

بررسی ایزوترم جذب رنیوم از محلولهای دو جزئی با استفاده از Dowex 21K و

آزمونهای واجذبی به کمک محلولهای قلیایی

محمد باقر فتحی^{۱*}، بهرام رضایی^۲، امیررضا آزادمهر^۳

۱- دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران، mb.fathi@urmia.ac.ir

۲- دانشکده مهندسی معدن، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، rezai@aut.ac.ir

۳- دانشکده مهندسی معدن، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، a_azadmehr@aut.ac.ir

چکیده

امروزه محلولها و پساب های ناشی از فعالیت کارخانه های فرآوری مواد معدنی و صنایع وابسته می تواند 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 می تواند به عنوان یکی از روش های موثر در کنترل باطله ها و کاهش دغدغه های محیط زیستی تبدیل شود. در این تحقیق رفتار جذب رنیوم بر روی رزین داوکس 21K از محلولهای باردار و در حضور مولیبدن، در شرایط کاملا نزدیک به محلولهای حاوی مس حاصله از عملیات فروشویی توده ای، با استفاده از معادلات ایزوترمیک لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دوبنن رادشکویچ مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که در شرایط جذب تک جزئی، برآزش داده های بدست آمده از آزمایشهای استاتیکی بر روی معادلات مذکور بیشترین انطباق را با معادله فرندلیچ و در شرایط دو جزئی با مدل تعمیم یافته آن دارند. بررسی تغییرات ظرفیت رزین در دو شرایط مذکور نشان داد که بواسطه حضور جزء دوم، به دلیل رقابت ایجاد شده بین یونهای موجود، ظرفیت رزین تا حدود ۴۷٪ کاهش پیدا می کند. همچنین آزمایشهای واجذبی 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 می شود در حالیکه در این مدت میزان واجذبی رنیوم موجود بر روی رزین بیشتر از ۱۳٪ حاصل نشد.

کلمات کلیدی

رنیوم، مولیبدن، رزین داوکس 21K، معادلات ایزوترمیک، آزمایشهای واجذبی، استات آمونیوم

امروزه انواع روشهای هیدرومتالورژی به یک ابزار قوی برای جدایش و تصفیه در صنایع تبدیل شده اند بطوریکه استفاده از آنها دسترسی آسان به فلزات خالص کمیاب خاکی و همچنین فلزاتی نظیر نیکل، کبالت، روی، کادمیم، اورانیوم مولیبدن و رنیوم را میسر می سازند. فلز رنیوم که استحصال آن در نتیجه بکارگیری روشهای مذکور میسر می شود از نادرترین عناصر در پوسته زمین می باشد بطوریکه غلظت آن در لیتوسفر تقریباً 0.001 mg/l (۱ ppb)، ۶۰ هزار بار کمتر از میزان مس تخمین زده شده است [۱، ۲]. این عنصر در پوسته زمین عمداً ماهیت زمین شناسی گوگرد دوست^۱ دارد اما به دلیل فراوانی بسیار کم در پوسته زمین کانی مستقل تشکیل نمی دهد بلکه به علت نزدیک بودن شعاع یونی آن (0.63 \AA) به شعاع یونی Mo^{6+} (0.65 \AA) تمایل به تمرکز در ساختار سولفیدها به ویژه مولیبدنیت (MoS_2) موجود در کانسارهای مس و مولیبدن پرفیری دارد [۳-۵]. 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 می تواند 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 پرنات با استفاده از رزین تعویض یونی می باشد. این روش به دلیل ظرفیت بالای رزین نسبت به وزن یا حجم آن در مقایسه با سایر روش ها و همچنین تمایل شدید یون پرنات به این رزینها ترجیح داده می شود [۷-۹].

یکی از مشکلات اصلی در بازیابی رنیوم غلظت پائین و تداخل آن با ترکیبات آنیونی مولیبدن می باشد. در حالت کلی محلولهای رنیوم-مولیبدن، همواره دارای مولیبدن بالاتری نسبت به رنیوم می باشند که این یونها می توانند جذب رزین شده و باعث کاهش بارگیری رنیوم شوند [۱۰، ۱۱]. لازم به ذکر است 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^۲ 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 $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ و در pHهای زیر ۲، گونه های $\text{Mo}_2\text{O}_5^{+2}$ ، MoO_2^{+2} و $\text{Mo}_3\text{O}_8^{+2}$ ظاهر می شوند. با افزایش میزان اسیدیته محلول سهم فرمهای کاتیونی مولیبدن بیشتر می شود. در این شرایط همچنین می تواند کمپلکسهای اسیدی مانند $\text{MoO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ تولید شود [۱۲، ۱۳].

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 حالیکه رنیوم در این شرایط همواره به شکل آنیون کوچک پرنات (ReO_4^-) می باشد. بنابراین با استفاده از تاثیر غربالی اندازه آنیونها، رنیوم می تواند به طور موثر از مولیبدن با استفاده از یک رزین با ساختار غیر متخلخل جدا شود. به دلیل اندازه کوچک این آنیون،

^۱Chalcophile

^۲ Pope

رنيوم مي تواند به راحتي به داخل بستر رزين نفوذ کرده در حالیکه آنیونهای بزرگ موليبدن در صورت حضور در محلول اغلب در سطح رزين جذب مي شوند. بنابراین انتخاب رزين به ترکيب شيميایی محلول بستگی دارد.

در حالت کلی مي توان گفت که يونهای پررنا مي توانند بوسيله رزينهای بازی قوی^۱ جذب شوند ولی در مرحله دفع حجم بالایی از محلولهای خورنده و سمی واجذب همچون اسيد نيتريک ۶ نرمال، اسيد پرکلریک ۱ نرمال نیاز است که بتواند درصد رنيوم را از رزين بردار آزاد کند. در مقابل، اين عنصر مي تواند در شرایط نبود يونهای مزاحم و رقیب با استفاده از رزينهای بازی ضعیف^۲ نیز جذب شود که در مرحله دفع، محلولهای قليایی مي توانند به راحتي رنيوم را شسته و جدا بکنند [۱۲]. شستشوی کامل رنيوم از روی رزينهای متخلخل و غير متخلخل معمولاً به درجه اشباعيت رزين- فلز بستگی دارد. بطوریکه در مورد رزينهای غير متخلخل شستشوی کامل رنيوم از روی آن در شرایط اشباع کامل آن حاصل مي شود [۱۳، ۱۴]. به نظر مي رسد عدم شستشوی کامل رنيوم از رزين های تبادلی با ساختار غير متخلخل در مقایسه با نوع متخلخل، به علت تشکیل گروههای بازی قوی با ظرفیت بالا از طریق واکنش های حاشیه ای در حین ساخت این نوع از رزين ها مي باشد. برای مثال، طبق داده های تولید کننده، ظرفیت گروههای بازی قوی در رزين Purolite A172 (رزين غير متخلخل) ۱/۱٪ نسبت به ظرفیت کامل تبادلی آن مي باشد که این معادل ۷/۳۷mg رنيوم در هر گرم از رزين مي شود. در حالیکه ظرفیت گروههای بازی قوی برای نوع متخلخل (Purolite A170)، ۰/۵٪ گزارش شده است که این مقدار معادل ۳/۳۵mg رنيوم در هر گرم از رزين مي شود. بعد از جذب رنيوم روی هر کدام از رزينها، معمولاً با استفاده از محلولهای هیدروکسید سدیم یا آمونیوم شسته مي شود که در نهایت محلولهای پررنا سدیم ۳ یا آمونیوم ۴ حاصل مي شود. به منظور افزایش راندمان شستشوی رنيوم از رزين های غير متخلخل همچنين مي توان 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 رنيوم از رزين A172 (در هر دو شرایط اشباع کامل و نیمه اشباع) نشان داد که شستشوی رنيوم از روی این نوع از رزين ها فقط با تغییرات شيميایی محلول واجذب (کاهش ثابت دی التریک و موارد دیگر)، بهینه و افزایش مي یابد [۱۵].

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

۲- مواد و آزمایش ها

۲-۱- مواد و روش آنالیز

به منظور تهیه محلول های استاندارد حاوی رنيوم، موليبدن و استات آمونیوم، از نمک ترکیبات تهیه شده از شرکت مرک آلمان (Mreck) استفاده شد. رزين مورد مطالعه صنعتی Dowex 21K از شرکت داوکس تهیه شد که مشخصات فیزیکی و شيميایی

¹ Strong base anion exchange resins (SBA)

² Weak base anion exchange resins (WBA)

³ $NaReO_4$

⁴ NH_4ReO_4

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.

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

Table 1: Physical and chemical characteristics of Dowex 21K ion exchange resin	
مشخصات	
Gel type	ساختار
Styrene-DVB	ماتریکس
Quaternary amine	گروه عاملی
Cl ⁻	فرم یونی
مشخصات فیزیکی/شیمیایی	
۰/۸۰۱-۰/۸۴۱mm	ابعاد
۱/۰۸ (gr/cm ³)	وزن مخصوص
۵۰-۵۸% (Cl ⁻ فرم)	حفظ رطوبت
۲۰۹mg/g	ظرفیت کل برای یونهای پررئات

۲-۲- روش آزمایش

آزمایشهای جذب ایزوترم تعادلی در سیستم ناپیوسته و بوسیله ارلن های ۱۰۰ میلی لیتری (ml) که شامل ۰/۰۵ گرم (gr) جاذب و ۵۰ میلی لیتر (ml) از محلول یون فلزی رنیوم با غلظت های ۲۵، ۸۰، ۱۲۰، ۱۵۰ و ۲۵۰ میلی گرم بر لیتر (ppm) جذب انجام شد. به منظور کاهش تاثیر جدی ترین 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 بوسیله اسیدسولفوریک در مقدار حدودی ۰/۵ تنظیم و نمونه ها در شرایط هم خوردگی 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 اندازه گیری شده بعد از انجام فرآیند جذب (ppm)، V حجم کل محلول موجود در سیستم (l) و W وزن جاذب یا رزین خشک بکار رفته در فرآیند (gr) می باشد [۱۷، ۱۸].

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

۳- تئوری مطالعات ایزوترم تعادلی سیستم های 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 آنجائیکه داشتن اطلاعات در خصوص رفتار جذب یک عنصر در شرایط آزاد و بدون حضور یونهای رقیب می‌تواند کمک شایانی در تحلیل شرایط پیچیده و در حضور یونهای دیگر داشته باشد بنابراین در این مطالعه ابتدا رفتار جذب جداگانه هر کدام از یونها در سیستم های 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 داده های تعادلی بعد از آنالیز غلظت عنصر درگیر (رنیوم یا مولیبدن) در نمونه های مورد بررسی، بر روی فرم خطی ۴ مدل Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich و Langmuir، (روابط ۲-۵) برازش و بعد از استخراج معادله خط برازش، ثابتهای مربوط به هر کدام محاسبه و تعیین شد [۱۵].

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

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

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

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

که در آن:

C_e غلظت در فاز مایع در حال تعادل با غلظت در فاز جامد (mg/g)؛ q_e غلظت در فاز جامد در حال تعادل با غلظت در فاز مایع (mg/g)؛ q_m ظرفیت جذب نهایی (mg/g)؛ k ثابت تعادل بر حسب (L.mg)؛ K_F ثابت فرندلیچ مرتبط با ظرفیت جذب (L.mg⁻¹)؛ $1/n$ فاکتور هتروژنی؛ β ثابت انرژی جذب سطحی (mol²/J²) 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 بر حسب (Jmol⁻¹) ثابت مرتبط با گرمای جذب می‌باشد [۱۸].

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

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

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

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

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

که در آن مقدار تعادلی جزء i ام در سیستم، $C_{e,i}$ غلظت تعادلی جزء i ام، $(j=1, 2, \dots, N; C_{e,j})$ تعداد اجزاء موجود در سیستم می باشد، غلظت تعادلی هر جزء در سیستم می باشد. $K_{L(i,j)}$ و $(K_{F(i,j)}, n_i)$ ثابت دو مدل لانگمور و فرندلیچ و $q_{\max,i}$ حداکثر ظرفیت جذب جزء i ام می باشد.

پارامترهای n_i و $q_{\max,i}$ و $K_{L,F(i,j)}$ از ایزوترمهای تک جزئی محاسبه می شوند. پارامترهای دیگر شامل $\eta_{i,j}, x_i, y_i, z_i, a_i, b_j, m_{i,j}$ می توانند از برازش داده های 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 داده ها (RMSE) معادله (۱۰)، محاسبه و تعیین شد [۲۴]:

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_{obs,i} - X_{model,i})^2}{n}} \quad (10)$$

که در آن $X_{obs,i}$ مقدار اندازه گیری شده از کارهای آزمایشگاهی می باشد.

۴- بحث و نتایج

۴-۱- تحلیل سیستم های جذب تک جزئی عناصر

آزمونهای جذب تعادلی هر دو عنصر از سیستم های تک جزئی مربوطه انجام و بعد از اندازه گیری غلظت نهایی، داده های مربوطه با معادلات ایزوترم تعادلی برازش و پارامترهای مربوط به هر مدل محاسبه و استخراج گردید (جدول ۲).

مدل لانگمور از بهترین مدل‌های ایزوترمی برای تشریح جذب یک گونه از محلولهای آبی می باشد. 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 لایه ای انجام می شود. با توجه به مقادیر ماکزیمم 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 می دهد. که این تمایل بوسیله مقایسه مقادیر عددی K_1 برای دو عنصر، ۵ در مقابل ۲/۱، مشخص می شود. این اختلاف نشان می دهد که در شرایط مورد بررسی (غیر رقابتی) یونهای مولیبدن نسبت به رنیوم میل بالایی برای جذب با استفاده از داوکس از خود نشان می دهند.

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 می کند [۲۵]. زمانیکه مقدار n در بازه ۱ تا ۱۰ قرار داشته باشد فرآیند جذب در کلاس مطلوب طبقه بندی می شود. با توجه به پارامترهای محاسبه شده در مدل فرندلیچ مقادیر n برای هر دو فلز نشان می دهد که جذب آنها از سیستم های 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 می دهد. از طرف دیگر بالا بودن مقدار K_f برای مولیبدن تأیید کننده جذب بالای آن با استفاده از رزین مورد استفاده می باشد.

مدل D-R از دیگر معادلات ایزوترمی می باشد که داده های آزمایشگاهی بدست آمده با ضریب همبستگی بالایی از این مدل تبعیت کردند. این مدل در حالت کلی جهت تشریح مکانیزم جذب استفاده می شود. مقدار ثابت E از این مدل می تواند در تعیین فیزیکی یا شیمیایی بودن فرآیند بکار رود. این مقدار نمایانگر میزان میانگین انرژی لازم برای حذف مولکولهای گونه جذب شده از روی سطح جاذب می باشد. زمانیکه مقدار E کمتر از 8 kJ/mol باشد فرآیند یک فرآیند فیزیکی و زمانیکه در بازه $8 \text{ kJ/mol} - 16 \text{ kJ/mol}$ باشد یک فرآیند شیمیایی می باشد [۲۶]. همانطور که از جدول داده های مدل های استفاده شده دیده می شود این مقدار برای هر دو رزین بالاتر از 8 kJ/mol می باشد که این نشان دهنده نقش غالب جذب از نوع شیمیایی در فرآیند می باشد.

جدول ۲: ثابت مدل های ایزوترمی برای جذب رنیوم و مولیبدن بر روی رزین داوکس از سیستم تک جزئی

Table2: Constants of isotherm models for adsorption of rhenium and molybdenum on Dowex resin from single component system

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

۴-۲- تحلیل سیستم های جذب دو جزئی عناصر

همانند شرایط تشریح شده در بخش روش آزمایش، نمونه های مربوطه بعد از گذشت حدود ۲۴ ساعت برداشته و جهت اندازه گیری عبارهای تعادلی در محلول نمونه ها به آزمایشگاه ارسال شد. پارامترهای ثابت در مدل های مذکور، به کمک پرازش داده های اولیه در محیط نرم افزار 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 می دهند که مدل Extended Freundlich می تواند در سیستم رقابتی برای پیش بینی 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 $(q_{e,mix}/q_e)$ استفاده شد. محاسبه مقدار کسر فوق از نتایج بدست 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 ۰/۴۷٪ (۰/۵۳) کاهش می یابد که به احتمال زیاد این افت ظرفیت به علت ساختار ژلی رزین می باشد که در این حالت رقابتی با حضور پلی آنیونهای بزرگ مولیبدن بر روی سطح، به یونهای رنیوم اجازه دسترسی بیشتر به سطوح داخلی داده نمی شود و ظرفیت جذب رزین برای یونهای رنیوم کاهش می یابد.

جدول ۳: ثابت های ایزوترم دوجزئی برای شبیه سازی جذب همزمان رنیوم و مولیبدن بر روی رزین داوکس ۲۱k

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			RMSE	R ²			
x _i	y _i	z _i					
-۲/۱۳	۷۸/۵۶	-۰/۳۹	۱/۶۲	۰/۹۸۴۱	Re		
-۳/۷۸	۰/۲۴	-۳/۳۲	۲/۳۱	۰/۹۷۶۵	Mo		
Langmuir-Freundlich			b _i	b _j	RMSE	R ²	
a _i	m _i	m _j					
۶۷	۳/۰۱۳	۱/۱۶۳e+۰۴	۲/۶۵۱	۱۶/۷	۴/۰۶۴	۰/۶۹۶۴	Re
۲۷۶	۴/۱۶	۳/۵۶۶	-۴۴/۸	۳۷/۲۳	۲۶/۱۵	۰/۴۳۷۳	Mo

۳-۴- آزمایشهای واجذبی

بررسی نتایج صورت گرفته در کارهای قبلی نشان می دهد که شستشوی توالی یونهای پررئات و مولیبدن جذب شده بر روی تبادلگرهای آنیونی قوی همواره در شرایط سخت و با استفاده از حجم بالایی از اسید نیتریک ۶مولار و اسید پرکلریک امکان پذیر می باشد [۲۷].

اخيراً محققان روسی در یک روشی برای جذب موثر رنیوم از محلولهایی با عیار خیلی پائین (0.1 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 می رسد استفاده از ترکیبات نیتروژن دار با قدرت بازی قوی می تواند در جدایش یونهای درگیر از تبادلگرهای آنیونی قوی موثر باشد [۲۷].

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 ($\text{pK}_a=4/8$) انتخاب و آزمایشهای واجذب با غلظت 0.5 مولار از آن انجام شد. لازم به ذکر است که اصطلاح pK_a لگاریتم منفی ثابت تفکیک یک اسید (K_a) می باشد که به عنوان معیار کمی برای مشخص کردن میزان شدت اسیدیته (ضعیف یا قوی) آن ترکیب می تواند بکار برده شود. استفاده از این نماد به این دلیل رایج می باشد که مقدار عددی ثابت تفکیک اسیدها اغلب بیش از حد بزرگ و یا بیش از حد کوچک می باشد، 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 می شوند، در حالی که اسیدهایی با مقدار بالاتر از یک اسید قوی هستند.

برای آزمایشهای جذب، همانطور که قبلاً تشریح شد در ابتدا ۷ نمونه از رزین های 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 واجذب با استفاده از 5.0 ml استات آمونیوم 0.5 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 زمان های مربوطه ارائه شده است.

جدول ۴: جذب همزمان رنیوم و مولیبدن روی رزین داوکس

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

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

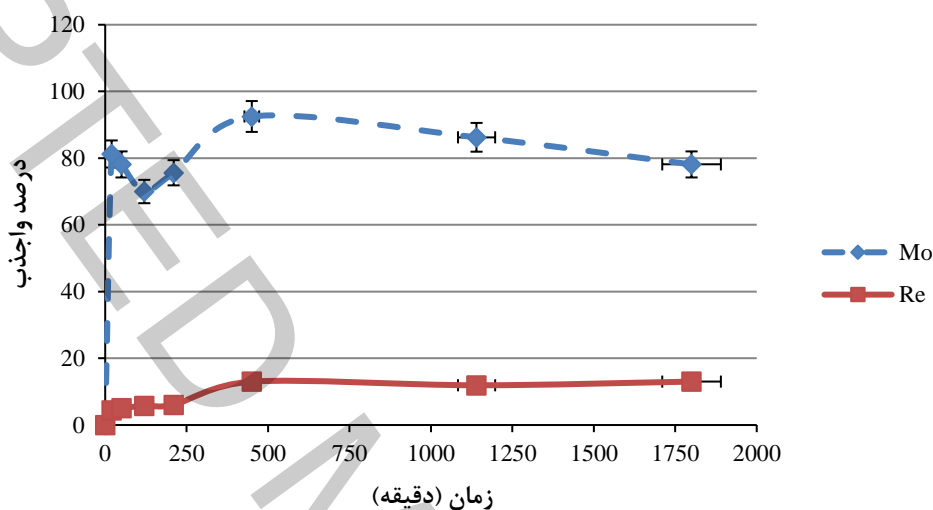
از این نمودار می توان نتیجه گرفت که بعد از گذشت حدود ۷ ساعت بیش از ۹۲٪ مولیبدن جذب شده وارد محلول می شود که در این شرایط تنها حدود ۱۲٪ از رنیوم شسته شده و آزاد می شود. با مقایسه مقادیر E در مدل D-R برای هر فلز، می توان فهمید که مقدار پارامتر مورد نظر برای رنیوم بیشتر از مولیبدن می باشد. همانطور که پیشتر ذکر شد از آنجائیکه این پارامتر در مدل D-R بیانگر میزان میانگین انرژی لازم برای حذف مولکولهای گونه جذب شده از روی سطح جاذب می باشد بنابراین می توان نتیجه گرفت که رنیوم با عامل موجود در ساختار رزین مورد استفاده پیوند قویتری نسبت به مولیبدن برقرار می کند.

جدول ۵: نتایج واجذبی همزمان رنیوم و مولیبدن جذب شده از رزین داوکس با استفاده از استات آمونیوم 0.5 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

۵/۰۷	۳/۷	۷۸/۱۲۵	۱۲۵	۵۰
۵/۷۵	۴/۲	۷۰	۱۱۲	۱۲۰
۶/۰۳	۴/۴	۷۵/۶۲۵	۱۲۱	۲۱۰
۱۳/۰۱	۹/۵	۹۲/۵	۱۴۸	۴۵۰
۱۱/۹۲	۸/۷	۸۶/۳۵	۱۳۸	۱۱۴۰
۱۳/۰۱	۹/۵	۷۸/۱۲۵	۱۲۵	۱۸۰۰



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

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

پیوند قوی مولکولهای پرنات نسبت به یونهای مولیبدن را می توان از میزان بار و اندازه یونهای یک فلز نیز تشخیص داد. از آنجائیکه چگالی بار رنیوم و اندازه گونه در مولکولهای پرنات (ReO_4^-) به ترتیب بیشتر و کمتر از پلی آنیونهای غالب مولیبدن ($Mo_8O_{26}^{4-}$) می باشد، بنابراین بدیهی است رنیوم در شرایط یکسان با مولیبدن، پیوند قویتری را با گروه های آمین موجود تشکیل خواهد داد [۱]. همچنین از آنجائیکه یونهای کوچک، در حین فرآیند جذب، تورم کمتری را برای رزین ها ایجاد می کنند، بنابراین همواره از طرف تبادلگرهای یونی نسبت به گونه های با ابعاد بزرگ برای جذب ترجیح داده می شوند [۲۸].

جدایش یونهای جذب شده از رزینهای تبادل یونی از طرف دیگر به موقعیت و دسترسی آنها با استفاده از محلول واجذب هم مرتبط می باشد. در بررسیهای انجام شده در کارهای قبلی مشاهده شده است که مولیبدن به دلیل بزرگ بودن اندازه یونهای خود عمداً در سطح رزین جذب می شود. همچنین رنیوم به خاطر کوچک بودن اندازه یونهای آن علاوه بر سطح خارجی اکثراً می تواند در سطوح داخلی نیز

جذب و حضور پیدا کند. بنابراین در فرآیند جدایش، شستشوی همزمان آنها مسلماً امکان پذیر نمی باشد. جدایش مولیبدن به دلیل پیوند نسبتاً ضعیف و دسترسی ساده محلولهای شستشو، تند و سریع انجام می شود درحالیکه شستشوی یونهای رنیوم بدلیل شرایط مکانی حضور و پیوند نسبتاً قوی آنها عمداً نمی تواند 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- نتیجه گیری

بررسی ایزوترم جذب یونهای رنیوم و مولیبدن از محلولهای کاملاً مشابه واقعی تولید شده در صنعت، بخصوص 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 می کند که این می تواند در اولین مرحله برای ارزیابی و تشریح فرآیند و همچنین برای آنالیز و بهینه سازی یک سیستم جذب و تعیین ظرفیت آن بکار رود. تحلیل داده های حاصل از مدل های مورد بررسی نشان داد که در شرایط تک جزئی، رزین داوکس 21K به دلیل داشتن عامل آمین نوع چهار در ساختار خود، میل ترکیبی زیادی برای تشکیل پیوند با پلی آنیونهای مولیبدن داشته بطوریکه با توجه به ماکزیمم ظرفیت جذب (q_m) محاسبه شده از مدل لانگمور، این مقدار برای یونهای مولیبدن بیشتر از یونهای رنیوم بدست آمد ($Re: 147, Mo: 235 \text{ mg/gr}^{-1}$). این پدیده باعث شد که در شرایط 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 رزین های باردار، بوسیله استات آمونیوم با خاصیت بازی قوی و غلظت ۰/۵ مولار نشان داد که این ترکیب می تواند به طور موثر بیش از ۹۲٪ یونهای مولیبدن را آزاد کند. این حجم بالای جدایش یونهای مولیبدن می تواند 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 می باشد.

۶- 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 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. 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.
- [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 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*, 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.

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

Nowadays, solutions and effluents resulting from the activities of mineral processing plants and related industries can be considered as 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 as 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 are 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.

KEYWORDS

Rhenium, molybdenum, Dowex 21K resin, isothermal equations, desorption tests, ammonium acetate