

## مطالعه و بررسی آزمایشگاهی عوامل مؤثر بر عملکرد غشاء مایع امولسیون به منظور استفاده در تصفیه پساب‌های صنعتی

عبدالرضا مقدسی<sup>1</sup>، آناهیتا باباپور، فهیمه پرویزیان، سید محسن حسینی

اراک، دانشگاه اراک، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی، کدپستی 38156-8-8349

دریافت: 94/11/12 پذیرش: 97/1/16

### چکیده

نگرانی‌های زیادی در مورد به حداقل رساندن پساب‌های صنعتی در جریان‌های مایع وجود دارد. جریان آبی آلوده به یون‌های فلزات سنگین مختلف غالباً از فرآیندهای صنعتی مختلف به وجود می‌آید و این مسائل باعث شده توجه محققین زیادی به جداسازی این فلزات جلب شود. روش‌های بسیاری برای بازیابی فلزات سنگین از زباله‌های صنعتی طراحی شده‌اند که استخراج با حلال، بارش تبادل یونی، الکترولیز، جداسازی با غشاء و... از جمله این روش‌ها می‌باشد. غشاء مایع امولسیون به عنوان ابزاری با قابلیت گزینش‌پذیری بالا در رقت‌های پایین برای جداسازی این فلزات مورد استفاده قرار گرفته است. در واقع غشاء مایع امولسیونی شکل توسعه یافته استخراج با حلال است که در آن استخراج و تهی‌سازی هم‌زمان در یک مرحله صورت می‌گیرد. در این مقاله به بررسی استفاده از غشاء مایع امولسیونی جهت حذف مس از نمونه پساب با غلظت 100 ppm و نیز عوامل مؤثر بر عملکرد آن از قبیل اثر غلظت سورفکتانت، زمان بهینه تماس و سرعت هم‌زمان پرداخته شده است. شرایط بهینه به دست آمده عبارتند از 0.6 mM غلظت سورفکتانت، 5 دقیقه زمان بهینه استخراج، و 300 rpm دور هم‌زمان می‌باشد.

**کلمات کلیدی:** پساب صنعتی، مس، غشاء مایع امولسیونی، سورفکتانت، حامل

### مقدمه

یکی از مشکلات در آینده‌ای نزدیک پساب فلزات سنگین حاصل از صنایع مختلف می‌باشد که به یک مشکل جدی در سرتاسر جهان تبدیل خواهد شد. تصفیه پساب و نیز بازیابی فلزات ارزشمند از آن در جهت ایجاد محیط مطلوب می‌تواند راهکاری مناسب جهت غلبه بر این مشکلات باشد. روش‌های بسیاری برای بازیابی

<sup>1</sup> a-moghadassi@araku.ac.ir, a.moghadassi@gmail.com

فلزات سنگین از زباله‌های صنعتی طراحی شده‌اند که استخراج با حلال، بارش تبادل یونی، الکترولیز، جداسازی با غشاء و ... از جمله این روش‌ها است [1]. ناکارآمدی روش‌های قدیمی بازیابی فلزات در غلظت‌های پایین و هزینه‌های عملیاتی بالای آنها سبب شد تا به روش جایگزین مناسب نیاز باشد. یکی از این فرآیندهای جایگزین، استفاده از غشاء مایع است. در واقع غشاء مایع امولسیون شکل توسعه یافته استخراج با حلال است که در آن استخراج و تهی سازی هم‌زمان در یک مرحله صورت می‌گیرد [2,3]. لی<sup>1</sup> [4] پیشگام روش جداسازی غشای مایع است که نتایج بسیار امیدوار کننده‌ای در استخراج هیدروکربن‌ها، یون‌های فلزی و مواد زیستی محلول‌های رقیق، در محدوده غلظت‌های پایین به‌دست آورده است. فرانکفلد<sup>2</sup> و همکاران [5]، مارتین<sup>3</sup> و داویس<sup>4</sup> [6] و کیتاگاوا<sup>5</sup> [7] نیز از جمله اولین محققینی بودند که استخراج یون‌های فلزی را با استفاده از این روش گزارش داده‌اند.

غشاء مایع امولسیونی با حذف محدودیت‌های تعادل به وسیله ترکیب کردن استخراج و عریان‌سازی در یک واحد عملیاتی<sup>6</sup> ELM (غشاء مایع امولسیونی) با توجه به سطح مشترک داخلی زیاد، دارای انتقال جرم با سرعت زیاد است که در واقع یکی از مزایای ELM وجود سطح تماس زیاد در واحد حجم است.

در مقایسه با ELM غشاهای تراوا و نیمه‌تراوا مانند اولترا فیلتراسیون، میکروفیلتراسیون و اسمز معکوس دارای هزینه‌های سرمایه‌گذاری بالا، اندازه تجهیزات بزرگ، انتخاب‌پذیری کم و نرخ انتقال جرم کم هستند. با وجود تمامی این مزیت‌ها این روش کاستی‌هایی نیز دارد که یکی از این کاستی‌ها مشکل پایدارسازی امولسیون آن است. ناپایداری رایج امولسیون ناشی از نشت غشاء، انعقاد و تورم امولسیون می‌باشد. عدم پایداری ذرات امولسیون بازده غشاء را کاهش می‌دهد. از سوی دیگر پایداری زیاد هم باعث مشکلاتی جدید در ته‌نشینی و شکست امولسیون در مرحله سوم می‌شود. برای حل مشکل پایداری غشاء مایع امولسیونی، فرمولاسیون و نکات مهم دیگر شامل انتخاب حامل، سورفاکتانت، رقیق‌کننده، عامل عریان‌ساز و روش آماده‌سازی آن را باید در نظر گرفت [8]. به‌طور کلی برای جداسازی فلزات سنگین امولسیون شامل سورفاکتانت، استخراج‌کننده (حامل)، فاز داخلی (محلول عریان‌ساز) و فاز غشاء (رقیق‌کننده) می‌باشد. عواملی مانند خواص سورفاکتانت، استخراج‌کننده، فاز داخلی و فاز غشاء و همچنین سرعت تکان دهنده و زمان تماس در فرآیند غشاء مایع اثر قابل توجهی بر روی تورم امولسیون و نشت غشاء دارد. سیستم غشاء مایع امولسیونی شامل امولسیون دوگانه است: یک امولسیون آبی-آلی (w/o) پراکنده در یک فاز آبی خارجی. فاز آلی در این امولسیون فاز غشاء است و دو فاز آبی را از هم جدا می‌کند و اجازه می‌دهد تا انتقال انتخابی از اجزای مختلف صورت گیرد.

در این مقاله سعی بر آن است عملکرد غشاء مایع امولسیونی به‌منظور حذف فلز مس از نمونه پساب مورد بررسی قرار گیرد و عوامل موثر بر درصد جداسازی ارزیابی گردد.

<sup>1</sup> Li

<sup>2</sup> Frankenfeld

<sup>3</sup> Martin

<sup>4</sup> Davies

<sup>5</sup> Kitagawa

<sup>6</sup> Emulsion liquid membrane

## مواد و روش انجام آزمایش‌ها

### مواد

در این تحقیق برای تهیه فاز آلی از پلی اتیلن گلیکول (PEG) با وزن ملکولی 20000 به عنوان سورفکتانت استفاده می‌شود، که این سورفکتانت از نوع سورفکتانت دوعاملی می‌باشد. از ویژگی‌های سورفکتانت دو عاملی این است که این هم نقش حامل و هم نقش امولسیفایر را ایفا می‌کند. بنابراین نه تنها باعث پایداری امولسیون می‌گردند بلکه توانایی استخراج بالایی نیز دارند. همچنین به منظور پایداری بیشتر امولسیون از امولسیفایر آب دوست تویین 20 (Tween20) نیز استفاده شده است. از حلال 1 و 2 دی‌کلرواتان برای حل کردن پلی اتیلن گلیکول استفاده شده است. محلول پتاسیوم هیدروکسید به عنوان فاز آبی داخلی جهت عریان سازی استفاده شده است، که سبب افزایش میزان عامل جداساز  $\text{OH}^-$  و در نتیجه افزایش اختلاف پتانسیل می‌شود. این رقیق کننده قدرت حلال پوشی بالایی برای گونه‌های فلزی استخراج شده دارد.

به منظور تهیه خوراک از نمک فلز مس و نیز از پتاسیوم تیوسیانات به عنوان لیگاند استفاده شد. همچنین از سولفوریک اسید به عنوان تنظیم کننده pH خوراک استفاده شد. در هر فرآیند جداسازی به وسیله غشاء مایع امولسیونی،  $pH$  یکی از پارامترهای مهم در جداسازی می‌باشد. کاهش  $pH$  موجب افزایش اسیدیته خوراک گشته و این خاصیت تا میزان قابل توجهی به علت کاهش غلظت  $\text{OH}^-$  موجب افزایش اختلاف پتانسیل و در نتیجه افزایش میزان استخراج می‌شود و بیشتر از این میزان در فاز خوراک موجب کاهش راندمان می‌شود.

### نحوه آماده‌سازی امولسیون و انجام آزمایش‌ها

در آماده‌سازی امولسیون انرژی لازم برای تهیه مخلوط پایدار فلز باید از روش‌های مختلفی تهیه شود روش‌های معمولی که به طور گسترده استفاده می‌شود عبارتند از تحریک مکانیکی است که شامل همزن، میکسر، هموژنایزر و ... است. روش دیگر استفاده از امواج التراسونیک است که یک روش جایگزین برای پراکنده سازی قطره در مایع است. در روش تحریک مکانیکی از تحریک برشی بالا برای تهیه قطراتی با قطر کوچک و پایداری در مدت زمان کوتاهتری نسبت به تحریک برشی پایین که در آن قطر قطرات بزرگتر است استفاده می‌شود [9-15].

در روش التراسونیک قطر قطره‌ها بسیار کوچکتر از قطر قطرات به وسیله تحریک مکانیکی در شرایط مشابه است که باعث پایداری بیشتر امولسیون می‌شود [12] و این امولسیون در مدت زمان کوتاه تری تشکیل می‌شود. در این روش برای تولید امولسیون (w/o) نیاز به آستانه شدت بالاتر التراسونیک در مقایسه با امولسیون (w/o) دارند. همچنین به ترکیب همزن مکانیکی ملایم و امواج التراسونیک نیاز دارد در غیر این صورت دو نوع امولسیون به طور هم‌زمان به دست می‌آید [14].

امولسیون سازی با این امواج باید کنترل شده باشد. ذرات کوچک در حد نانو را می‌توان به وسیله امواج فراصوت تهیه کرد. در این روش همچنین مصرف انرژی و سورفکتانت نسبت به دیگر روشها کمتر است [13].

قطرات با قطر کوچک دارای مقاومت بیشتری و استخراج سریع تر می باشند اگر قطر قطرات خیلی کوچک باشند در مرحله سوم (شکست امولسیون) با مشکل مواجه می شویم [16]. از سوی دیگر قطر بزرگ قطرات باعث پایداری کم و بازده پایین استخراج می شود [17].

به منظور انجام آزمایش ها غلظت خوراک 100 ppm برای مس در نظر گرفته شد. پارامترهای مورد بررسی در جداسازی فلز مس عبارتند از غلظت سورفکتانت، زمان لازم برای جداسازی و سرعت همزن در مرحله جداسازی می باشد.

به منظور تهیه غشاء مایع پلی اتیلن گلیکول و توپین 20 را در حلال 1 و 2 دی کلرواتان حل کرده بر روی همزن قرارداده شد. سرعت هم زدن در مرحله امولسیون سازی را بر روی 1500 rpm تنظیم گردید و هم زمان دمای محیط تا 333 درجه کلون بالا برده و پتاسیم هیدروکسید (KOH) یک مولار به آرامی به فاز آلی اضافه شد. پارامتر دما باعث می شود تا هم زمان تاثیرات ویسکوزیته را کاهش داده و شدت جداسازی فلزها را افزایش دهیم. حضور پتاسیم هیدروکسید در فاز امولسیون و اختلاف پتانسیل شیمیایی یون های هیدروکسیل بین فاز داخلی و فاز خارجی نیرو محرکه اصلی برای استخراج است. خوراک مورد آزمایش با غلظت 100ppm با استفاده از نمک مس تهیه گردید و pH آن با استفاده از اسیدسولفوریک بر روی عدد 2 تنظیم شد و سپس 0.3M لیگاند تیوسانات پتاسیوم به محلول خوراک اضافه گردید.

بعد از تهیه خوراک فاز غشاء را به آرامی و با نسبت 3:1 به فاز خوراک اضافه می کنیم و امولسیون دوگانه w/o/w را تشکیل می دهیم این امولسیون در دمای محیط و با سرعت 300rpm تهیه می شود. در آزمایش اول اثر غلظت پلی اتیلن گلیکول (0.2 mM, 0.4 mM, 0.8 mM, 0.6 mM) بر میزان جداسازی فلز مس با غلظت 100ppm مورد بررسی قرار گرفت. از خوراک مورد نظر با فاصله زمانی 5 دقیقه نمونه برداری شد و مدت زمان انجام این تست را بین 0 تا 35 دقیقه در نظر گرفته شد. پس از بهینه یابی میزان غلظت سورفکتانت بهینه سرعت همزن در مرحله تشکیل امولسیون دوگانه را به دست می آوریم سرعت های مورد بررسی 100rpm, 200rpm, 300rpm, 400rpm, 500rpm می باشند.

### عوامل مؤثر در پایداری و بهینه سازی غشاء مایع

به طور کلی برای جداسازی فلزات سنگین امولسیون شامل: سورفکتانت، استخراج کننده (حامل)، فاز داخلی (محلول عریان ساز) و فاز غشاء (رقیق کننده) می باشد. عواملی مانند خواص سورفکتانت، استخراج کننده، فاز داخلی و فاز غشاء و همچنین سرعت تکان دهنده و زمان تماس در فرآیند غشاء مایع ما اثر قابل توجهی بر روی تورم امولسیون و نشست غشاء دارد.

### اثر سورفکتانت

سورفکتانت ها معمولاً دو سر آب دوست و آب گریز دارند بنابراین در حلال های آلی و آبی حل می شوند.

تعادل آب دوستی - آب گریزی (HLB) سورفاکتانت نوع امولسیون تهیه شده را مشخص می کند سورفاکتانت هایی با HLB کم در رنج 1-10 بیشتر محلول در روغن هستند و تمایل به ایجاد امولسیون آب در روغن دارند و سورفاکتانت با HLB بالا 10-20، امولسیون روغن در آب را تشکیل می دهند [10,18]. غلظت و نوع سورفاکتانت ها اثر قابل توجهی در پایداری امولسیون دارد. مقدار کم سورفاکتانت ها باعث ایجاد غشاء ضعیف و غلظت خیلی زیاد آن منجر به مقاومت زیاد در برابر نفوذ می گردد. سورفاکتانت های قوی باعث پایداری امولسیون شده ولی از طرف دیگر باعث افزایش تورم امولسیون نیز می گردد بنابراین انتخاب و تعیین میزان غلظت یک سورفاکتانت مناسب نقش تعیین کننده ای در موفقیت یک فرآیند ELM دارد [19-21].

بسیاری از منابع غلظت سورفاکتانت برای پایداری امولسیون ارائه داده اند به طور کلی کشش سطحی بین دو فاز با افزایش غلظت سورفاکتانت تا یک مقدار محدود که به نفع تشکیل قطرات ریزتر که تولید امولسیون پایدارتر است کاهش می یابد آزمایش هایی برای تعیین غلظت بهینه انجام شد که نشان می دهد غلظت مطلوب سورفاکتانت بین 2% تا 5% وزنی است.

علاوه بر غلظت سورفاکتانت، نوع سورفاکتانت ها نیز تأثیر قابل توجهی در پایداری امولسیون دارد محققین زیادی در این زمینه تحقیق کردند و نتایج با ارزشی نیز به دست آورده اند [22].

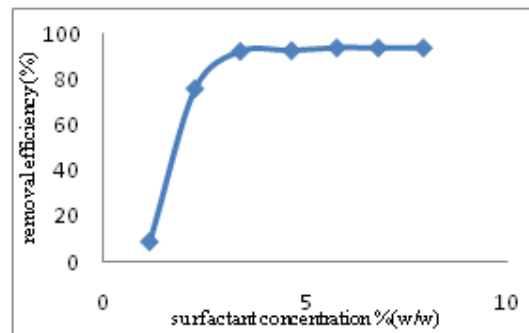
حسن<sup>1</sup> و همکارانش [23] گزارشی کردند که span 80 با غلظت 2% حداقل شکستگی را نسبت به span85 و Arlacela را دارند. با این حال، استفاده از span80 به عنوان سورفاکتانت به طور چشم گیری باعث افزایش تورم امولسیون به ویژه تورم اسمزی می شود. تورم اسمزی و همچنین پایداری امولسیون به ترتیب استفاده از سورفاکتانت های زیر افزایش می یابد [24].

Span80>Lan113A>ENJ-3029>LMA (1)

محققین دیگری نیز به نتایج مشابه رسیدند به منظور حل این مشکل استفاده از نوعی از سورفاکتانت ها به عنوان سورفاکتانت های دو عملکردی مورد توجه قرار گرفته اند این سورفاکتانت ها پایدارتر و نرخ استخراج بیشتری را نسبت به سورفاکتانت های معمولی دارند سورفاکتانت های عملکردی دارای دو تابع یکی به عنوان حامل و دیگری به عنوان امولسیفایر هستند. سورفاکتانت های دو عاملی نه تنها باعث پایداری امولسیون W/O در غلظت نسبتاً کم می شوند بلکه توانایی استخراج بالایی را نیز دارند. شکل 1 اثر غلظت سورفاکتانت را بر روی راندمان حذف فلز کروم نشان می دهد که توسط لیفنگ ژو<sup>2</sup> و همکارانش مورد بررسی قرار گرفته است [26].

<sup>1</sup>Hasan

<sup>2</sup> Lifeng Zhao



شکل 1. اثر غلظت سورفاکتانت بر راندمان حذف کروم (III) [26]

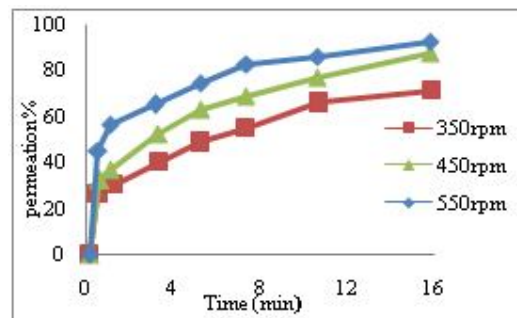
پارامترهای عملیاتی در این آزمایش عبارتند از: آب مقطر به عنوان فاز داخلی، حامل غلظت (w/w) % 7 و سرعت مخلوط کردن 300 rpm، زمان امولسیون سازی 5 min. غلظت سورفاکتانت مورد نظر از (w/w) % 2 تا % 8 در نظر گرفته شده. با افزایش میزان سورفاکتانت تا % 4 باعث افزایش راندمان جداسازی تا % 99/07 شده است. از غلظت (w/w) % 4 تا % 8 میزان جداسازی % 99 می باشد بنابراین میزان بهینه برای غلظت سورفاکتانت را (w/w) % 4 در نظر گرفته شد [27].

#### اثر سرعت تکان دهنده و زمان تماس

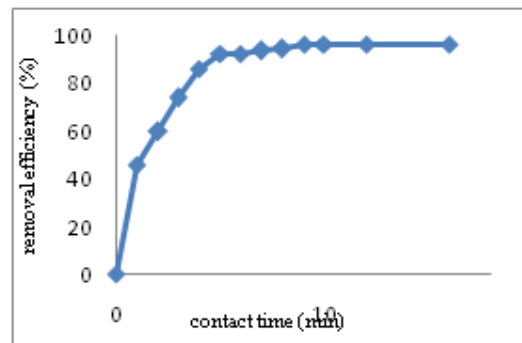
سرعت تکان دهنده (N) به طور مستقیم رفتار استخراج را تحت تأثیر قرار می دهد، از آنجا که توزیع اندازه گلبول وابسته به سرعت تکان دهنده است سرعت بالای تکان دهنده منجر به تشکیل گلبول هایی با اندازه های کوچک تر می شود که خود این امر باعث افزایش سطح تماس بین فاز خوراک و فاز غشاء می شود و نرخ انتقال جرم را افزایش می دهد و البته این سرعت بالا باعث تورم و پارگی گلبول نیز می شود. انتخاب سرعت هم زمان بهینه در عملکرد ELM تأثیر به سزایی دارد [28]. محمد 3 و همکارانش [29] اثر سرعت تکان دهنده بر میزان جداسازی را در جداسازی فلز مس مورد بررسی قرار دادند و نتایج آن در شکل 2 نشان داده شده است. سرعت های مورد بررسی در این آزمایش بین 350-550 rpm می باشد. آنها متوجه شدند با افزایش سرعت تکان دهنده میزان جداسازی نیز افزایش می یابد. این حقیقت به این صورت توجیه شد که با افزایش سرعت تکان دهنده تعداد گلبول ها افزایش یافته و قطر آنها نیز کاهش می یابد که این باعث افزایش سطح انتقال جرم می شود. که منجر به کاهش مقاومت در برابر انتقال جرم می شود [30]. البته پایداری امولسیون به زمان تماس در فرآیند استخراج نیز ارتباط نزدیک دارد و هرچه زمان تماس طولانی باشد باعث انتقال بیشتر آب بر فاز تهی ساز داخلی و در نتیجه ایجاد تورم غشاء و در نهایت شکستگی آن می گردد. انتقال جرم در سیستم امولسیون مایع هنگامی رخ می دهد که فاز خارجی را با فاز امولسیون مخلوط کنیم. اندازه گلبولها به ویژگی های آن و غلظت سورفاکتانت ویسکوزیته امولسیون و تنش اختلاط بستگی دارد. در

<sup>3</sup> Yasser T. Mohamed

شکل 3 اثر زمان تماس بر روی راندمان حذف مس توسط الگوراج<sup>4</sup> و همکارانش [31] مورد بررسی قرار گرفته است. هر گلبول امولسیون از تعداد زیاد قطرات داخلی با قطر  $1-3 \mu\text{m}$  تشکیل شده است. بنابراین سطح انتقال جرم داخلی، معمولاً 10 برابر بیشتر و بزرگتر از سطح انتقال جرم خارجی می باشد. بنابراین بالاترین سرعت انتقال جرم در این فرایند از فاز خارجی به فاز داخلی اتفاق می افتد و فقط چند دقیقه اختلاط برای داشتن انتقال جرم کافی است.



شکل 2. بررسی اثر سرعت همزدن در جداسازی فلز مس [29]



شکل (3) اثر زمان تماس بر روی استخراج مس توسط ELM [31].

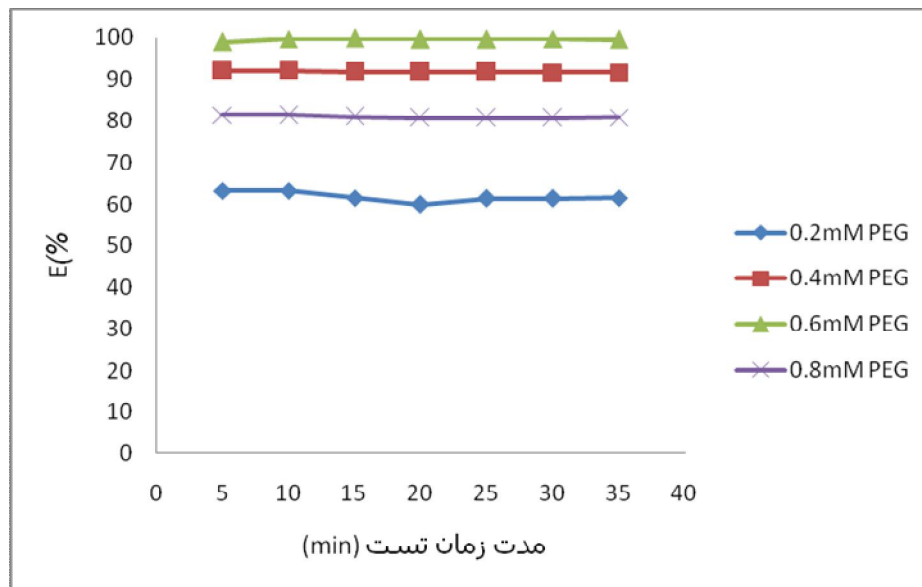
## بحث و نتایج

### بررسی اثر سورفکتانت

برای بررسی اثر غلظت سورفکتانت از سورفکتانت با غلظت‌های مختلف 0.2Mm, 0.4Mm, 0.6Mm, 0.8Mm استفاده شده است. پارامترهای عامل در این آزمایش محلول خوراک مس با غلظت 100ppm می باشد، و  $pH$  خوراک را به وسیله اسید سولفوریک بر روی 2 تنظیم می کنیم از پلی اتیلن گلیکول با

<sup>4</sup> Alaguraj

وزن ملکولی 20000 به عنوان سورفکتانت استفاده شده است. حلال مورد استفاده 1 و 2 دی کلرواتان می باشد و توپین 20 به عنوان سورفکتانت کمکی استفاده شده است. فاز داخلی مورد استفاده KOH است و نمونه برداری از محلول خوراک به فاصله 5 دقیقه انجام می شود تا بهترین زمان تماس به دست بیاید. نتایج به دست آمده بر روی شکل 4 نشان داده شده است.



شکل 4. نمودار اثر غلظت سورفکتانت بر میزان جداسازی فلز مس با غلظت 100ppm

همان طور که در نمودار مشخص است با افزایش غلظت سورفکتانت از 0.2mM تا غلظت 0.6Mm میزان جداسازی فلز مورد نظر از 63,21% تا 99,5% افزایش می یابد و این به این علت است که با افزایش غلظت سورفکتانت کشش سطحی بین دو فاز کاهش می یابد که این امر منجر به تشکیل قطرات ریزتر و پایداری بیشتر امولسیون است. با افزایش غلظت سورفکتانت از 0.6Mm تا 0.8m درصد جداسازی فلز مورد نظر کاهش می یابد و در واقع افزایش بسیار زیاد غلظت سورفکتانت نیز منجر به افزایش ویسکوزیته امولسیون می گردد که این امر موجب افزایش مقاومت در سطح شده و به نفع سینتیک استخراج نیست و باعث کاهش ضریب انتقال جرم و نفوذ می گردد [32,33].

مقدار کم سورفاکتانت ها باعث ایجاد غشاء ضعیف و غلظت خیلی زیاد آن منجر به مقاومت زیاد در برابر نفوذ می گردد. سورفاکتانت های قوی باعث پایداری امولسیون شده ولی از طرف دیگر باعث افزایش تورم امولسیون نیز می گردد بنابراین انتخاب و تعیین میزان غلظت یک سورفاکتانت مناسب نقش تعیین کننده ای در موفقیت یک فرآیند ELM دارد. به طور کلی کشش سطحی بین دو فاز با افزایش غلظت سورفاکتانت تا یک مقدار محدود که به نفع تشکیل قطرات ریزتر که تولید امولسیون پایدارتر است کاهش می یابد [34].

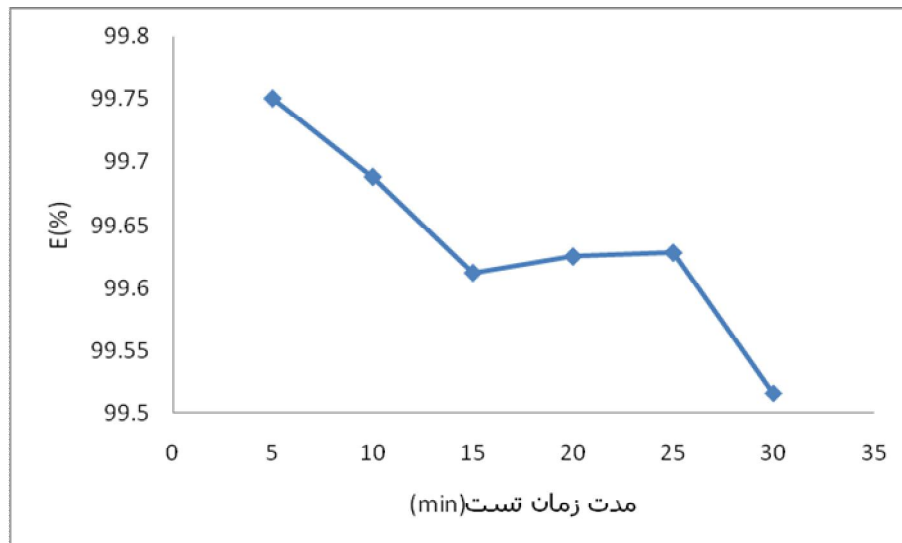


هنگامی که غلظت سورفکتانت  $0.2\text{mM}$  بوده است پارگی شدید در غشاء وجود داشته است، اما با افزایش غلظت سورفکتانت تا  $0.6\text{mM}$  نرخ استخراج افزایش یافته است، با افزایش بیشتر غلظت سورفکتانت مقاومت انتقال ناشی از فیلم سورفکتانت افزایش یافته و در نتیجه راندمان حذف کاهش می‌یابد [35]. افزایش غلظت سورفکتانت باعث کاهش میزان نفوذ در غشاء مایع امولسیون می‌گردد. در واقع میزان سورفکتانت باید بهینه باشد. غلظت بهینه سورفکتانت در این آزمایش  $0.6\text{mM}$  بوده و میزان جداسازی مس در این غلظت  $99.5\%$  می‌باشد.

### بررسی اثر زمان تماس و سرعت همزن

پایداری امولسیون به زمان تماس در فرآیند استخراج نیز ارتباط نزدیک دارد. انتقال جرم در سیستم امولسیون مایع هنگامی رخ می‌دهد که فاز خارجی را با فاز امولسیون مخلوط کنیم. برای انجام جداسازی زمان استخراج مناسب مورد نیاز است تا انتقال جرم یون‌های فلزی از فاز خارجی به مرحله غشاء آلی صورت بگیرد. شکل 5 درصد استخراج یون مس از فازهای خارجی به عنوان یک تابع از زمان استخراج را نشان می‌دهد.

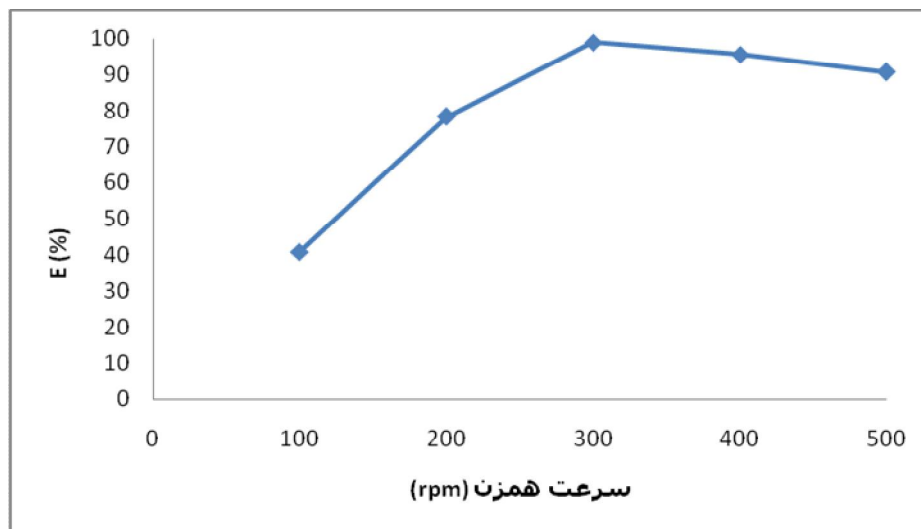
هرچه زمان تماس طولانی‌تر باشد باعث انتقال بیشتر آب بر فاز تهی‌ساز داخلی و در نتیجه ایجاد تورم غشاء و در نهایت شکستگی آن می‌گردد. سطح انتقال جرم داخلی، معمولاً 10 برابر بیشتر و بزرگتر از سطح انتقال جرم خارجی می‌باشد. بنابراین بالاترین سرعت انتقال جرم در این فرآیند از فاز خارجی به فاز داخلی اتفاق می‌افتد و فقط چند دقیقه اختلاط برای داشتن انتقال جرم کافی است. همانطور که در شکل مشخص است پس از 5 دقیقه میزان جداسازی در خوراک مس حدود  $99.7\%$  می‌باشد. بعد از 5 دقیقه میزان استخراج و نتیجه از شکست فاز امولسیون کاهش یافته است [36,37].



شکل 5. نمودار اثر زمان تماس بر میزان جداسازی فلز مس با غلظت  $100\text{ppm}$

در این مرحله از آزمایش سرعت تکان دهنده در مرحله تماس بین غشاء و فاز خوراک مورد بررسی قرار می گیرد. سرعت تکان دهنده نقش مهمی در پایداری امولسیون و سرعت انتقال جرم فلز از میان غشاء مایع امولسیونی را دارد. شکل 6 اثر سرعت تکان دهنده بر استخراج فلز مس را نشان می دهد با افزایش سرعت تکان دهنده از 100rpm تا 300rpm میزان استخراج نیز از 41,23% تا 98,36% افزایش یافته از آنجا که توزیع اندازه گلوله وابسته به سرعت تکان دهنده است سرعت بالای تکان دهنده منجر به تشکیل تعداد گلوله های بیشتری شده و نیز گلوله هایی با اندازه های کوچکتر تشکیل می شود که خود این امر باعث افزایش سطح تماس بین فاز خوراک و فاز غشاء می شود و نرخ انتقال جرم را افزایش می دهد. که منجر به کاهش مقاومت در برابر انتقال جرم می شود. بالا بردن سرعت تکان دهنده از 300rpm تا 500rpm میزان استخراج کاهش یافته که این سرعت بالا باعث تورم و پارگی گلوله می شود. انتخاب سرعت تکان دهنده بهینه در عملکرد ELM تأثیر به سزایی دارد. و البته سرعت بالای تکان دهنده موجب انعقاد و در نهایت شکستن گلوله های امولسیون می شود. برای سرعت پایین تکان دهنده، اندازه گلوله های امولسیون افزایش و سطح مشترک در دسترس برای انتقال جرم کاهش می یابد [38].

بنابراین نیاز است که بهینه سرعت تکان دهنده برای عملکرد مطلوب غشاء انتخاب شود. سرعت بهینه تکان دهنده که باعث پایداری بهتر امولسیون و استخراج بالاتر می شود به ترکیب امولسیون و تجهیزات و نوع فلز استخراج شده بستگی دارد. در این آزمایش سرعت بهینه تکان دهنده 300rpm بوده است.



شکل 6. نمودار اثر سرعت تکان دهنده بر میزان جداسازی فلز مس با غلظت 100ppm

### نتیجه گیری

روش های مختلفی برای حذف فلزات سنگین وجود دارد و هر کدام در رنج غلظتی مشخصی کارایی خود را دارند اما در رقت های پایین استفاده از سیستم غشاء مایع امولسیونی مورد توجه محققین قرار گرفته است. این سیستم نسبت به دیگر روش های جداسازی از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه تر بوده و نیز گزینش پذیری

بسیار خوبی دارد. اما علاوه بر مزیت‌هایی که دارد دارای معایبی می‌باشد که بزرگترین آن تورم و نشت غشاء است. برای حل این مشکل و بهبود راندمان غشاء پارامترهایی مورد بررسی قرار گرفته است. یکی از این عوامل سرعت همزن می‌باشد که هرچه این سرعت بیشتر شده قطر قطرات امولسیون کوچکتر شده و امولسیون پایدارتر می‌باشد و علاوه بر آن سطح انتقال جرم آن نیز بیشتر می‌شود ولی از طرف دیگر پایداری زیادی که ایجاد می‌شود نیز در مرحله آخر شکستن امولسیون در دسرساز است. روش دیگری برای ساختن قطرات امولسیون وجود دارد که استفاده از اولتراسونیک است که در این روش ذرات با قطر کوچکتر به وجود می‌آید.

پارامتر دیگر مورد بررسی و موثر در پایداری غشاء غلظت و نوع سورفکتانت می‌باشد. مقدار کم سورفکتانت باعث ایجاد غشاء ضعیف و غلظت زیاد آن باعث به وجود آمدن مقاومت در برابر نفوذ می‌گردد. نوع امولسیون نیز در پایداری غشاء موثر است تورم اسمزی و همپنین پایداری امولسیون در سورفکتانت‌های مختلف متفاوت است.

از دیگر عوامل موثر در پایداری غشاء استخراج کننده می‌باشد و چون از دیگر اجزاء غشاء گران تر است انتخاب درست آن از نقطه نظر اقتصادی بسیار مهم می‌باشد. در بررسی اثر رقیق کننده نیز مشخص شد حضور و غلظت رقیق کننده در پایداری امولسیون اثر بسیار قابل توجهی دارد و افزایش غلظت فاز داخلی تا یک سطح مشخص باعث پایداری امولسیون و بعد از آن باعث ناپایداری امولسیون می‌گردد. البته در انتخاب رقیق کننده نیز باید نکات مهم لحاظ شود.

## منابع

- [1] Kentish S. E., Stevens G.W. (2001) " Innovations in separation technology for the recycling and re-use of liquid waste streams". Chem. Eng. J., 84, 149.
- [2] R.P. Cahn, N.N. Li, (1974) " Separation of phenol from wastewater by the liquid membrane". Separation Science and Technology 9 505–519.
- [3] Kumar Goyal, N.S Jayakumar, and M.A Hashim (2011) "Chromium removal by emulsion liquid membrane using [BMIM]+[NTf2]- as stabilizer and TOMAC as extractant," Kuala Lumpur.
- [4] N.N. Li, US Pat. 3 (1968) 410794.
- [5] J.W. Frankenfeld, R.P. Chan, N.N. Li (1981) "Extraction of copper by liquid membranes, Separation Science and Technology". 16 385–402
- [6] T.P. Martin, G.A. Davies (1977) "The extraction of copper from dilute aqueous solutions using a liquid membrane process". Hydrometallurgy 2 315–334.
- [7] T. Kitagawa, Y. Nishikawa, J. Frankenfeld, N.N. Li (1977) " Waste water treatment by liquid membrane process" . Environmental Science and Technology 11 ,602–605.
- [8] R.P and Li, N.N Cahn (1974) "Separation of phenol from wastewater by liquid mebrane". Separation Science, pp. 505-519,.
- [9] J.W. Frankenfeld, N.N. Li (1977) "Wastewater treatment by liquid ion exchange in liquid membrane system". in: N.N. Li (Ed.), Recent Developments in Separation Science, 3, CRC Press Inc, Cleveland Ohio, , pp. 285–292.
- [10] M. Chakraborty, C. Bhattacharya, S. Datta(2010) "Emulsion liquid membranes: definitions and classification, theories, module design, applications new directions and

perspectives in: V.S. Kislik (Ed.), *Liquid Membranes: Principles and Applications*. in *Chemical Separations and Wastewater Treatment*, Elsevier, pp. 141–199.

[11] Z. Gu, W.S. Ho, N.N. Li (1992) “Emulsion liquid membrane: design considerations”, in: W.S. Ho, K.K. Sirkar (Eds.), *Membrane Handbook*, Chapman & Hall, New York, pp. 656–700.

[12] L. Boyadzhiev, Z. Lazarova (1995) “Liquid membranes (liquid pertraction)”. in: R.D. Noble, S.A. Stern (Eds.), *Membrane Separations Technology. Principles and Applications*, Elsevier Science B.V., pp. 283–352.

[13] E. S. Matulevicius and N. N. Li (1975) “Facilitated transport through liquid membrane,” *Sep. Purif. Methods*, 4(1): 73-79.

[14] N. N. Li (1980) “Facilitated transport through liquid membrane,” *Journal of Membrane Science*, 3: 265.

[15] N. N. Li (1996) “Encapsulated and Separation by liquid surfactant membrane,” *Chemical Eng.*, 370: 325-327,

[16] Norman Li, “Separating hydrocarbons with liquid membrane,” November 12, 1968.

[17] J.P. Canselier, H. Delmas, A.M. Wilhelm, B. Abismail, *Ultrasound emulsification – An overview*, *Journal of Dispersion Science and Technology* 23 (2002) 333–349.

[18] N.N. Li, R.P. Chan, D. Naden, R.W.M. Lai (1983) “Liquid membrane processes for copper extraction”. *Hydrometallurgy* 9 , 277–305.

[19] P.R. Patnaik (1995) “ Liquid emulsion membranes: Principles, problems and applications in fermentation processes”, *Biotechnology Advances* 13 ,175–208.

[20] B. Sengupta, R. Sengupta, N. Subrahmanyam (2006) ” Copper extraction into emulsion liquid membranes using LIX 984N-C”. *Hydrometallurgy* 81,67–73

[21] S. Venkatesan, K.M.M.S. Begum (2009) “ Emulsion liquid membrane pertraction of benzimidazole using a room temperature ionic liquid (RTIL) carrier”. *Chemical Engineering Journal* 148, 254–262.

[22] S. Venkatesan, K.M.M.S. Begum (2009) “Emulsion liquid membrane pertraction of imidazole from dilute aqueous solutions by Aliquat-336 mobile carrier”. *Desalination* 236 , 65–77.

[23] M.A. Hasan, Y.T. Selima, K.M. Mohamed (2009) “ Removal of chromium from aqueous waste solution using liquid emulsion membrane”. *Journal of Hazardous Materials* 168, 1537–1541.

[24] M. Chiha, M.H. Samar, O. Hamdaoui (2006) “Extraction of chromium (VI) from sulphuric acid aqueous solutions by a liquid surfactant membrane (LSM)”. *Desalination* 194, 69–80.

[25] M.S. Gasser, N.E. El-Hefny, J.A. Daoud (2008) “Extraction of Co(II) from aqueous solution using emulsion liquid membrane”. *Journal of Hazardous Materials* 151, 610–615.

[26] Lifeng Zhao, Dejun Fei, Yagu Dang, Xiaolong Zhou, Jiali Xiao (2010) “Studies on the extraction of chromium(III) by emulsion liquid membrane” , *Journal of Hazardous Materials* 178 130–135

[27] Y. Wan, X. Zhang (2002) “Swelling determination of W/O/W emulsion liquid membranes”. *Journal of Membrane Science* 196 , 185–201.

[28] R.A. Kumbasar (2009) “ Cobalt-nickel separation from acidic thiocyanate leach solutions by emulsion liquid membranes (ELMs) using TOPO as carrier”. *Separation and Purification Technology* 68, 208–215.

[29] Yasser T. Mohamed, Ahmed H. Ibrahim (2012), “Extraction of Copper from Waste Solution Using Liquid Emulsion Membrane “,*Journal of Environmental Protection*, 3, 129-



134. [30] F. Nakashio, M. Goto, M. Matsumoto, J. Irie, K. Kondo, Role of surfactants in the behavior of emulsion liquid membranes – Development of new surfactants, *Journal of Membrane Science* 38 (1988) 249–260.
- [31] M. Alaguraj, K.Palanivelu, M.Velan (2009) “Removal of Cu (II) using emulsion liquid membrane”. *International Journal of ChemTech Research CODEN (USA): IJCRGG ISSN : 0974-4290 Vol.1, No.3* , pp 722-726, July-Sept
- [32] P.S. Kankekar, S.J. Wagh, V.V. Mahajani (2010) “Process intensification in extraction by liquid emulsion membrane (LEM) process: A case study; enrichment of ruthenium from lean aqueous solution”. *Chemical Engineering and Processing* 49, 441–448
- [33] B. Sengupta, M.S. Bhakhar, R. Sengupta (2007) “Extraction of copper from ammoniacal solutions into emulsion liquid membranes using LIX 84 I”. *Hydrometallurgy* 89 , 311–318
- [34] P.S. Kulkarni, S. Mukhopadhyay, M.P. Bellary, S.K. Ghosh (2002) “ Studies on membrane stability and recovery of uranium (VI) from aqueous solutions using a liquid emulsion membrane process”. *Hydrometallurgy* 64, 49–58
- [35] P.S. Kulkarni, V.V. Mahajani (2002) “ Application of liquid emulsion membrane (LEM) process for enrichment of molybdenum from aqueous solutions”. *Journal of Membrane Science* 201, 123–135.
- [36] R. Sabry, A. Hafez, A. MaalyKhedr, El-Hassanin (2007) ” Removal of lead by an emulsion liquid membrane”. Part I, *Desalination* 212, 165–175.
- [37] H. Matsumiya, T. Kageyama, M. Hiraide (2004) “Multielement preconcentration of trace heavy metals in seawater with an emulsion containing 8-quinolinol for graphite-furnace atomic absorption spectrometry”. *Analytica Chimica Acta* 507, 205–209.
- [38] J.M. Perera, G.W. Stevens (2009) “Use of emulsion liquid membrane systems in chemical and biotechnological separations”. *Handbook of Membrane Separations: Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications*, CRC Press, pp. 709–739.
- [39] P.S. Kulkarni, S. Mukhopadhyay, M.P. Bellary, S.K. Ghosh (2002) ” Studies on membrane stability and recovery of uranium (VI) from aqueous solutions using a liquid emulsion membrane process”. *Hydrometallurgy* 64, 49–58.
- [40] B. Abismail, J.P. Canselier, A.M. Wilhelm, H. Delmas, C. Gourdon (1999) “ Emulsification by ultrasound: drop size distribution and stability”. *Ultrasonics Sonochemistry* 6 75–83.
- [41] N. Othman, H. Mat, M. Goto (2006) “Separation of silver from photographic wastes by emulsion liquid membrane system”. *Journal of Membrane Science* 282, 171–177.
- [42] M.ALAGURAJ\*, K.PALANIVELU, M.VELAN(2009) “ Removal of Cu (II) using emulsion liquid membrane”. *International Journal of ChemTech Research Vol.1, No.3* , pp 722-726, July-Sept
- [43] Bina Sengupta, R. Sengupta, N. Subrahmanyam(2005) “Copper extraction into emulsion liquid membranes using LIX 984N-C” , *Chemical Engineering Department, Faculty of Technology and Engineering, The Maharaja Sayajirao University of Baroda , Vadodara* , 390 001, Gujarat, India .13 December
- [44] M.T.A. Reis, J.M.R. Carvalho (2004) “Modelling of zinc extraction from sulphate solutions with bis(2-ethylhexyl)thiophosphoric acid by emulsion liquid membranes”. *Journal of Membrane Science* 237, 97–107.
- [45] M.ALAGURAJ, K.PALANIVELU, M.VELAN (2009) “Removal of Cu (II) using emulsion liquid membrane”. *International Journal of ChemTech Research CODEN (USA): IJCRGG ISSN : 0974-4290 Vol.1, No.3* , pp 722-726, July-Sept

- [46] Rania Sabry, Azza Hafez, MaalyKhedra, Adel El (2007) -Hassaninb. “Removal of lead by an emulsion liquid” membrane, a Chemical Engineering and Pilot-Plant Department, National Research Center, Cairo, Egypt Desalination 212 165–175
- [47] Yasser T. Mohamed, Ahmed H. Ibrahim (2012), “Extraction of Copper from Waste Solution Using Liquid Emulsion Membrane “,Journal of Environmental Protection, 3, 129-134.