

بسم تعالیٰ

بازیابی فلزات کیالت و مولیبدن از کاتالیست مستعمل هیدرودیسولفوریزاسیون (H.D.S)

دکتر غلامحسین نفیسی

گروه شیمی - داشکده علوم - دانشگاه تربیت معلم

مولیبدن، ۹۷/۵ درصد کیالت بازیابی شد.

چکیده:

امروزه گوگرد زدائی از خوراکهای نفتی برای بالا بردن خوراک واحد تبدیل کاتالیستی، کم کردن آلودگی هوا و بالا بردن کیفیت محصولات نفتی از اهمیت زیادی برخوردار است. کاتالیست هیدرودیسولفوریزاسیونی که در طی فرآیند گوگرد زدائی فعالیت خود را از دست بدهد و قابل اجایه نباشد بعنوان کاتالیست مستعمل شناخته می شود. کاتالیست مستعمل دارای مقداری فلزات گران قیمت Mo و Co می باشد که لزوم استخراج و بازیابی این فلزات را از آن ضروری می سازد.

کاتالیست مستعمل در دمای 50°C در حضور جریان کمی از هوا در کوره الکتریکی سوزانده شد. ابتدا تجزیه کیفی و نیمه کمی با دستگاههای مختلف^۱ انجام شد و سپس کاتالیست سوزانده شده را در هیدروکلریک اسید غلیظ حل نموده با تبخیر اسید تا حد خشک، گرماده محصول در هیدروکلریک اسید 1N حل شد. قسمت نامحلول را صاف نموده بر روی قسمت محلول کاتالیست تجزیه و بررسی انجام شد.

کاتالیست مستعمل بکار برد شده دارای $3/9$ درصد گوگرد و رطوبت $2/4$ درصد کربن، $51/0$ درصد آهن، $10/0$ درصد کیالت، $3/36$ درصد نیکل، $6/16$ درصد مولیبدن بوده و بقیه آنرا اکسیژن و آلمینیم نشان می داد.

مولیبدن و کیالت موجود در کاتالیست مستعمل بوسیله رزین آنیونی ضعیف ionexchanger II مرک جذب شدند. در این پرتو $2/98$ درصد

نشان می دهد که مقداری نیکل از محصولات نفتی برکاتالیست نشسته است در همین جدول درصد مولیبدن در کاتالیست مستعمل سوزانیده $8/9$ درصد گزارش شده است که مقدار آن نزدیک به مقدار نوع کار نکرده است.

با توجه به آنچه که شرح آن گذشت اگر بتوانیم از کاتالیست مصرفی که در حال حاضر حدود 200 تن در سال می باشد و حدود 6 درصد آنرا مولیبدن تشکیل می دهد، این فلز را استخراج کنیم تقریباً 12 تن مولیبدن بدست خواهیم آورد که بصورت ترکیبات آن مخصوصاً تری اکسید مولیبدن خواهد بود که در تهیه مجدد کاتالیست و غیره کاربرد زیادی دارد.

آزمایشهای مربوط به تعیین مقدار گوگرد و کربن و آب در دو دما انجام شد و مقدار کل این سه ماده را در نوع مستعمل $6/3$ درصد داد، که $2/4$ درصد آنرا کربن تشکیل می دهد (جدول ۳).

نظر به اینکه هدف ما، استخراج فلزات مولیبدن و کربالت از کاتالیست بوده است، به همین جهت از کار زیاد بر روی تعیین دقیق ساختار کاتالیست صرف نظر کرده ایم و با روش های غیر تخریبی فقط به شناخت عنصری و مقدار تقریبی آنها اکتفا کرده ایم.

ب - جستجوی روش مناسب
در بررسی های کتابخانه ای که برای سالهای $1975-1990$ انجام دادیم دریافتیم که حدود 65 مقاله ثبت شده و حدود 15 مقاله در مورد بازیابی این فلزات در مجلات چاپ شده است. شروع کار همه محققین آماده سازی کاتالیست، یعنی حذف آلودگی های نفتی آن به کمک حللاهای نفتی و مخصوصاً نفتا بوده است. سپس نفتای وارد شده در جسم کاتالیست را در دمای مناسب تبخیر می کرده اند. از دیگر عملیات کاتالیست را در دمای مناسب تبخیر می کرده اند. از دیگر عملیات مقدماتی حذف گوگرد و کربن بوده است که در شرایط خاص و تا دمای 50°C و با افزایش مرحله ای و تدریجی دما به آن رسیده اند. ما هم در عملیات خود چنین روشی را بکار بسته ایم.

در بین روش های مختلفی که محققین برای بازیابی فلزات گرانبهای انتخاب کرده اند، استفاده از رزین ها، جای کمی را اشغال کرده است. (در 6 مقاله ثبت شده، استخراج نیکل با اکسیم آورده شده است [۳-۸]). در بعضی از کارها برای کیالت از بتادی کتون $\text{Li}_{x}54\text{R}$ و برای فلزات گروه VI از آمین نوع سوم استفاده کرده اند). و اگر بطور استثنایی از مبادله کنندگان یونی استفاده شده، فقط برای بازیابی 1 یا 2 عنصر بوده است.

در زمینه اجرای کار، شناخت واقعی ساختار کاتالیست برای ما لازم است. زیرا هر چند که در بروشورهای سازندگان و فروشندهان مشخص شده است ولی به علت فنی بودن می توان اطمینان کاملی نسبت به ساختار واقعی کاتالیست داشت به علت قبل از هر اقدامی در مورد بازیابی سعی کردیم که ساختار بست را مشخص نمائیم و این تعیین سازندگان هم در مورد بست کار نکرده و هم کاتالیست مستعمل انجام شد و کاتالیست بدل از این جهت مورد آزمایش قرار گرفت تا معلوم بشود که در فرآیندهای گوگردگیری چه عناصری بر روی کاتالیست نشسته و مواد آن وارد در ترکیب شده است.

مایعات

- تعیین ساختار

عملیات مقدماتی شامل استفاده از دو روش غیر تخریبی و تخریبی است در روش غیر تخریبی از دستگاه های SEM, EDXRF, XRF, Zr/Alun بهره گرفته و در روش دوم کاتالیست را مورد اثر واکنش گرهای Fe قرار دادیم.

آنالیز با XRD نشان داد که پایه کاتالیست از نوع آلومنین گاما ($\gamma\text{-alunite}$) می باشد که در حین فرآیند گوگردگیری و سوزانیدن در 520°C تغییر شکل نمی دهد. طیفهای EDXRF, XRF مشخص است که کاتالیست کار نکرده دارای مقادیر زیاد آلومنیم، مولیبدن بوده و مقادیر جزئی از کیالت، سدیم، منیزیم و کلسیم را نیز به دارد. ولی در کاتالیست مستعمل علاوه بر موارد گفته شده، مقدار آرسنیک، سرب، گوگرد و آهن نیز وجود دارد که با سوزانیدن است مقدار آهن بیشتر نشان داده می شود. و این موضوع نشان دارد که عناصر نامبرده از نفت خام وارد کاتالیست شده اند. ضمناً با عدد اتمی کوچکتر از 11 توسط این دو دستگاه قابل شناسایی

زمایش با SEM نشان داد که کمی بیش از 8 درصد کاتالیست مولیبدن و $3/4$ درصد آنرا نیکل و مقدار کمی از آنرا کیالت می دهد (جدول ۲) در صورتیکه مقدار مولیبدن در نوع کار نکرده $9/2$ درصد و مقدار نیکل حدود $1/2$ درصد بوده است این مقادیر

بوده که می‌باشد امکان جداسازی مولیبدن و کبات از یکدیگر و همچنان از دیگر عناصر مورد بررسی قرار می‌گرفت.

د - تعیین Kd رزین‌ها

در جداسازی بر روی رزین و یا در کروماتوگرافی، کمیت Kd که نسبت غلظت جسم در فاز جامد (رزین) را به غلظت جسم در فاز محلول می‌دهد، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است و در واقع توجه به همین کمیت است که اساس جداسازی را تشکیل می‌دهد. بنابر این هر یک از این عناصر باید تعیین می‌شود بدین منظور Kd پنج عنصر نامبره شده را در غلظت‌های مختلف هیدروکلریکی با دو نوع رزین آئیونی ضعیف و آئیونی قوی اندازه‌گیری کردیم. غلظت‌ها $1/10^0$ و $1/5^0$ و $1/2^0$ و $1/6^0$ و $1/9^0$ نرمال HCl و $2NHF+6NH_3$ بوده است نتایج حاصل از این آزمایش نشان داد که Kd برای مولیبدن در محیط هیدروکلریک اسید $1/9^0$ نرمال برای هر دو رزین بیشترین مقدار را دارد و Kd برای رزین آئیونی ضعیف بیشتر از نوع آئیونی قوی باشد (حدود ۳۰ هزار برای آئیونی ضعیف و ۵ هزار برای آئیونی قوی) (جدول ۴ و ۵) و در هیدروکلریک اسیدیک نرمال، کمترین جذب برای هر دو نوع رزین مشاهده می‌شود که برای آئیونی ضعیف این مقدار کمتر از آئیونی قوی می‌باشد ($1/24^0$ در برابر $1/9^0$) بنابر این رزین آئیونی ضعیف برای جداسازی مولیبدن دوامتیاز دارد.

(۱) بیشترین Kd برای هنگام جذب

(۲) کمترین مقدار Kd برای هنگام خارج کردن مولیبدن

در غلظت کم اسید، مولیبدن بصورت یون مولیبدات MoO_4^{2-} جذب رزین می‌شود و در غلظت یک نرمال اسید و زیادتر بصورت MoO_4^{2-} از رزین خارج می‌شود

آزمایشات مربوط به تعیین Kd کبات نشان داد که بیشترین مقدار Kd برای کبات وقتی بدست می‌آید که غلظت هیدروکلریک اسید برای $9N$ باشد این مقدار برای رزین آئیونی ضعیف بیشتر از آئیونی قوی می‌باشد ($110/3^0$ در برابر 43^0) و کمترین مقدار Kd مربوط به غلظت‌های هیدروکلریک اسید $1/10^0$ تا $2N$ می‌باشد زیرا در غلظت بالای اسید، کبات کپلکس آئیونی $CoCl_4^{2-}$ می‌دهد که جذب رزین می‌شود در غلظت‌های کم اسید این کمپلکسها شکته و بصورت کاتیون تبدیل می‌شود. بنابر این در صورتیکه آهن در محلول وجود نداشته باشد کبات

ج - جستجوی حلال مناسب

در این پژوهش از روش کروماتوگرافی مبادله یون برای بازیابی فلزات استفاده شد. برای تهیه محلول، ابتدا کاتالیست را مورد عملیات تخریبی انحلال قرار دادیم. واکنش‌گرهای شیمیایی سولفوریک، هیدروکلریک، پرکلریک، نیتریک اسید و مخلوط نیتریک با هیدروکلریک اسید (تیزاب سلطانی) را برای این منظور بکار بردیم. این کارها نظری عملیاتی است که در مراجع [۱] و [۲] آمده است.

در عمل معلوم شد که کاتالیست کار نکرده و مستعمل، در محلولهای سولفوریک اسید بهتر حل می‌شوند سرعت انحلال برای کاتالیست کار نکرده، زیاد بوده و برای کاتالیست مستعمل کند است اما محلولهای سولفوریکی و سولفات‌ها برای کار بعدی (تعیین مقدار با جذب اتمی) مناسب تشخیص داده نشد و علت آن هم مراحت سولفات‌ها برای مولیبدن بود که یا باید مولیبدن را به روش دیگری تعیین مقدار می‌کردیم و یا محیط بدون سولفات بکار می‌بردیم و ما ترجیح دادیم که حلال را عوض کنیم و بدین ترتیب از واکنش‌گر هیدروکلریک اسید استفاده کردیم. در عمل معلوم گردید که هیدروکلریک اسید غلظت تحامی کاتالیست را حل می‌کند ولی سرعت عمل انحلال در آن تقریباً نصف سرعت در حالت مثابه قبلی است. از آنجانی که عملیات جداسازی عناصر بر روی ستون کروماتوگرافی، لزوم کاربرد هیدروکلریک اسید $1N/0^0$ را ایجاد می‌کرد. در نتیجه محلول کاتالیست در هیدروکلریک اسید غلظت را تا حد خشک حرارت دادیم و نتیجه را با هیدروکلریک اسید $1N/0^0$ وارد عمل کردیم که قسمت اعظم آن حل شد و مقدار جزئی باقی مانده در غلظت زیاد اسید قابل حل بود. آنالیز حاصل از انحلال قسمت غیر محلول، نشان داد که قسمت غیر محلول از ترکیبات آهن می‌باشد قسمت حل شده اصلی را با جذب اتمی مورد آنالیز قرار دادیم که معلوم گردید تقریباً 100^0 درصد مولیبدن و کبات از کاتالیست به محلول منتقل شده است. بنابر این استفاده از واکنش‌گر هیدروکلریک اسید از سه طریق تائید گردید.

۱- انحلال کامل کاتالیست

۲- مناسب بودن برای آنالیز با جذب اتمی

۳- کاربرد این اسید برای بازیابی مولیبدن و کبات بر روی ستون بنابر آنچه که شرح آن گذشت محلولی بدست آورده بودیم که دارای آلومنیوم و مولیبدن، نیکل، کبات و آهن و مقدار جزئی آرسنیک و سرب

علت مخلوط‌های دوتایی از مولیبدن - کبالت، مولیبدن - آهن، مولیبدن - نیکل، مولیبدن - آلومینیم، آهن - کبالت، آهن - نیکل، آهن - آلومینیوم، کبالت - نیکل، کبالت - آلومینیم که دارای پنج میلی‌گرم از هر فلز بود را تهیه کردیم و آنها را به کمک شوینده‌های مناسب که در عملیات تعیین K_d و α پیش‌بینی کردیم، از ستون عبور دادیم نتایج حاصل از آن تعیین K_d دارد این مقدار برای رزین آنیونی قوی، بیشتر از رزین K_d است (۴۵ در برابر ۳۵۳) بنابراین اگر از رزین آنیونی ۹۴۰ (۴ در برابر ۳۵۲) می‌باشد از سازندگان محلول، آهن می‌باشد بنابراین باید هن مرور بررسی قرار گیرد. آزمایش‌های مربوط به تعیین K_d داد که در هیدرولیک اسید ۹۴۰ نیشتین مقدار K_d برای هر از عنصر دیگر، امکان جداسازی این دو عنصر را مورد تائید قرار داد.

(منحنی‌های ۱ و ۲).

بعلاوه این منحنی‌ها حجمی را مشخص کرد که با عبور دادن آن حجم از شوینده بتوان کبالت و مولیبدن را از ستون خارج کرد.

ز - نتیجه و مقایسه

باتوجه به آنچه که تاکنون گفته شد، با انتخاب نوع رزین و غلظت شوینده و حجم لازم آن، توانستیم جداسازی مولیبدن و کبالت را از دیگر عناصر عملی سازیم. یعنی مولیبدن و کبالت را از کاتالیست مستعمل بازیابی نماییم.

در عمل راندمان بازیابی مولیبدن $98/2$ درصد و راندمان بازیابی برای کبالت برابر 97 درصد می‌باشد که در مقایسه با کارهای دیگران که در مراجع آمده نتیجه بسیار خوبی می‌باشد، در یک مقایسه کلی به نتیجه فوق خواهیم رسید. یکی از راههای بازیابی فلزات گرانبهای شتشوی کاتالیست در سولفوریک اسید در اکسیژن و سولفید هیدروژن تحت فشار می‌باشد. مزیت این روش بر سایر روش‌ها این است که با حل شدن کامل کاتالیست، این فلزات تا 100 درصد می‌تواند بازیابی گردد ولی چون سولفوریک اسید زیادی برای انحلال کامل کاتالیست لازم است و هزینه زیادی باید صرف گردد، از نظر اقتصادی مقرر نبوده است. از مشکلات دیگر این روش، استفاده از فشار 35 atm ، برای اکسیژن و سولفید هیدروژن است که برای دستیابی به آن، به دستگاه خاصی نیاز می‌باشد.

[۱۰]

در روش اکسیداسیون هوای مرطوب (WAO) کاتالیست مستعمل را پا سدیم کریبات تحت فشار در یک رآکتور شش‌دانه داده‌اند با این عمل 98 درصد از Mn را بازیابی کرده‌اند ولی برای بازیابی نیکل و کبالت به جداسازی این دو فلز از همدیگر نپرداخته‌اند و نیکل و کبالت را با هم بازیابی کرده‌اند. البته در این روش نیز مشکل استفاده از دستگاه تحت فشار $800-2500\text{ psi}$ وجود دارد.

[۱۱]

اهیدرولیک اسید ۹۴۰ بر روی رزین آنیونی ضعیف جذب اینی که یکی از سازندگان محلول، آهن می‌باشد بنابراین باید هن مرور بررسی قرار گیرد. آزمایش‌های مربوط به تعیین K_d داد که در هیدرولیک اسید ۹۴۰ نیشتین مقدار K_d برای هر از دارد این مقدار برای رزین آنیونی قوی، بیشتر از رزین K_d است (۴۵ در برابر ۳۵۲) بنابراین اگر از رزین آنیونی ۹۴۰ (۴ در برابر ۳۵۲) می‌باشد از سازندگان محلول استفاده شود بدليل زیادتر بودن ای جداسازی کبالت از محلول استفاده شود بدليل زیادتر بودن آهن (۴۵ در برابر ۱۱۵) مشکل رقابت جذب آهن نسبت به آهن می‌آید ولی اگر از رزین آنیونی قوی استفاده کنیم K_d آهن کبالت خیلی بزرگ بوده (۴۵ در برابر ۴۳) و به راحتی آهن و کبالت از ستون خارج می‌شود.

یاش‌های تعیین K_d برای آلومینیم هم انجام شد و مقادیر K_d آن می‌باشد از مختلف اسید، کم بود (بین صفر تا 10 بنابراین پیش‌بینی روزنی در هیچ غلطی از اسید، جذب رزین نشود).

یاش‌های تعیین K_d برای نیکل هم انجام شد و مقادیر K_d آن و مینیم بdest آمد.

روی مقادیر K_d حاصل از آزمایش‌های انجام شده می‌توان کرد که مولیبدن و کبالت بدون هیچ‌گونه مزاحمتی قابلی از محلول می‌باشند.

بین فاکتور گزینش پذیری

کی دیگر از پارامترهای مهمی که در کروماتوگرافی مورد توجه گیرید تعیین فاکتور گزینش پذیری K_d است. فاکتور گزینش که از تقسیم K_d دو عنصر مورد جداسازی $\frac{K_d_1}{K_d_2} \alpha = \frac{K_d_1}{K_d_2}$ حاصل در صورتیکه بزرگتر یا مساوی 100 باشد. نشان می‌دهد که دو به خوبی قابل جداسازی هستند.

[۹]

مقادیر آلفای (α) حاصل از اندازه گیریهای انجام شده در این تحقیق اول 6 تا 11 آورده شده است مقادیر محاسبه شده، پیشگویی‌های در مورد قابل جداسازی بودن کبالت مولیبدن از یکدیگر و از بر دیگر را تائید می‌کند.

رسم منحنی‌های جداسازی

رسم منحنی‌های جداسازی مخلوط‌های دوتایی و سبله ایست که به آن می‌توان عملی بودن پیشگویی‌ها را به اثبات رسانید. بهمین

استفاده شده مشکلی ایجاد نمی‌کند بعلاوه نتایج حاصل از این تحقیق را می‌توان برای کاتالیستهای Ni-Mo-Fe-Co و Ni-Mo-Co-Mo و Fe-Co-Ni مطالعه کرد. همچنین بعلت پائین بودن بهای هیدروکلریک اسید و مقایسه با ارزش CO و Mo این پروره را می‌توان صنعتی کرد.

پیشنهادات:

- * برای ادامه این پروره پیشنهاد می‌شود که با رزینهای کیاپت دهنده آبیونی که سرعت عمل جداسازی در آن بیشتر است کار شود. همچنین باید مقدار دقیق اسید لازم برای اتحلال وزن مشخصی از کاتالیست و زمان حل نمودن آن کار بیشتری انجام شود.

در تعدادی از روشها به شششوی کاتالیست با نمک آمونیم آمونیاکی پرداخته‌اند که در این عمل به ندرت می‌توان بیش از ۵۰٪ کیالت را از کاتالیست مستعمل خارج نمود. بعداً روش اخیر را بدینصورت بهینه کرده‌اند که کاتالیست شسته شده را با محلول SO_4^{2-} شستشو دهند. در این حالت بیش از ۹۰ درصد کیالت وارد محلول می‌شود البته در صورتیکه pH از حد مطلوب دور شود، بازیابی فلزات مشکل خواهد شد. همچنین چون برای بازیابی از اکسیمهای خاصی استفاده شده و شرکت سازنده آنها در دنیا تنها یک شرکت است، دستیابی به آنها نیز مشکل می‌باشد. [۱۲] بنابراین روشی که ما در پیش گرفتیم، هم از هیدروکلریک اسید استفاده کردیم که قیمت آن ارزان است و همچنین دستیابی به رزین

* * *

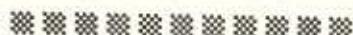
جدول ۱: فلزات گرانبها در کاتالیست مستعمل در سال ۱۹۸۱ در ایالات متحده آمریکا [۲]

فلز	مقدار در کاتالیست مستعمل کیلوگرم بر سال
Co	۵۶۰,۰۰۰
Mo	۹۲۰,۰۰۰
W	۸۶,۰۰۰
V	۲۰۵,۰۰۰



جدول ۲: اندازه‌گیری کمی عناصر سازنده کاتالیست با SEM

درصد عنصر نوع کاتالیست	Al	Mo	Ni	Co
تازه	۴۳/۷	۹/۱	۲/۱	بسیار کم
مستعمل	۴۴/۲	۸/۰۵	۳/۴۳	بسیار کم
مستعمل سوزانده شده	۴۳/۷	۸/۶	۳/۲۴	-



جدول ۳: درصد گوگرد، کربن و رطوبت کاتالیست مستعمل

دما	وزن اولیه	وزن بعد از سوزاندن	درصد رطوبت و گوگرد	درصد رطوبت و گوگرد و کربن
۳۵۰°C	۲/۸۱۰۹	۲/۶۹۸۸	۳/۹	-
۳۵۰°C	۲/۴۹۵۱	۲/۳۹۷۳	۳/۹	-
۵۲۰°C	۳/۸۹۸۸	۳/۶۵۳۹	-	۶/۳
۵۲۰°C	۲/۹۶۷۲	۲/۷۸۱۶	-	۶/۳

جدول ۴: تأثیر غلظت محلول شستشو دهنده بر جذب فلزات با رزین آبیونی ضعیف

نوع محلول شستشو دهنده	ضریب تقسیم				
	آهن	آلومینیم	کبات	مولیبدن	نیکل
۰/۱N HCl	۱/۹۴	۰/۰۰	۱/۴۳	۱۹۸۲۳	۲/۲۶
۰/۵N HCl	۰/۰۰	۱/۹۲	۰/۰۰	۷۵/۲۰	۴/۰۷
۱/۰N HCl	۰/۰۰	۴/۰۴	۰/۰۰	۰/۳۴	۱/۶۱
۲/۰N HCl	۰/۰۰	۵/۶۰	۰/۰۰	۳/۵۷	۲/۸۲
۴/۰N HCl	۴۸/۱۰	۲/۸۰	۱/۱۵	۵۶/۷۳	۳/۴۱
۶/۰N HCl	۴۶/۵۰	۲/۶۴	۴۲/۴۰	۱۱۳/۸۹	۳/۸۵
۹/۰N HCl	۳۵۲/۸۰	۲/۷۲	۱۱۰/۳۰	۱۴۵/۱۴	۴/۰۳
۶/۰N HCl + ۰/۰۲N HF	۵۶/۵۰	۰/۰۰	۷/۹۹	۹۳/۳۹	۲/۹۵

* برای مواردی که درصد در محلول ۱۰۰ گزارش شد، مقدار بالای غلظت در محلول بوسیله دستگاه جذب اتمی قابل اندازه گیری نبود.



جدول ۵: تأثیر غلظت محلول شستشو دهنده بر جذب فلزات با رزین آبیونی قوی

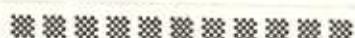
نوع محلول شستشو دهنده	ضریب تقسیم				
	آهن	آلومینیم	کبات	مولیبدن	نیکل
۰/۱N HCl	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۷۶	۴۵۹۸/۹	۰/۰۰
۰/۵N HCl	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۱۴	۱۷۷/۰۰	۱/۲۶
۱/۰N HCl	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۶۳	۲۶/۵۲	۱/۹۹
۲/۰N HCl	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۲۶	۲۹/۶۰	۰/۹۷
۴/۰N HCl	۲۱/۳۰	۰/۰۰	۱۵/۳۵	۱۲۴/۰۵	۰/۵۹
۶/۰N HCl	۳۳۷/۹۰	۰/۰۰	۰/۸۵	۱۴۲/۶۹	۱/۶۱
۹/۰N HCl	۹۴۰۴/۱۰	۰/۰۰	۴۲/۹۸	۸۱/۳۴	۰/۵۴
۶/۰N HCl + ۰/۰۲N HF	۲۸۹/۱۰	۵/۶۰	۰/۰۰	۱۱۴/۰۲	۰/۴۴

* برای مواردی که درصد در محلول ۱۰۰ گزارش شد، مقدار بالای غلظت در محلول بوسیله دستگاه جذب اتمی قابل اندازه گیری نبود.

جدول ۶: فاکتور گزینش پذیری مولیبدن در سیستم‌های دوتایی با رزین آبیونی ضعیف

سیستم	غلهٔ محلول شستشو دهنده	۰.۱N HCl	۰.۵N HCl	۱N HCl	۲N HCl	۴N HCl	۶N HCl	۹N HCl
Mo/Fe		۱۰۲۱۸	*			۱/۱۸	۲/۴۵	۰/۴۱
Mo/Co		۱۳۸۶۲/۲				۴۹/۳	۲/۶۹	۱/۳۲
Mo/Ni		۸۷۷۱/۲	۱۸/۵	۰/۲	۲/۲	۱۶/۶	۲۹/۶	۳۲/۰
Mo/AI			۳۹/۱	۰/۱	۰/۶	۱۴/۹	۴۲/۱	۵۳/۴

* مواردی که α نوشته نشد بخاطر عدم دستیابی به مقدار دقیق K_d در محدوده صفر بود.



جدول ۷: فاکتور گزینش پذیری مولیبدن در سیستم‌های دوتایی با رزین آبیونی قوی

سیستم	غلهٔ محلول شستشو دهنده	۰/۱ N HCl	۰/۵ N HCl	۱ N HCl	۲ N HCl	۴ N HCl	۶ N HCl	۹ N HCl	۹N HCl + ۰/۰۲NHF
Mo/Fe						۲/۶۶	۰/۳۴	۱/۵۴	۰/۳۲
Mo/Co	۶۰۵۱/۲	۱۲۶۴/۳	۴۲/۱	۱۱۲/۸	۸/۱	۲۶/۴	۱/۹		
Mo/Ni		۱۹۰/۵	۱۲/۳	۲۰/۵	۲۱۰/۲	۸۸/۶	۱۵۰/۶	۲۵۹/۱	
Mo/AI									۲۰/۴

جدول ۸: فاکتور گزینش پذیری آهن در سیستمهای دوتایی با رزین آبیونی ضعیف

سیستم	غلظت محلول شستشو دهنده							
	۰/۱ N HCl	۰/۵ N HCl	۱ N HCl	۲ N HCl	۴ N HCl	۶ N HCl	۹ N HCl	۶N HCl + ۰/۰ ۲NHF
Fe/Co	۱/۴				۴۱/۸	۱/۱	۳/۲	۷/۱
Fe/Ni	۰/۹	.	.	.	۱۴/۱	۱۲/۱	۷۷/۹	۱۹/۱
Fe/Al		.	.	.	۱۲/۷	۱۷/۶	۱۲۹/۷	



جدول ۹: فاکتور گزینش پذیری آهن در سیستمهای دوتایی با رزین آبیونی قوی

سیستم	غلظت محلول شستشو دهنده							
	۰/۱ N HCl	۰/۵ N HCl	۱ N HCl	۲ N HCl	۴ N HCl	۶ N HCl	۹ N HCl	۶N HCl + ۰/۰ ۲NHF
Fe/Co		.	.	.	۱/۴	۵۷/۸	۲۱۸/۷	.
Fe/Ni	۵۶/۱	۲۰۹/۹	۱۷۴/۱	۶۵۷/۰
Fe/Al				۵۱/۶



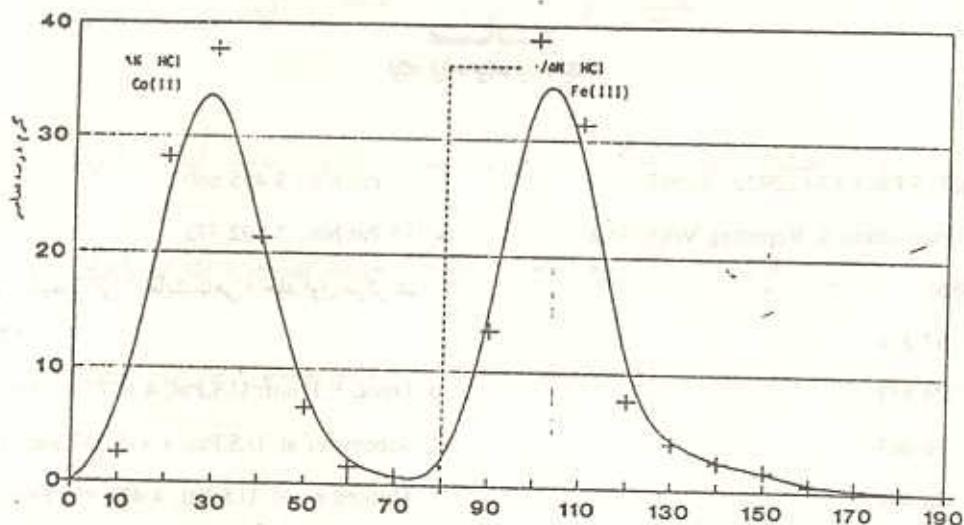
جدول ۱۰: فاکتور گزینش پذیری کبالت در سیستمهای دوتایی با رزین آبیونی ضعیف

سیستم	غلظت محلول شستشو دهنده							
	۰/۱ N HCl	۰/۵ N HCl	۱ N HCl	۲ N HCl	۴ N HCl	۶ N HCl	۹ N HCl	۶N HCl + ۰/۰ ۲NHF
Co/Al		.	.	.	۰/۳	۱۶/۱	۴۰/۵	.
Co/Ni	۰/۶	.	.	.	۰/۳	۱۱/۰	۲۴/۳	۲/۷



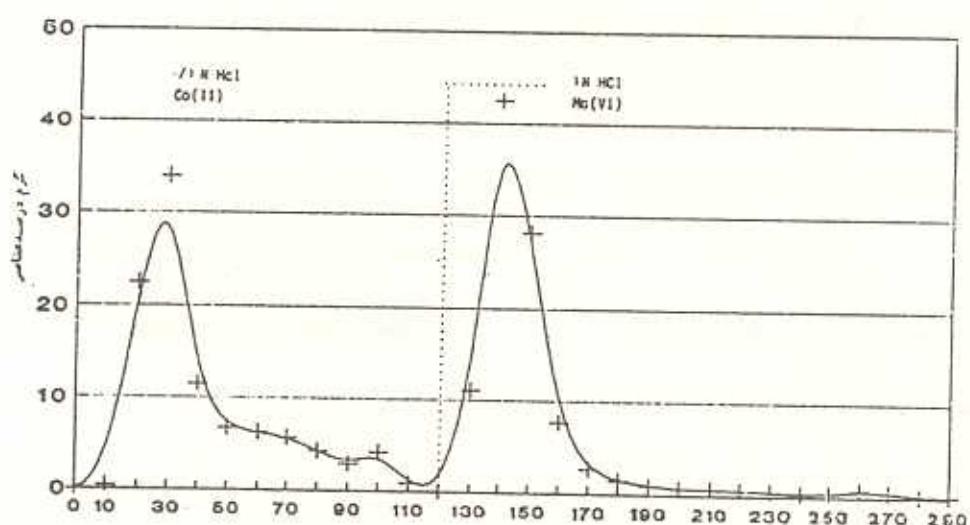
جدول ۱۱: فاکتور گزینش پذیری کبالت در سیستمهای دوتایی با رزین آبیونی قوی

سیستم	غلظت محلول شستشو دهنده							
	۰/۱ N HCl	۰/۵ N HCl	۱ N HCl	۲ N HCl	۴ N HCl	۶ N HCl	۹ N HCl	۶N HCl + ۰/۰ ۲NHF
Co/Al	
Co/Ni		۰/۱	۰/۳	۰/۳	۲۶/۰	۳/۶	۷۹/۶	



حجم خارج شده (ملی متر)

منحنی ۱: جداسازی کبالت - آهن بوسیله مبادله کننده آنیونی باز قوی



حجم خارج شده (ملی متر)

منحنی ۲: جداسازی کبالت - مولیبدن بوسیله رزین آنیونی باز ضعیف

منابع

پژوهش‌های علمی

- | | |
|--|--|
| 1- Wiewiorwi et.al.U.S.Pat.4 670 229,Jun,2,1987 | 7- U.S.Pat.No : 3 455 680 |
| 2- R.E.Siemens, Conservation & Recycling Vol.9.No.2
PP 189-196 (1986) | 8- U.S.Pat.No : 3 592 775 |
| 3- U.S.Pat.No : 3 197 274 | محمد رضا یزدانیخش - شیمی آلی آزمایشگاهی - جلد اول مرکز نشر - |
| 4- U.S.Pat.No : 3 224 873 | دانشگاهی تهران ۱۳۶۵ |
| 5- U.S.Pat.No : 3 276 863 | 10- David E.Hyatt, U.S.Pat, 4 657 745 Apr. 14, 1987 |
| 6- U.S.Pat.No : 3 428 499 | 11- Sebenic et al. U.S.Pat, 4 495 157 Jan. 22, 1985 |
| | 12- Hubred et. al. U.S.Pat, 4 432 953 Feb. 21, 1984 |

مطالعه تشکیل کمپلکس دی‌اکسی وانادیم (V) با سرین و تعیین توابع ترمودینامیکی آن

دکتر حسین آقایی - گروه شیمی، دانشگاه تربیت معلم، تهران، ایران

دکتر فرج قریب - گروه شیمی، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران

جعفر عابدینی - گروه شیمی، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران

گیاهی مورد توجه قرار گرفته است (۱۵-۱). با آنکه مطالعات زیادی

در خصوص تشکیل کمپلکسهای وانادیم صورت گرفته است، باز هم

مسائل قابل پژوهش زیادی در ارتباط با آن در میان است (۱۶-۱).

در این کار، تشکیل دو کمپلکس دی‌اکسی وانادیم با DL سرین از راه

اسپکتروفوتومتری در ناحیه UV و قدرت یونی یک مول بر لیتر پرکلرات

سدیم در سه دما و در گستره pH ۱ الی ۹ مطالعه شده است و ثابت‌های

پایداری و مقادیر ΔG° , ΔH° و ΔS° تشکیل گونه‌های کمپلکس تشکیل

شده، تخمین زده شده است. ثابت پروتونه شدن سرین در شرایط آزمایش

که برای تخمین ثابت پایداری کمپلکسهای تشکیل شده لازم است، از راه

پتانسیومتری تعیین گردیده است.

سرین علاوه بر دارا بودن گروههای کمپلکس دهنده، معمولی که در

آمینوکربوکسیلیک اسیدها موجودند، یک عامل کمپلکس دهنده دیگر،

RO⁻ نیز دارد. در مورد تفکیک یک پروتون از گروه هیدروکسیل

سرین اطلاعات متفاوتی در اختیار است. برای pK_A آن، مقادیر ۱۱/۰۲

قالاتی چند در مورد تشکیل کمپلکسهای وانادیم (V).

با آمینو اسیدها و برهمکنشهای لیگاندهای بیولوژیکی با آن

فته است. اما نتایج کمی محدودی در خصوص آنها در اختیار

ما در این پژوهش، چکونگی تشکیل کمپلکسهای دی‌اکسی

V) را با DL سرین در گستر pH ۱ الی ۹ و قدرت یونی ۱

پتر پرکلرات سدیم در چند دما به روش‌های اسپکتروفوتومتری و

شروع مطالعه قرار داده و برخی اطلاعات ترمودینامیکی و

پایداری برای دو کمپلکس از نوع My⁺ و MY₂⁻ را حساب

و آنیون آمینوکربوکسیلات را می‌رساند و M⁺ یون فلزی

فلز را نشان می‌دهد.