



## Investigation of the Effect of Nonylphenol Ethoxylate on the Flux and Stability of D2EHPA Containing Polymer Membranes in the Extraction of Uranium from Phosphoric Acid

Mehdi Ashtianifar<sup>1</sup>, Khodakaram Gharibi<sup>2\*</sup>, Zahra Daneshfar<sup>3</sup>

<sup>1</sup>PhD Student, Mineral Processing Engineering, Yazd University, Mehdi.ashtianifar@gmail.com

<sup>2</sup>Assistant Professor, Faculty of Mining and Metallurgy, Yazd University, khgharibi@yazd.ac.ir

<sup>3</sup>Assistant Professor, Polymer Chemical Engineering Department, Yazd University, zahradaneshfar@gmail.com

Received: 2024/09/04 - Accepted: 2025/04/06

### ABSTRACT

This study investigates the effect of nonylphenol ethoxylate (NPE) as a plasticizer on the flux and stability of a polymeric membrane containing di(2-ethylhexyl) phosphoric acid (D2EHPA) for uranium extraction from phosphoric acid. A combined design experimental approach was employed to evaluate the impacts of extractant content, plasticizer amount, acid concentration in the feed solution, initial uranium concentration, and stirring speed. The results demonstrate that approximately 86% of uranium can be extracted using a polymeric membrane composed of 39% D2EHPA, 5% NPE, and 56% PVC. Adding NPE significantly enhances both flux and ion removal percentage compared to a membrane with 45% D2EHPA and 55% PVC due to improved hydrophilicity. Stability tests revealed that although there is a decrease in stability after five cycles, the permeability of the membrane with NPE is considerably better than that of the 45% D2EHPA / 55% PVC membrane.

### Keywords

Nonylphenol ethoxylate, plasticizer, di(2-ethylhexyl) phosphoric acid, polymeric membrane, phosphoric acid.

\* Corresponding author and correspondent



## 1- INTRODUCTION

Heavy metal contamination in groundwater and industrial effluents poses significant environmental challenges. Among heavy metals, radioactive elements such as uranium are particularly concerning due to their potential for biological contamination and utility in nuclear industries. Conventional methods for separating heavy metals from aqueous phases include solvent extraction; however, these methods can have environmental drawbacks. Membrane technology has emerged as an eco-friendly alternative for metal separation processes. Polymeric membranes have gained attention as a replacement for traditional solvent extraction methods over the past 15 years. The components of a polymeric membrane typically include a base polymer, extractant, and sometimes plasticizers to enhance the flexibility and solubility of extracted components. The effectiveness of plasticizers is linked to their compatibility with the polymer matrix and their ability to form new interactions that improve membrane properties.

## 2- METHODS

The extractant D2EHPA was sourced from Sigma-Aldrich, while PVC was obtained from a local manufacturer. Membrane preparation involved measuring components according to weight percentages recommended by Design Expert software and casting methods using tetrahydrofuran for dissolution. The experimental design utilized a combined approach to evaluate various factors influencing extraction efficiency.

## 3- FINDINGS AND ARGUMENT

### 3-1- Enhanced Flux and Ion Removal

Adding NPE significantly improves the flux and ion removal percentage (R1% in Figure 1). This enhancement is attributed to the increased hydrophilicity of the membrane, which facilitates better interaction with the aqueous phase containing uranium ions. The hydrophilic nature of the NPE allows for a more favorable environment for ion transport, thereby increasing the overall extraction efficiency. As demonstrated in previous studies, a balance between hydrophobicity and hydrophilicity is crucial for optimizing metal ion recovery from aqueous solutions.

### 3-2- Stability Assessment

Stability tests conducted over five cycles indicate that while there is a noticeable decrease in membrane stability after repeated use, the permeability of the NPE-modified membrane remains superior to that of the conventional 45% D2EHPA / 55% PVC membrane (table 1 and 2).

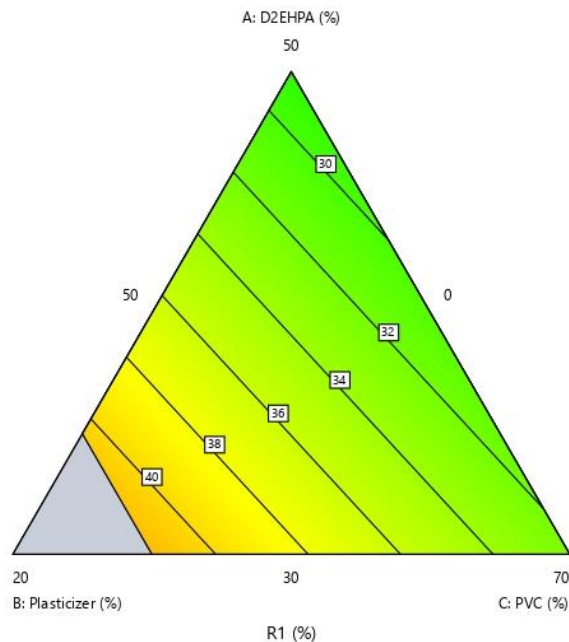


Figure (1): The membrane components limit and the corresponding responses.

Table (1): Permeability coefficient variations and percentage of metal ion transfer in seven consecutive cycles of 30 hours for the membrane with 5% by weight of NPE as a plasticizer

| Cycle | Ion Removal Efficiency (%) | Average Flux [mol. m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> ] | K(h <sup>-1</sup> ) | P [m.s <sup>-1</sup> ]   |
|-------|----------------------------|---|---------------------|--------------------------|
| 1     | 86.2                       | 3.16  | 0.0699              | 6.057 × 10 <sup>-6</sup> |
| 2     | 77.6                       | 2.78  | 0.0528              | 4.57 × 10 <sup>-6</sup>  |
| 3     | 70.6                       | 2.48  | 0.0409              | 3.56 × 10 <sup>-6</sup>  |
| 4     | 70                         | 2.45  | 0.0459              | 3.97 × 10 <sup>-6</sup>  |
| 5     | 77                         | 2.76  | 0.0517              | 4.48 × 10 <sup>-6</sup>  |
| 6     | 70.3                       | 2.47  | 0.0442              | 3.83 × 10 <sup>-6</sup>  |
| 7     | 64.3                       | 2.21  | 0.0378              | 3.27 × 10 <sup>-6</sup>  |

Table (2): Permeability coefficient variations in seven consecutive cycles of 30 hours for membrane with 45 wt.% D2EHPA without plasticizer

| Cycle | Ion Removal Efficiency (%) | Average Flux [mol. m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> ] | K(h <sup>-1</sup> ) | P [m.s <sup>-1</sup> ]  |
|-------|----------------------------|---|---------------------|-------------------------|
| 1     | 77.6                       | 2.78  | 0.045               | 3.89 × 10 <sup>-6</sup> |
| 2     | 72                         | 2.54  | 0.0416              | 3.61 × 10 <sup>-6</sup> |
| 3     | 69                         | 2.41  | 0.0361              | 3.13 × 10 <sup>-6</sup> |
| 4     | 55                         | 1.80  | 0.0267              | 2.31 × 10 <sup>-6</sup> |
| 5     | 61.3                       | 2.08  | 0.0298              | 2.58 × 10 <sup>-6</sup> |
| 6     | 53.3                       | 1.73  | 0.0254              | 2.20 × 10 <sup>-6</sup> |
| 7     | 48.5                       | 1.52  | 0.0221              | 1.91 × 10 <sup>-6</sup> |

This finding underscores the effectiveness of NPE in maintaining membrane integrity during prolonged operational conditions. NPE's ability to enhance flexibility and reduce brittleness contributes to improved durability, allowing for sustained performance in extraction processes despite some degradation over time.

### 3-3- Mechanistic Insights

D2EHPA extracts uranium ions primarily through cation exchange, where uranium typically exists as uranyl ions ( $\text{UO}_2^{2+}$ ) in acidic environments. The presence of phosphoric acid facilitates the formation of various uranium-phosphate complexes, which D2EHPA can effectively target within the polymeric matrix. The proposed mechanism suggests that uranyl ions interact with D2EHPA at the membrane interface, leading to the complex formation that drives ion transfer across the membrane.

### 3-4- Experimental Design and Results Interpretation

Utilizing Design Expert software for experimental design allowed for systematically evaluating various factors influencing extraction efficiency. A total of 24 experiments were conducted under controlled conditions to assess the impact of extractant concentration, plasticizer content, stirring speed, and acid concentration on uranium recovery rates. The results indicated that optimal conditions yield higher metal ion transfer rates, corroborating findings from literature that emphasize the importance of carefully balancing these parameters for effective extraction.

## 4- CONCLUSION

This research conducted on the effect of nonylphenol ethoxylate (NPE) as a plasticizer in polymeric membranes containing di(2-ethylhexyl) phosphoric acid (D2EHPA) for uranium extraction from phosphoric acid has yielded significant findings that contribute to the field of hydrometallurgy and membrane technology. The study successfully demonstrated that incorporating NPE enhances both the flux and stability of the membranes, leading to improved uranium extraction efficiencies.

### Key Findings and Generalizations

The results indicate that a polymeric membrane of 39% D2EHPA, 5% NPE10, and 56% PVC can extract approximately 86% uranium. This is a notable improvement compared to membranes with higher D2EHPA concentrations, which exhibited diminished performance. The enhancement in extraction efficiency can be attributed to the increased hydrophilicity provided by NPE10, which facilitates better ion transport across the membrane.

## REFERENCES

1. Yoshidaa, Wataru., Babaa, Yuzo., Kubotaa, Fukiko., Kolev Spas D.& Gotoa Masahiro. "Selective transport of scandium (III) across polymer inclusion membranes with improved stability which contains an amic acid carrier." *Journal of Membrane Science Volume 572* (2019).
2. Alexander M. St John, Robert W. Cattrall, Spas D. Kolev. "Transport and separation of uranium (VI) by a polymer inclusion membrane based on di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid." *Journal of Membrane Science* (2012).
3. Davarkhah Reza, Khanramaki Freshteh, Asgari Mehdi. "Kinetic studies on the extraction of uranium (VI) from the phosphoric acid medium by a bulk liquid membrane containing di-2-ethylhexyl phosphoric acid." *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* (2012).
4. Croft, Charles F., Almeida, M. Inês G.S., Cattrall, Robert W., & Kolev, Spas D. "Separation of lanthanum (III), gadolinium (III) and ytterbium (III) from sulfuric acid solutions by using a polymer inclusion membrane." *Journal of Membrane Science* (2018).
5. Wang, D., Liu, J., Chen, J., Liu, Q., & Zeng, H. "New insights into the interfacial behavior and swelling of polymer inclusion membrane (PIM) during Zn (II) extraction process." *Chemical Engineering Science* (2020).
6. Baczyska, M., Waszak, Micha., & Nowichi M. "Characterization of polymer inclusion membranes (PIMs) containing phosphonium ionic liquids as Zn (II) carriers." *Industrial and Engineering Chemistry* (2018).
7. P. Zaheri, R. Davarkhah, F. Zahakifar. "Extraction of uranium from the sulfuric acid solution using a polymer inclusion membrane containing alamine336." *Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI* (2021)
8. Jha, R., Rao, M. D., Meshram, M., Verma, H. R., & Singh, K. K. "Potential of polymer inclusion membrane process for selective recovery of metal values from waste printed circuit boards: A review." *Journal of Clear Production* (2020)



مقاله پژوهشی

## بررسی تاثیر نقش نونیل فنول اتوکسیلات بر شار و پایداری غشا پلیمری حاوی D<sub>2</sub>EHPA در استخراج اورانیوم از فسفریک اسید

مهدي آشتیانی‌فر<sup>۱</sup>، خداکرم غریبی<sup>۲\*</sup>، زهرا دانش‌فر<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup> دانشجوی دکتری مهندسی فرآوری مواد معدنی دانشگاه یزد Mehdi.ashtianifar@gmail.com

<sup>۲</sup> استادیار دانشکده مهندسی معدن و متالورژی دانشگاه یزد khgharibi@yazd.ac.ir

<sup>۳</sup> استادیار و عضو هیئت علمی گروه مهندسی شیمی پلیمر دانشگاه یزد zahradaneshfar@gmail.com

دریافت: ۱۴۰۳/۰۶/۱۴ - پذیرش: ۱۴۰۴/۰۱/۱۷

### چکیده

در این تحقیق اثر نرم‌کننده نونیل فنول اتوکسیلات بر روی شار و پایداری غشای درون پلیمری حاوی دی (۲- اتیل هگزیل) اسید فسفریک (D<sub>2</sub>EHPA) به عنوان استخراج‌کننده و پلی‌وینیل کلرید PVC به عنوان ماتریس پلیمری در استخراج اورانیوم مورد مطالعه قرار گرفت. از طراحی آزمایش و الگوی Combine Design برای ارزیابی اثرات محتوای استخراج‌کننده و میزان نرم‌کننده غشا، غلظت اسید در محلول بار اولیه و دریافت، غلظت اولیه اورانیوم و دور همزن استفاده شد. نتایج نشان داد که نزدیک به ۸۶ درصد از اورانیوم با استفاده از یک غشا درون پلیمری متشکل از ۳۹ درصد D<sub>2</sub>EHPA، ۵ درصد NPE و ۵۶ درصد PVC استخراج شد. همچنین در اثر افزودن نونیل فنول اتوکسیلات، شار و درصد حذف یون به میزان قابل توجهی نسبت به غشا ۴۵٪ D<sub>2</sub>EHPA / ۵۵٪ PVC افزایش یافته که به دلیل بهبود آبدوستی غشا است. در نهایت نتایج پایداری نشان داد که با وجود کاهش پایداری بعد از ۵ سیکل، نفوذپذیری غشا در حضور نرم‌کننده نونیل فنول اتوکسیلات به مراتب از غشا ۴۵٪ D<sub>2</sub>EHPA / ۵۵٪ PVC بهتر است که این موضوع اهمیت استفاده از نرم‌کننده را نشان می‌دهد.

### کلمات کلیدی:

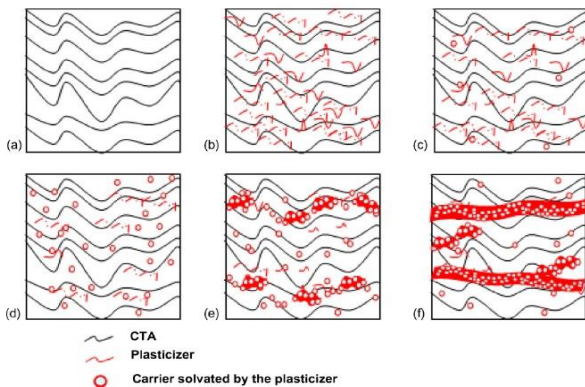
نونیل فنول اتوکسیلات، اصلاح‌کننده، دی (۲- اتیل هگزیل) فسفریک اسید، غشا درون پلیمری، اسید فسفریک



## ۱- مقدمه

نرم کننده موجب بهبود انعطاف پذیری، دوام و افزایش انتقال یون فلزی غشا می شود [۱۱]. اثر نرم کننده بر عملکرد غشا به سازگاری آن با پلیمر پایه، گرانروی، ثابت دی الکتریک، خاصیت آبدوستی و غلظت نرم کننده بستگی دارد. نتایج نشان می دهد غشا تهیه شده با غلظت کم از نرم کننده، سخت و شکننده است و در غلظت های بسیار بالا انتقال جرم در غشا به خوبی انجام نمی شود [۱۲].

همانگونه که در شکل ۱ مشاهده می شود فونتاس<sup>۲</sup> و همکارانش ساختاری پیشنهاد دادند که در آن نرم کننده به عنوان یک محیط حل شونده برای استخراج کننده عمل کرده و یک مسیر مایع گونه<sup>۳</sup> برای انتقال تشکیل می دهد که آهنگ انتقال بسیار بالایی را ایجاد می کند [۱۳].



شکل ۱- ساختار غشاهای پلیمری بر حسب غلظت استخراج کننده و نحوه تشکیل مسیر عبوری با استخراج کننده- نرم کننده [۱۳]

یکی از ویژگی های بسیار مهم برای سطوح غشاها خاصیت آبدوستی آن هاست. هرچه ماهیت آبدوستی بیشتر باشد آهنگ انتقال یون بیشتر است. از جمله موادی که در ماتریس یک غشا می توان بر ماهیت آبدوستی آن اثرگذار باشد، نرم کننده ها هستند. نرم کننده ها در ترکیب با دیگر اجزای غشا می توانند زاویه تماس را کاهش دهند و در نتیجه باعث آبدوستی بیشتر غشا شوند. البته اضافه مقدار نرم کننده می تواند باعث حرکت آن ها به سمت سطح و ایجاد یک مانع در برابر انتقال یون شود، بنابراین میزان نرم کننده یک حد بهینه دارد [۱۴]. با وجود تعداد بسیار زیادی از نرم کننده های تجاری موجود در بازار، فقط تعداد اندکی از آن ها در مطالعات مربوط به غشاهای پلیمری مورد استفاده قرار گرفته اند.

نونیل فنول اتوکسیلات ها یا به اختصار NPEs کاربرد وسیعی در صنعت و ساخت حلال های فوری دارند و همچنین

یکی از بزرگترین چالش های محیط زیستی در حال حاضر وجود فلزات سنگین در آب های زیرزمینی، سطحی و پساب های صنعتی است [۱]. ورود این عناصر به محیط زیست و زندگی جانداران اثرات غیرقابل جبرانی دارد. در میان فلزات سنگین، عناصر پرتوزا اهمیت بسیار بیشتری دارند زیرا هم آلودگی زیستی بیشتری تولید می کنند و هم در صورت جداسازی و خالص سازی می توانند در صنایع هسته ای کاربرد داشته باشند. از جمله این فلزات می توان به اورانیوم اشاره کرد. از روش های مرسوم برای جداسازی عناصر سنگین مانند اورانیوم از فاز آبی استخراج حلالی است [۲]. این روش در کنار مزایای بسیار، دوستدار محیط زیست نیست و آلودگی هایی نیز در بردارد. استفاده از تکنولوژی غشایی برای جداسازی عناصر فلزی در سالیان اخیر توجه بسیاری از محققان را به خود جلب کرده است. از این روش به عنوان یک فرآیند سبز یا دوستدار محیط زیست یاد می شود. فرآیند غشایی خود به روش هایی چون غشا مایع توده ای، غشا مایع امولسیون، غشا مایع تقویت شده و غشا درون پلیمری تقسیم بندی می شود [۳-۸] که نوع درون پلیمری اخیراً مورد بررسی بیشتری قرار گرفته است. چارلز اف. کرافت و همکارانش در سال ۲۰۱۸ بر روی جداسازی لانتانوم، گادولینیوم و ایتربیوم از محلول اسید سولفوریک [۴] و واتارا یوشیدا و همکارانش در سال ۲۰۱۹ بر روی جداسازی اسکاندیم با غشا درون پلیمری مطالعاتی را انجام دادند [۹]. غشاهای دربردارنده پلیمر یک نوع غشا مایع محسوب می شوند که از حدود ۱۵ سال گذشته بکارگیری آن ها به عنوان یک روش جایگزین برای روش های مرسوم و متداول در جداسازی (مانند استخراج حلالی) مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است. یکی از مزایای مهم غشا، انجام هم زمان فرآیند استخراج و دفع<sup>۱</sup> است به نحوی که انتخاب پذیری استخراج حلالی را نیز در بر دارد [۱۰]. اجزای یک غشا پلیمری شامل پلیمر پایه، استخراج کننده و در برخی موارد نرم کننده است. با وجود اینکه بسیاری از استخراج کننده ها خاصیت نرم کنندگی دارند، افزودن یک نرم کننده یا اصلاح کننده به غشا به طور گسترده انجام می شود تا به ترتیب انعطاف پذیری و حلالیت اجزا استخراج شده در غشا را افزایش دهد. اثر نرم کنندگی نرم کننده عموماً به میل ترکیبی آن با پلیمر و ایجاد برهمکنش های جدید نسبت داده می شود. در اثر افزودن نرم کننده، نیروهای جاذبه بین مولکولی بین زنجیره های پلیمری کاهش می یابد و با افزایش حجم آزاد امکان تحرک زنجیره فراهم می شود. بنابراین

<sup>2</sup>- Fontas

<sup>3</sup>- micro domain pathway liquid

<sup>1</sup>- Strip

برای توزین مواد اولیه غشا از ترازوی ساخت شرکت AND با دقت ۴ رقم اعشار استفاده شد.

### ۲-۳- مواد شیمیایی مورد استفاده

برای ساخت غشا ابتدا اجزای اصلی طبق درصد وزنی پیشنهادی نرم‌افزار با ترازو اندازه‌گیری و مراحل ساخت غشا مطابق با روش ریخته‌گری محلول<sup>۱</sup> انجام گرفت. از تتراهیدروفوران برای انحلال اجزای غشا و همگن‌سازی استفاده شد. مشاهدات نشان داد پس از ۷۲ ساعت تتراهیدروفوران به طور کامل تبخیر شده و غشا آماده آزمایش است. در شکل ۳ تصویر غشا با و بدون نرم‌کننده آورده شده است.



شکل ۳- تصویر غشا ساخته شده با نرم‌کننده (سمت راست) و بدون نرم‌کننده (سمت چپ)

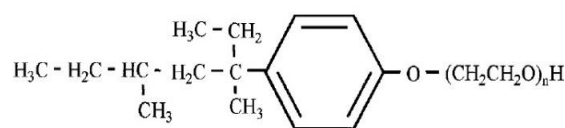
### ۲-۴- طراحی آزمایش و ساخت ترکیب درصدهای

#### پیشنهادی نرم‌افزار

برای بهینه‌سازی شرایط استخراج و رسیدن به ترکیب بهینه در ساخت غشا و کم کردن تعداد آزمایش‌ها و بررسی برهمکنش فاکتورهای اثرگذار از نرم‌افزار Design Expert نسخه ۱۳ استفاده شد. از آنجا که فاکتورهای این آزمایش در دو گروه دسته‌بندی می‌شدند (فاکتورهای ترکیبی برای غشا و فاکتورهای محیط آزمایش) از الگوی Combined Design استفاده شد.

برای بخش ترکیبی تعداد مولفه‌های ورودی به نرم‌افزار سه مولفه (درصد ترکیب پلیمر پایه، استخراج‌کننده و نرم‌کننده) در نظر گرفته شده است. در جدول ۱ مشخصات این مولفه‌ها به همراه حد پایین و حد بالای در نظر گرفته شده برای آن‌ها آورده شده است.

به عنوان سطح‌ساز و امولسیفایر نیز کاربرد دارند. خاصیت آبدوستی و آبگریزی هم‌زمان این ماده که به دو شاخه آلکیلی و پلی‌اتوکسی این ماده مرتبط می‌شود، جذابیت بالایی را برای استفاده به عنوان نرم‌کننده و اصلاح‌کننده در ترکیب غشا ایجاد می‌کند. همانطور که در شکل ۲ نشان داده شده است ساختار کلی NPEs از حلقه فنول مرکزی با دو شاخه آلکیلی در سمت چپ و پلی‌اتوکسی در سمت راست تصویر تشکیل شده است. شاخه آلکیلی خاصیت آبگریزی و شاخه پلی‌اتوکسی خاصیت آبدوستی دارد و هرچه تعداد مولکول‌های اتوکسی در ترکیب NPEs بیشتر باشد، خاصیت آبدوستی آن بیشتر است [۱۵].



(Nonylphenol ethoxylates)

شکل ۲- ساختار مولکولی نونیل فنول اتوکسیلات [۱۵]

ایده اصلی کار حاضر استفاده از NPE با ۱۰ شاخه اتوکسی با نام تجاری Kenon 10 به عنوان نرم‌کننده برای PIM حاوی (D<sub>2</sub>EHPA) و PVC با توجه به بالانس آبگریزی- آبدوستی آن است. از آنجا که میزان بهینه و موثر نرم‌کننده در ترکیب با استخراج‌کننده از پیش مشخص نبود، همچنین پارامترهای محیطی از جمله دور همزن، غلظت اسید در فاز دریافت، غلظت اسید در فاز بار اولیه، عیار عنصر هدف در بار اولیه می‌توانستند بر پاسخ ما اثر داشته باشند از نرم‌افزار Design Expert برای طراحی آزمایش استفاده شد. بنابراین غلظت‌های مورد نیاز از نرم‌کننده و استخراج‌کننده در کنار PVC طبق پیشنهاد این آزمایش ترکیب شده است.

### ۲- تجهیزات و روش‌ها

#### ۲-۱- مواد شیمیایی مورد استفاده

استخراج‌کننده D<sub>2</sub>EHPA از شرکت سیگما-آلدریج، پلی‌وینیل‌کلراید از تولیدکننده داخلی، تتراهیدروفوران از شرکت نوترون، اسید فسفریک از صنایع شیمیایی دکتر مجللی که با کربنات اورانیل به صورت سنتزی در عیارهای مورد نظر محلول‌سازی شده و نرم‌کننده NPE با نام تجاری Kenon 10 از شرکت کیمیاگران امروز تهیه شد.

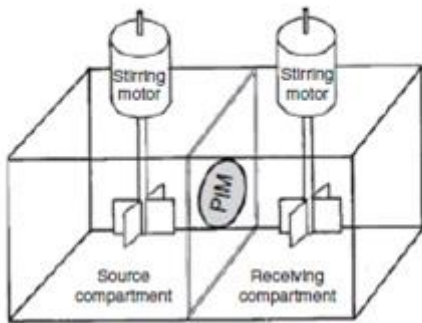
#### ۲-۲- تجهیزات

برای عیارسنجی نمونه‌ها از دستگاه ICP OES ساخت شرکت PerkinElmer با دقت ۰/۱ ppm استفاده شد. همچنین

<sup>۱</sup>- Solution Casting

جدول ۱- مولفه‌های تشکیل دهنده غشا به همراه حدود انتخاب شده

| پارامتر                           | حد پایین (درصد) | حد بالا (درصد) |
|-----------------------------------|-----------------|----------------|
| استخراج کننده D <sub>2</sub> EHPA | ۳۰              | ۵۰             |
| نرم کننده                         | ۰               | ۱۵             |
| پلی وینیل کلراید                  | ۵۰              | ۷۰             |

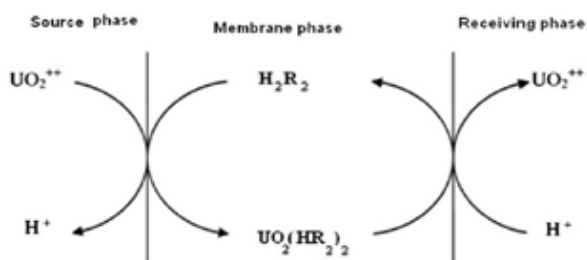


شکل ۴- طرح‌واره یک سیستم استخراج- دفع با غشا پلیمری [۱۰]

### ۳- بحث و بررسی

#### ۳-۱- بخش تئوری

استخراج کننده D<sub>2</sub>EHPA به دلیل خاصیت آگریزی ذاتی، پایداری شیمیایی و گزینش پذیری زیاد به عنوان یک استخراج کننده موثر شناخته می‌شود که برای استخراج طیف گسترده‌ای از فلزات انتخاب می‌شود. علاوه بر این به دلیل ارزانی و در دسترس بودن برای استخراج طیف گسترده‌ای از فلزات سنگین استفاده شده است. این استخراج کننده که مکانیزم استخراج آن تبادل کاتیون است، می‌تواند به خوبی برای استخراج اورانیوم که در محیط اسیدی معمولاً به صورت یک کاتیون ظاهر می‌شود، استفاده شود تا بتواند یون اورانیل را با یک تبادل ساده هیدروژنی استخراج کند. در شکل ۵ سازوکار پیشنهادی استخراج اورانیوم با D<sub>2</sub>EHPA نشان داده شده است.



شکل ۵- سازوکار ساده شده برای استخراج یون اورانیوم با غشا [۱۸]

یون اورانیوم در محیط اسید فسفریک دارای کمپلکس‌های مختلفی است. همانطور که Thamer پیشنهاد می‌دهد [۱۹] در محیط اسید فسفریک با غلظت‌های ۰/۵ تا ۳ مولار، اورانیوم می‌تواند به صورت‌های  $UO_2(H_2PO_4)^+$  و  $UO_2(H_2PO_4)_2$  وجود داشته باشد. بنابراین در بار اولیه کمپلکس اورانیوم- فسفات به صورت‌های زیر قابل تفکیک است (رابطه‌های ۱ و ۲):

همانطور که جدول ۱ نشان می‌دهد حد پایین برای استخراج کننده ۳۰ و حد بالا ۵۰ درصد در نظر گرفته شده است. این میزان بر اساس تحقیقات گذشته در استفاده از این استخراج کننده در استخراج اورانیوم در نظر گرفته شده است. بر اساس این تحقیقات در مقادیر بیشتر از ۵۰ درصد از استخراج کننده عملاً غشا پایداری قابل قبولی ندارد و محدوده مناسب در بازه انتخاب شده قرار می‌گیرد [۱۷]. برای نرم کننده حد پایین صفر درصد (برای غشایی است که فاقد نرم کننده است) و حد بالا ۱۵ درصد در نظر گرفته شده است.

برای PVC نیز درصد ترکیب برای حد پایین و بالای آن بر اساس تفاضل ترکیب درصد استخراج کننده و نرم کننده از مقدار ۱۰۰ خواهد بود.

برای فاکتورهای مربوط به محیط آزمایش بازه و سطح هر فاکتور طبق جدول شماره ۲ تعیین شد.

#### جدول ۲- فاکتورهای اثرگذار در محیط آزمایش

| پارامتر                          | حد پایین | حد بالا |
|----------------------------------|----------|---------|
| مولاریته اسید در بار اولیه       | ۰/۵      | ۲       |
| غلظت اسید در فاز دریافت          | ۳۰ درصد  | ۵۰ درصد |
| عیار اورانیوم در بار اولیه [ppm] | ۳۰       | ۹۰      |
| دور همزنی [rpm]                  | ۱۰۰      | ۳۰۰     |

تعداد آزمایش‌های پیشنهادی با نرم افزار برای شرایط و حدود یاد شده ۲۴ آزمایش بدست آمد که در این آزمایش‌ها درصد استخراج یون فلزی (میزان انتقال از بار اولیه) به عنوان پاسخ در نظر گرفته شد.

برای ساخت دستگاه استخراج کننده- دفع کننده از طرح‌واره شکل ۴ استفاده شد. در دستگاه ساخته شده حجم هر سلول ۳۰۰ میلی لیتر با سطح مقطع اشتراکی ۹/۶۲ سانتی متر مربع برای قرارگیری غشا در نظر گرفته شد و میکسرها با قابلیت تغییر دور انتخاب شدند.

$$J = \frac{V \times c_s}{A \times t} \times 100 \quad (10)$$

که در روابط بالا:

$C_0$  غلظت اولیه اورانیوم در بار اولیه

$C_f$  غلظت اورانیوم در بار اولیه در لحظه  $t$

$C_s$  غلظت اورانیوم در فاز دریافت در لحظه  $t$

$V$  حجم بار اولیه

$A$  سطح موثر غشا (سطح در تماس با محلول و مشترک

بین دو فاز)

همچنین برای محاسبات شار و ضریب نفوذ مربوط به غشا

از روابط ۴ تا ۶ استفاده می‌شود [۲۰]:

در شرایط تعادل کامل، میزان شار<sup>۱</sup> از رابطه ۱۱ بدست می‌آید:

$$J = p_f \times c_f \quad (11)$$

که در آن:

$J$  شار

$P_f$  ضریب نفوذ<sup>۲</sup>

$C_f$  غلظت یون فلزی در بخش بار اولیه

شار را می‌توان با رابطه ۱۲ نیز بدست آورد:

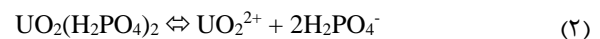
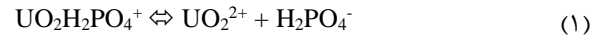
$$J = -\left(\frac{1}{Q}\right) \times \frac{dv_f c_f}{dt} \quad (12)$$

که در این رابطه  $V_f$  حجم بار اولیه و  $Q$  سطح در تماس غشا با محلول بار اولیه است.

با ترکیب رابطه ۱۱ و ۱۲ رابطه ۱۳ بدست می‌آید:

$$\ln\left(\frac{v_{f0} \cdot c_{f0}}{v_{ft} \cdot c_{ft}}\right) = \frac{Q v_{f,t}}{V} \quad (13)$$

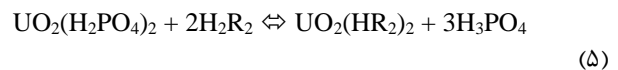
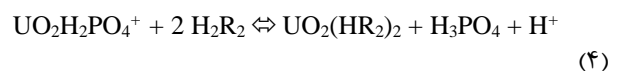
که در آن  $V_{f,0}$ ،  $C_{f,0}$  و  $V_{f,t}$  و  $C_{f,t}$  به ترتیب حجم و غلظت یون فلزی در بار اولیه در لحظه ابتدای آزمایش و زمان  $t$  است. اگر حجم بار اولیه در طول آزمایش تغییر چندانی نداشته باشد و از تغییرات آن صرف نظر شود رابطه ۱۳ به صورت زیر خواهد شد (رابطه ۱۴):



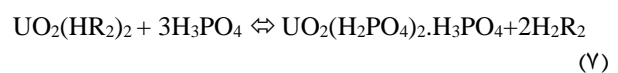
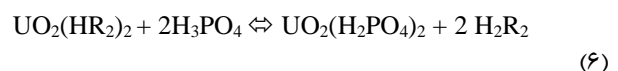
همچنین استخراج‌کننده  $D_2EHPA$  موجود در داخل غشا که به اختصار با  $H_2R_2$  نشان داده می‌شود، می‌تواند به شک رابطه ۳ تفکیک شود:



بنابراین می‌توان پیش‌بینی کرد که یون  $UO_2^{2+}$  با  $HR_2^-$  طبق روابط ۴ و ۵ واکنش خواهد داد:



کمپلکس  $UO_2(HR_2)_2$  در سطح مشترک غشا با بار اولیه تشکیل می‌شود. این کمپلکس به دلیل اختلاف غلظت بین دو فاز به سمت سطح مشترک غشا با فاز دریافت حرکت می‌کند و در آنجا به دلیل غلظت بالای اسید تجزیه شده و اورانیوم به شکل کمپلکسی جدید وارد فاز دریافت می‌شود. واکنش‌های پیشنهادی برای انتقال اورانیوم در فاز دریافت مطابق روابط ۶ و ۷ است:



### ۳-۲- بخش طراحی آزمایش و تفسیر نتایج

تمامی ۲۴ آزمایش طراحی شده در دمای ثابت  $25^0 C$  و زمان ثابت ( شش ساعت) انجام گرفته است. مقادیر بیشتر برای پاسخ هر آزمایش که درصد انتقال یون فلزی از بار اولیه است، نشان‌دهنده شار و نفوذپذیری بهتر آن غشا خواهد بود. میزان استخراج و بازیابی اورانیوم و همچنین میانگین شار عبوری از غشا به ترتیب از روابط ۸ تا ۱۰ بدست می‌آید:

$$\text{درصد استخراج} = \frac{c_0 - c_f}{c_0} \times 100 \quad (8)$$

$$\text{درصد بازیابی} = \frac{c_s}{c_0} \times 100 \quad (9)$$

1- Flux

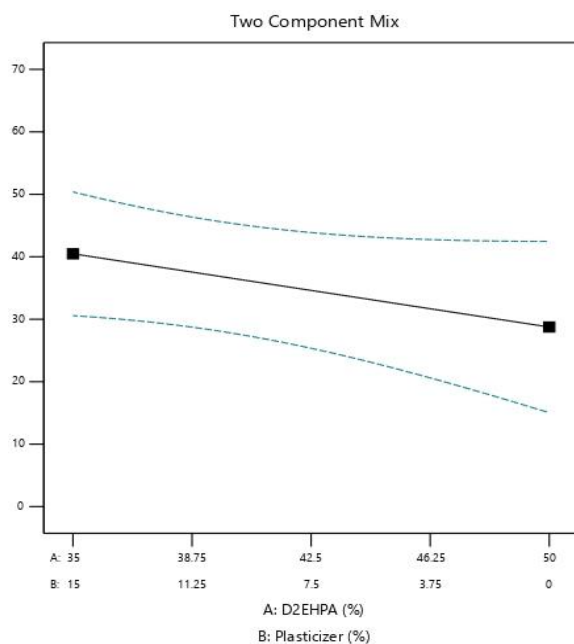
2- Permeability Coefficient

در خصوص اثر متقابل فاکتورها بر یکدیگر، نرم افزار اثر متقابل میزان استخراج کننده همراه با غلظت اسید در بار اولیه، غلظت اسید در محلول دریافت و دور همزنی را بررسی کرده و همانطور که ملاحظه می شود اثر معنی داری یافت نشده است. در مورد دیگر برهمکنش ها به دلیل اختلاط با ترم های موجود نرم افزار به طور خودکار برهمکنش های یاد شده را حذف کرده است.

در ادامه اثر هر یک از اجزا ترکیب و عوامل مورد بررسی و تحلیل قرار می گیرد.

### ۳-۲-۱- اثر ترکیب درصد غشا در بازیابی استخراج

همانطور که نتایج نشان می دهد و در شکل ۶ و ۷ آورده شده است، افزایش میزان نرم کننده موجب افزایش مقدار پاسخ شده است اما با افزایش میزان نرم کننده از محدوده ۷ درصد به بالا در سطح غشا یک لایه چرب مانند<sup>۴</sup> مشاهده شد که این موضوع می تواند بر روی پایداری غشا اثر منفی بگذارد.



شکل ۶- اثر درصد ترکیب استخراج کننده و نرم کننده بر روی مقدار پاسخ

$$\ln\left(\frac{C_{f,t}}{C_{f,0}}\right) = -\left(\frac{Q}{Vv_f}\right)p_{f,t} \quad (14)$$

برای طراحی آزمایش با توجه به نوع پارامترهای مورد بررسی، از روش Optimal(Combined) Design استفاده شده است.

تعداد اجزاء مخلوط<sup>۱</sup> در این طراحی ۳ جزو شامل میزان استخراج کننده A (D<sub>2</sub>EHPA)، میزان نرم کننده B و میزان پلیمر پایه C در نظر گرفته شده است. همچنین برای عامل عددی<sup>۲</sup> نیز چهار عامل شامل غلظت محلول بار اولیه بر حسب مولار D، غلظت محلول دریافت بر حسب درصد اسید E، غلظت یون هدف در محلول بار اولیه F و دور همزنی G در نظر گرفته شده است.

مقادیر مربوط به تحلیل آنوا<sup>۳</sup> برای مدل طراحی شده در جدول ۳ آورده شده است.

جدول ۳- تحلیل آنوا استخراج شده از نرم افزار Design

|                 | P-value | F-value | Mean Square | df | Sum of Squares | منبع                         |
|-----------------|---------|---------|-------------|----|----------------|------------------------------|
| Significant     | ۰/۰۱۲۸  | ۳/۷۹    | ۲۳۸/۹۹      | ۱۰ | ۲۳۸۹/۹۴        | مدل                          |
| Significant     | ۰/۰۰۲۸  | ۱۳/۵۴   | ۸۵۴/۱۲      | ۱  | ۸۵۴/۱۲         | A میزان استخراج کننده        |
| Significant     | ۰/۰۰۴۱  | ۴/۸۶    | ۳۰۶/۵۶      | ۱  | ۳۰۶/۵۶         | B میزان نرم کننده            |
| Significant     | ۰/۰۰۰۵  | ۲۱/۳۴   | ۱۳۴۶/۵۶     | ۱  | ۱۳۴۶/۵۶        | D غلظت اسید بار اولیه        |
|                 | ۰/۴۸۷۶  | ۰/۵۱۰۳  | ۳۲/۲۰       | ۱  | ۳۲/۲۰          | E غلظت اسید در محلول دریافت  |
|                 | ۰/۷۰۳۹  | ۰/۱۵۱۰  | ۹/۵۳        | ۱  | ۹/۵۳           | F عیار عنصر هدف در بار اولیه |
|                 | ۰/۶۵۵۶  | ۰/۲۰۸۳  | ۱۳/۱۴       | ۱  | ۱۳/۱۴          | G دور همزنی                  |
|                 | ۰/۱۲۴۹  | ۲/۶۹    | ۱۶۹/۷۴      | ۱  | ۱۶۹/۷۴         | AD                           |
|                 | ۰/۱۸۵۶  | ۱/۹۵    | ۱۲۳/۲۳      | ۱  | ۱۲۳/۲۳         | AE                           |
|                 | ۰/۱۹۱۵  | ۱/۹۰    | ۱۱۹/۸۰      | ۱  | ۱۱۹/۸۰         | AF                           |
|                 | ۰/۹۳۵۵  | ۰/۰۰۶۸  | ۰/۴۲۹۸      | ۱  | ۰/۴۲۹۸         | AG                           |
|                 |         |         | ۶۳/۱۰       | ۱۳ | ۸۲۰/۲۶         | Residual                     |
| Not Significant | ۰/۳۵۵۱  | ۳/۳۱    | ۷۰/۶۸       | ۱۱ | ۷۷۷/۴۹         | Lack of Fit                  |
|                 |         |         | ۲۱/۳۸       | ۲  | ۴۲/۷۷          | Pure Error                   |

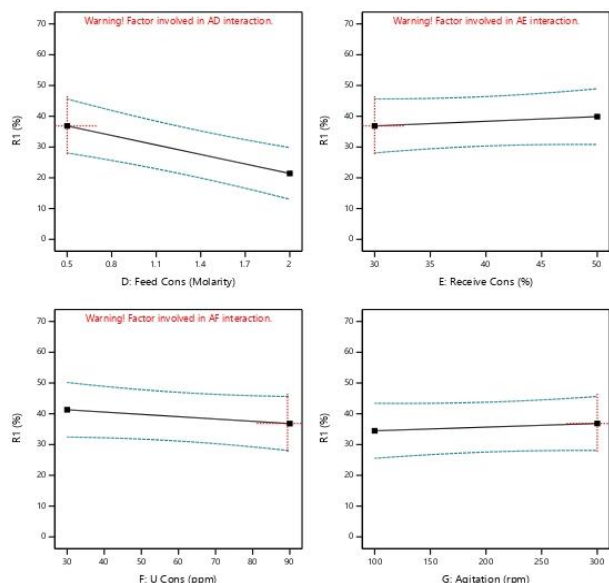
همانطور که نتایج تحلیل آنوا مربوط به شکل ۶ نشان می دهد تغییرات مقدار استخراج کننده و نرم کننده به همراه غلظت اسید در بار اولیه (مولاریته) تاثیر معناداری بر روی پاسخ داشته است. از طرفی میزان غلظت اسید در محلول دریافت در کنار دو عامل دیگر محیطی مانند عیار عنصر هدف و دور همزنی در بازه مورد بررسی تاثیر معنی داری بر روی پاسخ نداشته است.

1- Mixture Components

2- Numeric Factor

3- ANOVA

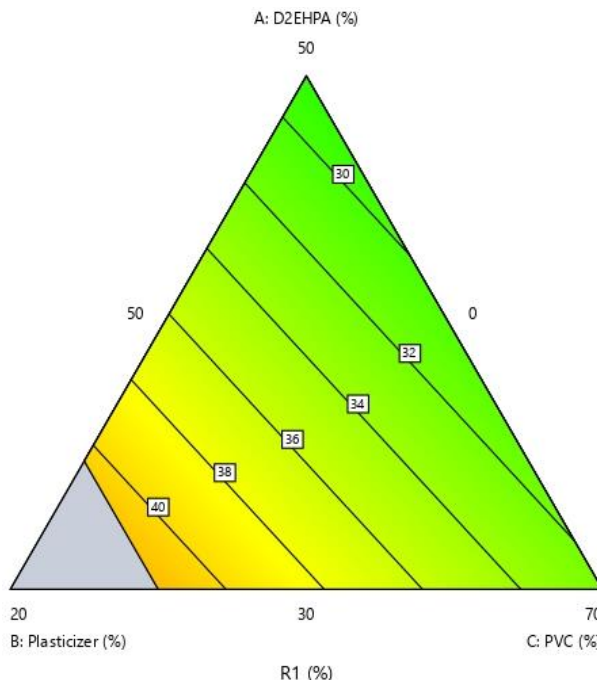
4- Oily Face



شکل ۸- تغییرات پارامترهای محیط آزمایش و اثرگذاری آن‌ها بر میزان پاسخ

۳-۲-۳- بررسی پایداری غشا در شرایط استفاده از نرم‌کننده و بدون آن

یکی از خواص نرم‌کننده به‌طور عمومی افزایش آبدوستی و کاهش زاویه تماس غشا است که این امر موجب تسریع در انتقال یون فلزی و افزایش شار خواهد شد. طبیعتاً افزایش آبدوستی نسبت عکس با میزان پایداری دارد زیرا با ایجاد میکرو نواحی بیشتر شانس فرار استخراج‌کننده به داخل محلول بار اولیه یا دریافت نیز بیشتر خواهد شد و این قضیه به کاهش پایداری یا همان تکرارپذیری غشا ختم می‌شود [۱۰]. در اینجا طبق نتایج بدست آمده افزایش میزان نرم‌کننده موجب افزایش میزان پاسخ شده است اما همانطور که بیان شد، تشکیل لایه چربی بر روی سطح غشا از محدوده ۷ درصد نرم‌کننده به بالا نشانه خوبی برای پایداری نیست. برای بررسی بیشتر در ابتدا یک غشا با ۱۰ درصد وزنی نرم‌کننده ساخته شد که زاویه تماس آن طبق نتایج آورده شده در جدول ۴ کمتر از ۱۰ درجه بدست آمد که این موضوع نشان از آبدوستی بسیار شدید این غشا دارد و قاعدتاً پایداری مناسبی نیز ندارد. زاویه تماس اندازه‌گیری شده برای غشا با ۵ درصد وزنی از NPE نیز حدود ۱۵ درجه بدست آمد که این ترکیب درصد برای آزمایش پایداری در نظر گرفته شد. در جدول ۵ تغییرات ضریب نفوذ و میانگین شار در هفت سیکل ۳۰ ساعته متوالی برای غشا با ترکیب انتخاب شده آورده شده است. همچنین شکل ۹ تغییرات درصد انتقال یون فلزی در هفت چرخه ۳۰ ساعته متوالی را نشان می‌دهد.



شکل ۷- محدوده فاکتورهای تشکیل‌دهنده ترکیب غشا همراه با میزان پاسخ

۳-۲-۳- اثر شرایط محیط آزمایش بر روی میزان استخراج

همانطور که شکل ۸ نشان می‌دهد افزایش غلظت اسید در بار اولیه و فاز دریافت با میزان بازیابی به ترتیب عکس و نسبت مستقیم دارند. علت نیز واضح است، از آنجا که انتقال جرم به دلیل اختلاف غلظت یون  $H^+$  در بار اولیه نسبت به فاز دریافت ایجاد می‌شود، هرچه غلظت این یون در بار اولیه کمتر باشد یا در فاز دریافت بیشتر باشد، واکنش سریع‌تر و بازیابی استخراج در بازه زمانی مشخص بیشتر است. افزایش غلظت اورانیوم در بار اولیه از ۳۰ تا ۹۰ میلی‌گرم بر لیتر طبق نتایج به دست آمده موجب کاهش جزئی در بازیابی استخراج شده است. علت این کاهش را می‌توان به موضوع اشباع لیگاندهای استخراج‌کننده در سطح تماس با بار اولیه و همچنین کاهش کارایی دفع در اثر هجوم کمپلکس‌های حاوی اورانیوم به سمت ناحیه دریافت مرتبط دانست. این موضوع در تحقیقاتی مشابه بر روی اورانیوم و کبالت گزارش شده است [۲۱-۲۲].

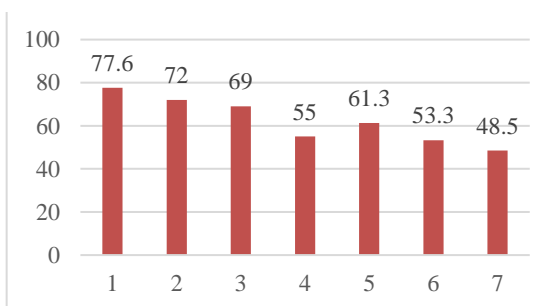
همانطور که نتایج نشان می‌دهد بیشترین تاثیر مربوط به مولاریته اسید در بار اولیه است که افزایش آن تاثیر منفی بر میزان پاسخ داشته و کمترین تاثیر مربوط به دور همزنی است.

جدول ۶- مقایسه غشاهای مختلف از نظر میزان نفوذ پذیری در استخراج اورانیوم

| مرجع       | میزان نفوذپذیری (متر بر ثانیه) | ترکیب غشا  |
|------------|--------------------------------|--|
| پژوهش حاضر | $6.057 \times 10^{-6}$         | ۳۹٪ وزنی D <sub>2</sub> EHPA + ۵٪ وزنی PVC + ۵۶٪ NPE |
| [۱۰]       | $6.96 \times 10^{-6}$          | ۴۵٪ وزنی D <sub>2</sub> EHPA + ۵۵٪ وزنی PVC          |
| [۲۳]       | $2.18 \times 10^{-6}$          | ۱۸٪ وزنی TOPO + ۴۲٪ وزنی CTA + ۴۰٪ وزنی NPOE         |
| [۲۴]       | $4.76 \times 10^{-6}$          | ۶۲٪ وزنی TBP + ۳۸٪ وزنی CTA                          |
| [۲۵]       | $6.74 \times 10^{-6}$          | ۴۰٪ وزنی آلامین ۳۳۶ + ۳۳٪ PVC + ۲۶٪ POE + ۷۸٪        |

جدول ۷- تغییرات ضریب نفوذ در هفت سیکل متوالی ۳۰ ساعته برای غشا با ۴۵ درصد وزنی D<sub>2</sub>EHPA بدون نرم کننده

| چرخه | درصد انتقال یون فلزی از بار اولیه | میانگین شار [mol.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> ] | K      | P [m.s <sup>-1</sup> ] |
|------|-----------------------------------|---|--------|------------------------|
| ۱    | ۷۷.۶                              | ۲.۷۸  | ۰.۰۴۵۰ | $3.89 \times 10^{-6}$  |
| ۲    | ۷۲.۰                              | ۲.۵۴  | ۰.۰۴۱۶ | $3.61 \times 10^{-6}$  |
| ۳    | ۶۹.۰                              | ۲.۴۱  | ۰.۰۳۶۱ | $3.13 \times 10^{-6}$  |
| ۴    | ۵۵.۰                              | ۱.۸۰  | ۰.۰۲۶۷ | $2.31 \times 10^{-6}$  |
| ۵    | ۶۱.۳                              | ۲.۰۸  | ۰.۰۲۹۸ | $2.58 \times 10^{-6}$  |
| ۶    | ۵۳.۳                              | ۱.۷۳  | ۰.۰۲۵۴ | $2.20 \times 10^{-6}$  |
| ۷    | ۴۸.۵                              | ۱.۵۲  | ۰.۰۲۲۱ | $1.91 \times 10^{-6}$  |



شکل ۱۰- تغییرات مربوط به درصد انتقال یون فلزی در چرخه یک تا هفت سیکل برای غشا بدون نرم کننده

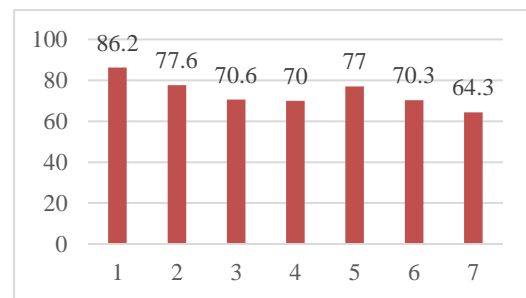
دلیل اصلی کاهش عملکرد PIM در سیکل‌های متوالی، مهاجرت ماده استخراج کننده و نرم کننده به محلول بار اولیه در تماس با غشا و اتلاف آن‌ها است. اگرچه روش استخراج مبتنی بر PIM در مقایسه با روش‌های دیگر این تلفات را بسیار کاهش می‌دهد، با این وجود به دلیل اینکه PIM به طور مداوم در

جدول ۴- زاویه تماس غشاهای ساخته شده در پژوهش حاضر

| ترکیب غشا (درصد)                    | زاویه تماس (درجه) |
|-------------------------------------|-------------------|
| D <sub>2</sub> EHPA ۴۵/ PVC ۵۵      | ۴۰                |
| PVC ۵۱/D <sub>2</sub> EHPA۳۹ /NPE۱۰ | <۱۰               |
| PVC ۵۶/D <sub>2</sub> EHPA۳۹ /NPE۵  | ۱۵                |

جدول ۵- تغییرات ضریب نفوذ و درصد انتقال یون فلزی در هفت سیکل متوالی ۳۰ ساعته برای غشا با ۵ درصد وزنی از نرم کننده NPE

| چرخه | درصد انتقال یون فلزی از بار اولیه | میانگین شار [mol.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> ] | K      | P [m.s <sup>-1</sup> ] |
|------|-----------------------------------|---|--------|------------------------|
| ۱    | ۸۶.۲                              | ۳.۱۶  | ۰.۰۶۹۹ | $6.057 \times 10^{-6}$ |
| ۲    | ۷۷.۶                              | ۲.۷۸  | ۰.۰۵۲۸ | $4.57 \times 10^{-6}$  |
| ۳    | ۷۰.۶                              | ۲.۴۸  | ۰.۰۴۰۹ | $3.56 \times 10^{-6}$  |
| ۴    | ۷۰.۰                              | ۲.۴۵  | ۰.۰۴۵۹ | $3.97 \times 10^{-6}$  |
| ۵    | ۷۷.۰                              | ۲.۷۶  | ۰.۰۵۱۷ | $4.48 \times 10^{-6}$  |
| ۶    | ۷۰.۳                              | ۲.۴۷  | ۰.۰۴۴۲ | $3.83 \times 10^{-6}$  |
| ۷    | ۶۴.۳                              | ۲.۲۱  | ۰.۰۳۷۸ | $3.27 \times 10^{-6}$  |



شکل ۹- تغییرات مربوط به درصد انتقال یون فلزی در چرخه یک تا هفت سیکل برای غشا با ۵ درصد وزنی نرم کننده

همانطور که در جدول مقایسه‌ای ۶ نشان داده شده است نفوذپذیری این غشا در مقایسه با غشاهای مشابه در استخراج اورانیوم، حد مطلوبی دارد. محیط‌های مربوط به غشاهای مورد مقایسه غیر از اسید فسفریک بوده است. در آزمایش انجام شده گرچه میزان پایداری در سیکل‌های دوم به بعد دچار مقداری افت شده است اما در مقام مقایسه در آزمایش مشابه‌ای که بر روی غشا بدون نرم کننده انجام گرفت، نتایج نشان داد مقدار نفوذپذیری غشا با نرم کننده حتی پس از افت کارایی از میزان نفوذپذیری غشا بدون نرم کننده بعد از ۵ سیکل همچنان بیشتر است. در جدول ۷ نتایج مربوط به پایداری غشا بدون نرم کننده آورده شده است. همچنین تغییرات مربوط به درصد انتقال یون فلزی از بار اولیه نیز در هفت سیکل متوالی برای این غشا در شکل ۱۰ قابل مشاهده است.

transport of scandium (III) across polymer inclusion membranes with improved stability which contain an amic acid carrier, *Journal of Membrane Science* Volume 572, 15 February .

[4] Croft, Charles F., Almeida, M. Inês G.S., Cattrall, Robert W., & Kolev, Spas D. (2018). Separation of lanthanum (III), gadolinium (III) and ytterbium (III) from sulfuric acid solutions by using a polymer inclusion membrane, *Journal of Membran science*, 545, 259-265 .

[5] Kubota, F., Kono, R., Yoshida, W., Sharaf, M., & Kolev Spas D. (2017). Recovery of gold ions from discarded mobile phone leachate by solvent extraction and polymer inclusion membrane (PIM) based separation using an amic acid extractant, *Separation and Purification Technology*, j. seppur.2018.04.031.

[6] Yilmaz, A., Arslan G., Tor, A., Akin, I., (2011). Selectively facilitated transport of Zn(II) through a novel polymer inclusion membrane containing Cyanex 272 as a carrier reagent, *Desalination* 277 301–307.

[7] Milani, S., Zahakifar, F., & Abolghasemi, H. (2021). Recovery and transport of thorium (IV) through polymer inclusion membrane with D<sub>2</sub>EHPA from nitric acid solutions, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, DOI: 10.1007/s10967-020-07555-1.

[8] Jha, R., Rao, M. D., Meshram, M., Verma, H. R., & Singh, K. K., (2020). Potential of polymer inclusion membrane process for selective recovery of metal values from waste printed circuit boards: A review, *Journal of Clear Production*, 265, 121621.

[9] Yoshidaa, Wataru., Babaa, Yuzo., Kubotaa, Fukiko., Kolev Spas D., & Gotoa Masahiro. (2019). Separation and Recovery of Scandium from Sulfate Media by Solvent Extraction and Polymer Inclusion Membranes with Amic Acid Extractants, *ACS Omega* 2019, 4, 21122–21130.

[10] Kolev, Spas D., Almeida M. Inês G.S., & Cattrall R. W., (2019) *Polymer Inclusion Membranes, Smart Materials for Sensing and Separation*, School of Chemistry, The University of Melbourne, Melbourne, Victoria, Australia, p 1-23

معرض محلول‌های تازه بار اولیه و دفع قرار می‌گیرد، عملکرد آن کاهش می‌یابد.

نتایج جدول ۷ بخوبی نشان می‌دهد در شرایطی که نرم‌کننده مورد استفاده قرار نگرفته است، ضریب نفوذ و میانگین شار کاهش قابل توجهی داشته و همچنین کارایی غشا در حذف یون فلزی از محلول بار اولیه نیز در حالتی که نرم‌کننده مورد استفاده قرار نگرفته است دارای افت بیشتری بوده است.

#### ۴- نتیجه‌گیری

آزمایش‌های انجام شده در خصوص بررسی اثر استفاده از نرم‌کننده NPE 10 در ترکیب غشا نشان داد با استفاده از این نرم‌کننده بازیابی و شار میانگین به وضوح افزایش قابل توجهی داشته است اما موضوع زاویه تماس و آبدوستی و به دنبال آن پایداری غشا میزان استفاده از این نرم‌کننده را محدود می‌سازد. از طرف دیگر بررسی که در کنار این ترکیب، عوامل اثرگذار بر شرایط محیط آزمایش از جمله مولاریته اسید در فاز بار اولیه و غلظت اسید در محلول دریافت، همچنین غلظت یون هدف در محلول دریافت و دور همزنی نیز بررسی شد که دو پارامتر اول طبق نتایج به ترتیب نسبت عکس و مستقیم داشته و دو پارامتر دوم نیز به همین ترتیب موجب کاهش و افزایش بازیابی و شار شدند که بیشترین اثرگذاری مربوط به مولاریته اسید در فاز بار اولیه و کمترین اثرگذاری مربوط به غلظت اسید در فاز دریافت است.

پایداری غشا در مرحله بعد مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد نرم‌کننده NPE در کنار افزایش با وجود افزایش آبدوستی غشا در اثر افزودن نرم‌کننده NPE و کاهش پایداری غشا بعد از ۵ سیکل، نفوذپذیری غشا با ترکیب NPE بیشتر از غشا بدون نرم‌کننده است که این موضوع اهمیت استفاده از این نوع نرم‌کننده را نشان می‌دهد.

#### منابع و مراجع

- [1] M. Fujita, Y. Ide, D. Sato, P.S. Kench, Y. Kuwahara, H. Yokoki, Heavy metal contamination of coastal lagoon sediments: Fongafale Islet, Funafuti Atoll, Tuvalu, *Chemosphere.*, 95 (2014) 628-634.
- [2] A Textbook Of Hydrometallurgy by: Fathi Habashi, chapter 21.
- [3] Yoshidaa, Wataru., Babaa, Yuzo., Kubotaa, Fukiko., Kolev Spas D., & Gotoa Masahiro. (2019). Selective

- [22] S. Shailesh, P.N. Pathak, P.K. Mohapatra, V.K. Manchand; Transport studies of uranium across a supported liquid membrane containing N,N-di(2-ethylhexyl) isobutyramide (D<sub>2</sub>EHIBA) as the carrier, *Journal of Membrane Science* 272 (2006) 143–151
- [23] N. Bayou, et al, Elaboration and characterisation of a plasticized cellulose triacetate membrane containing trioctylphosphine oxyde (TOPO): Application to the transport of uranium and molybdenum ions, *Comptes Rendus Chimie*, 13, 1370–1376.(۲۰۱۰)
- [24] H. Matsuoka, M. Aizawa, Sh. Suzuki, Uphill transport of uranium across a liquid membrane, *Journal of Membrane Science*, 7, 11-19.(۱۹۸۰)
- [25] P. Zaheri, R. Davarkhah, F. Zahakifar; Extraction of uranium from the sulfuric acid solution using a polymer inclusion membrane containing alamine336, Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, Iran 2021
- [11] J.K. Sears, J. K., & Darby, J. R., (1982). *Technology of Plasticizers*, New York, p. 1174.
- [12] Wang, D., Liu, J., Chen, J., Liu, Q., & Zeng, H., (2020). New insights into the interfacial behavior and swelling of polymer inclusion membrane (PIM) during Zn (II) extraction process. *Chemical Engineering Science*, 220 115620.
- [13] Fontas, C., Tayeb, R., Dhahbi, M., Gaudichet, E., ThomINETTE, F., Roy, P., Steenkeste, K., Aupart, F., Tingry, S., Peyroz, E., Seta, P., (2007). Polymer inclusion membranes: The concept of fixed sites membrane revised, *Journal of Membrane Science* 290 62–72.
- [14] Baczyska, M., Waszak, Micha., & Nowichi M., (2018) Characterization of polymer inclusion membranes (PIMs) containing phosphonium ionic liquids as Zn(II) carriers, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, DOI: 10.1021/acs.iecr.7b04685
- [15] Nancy A. Monteiro-Riviere a; John P. Van Miller b; Glenn S. Simon c; Ronald L. Joiner d; James Brooks a; Jim E. Riviere, *In Vitro Percutaneous Absorption of Nonylphenol (NP) and Nonylphenol*
- [16] Ethoxylates (NPE-4 and NPE-9) in Isolated Perfused Skin, *Cutaneous and Ocular Toxicology*, Online Publication Date: 01 April 2003E. Riviere
- [17] Alexander M. St John, Robert W. Cattrall, Spas D. Kolev; Transport and separation of uranium (VI) by a polymer inclusion membrane based on di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid, *Journal of Membrane Science*, 2012
- [18] Davarkhah Reza, Khanramaki Freshteh, Asgari Mehdi; Kinetic studies on the extraction of uranium (VI) from phosphoric acid medium by bulk liquid membrane containing di-2-ethylhexyl phosphoric acid, *J Radioanal Nucl Chem*, 2012
- [19] Thamer BJ (1957) Spectrophotometric and solvent-extraction studies of uranyl phosphate complexes. *J Am Chem Soc* 79:4298–4305
- [20] Surajit Panja, P.K. Mohapara, S.C. Tripathia, V.K. Manchanda; Studies on uranium (VI) pertraction across a N, N,N\_N\_-tetraoctyldiglycolamide(TODGA) supported liquid membrane
- [21] Naheed Bukhari, M. Ashraf Chaudry , M. Mazhar; Cobalt(II) transport through triethanolamine–cyclohexanone supported liquid membranes, *Journal of Membrane Science* 234 (2004) 157–165