



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده مهندسی شیمی

استخراج و غنی سازی ترکیبات رنیوم از محلول رنیوم کلرید در آب و محلول کنسانتره  
مولیبدنیت مس سرچشمہ در تیزاب سلطانی با استفاده از غشاء مایع امولیسونی

پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی شیمی

شهاب ناظری

استاد راهنما

دکتر کیقباد شمس

لهم إلهي  
إله محمد  
إله الأنبياء



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده مهندسی شیمی

استخراج و غنی سازی ترکیبات رنیوم از محلول رنیوم کلرید در آب و محلول کنسانتره  
مولیبدنیت مس سرچشمہ در تیزاب سلطانی با استفاده از غشاء مایع امولیسونی

پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی شیمی

شهاب ناظری

استاد راهنما  
دکتر کیقباد شمس



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده مهندسی شیمی

پایان نامه‌ی کارشناسی ارشد رشته‌ی مهندسی شیمی آقای شهاب ناظری  
تحت عنوان

استخراج و غنی سازی ترکیبات رنیوم از محلول رنیوم کلرید در آب و محلول کنسانتره  
مولیبدنیت مس سرچشمی در تیزاب سلطانی با استفاده از غشاء مایع امولیسونی

در تاریخ ۹۲/۶/۳۰ توسط کمیته‌ی تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

دکتر کیقباد شمس

۱- استاد راهنمای پایان نامه

دکتر مرتضی صادقی

۲- استاد داور

دکتر مسعود پنجه پور

۳- استاد داور

دکتر حمید زیلویی

سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده

## مشکر و قدردانی

بهرین پاس های ایمه پرو دگار بجان که پر توهد ایمه روشنکر تاریکی هاست. خداوند مهربان را شکر کزازم که توفیق آموختن و فرصت اندیشیدن

را به من عطا فرمود.

از استاد ارجمند و نیک اندیشم جناب آقای دکتر شمس که فکر جوان و کم تجربه ام با همراهی دلوزانه و بی دریغشان راه رفتن آموخت، صیغه از

پاکزارم و سلامتی و توفیق روز افزونشان را آرزو می کنم. این تحقیق باحیات مالی مستقیم امور تحقیق و توسعه مجتمع مس سرچشمه انجام پذیرفت که

لازم است تا از جناب آقای مهندس فاسی، مدیریت محترم امور تحقیق و توسعه مجتمع مس سرچشمه و جناب آقای مهندس یار احمدی و کلید پرش

زمکش آن مجموعه مشکر کردد.

کلیهی حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات، ابتكارات و  
نوآوری‌های ناشی از تحقیق موضوع این پایان‌نامه (رساله)  
متعلق به دانشگاه صنعتی اصفهان است.

تعدیم به:

پدر بزرگوارم که پیوسته معلم زنگنه بوده و راه خدمت کردن را به من آموخت.

مادر عزیزم که دعای خیرش هموار برقه را هم بوده است.

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
هشت	فهرست مطالب
یازده	فهرست شکل‌ها
سیزده	فهرست جداول
۱	چکیده
<b>فصل اول : مقدمه</b>	
۲	۱-۱ مقدمه
۳	۲-۱ امتیازات غشاء مایع امولسیونی
۴	۳-۱ روند مطالب در این رساله
<b>فصل دوم : کلیاتی در مورد رنیوم</b>	
۵	۱-۲ رنیوم
۵	۱-۱-۲ تاریخچه و پیدایش رنیوم
۶	۲-۱-۲ خواص فیزیکی رنیوم
۶	۳-۱-۲ خواص شیمیایی رنیوم
۷	۴-۱-۲ خواص مکانیکی رنیوم
۱۰	۵-۱-۲ کاربردهای رنیوم
۱۱	۶-۱-۲ منابع رنیوم
۱۲	۷-۱-۲ منابع رنیوم در ایران
۱۲	۲-۲ آشنایی با فلز مولیدن
۱۲	۱-۲-۲ خواص فیزیکی و شیمیایی مولیدن
۱۳	۲-۲-۲ منابع مولیدن
<b>فصل سوم : غشاء مایع امولسیونی</b>	
۱۴	۱-۳ مقدمه
۱۵	۲-۳ تعریف غشاء مایع
۱۵	۳-۳ انواع غشاء‌های مایع
۱۵	۱-۳-۳ غشاء‌های مایع تودهای
۱۶	۲-۳-۳ غشاء‌های مایع امولسیونی (ELM)
۱۷	۳-۳-۳ غشاء‌های مایع پایه‌دار (SLM)
۱۸	۴-۳ امتیازات غشاء مایع امولسیونی
۱۹	۵-۳ غشاء‌های مایع امولسیونی
۲۱	۶-۳ مکانیزم انتقال تسهیل یافته و نیروهای محرکه

۲۱	۱-۶-۳ مکانیزم نوع اول.....
۲۲	۲-۶-۳ مکانیزم نوع دوم.....
۲۳	۷-۳ مواد استخراج کننده(حامل) و عریان ساز.....
۲۴	۱-۷-۳ استخراج کننده‌های اسیدی(کاتیونی) و مواد عریان ساز آنها.....
۲۴	۲-۷-۳ استخراج کننده‌های قلایی(آنیونی) و مواد عریان ساز آنها.....
۲۵	۳-۷-۳ استخراج کننده‌های خنثی و مواد عریان ساز آنها.....
۲۶	۸-۳ مواد فعال سطحی.....
۲۷	۹-۳ رقیق کننده‌ها .....
۲۸	۱۰-۳ امولسیون‌ها.....
۲۹	۱-۱۰-۳ ظاهر و نوع امولسیون.....
۳۰	۲-۱۰-۳ مکانیزم‌های مربوط به ثبات امولسیون‌ها.....
۳۰	۳-۱۰-۳ عوامل موثر در پایدار ماندن امولسیون‌ها.....
۳۱	۴-۱۰-۳ مکانیزم‌های مربوط به ناپایداری امولسیون‌ها .....
۳۱	۱۱-۳ پیکر بندی غشاء مایع امولسیونی.....
۳۱	۱-۱۱-۳ آماده سازی امولسیون.....
۳۲	۲-۱۱-۳ روش‌های امولسیون سازی.....
۳۳	۳-۱۱-۳ استخراج ماده‌ی حل شده و جداسازی امولسیون.....
۳۴	۴-۱۱-۳ فرآیند شکست امولسیون.....
۳۵	۱۲-۳ راه کارهای متعارف برای پایداری غشاء.....

#### فصل چهارم : مروری بر پژوهش‌های انجام شده

۳۶	۱-۴ شیوه‌های جداسازی رنیوم .....
۳۶	۱-۱-۴ حل سازی .....
۳۷	۲-۱-۴ جداسازی ترکیب رنیوم از محلول .....
۴۱	۲-۴ استخراج ناپیوسته یونهای فلزی به روش ELM .....
۴۱	۱-۲-۴ مقدمه .....
۴۶	۲-۲-۴ ماده‌ی فعال سطحی .....
۴۶	۳-۲-۴ ماده‌ی حامل .....
۴۸	۴-۲-۴ فاز داخلی .....
۴۹	۳-۴ نتیجه‌گیری.....

#### فصل پنجم : مواد، دستگاه و روش‌ها

۵۰	۱-۵ مقدمه .....
۵۰	۲-۵ پارامترهای موثر در فرآیند غشاء مایع امولسیونی.....

۵۱	نوع ماده‌ی فعال سطحی.....	۱-۲-۵
۵۲	نوع فاز داخلی.....	۲-۲-۵
۵۲	نوع ماده‌ی حامل.....	۳-۲-۵
۵۳	نوع حلال.....	۴-۲-۵
۵۴	فاز خارجی.....	۵-۲-۵
۵۵	۳-۵ دستگاه‌های مورد استفاده در این پژوهش.....	
۵۶	۱-۳-۵ دستگاه آنالیز نمونه.....	
۵۷	۴-۵ روش انجام آزمایش‌ها.....	

### فصل ششم: نتایج و بحث

۶۲	۱-۶ مقدمه.....	
۶۲	۲-۶ استخراج ناپیوسته فلز رنیوم به کمک ELM.....	
۶۳	۱-۲-۶ تاثیر سرعت همزن بر میزان استخراج .....	
۶۵	۲-۲-۶ تاثیر غلظت ماده‌ی فعال سطحی.....	
۶۷	۳-۲-۶ تاثیر غلظت ماده‌ی حامل بر میزان استخراج .....	
۷۰	۴-۲-۶ تاثیر زمان تماس بر میزان استخراج .....	
۷۲	۳-۶ استخراج ناپیوسته فلز رنیوم از کنستانتره مولیبدن.....	
۷۲	۱-۳-۶ مقایسه تاثیر سرعت همزن بر میزان استخراج در نمونه خالص رنیوم و کنستانتره مولیبدن.....	
۷۳	۲-۳-۶ مقایسه تاثیر زمان تماس بر میزان استخراج در نمونه خالص رنیوم و کنستانتره مولیبدن.....	
۷۴	۳-۳-۶ مقایسه تاثیر غلظت ماده‌ی حامل بر میزان استخراج در نمونه خالص رنیوم و کنستانتره مولیبدن.....	
۷۵	۴-۳-۶ مقایسه تاثیر غلظت ماده‌ی فعال سطحی بر میزان استخراج در نمونه خالص رنیوم و کنستانتره مولیبدن .....	
۷۷	۴-۶ نتیجه گیری.....	
۷۹	مراجع.....	

## فهرست شکل‌ها

### صفحه

### عنوان

شکل ۳-۱: انواع غشاء‌های امولسیونی BLM (الف) BLM لایه‌ای شده، (ب) BLM در تماس دهنده‌های نوع دیسک چرخان، BLM در تماس دهنده‌های فیلم لغزندۀ، BLM با سطوح مشترک تثیت شده در فیرتو خالی ..... ۱۶
شکل ۳-۲: غشای مایع امولسیونی ..... ۱۶
شکل ۳-۳: غشای مایع محافظت شده لایه نازک ..... ۱۷
شکل ۳-۴: نمایی از فازها در غشاء‌ی مایع امولسیونی ..... ۱۹
شکل ۳-۵: شمایی از عملیات انجام شده در فرآیند غشاء مایع امولسیونی ..... ۲۰
شکل ۳-۶: استخراج اسید بنزوئیک از فاز آبی توسط غشاء مایع امولسیونی ..... ۲۲
شکل ۳-۷: استخراج فلز روی از محلول آبی توسط غشاء مایع امولسیونی ..... ۲۲
شکل ۳-۸: انواع امولسیون‌های رایج ..... ۲۸
شکل ۴-۱: ساختار مولکولی ماده فعال سطحی اسپن ۸۰ ..... ۵۱
شکل ۴-۲: تاثیر انواع اسیدها به عنوان فاز داخلی بر جداسازی، غنی سازی و تورم سیستم ..... ۵۲
شکل ۴-۳: ساختار مولکولی مواد حامل پر کاربرد در استخراج یونهای فلزی ..... ۵۳
شکل ۴-۴: همزن مکانیکی ULTRA – TRRAX, IKA – T25 digital (سمت راست) همزن مکانیکی IKA-RW 20 digital (سمت چپ) ..... ۵۶
شکل ۴-۵: دستگاه طیف سنجی پلاسمای جریان القایی (ICP-OES) ..... ۵۷
شکل ۴-۶: تولید امولسیون آب در روغن ..... ۵۸
شکل ۴-۷: تولید امولسیون آب در روغن در آب ..... ۵۸
شکل ۴-۸: جداسازی امولسیون از فاز خوراک ..... ۵۹
شکل ۴-۹: جدا کردن فاز داخلی از غشاء ..... ۵۹
شکل ۵-۱: تاثیر سرعت همزن بر میزان استخراج رنیوم ..... ۶۴
شکل ۵-۲: بررسی میزان تورم برای سرعت همزن ..... ۶۴
شکل ۵-۳: تاثیر دور همزن بر میزان استخراج زیر کونیوم ..... ۶۵
شکل ۵-۴: تاثیر غلظت ماده‌ی فعال سطحی بر میزان استخراج رنیوم ..... ۶۷
شکل ۵-۵: بررسی میزان تورم در ماده فعال سطحی ..... ۶۷
شکل ۵-۶: تاثیر غلظت ماده‌ی حامل بر میزان استخراج رنیوم ..... ۶۹
شکل ۵-۷: بررسی میزان تورم برای ماده حامل ..... ۶۹
شکل ۵-۸: تاثیر غلظت ماده‌ی حامل بر میزان استخراج زیر کونیوم (IV) ..... ۷۰
شکل ۵-۹: تاثیر زمان تماس بر میزان استخراج رنیوم ..... ۷۱

شکل ۱۰-۶ : بررسی میزان تورم برای زمان تماس ..... 71
شکل ۱۱-۶ : مقایسه تاثیر سرعت همزن بر میزان استخراج در نمونه خالص رنیوم و کنستانتره مولیبدن ..... 73
شکل ۱۲-۶ : مقایسه تاثیر زمان تماس بر میزان استخراج در نمونه خالص رنیوم و کنستانتره مولیبدن ..... 74
شکل ۱۳-۶ : مقایسه تاثیر غلظت ماده‌ی حامل بر میزان استخراج در نمونه خالص رنیوم و کنستانتره مولیبدن ..... 75
شکل ۱۴-۶ : مقایسه تاثیر غلظت ماده‌ی فعال سطحی بر میزان استخراج در نمونه خالص رنیوم و کنستانتره مولیبدن ..... 76

## فهرست جداول

<u>عنوان</u>	<u>صفحه</u>
جدول ۱-۲: خواص فیزیکی و شیمیایی رنیوم.....	۷
جدول ۲-۲: خواص مکانیکی رنیوم و مولیدن.....	۷
جدول ۳-۱: قطرات امولسیون و اندازه‌ی آن‌ها که توسط تجهیزات مختلف تولید شده‌اند.....	۳۳
جدول ۴-۱: استخراج یونهای فلزی مختلف با روش غشاء مایع امولسیونی.....	۴۳
جدول ۵-۱: مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش.....	۵۴
جدول ۵-۲: متغیرهای مورد بررسی در فرآیند ناپیوسته.....	۵۵
جدول ۶-۱: بازه‌ی تغییرات پارامترهای موثر بر میزان استخراج.....	۷۲

## چکیده

رنیوم یکی از عناصر کمیاب و با ارزش موجود در پوسته‌ی زمین است که کاربردهای ویژه این فلز سبب شده است تا توجه محققان به بازیابی و استحصال آن جلب شود. روش‌های مختلفی برای بازیابی ترکیب‌های رنیوم از کنستانتره مولیبدن وجود دارد که متداول‌ترین آن استخراج با حلal است. در این پژوهش استخراج ناپوسته یون فلز رنیوم با استفاده از روش غشاء مایع امولسیونی از محلول رقیق نمک این فلز گرانبها مورد مطالعه و بررسی آزمایشگاهی قرار گرفته است که نسبت به روش استخراج با حلal مزایای بهتری دارد و از لحاظ اقتصادی مقرن به صرفه تر است. به منظور استفاده از این روش در فعالیت‌های صنعتی از نمونه‌ی واقعی کنستانتره مولیبدن مس سرچشمme نیز استفاده شد. رنیوم در ترکیبات معدنی همچون مولیبدنیت و مس یافت می‌شود و کنستانتره مولیبدن مس سرچشمme حاوی حدود  $900 - 700$  ppm ترکیب‌های حاوی رنیوم است. به دلیل بالا بودن شار انتقال جرم در فرآیند غشاء مایع امولسیونی که ناشی از سطح ویژه بسیار بالای آن است و همچنین عدم وجود محدودیت‌های تعادلی این فرآیند در جداسازی یون‌های فلزی و غیر فلزی در حد ppm و مقادیر بیشتر استفاده می‌شود. یکی از موارد استفاده از این روش استخراج و غنی سازی یون‌های فلزات سنگین و گرانبها می‌باشد. مواد مورد استفاده در این پژوهش عبارتند از: Span80 به عنوان ماده‌ی فعال سطحی، تری اکتیل آمین (TOA) به عنوان ماده‌ی حامل، نفت سفید به عنوان فاز غشاء، اسید کلریدریک به عنوان فاز داخلی و محلول‌های نمک پذیری بالا نسبت به رنیوم به عنوان ماده حامل، کلرید رنیوم در آب (محلول PPM ۱۰) کلرید رنیوم در آب (مقطار) و کنستانتره مولیبدن در تیزاب سلطانی (محلول PPM ۲۰) کنستانتره در تیزاب سلطانی به عنوان فاز خارجی. در استخراج یون‌های رنیوم از محلول مصنوعی و شاهد کلرید رنیوم در آب به روش غشاء مایع امولسیونی تاثیر متغیرهای موثر بر فرآیند از قبیل: سرعت همزن، غلظت ماده‌ی فعال سطحی، غلظت ماده‌ی حامل و زمان تماس بررسی و مقادیر بھینه‌ی آنها تعیین شده است که به ترتیب عبارتند از:  $600 \text{ rpm}$ ,  $7\% / 7\%$ ,  $2\% / 7\%$ ,  $8\% / 7\%$ . که در این شرایط نرخ استخراج از محلول نمک کلرید رنیوم برابر با  $99/8\%$  می‌باشد. متغیرهای موثر برای محلول کنستانتره مولیبدن در تیزاب سلطانی نیز بررسی شد و مقادیر بھینه به منظور جداسازی هر چه بیشتر یون فلز رنیوم از کنستانتره مولیبدن در تیزاب سلطانی بدست آمد که عبارتند از: سرعت همزن  $600 \text{ rpm}$ , غلظت ماده‌ی فعال سطحی  $7\% / 7\%$ , غلظت ماده‌ی حامل  $2\% / 7\%$  و زمان تماس  $10$  دقیقه. در این شرایط نرخ استخراج حدود  $98\%$  است. در مجموع فرآیند غشاء مایع امولسیونی برای جداسازی و غنی سازی یون‌های رنیوم از محلول جایگزین بسیار مناسبی برای فرآیندهای قدیمی و کم بازه است.

کلمات کلیدی: استخراج، رنیوم، غشاء مایع امولسیونی، کنستانتره مولیبدن مس سرچشمme

## ۱-۱ مقدمه

### فصل اول

#### مقدمه

رنیوم به دلیل کمیاب و گران بودن و کاربردهای راهبردی این فلز، جداسازی آنها از سنگ معدن، و بازیافت آنها از منابع ثانویه صنعتی و پسابهای صنعتی از اهمیت بالایی برخوردار است [۱]. به موجب کم بودن غلظت این فلزات در سنگ معدن (در حدود ppm یا ppb)، از دیر باز تلاش‌های زیادی برای افزایش میزان انتقال جرم در فرآیندهای استخراج این فلز صورت پذیرفته است [۲ و ۳]. یکی از روش‌های جداسازی رنیوم استفاده از غشاء مایع امولسیونی (ELM) است و پایداری آن با استفاده از مواد فعال سطحی است. امروزه یکی از منابع رنیوم کنستانتره مولیبدن است. کنستانتره مولیبدن مس سرچشمه حاوی ppm ۸۰۰ رنیوم است. برای جداسازی رنیوم از محلولهای آبی و کنستانتره مولیبدن فرآیندهای متفاوتی انجام گرفته است که عبارتند از :

کلرینه کردن، استخراج حلالي، زغال فعال، تعویض یونی، کریستالیزاسیون، انحلال میکروبی که در بین این فرآیندها استخراج با حلal کاربرد بیشتری دارد، اما میزان ماده استخراج کننده در آن زیاد است.

فرآیند غشاء مایع امولسیونی به عنوان یک فرآیند جداسازی همراه با واکنش برای اولین بار در سال ۱۹۶۸ توسط لی و همکارانش به منظور جداسازی هیدروکربن‌ها مورد استفاده قرار گرفت [۴]. از زمان اختراع این فرآیند، غشاء مایع امولسیونی به عنوان یک تکنولوژی موثر و کارآمد برای فرآیندهای جداسازی و غنی‌سازی گوناگون

شامل استخراج فلزات [۵۶و۷]، جداسازی اسیدهای آلی و ترکیبات آلی [۹و۶] و جداسازی مواد داروئی مورد مطالعه و بررسی آزمایشگاهی قرار گرفت. این فرآیند از جنبه‌های تئوری و عملی بسیاری مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است. مطالعات تئوری شامل پایداری امولسیون [۱۰و۱۱]، بررسی تورم و شکست امولسیون [۱۲]، سیستم‌های غشاء مایع امولسیونی جدید [۱۳]، غشاء مایع حمایت شده و شبیه غشاء مایع الکترواستاتیکی می‌باشد [۱۴] بسیاری از مطالعات عملی بر روی سیستم‌های آزمایشگاهی صورت گرفته‌اند، مانند حذف فنول از پساب [۱۵]، استخراج و غنی‌سازی خاک‌های نادر نظری نقره [۱۶و۱۸] و فلزات گروه پلاتین.

متاسفانه، گستره‌ی استفاده از فرآیند غشاء مایع امولسیونی به دلیل تورم و شکست امولسیون در این فرآیند محدود شده است به طوریکه در اثر شکست امولسیون و در پی آن آزاد سازی فاز داخلی به درون فاز خارجی، فرآیند استخراج عملاً بی‌اثر می‌گردد.

## ۲-۱ امتیازات غشاء مایع امولسیونی

اگر چه مکانیسم انتقال در فرآیند استخراج به وسیله حلال و غشاء مایع امولسیونی یکسان می‌باشد، ولی روش غشاء مایع امولسیونی در مقایسه با فرآیند استخراج به وسیله حلال و روش‌های موجود دیگر از چند مزیت برخوردار است. که مهمترین آن همزمان بودن فرآیند استخراج و غنی‌سازی است که فقط ذر یک مرحله عملیاتی صورت می‌گیرد و همچنین نداشتن محدودیت تعادلی است که باعث می‌شود نسبت به فرآیند استخراج با حلال میزان استخراج کمتری لازم داشته باشد. در فصل سوم به طور مفصل راجع به مزیت‌های غشاء مایع امولسیونی بحث می‌کنیم.

بررسی‌های انجام شده نشان می‌دهد که تاکنون استخراج فلز رنیوم از محلول‌های آبی و کنستانتره مولیبدن مس سرچشم‌های با غشاء مایع امولسیونی انجام نشده است و هیچ اطلاعات نظری و یا تجربی در این خصوص وجود ندارد. تاکنون فقط استخراج فلزات گرانبها مانند ایریدیوم [۲۴]، پلاتین [۲۵]، راتنیوم [۱] توسط غشاء مایع امولسیونی انجام شده و در مقالات به چاپ رسیده است. بنابراین هدف از این تحقیق استخراج فلز رنیوم از محلول‌های آبی و کنستانتره مولیبدن مس سرچشم‌های با استفاده از غشاء مایع امولسیونی است.

### ۳-۱ روند مطالب در این رساله

فصل دوم به بررسی کلیاتی در مورد رنیوم و کنستانتره مولیبدن اختصاص داده شده است.

فصل سوم به بررسی خواص و ویژگی‌های امولسیون‌ها، مواد فعال سطحی، مواد استخراج کننده و کاربردهای غشاء مایع امولسیونی پرداخته خواهد شد.

فصل چهارم به بررسی کارهای انجام شده قبلی اختصاص خواهد داشت. تحقیقات انجام شده بر روی غشاء مایع امولسیونی، ترکیبات مختلف غشاء، عوامل موثر بر روی استخراج و یون‌های مختلف فلزی که تاکنون توسط این روش استخراج شده‌اند، همچنین روش‌های مختلف جداسازی رنیوم مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

در فصل پنجم مواد مورد استفاده، روش‌های انجام آزمایش و چگونگی اندازه‌گیری فلزات موجود در کنستانتره مولیبدن تشریح شده است.

در فصل ششم نتایج بدست آمده، بحث و تحلیل داده‌های آزمایشگاهی در مورد این پژوهش و ارتباط آنها با پروژه‌های پیشین بررسی و پیشنهادهایی برای ادامه‌ی تحقیق ارائه شده است.

## ۱-۲ رنیوم

### ۱-۱-۲ تاریخچه و پیدایش رنیوم

در سال ۱۸۷۱، دمیتری ایوانویچ مندلیف، وجود دو عنصر شبیه به منگنز در جدول تناوبی را که امروزه تکنسیم و رنیوم می‌نامیم پیش بینی کرد. در سال ۱۹۲۲، آیدا و والتر نوداک، یک سری آزمایش‌هایی بر روی سنگ معدن پلاتین را آغاز کردند که البته به علت هزینه زیادش مجبور به تغییر سنگ معدن خود شدند. سرانجام، نوداک‌ها، با آزمایش سنگ معدن‌های مختلف با کمک دستگاه اسپکتروسکوپ (که با اشعه X و فرکانس‌های حاصله اش، عناصر شناسایی می‌شوند) ادعا کردند که این دو عنصر شبیه به منگنز را یافته‌اند و نامشان را ماسوریوم و رنیوم گذاشتند. البته مدتی بعد در مناظراتی با یک دانشمند آلمانی نتوانستند دلایل قانع کننده‌ای در مورد ماسوریوم ارائه دهند (عنصری که امروزه، تکنسیوم می‌نامیم)، ولی دلایل آنها در مورد رنیوم قانع کننده بود و بدین ترتیب عنصر شماره ۷۵ جدول تناوبی معلوم شد. قابل ذکر است که رنیوم آخرین عنصر موجود در طبیعت بود که کشف شد. نام این عنصر از رود راین در آلمان برگرفته شده است. در سال ۱۹۲۶ رنیوم خالص در حد میلی‌گرم بدست آمد. استخراج آن به مقدار ۱۰۰ کیلوگرم اولین بار به ۷۰ سال پیش در آلمان بر می‌گردد که عملیات روی کانه‌های

## فصل دوم کلیاتی در مورد رنیوم

کربناتی مس انجام گرفت. فرآیندی که در آن زمان بکار رفته است بسیار گران و پیچیده بود. تا سال ۱۹۵۰ که آلیاژهای مولیبدن رنیوم و تنگستن شناخته شد و مورد استفاده قرار گرفت، این فلز به تولید صنعتی نرسید [۲۶ و ۴].

### ۲-۱-۲ خواص فیزیکی رنیوم

رنیوم با عدد اتمی ۷۵ و وزن اتمی  $g/mol = ۱۸۶/۳۱$  سنگین ترین عنصر از گروه هفتم فلزات واسطه در جدول تناوبی بوده، به صورت پودر خاکستری مایل به سیاه و یا به صورت جامد به رنگ سفید نقره‌ای است. فلز رنیوم با فرم کریستالی هگراگونال سفید رنگ دارای جلای فلزی می‌باشد. رنیوم دارای نقطه ذوب و تبخیر بسیار بالا و مقاومت قابل ملاحظه‌ای در برابر خوردگی، سایش و جریان برق است [۱۰ و ۸۰]. جمعاً برای رنیوم ۱۸ ایزوتوپ مختلف پیدا شده است که در این میان دو ایزوتوپ  $۱۸۷$  و  $۱۸۵$  به ترتیب با جرم اتمی  $۱۸۵$  و  $۱۸۷$  و فراوانی  $۳۷/۵$  و  $۶۲/۵$  درصد فراوانترین این ایزوتوپها بوده و شانزده ایزوتوپ دیگر دارای نیمه عمر بسیار کوتاهی بوده، در عمل ناپایدار هستند. که ایزوتوپ  $۱۸۷$  دارای خاصیت رادیواکتیو بوده و انرژی تشعشعی بسیار کمی آزاد می‌کند و از آن برای تعیین عمر زمین استفاده می‌شود. نیمه عمر این ایزوتوپ معادل  $۱۰ \times ۴/۳$  سال است. رادیوداروی رنیوم  $۱۸۶$  نیمه عمری برابر با ۴ روز دارد و یک داروی موثر برای سرطان هایی مانند سرطان کلیه و روده و... گزارش شده است [۶]. تنها فلزات پلاتین، ایریدیم و اسمیم نسبت به رنیوم چگالی بالاتری دارند و فقط تنگستن و کربن دارای نقطه ذوب بیشتری از رنیوم می‌باشند. رنیوم با مقدار  $۷ \times ۱۰^{-۷}$  درصد وزنی در پوسته زمین از نادرترین عناصر به شمار می‌آید. ظرفیت اکسیداسیون رنیوم در ترکیباتش  $+7$  تا  $+1$  می‌باشد و ترکیبات با ظرفیت  $+7$  پایدارتر هستند [۷].

### ۳-۱-۲ خواص شیمیایی رنیوم

رنیوم فلزی بسیار مقاوم در برابر گرمای است. عملاً در اسید هیدروکلریک و هیدروفلوریک انحلال ناپذیر است. در اسیدهای اکسید کننده حل شده و اسید پررنیک تولید می‌کند، با اکسیژن در دماهای بالا تولید اکسیدهای فرار می‌دهد، نرخ اکسایش با افزایش جریان هوا افزایش می‌یابد. پایداری اجزای رنیوم فلزی محدود به تشکیل اکسید حتی در فشار کمتر از  $۰/۱۳۳$  پاسکال است. در دماهای بسیار بالا نیز رنیوم با سیلیس، بور و فسفر واکنش می‌دهد و سیلیسید، بورید و فسفید رنیوم تولید می‌کند. رنیوم در هوا و درجه حرارات اتفاق پایدار است. اکسیداسیون فلز جامد رنیوم با تشکیل  $Re_2O_7$  در دمای بالاتر از  $۳۰۰^{\circ}C$  شروع می‌شود و در بالاتر از  $۶۰۰^{\circ}C$  اکسیداسیون خیلی شدید

است. رنیوم در هوا بصورت پودر ریز رطوبت جذب نموده و اکسید می‌شود [۲۸ و ۲۷ و ۲۹]. خلاصه‌ای از خواص فیزیکی و شیمیایی رنیوم در جدول ۱-۲ نشان داده شده است [۱۲ و ۱۳]:

جدول ۱-۲: خواص فیزیکی و شیمیایی رنیوم

نام، علامت اختصاری و عدد اتمی	وزن اتمی استاندارد	حال
Rhenium, Re, 75	$186/207 \text{ g.mol}^{-1}$	جامد
	۳۴۵۹ k	نقطه ذوب
	۵۸۶۹ k	نقطه جوش
	$25/48 \text{ j.mol}^{-1}.k^{-1}$	ظرفیت گرمایی ویژه
	۱۳۷ pm	شعاع اتمی
	۱۵۱ pm	شعاع کوالانسی
	$21/02 \text{ g.cm}^{-3}$	چگالی (نرده‌یک به دمای اتاق)

#### ۱-۲-۴ خواص مکانیکی رنیوم

جدول ۲-۲: خواص مکانیکی رنیوم و مولیبدن [۲]

ویژگیها	Re	Mo
مدول الاستیسیته $\text{kgf/mm}^2$	۴۷۰۰۰	۳۳۶۰۰
سختی (فلز کریستاله شده) $\text{kgf/mm}^2$	۲۵۰-۲۸۰	۱۵۰
سختی (فلز تغییر شکل یافته) $\text{kg/mm}^2$	۵۰۰-۸۰۰	۲۰۰-۲۵۰
$\sigma_s \text{kg/mm}^2$ (فلز کریستاله شده)	۱۱۵-۱۲۰	۵۰-۹۰
$\sigma_s \text{kg/mm}^2$ (فلز تغییر شکل یافته)	۲۴۰	۱۶۰
EL% (فلز کریستاله شده)	۱۰-۲۵	۵-۱۵
EL% (فلز تغییر شکل یافته)	۵	۴

همانطور که از جدول بالا پیداست رنیوم استحکام و قابلیت انعطاف پذیری بیشتری از مولیبدن دارد. علاوه بر این رنیوم در  $20^{\circ}\text{C}$  مفتول پذیر است، در حالی که مولیبدن با خلوص تجاری، در این درجه حرارت ترد است. همچنین رنیوم دارای خاصیت مغناطیسی و ابر رسانایی است [۱۰]. رنیوم مدول الاستیسیته بالاتری از مولیبدن دارد. سختی آن بعد از یک تغییر شکل کوچک با شدت زیادی افزایش پیدا می‌کند، اما بعد از آنلیل کردن در یک اتمسفر