

بسمه تعالی

بازیابی فلزات کبالت و مولیبدن از کاتالیست مستعمل هیدرو دیسولفوریزاسیون (H.D.S)

دکتر غلامحسین نفیسی

گروه شیمی - دانشکده علوم - دانشگاه تربیت معلم

مولیبدن، ۹۷/۰ درصد کبالت 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 هیدرو دیسولفوریزاسیونی که در طی فرآیند گوگرد زدائی فعالیت خود را از دست بدهد و قابل احیاء نباشد بعنوان کاتالیست مستعمل شناخته می‌شود. کاتالیست مستعمل دارای مقداری فلزات گران قیمت Co و Mo می‌باشد که لزوم استخراج و بازیابی این فلزات را از آن ضروری می‌سازد.

مقدمه:

کاتالیست HDS که برای عملیاتی نظیر گوگردگیری از برشته نفتی بکار می‌رود، در حال حاضر به مقدار ۲۰۰ تن در سال (۱/۸) کاتالیست مصرفی در صنعت نفت کشور از خارج وارد می‌شود و هر آن در هر سال به حدود ۴ میلیون دلار می‌رسد بعلاوه روند مصرف رو تزایدی دارد.

بر طبق مطالعات نظری [۱] حدود ۱۶ درصد از کاتالیست مستعمل HDS را یکی از فلزات Mo و یا W تا ۱۲ درصد آن را یکی از دو Ni و Co و یا هر دوی آنها تشکیل می‌دهد با توجه به مقدار فلزات مولیبدن، کبالت، تنگستن و وانادیم در این نوع کاتالیست (جدول ۱) یک طرف و میزان تولید سالانه این فلزات در دنیا معلوم می‌شود کاتالیست مستعمل منبع دومی برای این فلزات گران بها می‌باشد. باید این فلزات از کاتالیست استخراج و به بیانی دیگر بازیابی کرد با توجه به اهمیت این عناصر و ارزشی آن برای پژوهشگاه صنعت نفت قسمتی از کارهای تحقیقاتی خود به

کاتالیست مستعمل در دمای ۵۰۰°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، گرما داده محصول در هیدروکلریک اسید ۱N /۰ حل شد. قسمت نامحلول را صاف نموده بر روی قسمت محلول کاتالیست تجزیه و بررسی انجام شد. کاتالیست مستعمل بکار برده شده دارای ۳/۹ درصد گوگرد و رطوبت، ۲/۴ درصد کربن، ۵۱/۰ درصد آهن، ۱۰/۰ درصد کبالت، ۳/۳۶ درصد نیکل، ۱۶/۶ درصد مولیبدن بوده و بقیه آنرا اکسیژن و آلومینیم نشان می‌داد.

مولیبدن و کبالت موجود در کاتالیست مستعمل بوسیله رزین آنیونی ضعیف ionexchanger II مارك جذب شدند. در این پروژه ۹۸/۲ درصد

ده تخصیص داده است.

در زمینه اجرای کار، شناخت واقعی ساختار کاتالیست برای ما لازم است. زیرا هر چند که در بروشورهای سازندگان و فروشندگان است، ساختار کاتالیست 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 کاتالیست را مشخص نمائیم و این تعیین سازندگان هم در مورد کاتالیست کار نکرده و هم کاتالیست مستعمل انجام شد و کاتالیست عمل 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.

لای عملی

تعیین ساختار

عملیات مقدماتی شامل استفاده از دو روش غیر تخریبی و تخریبی است در روش غیر تخریبی از دستگاههای SEM, EDXRF, XRF بهره گرفتیم و در روش دوم کاتالیست را مورد اثر واکنش گرهایی قرار دادیم.

آنالیز با XRD نشان داد که پایه کاتالیست از نوع آلومین گاما (γ -alumina) می باشد که در حین فرآیند گوگردگیری و سوزاندن در زیر 520°C تغییر شکل نمی دهد. طیفهای EDXRF, XRF مشخص است که کاتالیست کار نکرده دارای مقادیر زیاد آلومینیم، مولیبدن و سرب بوده و مقادیر جزئی از کبالت، 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 سوزاندن است مقدار آهن بیشتر نشان داده می شود. و این موضوع نشان دهنده عناصر نامبرده از نفت خام وارد کاتالیست شده اند. ضمناً با عدد اتمی کوچکتر از ۱۱ توسط این دو دستگاه قابل شناسایی

زمایش با SEM نشان داد که کمی بیش از ۸ درصد کاتالیست عمل را مولیبدن و $3/4$ درصد آنرا نیکل و مقدار کمی از آنرا کبالت می دهد (جدول ۲) در صورتیکه مقدار مولیبدن در نوع کار نکرده ۹ درصد و مقدار نیکل حدود $2/1$ درصد بوده است این مقادیر

نشان می دهد که مقداری نیکل از محصولات نفتی برکاتالیست نشسته است در همین جدول درصد مولیبدن در کاتالیست مستعمل سوزانیده شده $8/9$ 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 کبالت از کاتالیست بوده است، به همین جهت از کار زیاد بر روی تعیین دقیق ساختار کاتالیست صرف نظر کرده ایم و با روشهای 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 حلالهای نفتی و مخصوصاً نفتا بوده است. سپس نفتای وارد شده در جسم 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 500°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 روشهای مختلفی که محققین برای بازیابی فلزات گرانبها 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 $[8-3]$). در بعضی از کارها برای کبالت از بتادی کتون $\text{Li} \times 54\text{R}$ و برای فلزات گروه VI از آمین نوع سوم استفاده کرده اند. و اگر بطور استثنایی از مبادله کننده های یونی استفاده شده، فقط برای بازیابی 1 یا 2 عنصر بوده است.

ج - جستجوی حلال مناسب

در این پروژه 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 نظیر 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 سولفوریک و سولفات‌ها برای کار بعدی (تعیین مقدار با جذب اتمی) مناسب تشخیص داده نشد و علت آن هم مزاحمت سولفات‌ها برای مولیدن بود که یا باید مولیدن 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 غلیظ تمامی کاتالیست را حل می‌کند ولی سرعت عمل انحلال در آن تقریباً نصف سرعت در حالت مشابه قبلی است. از آنجائی که عملیات جداسازی عناصر بر روی ستون کروماتوگرافی، لزوم کاربرد هیدروکلریک اسید ۱N را ایجاب می‌کرد. در نتیجه محلول کاتالیست در هیدروکلریک اسید غلیظ را تا حد خشک حرارت دادیم و نتیجه را با هیدروکلریک اسید ۱N 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 ۱۰۰ درصد مولیدن و کبالت از کاتالیست به محلول منتقل شده است. بنابراین استفاده از واکنش‌گر هیدروکلریک اسید از سه طریق تأیید گردید.

۱- انحلال کامل کاتالیست

۲- مناسب بودن برای آنالیز با جذب اتمی

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

بوده که می‌بایست امکان جداسازی مولیدن و کبالت از یکدیگر و هم چنین 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 Kd هر يك از این عناصر باید تعیین می‌شد بدین منظور Kd پنج عنصر نامبرده شده را در غلظت‌های مختلف هیدروکلریکی با دو نوع رزین آنیونی ضعیف و آنیونی قوی اندازه‌گیری کردیم. غلظت‌ها ۰/۱ و ۰/۵ و ۱ و ۲ و ۴ و ۶ و ۹ نرمال HCl و $2\text{NHF} + 6\text{NHCl}$ بوده است نتایج حاصل از این آزمایش نشان داد که Kd برای مولیدن در محیط هیدروکلریک اسید ۰/۱ نرمال برای هر دو رزین بیشترین مقدار را دارد و Kd برای رزین آنیونی ضعیف بیشتر از نوع آنیونی قوی باشد (حدود ۲۰ هزار برای آنیونی ضعیف و ۵ هزار برای آنیونی قوی) (جدول ۴ و ۵) و در هیدروکلریک اسیدیک نرمال، کمترین جذب برای هر دو نوع رزین مشاهده می‌شود که برای آنیونی ضعیف این مقدار کمتر از آنیونی قوی می‌باشد (۳۴/۰ در برابر ۲۶/۹) بنابراین رزین آنیونی ضعیف برای جداسازی مولیدن دوامتاز دارد.

۱) بیشترین Kd برای هنگام جذب

۲) کمترین مقدار Kd برای هنگام خارج کردن مولیدن

در غلظت کم اسید، مولیدن بصورت یون مولیدات MoO_4^{2-} جذب رزین می‌شود و در غلظت یک نرمال اسید و زیادتر بصورت MoO_2^{+2} از رزین خارج می‌شود

آزمایشات مربوط به تعیین Kd کبالت نشان داد که بیشترین مقدار Kd برای کبالت وقتی بدست می‌آید که غلظت هیدروکلریک اسید برابر ۹N باشد این مقدار برای رزین آنیونی ضعیف بیشتر از آنیونی قوی می‌باشد (۱۱۰/۳ در برابر ۴۳) و کمترین مقدار Kd مربوط به غلظتهای هیدروکلریک اسید ۱N/۰ تا ۲N می‌باشد زیرا در غلظت بالای اسید، کبالت کمپلکس آنیونی CoCl_4^{2-} می‌دهد که جذب رزین می‌شود در غلظتهای کم اسید این کمپلکسها شکسته و بصورت کاتیون تبدیل می‌شود. بنابر این در صورتیکه آهن در محلول وجود نداشته باشد کبالت

علت مخلوط‌های دوتایی از مولیبدن - کبالت، مولیبدن- آهن، مولیبدن- نیکل، مولیبدن- آلومینیم، آهن- کبالت، آهن- نیکل، آهن- آلومینوم، کبالت- نیکل، کبالت- آلومینیم که دارای پنج میلی گرم از هر فلز بود را تهیه کردیم و آنها را به کمک شوینده‌های مناسب که در عملیات تعیین Kd و α پیش‌بینی کردیم، از ستون عبور دادیم. نتایج حاصل از آن نیز بدلیل تداخل نکردن منحنی‌های جداسازی مولیبدن و کبالت با هریک از عناصر دیگر، امکان جداسازی این دو عنصر را مورد تأیید 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 نمائیم.

در عمل راندمان بازیابی مولیبدن ۹۸/۲ درصد و راندمان بازیابی برای کبالت برابر ۹۷ 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 گرانبها شستشوی 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 ۱۰۰ درصد می‌تواند بازیابی گردد ولی چون سولفوریک اسید زیادی برای انحلال کامل کاتالیست لازم است و هزینه زیادی باید صرف گردد، از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نیست. از مشکلات دیگر این روش، استفاده از فشار ۱-۳۵ 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 با سدیم کربنات تحت فشار در یک رآکتور شستشو داده‌اند با این عمل ۹۸ درصد از M_{ox} 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 ۲۵۰۰-۸۰۰ psi وجود دارد. [۱۱]

هیدروکلریک اسید ۹N بر روی رزین آنیونی ضعیف جذب

افتی که یکی از سازندگان محلول، آهن می‌باشد بنابراین باید آهن مورد بررسی قرار گیرد. آزمایش‌های مربوط به تعیین Kd داد که در هیدروکلریک اسید ۹N بیشترین مقدار Kd برای هر فلز را دارد این مقدار برای رزین آنیونی قوی، بیشتر از رزین یف است (۹۴۰۴ در برابر ۲۵۳) بنابراین اگر از رزین آنیونی ی جداسازی کبالت از محلول استفاده شود بدلیل زیادتر بودن آهن (۳۵۲ در برابر ۱۱۰) مشکل رقابت جذب آهن نسبت به آهن می‌آید ولی اگر از رزین آنیونی قوی استفاده کنیم Kd آهن کبالت خیلی بزرگ بوده (۹۴۰۴ در برابر ۴۳) و به راحتی آهن و کبالت از ستون خارج می‌شود.

ایش‌های تعیین Kd برای آلومینیم هم انجام شد و مقادیر Kd آن برای مختلف اسید، کم بود (بین صفر تا ۱۰) بنابراین پیش‌بینی که آلومینیم در هیچ غلظتی از اسید، جذب رزین نشود. آزمایش‌های تعیین Kd برای نیکل هم انجام شد و مقدار Kd آن آلومینیم بدست آمد.

روی مقادیر Kd حاصل از آزمایش‌های انجام شده می‌توان کرد که مولیبدن و کبالت بدون هیچ‌گونه مزاحمتی قابل جداسازی از محلول می‌باشند.

بین فاکتور گزینش پذیری

نی دیگر از پارامترهای مهمی که در کروماتوگرافی مورد توجه می‌گیرد تعیین فاکتور گزینش پذیری Kd است. فاکتور گزینش که از تقسیم Kd دو عنصر مورد جداسازی $\alpha = \frac{Kd_1}{Kd_2}$ حاصل می‌گردد، در صورتیکه بزرگتر یا مساوی ۱۰۰ باشد، نشان می‌دهد که دو عنصر به خوبی قابل جداسازی هستند. [۹]

مقادیر آلفای (α) حاصل از اندازه‌گیری‌های انجام شده در این تحقیق در جدول ۶ تا ۱۱ آورده شده است مقادیر محاسبه شده، پیشگویی‌های در مورد قابل جداسازی بودن کبالت مولیبدن از یکدیگر و از دیگر را تأیید می‌کند.

رسم منحنی‌های جداسازی

رسم منحنی‌های جداسازی مخلوط‌های دوتایی وسیله ایست که به کمک 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-Fe-Co-Mo و Ni-Mo استفاده نمود. همچنین بعلت پائین بودن بهای هیدروکلریک اسید هر مقایسه با ارزش Co و Mo این پروژه را می‌توان صنعتی کرد.

پیشنهادات:

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

در تعدادی از روشها به شستشوی کاتالیست با نمک آمونیم آمونیاکی پرداخته‌اند که در این عمل به ندرت می‌توان بیش از ۵۰٪ کبالت را از کاتالیست مستعمل خارج نمود. بعداً روش اخیر را بدینصورت بهینه کرده‌اند که کاتالیست شسته شده را با محلول SO_2 شستشو دهند. در این حالت بیش از ۹۰ درصد کبالت 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

نوع محلول شستنی دهنده	ضریب تقسیم				
	آهن	آلومینیم	کبالت	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	۳/۸۰	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	۴/۵۳
۶/۰N HCl + ۰/۰۲N HF	۵۶/۵۰	۰/۰۰	۷/۹۹	۹۳/۳۹	۲/۹۵

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

نوع محلول شستشو دهنده	ضریب تقسیم				
	آهن	آلومینیم	کبالت	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	۵/۸۵	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: فاکتورگزينش پذيری موليدن در سيستم‌های دوتائی با رزين آنیونی ضعيف

غلظت محلول شستشو دهنده سیستم	0.1N HCl	0.5N HCl	1N HCl	2N HCl	4N HCl	6N HCl	9N HCl
Mo/Fe	۱۰۲۱۸	*			۱/۱۸	۲/۴۵	۰/۴۱
Mo/Co	۱۳۸۶۲/۳				۴۹/۳	۲/۶۹	۱/۳۲
Mo/Ni	۸۷۷۱/۳	۱۸/۵	۰/۲	۲/۲	۱۶/۶	۲۹/۶	۳۲/۰
Mo/Al		۳۹/۱	۰/۱	۰/۶	۱۴/۹	۴۳/۱	۵۳/۴

* مواردیکه α نوشته نشد بخاطر عدم دستیابی به مقدار دقیق Kd در محدوده صفر بود.



جدول ۷: فاکتورگزينش پذيری موليدن در سيستم‌های دوتائی با رزين آنیونی قوی

غلظت محلول شستشو دهنده سیستم	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	۱۱۳/۸	۸/۱	۲۶/۴	۱/۹	
Mo/Ni		۱۴۰/۵	۱۳/۳	۳۰/۵	۲۱۰/۲	۸۸/۶	۱۵۰/۶	۲۵۹/۱
Mo/Al								۲۰/۴

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

غلظت محلول شستشو دهنده سیستم	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 ۰/۰۲NH ₄ F
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	



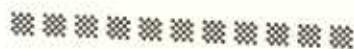
جدول ۹: فاکتور گزینش پذیری آهن در سیستمهای دوتایی با رزین آنیونی قوی

غلظت محلول شستشو دهنده سیستم	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 ۰/۰۲NH ₄ F
Fe/Co		.	.	.	۱/۴	۵۷/۸	۲۱۸/۷	.
Fe/Ni	.	.	.	.	۵۶/۱	۲۰۹/۹	۱۷۴/۱	۶۵۷/۰
Fe/Al	.	.	.	.				۵۱/۶



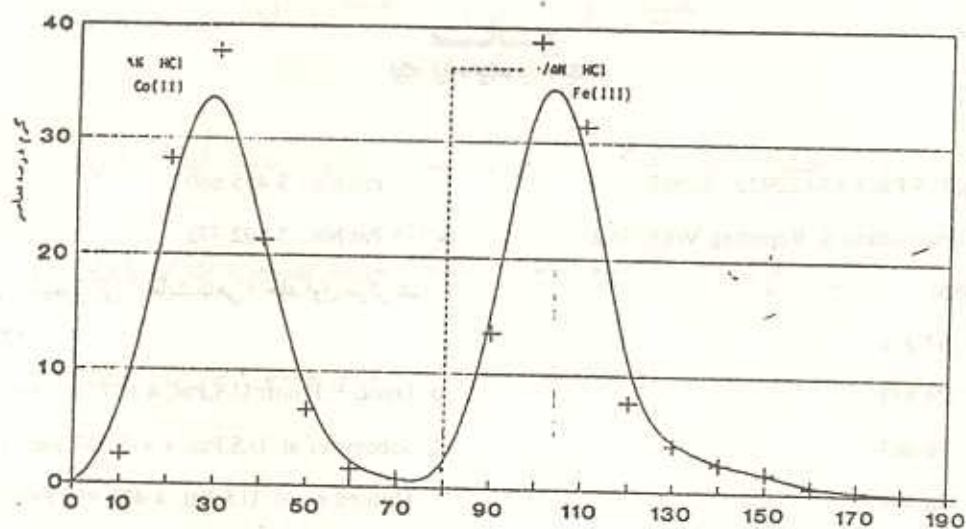
جدول ۱۰: فاکتور گزینش پذیری کبالت در سیستمهای دوتایی با رزین آنیونی ضعیف

غلظت محلول شستشو دهنده سیستم	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 ۰/۰۲NH ₄ F
Co/Al		.	.	.	۰/۳	۱۶/۱	۴۰/۵	.
Co/Ni	۰/۶	.	.	.	۰/۳	۱۱/۰	۲۴/۳	۲/۷



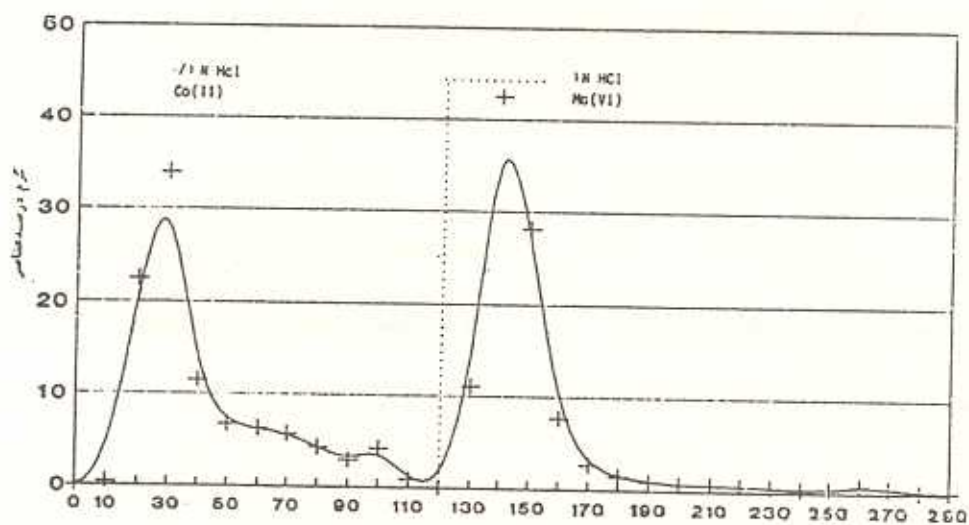
جدول ۱۱: فاکتور گزینش پذیری کبالت در سیستمهای دوتایی با رزین آنیونی قوی

غلظت محلول شستشو دهنده سیستم	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 ۰/۰۲NH ₄ F
Co/Al								.
Co/Ni		۰/۱	۰/۳	۰/۳	۲۶/۰	۳/۶	۷۹/۶	



حجم خارج شده (میلی متر)

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



حجم خارج شده (میلی متر)

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

منابع

- 1- Wiewiorwski et.al.U.S.Pat.4 670 229,Jun,2,1987
- 2- R.E.Siemens, Conservation & Recycling Vol.9.No.2
PP 189-196 (1986)
- 3- U.S.Pat.No : 3 197 274
- 4- U.S.Pat.No : 3 224 873
- 5- U.S.Pat.No : 3 276 863
- 6- U.S.Pat.No : 3 428 499
- 7- U.S.Pat.No : 3 455 680
- 8- U.S.Pat.No : 3 592 775
- 9- محمدرضا یزدانبخش - شیمی آلی آزمایشگاهی - جلد اول مرکز نشر
دانشگاهی تهران ۱۳۶۵
- 10- David E.Hyatt, U.S.Pat, 4 657 745 Apr. 14, 1987
- 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 و انادیم (V) با سرین و

تعیین توابع ترمودینامیکی آن

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

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

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

گیاهی مورد توجه قرار گرفته است (۱ - ۱۵). 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 - ۱۹).

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

اسپکتروفتومتری 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

آمینوکرپوکسیلیک اسیدها موجودند، یک عامل کمپلکس دهنده دیگر،

RO، نیز دارا است. در مورد تفکیک یک پروتون از گروه هیدروکسیل

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

۱۱/۰۲ (۱۰ - ۱۵) 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 - ۱۹).

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

اسپکتروفتومتری 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

آمینوکرپوکسیلیک اسیدها موجودند، یک عامل کمپلکس دهنده دیگر،

RO، نیز دارا است. در مورد تفکیک یک پروتون از گروه هیدروکسیل

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

۱۱/۰۲ (۱۰ - ۱۵) 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 - ۱۹).