

رسم منحنی‌های Breakthrough برای مراحل جذب و دفع رنیوم با استفاده از روش مبادله یونی ستونی

سید خطیب الاسلام صدرنژاد¹، مهدی مزمل²، احسان بادامی³

- 1- استاد دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف
- 2- دانشجوی کارشناسی ارشد دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف
- 3- فارغ‌التحصیل کارشناسی ارشد دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف

چکیده:

هنگام تشویه کنسانتره مولیبدنیت برای فرآوری مولیبدن، رنیوم به صورت Re_2O_7 از کوره خارج شده و در غبارگیرها مجتمع می‌شود. با حل کردن غبار، اکسیدهای رنیوم و مولیبدن با آب واکنش داده و اسیدپررینیک و اسید مولیبدیک هر دو تولید می‌شوند. عبور محلول از روی ستون رزین باعث جذب یونهای پررینات ReO_4^- و مولیبدات MoO_4^{2-} می‌شود و امکان جدایش آنها بدین ترتیب فراهم می‌شود. برای جداسازی رنیوم لازم است ابتدا دفع مولیبدن و سپس دفع رنیوم انجام می‌گیرد. چنین فرآیندی امکان دفع انتخابی و جدایش رنیوم و مولیبدن را فراهم می‌کند. در فرآیندهای جذب ستونی نقطه Breakthrough به عنوان نقطه شکست یا اولین زمانی که یون مورد نظر در محلول خروجی مشاهده می‌شود، حائز اهمیت زیادی است. این نقطه در صنعت به عنوان زمان پایان جذب رزین می‌باشد. عمل جذب توسط رزین واریان که یک رزین آنیونی قوی می‌باشد، صورت پذیرفت. دفع مولیبدن توسط $NaOH$ و دفع رنیوم توسط تیوسیانات آمونیوم انجام گرفت. در این تحقیق، منحنی شستشوی رنیوم به صورت منحنی Breakthrough تیوسیانات رسم شد و نقطه شکست تیوسیانات نیز محاسبه شد. اثرات ارتفاع بستر رزین بر نقطه Breakthrough مورد بررسی قرار گرفت. در نهایت منحنی‌های Breakthrough تجربی با منحنی‌های تئوری مقایسه شد و تطابق خوبی بین آنها مشاهده گردید. نتایج نشان دادند که الگوی حاکم بر منحنی‌های Breakthrough تقریباً ثابت است.

کلید واژه‌ها: رنیوم، مولیبدن، تیوسیانات آمونیوم، رزین، تبادل یونی، Breakthrough

مقدمه :

رنیوم با مقدار 7×10^{-7} درصد وزنی هیچ کانی از خود ندارد و در مینرالهای زیادی همچون مولیدنیت ، مس ، سرب ، روی ، پلاتین ، تنگستن و نیوبیم وجود دارد. اصلی ترین منبع آن غبار تشویه مولیدنیت می باشد که بعد از حل سازی غبار در آب ، رنیوم و مولیدن آن در آب حل شده و رنیوم و مولیدن بعد از آماده سازی محلول توسط یکی از روشهای زیر استخراج می گردند. مهمترین روشهایی که برای جداسازی رنیوم از محلول به کار می رود به قرار زیرند :

1: روش کلرینه کردن

2: روش استخراج حلالی

2: روش زغال فعال

4: روش تعویض یونی [8]

تحقیقات زیادی در مورد استخراج رنیوم توسط رزین انجام گرفته از جمله Meloche و Preuss تحقیقاتی در مورد شرایط بهینه جدایش مولیدات و پررنات توسط رزین IRA-400 انجام داده اند [1]. همچنین فیشر و ملوچی راندمان جدایش رنیوم و مولیدن را بر روی رزین IRA-400 مورد بررسی قرار داده اند. آنها در هر یک از آزمایشهای خود از رزین تازه ، جهت جلوگیری از خطای نتایج در اثر یونهای باقیمانده در رزین ، درستون استفاده می کردند [2]. در سال 1952 سیتیک جدایش سدیم توسط رزین از محلول توسط D. Reichenberg مورد مطالعه قرار گرفت و معلوم شد که در غلظتهای بالای سدیم ، سرعت مستقل از غلظت محلول بوده و با ریشه شعاع دانه های رزین رابطه عکس دارد . همچنین در غلظتهای پایین سرعت با شعاع دانه های رزین رابطه عکس دارد [3]. A.G. Kholmorov et al طی تحقیقی رزین AN-82-10P را به عنوان بهترین رزین جهت بازیابی رنیوم از محلول های اسید سولفوریک - اسید نیتریک معرفی کرد [4].

روشهای متداول استفاده از IX :

الف : سیستم ستونی

ب : سیستم رزین در پالپ

پ : سیستم مداوم

فرآیندهای ستونی مهمترین و متنوع ترین استفاده را در تکنیک مبادله یونی دارند [9]. در این سیستم رزین درون ستون قرار می گیرد و محلول از بالا به پایین ، جریان می یابد . بازدهی عملیات ستون بستگی به دبی جریان محلول ، اندازه ذرات رزین و ابعاد ستون دارد . نسبت قطر به ارتفاع در ستونهای آزمایشگاهی باید در محدوده $1:10$ تا $1:20$ باشد . در صنعت ستونهایی با قطر 2 متر و ارتفاع 4 متر

استفاده می کنند . این ستونها باید بگونه ای طراحی شوند که سیال براحتی از بین آنها عبور کند. مبادله کننده ابتدا در یک بشر با آب مقطر شسته می شود. برای جلوگیری از کانالیزه شدن محلول در بستر رزین ، باید اندازه دانه های رزین تقریباً یکسان باشد . همچنین به علت انبساط بستر رزین در حین فرآیند تعویض باید فضای کافی در بالای بستر وجود داشته باشد . معمولاً دو ساعت وقت برای تورم رزین نیاز است و نیز باید از به دام افتادن حبابهای هوا لابلای دانه های رزین جلوگیری شود [10].

مفهوم Breakthrough در مورد بسترهای مبادله کننده یونی مطرح می شود [6]. ظرفیت Breakthrough بستر مبادله کننده یونی Q_{op} ، ظرفیت عملی یک مبادله کننده یونی است که از راه آزمایش بدست می آید. این آزمایش توسط عبور دادن محلولی حاوی ذرات یونی یا مولکولی معین از ستون حاوی مبادله کننده یونی ، تحت شرایط معین و اندازه گیری مقدار ذراتی که از محلول جدا شده اند ، درست هنگامی که در محلول خروجی ستون اولین ذرات مورد نظر دیده شدند ، یا هنگامی که غلظت محلول خروجی به مقدار قراردادی Breakthrough برسد صورت می گیرد . فرآیند Breakthrough برای یون متحرکی که دیگر مبادله آن اتفاق نمی افتد ، به صورت یک دیاگرام نشان داده می شود . منحنیهای Breakthrough در این دیاگرام ، فرآیند را در ستونهای مبادله یونی بخوبی توصیف می کنند. غلظت ، ارتفاع ستون یا زمان کسر معادل ، حجم ستون یا حجم محلول عبور کرده از ستون در دبی جریان ثابت ، می تواند به عنوان مختصات محور منحنیهای Breakthrough به کار برده شوند . شکل 2 یک نمونه از منحنیهای رایج در نمایش منحنیهای Breakthrough را نشان می دهد [9].

در سیستم ستونی با محاسبه کمیت بدون بعدی به نام " عدد هلفریچ " مرحله کنترل کننده سرعت را می توان محاسبه کرد [10] بدین ترتیب که :

اگر $He > 1$ دیفوزیون در لایه فیلم کنترل کننده است .

اگر $He < 1$ دیفوزیون در رزین کنترل کننده است .

اگر $He = 1$ کنترل مختلط حاکم است .

عدد هلفریچ بصورت زیر تعریف می شود:

$$He = (0.167 + 0.0064\alpha_p^4) \frac{\delta Q D}{0.015 DC_0 d}$$

روش تحقیق :

آزمایشات انجام شده در این مقاله در بستر ثابت انجام گرفته و هدف از آن رسم منحنیهای دقیق Breakthrough عملی و مقایسه آنها با مدل های تئوری و همچنین یافتن الگوی حاکم بر رفتار Breakthrough در جذب رنیوم است. محلولهای مورد استفاده در این آزمایش دو محلول A و B بودند

که محلولهای حاصل از عملیات لیچینگ و تصفیه غبار تشویه مولیبدنیت می‌باشند. آنالیز آنها در جدول 1 آمده است.

pH محلولها با استفاده از محلول سود سوزآور به $\text{pH}=10$ تنظیم شد. رزین مورد استفاده در آزمایشها از نوع رزین Varion که یک رزین آنیونی قوی می‌باشد، بود و مشخصات آن در جدول 2 آمده است. بدلیل اینکه در کopolymerیزاسیون رزینها، واکنشگرهای عمل نکرده‌ای در ساختمان آن باقی می‌ماند، از اینرو قبل از استفاده از آنها، می‌بایست آنها را طی عملیاتی تخلیص کرد. برای این منظور ابتدا رزینها با آب مقطر آنقدر شسته شدند تا اینکه آب شستشو شفاف شد. سپس رزینها در ارلن مایرهای حاوی سود 2 نرمال به مدت 10 روز قرار داده شدند. در اثنای این فرآیند یونهای بزرگ هیدروکسید به منافذ دانه‌ها نفوذ کرده و نیروی اعمالی توسط آنها باعث باز شدن ساختمان پلیمری رزین شده و واکنشگرهای عمل نکرده از تمام قسمتهای آن خارج می‌شوند. با انجام این کار مبادله کننده‌ها که ابتدا در فرم Cl^- بودند، تبدیل به فرم OH^- شدند. برای برگرداندن رزین به فرم Cl^- هر یک از رزینها درون ستون شیشه‌ای قرار گرفتند. با عبور محلول اسید کلریدریک 2 نرمال، یونهای کلرید که کوچکتر از یونهای هیدروکسید هستند به دلیل بیشتر بودن دانسیته بارشان جایگزین یونهای هیدروکسید می‌شوند. بعد از این مرحله رزینها که به فرم Cl^- درآمده‌اند، با آب مقطر شسته شده و سپس از ستونهای جذب تخلیه و در داخل بشر قرار داده شدند. بعد از خشک شدن کامل در دمای محیط، رزینها سرند شده و به سه دانه‌بندی بزرگتر از 0/7 میلیمتر، بین 0/5 و 0/7 میلیمتر و کوچکتر از 0/5 میلیمتر تقسیم شدند. در این سری از آزمایشها برای سیکل دفع از رزین Varion اشباع شده از رنیوم با اندازه دانه بین 0/7 و 0/5 میلیمتر استفاده شد. تهیه رزین اشباع با این دانه‌بندی در مرجع 6 آمده است.

آزمایشهای بستر ثابت:

در پیشگویی معادلات Breakthrough در جذب و دفع رنیوم از رزین نیاز به دانستن رفتار تعادلی یونها داریم که این اطلاعات از ایزوترمهای مربوطه بدست می‌آید. ایزوترمهای رنیوم و مولیبدن توسط مهندس رضوی منش و مهندس محمودیان و ایزوترم جذب تیوسیانات توسط مهندس بادامی زیر نظر دکتر صدرنژاد در دانشگاه صنعتی شریف قبلا بدست آمده است [5,6,7]. زیر نظر دکتر صدرنژاد تعیین گردیده است. سری آزمایشهای بستر ثابت به منظور رسم منحنی‌های Breakthrough و مقایسه آنها با مدل تئوری و همچنین پیدا کردن الگوی حاکم بر رفتار این منحنی‌ها برای رنیوم انجام شده است. در این آزمایشها که با محلول B انجام شد و دبی عبور محلول در سیکل جذب 375 میلی لیتر در ساعت و در سیکلهای دفع مولیبدن و رنیوم که به ترتیب با محلول سود 2 نرمال و محلول تیوسیانات آمونیوم 0/2

نرمال انجام شد، 250 میلی لیتر در ساعت بود. عملیات انجام شده با سه ارتفاع مختلف رزین در ستون (20 cm، 25 و 30) انجام شد.

هنگام شارژ رزین به درون ستون برای جلوگیری از به دام افتادن هوا در میان دانه‌های رزین، رزین به همراه آب مقطر در ستون شارژ می‌شود و در حین انجام آزمایشها همواره دو تا سه سانتیمتر از محلول بالای ستون رزین نگه داشته می‌شد تا از ورود هوا لابلای دانه‌های رزین جلوگیری شود. پس از اتمام هر مرحله، در هر یک از آزمایشها بستر رزین قبل از شروع مرحله بعد با آب مقطر شسته می‌شد تا محلول باقیمانده در لابلای دانه‌های رزین و روی سطح دانه‌ها کاملاً شسته و از ستون خارج شود.

نتایج:

آنالیزهای مربوط به مرحله جذب رنیوم از محلول B در جدول 3 آمده است. در شکل‌های 3 و 4 منحنی‌های غلظت خروجی برحسب زمان برای رنیوم و مولیدن در ارتفاع بستر رزین دیده می‌شوند. در شکل‌های 5 و 6 این منحنی‌ها به صورت کسر اشباع برحسب کسر زمان رسم شده‌اند.

نتایج آنالیز مرحله دفع مولیدن در جدول 4 آمده است. تغییر غلظت مولیدن خروجی از ستون (برحسب ارتفاع‌های مختلف بستر رزین) برحسب زمان در شکل 7 در مرحله دفع مولیدن مشاهده می‌شود. نتایج آنالیز مرحله دفع رنیوم از رزین در جدول 5 آمده است. در این جدول غلظت تیوسیانات خروجی در جدول با استفاده از غلظت رنیوم و مولیدن خروجی و طبق معادله زیر محاسبه شده و در جدول آمده است.

$$C_{SCN} = 0.2 - C_{Re} - C_{Mo}$$

در شکل 8 منحنی غلظت تیوسیانات خروجی برحسب زمان در ارتفاع‌های مختلف رزین دیده می‌شود. همین منحنی‌ها به صورت کسر اشباع ستون برحسب کسر زمان در شکل 9 دیده می‌شوند.

بحث:

در یک ستون حاوی مبادله کننده نسبت رزین مصرف شده برای رنیوم به رزین مصرف شده برای مولیدن حدود 1 به 9 است [5]. با توجه به اینکه محلولهای A و B حاوی آنیونهای مولیدن هستند، در محاسباتی که در قسمت جذب انجام شده است این مطلب در نظر گرفته شده است. برای محاسبه ضخامت لایه مرزی نیاز به محاسبه سرعت عبور محلول می‌باشد که برای محاسبه آن داریم:

$$L = A \cdot U_L \quad \Rightarrow \quad U_L = L/A$$

که در آن A: مساحت سطح مقطع، L: سرعت انتقال مایع و U_L : سرعت سطحی سیال است.

براین اساس مقدار U_L در مراحل جذب و دفع محاسبه شده و در جدول 6 مشاهده می شود. برای محاسبه ضخامت لایه مرزی از رابطه $\delta = 0.05d(\rho d h \mu^{-1})^{-0.84}$ [11] استفاده می شود که در آن مقدار متوسط اندازه دانه های رزین $0/6\text{mm}$ و $\rho = 1000\text{Kg/m}^3$ و $\mu = 0.001\text{Kg/m.s}$ در نظر گرفته شده است.

که در آن δ : ضخامت لایه مرزی، d : قطر دانه رزین، h : ارتفاع بستر، ρ : دانسیته محلول و μ : ویسکوزیته محلول است.

برای تعیین مرحله کنترل کننده سرعت باید عدد هلفریچ محاسبه شود. با توجه به معادله مربوط به عدد هلفریچ که در بخش مقدمه گفته شد، برای محاسبه این معیار نیاز به دانستن مقادیر α و ضریب نفوذ یونها در رزین و ضریب نفوذ درهم می باشد. ضریب نفوذ یونها در محلول به قرار زیر است [12]:

$$D_{Cl^-} = 2.03 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$D_{ReO_4^-} = 1.46 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$D_{SCN^-} = 1.758 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$$

برای محاسبه ضریب دیفوزیون درهم از معادله زیر استفاده می شود:

$$\bar{D}_{AB} = \frac{\bar{D}_A \bar{D}_B (z_A^2 \bar{C}_A + z_B^2 \bar{C}_B)}{z_A^2 \bar{C}_A \bar{D}_A + z_B^2 \bar{C}_B \bar{D}_B}$$

در محاسبه این ضریب، بار الکتریکی کلیه آنیونها ¹ است و می توان بجای غلظت های مولار از کسر یونی استفاده کرد. حاصل به صورت زیر است:

$$\bar{D}_{AB} = \frac{\bar{D}_A \bar{D}_B (x_A + x_B)}{x_A \bar{D}_A + x_B \bar{D}_B}$$

$$\bar{D}_{AB} = \frac{\bar{D}_A \bar{D}_B}{x_A \bar{D}_A + x_B \bar{D}_B}$$

از آنجا که $x_A + x_B = 1$ است لذا داریم:

با قرار دادن مقادیر ضریب دیفوزیون یونها در محلول، مقدار متوسط ضریب دیفوزیون درهم در مرحله جذب و دفع محاسبه شده و در جدول 7 آمده است.

مقدار ضریب نفوذ موثر در رزین در مراحل جذب و دفع برابر $5.1 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ و 7.27×10^{-16} است [5,6].

مقدار $\alpha_{Re}^{Cl} = 0.034$ است [1]. در مرحله دفع رنیوم برای محاسبه α داریم:

$$\alpha_{Re}^{SCN} = (\alpha_{Re}^{SCN})^{-1} = 0.0227$$

بدین ترتیب عدد هلفریچ محاسبه می شود که مقادیر آن در جدول 8 مشاهده می شود.

بوسیله اعداد بدست آمده برای عدد هلفریچ معلوم می شود که مرحله کنترل کننده سرعت در هر دو مرحله جذب و دفع نفوذ در فیلم مایع است. با معلوم شدن مرحله کنترل کننده سرعت و مقدار α که در

هر دو مرحله بین صفر و یک است معادله Glueckauf در جدول 9 برای پیش بینی منحنی‌های Breakthrough در دو مرحله پیشنهاد می‌شود.

برای محاسبه ضریب انتقال جرم در فیلم مایع اگر $1000 < \frac{\rho d U_i}{\mu e} < 1$ باشد آنگاه [10]:

$$K_L = 1/15 \left(\frac{\rho d}{\mu e} \right)^{0.5} \left(\frac{U_i^{0.5}}{e} \right) \left(\frac{\mu}{\rho D} \right)^{-0.67}$$

نتایج محاسبه K_L در جدول 10 دیده می‌شود.

همچنین برای محاسبه a داریم:

$$a = 6(1-e)/d = 6(1-0.15)/0.6 \times 10^{-3} = 8500$$

طبق معادلات جدول 9 N_L و γ محاسبه شده و در جدول 11 آمده است.

با جایگذاری مقادیر محاسبه شده فوق در معادلات برای هر ارتفاع رزین در مراحل جذب و دفع یک معادله بدست می‌آید. معادلات در جدول 12 نمایش داده شده‌اند.

حجمی که در معادلات به عنوان حجم بستر در مرحله جذب جایگزاری می‌شود، $0/1$ کل حجم بستر است. با قرار دادن $x=0.05$ در معادلات زمان Breakthrough بدست می‌آید. این زمانها در هر مورد در جدول 12 آمده است. در کنار این داده‌ها، مقادیر عملی و تجربی بدست آمده برای زمان Breakthrough نیز آورده شده است. همانطور که دیده می‌شود، زمانهای بدست آمده تقریباً به هم نزدیکند لذا استفاده از معادلات در پیشگویی رفتار Breakthrough مطلوب به نظر می‌رسد.

در نمودارهای شکل 10 (a,b,c) منحنی‌های عملی بدست آمده در سیکل‌های جذب برای ارتفاع‌های مختلف بستر رزین دیده می‌شود. منحنی‌های مربوط به مرحله دفع نیز به طور مشابه در شکل 11 (a,b,c) رسم شده است.

مشاهده می‌شود که به طور کلی درصد خطا در مرحله دفع نسبت به مرحله جذب بیشتر است. یکی از دلایل این امر خطای ایجاد شده در محاسبه غلظت تیوسیانات خروجی از روی غلظت رنیوم و مولیدن است. اگرچه قبل از دفع رنیوم، یونهای دیگر جذب شده توسط رزین با محلول سود دفع شده اما به مرحل نمی‌توان گفت که رزین عاری از این یونهاست و دفع این یونها در مرحله دفع رنیوم خطای محاسبات را بالا می‌برد. البته به دلیل غلظت بالای محلول اولیه در سیکل دفع در زمان کوتاهی غلظت خروجی از صفر به غلظت محلول ورودی نزدیک می‌شود لذا رسم منحنی‌های دقیق‌تر در این مرحله نیاز به تعداد نقاط بیشتر و نمونه‌گیری در فاصله‌های زمانی کوتاهتر دارد. در صورتیکه اطلاعات مربوط به جذب و دفع مولیدن کامل شود، می‌توان چنین محاسباتی را برای مولیدن هم انجام داده و منحنی‌های Breakthrough تئوری را بدست آورد. سپس منحنی‌ها را با منحنی‌های عملی بدست آمده در مراحل جذب و دفع مولیدن (4 و 7) مقایسه کرد.

در مورد الگوی حاکم بر منحنی‌ها باید به شکل‌های 5 و 6 و 9 مراجعه شود. هرچه منحنی‌های رسم شده در هر شکل برای سه ارتفاع مختلف بستر به هم نزدیک‌تر و برهم منطبق باشند، الگوی حاکم بر منحنی‌ها به یک الگوی ثابت نزدیک‌تر است و برعکس هرچه از هم دورتر باشند الگوی متناسب برقرار است.

با توجه به اینکه در هر سه منحنی ایزوترم مربوطه مطلوب است، چون تقعر رو به پایین است، انتظار داریم که الگوی ثابت برقرار باشد. در شکل‌های 5 و 9 این نزدیکی تا حد خوبی برقرار است اما منحنی‌ها در شکل 6 از هم دورتر و نامنظم‌ترند. به هر حال به‌طور کلی می‌توان گفت که الگوی حاکم بر منحنی‌های مذکور به یک الگوی ثابت بیشتر شبیه هستند.

در نهایت باید گفت که این منحنی‌ها با یک سری ساده‌انگاری‌هایی رسم شده‌اند و اثر بسیاری عوامل از قبیل کانالیزه شدن محلول در ستون، بازگشت محلول، عدم حصول سرعت انتقال یکنواخت محلول در ستون و اختلالات محوری در نظر گرفته نشده‌اند [10].

نتیجه‌گیری:

معادلات تئوری می‌تواند تا حدود خوبی منحنی‌های Breakthrough را پیش‌بینی کند. الگوی حاکم بر منحنی‌های Breakthrough در جذب رنیوم و تیوسیانات به یک الگوی ثابت شبیه است.

تشکر و قدردانی:

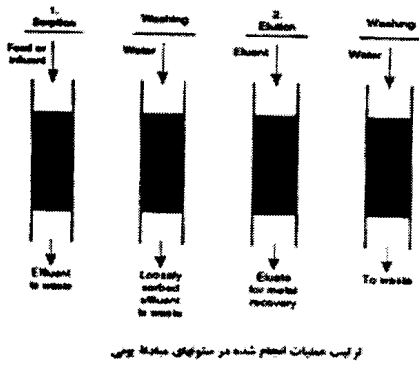
بدینوسیله نویسندگان از جناب آقای جواد احمدیان و خانم الهام صالحی، مسئولین آزمایشگاه استخراج، که بی‌شک انجام این تحقیق بدون یاریها و راهنماییهای ایشان میسر نمی‌شد تشکر و قدردانی می‌کنند.

منابع و مراجع:

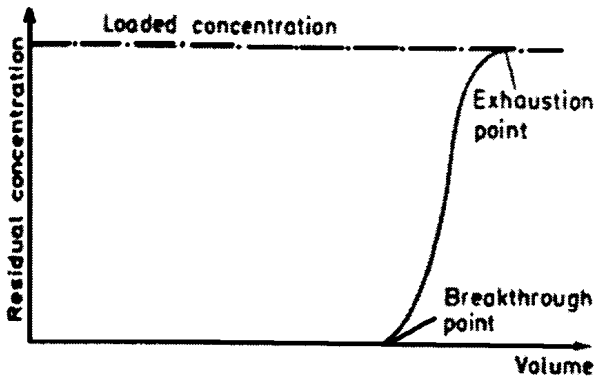
- [1] Villiers W. Melochw and A.F. Preuss, "Analytical Separation of Rheminnu and Molybdenu by Ion Exchange", Analytical Chemistry, vol. 26, No. 12, December 1954.
- [2] S.A. Fisher and V.W. Meloche, "Ion Exchange Separation of Rhenium from Molybdenum", Analytical Chemistry, vol. 24, No. 7, July 1952.
- [3] D. Rauschenberg, "Properties of Ion Exchange Resins in Relation to their Structure. III. Kinetics of Exchange", Journal of American Chemical Society, vol. 75, Feb. 5, 1953.
- [4] A.G. Kholmogorov, O.N. Kononova, S.V. Kachin, S.N. Ilyichev, V.V. Kryuchkov, O.P. Kalyakina, G.L. Pashkov, "Ion Exchange Recovery and Concentration of Rhenium from Salt Solutions", Hydrometallurgy, Vol. 51, 1999, pp. 19-35.

- [5] عباس رضوی منش ، " سینتیک و ترمودینامیک جداسازی فلزات از محلول به روش مبادله یونی " ، پایان نامه کارشناسی ارشد ، دانشگاه صنعتی شریف ، آبان 1378.
- [6] علیرضا محمودیان ، " سینتیک و ترمودینامیک جذب و دفع پیوسته رنیوم از محلول لیچینگ غبار تشویه مولیبدنیت به روش مبادله یونی " ، پایان نامه کارشناسی ارشد ، دانشگاه صنعتی شریف ، آبان 1380.
- [7] احسان بادامی ، " استخراج نمک رنیوم به روش مبادله یونی از محلول های حاوی پررئات ، تیوسیانات و کلر " ، پایان نامه کارشناسی ارشد ، دانشگاه صنعتی شریف ، زمستان 1382.
- [8] S. E., "Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis", Interscience Publishers, vol. 17, 1973.
- [9] J. D. Seader & E. J. Henley , " Separation Process Principles " , John Wiley & Sons Inc. , 1998.
- [10] M. J. Slater, "Principle of Ion Exchange Technology", Butterworth-Heimann Ltd. , 1991.
- [11] J. M. Campbell, "Gas Conditioning & Processing", vol. 2: The Equipment Modulus, Campbell Petroleum Series, Sep 1992.
- [12] R. L. David, "Handbook of Chemistry & Physics", CRC Press, 2000-2001.

جدول ، اشکال و نمودارها :



شکل 1 : سیستم ستونی تبادل یون



شکل 2: تصویر شماتیک منحنی Breakthrough [9].
جدول 1: غلظت مولیبدن و رنیوم در محلولهای A و B (ppm)

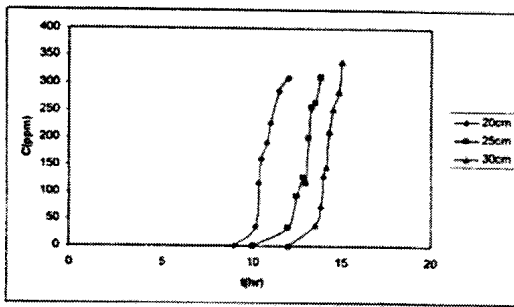
محلول / عنصر	A	B
رنیوم	۷۴.۲	۳۱۶.۹
مولیبدن	۴۷۱۶	۸۵۲۶

جدول 2: مشخصات رزین Varion

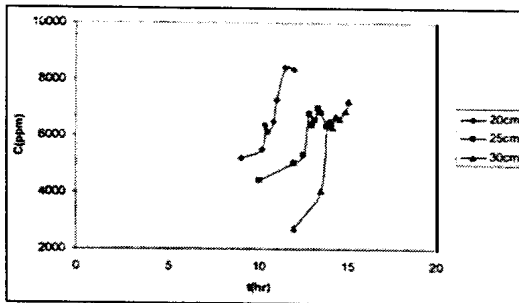
نام رزین	نوع ماتریس	فرم استاندارد رزین	ظرفیت تبادل (eq/lit)	چگالی (g/lit)	میزان تبادل (%)	ماتریس تورم (%)
Varion	Styrene-DVB	cl	۳.۳۱	۷۰۰	۱۵	۲۰

جدول 3: آنالیز مولیبدن و رنیوم موجود در محلول خروجی از ستون در مرحله جذب

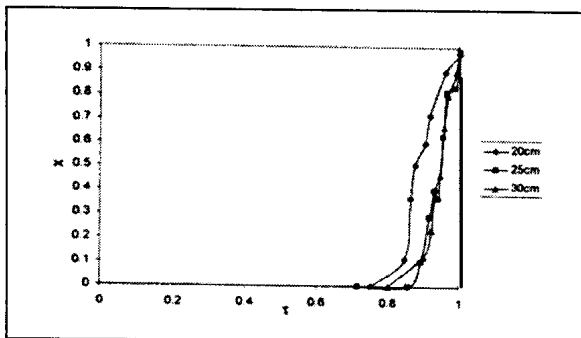
ارتفاع (Cm) زمان (s)	۲۰		۲۵		۳۰	
	Re	Mo	Re	Mo	Re	Mo
۹	۰.۱	۵۱۹۱	—	—	—	—
۱۰	—	—	N.D.	۱۱۰۸.۵	N.D.	۱۱
۱۰.۱۷	۳۶.۱	۵۵۱۷	—	—	—	—
۱۰.۳۳	۱۱۶.۴	۶۳۸۲.۷	—	—	—	—
۱۰.۵	۱۶۱.۲	۶۱۱۵	—	—	—	—
۱۰.۸۳	۱۹۰.۱۴	۶۵۰۴.۷	—	—	—	—
۱۱	۲۲۷.۱	۷۲۹۶.۱	—	—	—	—
۱۱.۵	۲۸۴.۷	۸۱۳۵.۲	—	—	—	—
۱۲	۳۰۹	۸۳۴۳	۰.۲۱	۵۰۳۷	۰.۰۳	۲۷۴۹
۱۲.۵	—	—	۳۳.۱	۵۳۳۸.۲	—	—
۱۲.۸۳	—	—	۹۱.۸	۶۷۹۳.۲	—	—
۱۳	—	—	۱۲۷.۴	۶۳۸۲.۵	—	—
۱۳.۱۷	—	—	۱۱۶.۲	۶۵۷۴	—	—
۱۳.۳۳	—	—	۱۹۹.۶	۷۰۰۲.۱	—	—
۱۳.۵	—	—	۲۵۷.۱	۷۶۹۸.۸	۳۹.۴	۴۰۵۶.۲
۱۳.۸۳	—	—	۳۶۳.۸	۶۳۵۱.۲	۷۴.۶	۶۳۹۱.۵
۱۴	—	—	۳۱۱.۴	۶۴۹۱	۱۳۰.۴	۶۵۳۲.۳
۱۴.۱۷	—	—	—	—	۱۴۷.۴	۶۳۷۵.۳
۱۴.۳۳	—	—	—	—	۲۱۲.۳	۶۷۱۶.۶
۱۴.۵	—	—	—	—	۲۵۳.۶	۶۶۰۰.۹
۱۴.۸۳	—	—	—	—	۲۸۴.۷	۶۹۰۴.۵
۱۵	—	—	—	—	۳۳۸.۱	۷۲۴۲.۶



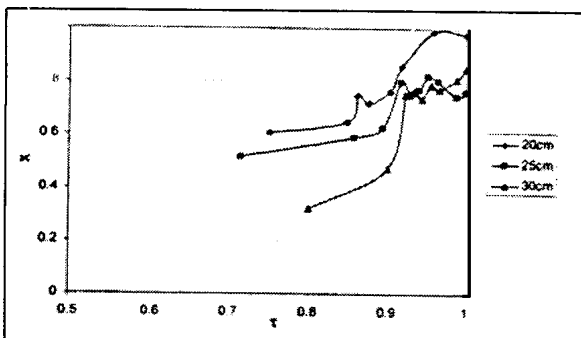
شکل 3: منحنی Breakthrough جذب رویوم در ارتفاعهای مختلف بستر رزین



شکل 4: منحنی Breakthrough جذب مولیبدن در ارتفاعهای مختلف بستر رزین

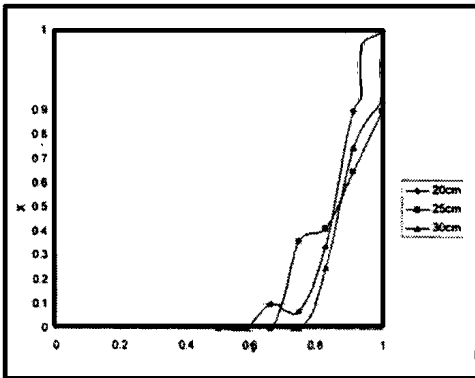


شکل 5: کسر اشباع ستون برحسب کسر زمان برای جذب رویوم



شکل 6: کسر اشباع ستون برحسب کسر زمان برای جذب مولیبدن

شکل 8: منحنی Breakthrough جذب تیوسیانات در ارتفاعهای مختلف بستر رزین



شکل 9: کسر اشباع ستون بر حسب کسر زمان در مرحله جذب تیوسیانات
جدول 6: سرعت و ضخامت لایه مرزی عبور محلول در مراحل جذب و دفع

	U_L (m/hr)	δ (m)
مرحله جذب	۳.۹۵	۱.۳۶×10^{-۳}
مرحله دفع	۲.۶۳	۰.۹۹×10^{-۳}

جدول 7: مقادیر محاسبه شده ضریب نفوذ در هر (m^2/s)

\bar{D}_{ReCl}	1.809×10^{-9}
\bar{D}_{ReS^2N}	1.48×10^{-9}

جدول 8: عدد هلفریچ در مراحل جذب و دفع رنیوم

عدد هلفریچ در مرحله جذب	۷۷۷۰.۲۴
عدد هلفریچ در مرحله دفع رنیوم	۱۵.۶۳۹

جدول 9: منحنی Breakthrough هنگامی که نفوذ در فیلم مایع کنترل کننده سرعت است [10].

Constant pattern: B in feed solution

(a) Irreversible equilibrium $a_0^* = 0$

Wicke (1939)

$$x_0 = 1 - (6/\pi^2) \sum_{n=1}^{\infty} (1/n^2) \exp[-n^2 \pi^2 N_p (\tau - 1)/15 - 0.97n^2]$$

Linear driving force

Vermeulen (1958); Helfferich (1962a); Ruthven (1984); Cooper (1965)

$$x_0 \approx 1 - N_p \exp(-N_p \tau) \text{ for } N_p \ll 1$$

$$x_0 \approx 1 - \exp[-N_p(\tau - 1)] \text{ for } 0 < x_0 < 0.6 \text{ or } 1 \leq N_p \leq 1 + N_p \tau$$

Vermeulen (1953) driving force

$$x_0 \approx 1 - \exp[-(4\bar{D}_{Re} \pi^2 / d^2) \tau - 1.614]$$

(b) Favourable equilibrium $0 < a_0^* < 1$

Glueckauf (1955)

$$\text{For } \gamma = Q(1 - c)/C_0$$

$$V = V_{\text{bed}} [\gamma + \epsilon] \{ 1 - [\gamma / (\gamma + \epsilon)]^2 (1/N_p) \{ (1/(1 - a_0^*)) \ln(1 - x_0) - (a_0^* / (1 - a_0^*)) \ln(x_0) + 1 \} \}$$

Michaels (1952)

$$N_p(\tau_1 - \tau_2) = [1/(1 - a_0^*)] \ln \{ x_1(1 - x_2) / x_2(1 - x_1) \} - \ln \{ x_1 / x_2 \}$$

(c) Linear equilibrium $a_0^* = 1$

Ruthven (1984) for large Z, based on Fick's law

$$x_0 \approx 0.5 \operatorname{erfc} [0.5 N_p^{0.5} - 0.5(\tau N_p)^{0.5}]$$

Ruthven (1984), based on linear driving force

$$x_0 \approx 0.5 \operatorname{erfc} [(7/8) N_p^{0.5} - (7/8)(\tau N_p)^{0.5}]$$

error < 0.6% for $N_p > 2$

Proportionate pattern

(d) Unfavourable equilibrium $a_0^* > 1$

Walter (1945) local equilibrium

$$x_0 = [a_0^* - (a_0^*/\tau)^{0.5}] / (a_0^* - 1)$$

Notes

$$N_p = 60 \bar{D}_{Re} Q Z (1 - \epsilon) / C_0 d^2 U_L$$

N.B. Q based on bead volume.

τ , throughput parameter.

جدول 10: ضریب انتقال جرم در فیلم مایع (m/s)

ضریب انتقال جرم در مرحله جذب	4.71×10^{-5}
ضریب انتقال جرم در مرحله دفع	4.68×10^{-5}

جدول 11: مقادیر N_L و γ

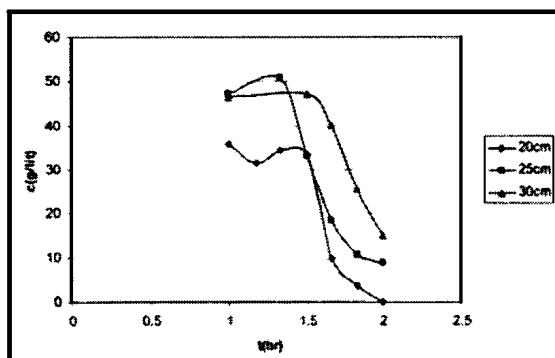
	ارتفاع بستر (cm)	N_L	γ
مرحله جذب	۲۰	۸۴.۱۳	۶۷۳۳.۵۳
	۲۵	۱۰۶.۱۷	۶۷۳۳.۵۳
	۳۰	۱۲۶.۲	۶۷۳۳.۵۳
مرحله دفع	۲۰	۱۰۸.۶۴	۱۴.۱۹۵
	۲۵	۱۳۵.۸	۱۴.۱۹۵
	۳۰	۱۶۲.۹۶	۱۴.۱۹۵

جدول 12: معادلات Breakthrough جذب و دفع زنیوم برای ارتفاعهای مختلف بستر رزین ($t=23^\circ c$)

مرحله	ارتفاع بستر (cm)	معادله بدست آمده	$T_{breakthrough}$	$T_{breakthrough}$
			Theory (hr)	Exp. (hr)
جذب	۲۰	$t = 135976.16 - 55.8 \ln(1-x) + 1619.3 \ln x$	۸.۷۴	۱۰.۱۷
	۲۵	$t = 161403.1 - 56.0 \ln(1-x) + 168.2 \ln x$	۱۱.۰	۱۲.۵
	۳۰	$t = 20478.06 - 56.0 \ln(1-x) + 168.3 \ln x$	۱۲.۲۷	۱۳.۵
دفع	۲۰	$t = 3752.9 - 0.77 \ln(1-x) + 31.2 \ln x$	۱.۰	۱.۵
	۲۵	$t = 1677.96 - 0.77 \ln(1-x) + 31.2 \ln x$	۱.۳۵	۱.۵
	۳۰	$t = 6112.73 - 0.77 \ln(1-x) + 31.2 \ln x$	۱.۵۲	۱.۶۶

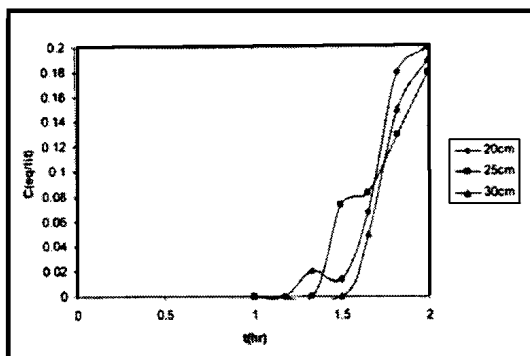
جدول 4: آنالیز مولیبدن محلول خروجی در مرحله دفع مولیبدن (g/lit)

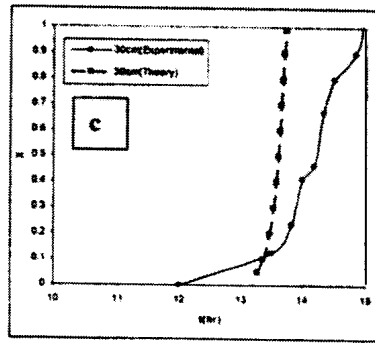
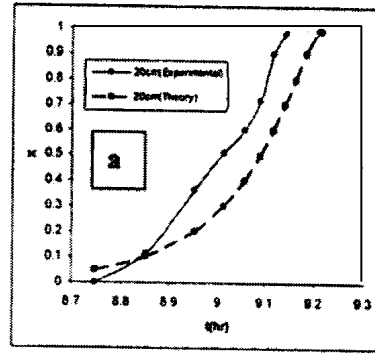
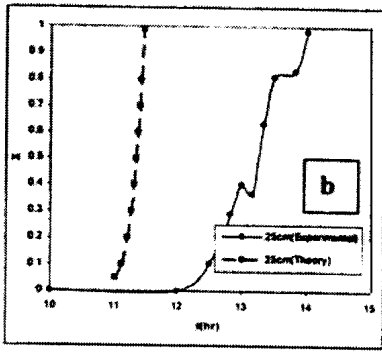
t (hr)	Y _{0.20cm}	Y _{0.25cm}	Y _{0.30cm}
1	۲۵.۷	۴۷.۱	۱۶.۳۳
۱.۱۷	۲۱.۵۵	—	—
۱.۳۳	۲۱.۳۸	۵۰.۶۸	—
۱.۵	۲۳.۲	۳۳.۱	۱۷.۲
۱.۶۶	۹.۷۳	۱۸.۵	۱۰.۳۲
۱.۸۳	۳.۷	۱۰.۷۲	۲۴.۵۱
۲	۰.۰۲	۸.۳۳	۱۵.۱



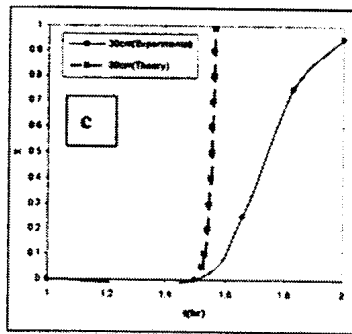
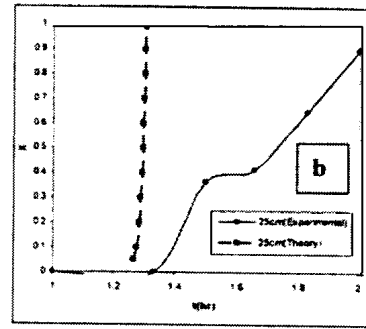
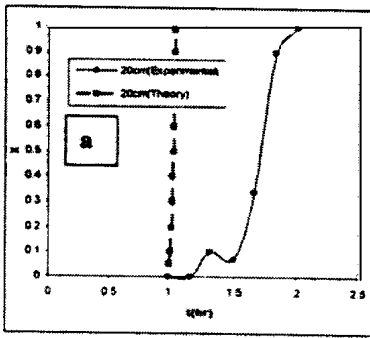
شکل 7: منحنی غلظت مولیبدن خروجی در مرحله دفع مولیبدن بر حسب زمان
جدول 5: نتایج آنالیز رنیوم و مولیبدن خروجی در مرحله تهی سازی رنیوم (eq/lit)

زمان (s) / ارتفاع (Cm)	Y ₀			Y _D			Y ₀		
	Re	Mo	SCN	Re	Mo	SCN	Re	Mo	SCN
1	۰.۰۰۶	۰.۰۳۹	۰	۰.۰۰۷	۰.۰۲۵	۰	۰.۰۰۷	۰.۰۱۱	۰
۱.۱۷	۰.۰۰۶	۰.۰۳۹	۰	۰.۰۰۶	۰.۰۳۹	۰	—	—	—
۱.۳۳	۰.۰۰۵	۰.۰۳	۰.۰۲	—	—	—	—	—	—
۱.۵	۰.۰۰۶	۰.۰۲۹	۰.۰۱۱	۰.۰۰۵	۰.۰۸۷	۰.۰۳۳	۰.۰۰۶	۰.۰۲۱	۰
۱.۶۶	۰.۰۰۴	۰.۰۲۲	۰.۰۰۸	۰.۰۰۳	۰.۰۸۲	۰.۰۰۳	۰.۰۰۵	۰.۰۱۵	۰.۰۰۵
۱.۸۳	۰.۰۰۰۶	۰.۰۱۵	۰.۰۰۵	۰.۰۰۲	۰.۰۰۵	۰.۰۰۳	۰.۰۰۶	۰.۰۰۳	۰.۰۰۵
۲	۰.۰۰۰۰۲	۰.۰۰۵	۰.۰	۰.۰۰۰۵	۰.۰۱۵	۰.۰۰۸	۰.۰۰۳	۰.۰۰۰۷	۰.۰۰۱





شکل 10: منحنیهای Breakthrough تئوری و عملی در سیکلهای جذب با ارتفاعهای مختلف بستر رزین
(a:20cm,b:25cm,c:30cm)



شکل 11: منحنیهای Breakthrough تئوری و عملی در سیکلهای دفع با ارتفاعهای مختلف بستر رزین
(a:20cm,b:25cm,c:30cm)