

# استخراج مایع - مایع روی از محلول سنتزی سولفات به وسیله کلرید بدون استفاده از حلال آلی

محمود عبداللهی\*<sup>+</sup>، احمد خدادادی، مهدی هادی نژاد نوکنده

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده فنی و مهندسی، بخش مهندسی معدن

**چکیده:** در این پژوهش، قابلیت سامانه‌های دو فاز آبی پلیمر پلی اتیلن گلیکول- نمک برای استخراج فلز به‌عنوان جایگزین سامانه‌های مرسوم استخراج با حلال (SX) مطالعه شد. به این منظور، محلول سنتزی دارای روی تهیه شده و آنیون‌های کلرید به‌عنوان استخراج کننده غیر آلی به کار رفت. اثر پارامترهای گوناگون آزمایشگاهی، مانند غلظت کلرید، پلی اتیلن گلیکول و سدیم سولفات، مقدار وزنی اولیه یون‌های روی و pH فاز سنگین بر بازده استخراج مطالعه شد. سرانجام استخراج کننده‌های کلرید موجود در سامانه‌های دو فاز آبی متشکل از پلیمر پلی اتیلن گلیکول و نمک سدیم سولفات، در شرایط بهینه pH برابر ۱٫۵، غلظت یون کلرید برابر ۱ مول بر لیتر، محلول دارای ۵۰٪ وزنی پلیمر PEG ۱۵۰۰، محلول دارای ۱۵٪ وزنی سدیم سولفات و مقدار وزنی اولیه یون‌های روی افزوده شده به سامانه برابر ۳٫۴ میلی گرم، ۸۰ درصد یون‌های روی را از محلول‌های سنتزی آن استخراج نمودند.

**واژه‌های کلیدی:** سامانه دو فاز آبی، محلول سنتزی، استخراج کننده غیر آلی، استخراج روی.

**KEY WORDS:** Aqueous two phase system, Synthetic solution, Inorganic extractant, Zinc extraction.

## مقدمه

۳- جدایش میان فازها در این سامانه‌ها سریع‌تر اتفاق افتاده و فصل مشترک میان دو فاز واضح‌تر به نظر می‌رسد [۵].  
متداول‌ترین سامانه‌های دو فاز آبی، سامانه‌های پلیمر - نمک می‌باشد که به دلیل ایجاد تفاوت زیاد آب‌گریزی میان دو فاز، برای استخراج یون‌های فلزی کارایی بهتری دارد [۱]. پژوهشگران تاکنون فعالیت‌های آزمایشگاهی گوناگونی برای بررسی کاربرد سامانه‌های دو فاز آبی به منظور استخراج یون‌های فلزی انجام داده‌اند. در پایان مقاله، لیستی از کارهای انجام شده آمده است (جدول ۲).  
در این مقاله استخراج روی از محلول سنتزی توسط سامانه دو فاز آبی پلیمر - نمک مورد بررسی قرار گرفته است.

امروزه به دلیل گرانی و مضر بودن حلال‌های آلی برای محیط زیست، تلاش‌های زیادی برای جایگزین کردن سامانه‌های جدید، در کاربردهای صنعتی صورت گرفته است. به تازگی، سامانه‌های دو فاز آبی<sup>(۱)</sup> بدین منظور به بهره برداری رسیده است [۲، ۱]. این سامانه‌ها نسبت به سامانه‌های متداول استخراج با حلال برتری‌هایی دارند که عبارتند از:  
۱- در این سامانه‌ها، نیازی به استفاده از رقیق کننده‌های آلی که به‌طور معمول سمی، فرار و قابل اشتعال هستند، نمی‌باشد [۳].  
۲- هزینه‌ی استفاده شده در سامانه‌های دو فاز آبی پایین‌تر می‌باشد [۴].

\*عهدہ دار مکاتبات

+E-mail: minmabd@modares.ac.ir

(1) Aqueous two phase system

### استخراج یون‌های فلزی توسط سامانه‌های دو فاز آبی پلیمر (PEG) - نمک

یون‌های فلزی در غیاب استخراج کننده، به دلیل برهم کنش‌های زیر در فاز سنگین باقی مانده و استخراج نمی‌شوند:

۱- برهم کنش یون - یون (مانند کمپلکس شدن با آنیون به دست آمده از انحلال نمک در آب).

۲- برهم کنش یون - حلال (آب) (یون‌های فلزی انرژی آزاد گیس هیدراسیون خیلی منفی داشته و خیلی هیدراته می‌شوند) [۱۱].

استخراج یون‌های فلزی به فاز سبک، در نتیجه دو فرایند می‌باشد:

۱- تشکیل گونه‌های قابل استخراج با درجه هیدراسیون پایین تر و متناسب با درجه ی هیدراسیون محیط فاز سبک که توسط برهم کنش آنیون‌های استخراج کننده غیرآلی با یون فلزی به دست می‌آید.

۲- تشکیل گونه‌های شیمیایی با بیشترین پایداری با استفاده از استخراج کننده‌های غیر آلی [۱۲].

برای استخراج یون‌های فلزی به فاز سبک، باید از استخراج کننده‌ای استفاده شود که در رقابت با آنیون به دست آمده از نمک تشکیل دهنده‌ی فاز (معمولاً  $SO_4^{2-}$ )، با یون فلزی تشکیل کمپلکس پایدار دهد [۱۳].

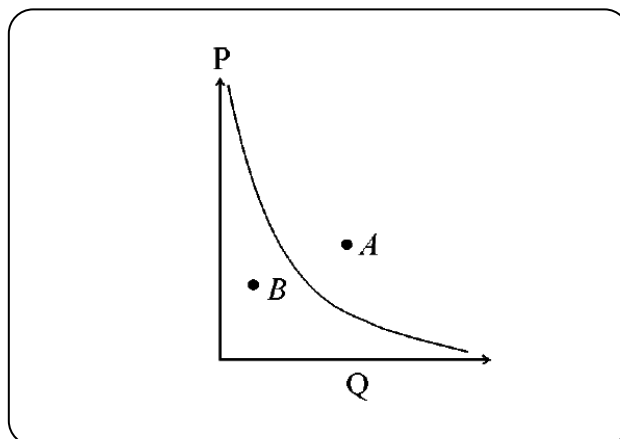
استخراج یون‌های فلزی در حضور استخراج کننده‌های غیرآلی در سامانه‌های دوفازی آبی نمک - PEG را می‌توان به صورت شمای شکل ۲ نشان داد. یون فلزی که در ابتدا در فاز سنگین به صورت گونه‌های آنیونی یا خنثی حضور دارند ( $MA_m^{-y}$ ) (A : آنیون تشکیل دهنده‌ی فاز سنگین مانند سولفات) سپس با استخراج کننده‌های غیرآلی (مانند کلرید) برهم کنش داشته و گونه‌های تشکیل شده ( $MX_n^{-x}$ ) راهی فاز سبک می‌شوند [۹].

### بخش تجربی

پلیمر پلی اتیلن گلیکول با وزن مولکولی میانگین ۱۵۰۰، نمک‌های سدیم کلرید (NaCl)، سدیم سولفات ( $Na_2SO_4$ ) و روی سولفات یک آبه ( $ZnSO_4 \cdot H_2O$ ) به همراه سولفوریک اسید ( $H_2SO_4$ ) از شرکت مرک آلمان بدون هر گونه خالص سازی مورد استفاده قرار گرفت.

برای انجام آزمایش‌ها روند زیر اعمال شد:

۱- محلول دارای مقدهای وزنی متفاوت از پلی اتیلن گلیکول با وزن مولکولی ۱۵۰۰ گرم بر مول با انحلال مقدار مشخص از ماده جامد سفید رنگ پلیمر PEG در آب مقطر تهیه شد.



شکل ۱- منحنی فاز اجزای تشکیل دهنده‌ی فاز P و Q [۷].

### بخش نظری

#### چگونگی تشکیل سامانه‌های دو فاز آبی

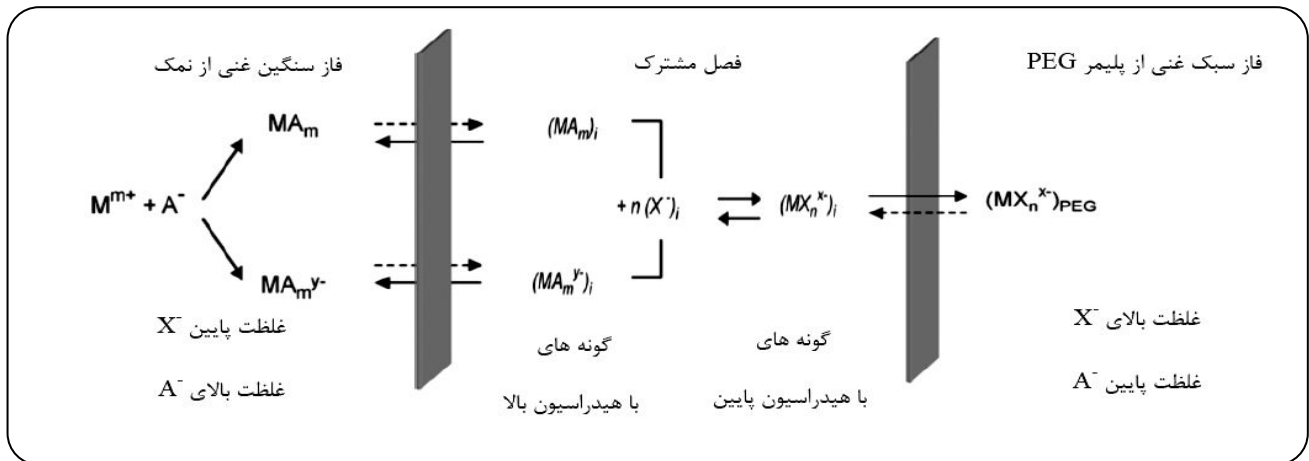
سامانه‌های دو فاز پلیمر - نمک هنگامی تشکیل می‌شوند که غلظت‌های پلیمر و نمک مورد استفاده در سامانه، از میزان مشخصی فراتر رود، که در نتیجه، دو فاز غیر مخلوط در هم تشکیل می‌شود. فاز سبک غنی از پلیمر بوده و محلول دارای نمک به دلیل هیدراسیون خیلی بالاتر خود در فاز سنگین قرار می‌گیرد [۶]. منحنی‌های فاز مهم‌ترین شاخصه‌ی سامانه‌های دوفازی است. یک مثال کلی مربوط به ترکیب محلول‌های آبی پلیمر (P) و نمک (Q)، در شکل ۱ نشان داده شده است. منحنی ای که ناحیه‌ی دوفازی (نقطه A) را از ناحیه تک فاز (نقطه B) جدا می‌کند، منحنی بینودال<sup>(۱)</sup> نامیده می‌شود. هر زوجی از نمک و پلیمر مورد استفاده در سامانه‌های دو فاز آبی، منحنی بینودال منحصر به فرد خود را دارد [۷].

#### برتری پلیمر پلی اتیلن گلیکول نسبت به سایر پلیمرها

اصلی‌ترین پلیمر مورد استفاده در سامانه‌های دو فاز آبی، پلیمر پلی اتیلن گلیکول (PEG) می‌باشد. زیرا PEG غیر سمی، غیر قابل اشتعال، غیر فرار و قابل تجزیه‌ی زیستی پس از رها شدن در محیط زیست می‌باشد [۸]. هم چنین پلیمرهای PEG ویژگی‌های دیگری دارند که عبارتند از:

۱- ارزان بودن ۲- پایدار در محیط‌های اسیدی و قلیایی ۳- حجم انبوه تولید و قابلیت دسترسی آسان [۹، ۱۰].

(۱) Binodal



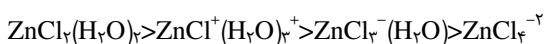
شکل ۲- شمایی از تعادل موجود در استخراج یون‌های فلزی توسط استخراج کننده‌های غیرآلی، در سامانه دو فاز آبی PEG- نمک غیر آلی ( $A^-$ : آنیون تشکیل دهنده ی فازی،  $X^-$ : استخراج کننده غیر آلی) [۹].

غلظت‌های روی فلزی (بین ۲ الی ۱۰۰ میلی گرم در لیتر) عملیات رقیق‌سازی انجام گرفت. با تجزیه نمونه، و با توجه به مقدار اولیه روی موجود در سامانه، می‌توان درصد استخراج را به دست آورد که نتیجه‌های آن در زیر آورده شده است.

### نتیجه‌ها و بحث

#### تعیین غلظت مناسب یون‌های کلرید

با توجه به شکل ۳ دیده می‌شود که چنانچه غلظت یون کلرید پایین باشد، کمپلکس آنیونی روی سولفات پایدارتر بوده و درصد استخراج پایین می‌باشد (حدود ۵٪). از طرف دیگر نیز چنانچه غلظت آنیون‌های کلرید از مقدار مناسب آن افزایش یابد، گونه‌های کلرید روی با ثابت پایداری پایین تر تشکیل خواهد شد و با وجود ویژگی آب‌گریزی به نسبت خوب (اتصال تعداد پایین تر مولکول‌های آب در گونه‌ی  $ZnCl_4^{2-}$ )، درصد استخراج روی دوباره کاهش یافته و سپس ثابت می‌ماند. در غلظت مناسب از یون کلرید، بیشتر گونه‌های کلریدی تشکیل شده‌ی روی، به صورت  $ZnCl_2(H_2O)_2$  می‌باشد. در زیر روند افزایشی ثابت‌های پایداری کمپلکس‌های کلریدی روی آورده شده است [۸].



در نتیجه دیده می‌شود که نوع  $ZnCl_2$  پایدارترین گونه‌ی کلریدی روی می‌باشد. همچنین نتیجه‌ی دیگر این است که گونه‌هایی که پایداری خوبی دارند، چنانچه انرژی هیدراسیون آنها

(مقدارهای مربوط به درصد وزنی پلیمر PEG در توضیحات زیر هر شکل آورده شده است).

۲- محلول دارای درصد وزنی مورد نظر از سدیم سولفات با انحلال مقدار مشخص از نمک سفید رنگ آن در آب مقطر تهیه شد. (مقدارهای مربوط به درصد نمک سدیم سولفات در توضیحات زیر هر شکل آورده شده است).

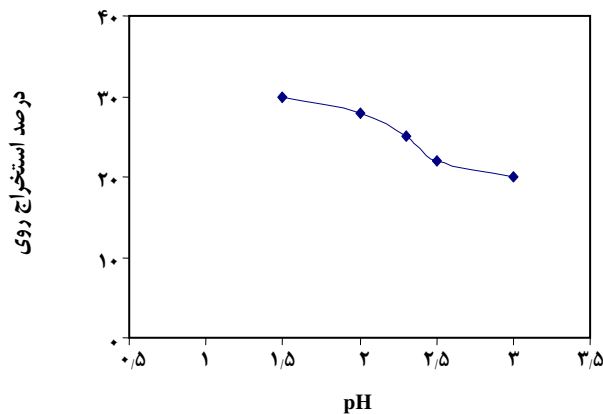
۳- محلول ۵ مولار سدیم کلرید (NaCl) با انحلال مقدار معین از نمک در مقدار مشخص در آب مقطر تهیه شد.

۴- سولفوریک اسید برای تنظیم pH استفاده شد.

۵- محلول سنتزی روی با انحلال نمک روی سولفات یک آبه مربوطه در آب مقطر فراهم شد.

سپس حجم‌های به تقریب معادل (درصد اجزای تشکیل دهنده دوفازی باید بالای منحنی دوفازی قرار گیرند) از محلول‌های با درصد وزنی مشخص از PEG و سدیم سولفات با pH تنظیم شده توسط سولفوریک اسید، در یک لوله فالکون ۱۵ میلی‌لیتری ترکیب شدند و زمان ۵ دقیقه برای به تعادل رسیدن سامانه، در نظر گرفته شد (می‌توان برای رسیدن به تعادل سریعتر از سانتریفوژ در مقیاس آزمایشگاهی استفاده نمود). سپس به مقدار مورد نیاز از محلول سدیم کلرید و محلول دارای روی به سامانه افزوده شده و سپس محتویات لوله فالکون به مدت ۵ دقیقه با دست تکان داده شدند، و پس از آن به مدت ۱۰ دقیقه با سرعت ۲۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفوژ شد.

در پایان از محلول فاز سنگین توسط سرنگ نمونه‌گیری کرده و با توجه به محدودیت‌های دستگاه جذب اتمی در بازه‌ای از



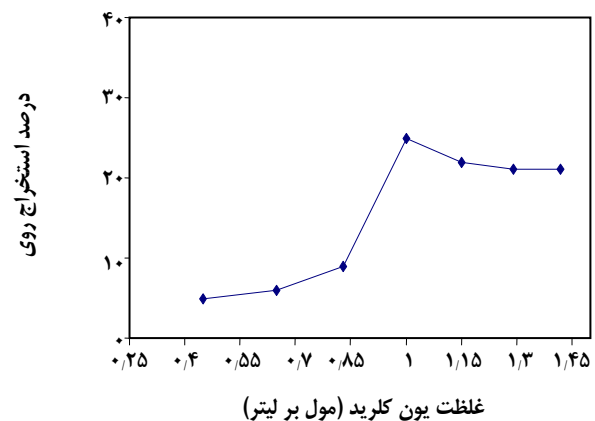
شکل ۴- تأثیر pH فاز سنگین بر درصد استخراج روی. حجم استفاده شده از محلول ۴۰٪ وزنی PEG ۱۵۰۰ برابر ۴/۴ میلی لیتر، حجم استفاده شده از محلول ۲۰٪ وزنی  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  برابر ۵ میلی لیتر، مقدار وزنی روی افزوده شده به سامانه برابر ۰/۵ میلی گرم، غلظت اولیه یون کلرید برابر ۱ مول بر لیتر.

#### تعیین غلظت اولیه مناسب $\text{Zn}^{+2}$ در فاز سنگین

همان گونه که در شکل ۵ دیده می شود با افزایش در مقدار وزنی اولیه یون های روی در فاز سنگین، درصد استخراج هم افزایش می یابد. علت این است که با افزایش مقدار وزنی اولیه یون های روی و ثابت نگه داشتن غلظت یون های کلرید، تشکیل کمپلکس های با ثابت پایداری بالاتر  $\text{ZnCl}_2$  بهتر صورت می گیرد. در مقدارهای وزنی پایین از یون های روی، بیشتر کمپلکس های تشکیل شده از نوع  $\text{ZnCl}^+$  می باشد، که به دلیل هیدراسیون بیشتر نسبت به  $\text{ZnCl}_2$  خیلی کمتر به فاز دارای PEG استخراج می شوند. بنابراین با انتخاب مقدار وزنی مناسب از روی (۲/۳ mg) که درصد استخراج ۴۵٪ به دست آمد، آزمایش های مرحله بعد تعیین شد.

#### تعیین درصد وزنی مناسب PEG ۱۵۰۰ در فاز سبک

همان گونه که از شکل ۶ دیده می شود، افزایش درصد وزنی PEG تا مقدار ۵۰، به دلیل زیاد شدن اتم های اکسیژن به دست آمده از پلیمر، باعث استخراج بهتر می شود، ولی چنانچه آب گریزی فاز دارای PEG خیلی بیشتر از آب گریزی گونه های کلریدی روی شود (اتفاقی که در فاز سبک دارای ۶۰٪ وزنی PEG می افتد) کمپلکس های روی کلرید در فصل مشترک باقی مانده و استخراج نمی شوند. دلیل دیگر این است که با افزایش درصد وزنی پلیمر از ۵۰ به ۶۰ محلول اشباع تری به دست آمده که این خود باعث کاهش در استخراج گونه های کلریدی می شود،



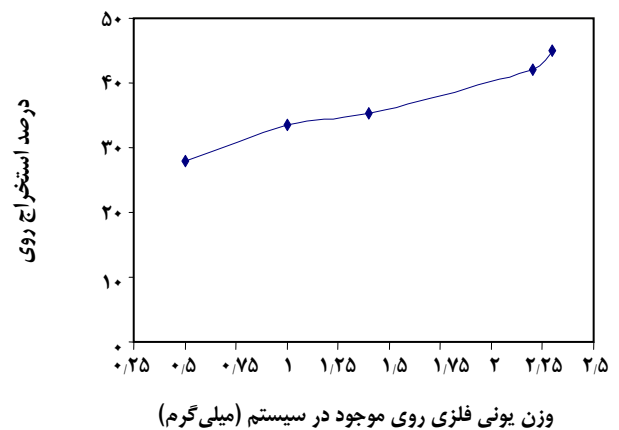
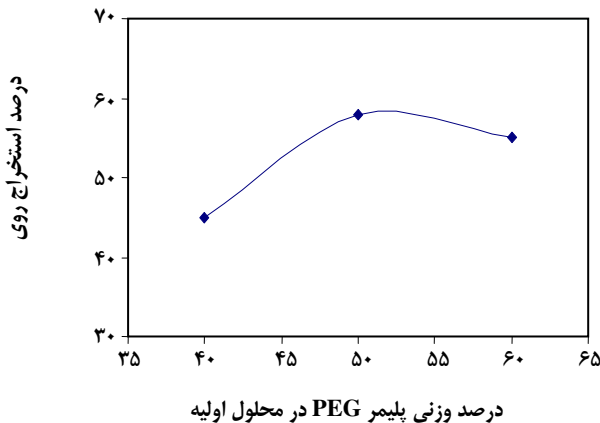
شکل ۳- تأثیر غلظت یون های کلرید افزوده شده به سامانه، بر درصد استخراج روی. حجم استفاده شده از محلول ۴۰٪ وزنی PEG ۱۵۰۰ برابر ۴/۴ میلی لیتر، حجم استفاده شده از محلول ۲۰٪ وزنی  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  برابر ۵ میلی لیتر، مقدار وزنی روی افزوده شده به سامانه برابر ۰/۵ میلی گرم، pH برابر ۲/۳.

متناسب با محیط فاز سبک باشد، به این فاز انتقال می یابند. با توجه به اینکه گونه های مولکولی  $\text{ZnCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$  از نظر بار الکتریکی خنثی می باشند، برای انتقال آنها به فاز سبک، نیاز به تشکیل جفت یون (غالبا با یون های سدیم) نمی باشد، که این خود مکانیسم استخراج را آسانتر می کند. در شکل ۳ می توان دید که غلظت مناسب  $\text{Cl}^-$  افزوده شده به سامانه دو فازی، ۱ mol/L می باشد (درصد استخراج ۲۵٪). از لحاظ نظری تشکیل کمپلکس ها، میزان یون کلرید مناسب فرایند سامانه دو فازی آبی، متناسب با یون فلزی روی موجود در سامانه تغییر می کند، که در اینجا غلظت ۱ مول بر لیتر مناسب تشخیص داده شد.

#### تعیین pH مناسب فاز سنگین

در شکل ۴ نتیجه آزمایش های تغییر pH آمده است. همان گونه که دیده می شود، با افزایش pH، غلظت پروتون های  $\text{H}^+$  (که انرژی آزاد گیبس هیدراسیون خیلی منفی دارند  $\Delta G_{\text{hyd}} = -1500 \text{ kJ/mol}$ ) موجود در محلول فاز سنگین کاهش یافته و منجر به کاهش شدید آب گریزی فاز PEG شده و بازده استخراج را کاهش می دهد.

با توجه به شکل ۴ دیده می شود که درصد استخراج در pH های ۱/۵ و ۲ به تقریب به هم نزدیک می باشد، در نتیجه pH برابر ۲ به عنوان pH مناسب در نظر گرفته شد تا اینکه محلول فاز سنگین اسیدیته ی پایین تری داشته باشد.



شکل ۶ - تأثیر درصد وزنی PEG ۱۵۰۰ در فاز سبک بر درصد استخراج روی. مقدار وزنی یونهای روی افزوده شده به سامانه برابر ۲٫۳ میلی گرم، حجم استفاده شده از محلول ۲۰٪ وزنی  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  برابر ۵ میلی لیتر، غلظت اولیه یون کلرید برابر ۱ مول بر لیتر، pH برابر ۲.

شکل ۵ - تأثیر مقدار وزنی یونهای روی افزوده شده به سامانه، بر درصد استخراج روی. حجم استفاده شده از محلول ۴۰٪ وزنی PEG ۱۵۰۰ برابر ۴٫۴ میلی لیتر، حجم استفاده شده از محلول ۲۰٪ وزنی  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  برابر ۵ میلی لیتر، غلظت اولیه یون کلرید برابر ۱ مول بر لیتر، pH برابر ۲.

از ۱۵ درصد وزنی سدیم سولفات در فاز سنگین، نتیجه‌ی بهتری به دست می‌آید (درصد استخراج ۷۰٪). شایان گفتن است که تهیه محلول آبی سدیم سولفات با درصد بالای ۲۰ امکان‌پذیر نمی‌باشد، زیرا محلول اشباع به دست می‌آید.

در نتیجه غلظت ۵۰٪ وزنی از PEG ۱۵۰۰ به‌عنوان مقدار مناسب در نظر گرفته شد.

#### بررسی افزایش استخراج روی از محلول سنتزی توسط کلرید تغییر در pH فاز سنگین

با توجه به کاهش غلظت آنیونهای  $\text{SO}_4^{2-}$  فزون بر اینکه از کمپلکس‌سازی آن با یونهای روی کاسته می‌شود، تفاوت هیدراسیون محیطهای دو فاز به‌حدی می‌رسد که گونه‌های  $\text{ZnCl}_4$  بهتر به فاز سبک استخراج می‌شوند. در نتیجه غلظت ۱۵٪ وزنی از سدیم سولفات در فاز سنگین به‌عنوان میزان مناسب به دست آمد و در مرحله‌ی بعد از این درصد وزنی استفاده شد.

همان‌گونه که در شکل ۷ دیده می‌شود، در pH برابر با ۱٫۵ بیشترین مقدار استخراج به دست می‌آید. کاهش pH منجر به افزایش آب‌گریزی فاز PEG می‌شود، زیرا یونهای  $\text{H}^+$  به‌شدت هیدراته شده و به خروج PEG به فاز سبک منجر می‌شوند. ولی در pH برابر ۱، این اثر با کاهش در غلظت آنیونهای  $\text{SO}_4^{2-}$  موجود در فاز سنگین خنثی می‌شود، زیرا در pHهای زیر ۱٫۵ بخشی از یونهای سولفات موجود در فاز سنگین به شکل  $\text{HSO}_4^-$  در می‌آیند، که نسبت به آنیونهای سولفات کمتر هیدراته شده و در نتیجه در خروج PEG به فاز سبک و گونه‌های استخراج شده ضعیف‌تر عمل می‌کنند. بنابراین pH برابر با ۱٫۵ به‌عنوان pH مناسب شناخته شد (درصد استخراج حدود ۶۵٪).

#### تغییر غلظت اولیه $\text{Zn}^{2+}$ در فاز سنگین

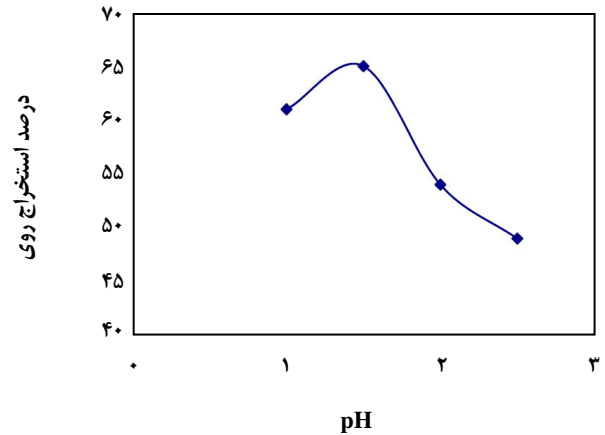
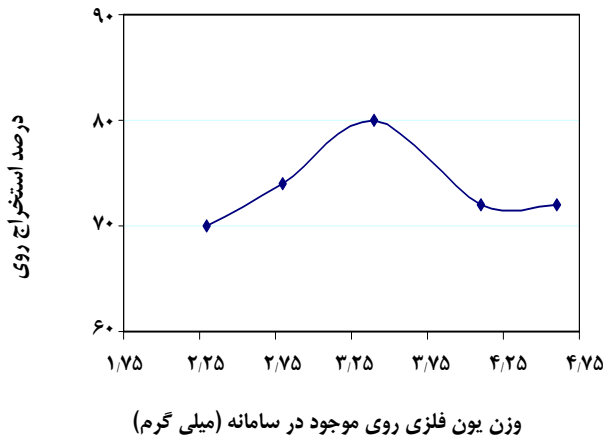
همان‌گونه که در شکل ۹ دیده می‌شود، افزایش مقدار اولیه یونهای روی موجود در فاز سنگین تا حدود ۳٫۴ mg به بهبود تشکیل کمپلکس‌های قابل استخراج و پایدارتر  $\text{ZnCl}_4$  منجر شده و استخراج بیشینه را سبب شد. با افزایش بیشتر از مقدار مناسب (۳٫۴ mg)، به دلیل افزایش نسبت یونهای روی به کلرید موجود در فاز سنگین، تشکیل کمپلکس‌های هیدروفیل تر  $\text{ZnCl}^+$  آسان‌تر شده است و در نتیجه کاهش دوباره در درصد استخراج می‌توان به همین علت دانست. در نتیجه سرانجام درصد استخراج یونهای روی به ۸۰٪ رسید. در غلظتهای بالاتر از ۴٫۰ میلی‌گرم، درصد استخراج روی روند ثابتی را نشان می‌دهد.

#### تغییر درصد وزنی $\text{Na}_2\text{SO}_4$ در فاز سنگین

در شکل ۸ دیده می‌شود که در مقدارهای ۵ و ۱۰ درصد وزنی از سدیم سولفات در فاز سنگین، سامانه‌های دو فازگی تشکیل نمی‌شوند. هم‌چنین مقایسه‌ی سامانه دو فازگی متشکل از فاز سنگین دارای ۱۵ و ۲۰ درصد وزنی نشان داد که در حالت استفاده

جدول ۱- پارامترهای بهینه شده به دست آمده از آزمایش های استخراج روی از محلول سنتزی توسط یون کلرید.

غلظت کلرید افزوده شده به سامانه	pH	مقدار وزنی یونهای روی افزوده شده به سامانه	محلول دارای ۱۵٪ وزنی $\text{Na}_2\text{SO}_4$	محلول دارای ۵۰٪ وزنی PEG ۱۵۰۰
۱ mol/L	۱٫۵	۳٫۴ mg	۵ mL	۴٫۴ mL

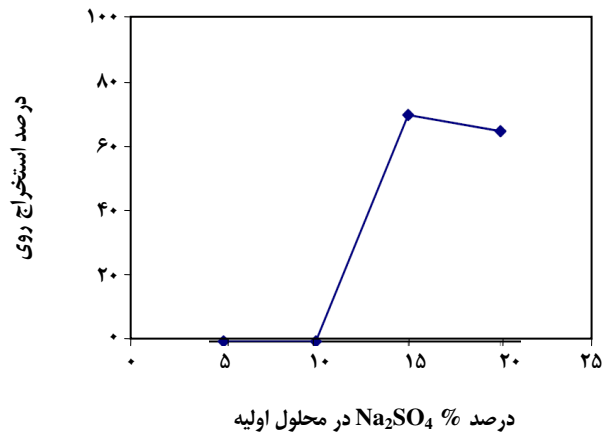


شکل ۹- تأثیر مقدارهای وزنی یونهای روی افزوده شده به سامانه‌ی دو فاز بر درصد استخراج روی. حجم استفاده شده از محلول ۱۵٪ وزنی  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  برابر ۵ میلی لیتر، حجم استفاده شده از محلول ۵۰٪ وزنی PEG ۱۵۰۰ برابر ۴٫۴ میلی لیتر، غلظت اولیه یون کلرید برابر ۱ مول بر لیتر، pH برابر ۱٫۵.

شکل ۷- نتیجه‌های آزمایش‌های مربوط به تغییر در pH فاز سنگین. حجم استفاده شده از محلول ۵۰٪ وزنی PEG ۱۵۰۰ برابر ۴٫۴ میلی لیتر، حجم استفاده شده از محلول ۲۰٪ وزنی  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  برابر ۵ میلی لیتر، مقدار وزنی روی افزوده شده به سامانه برابر ۲٫۳ میلی گرم، غلظت اولیه یون کلرید برابر ۱ مول بر لیتر.

### نتیجه‌گیری

نتیجه‌های آزمایشگاهی نشان داد که سامانه‌های دو فاز آبی پلیمر پلی اتیلن گلیکول- نمک قابلیت خوبی برای استخراج یونهای فلزی روی از محلول سنتزی آن دارند. با توجه به گران و سمی بودن حلال‌های آلی مورد استفاده در فرایند مرسوم استخراج با حلال، ضرورت مطالعه سامانه‌های مقرون به صرفه اقتصادی و دوستدار محیط زیست دوفازی آبی ضرورت دارد. دیده شد که میزان یون کلرید بر نوع کمپلکس تشکیل شده با روی تأثیر می‌گذارد. از سویی پارامتر pH هم بر نوع کمپلکس تشکیل شده و هم بر هیدروفوبیسیته PEG تأثیر گذاشته و درصد استخراج را تغییر می‌دهد. در pH بالاتر، به دلیل کاهش کاتیونهای  $\text{H}^+$  در فاز سنگین، و در نتیجه به دلیل امتزاج بیشتر پلیمر با آب در فاز سنگین، میزان شفافیت فصل مشترک فازی کمتر شده و در نتیجه استخراج کمتری صورت می‌گیرد. در پایان پارامترهای بهینه شده به صورت جدول ۱ به دست آمدند



شکل ۸ - نتیجه‌های آزمایش‌های مربوط به تغییر درصد وزنی  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  در فاز سنگین. حجم استفاده شده از محلول ۵۰٪ وزنی PEG ۱۵۰۰ برابر ۴٫۴ میلی لیتر، مقدار وزنی یونهای روی افزوده شده به سامانه‌ی دو فاز برابر ۲٫۳ میلی گرم، غلظت اولیه یون کلرید برابر ۱ مول بر لیتر، pH برابر ۱٫۵.

جدول ۲- سوابق پژوهش‌های انجام شده توسط پژوهشگران مختلف.

اسامی افراد	سال	فعالیت آزمایشگاهی
Zvarova و همکاران [۱۰]	۱۹۸۵	مقایسه میان PEG با دی ایزو پروپیل اتر و TBP جهت استخراج مس با تیوسیانات
E.D. Godard و همکاران [۱۴]	۱۹۸۶	ترسیم انواع دیاگرام‌های دو فازی
R. Rogers و همکاران [۱۵]	۱۹۹۶	دسته بندی سامانه‌های دو فازی جهت استخراج یون‌های فلزی
R. Rogers و همکاران [۱۶]	۱۹۹۸	استخراج حدود ۹۰٪ $Hg^{+2}$ توسط هالیدها از محلول سنتزی
K. Osseo & X. Zeng [۶]	۲۰۰۰	جدایش ذره‌های پیریت
M. Shibukawa و همکاران [۱۷]	۲۰۰۱	بررسی جدایش انتخابی $Cd^{+2}$ از محلول سنتزی حاوی یون‌های فلزی گوناگون توسط استخراج کننده I و $SCN^{-}$ و ماسک کننده ی آمونیاک
T. Zhang و همکاران [۱]	۲۰۰۱	استخراج حدود ۱۰۰٪ $Au(CN)^{-}$ از محلول سنتزی قلبایی
I. G. Tananaev و همکاران [۱۸]	۲۰۰۳	بررسی استخراج U(IV)
K. Osseo & X. Zeng [۱۹]	۲۰۰۳	جدایش ذرات سیلیس
T. Griffin و همکاران [۲۰]	۲۰۰۴	تأثیر گونه‌های مختلف ید (I) موجود در محلول آبی و استخراج آن به فاز سبک
M. Shibukawa و همکاران [۲۱]	۲۰۰۵	استخراج انتخابی یون‌های فلزی با استفاده از ماسک کننده های گوناگون
Xiaohai Liu و همکاران [۵]	۲۰۰۶	استخراج حدود ۱۰۰٪ $Cd^{+2}$ توسط یدید از محلول سنتزی
D. Bulgariu & L. Bulgariu [۲۲]	۲۰۰۶	بررسی تأثیر نمک تشکیل دهنده فاز سنگین بر استخراج $Cd^{+2}$ توسط یدید از محلول سنتزی
M. Smolik & A. Jakobik [۲۳]	۲۰۰۷	استخراج Zr و Hf با استفاده از هالیدها
D. Bulgariu & L. Bulgariu [۱۳]	۲۰۰۸	استخراج $Cd^{+2}$ با استفاده از هالیدها
G. D. Rodrigues و همکاران [۱۱]	۲۰۰۸	بررسی قابلیت جایگزینی پلیمرهای PEG توسط تری بلوک کوپلیمر برای استخراج یون‌های فلزی
D. Bulgariu & L. Bulgariu [۹]	۲۰۰۸	بررسی استخراج یون‌های فلزی و ثابت‌های پایداری گونه‌های استخراج شده
K. Roy & S. Lahiri [۲۴]	۲۰۰۹	بررسی استخراج $Hg^{+2}$ ، $Hg^{+}$ و متیل جیوه

که طی آن استخراج روی برابر ۸۰ درصد به دست آمد. یون فلزی از محلول به دست آمده از فروشویی خاک معدنی نیز می‌توان قابلیت سامانه‌های دو فازی آبی را برای استخراج مورد مطالعه قرار داد.

تاریخ دریافت: ۱۳۸۹/۳/۱۰ : تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۶/۴

## مراجع

- [1] Zhang, T. Li, W. Zhou, W. Gao, H. Wu, J. Xu, G. Chen, J. Liu, H. Chen, J., Extraction and Separation of Gold (I)/ Cyanide in Polyethylene Glycol-Based Aqueous Biphasic Systems, *Hydrometallurgy*, **62**, p. 41 (2001).
- [2] Mageste A.B., Lemos L.R.D., Aqueous Two-Phase Systems: An Efficient, Environmentally Safe and Economically Viable Method for Purification of Natural Dye Carmine, *Journal of Chromatography A.*, **1216**(45), p. 7623 (2009).

- [3] Pai S.A., Lohithakshan K.V., Mithapara P.D., Aggarwa S.K., Use of Polyethylene Glycol (PEG) Based Aqueous Biphasic System (ABS) for the Extraction of Pu(IV), Pu(VI) and Am(III) with 18- Crown-6 : A Thermodynamic Study, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **245**(3), p. 619 (2000).
- [4] Huddleston J., Willauer H.D., Griffin S.T., Rogers R.D., Aqueous Polymeric Solutions as Environmentally Benign Liquid/ Liquid Extraction Media, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, p. 2523 (1999).
- [5] Liu X., Gaob Y., Tang R., Wang W., On the Extraction and Separation of Iodide Complex of Cadmium(II) in Propyl-Alcohol Ammonium Sulfate Aqueous Biphasic System, *Separation and Purification Technology*, **50**, p. 263 (2006).
- [6] Osseo-Asare K., Zeng X., Partition of Pyrite in Aqueous Biphasic Systems, *Int. J. Miner. Process.*, **58**, p. 319 (2000).
- [7] Rozen A.M., Safiulina K., Shkinev V.M., Problems of Phase Formation in the Polyethylene Glycol Inorganic Salt Water Systems at Metal Extraction: I. Selected Anions Inducing Phase Separation. *Radiochemistry*, **43**(6), p. 558. Translated from *Radiokhimiya*, **43**(6), p. 490 (2001).
- [8] Bulgariu L., Bulgariu D., The Extraction of Zn(II) in Aqueous PEG (1550) - (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Two-Phase system Using Cl<sup>-</sup> Ions as Extracting Agent, *J. Serb. Chem. Soc.*, **72** (3), p. 289 (2007).
- [9] Bulgariu L., Bulgariu D., Extraction of Metal Ions in Aqueous Polyethylene Glycol-Inorganic Salt Two-Phase Systems in the Presence of Inorganic Extractants: Correlation between Extraction Behaviour and Stability Constants of Extracted Species, *Journal of Chromatography A*, **1196–1197**, p. 117 (2008).
- [10] Zvarova T.A., Shkinev V.M., Vorob'eva G.A., Spivakov B.Y., Zolotov D.Y.A., Liquid-Liquid Extraction in the Absence of Usual Organic Solvents: Application of Two-Phase Aqueous Systems Based on a Water-Soluble Polymer, *Mikrochimica Acta [Wien]* **III**, p. 449 (1984).
- [11] Rodrigues G.D., Silva M., Silva L., Paggioli F.G., Minim L.A., Coimbra J., Liquid-Liquid Extraction of Metal Ions without Use of Organic Solvent, *Separation and Purification Technology*, **62**, p. 687 (2008).
- [12] Bulgariu L., Bulgariu D., The Partition Behavior of Zn(II) using Halide Ions Extractants in Aqueous Peg-Based Two-Phase Systems, *Separation Science and Technology*, **42**, p. 1093 (2007).
- [13] Bulgariu L., Bulgariu D., Cd(II) extraction in PEG (1500)- (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Aqueous Two-Phase Systems Using Halide Extractants, *J. Serb. Chem. Soc.*, **73** (3), p. 341 (2008).
- [14] Ananthapadmanabhan K.P., Goddard E.D., "Aqueous Biphasic Formation in Polyethylene Oxide-Inorganic Salt Systems", Research and Development Department, Specialty Chemicals Division, Union Carbide Corporation, Tarrytown, New York 10591, (1986).



- [15] Rogers R.D., Bond A.H., Bauer C.B., Zhang G., Griffin S.T., Metal Ion Separation in Polyethylene Glycol-Based Aqueous Biphasic System: Correlation of Partitioning Behavior with Available Thermodynamic Hydration Data, *Journal of Chromatography B*, **680**, p. 221 (1996).
- [16] Rogers R.D., Griffin S.T., Partitioning of Mercury in Aqueous Biphasic Systems and on ABEC Resins, *Journal of Chromatography B*, **711**, p. 277 (1998).
- [17] Shibukawa M., Nakayama N., Hayashi T., Shibuya D., Endo Y., Kawamura S., Extraction Behaviour of Metal Ions in Aqueous Polyethylene Glycol-Sodium Sulphate Two-Phase Systems in the Presence of Iodide and Thiocyanate Ions, *Analytica Chimica Acta*, **427**, p. 293 (2001).
- [18] Safiulina A.M., Tananaev I.G., Extraction of U(VI) with Poly(Ethylene Glycol) in Two-Phase Aqueous Systems Containing Various Anions, *Radiochemistry*, **46**(5), p. 457. Translated from *Radiokhimiya*, **46**(5), p. 423 (2004).
- [19] Zeng X., Osseo-Asare K., Partitioning Behavior of Silica in the PEG/dextran/H<sub>2</sub>O Aqueous Biphasic System, *Colloids and Surfaces A, Physicochem. Eng. Aspects*, **226**, p. 45 (2003).
- [20] Griffin S.T., Spear S.K., Rogers R.D., Effects of Speciation on Partitioning of Iodine in Aqueous Biphasic Systems and Onto ABEC Resins, *Journal of Chromatography B*, **807**, p. 151 (2004).
- [21] Shibukawa M., Minamisawa H., Saitoh K., Shiozawa H., Komine K., Shimizu S., Selective Separation of Metal Ions by Aqueous Polyethylene Glycol-Sodium Sulfate Biphasic Extraction with Thiocyanate Ion and Some Masking Agents, *Japanese Article*, **38** (2) (2005).
- [22] Bulgariu L., Bulgariu D., Sarghie I., Malutan T., Cd(II) Extraction in PEG based Two-Phase Aqueous Systems in the Presence of Iodide Ions. Analysis of PEG-rich Solid Phases, *CEJC*, **5**(1), p. 291 (2007).
- [23] Smolik M., Jakobik-Kolon A., Poraski M., Extraction of Zirconium and Hafnium in Polyethylene Glycol-Based Aqueous Biphasic System, *Separation Science and Technology*, **42**, p. 1831 (2007).
- [24] Roy K., Lahiri S., Extraction of Hg(I), Hg(II) and Methylmercury Using Polyethylene Glycol Based Aqueous Biphasic System, *Applied Radiation and Isotopes*, **67** (10) p. 1781 (2009).