

تعیین مناسب‌ترین محلول دفع یون‌های پررنات ReO_4^- و مولیبدات MoO_4^{2-} در جدایش انتخابی رنیوم از زغال فعال

سعید جبارزارع^۱، سید خطیب‌الاسلام صدرنژاد^۲ و کامران امینی^۳

۱- عضو هیأت علمی گروه مواد دانشگاه آزاد نجف آباد

۲- استاد دانشکده مهندسی و علم مواد دانشگاه صنعتی شریف

۳- عضو هیأت علمی گروه مواد دانشگاه آزاد مجلسی

چکیده

مهتمرين ماده اوليه رنیوم در طبیعت مولیبدنیت می‌باشد. در فرایند تشویه مولیبدن، رنیوم به صورت اکسید از کوره خارج و در غبارگیرها و فیلترها جمع آوری می‌گردد. با توجه به میزان کم رنیوم در این غبار پس از انحلال آن توسط آب گرم عملیات تخلیص به روش‌های مختلف چون استخراج حلالی، رزین تعویض یونی و زغال فعال انجام می‌گیرد. در استفاده از زغال فعال از تماس محلول لیچینگ با این جاذب یون‌های رنیوم، ReO_4^- و مولیبدن، MoO_4^{2-} ، با جذب سطحی از محلول جدا می‌گردد. سپس در دو مرحله ابتدا یون مولیبدات و سپس یون پررنات از جاذب باز پس گرفته می‌شوند. در مرحله اول تهی سازی لازم است بیشترین مقدار یون مولیبدن و کمترین مقدار یون رنیوم دفع گردد و در مرحله دوم باید محلول دفع بیشترین مقدار یون رنیوم را دفع نماید. در این مقاله از اسید کلریدریک، سود، کربنات سدیم و کلرید سدیم برای دفع مولیبدن و از تیوسیانات آمونیوم، اتانول، متانول، استون، پروپانول و ایزو پروپانول برای دفع رنیوم استفاده و تأثیر غلظت این محلول‌ها به ترتیب بر میزان دفع مولیبدن و رنیوم بررسی و تعیین گردیده است.

کلیدواژه:

استخراج؛ رنیوم؛ مولیبدنیت؛ پررنات؛ مولیبدات؛ زغال فعال

عنصر آلیاژی جهت بهبود و افزایش درجه حرارت تبلور مجدد و مقاومت الکتریکی، مقاومت در برابر شوک حرارتی و مکانیکی، بعنوان المتن مقاوم حرارتی در کوره‌های درجه حرارت بالا، برای ساخت ترموکوپل در دمای بالا، در کاتالیزورهای تصفیه بنزین و سایر موارد باعث اهمیت این فلز گردیده است. جهت

۱- مقدمه

رنیوم نادرترین عنصر در پوسته زمین بوده که منیرال خاصی نداشته و همواره بصورت یک محصول جنبی همراه با سایر فلزات مطرح بوده است. کاربرد در صنایع الکترونیک،

جدول (۱): مشخصات دو نوع زغال فعال M, E

علامت	رطوبت (%)	خاکستر	سطح (m ² /gr)	کلاس	کشور سازنده
E	۱-۲	۴	۱۰۰۰-۱۱۰۰	PH ۵	England
M	۱۰۴	۳	۹۰۰-۹۵۰	PH ۹,۸	Malaysia

مرحله جذب می باشد برای این منظور پس از تماس زغال فعال و محلول رنیوم زمان کافی داده شده تا جذب به حالت تعادل برسد سپس در مرحله اول دفع از تماس محلول های مختلف دفع مولیدن با غلظت های مختلف با این زغال فعال میزان دفع رنیوم و مولیدن اندازه گیری گردیده است. در مرحله دوم دفع از تماس محلول های مختلف دفع رنیوم با غلظت های مختلف با زغال فعال میزان دفع رنیوم اندازه گیری گردیده است. تعیین میزان جذب بر روی زغال فعال در مرحله جذب با توجه به اختلاف غلظت رنیوم و مولیدن در محلول لیچینگ و محلول باقیمانده پس از جذب، تعیین میزان دفع رنیوم و مولیدن در مرحله دفع مولیدن با اندازه گیری غلظت این دو یون در محلول تهی سازی پس از دفع مولیدن و مشخص بودن میزان رنیوم و مولیدن جذب شده بر روی زغال فعال در مرحله جذب و تعیین میزان دفع در مرحله دفع رنیوم با اندازه گیری غلظت رنیوم پس از دفع رنیوم و مشخص بودن میزان جذب رنیوم در مرحله جذب و میزان دفع آن در مرحله دفع مولیدن صورت گرفته است. بررسی ها بر روی دو نوع زغال E و M صورت گرفته که مشخصات آنها در جدول (۱) آورده شده است. کلیه آنالیزها نیز در این بررسی توسط دستگاه جذب اتمی صورت گرفته است.

به منظور تعیین مناسب ترین محلول دفع از ضربی توزیع، رابطه ۱، و فاکتور جدایش، رابطه ۲، استفاده گردیده است [۶,۷].

$$D_{(Desorption)} = \text{مقدار یون باقیمانده به ازاء هر گرم زغال فعال} \quad (1)$$

$$K = \frac{D_{Re}}{D_{Mo}} \quad (2)$$

حصول به رنیوم فلزی لازم است پس از انحلال ماده اولیه رنیوم ابتدا عملیات تلغیط بر روی این محلول انجام گرفته، سپس رنیوم به صورت یکی از نمک های آن ترسیب و نهایتاً با انجام احیا این نمک به رنیوم فلزی رسید.

عملیات انحلال با توجه به میزان بسیار کم رنیوم در مواد اولیه آن و جهت انتقال رنیوم به صورت یون از ماده اولیه به محلول می باشد تا بتوان به توسط روش های تخلیص همچون استخراج حلالی [۲]، رزین تعویض یونی [۳] و یا زغال فعال [۴] عملیات پر عیار سازی را انجام داد. زغال فعال که از حرارت دادن مواد کربنی بدون حضور هوا و سپس فعال کردن توسط دیاکسید کربن، بخار آب، هوا و یا مخلوطی از اینها تولید می گردد دارای شبکه وسیع سطحی بوده که قابلیت جداسازی یون ها و مولکول ها را دارا می باشد. از تماس محلول لچینگ با زغال فعال یون های پررنات و مولیدات توسط جاذب جذب گردیده و از محلول جدا می گردد. در مرحله تهی سازی باید ابتدا یون مولیدن و سپس یون رنیوم باز پس گرفته شود. مهمترین عمل در مرحله اول دفع جداسازی انتخابی مولیدن است به گونه ای که کمترین میزان رنیوم در این مرحله از جاذب جدا گردد. در این بررسی دفع مولیدن توسط اسید کلریدیک، سودسوز آور، کربنات سدیم و کلرید سدیم با غلظت های متفاوت انجام گرفته است [۴]. دفع رنیوم پس از مرحله دفع مولیدن صورت می گیرد الکل ها به سبب ثابت دی الکتریک پایین باعث دفع سریع رنیوم می گرددند در این بررسی دفع رنیوم توسط محلول های تیوسیانات آمونیوم، اتانول، متانول، پروپانول و ایزوپروپانول با غلظت های متفاوت انجام گرفته است [۶,۵].

۲- روش تحقیق

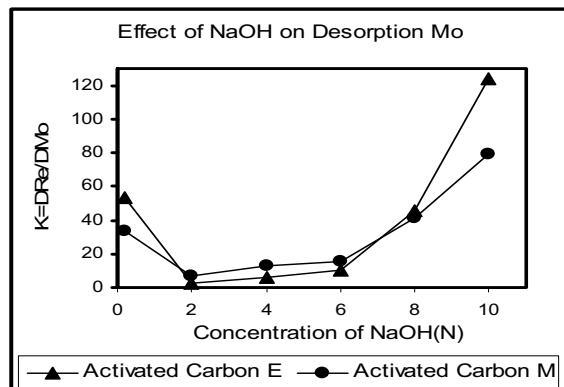
آزمایش ها در این تحقیق به صورت تک باری، Batch، صورت گرفته است در هر آزمایش مقدار معینی زغال فعال در ظرف با حجم معین در تماس با محلول حاوی رنیوم با حجم، غلظت، PH و دمای معین قرار گرفته است. محلول از انحلال غبار تشویه مولیدنیت توسط آب و در دمای ۸۰°C بدست آمده است. در فرایند جدایش اولین

جدول(۳): ضریب توزیع و فاکتور جدایش در غلظت های متفاوت در سیستم سود دفع مولیبدن

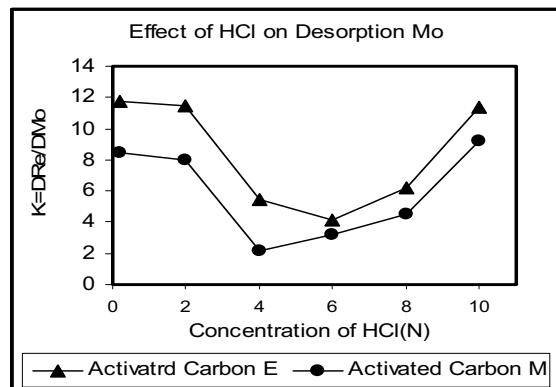
غلظت NaOH (N)	نوع زغال فعال	$K = \frac{D_{\text{Re}}}{D_{\text{MO}}}$	دفع رنیوم (%)	دفع مولیبدن (%)
۰,۲	E/M	۵۳,۶۲/۳۳,۴۲	۱۰,۴/۷,۳	۸۵,۶/۷۲,۴
۲	E/M	۲,۸۹/۷,۰۰	۲۴,۷/۲۲,۲	۴۹,۱/۶۶,۹
۴	E/M	۶,۳۷/۱۲,۶۹	۱۷,۱/۱۴,۶	۵۷,۱/۶۸,۲
۶	E/M	۱۰,۰۲/۱۵,۴۱	۹,۸/۹,۲	۵۱,۷/۶۰,۶
۸	E/M	۴۵,۲۰/۴۱,۷۲	۳,۵/۲,۵	۶۲,۴/۵۲,۲
۱۰	E/M	۱۲۳,۶۱/۷۹,۴۹	۱,۱/۱,۶	۵۸,۴/۵۶,۱

جدول(۲): ضریب توزیع و فاکتور جدایش در غلظت های متفاوت در سیستم اسید کلریدریک دفع مولیبدن

غلظت HCl (N)	نوع زغال فعال	$K = \frac{D_{\text{Re}}}{D_{\text{MO}}}$	دفع رنیوم (%)	دفع مولیبدن (%)
۰,۲	E/M	۱۱,۷۹/۸,۴۲	۱,۰/۱,۵	۱۱,۴/۱۱,۱
۲	E/M	۱۱,۴۳/۷,۹۵	۳,۷/۳,۵	۳۰,۴/۲۲,۴
۴	E/M	۵,۴۹/۲,۱۳	۶,۰/۲,۳	۲۴,۷/۴,۹
۶	E/M	۴,۱۵/۳,۱۷	۵,۶/۶,۱	۲۳,۷/۱۷,۲
۸	E/M	۶,۱۸/۴,۵۱	۵,۲/۵,۰	۲۵,۴/۱۹,۰
۱۰	E/M	۱۱,۳۸/۹,۱۷	۳,۰/۳,۰	۲۶,۳/۲۱,۶



شکل(۲): تغییرات فاکتور جدایش بر حسب غلظت در سیستم سود دفع مولیبدن



شکل(۱): تغییرات فاکتور جدایش بر حسب غلظت در سیستم اسید کلریدریک دفع مولیبدن

محلول لیچینگ عملیات دفع مولیبدن توسط محلول های اسید کلریدریک، سودسوز آور، کربنات سدیم و کلرید سدیم با غلظت های متفاوت صورت گرفته است.

- در سیستم اسید کلریدریک در دفع مولیبدن نتایج در جدول(۲) و تغییرات فاکتور جدایش بر حسب غلظت در شکل(۱) رسم گردیده است. بیشترین مقدار دفع انتخابی مولیبدن در غلظت $\text{HCl}/2$ تا $0/5$ نرمال بوده که دفع تقریبی مولیبدن برای زغال فعال E و M به ترتیب 30 و 20 درصد بوده است.

مشخص است که در مرحله دفع مولیبدن هر چه ضریب توزیع رنیوم بیشتر و ضریب توزیع مولیبدن کمتر باشد مناسب تر خواهد بود چرا که دفع انتخابی مولیبدن در این مرحله در بیشترین مقدار فاکتور جدایش رخ می دهد. در مرحله دفع رنیوم هر چه میزان ضریب توزیع رنیوم کمتر باشد بیانگر این است که تهی سازی بهتر صورت گرفته است.

۳- نتایج

محلله دفع مولیبدن:

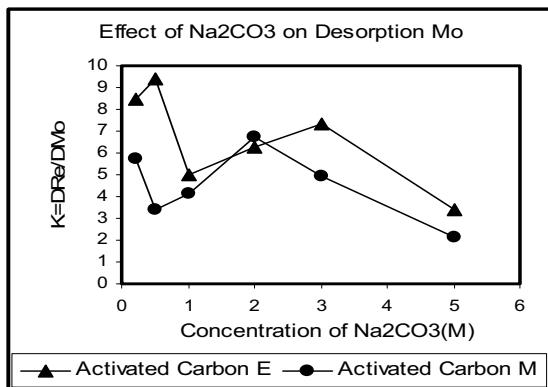
پس از انجام مرحله جذب بر روی زغال فعال توسط

جدول(۵): ضریب توزیع و فاکتور جدایش در غلظت‌های متفاوت در سیستم کلرید سدیم دفع مولیبدن

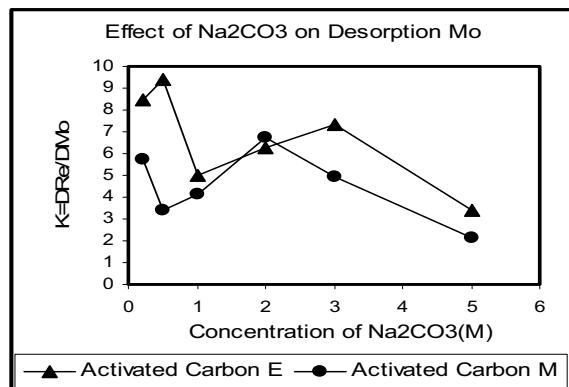
غلظت NaCl (M)	نوع زغالفعال	$K = \frac{D_{Re}}{D_{MO}}$	(%) دفع رنیوم (%) دفع مولیبدن
۰,۲	E/M	۱,۲۱/۰,۹	۵,۶/۳,۵
۰,۵	E/M	۰,۷۲/۰,۶۳	۹,۳/۷,۳
۰,۷	E/M	۰,۷۸/۰,۴۲	۷,۴/۵,۱
۱	E/M	۰,۶۱/۰,۳۹	۷,۴/۴,۶
۲	E/M	۰,۲۹/۰,۱۱	۵,۸/۲,۷
۴	E/M	۰,۱۶/۰,۰۸	۴,۱/۱,۹
			۰,۷/۰,۱

جدول(۴): ضریب توزیع و فاکتور جدایش در غلظت‌های متفاوت در سیستم کربنات سدیم دفع مولیبدن

غلظت Na ₂ CO ₃ (M)	نوع زغالفعال	$K = \frac{D_{Re}}{D_{MO}}$	(%) دفع رنیوم (%) دفع مولیبدن
۰,۲	E/M	۸,۴۸/۵,۷۵	۱۲,۳/۸,۷
۰,۵	E/M	۹,۳۸/۳,۴۱	۱۱,۲/۷,۷
۱	E/M	۴,۹۷/۴,۱۲	۸,۳/۵,۶
۲	E/M	۶,۲۴/۶,۷۳	۳,۴/۳,۱
۳	E/M	۷,۳۳/۴,۹۳	۱,۱/۱,۸
۵	E/M	۳,۳۸/۲,۱۴	۱,۱/۱,۳
			۳,۵/۲,۷



شکل(۴): تغییرات فاکتور جدایش بر حسب غلظت در سیستم کربنات سدیم دفع مولیبدن



شکل(۳): تغییرات فاکتور جدایش بر حسب غلظت در سیستم کربنات سدیم دفع مولیبدن

زغالفعال E و M به ترتیب تقریباً ۵۰ و ۳۰ درصد بوده است.
در سیستم کلرید سدیم در دفع مولیبدن نتایج در جدول(۵) و تغییرات فاکتور جدایش بر حسب غلظت در سیستم کلرید سدیم در شکل(۴) رسم گردیده است. بیشترین دفع انتخابی مولیبدن در غلظت ۰/۲ تا ۰/۵ مولار رخ داده است که میزان دفع برای زغالفعال E و M به ترتیب ۶ و ۴ درصد بوده است.

مرحله دفع رنیوم:

برای بررسی اثر محلول دفع رنیوم پس از انجام مرحله جذب، دفع مولیبدن توسط محلول ۰/۵ نرمال NaOH انجام گرفته سپس دفع رنیوم به توسط محلول‌های تیوسیانات آمونیوم،

در سیستم سود در دفع مولیبدن نتایج در جدول(۳) و تغییرات فاکتور جدایش بر حسب غلظت در شکل(۲) رسم گردیده است. بیشترین دفع انتخابی مولیبدن در غلظت ۰/۵ تا ۱/۰ نرمال بدست آمده است که میزان دفع برای زغالفعال E تقریباً ۸۰ و ۶۰ درصد و برای زغالفعال M تقریباً ۷۰ و ۵۰ درصد بوده است.

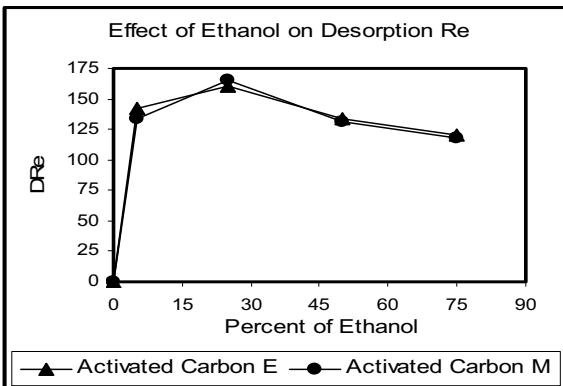
در سیستم کربنات سدیم در دفع مولیبدن نتایج در جدول(۴) و تغییرات فاکتور جدایش بر حسب غلظت در شکل(۳) رسم گردیده است. بیشترین دفع انتخابی مولیبدن در غلظت ۰/۵ تا ۰/۰۵ مولار اتفاق افتاده است که میزان دفع برای

جدول(۷): ضریب توزیع در غلظت های متفاوت در سیستم اتانول دفع رنیوم

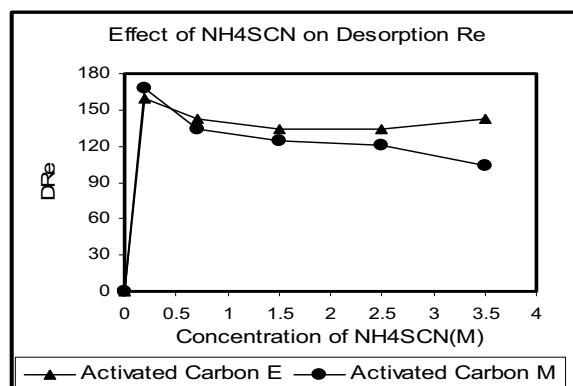
غلظت اتانول(٪)	نوع زغال فعال	DRe	دفع رنیوم (%)
۰	E/M	۰/۰	۰/۰
۵	E/M	۱۴۲/۱۶۸	۲۶,۱/۲۷,۱
۲۵	E/M	۱۶۰/۱۶۵	۲۳,۸/۲۳,۲
۵۰	E/M	۱۳۴/۱۳۱	۲۷,۲/۲۷,۶
۷۰	E/M	۱۲۰/۱۱۸	۲۹,۵/۲۹,۷

جدول(۶): ضریب توزیع در غلظت های متفاوت در سیستم تیوسیانات آمونیوم دفع رنیوم

(M) NH ₄ SCN	غلظت	نوع زغال فعال	DRe	دفع رنیوم (%)
۰	E/M	۰/۰	۰/۰	
۰,۲	E/M	۱۶۰/۱۶۸	۲۳,۵/۲۲,۹	
۰,۷	E/M	۱۴۲/۱۳۴	۲۶,۱/۲۷,۲	
۱,۵	E/M	۱۳۴/۱۲۵	۲۷,۲/۲۸,۵	
۲,۵	E/M	۱۳۴/۱۲۱	۲۷,۲/۲۹,۲	
۳,۵	E/M	۱۴۲/۱۰۴	۲۶,۱/۳۲,۵	



شکل(۶): تغیرات ضریب توزیع بر حسب غلظت در سیستم اتانول دفع رنیوم



شکل(۵): تغیرات ضریب توزیع بر حسب غلظت در سیستم تیوسیانات آمونیوم دفع رنیوم

- در سیستم الكل متیلیک در دفع رنیوم نتایج در جدول(۸) و تغیرات ضریب توزیع بر حسب غلظت در شکل(۷) رسم گردیده است. کمترین ضریب توزیع برای زغال فعال E و M در غلظت ۷۰ درصد مтанول رخ داده که ۲۸ درصد از رنیوم دفع گردیده است.
- در سیستم استون در دفع رنیوم نتایج در جدول(۹) و تغیرات ضریب توزیع بر حسب غلظت در شکل(۸) رسم گردیده است. کمترین ضریب توزیع برای زغال فعال E و M در غلظت ۷۰ درصد استون بوده که به ترتیب ۶۰ و ۴۰ درصد رنیوم دفع گردیده است.

اتانول، متانول، استون، پروپانول و ایزوپروپانول با غلظت های متفاوت صورت گرفته است.

- در سیستم تیوسیانات آمونیوم در دفع رنیوم نتایج در جدول(۶) و تغیرات ضریب توزیع رنیوم بر حسب غلظت در شکل(۵) رسم گردیده است. تغیرات ضریب توزیع بر حسب غلظت تقریباً یکنواخت بوده و حدوداً ۲۷ درصد از رنیوم دفع گردیده است.

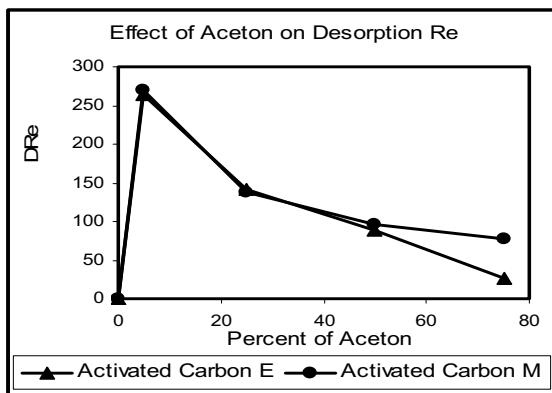
- در سیستم الكل اتیلیک در دفع رنیوم نتایج در جدول(۷) و تغیرات ضریب توزیع رنیوم بر حسب غلظت در شکل(۶) رسم گردیده است. کمترین ضریب توزیع برای زغال فعال E و M در غلظت ۵۰ درصد اتانول اتفاق افتاده است که ۲۷ درصد رنیوم

جدول(۹): ضریب توزیع در غلظت‌های متفاوت در سیستم استون دفع رنیوم

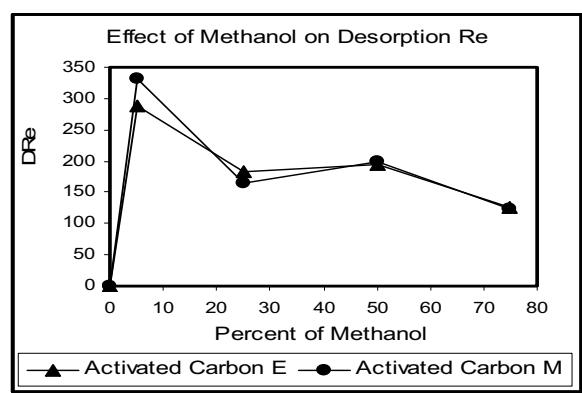
غلظت استون(%)	نوع زغال فعال	DRe	دفع رنیوم (%)
۰	E/M	۰/۰	۰/۰
۵	E/M	۲۶۵/۲۷۰	۱۵,۹/۱۵,۶
۲۵	E/M	۱۴۲/۱۳۸	۲۶,۱/۲۶,۶
۵۰	E/M	۸۸/۹۷	۳۶,۱/۳۴,۰
۷۰	E/M	۲۷/۷۸	۶۴,۶/۳۹,۰

جدول(۸): ضریب توزیع در غلظت‌های متفاوت در سیستم متانول دفع رنیوم

غلظت متانول(%)	نوع زغال فعال	DRe	دفع رنیوم (%)
۰	E/M	۰/۰	۰/۰
۵	E/M	۲۸۹/۳۳۲	۱۴,۷/۱۳,۱
۲۵	E/M	۱۸۲/۱۶۵	۲۱,۵/۲۳,۳
۵۰	E/M	۱۹۵/۱۹۸	۲۰,۴/۲۰,۱
۷۰	E/M	۱۲۶/۱۲۴	۲۸,۳/۲۸,۸



شکل(۸): تغییرات ضریب توزیع بر حسب غلظت در سیستم استون دفع رنیوم



شکل(۷): تغییرات ضریب توزیع بر حسب غلظت در سیستم متانول دفع رنیوم

ترتیب ۸۰ و ۶۰ درصد از مولیبدن را دفع کرده است. محلول کربنات سدیم با غلظت ۰/۲ و ۰/۵ مولار و دفع ۵۰ و ۳۰ درصد برای زغال فعال E و M، محلول اسید کلریدریک با غلظت ۰/۲ تا ۲ نرمال و دفع ۳۰ و ۲۰ درصد برای زغال فعال E و M قابل استفاده است. کلرید سدیم نیز عامل مناسبی برای دفع مولیبدن نمی باشد.

- در مرحله دفع رنیوم مناسب‌ترین محلول استون با غلظت ۷۰ درصد است که برای زغال فعال E و M به ترتیب ۶۰ و ۴۰ درصد از رنیوم را دفع کرده است. محلول اتانول با غلظت ۵۰ تا ۷۰ دهد، محلول متانول با غلظت ۷۰ درصد، محلول ایزوپروپانول با غلظت ۲۵ درصد و محلول پروپانول با غلظت ۵ تا ۱۵ درصد نیز قابلیت استفاده دارند. در سیستم تیوسیانات امونیوم به نظر می‌رسد میزان دفع رنیوم چندان تابع غلظت نباشد.

- در سیستم پروپانول در دفع رنیوم نتایج در جدول(۱۰) و تغییرات ضریب توزیع بر حسب غلظت در شکل(۹) رسم گردیده است. کمترین ضریب توزیع برای زغال فعال E و M در غلظت ۵ تا ۱۵ درصد پروپانول رخ داده است که باعث دفع ۲۵ درصد رنیوم گردیده است.

- در سیستم ایزوپروپانول در دفع رنیوم نتایج در جدول(۱۱) و تغییرات ضریب توزیع بر حسب غلظت در شکل(۱۰) رسم گردیده است کمترین ضریب توزیع برای زغال فعال E و M در غلظت ۲۵ درصد ایزوپروپانول بوده که به ترتیب ۳۰ و ۲۰ درصد از رنیوم را دفع کرده است.

۴- نتیجه گیری

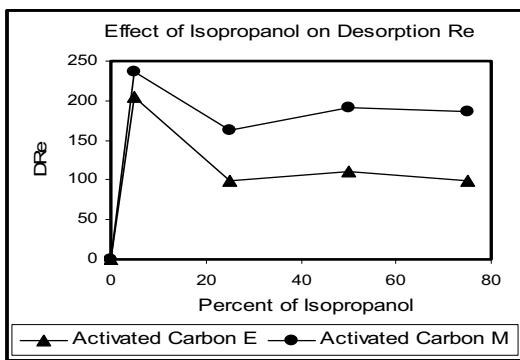
- در مرحله دفع مولیبدن مناسب ترین محلول سود با غلظت ۰/۲ تا ۰/۵ نرمال است که برای زغال فعال E و M به

جدول(۱۱): ضریب توزیع در غلظت‌های متفاوت در سیستم ایزوپروپانول دفع رنیوم

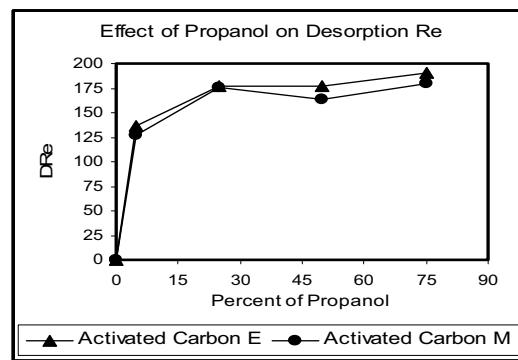
غلظت پروپانول(%)	نوع زغال فعال	DRe	دفع رنیوم(%)
۰	E/M	۰/۰	۰/۰
۵	E/M	۲۰۴/۲۳۶	۱۹,۷/۱۷,۵
۲۵	E/M	۹۹/۱۶۳	۳۳,۶/۲۳,۵
۵۰	E/M	۱۱۰/۱۹۲	۳۱,۳/۲۰,۶
۷۰	E/M	۹۹/۱۸۶	۳۳,۶/۲۱,۲

جدول(۱۰): ضریب توزیع در غلظت‌های متفاوت در سیستم پروپانول دفع رنیوم

غلظت پروپانول(%)	نوع زغال فعال	DRe	دفع رنیوم(%)
۰	E/M	۰/۰	۰/۰
۵	E/M	۱۳۷/۱۲۷	۲۶,۶/۲۸,۲
۲۵	E/M	۱۷۷/۱۷۶	۲۲,۰/۲۲,۱
۵۰	E/M	۱۷۷/۱۶۳	۲۲,۰/۲۳,۵
۷۰	E/M	۱۹۰/۱۸۰	۲۰,۹/۲۱,۷



شکل(۱۰): تغییرات ضریب توزیع بر حسب غلظت در سیستم ایزوپروپانول دفع رنیوم



شکل(۹): تغییرات ضریب توزیع بر حسب غلظت در سیستم پروپانول دفع رنیوم

۵- مراجع

- [1] Alverson, L. J, Rhenium, "Mineral Commodity Profiles", 1979.
- [2] Koragezov, L.K. and Vasillev, k., "Extraction and separation of Molybdenum and Rhenium with Tertiary Amines", UDC 669.28: 849: 546. 61, 209-212.
- [3] X.Lan, S.liang and Y.Song , " Recovery of rhenium from molybdenite Calcine by a resin -in-pulp Process ", 82 , 2006 , 133-136.
- [4] D. J. Bayer, D. D. Fischer and R. E. lindstrom, "Recovery of Rhenium", United States Patent NO. 3862292, 1975
- [5] R. Colton, "The Chemistry of Rhenium and Techetium", 1965.
- [6] F. Habashi, "A Textbook of Hydrometallurgy", Metallugie Extractive Quebec. Eng. , 1993.
- [7] F. Helfferich, "Ion Exchange", McGraw – Hill, 1962.