

ترمودینامیک استخراج مولیبدن توسط حلال آلی TBP

اسکندر کشاورز علمداری^{۱*} - سید خطیب الاسلام صدرزاد^۲

چکیده

مقاله‌ای که در پیش رو دارید به بررسی جذب آنیون مولیبدن MoO_4^{2-} توسط حلال آلی TBP از محیط واسط آبی حاوی اسید سولفوریک پرداخته است. برای این منظور با تغییر دادن پارامترهای دما، غلظت اسید سولفوریک و حلال آلی TBP، به بررسی ضریب جذب پرداخته شده است. این بررسی‌ها نشان داده‌اند که واکنش جذب مولیبدن توسط حلال آلی TBP یک واکنش کرمانگیر بوده و با افزایش دما میزان جذب کاهش می‌یابد. واکنش استوکیومتری یک جذب به همراه خنثی شدن یک مول آنیون SO_4^{2-} با یک مول کاتیون MoO_4^{2-} و سه مول حلال آلی TBP و ۱/۵ مول آب می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: مولیبدن، استخراج حلالی، TBP، کروژین، ضریب توزیع

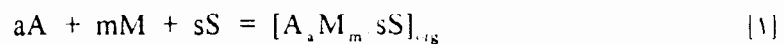
مقدمه

یکی از روشهای استخراج رنیوم تشویه کنسانتره مولیبدنیت (MoS_2) است. در این فرآیند سولفید رنیوم (Re_2S_7) به هپتا اکسید رنیوم (Re_2O_7) تبدیل می‌شود این اکسید به همراه سایر ترکیبات اکسیدی فرار نظیر دی اکسید مولیبدن (MoO_2) و اکسید سلنیوم (SeO_2) و گرد و غبار از محیط خارج می‌شود. بخشی از این ترکیبات در سیستم‌های غبارگیر حذف شده و بقیه این مواد وارد سیستم شستشوی غبار (Scrubber) می‌شوند. ترکیبات فوق به همراه SO_2 و اکسیژن در آب حل شده و محلولی شامل یون‌های MoO_4^{2-} ، ReO_4^- ، SeO_4^{2-} و اسید سولفوریک با pH کمتر از ۲ ایجاد می‌کنند. برای تولید ترکیبات مولیبدن و رنیوم خالص از روشهای متداول هیدرومتالورژیکی از جمله روش استخراج حلالی استفاده می‌شود. حلالهای آلی معمولاً در شرایط خاص قابلیت استخراج انتخابی برخی از یونهای فلزی را دارند. دانستن مقدار ضریب جذب یک ترکیب در مقایسه با سایر ترکیبات و انتخاب بهینه این ترکیب، از مهمترین پارامترهای طراحی در فرآیند استخراج حلالی است. بررسی‌های انجام شده نشان داد که مطالعات گسترده‌ای بر روی فرآیند استخراج حلالی مولیبدن از محیط‌های واسط آبی حاوی اسید سولفوریک [۸-۱] و سایر محیط‌های آبی صورت گرفته است. بر اساس مقالات ارایه شده برای استخراج مولیبدن از

^۱ عضو هیئت علمی دانشکده معدن و متالورژی دانشگاه صنعتی امیرکبیر،

^۲ استاد دانشکده مهندسی و علم مواد دانشگاه صنعتی شریف،

حلالهای آلی مختلف از جمله TBP¹ [۹-۱۸] استفاده می‌شود. این مقالات حاوی مطالب مفیدی در ارتباط با استخراج فلز مو لبدن به صورت همزمان از محلول‌های حاوی یون‌های هم‌ارز U، W، Re و V است. بر مبنای مطالعات اولیه هیچ مقاله‌ای برای تعیین ضریب جذب مولبدن از محیط واسط اسیدسولفوریک توسط حلال آلی TBP انتشار نیافته است. واکنش عمومی استوکیومتریک استخراج معمولاً به صورت:



نوشته می‌شود که در آن A یونی است که برای خنثی شدن مولکول در ترکیب آلی نیاز است، M یون فلزی که باید استخراج شود (به صورت کاتیونی یا آنیونی) و S حلال آلی استفاده شده می‌باشد. ثابت تعادل واکنش ۱ به صورت:

$$K = \frac{a_{[A_s M_m \cdot sS]_{org}}}{a_S^s a_M^m a_A^a} = \frac{[A_s M_m \cdot sS]_{org}}{[S]^s [M]^m [A]^a} \frac{\gamma_{[A_s M_m \cdot sS]_{org}}}{\gamma_S^s \gamma_M^m \gamma_A^a} = \frac{[A_s M_m \cdot sS]_{org}}{[S]^s [M]^m [A]^a} \cdot Q \quad (2)$$

نوشته می‌شود. اگر ضریب جذب فلز M به صورت:

$$D_M = \frac{\sum [M]_{org}}{\sum [M]_{aq}} \quad (3)$$

تعریف شود، در صورتی که فلز استخراج شده در فاز آلی فقط به صورت کمپلکس تشکیل شده باشد، رابطه [۱] به صورت:

$$K = \frac{D_M}{[A]^a [S]^s} \cdot Q \quad (4)$$

نوشته می‌شود. با گرفتن لگاریتم از طرفین رابطه [۴]، خواهیم داشت:

$$\ln D_M = a \ln [A] + s \ln [S] + \ln \left[\frac{K}{Q} \right] \quad (5)$$

از آنجائی که K/Q تابعی از دما است، بنابراین با جایگزینی مقدار انرژی آزاد ظاهری معادل با این مقدار می‌توان رابطه فوق را به صورت زیر نشان داد:

$$\ln D_M = - \frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} + a \ln [A] + s \ln [S] \quad (6)$$

در این رابطه ΔH و ΔS به ترتیب معادل انتالپی ظاهری و انتروپی ظاهری واکنش استخراج فلز هستند. با اندازه گیری مقدار ضریب جذب در شرایط معین و دماهای گوناگون میتوان واکنش استوکیومتریک استخراج رامعین نموده و مقدار انتالپی ظاهری و انتروپی ظاهری جذب را بدست آورد.

روش تحقیق

مواد

محلول‌های مورد نیاز مولبدن از حل کردن ترکیب مولبدات سدیم ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) با خلوص آزمایشگاهی

¹ Tri-n-butyl phosphate

ساخت شرکت Merk (آلمان) در آب مقطر به همراه مقادیر مورد نیاز از اسید سولفوریک با خلوص آزمایشگاهی تولید شرکت باران (ایران) تهیه می‌شود. در تهیه محلول اسید سولفوریک به منظور جلوگیری از احیاء شدن احتمالی یون Mo (IV) ابتدا اسید سولفوریک خالص تا غلظت ۵ مولار رقیق شده و سپس مقدار مورد نیاز به محلول مولیدات سدیم اضافه می‌گردد. محلول TBP رقیق شده در کروزین مورد نیاز از حل کردن حجم مورد نیاز از TBP آزمایشگاهی ساخت شرکت Fluka AB (سوئیس) در کروزین با خلوص آزمایشگاهی ساخت همین شرکت تهیه شد.

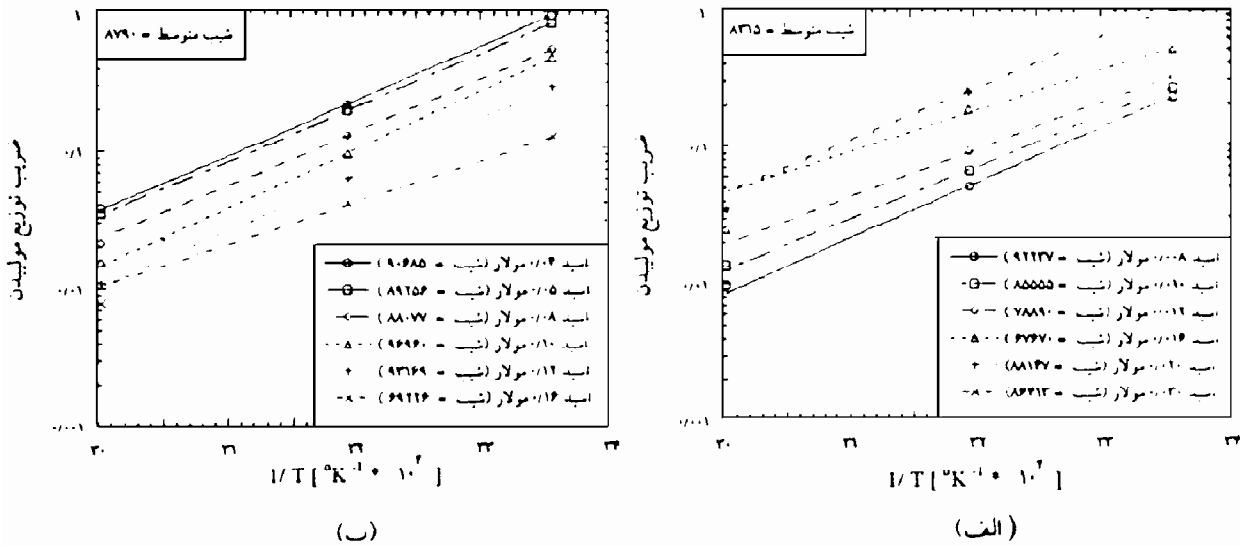
آزمونها

برای انجام آزمایش حجم‌های مساوی (۲۰ ml) از فاز آلی و آبی به دقت انتخاب شده و به داخل ارلن مایر منقل می‌شود. بعد از بستن در ارلن مایر، بطری‌ها بر روی یک دستگاه همزن مکانیکی (Mechanical Shaker) قرار گرفته و تمامی نمونه‌ها با سرعت ثابت در محیط با دمای کنترل شده به مدت یکساعت به هم زده می‌شود. بعد از مدت فوق نمونه‌ها به مدت سه ساعت در حالت سکون نگهداری می‌شوند تا دو فاز آلی و آبی به طور کامل از همدیگر جدا شوند. برای کنترل دما از یک بن ماری سیرکولیشن با دقت دمائی $\pm 0.05^\circ \text{C}$ استفاده گردید. بعد از جدا شدن دو فاز آلی و آبی مقدار مولیدن باقی‌مانده در فاز آبی توسط روش اسپکتروفتومتری با شناساگر تیوسیانات، اندازه‌گیری شده [۱۹] و مقدار مولیدن در فاز آلی با موازنه جرم میان فاز آلی و آبی محاسبه می‌شود. برای اندازه‌گیری مقدار جذب از دستگاه اسپکتروفتومتر مدل Unicam 8700 در محدوده نور مرئی استفاده شد. مقدار آب استخراج شده توسط فاز آبی با روش کارل فیشر توسط یک دستگاه مدل Mettler DL18 اندازه‌گیری شد.

نتایج و بحث

تأثیر دما بر روی ضریب جذب مولیدن

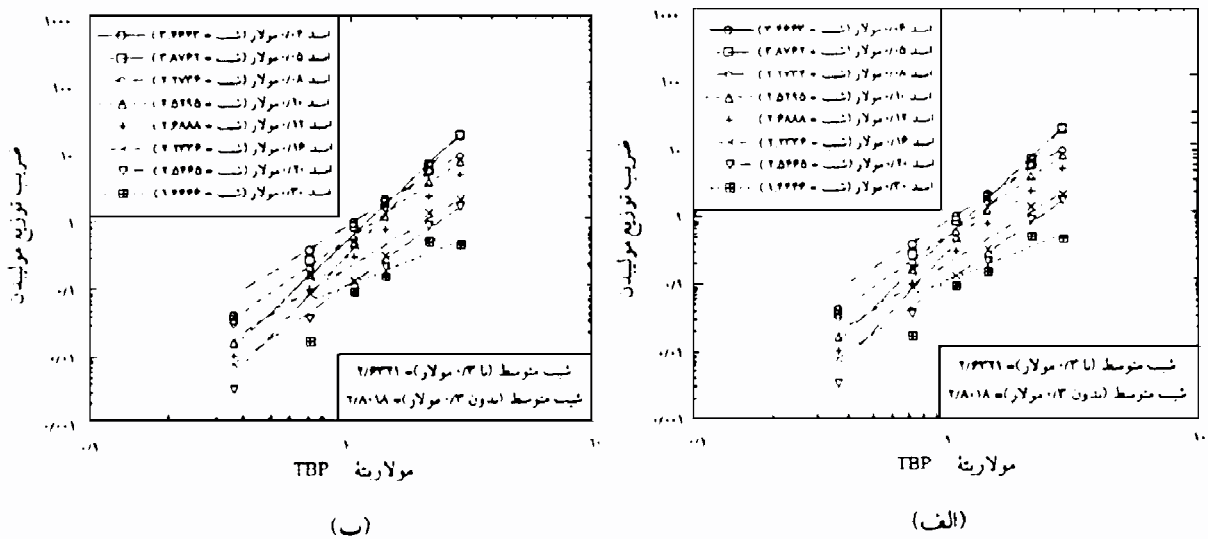
بر اساس رابطه ۶ در صورتیکه لگاریتم ضریب جذب مولیدن بر حسب عکس دما رسم شود شیب منحنی بیانگر تغییرات $-\frac{\Delta H}{R}$ خواهد بود. برای بررسی تأثیر دما بر روی ضریب جذب مولیدن از محلول آبی حاوی اسید سولفوریک توسط حلال آلی مقدار ضریب جذب، در دماهای ۲۵، ۴۰ و ۶۰ درجه سانتیگراد اندازه‌گیری شد. نتایج این بررسی‌ها برای سیستم حاوی ۴۰ درصد حجمی TBP در شکل ۱ نشان داده شده است. چنانچه در این شکل مشاهده می‌شود مقدار ضریب جذب با عکس دما رابطه خطی دارد. مقدار متوسط شیب تغییرات لگاریتم ضریب جذب بر حسب عکس دما برای مقادیر مختلف غلظت اسید سولفوریک و حلال آلی TBP بدون در نظر گرفتن درصد TBP برابر $9074/34$ می‌باشد. بنابر این مقدار انتالپی ظاهری جذب برابر -75444 J/mol است. مقدار منفی انتالپی ظاهری جذب بیانگر ماهیت گرمازای این واکنش شیمیائی است. بنابر این از دیدگاه ترمودینامیکی افزایش درجه حرارت باعث کاهش میزان جذب مولیدن خواهد شد. به عبارت دیگر با افزایش درجه حرارت قابلیت جذب این یون کاهش می‌یابد. افزایش بی‌رویه درجه حرارت جهت دستیابی به مقادیر کمتر جذب مولیدن می‌تواند باعث تبخیر و تلفات TBP در هنگام استخراج و افزایش هزینه تولید گردد.



شکل ۱- منحنی تغییرات ضریب جذب مولیدن بر حسب $\frac{1}{T}$ برای حلال آلی حاوی ۳۰ درصد حجمی TBP رقیق شده در کروژین برای (الف) ۰/۰۰۸ تا ۰/۰۳ مولار (ب) ۰/۰۴ تا ۰/۱۶ مولار اسید سولفوریک

تأثیر غلظت TBP بر روی ضریب جذب مولیدن

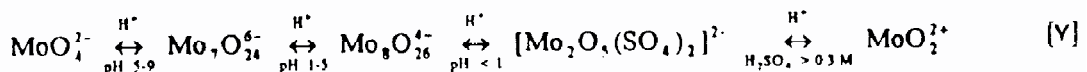
چنانچه در ابتدای بحث اشاره شد بر اساس رابطه ۶ در صورتی که تغییرات لگاریتم مولاریته فاز آلی برحسب لگاریتم ضریب جذب رسم شود با تعیین شیب تغییرات میتوان ضریب S را در معادله استوکیومتریکی استخراج بدست آورد. برای بررسی تأثیر غلظت TBP بر روی ضریب جذب مولیدن در محیط واسط اسید سولفوریک از محلول‌های ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۶۰ و ۸۰ درصد حجمی رقیق شده در کروژین معادل ۰/۳۶۵۳۷، ۰/۷۳۰۷۳، ۱/۰۹۶۱۰، ۱/۴۶۱۵، ۲/۱۹۲۲، ۲/۹۲۲۹ مول TBP در لیتر استفاده شد. در شکل ۲ تأثیر مقدار مولاریته TBP بر روی ضریب جذب مولیدن در دمای محیط نشان داده شده است. چنانچه در این شکل مشاهده می‌شود مقدار شیب خط جذب در مقادیر مختلف TBP تقریباً ثابت است. مقدار این شیب در مولاریته‌های اسید کمتر از ۰/۳ مولار بیشتر از ۲ می‌باشد ولی در مولاریته‌های بیشتر از ۰/۳ مقدار این شیب تغییر کرده و به سمت مقادیر کوچکتر از ۱ میل می‌کند این نکته بیانگر این است که در مولاریته‌های بیشتر از ۰/۳ مولار از اسید سولفوریک غلظت TBP تأثیر چندانی بر روی استخراج یون‌های مولیدن از محلول آبی حاوی اسید سولفوریک ندارد. براساس آزمایشات انجام شده مقدار متوسط شیب در دماهای ۲۵، ۴۰ و ۶۰ به ترتیب برابر ۲/۸۷۶۱، ۲/۹۸۱۴ و ۲/۸۲۰۵ است. این در حالی است که مقدار متوسط شیب برای تمام دماها و غلظت‌های اسید کمتر از ۰/۳ مولار برابر ۲/۸۷۲۳ است. از آنجائی که مقدار ضریب استوکیومتریکی حلال TBP در معادله ۱ (S) باید عددی صحیح باشد، بنابر این مقدار این ضریب در سیستم استخراج مولیدن توسط حلال TBP محیط اسید سولفوریک برابر ۳ خواهد بود.



شکل ۲- منحنی تغییرات ضریب جذب مولیبدن بر حسب مولاریته TBP رقیق شده در کروژین در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد برای (الف) ۰/۰۰۲ تا ۰/۰۰۳ مولار (ب) ۰/۰۰۴ تا ۰/۰۰۳ مولار اسید سولفوریک

تأثیر غلظت اسید سولفوریک بر روی ضریب جذب مولیبدن

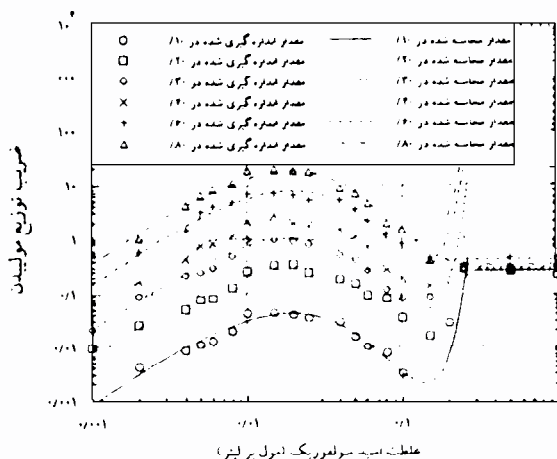
بر اساس رابطه ۶ چنانچه تغییرات لگاریتم مولاریته اسید (آنیون یا کاتیون خشی کننده) بر حسب لگاریتم ضریب جذب رسم شود، شیب تغییرات فوق بیانگر ضریب a در معادله استوکیومتریکی استخراج خواهد بود. برای تعیین مقدار ضریب استخراج مولیبدن بر اساس این نکته که با افزایش غلظت اسید (کاهش pH) مقدار استخراج افزایش می‌یابد سری آزمایشاتی با غلظت اسید ۰/۰۰۱ تا ۸/۰ مولار در دماهای ۲۵، ۴۰ و ۶۰ درجه سانتیگراد انجام گرفته است. نتایج این بررسی‌ها در شکل ۳ نشان داده شده است. چنانچه در این شکل مشاهده می‌شوند ضریب جذب مولیبدن توسط حلال آلی ابتدا افزایش یافته و سپس کم می‌شود. این پدیده به سادگی نمی‌تواند ماهیت جذب مولیبدن توسط فاز آلی را توجیه نماید. ترکیب یون مولیبدن پایدار در محلول تابعی از ترکیب شیبانی و اسیدیته محیط است [۲۳-۲۰]. تغییر ترکیب (پلیمره شدن) این یون در حین افزایش غلظت اسید سولفوریک به صورت زیر بیان می‌شود:



بنابر این بر اساس شکل ۳ و رابطه ۶ نتیجه می‌شود با افزایش اسیدیته ابتدا قابلیت جذب به دلیل تشکیل کمپلکس‌های مناسب یون مولیبدات افزایش یافته و سپس با افزایش مقدار اسید ترکیب یون مولیبدات موجود در محلول تغییر کرده و در نتیجه مقدار استخراج کم می‌شود.

تعیین رابطه‌ای برای تخمین مقدار ضریب جذب مولیبدن در شرایط مختلف

در قسمت‌های مختلف این نوشته برای تعیین رابطه‌ای جهت تعیین مقدار ضریب جذب، تأثیر عوامل مختلف به صورت جداگانه



شکل ۳-سنجی تغییرات ضریب جذب مولیبدن بر حسب مولاریته اسید سولفوریک در غلظت‌های مختلف TBP در دمای ۲۵

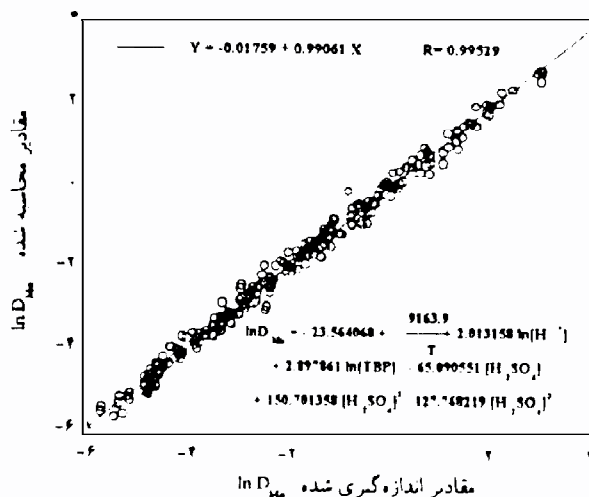
بررسی شده‌اند. از آنجائی که رابطه خطی میان غلظت اسید سولفوریک و لگاریتم جذب وجود ندارد، لذا تعیین دقیق مقدار ضرایب باقیمانده در رابطه ۶ موجود نیست. پونت [۲۴] در مورد استخراج حلالی ترکیباتی که هنگام جذب حداکثری را نشان می‌دهند، پیشنهاد کرده است به جای مقدار اولیه $([TBP]_0)$ از مقدار آزاد TBP $([TBP]_f)$ استفاده شود. کشاورز و صدرنژاد [۲۵] نشان داده‌اند در سیستم مورد بحث با استفاده از این اطلاعات رابطه [۶] را به صورت زیر نمایش داده می‌شود:

$$\ln D_{Mo} = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} + a \ln[H^+] + s \ln [TBP]_0 + c [H_2SO_4]_{aq}^{equilibrium} + d \{[H_2SO_4]_{aq}^{equilibrium}\}^2 - e \{[H_2SO_4]_{aq}^{equilibrium}\}^3 + f \{[H_2SO_4]_{aq}^{equilibrium}\}^4 \quad (8)$$

برای تعیین کلیه ضرایب ذکر شده در کنار هم‌دیگر نیاز به یک نرم‌افزار بسیار قدرتمند آماری است تا بتوان ارتباطی منطقی میان اجزاء برقرار کرد. برای این منظور از نرم‌افزار SPSS استفاده گردید. بدین ترتیب ابتدا مقادیر $\ln D_{Mo}$ ، $1/T$ ، $\ln[H^+]$ و $\ln [TBP]_0$ ، $[H_2SO_4]_{aq}^{equilibrium}$ ، $\{[H_2SO_4]_{aq}^{equilibrium}\}^2$ ، $\{[H_2SO_4]_{aq}^{equilibrium}\}^3$ و $\{[H_2SO_4]_{aq}^{equilibrium}\}^4$ و $\{[H_2SO_4]_{aq}^{equilibrium}\}^5$ به صورت خطی تعریف شده و با در نظر گرفتن $\ln D_{Mo}$ به صورت متغیر وابسته و سایر مقادیر به صورت متغیر مستقل ضرایب مختلف محاسبه می‌شوند. مقدار $[H_2SO_4]_{aq}^{equilibrium}$ با توانهای بیش از ۴ به دلیل کوچک بودن این مقادیر توسط برنامه در محاسبات وارد نشده‌اند. بنابراین رابطه نهائی ضریب جذب به صورت:

$$\ln D_{Mo} = -23.56 + \frac{9163.9}{T} + 2.013 \ln[H^+] + 2.898 \ln[TBP]_0 - 65.091 [H_2SO_4] + 150.701 [H_2SO_4]^2 - 127.768 [H_2SO_4]^3 \quad (9)$$

تعریف می‌شود. مقادیر محاسبه شده در شکل ۳ برای سیستم مورد نظر نشان داده شده است. همانطور که در این شکل مشاهده می‌شود، مقدار محاسبه شده دارای انطباق قابل قبولی با مقادیر اندازه‌گیری شده است. در شکل ۴ مقدار محاسبه شده ضریب



شکل ۴- ضریب جذب مولیدن اندازه‌گیری شده بر حسب ضریب جذب مولیدن محاسبه شده با مولاریته کمتر از ۰/۴

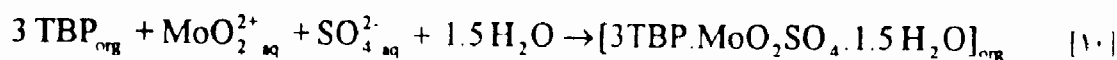
جذب با مقدار واقعی آن در تمام شرایط آزمایش شده مطابقت داده شده است. چنانچه در این شکل مشاهده می‌شود این مقدار محاسبه شده با قاطعیت بیانگر صحت معادله محاسبه شده در محدوده مولاریته کمتر از ۰/۴ است.

تعیین مقدار آب استخراج شده

مقدار آب جذب شده توسط TBP با استفاده از روش کارل فیشر اندازه‌گیری شده است. از آنجائی که ترکیب فاز آلی حاوی ۴۰ درصد TBP در محیط آبی با ترکیب حاوی ۰/۰۲ مول بر لیتر اسید سولفوریک دارای ضریب توزیع بیشتر از ۱ می‌باشد، این ترکیب برای مطالعه مقدار آب انتخاب شد. مطالعات انجام شده نشان داده‌اند که مقدار آب این ترکیب تقریباً برابر ۰/۲۵ مول آب در لیتر حلال آلی حاوی کمپلکس مولیدن است. بررسیهای آماری انجام شده بر روی تاثیر غلظت TBP و مقدار آب جذب شده نشان داده‌اند که به ازاء هر مول TBP نیم مول آب جذب سیستم می‌گردد.

تعیین رابطه‌ای استوکیومتریکی جذب

با عنایت به رابطه [۶] نتیجه می‌شود مولیدن در محیط اسیدی به صورت کاتیون MoO_2^{2+} موجود است. بنابر این براساس تمام توضیحات داده شده چنین به نظر می‌رسد که واکنش اصلی استخراج به صورت:



است. به عبارت دیگر با تشکیل ترکیب سولفات مولیدن و کمپلکسی پایدار از این فلز، و حلال آلی و آب از محیط خارج می‌شود.

جمع بندی

بر اساس آنچه که توضیح داده شد می توان در کل گفت:

- ۱- بر اساس محاسبات انجام شده مقدار انتالپی ظاهری جذب مولیبدن برابر 75444 J/mol است و مقدار انتالپی ظاهری محاسبه شده توسط نرم افزار SPSS نیز برابر 76189 J/mol است که این دو مقدار با کمتر از ۱٪ اختلاف قابل قبول است.
- ۲- مقدار انتروپی ظاهری جذب (ثابت معادله) نیز برابر $195/87 \text{ J/mol}$ است.
- ۳- بر اساس اطلاعات موجود مقدار انرژی آزاد جذب برابر است با:

$$\Delta G^0 = -75444 + 195/87 T \quad \text{J}$$

۴- با افزایش غلظت اسید سولفوریک مقدار جذب مولیبدن افزایش یافته و سپس کاهش می یابد. بنابر این می توان تعیین غلظت مناسب مناسبترین شرایط استخراج را محاسبه کرد.

۵- کمپلکس استخراج شده به صورت $[3\text{TBP} \cdot \text{MoO}_2\text{SO}_4 \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}]_{\text{org}}$ می باشد

تشکر و قدردانی

در خاتمه لازم است از راهنمایی های پدیدریغ سرکار خانم مهندس زهرا مصحفی مدرس محترم درس شیمی تجزیه دانشکده معدن و متالورژی دانشگاه صنعتی امیر کبیر و همکاران محترمشان تشکر کنیم. همچنین از همکاری مسئولین محترم دانشکده مهندسی معدن و متالورژی دانشگاه صنعتی امیر کبیر جهت اجازه استفاده از امکانات دانشکده سپاسگذاری می گردد.

منابع و مراجع

- 1) Blazy, P., Jdid, E. A., Floreancig, A., Mottet, B.; "Selective recovery of rhenium from gas-scrubbing solutions of molybdenite roasting using direct precipitation and separation on resins". Sep. Sci. and Tech. 11 & 12, 28 (1993); 2073-2096.
- 2) Churchward, P. E., Rosenbaum, J. B.; "Recovery of rhenium by solvent extraction and Electro-deposition. Unit process in hydrometallurgy ,proceeding of International symposium on unit processes in hydrometallurgy", Edited by: Wadworth, M. E. and Davis, T. D.; Gordon and branch science publisher (1965) , Pp. 441-450.
- 3) Zhang, P., Inoue, K., Yoshizuka, K., Tsuyama, H.; "Extraction and selective stripping of molybdenum(VI) and vanadium(VI) from sulfuric acid solution containing aluminum(III), cobalt(II), nickel(II), and iron(III) by LIX 63 in Exxsol D80". Hydrometallurgy 1,41 (1996). 45-53.
- 4) Duarte-Neto, J.; "Solvent extraction of uranium and molybdenum in sulfuric medium". M.Sc. These. Minas Gerais Univ., Belo Horizonte. MG (Brazil). Dept. de Engenharia Nuclear. Mar 1980. 126 p.
- 5) Shanker, R., Venkateswarlu, K.S.; "Solvent extraction of molybdenum and technetium with Alamine 336 from acid solutions". Separation Science. 6.11 (1976). 591-596.

- 6) Hirato, T., Koyama, K., Awakura, Y., Majima, H.: "Concentration of Mo(VI) From Aqueous Sulfuric Acid Solution by an Emulsion-Type Liquid Membrane Process". Mater. Trans, JIM 3,31 (1990); 213-218.
- 7) Frolov, Y. G., Morgunov, A. F., Nasonova, G. I. And Budanov, A.G; "Study of the Extraction of molybdenum by mixture of bis(2-ethylhexyl)hydrogen phosphate with neutral Extractants"; Deposited Doc. VINITI 3840-78 (1981).
- 8) Oezensoy, E. and Burkin, A. R.; "Separation of Tungsten and Molybdenum by solvent extraction", U.S. Patent 4,275,039. (1981).
- 9) Sato, T., Watanabe, H., Suzuki, H.; "Liquid-Liquid Extraction of Molybdenum from Aqueous Acid Solution by High-Molecular Weight Amines". Solvent Extraction and Ion Exchange, 5,4 (1986); 987-998.
- 10) Brassier Lecarme, C., Baron, P., Chevalier, J. I., Madic, C.; "Acidic Organo-Phosphorus Solvent Extraction process for Purification of Molybdenum in Tailings from Uranium ore Treatment". Hydrometallurgy 47(1997); 57-67.
- 11) Komasaawa, I., Hosoba, H., Otake, T.; "Solvent extraction process for separation and purification of molybdenum and vanadium by tri-n-butyl phosphate in xylene". Chem. Eng. Japan 20 (1987); 183-185.
- 12) Daugherty, E.W., et al.; "Extraction of molybdenum and rhenium values from molybdenite". US Patent Number 3,739,057. (1973).
- 13) Naito, K., Matsui, T., Tanaka, Y.; "Recovery of noble metals from insoluble residue of spent fuel". J. Nucl. Sci. Tech. (JPN.) 6, 23 (1986); 540-549.
- 14) Navarro, P., Alguacil, F. J.; "Extraction of Mo(VI) solutions in nitric media by Alamine 336 or Aliquat 336". Rev. Metal. Madrid. 6, 31 (1995); 379-385.
- 15) Behera, P., Mishra, S., Mohanty, I., Chakravorty, V.; "Liquid-liquid extraction of Mo(VI) and U(VI) by Alamine 310 and its binary mixtures with TBP, DPSO, and Cyanex 301 from H₂ SO₄ acid medium". Radiochimica Acta. 4, 65 (1994); 233-237.
- 16) Behera, P., Mishra, R., Chakravorty, V.; "Extraction of Mo(VI) and U(VI) by Alamine 310 and its mixtures from HCl solution". Radiochimica Acta. 3, 62(1993); 153-157.
- 17) Behera, P., Mishra, R., Chakravorty, V.; "Solvent extraction of uranium (VI) and molybdenum(VI) by Alamine 310 and its mixtures from aqueous H₃PO₄ solution". Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry., 1, 173 (1993); 161-169.
- 18) Huang, W., Gong, B., Zhang, Q.; "Separation of molybdenum from tungsten by solvent extraction in pilot-plant scale". J. Central South Inst. of Miner. and Metall. 24 (1994); 50-55.

- 20) Nikitina, L. S.; Razlochenie molibdenitovykh productov azotnoy kislotoy, *Zvet. Met.* 4 (1983) 63-67.
- 21) Borisova, L. V., Ermakov, A. N.; *Analiticheskaya Khimiya*, Nauka, Moscow, 1974, 348 pp.
- 22) Pop, M. S.; *Geteropoli-I isopolioxometallaty*, Nauka, Novosibirsk, 1990, 132 pp.
- 23) Mokhosoev, M. V., Shevzova, N. A.; *Sostoyanie Ionov Molibdena I Volframa v Vodnykh Rastvorakh*, Nauka, Ulan Ude, 1997, 168 pp.
- 24) Pruett, D.J. ; "Solvent extraction of heptavalent technetium and rhenium by tributyl phosphate. Consolidated Fuel Reprocessing Program and Basic Energy Sciences Programs". Oak Ridge National Lab., TN (USA). Dec 1984. 97 p.
- 25) Keshavarz Alamdari, E., Sadmezhad, S. K.; Thermodynamics of Extraction of MoO_4^{2-} from arouse sulfuric acid media with TBP dissolved in kerosene, Hydrometallurgy, accepted paper.