

استخراج توأم رنیوم و مولیبدن از محلول غبار تشویه مولیبدنیت بوسیله زغال فعال

دکتر سیدخطیب الاسلام صدرنژاد - دانشگاه صنعتی شریف
مهندس سعید جبار زارع - دانشگاه آزاد نجف آباد

Synergistic Extraction of Rhenium and Molybdenum from Solution of Molybdenite Roasting Dust by Active Carbon

Prof. S. K. Sadrnezhad, Sharif University of Technology

Eng. S. Jabarzare, Instructor at the Azad University of Najafabad

چکیده

هنگام تشویه کنسانتره مولیبدنیت برای فرآوری مولیبدن، رنیوم بصورت هپتا اکسید رنیوم Re_2O_7 از کوره خارج شده و در غبارگیرها مجتمع می شود. با خیساندن غبار، اکسیدهای رنیوم و مولیبدن با آب واکنش داده و اسید پرنیک و اسید مولیبدیک هر دو تولید می شوند. عبور محلول از روی زغال فعال سبب جذب یونهای پرنات ReO_4^- و مولیبدات MoO_4^{2-} توسط زغال فعال شده و امکان جدایش آنها بدین ترتیب فراهم می گردد. برای جداسازی لازم است ابتدا جذب و دفع مولیبدن و سپس جذب و دفع رنیوم انجام شود. چنین فرایندی را جذب و دفع انتخابی می نامند. جذب و دفع انتخابی مستلزم وجود شرایط مناسب در محیط فرایند است. با توجه به محدود بودن دانش فنی موجود، دستیابی به این شرایط تنها از طریق تحقیقات آزمایشگاهی میسر است. در این تحقیق، شرایط بهینه برای جذب و دفع انتخابی مولیبدن و رنیوم به منظور دستیابی به بازدهی حداکثر مورد بررسی قرار گرفته و نتایج بدست آمده درباره میزان اسیدیته، دما و غلظت محلول برای بازیابی حداکثر رنیوم پس از دفع مولیبدن ارائه شده است.

واژه های کلیدی: استخراج، رنیوم، مولیبدن، زغال فعال، جذب و دفع انتخابی

Abstract:

During roasting of molybdenite concentrate, rhenium heptaoxide (Re_2O_7) emanates from the furnace and gathers in the dust collection filters. Leaching of the collected dust results in the reaction of rhenium and molybdenum oxides with water to produce both perrhenic and molybdic acids. Passage of the solution over a bed of active carbon grains results in the absorption of perrhenate (ReO_4^-) and molybdate (MoO_4^{2-}) anions, which facilitates the synergistic separation of Re and Mo from the solution. An appropriate process requires absorption/stripping of molybdenum, first, and that of rhenium, next. This is called a selective process. A selective process requires, however, a set of relevant conditions, which must be carefully defined. Because of scarcity of the technical data, these conditions must experimentally be obtained. The purpose of this research is to determine the optimum conditions for achievement of the maximum efficiency for production of both molybdenum and rhenium constituents. Acidity, temperature and concentration of the solution for maximum recovery of rhenium after molybdenum stripping are given in the text.

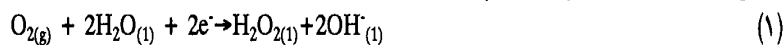
Key words: Rhenium, Active Carbon, Extraction, Molybdenum, Absorption, Stripping Molybdenite, Dust, Separation.

مقدمه

استفاده از زغال برای استخراج طلا از دیرباز مورد استفاده قرار داشته است. روش کار بدین قرار بوده که پس از جذب طلا، زغال را سوزانده و فلز را بازیابی می‌کردند. در دهه ۱۹۵۰ میلادی پس از آنکه مشخص گردید امکان جداسازی طلا بدون سوزاندن زغال نیز وجود دارد. کاربرد زغال فعال گسترش بیشتری یافت، بطوریکه استخراج فلزاتی نظیر اورانیوم، مولیبدن و پلاتین نیز به کمک زغال فعال از آن زمان رونق بیشتری به خود گرفت [۱].

زغال از طریق حرارت دادن مواد کربنی بدون حضور هوا تولید می‌شود. برای فعال کردن دی اکسید کربن، بخار آب، هوا و یا مخلوطی از اینها را می‌توان در دمای بالا از روی زغال عبور داد. این کار باعث ایجاد شبکه وسیع سطحی و افزایش میزان تخلخل در زغال می‌گردد. زغال فعال دارای ساختاری تقریباً نامنظم متشکل از اتمهای کربن دارای پیوند کوالانسی قوی و ردیف شده در صفحه‌های دارای پیوند و اندروالسی ضعیف است. وجود گسستگی بین صفحات و بین اتمهای واقع در سطح باعث وسعت یافتن مناطق آزاد سطحی، افزایش خاصیت ترشوندگی و رشد اکتیویته می‌شود [۱].

در باره مکانیزم جذب در زغال، بررسیهای فراوانی انجام گرفته و نظرات گوناگونی تاکنون ارائه شده است. برای مثال، براساس یک نظریه اکسیژن مطابق رابطه ۱ توسط زغال احیاء شده و سبب بوجود آمدن نقاطی با بار مثبت در زغال می‌شود [۲]. در نتیجه زغال برای خنثی سازی بار الکتریکی خود، ناچار به جذب آنیون است:

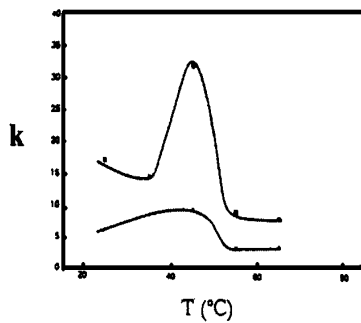


براساس نظریه دیگر جذب آنیون و کاتیون بطور توأم انجام می‌شود؛ بدین ترتیب که کاتیونها روی آنیونهایی که قبلاً در نقاط فعال جذب شده‌اند چسبیده و آنها را از نظر بار الکتریکی خنثی می‌کنند [۳].

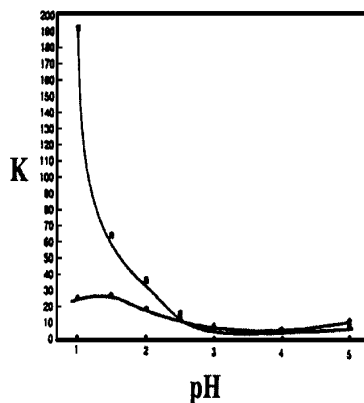
در عمل برای استخراج رنیوم و مولیبدن توسط زغال فعال، محلول حاوی یونهای این دو فلز از درون یک ستون عمودی پر از زغال فعال عبور داده شده و آنیونهای مولیبدن دار و رنیوم دار موجود در محلول جذب زغال می‌شوند. سپس عملیات دفع بر محلول انجام می‌گردد. در وهله اول، لازم است بیشترین مقدار مولیبدن و کمترین مقدار رنیوم دفع شود [۴]. سپس مرحله دفع رنیوم آغاز می‌شود.

برای دفع رنیوم، محیط قلیایی حاوی یکی از انواع الکل می‌تواند بکار گرفته شود [۱]. مزیت الکل کوچکی ثابت دی الکتریک و دفع سریع رنیوم است. دما، اسیدیته، غلظت محلول و نوع زغال از مهمترین عوامل مؤثر بر فرایندهای جذب و دفع هستند [۵].

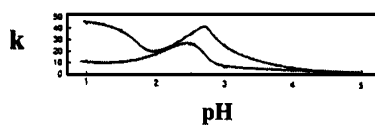
استخراج رنیوم با استفاده از سایر روشهای هیدرومتالورژی مانند استخراج حلالی [۶] و تعویض یونی [۷، ۸] نیز امکان پذیر است. بررسی مزایا و محدودیتهای روش زغال فعال نسبت این روشها موضوع بحث این مقاله نیست. لذا فقط به ذکر یک نکته بسنده می‌کنیم که بکارگیری دو یا سه روش ممکن است بعضاً به سبب خصوصیت مکمل هم بودن فرایندها توجیه پذیر بوده و انتخاب روش تلفیقی بهینه در شرایط واقعی عمل بستگی به فاکتورهای اقتصادی، مشخصات ماده اولیه و میزان محصول و شیوه طراحی عملیات واحد داشته باشد که می‌بایست مورد توجه قرار گیرد.



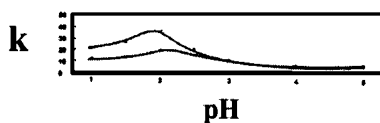
شکل ۱: تاثیر دما بر فاکتور جدایش (a) زغال فعال E و (b) زغال فعال M



شکل ۲: تاثیر اسیدیته بر فاکتور جدایش برای عامل اسیدی کردن اسیدسولفوریک و عامل قلیایی کردن سود (a) زغال فعال E و (b) زغال فعال M



شکل ۳: تاثیر اسیدیته بر فاکتور جدایش برای عامل اسیدی کردن اسید کلریدریک و عامل قلیایی کردن هیدروکسید سدیم (a) زغال فعال E و (b) زغال فعال M



شکل ۴: تاثیر اسیدیته بر فاکتور جدایش برای عامل اسیدی کردن اسید نیتریک و عامل قلیایی کردن کربنات سدیم

روش تحقیق

آزمایشهای این تحقیق بصورت تکباری و در ظروف با حجم معلوم انجام گردید؛ بدین ترتیب که مقدار معینی زغال فعال در تماس با محلول حاوی رنیوم قرار گرفته و توسط دستگاه لرزش (Shacker) لرزانده شد. دو نوع زغال فعال E و M با مشخصات داده شده در جدول ۱ برای این کار مورد استفاده واقع شد.

جدول ۱: زغالهای فعال استفاده شده

کشور سازنده	کلاس	سطح ویژه (m ² /gr)	خاکستر (%)	رطوبت (%)	علامت
England	pH 5	1000-1100	4	1-2	E
Malaysia	pH 9.8	900-950	3	1.4	M

پس از آنکه فرایند جذب به تعادل رسید، دفع مولیبدن از طریق تماس زغال با محلولهای لرزان حاوی اسید کلریدریک، سودسوزآور، کربنات سدیم و کلرید سدیم با غلظتهای متفاوت انجام شد. دفع رنیوم با استفاده از محلولهای تیوسیانات آمونیوم، اتانول، متانول، استون، پروپانول و ایزوپروپانول با غلظتهای متفاوت و پس از اتمام دفع مولیبدن انجام گردید.

نتایج و سگالش

ضریب توزیع جذب و دفع - رابطه های ۲ و ۳ - و فاکتور جدایش - رابطه ۴ - [۸، ۹] برای تعیین شرایط بهینه جذب و دفع محاسبه شدند.

$$D_{(Adsorption)} = \frac{\text{مقدار یون جذب شده به ازای هر گرم زغال فعال}}{\text{مقدار یون باقیمانده به ازای هر میلی لیتر محلول}} \quad (2)$$

$$D_{(Desorption)} = \frac{\text{مقدار یون باقی مانده به ازای هر گرم زغال فعال}}{\text{مقدار یون منتقل شده به ازای هر میلی لیتر محلول}} \quad (3)$$

$$K = \frac{D_{Re}}{D_{Mo}} \quad (4)$$

در هنگام جذب لازم است رنیوم بیشترین و مولیبدن کمترین جذب را داشته باشد. یعنی ضریب توزیع رنیوم عددی بزرگ و ضریب توزیع مولیبدن عددی کوچک باشد. برای تعیین شرایط بهینه محلول دفع نیز لازم است به مقدار ضریبهای توزیع توجه شود. هرچه ضریب توزیع رنیوم کمتر باشد، عملیات دفع بهتر صورت می گیرد.

جذب

تأثیر دمای محلول بر مقدار فاکتور جدایش در شکل ۱ نشان داده شده است. ملاحظه می شود که با افزایش دما، ابتدا شرایط برای جذب انتخابی رنیوم بهبود و سپس نقصان می یابد، بطوریکه دمای بهینه جداسازی برای هر دو نوع زغال حدود ۴۴°C بدست می آید.

برای پیدا کردن میزان بهینه اسیدیته، از اسیدسولفوریک، اسیدکلریدریک و اسید نیتریک برای اسیدی کردن محلول و از سود هیدروکسید پتاسیوم و کربنات سدیم برای قلیایی کردن محلول استفاده شد. نتایج بدست آمده در شکل های ۲، ۳ و ۴ نشان داده شده است. ملاحظه می گردد که مناسبترین مقدار pH برای جذب انتخابی رنیوم، حدود ۲-۱ بوده و نوع عامل مورد استفاده برای تغییر pH، تأثیر چندانی بر شرایط جذب ندارد.

دفع مولیبدن

تأثیر غلظت اسیدکلریدریک بر فاکتور جدایش مورد بررسی قرار گرفت. ملاحظه شد که بیشترین مقادیر مربوط به گستره ۰/۲ تا ۲ نرمال بوده و مقدار تقریبی دفع مولیبدن در این

شرایط ۳۰ درصد برای زغال فعال نوع E و ۲۰ درصد برای زغال فعال نوع M است (جدول ۲).

جدول ۲: ضریب توزیع رنیوم و مولیبدن و فاکتور جدایش برای دفع مولیبدن در سیستم اسیدکلریدریک

غلظت HCl (N)	نوع زغال فعال	D_{Re}	D_{Mo}	$K = \frac{D_{Re}}{D_{Mo}}$	دفع رنیوم (%)	دفع مولیبدن (%)
0.2	E	4550	386	11.79	1	11.4
2	E	1303	114	11.43	3.7	30.4
0.2	M	3370	400	8.42	1.5	11.1
2	M	1375	173	7.95	3.5	22.4

برای سیستم سود نیز تغییرات فاکتور جدایش برحسب غلظت رسم گردیده و بیشترین فاکتور جدایش در غلظت ۰/۲ تا ۰/۵ و ۱۰ نرمال بدست آمد. این کمیت برای زغال فعال نوع E تقریباً ۸۰ و ۶۰ درصد و برای زغال فعال نوع M به ترتیب تقریباً ۷۰ و ۵۰ درصد مولیبدن بدست آمد (جدول ۳).

جدول ۳: ضریب توزیع رنیوم و مولیبدن و فاکتور جدایش برای دفع مولیبدن در سیستم سود

غلظت HCl (N)	نوع زغال فعال	D_{Re}	D_{Mo}	$K = \frac{D_{Re}}{D_{Mo}}$	دفع رنیوم (%)	دفع مولیبدن (%)
0.2	E	429	8	53.62	10.4	85.6
2	E	153	53	2.89	24.7	49.1
10	E	4450	36	123.61	1.1	58.4
0.2	M	635	19	33.42	7.3	72.4
2	M	175	25	7	22.2	66.9
10	M	3100	39	79.49	1.6	56.1

برای سیستم کربنات سدیم، تغییرات فاکتور جدایش برحسب غلظت رسم گردیده و بیشترین فاکتور جدایش در غلظت ۰/۲ تا ۰/۵ مولار اتفاق افتاد که برای زغال فعال نوع E، و M به ترتیب تقریباً ۵۰ و ۳۰ درصد از مولیبدن دفع گردید (جدول ۴).

جدول ۴: ضریب توزیع رنیوم و مولیبدن و فاکتور جدایش برای دفع مولیبدن در سیستم کربنات سدیم

غلظت Na_2CO_3 (N)	نوع زغال فعال	D_{Re}	D_{Mo}	$K = \frac{D_{Re}}{D_{Mo}}$	دفع رنیوم (%)	دفع مولیبدن (%)
0.2	E	356	42	8.48	12.3	54.2
0.5	E	394	42	9.38	11.2	54.2
0.2	M	523	91	5.75	8.7	35.5
0.5	M	600	176	3.41	7.7	22.1

برای سیستم کلرید سدیم تغییرات فاکتور جدایش برحسب غلظت رسم گردیده و بیشترین فاکتور جدایش در غلظت ۰/۲ تا ۰/۵ مولار اتفاق افتاد که برای زغال فعال نوع E، ۶ و برای زغال فعال نوع M، ۴ درصد مولیبدن دفع شد (جدول ۵).

جدول ۵: ضریب توزیع رنیوم و مولیبدن و فاکتور جدایش برای دفع مولیبدن در سیستم اسید کلرید سدیم

غلظت NaCl (N)	نوع زغال فعال	D_{Re}	D_{Mo}	$K = \frac{D_{Re}}{D_{Mo}}$	دفع رنیوم (%)	دفع مولیبدن (%)
0.2	E	836	693	1.21	5.9	6.7
0.5	E	486	670	0.72	9.3	6.9
0.2	M	1369	1521	0.9	3.5	3.2
0.5	M	633	992	0.63	7.3	4.8

دفع رنیوم

برای بررسی دفع رنیوم ابتدا مولیبدن توسط محلول ۰/۵ نرمال NaOH دفع شد و سپس رنیوم توسط تیوسیانات آمونیوم جدا گردید. تغییرات ضریب توزیع برحسب غلظت تقریباً یکنواخت بود. در این شرایط حدود ۲۷ درصد رنیوم دفع گردید. برای سیستم الکل اتیلیک کمترین ضریب توزیع رنیوم برای زغالهای فعال E و M در غلظت ۵۰ تا ۷۰ درصد اتانول اتفاق افتاد که سبب دفع حدود ۲۷ درصد رنیوم شد (جدول ۶).

جدول ۶: ضریب توزیع رنیوم برای دفع رنیوم در سیستم اتانول

غلظت اتانول (%)	نوع زغال فعال	D_{Re}	دفع رنیوم (%)
50	E	134	27.2
70	E	120	29.5
50	M	131	27.6
70	M	118	29.7

برای سیستم الکل متیلیک کمترین ضریب توزیع رنیوم برای زغال فعال E و M در غلظت ۷۰ درصد متانول اتفاق افتاد که تقریباً ۲۸ درصد از رنیوم در آن دفع گردید. برای سیستم استون کمترین ضریب توزیع رنیوم برای زغال فعال E و M در غلظت ۷۰ درصد استون اتفاق افتاد که به ترتیب تقریباً ۶۰ و ۴۰ درصد از رنیوم در این شرایط دفع شد. برای سیستم الکل پروپانول کمترین ضریب توزیع رنیوم برای زغال فعال E و M در غلظت ۵ تا ۱۵ درصد پروپانول اتفاق افتاد که سبب دفع حدود ۲۵ درصد رنیوم شد. برای سیستم الکل ایزوپروپانول کمترین ضریب توزیع رنیوم برای زغال فعال E و M در غلظت ۲۵ درصد ایزوپروپانول بود که به ترتیب تقریباً ۳۰ و ۲۰ درصد از رنیوم دفع گردید.

نتیجه‌گیری

افزایش دما ابتدا باعث افزایش میان جذب و سپس کاهش آن می‌شود. لذا انتخاب دمای بهینه را می‌توان براساس نوع فرایند - جذب یا دفع - انتخاب و مورد استفاده قرار داد. بهترین اسیدیته برای جذب در محدوده ۱ تا ۲ است؛ درحالی‌که عامل اسیدی و قلیایی کردن تأثیر چندانی بر شرایط جذب ندارد.

برای دفع مولیبدن، مناسبترین محلول سود با غلظت ۰/۲ تا ۰/۵ نرمال است که برای زغال فعال E و M به ترتیب ۸۰ و ۶۰ درصد از مولیبدن را دفع می‌کند. محلول کربنات سدیم با غلظت ۰/۲ و ۰/۵ مولار و دفع ۵۰ و ۳۰ درصد برای زغال فعال E و M و محلول اسیدکلریدریک سدیم با غلظت ۰/۲ تا ۲ نرمال برای زغال فعال E و M که به ترتیب ۳۰ و ۲۰ درصد از مولیبدن را دفع می‌کند نیز در این رابطه قابل استفاده است.

برای دفع رنیوم مناسبترین محلول استون با غلظت ۷۰ درصد است که برای زغال فعال E و M به ترتیب ۶۰ و ۴۰ درصد از رنیوم را دفع می‌کند. محلول اتانول با غلظت ۵۰ تا ۷۰ درصد، محلول متانول با غلظت ۷۰ درصد، محلول ایزوپروپانول با غلظت ۲۵ درصد و

محلول پروپانول با غلظت ۵ تا ۱۵ درصد نیز قابلیت استفاده دارند. به نظر می‌رسد میزان دفع رنیوم برای سیستم تیوسیانات آمونیم چندان تابع غلظت نباشد.

جدول ۷: ضریب توزیع رنیوم برای دفع رنیوم در سیستم متانول

غلظت اتانول (%)	نوع زغال فعال	D_{Re}	دفع رنیوم (%)
50	E	195	20.4
70	E	126	28.3
50	M	198	20.1
70	M	124	28.8

جدول ۸: ضریب توزیع رنیوم برای دفع رنیوم در سیستم استون

غلظت استون (%)	نوع زغال فعال	D_{Re}	دفع رنیوم (%)
50	E	88	36.1
70	E	27	64.6
50	M	97	34
70	M	78	39

جدول ۹: ضریب توزیع رنیوم برای دفع رنیوم در سیستم پروپانول

غلظت پروپانول (%)	نوع زغال فعال	D_{Re}	دفع رنیوم (%)
5	E	137	26.6
25	E	177	22
5	M	127	28.2
25	M	176	22.1

جدول ۱۰: ضریب توزیع رنیوم برای دفع رنیوم در سیستم ایزوپروپانول

غلظت ایزوپروپانول (%)	نوع زغال فعال	D_{Re}	دفع رنیوم (%)
5	E	204	19.7
25	E	99	33.6
50	E	110	31.3
5	M	236	17.5
25	M	163	23.5
50	M	192	20.6

مراجع

1. F. Habashi, "A Textbook of Hydrometallurgy", Metallurgie Extractive Quebec Eng., 1993.
2. R. C. Bansel, J. B. Donnet and F. Stoeckli, "Extraction of Precious Metals on Activated Carbon", Chemical Pub. Com. Inc., 1986.
3. E. H. Cho and C.H. Pitt, "The Adsorption of Silver Cyanide on Activated Carbon", Metall. Trans. B, 10B, 1979, P.159.
4. D. J. Baver, D.D. Fischer and R.E. Lindstrom, "Recovery of Rhenium", United States Patent No. 38622292, 1975.
5. R. Colton, "The Chemistry of Rhenium and Technetium", 1965.
6. R. N. Platzke and D.D. Harbuck, "Improved Rhenium Recovery from Molybdenum Concentrates", Metallurgical Processes for the Early Twenty First Century, 1994, P. 991.
7. L.J. Alverson, "Rhenium", Mineral Commodity Profiles, 1979.
8. W. H. Davenport, "Rhenium Sources and Methods and Extration and Refining", ALME Annual Meeting. 1964, P. 16.
9. F. Helfferich, "Ion Exchange", McGraw-Hill, 1962