



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

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

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

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

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

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 (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 ماکزیم 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].

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

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 وا جذبی همزمان رنیوم و مولیبدن جذب شده از رزین داوکس با استفاده از استات آمونیوم ۰/۵ مولار

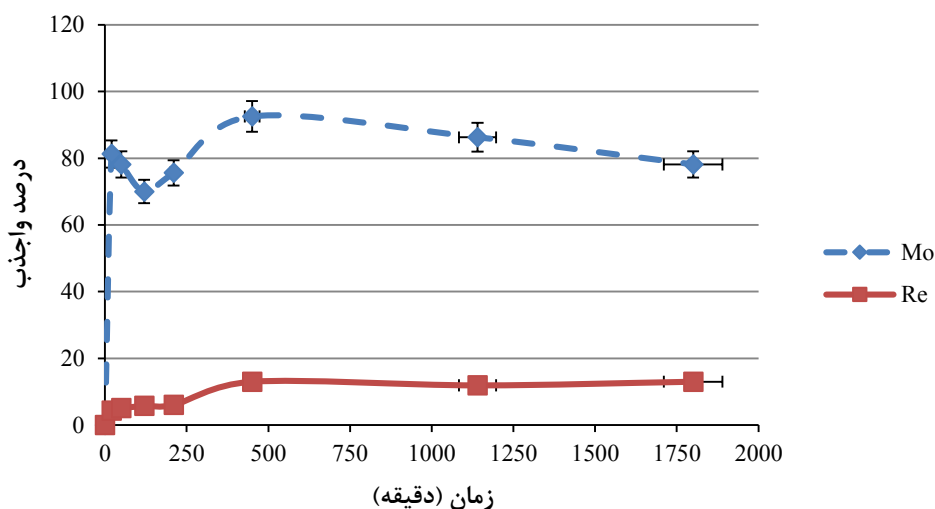
Table 5. The results of simultaneous desorption of rhenium and molybdenum adsorbed from Dowex resin using 0.5 M ammonium acetate.

زمان (دقیقه)	غلظت مولیبدن (mg/l)	درصد وا جذب	غلظت رنیوم (mg/l)	درصد وا جذب
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 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 وا جذب با استفاده از ۵۰ ml از استات آمونیوم ۰/۵ مولار انجام گردید. نتایج وا جذبی 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 وا جذب 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 لانگموور، 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 پرنرات 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 پرنرات (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

