

الحمد لله رب العالمين
والصلاة والسلام على
سيدنا محمد وآله الطيبين
الطاهرين



دانشگاه صنعتی شاهرود
دانشکده مهندسی معدن، نفت و ژئوفیزیک
گروه استخراج معدن

پایان نامه جهت اخذ مدرک کارشناسی ارشد

استخراج حلالی رنیم از محلول‌های حاصل از لیچینگ غبار تشویه مولیبدنیت (مطالعه موردی: مجتمع مس سرچشمه)

علی انتظاری زرنندی

استاد راهنما
دکتر محمد کارآموزیان

اساتید مشاور
پروفسور فتحی حبشی
دکتر محمود اسکندری نسب

زمستان ۱۳۹۱

تقدیم به خورشیدم

تشکر و قدردانی

با سپاس فراوان از اساتید گرانقدر، جناب آقای دکتر محمد کارآموزیان، دکتر محمود اسکندری نسب و پروفیسور فتحی حبشی. در انجام این اثر، هم‌اندیشی‌ها و حمایت‌های جناب آقای مهندس حمید حاج محمدی، ریاست محترم آزمایشگاه مرکزی مجتمع مس سرچشمه راه‌گشای تمامی مشکلات بوده که به این وسیله از ایشان و پرسنل محترم آزمایشگاه تشکر می‌شود. این تحقیق با حمایت مالی مستقیم امور تحقیق و توسعه مجتمع مس سرچشمه انجام پذیرفت که لازم است تا از جناب آقای مهندس سعید قاسمی، مدیریت محترم امور تحقیق و توسعه مجتمع مس سرچشمه و کلیه پرسنل زحمتکش آن مجموعه تشکر گردد.

علی انتظاری

اینجانب علی انتظاری تأیید می‌نمایم که مطالب مندرج در این پایان‌نامه نتیجه تحقیقات خودم می‌باشد و در صورت استفاده از نتایج دیگران مرجع آن را ذکر نموده‌ام.

کلیه حقوق مادی مترتب از نتایج مطالعات، آزمایشات و نوآوری ناشی از تحقیق موضوع این پایان‌نامه متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد.

ماه و سال

چکیده

رنیم یکی از عناصر باارزش موجود در کانسارهای مس پورفیری است که طی عملیات پرعیارکنی در کنسانتره مولیبدنیت تغلیظ می‌شود. کاربردهای ویژه این فلز سبب شده تا توجه محققان به بازیابی و استحصال آن جلب شود. وجه مشترک تمامی روش‌های جداسازی رنیم، انتقال آن از فاز جامد به فاز محلول یا فرایند لیچینگ (انحلال) است که به عنوان اولین گام در هر فرایند هیدرومتالورژیکی شناخته می‌شود. گازها و غبارهای حاصل از عملیات تشویه کنسانتره مولیبدنیت منبع اصلی بازیابی رنیم محسوب می‌شوند. با انجام عملیات لیچینگ، رنیم و مولیبدن به فاز آبی وارد و امکان جدایش آن‌ها به روش‌های مختلف میسر می‌شود. با توجه به شباهت رفتاری بالای رنیم و مولیبدن در فاز آبی و مزاحمت‌هایی که مولیبدن در فرایندهای بعدی ایجاد می‌کند، لیچینگ انتخابی رنیم از غبار تشویه اهمیت پیدا می‌کند. در این پایان‌نامه، پس از بررسی عوامل مختلف، اثر دما مهم‌ترین فاکتور در انجام لیچینگ انتخابی معین شد. همچنین مشخص شد که با افزودن مقادیری از الکل‌های مختلف و تغییر میزان حلالیت آب، امکان لیچینگ ترجیحی رنیم نسبت به مولیبدن وجود دارد. با افزوده شدن به طول زنجیره هیدروکربنی الکل‌ها، انتخابیت به نفع رنیم افزایش پیدا کرد. استخراج رنیم از محلول‌های آبی توسط حلال‌های آلی TOA و ترکیب TOA و TBP بررسی شد و نتایج به دست آمده نشان داد که امکان بازیابی و جدایش رنیم و مولیبدن در محیط خنثی و توسط ترکیب TOA ۲۰٪ و TBP ۳۰٪ وجود دارد.

کلمات کلیدی

لیچینگ، غبار تشویه، مولیبدنیت، رنیم، مولیبدن، استخراج با حلال

مقالاتی که تاکنون از این پایان نامه استخراج شده‌اند:

۱. بررسی روش‌ها و فناوری بازیابی فلز رنیوم از کانسارهای مس پورفیری (علی انتظاری، محمد کارآموزیان، محمود اسکندری نسب)، اولین کنفرانس و نمایشگاه تخصصی ملی فناوری های معدنکاری ایران، ۱۵ تا ۱۷ شهریور ۱۳۹۱، یزد - دانشگاه یزد
2. Selective rhenium leaching from molybdenite roasting flue dusts, A. Entezari, M. Karamoozian, M. Eskandari Nasab, Journal of Mining and Environment, Shahrood university of technology (under review)
3. Comments on “solvent extraction of rhenium from molybdenum in alkaline solution by Zhan-fang et al,’ A. Entezari, M. Karamoozian, M. Eskandari Nasab, Transactions of Nonferrous Metals Society of China (under review)

فهرست مطالب

ز	چکیده.....
ط	فهرست مطالب
ل	فهرست شکل‌ها.....
م	فهرست جداول.....

فصل یک: مقدمه

۲	۱-۱ مقدمه.....
۳	۲-۱ خواص.....
۳	۱-۲-۱ خواص فیزیکی.....
۵	۲-۲-۱ خواص شیمیایی.....
۵	۳-۱ منابع و مواد خام اولیه.....
۶	۱-۳-۱ مولیبدنیت.....
۷	۲-۳-۱ بازیابی از قراضه کاتالیست‌ها و آلیاژها.....
۷	۳-۳-۱ منابع رنیم در ایران.....
۸	۴-۱ تولید.....
۸	۱-۴-۱ بازیابی رنیم از گازهای خروجی تشویه مولیبدنیت.....
۱۰	۲-۴-۱ تولید ترکیبات خالص رنیم از محلول‌های شستشوی گاز.....
۱۲	۳-۴-۱ تولید پودر و قرص فلز رنیم.....
۱۳	۵-۱ ترکیبات رنیم.....
۱۴	۱-۵-۱ اکسیدها.....
۱۴	۲-۵-۱ سولفیدها.....
۱۴	۳-۵-۱ هالیدها.....
۱۴	۴-۵-۱ پرنات‌ها.....

۱۵ ۶-۱ جمع بندی

فصل دو: مروری بر تحقیقات گذشته

۱۷ ۱-۲ تکنولوژی‌های بازیابی رنیم

۲۲ ۱-۱-۲ فرایند لهستانی

۲۲ ۲-۱-۲ فرایند کِنِکات

۲۳ ۳-۱-۲ روش روسی

۲۴ ۴-۱-۲ الکترواکسایش

۲۵ ۵-۱-۲ انحلال میکروبی

۲۶ ۶-۱-۲ استخراج گیاهی

۲۸ ۲-۲ جمع بندی

فصل سه: مواد و روش‌ها

۳۰ ۱-۳ مقدمه

۳۰ ۲-۳ مواد و تجهیزات

۳۰ ۱-۲-۳ غبار تشویه مولیبدنیت

۳۲ ۲-۲-۳ رآکتور لیچینگ

۳۳ ۳-۲-۳ حلال‌های آلی

۳۴ ۳-۳ شرح آزمایش

۳۷ ۴-۳ آنالیز دستگاهی

۳۷ ۱-۴-۳ اسپکتروفتومتری اشعه X

۳۸ ۲-۴-۳ اسپکتروسکوپی جذب اتمی

۳۹ ۵-۳ جمع بندی

فصل چهار: ارائه یافته‌ها

۴۱ ۱-۴ مقدمه

۴۱ ۲-۴ لیچینگ

۴۲۱-۲-۴ لیچینگ غبار تشویه مولیبدنیت
۴۴۲-۲-۴ بررسی اثر دما
۴۶۳-۲-۴ بررسی افزودن الکل‌ها
۴۷۱-۳-۲-۴ اثر افزودن متانول
۴۷۲-۳-۲-۴ اثر افزودن اتانول
۴۸۳-۳-۲-۴ اثر افزودن ایزوپروپانول
۴۹۳-۴ استخراج رنیم و مولیبدن با حلال آلی
۴۹۱-۳-۴ استخراج با حلال آلی TOA
۵۲۲-۳-۴ استخراج با ترکیب حلال‌های آلی TOA و TBP
۵۴۳-۳-۴ بررسی امکان جدایش و استخراج با حلال‌های آلی MEX و D2EHPA
۵۵۴-۴ جمع‌بندی

فصل پنجم: نتیجه‌گیری

۵۸جمع‌بندی بحث
۵۸نتیجه‌گیری
۵۹پیشنهادها
۶۱منابع و مراجع لاتین
۶۳منابع و مراجع فارسی

فهرست شکل‌ها

۳	شکل ۱-۱ فراوانی عناصر در پوسته زمین و موقعیت رنیم
۴	شکل ۲-۱ رنیم فلزی، وزن یک مکعب رنیمی با ابعاد ۱۰cm معادل ۲۱ کیلوگرم است
۴	شکل ۳-۱ (راست) ساختار بلوری رنیم، وسط) آرایش اتمی، چپ) نمایش الکترونی
۸	شکل ۴-۱ (راست بالا) نمودار قیمت قرص فلزی رنیم، پایین آمونیوم پرنات...
۹	شکل ۵-۱ فشار بخار برخی اکسیدها و سولفیدهای رنیم و مولیبدن

- شکل ۱-۶ خالص سازی گاز به همراه بازیابی رنیم ۱۰
- شکل ۱-۷ روند تولید رنیم، Δ بیان گر نیاز به اعمال حرارت برای تولید ترکیب ... ۱۲
- شکل ۱-۸ آمونیوم پررئات، یکی از محصولات نهایی فرایند بازیابی رنیم ۱۳
- شکل ۱-۹ سنتز برخی ترکیبات رنیم ۱۳
- شکل ۲-۱ الف) کوره چندطبقه ، ب) کوره بستر سیال ۱۸
- شکل ۲-۲ ستون های تبادل یونی به کار گرفته شده در تکنولوژی لهستانی ۲۲
- شکل ۲-۳ روند استحصال رنیم و مولیبدن از کنسانتره مولیبدنیت به روش اکسایش الکتریکی ۲۴
- شکل ۳-۱ کوره تشویه کنسانتره مولیبدنیت ... ۳۱
- شکل ۳-۲ راست) تجهیز مورد استفاده برای تست های کوچک مقیاس... ۳۳
- شکل ۳-۳ دستگاه اندازه گیری pH مدل Metler و همزن مغناطیسی مدل Heidolph ۳۶
- شکل ۳-۴ کوره تشویه مجدد طراحی شده ۳۷
- شکل ۳-۵ دستگاه XRF فیلیپس موجود در مجتمع مس سرچشمه ۳۸
- شکل ۳-۶ تصویری از دستگاه XRF شیمادزو ۳۸
- شکل ۳-۷ تصویری از دستگاه جذب اتمی مدل Varian به همراه کوره گرافیتی ۳۹
- شکل ۳-۷ تصویری از دستگاه ICP-OES ۳۹
- شکل ۴-۱ روند کلی انجام یک عملیات متالورژیکی (BASF) ۴۱
- شکل ۴-۲ نمونه های گرفته شده از آزمایش لیچینگ ... ۴۲
- شکل ۴-۳ بازیابی Re و Mo در زمان های مختلف ۴۳
- شکل ۴-۴ تغییرات بازیابی Re در زمان و دماهای مختلف ۴۴
- شکل ۴-۵ تغییرات بازیابی Mo در زمان و دماهای مختلف ۴۴
- شکل ۴-۶ نمودار پوربه رنیم و مولیبدن، تولید شده با نرم افزار HSC ۴۶
- شکل ۴-۷ تغییرات انحلال MoO_3 در دماهای مختلف (wikipedia) ۴۶
- شکل ۴-۸ اثر افزودن غلظت های مختلف متانول به عامل انحلال ۴۷
- شکل ۴-۹ اثر افزودن غلظت های مختلف اتانول به عامل انحلال ۴۸
- شکل ۴-۱۰ اثر افزودن غلظت های مختلف ایزوپروپانول به عامل انحلال ۴۸
- شکل ۴-۱۱ استخراج رنیم و مولیبدن توسط فاز آلی ... ۵۱
- شکل ۴-۱۲ استخراج رنیم و مولیبدن توسط فاز آلی حاوی... ۵۳

فهرست جداول

۴	جدول ۱-۱ مشخصات فیزیکی رنیم
۶	جدول ۲-۱ محتوای رنیم برخی کانسارهای معروف
۶	جدول ۳-۱ ذخایر رنیم دنیا
۱۲	جدول ۴-۱ حلالیت پرنات ها در آب (۱۰۰mg/mole)
۳۴	جدول ۱-۳ آنالیز غبارات تشویه شده کوره مولیبدنیت
۴۳	جدول ۱-۴ داده های بازیابی Re و Mo در زمان های مختلف
۴۵	جدول ۲-۴ مدل سازی داده های بازیابی Re و Mo در صورت ادامه زمان واکنش
۵۰	جدول ۳-۴ طرح آزمایش D - Optimal برای استخراج با حلال آلی TOA
۵۱	جدول ۴-۴ داده های حاصل از طرح D - Optimal برای استخراج با حلال آلی TOA
۵۲	جدول ۵-۴ استخراج با ترکیب حلال های آلی TOA و TBP
۵۴	جدول ۶-۴ داده های حاصل از آزمایش استخراج با حلال های آلی (TOA, Alamin) و TBP
۵۵	جدول ۷-۴ داده های حاصل از آزمایش استخراج با حلال های آلی MEX و D2EHPA ...
۵۵	جدول ۸-۴ داده های حاصل از آزمایش استخراج با حلال های آلی MEX و D2EHPA

فصل پک: کلیات

۱-۱ مقدمه

رنیم^۱ عنصر شماره ۷۵ که در جدول تناوبی با علامت (Re) نشان داده می‌شود، در پوسته زمین با عیاری معادل ۰/۷ ppm یافت می‌شود (شکل ۱-۱) (Lebedev, ۱۹۶۲). کشف آن به سال ۱۹۲۵ برمی‌گردد، هنگامی که ایدا تک^۲ (بعدها نوداک)، والتر نوداک^۳ و ا. برگ^۴، شمیدانان آلمانی، طیف اشعه ایکس آن را، در کنسانتره و ترکیبات بدست آمده از پرعیارکنی کولومبیت مشاهده کردند (Sutulov, ۱۹۷۶). کاشفان اولین گرم رنیم را از ۶۶۰ کیلوگرم مولیبدنیت نروژی (MoS₂) حاوی ۲-۴ ppm رنیم جدا نمودند (Habashi, ۲۰۱۰). رنیم آخرین فلز دیرگدازی است که کشف شده و عضوی از گروه فلزات با دمای ذوب بالاست که شامل مولیبدنیم، تنگستن، نیوبیم و تانتالیم می‌باشد و دومین دمای ذوب بالا را در میان کل فلزات دارد (۳۱۸۰ °C).

تولید صنعتی رنیم در اواخر دهه ۱۹۲۰ و با فراوری مواد باقی‌مانده در ته کوره عملیات حرارتی شیبست‌های مس‌دار منطقه منسفیلد آلمان آغاز شد. ته کوره با سولفات سدیم هضم می‌شد و سپس طی فرایندی پیچیده رنیم به صورت پتاسیم پرنات جدا می‌شد، که با احیا توسط هیدروژن فلز ناخالص را تولید می‌کرد (Habashi, ۲۰۱۰).

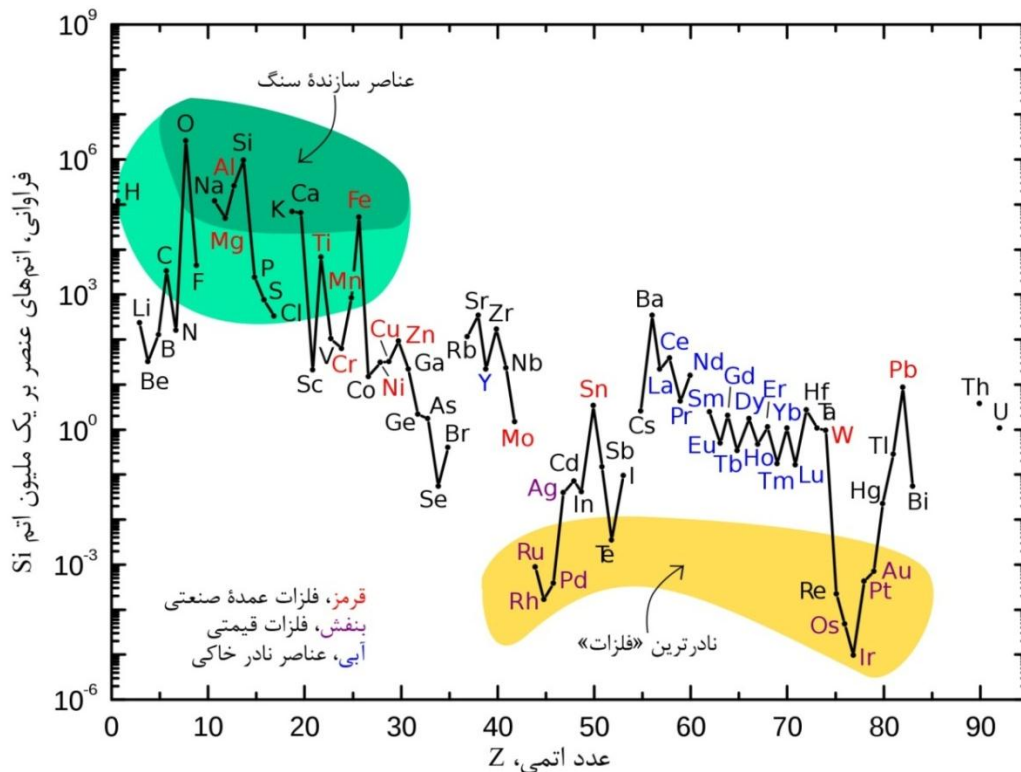
پیشرفتی مهم در فناوری رنیم، تولید حالت عنصری آن از غبار خروجی تشویه مولیبدنیت بود. اما میزان رنیم بازیابی شده از غبار تنها حدود ۱۰-۱۵٪ محتوای Re موجود در کنسانتره MoS₂ بود (۱۹۸۷ Nadler). معرفی روش‌های تحلیلی دقیق امکان موازنه ماده را برای استخراج رنیم ایجاد کرد. از این طریق مشخص شد که بخش اعظم رنیم از دست می‌رود و تنها قسمت کوچکی در غبار تشویه یا محصول تشویه‌شده باقی می‌ماند. در نتیجه گاز خروجی از فرایند تشویه را بایستی به شدت شستشو داد تا اطمینان حاصل شود که تمام اکسیدهای فرار رنیم بازیابی می‌شوند (Zimmerley, ۱۹۵۲).

^۱ Rhenium

^۲ Ida Tacke

^۳ Walter Noddack

^۴ Otto Berg



شکل ۱-۱ فراوانی عناصر در پوسته زمین و موقعیت رنیم (wikipedia).

۲-۱ خواص

۱-۲-۱ خواص فیزیکی

رنیم آرایش الکترونی $[Xe]4f^{14}5d^56s^2$ دارد و از ایزوتوپ‌های طبیعی Re^{185} (۰.۳۷/۰.۷) و Re^{187} (۰.۶۲/۹۳٪) ساطع‌کننده β با نیمه‌عمر 10^{11} سال تشکیل شده است. رنیم مذاب یا زینتر شده جلای سفید نقره‌ای دارد و پودر فلز به رنگ خاکستری نقره‌ای است (شکل ۲-۱). ساختار شش‌وجهی تنگ‌چین (تیپ 3 A) دارد که در آن $a_0 = 276 \text{ pm}$ و $c_0 = 446 \text{ pm}$ (شکل ۳-۱). رنیم این شبکه را تا نقطه ذوب حفظ می‌کند، از این جهت برخلاف دیگر فلزات دیرگداز، به مرحله انتقال شکننده-شکل پذیر نمی‌رسد (Nadler, ۲۰۱۲).

دیگر خواص فیزیکی رنیم در جدول ۱-۱ آورده شده است:

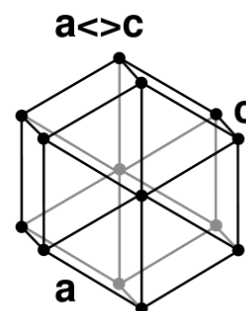
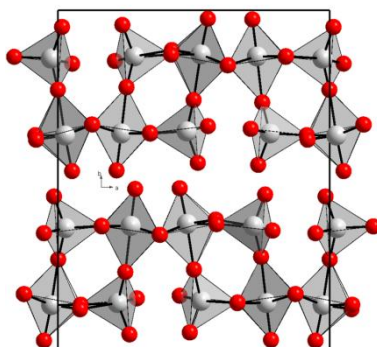
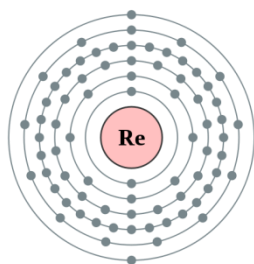
جدول ۱-۱ مشخصات فیزیکی رنیم (Habashi, ۱۹۹۷)

۷۵	عدد اتمی
۱۸۶/۲۰۷	جرم اتمی نسبی A_r
۲۱ gr/cm ³	چگالی (در دمای ۲۰°C)
۱۳۷ pm	شعاع فلزی
۵۳ pm	شعاع یونی (VII)
۳۱۸۰°C (۳۴۵۳ K)	نقطه ذوب
۵۷۸۰°C (۶۱۴۳ K)	نقطه جوش
۳۳ kJ/mol	گرمای نهان ذوب
+۷۷۹(±۸) kJ/mol	گرمای تصعید، (گاز تک‌اتمی) ΔH_B
-۱۲۴۱ kJ/mol	آنتالپی تشکیل Re ₂ O ₇
۰/۰۵۱ μΩ ⁻¹ cm ⁻¹	هدایت الکتریکی
۱۹/۳ μΩcm	مقاومت ویژه (در دمای ۲۰°C)
۱/۶۹۹ K	بهترین هدایت
۱۲ MPa	مقاومت کششی (در دمای ۲۰°C، تاب‌کاری شده)
۴۹۹/۹ GPa	مدول الاستیسیته (در دمای ۲۰°C)
۱۵۷۳-۲۰۷۳ K	دمای تبلور مجدد (بسته به درجه کاری)



شکل ۲-۱ رنیم فلزی، وزن یک مکعب رنیمی با ابعاد ۱۰cm معادل ۲۱ کیلوگرم است (wikipedia).

75: Rhenium 2,8,18,32,13,2



شکل ۳-۱ راست) ساختار بلوری رنیم، وسط) آرایش اتمی، چپ) نمایش الکترونی (wikipedia).

۱-۲-۲ خواص شیمیایی

رنیم فلزی بسیار مقاوم در برابر گرماست. عملاً در اسید هیدروکلریک و هیدروفلئوریک انحلال‌ناپذیر است. در اسیدهای اکسیدکننده حل شده و اسید پرنیک تولید می‌کند؛ با اکسیژن در دماهای بالا تولید اکسیدهای فرار می‌دهد؛ در هوا و در 350°C هپتاکسید رنیم، Re_2O_7 ، تشکیل می‌شود. نرخ اکسایش با افزایش جریان هوا افزایش می‌یابد. پایداری اجزای رنیم فلزی محدود به تشکیل اکسید حتی در فشار کمتر از ۰/۱۳۳ پاسکال است (Zimmerley, ۱۹۵۲). زمانی که رنیم به همراه فلئور یا کلر گرما داده شود، تشکیل فلئوریدها و کلریدهای رنیم می‌دهد. در دماهای بسیار بالا نیز رنیم با سیلیس، بور و فسفر واکنش می‌دهد و سیلیسید، بورید و فسفید رنیم تولید می‌کند که در ادامه و در بخشی مجزا به آن‌ها پرداخته می‌شود.

۱-۳ منابع و مواد خام اولیه

به جز دو مورد کانه‌ا‌دعا شده در قزاقستان و استرالیا، برای رنیم عملاً هیچ‌گونه کانه و یا کانسار مشخصی وجود ندارد. در قزاقستان و در معدن مس ژزکازگان^۵، کانه‌ا‌ موجود تا حدود ۱/۵ درصد وزنی رنیم دارد، این کانی با نام ژزکازگانیت معرفی شده و ترکیبی توام از رنیم و مس است. همچنین در معدن مرلین استرالیا نیز مناطقی با عیار ۳/۵ درصد وزنی رنیم گزارش شده است (Abisheva, ۲۰۱۱).

امروزه رنیم دنیا عمدتاً از این منابع به‌دست می‌آید: (۱) کنسانتره مولیبدنیت، (۲) کنسانتره مس، (۳) محصول فرعی کارخانه‌های تولید سرب، روی و کادمیم، (۴) ضایعات فلزی حاوی رنیم، (۵) ضایعات کاتالیزورهای صنایع پتروشیمی.

^۵ Jezkazgan

۱-۳-۱ مولیبدنیت

مولیبدنیت، MoS_2 ، موجود در ذخایر مس پورفیری، کانی میزبان اصلی رنیم است که در آن به صورت ایزومورف جایگزین مولیبدن در شبکه MoS_2 می‌گردد. مولیبدن و رنیم شباهت بسیار زیادی، چه از لحاظ فیزیکی، نظیر شعاع اتمی و یونی، و چه از لحاظ شیمیایی به هم دارند. کانسارهای پورفیری مس-مولیبدن حاوی $1/6-0/3$ مس و $0/05-0/01$ مولیبدن هستند. سولفیدهای مس و مولیبدن تغلیظ شده و با فلوتاسیون از هم جدا می‌شوند و از این طریق محتوای رنیم در کنسانتره MoS_2 به چند صد بخش در میلیون می‌رسد. محتوای رنیم (ppm) کنسانتره‌های مولیبدن منتخب از منشاهای گوناگون در جدول ۲-۱ لیست شده است:

جدول ۲-۱ محتوای رنیم برخی کانسارهای معروف (Habashi, ۱۹۹۷)

Canada	
Island Copper	700 – 1300
HVC	200 – 400
Endako	< 100
United States	
Pinto Valley	1500 – 2000
Magma San Manuel	800
Bagdad	350
Sierrita	180
Bingham Canyon	250
Climax	30
Henderson	20
Mexico	
La Caridad	570
Peru	
Cuajone	580
Toquepala	600
Chile	
Chuquicamata	300
El Salvador	600
El Teniente	400
Iran	
Sarchesmeh	800

ذخایر رنیم دنیا (به تن) در جدول ۳-۱ نشان داده شده است:

جدول ۳-۱ ذخایر رنیم دنیا (Blossom, ۱۹۹۱)

Canada	32
Chile	1306
Peru	45
CIS (Russia, Kazakhstan, Uzbekistan)	594
United States	386
Others	91
World total	2453

در کنسانتره‌های مس محتوای رنیم حدود ۵۰-۱۰ ppm و محتوای مولیبدن حدود ۶۰۰-۲۰۰ ppm است.

۱-۳-۲ بازیابی از قراضه کاتالیست‌ها و آلیاژها

کاتالیست‌های رنیم-پلاتین در صنعت نفت به کار می‌روند. هنگامی که عملکرد کاتالیست‌ها پایین می‌آید بایستی تعویض شوند. فلزات باارزش با انحلال بدنه (Al_2O_3) در محلول هیدروکسید سدیم یا اسید سولفوریک بازیابی می‌گردند. پلاتین در پسماند باقی می‌ماند و از آنجا بازیابی می‌شود. رنیم وارد محلول می‌شود و به وسیله تعویض گرهای یون مایع یا جامد می‌تواند بازیابی شود (UOPC, ۱۹۷۲).

مقادیر پرارزش WRe و MoRe و سوپراآلیاژهای حاوی رنیم به معنی لزوم استفاده مجدد از قراضه‌ها برای بازیابی رنیم هستند (شکل ۱-۴). فرایندهای زیر برای بازیابی رنیم از قراضه‌ها مرسوم هستند:

۱- اکسایش بوسیله اکسیژن هوا برای تشکیل WO_3 و Re_2O_7 (در $362^\circ C$) که با تصعید و تقطیر

قابل بازیابی هستند (Ferrante et. Al., ۱۹۶۹).

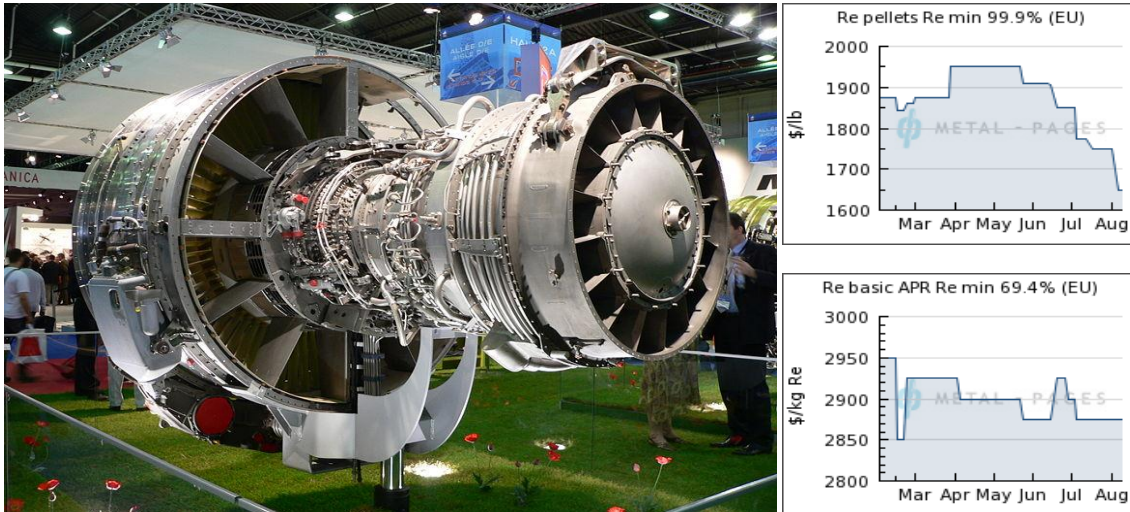
۲- ذوب به همراه NaOH و عوامل اکسنده همچون $NaNO_3$ و $NaNO_2$ (GTEPC, ۱۹۸۵).

عملیات اولیه با جداسازی عناصر و تبلور مجدد نمک‌هایشان ادامه می‌یابد.

۱-۳-۳ منابع رنیم در ایران

در ایران معادن مس بزرگی همچون سرچشمه و سونگون وجود دارد که پتانسیل بالایی برای بازیابی رنیم را نشان می‌دهند. بزرگترین ذخیره مس ایران، معدن مس سرچشمه، ذخیره‌ای معادل ۱۲۰۰ میلیون تن کانسنگ با عیار متوسط ۱/۲٪ مس و ۳۶۰۰۰۰ تن مولیبدن با عیار ۰/۰۳ درصد دارد. کنسانتره مولیبدنیت تولیدی این مجتمع محتوای رنیمی معادل ۹۰۰-۷۰۰ ppm دارد که با تولید سالانه حدود ۳۰۰۰ تن کنسانتره مولیبدنیت، پتانسیل بازیابی حدود ۲ تن رنیم وجود دارد که متأسفانه تا کنون، به همراه غبار و گاز خروجی از فرایند تشویه مولیبدنیت به هدر می‌رود. با فرض اینکه امکان بازیابی ۹۰٪ رنیم میسر باشد، درآمد حاصل از این بازیابی تقریباً با نصف سود فروش مولیبدن، برابر است.

قیمت فلز و نمک آمونیوم در شکل ۴-۱ نشان داده شده است. با لحاظ قیمت متوسط دلار (۲۵۰۰۰) ریال) قیمت هر کیلو آمونیوم پرنات (APR) خالص حدود ۷۰ ۰۰۰ ۰۰۰ ریال و هر کیلو فلز رنیم (شکل قرص) حدود ۹۰ ۰۰۰ ۰۰۰ ریال خواهد بود.



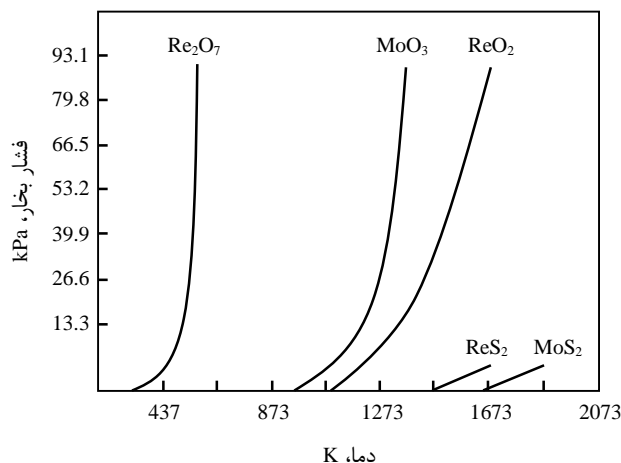
شکل ۴-۱ راست بالا) نمودار قیمت قرص فلزی رنیم، پایین آمونیوم پرنات (APR) در سال ۲۰۱۲ (metal pages)

(چپ) سوپرالیاژهای به کار رفته در موتور جت حاوی ۳٪ رنیم هستند (wikipedia)

۴-۱ تولید

۴-۱-۱ بازیابی رنیم از گازهای خروجی تشویه مولیبدنیت

کانه‌های مس پورفیری حاوی ۱/۶-۰/۳٪ مس و ۰/۵-۰/۱٪ مولیبدن خرد شده و به وسیله فلوئوراسیون از هم جدا می‌شوند. این عملیات بیشتر منجر به بازیابی کیفی مولیبدنیت می‌شود. هنگامی که کنسانتره مولیبدنیت (90 – 95% MoS₂ و مابقی: SiO₂, Cu, Fe, ...) در دمای ۵۰۰-۷۰۰°C تشویه می‌شود تا تری‌اکسید مولیبدن، MoO₃، با عیار صنعتی را تولید کند، هپتاکسید رنیم، Re₂O₇، به علت فشار بخار بالاترش برمی‌خیزد و به همراه گازهای خروجی فرار می‌کند. منحنی‌های فشار بخار برخی از اکسیدها و سولفیدهای رنیم و مولیبدن در شکل ۵-۱ نشان داده شده است (Jezowska-Trzebiatowska, ۱۹۹۰).



شکل ۵-۱ فشار بخار برخی اکسیدها و سولفیدهای رنیم و مولیبدن (Nadler, ۲۰۱۲).

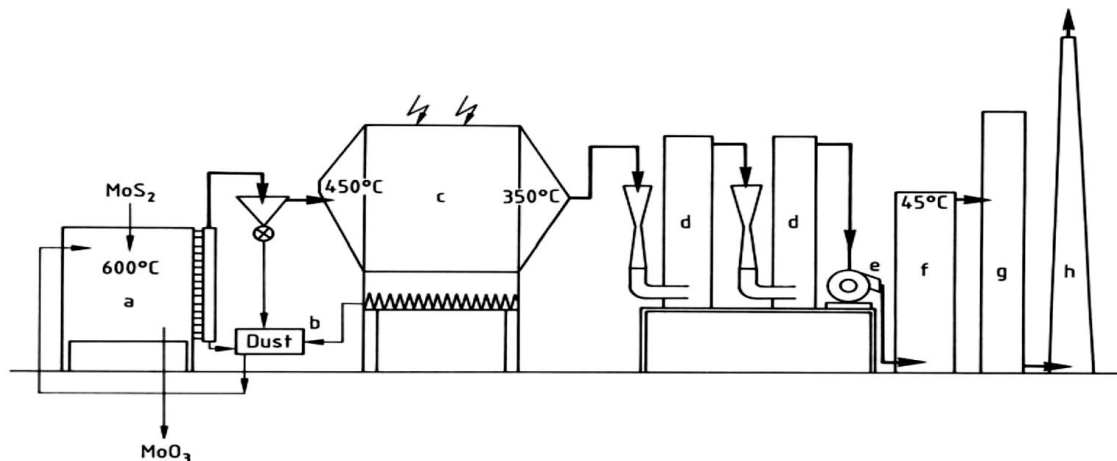
همچنین گازهای خروجی حاوی دی‌اکسید گوگرد، مقادیر کم تری‌اکسید گوگرد، دی‌اکسید سلنیم و مقادیر زیاد غبار (MoO_2 ، MoO_3 و MoS_2) هستند. این غبار را می‌توان تا حد زیادی (۹۹٪) در فیلترهای الکترواستاتیکی دامبالا بازیابی کرده و به فرآیند تشویه برگرداند. در عملیات نهایی شستشوی گاز، بخش باقی‌مانده غبار، هپتاکسید رنیم، دی‌اکسید سلنیم، تری‌اکسید گوگرد و کمی از دی‌اکسید گوگرد از گاز خروجی حذف می‌شوند. محلول شستشو در چرخه قرار می‌گیرد تا محتوای رنیم آن بالا رود و ادامه فرایند را اقتصادی کند.

ترکیب Re_2O_7 به آسانی در آب حل می‌شود و HReO_4 را تشکیل می‌دهد، بنابراین بازیابی رنیم از گازهای خروجی بالای ۹۰٪ است. شستشودهنده‌های (اسکرابر) جت چند مرحله‌ای (ونتوری)، بازیابی بالای رنیم را میسر می‌سازند و به طور موثری ریزترین اجزای غبار را حذف می‌کنند تا اکسیدهای رنیم جذب شوند.

سیستم ونتوری با اختلاف فشاری معادل ۳۰ hPa در مرحله اول و ۱۵۰ hPa در مرحله دوم عمل می‌کند. مه تشکیل شده در فرایند شستشوی ونتوری در یک برج بسته به دام می‌افتد. این خالص‌سازی شدید گاز باعث تولید گازهایی با محتوای SO_2 بسیار خالص می‌شود که می‌توان از آن برای تولید اسید

^۶ فشار استاندارد = 1,013.25 hPa = 101.325 kPa = 101,325 Pa

سولفوریک استفاده کرد (Nadler, ۱۹۸۷). بازیابی رنیم از گازهای خروجی در تشویه مولیبدنیت به طور شماتیک در شکل ۶-۱ نشان داده شده است.



شکل ۶-۱ خالص سازی گاز به همراه بازیابی رنیم توسط H. C. Starck

(a) کوره تشویه، (b) محفظه غبار، (c) فیلتر الکترواستاتیکی، (d) اسکرابر ونتوری، (e) مکنده، (f) شستشوی ثانویه، (g) تبدیل SO_2 ، (h) دودکش (Habashi, ۱۹۹۷)

کنسانتره های مولیبدنیت عمدتاً برای تولید MoO_3 تشویه می شوند که به صورت مستقیم در متالورژی (تولید فرومولیبدن) و شیمی مولیبدن (مولیبدن و ترکیبات آن) کاربرد دارد. به علت مشکلات فنی و کنترلی مدار، شرایط بهینه برای بازیابی رنیم را نمی توان همیشه ایجاد نمود (دما، هوای اضافه و غیره). تولید رنیم همچنین به ناخالصی های متفاوت موجود در کنسانتره بستگی دارد به ویژه فلزات قلیایی و عناصر قلیایی خاکی، که پرنات های پایدار غیر فراری را تحت شرایط تشویه ایجاد می کنند. فرایندهای ممکن دیگر برای فراوری کنسانتره های مولیبدن، عبارتند از: الکترواکسایش و عملیات با O_2 یا NH_3 در دما و فشار بالا (Scheiner et al. ۱۹۷۶). این فرایندها هنوز به صورت صنعتی اجرا نشده اند.

۱-۴-۲ تولید ترکیبات خالص رنیم از محلول های شستشوی گاز

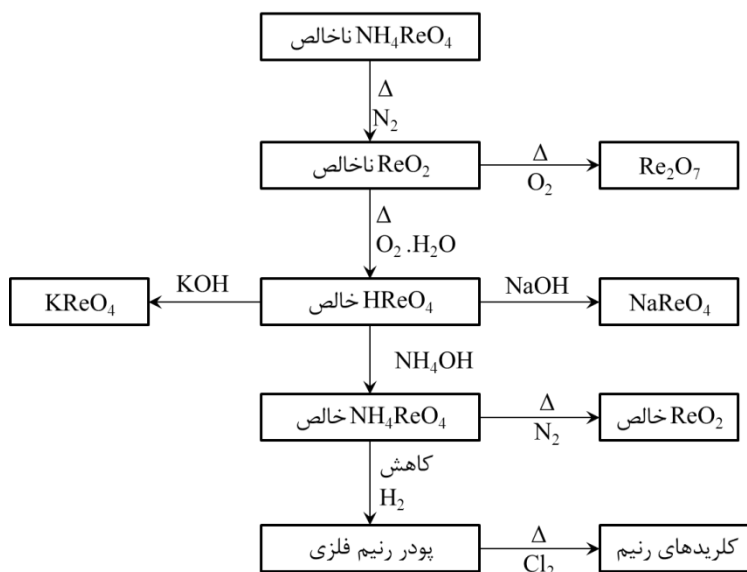
محلول های شستشوی گاز حاوی اسید سولفوریک و به طور شاخص شامل حدود $1/5 - 0/2$ g/L رنیم هستند. پس از حذف اجزای جامد مثل مولیبدن، اکسیدها، سولفیدها و سلنیم، رنیم را می توان به صورت سولفید کم محلول Re_2S_7 رسوب داد و یا آن را روی آهن یا روی سمنته نمود. اما استفاده از

تبادل کننده‌های یون در حالت جامد یا مایع برای بازیابی و پرعیارسازی رنیم ترجیح دارد. آمین‌های زنجیره بلند نوع اول، دوم و سوم حل شده در حلال آلی، مانند کروزن، نیز می‌توانند برای بازیابی رنیم و مولیبدن در pH بین ۱ تا ۲ به کار روند. در pH های بالاتر، آمین‌های نوع چهارم موثرترند. جدایش مولیبدن از رنیم را می‌توان به وسیله استخراج در یک pH بهینه صورت داد. راه دیگر استخراج هر دو عنصر از محلول اسیدی و سپس تهی‌سازی آن‌ها با آمونیاک در مقادیر pH متفاوت است (Ritcey, ۱۹۷۹).

رنیم را در محلول خنثی، قلیایی یا اسید سولفوریکی می‌توان با تبادل کننده‌های یون جامد بسیار قوی جذب نمود. یون مولیبدات پیوند ضعیف‌تری با تبادل کننده یون می‌سازد، به همین دلیل می‌توان طی یک واکنش جایگزینی آن را حذف نمود. رنیم را می‌توان از رزین تبادل یونی به وسیله اسیدهای معدنی قوی، به خصوص اسید پرکلریک و یا تیوسیانات آمونیوم، شست (Huifa et al., ۱۹۹۰).

آمونیم پرنات (با عیار صنعتی) به روش تبلور از محلول شستشو تولید می‌شود. خالص‌سازی بیشتر با عملیات تبلور مجدد انجام می‌گیرد. ترکیب استخراج با حلال با استفاده از تبادل کننده‌های یون یا تبلور را می‌توان برای تولید آمونیوم پرنات خالص یا خیلی خالص به کار برد که این ترکیب، محصول اولیه تولید بسیاری از ترکیبات رنیم و همچنین خود فلز است. شمایی از روند تولید رنیم در شکل ۱-۷ داده شده است.

روش دیگر تولید رنیم متشکل از استخراج با حلال و سپس الکترووینینگ رنیم از محلول‌های پرکلرات است (Churchward, ۱۹۶۳). ترسیب رنیم از محلول‌های حاوی یون پرنات، با اضافه کردن کاتیون‌هایی همچون پتاسیم، سدیم و رنیم انجام می‌گیرد. جدول ۱-۴ حلالیت برخی پرنات‌ها را در دماهای مختلف آب نشان می‌دهد.



شکل ۷-۱ روند تولید رنیوم، Δ بیان گر نیاز به اعمال حرارت برای تولید ترکیب است (Habashi, ۱۹۹۷)

جدول ۴-۱- حلالیت پرنات ها در آب (mole/100mg) (قاسمی، ۱۳۸۰)

درجه حرارت (°C)			پرنات
۵۰	۳۰	صفر	
۱/۴	۱/۴	۱	LiReO ₄ ·2H ₂ O
۰/۶۳۶	۰/۵۳۲	۰/۳۷۸	NaReO ₄
$۱۱/۱ \times ۱۰^{-۳}$	$۵/۰۸ \times ۱۰^{-۳}$	$۱/۲۴ \times ۱۰^{-۳}$	KReO ₄
$۵/۹ \times ۱۰^{-۲}$	$۳/۲۵ \times ۱۰^{-۲}$	$۱/۰۳ \times ۱۰^{-۲}$	NH ₄ ReO ₄
$۱۰/۵ \times ۱۰^{-۳}$	$۴/۶۸ \times ۱۰^{-۳}$	$۱/۱۶ \times ۱۰^{-۳}$	PbReO ₄
$۶/۴ \times ۱۰^{-۳}$	$۲/۸۷ \times ۱۰^{-۳}$	$۰/۸۶ \times ۱۰^{-۳}$	CsReO ₄

۳-۴-۱ تولید پودر و قرص فلز رنیوم

پودر رنیوم را می توان با احیای آمونیوم پرنات خالص، NH₄ReO₄ (شکل ۸-۱)، با دمش گاز احیا کننده

هیدروژن تولید نمود. این احیا معمولاً در دو مرحله صورت می گیرد:

۱- احیا در ۳۰۰-۳۵۰°C برای تشکیل ReO₂

۲- احیا ReO₂ به پودر فلز Re در ۸۰۰°C

خواص مطلوب پودر فلز، مثل اندازه ذرات و مساحت سطح را می توان با تنظیم پارامترهای احیا ایجاد

نمود. سپس، پودر فلز رنیوم به همراه عوامل فشرده سازی، به صورت قرص هایی فشرده در می آید که در

۱۵۰۰-۱۰۰۰°C و تحت اتمسفری از هیدروژن زینتر (کلوخه سازی) می شود. برای ساخت قطعات کاری

بزرگ، پودر فلز در ظروف پلاستیکی ریخته شده و تحت فشار ۵۰۰ مگاپاسکال فشرده و سپس زینتر می‌شود.

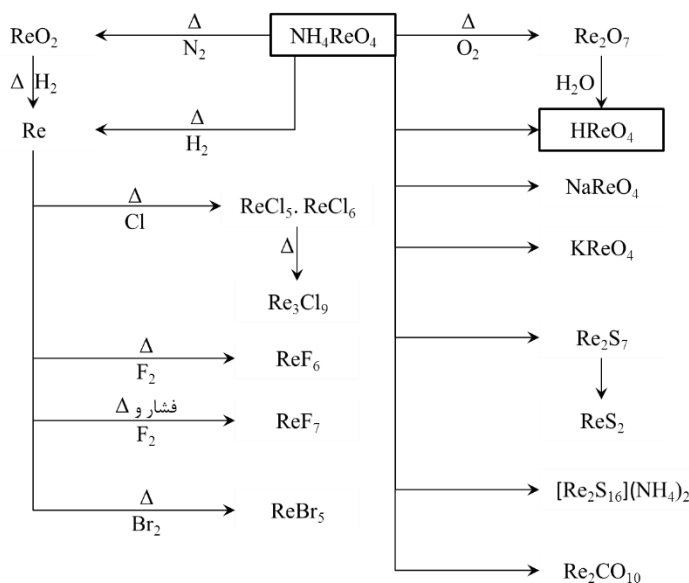


شکل ۸-۱ آمونیوم پرنات، یکی از محصولات نهایی فرایند بازیابی رنیوم (wikipedia).

۵-۱ ترکیبات رنیوم

رنیوم شباهت زیادی به همسایگان خود در ردیف ششم جدول تناوبی (تنگستن و اسمیم) و همچنین مولیبدن (ارتباط قطری) از نظر خواص فیزیکی دارد. یازده حالت اکسایش برای رنیوم توضیح داده شده است (Greenwood, ۱۹۸۴). در مهم‌ترین ترکیبات رنیوم مثل اسید پرنیک، پرنات‌ها و دی‌رنیوم هپتاکسید، رنیوم حالت اکسایش +۷ دارد. در کربنیل‌ها کمترین حالت اکسایش رنیوم (-۳) وجود دارد.

روند تهیه برخی ترکیبات رنیوم در شکل ۹-۱ نشان داده شده است.



شکل ۹-۱ سنتز ترکیبات رنیوم (Nadler, 2012)

۱-۵-۱ اکسیدها

اکسید رنیوم زرد رنگ، Re_2O_7 ، پایدارترین اکسید رنیوم است. این اکسید به آسانی در آب حل می‌شود و اسید پرنیک بی‌رنگ، HReO_4 ، را می‌سازد که در غلظت‌های زیاد رنگ زرد پریده دارد. اسید پرنیک با یون چهاروجهی (ReO_4^-) خود نمک‌هایی به شکل MReO_4 می‌سازد. آمونیوم پرنات، NH_4ReO_4 را می‌توان به Re فلزی احیا نمود. دیگر اکسیدهای رنیوم عبارتند از: Re_2O_3 ، Re_2O_5 ، ReO_3 .

۲-۵-۱ سولفیدها

مهم‌ترین سولفیدهای رنیوم عبارتند از: Re_2S_7 ، ReS_3 و ReS_2 . سولفید مشکی رنیوم (VII) زمانی تشکیل می‌شود که سولفید هیدروژن از محلول اسیدی پرنات‌ها عبور داده شود. از احیای Re_2S_7 به وسیله هیدروژن ReS_3 تولید می‌شود. پایدارترین نوع، ReS_2 ، از تجزیه گرمایی Re_2S_7 یا گرمادادن عناصر با هم تولید می‌شود. ساختار ReS_2 (منشور سه‌وجهی) ایزومورف سیستم بلوری لوزوجهی MoS_2 است (Greenwood, 1984).

۳-۵-۱ هالیدها

پنتاکلرید رنیوم ماده‌ی شروع بسیار مهمی در تولید دیگر ترکیبات رنیوم است. هگزا فلئورید رنیوم، ReF_6 ، تترا فلئورید رنیوم، ReF_4 ، پنتاکلرید رنیوم، ReCl_5 ، تتراکلرید رنیوم، ReCl_4 ، تری کلرید رنیوم، ReCl_3 ، تری برمید رنیوم، ReBr_3 ، مهم‌ترین هالیدهای رنیوم هستند.

۴-۵-۱ پرنات‌ها

پرنات‌ها نمک‌های حاصل از اسید پرنیک، HReO_4 ، هستند. مهم‌ترین پرنات‌ها عبارتند از: پرنات پتاسیم، KReO_4 ، پرنات سدیم، NaReO_4 و پرنات آمونیوم، NH_4ReO_4 .

۱-۶ جمع بندی

رنیم عنصری استراتژیک و مهم در دنیای امروز است. خواص منحصر به فرد این فلز و امکان تهیه سوپراآلیاژهایی بسیار کاربردی مورد استفاده در صنایع پیشرفته، مانند هوا فضا و پتروشیمی، اهمیت بازیابی و استحصال این فلز را بیشتر نمایان می‌سازد. مهم‌ترین منبع کنونی رنیم در ایران و اغلب نقاط دنیا، گرد و غبار و گازهای تولیدشده طی عملیات تشویه کنسانتره‌های مولیبدنیت است. این کنسانتره‌ها به‌طور معمول حاوی ppm ۷۰۰-۹۰۰ رنیم هستند. هپتاکسید رنیم فرار در گاز و یا بخش به دام افتاده در غبار را می‌توان با شستشوی گاز در اسکرابرهای ونتوری و انحلال در آب بازیابی نمود. خالص سازی محلول‌های حاوی رنیم و تولید نمک‌های پایه از آن به روش‌های مختلفی امکان پذیر است که با توجه به قیمت بالای فلز، توجیه اقتصادی نیز دارد. در حال حاضر، علی‌رغم فعالیت حدود ۲۰ واحد تولیدی فرومولیبدن در سطح کشور، به علت نبود امکانات فنی در واحدهای مذکور رنیم بازیابی نشده و همراه با گازهای خروجی به هوا وارد می‌شود.

با توجه به موارد ذکر شده در بالا، مهمترین هدف انجام پروژه ارزیابی روشی موثر برای انتقال این عنصر از فاز جامد غبار تشویه به فاز آبی و به دنبال آن بررسی امکان جداسازی فلز یا نمک‌های مرسوم آن از فاز آبی است. در فصل اول این پایان‌نامه، کلیات و شیمی رنیم و مشخصات آن مرور شده است، سپس در فصل دوم تحقیقات انجام شده گذشته مورد بحث و بازبینی قرار گرفته است. فصل سوم مواد مورد استفاده و روش انجام آزمایش‌ها را در خود جای داده و در فصل چهارم نیز یافته‌ها و جزئیات انجام آزمایش‌ها به همراه نمودارها و جداول مربوطه آورده شده است. سرانجام در فصل پنجم نتیجه‌گیری و جمع‌بندی پروژه بیان شده است و پیشنهاداتی برای انجام تحقیقات بعدی ارائه شده است.

فصل دو: مروری بر

تحقیقات گذشته

۱-۲ تکنولوژی‌های بازیابی رنیم

کاربرد مولیبدنیت به شکل اصلی خود بسیار محدود است و کمتر از یک تا ۲ درصد کل است. تقریباً تمامی مولیبدنیت تولیدی به تری‌اکسید مولیبدن یا دیگر مولیبدات‌ها تبدیل می‌شود. این موضوع نشان می‌دهد که تمایل کلی به توسعه روش‌های مختلف، برای اکسید کردن مولیبدنیت یا تبدیل آن به حالت انحلال‌پذیر است. از طرف دیگر، از آن‌جا که مولیبدنیت حاوی مقادیر قابل توجهی از رنیم است، تمایل برای اکسایش انتخابی یا انحلال بالاتر بیش‌تر می‌شود.

مولیبدنیت را می‌توان در اسیدهای قوی حل کرد (عملیات لیچینگ). اما جدا از گران بودن روش، هیچ قابلیت انتخابی را نیز نسبت به رنیم فراهم نمی‌آورد. تلاش‌ها برای انحلال مولیبدنیت در دما و فشار بالا نیز نتایج بهتری ایجاد نکرده است (Cao et al., ۲۰۰۹).

از این‌رو، همان‌گونه که امروزه در صنعت دیده می‌شود، تشویه راهی اقتصادی و عملی برای جدانمودن رنیم و مولیبدن از یکدیگر است. صرف‌نظر از خلوص مولیبدنیتی که تحت تشویه قرار می‌گیرد، مقادیر رنیم را می‌توان از گازهای خروجی بازیابی نمود زیرا هپتااکسید رنیمی که طی تشویه تشکیل می‌شود، در دمای 350°C بخار می‌شود اما اکسید مولیبدن در دمای 600°C تشکیل می‌شود. این نکته، اصل جدایش رنیم و مولیبدن را در فازهای متفاوت نشان می‌دهد.

عملیات تشویه را می‌توان در کوره‌های دوار^۱ (شکل ۱-۳)، کوره‌های چندطبقه^۲ نوع هریشوف^۳ (شکل ۱-۲ الف) و رآکتورهای بستر سیال^۴ (شکل ۱-۲ ب) انجام داد. از جنبهٔ تئوری، رآکتورهای بستر سیال بایستی دارای کاراترین سیستم باشند اما مشکلات موجود در کنترل دمای واکنش گرماده و نزدیکی دمای تشویهٔ مولیبدنیت و دمای تصعید تری‌اکسید مولیبدن (600°C و 620°C) استفاده از آن‌ها را محدود ساخته است. اما امروزه در دنیا رویکرد فنی و عملی به سمت این‌گونه رآکتورهاست. در ایران،

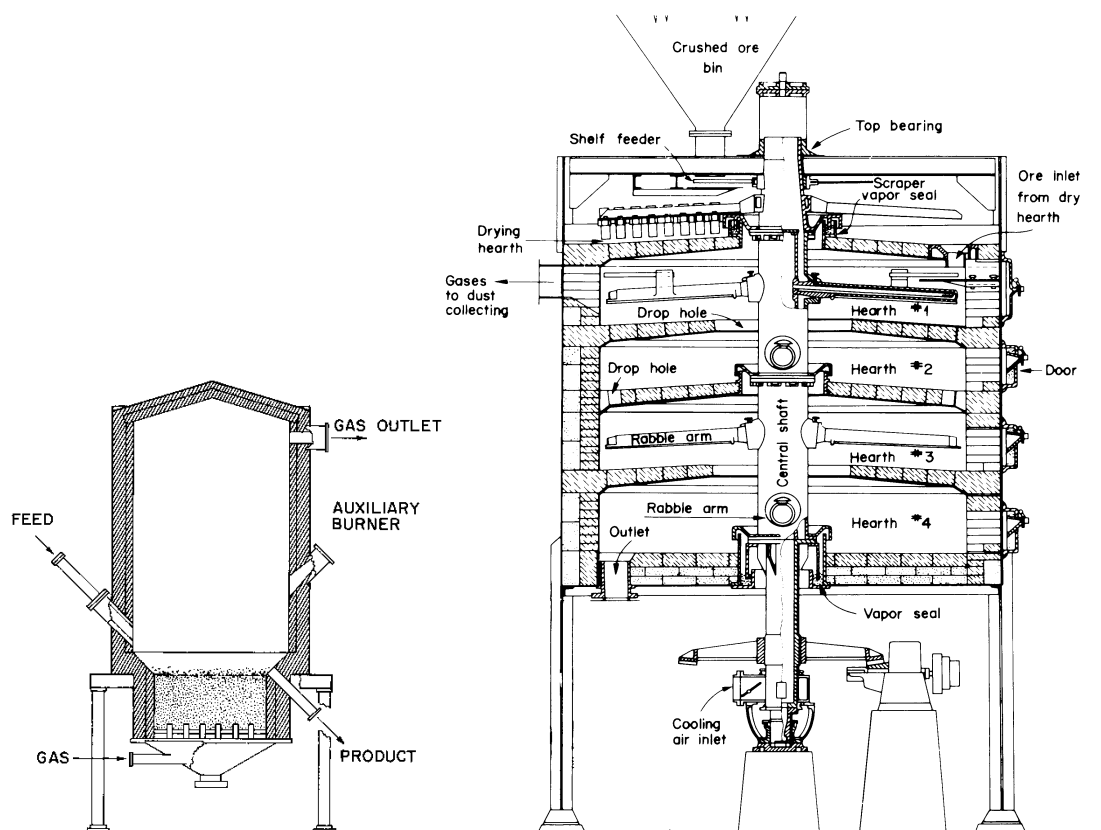
^۱ Rotary furnace

^۲ Multihearth furnace

^۳ Herreshoff

^۴ Fluidized bed (flue-solids reactor)

تقریباً در تمامی کارخانه‌های فرمولیبدن، از کوره‌های دوار استفاده می‌شود که به کوره‌های چینی معروف هستند. این کوره‌ها ساختار ساده‌ای دارند اما به‌نظر می‌رسد کنترل هدررفت رنیم در مدار سخت است.



شکل ۱-۲ الف) کوره چندطبقه، ب) کوره بستر سیال

مطالعات انجام‌شده در دانشگاه کانسپشن^۱ روی کنسانتره‌های شیلی مشخص نموده که مولیبدنیت معمولاً به مخلوطی از دی‌اکسید قهوه‌ای تیره MoO_2 و تری‌اکسید زرد MoO_3 ، تشویه می‌شود. منحنی‌های تبخیر و فراریت MoO_3 و رنیم بسیار شبیه هم هستند که این به معنی تشکیل MoO_3 و Re_2O_7 تحت شرایط مشابه فشارهای جزئی O_2 و SO_2 است (Sutulov, ۱۹۷۶).

عملیات پیرومتالورژی و هیدرومتالورژی که بر روی کنسانتره مولیبدنیت انجام می‌گیرد، باعث بازیابی رنیم به صورت محلول اسیدی پررنگ می‌شود. روش‌هایی مثل رسوب دادن، جذب روی کربن فعال،

^۱ University of Concepción

استخراج حلالی و استفاده از رزین‌های تبادل یونی، برای استخراج انتخابی رنیم از این محلول‌ها استفاده شده است.

در تحقیقی که توسط مزمل و همکارانش در سال ۲۰۰۷ انجام گرفت، محلول‌های باردار رنیم (ReO_4^-) و مولیبدن (MoO_4^{2-}) از میان ستون تبادل‌کننده یونی با پایه قوی آنیونی (Varian)، برای استخراج انتخابی یون‌های رنیم و مولیبدن از بقیه محلول، عبور داده شدند. با افزایش pH محلول، ضریب توزیع رنیم افزایش و ضریب توزیع مولیبدن کاهش پیدا کرد و بنابراین فاکتور توزیع رنیم ($\alpha_{\text{Mo}}^{\text{Re}}$) نیز با افزایش مواجه شد. بنابراین با افزایش pH محلول، رزین رنیم را به صورت انتخابی‌تری نسبت به مولیبدن جدا می‌کند، هرچند که با زیاد شدن یون OH^- ظرفیت فعال رزین کاهش پیدا می‌کند. pH بهینه برای اینکه هم ظرفیت فعال رزین کاهش نیابد و هم رزین انتخابی‌تر عمل کند $\text{pH}=10$ بدست آمده است. شستشوی ستون از مولیبدن و رنیم، به ترتیب به وسیله محلول‌های NaOH (۲ نرمال) و NH_4SCN (۲/۰ نرمال) انجام شد و همین‌طور تاثیر ارتفاع رزین بر زمان جذب نیز بررسی شد. نمودارهایی که بر اساس داده‌های تجربی و عملی رسم شدند تطابق خوبی را با یکدیگر نشان دادند. نتایج حاکی از آن است که الگوی رفتاری این نمودارها تکرارپذیر و تقریباً ثابت می‌باشد (Mozammel et al., ۲۰۰۷).

خولموگروو^۱ و همکارانش بازیابی رنیم را از محلول‌های حاوی اسیدسولفوریک و اسیدنیتریک به روش جذب روی رزین‌های تبادل یونی مورد مطالعه قرار دادند. برای این کار، رزین‌های آنیونی با ساختار متخلخل و غیرمتخلخل با پایه استر و دی‌وینیل‌بنزن که دارای آمین‌هایی با رادیکال‌های حلقوی هستند، ساخته شدند. به عنوان مثال، رزین‌های AN-82-14G و AN-105-14G برای استخراج انتخابی رنیم از محلول‌های حاوی مولیبدن مورد استفاده قرار گرفتند. رنیم و مولیبدن را می‌توان از محلول‌های نمکی آنها به وسیله جذب در روی رزین‌های با پایه آنیونی ضعیف نام برده، بازیابی نمود. همین‌طور رنیم را می‌توان به طور انتخابی روی تبادل‌کننده‌های آنیونی بالا به صورت نمک‌های پررئات آمونیوم استخراج و تغلیظ نمود. همچنین، تاثیرات ساختار شیمیایی و فیزیکی آنیون‌های تبادل‌کننده یونی نیز مورد

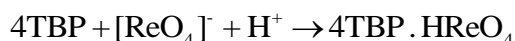
¹ Kholmogorov

بررسی قرار گرفت. آنیون‌های با پایه قوی آنیونی، رنیم و مولیبدن را تقریباً به طور یکسان جذب می‌کنند ولی آنیون‌های با پایه ضعیف آنیونی، یون‌های پررنا را بیشتر از مولیبدنیت جذب می‌کند. همچنین نتایج نشان داد که بازیابی کامل رنیم از محلول‌های اسیدسولفوریک/ اسید نیتریک با استفاده از رزین‌های آنیونی متخلخل حاصل می‌شود (Kholmogorov et al., ۱۹۹۹).

در طی عمل تشویه، دی‌سولفیدرنیم به هپتاکسیدرنیم تبدیل می‌شود و همراه بقیه مواد تبخیرشدنی مانند اکسید مولیبدن و اکسید سلنیوم تحت دمای اکسیدکننده تبخیر می‌شود. گاز خروجی از گازهای SO_2 ، O_2 ، N_2 ، مواد تبخیرشونده و غبار تشکیل شده است. این گاز معمولاً به وسیله فیلتراسیون تصفیه می‌شود. بخشی از رنیم تصعید شده در غبار فیلتر شده باقی می‌ماند. رنیم به طور معمول به وسیله لیچینگ غبار استخراج می‌شود. در حین لیچینگ، رنیم در فاز آبی حل می‌شود. دیگر مواد حل‌شدنی مانند مولیبدن، آهن، مس و سلنیوم نیز به شکل یونی در می‌آیند. این محلول غالباً برای استخراج فلزات با ارزش مورد عمل قرار می‌گیرد. درجه خلوص رنیم بدست آمده، به روش استخراج و همچنین ماده استخراج‌کننده بستگی دارد. روش متداول برای استخراج رنیم استخراج حلالی است. از استخراج‌کننده‌های مختلفی برای این منظور استفاده می‌شود مانند *tri-n-butyl phosphate* (TBP)، *tri-n-octylamine* (TOA)، *Di-2-ethylhexyl phosphoric acid* (D2EHPA)، *triphenyl phosphine oxide*؛ در برخی موارد مخلوطی از این حلال‌ها استفاده می‌شود.

توزیع رنیم بین استخراج‌کننده TBP رقیق شده توسط کروزن که در محیط اسید سولفوریک قرار دارد تحت شرایط مختلف دمایی، اسیدیته و غلظت‌های متفاوت TBP توسط صدرنژاد و کشاورز علمداری مورد مطالعه قرار گرفت. همین طور تاثیرات غلظت TBP و دما نیز در این تحقیق بررسی شد. بر طبق نتایج این تحقیق، فاکتور توزیع با افزایش دما کاهش یافته و با افزایش اسیدیته و غلظت حلال آلی TBP در کروزن افزایش می‌یابد. نتایج همچنین نشان‌دهنده یک واکنش گرمازا بوده و آنتالپی و انتروپی واکنش استخراج رنیم توسط حلال آلی TBP در محلول اسید سولفوریک به ترتیب برابر ۶۶۹۸۹J/mol و $۲۲۰/۱\text{J/mol.K}$ تعیین شد.

برای استخراج رنیم از محلولی با دمای ثابت، غلظت TBP ثابت و غلظت اسید بین ۴M-۰/۰۲، خنثی‌سازی یک مول آنیون رنیم (ReO_4^-) به وسیله یک مول کاتیون H^+ انجام می‌شود و حل شدن مولکول خنثی به وسیله چهار مولکول TBP صورت می‌گیرد و کمپلکسی با ساختار $4\text{TBP}\cdot\text{HReO}_4$ بوجود می‌آید (Sadrnezhaad and Keshavarz Alamdari, ۲۰۰۵):



یک راه ساده و سریع برای جداسازی Mo از Re استفاده از اکسیدتری‌فنیل‌فسفین TPPO رقیق شده به وسیله تولوئن گزارش شده است. در این تحقیق که توسط ورتاک و شینده^۱ انجام شده است، استخراج در محیط HBr/HCl صورت گرفته است. این روش در یک مرحله انجام گرفته و بازیابی عناصر بیش از ۹۹٪ است. این دو محقق نشان دادند که استخراج متقابل هر دو فلز Re و Mo ممکن می‌باشد و می‌توان از آن برای آنالیز آلیاژها و نمونه‌های دارویی استفاده کرد. از فواید دیگر آن سریع، دقیق، تکرارپذیر بودن و تاثیر نداشتن عناصر معمولی روی نتایج آن ذکر شده است. این بررسی روی غلظت‌های مختلف HCl و HBr و همچنین TPPO انجام گرفته است. همچنین تاثیر رقیق‌کننده‌های مختلف نظیر: تولوئن، بنزن، کلروفرم و تتراکلراید بر روی بازیابی مولیبدن و رنیم مورد بررسی قرار گرفت. محلول (۶٪) TPPO در تولوئن، استخراج کمی رنیم و مولیبدن را به همراه داشت ولی فرآیند استخراج در باقی رقیق‌کننده‌ها به طور کامل انجام نشد. مهمترین کمپلکس‌های استخراج شده به وسیله فاز آلی $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\cdot 2\text{TPPO}$ و $\text{ReO}_2\text{Cl}_3\cdot 3\text{TPPO}$ مولکول‌های آب را دفع کرده و به صورت آبران به داخل فاز آلی می‌روند. مرحله اول، جداسازی رنیم از یون‌های دیگر موجود در محلول همانند تیتانیم، مس و منگنز است که این عمل در شرایط بهینه استخراج رنیم انجام می‌گیرد و سایر عناصر نام برده در فاز آبی باقی می‌مانند (Vartak santosh ۱۹۹۶ et al.,).

¹ Vartak and Shinde

۱-۱-۲ فرایند لهستانی

فرایندی در لهستان برای بازیابی رنیم از کنسانتره مس توسعه داده شده است. کنسانتره‌های مس لهستان تا ۱۵ ppm رنیم دارند. طبق تحقیقی که شمیلار و همکاران در سال ۲۰۱۰ منتشر کردند، رنیم توسط رزین‌های تبادل یونی از محلول شستشوی گاز کارخانه اسید سولفوریک بازیابی شده است. هیچ بعد عملی از تکنولوژی در مقالات معرفی و آشکار نشده است، اما آنچه واضح است، استفاده و یا تولید رزینی خاص برای جذب انتخابی رنیم از محلول‌های اسیدی در تکنولوژی ادعا شده توسط لهستانی‌ها است (Chmielarz et al., ۲۰۱۰).



شکل ۲-۲ ستون‌های تبادل یونی به کار گرفته شده در تکنولوژی لهستانی (Chmielarz et al., ۲۰۱۰)

۲-۱-۲ فرایند کِنکات

بازیابی رنیم در فرایند کنکات^۱ بر اساس شستشوی^۲ گازهای خروجی حین عملیات تشویه مولیبدنیت و عملیات روی محلول حاصله است که این موضوع در گزارش‌های ثبت اختراع آمریکا توضیح داده شده است (Sutulov, ۱۹۷۶). گازهای خروجی از کوره تشویه به مجموعه‌ای از سیکلون‌ها و یک سیستم رسوب‌دهنده هدایت می‌شوند تا توده غبار موجود در گاز حذف شود. سپس گاز وارد یک سیستم شوینده گاز و نتوری با انرژی بالا وارد می‌شود تا رنیم از این جریان گاز حذف و وارد محلول شود. لازم است تا دمای جریان گاز در این نقطه بالاتر از ۴۰°C نباشد. این محلول در مدار می‌چرخد تا غلظت آن به mg/lit

^۱ Kennecott process

^۲ scrub

۵۰۰-۱۰۰ برسد. سپس محلول به یک تیکتر وارد می‌شود تا ذرات پر مولیبدن آن ته‌نشین و از محلول حذف شوند.

محلول حاوی رنیم به تانک آماده‌سازی وارد می‌شود. در اینجا، ابتدا با اضافه نمودن کلر آهن را اکسید کرده و بعد با اضافه نمودن کربنات سدیم ($\text{pH} = 6$) آهن و مس به صورت کربنات رسوب داده می‌شوند. در نهایت با افزایش pH محلول به ۱۰ با اضافه کردن هیدروکسید سدیم بقیه ناخالصی‌ها رسوب داده می‌شود و محلول شفاف به تانک تبادل یونی هدایت می‌شود.

عملیات در دو ستون تبادل یونی سری حاوی یک رزین بازی قوی (Dow IRA 400)، ادامه می‌یابد و رزین بازی قوی به صورت ترجیحی رنیم را از محلول بازی جذب می‌کند. ستون باردار در سه سری و با محلول‌های مختلف شسته می‌شود تا مولیبدن، آهن و مس و در نهایت رنیم آن شسته و دفع شود. با اسیدی کردن محلول اسیدی حاوی رنیم، و دمیدن گاز H_2S در دمای بالا، سولفید رنیم رسوب داده و فیلتر می‌شود. در عملیات بعدی این سولفید به آمونیوم پررئات تبدیل می‌شود که می‌توان آن را با گذر دادن گاز هیدروژن به پودر فلز کاهش داد.

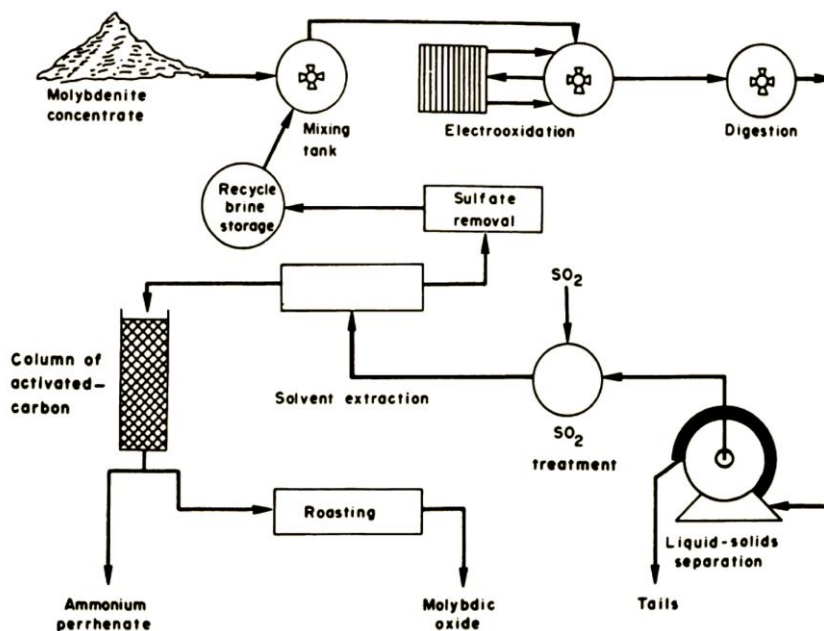
۳-۱-۲ روش روسی

این روش که در قزاقستان نیز رواج داشته است بر مبنای تشویق کنسانتره مولیبدنیت در حضور آهک یا خاکستر سودا است. در این روش کنسانتره مولیبدنیت و آهک به نسبت ۶ به ۴ با هم مخلوط و کاملاً همگن شده و سپس در کوره‌ای با دمای $570-670^\circ\text{C}$ به‌طور غیر مستقیم و در مدت زمان دو تا چهار ساعت تشویق می‌شود. از این طریق رنیم موجود به پررئات کلسیم محلول و مولیبدن به مولیبدات کلسیم نامحلول تبدیل می‌شود. با خنک کردن کلسین و انحلال آن در آب در راکتوری فولادی و مجهز به همزن با دانسیته پالپ ۲۵٪، با ثابت نگه داشتن حرارت در محدوده $60-80^\circ\text{C}$ تقریباً تمامی پررئات کلسیم حل شده و به فاز آبی انتقال می‌یابد. با فیلتر کردن محلول داغ بخشی از ناخالصی‌های موجود حذف می‌شود. با حرارت‌دهی محلول و کاهش حجم آن غلظت رنیم افزایش پیدا می‌کند و با اضافه

نمودن کلرید پتاسیم امکان بازیابی رنیم به صورت بلورهای پرنات پتاسیم ممکن می‌شود (۱۹۶۲) (Lebedev). این روش توسط حسنی و شریعت در مقیاس آزمایشگاهی برای کنسانتره مولیبدنیت سرچشمه آزمایش شده است. آن‌ها از رزین Dow IRA 410 برای جدایش رنیم و مولیبدن استفاده کردند. (Shariat and Hassani, ۱۹۹۸).

۴-۱-۲ الکترواکسایش

روش الکترواکسایش اولین بار توسط اداره معادن آمریکا در سال ۱۹۷۳ معرفی شد (شکل ۲-۳). این روش برمبنای تشکیل الکترولیتی از کنسانتره مولیبدنیت در محلول آب نمک و الکترولیز آن به منظور تولید یون هیپوکلراید در رآکتور است (Scheiner et al., 1979). واکنش‌های زیر در الکترولیز صورت می‌گیرند:



شکل ۲-۳ روند استحصال رنیم و مولیبدن از کنسانتره مولیبدنیت به روش اکسایش الکتریکی (الکترواکسایش)

در اثر واکنش کلر با یون‌های هیدروکسیل حاصل از واکنش، یون‌های هیپوکلراید تولید می‌شوند:



این یون‌ها خود با مواد مورد نظر واکنش می‌دهند. تیوسولفات حاصله بلافاصله توسط NaCl اضافی اکسید می‌شوند.

در این فرایند روند عملیات به این ترتیب است:

۱- اکسایش الکتریکی الکترولیت نمکی کنسانتره مولیبدنیت به منظور تولید یون‌های مولیبدات

محلول

۲- جدایش مایع از جامد

۳- کاهش pH با استفاده از SO₂ و حذف یون‌های کلرات

۴- بازیابی نمک و غنی‌سازی محلول حاوی رنیم و مولیبدن با استفاده از آمین‌های نوع سوم

۵- جداکردن رنیم از مولیبدن به روش جذب انتخابی رنیم روی کربن فعال

۶- حذف رنیم از کربن فعال و تولید آمونیوم پررئات

۷- بازیابی مولیبدن به صورت پارامولیبدات آمونیوم با تبلور

۸- حذف یون‌های سولفات از محلول باقی‌مانده با تبلور

۲-۱-۵ انحلال میکروبی

انحلال میکروبی کنسانتره مولیبدنیت به منظور بازیابی رنیم اولین بار در ایران و توسط محمد عسکری زمانی و همکاران در مجتمع مس سرچشمه صورت گرفته است (Askari Zamani et al., ۲۰۰۵). کنسانتره مولیبدنیت تولیدی مجتمع مس سرچشمه با استفاده از گونه‌ای باکتری بومی جدا شده از معدن، تحت عملیات انحلال میکروبی قرار گرفت. یکی از نکات بارز تحقیق صورت گرفته امکان حذف انتخابی مس از کنسانتره مولیبدنیت به این شیوه است. آن‌ها برای بیولیچینگ کنسانتره مولیبدنیت مس سرچشمه از باکتری‌های اسیدوتیوباسیلوس فرواکسیدنس استفاده کردند. آزمایش‌ها نشان‌دهنده استخراج Re از کنسانتره مولیبدنیت به مقدار کم بودند. بیشترین مقدار استخراج شده برای 3/7% Re

و برای Mo 54/0% بدست آمده است. این محققین نشان دادند که کشت طبیعی این باکتری‌ها به فعالیت در محیطی که تا 250 mg/L مولیبدن دارد، با اضافه کردن پیریت به عنوان منبع انرژی می‌تواند افزایش یابد. همچنین، در بیولیچینگ مولیبدنیت، انحلال اکسایشی مولیبدنیت با یون‌های فریکی که به وسیله باکتری‌ها بوجود آمده‌اند، انجام می‌گیرد. باکتری‌ها با حمله غیرمستقیم باعث حل شدن مولیبدنیت و در نتیجه افزایش محتوی رنیم در محلول می‌شوند.

علاوه بر این، در این تحقیق بر روی تاثیر افزودن منابع مختلف انرژی مطالعاتی انجام گرفته است. در ابتدا برای تعیین تاثیر مستقیم باکتری‌ها در انحلال کوشش شده تا تمام ناخالصی‌ها از محیط واکنش تخلیه شود. سپس، بیولیچینگ با اضافه کردن سولفات آهن، پیریت و سولفور انجام گرفت تا تاثیرات غیرمستقیم باکتری‌ها با افزودن منابع انرژی مورد بررسی قرار گیرد. این نکته دارای اهمیت است که امکان رسوب مولیبدن به صورت تری‌اکسیدمولیبدن وجود دارد. به علت وجود آهن در محلول، امکان رسوب مولیبدن به صورت ترکیبات کمپلکسی آهن نیز وجود دارد. بدون افزودن منابع مختلف انرژی نام برده شده، استخراج رنیم، آهن و مولیبدن بسیار ناچیز می‌باشد. همچنین تغییر pH و پتانسیل احیاء (ORP)، تاثیر چشمگیری در انحلال ندارد مگر اینکه بالا بردن pH در پنج روز اول سرعت انحلال را به دلیل مصرف اسید بالا می‌برد. در این تحقیق همچنین تاثیرات دانسیته پالپ و محیط کشت میکروب‌ها بر روی حل‌سازی کنسانتره مولیبدنیت مورد تحقیق قرار گرفت.

۲-۱-۶ استخراج گیاهی

فرآیند موسوم به استخراج گیاهی (Phytomining) اولین بار توسط اداره معادن آمریکا برای استخراج نیکل انجام گرفت. کارهای دیگری نیز در این زمینه برای استخراج کبالت، تالیم، طلا و فلزات سنگین از خاک‌های فلزدار انجام گرفته است. این فرآیند با نام Phytoextraction نیز در مقالات دیده می‌شود (Tzvetkova et al., ۲۰۰۷). ایده اصلی فرآیند، جذب گروه‌های خاص فلزی از طریق ریشه برخی گیاهان خاص است که در نهایت در گیاه متمرکز می‌شود. اخیراً کارهایی نیز روی استخراج گیاهی رنیم

در بلغارستان و روسیه انجام شده که طبق گزارشات، بازیابی رنیم تا حدود ۳۵۰۹۰ گرم بر یک تن ماده خشک گیاهی بوده است (Bozhkov et al., ۲۰۱۱). این تمرکز مربوط به کارهای آزمایشگاهی روی جذب و تمرکز رنیم در گیاه شبدر سفید، کشت شده روی خاک‌های معدن مس آسارل بلغارستان بوده است. همچنین زوتکووا و همکارانش دو روش مختلف برای استخراج و پیش‌تغلیظ برگ‌های گیاه شمعدانی پیشنهاد دادند:

۱. سوزاندن مستقیم برگ‌ها و لیچینگ آمونیاکی خاکستر

۲. استخراج بوسیله اتانول از برگ‌های سبز و سپس تبخیر اتانول، سوزاندن باطله خشک شده و

استخراج قلیایی رنیم از خاکستر

ایشان نشان دادند که امکان تغلیظ رنیم تا ۲۴۴۴۴ مرتبه (در مقایسه با مقدار اولیه رنیم موجود در خاک) با استخراج به وسیله اتانول از توده برگ‌های سبز خاکستر باقیمانده وجود دارد. آنها روش مناسب تری را برای تصفیه ابتدایی محلول لیچینگ آمونیاکی برای حذف یونهای Ca، Mg و K از خاکستر با استفاده از اتانول معرفی کردند.

علاوه بر این آنها به این نتیجه پی بردند که مقدار رنیم موجود در گیاهان رشد یافته در مناطق تحت عملیات متالورژیکی و کانه‌آرایی چندین برابر مقدار طبیعی آن می‌باشد. این محققین در مطالعات قبلی‌شان دریافته بودند که گیاه رشد کرده در این مناطق جمع‌کننده و تغلیظ‌کننده زیستی رنیم است. یکی از خاصیت‌های خوب رنیم این است که در مناطق مختلف به صورت انباشته در گیاهان مختلف در می‌آید. جمع کردن این گیاهان ساده می‌باشد و می‌توان با روش‌های مرسوم (استخراج با حلال، رزین تبادل یون و ...) رنیم آنها را استخراج کرد. نتایج بدست آمده از این تحقیق بیانگر این مطالب است که:

۱. با سوزاندن مستقیم برگ‌ها، رنیم تا ۸۳ برابر در خاکستر پیش‌تغلیظ می‌شود.

۲. با استخراج به وسیله اتانول از برگ‌های سبز و سپس تبخیر اتانول و سوزاندن باطله خشک،

رنیم تا ۲۲۲ مرتبه به خاطر احیاء توده خاکستر پیش‌تغلیظ می‌شود.

۳. استفاده از محلول آمونیاکی برای استخراج رنیم از خاکستر برگ ها برای پیش تغلیظ جزئی محلول لیچینگ از بعضی عناصر موجود در خاکستر (تشکیل ترکیبات نامحلول هیدروکسید و کربنات) مفید می باشد.

براساس نتایج بدست آمده، آنان اظهار کردند که استخراج رنیم از برگ های خام به وسیله اتانول داغ بهتر از سوزاندن مستقیم برگ ها می باشد.

۲-۲ جمع بندی

روش های مختلفی در دنیا برای بازیابی و جدایش رنیم از عناصر دیگر به کار گرفته شده است که در این میان جذب روی زغال چوب فعال، جذب روی رزین های تبادل یونی و استخراج با حلال آلی کاربرد گسترده تری یافته اند. بالاترین کارایی جدایش و بازیابی مربوط به تکنیک استخراج با حلال آلی است. روش های جدیدی مانند استخراج گیاهی نیز در سال های اخیر معرفی شده اند اما این ایده ها راه درازی تا صنعتی شدن را پیش روی خود دارند.

فصل سه: مواد و روش‌ها

۱-۳ مقدمه

استخراج با حلال یکی از روش‌های مرسوم در هیدرومتالورژی جهت استخراج، جداسازی و تغلیظ فلزات است. علاوه بر این، فرآیندهای استخراج با حلال از دیدگاه مهندسی نیز برتری‌هایی نسبت به دیگر روش‌های متالورژیکی دارد. تولید فلزات به‌وسیله این روش، علی‌رغم ساده بودن تکنولوژی این صنعت دارای محاسبات پیچیده‌ای است. بنابراین لازم است قبل از ایجاد یک پایلوت جهت تولید فلز، مراحل مقیاس‌بندی این تکنولوژی به ترتیب اجراء شود. در این فصل بیشتر تاکید بر چگونگی انجام آزمایش‌های لیچینگ و استخراج حلالی و همچنین توسعه فرآیندهای این روش می‌باشد. از طرف دیگر، فرآیندهای استخراج پایلوت که در یک مقیاس بزرگتر انجام می‌شود، معمولاً نیاز به نصب تجهیزات صنعتی مناسب برای انجام فرآیندهای پیوسته و نیمه پیوسته را دارند.

این فصل ابتدا به معرفی مواد و تجهیزات بکار رفته در این پایان‌نامه می‌پردازد و سپس در ادامه چگونگی انجام آزمایش‌ها در مقیاس آزمایشگاهی و آنالیز محلول‌های شیمیایی، مورد بررسی قرار گرفته است.

۲-۳ مواد و تجهیزات

۱-۲-۳ غبار تشویه مولیبدنیت

از تشویه کنسانتره مولیبدنیت، تری‌اکسیدمولیبدن به عنوان محصول نهایی و هپتاکسید رنیم که فشار بخار بالایی دارد به‌صورت گاز فرار بدست می‌آید. گازهای حاصل از عمل تشویه همچنین شامل SO_2 ، مقدار کمی SO_3 ، دی‌اکسیدسلنیوم (SeO_2) و مقدار بسیار زیادی گرد و غبار MoO_3 ، MoO_2 و MoS_2 است. در شستشودهنده‌های گاز، عملیات اسکرابینگ گاز و غبار خروجی انجام می‌گیرد. محلول شستشو به‌طور متوالی در سیستم چرخانده می‌شود تا غلظت رنیم در آن افزایش یابد و بازیابی رنیم در مراحل بعد اقتصادی شود. نمونه‌ای از کوره‌های تشویه مولیبدنیت مرسوم در ایران (کوره‌های تیویی یا چینی) در شکل ۱-۳ نشان داده شده است.



شکل ۱-۳ کوره تشویه کنسانتره مولیبدنیت، بالا قسمت انتهایی کوره (خروجی محصول) پایین قسمت ابتدایی کوره (شارژ خوراک). بشکه‌های آبی رنگ که در عکس پایین دیده می‌شوند برای جمع‌آوری ذرات غبار سنگین زیر قیف‌های غبارگیر قرار داده شده‌اند.

ترکیب Re_2O_4 در آب حل می‌شود و بصورت $HReO_4$ درمی‌آید. این مورد هنگامی تحقق می‌یابد که بازیابی رنیم از گازهای خروجی و گرد و غبار حاصله از مرحله تشویه بیش از ۹۰٪ باشد. به همین دلیل از جت‌های فشار چند مرحله‌ای (ونتوری) که توانایی بازیابی رنیم را دارند استفاده می‌شود که به طور موثر حتی ریزترین ذرات را هم می‌زدایند تا اکسیدهای رنیم جذب شوند.

سیستم شستشوی گاز ونتوری برای بازیابی رنیم در دو مرحله کار می‌کند که فشار آن در مرحله اول و دوم به ترتیب ۳۰ و ۱۵۰ hpa است. محصول حاصل در فرآیند شستشوی ونتوری شکل گرفته و در یک محفظه فشرده محبوس می‌شود. به دلایل اقتصادی شرایط بهینه برای بازیابی رنیم همیشه بدست نمی‌آید و بازیابی رنیم توسط ناخالصی‌های متعدد نظیر فلزات قلیایی محدود می‌شود.

فرآیندهای دیگری برای عمل‌آوری کنسانتره‌های مولیبدن وجود دارد که شامل الکترواکسیداسیون و واکنش با O_2 یا NH_3 در دما و فشار بالا است. بازیابی رنیم و مولیبدن در این حالت ۹۸٪ است. البته این فرآیند تاکنون در مقیاس صنعتی انجام نشده‌اند. گاز-مایع شستشو شده شامل اسید سولفوریک و $1/5-2/0$ g/L رنیم است. بعد از زدودن مواد جامد نظیر اکسیدهای مولیبدن، سولفیدها و سلنیوم، رنیم را می‌توان به صورت Re_2O_7 یا توسط سمناسیون آهن یا روی رسوب داد و بعداً غلظت آن را افزایش داد.

در این پایان‌نامه جهت استحصال رنیم از غبار تشویه کنسانتره مولیبدنیت کارخانه فرومولیبدن بابکان کرمان استفاده شده است که آنالیز عناصر موجود در نمونه جامد با استفاده از دستگاه XRF مدل Philips واقع در مجتمع سرچشمه و دستگاه Shimadzu دانشگاه صنعتی شاهرود گرفته شده است (جدول ۱-۳).

۲-۲-۳ رآکتور لیچینگ

برای انجام عملیات لیچینگ، از یک همزن مکانیکی، با قابلیت تنظیم گشتاور و سرعت، مجهز به ایمپلر (همزن) از جنس فولاد ضد زنگ استفاده شد. تانک لیچینگ به حجم ۵ لیتر درون یک حمام بن‌ماری قرار داشت تا دمای محلول در سرتاسر زمان انجام آزمایش‌ها قابل کنترل و ثابت باشد. آزمایش‌های کوچک درون بشر ۱۵۰ ml و به کمک مگنت صلیبی ۲ cm انجام شد. تصویر این تجهیزات در شکل ۲-۳ مشاهده می‌شود.

۳-۲-۳ حلال‌های آلی

حلال آلی مورد استفاده تری بوتیل فسفات (TBP) ساخت شرکت مرک آلمان می‌باشد. تری بوتیل فسفات یک فاز آلی ارگانو فسفرو است که دارای سه شاخه بوتیل و یک سر اکسیژن با جفت الکترون آزاد می‌باشد که قادر به برقراری پیوند داتیو با اتم هیدروژن است. از این رو با برقراری پیوند هیدروژن با اجزا حاوی فلز در محلول قادر به جذب یون‌های فلزی به روش چلات کردن می‌باشد. دانسیته این ماده در حدود 0.976 g/cm^3 می‌باشد و به راحتی در کروزن حل می‌شود. در انجام آزمایش‌ها از TBP ۴۰٪ (وزنی) رقیق شده در کروزن استفاده شده است. کروزن استفاده شده محصول پالایشگاه تهران است (سوخت جت). برای برخی از آزمایش‌های بزرگ مقیاس عملیات تصفیه و خالص سازی کروزن (نفت سفید معمول) با شستشو توسط اسید سولفوریک غلیظ (۲ مرحله) و شستشو با باز (۱ مرحله) و شستشو با آب (۲ مرحله) انجام گرفت.



شکل ۳-۲ (راست) تجهیز مورد استفاده برای تست‌های کوچک مقیاس
چپ) تجهیز ایجاد شده برای انجام عملیات لیچینگ بزرگ مقیاس

جدول ۱-۳ آنالیز غبارهای تشویه شده کوره مولیبدنیت

ترکیب	غبار ۱	غبار ۲
Al ₂ O ₃	0.74 wt. %	1.04 wt. %
SiO ₂	2.71 wt. %	2.07 wt. %
P ₂ O ₅	1.63 wt. %	1.05 wt. %
SO ₃	54.13 wt. %	18.03 wt. %
K ₂ O	0.11 wt. %	0.15 wt. %
CaO	0.56 wt. %	0.80 wt. %
TiO ₂	450 ppm	350 ppm
Fe ₂ O ₃	0.99 wt. %	1.09 wt. %
CuO	0.40 wt. %	0.50 wt. %
SeO ₂	0.20 wt. %	8.49 wt. %
Re ₂ O ₇	0.26 wt. %	3.83 wt. %
MoO ₂	37.96 wt. %	61.09 wt. %

برای بعضی از آزمایش‌ها و بررسی حذف انتخابی مولیبدن از محلول‌های لیچ، از حلال آلی دی-۲ اتیل هگزیل فسفریک اسید (D2EHPA)، با عیار صنعتی استفاده شد. این محصول ساخت پژوهشگران ایرانی است و توسط شرکت کالسیمین زنجان در اختیار قرار داده شد. فاز آلی با غلظت ۱۰٪ وزنی در رقیق‌کننده کروزن است.

همچنین حلال آلی تری اکتیل آمین (TOA)، نیز با عیار صنعتی برای بررسی استخراج با حلال توام رنیم و مولیبدن مورد استفاده قرار گرفت. حلال آلی مورد نظر حاوی حداقل ۸۰٪ آمین نوع سوم و حدود ۱۵٪ آمین نوع دوم است. با قرار گرفتن در معرض نور یا حرارت، به تدریج آمین نوع سوم به آمین نوع دوم تبدیل می‌شود.

در برخی آزمایش‌ها، ایزودکانول که نوعی الکل چرب است به عنوان اصلاح‌کننده^۱ فاز آلی اضافه شد.

۳-۳ شرح آزمایش

برای بدست آوردن مخلوطی همگن، مقداری غبار را در ظرفی در بسته ریخته و برای مدتی در تمام جهات تکان داده شد و سپس از آن نمونه‌گیری انجام گرفت. جهت توزین غبار، از یک ترازوی دیجیتالی با دقت دو رقم اعشار استفاده شد. عملیات لیچینگ در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد و با نسبت مایع به

^۱ Modifier

جامد برابر با ۲/۵ و با استفاده از آب مقطر انجام شد. به منظور کامل شدن انحلال رنیم در آب زمان لازم برای عملیات لیچینگ ۱۸۰ دقیقه در نظر گرفته شد. جهت انجام عملیات لیچینگ از دستگاه همزن مکانیکی Heidolph استفاده شد (شکل ۳-۳). محلول حاصل از لیچینگ، فیلتر و برای انجام آزمایش‌های استخراج حلالی مورد استفاده قرار گرفت. با توجه به اینکه عملیات لیچینگ با آب مقطر انجام شد، آنالیزهای اولیه نشان داده است که این محلول عمدتاً حاوی مولیبدن، رنیم و تا حدودی آهن می‌باشد. از آنجا که مولیبدن دارای اکسیدهای مختلف و با طیف رنگی گسترده‌ای می‌باشد، با گذشت زمان محلول تغییر رنگ می‌دهد. بنابراین لازم است که پس از عملیات لیچینگ و فیلتراسیون برای یکسان بودن شرایط آزمایش‌ها و جلوگیری از اکسید شدن ترکیبات مولیبدن، محلول بدست آمده در ظرف در بسته نگهداری شود.

اسید سولفوریک غلیظ با خلوص آزمایشگاهی ۹۸٪ و آمونیاک با خلوص آزمایشگاهی ۲۵٪ از محصولات مرک، برای تنظیم pH در تمام آزمایش‌ها مورد استفاده قرار گرفت. سپس فازهای آلی و آبی در آزمایش‌ها فرآیندهای استخراج حلالی برای جداسازی کامل به مدت ۱۵ دقیقه در قیف جدایش نگهداری شدند. برای اندازه‌گیری pH فاز آبی از دستگاه pH متر ساخت شرکت Metler استفاده شد.



شکل ۳-۳ دستگاه اندازه‌گیری pH مدل Metler و همزن مغناطیسی مدل Heidolph

برای بررسی امکان بازیابی رنیم بدون انجام فرایند لیچینگ، طراحی کوره‌ای برای تشویه مجدد انجام گرفت. بخش مخزنی با مقدار معینی از غبار تشویه پُر شد و درون کوره‌ای الکتریکی با کنترل دمای دیجیتال قرار گرفت. همانگونه که در شکل ۴-۲ مشاهده می‌شود هوادهی از طریق دهانه ظرف و عملیات شستشو در ۳ ارلن مایر که به‌طور سری به هم وصل شده بودند و از طریق خروجی گاز نصب‌شده در بخش انتهایی بخش مخزنی انجام گرفت. ارلن‌ها با حدود یک لیتر آب مقطر پر شده و برای پایش تغییرات pH به هرکدام چند قطره از شناساگر رنگی متیل اورانژ اضافه شد. در نتیجه رنگ اولیه محلول‌ها زردنارنجی کم‌رنگ و شفاف بود. اما در گذر زمان و با اسیدی شدن محیط رنگ به صورتی و سپس با خنثی شدن اثر شناساگر در محیط خیلی بازی به پوست پیازی رسید. با توجه به متحرک نبودن کوره، عمل تشویه ناقص صورت گرفته و رنیم کمی تصعید و در آب حل شد (۱۵-۱۰ ppm) اما pH تا مقدار ۲-۱/۵ افت کرد.



شکل ۳-۴ کوره تشویه مجدد طراحی شده

۳-۴ آنالیز دستگاہی

۳-۴-۱ اسپکتروفتومتری اشعه X

نمونه‌های جامد (غبار تشویه و کنسانتره مولیبدنیت) برای آنالیز مقادیر محتوا به آزمایشگاه اشعه X فرستاده شد. تصویر دستگاہ XRF آزمایشگاه مرکزی مجتمع مس سرچشمه در شکل ۳-۵ نشان داده شده است.



شکل ۳-۵ دستگاه XRF فیلیپس موجود در مجتمع مس سرچشمه.

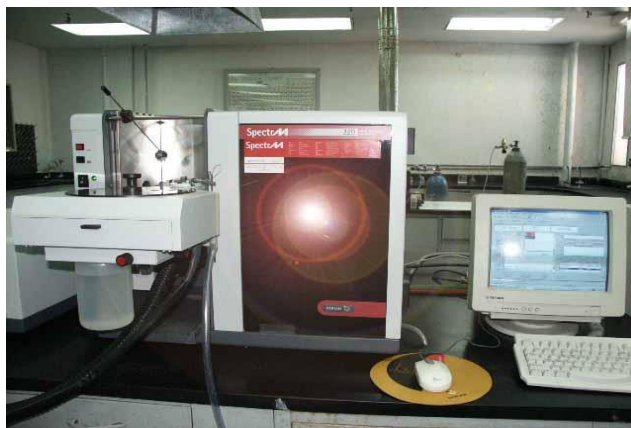
برای برخی نمونه‌ها و اعتبارسنجی کار از دستگاه XRF موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود استفاده گردید.



شکل ۳-۶ تصویری از دستگاه XRF شیمادزو

۳-۴-۲ اسپکتروسکوپی جذب اتمی

نمونه‌های محلول حاصل از فرایند لیچ، رافینیت استخراج با حلالی، محلول‌های حاصل از استریپینگ و دیگر نمونه‌های محلول برای آنالیز به بخش آنالیز شیمی تر مجتمع مس سرچشمه و یا سازمان انرژی اتمی ارسال گردید. تصویری از دستگاه جذب اتمی موجود در مجتمع مس سرچشمه به همراه کوره گرافیتی آن در زیر دیده می‌شود.



شکل ۳-۷ تصویری از دستگاه جذب اتمی مدل Varian به همراه کوره گرافیتی

از آن جا که حساسیت دستگاه های جذب اتمی در تعیین محتوای رنیم پایین است، در پاره ای از موارد از دستگاه ICP برای آنالیز استفاده شد. در شکل ۳-۸ تصویر دستگاه ICP-OES مجتمع مس سرچشمه نشان داده شده است.



شکل ۳-۸ تصویری از دستگاه ICP-OES

۳-۶ جمع بندی

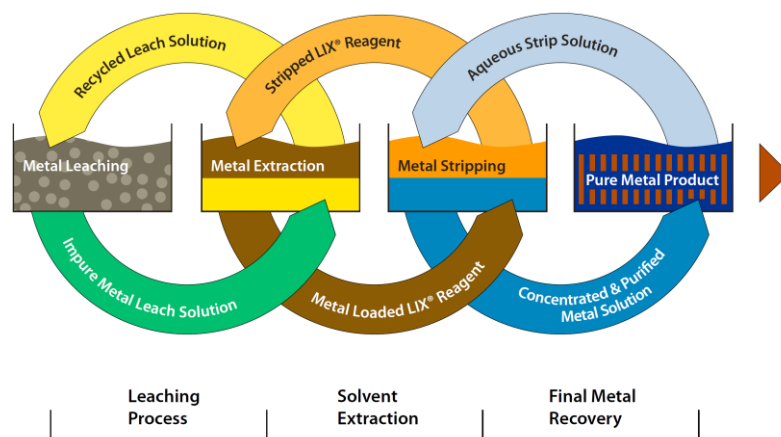
غبارهای حاصل از عملیات تشویه کنسانتره مولیبدنیت، بسته به شرایط عملیاتی، محتوای رنیمی معادل ۱-۱۰٪ دارند که بخش عمده آن به صورت هپتاکسید رنیم است، هرچند که بخش رنیم به دام افتاده در غبار تنها ۱۵-۱۰٪ میزان رنیم تصعید شده از کنسانتره است (مابقی در گازهای خروجی است). این اکسید به میزان بسیار زیاد در آب حل می شود. موثرترین شیوه تعیین رنیم استفاده از آنالیز دستگاهی با روش ICP است. روش آنالیز جذب اتمی حساسیت پایینی در تعیین رنیم دارد.

فصل چہارم: رائے یافتہا

۱-۴ مقدمه

فرایند لیچینگ، اولین گام در استحصال رنیم به روش هیدرومتالورژی است. در شکل ۱-۴ روند کلی یک عملیات هیدرومتالورژیکی از لیچینگ ماده خام تا تولید محصول نهایی نشان داده شده است. همانطور که قبلاً نیز اشاره شد، ماده خام مورد نظر غبار حاصل از فرایند تشویه کنسانتره مولیبدنیت است. ترکیب شیمیایی غبار در جدول ۱-۳ فصل قبل آورده شده است. همانطور که انتظار می‌رود، جزء اصلی تشکیل‌دهنده آن مولیبدن است که بخشی از آن به شکل اکسیدی و بخش بیش‌تری از آن کماکان به صورت سولفیدی است. رنیم در غبار به صورت اکسید پایدار یعنی فرم Re_2O_7 تجمع می‌یابد. سلنیم، آهن و مس دیگر عناصر غالب در آنالیز غبار هستند. عامل لیچینگ آب مقطر تعیین شد.

در این فصل لیچینگ غبار نیمه تشویه شده مولیبدنیت بررسی شده و عوامل تاثیرگذار در فرایند لیچ مورد ارزیابی قرار گرفته است و سپس امکان بازیابی و جدایش رنیم و مولیبدن در فاز آبی بررسی شد.



شکل ۱-۴ روند کلی انجام یک عملیات متالورژیکی (BASF)

۲-۴ لیچینگ

پارامترهای مختلفی بر لیچینگ و به‌طور صحیح‌تر بر سینتیک و چگونگی انجام لیچینگ تاثیر می‌گذارند. از این میان می‌توان به اثر دما، سرعت هم‌زدن، زمان انجام فرایند و نسبت جامد به مایع اشاره کرد. پارامتری مانند زمان اثری مشخص و معین دارد. با افزایش زمان لیچینگ، بازیابی افزایش می‌یابد. میزان رنیم محتوی در غبار مشخص و محدود است (حدود ۳۰۰۰-۱۰۰۰ ppm)، لذا فرایند باید تا زمانی

ادامه یابد که بخش مناسبی از رنیم و ترجیحاً تمام آن به فاز آبی انتقال پیدا کند. بدیهی است که با افزایش زمان لیچینگ، هزینه‌های عملیاتی افزایش می‌یابد و همچنین با افزایش زمان لیچینگ میزان مولیبدن وارد شده به فاز آبی نیز زیاد می‌شود؛ مولیبدن بیشتر به معنای مشکلات بیشتر در جدایش این دو عنصر از هم است.

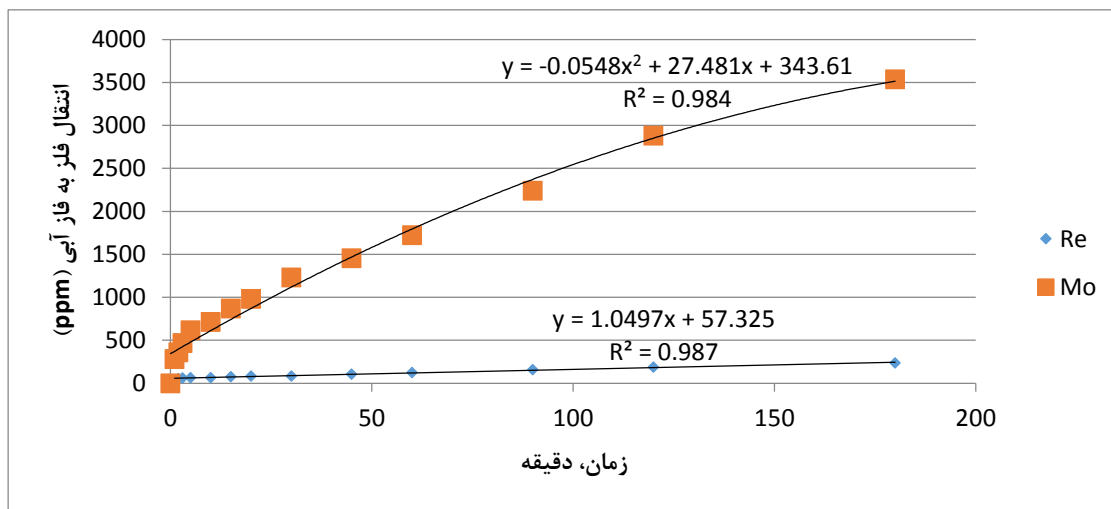
۱-۲-۴ لیچینگ غبار تشویه مولیبدنیت

عامل انحلال، آب مقطر تهیه شده از پالایشگاه سرچشمه (با $\text{pH} = 5/6$) بود و درصد جامد ۲۰٪ برای انحلال ۴ کیلوگرم غبار رعایت شد (۱۶ لیتر آب). دمای راکتور 65°C و مدت زمان ۳ ساعت برای لیچینگ در نظر گرفته شد. این پارامترها از تحقیقات گذشته و به عنوان شرایط اولیه انتخاب شد (یوسفی و همکاران، ۱۳۸۷). بدیهی است که شرایط بهینه برای هر نمونه خاک متفاوت خواهد بود، اما این آزمایش به عنوان اولین اجرای عملیات لیچینگ جهت به دست آوردن محلول لیچی برای استفاده در آزمایش‌های استخراج بعدی انجام گرفت. پس از خاتمه عملیات، محلول لیچ با $\text{pH} = 3/6$ حاصل شد و محلول به رنگ سبز آبی بسیار تیره بود. برای پایش مکانیزم لیچینگ در بازه‌های زمانی مختلفی نمونه‌برداری صورت گرفت و برای تعیین محتوای Re و Mo به روش ICP-AES آزمایشگاه سازمان انرژی اتمی فرستاده شد. در شکل ۲-۴ تصویر نمونه‌های گرفته شده و توالی تغییر رنگ با گذشت زمان مشاهده می‌شود. همچنین در جدول ۱-۴ داده‌های متناظر با میزان رنیم و مولیبدن وارد شده به فاز آبی ارائه شده است.



شکل ۲-۴ نمونه‌های گرفته شده از آزمایش لیچینگ؛ زمان نمونه‌گیری‌ها به ترتیب از چپ و طبق جدول ۱-۴ است

نمودارهای متناظر برای بازیابی مولیبدن و رنیوم در شکل ۳-۴ نشان داده شده است.



شکل ۳-۴ بازیابی Mo و Re در زمان‌های مختلف

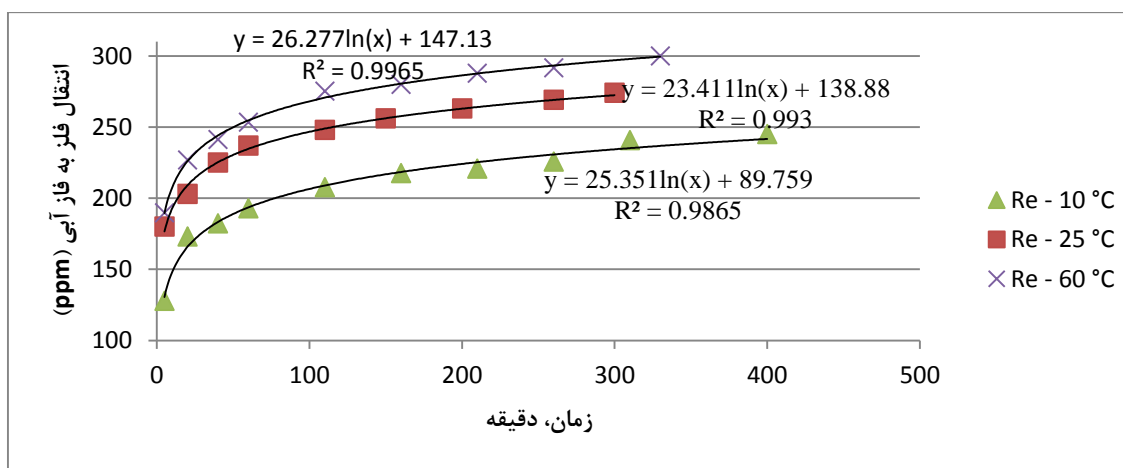
جدول ۱-۴ داده‌های بازیابی Re و Mo در زمان‌های مختلف

زمان، دقیقه	غلظت رنیوم، ppm	غلظت مولیبدن، ppm	بازیابی رنیوم	بازیابی مولیبدن
1	43.6	282.4	14.53%	0.24%
2	53.6	362	17.87%	0.31%
3	62.7	469.3	20.90%	0.40%
5	67.2	619	22.40%	0.53%
10	66.8	712.7	22.27%	0.61%
15	75.5	871.7	25.17%	0.74%
20	84.4	981.5	28.13%	0.84%
30	85.7	1231	28.57%	1.05%
45	106.4	1456	35.47%	1.24%
60	125.3	1724	41.77%	1.47%
90	157.5	2241	52.50%	1.91%
120	189.7	2880	63.23%	2.45%
180	236.7	3538	78.90%	3.01%

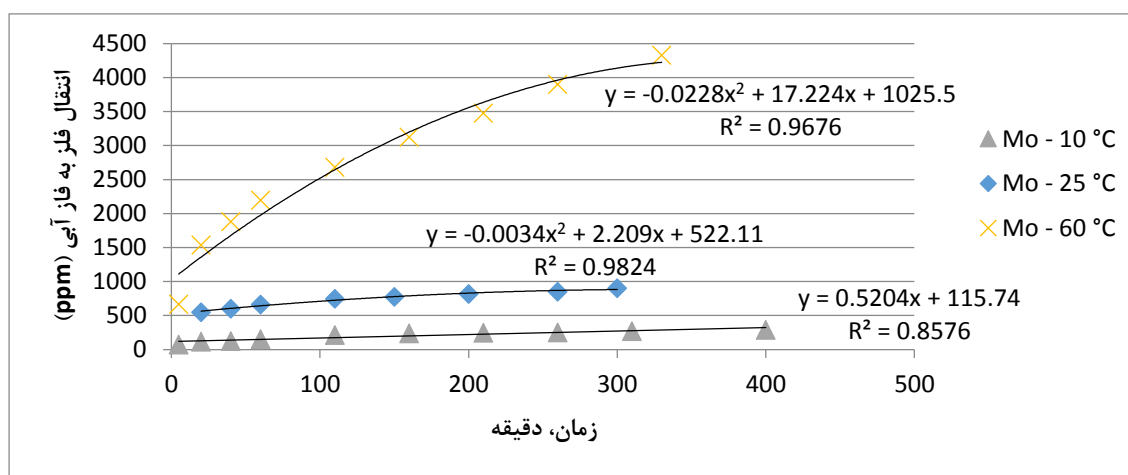
ذکر این نکته ضروری است که طی فرایند لیچینگ، گونه‌های اکسیدی مانند MoO_3 ، Re_2O_7 و SeO_2 در آب حل می‌شوند اما گونه‌هایی مانند MoO_2 و MoS_2 در پسماند باقی می‌مانند. از آنجا که میزان انحلال MoO_3 در آب با دماهای متفاوت تغییر می‌کند می‌توان دید اولیه‌ای به میزان حداکثر مواد قابل انتقال به فاز آبی فراهم نمود. Re_2O_7 به میزان زیاد و به آسانی در آب حل می‌شود.

۲-۲-۴ بررسی اثر دما

پس از انجام یک سری آزمایش‌های کوچک مقیاس، دمای لیچینگ به عنوان یکی از بحرانی‌ترین پارامترهای تاثیرگذار شناخته شد. از این رو تصمیم بر آن شد تا عملیات لیچینگ در ۳ سطح انجام گیرد. برای این منظور ۳ کیلوگرم نمونه غبار همگن‌سازی و توزین شد. آزمایش‌ها در دمای پایین (10°C)، دمای محیط (25°C) و دمای بالا (60°C) انجام شدند و نمونه‌هایی در زمان‌های مختلف گرفته شد و به آزمایشگاه مرکزی مجتمع مس سرچشمه فرستاده شد. شکل ۴-۴ و ۴-۵ نتایج این آزمایش‌ها را نشان می‌دهد.



شکل ۴-۴ تغییرات بازیابی Re در زمان و دماهای مختلف



شکل ۴-۵ تغییرات بازیابی Mo در زمان و دماهای مختلف

در تمامی این آزمایش‌ها از دور همزن ۷۵۰ دور بر دقیقه و نسبت جامد ۲۰٪ استفاده شد. همچنین پایش تغییرات pH نشان می‌دهد که با انجام واکنش میزان اسیدیته محلول افزایش می‌یابد که این را

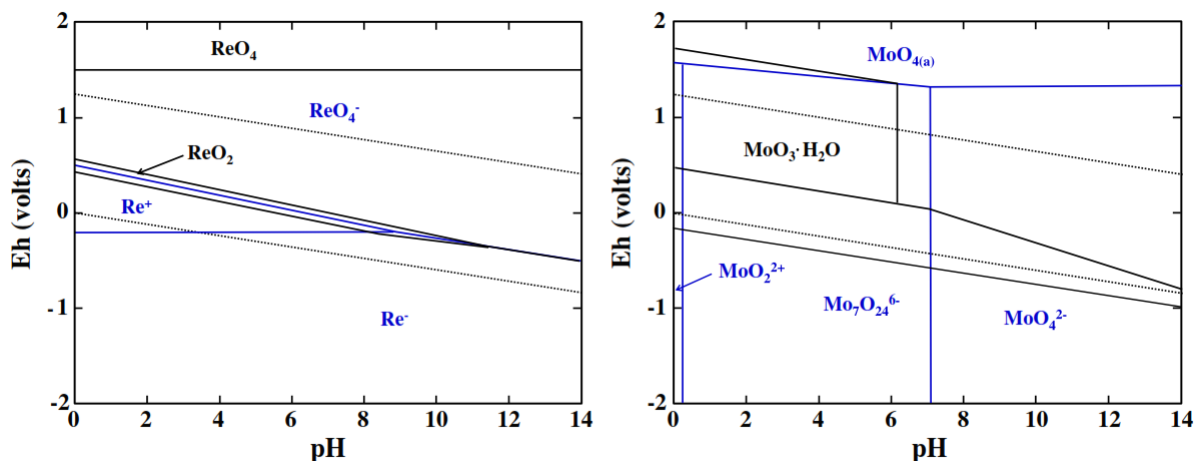
می‌توان به تشکیل گونه‌های اسیدی همچون HReO_4^- (اسید پرنیک) مرتبط ساخت. با توجه به آنالیز اولیه غبار تشویه، محتوای رنیم غبار حدود ۱۲۰۰ ppm است. لذا اگر تمامی این مقدار رنیم به فاز آبی منتقل گردد، غلظت نهایی رنیم در محلول برابر (با لحاظ ۴ لیتر آب) ۳۰۰ ppm خواهد بود. با توجه به نمودارهای ۴-۴ و ۵-۴ پس از گذشت حدود ۳۳۰ دقیقه از عملیات لیچینگ و در دمای 60°C ، تقریباً ۱۰۰٪ رنیم به فاز آبی انتقال پیدا کرده اما میزان مولیبدن فاز آبی نیز به حدود ۴/۳ گرم بر لیتر افزایش یافته است. با مدل‌سازی ادامه فرایند لیچینگ در دماهای 25°C و 10°C و محاسبه مقدار زمان لازم برای انحلال کل رنیم موجود در غبار و بازیابی متناظر مولیبدن در فاز آبی، می‌توان روند انحلال را بررسی کرد. این داده‌ها در جدول ۲-۴ نشان داده شده‌اند.

جدول ۲-۴ مدل‌سازی داده‌های بازیابی Re و Mo در صورت ادامه زمان واکنش

فرایند مدل‌شده	زمان مورد نیاز برای لیچ کامل رنیم (دقیقه)	رنیم در فاز آبی (ppm)	مولیبدن در فاز آبی (ppm)
لیچ دما پایین - 10°C	۱۶۷۰ دقیقه	۳۰۰	۴۸۱
لیچ دمای اتاق - 25°C	۱۰۰۰ دقیقه	۳۰۰	۱۰۲۵
لیچ دما بالا - 60°C	۳۳۰ دقیقه	۳۰۰	۱۰۸۲

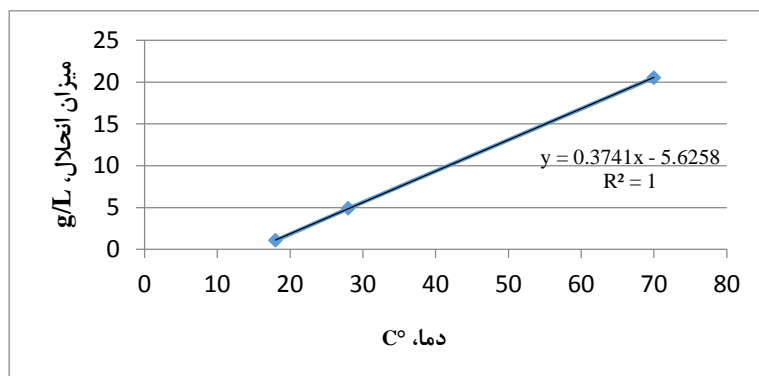
جدول ۲-۴ نشان می‌دهد که لیچینگ در دماهای پایین، انتخابیت استخراج رنیم را بالا می‌برد. حال آنکه مدت زمان مورد نیاز برای این عملیات ممکن است از جنبه اقتصادی توجیه‌پذیر. ذکر این نکته لازم است که یون پرنیک تقریباً در تمامی دامنه تغییرات pH به شکل آنیونی است، در حالی که گونه‌های دیگر موجود در محلول لیچ، همچون مولیبدن، سلنیم، آهن و مس، در pH های متفاوت گونه‌های آنیونی یا کاتیونی مختلفی از خود نشان می‌دهند. گونه‌های تشکیل شده را می‌توان از نمودارهای پوربه^۱ پیش‌بینی نمود.

^۱ pourbaix



شکل ۴-۶ نمودار پوربه رنیم و مولیبدن، تولید شده با نرم‌افزار HSC

با توجه به این که مولیبدن اصلی‌ترین مزاحمت را در ادامه فرایند ایجاد می‌کند، هدایت واکنش به سمت انحلال انتخابی مطلوب است. نمودار زیر میزان انحلال پذیری MoO_3 را در آب و دماهای متفاوت نشان می‌دهد. همان‌گونه که از نام غبار نیمه تشویه شده مولیبدنیت بر می‌آید، این غبار متشکل از ذرات اکسیدهای مولیبدن، سولفور مولیبدن و ناخالصی‌هایی از رنیم، مس، آهن، سلنیم و ... است. در بین اکسیدهای مولیبدن، MoO_3 قابلیت انحلال مناسبی در آب را دارد در حالی که دیگر گونه‌ها در آب انحلال ناپذیرند. شکل ۴-۷ وابستگی انحلال MoO_3 در آب را به دما نشان می‌دهد.



شکل ۴-۷ تغییرات انحلال MoO_3 در دماهای مختلف (wikipedia)

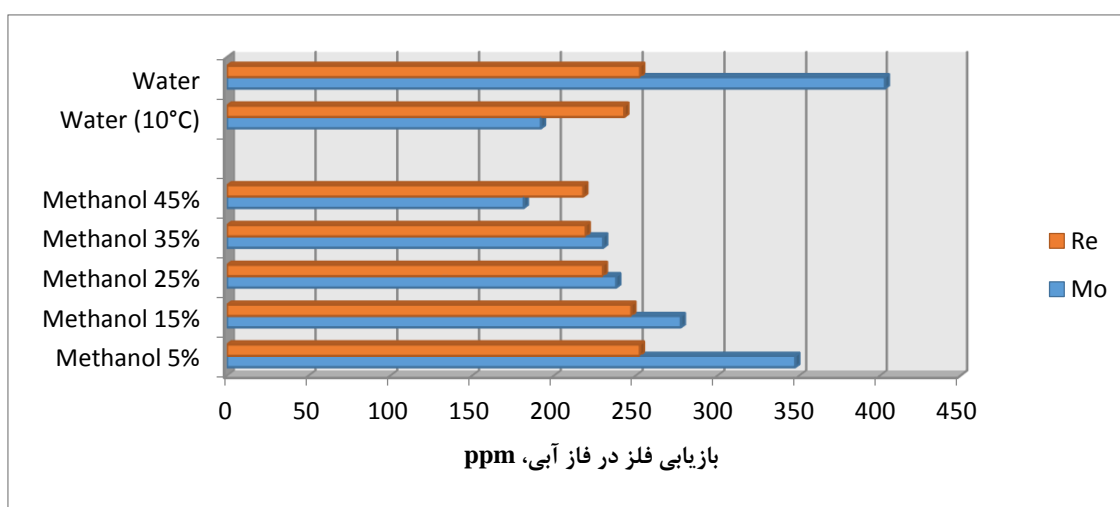
۳-۲-۴ بررسی افزودن الکل‌ها

اثر افزودن الکل‌های مختلف بر روی بازیابی رنیم و مولیبدن طی فرایند لیچینگ بررسی شد. برای این منظور متانول، اتانول و ایزوپروپانول در غلظت‌های مختلف به عامل انحلال اضافه و پس از پایان آزمایش میزان رنیم و مولیبدن فاز آبی اندازه‌گیری و با فاز آبی شاهد مقایسه شد. در تمامی آزمایش‌های این

گروه، از یک غبار همگن‌سازی شده نمونه‌هایی به وزن ۱۰ گرم برداشته و در شرایط محیطی (دمای ۲۰°C) با نسبت جامد به مایع ۲۰٪ و برای مدت ۳۰ دقیقه در یک بشر ۱۵۰ میلی‌لیتری و به کمک مگنت صلیبی و همزن مغناطیسی مورد عملیات لیچینگ قرار گرفت.

۱-۳-۲-۴ اثر افزودن متانول

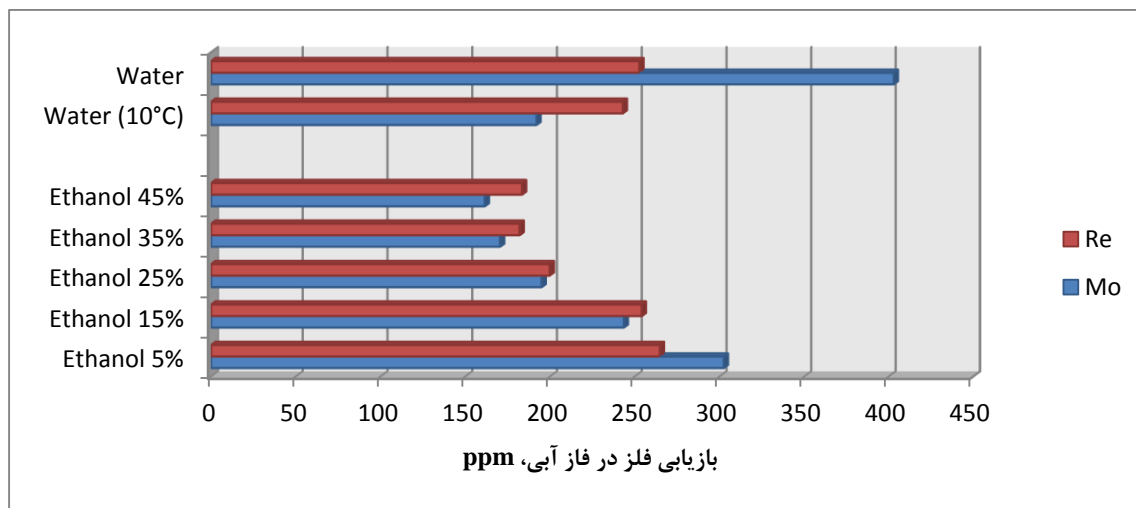
متانول یا الکل چوب با فرمول شیمیایی CH_3OH از محصولات مرک آلمان در غلظت‌های مختلف به آب مقطر افزوده شد که نتایج حاصل از آزمایش‌ها در شکل ۸-۴ نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود افزایش غلظت الکل سبب کاهش حلالیت مولیبدن و رنیم در آب می‌شود، اما با مقایسه مقادیر با آزمایش‌های شاهد که در آن‌ها فقط از آب مقطر استفاده شده، این کاهش انحلال به نفع رنیم است؛ یعنی در شرایط مشابه کاهش میزان انحلال مولیبدن در فاز آبی بسیار چشمگیرتر از مقدار مشابه برای رنیم است.



شکل ۸-۴ اثر افزودن غلظت‌های مختلف متانول به عامل انحلال

۲-۳-۲-۴ اثر افزودن اتانول

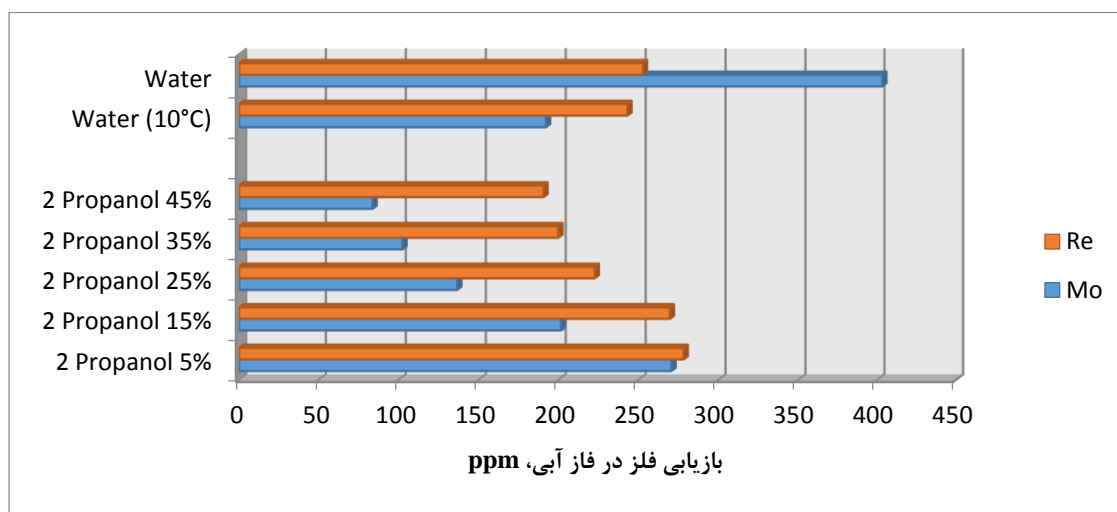
اتانول با فرمول شیمیایی $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ از محصولات مرک آلمان در غلظت‌های مختلف به آب مقطر افزوده شد که در شکل ۹-۴ نشان داده شده است. مانند حالت قبل افزایش غلظت الکل سبب کاهش حلالیت مولیبدن و رنیم در آب می‌شود، هرچند که افزایش مقادیر کم (۱۵-۰.۵٪) به نفع رنیم است.



شکل ۹-۴ اثر افزودن غلظت‌های مختلف اتانول به عامل انحلال

۳-۳-۲-۴ اثر افزودن ایزوپروپانول

ایزوپروپانول با فرمول شیمیایی $(CH_3)_2CHOH$ از محصولات مرک آلمان در غلظت‌های مختلف به آب مقطر افزوده شد که در شکل ۱۰-۴ نشان داده شده است. در اینجا نیز مانند حالت قبل افزایش غلظت الکل سبب کاهش حلالیت مولیبدن و رنیوم در آب می‌شود اما کاملاً مشخص است که افزایش مقادیر کم (۱۵-۰.۵٪) به نفع رنیوم است.



شکل ۱۰-۴ اثر افزودن غلظت‌های مختلف ایزوپروپانول به عامل انحلال

۳-۴ استخراج رنیم و مولیبدن با حلال آلی

حلال‌های آلی متفاوتی برای استخراج رنیم از فاز آبی و جدا کردن آن از عناصر دیگر همچون مولیبدن استفاده شده است. در این میان ترکیباتی مثل تری‌بوتیل فسفات (TBP) (Sadrnezhaad and Keshavarz Alamdari, 2005 و Keshavarz Alamdari et al., 2012)، تری‌آکیل آمین‌ها (TAA) (Karagezov and Vasil'ev, 1981 و Abisheva et al., 2011)، تری‌فنیل فسفین اکسید (TPPO) (Vartak and Shinde, 1996)، تری‌اکتیل فسفین اکسید (TOPO) (Sato and Sato, 1990) و ترکیب آن‌ها (سینرژیسیم^۱ دو حلال) (Xiong et al., 2010 و Zhan-fang et al., 2009) در مقالات بسیار به چشم می‌خورد.

۱-۳-۴ استخراج با حلال آلی TOA

برای انجام آزمایش‌ها در این تحقیق حلال‌های آلی تری‌بوتیل فسفات (TBP) با عیار آزمایشگاهی – محصول شرکت مرک آلمان و تری‌اکتیل آمین (TOA) با عیار صنعتی – ساخت چین – حاوی حداقل ۷۵٪ آمین نوع سوم ۱۵٪ آمین نوع دو مورد استفاده قرار گرفتند. یک طرح آزمایش با الگوی D – Optimal و توسط نرم‌افزار DX7 طراحی شد تا به‌وسیله آن اثر غلظت حلال آلی TOA رقیق شده در کروزن در ۳ سطح (۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد وزنی) و میزان pH محلول آبی در ۵ سطح (۱، ۲، ۴، ۹ و ۱۱) مورد بررسی قرار گیرد. طبق الگو ۱۵ آزمایش با روند معرفی‌شده در جدول ۳-۴ انجام گرفت و نمونه‌ها برای آنالیز به سازمان انرژی اتمی فرستاده شد. پاسخ‌های مورد نظر، میزان باقی‌مانده Re و Mo در فاز آبی پس از تماس با فاز آلی به مدت ۱۰ دقیقه در نظر گرفته شد. آزمایش‌ها در بشر ۱۵۰ میلی‌لیتری و با کمک مگنت و همزن مغناطیسی با دور همزن ۳۰۰ دور در دقیقه انجام شد. زمان جدایش فاز آلی از فاز آبی حدود ۳۰ ثانیه ثبت شد. نسبت فاز آبی به آلی نیز در آزمایش‌ها ۱:۱ (۲۵ میلی‌لیتر) انتخاب شد.

^۱ Synergism

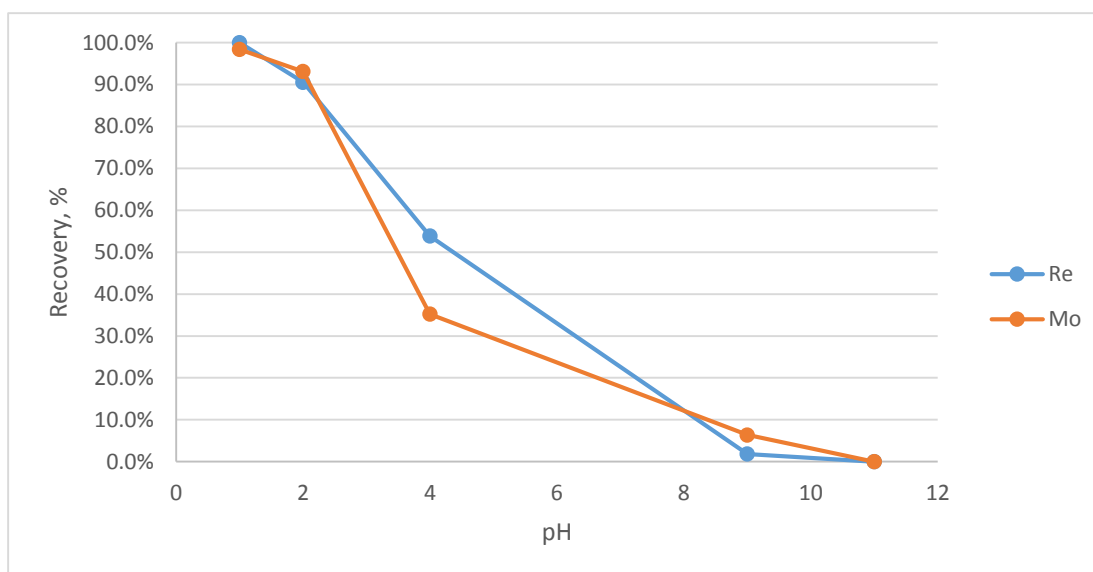
جدول ۳-۴ طرح آزمایش D – Optimal برای استخراج با حلال آلی TOA

Run	pH	Org. Conc.
1	pH = 1	10%
2	pH = 1	30%
3	pH = 9	20%
4	pH = 2	20%
5	pH = 11	10%
6	pH = 4	10%
7	pH = 9	10%
8	pH = 4	20%
9	pH = 2	30%
10	pH = 11	30%
11	pH = 11	20%
12	pH = 4	30%
13	pH = 1	20%
14	pH = 2	10%
15	pH = 9	30%

نتایج حاصل از آزمایش‌ها در جدول ۳-۴ نشان داده شده است. همچنین به منظور محاسبه کارایی جذب و دفع، فازهای آلی باردار شده نیز برای انجام آزمایش‌های استریپینگ (تهی‌سازی) نگهداری شدند. با توجه به نتایج به دست آمده، استفاده از غلظت‌های حلال آلی TOA در pH های مختلف انتخابیت موثری نسبت به هیچکدام از گونه‌های Mo یا Re ندارد هرچند که کارایی جذب توام این عناصر با افزایش pH کاهش می‌یابد و در pH های کاملاً قلیایی علناً جذب به مقدار صفر می‌رسد. اما با انجام جذب در pH اسیدی (برای مثال در pH = 1) می‌توان جذب هر دو گونه را از محلول آبی و با کارایی بالا انجام داد و سپس در pH محدوده بازی (برای مثال در pH = 11) اقدام به واجذب گونه‌ها کرد. از این طریق محلول قلیایی حاصله حاوی دو گونه Mo و Re جدا از ناخالصی‌هایی همچون Fe، Cu و Se خواهد بود. با تنظیم مجدد pH و عبور این محلول از ستون کربن فعال و یا رزین آنیونی می‌توان جدایش دو فلز را حاصل نمود (جبارزاد و صدرنژاد، ۱۳۸۰). در شکل ۳-۱۱ روند استخراج مولیبدن و رنیم برای حالت ۳۰٪ فاز آلی TOA نشان داده شده است.

جدول ۴-۴ داده‌های حاصل از طرح D – Optimal برای استخراج با حلال آلی TOA

		Test	Re (ppm)	Mo (ppm)	Re Recovery %	Mo Recovery %
Original solutions		pH 1	3112	790.8		
		pH 2	3338	1009		
		pH 4	3426	1123		
		pH 9	3343	1157		
		pH 11	3010	975		
pH = 1	10%	Run 1	1.1	12.7	99.965%	98.394%
	20%	Run 2	0.76	18.1	99.976%	97.711%
	30%	Run 3	0.46	12.8	99.985%	98.381%
pH = 2	10%	Run 4	362.8	38.6	89.131%	96.174%
	20%	Run 5	351	51.4	89.485%	94.906%
	30%	Run 6	316.2	69.6	90.527%	93.102%
pH = 4	10%	Run 7	1000	288.7	70.811%	74.292%
	20%	Run 8	1998	695.9	41.681%	38.032%
	30%	Run 9	1581	727.5	53.853%	35.218%
pH = 9	10%	Run 10	3217	1101	3.769%	4.840%
	20%	Run 11	3188	1054	4.637%	8.902%
	30%	Run 12	3282	1083	1.825%	6.396%
pH = 11	10%	Run 13	2838	936.4	5.714%	3.959%
	20%	Run 14	3009	974.9	0.033%	0.010%
	30%	Run 15	2937	947.3	2.425%	2.841%



شکل ۴-۱۱ استخراج رنیم و مولیبدن توسط فاز آلی حاوی ۳۰٪ TOA

همانطور که دیده می‌شود، روند استخراجی با افزایش pH فاز آبی کاهش پیدا کرده است. نمودار مربوط به غلظت‌های دیگر فاز آلی نیز روند مشابهی دارند اما بالاترین جدایش در این نمودار قابل مشاهده است که در $pH = 4$ حاصل شده است.

۲-۳-۴ استخراج با ترکیب حلال‌های آلی TOA و TBP

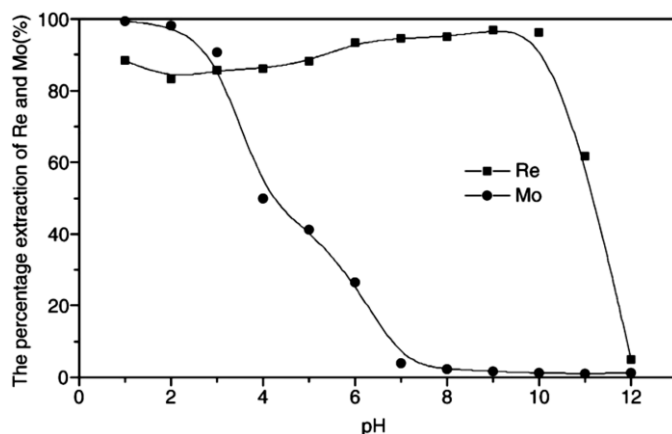
یک طرح آزمایش Full Factorial برای بررسی اثر سینرژیک TOA و TBP در جدایش مولیبدن و رنیم انتخاب شد (جدول ۴-۵). غلظت استخراج کننده‌ها و pH فاز آبی با توجه به تحقیق انجام شده توسط ژان-فنگ و همکاران در سال ۲۰۰۹ و به صورت بینابینی انتخاب شدند تا علاوه بر اعتبارسنجی کار مذکور، مقادیر بهینه‌تر یافت گردد. در این سری از آزمایش‌ها، مقدار ۲۰ mL از فازهای آبی و آلی (۱:۱) $(O/A = 5)$ به مدت ۵ دقیقه در تماس با هم قرار گرفته و سپس توسط کیف دکانتور از هم جدا شدند.

جدول ۴-۵ استخراج با ترکیب حلال‌های آلی TOA و TBP

pH	TBP	TOA	Re	Mo	Re recovery	Mo recovery
9	25%	5%	302.72	909.75	0.32%	3.98%
10	25%	5%	304.6	768	1.40%	16.34%
9	25%	15%	284.15	760.5	6.44%	19.74%
10	25%	15%	276.35	735.5	10.54%	19.88%
9	25%	25%	275.79	773	9.19%	18.42%
10	25%	25%	285.56	750.5	7.56%	18.25%
9	35%	5%	286.63	798.5	5.62%	15.73%
10	35%	5%	289.41	722.5	6.32%	21.30%
9	35%	15%	187.11	780.5	38.39%	17.63%
10	35%	15%	284.5	719.5	7.90%	21.62%
9	35%	25%	260.13	763.5	14.35%	19.42%
10	35%	25%	273.61	838.5	11.43%	8.66%
pH = 9 (8.8)			303.7	947.5		
pH = 10 (9.6)			308.92	918		

نتایج حاصله همخوانی بسیار بدی با تحقیق انجام شده توسط ژان-فنگ و همکاران دارد. در تحقیق مذکور، محلولی سنتزی حاوی ۱۰۰ ppm رنیم و ۱۵ گرم بر لیتر مولیبدن در تماس با فاز آلی حاوی

۲۰٪ TOA و ۳۰٪ TBP قرار گرفته و در pH های ۷-۱۰ بازیابی بسیار بالای رنیم (بیش از ۹۵٪) و بسیار پایین مولیبدن (کمتر از ۲٪) به دست آمده که در شکل ۴-۱۲ نیز نشان داده شده است.



شکل ۴-۱۲ استخراج رنیم و مولیبدن توسط فاز آلی حاوی ۲۰٪ TOA و ۳۰٪ TBP (Zhan-fang et al., 2009)

میزان پایین استخراج از محلول‌های صنعتی تولید شده و میزان پایین رنیم در محلول سنتزی تحقیق ژان-فنگ و همکاران ممکن است به قابلیت کلی جذب فاز آلی مرتبط گردد. با توجه به اطلاعات مذکور در تحقیق فوق، در $\text{pH} = 9$ بازیابی ۹۷/۶٪ برای رنیم و ۱/۶٪ برای مولیبدن حاصل شده است که در نتیجه میزان فلز استخراج شده در فاز آلی به طور متناظر برابر خواهد بود با ۹۷/۶ ppm و ۲۴۰ ppm. بالاترین بازیابی رنیم در آزمایش شماره ۹ با محلول صنعتی حاصل از لیچینگ غبار تشویه مولیبدنیت سرچشمه بوده است که برای آن نیز مقدار فلز استخراج شده در فاز آلی به طور متناظر برابر خواهد بود با ۱۱۶/۵۹ ppm و ۱۶۷ ppm.

یک سری آزمایش دیگر برای اطمینان بیشتر از صحت آزمایش‌ها با استفاده از TOA و Alamin 336 به عنوان استخراج کننده آمینه و TBP به عنوان اصلاح کننده و با رعایت شرایط تحقیق مذکور انجام گرفت. مقدار ۲۵mL از فازهای آبی و آلی برای مدت ۱۰ دقیقه و در دمای محیط در تماس با هم قرار گرفته و سپس توسط قیف دکانتور از هم جدا شدند.

لازم به ذکر است که حلال آلی Alamin 336، حلالی اصلاح شده بر پایه آمین نوع سوم و معادل TOA می‌باشد؛ این محصول توسط شرکت Cognis تولید می‌گردد. داده‌های حاصل از این سری از آزمایش‌ها در جدول ۴-۶ نشان داده شده است.

جدول ۴-۶ داده‌های حاصل از آزمایش استخراج با حلال‌های آلی (TOA, Alamin) و TBP

Amine	TBP	pH	O/A	Mo (g/L)	Re (mg/L)	Mo Recovery (%)	Re Recovery (%)
20% Alamin 336	30%	9.68	1:1	3.91	556.76	24.74%	9.17%
20% Alamin 336	30%	9.68	2:1	3.93	535.67	24.50%	12.62%
20% TOA	30%	9.68	1:1	3.82	539.36	26.56%	12.01%
20% TOA	30%	9.68	2:1	3.71	535.74	28.70%	12.60%
20% TOA	30%	7.01	1:1	4.21	333.67	18.97%	42.96%
20% TOA	30%	7.01	3:1	4.26	164.22	18.03%	72.63%
pH = 9.68				5.2	613		
pH = 7.01				5.2	600		

همانطور که مشاهده می‌شود بازیابی رنیم نسبت به مولیبدن در pH خنثی رشد زیادی داشته است اما کماکان جدایش مناسبی بین رنیم و مولیبدن حاصل نشده است.

۳-۳-۴ بررسی امکان جدایش و استخراج با حلال‌های آلی MEX و D2EHPA

با توجه به اینکه مولیبدن در pH بسیار اسیدی به فرم کاتیونی و پلی کاتیونی وجود دارد، و با توجه به در دسترس بودن حلال آلی MEX 3302 (استخراج کننده مورد استفاده برای مس، معادل LIX 84I) یک سری آزمایش برای بررسی امکان حذف مولیبدن با این استخراج کننده در $pH = 1$ در حضور یا عدم حضور EDTA (به عنوان عامل کمپلکس ساز مولیبدن) انجام شد. همچنین شرایط مشابه با تغییر فاز آلی و استفاده از استخراج کننده D2EHPA نیز آزمایش شد. حلال‌های آلی با غلظت ۱۰٪ حجمی و نسبت آلی به آبی ۱:۱ (۲۵ml فاز آبی) برای مدت ۳۰ دقیقه در تماس با هم قرار گرفتند. جدول ۴-۷ داده‌های مربوط به این آزمایش را نشان می‌دهد.

جدول ۷-۴ داده‌های حاصل از آزمایش استخراج با حلال‌های آلی MEX و D2EHPA به همراه عامل کمپلکس‌ساز

Organic	Re, ppm	Mo, ppm	Re, %	Mo, %
D2EHPA	2444	163.7	14.99%	80.51%
D2EHPA + EDTA	2675	407.9	6.96%	51.44%
MEX	2750	525	4.35%	37.50%
MEX + EDTA	2399	632.3	16.56%	24.73%
Original	2875	840		

از آن‌جا اثر افزودن EDTA مثبت تلقی نشد، یک سری آزمایش دیگر با تغییر pH و غلظت حلال آلی (۲۵٪ حجمی) و نسبت آلی به آبی ۱:۲ انجام شد که داده‌های مربوط به آن در جدول ۸-۴ نشان داده شده است.

جدول ۸-۴ داده‌های حاصل از آزمایش استخراج با حلال‌های آلی MEX و D2EHPA

Organic	pH	Re, ppm	Mo, ppm	Re, %	Mo, %
D2EHPA	1.5	2160	728	9.24	40.98
D2EHPA	7	2050	37	13.86	97.54
MEX	1.5	2190	1050	7.98	13.93
MEX	7	1980	467	16.8	62.29

داده‌های جداول فوق بیانگر آن است که استخراج‌کننده D2EHPA را می‌توان برای حذف مولیبدن و جدایش مولیبدن از رنیم در pH های خنثی استفاده کرد، هرچند که حدود ۱۰٪ رنیم نیز در این عملیات استخراج می‌شود. استخراج‌کننده MEX (5-nonylsalicylaldoxime) که یک ترکیب اکسیم شناخته شده برای استخراج مس از محلول‌های آبی است، کارایی مناسبی برای حذف یا جدایش هیچکدام از گونه‌های مورد بحث از خود نشان نداد.

۴-۴ جمع‌بندی

با توجه به وابستگی انحلال MoO_3 به دما و انحلال‌پذیری بسیار بالای هپتاکسید رنیم در آب، با کنترل دما می‌توان عملیات لیچینگ را به صورت انتخابی پیش برد. اما کاهش دما به معنای هزینه عملیاتی بیشتر است، لذا با توجه به نتایج به دست آمده، با افزودن مقادیر کمی از الکل می‌توان حلالیت آب را

به گونه‌ای تغییر داد که در دمای محیط مقادیر پایین‌تری از مولیبدن و هم‌زمان مقادیر بالاتری از رنیم به فاز آبی وارد شود.

استخراج رنیم و مولیبدن از فاز آبی، با استفاده از حلال‌های آلی TOA و TBP در pH خنثی تا بازی میسر است، هرچند که کارایی عملیات در جدایش دو فلز هم‌هم چشمگیر نبوده و ممکن است مراحل استخراجی پیچیده‌تری مورد نیاز باشد.

کارایی جدایش و استخراج ترجیحی مولیبدن از فاز آبی حاوی مولیبدن و رنیم با استفاده از حلال آلی D2EHPA در pH های خنثی بالاتر از حالت اسیدی است.

فصل پنچ: نتیجه گیری

جمع‌بندی بحث

مهم‌ترین منبع کنونی رنیم در ایران و اغلب نقاط دنیا، غبار و گاز تولیدشده طی عملیات تشویه کنسانتره مولیبدنیت است. اکسید رنیم فرار در گاز و یا بخش به دام افتاده در غبار را می‌توان با انحلال در آب بازیابی نمود. خالص‌سازی محلول‌های حاوی رنیم و تولید نمک‌های پایه از آن به روش‌های مختلفی امکان‌پذیر است که با توجه به قیمت بالای فلز، توجیه اقتصادی نیز دارد. روش‌های مختلفی در دنیا برای بازیابی و جدایش رنیم از عناصر دیگر به‌کار گرفته شده است که در این میان جذب روی کربن فعال، جذب روی رزین‌های تبادل یونی و استخراج با حلال آلی کاربرد گسترده‌تری یافته‌اند. بالاترین کارایی جدایش و بازیابی مربوط به تکنیک استخراج با حلال آلی است. جذب روی کربن فعال نیاز به هزینه سرمایه‌ای اولیه پایین دارد و کارایی جدایش متوسطی دارد. انتخابیت رزین‌های تخصصی جدایش رنیم، مولیبدن و تنگستن بسیار بالاست اما سینتیک فرایند جذب و دفع پایین است و در نتیجه انجام فرایند بسیار زمان‌بر است. روش‌های جدیدی مانند استخراج گیاهی نیز در سال‌های اخیر معرفی شده‌اند اما این ایده‌ها راه‌درازی تا صنعتی شدن را پیش روی خود دارند.

نتیجه‌گیری

- با توجه به وابستگی انحلال MoO_3 به دما و انحلال‌پذیری بسیار بالای هپتاکسید رنیم در آب، با کنترل دما می‌توان عملیات لیچینگ را به‌صورت انتخابی پیش برد.
- با افزودن مقادیر کمی از الکل‌های مختلف می‌توان حلالیت آب را به گونه‌ای تغییر داد که در دمای محیط مقادیر پایین‌تری از مولیبدن و هم‌زمان مقادیر بالاتری از رنیم به فاز آبی وارد شود.
- با افزوده شدن بر طول زنجیره کربنی الکل‌ها، مقدار نسبی رنیم انتقال یافته به فاز آبی بیشتر می‌شود در حالی که مقدار متناظر برای مولیبدن افت قابل توجهی می‌یابد.
- افزودن ۱۵-۵٪ ایزوپروپانول بالاترین بازیابی رنیم و کمترین بازیابی مولیبدن را در دمای محیط (20°C) و در مدت زمان ۱۵-۳۰ دقیقه، در مقایسه با استفاده از آب مقطر فراهم می‌آورد.

- استخراج رنیم و مولیبدن از فاز آبی، با استفاده از حلال‌های آلی TOA و TBP در pH خنثی تا بازی میسر است، هرچند که کارایی عملیات در جدایش دو فلز هم هم چشمگیر نبوده و ممکن است مراحل استخراجی پیچیده‌تری مورد نیاز باشد.
- کارایی جدایش و استخراج ترجیحی مولیبدن از فاز آبی حاوی مولیبدن و رنیم با استفاده از حلال آلی D2EHPA در pH های خنثی بالاتر از حالت اسیدی است.

پیشنهادها:

- استفاده از الکل‌های سنگین‌تر برای بررسی دقیق‌تر روند انتخابیت و انحلال مولیبدن و رنیم.
- بررسی اثر توام دما و افزودن الکل‌ها (احتمالاً در رآکتورهای دربسته به علت فراریت الکل).
- استفاده از حلال‌های آلی دیگر در صورت امکان و دسترسی (مانند آلکوات ۳۳۶) برای بررسی و انجام آزمایش‌های تخصصی بازیابی و جدایش رنیم و مولیبدن.
- استفاده از رزین‌های تبادل یونی تخصصی برای جدایش رنیم و مولیبدن.

منابع و مراجع

- Abisheva Z. S., Zagorodnyaya A. N., Bekturganov N. S., (2011) "Review of technologies for rhenium recovery from mineral raw materials in Kazakhstan", Hydrometallurgy 109, 1-8.
- Askari Zamani M. A., Hiroyoshi N., Tsunekawa M., Vaghar R., Oliazadeh M., (2005) "Bioleaching of Sarcheshmeh molybdenite concentrate for extraction of rhenium" Hydrometallurgy 80 , 23–31.
- Blossom J. W. (1992) "Mineral Industry Surveys, Annual Review Rhenium in 1991", US Bureau of Mines, Washington DC.
- Bozhkov O, Tzvetkova C, Borisova L, (2011) "Phytomining of Re – an alternative method for Re production", 7th International Symposium on Technetium and Rhenium– Science and Utilization, Moscow.
- Cao Z. F., Zhong H., Qiu Z. H., Liu G. Y., Zhang W. X. (2009) "A novel technology for molybdenum extraction from molybdenite concentrate", Hydrometallurgy 99, 2–6.
- Chmielarz A., Benke G., Leszczyńska-Sejda K., Anyszkiewicz K., (2010) "Development of the Technology for Recovery of Rhenium in Polish Copper Smelters", Proceedings of Copper 2010, 1803-1814.
- Churchward P. E. and Rosenbaum J. B. (1963) "Sources and Recovery Methods for Rhenium", RI6246, US Bureau of Mines.
- Douglas A. D., Reilly K. T., (1985) Landmesser J. E. GTE Products Corp., US 4 557 906.
- Ferrante M. J., Block F. E., Fugate A. D., Skirvin F. A. (1969) "Recovery of Rhenium from Tungsten-Rhenium Alloy", RI7254 U.S. Dept. of the Interior, Bureau of Mines.
- Greenwood N. N. and Earnshaw A. (1984) "Chemistry of the Elements", Pergamon Press, Oxford.
- Habashi F. (1997) "Rhenium and Rhenium Compounds", Handbook of Extractive Metallurgy, 1492-1501.
- Habashi F. (2010) "Rhenium: Chemistry, Metallurgy and History", TECSUP, Invest. Apl. Innov. 4 pp 2.
- <http://www.basf.com>
- <http://www.wikipedia.com>
- Huifa G., Jinglao S., Hughes M. A. (1990) "A study of the extraction of ReO_4^- with primary amine N1923" Hydrometallurgy 25, 293 – 304.

- Jezowska-Trzebiatowska B., Kopacz S., Mikulski T. (1990) "The Rare Elements", Elsevier, Amsterdam, p. 361.
- Karagezov L.K. and Vasil'ev Kh. (1981) *Izv. Vyssh. Uch. Zaved. Tsv. Metall. USSR*, vol. 3, pp. 44-46.
- Keshavarz Alamdari E., Darvishi D., Haghshenas D.F., Yousefi N., Sadrnezhaad S.K., (2012) "Separation of Re and Mo from roasting-dust leach-liquor using solvent extraction technique by TBP", *Separation and Purification Technology* 86, 143–148.
- Kholmogorov A.G., Kononova O.N., Kachin S.V., Ilyichev S.N., Kryuchkov V.V., Kalyakina O.P., Pashkov G.L. (1999) "Ion exchange recovery and concentration of rhenium from salt solutions" *Hydrometallurgy* 51, 19–35.
- Lebedev K. B. (1962) "The Chemistry of Rhenium", Butterworths, London.
- Mozammel M., Sadrnezhaad S.K., Badami E., Ahmadi E. (2007) "Breakthrough curves for adsorption and elution of rhenium in a column ion exchange system" *Hydrometallurgy* 85, 17–23.
- Nadler H. G. (2012) "Rhenium and Rhenium Compounds", *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, 527-537.
- Nadler H. G. and Borchers P. (1987) *Erzmetall* 40, 293 –298.
- Ritcey G. M., Ashbrook A. W. (1979) "Solvent Extraction, Part II", Elsevier, Amsterdam, 421 – 425.
- Sadrnezhaad S.K. and Keshavarz Alamdari E., (2005) "Thermodynamics of Extraction of ReO_4^- from Aqueous Sulfuric Acid Media with Tri-*n*-Butyl Phosphate Dissolved in Kerosene", *metallurgical and materials transactions*, volume 32.
- Sato T. and Sato K., (1990) "Liquid-liquid extraction of rhenium (VII) from hydrochloric acid solutions by neutral organophosphorus compounds and high molecular weight amines", *Hydrometallurgy* 25 (3), 281-291.
- Scheiner B. J., Lindstrom R. E., Pool D. L., (1979) "Prototype commercial electrooxidation cell for the recovery of molybdenum and rhenium from molybdenite concentrates", Dept. of the Interior, Bureau of Mines.
- Scheiner B. J., Lindstrom R. E., Pool D. L. (1976) "Extraction and Recovery of Molybdenum and Rhenium from Molybdenite Concentrates by Electrooxidation: Process Demonstration", RI 8145, US Bureau of Mines.
- Shariat M.H., Hassani M. (1998) "Rhenium recovery from Sarcheshmeh molybdenite concentrate", *Journal of Materials Processing Technology* 74, 243–250.

- Sutulov A. (1976) "Molybdenum and Rhenium 1778–1977", University of Concepcion, Concepcion, Chile.
- Tzvetkova C, Bozhkov O, Russeva E, (2007) "Study of the Possibility of Rhenium Extraction and Preconcentration from Plants" Proceedings of the WSEAS Int. Conf. on Waste Management, Water Pollution, Air Pollution, Indoor Climate, Arcachon, France, 14-16,.
- Vartak S. V. and Shinde, V. M. (1996) "Separation studies of molybdenum (VI) and rhenium (VII) using TPPO as an extractant", Talanla 43, 1465- 1470.
- Wiley C. L. Blanchard L. (1972) Universal Oil Products Comp., US 3 672 874.
- Xiong Y., Lou Z., Yue S., Song J., Shan W., Han G., (2010) "Kinetics and mechanism of Re (VII) extraction with mixtures of tri-alkylamine and tri-n-butylphosphate", Hydrometallurgy 100, 110–115.
- Zhan-fang C., Hong Z., Zhao-hui Q., (2009) "Solvent extraction of rhenium from molybdenum in alkaline solution", Hydrometallurgy 97, 153–157.
- Zimmerley S. R. and Malouf E. E. (1952) "patent", US 2 809 092.

منابع و مراجع فارسی

- یوسفی ا. درویشی د. حق شناس د. کشاورز علمداری ا. صدرنژاد س. خ.، (۱۳۸۷) "بررسی سینتیکی انحلال غبار نیمه تشویه شده مولیبدنیت"، همایش ملی مواد نو، تهران.
- قاسمی ر. (۱۳۸۰) پایان نامه ارشد، "حل سازی تحت فشار مولیبدنیت جهت بازیابی رنیم محتوی آن"، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف.
- جبارزاد س. صدرنژاد س. خ. (۱۳۸۰) "استخراج توأم رنیوم و مولیبدن از محلول غبار تشویه مولیبدنیت بوسیله زغال فعال" پنجمین کنگره سالانه انجمن مهندسیین متالورژی ایران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر.

Abstract

Molybdenite concentrates are the major source of Rhenium in the world. It has about 500-900 ppm Rhenium content. In the roasting process of molybenite, rhenium in the form of gases and dust accumulate in the scrubber and filters with an average grade of 3000 ppm. In today's world, Rhenium has a special place in space and aviation industry, petroleum and radio medicine. Sarcheshmeh copper mine has a big potential for rhenium recovery based on its high rhenium content in molybdenite concentrate and also high price of rhenium metal and its compounds in market. In this study, a review of technologies used worldwide is presented and recommendations are set up to be used in Sarcheshmeh for Rhenium recovery. In this thesis, first of all possibility of selective leaching of rhenium over molybdenum was investigated. It is found that Effect of temperature is one of the most important parameters in leaching process. Also it is found that addition of alcohols to leachate causes a better separation of Mo and Re, although with increasing of alcohol content of leachate, transfer of both metals to aqueous phase face decreasing. At last, extraction of Re and Mo from aqueous phase studied using organic solvents like TOA, TBP and their synergism.

Keywords

Leaching, flue dust, molybdenite, rhenium, solvent extraction



Shahrood University of Technology

Mining engineering, petroleum and geophysics department

**Rhenium solvent extraction from molybdenite roasting
flue dust leach solutions
(Case study: Sarcheshmeh copper complex)**

Ali Entezari

Supervisor:

Dr. Mohammad Karamoozian

January 2013