

تعیین شرایط بهینه در استخراج رنیوم از محلول لیچینگ غبار تشویه مولیبدنیت به وسیله رزین تعویض یونی

سعید جبارزاد

مریی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف آباد

saeidjabbar@pmt.iaun.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۱۳۸۹/۰۷/۲۹، تاریخ پذیرش: ۱۳۸۹/۱۰/۰۱)

چکیده

در این بررسی پس از انحلال یون‌های پرنات از غبار تشویه مولیبدنیت و تماس آن با رزین تعویض یونی آمبرلیت^۱ یون‌های پرنات و مولیبدات جذب رزین گردیدند. در مرحله اول دفع یون‌های مولیبدات توسط محلول با غلظت‌های متفاوت هیدروکسید سدیم، اسید کلریدریک و اگزالات پتاسیم و در مرحله دوم دفع یون‌های پرنات توسط محلول با غلظت‌های متفاوت اسید پرکلریک، اسید نیتریک، اسید کلریدریک، اسید سولفوریک، تیوسیانات آمونیوم و نترات آمونیوم انجام گرفت. در استخراج توسط رزین تعویض یونی هدف تعیین شرایطی است که بیشترین میزان دفع یون‌های مولیبدات و کمترین میزان دفع یون‌های پرنات در مرحله دفع یون‌های مولیبدات و بیشترین میزان دفع یون‌های پرنات در مرحله دفع یون‌های پرنات را داشته باشیم. با انجام آزمایش‌های تک‌باری بیشترین میزان دفع یون‌های مولیبدات توسط محلول هیدروکسید سدیم ۷ M و به میزان ۹۱/۱٪ و بیشترین میزان دفع یون‌های پرنات توسط محلول اسید پرکلریک ۱ M و به میزان ۷۹/۳٪ تعیین گردید.

واژه‌های کلیدی:

یون‌های پرنات، استخراج، رزین تعویض یونی.

۱- مقدمه

این نوع یون به راحتی می‌تواند با یون‌های محلول جایگزین گردیده و بدین ترتیب جداسازی یون از محلول انجام گیرد [۱]. در گستره متالورژی اورانیوم اولین فلزی بود که از محلول لیچینگ پرعیار شده توسط فرآیند مبادله یونی استخراج گردید و این در حالی است که امروزه بسیاری از فلزات نادر همچون رنیوم را بدین روش می‌توان استخراج نمود [۲]. رنیوم با کاربرد در صنایع الکترونیک همچون لامپ فلش

مبادله یونی یک واکنش یونی برگشت‌پذیر بین یک جامد و فاز مایع است به گونه‌ای که هیچ تغییری در ساختمان جاذب ایجاد نگردد. گروه‌های تابعه رزین به دو قسمت یون ثابت و یون متغیر تقسیم می‌گردد. مطابق شکل (۱) یون ثابت با پیوند کووالانس به طور محکم به ساختمان رزین متصل می‌باشد ولی یون متغیر با نیروی ضعیف الکترواستاتیک به ساختار رزین مربوط می‌گردد.

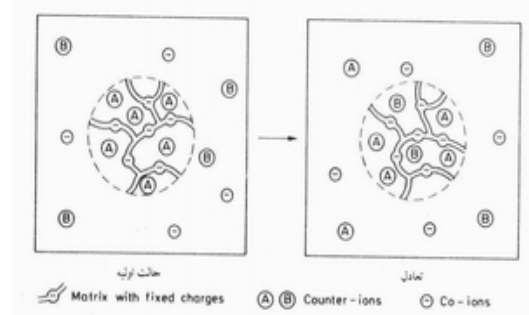
باید ابتدا یون‌های مولیبدات از رزین باز پس گرفته شود، برای این منظور از عوامل مختلفی همچون هیدروکسید سدیم، اسید کلریدریک و اگزالات پتاسیم استفاده می‌شود [۵ و ۶]. در مرحله دوم دفع یون‌های پرنات از جاذب باز پس گرفته می‌شود که در این مرحله نیز از عواملی همچون اسید پرکلریک، اسید نیتریک، اسید کلریدریک، اسید سولفوریک استفاده می‌شود [۵ و ۷]. بدیهی است در مرحله دفع یون‌های مولیبدات باید بیشترین مقدار یون‌های مولیبدات و کمترین میزان یون‌های پرنات و در مرحله دفع یون‌های پرنات باید بیشترین میزان یون‌های پرنات دفع گردد.

۲- روش تحقیق

محلّول مورد استفاده در این بررسی از انحلال غبار تشویه مولیبدیت به دست آمده است. ترکیب شیمیایی محلّول حاصل بر حسب ppm در جدول (۱) نشان داده شده است.

به منظور جداسازی یون‌های پرنات از محلّول از رزین تعویض یونی آمبرلیت با مشخصات آورده شده در جدول (۲) استفاده شده است. فرم استاندارد رزین، Cl، بیانگر یون متغیر آن بوده که در تماس با محلّول باردار با یون یا یون‌های موجود در محلّول تعویض می‌گردد.

از تماس محلّول لیچینگ و رزین، یون‌های پرنات و یون‌های مولیبدات به صورت توأم جذب می‌گردند. به منظور رسیدن به یون‌های پرنات خالص لازم است در دو مرحله ابتدا یون‌های مولیبدات و در مرحله بعد یون‌های پرنات از جاذب دفع گردد. در مرحله دفع یون‌های مولیبدات باید کمترین میزان یون‌های پرنات و بیشترین میزان یون‌های مولیبدات دفع گردد، در حالی که در مرحله دفع یون‌های پرنات که پس از مرحله دفع یون‌های مولیبدات می‌باشد باید بیشترین میزان یون‌های پرنات دفع گردد.



شکل (۱): شکل شماتیک فرآیند جذب توسط رزین تعویض یونی [۱].

عکاسی در آلیاژسازی با تنگستن برای بهبود و افزایش درجه حرارت تبلور مجدد و مقاومت در برابر شوک حرارتی و مکانیکی در دستگاه‌های اسپکتروگرافی در فیلامنت‌ها در کوره‌های با درجه حرارت بالا و در کاربردهای دیگر نادرترین عنصری است که توسط بشر کشف گردیده که مینرال خاصی نداشته و همواره به عنوان محصول جانبی در صنایع مختلف مطرح بوده است. با توجه به میزان کم رنیوم حتی در حالت فرآوری شده به عنوان محصول جانبی نیز به روش‌های معمول استخراجی قابل تولید نمی‌باشد. پس از انحلال رنیوم توسط جاذب‌های رزین تعویض یونی یا زغال فعال یا حلال آلی یون پرنات رنیوم جذب جاذب‌ها گردیده و بدین طریق از محلّول لیچینگ جمع‌آوری می‌گردد. سپس در مرحله دفع یون پرنات از جاذب‌ها باز پس گرفته می‌شود که بدین ترتیب پر عیارسازی و جداسازی یون پرنات از سایر یون‌ها انجام می‌گیرد. در مرحله بعد یون‌های پرنات از محلّول به صورت یکی از نمک‌های آن رسوب داده شده و نهایتاً از احیاء نمک‌های آن می‌توان به رنیوم فلزی رسید [۳].

در بین روش‌های استخراج یون‌های پرنات استفاده از رزین تعویض یونی به دلیل ظرفیت بالای آن به نسبت وزن یا حجم آن در مقایسه با سایر روش‌ها ترجیح داده می‌شود، برای این منظور روش‌های مختلفی تاکنون معرفی شده‌اند [۴]. با توجه به همراه بودن یون‌های پرنات با یون‌های مولیبدات به عنوان محصول جانبی در مرحله انحلال و بالطبع جذب با انتقال یون هر دو جزء بر روی جاذب روبرو هستیم. برای رسیدن به یون‌های پرنات

جدول (۱): آنالیز محلول صنعتی غبار تشویه مولیبدنیت.

عنصر	غلظت عناصر مزاحم (ppm)			
	یون‌های پررئات	یون‌های مولیبدات	سلنیوم	مس
محلول صنعتی	۶۴۰	۲۳۰۰	۳/۸	۶۵
محلول مصنوعی	۲۱۰	-	-	-

بالتبع در تعیین عامل دفع مناسب هر چه میزان ضریب توزیع کوچک‌تر باشد بیانگر دفع بهتر برای عامل مورد نظر می‌باشد. با رسم تغییرات ضریب توزیع بر حسب غلظت عامل دفع کننده می‌توان عامل دفع مناسب را تعیین نمود.

۳- نتایج و بحث

واکنش مابین محلول و رزین، جذب یا دفع، در فرم کلی به صورت واکنش (۲) می‌باشد:



در این واکنش R یون ثابت و A یون متغیر می‌باشد که یون B از محلول با یون A از رزین تعویض گردیده است.

برای انجام واکنش مبادله یونی هفت مرحله ذیل باید به ترتیب انجام گیرند:

۱- انتقال جرم در محلول برای انتقال B^+ به لایه مرزی.

۲- دیفوزیون B^+ از لایه مرزی و رسیدن به سطح دانه رزین.

۳- دیفوزیون B^+ در داخل رزین و رسیدن به محل انجام واکنش.

۴- واکنش تبادل یون بین B^+ و RA.

۵- دیفوزیون کاتیون A^+ تعویض شده از محل واکنش تا سطح دانه.

۶- دیفوزیون کاتیون A^+ از سطح دانه درون لایه مرزی.

۷- انتقال جرم A^+ از لایه مرزی به درون محلول [۱].

با توجه به متوالی بودن این مرحله‌ها هر کدام از این مراحل که کندتر انجام گیرد، سرعت کل فرآیند دفع را کنترل خواهد کرد. به منظور تعیین مناسب‌ترین محلول دفع با کنترل شرایط باید به گونه‌ای عمل نمود که واکنش تبادل یونی کنترل کننده سرعت واکنش باشد که برای این منظور باید با متلاطم کردن محلول و بالا گرفتن غلظت اولیه محلول شرایط را کنترل نمود.

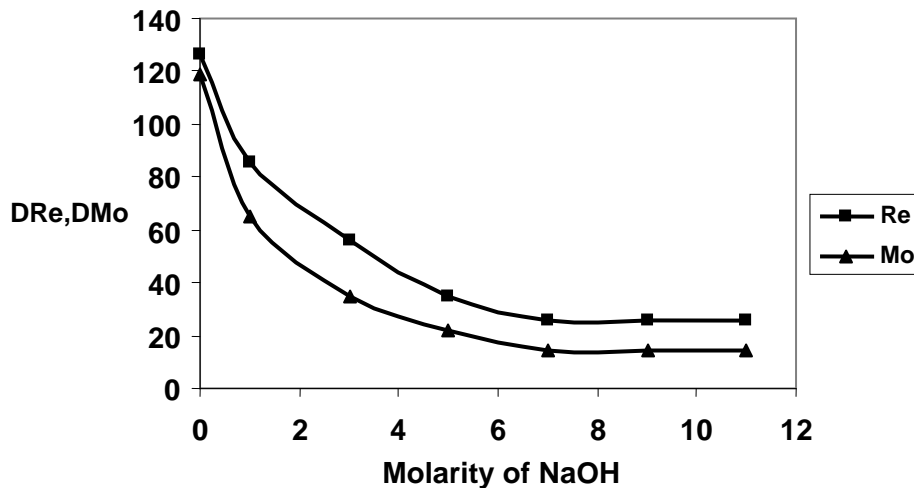
جدول (۲): مشخصات رزین تعویض یونی آمبرلیت.

نوع جاذب	نام رزین	فرم استاندارد رزین	چگالی (gr/cm ³)	ماکزیمم تورم
آنیونی قوی	آمبرلیت	Cl	۷۰۰	۲۰

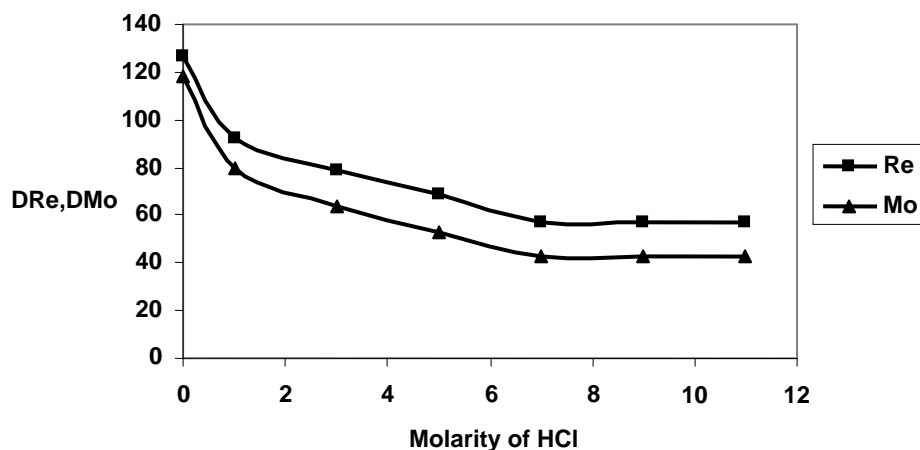
در این بررسی برای دفع یون‌های مولیبدات از هیدروکسید سدیم، اسید کلریدریک و اگزالات پتاسیم و برای دفع یون‌های پررئات از اسید پرکلریک، اسید نیتریک، اسید کلریدریک، اسید سولفوریک، تیوسیانات آمونیوم و نیترات آمونیوم استفاده شده است و هدف تعیین مناسب‌ترین محلول دفع یون‌های مولیبدات و یون‌های پررئات و مشخص نمودن بهترین غلظت مناسب‌ترین عامل دفع می‌باشد.

در بررسی‌ها فرآیند جذب و دفع به صورت تک‌باری انجام گرفته به گونه‌ای که در مرحله جذب یک گرم رزین در تماس با ۱۰۰ cc از محلول لیچینگ در ارلن به حجم ۲۰۰ cc به مدت ده ساعت در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد متلاطم گردیده است. سپس عملیات تهی‌سازی با غلظت‌های مختلف از محلول‌های مورد نظر در دو مرحله دفع از تماس ۱۰۰ cc محلول دفع با دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و در ارلن به حجم ۲۰۰ cc و به مدت ده ساعت انجام شده است. برای تعیین میزان دفع یون‌های پررئات و یون‌های مولیبدات، آنالیز نمونه‌ها به روش ICP صورت گرفته است. برای تعیین شرایط بهینه در دفع از ضریب توزیع بر اساس رابطه (۱) استفاده شده است:

$$D = \frac{\text{مقدار یون باقیمانده به ازاء هر گرم رزین}}{\text{مقدار یون دفع شده به ازاء هر میلی لیتر محلول}} \quad (1)$$



شکل (۲): ضریب توزیع یون‌های پرنات و یون‌های مولیبدات در دفع یون‌های مولیبدات توسط هیدروکسید سدیم.



شکل (۳): ضریب توزیع یون‌های پرنات و یون‌های مولیبدات در دفع یون‌های مولیبدات توسط اسید کلریدریک.

هیدروکسید سدیم دفع یون‌های مولیبدات و یون‌های پرنات از رزین افزایش می‌یابد و در یک حدی از غلظت، ۷ M، میزان دفع یون‌های مولیبدات و یون‌های پرنات ثابت مانده است. در این حالت میزان یون‌های مولیبدات دفع شده ۹۱/۱٪ و میزان یون‌های پرنات دفع شده ۳۷/۸٪ می‌باشد.

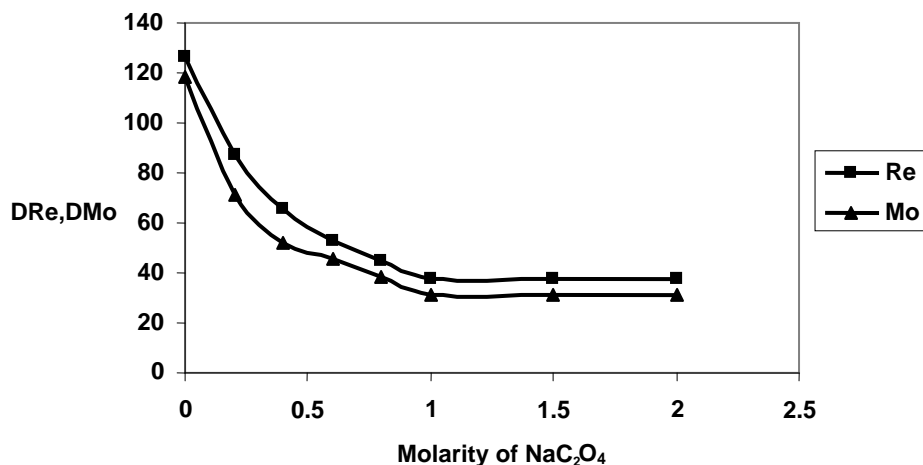
۳-۳- سیستم اسید کلریدریک در دفع یون‌های مولیبدات
 مطابق شکل (۳) که رسم تغییرات ضریب توزیع یون‌های مولیبدات و یون‌های پرنات را بر حسب غلظت اسید کلریدریک نشان می‌دهد، ملاحظه می‌گردد با افزایش غلظت اسید کلریدریک دفع یون‌های مولیبدات و یون‌های پرنات از

۳-۱- دفع یون‌های مولیبدات

در این مرحله از محلول صنعتی با آنالیز مطابق جدول (۱) استفاده شده است. بنابراین در فرآیند جذب یون‌های پرنات و یون‌های مولیبدات به صورت توأم جذب می‌گردند از این نظر می‌توان دفع هر دو عنصر را مورد بررسی قرار داد.

۳-۲- سیستم هیدروکسید سدیم در دفع یون‌های مولیبدات

مطابق شکل (۲) که رسم تغییرات ضریب توزیع یون‌های مولیبدات و یون‌های پرنات را بر حسب غلظت هیدروکسید سدیم نشان می‌دهد ملاحظه می‌گردد، با افزایش غلظت



شکل (۴): ضریب توزیع یون‌های پررنات و یون‌های مولیبدات در دفع یون‌های مولیبدات توسط اگزالات پتاسیم.

کنترل‌کننده نخواهد بود. از طرفی با افزایش غلظت محلول می‌توان دیفوزیون در لایه مرزی و درون رزین را کنترل نمود. بالطبع در شرایطی که غلظت یون‌های مولیبدات یا یون‌های پررنات در دفع ثابت گردیده است، بیانگر حصول شرایط تعادل است که غلظت محلول دفع بیانگر غلظت بهینه خواهد بود که واکنش در کمترین زمان به حالت تعادل رسیده است. در شرایط پیوسته به دلیل حرکت و بالطبع تازه شدن پیوسته محلول دفع امکان برقراری تعادل نبوده از این جهت واکنش دفع به صورت پیوسته تا تخلیه کامل رزین‌های تعویض یونی انجام می‌گیرد که در صورت استفاده از غلظت بهینه بیشترین بازده در دفع حاصل خواهد گردید.

۳-۵- دفع یون‌های پررنات

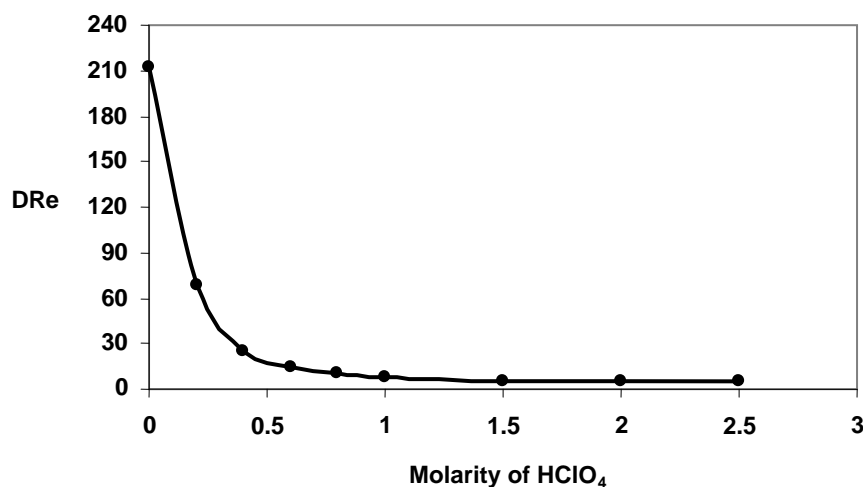
در عمل از آنجایی که هدف حصول به یون‌های پررنات خالص می‌باشد لازم است در مرحله اول دفع یون‌های مولیبدات به طور کامل از رزین جدا گردد و در مرحله دوم دفع فقط یون‌های پررنات بر روی جاذب حضور خواهد داشت، لذا در این بررسی در طراحی آزمایش برای تعیین محلول مناسب دفع در مرحله جذب از محلول مصنوعی صرفاً حاوی یون‌های پررنات مطابق جدول (۱) استفاده گردیده است. بنابراین در مرحله دفع یون‌های پررنات صرفاً یون‌های پررنات دفع خواهد گردید.

رزین افزایش می‌یابد و در یک حدی از غلظت، ۷ M، میزان دفع یون‌های مولیبدات و یون‌های پررنات ثابت مانده است. در این حالت میزان یون‌های مولیبدات دفع شده ۶۱/۸٪ و میزان یون‌های پررنات دفع شده ۳۴/۶٪ می‌باشد.

۳-۴- سیستم اگزالات پتاسیم در دفع یون‌های مولیبدات

مطابق شکل (۴) که رسم تغییرات ضریب توزیع یون‌های مولیبدات و یون‌های پررنات را بر حسب غلظت اگزالات پتاسیم نشان می‌دهد، ملاحظه می‌گردد با افزایش غلظت اگزالات پتاسیم دفع یون‌های مولیبدات و یون‌های پررنات از رزین افزایش می‌یابد و در یک حدی از غلظت، ۱ M، میزان دفع یون‌های مولیبدات و یون‌های پررنات ثابت مانده است. در این حالت میزان یون‌های مولیبدات دفع شده ۲۴/۴٪ و میزان یون‌های پررنات دفع شده ۱۹/۵٪ می‌باشد.

در دفع یون‌های مولیبدات از رزین مطابق شکل (۱) و واکنش (۲) باید مراحل هفت‌گانه آن به ترتیب انجام گیرند از آنجایی که انجام واکنش دفع با توجه به ثابت تعادل ترمودینامیکی آن در دمای انجام آزمایش تا یک حدی انجام خواهد گرفت در بررسی تک‌باری هدف کاهش زمان رسیدن به این مرحله تعادل می‌باشد برای این منظور با بالا گرفتن سرعت متلاطم کردن محلول انتقال محلول به لایه مرزی یا از لایه مرزی به محلول



شکل (۵): ضریب توزیع یون‌های پرنات در دفع یون‌های پرنات توسط اسید پرکلریک.

۳-۹- سیستم اسید سولفوریک در دفع یون‌های پرنات

مطابق شکل (۸) که رسم تغییرات ضریب توزیع یون‌های پرنات را بر حسب غلظت اسید سولفوریک نشان می‌دهد، ملاحظه می‌گردد با افزایش غلظت اسید سولفوریک دفع یون‌های پرنات از رزین افزایش می‌یابد و در یک حدی از غلظت، ۶ M میزان دفع یون‌های پرنات ثابت مانده است. در این حالت میزان یون‌های پرنات دفع شده ۴۴/۸٪ می‌باشد.

۳-۱۰- سیستم تیوسیانات آمونیوم در دفع یون‌های پرنات

مطابق شکل (۹) که رسم تغییرات ضریب توزیع یون‌های پرنات را بر حسب غلظت تیوسیانات آمونیوم نشان می‌دهد، ملاحظه می‌گردد با افزایش غلظت تیوسیانات آمونیوم دفع یون‌های پرنات از رزین افزایش می‌یابد و در یک حدی از غلظت، ۲ M میزان دفع یون‌های پرنات ثابت مانده است. در این حالت میزان یون‌های پرنات دفع شده ۵۱/۷٪ می‌باشد.

۳-۱۱- سیستم نترات آمونیوم در دفع یون‌های پرنات

مطابق شکل (۱۰) که رسم تغییرات ضریب توزیع یون‌های پرنات را بر حسب غلظت نترات آمونیوم نشان می‌دهد، ملاحظه می‌گردد با افزایش غلظت نترات آمونیوم دفع یون‌های پرنات از رزین افزایش می‌یابد و در یک حدی از غلظت، ۲ M میزان دفع یون‌های پرنات ثابت مانده است. در این حالت میزان یون‌های پرنات دفع شده ۶۲٪ می‌باشد.

۳-۶- سیستم اسید پرکلریک در دفع یون‌های پرنات

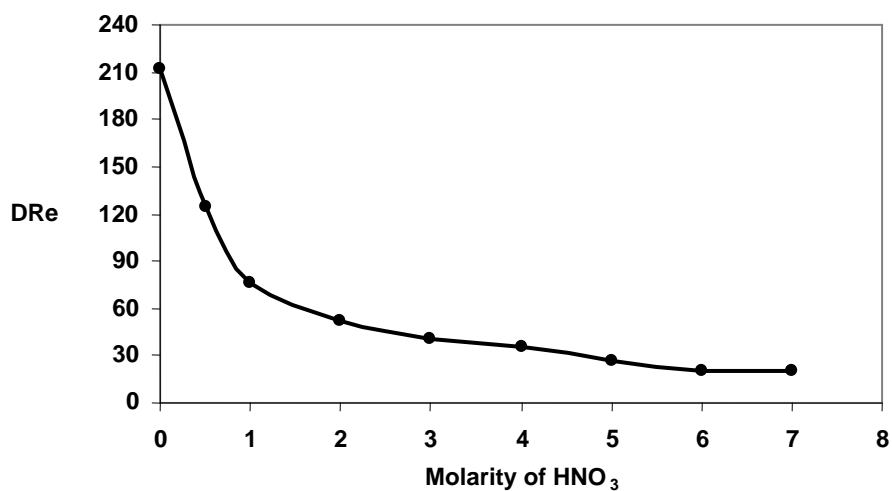
مطابق شکل (۵) که رسم تغییرات ضریب توزیع یون‌های پرنات را بر حسب غلظت اسید پرکلریک نشان می‌دهد، ملاحظه می‌گردد با افزایش غلظت اسید پرکلریک دفع یون‌های پرنات از رزین افزایش می‌یابد و در یک حدی از غلظت، ۱ M میزان دفع یون‌های پرنات ثابت مانده است. در این حالت میزان یون‌های پرنات دفع شده ۷۹/۳٪ می‌باشد.

۳-۷- سیستم اسید نیتریک در دفع یون‌های پرنات

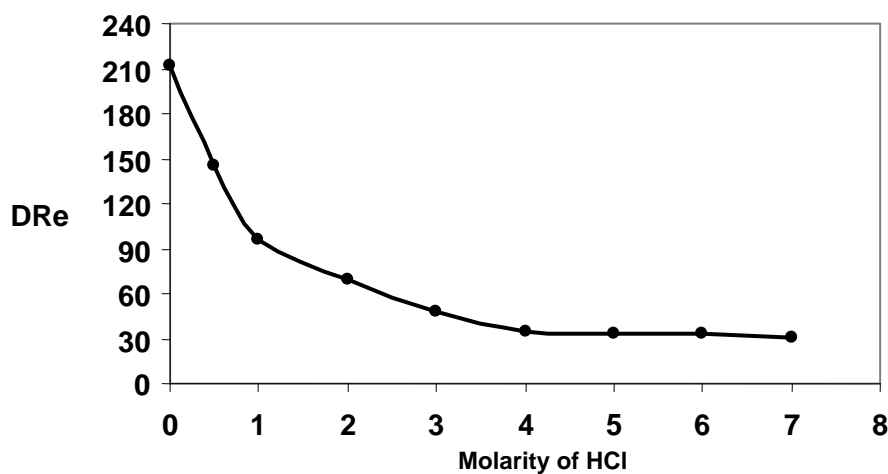
مطابق شکل (۶) که رسم تغییرات ضریب توزیع یون‌های پرنات را بر حسب غلظت اسید نیتریک نشان می‌دهد، ملاحظه می‌گردد با افزایش غلظت اسید نیتریک دفع یون‌های پرنات از رزین افزایش می‌یابد و در یک حدی از غلظت، ۶ M میزان دفع یون‌های پرنات ثابت مانده است. در این حالت میزان یون‌های پرنات دفع شده ۵۰٪ می‌باشد.

۳-۸- سیستم اسید کلریدریک در دفع یون‌های پرنات

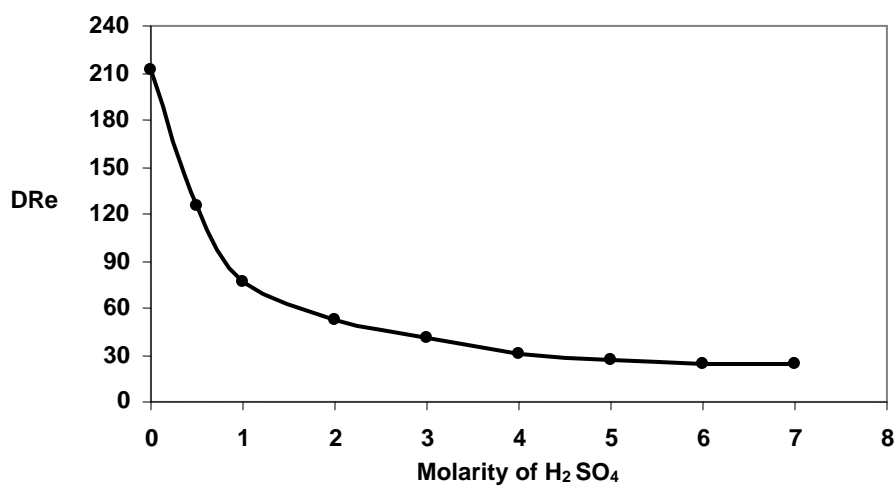
مطابق شکل (۷) که رسم تغییرات ضریب توزیع یون‌های پرنات را بر حسب غلظت اسید کلریدریک نشان می‌دهد، ملاحظه می‌گردد با افزایش غلظت اسید کلریدریک دفع یون‌های پرنات از رزین افزایش می‌یابد و در یک حدی از غلظت، ۵ M میزان دفع یون‌های پرنات ثابت مانده است. در این حالت میزان یون‌های پرنات دفع شده ۳۷/۹٪ می‌باشد.



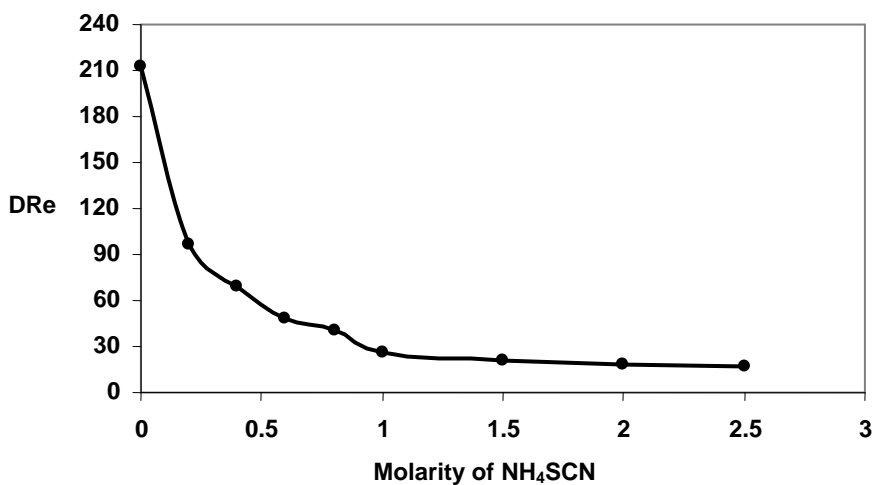
شکل (۶): ضریب توزیع یون‌های پرنات در دفع یون‌های پرنات توسط اسید نیتریک.



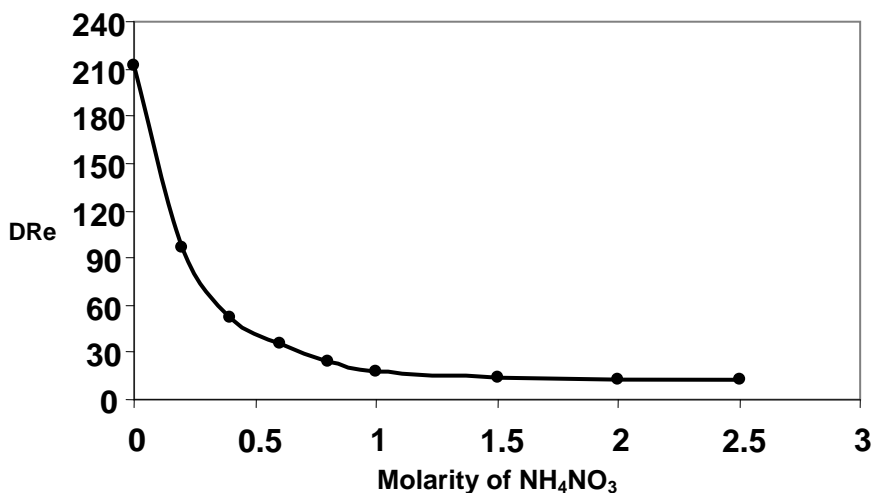
شکل (۷): ضریب توزیع یون‌های پرنات در دفع یون‌های پرنات توسط اسید کلریدریک.



شکل (۸): ضریب توزیع یون‌های پرنات در دفع یون‌های پرنات توسط اسید سولفوریک.



شکل (۹): ضریب توزیع یون‌های پررئات در دفع یون‌های پررئات توسط تیوسیانات آمونیوم.



شکل (۱۰): ضریب توزیع یون‌های پررئات در دفع یون‌های پررئات توسط نترات آمونیوم.

۴- نتیجه گیری

۱- در دفع یون‌های مولبیدات مناسب‌ترین محلول‌های دفع به ترتیب هیدروکسید سدیم (۷ M)، اسید کلریدریک (۷ M) و اگزالات پتاسیم (۱ M) بوده که به ترتیب ۹۱/۱٪، ۶۱/۸٪ و ۲۴/۴٪ یون‌های مولبیدات را دفع نموده‌اند.

۲- در دفع یون‌های پررئات مناسب‌ترین محلول‌های دفع به ترتیب اسید پرکلریک (۱ M)، نترات آمونیوم (۲ M)، تیوسیانات آمونیوم (۲ M)، اسید نیتریک (۶ M)، اسید سولفوریک (۶ M) و اسید کلریدریک (۵ M) بوده که به ترتیب

در دفع یون‌های پررئات از رزین نیز مطابق شکل (۱) و بر اساس واکنش (۲) لازم است، مراحل هفت‌گانه به ترتیب انجام گیرند. بنابراین در هر کدام از سیستم‌های دفع یون‌های پررئات ثابت بودن میزان دفع یون‌های پررئات با افزایش غلظت عامل دفع بیانگر به تعادل رسیدن واکنش دفع یون‌های پررئات در شرایط کاری بوده و غلظت مزبور غلظت مناسب برای عامل دفع مورد بررسی می‌باشد.

- [3] K. Leszczynska, G. Benke, A. Chmielarz, S. Krompiec, S. Michalik, "Synthesis of Perrhenic Acid Using Ion Exchange Method", Hydrometallurgy, pp. 289-296, 2007.
- [4] X. Lan, S. Liang, Y. Song, "Recovery of Rhenium from Molybdenite Calcine by a Resin-in-Pulp Process", Hydrometallurgy, pp. 133-136, 2006.
- [5] M. Mozammel, S. K. Sadrezaad, E. Badamh, E. Ahmadi, "Breakthrough Curves for Adsorption and Elution of Rhenium in Acolumn Ion Exchange System", Hydrometallurgy, pp. 17-23, 2007.
- [6] S. Zengnian and Y. Minghua, "Adsorption of Rhenium with Anion Exchange Resin D318", Chinese Journal of Chemical Engineering, 18(3), pp. 372-376, 2010.
- [7] C. Xiang, C. Yao and X. WU, "Adsorption of Rhenium on 4-Amino 1,2,4-Triazole Resin, Hydrometallurgy, pp. 221-226, 2008.

۶- پی نوشت

1- Amberlite

۳/۷۹، ۶۲/۷، ۵۱/۷، ۵۰/۸، ۴۴/۸ و ۳۷/۹ یون‌های مولیبدات را دفع نموده‌اند.

۳- در عمل پروسه‌های صنعتی به صورت پیوسته طراحی می‌گردند که در این حالت نیز فرآیند تبادل یونی همان مراحل شرایط ناپیوسته را دارد. بنابراین مناسب‌ترین محلول‌های دفع یون‌های مولیبدات و یون‌های پررئات در شرایط ناپیوسته برای شرایط پیوسته نیز قابلیت کاربرد خواهد داشت.

۵- مراجع

- [1] L. D. Benefield and et al, "Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment", Prentice-Hall, Inc, Englewood Clifes, 1982.
- [2] F. Habashi, "A Textbook of Hydrometallurgy", Metallurgie Extractive Quebec. Eng., 1993.