

مکانیزم استخراج ReO_4^- از محیط آبی حاوی اسید سولفوریک توسط حلال TBP

سید خطیب الاسلام صدرنژاد^(۱) - اسکندر کشاورز علمداری^(۲)

۱- دانشکده مهندسی و علم مواد - دانشگاه صنعتی شریف

۲- دانشکده مهندسی معدن و متالورژی - دانشگاه صنعتی امیرکبیر

چکیده

استخراج رنیوم توسط حلال آلی TBP رقیق شده در نفت تحت شرایط دما، غلظت اسید و TBP متفاوت مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج بدست آمده نشان می دهند که فرآیند استخراج رنیوم از محیط آبی حاوی اسید سولفوریک فرآیندی گرمازا است. علاوه بر این افزایش اسیدیته و غلظت محیط باعث افزایش استخراج رنیوم می شود. استوکیومتری واکنش خنثی و حل شدن ReO_4^- در TBP همراه با واکنش یک مول H^+ با یک مول ReO_4^- و حل شدن مولکول خنثی در چهار مولکول TBP به همراه دو مولکول آب است. بنابر این ساختار کمپلکس حل شده به صورت $4\text{TBP} \cdot \text{HReO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ می باشد.

واژه های کلیدی: رنیوم، ترمودینامیک، مکانیزم، استخراج حلالی، کروژین، TBP

مقدمه

معمولاً کنسانتره مولیبدن به عنوان منبع اصلی تهیه رنیوم مورد استفاده قرار می گیرد. در هنگام تشویه سولفید مولیبدن MoS_2 اکسید شده و به MoO_3 تبدیل می شود. در همین حال سولفید رنیوم ReS_2 نیز اکسید شده و به Re_2O_7 تبدیل می شود. اکسید اخیر به همراه سایر ترکیبات فرار دیگر نظیر MoO_2 و SeO_2 در دمای اکسیداسیون تصعید شده و به همراه گازهای خروجی و گردوغبار از محیط خارج شده توسط سیستم غبارگیر گرفته می شود. اکثر این مواد فرار موجود در غباردر غبارگیر به دام می افتند. رنیوم

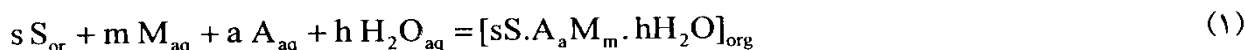
موجود در این غبار بعد از انحلال در آب یا محلولهای اسیدی به همراه برخی از یونهای دیگر توسط فرآیندهای هیدرومتالورژیکی تصفیه و استخراج می‌شود. خلوص رنیوم جدا شده، از محلول لیچینگ بستگی فراوان به روشهای استخراج بکار گرفته شده دارد.

یکی از روشهای صنعتی استخراج رنیوم روش استخراج حلالی می‌باشد. برای این منظور استخراج کننده‌های متفاوتی مورد استفاده قرار می‌گیرند. این استخراج کننده‌ها می‌توانند مواد آلی نظیر تری بوتیل فسفات^۱ (TBP) [۱-۷]، تری اکتیل آمین^۲ (TOA) [۱۳-۱۸]، دی-۲-اتیل هگزیل فسفریک اسید^۳ (D2EHPA) [۱۱-۱۲]، آلآمین^۴ [۳۳۶] [۱۲-۱۴]، تری الکیل آمین^۵ (TAA) [۱۵]، مخلوط TBP با اکسید تری اکتیل فسفین^۶ (TOPO) [۱۶]، TBP با D2EHPA [۱۷]، TBP با TOA [۱۶]، TBP با آمین‌های اولیه^۷ [۱۸-۲۱]، TOA با آلآمین [۳۳۶] [۱۶]، TOA با TBP و TOPO [۱۶] و ترکیب تری اکتیل آرسین^۸ [۲۳] و سایر حلال‌های آلی باشد. بررسی‌های صورت گرفته در محیط‌های آبی حاوی اسید سولفوریک [۶، ۸-۱۰، ۱۱، ۱۲، ۱۵]، اسید نیتریک [۳، ۸، ۱۱، ۱۵]، اسید کلریدریک [۲، ۸، ۱۱] و اسید پرکلریک [۲۱] انجام شده است.

در هیچ یک از مقالات و گزارشات منتشر شده، اشاره‌ای به مکانیزم استخراج رنیوم توسط TBP از محیط آبی حاوی اسید سولفوریک نشده است. در این مقاله فشرده‌ای از نتایج اطلاعات بدست آمده از تحقیقات آزمایشگاهی چندساله‌ای که در این زمینه صورت گرفته ارائه شده است.

تعادل شیمیایی در سیستم‌های استخراج حلالی

واکنش استخراج یک فلز به صورت:



نوشته می‌شود که در آن S استخراج کننده، M یونی است که باید استخراج شود (به صورت آنیون با کاتیون)، A یونی است که توسط آن فرآیند خنثی شدن صورت می‌گیرد و H_2O نیز مولکول آبی است که به همراه کمپلکس خنثی استخراج می‌شود. ثابت تعادل این واکنش به صورت زیر محاسبه می‌شود.

1 - Tri butylphosphate
3 - Di(Bis)-2-Ethyl hexyl phosphoric acid
5 - Tri Alkyl amine
7 - primary amines

2 - Tri octyl amine
4 - Alamin 336
6 - Tri octyl phosphine oxide
8 - Tri octyl arsine

$$K = \frac{a_{[A_a \cdot M_m \cdot sS \cdot hH_2O]}}{a_{[S]}^s \cdot a_{[M]}^m \cdot a_{[A]}^a \cdot a_{[H_2O]}^h} = \frac{[A_a \cdot M_m \cdot sS \cdot hH_2O]}{[S]^s [M]^m [A]^a [H_2O]^h} \cdot \frac{\gamma_{[A_a \cdot M_m \cdot sS \cdot hH_2O]}}{\gamma_S^s \cdot \gamma_M^m \cdot \gamma_A^a \cdot \gamma_{H_2O}^h} \quad (2)$$

$$= \frac{[A_a \cdot M_m \cdot sS \cdot hH_2O]}{[S]^s [M]^m [A]^a [H_2O]^h} \cdot Q$$

که در آن Q بیانگر نسبت ضرایب اکتیویته و [] بیانگر مولاریته ترکیبات نشان داده شده می باشد. اگر مقدار ضریب توزیع فلز توسط رابطه:

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

تعریف شود، بنابراین معادله (2) با فرض اینکه ضریب m برابر یک است، برابر خواهد شد با:

$$K' = \frac{K}{Q} = \frac{D_M}{[A]^a [S]^s [H_2O]^h} \quad (4)$$

با لگاریتم گرفتن از رابطه 4 و مرتب کردن آن داریم:

$$\ln D_M = \ln K' + A \ln[A] + S \ln[S] + h \ln[H_2O] \quad (5)$$

از آنجائیکه K' تابعی از دما و بیانگر تغییرات انرژی آزاد استاندارد واکنش می باشد، بنابر این:

$$\ln D = -\frac{\Delta H_{app}^0}{RT} + \frac{\Delta S_{app}^0}{R} + a \ln[A] + S \ln[S] + h \ln[H_2O] \quad (6)$$

که در آن ΔH_{app}^0 و ΔS_{app}^0 به ترتیب بیانگر مقادیر انتالپی و انتروپی استاندارد ظاهری واکنش شیمیایی معادله (1) می باشد. با رسم منحنی تغییرات $\ln D$ در شرایط ثابت بر حسب دما، غلظت حلال ترکیب، خنثی کننده و آب می توان با ضریب مقادیر انتالپی، a، s و h را محاسبه کرد.

روش تحقیق

مواد

محلول های مورد نیاز رنیوم از حل کردن ترکیب پرنات پتاسیم ($KReO_4$) با خلوص آزمایشگاهی ساخت شرکت FluKa AB. (سوئیس) در آب مقطر به همراه مقادیر مورد نیاز از اسید سولفوریک با خلوص آزمایشگاهی تولید شرکت باران (ایران) تهیه می شود. در تهیه محلول اسید سولفوریک به منظور جلوگیری از احیاء شدن احتمالی یون Re (IV) ابتدا اسید سولفوریک خالص تا غلظت 5 مولار رقیق شده و سپس مقدار مورد نیاز به محلول پرنات پتاسیم اضافه می گردد.

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 و تجهیزات

برای انجام آزمایش حجم‌های مساوی (۲۰ ml) از فاز آلی و آبی به دقت انتخاب شده و به داخل ارلن مایر منتقل می‌شود. بعد از بستن در ارلن مایر، بطری‌ها بر روی یک دستگاه همزن مکانیکی 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 با دقت دمائی $\pm 0.5^\circ \text{C}$ استفاده گردید. بعد از جدا شدن دو فاز آلی و آبی مقدار رنیوم باقیمانده در فاز آبی توسط روش اسپکتروفتومتری با شناساگر تیوسیانات، اندازه‌گیری شده و مقدار رنیوم در فاز آلی با موازنه جرم میان فاز آلی و آبی محاسبه می‌شود. برای اندازه‌گیری مقدار توزیع 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

تاثیر اکتیویته بر روی ضریب توزیع رنیوم

برای بررسی تاثیر اکتیویته یون هیدروژن بر روی ضریب توزیع رنیوم توسط حلال آلی TBP آزمایشات در غلظت‌های ثابت حلال در دماهای ثابت ۲۷، ۴۰ و ۶۰ درجه سانتیگراد صورت گرفت. در این شرایط غلظت اسید سولفوریک در محدوده ۰/۰۱ M تا ۸ M تغییر کرده است. در شکل ۱ نتایج بررسی‌های فوق در دمای 27°C نشان داده شده است. چنانچه در این شکل مشاهده می‌شود با افزایش $\log a_{\pm}(\text{H}^+)$ مقدار $\log D_{\text{Re}}$ افزایش می‌یابد. این نتیجه در تمام دماها و غلظت‌های TBP مشاهده می‌شود. شیب خطوط نشان داده شده در شکل ۱ بیانگر مقدار پارامتر a در رابطه ۶ می‌باشد. مقدار متوسط شیب در دماهای ۲۷، ۴۰ و 60°C به ترتیب برابر ۱/۲۰۹، ۱/۴۶۶ و ۱/۴۷۲ می‌باشد. بنابراین مقدار متوسط این شیب

بدون در نظر گرفتن دما و غلظت TBP برابر با $1/391$ می باشد. از آنجایی که ثابت استوکیومتریکی a در معادله (۱) باید یک عدد صحیح باشد، می توان مقدار فوق را برابر ۱ در نظر گرفت.

تأثير غلظت TBP بر روی ضریب توزیع رنیوم

با استناد به معادله ۶ می توان گفت که در دما و اکتیویته ثابت اسید سولفوریک، ضریب توزیع رنیوم با تغییر غلظت و غلظت TBP تغییر خواهد کرد. برای این منظور آزمایشاتی با غلظت های مختلف TBP (غلظت ۱۰٪ تا ۸۰٪) در دما و اسیدیته ثابت صورت گرفت. نتایج این بررسی در شکل ۲ نشان داده شده است. چنانچه بر روی شکل مشاهده می شود تغییرات $\log D_{Re}$ بر حسب $\log [TBP]$ به صورت فعال می باشد. این شیب بیانگر ضرب S در معادله (۶) می باشد. نتایج مشابه در دماها و غلظت های مختلف اسید سولفوریک مشاهده شده است. بر این اساس شیب متوسط در دمای ۲۷، ۴۰، ۶۰°C و مقدار متوسط بدون در نظر گرفتن دما به ترتیب برابر $3/62$ ، $3/63$ ، $3/82$ و $3/67$ می باشد. همانطور که اشاره شد ضریب استوکیومتریکی S در معادله (۱) باید مقداری صحیح باشد، لذا مقدار S برابر ۴ در نظر گرفته می شود. البته مقدار عدد فوق در منابع مختلف بین ۲-۴ محاسبه شده است.

تأثير درجه حرارت

تأثير درجه حرارت بر روی استخراج رنیوم با تغییر درجه حرارت در فاصله ۲۷، ۴۰ و ۶۰°C در غلظت ثابت TBP و اسید سولفوریک انجام گرفت. چنانچه در شکل ۳ مشاهده می شود مقدار $\log D_{Re}$ با کاهش درجه حرارت کاهش می یابد. این کاهش در تمام غلظت های TBP و اسید سولفوریک مشاهده می شود. مقدار متوسط شیب لگاریتم ضریب توزیع رنیوم بر حسب دما بر حسب کلویین بدون در نظر گرفتن اکتیویته TBP یا یون هیدروژن برابر $2899/95$ است. بنابراین مقدار متوسط انتالپی واکنش استخراج برابر با $55/51 \text{ KJ/mol}$ خواهد بود، ضریب منفی این عبارت نشان دهنده ماهیت گرمای واکنش (۱) است.

مقدار آب استخراج شده توسط حلال

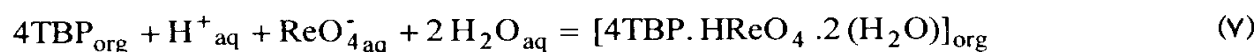
برای اندازه گیری مقدار آب استخراج شده به همراه رنیوم توسط حلال آلی TBP آزمایشات بر روی

نمونه های استخراج شده در دمای 27°C انجام گرفت. مقدار آب فاز آلی توسط روش کارل فیشر اندازه گیری شد. همانطور که در شکل ۴ مشاهده می شود افزایش مقدار آب استخراج شده باعث افزایش مقدار ضریب توزیع رنیوم می شود. همانطور که در این شکل مشاهده می شود نسبت تغییرات ضریب توزیع رنیوم بر حسب آب استخراج شده تقریباً خطی بوده و مقدار متوسط شیب برای دمای محیط برابر $1/77$ می باشد. این شیب براساس رابطه (۶) بیانگر ضریب استوکیومتری h در رابطه (۱) می باشد. از آنجائیکه مقدار ضریب استوکیومتری h در رابطه (۱) باید عددی صحیح باشد مقدار h برابر ۲ در نظر گرفته می شود.

نتیجه گیری

براساس اطلاعات ارائه شده به طور کلی نتیجه می شود که:

- ۱- استخراج رنیوم توسط حلال آلی TBP با افزایش غلظت و اکتیویته اسید سولفوریک افزایش می یابد. آزمایشات انجام شده نشان داده اند که تغییرات $\log D_{\text{Re}}$ بر حسب $\log a_{\pm}(\text{H}^+)$ خطی بوده و نسبت این تغییرات برابر $1/39$ می باشد.
- ۲- افزایش غلظت TBP در رقیق کننده کروژین باعث افزایش ضریب توزیع رنیوم می شود. به طوری که منحنی تغییرات $\log D_{\text{Re}}$ بر حسب $\log [\text{TBP}]$ دارای شیب ثابت معادل $3/67$ است.
- ۳- بررسی های تاثیر درجه حرارت بر روی استخراج رنیوم نشان داده اند که واکنش استخراج رنیوم گرمازا است. مقدار انتالپی استاندارد استخراج این ترکیب برابر $55/51 \text{ KJ/mol}$ است.
- ۴- براساس آزمایشات انجام شده با افزایش مقدار ضریب توزیع رنیوم مقدار آب استخراج شده افزایش می یابد. تغییرات $\log D_{\text{Re}}$ بر حسب $\log [\text{H}_2\text{O}]$ بیانگر نسبت ثابتی برابر $1/77$ است.
- ۵- براساس تمام آنچه گفته شد واکنش استخراج رنیوم توسط TBP باید به صورت زیر انجام شود.



تشکر و قدردانی

در خاتمه لازم است از راهنمایی های بیدریغ سرکار خانم مهندس زهرا مصحفی مدرس محترم درس شیمی تجزیه دانشکده معدن و متالورژی دانشگاه صنعتی امیرکبیر و همکاران محترمشان تشکر نمایم. از

معاونت پژوهشی دانشگاه صنعتی شریف جهت حمایت‌های مالی جهت اجرای این طرح صمیمانه سپاسگذاری می‌شود. همچنین از همکاری مسئولین محترم دانشکده مهندسی معدن و متالورژی دانشگاه صنعتی امیرکبیر جهت اجازه استفاده از پاره‌ای از امکانات دانشکده فوق تشکر می‌کنیم.

مراجع

- 1- Petrov, A V , Karyakin, A V , Marunova, K V; "Mechanism of rhenium extraction with tributyl phosphate". Zh. Neorgan. Khim., 4,10 (1965); P. 986.
- 2- Pruet, D.J., McTaggart, D.R.; "The solvent extraction behavior of rhenium. 1. The nitric acid-tributyl phosphate system". J. of Inorg. and Nuc. Chem. 9, 43 (1981); P. 2109.
- 3- Pruet, D.J., McTaggart, D.R.; "The solvent extraction behavior of rhenium. 2. The hydrochloric acid-tributyl phosphate system". Sep. Sci. and Tec. 8, 17 (1982).P. 1091.
- 4- Pruet, D.J., McTaggart, D.R.; "The solvent extraction behavior of technetium. 3. Extraction from aqueous salt solutions by tributyl phosphate". Radiochimica Acta. 4, 34 (1983);P. 203.
- 5- Akhmetova, K.Sh., Dadabaev, A.Yu., Ivakin, A.A.; "Extraction scheme of selective separation of rhenium from solutions of molybdenum raw materials processing". 9. All-union conference on extraction. Adler (USSR). 20-24 May 1991. P. 395.
- 6- Zelikman, A.N., Myakisheva, L.V.; "Use of solid extractants in isolation and separation processes of rare metals". 9. All-union conference on extraction. Adler (USSR). 20-24 May 1991. P. 107.
- 7- Korkisch, J., Navratil, J.D., Schulz, W.W. ; "Analytical applications: A review. Science and applications of TBP. Science and technology of tributyl phosphate. Volume 2, Selected technical and industrial uses: Part B." Boca Raton, FL (United States). CRC Press, Inc. 1987.
- 8- Brodskaya, G.A., Gureev, E.S., Gapurova, O.U.; "Solvent extraction of tungsten with

- tri-n-octylamine from hydrogen peroxide solutions”. Radiokhimiya. 6, 30 (1988);P. 769.
- 9- Brodskaya, G.A., Gureev, E.S., Gapurova, O.U.; “Extraction of tungsten by tri-n-octylamine from peroxide solutions”. Soviet Radiochemistry, 6, 30 (1989); P. 729.
- 10- Brodskaya, G.A., Gureev, E.S., Gapurova, O.U.; “Extraction of tungsten by tri-n-octylamine from peroxide solutions”. AN Uzbekskoj SSR, Tashkent (USSR).Inst. 1988. 11 p.
- 11- Jordanov, N., Pavlova, M., Bojkova, D.; "Study of liquid liquid extraction of perrhenate with cyclohexanone in different media.” Talanta. 6, 23 (1976); P. 463.
- 12- Skorovarov, D.I., Nesterov, Yu.V., Nikonov, V.I., Fomenkov, V.G., Akimova, I.D., Kulish, T.V., Mironov, A.V.; “Extraction concentration of scandium and rhenium from complex salt solutions containing low levels of valuable components.” Proceedings of Session N. Chemical mining and processing methods. 1990 , P 231.
- 13- Karagiozov, L , Vasilev, Ch; “Extraction of Molybdenum From Weak Acid Rhenium-Containing Solutions.” Hydrometallurgy 1, 12 (1984); P. 111.
- 14- Rohal, K. M., Van Seggen, D. M., Clark, J. F., McClure, M. K., Chambliss, C. K., et al.; “Solvent extraction of pertechnetate and perrhenate ions from nitrate rich acidic and alkaline solutions.” Solvent Extraction and Ion Exchange. 3, 14 (1996); P. 401.
- 15- Gladyshev, V.P., Andreeva, N.N., Kovaleva, S.V., Kim, E.M., Ustimov, A.M.; “High-temperature extraction of rhenium from sulfuric acid solutions by trialkylamines.” Journal of Applied Chemistry of the USSR. 7, 58 (1985); P. 1462.
- 16- Sato, T , Sato, K; “Liquid Liquid Extraction of Rhenium (VII) From Hydrochloric Acid Solutions by Neutral Organophosphorus Compounds and High Molecular Weight Amines.” Hydrometallurgy. 3, 25 (1990); P. 281.
- 17- Bucher, J.J., Zuehl, R., Diamond, R.M.; “Anion and diluent stabilization of tributyl phosphate and triethylhexyl phosphate complexes in the extraction of HAuCl_4 ,

HReO₄, HI, and HBr. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry.” 1, 37(1975); P. 211.

18- Mooiman, M.B., Miller, J.D.; Discussion of “Mechanism of Synergistic Extraction of Rhenium(VII) by Primary Amine and Neutral Phosphorus Esters.” Hydrometallurgy. 1, 16 (1986), P. 109.

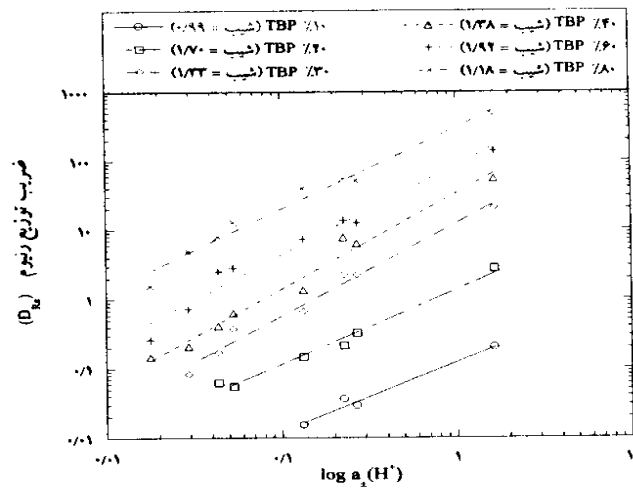
19- Zelikman, A N , Romanteeva, S Yu , Myakisheva, L V; “Extraction of Rhenium From Sulfuric Acid Solutions With Diisooctylmethylphosphonate. “ Tsvetn. Met. 1, (1990), P. 77.

20- Hu Xuekang; “Achievements in technical improvements on comprehensive recovery of uranium, molybdenum and rhenium in rifting uranium mill.” International Atomic Energy Agency, Vienna . Proce. of the international conference on uranium extraction. 1996. P. 114.

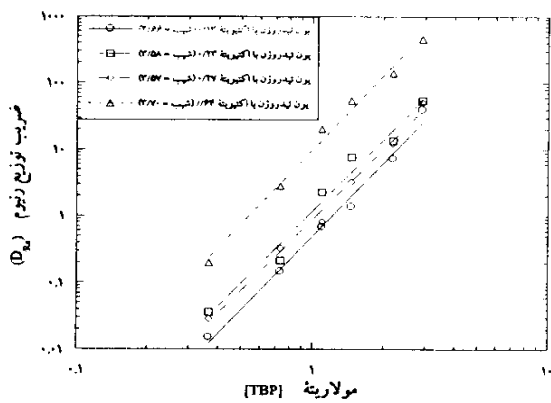
21- Rozen, A.M., Skotnikov, A.S.; “Effect of structure of (RO)₃PO - R₃PO - R₃AsOO - R₃NO series compounds on extraction and character of complexing with HClO₄ , HTcO₄ , HReO₄.” Russian Journal of Inorganic Chemistry. 5, 27 (1982); P. 1272.

22- Takeuchi, Mitsuo, Tanaka, Satoru , Yamawaki, Michio;” Solvent extraction of Tc(VII) and Re(VII) from nitric acid solution with the mixture of CMPO and TBP.” Radiochimica Acta. 63 (1993); P. 97.

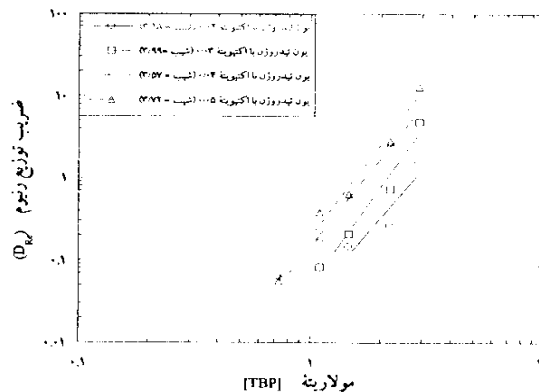
23- Rozen, A.M., Skotnikov, A.S., Teterin, Eh.G.; “Complexing of perrhenic and pertechnetic acids during extraction with trioctylarsine and trioctylamine oxides.” Russian Journal of Inorganic Chemistry. 3, 27 (1982); P. 739.



شکل ۱: تاثیر اکتیویته یونی متوسط یون نیدروژن بر روی ضریب توزیع رنیوم در دمای 27°C



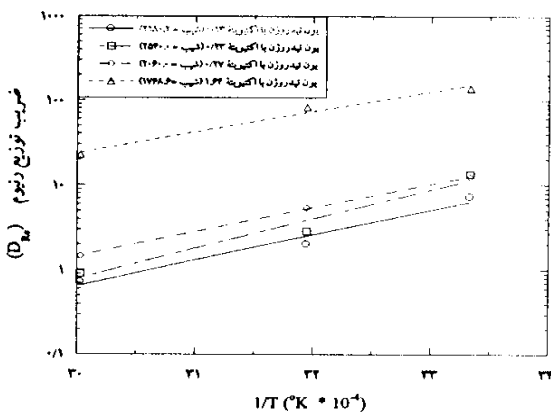
(ب)



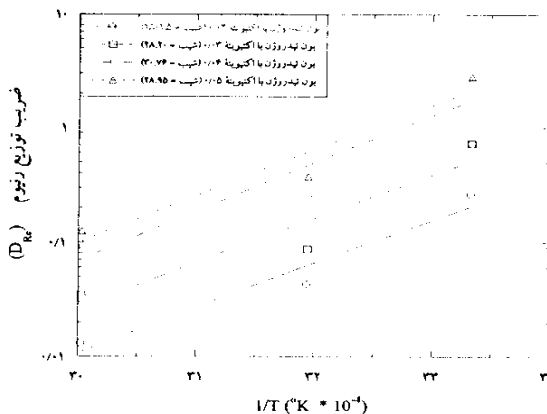
(الف)

شکل ۲: تاثیر مولاریته TBP بر روی ضریب توزیع رنیوم در دمای ۲۷°C

(الف) اکتیویته ئیدروژن از ۰/۰۲ تا ۰/۰۵ ، (ب) اکتیویته ئیدروژن از ۰/۱۳ تا ۱/۶۴



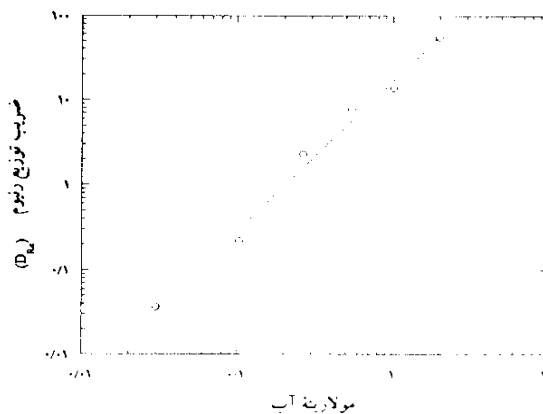
(ب)



(الف)

شکل ۳: تاثیر تغییرات درجه حرارت بر روی ضریب توزیع رنیوم توسط حلال حاوی ۶۰٪ TBP

(الف) اکتیویته ئیدروژن از ۰/۰۲ تا ۰/۰۵ ، (ب) اکتیویته ئیدروژن از ۰/۱۳ تا ۱/۶۴



شکل ۴: تاثیر مقدار آب استخراج شده بر روی ضریب توزیع رنیوم توسط حلال TBP در دمای ۲۷°C