

غشاهای درون‌پلمیری برای استخراج فلزات خاکی نادر

زهرا دانش‌فر*

یزد، دانشگاه یزد، گروه مهندسی شیمی و پلیمر

چکیده ...

تقاضا برای عناصر نادر خاکی به دلیل کاربردهای بالقوه صنعتی در کاتالیزورها، آهنرباها، آلیاژهای باتری، سرامیک به‌طور قابل‌توجهی افزایش یافته است. علاوه بر این، خواص شیمیایی و فیزیکی مشابه این عناصر باعث شده که جداسازی آن‌ها دشوار باشد و پیشرفت در فرایند جداسازی این عناصر مزایای جهانی زیادی به همراه خواهد داشت. در میان روش‌های بهبودیافته، روش غشا به‌عنوان روشی پایدار با عملکرد آسان در جداسازی مورد توجه زیادی قرار گرفته است و غشاهای متعددی برای جداسازی طراحی شده‌اند. غشاهای درون‌پلمیری نسل جدید غشای غیر مایع است که با روش ساده ریخته‌گری محلولی حاوی فازهای مایع (استخراج‌کننده، نرم‌کننده/اصلاح‌کننده) و پلیمرهای پایه ساخته می‌شود. غشاهای درون‌پلمیری به دلیل امکان استخراج و دفع هم‌زمان، گزینه‌پذیری بالا، پایداری عالی، کاربرد ساده، هزینه نسبتاً کم و مصرف انرژی کم، مزایای زیادی دارند. بنابراین در این مطالعه مروری بر غشاهای درون‌پلمیری گزارش شده در مطالعات تا به امروز ارائه می‌شود و عملکرد، نفوذپذیری و پایداری غشا با توجه به پلیمر پایه، استخراج‌کننده، نرم‌کننده و اصلاح‌کننده‌های مورد استفاده بررسی می‌شود.

واژه‌های کلیدی:

عناصر نادر خاکی،
غشاهای مایع و غیر مایع،
غشای درون‌پلمیری،
نفوذپذیری،
پایداری

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

daneshfar@yazd.ac.ir

۱ مقدمه

به عنوان اولین و گسترده ترین روش های کاربردی برای جداسازی REE استفاده می شود. غشای مایع مانند حلالی برای فلز مورد نظر عمل می کند. حلالیت گونه منتقل شده توسط واکنش شیمیایی بین فلز و مولکول استخراج کننده (تشکیل کمپلکس فلز-استخراج کننده) کنترل می شود. بنابراین استخراج کننده نقش اساسی در فرایند جداسازی و جذب ترجیحی غشا دارد [۲]. به این نوع انتقال، انتقال تسهیل شده یا با واسطه می گویند. گزینش پذیری در این روش توسط تعادل در فرایندهای استخراج/دفع در سطح مشترک و سینتیک گونه های منتقل شده تحت فرایند انتقال جرم غیرتعادلی کنترل می شود. چندین نوع غشای مایع مانند غشای مایع توده ای (BLM, Bulk Liquid Membrane)، غشای مایع امولسیون (ELM, Emulsion Liquid Membrane)، غشای مایع نگه دارنده (SLM, Supported Liquid Membrane)، غشای مایع نگه دارنده الیاف توخالی (HFSLM, Hollow Fiber Dupported Liquid Membrane)، غشای شبه مایع الکترواستاتیک (ESPLM, Electrostatic Pseudo Liquid Membrane) توسعه یافتند [۲].

۳ غشاهای غیر مایع

غشاهای مایع به دلیل ناپایداری در طولانی مدت، کاربرد صنعتی ندارد. یکی دیگر از روش های موثر برای غلبه بر این مشکل اتصال استخراج کننده ها به غشا است. غشای غیر مایع به دو صورت غشاهای حک شده مولکولی/یونی (Molecular/Ion Imprinted Membranes) و غشاهای درون پلیمری (Polymer Inclusion Membranes, PIM) تقسیم می شود.

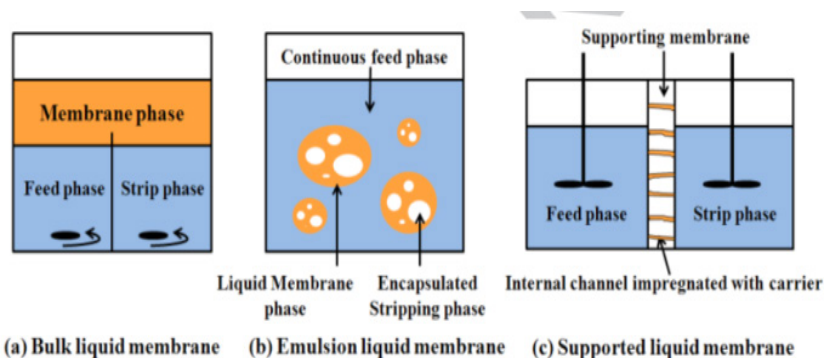
۱-۳ غشاهای حک شده مولکولی/یونی

در این نوع غشا از پلیمرهایی با انعطاف پذیری مناسب به عنوان ماتریس برای حفظ حفره ها با اندازه یا پیکربندی مولکولها

عناصر خاکی نادر (Rare Earths Elements) شامل ۱۵ لانتانید از لانتانیم (La) تا لوتسیم (Lu) با اعداد اتمی ۵۷-۷۱، همراه با ایتیریم (Y) و اسکاندیم (Sc) است. این عناصر به دلیل کاربردهای گسترده آن ها در فوتوالکترومغناطیس، مانند رسانه های لیزری و مواد مغناطیسی نقش مهمی در فناوری پیشرفته ایفا می کنند. تقاضا برای عناصر REE در صنایع کم کربن و انرژی های تجدیدپذیر مانند توربین های بادی، باتری های دستگاه های الکترونیکی سیار، همچنان در حال رشد است. جداسازی عناصر REE توسط روش هایی مانند استخراج با حلال، استخراج جامد جذب زیستی و غیره صورت می گیرد [۱]. استخراج مایع-مایع، یا حلالی پرکاربردترین و مرسوم ترین راه برای استخراج عناصر REE در مقیاس صنعتی است، اما همچنان مشکل بازده استخراج پایین، وجود ناخالصی ها در محصول نهایی، سطح تماس کم و از دست دادن ماده استخراج کننده در فاز آبی در فرایندهای مقیاس بزرگ وجود دارد [۱]. در سال های اخیر استفاده از روش جداسازی غشایی برای بازیابی عناصر REE از پساب و فاضلاب به دلیل مزایای فراوانی مانند گزینش پذیری و بازیافت بالا، بهره برداری آسان، حداقل حجم لجن ایجاد شده و تولید محدود مواد زائد، توجه بسیاری را به خود جلب کرده است. همچنین این روش به عنوان فرایندی ترکیبی که استخراج و دفع را به طور هم زمان، بدون عملیات گرمایش حرارتی مانند تقطیر و تبخیر ترکیب می کند، برجسته است. تحقیقات قابل توجهی در مورد روش غشایی برای جداسازی عناصر REE صورت گرفته و انواع مختلفی از غشاهای مایع و غیر مایع برای بهبود استخراج توسعه یافته اند.

۲ روش غشای مایع

غشای مایع با بازده سریع نفوذپذیری و عملکرد انتخابی انتقال،



شکل ۱ طرحواره (الف) غشای مایع توده ای، (ب) غشای مایع امولسیون، (ج) غشای مایع نگه دارنده [۳].

فیزیکی دقیقاً مشابه را برآورده کنند. علاوه بر این، به دلیل تشکیل پیوند هیدروژنی بین مونومرها و آب، تهیه پلیمرهای چاپ‌شده باید در حلال‌های غیرقطبی انجام شود. اما بسیاری از قالب‌ها را نمی‌توان در این حلال‌ها حل کرد، که به طور چشمگیری کاربرد روش چاپ را محدود می‌کند. غشای پلیمر حک‌شده با یون برای یون‌های لانتانیم La^{+3} ، پرازئودیمیم Pr^{+3} ، یوروپیم Eu^{+3} ، گادولینیم Gd^{+3} معرفی شدند [۳].

۳-۲ غشاهای درون‌پلمیری

غشاهای درون‌پلمیری (PIMs) به دلیل مزایایی که نسبت به سایر انواع غشاها دارند، علاقه زیادی در فرایندهای استخراج و جداسازی انواع گونه‌های فلزی و غیرفلزی پیدا کرده‌اند. از مزایای PIM می‌توان به موارد زیر اشاره کرد [۷-۸]:

۱. سهولت آماده‌سازی، به طوری که PIM را می‌توان با روش ریخته‌گری محلولی حاوی اجزای غشا شامل پلیمر پایه، استخراج‌کننده، نرم‌کننده و اصلاح‌کننده و سپس تبخیر حلال به دست آورد.

۲. تنوع زیادی از پلیمرها و استخراج‌کننده‌های مورد استفاده برای کمپلکس شدن با گونه هدف، بنابراین طیف گسترده‌ای از کاربردها مانند استخراج و انتقال یون‌های فلزی و ترکیبات آلی کوچک را امکان‌پذیر می‌کند.

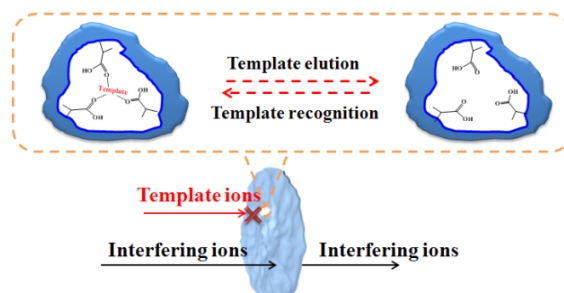
۳. کاهش قابل ملاحظه مقدار حلال‌های سمی مورد استفاده در این روش، در نتیجه اثرات زیست‌محیطی را به حداقل می‌رساند.

۴. امکان انجام هم‌زمان استخراج و استخراج مجدد که باعث صرفه اقتصادی و صرفه‌جویی در زمان است.

۵. پایداری بهبودیافته آن‌ها در مقایسه با انواع دیگر غشاهای مایع به این دلیل است که استخراج‌کننده توسط نیروهای فیزیکی-شیمیایی و گره‌خوردگی زنجیره‌های پلیمری پایه در ماتریس پلیمری نگه داشته می‌شود، بنابراین از دست دادن استخراج‌کننده و شستشو در هنگام تماس با محلول‌های آبی کمتر است.

۴ سازوکار انتقال جرم

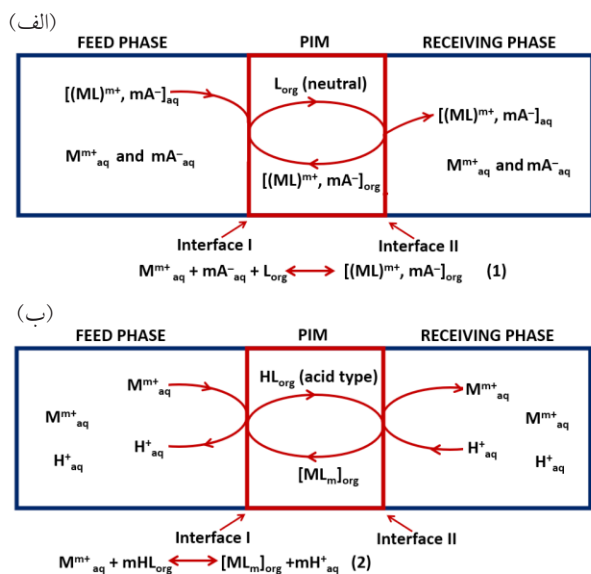
پدیده انتقال ماده از طریق فاز غشایی را می‌توان با انتقال غیرفعال یا انتقال فعال بیان کرد. در انتقال غیرفعال یا ساده فقط خواص فیزیکی غشا تأثیر دارد. به طوری که انتقال توسط اشتراک فلز بین محلول آبی و فاز غشا و نفوذ آن‌ها در غشا تحت تأثیر گرادیان غلظت کنترل می‌شود. در انتقال فعال یا تسهیل‌شده، غشا حاوی استخراج‌کننده است که در حلال آلی حل شده است، انتقال فلز مورد نظر از طریق فاز غشا بر اساس



شکل ۲ طرحواره سازوکار نفوذ در غشای حک‌شده یونی [۳].

یا یون‌های قالب استفاده می‌شود. فرایند جداسازی از طریق گروه‌های عاملی پلیمرها، از اصل انتخاب پذیری اندازه یا شکل پیروی می‌کند. پلیمرهای چاپ‌شده یونی با گزینش‌پذیری از پیش تعیین‌شده برای جداسازی یون‌های فلزی به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. طی فرایند چاپ یون، مونومرهای عاملی مناسب برای برهم‌کنش با یون‌های الگو معرفی می‌شوند و سپس گروه‌های عاملی مونومرها با واکنش‌های پیوند عرضی ثابت می‌شوند. چنین پلیمرهای حک‌شده میل خاصی به یون‌های زمینه نسبت به سایر یون‌های فلزی نشان می‌دهند. اگرچه بیشتر این نوع غشاها میل ترکیبی و گزینش‌پذیری بالایی نشان می‌دهند، سینتیک فرایند جذب/واجذب نامطلوب است. همچنین انتقال جرم به دلیل اینکه قالب و گروه‌های عاملی کاملاً در ماتریس‌های پلیمری تعبیه شده است، نسبتاً کند است. رویکرد جایگزین روش چاپ یون سطحی است که مزایای زیادی از جمله گزینش‌پذیری بالا، مکان‌های در دسترس‌تر، انتقال سریع جرم و سینتیک اتصال را نشان می‌دهند. غشای کارآمد تهیه شده با روش چاپ یون سطحی باید دارای ماتریس پایدار و نامحلول با گروه‌های فعال مناسب باشد که بتواند با یون‌های فلزی تعامل داشته باشد [۳]. سازوکارهای نفوذ تسهیل‌شده و تأخیر دو راه اصلی نفوذ برای غشای حک‌شده هستند. همان‌طور که در شکل ۲ نشان داده شده است، در سازوکار تأخیر، یون‌های الگوی هدف توسط مکان‌های چاپ‌شده روی غشا شناسایی و جذب می‌شوند؛ در حالی که یون‌های مزاحم توسط مکان‌های خاص انتخاب و از غشا عبور نمی‌کنند.

اگرچه مطالعه جذب و جداسازی عناصر REE توسط پلیمرهای چاپ‌شده در سال‌های اخیر توسعه یافته است، مقالات در مورد فیلم‌های چاپ‌شده با یون‌های خاکی نادر کم هستند. در حال حاضر، مونومرهای عاملی و عوامل پیوند عرضی برای سامانه‌های چاپ‌شده محدود است و نمی‌توانند توانایی تشخیص الگوهای خاص با ساختارهای شیمیایی یا اندازه‌های



شکل ۳ طرح‌واره انتقال یون‌های فلزی M^{m+} توسط PIM: (الف) انتقال هم‌سو تسهیل شده (PIM با استخراج‌کننده خنثی)، (ب) انتقال متقابل (PIM با استخراج‌کننده اسیدی) [۹].

استخراج‌کننده به‌عنوان سنگ‌های پله‌ای (Stepping Stones) عمل می‌کنند و یون‌ها با پرش از یک مکان به مکان دیگر از طریق غشاها حرکت می‌کنند.

۳. سازوکار پرش روی مکان‌های متحرک (Jumping on Mobile Sites): فلز با مهاجرت متوالی در چندین مکان متحرک از استخراج‌کننده حرکت می‌کند، این مدل برای SLM مناسب است تا مقادیر بالاتر ضرایب نفوذ را از طریق این نوع غشاها توضیح دهد. تاکنون سازوکارهای پیشنهادی انتقال برای غشا درون مولکولی عمدتاً شامل نفوذ استخراج‌کننده [۱۰]، پرش در مکان ثابت [۱۱]، پرش در مکان متحرک [۱۲] و ادغام میکرودامنه‌های مایع [۱۳] است. در مدل ادغام میکرودامنه‌های مایع، با افزایش مقدار استخراج‌کننده از یک غلظت آستانه، میکرودامنه‌هایی از استخراج‌کننده تشکیل می‌شود که در آن نرم‌کننده به‌عنوان حلال برای استخراج‌کننده عمل کرده و مسیرهای به هم پیوسته و متصل برای انتقال به‌وجود می‌آورد. براساس مطالعات انجام‌شده پیشنهاد شد که اصطلاح «انتقال تسهیل‌شده» در غشای پلیمری به سازوکار انتقال جفتی متشکل از نفوذ فیزیکی و واکنش شیمیایی برگشت‌پذیر اشاره دارد. برخی از محققان مدل‌های پدیدارشناسی را برای توصیف ریاضی انتقال تسهیل‌شده از طریق غشاها با استخراج‌کننده مکان ثابت پیشنهاد کردند. کاسلر و همکاران دریافتند که انتقال تسهیل‌شده تنها در صورتی امکان‌پذیر است که غلظت استخراج‌کننده از

مدل شامل مراحل: ۱- نفوذ فلز در لایه راکد محلول خوراک، ۲- تشکیل کمپلکس بین فلز و استخراج‌کننده در فصل مشترک بین محلول خوراک و فاز غشا، ۳- نفوذ کمپلکس استخراج‌کننده - فلز در فاز غشا به فصل مشترک غشا/محلول دفع، ۴- تجزیه کمپلکس و احیای استخراج‌کننده و ۵- نفوذ فلز در محلول دفع است. استخراج‌کننده به‌عنوان کاتالیزور عمل می‌کند؛ زیرا با افزایش سرعت انتقال، حلالیت فضای شیمیایی در غشا را افزایش می‌دهد. انتقال مواد زمانی متوقف می‌شود که گرادیان غلظت بین محلول خوراک و دفع صفر باشد. اگر فقط یک فلز در حال انتقال باشد، انتقال از نوع تسهیل‌شده ساده است و اگر محلول خوراک شامل دو گونه باشد که قادر به ارتباط با استخراج‌کننده هستند، انتقال از نوع تسهیل‌شده جفت است و دو احتمال وجود دارد: در مورد انتقال هم‌سو (شکل ۳ الف)، جفت‌های یونی M^{m+} و mA^- (آنیون‌های A) موجود در فاز خوراک استخراج می‌شوند و توسط استخراج‌کننده خنثی (L) قابل برگشت هستند. فرایندهایی که در فصل مشترک خوراک/غشا و غشا/دفع اتفاق می‌افتد را می‌توان با معادله (۱) توصیف کرد. کاتیون و آنیون در همان جهت محلول خوراک به محلول دفع، تحت اثر ترکیبی گرادیان غلظت، به‌ویژه تشکیل کمپلکس با استخراج‌کننده، مهاجرت می‌کنند. در مورد انتقال متقابل، زمانی که استخراج‌کننده موجود در PIM از نوع اسیدی یا بازی است، فرایند بر اساس سازوکار تبادل پروتون-کاتیون است: کاتیون‌ها در جهت مخالف پروتون‌ها (از محلول‌های pH زیاد به محلول‌های pH کم) مهاجرت می‌کنند. تعادل در فصل مشترک محلول خوراک/غشا را می‌توان با معادله (۲) توصیف کرد [۹]. در شکل ۳ فرایندهای انتقال هم‌سو و متقابل برای یون‌های فلزی M^{m+} درون PIM حاوی انواع مختلف استخراج‌کننده مشاهده می‌شود.

به‌طور کلی چندین مدل برای انتقال تسهیل‌شده پیشنهاد شده است [۷].

۱. سازوکار نفوذ محلول (Solution-diffusion Mechanism): استخراج‌کننده در فاز غشا متحرک است و مهاجرت کمپلکس (فلز- استخراج‌کننده) و استخراج‌کننده در جهت مخالف فاز غشا است. این نوع سازوکار در مورد غشاها مایع مانند SLM و BLM مطلوب است.

۲. سازوکار پرش بر روی مکان‌های ثابت (Jumping on Fixed Sites): فلز با اتصال به چندین مکان ثابت از استخراج‌کننده که مکان‌های برهم‌کنش محسوب می‌شوند، به‌طور متوالی حرکت می‌کند، این نوع سازوکار در غشاها جامد مانند PIM رایج است. فرض بر این است که مولکول‌های

و پایداری در محیط بسیار اسیدی و قلیایی مورد بررسی قرار گرفت و با PIM‌هایی با ترکیب مشابه تهیه‌شده با استفاده از پلیمر پایه PVC مقایسه شد [۱۸]. نتایج نشان داد که عملکرد انتقال PIM حاوی PSF برای انتقال یون کروم (VI) یک‌سوم کمتر از PIM بر پایه PVC است، که به دلیل آب‌دوستی کمتر غشا PSF نسبت به غشا PVC است. با این حال، همان‌طور که انتظار می‌رفت، غشا PSF در مقایسه با غشا PVC، پایداری بالاتری نشان داد که به دلیل وجود گروه‌های آروماتیک و گروه‌های سولفونیل غیرقابل تجزیه در پلی‌سولفون است. اخیراً، استفاده از PVDF به‌عنوان پلیمر پایه در ساخت PIM به دلیل خواص برجسته آن مانند مقاومت شیمیایی خوب، استحکام مکانیکی زیاد، پایداری حرارتی و آب‌گریزی زیاد در مقایسه با سایر مواد پلیمری توجه فزاینده‌ای را به خود جلب کرده است [۱۶]. استفاده از کوپلیمرها برای ساخت PIM پایدار برای استفاده طولانی‌مدت و بهبود سرعت استخراج و جداسازی اهمیت دارد. مطالعات روی سرعت استخراج و پایداری آن‌ها در شرایط مختلف نشان دادند که این نوع غشاهای کوپلیمری در مقایسه با PIM بر پایه پلیمرهای معمولی برتری دارند [۱۶]. این برتری را به افزایش زبری غشا نسبت داده که منجر به سطح تماس بالاتر با محلول و توانایی جلوگیری از شسته شدن فاز مایع در حین استفاده از آن می‌شود. مطالعات نشان دادند که کوپلیمر PVDF-HFP پرکاربردترین کوپلیمر در ساخت PIM در چند سال گذشته است [۱۶]. علاقه روزافزون به استفاده از PVDF-HFP برای ساخت PIM به دلیل آب‌گریزی بالا، پایداری حرارتی، استحکام مکانیکی و مقاومت عالی در برابر طیف وسیعی از مواد شیمیایی است. علاوه بر این، به دلیل دمای T_g نسبتاً پایین ($T_g = 40^\circ\text{C}$)، PVDF-HFP در دمای اتاق به‌صورت لاستیکی است که برای ساخت غشا مناسب است. در نهایت معرفی پلیمرهای پیوند عرضی افق جدیدی برای آماده‌سازی PIM با پایداری بالاتر و نفوذپذیری بهبود یافته ارائه می‌دهد [۱۶]. این نوع پلیمرها حاوی ساختار شبکه‌ای از دو یا چند نوع زنجیره پلیمری است که از طریق پیوندهای کووالانسی یا یونی به یکدیگر متصل شده‌اند. در نتیجه، پلیمرهای پیوند عرضی محیط پریپیچ‌وخم بیشتری به‌وجود آورده که می‌تواند تحرک فاز مایع درون غشا را محدود کند و پایداری آن را در برنامه طولانی‌مدت افزایش دهند. علاوه بر این، شبکه تشکیل شده می‌تواند تغییراتی را در سایر خواص فیزیکی یا شیمیایی مانند افزایش پایداری ابعادی، حرارتی و مکانیکی مناسب برای کاربرد طولانی‌مدت ایجاد کند [۱۹]. به‌عنوان مثال غشای تهیه‌شده از شبکه پلیمری حاوی پلیمر PVDF-HFP و پلی‌اتیلن‌گلیکول دی‌متاکریلات

حد نفوذ فراتر رود [۱۴]. درحالی‌که نوبل و همکاران بیان کردند که چنین محدودیتی وجود ندارد و انتقال تسهیل‌شده از طریق غشاها با استخراج‌کننده مکان ثابت مشابه غشاهای دارای استخراج‌کننده متحرک آزاد است [۱۵]. در نهایت با وجود سازوکارهای انتقال گزارش‌شده برای غشا PIM، بهتر است که اطلاعات ریزساختاری بیشتر مورد بحث قرار بگیرند. در ادامه با توجه به مزایای ذکرشده در مورد غشای درون‌پلمیری، نقش اجزای غشا PIM بر عملکرد استخراج، نفوذپذیری و پایداری مورد ارزیابی قرار می‌گیرد.

۵ پلیمرهای مورد استفاده برای تهیه غشای درون‌پلمیری

پلیمر به‌عنوان پایه‌ای برای نگه‌داشتن فاز مایع و تأمین استحکام مکانیکی غشا PIM عمل می‌کند. بیشتر PIM‌های تهیه‌شده از دو هموپلیمر اصلی پلی‌وینیل کلرید (PVC, Poly(Vinyl Chloride)) و تری‌استات سلولز (CTA, Cellulose triAcetate) ساخته شدند. علاوه بر این، انواع پلیمرهای دیگر مانند پلی (وینیلیدن‌فلوراید) (PVDF, Poly(Vinylidene Fluoride))، پلی‌سولفون (PSF, Polysulfone) و کوپلیمرها از جمله پلی (وینیلیدین فلوراید-کو-هگزافلوروئوروپروپیلن) (PVDFHFP) مورد استفاده قرار می‌گیرند. پلیمرهای گرم‌انرم از زنجیره‌های خطی پلیمری تشکیل شده‌اند و استحکام مکانیکی غشای حاوی پلیمر گرم‌انرم ترکیبی از نیروهای بین‌مولکولی و گره‌خوردگی زنجیره‌های پلیمری است. نیروهای بین‌مولکولی کنترل‌کننده‌ی انعطاف‌پذیری غشا است به‌طوری‌که نیروهای بین‌مولکولی بالا منجر به غشای صلب می‌شود. دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) برای پلیمر آمورف و دمای ذوب (T_m) برای پلیمر بلوری اغلب برای مشخص کردن انعطاف‌پذیری ذاتی پلیمر و ویژگی‌های ریزساختاری آن استفاده می‌شود. هر دو حوزه آمورف و بلوری در پلیمر گرم‌انرم وجود دارد. در دماهای کمتر از دمای انتقال شیشه‌ای (T_g , Glass Transition Temperature)، پلیمر سفت و شیشه‌ای است و زنجیره‌های پلیمری قادر به تغییر صورت‌بندی (Conformation) خود نیستند. از آنجایی که تصور می‌شود این شرایط برای انتقال یون‌های فلزی در غشاها نامطلوب است، نرم‌کننده‌ها اغلب به پلیمر اضافه می‌شوند تا مقدار T_g را کاهش و انعطاف‌پذیری غشا را افزایش دهند [۱۶]. مطالعات نشان دادند که سرعت استخراج و دوام در محیط‌های اسیدی و قلیایی برای PIM حاوی سلولز مانند سلولز استات پروپیونات (Cellulose Acetate Propionate)، سلولز استات بوتیرات (Cellulose Acetate Butyrate) بیشتر از غشا بر پایه پلیمر CTA است [۱۷]. استفاده از پلی‌سولفون در ساخت PIM از نظر سرعت استخراج

آبی مهاجرت کرده یا تراوش کند و لایه‌ای روی سطح غشا تشکیل دهد. این لایه مانعی اضافی برای انتقال یون‌های فلزی در سراسر غشا ایجاد می‌کند. نتایج نشان می‌دهد که تراوش به سازگاری بین نرم‌کننده و پلیمر پایه بستگی دارد [۷]. علاوه بر این، نرم‌کننده بیش از اندازه می‌تواند استحکام مکانیکی غشا را کاهش داده، استفاده از غشا در شرایط عملی را غیرممکن کند. با توجه به نفوذ یون‌های فلزی درون غشا PIM گرانروی نرم‌کننده پارامتر مهمی برای سرعت انتقال در غشا است. گرانروی و ضریب نفوذ نسبت عکس دارند و با افزایش گرانروی، نفوذ و در نتیجه انتقال کاهش می‌یابد. رایج‌ترین نرم‌کننده‌های مورد استفاده عبارتند از دی‌بوتیل سباتات (DBS, Dibutylsebacate)، بیس (۱-بوتیل پنتیل) آدیپات (BBPA, Bis(1-butylpentyl) adipate)، ۲-نیترو فنیل اکتیل اتر (2-NPOE2-Nitrophenyl ether) و ۲-نیترو فنیل پنتیل اتر (2-Nitrophenyl pentyl ether NPPE). همچنین استخراج‌کننده مانند نمک‌های آمونیوم نوع چهارم و استرهای اسید فسفریک نیز می‌توانند به‌عنوان نرم‌کننده عمل کنند [۲۰].

۵-۲ استخراج‌کننده

استخراج‌کننده برای انتقال گونه مورد نظر توسط غشاهای پلیمری استفاده می‌شود، به طوری که استخراج‌کننده مسئول اتصال با یون‌های مورد نظر از محلول آبی است و به انتقال فلز درون غشا کمک می‌کند [۷]. علاوه بر این استخراج‌کننده، گزینش‌پذیری غشا در استخراج یون‌های فلزی هدف و بازده انتقال مختلف به دلیل تفاوت در سازوکارهای مختلف تشکیل کمپلکس را فراهم می‌کند. انواع مختلفی از عوامل استخراج‌کننده برای استخراج یون‌های فلزی وجود دارد: بازی، اسیدی و کی‌لیت‌کننده (Chelating)، خنثی یا حل‌شونده (Solvating) و ماکرو حلقوی و ماکرومولکولی. سه دسته اصلی استخراج‌کننده‌ی اسیدی، حل‌شونده و بازی برای جداسازی فلزات خاکی نادر استفاده شده‌اند [۲۱]. همچنین برخی از استخراج‌کننده‌های کی‌لیت‌کننده نیز برای جداسازی فلزات خاکی نادر پیشنهاد شده‌اند. شکل ۴ برخی از متداول‌ترین استخراج‌کننده‌های استفاده شده برای جداسازی این‌گونه فلزات را نشان می‌دهد. استخراج عناصر REE عمدتاً با استفاده از استخراج‌کننده‌های ارگانوفسفره، آمیدها، لیگاندهای فوق مولکولی انجام می‌شود. در میان آنها، بیشتر از دی- (۲-اتیل‌هگزیل) فسفریک اسید (Di-(2-D2EHPA, ethylhexyl)phosphoric acid)) به دلیل خواص جداسازی خوب، سینتیک خوب، حلالیت کم در فاز آبی و پایداری شیمیایی زیاد، استفاده می‌شود.

(poly(ethylene glycol) dimethacrylate) نشان داد که مقدار شار اولیه بالاتری از یون را (۵۰ مرتبه بیشتر) در مقایسه با غشای تهیه شده با استفاده از پلیمرهایی مانند PVDF-HFP یا PVC دارد. افزایش قابل توجه در انتقال یون در غشای PVDF-HFP/PEG-DMA ایجاد شده با پیوند عرضی به ماهیت آب‌دوست PEG در ساختار پلیمری غشای ساخته شده مرتبط است. همچنین غشای مورد نظر پایداری بهتری نشان داد؛ به طوری که میزان کمی استخراج‌کننده در طول پنج چرخه انتقال متوالی حفظ شد. برخلاف سایر انواع PIM، غشای مورد نظر به دلیل دمای انتقال شیشه‌ای پایین پلیمر PVDF-HFP، نیازی به استفاده از نرم‌کننده ندارند که باعث کاهش هزینه ساخت غشا می‌شود [۱۶].

۵-۱ نرم‌کننده

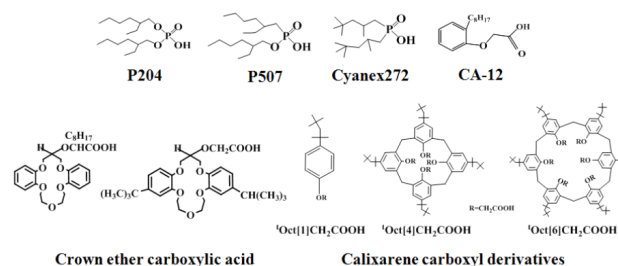
زنجیره‌های مولکولی پلیمر در PIM با ترکیبی از انواع مختلف نیروهای جاذبه مانند نیروهای واندروالس، قطبی و ... کنار هم قرار دارند. این نوع نیروها اغلب منجر به لایه‌ای غشای نازک غیرقابل انعطاف، سفت و سخت با ساختاری سه‌بعدی در ماتریس پلیمری می‌شوند که برای نفوذ یون فلزی نامطلوب است [۱۶]. در نتیجه، نرم‌کننده‌ها اغلب برای افزایش شار گونه‌های فلزی و همچنین نرمی و انعطاف‌پذیری غشا استفاده می‌شوند. نرم‌کننده بین مولکول‌های پلیمر نفوذ کرده، گروه‌های قطبی پلیمر را با گروه‌های قطبی خود خنثی می‌کند. همچنین فاصله بین مولکول‌های پلیمر را افزایش و باعث کاهش نیروهای بین مولکولی می‌شود. رابطه بین عملکرد غشا و غلظت نرم‌کننده و همچنین ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نرم‌کننده پیچیده است. این امر به دلیل خواص ضروری که اغلب برای نرم‌کننده مورد نیاز است، پیچیده‌تر می‌شود. از جمله این خواص می‌توان به سازگاری خوب با پلیمر پایه، فراریت کم، گرانروی کم، ثابت دی‌الکتریک بالا، مقاومت خوب در برابر مهاجرت از پلیمر پایه، هزینه کم و سمیت کم اشاره کرد. با این وجود، تلاش قابل توجهی برای روشن کردن تأثیر نرم‌کننده بر عملکرد غشا انجام شده است. مطالعات نشان می‌دهد که عدم تحرک کمپلکس‌های یون فلزی در غشا با ثابت دی‌الکتریک و گرانروی مواد شیمیایی تعیین می‌شود. اگر از غشا با ثابت دی‌الکتریک بالا استفاده شود، جداسازی یون به‌طور موثر انجام می‌شود و این کارایی جداسازی گونه‌های فلزی را از محلول خوراک تا دفع متعادل می‌کند [۷]. نتایج نشان می‌دهد غشای تهیه شده با غلظت کم از نرم‌کننده، سخت و شکننده است و در غلظت‌های بسیار بالا، انتقال جرم در غشاها به‌خوبی انجام نمی‌شود. در این حالت نرم‌کننده اضافی می‌تواند به سطح مشترک غشا/محلول

n-اکتیل (TOPO Tri-n-octyl Phosphine Oxide) و دی‌بوتیل بوتیل فسفونات (Dibutyl Butyl Phosphonate, DBBP) هستند. اینگونه ترکیبات گزینش‌پذیری بالایی به ویژه در برابر اکتینیدها و لانتانیدها از خود نشان می‌دهند. علاوه بر این، مایعات یونی را می‌توان به‌عنوان استخراج‌کننده خنثای دیگر استفاده کرد. این مایعات معمولاً حاوی نمک‌هایی با خاصیت تبادل آنیونی و کاتیونی هستند. استخراج‌کننده نوع ماکرو حلقوی و ماکرومولکولی دارای گزینش‌پذیری فوق‌العاده هستند و با انواع مختلف یون‌ها (کاتیون‌ها، آنیون‌ها و خنثی) کمپلکس‌های پایدار را تشکیل می‌دهند. این نوع استخراج‌کننده‌ها حلالیت کمی در محلول‌های آبی دارند. اترهای تاج (Crown Ethers)، تاج‌های کلکس و سیکلودکسترین‌ها (Cyclodextrins) چند نمونه از استخراج‌کننده ماکرو حلقوی و ماکرومولکولی هستند. با این حال، سنتز آن‌ها بسیار پرهزینه است و بنابراین به‌صورت تجاری تولید نمی‌شود. برای استخراج فلزات قلیایی، فلزات سنگین، آنیون‌ها و لانتانیدها استفاده می‌شوند. اگرچه اکثر این استخراج‌کننده‌ها هنوز به‌صورت تجاری در دسترس نیستند. با این حال، حتی اگر سنتز آن‌ها گران است، در مقایسه با مقدار مورد نیاز در استخراج با حلال، مقدار نسبتاً کمی از استخراج‌کننده برای تهیه غشا لازم است [۲۱].

۶ ویژگی‌های غشای PIM

۶-۱ ریزساختار

یکی از جنبه‌های مهم از غشاهای درون‌مولکولی، ریزساختار غشا است که توزیع استخراج‌کننده را در ماتریس پلیمری تعیین می‌کند و در نهایت بر بازده انتقال تأثیر می‌گذارد. در نتیجه، تلاش‌های پژوهشی قابل توجهی برای روشن شدن این موضوع که آیا غشاها دارای ساختار همگن یا متخلخل هستند که در آن حفرات با فاز مایع پر شده است، اختصاص یافته است. ریزساختار PIM توسط عواملی مانند ترکیب غشا، نوع پلیمرهای مورد استفاده و سازگاری بین اجزای غشا کنترل می‌شود. تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی ارائه شده در مطالعات مختلف روی غشاهای حاوی پلیمر پایه CTA، سلولز استات (Cellulose Acetate, CA) و PVDF نشان داد که این غشاها دارای سطحی با ساختار متخلخل هستند. با این حال، برای غشاهای CTA و CA، ریزساختار سطح در حضور نرم‌کننده یا استخراج‌کننده، صاف‌تر شده و تخلخل کمتری نشان می‌دهد. به عبارت دیگر غشا همگن‌تر شده است [۷]. از طرف دیگر غشاهای حاوی PVDF در حضور استخراج‌کننده و نرم‌کننده ساختار متخلخلی



شکل ۴ استخراج‌کننده‌های رایج برای جداسازی REE [۳].

استخراج‌کننده بازی یا آنیونی با یون‌های فلزی در خوراک کمپلکس آنیونی تشکیل داده و باعث استخراج می‌شود. استخراج‌کننده بازی عمدتاً ترکیبات مبتنی بر آمین با جرم مولکولی زیاد از جمله ترکیبات آمونیوم چهارتایی مانند تری-اکتیل متیل آمونیوم نیترات (Aliquat336 tri-octyl Methylam-), و آمین‌های نوع سوم مانند تری‌متیل آمین (Monium nitrate) و آمین‌های نوع سوم مانند تری‌متیل آمین (Trimethylamine) است. در استخراج‌کننده اسیدی، تبادل بین یون فلزی و یون هیدروژن موجود در استخراج‌کننده صورت می‌گیرد. البته فرایند پیچیده‌تر از آن است و استخراج‌کننده‌های اسیدی معمولاً به‌عنوان دایمر یا الیگومرهای بزرگ‌تر در محلول‌های آلی غیرقطبی تجمع می‌یابند. این تجمع باعث کاهش قطبیت آن‌ها می‌شود و کمپلکس تشکیل شده با فلز ممکن است حاوی اسید آلی تفکیک نشده باشند. بدیهی است که استخراج فلزات حاکی نادر با اینگونه استخراج‌کننده‌ها با افزایش pH محلول خوراک بهبود می‌یابد، در حالی که فرایند دفع با افزایش اسیدیته فاز دفع ارتقا می‌یابد. استخراج‌کننده‌های اسیدی شامل اسیدهای ارگانوفسفره مانند بیس (۲،۴،۴)-تری‌متیل پنتیل فسفینیک اسید (Bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic Acid)، بیس (۲،۴،۴)-تری‌متیل پنتیل دی تیوفسپینیک اسید (Bis(2,4,4-trimethylpentyl)dithiophosphinic Acid)، بیس (۲،۴،۴)-تری‌متیل پنتیل مونو تیوفسپینیک اسید (Monothiophosphinic Acid (2,4,4-trimethylpentyl)), اسیدهای سولفونیک (به‌عنوان مثال، دی‌نونیل نفتالین سولفونیک اسید (Dinonylnaphthalene Sulfonic Acid)) هستند. همچنین ترکیبات هیدروکسی‌اکسیم‌ها و کینولین‌ها که دارای خواص اسیدی و کیلیت‌کننده هستند، استفاده می‌شود [۲۱]. در استخراج‌کننده خنثی یون فلزی از طریق سازوکار حل‌شوندگی واکنش می‌دهد و توسط برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک کنترل می‌شود. اکثر استخراج‌کننده‌های خنثی یا حل‌شونده تجاری، ترکیبات مبتنی بر فسفر مانند تری-n-بوتیل فسفات (TBP Tri-n-butyl Phosphate)، اکسید فسفین تری-

به طوری که همبستگی مثبت بین نفوذپذیری یون فلز و زبری سطح غشا نیز مشاهده شد. همان‌طور که قبلاً ذکر شد غلظت نرم‌کننده بر نفوذپذیری غشا اثر می‌گذارد؛ در غلظت‌های کم نرم‌کننده نفوذپذیری غشا کاهش یافته و در غلظت‌های زیاد نرم‌کننده هم نفوذپذیری کم می‌شود. با این حال، Gyves و همکارانش نشان داده‌اند که کاهش نفوذپذیری با افزایش محتوای نرم‌کننده در غشاها به افزایش گرانروی غشا مربوط می‌شود که اثر نرم‌کنندگی و همچنین حرکت استخراج‌کننده را محدود می‌کند. از یک طرف، وجود نرم‌کننده برای تشکیل ریزدامنه‌های مایع حاوی استخراج‌کننده و نرم‌کننده که انتقال یون‌های فلزی را تسهیل می‌کند، ضروری است. از سوی دیگر، افزایش محتوای نرم‌کننده می‌تواند برهم‌کنش‌های بین نرم‌کننده و زنجیره‌های پلیمری را افزایش دهد و باعث کاهش وقوع حوزه‌های مایع شود [۱۳]. علاوه بر این در مطالعات مشاهده شد که ضرایب نفوذپذیری بسته به غلظت استخراج‌کننده تغییر می‌کند، به طوری که با افزایش غلظت استخراج‌کننده، ضرایب نفوذپذیری افزایش یافته و شار یون‌های فلزی کاهش یافته است. دلیل این امر به تشکیل ریزساختار چند لایه در غشاها با غلظت بالا از استخراج‌کننده یونی است. همان‌طور که قبلاً ذکر شد نیروی محرکه در غشا PIM اساساً گرادیان غلظت گونه فلزی یا گونه دیگری است که به‌عنوان یون انتقالی جفت شده شناخته می‌شود [۲۲]. مشاهده شد که ضرایب نفوذپذیری بستگی به اسیدیته فاز خوراک دارد و ضرایب نفوذپذیری در نتیجه افزایش غلظت اسید کاهش یافت. در این مورد، تفاوت در pH بین محلول‌های خوراک و دفع، گرادیان غلظتی از یون پروتون در سراسر غشا ایجاد کرده است [۲۰]. همچنین نیروی محرکه می‌تواند تحت تأثیر تحرک یون انتقالی جفت شده در فاز آلی غشا قرار گیرد. این نتیجه در چندین مطالعه که در آن آزمایش‌های انتقال با چندین یون جفت شده مختلف تحت گرادیان غلظت مشابهی انجام شد، مشهود است. در این مطالعات، انتقال بهتر یون فلزی هدف زمانی که یون‌هایی با انرژی آب پوشیده پایین‌تر به‌عنوان یون محرک استفاده می‌شوند، گزارش شد. یون‌ها در محلول‌های آبی آب پوشیده می‌شوند و از آنجایی که فاز غشا آب‌گریز است، تصور می‌شود که انتقال چنین یون‌های آب پوشیده بسته به انرژی آب پوشی آن‌ها یا تعداد مولکول‌های آب متصل، محدود می‌شود [۲۲].

۶-۳ پایداری

با تمام مزیت‌های ذکر شده در مورد PIM در مقایسه با غشاهای مایع و غیرمایع، مشکلات پایداری در PIM به دلیل مهاجرت

دارند و اندازه منافذ با غلظت استخراج‌کننده و نرم‌کننده افزایش می‌یابد [۷]. در مطالعه‌ای تفاوت‌های مشخصی را بین غشا CTA خالص، غشای CTA در حضور نرم‌کننده و غشای CTA در حضور نرم‌کننده و استخراج‌کننده ماکروسیکلیک مختلف گزارش شد. تصاویر غشای CTA خالص، ماتریس پلیمری بسیار متخلخلی با اندازه منافذ نسبتاً یکنواخت در محدوده زیر میکرومتر را نشان داد. با اضافه شدن نرم‌کننده 2-NPOE این منافذ ناپدید شدند و غشای متراکمی تشکیل شد و افزودن استخراج‌کننده ماکروسیکلیک باعث تشکیل غشا با ریزساختار با لایه‌های مجزا شد [۲۲]. در مطالعه‌ای مشخص شد که با افزودن کوپلیمر تصادفی (اتیلن وینیل‌الکل) (Poly (Vinyl Alcohol-co-ethylene), EVOH) آب‌دوست به غشا بر پایه PVDF، حفرات بیشتری در سطح و مجراهای داخلی بیشتر و بزرگتری تشکیل شد که باعث افزایش نفوذپذیری در غشا شده است [۲۳]. از آنجا که PIMها معمولاً روی سطح شیشه‌ای ریخته می‌شوند، ریزساختار سطح غشا در سمت شیشه می‌تواند کاملاً متفاوت از سطح غشا در معرض هوا باشد. وانگ و همکاران [۲۴] هنگامی که ریزساختار سطح برای غشا بر پایه PVC/Aliquat 336 بررسی کردند، سطح صاف‌تری را در سطح مشترک شیشه/غشا گزارش کردند. با این حال، این تفاوت با افزایش غلظت Aliquat 336 به بالای ۵۰٪ وزنی کاهش می‌یابد. با توجه به این که Aliquat 336 می‌تواند نقش نرم‌کننده را بازی کند و این واقعیت که می‌تواند ترجیحاً به سطح غشا/هوا مهاجرت می‌کند، نتایج گزارش شده در این مطالعات نشان‌دهنده تأثیر احتمالی نرم‌کننده بر زبری سطح غشا است.

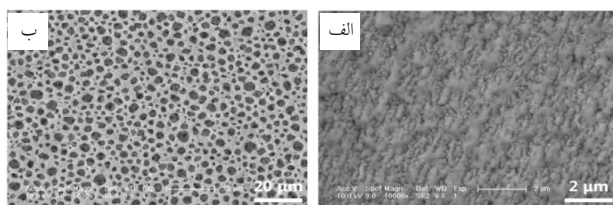
۶-۲ نفوذپذیری

نرخ انتقال یون فلزی توسط غشای PIM مسلماً عاملی تعیین‌کننده در تجاری‌سازی این فناوری است. پدیده‌های انتقال به ویژگی‌های غشا از جمله ریزساختار غشا، ترکیب غشا، خواص فیزیکی و شیمیایی فلز هدف و همچنین شیمی محلول‌های آبی مربوط می‌شوند. در موارد خاص، غلظت بالای استخراج‌کننده اثر تاج ممکن است منجر به لایه نازک بلوری شده و ریزساختاری با لایه‌های مجزا تشکیل شود [۲۲]. این ریزساختار برای انتقال گونه مورد نظر درون PIM نامطلوب است و اغلب شار ضعیفی را نشان می‌دهد. زبری سطح غشا نیز پارامتر ریزساختاری مهمی است. وانگ و همکاران [۲۴] افزایش جزئی اما قابل‌تشخیصی در انتقال یون فلزی را هنگامی که بخش زبر PIMs در معرض محلول خوراک قرار گرفت، گزارش کردند. این با مطالعات دیگر مطابقت دارد،

افزودن پلی (بوتیلن آدیپات ترفتالات) (Poly (Butylene Adi- (Pate Terephthalate), PBAT) به PIM بر پایه CTA به شدت بر نفوذپذیری کروم (VI) تأثیر می‌گذارد [۲۵]. پلیمر PBAT با دمای انتقال شیشه‌ای کم $T_g = -31^\circ\text{C}$ و بلورینگی پایین، به دلیل اثر نرم‌کنندگی القایی آن، به شدت خواص مکانیکی غشا را تغییر می‌دهد. بنابراین، بلورینگی PIM کاهش می‌یابد و پایداری آن به دلیل حفظ بهتر استخراج‌کننده توسط ماتریس CTA/PBAT بهبود می‌یابد. Sellami و همکاران گزارش کردند که افزودن ۱۰ درصد وزنی تترادکانول باعث افزایش اثر نرم‌کنندگی آب در غشا بر پایه PVC /پلی (اتیلن-کو-وینیل استات) می‌شود و اجازه می‌دهد تا غشایی با پایداری بالا (تا ۲۴ چرخه) به دست آید [۲۵].

۷ مطالعات انجام شده برای جداسازی عناصر نادر خاکی توسط PIM

هوانگ و همکاران از PIM جدیدی برای جداسازی و استخراج یون لوتیم Lu^{+3} از محلول حاوی عناصر لوتیم، لانتانیم La و ساماریوم Sm استفاده کردند. ترکیب غشا ۶۰٪ وزنی PVDF و ۴۰٪ دی (۲-اتیل هگزیل) فسفینیک اسید به عنوان استخراج‌کننده و نرم‌کننده است. ساختاری با منافذ مرتب‌شده به صورت سلسله‌مراتبی (Hierarchically Ordered Pores) تشکیل شده که این ریز ساختار به دلیل زبری سطح بالا و سطح تماس زیاد با محلول، دسترسی غشا به محلول را بهبود بخشیده است (شکل ۵). منافذ لایه بیرونی روی سطح شیشه دارای قطر ۸ میکرومتر و منافذ لایه داخلی ۱ میکرومتر است و ساختار منافذ کاملاً متفاوتی را با منافذ PIM‌های رایج نشان می‌دهد. علاوه بر این، غشا به عنوان انتقال‌دهنده انتخابی موثر برای یون لوتیم از سمت منافذ کوچک به سمت منافذ بزرگ عمل کرد. از آنجایی که استخراج‌کننده مورد استفاده اسیدی است، pH نقش مهمی در انتخاب غشا دارد. در $\text{pH} = 1/5$ پس از پنج ساعت، ضریب بازیابی La^{+3} ، Lu^{+3} و Sm^{+3} به ترتیب ۸۵، ۴۰ و ۴ درصد است. پس از افزایش pH به ۲، ۴، Sm^{+3} به‌طور انتخابی از La^{+3}



شکل ۵ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از PIM تهیه شده. (الف) سمت منافذ بزرگ؛ (ب) سمت منافذ کوچک [۲۶].

فاز مایع درون غشا (استخراج‌کننده، نرم‌کننده و اصلاح‌کننده) به سمت محلول آبی وجود دارد. مشخص شده است که این از دست دادن به ترکیب درصد غشا و محیط آبی که در آن PIM استفاده می‌شود بستگی دارد [۲۲]. مطالعات نشان دادند که از دست دادن فاز مایع در PIM بر پایه PVC می‌تواند با افزایش غلظت محلول‌های آبی به حداقل برسد [۲۵]. همچنین از دست دادن جرم PIM به قدرت یونی محلول آبی بستگی دارد و کمترین اتلاف فاز مایع PIM برای محلولی با قدرت یونی زیاد، مشاهده می‌شود [۲۵]. امتزاج پذیری اجزای غشا و حلالیت فاز مایع در آب نیز نقش مهمی در پایداری PIM دارد. به عنوان مثال، پایداری PIM متشکل از CTA به عنوان پلیمر پایه، D2EHPA به عنوان استخراج‌کننده، با افزودن اتانول به محلول در هنگام تهیه غشا به دلیل بهبود حلالیت این اجزا افزایش می‌یابد [۲۵]. همچنین در مورد استخراج‌کننده آب‌دوست (با حلالیت زیاد در آب بالا) مانند تری‌بوتیل فسفات، لازم است فاز آبی توسط استخراج‌کننده اشباع شود تا نشت آن به حداقل برسد. در مقابل استفاده از اصلاح‌کننده با حلالیت کم در آب باعث بهبود پایداری PIM بر PVC می‌شود. بنابراین تعادل آب‌دوستی/آب‌گریزی و ماهیت شیمیایی استخراج‌کننده نیز نقش مهمی در پایداری PIM ایفا می‌کند. ماهیت آب‌دوست غشا برای ترشوندگی غشا و در نتیجه برای خواص انتقال بسیار مطلوب است، در حالی که طبیعت آب‌گریز باعث افزایش پایداری غشا می‌شود [۲۲]. گاهی اوقات اصلاح‌کننده‌ای مانند الکل‌های زنجیره بلند آلکیل به ترکیب غشا اضافه می‌شود تا حلالیت گونه‌های استخراج‌شده در فاز مایع غشا را بهبود بخشد. مشاهده شد که PIM‌های حاوی اصلاح‌کننده با حلالیت در آب بین ۷،۹ تا ۰،۳۷ گرم در کیلوگرم (۱-هگزانول، ۱-هپتانول، ۱-اکتانول، ۱-نونانول و ۱-دکانول) پس از استخراج دوم به دلیل شسته‌شدن مواد اصلاح‌کننده در محلول زوال یافتند. فقط غشا با اصلاح‌کننده با کم‌ترین انحلال‌پذیری در آب (۱-دودکانول و ۱-تترادکانول) پایداری خوبی نشان دادند و غشا با ۱-تترادکانول پایداری بسیار بهتری را پس از ۱۰ چرخه متوالی نشان داد که به دلیل حلالیت کمتر ۱-دودکانول است [۷]. علاوه بر این، همان‌طور که قبلاً ذکر شد پلیمر پایه نیز تأثیر زیادی بر پایداری PIM دارد، پلیمر CTA می‌تواند تحت آب‌کافت در محلول‌های اسیدی و قلیایی قرار گیرد یا PVC در شرایط قلیایی کلرزایی کرده و ناپایدار است. استفاده از پلیمرهای دیگر، به عنوان مثال پلی (PVDF-co-) (HFP) که مقاومت شیمیایی خوبی در محیط‌های اسیدی دارد، مشکلات مربوط به ناپایداری شیمیایی پلیمرهای پایه را به دلیل افزایش اثر گره‌خوردگی کاهش می‌دهد. مطالعه‌ای نشان داد که

۸ نتیجه‌گیری

عناصر نادر خاکی به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد، در بسیاری از کاربردها مانند کاتالیزورها، آلیاژهای باتری و سرامیک استفاده می‌شوند. با این وجود جداسازی این گونه فلزات به دلیل خواص شیمیایی و شعاع یونی مشابه بسیار دشوار است. روش‌های متعددی برای جداسازی عناصر REE مانند رسوب، جذب و استخراج با حلال اعمال شده‌اند. اما این راهبردها دارای معایب مختلفی از جمله گزینش پذیری و خلوص کم عناصر مورد نظر، هزینه بالا، مصرف زیاد مواد شیمیایی و ایجاد آلودگی‌های فراوان به دلیل باقی ماندن مقادیر زیاد ضایعات اسیدی و قلیایی است. اخیراً روش جداسازی غشایی، به عنوان رویکرد سازگار با محیط زیست، توجه زیادی را برای استخراج عناصر REE به خود جلب کرده است. انواع مختلفی از غشاهای مایع مانند غشای مایع امولسیون، غشای مایع توده و غشای شبه مایع الکترواستاتیک برای بهبود استخراج REE توسعه یافته‌اند. در تمام این غشاهای، عموماً به دلیل گردان غلظت، یون‌های فلز از محلول خوراک از طریق فاز آلی به فاز دفع نفوذ می‌کند. با این حال، به دلیل پایداری ضعیف و سطح غشای کم این روش‌ها که با حلالیت متفاوت فاز مشخص می‌شود، روش‌های جدیدی مانند غشای مایع نگه‌دارنده و غشای مایع نگه‌دارنده الیاف توخالی که در آن‌ها استخراج‌کننده روی تکیه‌گاه متخلخل تعبیه شده است، توسعه یافته است. اگرچه کاربرد و توسعه این روش‌ها اثرات جداسازی قابل توجهی را نشان داده است، اما استفاده از آن‌ها در مقیاس صنعتی همچنان با مشکلاتی همراه است. در نتیجه، فرایندهای جداسازی REE‌ها به سمت استفاده از فرایندهای غشایی غیر مایع پایدار تغییر کرده است که در آن استخراج‌کننده از نظر شیمیایی یا فیزیکی به غشا یازمین‌های متخلخل متصل می‌شوند. بنابراین، آن‌ها را می‌توان بدون نگرانی از دست دادن استخراج‌کننده در فاز آبی استفاده کرد. غشاهای پلیمری به دلیل تهیه راحت، پایداری و استخراج مناسب و هزینه کم، طیف گسترده‌ای از تمرکز علمی و کاربردی در زمینه جداسازی دارند و آینده غشاهای پلیمری در جداسازی REE امیدوارکننده است. مطالعات در زمینه غشا پلیمری نشان داد که انتخاب جز مناسب هم بر عملکرد غشا و هم بر کیفیت غشا تأثیر می‌گذارد. بنابراین میزان پلیمر پایه، استخراج‌کننده و نرم‌کننده باید با یکدیگر متعادل شوند زیرا بر عملکرد و کیفیت غشا تأثیر می‌گذارند. اولین ماده‌ای که در تولید غشا استفاده می‌شود پلیمر پایه است که باعث افزایش پایداری غشا و دوام بیشتر آن می‌شود. PVC و CTA به عنوان پلیمر پایه در اکثر غشاهای تولید شده استفاده می‌شوند.

جدا شد. با این حال، با افزایش بیشتر pH، جداسازی La^{+3} به ۵۰٪ رسید. این نشان داد که این ترکیب درصد غشا می‌تواند ترکیب مناسبی برای جداسازی عناصر REE سنگین و سبک از یکدیگر باشد. میزان استخراج‌کننده، سرعت هم‌زدن، دما و اسیدیته محلول دفع نیز بر بازده انتقال PIM تأثیر گذاشت. آن‌ها گزارش کردند که استخراج‌کننده به شکل دایمر باعث استخراج و جداسازی Lu^{+3} می‌شود [۲۶]. چن و همکاران از غشای حاوی PVDF/EVOH و بیس (۲،۴،۴-تری متیل پنتیل) فسفینیک اسید به عنوان استخراج‌کننده برای جداسازی یون‌های ایتیریم Yb^{+3} و Lu^{+3} استفاده کردند. نتایج نشان داد که استفاده از EVOH هیچ اثری در تشکیل کمپلکس بین یون Lu^{+3} و استخراج‌کننده ایجاد نمی‌کند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و نیروی اتمی نشان داد که افزودن مقدار مناسب EVOH می‌تواند منافذ سطحی و کانال‌های داخلی بزرگ‌تری ایجاد کند. ضرایب نفوذپذیری غشا برای Lu^{+3} و Yb^{+3} به ترتیب ۱۱۴،۸۲ و ۱۵۶ میکرومتر بر ثانیه است. شار اولیه نیز به ترتیب ۶۵،۶۱ و ۱۹۰،۸ میکرومتر بر مترمربع بر ثانیه است. همه نتایج نشان می‌دهند که این PIM در حضور EVOH به عنوان پلیمری آب‌دوست، می‌تواند برای استخراج عناصر REE سنگین استفاده شود [۲۳]. کلوپ و همکاران PIM برای استخراج انتخابی و بازیابی یون‌های REE متشکل از ۴۵٪ وزنی D2EHPA و ۵۵٪ PVC ساختند. جداسازی کامل یون‌های La^{+3} ، Yb^{+3} و گالیوم Ga^{+3} به دست آمد. استخراج انتخابی و کامل این یون‌های REE در pHهای مختلف محلول خوراک به دست آمد و تفاوت قابل توجه فاکتورهای استخراج، امکان جداسازی یون‌های REE سبک، متوسط و سنگین را با تغییر اسیدیته محلول فراهم کرد [۲۷]. غشای PIM حاوی تری استات سلولز و 2-NPOE به عنوان نرم‌کننده و حاوی D2EHPA و TBP به عنوان استخراج‌کننده یون‌های فلزی تهیه شد. انتقال تسهیل شده La^{+3} از محلول‌های آبی نیترات در سراسر PIM مورد مطالعه قرار گرفت. مشاهده شد که انتقال از طریق PIM با D2EHPA به عنوان استخراج‌کننده یون La^{+3} از محلول آبی نسبت به انتقال از طریق PIM با TBP به عنوان استخراج‌کننده یونی صورت می‌گیرد [۲۸]. مطالعات نشان می‌دهند که انتقال موثر و انتخابی یون‌های مورد نظر توسط PIM به طور مستقیم به استخراج‌کننده مورد استفاده بستگی دارد [۲۹]. مایعات یونی به عنوان استخراج‌کننده‌های مناسب نیز گزارش‌هایی برای بهبود انتخاب پذیری PIM‌ها دارند. اگرچه مایعات یونی عملکرد موثری در استخراج عناصر REE دارند، برخی مشکلات مانند هزینه‌های بالا و دشواری در سنتز، استفاده از آن‌ها را محدود کرده است.

هستند و ترکیب درصد غشا، نوع پلیمر پایه، میزان نرم‌کننده، نوع و میزان استخراج‌کننده، ماهیت و pH محلول‌های خوراک و دفع و نوع فلز مورد نظر تأثیر دارند. با این وجود تحقیقات بیشتری برای درک رابطه بین عوامل مؤثر بر سازوکار انتقال PIMها مورد نیاز است و سازوکارهای انتقال فلز درون غشاهای PIM نیز به تحقیقات بیشتری نیاز دارد. در نهایت می‌توان گفت که مطالعات زیادی در رابطه با غشاهای PIM وجود دارد که به تدریج بر تعداد این مطالعات افزوده می‌شود و غشاهای درون‌پلمیری می‌توانند نقش مهمی به‌ویژه در بازیابی عناصر نادر خاکی ایفا کنند.

بنابراین، در حالی که انتظار می‌رود تعداد پلیمرها در مطالعات آتی افزایش یابد، می‌توان از استخراج‌کننده‌ها و نرم‌کننده‌های بیشتری سازگار با این مواد استفاده کرد. استخراج‌کننده مسئول افزایش انتقال فلز مورد نظر و گزینش‌پذیری غشا است. با این حال، زمانی که بیش از حد استفاده شود، باعث تجمع آن و نشسته شدن به سمت سطح غشا می‌شود. نرم‌کننده باعث حفظ گونه‌های فلزی و انعطاف‌پذیری غشا می‌شود. میزان نرم‌کننده نقش اساسی در ریزساختار و نفوذپذیری غشا دارد. ریزساختار و خواص فیزیکی و شیمیایی غشا عوامل حاکم بر نفوذپذیری غشاهای PIM

مراجع

- Liu T., Chen J., Extraction and Separation of Heavy Rare Earth Elements: A Review, *Separation and Purification Technology*, 276, 119263, **2021**.
- Eljaddi T., Lebrun L., Hlaibi M., Review on Mechanism of Facilitated Transport on Liquid Membranes, *Journal of Membrane Science and Research*, 3, 199-208, **2017**.
- Chen L., Wu Y., Dong H., Meng M., Li C., Yan, Y. Chen, J., An Overview on Membrane Strategies for Rare Earths Extraction and Separation, *Separation & Purification Technology*, 197, 70-85, **2018**.
- Yan J., Pal R., Effects of Aqueous-phase Acidity and Salinity on Isotonic Swelling of W/O/W Emulsion Liquid Membranes Under Agitation Conditions, *Journal of Membrane Science*, 244, 193-203, **2004**.
- Wannachod P., Chaturabul S., Pancharoen U., Lothongkum A.W., Patthaveekongka W., The Effective Recovery of Praseodymium from Mixed Rare Earths via a Hollow Fiber Supported Liquid Membrane and its Mass Transfer Related, *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 354-361, **2011**.
- Gu A.M., A New Liquid Membrane Technology-electrostatic Pseudo Liquid Membrane, *Journal of Membrane Science*, 52, 77-88, **1990**.
- Ines M., Almeida G.S., Cattrall R.W., Kolev S.D., Recent trends in Extraction and Transport of Metal Ions Using Polymer Inclusion Membranes (PIMs), *Journal of Membrane Science*, 415-415, 9-23, **2012**.
- Keskin B., Yuksekdog A., Zeytuncu B., Koyuncu I., Development of Polymer Inclusion Membranes for Palladium Recovery: Effect of Base Polymer, Carriers, and Plasticizers on Structure and Performance, *Journal of Water Process Engineering*, 52, 103576, **2023**.
- Kaczorowska M.A., The Use of Polymer Inclusion Membranes for the Removal of Metal Ions from Aqueous Solutions—The Latest Achievements and Potential Industrial Applications: A Review, *Membranes*, 12, 1135, **2022**.
- Paugam M.F. Buffle J., Comparison of Carrier-facilitated Copper(II) Ion Transport Mechanisms in a Supported Liquid Membrane and in a Plasticized Cellulose Triacetate Membrane, *Journal of Membrane Science*, 147, 207-215, **1998**.
- Riggs J.A., Smith B.D., "Facilitated Transport of Small Carbohydrates Through Plasticized Cellulose Triacetate Membranes, Evidence for Fixed-site Jumping Transport mechanism, *Journal of the American Chemical Society*, 119, 2765-2766, **1997**.
- White K.M., Smith B.D., Duggan P.J., Sheahan S.L., Tyn-dall E.M., Mechanism of Facilitated Saccharide Transport Through Plasticized Cellulose Triacetate Membranes, *Journal of Membrane Science*, 194, 165-175, **2001**.
- Fontas C., Tayeb R., Dhahbi M., Gaudichet E., Thominet F., Roy P., Steenkeste K., Fontaine-Aupart M.P., Tingry S., Tronel-Peyroz E., Seta P., Polymer Inclusion Membranes: the Concept of Fixed Sites Membrane Revised, *Journal of Membrane Science*, 290, 62-67, **2007**.
- Cussler E., Aris R., Bhowan A., On the Limits of Facilitated Diffusion, *Journal of Membrane Science*, 43, 149-164, **1989**.
- Noble R.D., Facilitated Transport Mechanism in Fixed Site Carrier Membranes, *Journal of Membrane Science*, 60, 297-306, **1991**.
- Nitti F., Selan O.T.E., Hoque B., Tambaru D., Cholid Djunaidi M., Improving the Performance of Polymer Inclusion Membranes in Separation Process Using Alternative Base Polymers: A Review, *Indonesian Journal of Chemistry*, 22, 284-302, **2021**.
- Gardner J. S., Walker J.O., Lamb J. D., Permeability and Durability Effects of Cellulose Polymer Variation in Polymer Inclusion Membranes, *Journal of Membrane Science*, 229, 87-93, **2004**.
- Kunene P., Akinbami O., Motsoane N., Tutu H., Chimuka L., Richards H., Feasibility of Polysulfone as Base Polymer in a Polymer Inclusion Membrane: Synthesis and Characterisation, *Journal of Membrane Science and Research*, 6, 203-210, **2020**.
- Nielsen L.E., Cross-linking-effect on Physical Properties of Polymer, *Journal of Macromolecular Science*, 3, 69-103, **1969**.
- Keskin B., Zeytuncu-Gokoglu B., Koyuncu I., Polymer Inclusion Membrane Applications for Transport of Metal Ions: A Critical Review, *Chemosphere*, 279, 130604, **2021**.
- Rydberg J., Cox M., Musikas C., Choppin G.R., Solvent Extraction Principles and Practice, Marcel Dekker Inc., New York, **2004**.
- Nghiem L.D., Mornane P., Potter I.D., Perera J.M., Cattrall R.W., Kolev S.D., Extraction and Transport of Metal Ions and Small Organic Compounds Using Polymer Inclusion Membranes (PIMs), *Journal of Membrane Science*, 287, 7-41, **2006**.
- Chen L., Dong H., Pan W., Dai J., Dai X., Pan J., Poly (Vi-

- nyl Alcohol-co-ethylene) (EVOH) Modified Polymer Inclusion Membrane in Heavy Rare Earths Separation with Advanced Hydrophilicity and Separation Property, *Chemical Engineering Journal*, 426, 131305-131316, **2021**.
24. Wang L., Paimin R., Cattrall R.W., Wei S., Kolev S.D., The Extraction of Cadmium(II) and Copper(II) from Hydrochloric Acid Solutions Using an Aliquat 336/PVC Membranes, *Journal of Membrane Science*, 176, 105–111, **2000**.
25. Sellami F., Kebiche-Senhadji O., Marais S.K., Ieva F., PVC/EVA-based Polymer Inclusion Membranes with Improved Stability and Cr(VI) Extraction Capacity: Water Plasticization Effect, *Journal of Hazardous Materials*, 436, 129069-129087, **2022**.
26. Huang S., Chen J., Zou D.A., Preliminary Study of Polymer Inclusion Membrane for Lutetium(III) Separation and Membrane Regeneration, *Journal of Rare Earths*, 39, 1256–1263, **2021**.
27. Croft C.F., Almeida M.I.G.S., Cattrall R.W., Kolev S.D., Separation of Lanthanum(III), Gadolinium(III) and Ytterbium(III) from Sulfuric Acid Solutions by Using a Polymer Inclusion Membrane, *Journal of Membrane Science*, 545, 259–265, **2018**.
28. Makowka A.B., Pospiech, Synthesis of Polymer Inclusion Membranes Based on Cellulose Triacetate for Recovery of Lanthanum (III) from Aqueous Solutions, *Autex Research Journal*, 19, 288–292, **2019**.
29. Ansari S.A., Mohapatra P.K., Manchanda V.K., Cation Transport Across Plasticized Polymeric Membranes Containing N, N, N', N'-tetraoctyl-3-oxapentanediamide (TODGA) as the Carrier, *Desalination*, 262, 196–201, **2010**.

