

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 کینکات

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

|    |   |
|----|---|
| ۴۲ | .....۱-۲-۴ لیچینگ غبار تشویه مولیبدنیت                              |
| ۴۴ | .....۲-۲-۴ بررسی اثر دما  |
| ۴۶ | .....۳-۲-۴ بررسی افزودن الکل‌ها                                     |
| ۴۷ | .....۱-۳-۲-۴ اثر افزودن متانول                                      |
| ۴۷ | .....۲-۳-۲-۴ اثر افزودن اتانول                                      |
| ۴۸ | .....۳-۳-۲-۴ اثر افزودن ایزوپروپانول                                |
| ۴۹ | .....۳-۴ استخراج رنیم و مولیبدن با حلال آلی                         |
| ۴۹ | .....۱-۳-۴ استخراج با حلال آلی TOA                                  |
| ۵۲ | .....۲-۳-۴ استخراج با ترکیب حلال‌های آلی TOA و TBP                  |
| ۵۴ | .....۳-۳-۴ بررسی امکان جدایش و استخراج با حلال‌های آلی MEX و D2EHPA |
| ۵۵ | .....۴-۴ جمع‌بندی   |

### فصل پنجم: نتیجه‌گیری

|    |                          |
|----|--------------------------|
| ۵۸ | .....جمع‌بندی بحث        |
| ۵۸ | .....نتیجه‌گیری          |
| ۵۹ | .....پیشنهادها           |
| ۶۱ | .....منابع و مراجع لاتین |
| ۶۳ | .....منابع 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،  $\Delta$  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<sup>۱</sup> 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<sup>۲</sup> (بعدها نوداک)، والتر نوداک<sup>۳</sup> و ا. برگ<sup>۴</sup>، 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 (MoS<sub>2</sub>) 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).

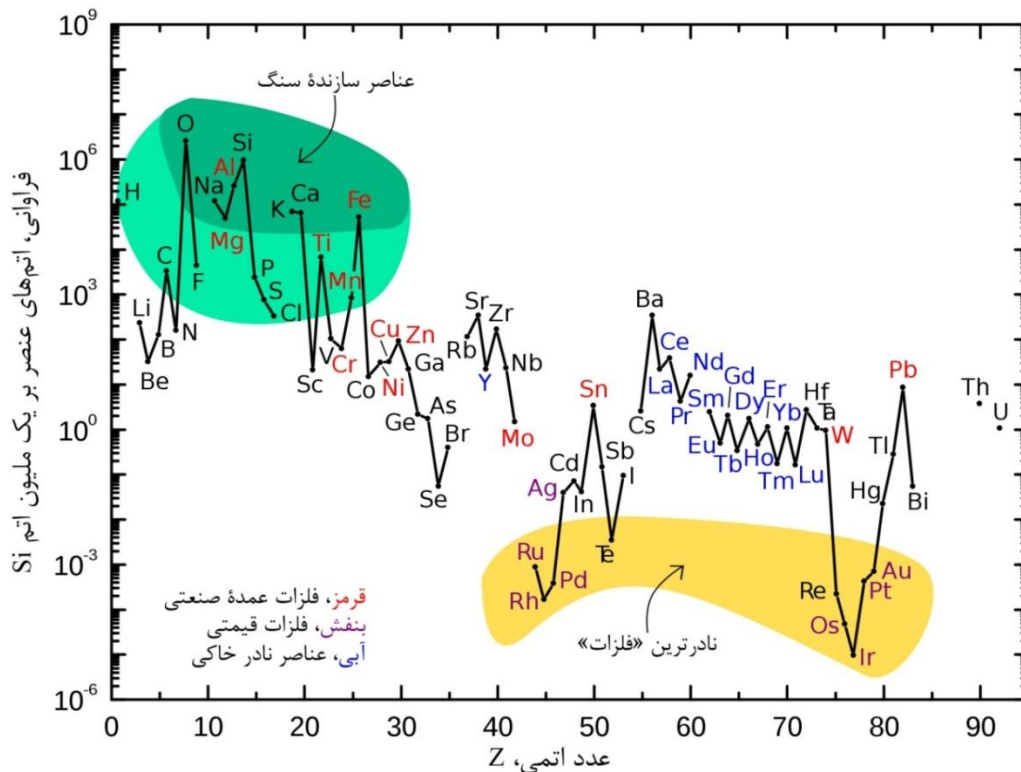
پیشرفتی مهم در فناوری رنیم، تولید حالت عنصری آن از غبار خروجی تشویه مولیبدنیت بود. اما میزان رنیم بازیابی شده از غبار تنها حدود ۱۰-۱۵٪ محتوای Re موجود در کنسانتره MoS<sub>2</sub> بود (۱۹۸۷ Nadler). معرفی روش‌های تحلیلی دقیق امکان موازنه ماده را برای استخراج رنیم ایجاد کرد. از این طریق مشخص شد که بخش 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).

<sup>۱</sup> Rhenium

<sup>۲</sup> Ida Tacke

<sup>۳</sup> Walter Noddack

<sup>۴</sup> 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  $\beta$  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:

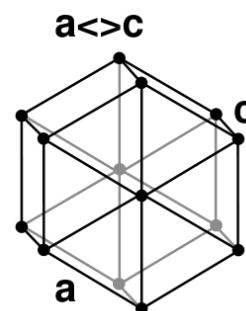
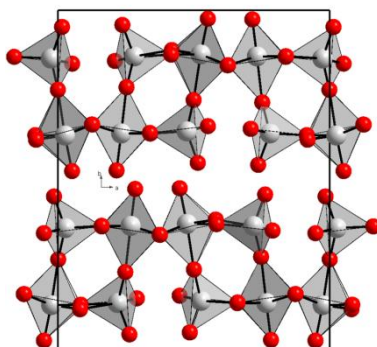
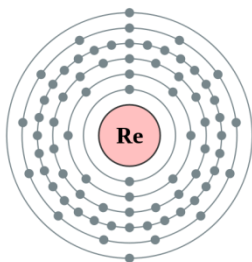
جدول ۱-۱ مشخصات فیزیکی رنیم (Habashi, ۱۹۹۷)

|   |  |
|---|--|
| ۷۵                                      | عدد اتمی                                     |
| ۱۸۶/۲۰۷                                 | جرم اتمی نسبی $A_r$                          |
| ۲۱ gr/cm <sup>3</sup>                   | 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) $\Delta H_B$      |
| -۱۲۴۱ kJ/mol                            | آنتالپی تشکیل Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub> |
| ۰/۰۵۱ μΩ <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> | 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  $350^{\circ}\text{C}$  هپتاکسید رنیم،  $\text{Re}_2\text{O}_7$ ، 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<sup>۵</sup>، 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.

<sup>۵</sup> Jezkazgan

## ۱-۳-۱ مولیبدنیت

مولیبدنیت،  $\text{MoS}_2$ ، موجود در ذخایر مس پورفیری، کانی میزبان اصلی رنیم است که در آن به صورت ایزومورف جایگزین مولیبدن در شبکه  $\text{MoS}_2$  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  $\text{MoS}_2$  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)

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

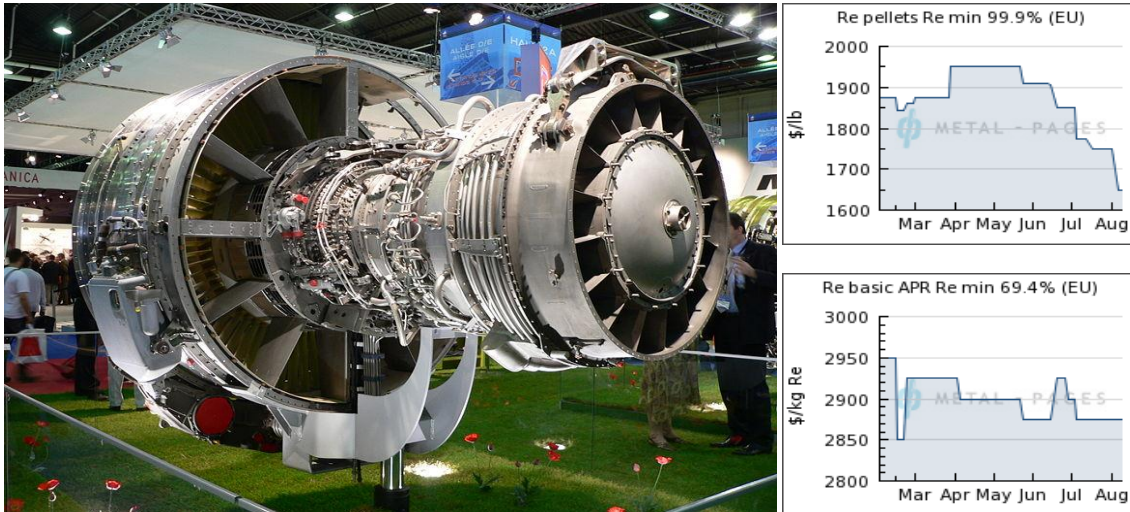
۲- ذوب به همراه NaOH و عوامل اکسنده همچون  $NaNO_3$  و  $NaNO_2$  (GTEPC, ۱۹۸۵).

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 تشوییه 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% MoS<sub>2</sub> و مابقی: SiO<sub>2</sub>, Cu, Fe, ...) در دمای ۵۰۰-۷۰۰°C تشوییه می‌شود تا تری‌اکسید مولیبدن، MoO<sub>3</sub>، با عیار صنعتی را تولید کند، هپتاکسید رنیم، Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>، 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).