشان داد که با انجام دو مرحله ای اسکراب مقدار آلومینیوم، سدیم و وانادیم بیش تری نسبت به انجام اسکراب تک مرحله ای از فاز آلی خارج می شود به طوری که در آزمایش اول ۴۳/۷۵ میلی گرم آلومینیم، ۳۸/۵۰ میلی گرم سدیم و ۰/۲۳ میلی گرم وانادیم از فاز آلی خارج شده است در حالیکه در آزمایش دوم این مقادیر به ترتیب به ۵۲/۶۹، ۴۸/۱۰ و ۰/۲۳ میلی گرم رسیده است. لازم به ذکر است در آزمایش که به صورت دو مرحله ای انجام شد قسمت عمده این عناصر در اسکراب مرحله اول حذف شدند (۵۱/۷۵ میلی گرم آلومینیم، ۴۶/۹۰ میلی گرم سدیم و ۰/۱۹ میلی گرم

وانادیم) به عبارت دیگر بیش از ۹۸٪ آلومینیم، ۹۷٪ سدیم و ۸۳٪ وانادیم در اسکراب مرحله اول حذف شدند.

همچنین مقدار آلومینیم و سدیم باقی مانده در محلول استریپ حاصل از اسکراب دو مرحله ای بسیار کم تر از اسکراب تک مرحله ای است. بنابراین به نظر می رسد اسکراب دو مرحله ای در حذف عناصر همراه گالیم مؤثرتر است. هر چند استفاده از تری بوتیل فسفات که در بخش ۲-۱۶ خواهد آمد، لزوم استفاده از مرحله دوم استریپ را منتفی می نماید.

۲-۱۶- انجام چند مرحله ای استریپ

با توجه به اینکه چند مرحله ای شدن استخراج باعث افزایش بازده استخراج می شود [۲۷] به منظور افزایش مقدار گالیم برگشتی از فاز آلی در مرحله استریپ، انجام دو مرحله ای استریپ در مقایسه با تک مرحله ای بودن آن بررسی شد.

به این منظور دو آزمایش در شرایط بهینه به صورت زیر انجام شد.

دو بشر ۱۵۰ میلی لیتری انتخاب و به هر کدام ۲۵/۰ میلی لیتر از محلول بایر و ۲۵/۰ میلی لیتر از فاز آلی شامل ۳/۵٪ از کلکس ۱۰۰ به عنوان استخراج کننده و ۹/۸٪ اتانول به عنوان تنظیم کننده در کروژین به عنوان رقیق کننده منتقل شد و عمل استخراج با استفاده از همزن مغناطیسی به مدت ۱۰۰ دقیقه در دمای اتاق صورت گرفت. بر روی فاز آلی جدا شده از هر بشر، عمل اسکراب به صورت دو مرحله ای با استفاده از هیدروکلریک اسید ۶ مولار، هر مرحله با ۱۲/۵ میلی لیتر از اسید انجام شد.

سپس در آزمایش اول عمل استریپ به صورت تک مرحله ای با استفاده از محلول هیدروکلریک اسید ۱/۵ مولار به نسبت حجمی برابر (۲۵/۰ میلی لیتر) انجام گردید.

در آزمایش دوم عمل استریپ به صورت دو مرحله ای با استفاده از هیدروکلریک اسید ۱/۵ مولار، هر مرحله با ۱۲/۵ میلی لیتر از اسید انجام شد فازهای آبی جدا شده در مرحله استریپ به منظور اندازه گیری غلظت گالیم، آلومینیم و وانادیم (با جذب اتمی) و سدیم (با نشر شعله ای) مورد تجزیه قرار گرفتند. نتایج حاصل در جدول (۲-۲۰) آمده است.

جدول (۲-۲۰) نتایج حاصل از بررسی اثر چند مرحله ای استریپ

آزمایش استخراج		غلظت (میلی گرم بر لیتر)		
		گالیم	آلومینیم	سدیم
استریپ تک مرحله ای	محلول استریپ	۱۱۵/۰	۱۰/۰	۲۳/۰
استریپ دو مرحله ای	محلول استریپ ۱	۲۳۰/۰	۱۸/۰	۴۰/۰
	محلول استریپ ۲	۲۰/۰	۶/۰	۱۰/۰

نتایج نشان داد با انجام دو مرحله ای استریپ مقدار گالیم بیش تری نسبت به انجام استریپ به صورت تک مرحله ای از فاز آلی بازیابی می شود به طوری که در آزمایش اول ۲/۸۷۵ میلی گرم (۱۱۵ میلی گرم بر لیتر) گالیم از فاز آلی بازیابی شد در حالیکه در آزمایش دوم این مقدار به ۳/۱۲۵ میلی گرم (۱۲۵ میلی گرم بر لیتر) رسیده است. همچنین حجم کم تری از هیدروکلریک اسید مصرف می شود و محلول استریپ به دست آمده نسبت به گالیم غلیظ تر است. بنابراین به نظر می رسد استریپ دو مرحله ای در بازیابی گالیم مؤثرتر است. همچنین این آزمایش نشان داد که با انجام دو مرحله ای استریپ مقدار آلومینیم و سدیم بیش تری از فاز آلی خارج می شود در نتیجه باعث ناخالصی بیش تر

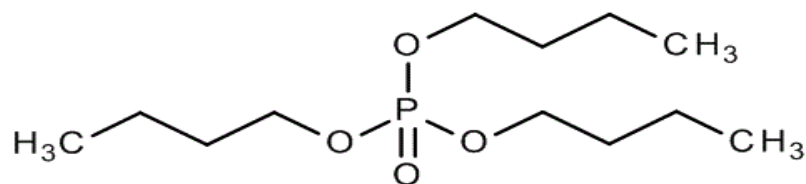
محلول استریپ می شود. در مرحله بعد خالص سازی محلول استریپ از ناخالصی های ذکر شده بررسی می شود.

۲-۱۷- خالص سازی محلول استریپ

همان طور که در جدول (۲-۲۰) مشاهده می شود در محلول استریپ در کنار ۱۲۵/۰ میلی گرم بر لیتر گالیم، حدود ۲۵/۰ میلی گرم بر لیتر سدیم و حدود ۱۲/۰ میلی گرم بر لیتر آلومینیم وجود دارد و غلظت وانادیم صفر است. وجود سدیم و آلومینیم به همراه گالیم باعث ناخالصی محصول نهایی در استخراج گالیم خواهد شد.

گزارشی وجود دارد که نشان می دهد استفاده از تری بوتیل فسفات (TBP) به عنوان استخراج کننده انتخابی گالیم منجر به حذف این ناخالصی ها می گردد [۲۸]. در این گزارش گالیم به روش کربوناسیون و رسوب گیری با شیر آهک از محلول بایر جدا می شود و رسوب به دست آمده که شامل گالیم و مقدار زیادی آلومینیم است در محلول هیدروکلریک اسید حل می شود و گالیم با استفاده از TBP از آلومینیم جدا می گردد. لازم به ذکر است که این روش برای جداسازی گالیم از محلول بایر در صنعت عملی نیست.

در این تحقیق برای اولین بار از TBP برای حذف ناخالصی های گالیم استخراج شده به روش استخراج حلالی با استفاده از کلکس ۱۰۰ استفاده شد و پارامترهای مؤثر بر استخراج از جمله pH و غلظت TBP بهینه گردید.



شکل (۲-۱۰) ساختار تری بوتیل فسفات

به منظور بهینه سازی درصد حجمی TBP، سه آزمایش در شرایط بهینه انجام شد و گالیم از محلول استریپ بوسیله ی TBP با درصد های مختلف در کروژین (به عنوان رقیق کننده) استخراج شد.

به این منظور سه بشر ۱۵۰ میلی لیتری انتخاب شد و به هر کدام ۲۵/۰ میلی لیتر محلول استریپ (دارای غلظت H^+ برابر با ۱/۵) منتقل گردید. سپس به بشر اول ۲۵/۰ میلی لیتر محلول ۲۰٪ TBP، به بشر دوم ۲۵/۰ میلی لیتر محلول ۵۰٪ TBP و به بشر سوم ۲۵/۰ میلی لیتر محلول ۱۰۰٪ TBP افزوده شد. سپس مخلوط ها به مدت ۱۰ دقیقه توسط همزن مغناطیسی هم زده شده و سپس به قیف جداکننده منتقل شدند و پس از مدت زمان لازم برای جداسازی فازها (۱۵ دقیقه) فازهای آلی و آبی از هم جدا شدند. فازهای آلی به منظور بازیابی گالیم از فاز آلی به فاز آبی با حجم برابری از آب مقطر به مدت ۱۰ دقیقه هم زده شدند و پس از انتقال به قیف جداکننده و پس از مدت زمان لازم برای جداسازی فازها، فاز آبی جهت اندازه گیری غلظت گالیم، آلومینیم و سدیم، با دستگاه جذب اتمی مورد آنالیز قرار گرفت. نتایج در جدول (۲-۲۱) آورده شده است.

جدول (۲-۲۱) نتایج حاصل از بررسی اثر غلظت TBP بر استخراج گالیم و ناخالصی های موجود در محلول

استریپ

درصد حجمی-حجمی TBP	درصد استخراج گالیم از محلول استریپ	غلظت در فاز آبی (میلی گرم بر لیتر)		
		گالیم	آلومینیم	سدیم
۲۰	۴	۵/۰	۳/۰	۵/۰
۵۰	۴۶	۵۷/۵	۰/۰	۲/۰
۱۰۰	۹۸	۱۲۲/۰	۰/۰	۰/۰

نتایج جدول (۲-۲۱) نشان می دهد که در ۱۰۰٪ TBP، درصد بازیابی گالیم از محلول استریپ حدود ۹۸٪ است.

استخراج گالیم با TBP در محلول اسیدی قوی هم انجام می شود و درصد استخراج به غلظت اسید بستگی دارد به طوری که بیشینه درصد استخراج در غلظت های ۲-۴ مولار اسید حاصل می شود [۲۸].

با افزایش غلظت اسید امکان استفاده از TBP با درصد های کمتر و در نتیجه کاهش هزینه وجود خواهد داشت [۲۸].

افزایش غلظت اسید به دو طریق امکان پذیر است:

۱- با افزودن اسید غلیظ به محلول استریپ

۲- با تبخیر به کمک حرارت و تغلیظ محلول استریپ. در این مطالعه از روش دوم استفاده شد، زیرا کم هزینه تر بوده و باعث تغلیظ گالیم نیز می شود.

به منظور استحصال گالیم و رسیدن به خلوص بالاتر با استفاده از TBP، از استریپ های جمع آوری شده در آزمایشات قبلی استفاده گردید. به این ترتیب که حجم های مناسب از محلول های استریپ جمع آوری شده برداشته شد و به طور جداگانه با تبخیر آب، غلظت H^+ آن ها به ۲/۴، ۳/۰، ۳/۸ و ۴/۲ مولار افزایش داده شد. سپس ۲۵/۰ میلی لیتر از محلول تغلیظ شده با غلظت های H^+ ذکر شده، با حجم های مساوی از ۲۰٪ TBP (در کروزین) مخلوط گردید و با همزن مغناطیسی به مدت ۱۰ دقیقه هم زده شد. مخلوط به قیف جداکننده منتقل و پس از مدت زمان لازم برای جداسازی فازها، فاز آلی جدا شد.

به منظور انتقال گالیم از فاز آلی به فاز آبی، فاز آلی با نسبت حجمی برابر از آب مقطر مخلوط و با همزن مغناطیسی به مدت ۱۰ دقیقه هم زده شد و سپس دو فاز از هم جدا گردید. مقدار گالیم در

فاز آبی با جذب اتمی اندازه گیری شد و با توجه به میزان گالیم در محلول استریپ قبل از استخراج با TBP، درصد بازیابی گالیم محاسبه گردید. نتایج در جدول (۲-۲۲) آورده شده است.

جدول (۲-۲۲) نتایج حاصل از خالص سازی گالیم با استفاده از ۲۰٪ TBP در غلظت های مختلف از H^+

غلظت H^+	غلظت در محلول استریپ قبل استخراج (میلی گرم بر لیتر)			درصد بازیابی گالیم از محلول استریپ	غلظت در محلول آبی حاصل از استخراج برگشتی از ۲۰٪ TBP (میلی گرم بر لیتر)		
	گالیم	آلومینیم	سدیم		گالیم	آلومینیم	سدیم
	۱/۵	۱۲۵/۰	۱۲/۰		۲۵/۰	۴/۰	۵/۰
۲/۴	۲۰۰/۰	۱۹/۰	۴۰/۰	۱۰/۰	۲۰/۰	۰/۰	۰/۰
۳/۰	۲۵۰/۰	۲۴/۰	۵۰/۰	۹۶/۰	۲۴۰/۰	۰/۰	۲/۰
۳/۸	۳۱۶/۰	۳۰/۰	۶۳/۰	۹۸/۰	۳۱۰/۰	۰/۰	۲/۰
۴/۲	۳۵۰/۰	۳۳/۰	۷۰/۰	۳۵/۰	۱۲۲/۵	۰/۰	۵/۰

نتایج جدول ۲-۲۲ نشان می دهد که استخراج با TBP منجر به حذف کامل آلومینیم و سدیم می شود، بنابراین در مرحله اسکراب که به منظور حذف آلومینیم و سدیم صورت می گیرد، انجام یک مرحله اسکراب به نسبت حجمی ۱:۰/۵ (۱۲/۵ میلی لیتر هیدروکلریک اسید ۶ مولار) کافی است. به این صورت در زمان و مقدار اسید مصرفی نیز صرفه جویی می شود.

بنابراین برای استحصال گالیم خالص، محلول های استریپ جمع آوری شده بایستی تا به دست آمدن غلظت مناسب از H^+ تغلیظ و سپس با ۲۰٪ TBP استخراج گردد.

استخراج برگشتی گالیم در ۲۰٪ TBP با آب مقطر صورت می گیرد. اندازه گیری pH محلول آبی حاصل نشان داد که pH این محلول حدود ۱-۲ است. بنابراین همان طور که در مرجع [۲۸] گزارش شده است در این حالت، گالیم به صورت کلرید استخراج شده است.

۲-۱۸- شرایط بهینه

با توجه به آزمایشات انجام شده در بررسی پارامترهای موثر بر استخراج گالیم شرایط بهینه زیر به دست آمد جدول (۲-۲۳).

جدول (۲-۲۳) شرایط بهینه به دست آمده در تحقیق

شرایط بهینه	مرحله استخراج با کلکس ۱۰۰	مرحله اسکراب با هیدروکلریک اسید	مرحله استریپ با هیدروکلریک اسید	مرحله خالص سازی محلول استریپ با تری بوتیل فسفات
زمان (دقیقه)	۱۰۰	۱۰	۱۰	۱۰
نسبت فاز آلی به آبی	۱:۱	۱:۰/۵	دو مرحله ۰/۵:۱	۱:۱
غلظت یا مقدار عامل مؤثر	۳/۵٪ کلکس ۱۰۰، ۹/۸٪ اتانول در کروزین	۶/۰ مولار	۱/۵ مولار	۲۰٪ TBP

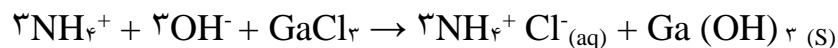
در این شرایط درصد استخراج گالیم از محلول بایر کارخانه آلومینا جاجرم ۸۳/۳٪ به دست آمد.

۲-۱۹- تولید گالیم هیدروکسید به روش رسوب گیری

گالیم استخراج شده از محلول بایر به صورت هیدروکسید رسوب داده می شود و سپس از محلول آن در سود برای انجام الکترولیز و رسیدن به گالیم فلزی استفاده می گردد [۲۸،۸].

برای رسوب دادن گالیم به صورت هیدروکسید معمولاً از اوره یا آمونیاک به عنوان باز های ضعیف استفاده می شود تا با تولید یون هیدروکسید با سرعت کم، فوق اشباع نسبی همواره کوچک باقی بماند تا رسوبات درشت تری حاصل شود. همچنین برای به دست آوردن رسوب درشت و کریستالی، در مرحله تولید رسوب گالیم هیدروکسید خالص، انتخاب درجه حرارت بیشتر به منظور کوچکتر شدن فوق اشباع نسبی، مناسب تر است [۲۷].

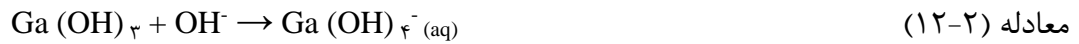
واکنش انجام یافته در اثر افزایش محلول آمونیاک به محلول آبی حاوی گالیم کلرید حاصل از استخراج به صورت معادله (۲-۱۱) است.



به وسیله کنترل pH میتوان رسوب گیری را انجام داد.

برای تهیه رسوب گالیم هیدروکسید به صورت زیر عمل شد:

محلول آبی جمع آوری شده، حاصل از استخراج برگشتی در مرحله استخراج با TBP به بشر ۶۰۰ میلی لیتری انتقال یافت. دمای این محلول به حدود ۸۰ درجه سانتی گراد افزایش داده شد و درحالیکه با هم زن مغناطیسی هم زده می شد، pH محلول (۱ = pH) با افزایش تدریجی محلول آمونیاک ۶ درصد افزایش داده شد. در pH حدود ۳ رسوب گیری آغاز شد و با افزایش آمونیاک تا رسیدن به pH = ۶ ادامه یافت. برای کامل شدن رسوب گیری محلول به مدت ۴ ساعت در دمای اتاق قرار گرفت. لازم به ذکر است که افزایش بیشتر pH باعث حل شدن رسوب به صورت معادله (۲-۱۲) می گردد [۲۸،۲].



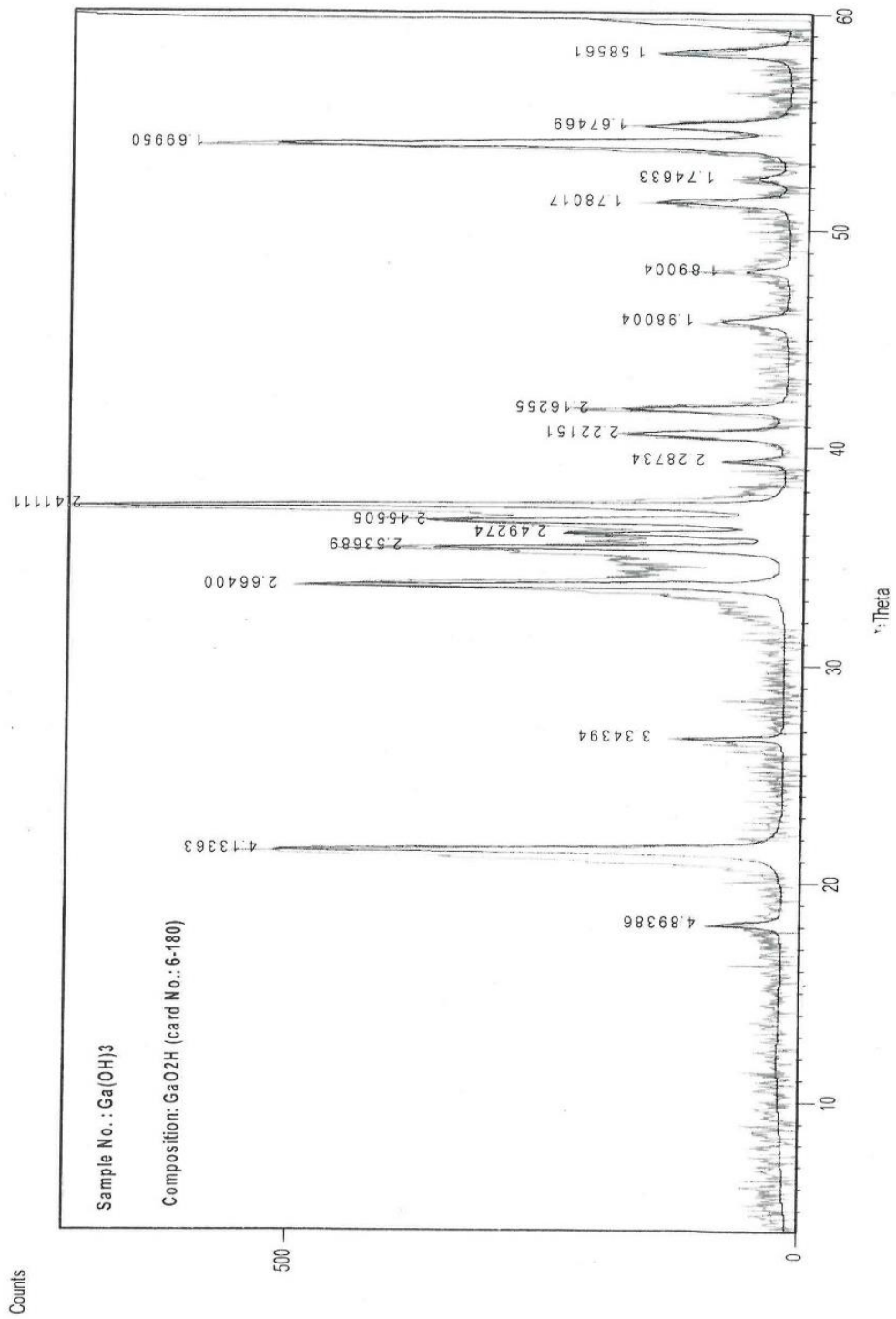
رسوب حاصل با کاغذ صافی صاف شد و برای حذف ناخالصی‌ها چندین بار با آب مقطر شست و شو داده شد و سپس در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد در آون خشک گردید.

در مرحله بعد برای تولید اکسید گالیم از گالیم هیدروکسید، نمک گالیم هیدروکسید به مدت یک ساعت در کوره و در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد.

رسوب گالیم هیدروکسید و رسوب گالیم اکسید به دست آمده به روش XRD مورد تجزیه قرار گرفت.

الگوهای XRD رسوب گالیم هیدروکسید و گالیم اکسید به ترتیب در شکل‌های (۱۱-۲) و (۱۲-۲) آمده است.

File name: Ga(OH)3.RD, date and time: 08/14/2019 09:23:45



شکل (۲-۱۱) الگوی XRD رسوب گالیم هیدروکسید به دست آمده قبل از قرار گرفتن در کوره

۲-۲۰- راه حل هایی برای افزایش صرفه اقتصادی پروژه

با توجه به اینکه یکی از اهداف این پایان نامه استخراج گالیم با نگرش اقتصادی جهت رسیدن به تولید صنعتی گالیم از محلول بایر کارخانه آلومینا می باشد، راه های زیر جهت افزایش صرفه اقتصادی تحقیق بررسی شدند.

۲-۲۰-۱- بررسی امکان استفاده مجدد از فاز آلی حاوی کلکس ۱۰۰

یکی از مواد اصلی این تحقیق کلکس ۱۰۰ می باشد. این ماده گران بوده و تهیه آن مشکل می باشد، بنابراین بررسی استفاده مجدد از فاز آلی حاوی کلکس ۱۰۰ در این تحقیق ضروری به نظر می رسد.

برای این منظور آزمایشی در شرایط بهینه انجام شد و استفاده مجدد از فاز آلی آن برای چندین مرتبه، مورد آزمایش قرار گرفت.

به این ترتیب دو بشر ۱۵۰ میلی لیتری انتخاب شد و به هر کدام ۲۵/۰ میلی لیتر از محلول بایر و ۲۵/۰ میلی لیتر از فاز آلی شامل ۳/۵٪ از کلکس ۱۰۰ به عنوان استخراج کننده و ۹/۸٪ اتانول به عنوان تنظیم کننده و کروژین به عنوان رقیق کننده منتقل شد و با استفاده از همزن مغناطیسی به مدت ۱۰۰ دقیقه در دمای اتاق عمل هم زدن صورت گرفت. سپس مخلوط ها به طور جداگانه به قیف جداکننده ۲۵۰ میلی لیتری منتقل شدند و پس از مدت زمان لازم (۳۰ دقیقه) جداسازی فازهای آلی و آبی صورت گرفت. غلظت گالیم در محلول های بایر بعد از استخراج با جذب اتمی مورد آنالیز قرار گرفت و درصد استخراج محاسبه گردید.

سپس استخراج بازگشتی روی فازهای آلی طی دو مرحله اسکراب و استریپ انجام شد. در

مرحله اسکراب فازهای آلی به دست آمده از مرحله استخراج به صورت جداگانه به بشرهای ۱۵۰ میلی لیتری منتقل شدند و با نسبت حجمی برابر با محلول هیدروکلریک اسید ۶ مولار به مدت ۱۰ دقیقه توسط هم زدن با همزن مغناطیسی شست و شو داده شدند. سپس با انتقال به قیف جدا کننده و بعد از طی زمان لازم برای جداسازی فازها، فاز آبی از فاز آلی جدا گردید.

سپس فازهای آلی حاصل از مرحله اسکراب به منظور بازیابی گالیم به روش استخراج برگشتی با محلول هیدروکلریک اسید ۱/۵ مولار به نسبت حجمی برابر مخلوط و با همزن مغناطیسی به مدت ۱۰ دقیقه هم زده شدند و با انتقال به قیف جداکننده بعد از طی زمان لازم، فازها از هم جدا شدند. فازهای آلی برای آزمایش دوم استفاده گردیدند. به این ترتیب که به فاز آلی اول، ۹/۸٪ اتانول و ۲۵/۰ میلی لیتر محلول بایر دیگر اضافه گردید و مانند آزمایش قبل، بقیه مراحل به همان ترتیب انجام شد و این روند تا ۷ بار تکرار شد و به فاز آلی دوم فقط ۲۵/۰ میلی لیتر محلول بایر اضافه شد و بقیه مراحل به همان ترتیب تکرار شدند. نتایج در جدول (۲-۲۴) آمده است.

جدول (۲-۲۴) بررسی میزان استخراج گالیم در چندین مرتبه استفاده از فاز آلی

مرتبه آزمایش	درصد استخراج گالیم با تجدید اتانول	درصد استخراج گالیم بدون تجدید اتانول
مرتبه اول	۸۳/۳	۴۱/۰
مرتبه دوم	۸۳/۱	۳۹/۳
مرتبه سوم	۸۳/۰	۳۰/۵
مرتبه چهارم	۸۰/۰	-
مرتبه پنجم	۷۸/۰	-
مرتبه ششم	۵۰/۵	-
مرتبه هفتم	۳۰/۱	-

نتایج نشان داد فاز آلی پنج بار می تواند مورد استفاده قرار بگیرد اما در هر بار اتانول باید به مقدار ۹/۸٪ به فاز آلی اضافه شود زیرا در بررسی های اولیه نیز مشاهده شد کلکس ۱۰۰ و کروزین در آب حل نمی شوند اما حلالیت اتانول در آب بالاست که به علت نقطه جوش پایینی که دارد

(۷۸/۳۷ درجه سانتی گراد) در چرخه بایر به راحتی حذف می شود.

با توجه به نتایج، فاز آلی پس از چند بار استفاده به وسیله عناصری مانند آلومینیم، سدیم و وانادیم آلوده و اشباع می شود و درصد استخراج کاهش می یابد [۶].

در این تحقیق به منظور پاکسازی و رفع آلودگی های فاز آلی جهت استفاده مجدد از آن و دست یابی دوباره به درصد استخراج بالا برای گالیم از هیدروکلریک اسید غلیظ ۳۷٪ استفاده شد.

به این ترتیب فاز آلی آلوده شده، به نسبت ۱:۱ با محلول هیدروکلریک اسید غلیظ مخلوط شد و به مدت ۱۰ دقیقه با هم زن مغناطیسی هم زده شد. سپس مخلوط به قیف جداکننده منتقل و پس از مدت زمان لازم برای جداسازی فازها، دو فاز آبی و آلی از هم جدا شدند.

در مرحله بعد فاز آلی با ۹/۸٪ اتانول و ۲۵/۰ میلی لیتر محلول بایر مخلوط شد و بقیه مراحل مانند قبل تکرار شد. نتایج در جدول (۲-۲۵) آورده شده است.

جدول (۲-۲۵) بررسی احیا فاز آلی توسط هیدروکلریک اسید غلیظ پس از چندین بار استفاده

مرتبۀ نهم	مرتبۀ هشتم	مرتبۀ آزمایش
۸۳/۰	۸۳/۱	درصد استخراج گالیم با تجدید اتانول

نتایج جدول (۲-۲۵) نشان داد که فاز آلی آلوده شده توانایی احیا با یک اسید غلیظ مانند هیدروکلریک اسید ۳۷٪ را دارد. لازم به ذکر است در طی مراحل استخراج ممکن است مقدار فاز آلی بعد از چند بار استخراج کاهش یابد. برای حل این مشکل همواره نسبت فاز آلی به آبی ۱:۱ در نظر گرفته می شد.

۲- ۲۰- ۲- بررسی امکان استفاده مجدد از فاز آلی حاوی TBP

یکی دیگر از مواد اصلی این پروژه تری بوتیل فسفات می باشد که یک ماده آلی و نسبتاً گران قیمت است، بنابراین بررسی استفاده مجدد از فاز آلی حاوی تری بوتیل فسفات در این پروژه دارای اهمیت می باشد.

برای این منظور حجم مناسبی از محلول های استریپ جمع آوری شده از آزمایشات قبل برداشته شد و تا رسیدن به غلظت H^+ برابر با ۳/۵ مولار حرارت داده شد. سپس ۲۵/۰ میلی لیتر از محلول تغلیظ شده با حجم مساوی از ۲۰٪ TBP (در کروزین) مخلوط گردید و با همزن مغناطیسی به مدت ۱۰ دقیقه هم زده شد. مخلوط به قیف جداکننده منتقل و پس از مدت زمان لازم برای جداسازی فازها، فاز آلی جدا شد. به منظور انتقال گالیم از فاز آلی به فاز آبی، فاز آلی با نسبت حجمی برابر از آب مقطر مخلوط و با همزن مغناطیسی در مدت زمان معین هم زده شد و سپس دو فاز از هم جدا گردید. مقدار گالیم در فاز آبی بوسیله جذب اتمی اندازه گیری شد و با توجه به میزان گالیم در محلول استریپ قبل از استخراج با TBP درصد استخراج محاسبه گردید. سپس فاز آلی حاوی TBP برای دومین بار با ۲۵/۰ میلی لیتر از محلول استریپ تغلیظ شده تا غلظت H^+ برابر با ۳/۵ مورد آزمایش قرار گرفت و بقیه مراحل مانند قبل تکرار شد. تا ۶ بار استفاده مجدد از فاز آلی حاوی TBP بررسی شد. نتایج در جدول (۲-۲۶) آورده شده است.

جدول (۲-۲۶) میزان استخراج گالیم در چندین مرتبه استفاده از فاز آلی حاوی TBP

مرتبه ششم	مرتبه پنجم	مرتبه چهارم	مرتبه سوم	مرتبه دوم	مرتبه اول	مرتبه آزمایش
۳۰/۰	۷۰/۱	۹۰/۰	۹۳/۳	۹۶/۵	۹۸/۰	درصد استخراج گالیم از محلول استریپ

نتایج نشان داد تا چهار بار استفاده از فاز آلی حاوی TBP درصد بازیابی گالیم بیش از ۹۰٪

است و بعد از آن درصد بازیابی کاهش می یابد و نیاز به افزودن مقداری TBP دارد.

به این منظور ۱۰٪ TBP جدید به محلول کروزین اضافه گردید و مجدداً مورد استفاده قرار گرفت.

نتایج در جدول (۲-۲۷) آورده شده است.

جدول (۲-۲۷) ادامه جدول (۲-۲۶) بعد از افزودن ۱۰٪ از تری بوتیل فسفات

مرتبۀ هشتم	مرتبۀ هفتم	مرتبۀ آزمایش
۹۶/۵	۹۸/۰	درصد استخراج گالیم از محلول استریپ

این نتایج نشان می‌دهد که اگر پس از هر بار استفاده از محلول ۲۰٪ TBP، به آن حدود ۲٪ TBP، اضافه گردد، می‌توان از آن به دفعات مختلف استفاده کرد.

به این ترتیب با استفاده مجدد از فازهای آلی علاوه بر TBP و کلکس ۱۰۰، در مصرف کرومین نیز صرفه جویی شد.

۲-۲۰-۳- استفاده از نفت موجود در بازار به جای کرومین آزمایشگاهی

آزمایشی جهت بررسی تفاوت اثر رقیق کننده (کرومین آزمایشگاهی (لیتری ۹۰۰ هزار تومان) و نفت سفید موجود در بازار (لیتری ۴۰۰ تومان)) در شرایط بهینه بر روی استخراج گالیم انجام شد.

به این منظور دو بشر ۱۵۰ میلی لیتری انتخاب شد و به یکی از بشر ها ۲۵/۰ میلی لیتر از محلول بایر و ۲۵/۰ میلی لیتر از فاز آلی شامل ۳/۵٪ از کلکس ۱۰۰ به عنوان استخراج کننده و ۹/۸٪ اتانول به عنوان تنظیم کننده در کرومین به عنوان رقیق کننده منتقل شد به بشر دیگر ۲۵/۰ میلی لیتر از محلول بایر و ۲۵/۰ میلی لیتر از فاز آلی شامل ۳/۵٪ از کلکس ۱۰۰ به عنوان استخراج کننده و ۹/۸٪ اتانول به عنوان تنظیم کننده در نفت سفید به عنوان رقیق کننده انتقال یافت و با استفاده از همزن مغناطیسی در مدت زمان ۱۰۰ دقیقه و در دمای اتاق عمل هم زدن صورت گرفت. سپس

مخلوط ها به طور جدا به قیف جداکننده ۲۵۰ میلی لیتری منتقل شدند و پس از مدت زمان لازم (۳۰ دقیقه) جداسازی فازهای آلی و آبی صورت گرفت. غلظت گالیم در محلول بایر بعد از استخراج با جذب اتمی مورد آنالیز قرار گرفت و درصد استخراج محاسبه گردید. نتایج در جدول (۲-۲۴) گزارش شده است.

سپس استخراج بازگشتی روی فاز آلی طی دو مرحله اسکراب و استریپ انجام شد. در مرحله اسکراب فازهای آلی به دست آمده از مرحله استخراج به طور جداگانه به بشر ۱۵۰ میلی لیتری منتقل شدند و با نسبت حجمی برابر با محلول هیدروکلریک اسید ۶ مولار به مدت ۱۰ دقیقه با هم زدن با همزن مغناطیسی شست و شو داده شدند. سپس با انتقال به قیف جدا کننده و بعد از طی زمان لازم برای جداسازی فازها، فازهای آبی و فاز آلی از یکدیگر جدا شدند. برای بازیابی گالیم به روش استخراج برگشتی از محلول هیدروکلریک اسید ۱/۵ مولار استفاده گردید. به منظور انتقال گالیم از فاز آلی به فاز آبی، فازهای آلی به طور جداگانه با نسبت حجمی برابر از هیدروکلریک اسید ۱/۵ مولار مخلوط و با همزن مغناطیسی به مدت ۱۰ دقیقه هم زده شد و با انتقال به قیف جداکننده بعد از طی زمان لازم، فازها از هم جدا شدند.

برای اطمینان، آزمایش ها دو مرتبه دیگر با فازهای آلی اولیه و فقط با تجدید اتانول انجام شدند که نتایج در جدول (۲-۲۸) مشاهده می شود.

جدول (۲-۲۸) نتایج حاصل از استفاده از نفت سفید به جای کروزین آزمایشگاهی

نوع رقیق کننده	درصد بازیابی گالیم		
	مرتبه اول	مرتبه دوم	مرتبه سوم
کروزین آزمایشگاهی	۸۳/۳	۸۳/۲	۸۳/۰
نفت معمولی	۸۳/۰	۸۲/۵	۸۲/۰

نتایج نشان داد که تفاوتی بین استفاده از کروزین آزمایشگاهی و نفت سفید در میزان بازیابی گالیم وجود ندارد و می توان در صنعت از نفت سفید به جای کروزین آزمایشگاهی استفاده کرد. تکرار آزمایش با فازهای آلی اولیه برای دو مرتبه دیگر و با تجدید اتانول نیز نتایج را تایید کرد.

به منظور جلوگیری از ورود آلودگی های احتمالی، ابتدا نفت سفید تصفیه و سپس استفاده شد. برای این منظور نفت سفید با حجم برابر از هیدروکلریک اسید غلیظ در یک بشر ۱۵۰ میلی لیتری به مدت ۱۰ دقیقه با هم زن مغناطیسی هم زده شد و سپس به قیف جداکننده منتقل شد و پس از مدت زمان لازم برای جدا سازی فازها (۱۵ دقیقه)، دو فاز از یکدیگر جدا شدند. به همین روش، در مرحله بعد نفت سفید با محلول سود و در آخر با آب مقطر شست و شو داده شد و سپس برای آزمایش استفاده شد.

فصل سوم نتیجه گیری و آینده نگری

-

۳-۱- مقایسه روش پیشنهادی با سایر روش ها

در جدول (۱-۳) فهرستی از کارهای انجام شده برای استخراج گالیم از محلول بایر به همراه شرایط آزمایش و درصد استخراج گالیم به منظور مقایسه آورده شده است.

جدول (۱-۳) مقایسه روش پیشنهادی با سایر روش ها

مرجع	درصد استخراج گالیم	شرایط آزمایش	روش استخراج گالیم از محلول بایر
۱۶ و ۱۵	٪ ۸۰	۸/۵٪ حجمی کلکس ۱۰۰، ٪ ۱۰ حجمی ان-دکانول و ۸۱/۵٪ حجمی کروزین در مدت زمان اختلاط ۱۸۰ دقیقه	استخراج حلالی
۱۹	٪ ۹۰	۱۰/۰٪ حجمی کلکس ۱۰۰، ۸/۰٪ حجمی ان-دکانول، ۷۷/۰٪ حجمی کروزین و ۵/۰٪ حجمی ورساتیک ۱۰ در مدت زمان ۲ دقیقه	استخراج حلالی
۲۱ و ۲۰	٪ ۸۰	۱۴٪ کلکس ۱۰۰ در مدت زمان ۳ ساعت	استخراج حلالی
۲۸	٪ ۲۸/۵	۱۰٪ حجمی لیکس ۹۸۴ و ۱۰٪ حجمی اتانول در ان-هپتان	استخراج حلالی
۲۲	۹۳/۳۹٪	۱۰٪ حجمی کلکس ۱۰۰، ۱۰٪ حجمی اتانول در کروزین در مدت ۶۰ دقیقه اختلاط	استخراج حلالی
۱	٪ ۹۲	۱۰٪ حجمی کلکس ۱۰۰ در ۵٪ حجمی ایزودکانول در کروزین در مدت زمان ۶۰ دقیقه	استخراج حلالی
۶	٪ ۷۷/۵	رزین دووکس ^۱ در مدت زمان ۹۰ دقیقه	تعویض یون با استفاده ازرزین
کار حاضر	٪ ۸۳/۳	۳/۵٪ حجمی کلکس ۱۰۰، ۹/۸٪ اتانول در کروزین در مدت زمان ۱۰۰ دقیقه	استخراج حلالی

مزیت کار حاضر، در استفاده از کلکس ۱۰۰ با درصد کمتر به عنوان یک ماده پر هزینه و نیز

نوع مناسب تنظیم کننده در زمان استخراج و درصد استخراج قابل مقایسه با سایر روش هاست. در

^۱ Dowex

این پروژه همچنین رسوب خالص گالیم هیدروکسید تولید و راه هایی برای افزایش صرفه اقتصادی ارائه شده است.

۳-۲- نتیجه گیری

✓ در این تحقیق با بهینه سازی پارامتر های مختلف مؤثر در استخراج، مقدار کلکس ۱۰۰ به عنوان استخراج کننده از ۱۰-۱۲٪ گزارش شده در مقالات به ۳/۵٪ رسید. به علاوه با این بهینه سازی ناخالصی گالیم استخراج شده کاهش یافت.

✓ وجود سدیم و آلومینیم به همراه گالیم باعث ناخالصی محصول نهایی در استخراج گالیم خواهد شد. آزمایشات نشان داد، استفاده از تری بوتیل فسفات (TBP) به عنوان استخراج کننده انتخابی گالیم منجر به حذف این ناخالصی ها می گردد و درصد بازیابی گالیم از TBP بیش از ۹۵٪ است.

✓ استخراج گالیم با TBP در محلول اسیدی قوی (در غلظت های ۲-۴) انجام می شود و درصد استخراج به غلظت اسید بستگی دارد. به منظور دستیابی به غلظت مناسب اسید روش تغلیظ حرارتی استفاده گردید که این امر باعث مصرف اسید کمتر و نیز تغلیظ گالیم برای استفاده در مراحل بعد می گردد.

✓ بررسی ها نشان داد که می توان با چندین مرتبه استفاده از کلکس ۱۰۰، تری بوتیل فسفات و استفاده از نفت سفید به جای کروزین می توان هزینه جداسازی گالیم از محلول بایر را به مقدار زیادی کاهش داد. به منظور کاهش هزینه ها و افزایش صرفه اقتصادی امکان چند مرحله ای کردن مراحل اسکراب و استریپ و همچنین استفاده مجدد از محلول کروزین حاوی کلکس ۱۰۰ و نیز محلول TBP در کروزین بررسی گردید. بر اساس نتایج به دست آمده امکان چندین بار استفاده از این محلول ها وجود دارد.

۳-۳- آینده نگری

با توجه به نتایج به دست آمده در این تحقیق، مطالعه در زمینه های زیر پیشنهاد می گردد:

- امکان سنجی استخراج گالیم از محلول بایر به روش تعویض یون و با استفاده از رزین های صنعتی.
- بررسی امکان استفاده از هیدروکسین هایی مانند انواع LIX به جای کلکس ۱۰۰ در استخراج گالیم از محلول بایر.

مراجع:

- [۱] محمدرضا کیخائی، "تعیین شرای بهینه استخراج انتخابی گالیم از محلول بایر"، پایان نامه کارشناسی ارشد دانشگاه تربیت مدرس، ۱۳۸۵
- [۲] Fanghai Lu., Tangfu Xiao., Jian Lin., Zengping Ning., Qiong Long., Lihua Xiao., Fang Huang., Wankun Wang., Qingxiang Xiao., Xiaolong Lan., Haiyan Chen., 2016. Resources and extraction of gallium: a review. *Hydrometallurgy*, 4669, Vol. 18: P. 4-10
- [۳] Mihaylov and P.A. Distin, Gallium solvent extraction in hydrometallurgy: an overview. *Hydrometallurgy*, 4331, Vol. 18: P. 49-17
- [۴] Cui Rongguo., Guo Juan., Yin Liwen (ICMLR). Dieter Huy. Maren Liedtke (BGR). "Supply and Demand of Lithium and Gallium"
- [۵] Zhao, Z., Yang, Y., Xiao, Y., Fan, Y., 2012. Recovery of gallium from bayer liquor: a review. *Hydrometallurgy*, s125–126(8), 115-124
- [۶] آزاد نامداری، "امکان سنجی استخراج گالیم از محلول بایر کارخانه آلومینای جاجرم با رزین های مختلف"، پایان نامه جهت اخذ مدرک کارشناسی ارشد مهندس معدن گرایش فرآوری مواد معدنی، ۱۳۹۴
- [۷] حسن شریعتی ایوری، "اندازه گیری مقادیر کم مس با لیگاند سالوفن به عنوان عامل کمپلکس دهنده و با استفاده از میکرو استخراج مایع - مایع پخشی - اسپکتروسکوپی جذب اتمی شعله ای" پایان نامه کارشناسی ارشد، ۱۳۹۰
- [۸] Miyake, S., 1969. Method for directly electrochemically extracting gallium from circulating

Aluminate solution in the Bayer process by eliminating impurities, US Patent.

[9] Moskalyk, R.R., 2003. Gallium: the backbone of the electronics industry. *Miner. Eng.* 16 (10), 921–929.

[10] Varadharaj, A., Rao, G.P., 1986. Extraction of gallium metal by exchange reaction between

Sodium amalgam and Ga (III): a cyclic voltammetric study. *J. Appl. Electrochem.* 16 (6), 929–934.

[11] Vernon, F., Kyffin, T.W., 1977. Chelating ion-exchangers containing n-substituted hydroxylamine functional groups: part V. Iron, copper, and uranium separations on Duolite CS-346 resin. *Anal. Chim. Acta* 94 (2), 317–322.

[12] Vernon, F., Zin, W.M., 1981. Chelating ion-exchangers containing n-substituted hydroxylamine functional groups: part 6. Sorption and separation of gold and silver by a polyhydroxamic acid. *Anal. Chim. Acta* 123, 309–313.

[13] Sahni, S.K., Reedijk, J., 1984. Coordination chemistry of chelating resins and ion exchangers. *Coord. Chem. Rev.* 59, 1–139

[14] Chou, W.L., Wang, C.T., Yang, K.C., Huang, Y.H., 2008. Removal of gallium (III) ions from acidic aqueous solution by supercritical carbon dioxide extraction in the green separation process. *J. Hazard. Mater.* 160 (1), 6–12.

[15] Helgorsky, J., Leveque, A., The method of recovering gallium from very basic solutions by liquid / liquid extraction. French Patent, 4371.

[16] Heigorsky, J., Leveque, A., Process for liquid/liquid extraction of gallium. US Patent, 4370.

[17] Sato, T., Oishi, H., 1986. Solvent extraction of gallium (III) from sodium hydroxide solution

By alkylated hydroxyquinoline. *Hydrometallurgy* 16 (3), 315–324.

[۱۸] Sato, T., Sato, K., 1991. The kinetics of aluminium (III) extraction from sodium hydroxide

Solutions by an alkylated hydroxyquinoline (Kelex 100). *Hydrometallurgy* 26 (3), 299–307.

[۱۹] Borges, P.P., Masson, I.O.C., 1994. Solvent extraction of gallium with Kelex 100 from Brazilian weak sodium aluminate solution. *Miner. Eng.* 7 (7), 933–941.

[۲۰] Puvvada, G.V.K., 1999. Liquid-liquid extraction of gallium from Bayer process liquor using Kelex 100 in the presence of surfactants. *Hydrometallurgy* 52 (1), 9–19.

[۲۱] Puvvada, G.V.K., Chandrasekhar, K., Ramachandrarao, P., 1996. Solvent extraction of Gallium from an Indian Bayer process liquor using Kelex-100. *Miner. Eng.* 9 (10), 1049–1058.

[۲۲] منصور سلطانی، "همایش ملی صنعت آلومینیم"، مجموعه مقالات، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ۱۳۷-۱۲۹

[۲۳] حجت نادری، "بازیابی گالیم به روش استخراج با حلال از محلول حاصل از فرایند بایر در کارخانه آلومینای جاجرم با استفاده از استخراج کننده کلکس ۱۰۰"، پایان نامه کارشناسی ارشد، ۱۳۸۴

[۲۴] Abdollahy, Mahmood, Naderi Hojat., Liquid-Liquid Extraction of Gallium from Jajarm Bayer Process Liquor Using Kelex 100, *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* Vol. 26, No.4, 2007: P. 110

[۲۵] Saleh N Al-Busafi, Fakhr Eldin O SulimanT and Zaid R Al-Alawi., 8-Hydroxyquinoline and its Derivatives: Synthesis and Applications. *Research and*

Reviews: Journal of Chemistry. Volume 3, Issue 1, Jnuary – March, 2014, 2-10

[۷۶] Pestic, B., Zhou, T., 1989. Ultrasonic solvent extraction of gallium with Kelex 100. J. Miner. Met. Mater. Soc. 41 (6), 42–45.

[۷۷] Fundamental of Analitical Chemistry, Skoog D. A., Holt-Saunders Internatinonal, 1992.

[۷۸] Bhat, T.R., Sundararajan, S., The extraction of gallium chloride by tributyl phosphate and the recovery of gallium from Bayer liquor. J. Less Common Met, 4307, Vol. 41(9): P. 194–198.

Abstract:

Gallium is a metal with extensive application in high-tech industries such as opticts, electronics and laser. Bayer liquor obtained during alumina production from bauxite is the most important source of gallium. It was estimated that about 90% of world primary gallium is produced from the Bayer liquor. In this study, Ga was extracted by solvent extraction using kelex 100 and the effect of different parameters such as Kelex100 concentration, modifier type and percent, diluent type and also extraction time on the extraction efficiency of gallium was investigated and optimiszed. Furthermore, obtaining the pure gallium compounds from the final exrtraction solution was investigated for electrolysis process of gallium.

Keywords: Gallium; Kelex 100; Bayer Liquor; Solvent Extraction



Shahrood University of Technology

Faculty of chemistry

M. Sc. Thesis in Analytical Chemistry

Investigation of gallium (III) separation from the Jajarm bayer process liquor

By: Farideh Jajarmi

Supervisor:

Fatemeh Masdarolomoor

Ghadamali Bagherian Dehaghi

Advisor:

Mohammad Ghazi

September 2019