بسمه تعالی

بازیابی فلزات کبالت و مولیبدن از کاتالیست مستعمل هیدرودیسولفوریزاسیون (H.D.S)[1]

دکتر غلامحسین نفیسی

گروه شیمی - دانشکدهٔ علوم - دانشگاه تربیت معلم

چکیده:

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

کاتالیست مستعمل در دمای ۵۰۰°C در حضور جریان کمی از هوا در کوره الکتریکی سوزانده شد. ابتدا تجزیه کیفی ونیمه کمی با دستگاه‌های مختلف[2] انجام شد و سپس کاتالیست سوزانده شده را در هیدروکلریك اسید غلیظ حل نموده با تبخیر اسید تا حد خشك، گرما داده محصول در هیدروکلریك اسید ۰/۱N 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، ۰/۵۱ درصد آهن، ۰/۱۰ درصد کبالت، ۳/۳۶ درصد نیکل، ۶/۱۶ درصد مولیبدن بوده و بقیه آنرا اکسیژن و آلومینیم نشان می‌داد.

مولیبدن وکبالت موجود در کاتالیست مستعمل بوسیله رزین آنیونی ضعیف ionexchanger II مرك جذب شدند. در این پروژه ۹۸/۲ درصد مولیبدن، ۹۷/۰ درصد کبالت بازیابی شد.

مقدمه:

کاتالیست HDS که برای عملیاتی نظیر گوگردگیری از برشها نفتی بکار می‌رود، در حال حاضر به مقدار ۲۰۰ تن در سال (۲/۵ کاتالیست مصرفی در صنعت نفت کشور) از خارج وارد می‌شود و هز 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 مست HDS را یکی از فلزات Mo و یا W و تا ۱۲ درصد آن را یکی از دو Ni و Co و یا هر دوی آنها تشکیل می‌دهد با توجه به مقدار فل مولیبدن، کبالت، تنگستن و وانادیم در این نوع کاتالیست (جد یك طرف ومیزان تولید سالانه این فلزات در دنیا معلوم می‌شود کاتالیست مستعمل منبع دومی برای این فلزات گرانبها می‌باشد. باید این فلزات از کاتالیست استخراج و به بیانی دیگر بازیابی گرد

با توجه به اهمیت این عناصر و ارزبری آن برای پژوهشگاه صنعت نفت قسمتی از کارهای تحقیقاتی خود

---

[1] HYDRODESULFURIZATION

[2] XRD, XRF, EDXRF, SEM

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-10-12]

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 یست، ساختار کاتالیست مشخص شده است ولی به علت فنی بودن می‌توان اطمینان کاملی نسبت به ساختار واقعی کاتالیست داشت به علت قبل از هر اقدامی در مورد بازیابی سعی کردیم که ساختار یست را مشخص نمائیم و این تعیین سازندگان هم در مورد یست کار نکرده و هم کاتالیست مستعمل انجام شد و کاتالیست مل 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.

ای عملی

- تعیین ساختار

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

آنالیز با XRD نشان داد که پایه کاتالیست از نوع آلومین گاما (γ-alum) می‌باشد که در حین فرآیند گوگردگیری و سوازنیدن در زیر ۵۲۰°c تغییر شکل نمی‌دهد. طیفهای EDXRF,XRF مشخص است که کاتالیست کار نکرده دارای مقادیر زیاد آلومینیم، مولیبدن ل 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 ست مقدار آهن بیشتر نشان داده می‌شود. و این موضوع نشان د که عناصر نامبرده از نفت خام وارد کاتالیست شده‌اند. 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 ل را مولیبدن و ۳/۴ درصد آنرا نیکل ومقدار کمی از آنرا کبالت ی می‌دهد (جدول ۲) در صورتیکه مقدار مولیبدن در نوع کار نکرده ز ۹ درصد و مقدار نیکل حدود ۲/۱ درصد بوده است این مقادیر نشان می‌دهد که مقداری نیکل از محصولات نفتی برکاتالیست نشسته است در همین جدول درصد مولیبدن در کاتالیست مستعمل سوزانیده شده ۸/۹ درصد گزارش شده است که مقدار آن نزدیك به مقدار نوع کار نکرده است.

با توجه به آنچه که شرح آن گذشت اگر بتوانیم از کاتالیست مصرفی که در حال حاضر حدود ۲۰۰ تن در سال می‌باشد و حدود ۶درصد آنرا مولیبدن تشکیل می‌دهد، این فلز را استخراج کنیم تقریباً ۱۲ 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 وکربن و آب در دو دما انجام شد و مقدار کل این سه ماده را در نوع مستعمل ۶/۳ درصد داد، که ۲/۴ درصد آنرا کربن تشکیل می‌دهد (جدول ۳).

نظر به اینکه هدف ما، استخراج فلزات مولیبدن وکبالت از کاتالیست بوده است، به همین جهت از کار زیاد بر روی تعیین دقیق ساختار کاتالیست صرفنظر کرده‌ایم و با روشهای غیر تخریبی فقط به شناخت عنصری و مقدار تقریبی آنها اکتفا کرده‌ایم.

ب - جستجوی روش مناسب

در بررسی‌های کتابخانه‌ای که برای سالهای ۱۹۷۵ - ۱۹۹۰ انجام دادیم دریافتیم که حدود ۶۵ مقاله ثبت شده و حدود ۱۵ مقاله در مورد بازیابی این فلزات در مجلات چاپ شده است. شروع کار همه محققین آماده سازی کاتالیست، یعنی حذف آلودگی‌های نفتی آن به کمك حلالهای نفتی ومخصوصاً نفتا بوده است. سپس نفتای وارد شده در جسم کاتالیست را در دمای مناسب تبخیر می‌کرده‌اند. از دیگر عملیات مقدماتی حذف گوگرد و کربن بوده است که در شرایط خاص و تا دمای ۵۰۰°c و با افزایش مرحله‌ای و تدریجی دما به آن رسیده‌اند. ما هم در عملیات خود چنین روشی را بکار بسته‌ایم.

در بین روشهای مختلفی که محققین برای بازیابی فلزات گرانبها انتخاب کرده‌اند. استفاده از رزین‌ها، جای کمی را اشغال کرده است. (در ۶ مقاله ثبت شده استخراج نیکل با اکسیم آورده شده است [۸-۳]. در بعضی از کارها برای کبالت از بتادی‌کتون Li×54R و برای فلزات گروه VI از آمین نوع سوم استفاده کرده‌اند.) و اگر بطور استثنایی از مبادله کننده‌های یونی استفاده شده، فقط برای بازیابی ۱ یا ۲ عنصر بوده است.

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-10-12]

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 سولفوریك، هیدروکلریك، پرکلریك، نیتریك اسید و مخلوط نیتریك با هیدروکلریك 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 سولفوریك 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 مزاحمت سولفاتهابرای 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 هیدروکلریك اسید استفاده کردیم. در عمل معلوم گردید که هیدروکلریك 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 هیدروکلریك اسید ۰/۱N را ایجاب می‌کرد. در نتیجه محلول کاتالیست در هیدروکلریك اسید غلیظ را تا حد خشك حرارت دادیم و نتیجه را با هیدروکلریك اسید ۰/۱N 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 مولیبدن وکبالت از کاتالیست به محلول منتقل شده است. بنابراین استفاده از واکنش‌گر هیدروکلریك 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 وکبالت بر روی ستون بنابر آنچه که شرح آن گذشت محلولی بدست آورده بودیم که دارای آلومینیم و مولیبدن، نیکل، کبالت و آهن ومقدار جزیی آرسنیك و سرب بوده که می‌بایست امکان جداسازی مولیبدن 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 راتشکیل می‌دهد. بنابر این Kd هر یك از این عناصر باید تعیین می‌شد بدین منظور Kdپنج 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 و۲ و ۴ و ۶ و۹ نرمال HCl و۰/۰۲NHF+۶NHCl بوده است نتایج حاصل از این آزمایش نشان داد که Kd برای مولیبدن در محیط هیدرکلریك 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 هیدروکلریك اسیدیك نرمال، کمترین جذب برای هر دو نوع رزین مشاهده می‌شود که برای آنیونی ضعیف این مقدار کمتر از آنیونی قوی می‌باشد (۰/۳۴ در برابر ۲۶/۹) بنابراین رزین آنیونی 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_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 هیدروکلریك 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 هیدروکلریك اسید ۰/۱N 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

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-10-12]

اهیدروکلریک اسید ۹N بر روی رزین آنیونی ضعیف جذب

انی که یکی از سازندگان محلول، آهن می‌باشد بنابراین باید
هن مورد بررسی قرار گیرد. آزمایش‌های مربوط به تعیین Kd
داد که در هیدرکلریک اسید ۹N بیشترین مقدار Kd برای هر
را دارد این مقدار برای رزین آنیونی قوی، بیشتر از رزین
یف است (۹۴۰۴ در برابر ۳۵۳) 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
ش 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.

یش‌های تعیین Kd برای آلومینیم هم انجام شد ومقادیر Kd آن
ای مختلف اسید، کم بود (بین صفر تا ۱۰) بنابراین پیش‌بینی
ه آلومینیم در هیچ غلظتی از اسید، جذب رزین نشود.

ایش‌های تعیین Kd برای نیکل هم انجام شد و مقدار Kd آن
ومینیم بدست آمد.

روی مقادیر Kd حاصل از آزمایش‌های انجام شده می‌توان
ی کرد که مولیبدن وکبالت بدون هیچ‌گونه مزاحمتی قابل
ی از محلول می‌باشند.

ین فاکتور گزینش پذیری

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

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

رسم منحنی‌های جداسازی

رسم منحنی‌های جداسازی مخلوط‌های دوتایی وسیله ایست که به
ی آن می‌توان عملی بودن پیشگویی‌ها را به اثبات رسانید. بهمین 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 میلی‌گرم از هر فلز بودرا تهیه کردیم و آنها را به کمك 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 هریك از عناصر 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 وکبالت 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 سولفوریك 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 atm ۳۵-۱، 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 Mo را بازیابی کرده‌اند ولی برای بازیابی نیکل و کبالت به جداسازی این دو فلز از همدیگر نپرداخته‌اند ونیکل و کبالت را با هم بازیابی کرده‌اند. البته در این روش نیز مشکل استفاده از دستگاه تحت فشار psi ۲۵۰۰-۸۰۰ وجود دارد.[۱۱]

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-10-12]

در تعدای از روشها به شستشوی کاتالیست با نمك 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 یك شرکت است، دستیابی به آنهانیز مشکل می‌باشد.[۱۲]

بنابراین روشی که ما در پیش گرفتیم، هم از هیدروکلریك اسید استفاده کردیم که قیمت آن ارزان است وهمچنین دستیابی به رزین استفاده شده مشکلی ایجاد نمی‌کند بعلاوه نتایج حاصل از این تحقیق را می‌توان برای کاتالیستهای Ni-Mo و Co-Mo و Ni- Mo- Fe و Ni- Mo- Fe- Co استفاده نمود. همچنین بعلت پائین بودن بهای هیدروکلریک اسید در 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.

* * *

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-10-12]

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	بسیارکم
مستعمل	۴۴/۲	۸/۰۵	۳/۴۳	بسیارکم
مستعمل سوزانده شده	۴۳/۷	۸/۶	۳/۲۴	–

جدول ۳: درصد گوگرد، کربن و رطوبت کاتالیست مستعمل

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

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-10-12]

جدول ۴: تاثیر غلظت محلول شستشو دهنده بر جذب فلزات با رزین آنیونی ضعیف

نوع محلول شستشو 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

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

جدول ۵: تاثیر غلظت محلول شستشو دهنده بر جذب فلزات با رزین انیونی قوی

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 اندازه‌گیری نبود.

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-10-12]

جدول ۶: فاکتورگزینش پذیری مولیبدن در سیستم‌های دوتائی با رزین آنیونی ضعیف

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: فاکتور گزینش‌پذیری مولیبدن 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 + ۰/۰۲NHF
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/Ai								۲۰/۴

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-10-12]

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 + ۰/۰۲NHF
Fe/Co	۱/۴				۴۱/۸	۱/۱	۳/۲	۷/۱
Fe/Ni	۰/۹	۰	۰	۰	۱۴/۱	۱۲/۱	۷۷/۹	۱۹/۱
Fe/Ai		۰	۰	۰	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 + ۰/۰۲NHF
Fe/Co		۰	۰	۰	۱/۴	۵۷/۸	۲۱۸/۷	۰
Fe/Ni	۰	۰	۰	۰	۵۶/۱	۲۰۹/۹	۱۷۴/۱	۶۵۷/۰
Fe/Al	۰	۰	۰	۰				۵۱/۶

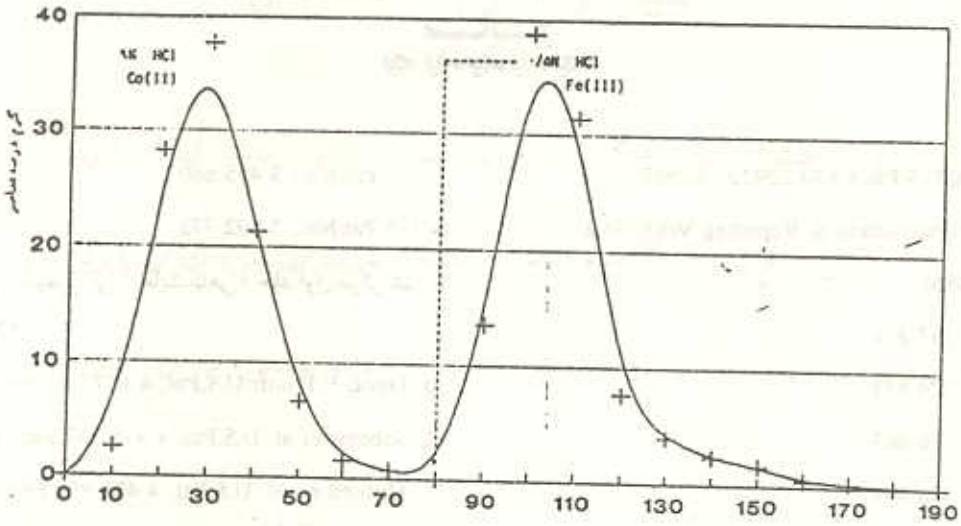
جدول ۱۰: فاکتور گزینش پذیری کبالت در سیستمهای دوتایی با رزین آنیونی ضعیف

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 + ۰/۰۲NHF
Co/Al		۰	۰	۰	۰/۳	۱۶/۱	۴۰/۵	۰
Co/Ni	۰/۶	۰	۰	۰	۰/۳	۱۱/۰	۲۴/۳	۲/۷

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

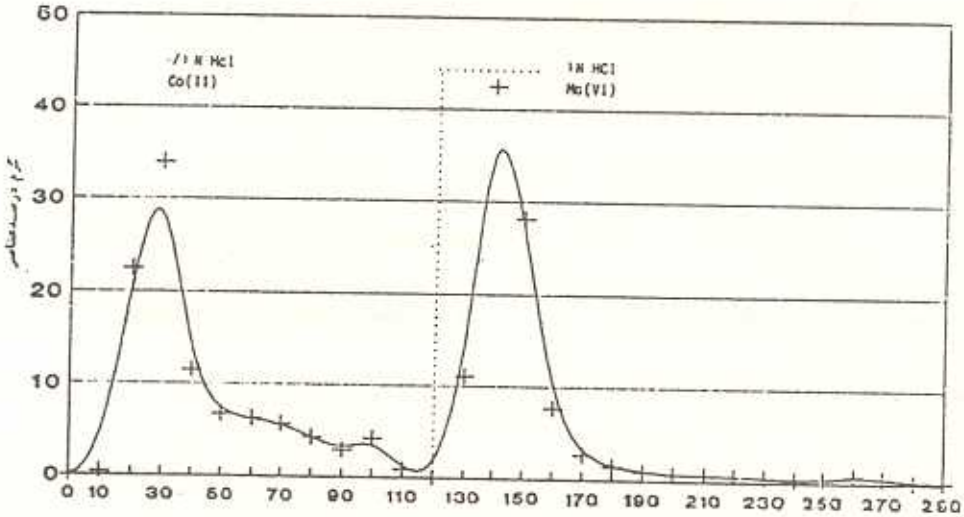
غلظت محلول شستشو دهنده / سیستم	۰/۱ N HCl	۰/۵ N HCl	۱ N HCl	۲ N HCl	۴ N HCl	۶ N HCl	۹ N HCl	۶N HCl + ۰/۰۲NHF
Co/Al								۰
Co/Ni		۰/۱	۰/۳	۰/۳	۲۶/۰	۳/۶	۷۹/۶	

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-10-12]



حجم خارج شده (میلی‌متر)

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



حجم خارج شده (میلی‌متر)

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

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-10-12]

منابع

1- Wiewiorwsi 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 مرکزنشر 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

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-10-12]

مطالعه تشکیل کمپلکس دی‌اکسی وانادیم (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

قالاتی چند در مورد تشکیل کمپلکسهای وانادیم (V)، با آمینو اسیدها و برهمکنشهای لیگاندهای بیولوژیکی با آن فته است. اما نتایج کمّی معدودی در خصوص آنها در اختیار ما در این پژوهش، چگونگی تشکیل کمپلکسهای دی‌اکسی (V) را با DL سرین در گستره pH ۱ الی ۹ و قدرت یونی ۱ یتر پرکلرات سدیم در چند دما به روشهای اسپکتروفتومتری و تری مورد مطالعه قرار داده و برخی اطلاعات ترمودینامیکی و پایداری برای دو کمپلکس از نوع My و MY_2^- را حساب . y^- آنیون آمینوکربوکسیلات را می‌رساند و M^+ یون فلزی لر را نشان می‌دهد.

های اخیر اهمیت و نقش ترکیبات وانادیم در بافتهای حیوانی و 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 آمینوکربوکسیلیک‌اسیدها 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

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-10-12]