



Investigation of rhenium adsorption isotherm from two-component solutions by Dowex 21K and desorption tests using alkaline solutions

M. B. Fathi^{1*}, B. Rezaei², A. R. Azadmehr²

¹Mining Department, Engineering Faculty, Urmia University, Urmia, Iran

²Mining Engineering Faculty, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

Review History:

Received: Jul. 15, 2021

Revised: Apr. 24, 2022

Accepted: Aug. 06, 2022

Available Online: Aug. 27, 2022

Keywords:

Rhenium

Molybdenum

Dowex 21K resin

Isothermal equations

Desorption tests, Ammonium acetate

ABSTRACT: Nowadays, solutions and effluents resulting from the activities of mineral processing plants and related industries can be considered one of the most important resources for the production of valuable elements. Examining the extraction method and improving it, in addition to reducing the needs of modern industries, can be considered one of the effective methods in controlling wastes and reducing environmental concerns. In this study, in the presence of molybdenum the adsorption behavior of rhenium on the Dowex 21K resin from pregnant solutions, in conditions very close to copper-containing solutions resulting from heap leaching, was investigated by Freundlich, Temkin, Dubinin – Radushkevich and Langmuir isothermal equations. The results showed that in the case of one-component solutions, the fit of the data obtained from static experiments on the mentioned equations is most consistent with the Freundlich equation and in the case of two-component conditions with its expanded form. Examination of resin capacity changes in the two conditions showed that due to the presence of the second component, competition between the existing ions, the resin capacity is reduced by about 47%. Also, the examination of ammonium acetate (0.5 M) on desorption of adsorbed ions from seven resin samples loaded showed that after 7 hours, more than 92% of molybdenum was released from the resin, while during this period, the amount of rhenium desorption no more than 13% was obtained.

1- Introduction

One of the main problems in recovering rhenium is its low concentration and its interaction with molybdenum anionic compounds. In general, rhenium-molybdenum solutions always have higher molybdenum than rhenium, and these ions can be absorbed by the resin and reduce the loading of rhenium [1, 2]. In general, it can be said that perchlorate ions can be absorbed by strong basic resins, but in the step of elution a large volume of corrosive and toxic solutions such as 6 normal nitric acid, 1 normal perchloric acid, is necessary to release the percentage of rhenium from the charged resin [3]. After absorbing rhenium on each of the resins, it is usually washed using sodium or ammonium hydroxide solutions, which finally results in sodium or ammonium perchlorate solutions [4]. In order to increase the efficiency of rhenium washing from non-porous resins, the effect of operating parameters can also be investigated [5]. The results of research on the effect of temperature changes, the concentration of ammonia solution and replacing part of the washing solution with ethanol on the efficiency of washing rhenium from A172 resin (in both fully saturated and semi-saturated conditions) showed that washing rhenium from this type of resin is optimized and increased only by chemical changes of the desorbed solution (decrease of dielectric

constant and other cases) [6, 7].

In this research, in order to determine the behavior pattern of rhenium adsorption from two-component rhenium-molybdenum solutions on alkaline resin with gel structure, Dowex 21K, first by isothermal models, the behavior of rhenium adsorption in single-component static conditions and then in the presence of the most effective competing ions (Mo⁶⁺) was investigated, then for the first time, desorption experiments were performed on charged rhenium-molybdenum resins, using an accessible compound with relatively high alkaline strength (ammonium acetate = 4.8 pKa).

2- Methodology

Equilibrium isotherm adsorption tests in a discontinuous system and by 100 ml erlenmeyer flasks containing 0.05 grams (gr) of adsorbent and 50 ml (ml) of rhenium metal ion solution with concentrations of 25, 80, 120, 150 and 250 mg/L (ppm) absorption were performed. In order to reduce the effect of the most serious competitor in the process of rhenium absorption and also to approach the conditions of industrial solutions, the concentration of molybdenum ions is always considered five times the concentration of perchlorate ions, the pH of the environment in each series of experiments

*Corresponding author's email: mb.fathi@urmia.ac.ir



is adjusted by sulfuric acid at an approximate value of 0.5, and also the stirrer speed was set at 200rpm.

To determine the capacity of the resin, the amount of absorbed metal ions was determined from the difference between the initial and final concentration of the solution, and the following equation was used in all experiments:

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{W} V \quad (1)$$

where C_0 is the initial ion concentration in the solution (ppm), C_e is the equilibrium concentration measured after the absorption process (ppm), V is the total volume of the solution in the system (l), and W is the weight of the adsorbent or dry resin used in the process (gr) [8, 9].

For desorption tests, at first, 7 samples of resins were charged in the same conditions as the competitive absorption tests in the industry, especially the solutions obtained in the washing of copper minerals ($Mo/Re = 5$), and then after washing the resins with distilled water, desorption tests were performed using 50 ml of 0.5 M ammonium acetate.

Equilibrium data after analyzing the concentration of the element involved (rhenium or molybdenum) in the examined samples, on the linear form of Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich and Langmuir models, were fitted and after deriving the equation of the fitting line, the corresponding constants were calculated and determined[6].

$$\text{Langmuir: } \frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max} K_L} \quad (2)$$

$$\text{Freundlich: } \log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3)$$

$$\text{Temkin: } q_e = \frac{RT}{b} \ln A + \frac{RT}{b} \log C_e \quad (4)$$

$$\text{D-R: } \ln q_e = \ln q_m - \beta \left[RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \right]^2 \quad (5)$$

$$, E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}}$$

Where C_e concentration in the liquid phase in equilibrium with the concentration in the solid phase (mg/g); q_e concentration in the solid phase in equilibrium with the concentration in the liquid phase (mg/g); q_m final adsorption capacity (mg/g); k equilibrium constant in (L.mg); Freundlich constant K_F related to adsorption capacity (L.mg⁻¹); $1/n$ heterogeneity factor; The surface adsorption energy constant β (mol²/j²) is proportional to the average adsorption energy per mole of adsorbent that is transferred to the solid surface over an unlimited distance in the solution. A Temkin's constant is equivalent to the bond constant related to the maximum bond energy between the adsorbed substance and the adsorbent (L/mg), and b is the constant related to the heat of adsorption (Jmol⁻¹) [9].

Also, 4 generalized models according to equations (6-9) were used to analyze absorption systems in competitive conditions[10, 11].

$$\text{Extended Langmuir: } q_{e,i} = \frac{q_{\max,i} K_{L,i} C_{e,i}}{1 + \sum_{j=1}^N K_{L,j} C_{e,j}} \quad (6)$$

$$\text{Modified Langmuir: } q_{e,i} = \frac{q_{\max,i} K_{L,i} (C_{e,i} / \eta_i)}{1 + \sum_{j=1}^N K_{L,j} (C_{e,j} / \eta_j)} \quad (7)$$

$$\text{Extended Freundlich: } q_{e,i} = \frac{K_{F,i} C_{e,i}^{n_i + x_i}}{\sum_{j=1}^N C_{e,i}^{x_i} + y_i C_{e,j}^{z_i}} \quad (8)$$

$$\text{Langmuir-Freundlich: } q_{e,i} = \frac{a_i C_{e,i}^{1/m_i}}{\sum_{j=1}^N b_j C_{e,j}^{1/m_j}} \quad (9)$$

where $q_{e,i}$ is the equilibrium value of the i^{th} component in the system, $C_{e,i}$ is the equilibrium concentration of the i^{th} component, $C_{e,j}$ ($j=1, 2, \dots, N$; (N is the number of components in the system), the equilibrium concentration of each component is in the system. $K_{L(i,j)}$ and ($K_{F(i,j),n_i}$) are the constants of the two Langmuire and Freundlich models and $q_{\max,i}$ is the maximum absorption capacity of the i^{th} component.

3- Results and Discussion

Equilibrium adsorption tests of both elements from the single-component systems were performed and after measuring the final concentration, the corresponding data were calculated and extracted with the equilibrium isotherm equations and parameters of each model (Table 1).

According to the values of the maximum absorption capacity (q_m) suggested by this model (Langmuir) for both ions, it is clear that this resin shows a high capacity for molybdenum compared to rhenium due to having a type four amine agent. This tendency is determined by comparing the numerical values of K_1 for two elements, 5 versus 1/2. This difference shows that under the investigated conditions (non-competitive), molybdenum ions show a high affinity for adsorption using Dowex compared to rhenium. As can be seen from the data table of the used models, the value of E in the D-R model for both resins is higher than 8 kJ/mol, which indicates the dominant role of chemical absorption in the process.

In the binary-absorption systems, according to the error values and the calculated correlation coefficient, the results (Table 2) show that the Extended Freundlich model can be used in the competitive system to predict the simultaneous adsorption of rhenium and molybdenum.

In the separation experiments, under completely competitive conditions, in order to investigate the effect of the type of solution on the separation rate, it was tried to use a compound with a relatively strong alkaline power and also available, which ammonium acetate ($pK_a = 4.8$) was selected and then desorption experiments were performed with a concentration of 0.5 M. For absorption tests, as previously described, at first, 7 samples of charged resins using rhenium and molybdenum ions were selected, and then after washing with distilled water, desorption tests were performed using 50 ml of 0.5 M ammonium acetate.

Table 1. Constants of isotherm models for the adsorption of rhenium and molybdenum on Dowex resin from single component system

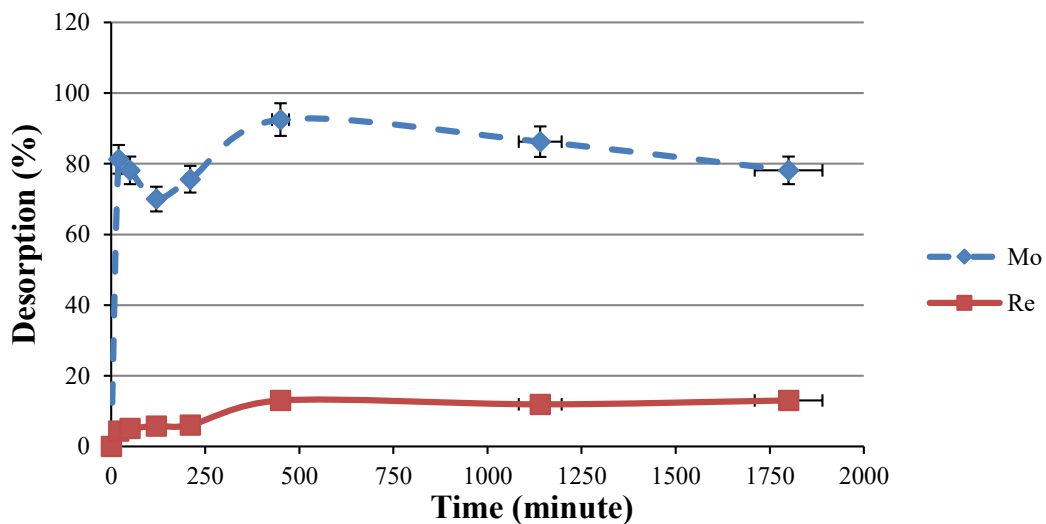
Model	Mo	Re	Cons.
Langmuir	235	147.16	$q_{max} (mg g^{-1})$
	5	2.1	$K_i(L mg^{-1})$
	0.963	0.978	R^2
Freundlich	276.35	69.04	$K_f((mg/g)/(mg/l)^{1/n})$
	1.18	2.16	n
	0.982	0.989	R^2
Temkin	38.29	23.16	$A(L mg^{-1})$
	62.91	86.32	$b(J mg^{-1})$
	0.973	0.962	R^2
D-R	0.096	0.003	$q_m(mg g^{-1})$
	4.2	2.9	$\beta(mol^2 kJ^{-2}) (*10^{-9})$
	10.89	12.97	$E(kJ mol^{-1})$
	0.961	0.995	R^2

Table 2. Two-component isotherm constants for simulating simultaneous adsorption of rhenium and molybdenum on Dowexk21 resin

Model/ element	Extended Langmuir		Modified Langmuir				
	RMSE	R^2	η_i	RMSE	R^2		
Re	17.34	0.125	233.8	2.449	0.9453		
Mo	45.17	0.198	821	27.73	0.782		
Extended Freundlich							
	x_i	y_i	z_i	RMSE	R^2		
Re	-2.13	78.56	-0.39	1.62	0.9841		
Mo	-3.78	0.24	-3.32	2.31	0.9765		
Langmuir-Freundlich							
	a_i	m_i	m_j	b_i	b_j	RMSE	R^2
Re	67	3.013	1.163e+4	2.651	16.7	4.064	0.6964
Mo	276	4.16	3.566	-44.8	37.23	26.15	0.4373

Table 3. The results of simultaneous desorption of rhenium and molybdenum adsorbed from Dowex resin using 0.5 M ammonium acetate

Time (minute)	Re(mg/l)	Desorption (%)	Mo(mg/l)	Desorption (%)
0	0	0	0	0
20	3.2	4.38	130	81.25
50	3.7	5.07	125	78.125
120	4.2	5.75	112	70
210	4.4	6.03	121	75.625
450	9.5	13.01	148	92.15
1140	8.7	11.92	138	86.25
1800	9.5	13.01	125	78.125

**Fig. 1. The changes in the simultaneous washing of rhenium and molybdenum from Dowex resin using 0.5 M ammonium acetate**

The absorption results are given in Table 3 and Figure 1. As the results show, it can be concluded that after about 7 hours, more than 92% of molybdenum adsorbed releases, and in this condition, only about 12% of rhenium is washed and released. By comparing the values of E in the D-R model for each metal, it can be understood that the desired parameter value for rhenium is higher than for molybdenum.

4- Conclusions

Examining the adsorption isotherm of rhenium and molybdenum ions from very similar real solutions produced in the industry, especially the copper industry ($Mo/Re=5$), on a strong non-porous ion exchange resin showed that in both single-component and binary-systems, the presence of ions,

the exchange behavior of the process follows the Freundlich model, which can be used in the first step to evaluate and describe the process, as well as to analyze and optimize an absorption system and determine its capacity. The analysis of the data obtained from the investigated models showed that in single-component conditions, Dowex 21K resin has a great affinity to bind with molybdenum polyanions, due to the presence of quaternary amine function in its structure, so that according to the maximum absorption capacity (q_m) calculated from the Langmuir model, this value was obtained for molybdenum ions more than rhenium ions ($Mo:235$, $Re:147 \text{ mg/gr}^{-1}$). This phenomenon caused that in competitive adsorption conditions, the presence of molybdenum ions decreased by 47% the capacity of the resin to absorb rhenium.

Also, the investigation of the separation of absorbed ions from 7 samples of charged resins by ammonium acetate with strong basicity and concentration of 0.5 M showed that this compound can effectively release more than 92% of molybdenum ions. This high volume of separation of molybdenum ions can be explained by comparing the value of E calculated from the D-R model for the studied ions, which value is higher for rhenium ions than molybdenum, and this indicates the high amount of energy required to break the bond between rhenium ions and the existing agents.

References

- [1] L. Zhang, X.Q. Jiang, T.C. Xu, L.J. Yang, Y.Y. Zhang, H.J. Jin, Sorption characteristics and separation of rhenium ions from aqueous solutions using modified nano-Al₂O₃, *Industrial & engineering chemistry research*, 51(15) (2012) 5577-5584.
- [2] M. Mozammel, S.K. Sadrnezhaad, E. Badami, E. Ahmadi, Breakthrough curves for adsorption and elution of rhenium in a column ion exchange system, *Hydrometallurgy*, 85(1) (2007) 17-23.
- [3] M. Mikhaylenko, A. Blokhin, Ion exchange resins tailored for effective recovery and separation of rhenium, molybdenum and tungsten, in: 2012 SME Annual Meeting and Exhibit 2012, SME 2012, Meeting Preprints, 2012, pp. 750-756.
- [4] A. Blokhin, E. Maltseva, J.V. Murashkin, M. Pleshkov, M. Mikhaylenko, Sorption recovery of rhenium from acidic sulfate and mixed nitrate-sulfate solutions containing molybdenum, in: 7th International symposium on technetium and rhenium-science and utilization. Book of abstracts, 2011.
- [5] J. Van Deventer, Selected ion exchange applications in the hydrometallurgical industry, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 29(5-6) (2011) 695-718.
- [6] E. Mal'tseva, A. Blokhin, Y.V. Murashkin, Specific features of rhenium desorption from weakly basic anion exchangers Purolite A170 and Purolite A172 with ammonia solutions, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 85(7) (2012) 1034-1040.
- [7] M.B. Fathi, B. Rezai, E.K. Alamdari, R.D. Alorro, Mechanism and equilibrium modeling of Re and Mo adsorption on a gel type strong base anion resin, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 90(9) (2017) 1504-1513.
- [8] E. Ugwu, O. Tursunov, D. Kodirov, L. Shaker, A. Al-Amiery, I. Yangibaeva, F. Shavkarov, Adsorption mechanisms for heavy metal removal using low cost adsorbents: A review, in: *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, IOP Publishing, 2020, pp. 012166.
- [9] D. Ouyang, Y. Zhuo, L. Hu, Q. Zeng, Y. Hu, Z. He, Research on the adsorption behavior of heavy metal ions by porous material prepared with silicate tailings, *Minerals*, 9(5) (2019) 291.
- [10] N. Ayawei, A.N. Ebelegi, D. Wankasi, Modelling and interpretation of adsorption isotherms, *Journal of chemistry*, 2017 (2017).
- [11] G.P. Jeppu, T.P. Clement, A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects, *Journal of contaminant hydrology*, 129 (2012) 46-53.

HOW TO CITE THIS ARTICLE

M. B. Fathi, B. Rezai, A. R. Azadmehr, *Investigation of rhenium adsorption isotherm from two-component solutions by Dowex 21K and desorption tests using alkaline solutions*, *Amirkabir J. Civil Eng.*, 54(11) (2023) 849-854.

DOI: 10.22060/ceej.2022.20269.7384





بررسی ایزوترم جذب رنیوم از محلول‌های دو جزئی با استفاده از Dowex 21K و آزمون‌های واجدبی به کمک محلول‌های قلیایی

محمد باقر فتحی^{۱*}، بهرام رضایی^۲، امیررضا آزادمهر^۲

۱- دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

۲- دانشکده مهندسی معدن، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران.

تاریخچه داوری:

دریافت: ۱۴۰۰/۰۴/۲۴

بازنگری: ۱۴۰۱/۰۲/۰۴

پذیرش: ۱۴۰۱/۰۵/۱۵

ارائه آنلاین: ۱۴۰۱/۰۶/۰۵

کلمات کلیدی:

رنیوم

مولیبدن

رزین داوکس ۲۱K

معادلات ایزوترمیک

آزمایش‌های واجدبی

استات آمونیوم

خلاصه: امروزه محلول‌ها و پساب‌های ناشی از فعالیت کارخانه‌های فرآوری مواد معدنی و صنایع وابسته می‌تواند یکی از مهم‌ترین منابع جهت تولید عناصر با ارزش تلقی شود که بررسی روش استخراج و بهبود آن علاوه بر کاهش تامین نیازهای صنایع پیشرفته و به روز می‌تواند به عنوان یکی از روش‌های موثر در کنترل باطله‌ها و کاهش دغدغه‌های محیط زیستی تبدیل شود. در این تحقیق رفتار جذب رنیوم بر روی رزین داوکس ۲۱K از محلول‌های باردار و در حضور مولیبدن، در شرایط کاملاً نزدیک به محلول‌های حاوی مس حاصله از عملیات فروشویی توده‌ای، با استفاده از معادلات ایزوترمیک لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دوبنین رادشکوچ مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که در شرایط جذب تک جزئی، برآزش داده‌های به دست آمده از آزمایش‌های استاتیکی بر روی معادلات مذکور بیشترین انطباق را با معادله فروندلیچ و در شرایط دو جزئی با مدل تعمیم یافته آن دارند. بررسی تغییرات ظرفیت رزین در دو شرایط مذکور نشان داد که به واسطه حضور جزء دوم، به دلیل رقابت ایجاد شده بین یون‌های موجود، ظرفیت رزین تا حدود ۴۷٪ کاهش پیدا می‌کند. همچنین آزمایش‌های واجدبی از هفت نمونه رزین باردار شده با یون‌های رنیوم-مولیبدن با استفاده از استات آمونیوم ۰/۵ مولار نشان داد که بعد از گذشت ۷ ساعت بیش از ۹۲٪ مولیبدن از روی رزین آزاد می‌شود در حالی که در این مدت میزان واجدبی رنیوم موجود بر روی رزین بیشتر از ۱۳٪ حاصل نشد.

۱- مقدمه

مولیبدن پرفیری دارد [۵-۳]. در چند دهه اخیر قیمت این فلز رشد چشمگیری داشته است ($1800 \text{ kg}/\$$) که این امر ناشی از کاربردهای وسیع و کلیدی مذکور آن در صنایع امروزی و کمیاب بودن این عنصر شده است [۶]. بنابراین در این شرایط کشف منابع جدیدی از این عنصر و در ادامه تدوین و بهبود روش استخراج آن می‌تواند کمک شایانی برای تامین نیازهای روز افزون بشریت داشته باشد. روش‌های زیادی برای استخراج فلز رنیوم وجود دارد ولی در حال حاضر تکنولوژی ترجیحی برای بازیابی آن جذب انتخابی یون‌های پرنرات با استفاده از رزین تعویض یونی می‌باشد. این روش به دلیل ظرفیت بالای رزین نسبت به وزن یا حجم آن در مقایسه با سایر روش‌ها و همچنین تمایل شدید یون پرنرات به این رزین‌ها ترجیح داده می‌شود [۹-۷]. یکی از مشکلات اصلی در بازیابی رنیوم غلظت پائین و تداخل آن با ترکیبات آنیونی مولیبدن می‌باشد. در حالت کلی محلول‌های رنیوم-مولیبدن، همواره دارای مولیبدن بالاتری نسبت به رنیوم می‌باشند که این یون‌ها می‌توانند جذب رزین شده و باعث کاهش بارگیری رنیوم شوند [۱۱ و ۱۰]. لازم به ذکر است

امروزه انواع روش‌های هیدرومتالورژی به یک ابزار قوی برای جدایش و تصفیه در صنایع تبدیل شده‌اند به طوری که استفاده از آن‌ها دسترسی آسان به فلزات خالص کمیاب خاکی و همچنین فلزاتی نظیر نیکل، کبالت، روی، کادمیم، اورانیوم مولیبدن و رنیوم را میسر می‌سازند. فلز رنیوم که استحصال آن در نتیجه به کارگیری روش‌های مذکور میسر می‌شود از نادرترین عناصر در پوسته زمین می‌باشد به طوری که غلظت آن در لیتوسفر تقریباً $0.01 \text{ mg}/100 \text{ ppb}$ (۱)، ۶۰ هزار بار کمتر از میزان مس تخمین زده شده است [۲ و ۱]. این عنصر در پوسته زمین عمده‌اً ماهیت زمین شناسی گوگرد دوست دارد اما به دلیل فراوانی بسیار کم در پوسته زمین کانی مستقل تشکیل نمی‌دهد بلکه به علت نزدیک بودن شعاع یونی آن (0.63 \AA) به شعاع یونی Mo (0.65 \AA) (تمایل به تمرکز در ساختار سولفیدها به ویژه مولیبدنیت (MoS_2) موجود در کانسارهای مس و

1 Chalcophile

* نویسنده عهده‌دار مکاتبات: mb.fathi@urmia.ac.ir



با نوع متخلخل، به علت تشکیل گروه‌های بازی قوی با ظرفیت بالا از طریق واکنش‌های حاشیه‌ای در حین ساخت این نوع از رزین‌ها می‌باشد. برای مثال، طبق داده‌های تولید کننده، ظرفیت گروه‌های بازی قوی در رزین Puro-lite A172 (رزین غیرمتخلخل) ۱/۱٪ نسبت به ظرفیت کامل تبدلی آن می‌باشد که این معادل ۷/۳۷ mg رنیوم در هر گرم از رزین می‌شود. در حالی که ظرفیت گروه‌های بازی قوی برای نوع متخلخل (Purolite A170)، ۰/۵٪ گزارش شده است که این مقدار معادل ۳/۳۵ mg رنیوم در هر گرم از رزین می‌شود. بعد از جذب رنیوم روی هر کدام از رزین‌ها، معمولاً با استفاده از محلول‌های هیدروکسید سدیم یا آمونیوم شسته می‌شود که در نهایت محلول‌های پررنت سدیم^۴ یا آمونیوم^۵ حاصل می‌شود. به منظور افزایش راندمان شستشوی رنیوم از رزین‌های غیرمتخلخل همچنین می‌توان تاثیر پارامترهای عملیاتی را نیز مورد بررسی قرار داد. نتایج یک تحقیق در خصوص تاثیر تغییرات دما، غلظت محلول آمونیاکی و جایگزینی بخشی از محلول شستشو با اتانول بر روی کارایی شستشوی رنیوم از رزین A172 (در هر دو شرایط اشباع کامل و نیمه اشباع) نشان داد که شستشوی رنیوم از روی این نوع از رزین‌ها فقط با تغییرات شیمیایی محلول واجذب (کاهش ثابت دی التریک و موارد دیگر)، بهینه و افزایش می‌یابد [۱۵].

در این تحقیق به منظور تعیین الگوی رفتار جذب رنیوم از محلول‌های دو جزئی رنیوم-مولیبدن بر روی رزین بازی با ساختار ژلاتینی Dowex 21K، ابتدا به وسیله مدل‌های ایزوترمیک، رفتار جذب رنیوم در شرایط استاتیکی تک جزئی و در ادامه در حضور موثرترین یون‌های رقیب (Mo) مورد بررسی قرار گرفت، سپس برای اولین بار آزمایش‌های واجذب از روی رزین‌های باردار شده رنیوم-مولیبدن، با استفاده از یک ترکیب قابل دسترس با قدرت بازی نسبتاً بالا (استات آمونیوم $pK_a = 4/8$) انجام شد.

۲- مواد و آزمایش‌ها

۲-۱- مواد و روش آنالیز

به منظور تهیه محلول‌های استاندارد حاوی رنیوم، مولیبدن و استات آمونیوم، از نمک ترکیبات تهیه شده از شرکت مرک آلمان (Mreck) استفاده شد. رزین مورد مطالعه صنعتی Dowex 21K از شرکت داوکس تهیه شد که مشخصات فیزیکی و شیمیایی آن در جدول ۱ آورده شده است [۱۶]. آنالیز یون‌های درگیر به روش ICP-OES و از دستگاه با مدل Optima 7300 DV Perkin Elmer استفاده شد.

که آهن و دیگر فلزات غیر آهنی به دلیل فرم حضور کاتیونی آن‌ها در pH مورد مطالعه، هیچ تاثیری در جذب رنیوم از محلول‌های اسیدی به روش تبادل یونی ندارند.

مولیبدن همواره تمایل به تشکیل آنیون‌های پلیمری دارد که اندازه و سرعت تشکیل آن به pH و غلظت محلول بستگی دارد. آقای پوپ^۱ حضور عناصر مذکور در بازه وسیعی از pH را به این صورت تشریح کرده است که در pH بالای ۷-۷/۵ مولیبدن به شکل آنیون مونومری MoO_4^{2-} ، در بازه ۲ تا ۶ فرم‌های پلیمری شده مولیبدن مانند $Mo_8O_{26}^{4-}$ و در pH های زیر ۲، گونه‌های MoO_2^{+2} ، $Mo_2O_5^{+2}$ و $Mo_3O_8^{+2}$ ظاهر می‌شوند. با افزایش میزان اسیدیته محلول سهم فرم‌های کاتیونی مولیبدن بیشتر می‌شود. در این شرایط همچنین می‌تواند کمپلکس‌های اسیدی مانند $MoO_2(SO_4)_2^{-2}$ تولید شود [۱۳ و ۱۲].

همانطور که گفته شد تحت شرایط اسیدی قوی تا ضعیف، مولیبدن یا به صورت آنیون خیلی بزرگ و یا به فرم کاتیونی در محلول حضور دارد. در حالی که رنیوم در این شرایط همواره به شکل آنیون کوچک پررنت (ReO_4^-) می‌باشد. بنابراین با استفاده از تاثیر غربالی اندازه آنیون‌ها، رنیوم می‌تواند به طور موثر از مولیبدن با استفاده از یک رزین با ساختار غیرمتخلخل جدا شود. به دلیل اندازه کوچک این آنیون، رنیوم می‌تواند به راحتی به داخل بستر رزین نفوذ کرده در حالی که آنیون‌های بزرگ مولیبدن در صورت حضور در محلول اغلب در سطح رزین جذب می‌شوند. بنابراین انتخاب رزین به ترکیب شیمیایی محلول بستگی دارد.

در حالت کلی می‌توان گفت که یون‌های پررنت می‌توانند به وسیله رزین‌های بازی قوی^۲ جذب شوند ولی در مرحله دفع حجم بالایی از محلول‌های خورنده و سمی واجذب همچون اسید نیتریک ۶ نرمال، اسید پرکلریک ۱ نرمال نیاز است که بتواند درصد رنیوم را از رزین باردار آزاد کند. در مقابل، این عنصر می‌تواند در شرایط نبود یون‌های مزاحم و رقیب با استفاده از رزین‌های بازی ضعیف^۳ نیز جذب شود که در مرحله دفع، محلول‌های قلیایی می‌توانند به راحتی رنیوم را شسته و جدا بکنند [۱۲]. شستشوی کامل رنیوم از روی رزین‌های متخلخل و غیرمتخلخل معمولاً به درجه اشباعیت رزین-فلز بستگی دارد. به طوری که در مورد رزین‌های غیرمتخلخل شستشوی کامل رنیوم از روی آن در شرایط اشباع کامل آن حاصل می‌شود [۱۴ و ۱۳]. به نظر می‌رسد عدم شستشوی کامل رنیوم از رزین‌های تبدلی با ساختار غیرمتخلخل در مقایسه

- 1 Pope
- 2 Strong base anion exchange resins (SBA)
- 3 Weak base anion exchange resins (WBA)

4 $NaReO_4$
5 NH_4ReO_4

جدول ۱. مشخصات فیزیکی و شیمیایی رزین تبادل یونی Dowex 21K

Table 1. Physical and chemical characteristics of Dowex 21K ion exchange resin

مشخصات	
ساختار	Gel type
ماتریکس	Styrene-DVB
گروه عاملی	Quaternary amine
فرم یونی	Cl ⁻
مشخصات فیزیکی/شیمیایی	
ابعاد	۰/۸۰۱-۰/۸۴۱mm
وزن مخصوص	۱/۰۸(g/cm ³)
حفظ رطوبت	در فرم Cl ⁻ ۵۰-۵۸%
ظرفیت کل برای یون‌های پررئات	۲۰۹ mg/g

موجود در سیستم (I) و W وزن جاذب یا رزین خشک به کار رفته در فرآیند (gr) می‌باشد [۱۷ و ۱۸].

برای آزمایش‌های واجذب، در ابتدا ۷ نمونه از رزین‌های داوکس در شرایط مشابه آزمون‌های جذب رقابتی در صنعت، به خصوص محلول‌های حاصله در فروشویی کانی‌های مس (Mo/Re = 5)، باردار شده و در ادامه بعد از شستشوی رزین‌ها با آب مقطر، آزمون‌های واجذب با استفاده از ml ۵۰ از استات آمونیوم ۰/۵ مولار انجام گردید.

۳- تئوری مطالعات ایزوترم تعادلی سیستم‌های دو جزئی (Re-Mo)

معادلات ایزوترمی معمولاً به وسیله یک سری مدل‌هایی ارائه می‌شوند که دارای پارامترهای مشخصی بوده و مقادیر آن‌ها عموماً مشخصات سطحی و میزان گرایش جاذب به یون موجود در سیستم را مشخص می‌کند. در طول چند دهه گذشته، ارائه و توسعه مدل‌ها و تئوری‌های جذب چند جزئی مناسب همواره از موضوعات مورد علاقه محققین بوده است. از مزیت این مدل‌ها این است که شرایط تعادل را به طور تحلیلی و صریح بیان می‌کنند [۱۹-۲۱]. از آنجایی که داشتن اطلاعات در خصوص رفتار جذب یک عنصر در شرایط آزاد و بدون حضور یون‌های رقیب می‌تواند کمک شایانی در تحلیل

۲-۲ روش آزمایش

آزمایش‌های جذب ایزوترم تعادلی در سیستم ناپیوسته و به وسیله ارلن‌های ۱۰۰ میلی‌لیتری (ml) که شامل ۰/۰۵ گرم (gr) جاذب و ۵۰ میلی‌لیتر (ml) از محلول یون فلزی رنیوم با غلظت‌های ۲۵، ۸۰، ۱۲۰، ۱۵۰ و ۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر (ppm) جذب انجام شد. به منظور کاهش تاثیر جدی‌ترین رقیب در فرآیند جذب رنیوم و همچنین نزدیک شدن به شرایط محلول‌های صنعتی، غلظت یون‌های مولیبدن همواره پنج برابر غلظت یون‌های پررئات، pH محیط در هر سری از آزمایش‌ها به وسیله اسیدسولفوریک در مقدار حدودی ۰/۵ تنظیم و نمونه‌ها در شرایط هم‌خوردگی با دور ۲۰۰ دور بر دقیقه (rpm) قرار گرفتند.

برای تعیین ظرفیت رزین، مقدار یون فلزی جذب شده، از اختلاف بین غلظت اولیه و نهایی محلول تعیین و در تمامی آزمایش‌ها از معادله زیر استفاده شد:

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{W} V \quad (1)$$

که در آن C_0 غلظت اولیه یون در محلول (ppm)، C_e غلظت تعادلی اندازه‌گیری شده بعد از انجام فرآیند جذب (ppm)، V حجم کل محلول

$$\text{Extended Langmuir: } q_{e,i} = \frac{q_{\max,i} K_{L,i} C_{e,i}}{1 + \sum_{j=1}^N K_{L,j} C_{e,j}} \quad (۶)$$

$$\text{Modified Langmuir: } q_{e,i} = \frac{q_{\max,i} K_{L,i} (C_{e,i} / \eta_i)}{1 + \sum_{j=1}^N K_{L,j} (C_{e,j} / \eta_j)} \quad (۷)$$

$$\text{Extended Freundlich: } q_{e,i} = \frac{K_{F,i} C_{e,i}^{m_i + x_i}}{\sum_{j=1}^N C_{e,i}^{x_i} + y_i C_{e,j}^{z_i}} \quad (۸)$$

$$\text{Langmuir-Freundlich: } q_{e,i} = \frac{a_i C_{e,i}^{1/m_i}}{\sum_{j=1}^N b_j C_{e,j}^{1/m_j}} \quad (۹)$$

که در آن مقدار تعادلی جزء i ام در سیستم، $C_{e,i}$ غلظت تعادلی جزء i ام، $C_{e,j}$ ($j=1, 2, \dots, N$)؛ تعداد اجزاء موجود در سیستم می‌باشد، $K_{L(i,j)}$ و $K_{F(i,j)}$ ثابت دو مدل لانگمور و فرندلیچ و $q_{\max,i}$ حداکثر ظرفیت جذب جزء i ام می‌باشد. پارامترهای n_i ، $q_{\max,i}$ و $K_{L,F(i,j)}$ از ایزوترم‌های تک جزئی محاسبه می‌شوند. پارامترهای دیگر شامل $m_i, b_j, a_i, z_i, y_i, x_i, \eta_{i,j}$ می‌توانند از برازش داده‌های آزمایشگاهی بر روی مدل‌های مربوطه محاسبه شوند. لازم به ذکر است که ارزیابی صحت و دقت برازش بر روی مدل‌های معرفی شده به کمک مقادیر ضریب همبستگی (R^2) و روش خطای میانگین مربع داده‌ها (RMSE) معادله (۱۰)، محاسبه و تعیین شد [۲۴]:

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_{obs,i} - X_{model,i})^2}{n}} \quad (۱۰)$$

که در آن $X_{obs,i}$ مقدار اندازه‌گیری شده از کارهای آزمایشگاهی می‌باشد.

۴- بحث و نتایج

۴-۱- تحلیل سیستم‌های جذب تک جزئی عناصر

آزمون‌های جذب تعادلی هر دو عنصر از سیستم‌های تک جزئی مربوطه انجام و بعد از اندازه‌گیری غلظت نهایی، داده‌های مربوطه با معادلات ایزوترم تعادلی برازش و پارامترهای مربوط به هر مدل محاسبه و استخراج گردید

شرایط پیچیده و در حضور یون‌های دیگر داشته باشد بنابراین در این مطالعه ابتدا رفتار جذب جداگانه هر کدام از یون‌ها در سیستم‌های تک جزئی مربوط به خود بررسی و در ادامه سیستم جذب دو جزئی با تمرکز بر روی یون‌های هدف، یون‌های رنیوم، مورد بررسی قرار گرفت. به همین منظور داده‌های تعادلی بعد از آنالیز غلظت عنصر درگیر (رنیوم یا مولیبدن) در نمونه‌های مورد بررسی، بر روی فرم خطی ۴ مدل Freundlich, Temkin, Du- binin-Radushkevich و Langmuir (روابط ۲-۵) برازش و بعد از استخراج معادله خط برازش، ثابت‌های مربوط به هر کدام محاسبه و تعیین شد [۱۵].

$$\text{Langmuir: } \frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max} K_L} \quad (۲)$$

$$\text{Freundlich: } \log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (۳)$$

$$\text{Temkin: } q_e = \frac{RT}{b} \ln A + \frac{RT}{b} \log C_e \quad (۴)$$

Dubinin - Radushkevich (D-R):

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \left[RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \right]^2, E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (۵)$$

که در آن:

C_e غلظت در فاز مایع در حال تعادل با غلظت در فاز جامد (mg/g)؛
 q_m غلظت در فاز جامد در حال تعادل با غلظت در فاز مایع (mg/g)؛
 K_F ثابت ظرفیت جذب نهایی (mg/g)؛
 k ثابت تعادل برحسب (L·mg)؛
 $n/1$ فاکتور هتروژنی؛
 β ثابت انرژی جذب سطحی (mol^2/j^2) متناسب است با متوسط انرژی جذب به ازای هر مول از جذب شونده که فاصله نامحدود در محلول تا سطح جامد انتقال می‌یابد. A ثابت تمکین، معادل ثابت پیوند مرتبط با ماکزیمم انرژی پیوند بین ماده جذب شده و جاذب (L/mg)، و b برحسب (Jmol^{-1}) ثابت مرتبط با گرمای جذب می‌باشد [۱۸].

همچنین برای تحلیل سیستم‌های جذب در شرایط رقابتی از ۴ مدل تعمیم یافته مطابق معادلات (۶-۹) استفاده شد [۲۳ و ۲۲].

جدول ۲. ثابت مدل‌های ایزوترمی برای جذب رنیوم و مولیبدن بر روی رزین داوکس از سیستم تک جزئی

Table 2. Constants of isotherm models for adsorption of rhenium and molybdenum on Dowex resin from single component system

مدل	ثابت	Re	Mo
Langmuir	$q_{max} (mg g^{-1})$	۱۴۷/۱۶	۲۳۵
	$K_l (L mg^{-1})$	۲/۱	۵
	R^2	۰/۹۷۸	۰/۹۶۳
Freundlich	$K_f ((mg/g)/(mg/l)^{1/n})$	۶۹/۰۴	۲۷۶/۳۵
	n	۲/۱۶	۱/۱۸
	R^2	۰/۹۸۹	۰/۹۸۲
Temkin	$A (L mg^{-1})$	۲۳/۱۶	۳۸/۲۹
	$B (J mg^{-1})$	۸۶/۳۲	۶۱/۹۱
	R^2	۰/۹۶۲	۰/۹۷۳
Dubinin – Radushkevich (D-R)	$q_m (mg g^{-1})$	۰/۰۰۳	۰/۰۹۶
	$B (mol^2 kJ^{-2}) (*10^{-9})$	۲/۹	۴/۲
	$E (kJ mol^{-1})$	۱۲/۹۷	۱۰/۸۹
	R^2	۰/۹۹۵	۰/۹۶۱

توجه به پارامترهای محاسبه شده در مدل فرندلیچ مقادیر n برای هر دو فلز نشان می‌دهد که جذب آن‌ها از سیستم‌های مربوطه راحت و فرآیند مطلوب بوده است. همچنین بالا بودن مقدار n برای رنیوم، شدت هتروژنی زیاد سطح جاذب برای یون‌های این فلز نسبت به مولیبدن را نشان می‌دهد. از طرف دیگر بالا بودن مقدار K_f برای مولیبدن تأیید کننده جذب بالای آن با استفاده از رزین مورد استفاده می‌باشد.

مدل D-R از دیگر معادلات ایزوترمی می‌باشد که داده‌های آزمایشگاهی به دست آمده با ضریب همبستگی بالایی از این مدل تبعیت کردند. این مدل در حالت کلی جهت تشریح مکانیزم جذب استفاده می‌شود. مقدار ثابت E از این مدل می‌تواند در تعیین فیزیکی یا شیمیایی بودن فرآیند به کار رود. این مقدار نمایانگر میزان میانگین انرژی لازم برای حذف مولکول‌های گونه جذب شده از روی سطح جاذب می‌باشد. زمانی که مقدار E کمتر از $8 kJ/mol$ باشد فرآیند یک فرآیند فیزیکی و زمانی که در بازه $8 kJ/mol - 16 kJ/mol$ باشد یک فرآیند شیمیایی می‌باشد [۲۶]. همانطور که از جدول داده‌های مدل‌های استفاده شده دیده می‌شود این مقدار برای هر دو رزین بالاتر از $8 kJ/mol$ می‌باشد که این نشان دهنده نقش غالب جذب از نوع شیمیایی در فرآیند می‌باشد.

(جدول ۲).

مدل لانگمور از بهترین مدل‌های ایزوترمی برای تشریح جذب یک گونه از محلول‌های آبی می‌باشد. در این مدل فرض بر این است که هیچ فعل و انفعالی بین یون‌های موجود وجود نداشته و به علت توزیع یکنواخت سطوح فعال بر روی جاذب، جذب به صورت تک لایه‌ای انجام می‌شود. با توجه به مقادیر ماکزیم ظرفیت جذب (q_m) پیشنهاد شده از این مدل برای هر دو یون، مشخص است که این رزین به دلیل داشتن عامل آمین نوع چهار، برای مولیبدن ظرفیت بالایی نسبت به رنیوم نشان می‌دهد. که این تمایل به وسیله مقایسه مقادیر عددی K_l برای دو عنصر، ۵ در مقابل ۲/۱، مشخص می‌شود. این اختلاف نشان می‌دهد که در شرایط مورد بررسی (غیررقابتی) یون‌های مولیبدن نسبت به رنیوم میل بالایی برای جذب با استفاده از داوکس از خود نشان می‌دهند.

در حالت کلی پارامترهای مدل فرندلیچ (n, K_f) ثابت‌هایی هستند که به ترتیب تمام فاکتورهای موثر در ظرفیت- شدت جذب و مطلوب بودن فرآیند جذب بر روی جاذب را تشریح می‌کند [۲۵]. زمانی که مقدار n در بازه ۱ تا ۱۰ قرار داشته باشد فرآیند جذب در کلاس مطلوب طبقه‌بندی می‌شود. با

جدول ۳. ثابت‌های ایزوترم دوجزئی برای شبیه‌سازی جذب همزمان رنیوم و مولیبدن بر روی رزین داوکس k21

Table 3. Two-component isotherm constants for simulating simultaneous adsorption of rhenium and molybdenum on Dowex k21 resin

Extended Langmuir		Modified Langmuir			عنصر / مدل		
RMSE	R ²	η_i	RMSE	R ²			
۱۷/۳۴	۰/۱۲۵	۲۳۳/۸	۲/۴۴۹	۰/۹۴۵۳	Re		
۴۵/۱۷	۰/۱۹۸	۸۲۱	۲۷/۷۳	۰/۰۷۸۲	Mo		
Extended Freundlich							
x_i	y_i	z_i	RMSE	R ²			
-۲/۱۳	۷۸/۵۶	-۰/۳۹	۱/۶۲	۰/۹۸۴۱	Re		
-۳/۷۸	۰/۲۴	-۳/۳۲	۲/۳۱	۰/۹۷۶۵	Mo		
Langmuir-Freundlich							
a_i	m_i	m_j	b_i	b_j	RMSE	R ²	
۶۷	۳/۰۱۳	۱/۱۶۳۵+۰۴	۲/۶۵۱	۱۶/۷	۴/۰۶۴	۰/۶۹۶۴	Re
۲۷۶	۴/۱۶	۳/۵۶۶	-۴۴/۸	۳۷/۲۳	۲۶/۱۵	۰/۴۳۷۳	Mo

۴-۲- تحلیل سیستم‌های جذب دو جزئی عناصر

همانند شرایط تشریح شده در بخش روش آزمایش، نمونه‌های مربوطه بعد از گذشت حدود ۲۴ ساعت برداشته و جهت اندازه‌گیری عیارهای تعادلی در محلول نمونه‌ها به آزمایشگاه ارسال شد. پارامترهای ثابت در مدل‌های مذکور، به کمک پردازش داده‌های اولیه در محیط نرم‌افزار MATLAB تعیین شدند که مقادیر آن‌ها در جدول ۳ آورده شده است.

با توجه به مقادیر خطا و میزان ضریب همبستگی محاسبه شده، نتایج نشان می‌دهند که مدل Extended Freundlich می‌تواند در سیستم رقابتی برای پیش‌بینی میزان جذب همزمان رنیوم با مولیبدن به کار گرفته شود.

به منظور بررسی میزان تاثیر حضور یون رقیب در فرآیند جذب رنیوم با استفاده از رزین داوکس، از نسبت $(\frac{q_{e,mix}}{q_e})$ استفاده شد. محاسبه مقدار کسر فوق از نتایج به دست آمده از دو سیستم تک جزئی و دو جزئی نشان داد که در این شرایط جذب رنیوم بیشتر تحت تاثیر قرار گرفته و ظرفیت رزین تا ۴۷٪ $(\frac{q_{e,mix}}{q_e} = ۰/۵۳)$ کاهش می‌یابد که به احتمال زیاد این افت ظرفیت به

علت ساختار ژلی رزین می‌باشد که در این حالت رقابتی با حضور پلی‌آنیون‌های بزرگ مولیبدن بر روی سطح، به یون‌های رنیوم اجازه دسترسی بیشتر به سطوح داخلی داده نمی‌شود و ظرفیت جذب رزین برای یون‌های رنیوم کاهش می‌یابد.

۴-۳- آزمایش‌های واجذبی

بررسی نتایج صورت گرفته در کارهای قبلی نشان می‌دهد که شستشوی توالی یون‌های پررنا و مولیبدن جذب شده بر روی تبادلهای آنیونی قوی همواره در شرایط سخت و با استفاده از حجم بالایی از اسید نیتریک ۶ مولار و اسید پرکلریک امکان‌پذیر می‌باشد [۲۷]. اخیراً محققان روسی در یک روشی برای جذب موثر رنیوم از محلول‌هایی با عیار خیلی پائین (۰/۱ mg/l) و در حضور مولیبدن، رزین‌های بازی قوی را پیشنهاد کردند. آن‌ها در مرحله شستشو، از محلول‌های آلی با ترکیب آمین نوع چهارم استفاده کردند که به نظر می‌رسد استفاده از ترکیبات نیتروژن‌دار با قدرت بازی قوی می‌تواند در جدایش یون‌های درگیر از تبادلهای آنیونی قوی موثر باشد [۲۷].

جدول ۴. جذب همزمان رنیوم و مولیبدن روی رزین داوکس

Table 4. Simultaneous adsorption of rhenium and molybdenum on Dowex resin

عنصر	غلظت اولیه (mg/l)	غلظت تعادلی (mg/l)	مقدار جذب شده (mg/l)
Mo	۵۰۰	۳۴۰	۱۶۰
Re	۱۰۰	۲۷	۷۳

جدول ۵. نتایج واجذبی همزمان رنیوم و مولیبدن جذب شده از رزین داوکس با استفاده از استات آمونیوم ۰/۵ مولار

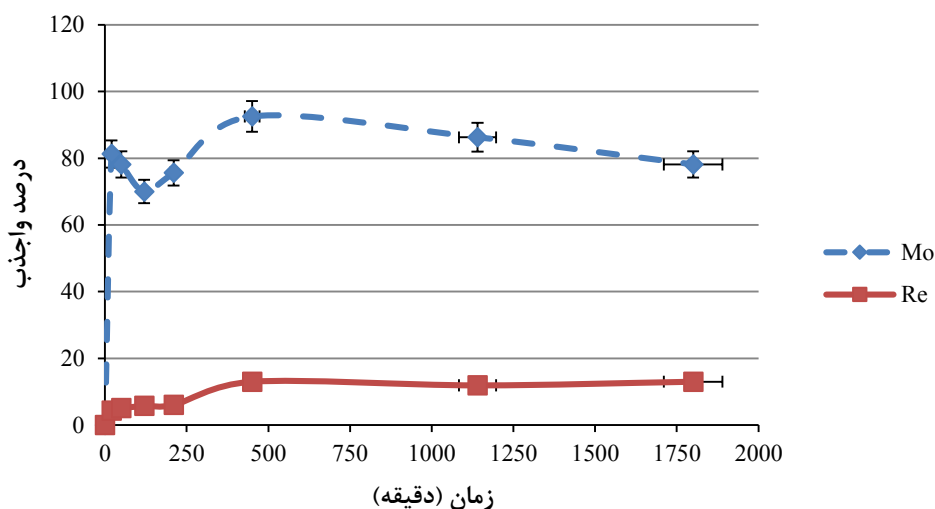
Table 5. The results of simultaneous desorption of rhenium and molybdenum adsorbed from Dowex resin using 0.5 M ammonium acetate.

زمان (دقیقه)	غلظت مولیبدن (mg/l)	درصد واجذب	غلظت رنیوم (mg/l)	درصد واجذب
۰	۰	۰	۰	۰
۲۰	۱۳۰	۸۱/۲۵	۳/۲	۴/۳۸
۵۰	۱۲۵	۷۸/۱۲۵	۳/۷	۵/۰۷
۱۲۰	۱۱۲	۷۰	۴/۲	۵/۷۵
۲۱۰	۱۲۱	۷۵/۶۲۵	۴/۴	۶/۰۳
۴۵۰	۱۴۸	۹۲/۵	۹/۵	۱۳/۰۱
۱۱۴۰	۱۳۸	۸۶/۲۵	۸/۷	۱۱/۹۲
۱۸۰۰	۱۲۵	۷۸/۱۲۵	۹/۵	۱۳/۰۱

برای آزمایش‌های جدایش‌های جذب، همانطور که قبلاً تشریح شد در ابتدا ۷ نمونه از رزین‌های باردار شده با استفاده از یون‌های رنیوم و مولیبدن (مطابق شرایط جدول ۴) انتخاب و در ادامه بعد از شستشوی آن‌ها با آب مقطر، آزمون‌های واجذبی با استفاده از ۵۰ ml از استات آمونیوم ۰/۵ مولار انجام گردید. نتایج واجذبی در جدول ۵ و شکل ۱ آورده شده است. همچنین در نمودار فوق تغییرات دقیق میزان عناصر آزاد شده در زمان‌های مربوطه ارائه شده است.

از این نمودار می‌توان نتیجه گرفت که بعد از گذشت حدود ۷ ساعت بیش از ۹۲٪ مولیبدن جذب شده وارد محلول می‌شود که در این شرایط تنها حدود ۱۲٪ از رنیوم شسته شده و آزاد می‌شود. با مقایسه مقادیر E در مدل D-R برای هر فلز، می‌توان فهمید که مقدار پارامتر مورد نظر برای رنیوم بیشتر از مولیبدن می‌باشد. همانطور که پیشتر ذکر شد از آنجایی که این پارامتر در مدل D-R بیانگر میزان میانگین انرژی لازم برای حذف مولکول‌های گونه جذب شده از

در آزمایش‌های جدایش رنیوم-مولیبدن جذب شده در شرایط کاملاً رقابتی، به منظور بررسی تاثیر نوع محلول در میزان جدایش، سعی بر آن شد که از یک ترکیب با قدرت بازی نسبتاً بالا و همچنین قابل دسترس استفاده شود که در این راستا استات آمونیوم ($pK_a = 4/8$) انتخاب و آزمایش‌های واجذبی با غلظت ۰/۵ مولار از آن انجام شد. لازم به ذکر است که اصطلاح pK_a لگاریتم منفی ثابت تفکیک یک اسید (K_a) می‌باشد که به عنوان معیار کمی برای مشخص کردن میزان شدت اسیدیته (ضعیف یا قوی) آن ترکیب می‌تواند به کار برده شود. استفاده از این نماد به این دلیل رایج می‌باشد که مقدار عددی ثابت تفکیک اسیدها اغلب بیش از حد بزرگ و یا بیش از حد کوچک می‌باشد، به طوری که این نماد جایگزین بهتری برای محاسبات شیمیایی شده است. در حالت کلی اسیدها با یک مقدار K_a کمتر از ۱ به عنوان اسیدهای ضعیف در نظر گرفته می‌شوند، در حالی که اسیدهایی با مقدار بالاتر از یک اسید قوی هستند.



شکل ۱. نمودار تغییرات شستشوی همزمان رنیوم و مولیبدن از رزین داوکس با استفاده از استات آمونیوم ۰/۵ مولار

Fig. 1. The changes in the simultaneous washing of rhenium and molybdenum from Dowex resin using 0.5 M ammonium acetate.

می‌شود در حالی که شستشوی یون‌های رنیوم به دلیل شرایط مکانی حضور و پیوند نسبتاً قوی آن‌ها عمداً نمی‌تواند در بازه زمانی کوتاه به راحتی صورت گیرد. همانطور که در شرایط مورد بررسی این کار، حداکثر میزان یون‌های آزاد شده رنیوم بیشتر از ۱۳٪ حاصل نشد.

۵- نتیجه‌گیری

بررسی ایزوترم جذب یون‌های رنیوم و مولیبدن از محلول‌های کاملاً مشابه واقعی تولید شده در صنعت، به خصوص صنعت مس ($Mo/Re = 5$)، بر روی یک رزین تبادل یونی غیرمتخلخل قوی نشان داد که در هر دو سیستم تک جزئی و دوجزئی حضور یون‌ها، رفتار تبدالی از مدل فرندلیچ پیروی می‌کند که این می‌تواند در اولین مرحله برای ارزیابی و تشریح فرآیند و همچنین برای آنالیز و بهینه‌سازی یک سیستم جذب و تعیین ظرفیت آن به کار رود. تحلیل داده‌های حاصل از مدل‌های مورد بررسی نشان داد که در شرایط تک جزئی، رزین داوکس 21K به دلیل داشتن عامل آمین نوع چهارم در ساختار خود، میل ترکیبی زیادی برای تشکیل پیوند با پلی آنیون‌های مولیبدن داشته به طوری که با توجه به ماکزیمم ظرفیت جذب (q_m) محاسبه شده از مدل لانگمویر، این مقدار برای یون‌های مولیبدن بیشتر از یون‌های رنیوم به دست آمد ($Re: 147, Mo: 235 \text{ mg/gr}^{-1}$). این پدیده باعث شد که در شرایط

روی سطح جاذب می‌باشد بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که رنیوم با عامل موجود در ساختار رزین مورد استفاده پیوند قوی‌تری نسبت به مولیبدن برقرار می‌کند. پیوند قوی مولکول‌های پرنرنت نسبت به یون‌های مولیبدن را می‌توان از میزان بار و اندازه یون‌های یک فلز نیز تشخیص داد. از آنجایی که چگالی بار رنیوم و اندازه گونه در مولکول‌های پرنرنت (ReO_4^-) به ترتیب بیشتر و کمتر از پلی آنیون‌های غالب مولیبدن ($Mo_8O_{26}^{4-}$) می‌باشد، بنابراین بدیهی است رنیوم در شرایط یکسان با مولیبدن، پیوند قوی‌تری را با گروه‌های آمین موجود تشکیل خواهد داد [۱]. همچنین از آنجایی که یون‌های کوچک، در حین فرآیند جذب، تورم کمتری را برای رزین‌ها ایجاد می‌کنند، بنابراین همواره از طرف تبادلگرهای یونی نسبت به گونه‌های با ابعاد بزرگ برای جذب ترجیح داده می‌شوند [۲۸]. جدایش یون‌های جاذب شده از رزین‌های تبادل یونی از طرف دیگر به موقعیت و دسترسی آن‌ها با استفاده از محلول واجذب هم مرتبط می‌باشد. در بررسی‌های انجام شده در کارهای قبلی مشاهده شده است که مولیبدن به دلیل بزرگ بودن اندازه یون‌های خود عمداً در سطح رزین جذب می‌شود. همچنین رنیوم به خاطر کوچک بودن اندازه یون‌های آن علاوه بر سطح خارجی اکثراً می‌تواند در سطوح داخلی نیز جذب و حضور پیدا کند. بنابراین در فرآیند جدایش، شستشوی همزمان آن‌ها مسلماً امکان‌پذیر نمی‌باشد. جدایش مولیبدن به دلیل پیوند نسبتاً ضعیف و دسترسی ساده محلول‌های شستشو، تند و سریع انجام

from molybdenite calcine by a resin-in-pulp process, *Hydrometallurgy*, 82(3) (2006) 133-136.

- [9] D.k. Jermakowicz-Bartkowiak, Boena N, Rhenium recovery from acidic solution on functionalized resins.
- [10] L. Zhang, X.Q. Jiang, T.C. Xu, L.J. Yang, Y.Y. Zhang, H.J. Jin, Sorption characteristics and separation of rhenium ions from aqueous solutions using modified nano-Al₂O₃, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(15) (2012) 5577-5584.
- [11] M. Mozammel, S.K. Sadrnezhad, E. Badami, E. Ahmadi, Breakthrough curves for adsorption and elution of rhenium in a column ion exchange system, *Hydrometallurgy*, 85(1) (2007) 17-23.
- [12] M. Mikhaylenko, A. Blokhin, Ion exchange resins tailored for effective recovery and separation of rhenium, molybdenum and tungsten, in: Preprint 12–156, SME Annual Meeting, Feb. 19–22, 2012, Seattle, Washington, 2012.
- [13] A.M. Blokhin, EE Murashkin, Ju V Pleshkov, MA Mikhaylenko, MA, Sorption recovery of rhenium from acidic sulfate and mixed nitrate-sulfate solutions containing molybdenum, in: 7th International symposium on technetium and rhenium-science and utilization. Book of abstracts, 2011.
- [14] J. Van Deventer, Selected ion exchange applications in the hydrometallurgical industry, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 29(5-6) (2011) 695-718.
- [15] E. Mal'tseva, A. Blokhin, Y.V. Murashkin, Specific features of rhenium desorption from weakly basic anion exchangers Purolite A170 and Purolite A172 with ammonia solutions, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 85(7) (2012) 1034-1040.
- [16] M.B. Fathi, B. Rezai, E.K. Alamdari, R.D. Alorro, Mechanism and equilibrium modeling of Re and Mo adsorption on a gel type strong base anion resin, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 90(9) (2017) 1504-1513.
- [17] E. Ugwu, O. Tursunov, D. Kodirov, L. Shaker, A. Al-Amiery, I. Yangibaeva, F. Shavkarov, Adsorption mechanisms for heavy metal removal using low cost

جذب رقابتی، حضور یون‌های مولیبدن باعث کاهش ۴۷ درصدی ظرفیت رزین برای جذب رنیوم شود. همچنین بررسی جدایش یون‌های جذب شده از روی ۷ نمونه از رزین‌های باردار، به وسیله استات آمونیوم با خاصیت بازی قوی و غلظت ۰/۵ مولار نشان داد که این ترکیب می‌تواند به طور موثر بیش از ۹۲٪ یون‌های مولیبدن را آزاد کند. این حجم بالای جدایش یون‌های مولیبدن می‌تواند از مقایسه مقدار E محاسبه شده از مدل D-R برای یون‌های مورد مطالعه توجیح شود که مقدار آن برای یون‌های رنیوم بیشتر از مولیبدن بوده و این نشان دهنده مقدار انرژی زیاد لازم برای شکستن پیوند بین یون‌های رنیوم و عامل‌های موجود بر روی رزین می‌باشد.

منابع

- [1] F. Habashi, A textbook of hydrometallurgy, 1999.
- [2] A.M. Chekmarev, I.D. Troshkina, Y.V. Nesterov, A.B. Maiboroda, O.N. Ushanova, N.S. Smirnov, Associated rhenium extraction in complex processing of productive solutions of underground uranium leaching, *Chemistry for sustainable development*, 12 (2004) 113-117.
- [3] F. Maria-Ondina, d.O. Daniel, Molybdenite as a rhenium carrier: first results of a spectroscopic approach using synchrotron radiation, *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 2013 (2013).
- [4] M. Watanabe, A. Soeda, Distribution of polytype contents of molybdenites from Japan and possible controlling factor in polytypism, *Neues jahrbuch fur mineralogie-abhandlungen*, 141(3) (1981) 258-279.
- [5] R. Newberry, Polytypism in molybdenite (II); Relationships between polytypism, ore deposition/alteration stages and rhenium contents, *American mineralogist*, 64(7-8) (1979) 768-775.
- [6] S.-H. Joo, Y.-U. Kim, J.-G. Kang, J.R. Kumar, H.-S. Yoon, P. Parhi, S.M. Shin, Recovery of Rhenium and Molybdenum from Molybdenite Roasting Dust Leaching Solution by Ion Exchange Resins, *Materials Transactions*, 53(11) (2012) 2034-2037.
- [7] N. Nebeker, J.B. Hiskey, Recovery of rhenium from copper leach solution by ion exchange, *Hydrometallurgy*, 125 (2012) 64-68.
- [8] X. Lan, S. Liang, Y. Song, Recovery of rhenium

- 129 (2012) 46-53.
- [24] C. Sahu, S. Patel, D. Khokhar, Sorption behavior and isosteric heat of maize-millet based protein enriched extruded product, *Heliyon*, 7(4) (2021) e06742.
- [25] P. Palanivell, O.H. Ahmed, O. Latifah, N.M. Abdul Majid, Adsorption and desorption of nitrogen, phosphorus, potassium, and soil buffering capacity following application of chicken litter biochar to an acid soil, *Applied sciences*, 10(1) (2020) 295.
- [26] M.B. Fathi, B. Rezai, E.K. Alamdari, Competitive adsorption characteristics of rhenium in single and binary (Re-Mo) systems using Purolite A170, *International Journal of Mineral Processing*, 169 (2017) 1-6.
- [27] A.Y.V. V.I. Volk, A.D. Besser, Technology for rhenium recovery from solutions with extremely low concentrations, in: *International Symposium on Technetium and Rhenium Science and Utilization*, Senday, Moscow, 2014.
- [28] M.N. Mohammad Bagheri Fathi, Synthesis and characterization of modified resins and their selective sorption towards rhenium from binary (Re & Mo) solutions, *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, 14(21) (2020) 64-76.
- adsorbents: A review, in: *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, IOP Publishing, 2020, pp. 012166.
- [18] D. Ouyang, Y. Zhuo, L. Hu, Q. Zeng, Y. Hu, Z. He, Research on the adsorption behavior of heavy metal ions by porous material prepared with silicate tailings, *Minerals*, 9(5) (2019) 291.
- [19] X. Hu, D.D. Do, Comparing various multicomponent adsorption equilibrium models, *AIChE Journal*, 41(6) (1995) 1585-1592.
- [20] B. Noroozi, G.A. Sorial, Applicable models for multi-component adsorption of dyes: A review, *Journal of Environmental Sciences*, 25(3) (2013) 419-429.
- [21] R. Shyam, J. Puri, H. Kaur, R. Amutha, A. Kapila, Single and binary adsorption of heavy metals on fly ash samples from aqueous solution, *Journal of Molecular Liquids*, 178 (2013) 31-36.
- [22] N. Ayawei, A.N. Ebelegi, D. Wankasi, Modelling and interpretation of adsorption isotherms, *Journal of chemistry*, 2017 (2017).
- [23] G.P. Jeppu, T.P. Clement, A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects, *Journal of contaminant hydrology*,

چگونه به این مقاله ارجاع دهیم

M. B. Fathi , B. Rezai, A. R. Azadmehr, Investigation of rhenium adsorption isotherm from two-component solutions by Dowex 21K and desorption tests using alkaline solutions, *Amirkabir J. Civil Eng.*, 54(11) (2023) 4205-4214.

DOI: 10.22060/ceej.2022.20269.7384

