

استخراج وانادیم از محلول اسیدی با استفاده از استخراج کننده‌های آل‌امین ۳۳۶ و اکتیل آمین با پایه نانوذرات مغناطیسی بدون پوشش

معصومه کردپریجائی^۱، کمال صابریان^۲، محمد نوع پرست^{۳*}، سیدضیاءالدین شفائی تنکابنی^۲

۱- دانشجوی دکترای فراوری مواد معدنی، دانشکده مهندسی معدن، دانشگاه تهران

۲- پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، تهران

۳- استاد فراوری مواد معدنی، دانشکده مهندسی معدن، دانشگاه تهران

(دریافت ۶ خرداد ۹۱، پذیرش ۱۴ آذر ۹۱)

چکیده

در این تحقیق وانادیم (V) در محیط اسیدی با استفاده از دو استخراج کننده یکی آل‌امین ۳۳۶ (تری اکتیل آمین) و دیگری اکتیل آمین، با پایه نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن، مورد استخراج قرار گرفت. نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن با روش هم‌رسوبی با موفقیت سنتز شد. نتایج آنالیز XRD نشان داد که ذرات تولید شده مگنتیت و با ابعاد کریستال ۱۵ نانومتر بود. سطح ذرات مگنتیت با آل‌امین ۳۳۶ و اکتیل آمین پوشش داده شد و سپس برای جدایش وانادیم از محلول اسیدی مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج استخراج وانادیم (V) از محلول سنتزی برای نانوذرات پوشیده شده با آل‌امین ۳۳۶ و اکتیل آمین به ترتیب برابر ۸۸/۸۹ درصد و ۹۶/۲۹ درصد بدست آمد. با وجود اخذ نتایج رضایت‌بخش استخراج با هر دو نوع استخراج کننده، مقدار بالاتر استخراج با اکتیل آمین جالب توجه بود، زیرا این آمین قبلاً برای استخراج وانادیم استفاده نشده بود. آنالیز FT-IR برای نانوذرات مغناطیسی با پوشش آل‌امین ۳۳۶ و اکتیل آمین قبل و بعد از استخراج وانادیم مورد بررسی قرار گرفت. باندهای اطرف ۳۴۴۰ و ۱۶۳۰ به ارتعاشات OH مربوط به آب جذب شده روی سطح ذرات در نمونه‌ها و پیک ۵۷۰ به ارتعاش Fe-O نانوذرات Fe₃O₄ نسبت داده شد. وجود پیوند C-H آل‌امین ۳۳۶ با پیک‌های ۲۹۲۴cm⁻¹ و ۲۸۵۳ و پیک ضعیفی در محدوده ۲۹۶۰ تأیید شد. حضور پیک ۲۹۳۰cm⁻¹ و دو پیک ضعیف دیگر اطراف این عدد موج موید وجود کشش نامتقارن CH₂، کشش متقارن CH₂ و کشش نامتقارن CH₃ و باند کششی C-N در ۱۰۵۳cm⁻¹ نشان دهنده پوشش اکتیل آمین روی سطح ذره بود. نتایج آنالیز قبل از استخراج نشان داد که هر دو استخراج کننده با موفقیت روی نانوذرات پوشانده شد. البته آنالیز FT-IR بعد از قرار گرفتن نانوذرات در محیط اسیدی و استخراج وانادیم، نتایج جدیدی را ارائه نمود. آل‌امین ۳۳۶ از سطح نانوذرات جدا و وانادیم تنها توسط نانوذرات استخراج شده بود، ولی اکتیل آمین با موفقیت روی نانوذرات پوشانده و حتی پس از قرار گرفتن در محیط اسیدی حفظ شد. کلمات کلیدی

وانادیم (V)، استخراج جامد-مایع، نانوذرات مگنتیتی بدون پوشش، آل‌امین ۳۳۶، اکتیل آمین.

۱- مقدمه

نانوذرات مغناطیسی به عنوان پایه‌ای برای استخراج کننده مورد نظر نتایج امیدبخشی را در بر داشته است. ابعاد بسیار ریز و سطح ویژه بسیار زیاد نانوذرات و در نتیجه خاصیت سوپراپارامغناطیسی آنها علاوه بر جدایش مناسب و آسان فاز جامد و مایع با استفاده از میدان مغناطیسی، به استخراج عناصر نیز کمک می‌کند.

در اکثر موارد نیز برای بهینه‌سازی خواص سطحی نانوذرات از پلیمرهایی استفاده شده تا استخراج کننده را بر روی سطح و ذرات را در محیط محلول، پایدار نگه دارد. این تکنیک برای بازیابی و جداسازی عناصری مانند توریم، اورانیوم، آمريکوم و یوروپیم [۲۴]، استرنسیوم، سزیم، منیزیم، آلومینیوم و کروم [۲۴]، پالادیم [۲۵]، کبالت و نیکل [۲۳ و ۲۶]، کادمیم، سرب، کلسیم، منیزیم و روی [۲۷]، طلا، قلع و ایندیم [۲۸]، کبالت [۲۹]، امریکوم و پلوتونیوم [۳۰] و آمريکوم، یوروپیم و سزیم [۳۱] بکار گرفته شده و در مواردی نیز در مقایسه با روش سنتی استخراج حلالی، بررسی‌شده موفق عمل کرده است. اما سوابقی در استفاده از این روش جهت جداسازی و انادیم در مطالعات مختلف یافت نشده است. در تحقیق حاضر امکان استفاده از این روش با استخراج کننده‌های آمینی نوع اول (اکتیل آمین) و سوم (آلامین ۳۳۶) و به کمک نانوذرات مغناطیسی بدون پوشش مورد بررسی قرار گرفت. هدف از این مطالعه انتخاب آمین مناسب در تکنیک استفاده از نانوذرات مغناطیسی جهت استخراج و انادیم از محیط اسیدی و مطالعه بعدی این فرآیند است.

۲- مواد و تجهیزات

۲-۱- مواد

NaOH ، V_2O_5 ، $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ و همچنین تری-ان-اکتیل آمین (آلامین ۳۳۶) و اکتیل آمین از شرکت مرک (Merck) تهیه شد و بدون خالص‌سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۲- تجهیزات

به منظور تعیین غلظت و انادیم در محلول از ICP-OES مدل Perkin-Elmer 2000 DV، و برای بررسی ذرات سنتز شده از XRD مدل Studi mp با کاند مس و بررسی ترکیب‌ها و باندهای مواد روی سطح نانوذرات از FT-IR مدل Bruker Vector 22 استفاده شد.

وانادیم در بیش از ۵۰ مواد معدنی مختلف یافت می‌شود و بیست و دومین عنصر فراوان در پوسته زمین با غلظت متوسط ۱۵۰ گرم بر تن است [۱]. این عنصر در مقادیر بسیار کم، و در مقادیر میکروگرم بر لیتر عنصری ضروری برای رشد سلول است، اما در غلظت‌های بالاتر می‌تواند سمی باشد [۲]. وانادیم به واسطه خواص فیزیکی منحصر به فرد آن مانند مقاومت کششی، سایشی، سختی و مقاومت خستگی کاربردهای متنوعی در صنعت دارد [۳].

با توجه به دسترسی محدود به منابع اولیه این فلز، قسمت بزرگی از تولید جهانی وانادیم به منابع ثانویه اختصاص دارد [۱]. بنابراین بازیابی وانادیم از نظر زیست محیطی و نیز ارزش بالای اقتصادی آن اهمیت می‌یابد [۴].

مطالعات متعددی جهت بازیابی و جداسازی وانادیم موجود در کاتالیست‌ها و سایر مواد وانادیم‌دار از عناصر همراه انجام شده است [۵-۱۴]. این مطالعات اغلب با استفاده از فرآیندهای پیرومتالورژیکی و هیدرومتالورژیکی بوده است. در نهایت وانادیم به صورت فلز، فرووانادیم، پنتا اکسید وانادیم و یا به شکل مواد شیمیایی مختلف بازیابی می‌شود.

فرآیندهای پیرومتالورژیکی با مصرف بالای انرژی، انتشاردهنده گازهای مضر و آلاینده محیط زیست هستند و بنابراین فرآیندهای هیدرومتالورژیکی مورد توجه قرار گرفته‌اند. پس از لیچینگ مواد، فلزات در محلول‌های لیچ با تکنیک‌های رایج جدایش مانند رسوب‌دهی، جذب با کربن فعال، تعویض یونی و استخراج حلالی جداسازی و خالص می‌شوند [۱۵ و ۱۶].

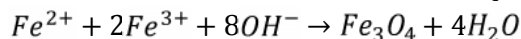
از بین این روش‌ها استخراج حلالی برای جداسازی و بازیابی وانادیم انتخابی و دارای مزایای بیشتری در مقایسه با سایر روش‌های یاد شده، می‌باشد. در دهه‌های اخیر محققان زیادی فرآیند استخراج حلالی را برای جداسازی و بازیابی وانادیم از عناصر همراه مطالعه کرده‌اند [۱۷-۲۲]. آمین‌ها به علت ویژگی انتخابی بودن و ظرفیت جذب بالا جزء بهترین و موثرترین استخراج کننده‌های وانادیم شناخته شده‌اند. البته روش استخراج حلالی با همه مزیت‌های شناخته شده خود دارای معایبی از قبیل استفاده از مواد شیمیایی قابل توجه، اتلاف حلال و دشواری در جدایش فازها، تولید باطله‌های ثانویه زیاد، ناکارآمدی در غلظت‌های کم عناصر و در برخی موارد، تجهیزات پیچیده و طراحی‌های حجیم است [۲۳-۲۴].

یکی از فناوری‌های بهبود و اصلاح این روش، استفاده از نانو تکنولوژی است. در سال‌های اخیر محققان مختلفی در زمینه کاربرد نانو تکنولوژی مطالعه کرده‌اند که از این بین کاربرد

۳- آزمایش‌ها

۳-۱- سنتز نانوذرات مغناطیسی

نانوذرات پایه استخراج کننده به روش هم‌رسوبی مستقیم سنتز شد. $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ و $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ با نسبت ۱ به ۲ طبق رابطه زیر در اسید هیدروکلریک ۰/۶ مولار حل شد و به حجم ۲۵ میلی‌لیتر رسید. سود ۲ مولار به مقدار ۲۵ میلی‌لیتر نیز آماده گردید.



هر دو محلول برای حذف اکسیژن از آنو جلوگیری از اکسید شدن ذرات تولید شده‌ها و واکنش، به مدت ۱۵ دقیقه توسط دمیدن گاز آرگن اکسیژن زدایی شد. سپس سود به صورت قطره قطره و آهسته به بالن سه دهانه حاوی محلول‌های آهن اضافه گردید تا حین تغییر آهسته pH، هسته‌های ذرات تشکیل شود. واکنش همراه با آرگن درون بالن در زمان ۴۵ دقیقه، در دمای محیط و با دور همزن ۵۰۰ دور در دقیقه انجام شد. همزدن سریع از رشد هسته‌های تولید شده جلوگیری و ابعاد ذرات را در حد نانومتر حفظ می‌نماید. پس از پایان سنتز و در pH حدود ۱۲، ذرات سیاه رنگ سنتز شده، با آهن‌زبا از محلول جدا و چندین بار تا رسیدن به pH خنثی، شسته و در دمای ۶۰ درجه سلسیوس خشک شد. سپس این نمونه با آنالیز XRD مشخصه‌سنجی گردید.

۳-۲- آماده‌سازی جاذب

نانوذرات خشک سنتز شده به مقدار ۰/۱ گرم، برای به تعلیق در آمدن و جدا شدن ذرات از یکدیگر، درون الکل به مدت ۱۵ دقیقه در اولتراسونیک در دمای ۲۵ درجه سلسیوس قرار گرفت. پس از اینکه ذرات کاملاً معلق شد، ۰/۰۳ گرم استخراج کننده (آل‌امین ۳۳۶ و اکتیل آمین) به آن اضافه شد و در دمای محیط قرار گرفت تا بر روی نانوذرات با استخراج کننده پوشیده شود. سپس پیوندها و گروه‌های عاملی با آنالیز FT-IR مورد تحلیل و ارزیابی لازم قرار گرفت.

۳-۳- آماده‌سازی محلول وانادیم

محلول اولویه وانادیم (V) از انحلال V_2O_5 در اسید هیدروکلریک ۱ مولار با غلظت حدود ۲۰۰۰ ppm تهیه و سپس برای تهیه محلول با غلظت ۵ ppm رقیق شد. محلول حاصل حاوی ۵/۴ ppm وانادیم با pH برابر ۲/۷۸ بود، که برای ادامه آزمایش‌ها مورد استفاده قرار گرفت.

۳-۴- استخراج وانادیم از محلول

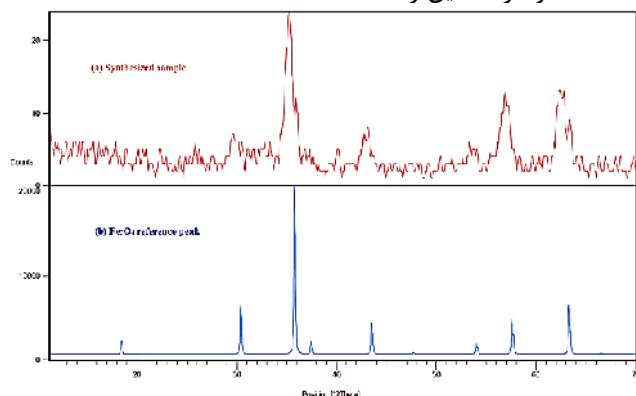
دو محلول ۲۵ میلی‌لیتری حاوی ۵/۴ ppm وانادیم با pH برابر ۲/۷۸، برای آزمایش‌های استخراج استفاده شد. نانوذرات پوشیده شده با آل‌امین ۳۳۶ (آمین نوع سوم با فرمول

کلی NR_3) و نانوذرات پوشیده شده با اکتیل آمین (آمین نوع اول با فرمول کلی RNH_2) به صورت سوسپانسیون غلیظ به هر یک از این محلول‌ها اضافه گردید. آزمایش‌ها در شرایط یکسان، در دمای محیط و با سرعت همزدن ۵۰۰ rpm و در زمان ۳۰ دقیقه صورت پذیرفت. سپس محلول به کمک آهن‌زبا از ذرات جامد جداسازی شده و غلظت وانادیم با ICP-OES تعیین گردید. جامد باقیمانده با آنالیز FT-IR مطالعه شد.

۴- بحث و نتایج

۴-۱- مشخصه‌یابی جاذب

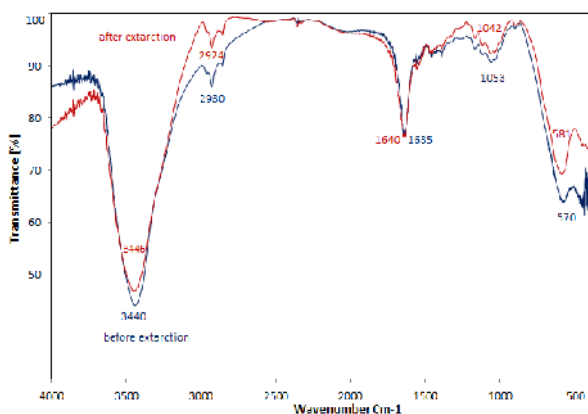
الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) برای نانوذرات سنتز شده و ذرات مگنتیت مرجع در شکل ۱ نشان داده شده است. با استفاده از مقایسه الگوهای XRD برای ذرات سنتز شده و ذرات مگنتیت مشاهده شد که پیک‌های این دو، تطابق خوبی با یکدیگر دارند که دلالت بر مگنتیتی بودن ذرات سنتز شده، داشت. با استفاده از رابطه Scherrer، ابعاد کریستال‌ها ۱۵ نانومتر تخمین زده شد.



شکل ۱- الگوی XRD (a) نانوذرات سنتز شده، و (b) ذرات مگنتیت مرجع

نانوذرات مگنتیت پوشش داده شده با آل‌امین ۳۳۶ و اکتیل آمین برای تعیین باندهای ترکیب و گروه‌های عاملی با آنالیز FTIR مورد مطالعه قرار گرفت. طیف FT-IR نانوذرات پوشیده شده با آل‌امین ۳۳۶ قبل و بعد از استخراج در شکل ۲ ارائه شده است. باند کششی 3440 cm^{-1} (در شکل ۲) با گروه O-H آزاد مطابقت دارد که تأییدی بر حضور این گروه بر روی سطح نانوذرات می‌باشد.

حضور نانوذرات Fe_3O_4 با باند گسترده کششیدر عدد موج ۳۴۴۰ و نیز باندهای ۱۶۲۹ و ۵۶۵ در شکل ۲ نشان داده می‌شود که ۳۴۴۰ و ۱۶۲۹ متناظر با مدهای ارتعاشی OH بر روی سطح نانوذرات و باند جذبی ۵۷۰ متناظر با پیوند Fe-O موجود در Fe_3O_4 است. وجود پیوند C-H آل‌امین ۳۳۶ با پیک‌های 2924 cm^{-1} و 2853 cm^{-1} تأیید می‌شود. باند 2924 cm^{-1} متعلق



شکل ۳. طیف FT-IR نانوذرات مگنتیت پوشیده شده با اکتیل آمین قبل و بعد از استخراج وانادیم (V)

۲-۴- مطالعات استخراج وانادیم

۴-۲-۱- شیمی انحلال

با توجه به آنکه رفتار وانادیم در فرآیند استخراج، به شدت توسط نوع گونه‌های غالب حاضر در فاز آبی تحت تاثیر قرار می‌گیرد، لذا ذکر شیمی محلول این فلز ضروری است.

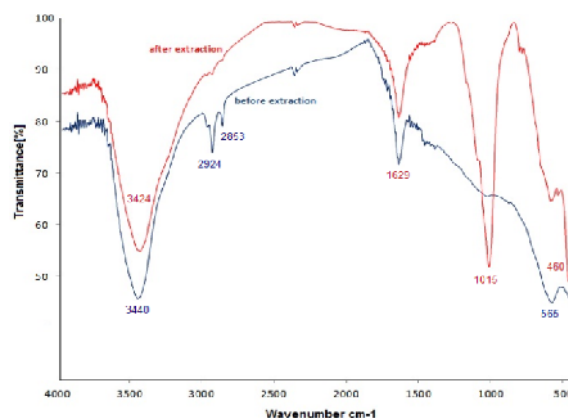
حالات اکسیداسیون وانادیم در سیستم‌های آبی می‌تواند ۲+، ۳+، ۴+ و ۵+ باشد که ظرفیت‌های ۴+ و ۵+ در استخراج حلالیداری اهمیت هستند، اما تنها وانادیم پنج ظرفیتی در حضور هوا پایدار است. متغیرهایی که حالت اکسیداسیون وانادیم را تعیین می‌کنند، عبارت از pH، پتانسیل محلول (E_h) و غلظت وانادیم و لیگاندها در محلول می‌باشند [۱۶، ۳۲]. گونه‌های غالب وانادیم در لیج لیکورهای فرآوری کاتالیست مصرفی، کانسنگ‌ها و پسماندها، در واسطه اسیدی، وانادیم (IV) و (V) و در واسطه قلیایی وانادیم (V) است [۱۶ و ۱].

ویژگی مهم وانادیم، پدیده پلیمریزاسیون در pH و غلظت‌های مختلف است. بین pH ۲ تا ۱۲، وانادیم (V) به صورت پلی آنیون‌های مختلف مانند دکاوانادات $V_{10}O_{28}^{6-}$ (در محدوده pH بین ۵/۸ تا ۶/۶) یا متاوانادات $V_4O_{12}^{4-}$ (در محدوده pH بین ۶/۶ تا ۹/۷) وجود دارد که با توجه به مقدار pH بطور جزئی پروتونه می‌شوند [۱۶ و ۳۲]. هنگامیکه pH محلول به آرامی از ۶/۵ تا ۲ کاهش می‌یابد، یون‌های فلزی ساده شروع به پلیمریزه شدن می‌کنند تا ایزوپلی آنیون‌های با وزن مولکولی بالا را ارائه کنند. گونه‌های کاتیونی، VO_2^+ و VO^{2+} در pH کمتر از ۲ تشکیل می‌شود [۱۶].

نمودار شکل ۴ توزیع گونه‌های وانادیم را در آب به عنوان تابعی از pH نشان می‌دهد که از شبیه سازی کامپیوتری بدست آمده است. شکل ۵ گونه‌های وانادیم (V) موجود در یک محلول آبی در pH و غلظت‌های مختلف است [۵]. در شکل‌های

به ارتعاش کششی نامتقارن CH_2 و 2853 متعلق به ارتعاش کششی متقارن CH_2 است. پیک ضعیفی در محدوده 2960 نشان دهنده کشش نامتقارن CH_3 می‌باشد. طیف FT-IR نشان می‌دهد که سطح نانوذرات مغناطیسی با آمین 336 پوشیده شده است.

طیف FT-IR نانوذرات پوشش داده شده با اکتیل آمین قبل و بعد از استخراج وانادیم (V) در شکل ۳ نشان داده شده است. باندهای 3440 و 1635 متناظر با ارتعاشات گروه OH آزاد بر روی سطح نانوذرات و باند 570 متناظر با پیوند $Fe-O$ موجود در Fe_3O_4 است. پیک 2930 cm^{-1} بر اثر کشش نامتقارن CH_2 بوجود آمده است. دو باند ضعیف دیگر در اطراف این باند ملاحظه می‌شود و همانطور که برای آمین ذکر شد، موید کشش متقارن CH_2 و کشش نامتقارن CH_3 می‌باشد. یکی از مشخصه‌های آمین نوع اول و دوم وجود باند کششی تیز در حدود عدد موج 3335 است که تعداد آن برابر با تعداد گروه $N-H$ است. بنابراین اکتیل آمین نیز باید در این محدوده دو پیک را نشان دهد، اما وجود باند کششی وسیع OH موجود در سطح نانوذرات سبب ناپدید شدن این باند شده است. همچنین باند خمشی-برشی NH_2 که تنها در آمین نوع اول در عدد موج حدود 1630 cm^{-1} دیده می‌شود، با باند گروه OH همپوشانیدارد. باند کششی $C-N$ در 1053 cm^{-1} نشان داده شده است. از طیف FT-IR آشکار می‌شود که اکتیل آمین روی سطح نانوذرات نشسته است.



شکل ۴. طیف FT-IR نانوذرات مگنتیت پوشیده شده با آمین 336 قبل و بعد از استخراج وانادیم (V)

شکل ۵. دیاگرام تعادلی گونه‌های $V^{V}-OH$ به صورت تابعی از غلظت و pH

به منظور بررسی وضعیت پیوندها و گروه‌های مجموعه استخراج کننده آنالیز FT-IR بر روی بخش جامد جدا شده، از مرحله استخراج انجام شد که نتایج هر یک در شکل‌های ۲ و ۳ ارائه شده است. مقایسه طیف نانوذرات پوشیده شده با آل‌امین ۳۳۶ قبل و بعد از استخراج نشان داد که باندهای مربوط به پیوند C-H محو و باندهای جدیدی در عدد موج ۱۰۱۵ و 460 cm^{-1} ایجاد شد. از حذف باندهای مربوط به C-H می‌توان اینگونه نتیجه‌گیری نمود که در محیط اسیدی، آل‌امین ۳۳۶ از سطح ذرات نانوذرات جدا شده است. البته علت این امر آن است که آل‌امین ۳۳۶ با توجه به سطح بالای ذرات، به صورت جذب سطحی به آنها متصل شده بود و در محلول اسیدی در رقابت با H^+ جهت پیوند با OH سطح ذرات موفق نبوده در نتیجه پروتونه و در اسید حل شد.

نتیجه ICP حذف وانادیم از محلول را نشان می‌دهد که باید وارد فاز جامد شده باشد و نتیجه FT-IR جدایش استخراج کننده از سطح ذرات را تأیید می‌کند. بنابراین عاملی که سبب استخراج شده نانوذرات بوده که به سبب سطح زیاد، با جذب سطحی وانادیم را استخراج نموده است. از ترکیب نتایج ICP و FT-IR می‌توان دو باند جدید ۱۰۱۵ و 460 cm^{-1} را به پیوندهای وانادیم نسبت داد. با توجه به شیمی انحلال وانادیم و نیز شکل‌های ۴ و ۵، گونه غالب وانادیم در محلول مورد استخراج پلی آنیون دکاوانادات می‌باشد ($(V_{10}O_{28})^{6-}$)، $(HV_{10}O_{28})^{5-}$ و $(H_2V_{10}O_{28})^{4-}$. در این حالت می‌توان واحدهای $(VO_4)^{3-}$ و (VO_3) و (V_2O_2) را در نظر گرفت که پیوندهای $V=O$ ، $V-O-V$ ، $V-O$ به ارتعاشات $V=O$ و $V-O-V$ نسبت داده می‌شود. باند ۴۶۰ مربوط به یکی از مدهای خمشی $(VO_4)^{3-}$ است. مطالعات نشان می‌دهد که مدهای تخصیصی ارتعاشات وانادیم غالباً در اعداد موج پایین و حتی زیر ۴۰۰ رخ می‌دهد. لازم به ذکر است که در تحقیق حاضر تنها دسترسی به محدوده اعداد موج ۴۰۰ تا 4000 cm^{-1} میسر بود [۳۴-۳۷].

شکل ۳ طیف FT-IR نانوذرات پوشیده شده با اکتیل آمین را قبل و بعد از استخراج وانادیم نشان می‌دهد که تغییری در آنها دیده نمی‌شود و گروه‌های C-H و C-N پس از وارد شدن استخراج کننده در محلول اسیدی نیز بر روی سطح وجود داشته‌اند. ترکیب این نتیجه و ICP وجود اکتیل آمین روی سطح نانوذرات و نیز جذب وانادیم توسط مجموعه استخراج کننده (نانوذرات پوشیده شده با اکتیل آمین) را تأیید می‌کند. اما از آنجایی که مکانیزم استخراج از نوع تعویض یونی می‌باشد (که پیوند ضعیفی است)، پیوندهای وانادیم با استخراج کننده

شکل ۴ و ۵ ملاحظه می‌شود که در pH کمتر از ۲ گونه‌های کاتیونی وانادیم (V) غالب است. گونه های آنیونی چند هسته‌ای در محدوده pH بین ۲ تا ۹ و گونه های آنیونی تک هسته‌ای در pH بالای ۹ غالب است [۳۳ و ۵].

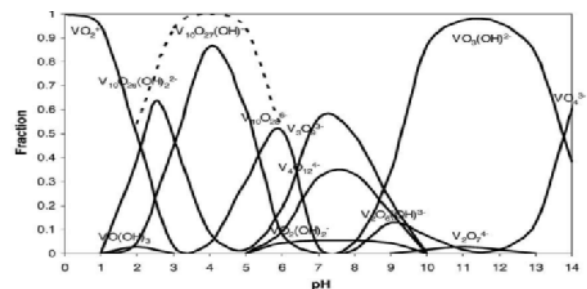
۴-۲-۱- استخراج وانادیم

پس از انجام آزمایش‌های استخراج و جداسازی فاز جامد، غلظت وانادیم در محلول باقیمانده با استفاده از ICP تعیین گردید. در جدول ۱ نتایج استخراج ارائه شده است. درصد استخراج بالایی در هر دو حالت بدست آمد، که استفاده از نانوذرات پوشیده شده با اکتیل آمین نتیجه بهتری را نسبت به آل‌امین ۳۳۶ حاصل نمود.

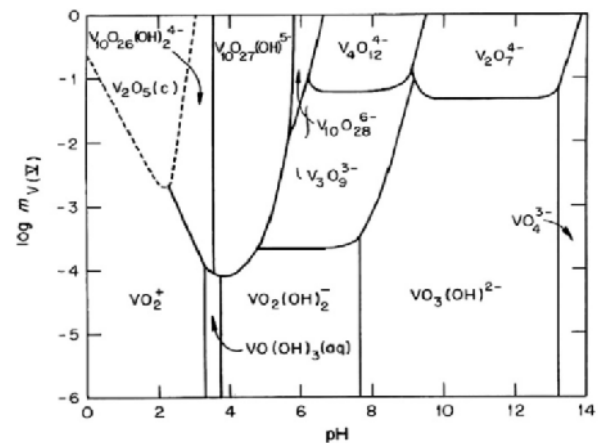
جدول ۱. استخراج وانادیم با استفاده از استخراج کننده‌های با پایه

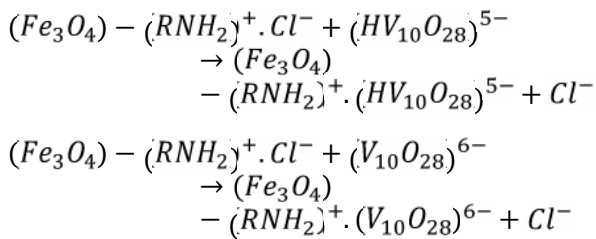
نانوذرات مغناطیسی

جاذب	غلظت اولیه V(V) (ppm)	غلظت نهایی V(V) (ppm)	درصد استخراج
نانوذرات مغناطیسی پوشش شده با آل‌امین ۳۳۶	۵/۴	۰/۶	۸۸/۸۹
نانوذرات مغناطیسی پوشش شده با اکتیل آمین	۵/۴	۰/۲	۹۶/۲۹



شکل ۴. توزیع گونه‌های وانادیم در آب به صورت تابعی از pH. با غلظت کلی VO_2^+ برابر با ۱۴/۳۳ میلی‌مولار. خط چین نشان دهنده مجموع درصد توزیع دکاوانادات است [۳۳].





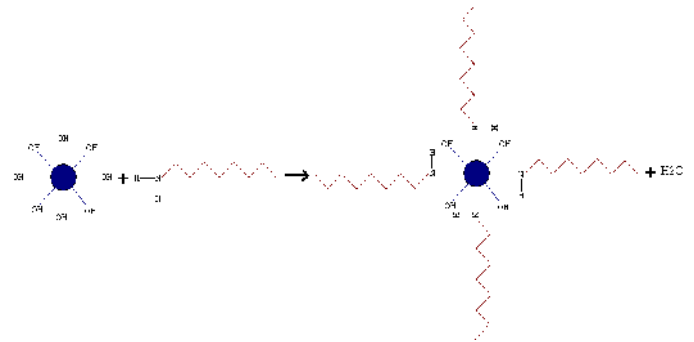
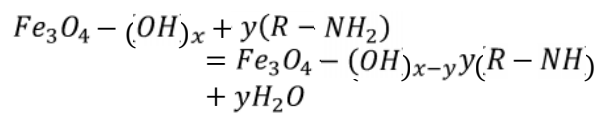
۵- نتیجه گیری

همانطوریکه ملاحظه شد استخراج وانادیم (V) با آلومین ۳۳۶ و اکتیل آمین و روش جدایش به کمک نانوذرات مغناطیسی برای اولین بار در مطالعه حاضر مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت. امکان استخراج وانادیم (V) در محیط اسیدی با pH برابر ۲/۷۸ با استفاده از دو استخراج کننده با پایه نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن صورت پذیرفت. استخراج با نانوذرات پوشیده شده با آلومین ۳۳۶ برابر ۸۸/۸۹ درصد و با نانوذرات پوشیده شده با اکتیل آمین برابر ۹۶/۲۹ درصد بدست آمد. نتایج استخراج با هر دو نوع استخراج کننده رضایت بخش بود. با آنالیز XRD نانوذرات مغناطیسی از نوع مگنتیتی و با ابعاد حدود ۱۵ نانومتر شناسایی شد. آنالیز FT-IR براینانوذرات مغناطیسی با پوشش آلومین ۳۳۶ و اکتیل آمین قبل و بعد از استخراج وانادیم مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آنالیز قبل از استخراج نشان داد که هر دو استخراج کننده با موفقیت بر روی نانوذرات پوشانده شد. اما آنالیز FT-IR بعد از قرار گرفتن نانوذرات در محیط اسیدی و استخراج وانادیم نشان داد که در مورد نانوذرات پوشیده شده با آلومین ۳۳۶، آلومین از سطح ذرات جدا و استخراج تنها توسط خود نانوذرات انجام شده بود. زیرا این آمین از نوع سوم بود و فقط با جذب سطحی روی ذرات نشسته بود که در محیط اسیدی حل و از ذرات جدا شد. آنالیز FT-IR برای اکتیل آمین نشان داد که این استخراج کننده پس از قرار گرفتن در محیط اسیدی نیز روی ذرات باقی ماند. البته اکتیل آمین دارای گروه NH-می باشد و حضور H عاملی برای اتصال موفق آمین روی نانوذرات با سطح دارای OH-بود. استخراج پایین تر وانادیم در حالت قبل، علیرغم معروف و موثر بودن آلومین ۳۳۶ برای وانادیم نیز می تواند به همین نکته مرتبط باشد. زیرا عامل جذب آلومین ۳۳۶ نبوده، بلکه نانوذرات مغناطیسی این عمل را انجام داده است. بنابراین اکتیل آمین می تواند به عنوان استخراج کننده مناسبی برای پوشش نانوذرات مغناطیسی جهت مطالعه بیشتر استخراج وانادیم در محیط اسیدی انتخاب شود.

در این محدوده طیف IR دیده نمی شود. پیوندهای فلزی معمولاً در سمت راست نمودار FT-IR و در اعداد موج زیر ۴۰۰ قابل ردیابی هستند. بنابراین احتمال آن است که به علت ضعیف بودن پیوند، باندهای ارتعاشی پیوندها اغلب از نوع خمشی بوده و در اعداد موج پایین قابل ملاحظه باشند.

۳-۴- مکانیزم استخراج

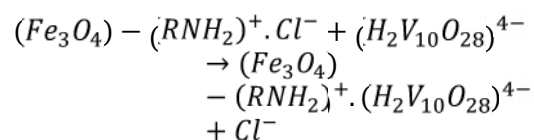
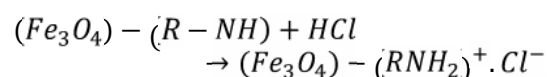
گروه های عاملی OH-، SH- یا NH₂- به علت اثرات متقابل آنها با اکسیدهای فلزی به عنوان عامل های پوششی هسته های مغناطیسی استفاده شده اند [۳۸]. فرآیند واکنش آمین نوع اول مانند اکتیل آمین با نانوذرات مغناطیسی نیز می تواند از این تکنیک بهره گیرد (شکل ۶) [۳۹]. این واکنش به صورت زیر است:



شکل ۶. شماتیک پوشیده شدن نانوذرات مگنتیت با اکتیل آمین اما برای نشان دادن آلومین ۳۳۶ روی نانوذرات تنها عامل جذب سطحی می تواند موثر باشد.

بنابراین گروه $Fe_3O_4 - (OH)_{x-y}y(R - NH)$ به عنوان استخراج کننده در اکتیل آمین عمل می کند که برای سادگی کار می توان استخراج کننده را $(Fe_3O_4) - (R - NH)$ در نظر گرفت.

در این صورت مکانیزم استخراج وانادیم در محیط اسیدی با pH برابر ۲/۷۸ (که گونه های مختلف دکاوانادات می تواند حضور داشته باشد) و با پروتونه شدن این استخراج کننده به صورت زیر است:



منابع

- [13]. Y. Chen; Q. Feng; Y. Shao; G. Zhang; L. Ou; Y. Lu; 2006; "Investigations on the extraction of molybdenum and vanadium from ammonia leaching residue of spent catalyst", Int. J. Miner. Process., Vol. 79, pp. 42–48.
- [14]. L. Zeng; Q. Li; L. Xiao; 2009; "Extraction of vanadium from the leach solution of stone coal using ion exchange resin", Hydrometallurgy, Vol. 97, pp. 194–197.
- [15]. L. Zeng; C. Yong Cheng; 2009; "A literature review of the recovery of molybdenum and vanadium from spent hydrodesulphurization catalysts, Part I: Metallurgical processes", Hydrometallurgy, Vol. 98, pp. 1–9.
- [16]. L. Zeng; C. Yong Cheng; 2009; "A literature review of the recovery of molybdenum and vanadium from spent hydrodesulphurisation catalysts, Part II: Separation and purification", Hydrometallurgy, Vol. 98, pp. 10–20.
- [17]. L.J. Lozano; C. Godinez; 2003; "Technical Note, Comparative study of solvent extraction of vanadium from sulphate solutions by primene 81R and alamine 336", Minerals Engineering, Vol. 16, pp. 291–294.
- [18]. A. Chagnes; M. Rager; B. Courtaud; J. Thiry; G. Cote; 2010; "Speciation of vanadium (V) extracted from acidic sulfate media by trioctylamine in n-dodecane modified with 1-tridecanol", Hydrometallurgy, Vol. 104, pp. 20–24.
- [19]. R. Navarro; J. Guzman; I. Saucedo; J. Revilla; E. Guibal; 2007; "Vanadium recovery from oil fly ash by leaching, precipitation and solvent extraction processes", Waste Management, Vol. 27, pp. 425–438.
- [20]. T. Cosar; R. Ziyadanogullari; 1998; "Separation of Molybdenum, Vanadium and Nickel by Liquid-Liquid Extraction", Turk J Chem, Vol. 22, pp. 379–386.
- [21]. X. Li; C. Wei; Z. Deng; M. Li; C. Li; G. Fan; 2011; "Selective solvent extraction of vanadium over iron from a stone coal/black shale acid leach solution by D2EHPA/TBP", Hydrometallurgy, Vol. 105, pp. 359–363.
- [22]. L. Zeng; C. Yong Cheng; 2010; "Recovery of molybdenum and vanadium from synthetic sulphuric acid leach solutions of spent hydrodesulphurisation catalysts using solvent extraction", Hydrometallurgy, Vol. 101, pp. 141–147.
- [23]. M.D. Kaminski; L. Nunez; 1999; "Extractant-coated magnetic particles for cobalt and nickel recovery from acidic solution", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 194, pp. 31–36.
- [24]. B.S. Shaibu; M.L.P. Reddy; A. Bhattacharyya; V.K. Manchanda; 2006; "Evaluation of Cyanex 923-coated magnetic particles for the extraction and separation of lanthanides and actinides from nuclear waste streams", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 301, pp. 312–318.
- [1]. Y.A. El-Nadi; N.S. Awwad; A.A. Nayl; 2009; "A comparative study of vanadium extraction by Aliquat-336 from acidic and alkaline media with application to spent catalyst", Int. J. Miner. Process., Vol. 90, pp. 115–120.
- [2]. H. Filik; Z. Yanaz; 2009; "A sensitive method for determining total vanadium in water samples using, colorimetric-solid-phase extraction-fiber optic reflectance spectroscopy", Journal of Hazardous Materials, No. 172, pp. 1297–1302.
- [3]. M. Marafi; A. Stanislaus; 2008; "Spent hydroprocessing catalyst management: A review, Part II. Advances in metal recovery and safe disposal methods", Resources, Conservation and Recycling, No. 53, pp. 1–26.
- [4]. P. Ning; H. Cao; C. Liu; Y. Li; Y. Zhang; 2009; "Characterization and prevention of interfacial crud produced during the extraction of vanadium and chromium by primary amine", Hydrometallurgy, No. 97, pp. 131–136.
- [5]. L. Zeng; Q. Li; L. Xiao; Q. Zhang; 2010; "A study of the vanadium species in an acid leach solution of stone coal using ion exchange resin", Hydrometallurgy, No. 105, pp. 176–178.
- [6]. S. Qiu; C. Wei; M. Li; X. Zhou; C. Li; Z. Deng; 2011; "Dissolution kinetics of vanadium trioxide at high pressure in sodium hydroxide-oxygen systems", Hydrometallurgy, No. 105, pp. 350–354.
- [7]. D. Zhi-gan; W. Chang; F. Gang; L. Min-ting; L. Cun-xiong; L. Xing-bin; 2010; "Extracting vanadium from stone-coal by oxygen pressure acid leaching and solvent extraction", Transactions of Nonferrous Metals Society of China, Vol. 20, pp. 118–122.
- [8]. Y. Shao; Q. Feng; Y. Chen; L. Ou; G. Zhang; Y. Lu; 2009; "Studies on recovery of vanadium from desilication residue obtained from processing of a spent catalyst", Hydrometallurgy, Vol. 96, pp. 166–170.
- [9]. P. Henry; A. Van Lierde; 1998; "Selective separation of vanadium from molybdenum by electrochemical ion exchange", Hydrometallurgy, Vol. 48, pp. 73–81.
- [10]. J. Hu; X. Wang; L. Xiao; S. Song; B. Zhang; 2009; "Removal of vanadium from molybdate solution by ion exchange", Hydrometallurgy, Vol. 95, pp. 203–206.
- [11]. K. Mazurek; K. Białowicz; M. Trypuć; 2010; "Recovery of vanadium, potassium and iron from a spent catalyst using urea solution", Hydrometallurgy, Vol. 103, pp. 19–24.
- [12]. X. Wang; M. Wang; L. Shi; J. Hu; P. Qiao; 2010; "Recovery of vanadium during ammonium molybdate production using ion exchange", Hydrometallurgy, Vol. 104, pp. 317–321.

- [33]. M.A. Olazabal; M.M. Orive; L.A. Fernandez; J.M. Madariaga; 1992; "Selective extraction of vanadium (V) from solutions containing molybdenum (VI) by ammonium salts dissolved in toluene", Solvent Extraction and Ion Exchange, Vol. 10, No. 4, pp. 623-635.
- [34]. S. R. Levitt; R. A. Condrate; 1970; "The Vibrational Spectra Of Lead Apatites", The American Mineralogist, Vol. 55, pp. 1562-1575.
- [35]. R. L. Frost; J. Cejka; M. L. Weier; W. Martens; D. A. Henry; 2005; "Vibrational spectroscopy of selected natural uranyl vanadates", Vibrational Spectroscopy, Vol. 39, pp. 131-138.
- [36]. M. Vijayakumar; S. Selvasekarapandian; R. Kesavamoorthy; K. Nakamura; T. Kanashiro; 2003; "Vibrational and impedance spectroscopic studies on lithium vanadate prepared by solid-state reaction", Materials Letters, Vol. 57, pp. 3618-3622.
- [37]. N. Sharma; M. Thakur; S. Chaudhry; 2010; "Synthesis and characterization of vanadium(III) complexes of biphenyl phenols", Turk J Chem., Vol. 34, pp. 593 - 602.
- [38]. S. Laurent; D. Forge; M. Port; A. Roch; C. Robic; L. V. Elst; R. N. Muller; 2008; "Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations and Biological Applications", Chemical Reviews, Vol. 108, No. 6, pp. 2064-2110.
- [39]. T. Mousavand; S. Takami; M. Umetsu; S. Ohara; T. Adschiri; 2006; "Supercritical hydrothermal synthesis of organic-inorganic hybrid nanoparticles", Journal of Material Science, Vol. 41, pp. 1445-1448.
- [25]. L. M. Rossi; L.R. Vono; F. P. Silva; P. K. Kiyohara; E. L. Duarte; J. R. Matos; 2007; "A magnetically recoverable scavenger for palladium based on thiol-modified magnetite nanoparticles", Applied Catalysis A: General, Vol. 330, pp. 139-144.
- [26]. A. Ngomsik; A. Bee; J. Siaugue; D. Talbot; V. Cabuil; G. Cote; 2009; "Co(II) removal by magnetic alginate beads containing Cyanex 272[®]", Journal of Hazardous Materials.
- [27]. A. A. Atia; A. M. Donia; A. M. Yousif; 2008; "Removal of some hazardous heavy metals from aqueous solution using magnetic chelating resin with iminodiacetate functionality", Separation and Purification Technology, Vol. 61, pp. 348-357.
- [28]. Ch. Yi-Fu; Ch. Tsai; Ch. Chou; F. Yang; 2006; "Application of Super-paramagnetic Composite Particles Technology for the Reclamation of Heavy Metal from wastewater", Environmental Informatics Archives, Vol. 4, pp. 218-224.
- [29]. L.L. Vatta; R.D. Sanderson; K.R. Koch; 2006; "Magnetic nanoparticles: Properties and potential applications", Pure Appl. Chem., Vol. 78, No. 9, pp. 1793-1801.
- [30]. L. Nunez; M.D. Kaminski; 1999; "Transuranic separation using organophosphorus extractants adsorbed onto superparamagnetic carriers", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 194, pp. 102-107.
- [31]. S. E. Matthews; P. Parzuchowski; A. Garcia-Carrera; C. Grüttner; J. Dozol; V. Böhmer; 2001; "Extraction of lanthanides and actinides by a magnetically assisted chemical separation technique based on CMPO-calix[4] arenes", Chem. Commun., pp. 417-418.
- [32]. L. Luo; T. Miyazaki; A. Shibayama; W. Yen; T. Fujita; 2003; "A novel process for recovery of tungsten and vanadium from a leach solution of tungsten alloy scrap", Minerals Engineering, Vol. 16, pp. 665-670.