

مطالعه رفتار جذب یون‌های رنیوم محلول‌های تک جزیی بر روی رزین پرولایت A170 با استفاده از مدل‌سازی تعادلی و سینتیکی

محمد باقر فتحی^۱، بهرام رضایی^۲، معصومه ترابی^۳

۱- استادیار، گروه مهندسی معدن، مرکز آموزش عالی شهید باکری میان‌دوآب، دانشگاه ارومیه، ارومیه
۲- استاد، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران
۳- پژوهشگر لیچینگ امور تحقیق و توسعه شرکت ملی صنایع مس ایران

(دریافت ۱۳۹۷/۱۱/۲۲، پذیرش ۱۳۹۸/۰۳/۲۱)

چکیده

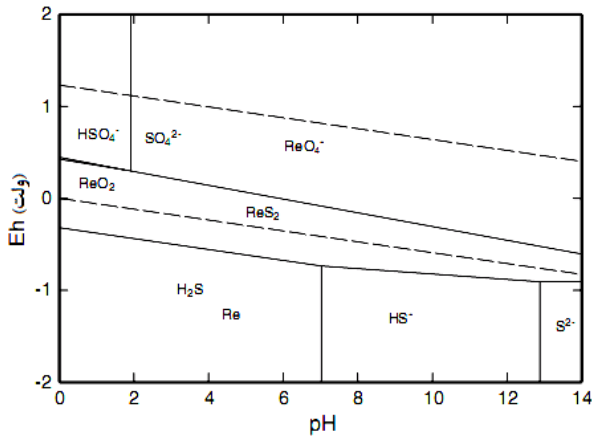
در این تحقیق برای تشریح مکانیزم و پدیده حاکم در انتقال یون‌های رنیوم بر روی تبادلگر پرولایت A170، از مدل‌های ایزوترم تعادلی و سینتیکی در شرایط استاتیک (ناپیوسته) استفاده شد. برای درک کامل تعادل فرآیند جذب، چهار مدل جامع ایزوترم مورد بررسی قرار گرفت که در حالت کلی نتایج نشان داد که ایزوترم‌های کاربردی، پیش‌بینی خوبی از تعادل سیستم دارند که از بین آن‌ها دو مدل فروندلیچ و D-R تطابق مناسب‌تری با داده‌های آزمایشگاهی نشان دادند ($R^2 > 0.99$). همچنین در شرایط فوق ماکزیمم ظرفیت جذب محاسبه شده از مدل لانگمویر برای یون‌های یاد شده ۱۶۶/۶۷ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد. برای مطالعه سینتیک سیستم، مدل‌های شبه درجه اول، شبه درجه دوم، نفوذ بین ذره‌ای و اولوویچ به کار گرفته شد. تحلیل داده‌های استخراجی نشان داد که از بین مدل‌های مورد بررسی، مدل شبه درجه دوم با بیشترین ضریب همبستگی می‌تواند سینتیک فرآیند جذب را پیش‌بینی کند. همچنین نتایج حاصل از بررسی مرحله کنترل‌کننده فرآیند تبادل یونی از طریق مدل انتشار درون ذره‌ای نشان داد که مرحله رسیدن یون‌های پرنات به فیلم اطراف جاذب، با بالاترین آهنگ انجام گرفته است که این پدیده ممکن است بیشتر به وسیله هم‌زدن محلول انجام شود.

کلمات کلیدی

مدلسازی ایزوترم تعادلی، مدل‌سازی سینتیک، رنیوم، رزین پرولایت A170.

۱- مقدمه

حاکم در این سیستم‌ها یک موضوع لازم و ضروری است [۷].



شکل ۱: دیاگرام Eh-pH برای سیستم Re-S-H₂O در شرایط دمایی ۲۵°C، فشار ۱ bar و غلظت $\sum S=10^{-1}$ و $\sum Re=10^{-6}$ [۷]

یک فرآیند جذب ممکن است بر اساس تحلیل ثابت‌های استخراجی از مدل‌سازی داده‌های ایزوترم تعادلی و سینتیکی تشریح شود. تعیین مرحله کنترل‌کننده فرآیند جذب، نوع فرآیند (فیزیکی یا شیمیایی)، نفوذ یا انتقال توده‌های یون‌ها از محیط به داخل رزین از جمله مواردی است که در آنالیز، پیش‌بینی و مدل‌سازی سیستم‌های جذب در مقیاس صنعتی به کار می‌رود و کمک شایانی می‌کند [۱۰-۱۲].

۲- مواد و آزمایش‌ها

۲-۱- مواد و روش آنالیز

برای تهیه محلول حاوی رنیوم، از نمک پرنات آمونیوم خریداری شده از شرکت مرک^۲ آلمان استفاده شد. رزین مورد مطالعه صنعتی پرولایت^۳ A170 از شرکت پرولایت تهیه شد که مشخصات فیزیکی و شیمیایی آن در جدول ۱ ارائه شده است. مشخصات رزین از جمله ویژگی‌های سطحی نمونه، مورفولوژی شامل شکل، اندازه و نحوه قرارگیری ذرات درگیر و همچنین تخلخل آن از طریق مطالعه عکس‌های SEM (دستگاه به مدل Philips XL30) انجام شد. برای بررسی میزان و نحوه توزیع عناصر در رزین‌های باردار شده، از مطالعات EDX، دستگاه مدل Philips XL30 144-10 استفاده شد. آنالیز فلز رنیوم به روش ICP-OES با استفاده از دستگاه به مدل Optima 7300 DV Perkin Elmer انجام شد.

امروزه انواع روش‌های هیدرومتالورژی به یک ابزار قوی برای جدایش و تصفیه در صنایع تبدیل شده‌اند، به طوری که استفاده از آن‌ها دسترسی آسان به فلزات خالص کمیاب خاکی و هم‌چنین فلزاتی مانند نیکل، کبالت، روی، کادمیم، اورانیوم، مولیبدن و رنیوم را میسر می‌سازد. فلز رنیوم که استحصال آن در نتیجه به کارگیری روش‌های یاد شده میسر می‌شود، از نادرترین عناصر در پوسته زمین است که غلظت آن در لیتوسفر تقریباً ۰٫۰۰۱ ppm (۱ppb)، ۶۰ هزار بار کمتر از میزان مس، تخمین زده شده است [۲۰]. این عنصر در پوسته زمین ماهیت زمین‌شناسی گوگرد دوست^۱ دارد اما به دلیل فراوانی بسیار کم کانی مستقل تشکیل نمی‌دهد بلکه تمایل به تمرکز در ساختار سولفیدها به ویژه مولیبدنیت (MoS₂) موجود در کانسارهای مس و مولیبدن پورفیری، به علت نزدیک بودن شعاع یونی آن (۰٫۶۳ Å) به شعاع یونی مولیبدنیت (۰٫۶۵ Å) دارد [۳-۵]. میزان رنیوم در مولیبدنیت کانسارهای مس و مولیبدن پورفیری از چند ppb تا چند هزار ppm متغیر است. بنابراین کانسارهای یاد شده را می‌توان از مهم‌ترین منابع برای دستیابی به رنیوم در نظر گرفت که عملیات پیرومتالورژی (تشویه کنسانتره مولیبدنیت) و هیدرومتالورژی (لیچینگ کنسانتره مولیبدنیت) این کانسارها برای دستیابی به هر عیار متالورژیکی و شیمیایی اکسید مولیبدن می‌تواند باعث آزاد شدن رنیوم از شبکه مولیبدنیت شود [۶].

روش‌های زیادی برای استخراج فلز رنیوم وجود دارد ولی در حال حاضر تکنولوژی ترجیحی برای بازیابی آن جذب انتخابی یون‌ها با استفاده از رزین تبادل یونی است. این روش به دلیل ظرفیت بالای رزین نسبت به وزن یا حجم آن در مقایسه با سایر روش‌ها و همچنین تمایل شدید یون پرنات (ReO₄⁻) به انواع رزین‌های تبادل آنیونی، ترجیح داده می‌شود [۷-۹]. دیاگرام Eh-pH برای سیستم Re-S-H₂O در شرایط دمایی ۲۵°C، فشار ۱ bar و غلظت $\sum S=10^{-1}$ و $\sum Re=10^{-6}$ در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که مشخص است رنیوم آزاد شده در بازه وسیعی از pH (هم محدوده اسیدی و هم بازی) به شکل یون پرنات پایدار است، بنابراین یک تبادلگر آنیونی می‌تواند برای جدایش آن به کار گرفته شود. مطالعات زیادی در مورد استخراج رنیوم به وسیله انواع تبادلگرهای یونی انجام شده است اما هیچ گزارشی و اطلاعاتی در مورد مکانیزم جذب این فلز موجود نیست، بنابراین تشریح قوانین و پدیده‌های

ظرفیت رزین از رابطه ۱ محاسبه شد:

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{W} V \quad (1)$$

که در آن:

C_0 : غلظت اولیه یون در محلول (ppm)

C_e : غلظت تعادلی اندازه‌گیری شده بعد از انجام فرآیند

جذب (ppm)

V : حجم کل محلول موجود در سیستم (l)

W : وزن جاذب یا رزین خشک به کار رفته در فرآیند (g)

است [۱۴، ۱۳].

در این تحقیق، مکانیزم و رفتار جذب یون‌های رنیوم بر روی رزین Purolite A170 با ساختار متخلخل از سیستم‌های تک جزیی (فقط رنیوم) و ناپیوسته به وسیله بررسی تعادل و سینتیک فرآیند مورد مطالعه قرار گرفت. برای تعیین و بررسی مدل ایزوترم حاکم بر فرآیند، داده‌های تعادلی بعد از آنالیز غلظت رنیوم در نمونه‌ها، بر روی فرم خطی ۴ مدل Freundlich، Temkin، Dubinin-Radushkevich و Langmuir (روابط ۲-۵) برازش و بعد از استخراج معادله خط برازش، ثابت‌های مربوط به هر کدام محاسبه و تعیین شد [۱۵].

$$\text{Langmuir: } \frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max} K_L} \quad (2)$$

$$\text{Freundlich: } \log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3)$$

$$\text{Temkin: } q_e = \frac{RT}{b} \ln A + \frac{RT}{b} \log C_e \quad (4)$$

$$\text{D-R: } \ln q_e = \ln q_m - \beta \left[RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \right]^2, E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (5)$$

که در آن:

C_e : غلظت در فاز مایع در حال تعادل با غلظت در فاز جامد (میلی‌گرم/گرم)

q_e : غلظت در فاز جامد در حال تعادل با غلظت در فاز مایع (میلی‌گرم/گرم)

q_m : ظرفیت جذب نهایی (میلی‌گرم/گرم)

k : ثابت تعادل (لیتر/میلی‌گرم)

K_F : ثابت فرندلیچ مرتبط با ظرفیت جذب ($L \cdot mg^{-1}$)

$1/n$: فاکتور هتروژنی

β : ثابت انرژی جذب سطحی (mol^2/j^2) متناسب است با

جدول ۱: مشخصات فیزیکی و شیمیایی رزین تبادل یونی Purolite A170

ساختار	Macroporous
ماتریکس	Polystyrene/divinylbenzene
گروه عاملی	Complex amine
فرم یونی	OH (free base)
مشخصات فیزیکی / شیمیایی	
ابعاد	متر ۰/۶ تا ۲/۱ میلی
وزن مخصوص	۱/۰۵
حفظ رطوبت	۴۲ تا ۴۷ درصد (in Cl- form)
ظرفیت کل	۱/۳ meq/mL

۲-۲- آماده‌سازی رزین Purolite A170

برای کارکرد موثر رزین پرولایت A170، قبل از استفاده در آزمایش‌های جذب لازم بود که فرم آن از یون کلر به حالت سولفات تبدیل شود. به همین دلیل مقداری از آن در داخل اسید سولفوریک ۲ مول/لیتر به مدت ۴۸ ساعت و همزن با سرعت چرخش ۱۰۰ دور بر دقیقه قرار داده شد که این امر موجب تورم رزین می‌شود. در ادامه رزین، فیلتر شده و با آب مقطر شسته و برای خشک کردن به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۳۲۳ درجه کلوین قرار داده شد، سپس رزین در آزمایش‌های جذب به مقدار مورد نیاز استفاده شد [۱۴].

۲-۳- روش آزمایش

آزمایش‌ها در سیستم ناپیوسته و به وسیله ارلن‌های ۱۵۰ میلی‌لیتری که شامل ۰/۱ گرم جاذب و ۵۰ میلی‌لیتر از محلول یون فلزی رنیوم بود، انجام شد. غلظت‌های ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰ و ۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر (ppm) برای آزمایش‌های هم‌دمای جذب و برای آزمایش‌های سینتیک، بررسی تغییرات میزان جذب- زمان فرآیند، با غلظت اولیه ۲۵۰ میلی‌گرم (ppm) در ۴ سطح دمایی ۲۸۸، ۳۰۳، ۳۱۱ و ۳۲۱ درجه کلوین و فواصل نمونه‌برداری مختلف تا ۵ ساعت انجام شد. به منظور نزدیک شدن به شرایط محلول‌های صنعتی، pH محیط در هر دو سری از آزمایش‌ها به وسیله اسید سولفوریک در مقدار حدودی ۱/۵ تنظیم و نمونه‌ها در شرایط هم‌خوردگی با دور ۱۸۰ دور در دقیقه (rpm) قرار گرفت.

مقدار یون فلزی جذب شده بر روی رزین از اختلاف بین غلظت اولیه و نهایی محلول تعیین و در تمامی آزمایش‌ها،

q_e : مقدار جذب به ازای واحد جاذب در زمان تعادل (میلی گرم/گرم)
 t : زمان (دقیقه)
 K_1 : ثابت سرعت (min^{-1})
 K_2 : ثابت سینتیکی درجه دوم (گرم/مول. دقیقه)
 β : وسعت پوشش سطح و انرژی فعالسازی برای جذب شیمیایی (gm^{-1})
 α : ثابت آهنگ جذب اولیه
 K_t : ثابت آهنگ نفوذ بین ذره‌ای است.

۳- بحث و نتایج

۳-۱- ایزوترم های جذب

آزمایش‌های تعیین مدل ایزوترم در فرآیند جذب یون‌های رنیوم بر روی رزین آنیونی پرولایت A170 مطابق شرایط یاد شده در بخش قبل انجام و داده‌های به دست آمده بر روی مدل‌های فوق برازش شدند (شکل ۲). نتایج پارامترهای محاسبه شده از مدل‌های ایزوترمی در جدول ۲ ارائه شده است، طبق این جدول تقریباً تمام مدل‌های مورد بررسی برازش خوبی بر روی داده‌های آزمایشگاهی داشته‌اند، به

متوسط انرژی جذب به ازای هر مول از جذب‌شونده که فاصله نامحدود در محلول تا سطح جامد انتقال می‌یابد.
 A : ثابت تمکین، معادل ثابت پیوند مرتبط با ماکزیمم انرژی پیوند بین ماده جذب شده و جاذب (لیتر/میلی گرم)
 b : ثابت مرتبط با گرمای جذب (Jmol^{-1}) است.
 همچنین ارزیابی پارامترهای سینتیکی فرآیند از طریق معادله‌های سرعت شبه درجه اول و دوم، نفوذ درون ذره‌ای و الویج انجام شد (روابط ۶ تا ۹) [۱۵]:

$$\text{Pseudo first-order: } \log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (6)$$

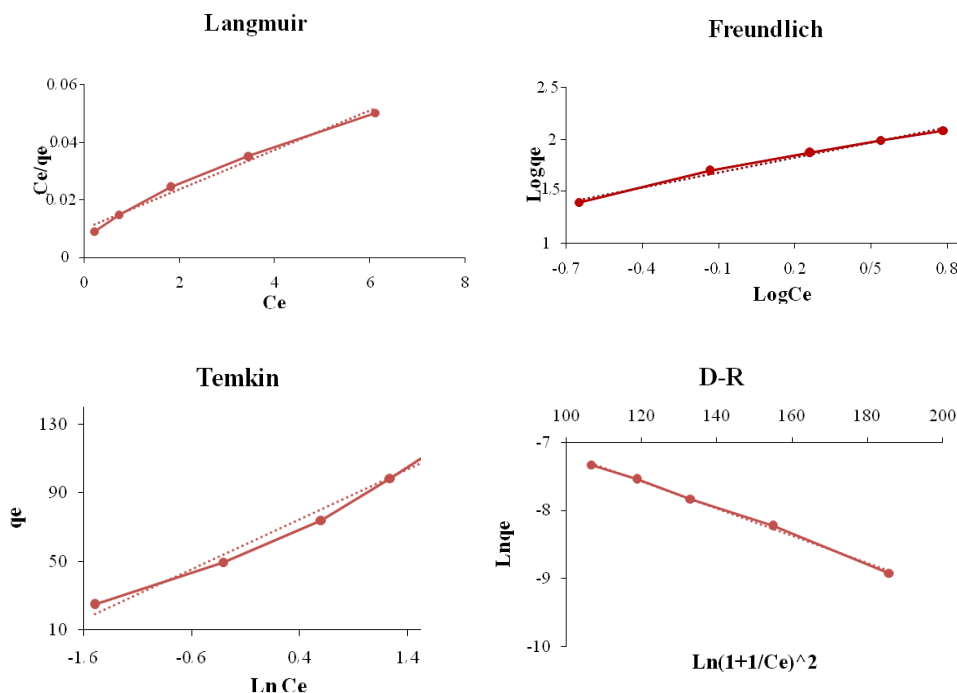
$$\text{Pseudo second-order: } \frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (7)$$

$$\text{Elovich: } q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (8)$$

$$\text{Intraparticle diffusion: } q_t = k_t t^{0.5} \quad (9)$$

که در آن:

q_t : مقدار جذب به ازای واحد جاذب در هر زمان (میلی گرم/گرم)



شکل ۲: ایزوترم‌های جذب یون‌های پرنات بر روی رزین Purolite A170 (دور همزن ۱۸۰ دور در دقیقه، $\text{pH}=1.5$ ، جاذب ۰/۱ گرم، زمان تماس ۲۴ ساعت)

یک ناهمگونی با انرژی‌های جذب متفاوت دارد [۱۶، ۱۳]. محققان همواره تلاش کرده‌اند که پارامترهای ثابت در مدل فرندلیچ ($K_F, 1/n$) را با مکانیزم جذب مرتبط سازند [۱۷]. در حالت کلی K_F و n ثابت‌هایی‌اند که به ترتیب تمام فاکتورهای موثر در ظرفیت جذب و مطلوب بودن فرآیند جذب بر روی جاذب را تشریح می‌کنند [۱۸]. زمانی که مقدار n در بازه ۱ تا ۱۰ قرار داشته باشد، فرآیند جذب در کلاس مطلوب طبقه‌بندی می‌شود. هر چه مقدار کسری $1/n$ کمتر باشد (n با مقدار بیشتر) نشان‌دهنده ناهمگونی سطح جاذب برای یک عنصر است. همچنین در سیستم‌های چند جزیی مقدار $1/n$ بالاتر نشان‌دهنده جذب انتخابی یک عنصر به وسیله جاذب است [۱۹]. با توجه به داده‌های جدول فوق، مقدار عددی n برای جاذب مورد بررسی بیشتر از یک می‌باشد که این نشانگر مطلوب بودن فرآیند و همچنین جذب آسان عنصر رنیوم از محلول می‌باشد [۲۰، ۱۶].

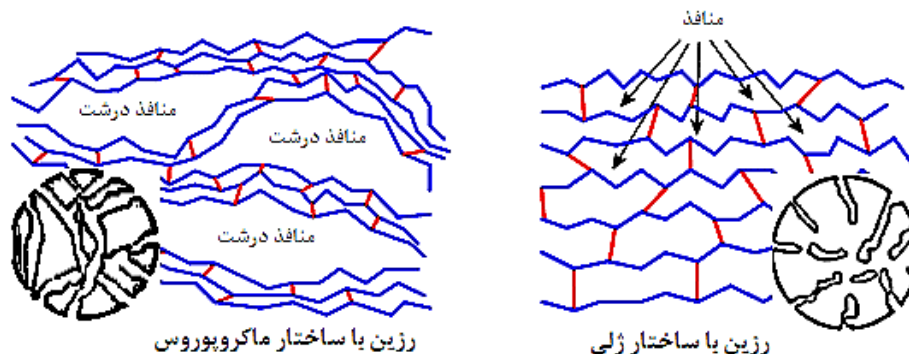
طبق مشخصات موجود در جدول ۲، رزین انتخابی از نظر ساختاری ماکروپوروس (متخلخل) است. ساختار دو رزین متخلخل و ژلی (غیرمتخلخل) در شکل ۳ نشان داده شده است که اختلاف بین آن‌ها عمدتاً در منافذ در دسترس مصنوعی است. رزین‌های ماکروپوروس (متخلخل) یک سری تخلخل‌های مرتبط به هم دارند که در فرآیند سنتز به کمک موارد پروژنی^۴ قابل حل در مخلوط منومر ایجاد و تثبیت می‌شوند. این مواد بعد از ایجاد بستر اولیه به کمک حلال‌های مرتبط حل شده و در نهایت مسیر و منافذ مورد نظر در رزین ایجاد می‌شود. ایجاد منافذ در رزین‌ها باعث بهبود عملکرد آن‌ها (دسترسی راحت به سطوح داخلی) و همچنین افزایش مساحت سطحی می‌شود [۲۱].

طوری که ضریب همبستگی در تمام موارد بالای ۰٫۹۷ به دست آمده است. همچنین مقدار R^2 برای دو مدل فرندلیچ و D-R بالاتر از ۰٫۹۹ محاسبه شده است که این نشان‌دهنده بهترین برازش بر روی داده‌ها و استفاده از ثابت‌های آن‌ها برای تشریح فرآیند است.

جدول ۲: پارامترهای محاسبه شده از مدل‌های ایزوترمی در استخراج رنیوم از سیستم‌های تک جزیی

مدل	ثابت‌ها
Langmuir	$q_{max} (mg g^{-1})$
	$K_L (L mg^{-1})$
	R^2
Freundlich	$K_F ((mg/g)/(mg/l)^{1/n})$
	N
	R^2
Temkin	$A (L mg^{-1})$
	$b (J mg^{-1})$
	R^2
Dubinin – Radushkevich (D-R)	$q_m (mg g^{-1})$
	$\beta (mol^2 kJ^{-2}) (*10^{-9})$
	$E (kJ mol^{-1})$
	R^2

داده‌های استخراجی مدل لانگموور نشان می‌دهد که حداکثر ظرفیت تک لایه‌ای رزین برای جذب رنیوم ۱۶۶٫۶۷ میلی‌گرم/گرم گرم است. از طرف دیگر برازش مناسب داده‌ها بر روی مدل فرندلیچ نشان‌دهنده این است که فرآیند تنها محدود به یک سطح خاص از جاذب نبوده و سطح آن برای عنصر مورد بررسی



شکل ۳: اختلاف ساختار تبادلگرهای یونی ژلی (سمت راست) و ماکروپوروس (سمت چپ)

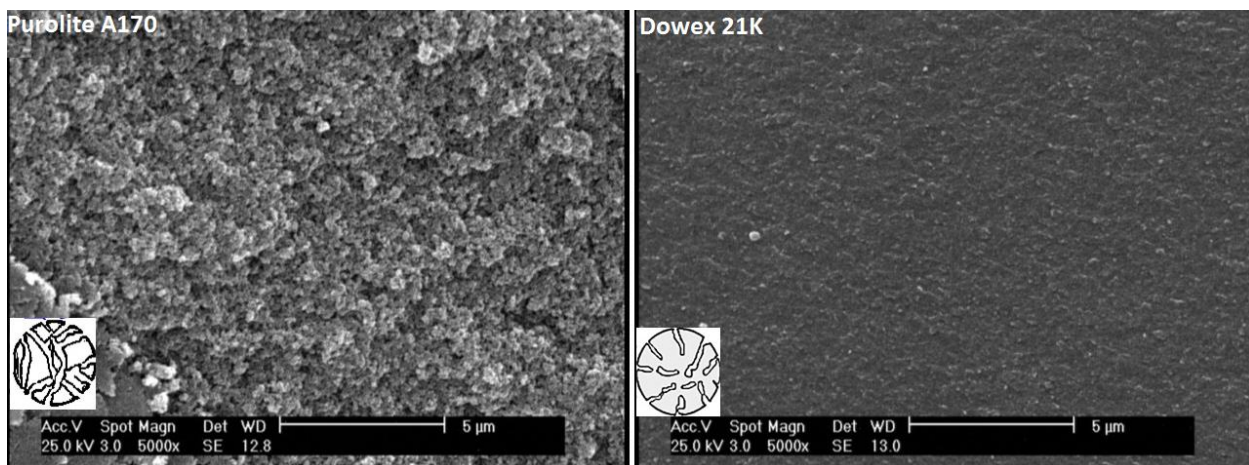
حذف مولکول‌های گونه جذب شده از روی سطح جاذب است. زمانی که مقدار E کمتر از ۸ کیلوژول/مول باشد، فرآیند یک فرآیند فیزیکی و زمانی که در بازه ۸ تا ۱۶ کیلوژول/مول باشد، یک فرآیند شیمیایی است [۲۴، ۲۳]. همان‌طور که در جدول داده‌های مدل‌های استفاده شده، مشاهده می‌شود این مقدار بالاتر از ۸ کیلوژول/مول است که این نشان‌دهنده نقش غالب جذب از نوع شیمیایی در فرآیند جذب رنیوم روی جاذب پرولایت است.

۳-۲- مطالعات سینتیکی فرآیند

در این تحقیق ارزیابی پارامترهای سینتیکی برای درک بهتر و تشریح فرآیند، از طریق تغییرات میزان جذب رنیوم در نتیجه تغییرات دما- زمان انجام شد. مدلسازی سینتیکی داده‌های به دست آمده در سیستم ناپیوسته با فرم خطی روابط یاد شده انجام شد که نتایج و پارامترهای محاسبه شده از برازش داده‌ها در جدول ۳ ارائه شده است.

برای بررسی بیشتر ساختار رزین مورد استفاده و مقایسه آن با رزین میکروپوروس، تصویر SEM از دو نوع یاد شده تهیه و مطالعه شد (شکل ۴). سطح رزین پرولایت (ماکروپوروس) از توده‌های نزدیک به هم تشکیل شده است که منافذی بین آن‌ها وجود دارد. این منافذ موجب می‌شوند که یون‌های موجود در محلول به راحتی به سطوح داخلی رزین نفوذ کنند و در ادامه جذب سطوح در دسترس شوند. در حالی که برای نوع ژلی (رزین Dowex 21K)، سطح ساختاری صاف دارد که دسترسی سطوح و عامل‌های درونی را با مشکل مواجه می‌کند.

مدل D-R از دیگر معادلات ایزوترمی است که داده‌های آزمایشگاهی به دست آمده با ضریب همبستگی بالایی از این مدل تبعیت کردند. این مدل در حالت کلی برای تشریح مکانیزم جذب استفاده می‌شود [۲۲]. مقدار ثابت E از این مدل ممکن است در تعیین فیزیکی یا شیمیایی بودن فرآیند به کار رود. این مقدار نمایانگر میزان میانگین انرژی لازم برای



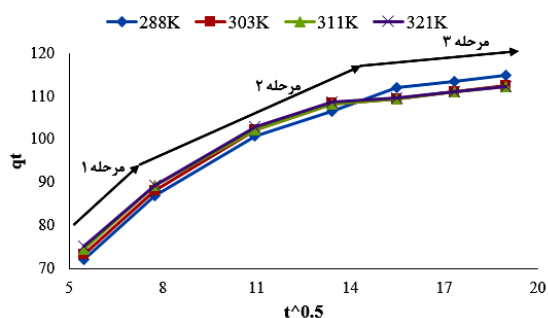
شکل ۴: تصویر SEM از سطح دو رزین ماکروپوروس (Purblite A170) و میکروپوروس (Dowex 21K)

جدول ۳: پارامترهای سینتیکی جذب یون‌های رنیوم به وسیله رزین Purblite A170

Intraparticle diffusion		Elovich			Pseudo second-order			Pseudo first-order			مدل	
R ²	K _i (mgg ⁻¹ h ^{-0.5})	R ²	B (gmg ⁻¹)	α (mgg ⁻¹ h ⁻¹)	R ²	K ₂ (mgg ⁻¹ h ⁻¹)	q _e (mgg ⁻¹)	R ²	K ₁ (h ⁻¹)	q _e (mgg ⁻¹)	q _e (exp) (mgg ⁻¹)	دما (K)
۰٫۹۲۲	۳٫۰۷	۰٫۹۸۶	۰٫۰۵۷	۴۰٫۸۳	۰٫۹۹۹	۰٫۰۰۰۳۳	۱۲۵	۰٫۹۹۲	۰٫۰۱۱	۵۵٫۵۳	۱۱۶	۲۸۸
۰٫۹۲	۳٫۰۸	۰٫۹۸۵	۰٫۰۵۷	۴۳٫۲۸	۰٫۹۹۹	۰٫۰۰۰۳۴	۱۲۵	۰٫۹۸۸	۰٫۰۱۱	۶۳٫۶۲	۱۱۷	۳۰۳
۰٫۹۱۷	۲٫۹۱	۰٫۹۸۴	۰٫۰۶	۵۶٫۷۵	۰٫۹۹۹	۰٫۰۰۰۳۶	۱۲۵	۰٫۹۸۷	۰٫۰۱	۵۴٫۷۶	۱۱۸	۳۱۱
۰٫۹۰۷	۲٫۸۴	۰٫۹۷۹	۰٫۰۶۲	۶۳٫۸۶	۰٫۹۹۹	۰٫۰۰۰۳۷	۱۲۵	۰٫۹۸۶	۰٫۰۱	۵۴٫۳۲	۱۱۹	۳۲۱

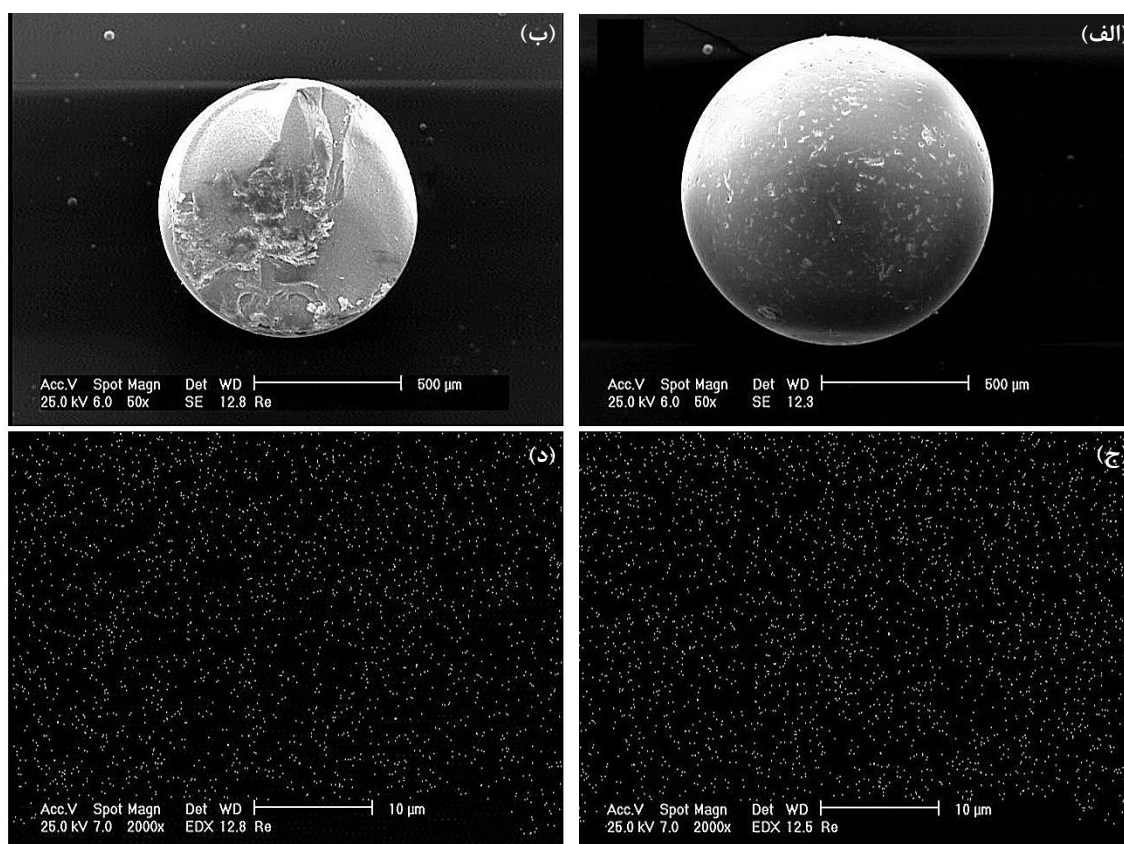
همان‌طور که از مقدار ضریب همبستگی مدل‌ها مشخص است، بهترین برازش، بر روی مدل سینتیک جذب شبه درجه دو با مقدار ۰٫۹۹۹ است. پیروی فرآیند از این مدل نشان‌دهنده این است که سرعت فرآیند از طریق جذب شیمیایی کنترل می‌شود که شامل نیروهای والانس ناشی از به اشتراک گذاشتن و یا تبادل الکترون بین گونه جذب شده و گروه‌های عاملی رزین است [۱۵].

تعیین مکانیزم و مرحله کنترل‌کننده و یا محدودکننده فرآیند تبادل یونی معمولاً از طریق مدل Intraparticle diffusion انجام می‌شود [۲۷-۲۵]. ثابت‌های سرعت جذب یون‌های پرنات به وسیله رزین مورد مطالعه مطابق مدل یاد شده در شکل ۵ آورده شده است که سه مرحله در فرآیند جذب یون‌های رنیوم به وسیله رزین پرولایت مشاهده می‌شود که شامل مرحله اول، انتقال یون‌های پرنات از محلول به فیلم مایع اطراف جاذب، مرحله دوم؛ رسیدن یون‌های یاد شده از فیلم به سطح جاذب و مرحله سوم، نفوذ آن‌ها از



شکل ۵: معادله Intraparticle diffusion برای جذب رنیوم با رزین پرولایت در دماهای مختلف

تعیین مکانیزم و مرحله کنترل‌کننده و یا محدودکننده فرآیند تبادل یونی معمولاً از طریق مدل Intraparticle diffusion انجام می‌شود [۲۷-۲۵]. ثابت‌های سرعت جذب یون‌های پرنات به وسیله رزین مورد مطالعه مطابق مدل یاد شده در شکل ۵ آورده شده است که سه مرحله در فرآیند جذب یون‌های رنیوم به وسیله رزین پرولایت مشاهده می‌شود که شامل مرحله اول، انتقال یون‌های پرنات از محلول به فیلم مایع اطراف جاذب، مرحله دوم؛ رسیدن یون‌های یاد شده از فیلم به سطح جاذب و مرحله سوم، نفوذ آن‌ها از



شکل ۶: عکس‌های SEM از رزین پرولایت، (الف) سطح بالای رزین، (ب) سطح داخلی رزین، عکس‌های SEM-EDX، توزیع مقدار رنیوم از دو سطح (ج) بالایی و (د) داخلی

۵- سپاس‌گزاری

از شرکت ملی صنایع مس ایران که حمایت مالی این پروژه را بر عهده داشتند و همچنین جناب آقای دکتر آزاد مهر بابت همکاری و راهنمایی در طول انجام پروژه نهایت سپاسگزاری و قدردانی می‌شود.

۶- مراجع

- [1] Habashi, F. (1997). "Handbook of Extractive Metallurgy". In VCH, Weinheim, Chapter 3, Vol. 2 Wiley, 125-145.
- [2] Chekmarev, A. M., Troshkina, I. D., Nesterov, Y. V., Maiboroda, A. B., Ushanova, O. N., and Smirnov, N. S. (2004). "Associated rhenium extraction in complex processing of productive solutions of underground uranium leaching". Chemistry for Sustainable Development, 12: 113-117.
- [3] Maria-Ondina, F., and Daniel, D. O. (2013). "Molybdenite as a rhenium carrier: first results of a spectroscopic approach using synchrotron radiation". Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering, 1: 207.
- [4] Watanabe, M., and Soeda, A. (1981). "Distribution of polytype contents of molybdenites from Japan and possible controlling factor in polytypism". Neues Jahrbuch Fur Mineralogie-Abhandlungen, 141: 258-279.
- [5] Newberry, R. (1979). "Polytypism in molybdenite (II): Relationships between polytypism, ore deposition/alteration stages and rhenium contents". American Mineralogist, 64: 768-775.
- [6] Berzina, A. N., Sotnikov, V. I., Economou-Eliopoulos, M., and Eliopoulos, D. G. (2005). "Distribution of rhenium in molybdenite from porphyry Cu-Mo and Mo-Cu deposits of Russia (Siberia) and Mongolia". Ore Geology Reviews, 26: 91-113.
- [7] Nebeker, N., and Hiskey, J. B. (2012). "Recovery of rhenium from copper leach solution by ion exchange". Hydrometallurgy, 125: 64-68.
- [8] Lan, X., Liang, S., and Song, Y. (2006). "Recovery of rhenium from molybdenite calcine by a resin-in-pulp process". Hydrometallurgy, 82: 133-136.
- [9] Jermakowicz-bartkowiak, D., and Kolarz, B. N. (2016). "Rhenium recovery from acidic solution on functionalized resins". Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wroclaw, 73: 132-138.
- [10] Fouladgar, M., Beheshti, M., and Sabzyan, H. (2015).

برای تعیین دقیق توزیع عنصر رنیوم در ساختار رزین باردار شده از روش بررسی عکس‌های SEM-EDX استفاده شد. عکس‌های SEM و SEM-EDX، برای توزیع مقدار رنیوم، از دو سطح بیرونی و داخلی رزین پرولایت باردار شده در شکل ۶ نشان داده شده است. همان‌طور مشاهده می‌شود، رنیوم در هر دو سطح داخلی و خارجی رزین با توزیع تقریباً یکسان جذب می‌شود و وجود دارد (شکل ۶ ج، د).

۴- نتیجه‌گیری

با بررسی مکانیزم جذب یون‌های فلزی پرنرات (ReO_4^-) بر روی تبادلگر آنیونی پرولایت A170 با ساختار متخلخل به وسیله مدل‌سازی تعادلی و سینتیک فرآیند موارد زیر ملاحظه شد:

- ضریب همبستگی داده‌های جذب روی تمام مدل‌های ایزوترم (Dubinin- و Temkin, Freundlich, Langmuir) Radushkevich مقدار عددی بالاتر از ۰٫۹۷ داشته و بنابراین از تمام شرایط مرزی تعریف شده برای مدل‌ها می‌توان برای تشریح سیستم جذب رنیوم در شرایط تک جزیی استفاده کرد.

- از بین مدل‌های استفاده شده برای تشریح مکانیزم و آهنگ فرآیند جذب، دو مدل Freundlich و D-R با میزان $R^2 > 0.99$ بهترین برازش را بر روی داده‌های استخراجی نشان دادند.

- بیشترین ظرفیت جذب محاسبه شده در شرایط استاتیکی از مدل لانگمور، ۱۶۶٫۶۷ میلی‌گرم/گرم به دست آمد.

- از آنجا که مقدار عددی ثابت E در مدل D-R بالاتر از ۸ کیلوژول/مول محاسبه شد، می‌توان فرآیند از نوع شیمیایی را به عنوان نقش غالب در جذب یون‌های رنیوم به وسیله رزین پرولایت A170 تلقی کرد.

- مطالعات انجام شده بر روی تعیین مدل حاکم بر سینتیک واکنش جذب یون‌های رنیوم نشان داد که داده‌های جذب از مدل سینتیک شبه درجه دو^۵ طبیعت می‌کنند.

- در مرحله تعیین مکانیزم فرآیند با مدل نفوذ بین ذره‌ای، بررسی ثابت‌های سرعت جذب یون‌های پرنرات نشان داد که جذب یون‌های یاد شده به وسیله رزین پرولایت در ۳ مرحله، انتقال یون‌های پرنرات از محلول به فیلم مایع اطراف جاذب، رسیدن این یون‌ها از فیلم به سطح جاذب و نفوذ آن‌ها از سطح به سایت‌های داخلی رزین انجام می‌شود.

- of rhenium (VII) on 4-amino-1, 2, 4-triazole resin". Hydrometallurgy, 90: 221-226.
- [22] Hubicki, Z., and Kołodyńska, D. (2012). "Selective removal of heavy metal ions from waters and waste waters using ion exchange methods". Ion Exchange Technologies, 193-240.
- [23] Günay, A., Arslankaya, E., and Tosun, I. (2016). "Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: adsorption equilibrium and kinetics". Journal of Hazardous Materials, 146: 362-371.
- [24] Liu, J., and Wang, X. (2013). "Novel silica-based hybrid adsorbents: lead (II) adsorption isotherms". The Scientific World Journal, pp. 6. DOI: <http://dx.doi.org/10.1155/2013/897159>.
- [25] Singha, B., and Das, S. K. (2013). "Adsorptive removal of Cu (II) from aqueous solution and industrial effluent using natural/agricultural wastes". Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 107: 97-106.
- [26] Wu, F.-C., Tseng, R.-L., and Juang, R.-S. (2009). "Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics". Chemical Engineering Journal, 153: 1-8.
- [27] Fil, B. A., Boncukcuoğlu, R., Yılmaz, A. E., and Bayar, S. (2012). "Adsorption of Ni (II) on ion exchange resin: Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies". Korean Journal of Chemical Engineering, 29: 1232-1238.
- [28] Okewale, A., Babayemi, K., and Olalekan, A. (2013). "Adsorption isotherms and kinetics models of starchy adsorbents on uptake of water from ethanol-water systems". International Journal of Applied, 3(1): 28.
- [29] Igwe, J., and Abia, A. (2006). "A bioseparation process for removing heavy metals from waste water using biosorbents". African Journal of Biotechnology, 5(11): 1167-1179.
- [30] Qiu, H., Lv, L., Pan, B.-c., Zhang, Q.-j., Zhang, W.-m., and Zhang, Q.-x. (2009). "Critical review in adsorption kinetic models". Journal of Zhejiang University Science A, 10: 716-724.
- [31] Lou, Z., Zhao, Z., Li, Y., Shan, W., Xiong, Y., Fang, D., Yue, S., and Zang, S. (2013). "Contribution of tertiary amino groups to Re (VII) biosorption on modified corn stalk: Competitiveness and regularity". Bioresource Technology, 133: 546-554.
- [32] Xiong, Y., Xu, J., Shan, W., Lou, Z., Fang, D., Zang, S., and Han, G. (2013). "A new approach for rhenium (VII) recovery by using modified brown algae *Laminaria japonica* adsorbent". Bioresource Technology, 127: 464-472.
- "Single and binary adsorption of nickel and copper from aqueous solutions by γ -alumina nanoparticles: Equilibrium and kinetic modeling". Journal of Molecular Liquids, 211: 1060-1073.
- [11] Lee, I.-H., Kuan, Y.-C., and Chern, J.-M. (2007). "Equilibrium and kinetics of heavy metal ion exchange". Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers, 38: 71-84.
- [12] Senthilkumar, G., and Murugappan, A. (2015). "Multicomponent Adsorption Isotherm Studies on Removal of Multi Heavy Metal Ions in MSW Leachate using Fly Ash". International Journal of Engineering Research & Technology (IJERT), 4: 8.
- [13] Fathi, M. B., Rezai, B., Keshavarz Alamdari, E., and Alorro, R. D. (2018). "Equilibrium modeling in adsorption of Re and Mo ions from single and binary aqueous solutions on Dowex 21K resin". Geosystem Engineering, 21: 73-80.
- [14] Joo, S.-H., Kim, Y.-U., Kang, J.-G., Kumar, J. R., Yoon, H.-S., Parhi, P., and Shin, S. M. (2012). "Recovery of Rhenium and Molybdenum from Molybdenite Roasting Dust Leaching Solution by Ion Exchange Resins". Materials Transactions, 53: 2034-2037.
- [15] Nur, T., Loganathan, P., Nguyen, T., Vigneswaran, S., Singh, G., and Kandasamy, J. (2014). "Batch and column adsorption and desorption of fluoride using hydrous ferric oxide: Solution chemistry and modeling". Chemical Engineering Journal, 247: 93-102.
- [16] Xiong, C., Xiaozheng, L., and Caiping, Y. (2008). "Effect of pH on sorption for RE (III) and sorption behaviors of Sm (III) by D152 resin". Journal of Rare Earths, 26: 851-856.
- [17] Xiong, C., and Yao, C. (2010). "Adsorption behavior of MWAR toward Gd (III) in aqueous solution". Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE), 29: 59-66.
- [18] Sparks, D. L. (2003). "Environmental soil chemistry". 2nd ed. Academic Press, San Diego, CA, 13-75.
- [19] Kadirvelu, K., Goel, J., and Rajagopal, C. (2008). "Sorption of lead, mercury and cadmium ions in multi-component system using carbon aerogel as adsorbent". Journal of Hazardous Materials, 153: 502-507.
- [20] Fathi, M. B., Rezai, B., and Alamdari, E. K. (2017). "Competitive adsorption characteristics of rhenium in single and binary (Re-Mo) systems using Purolite A170". International Journal of Mineral Processing, 169: 1-6.
- [21] Xiong, C., Yao, C., and Wu, X. (2008). "Adsorption

¹ Chalcophile

² Merck

³ Purolite

⁴ Porogen

⁵ Pseudo- second order kinetics

⁶ Intraparticle diffusion



DOI: 10.30479/jmre.2019.10105.1228

Investigation on Rhenium Ions Adsorption Properties from Single Component Solutions on Purolite A170 Resin by Equilibrium and Kinetics Modeling

Fathi M.B.^{1*}, Rezai B.², Torabi M.³

1- Assistant Professor, Dept. of Mining Engineering, Urmia University, Iran
mb.fathi@urmia.ac.ir, fathi.bagher@gmail.com

2- Professor, Dept. of Mining and Metallurgical Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran
rezai@aut.ac.ir

3- Researcher, R&D Department of National Iranian Copper Industries Co. NICICO, Iran
torabi@nicico.com

(Received: 11 Feb. 2019, Accepted: 11 Jun. 2019)

Abstract: In present study kinetics and equilibrium isotherms models were used in static / batch technique to demonstrate phenomena involving in the process of Rhenium ions uptake on Purolite A170 ionite. In order to realize the adsorption mechanism, four widely used adsorption isotherm models were subjected in detail. The results suggested that in general all models applied generate a satisfactory fit on laboratory data but both Freundlich and D-R isotherm models showed the selectivity coefficient (R_2) more than 0.99, and so they can be used to track the equilibrium of the process. Also, in current conditions the maximum monolayer coverage capacities (q_m) from the Langmuir isotherm was calculated to be 166.67 mg/g. Modeling of the batch kinetic adsorption was performed by pseudo first order, pseudo second order, Elovich and Intraparticle diffusion equations. The analysis of the results showed that the pseudo second order model can define the adsorption rate properly than others.

Keywords: Kinetics and isotherm models, Rhenium, Purolite A70 resins.

INTRODUCTION

Rhenium occurs in scattered form and because of doesn't have own minerals it is one of the rarest elements in the Earth's crust with an estimated average concentration of 1ppb[1]. Generally, rhenium is obtained as by-product of refinement of copper – molybdenum ores, which are a primary rhenium source. Formal valences of rhenium range from -1 to $+7$ and the most stable ionic state is $4+$, since the ionic radius of Re^{4+} (0.72 Å) is close to the radii of Mo^{4+} (around 0.70 Å), thus favoring a random substitution by rhenium in the isostructural molybdenite (MoS_2), the common molybdenum ore component recognized as the main Re-carrier [2]. Moreover, it is extracted from spent catalysts of petrochemical industry, among which platinum rhenium catalysts are major secondary sources of rhenium [3].

The free element of rhenium has the third-highest melting point and highest boiling point of any element at 5.873K also its alloys present high mechanical endurance in elevated temperatures. So it is an ideal metal

for use at very high temperatures such production of whirling components of jet engines and turbines as well as rocket engine nozzles [4,5]. The wide industrial applications of rhenium and its low availability relative to demand, makes it expensive. According to analysis, the world may face a significant lack of rhenium in the market so the maximum use of known sources for its production seems to be necessary [6].

The Eh-pH diagram for Re-S-H₂O system (dissolved S and Re species are 10⁻¹ and 10⁻⁶ respectively) is shown in Figure 1 [7], showing that rhenium in aqueous solutions has a stable form of monomeric anion ReO₄⁻ (perrhenate) in over a large region of acidic as well as alkaline pH values. Like other monovalent anions the perrhenate has strong affinity to anion exchange resins [8].

This study aimed at investigation of the rhenium adsorption behavior by the resins Purolite A170 that is weak base/macroporous type.

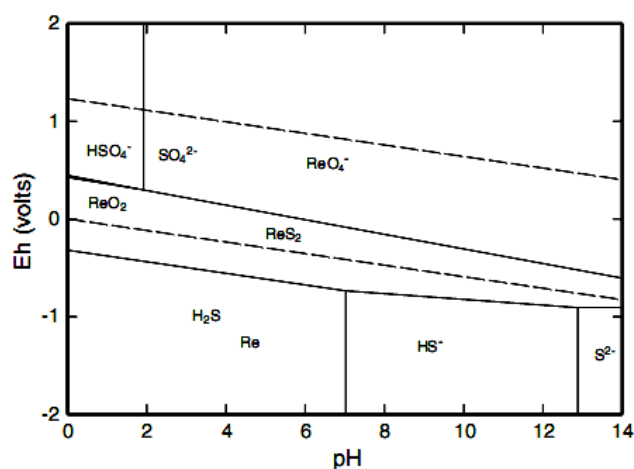


Figure 1. Eh-pH diagram for Re-S-H₂O system (25°C , 1bar, ΣS=10⁻¹and ΣRe=10⁻⁶)

METHODS

The A170 anionite preliminary was converted to SO₄²⁻ form. Weighed amount of resin was kept with 2mol/l H₂SO₄ for 48h and subsequently led to the swelling of resin. Thereafter, the treated resin was filtered and washed by deionized water till a constant value of pH was achieved and later was dried by an oven at 323±1K duration next 24h [9,10]. The methodology must be clearly stated and described in sufficient detail or with sufficient references.

The adsorption experiments were carried out under batch/static condition with conical flask (150ml). Amount of adsorbed rhenium on anionites was determined from the difference between its initial and final concentration in the solution. All equilibrium adsorption isotherms experiments were conducted at 288K. The pH of the investigated solutions was ~1.5 and did not change in the studied temperature range. 0.1gr of the resins were mixed with 50mL sample solution at different concentrations of [Re⁺⁷]₀=50mg/l - 250mg/l. The flasks were kept in a thermostated shaker at a speed of 180rpm for 24h.

Adsorption kinetics and thermodynamics were investigated by adding 0.1gr of the adsorbents in 50mL solution of 250mg/l⁻¹ rhenium concentration at different temperatures, e.g. 288, 303, 311 and 321K. The capacity of adsorbed metal was calculated from the mass balance equation as follows:

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{W} V \quad (1)$$

Where C₀ is the initial concentration of rhenium in solution (mg/l), C_e stands for the equilibrium concentration measured after adsorption (mg/l); V is the total volume of solution (l) and W is the weight of dry resins (gr)[18].

FINDINGS AND ARGUMENT

Adsorption isotherms are remarkably profitable to explain the possibility of molecules or ions of adsorbate interaction with sorbent surface sites as well as their degree of accumulation onto sorbent surface at constant temperature. The mathematical models that describe the distribution of the adsorbate among the adsorbent and liquid phase are known as adsorption isotherms [11,12]. Analysis of equilibrium data obtained using different models is the preliminary step to find out their adequacy to represent the experimental data. In the current study, the most frequently applied isotherm models, namely, Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich (Eqs. 4-7) used to fit the experimental data via linear regression techniques to demonstrate the involved phenomena in the process of perrhenate ions sorption [11].

$$\text{Langmuir: } \frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max} K_L} \quad (2)$$

$$\text{Freundlich: } \log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3)$$

$$\text{Temkin: } q_e = \frac{RT}{b} \ln A + \frac{RT}{b} \log C_e \quad (4)$$

$$\text{Dubinin - Radushkevich (D-R): } \ln q_e = \ln q_m - \beta \left[RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \right]^2, E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (5)$$

Where q_e is the amount of metal adsorbed on resins ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) in equilibrium state, C_e is the concentration of metal remained in the solution ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), q_{\max} is the maximum loading capacity of the used resins, K_L is the Langmuir constant related to the energy of adsorption ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$), K_F is the Freundlich constant related to the adsorption capacity ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$), $1/n$ is the heterogeneity factor, A and b are the Temkin constants, q_m is the Dubinin-Radushkevich monolayer capacity ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) and β ($\text{mol}^2\cdot\text{kJ}^{-2}$) is a constant with dimensions of energy, ϵ is the Polanyi sorption potential which is the amount of energy required to pull a adsorbed molecule from its sorption site and E is the mean free energy of adsorption per mole of the adsorbate ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

As mentioned above the adsorption isotherm studies for Re (VII) were carried out at different levels of concentrations of metal solutions. The obtained isotherm data has been plotted on discussed models respectively (Figure 2), from which relative constants have been summarized in Table 1. It can be seen that experimental data lie well on isotherm's model as correlation coefficient values (R^2) for these plots are higher than 0.97. These results suggest that all of them can generate a satisfactory fit but both Freundlich and D-R isotherm models for each of used adsorbents show the selectivity coefficient more than 0.99. As can be deduced from the data reported in Table 1, the maximum monolayer coverage capacities (q_m) from Langmuir isotherm is 166.67mg/g .

The fit of the data to the Freundlich isotherm shows that the adsorption process isn't restricted to one specific class of sites and assumed heterogeneity of the adsorbent surfaces with different energies of adsorption [13,14]. Researchers have tried to link the Freundlich parameters K_F and $1/n$ to mechanisms of adsorption [15]. Generally, K_F and n are constants incorporating all factors affecting the adsorption capacity and an indication of the favorability of metal ion adsorption onto adsorbent, respectively [16]. For classification as favorable adsorption value of n should lying in the range of 1 to 10 also the smaller $1/n$, can be related to the greater adsorption surface heterogeneity. In multicomponent systems the high $1/n$ value indicates the preferential sorption [12]. As seen from the data, the n value is more than one that is indicating the favorable and easily adsorption of Re(VII) from aqueous medium [13,17]. The high $1/n$ value for A170 indicates that in competitive situations perrhenate ions can be adsorbed selectively by this resin [12].

The D-R is another data-adapted model with the best correlation coefficient ($R^2=0.998$) for both applied resins. This model is generally used to express the adsorption mechanism [18]. The approach is usually

applied to distinguish the physical and chemical adsorption of metal ions by constant E [19]. The value of E represents the amount of mean free energy that is needed for removing a molecule of adsorbate from its location in the sorption space to the infinity [20]. When the value of E is below 8kJ/mol, the adsorption process can be considered as the physical adsorption while in the range of 8–16kJ/mol, it is the chemical adsorption [21,22]. As summarized in Table 1, the values of mean free energy, E, is above 8kJ/mol. Therefore, the effect of chemical adsorption will play a dominating role in the adsorption process of ReO^+ ions on both resins.

Analysis of kinetics parameters of ion-exchange, such as diffusion coefficient, energy and entropy of activation, or free energy change, is essential to understand the mechanism, rate determining step, rate laws, and ease of the ion exchange process [23]. In the present work the evaluation of aforementioned parameters have been done with variation of Re (VII) sorption as a result of temperature changing. Modeling of batch kinetic adsorption performed by pseudo-first-order, pseudo-second-order, Elovich and intraparticle diffusion equations. The linear form of equations can be expressed as follow [11]:

$$\text{Pseudo first-order equation: } \log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (6)$$

$$\text{Pseudo second-order equation: } \frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (7)$$

$$\text{Elovich equation: } q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (8)$$

$$\text{Intraparticle diffusion equation: } q_t = k_i t^{0.5} \quad (9)$$

Where in Eqs.6 and 7, q_t and q_e are the amount of adsorbate (mg.g^{-1}) at any time (t) and at equilibrium, respectively, k_1 is the rate constant of pseudo first-order model (h^{-1}), and k_2 ($\text{mg.g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) is the rate constant for pseudo-second-order. In Eq. 8, α ($\text{mg.g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) is the initial sorption rate constant, and β (g.mg^{-1}) is related to the extent of surface coverage and chemisorptions energy of activation and in Eq.9, k_i ($\text{mg.g}^{-1} \cdot \text{h}^{-0.5}$) is the intraparticle diffusion rate constant.

The kinetic parameters and selectivity coefficient (R^2) were calculated from presented kinetic models and the ensuing results are summarized in Table 2. It is clear from the values of R^2 that for all studied conditions the second order kinetic equation is more applicable than others for describing the experimental data [24].

Table 1. Isotherm constants for different models for Re (VII) adsorption on the Purolite A170

Parameters		Model
166.67	$q_{\max} (\text{mg g}^{-1})$	Langmuir
0.67	$K_L (\text{L mg}^{-1})$	
0.985	R^2	
53.83	$K_f ((\text{mg/g})/(\text{mg/l})^{1/n})$	Freundlich
2.09	N	
0.993	R^2	
8.76	$A (\text{L mg}^{-1})$	Temkin
83.86	$b (\text{J mg}^{-1})$	
0.978	R^2	
0.006	$q_m (\text{mg g}^{-1})$	Dubinin – Radushkevich (D-R)
3.37	$\beta (\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}) (*10^{-9})$	
12.18	$E (\text{kJ mol}^{-1})$	
0.998	R^2	

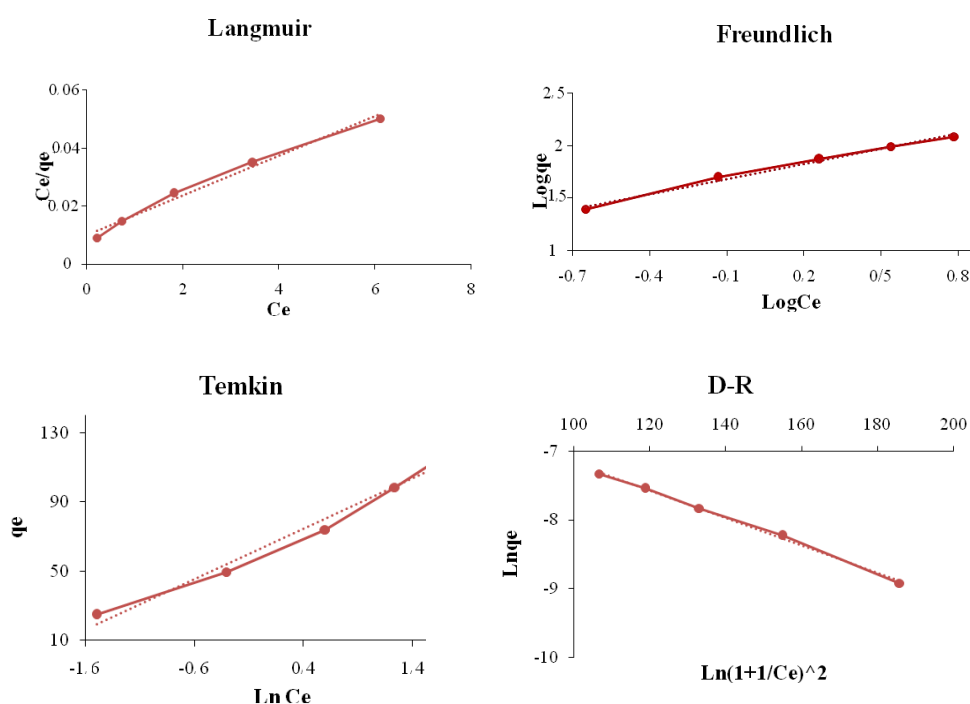


Figure 2. The adsorption isotherms of single Re ions by Purolite A170

Table 2. Kinetic parameters of Re (VII) adsorption on to the PuroliteA170

Intraparticle diffusion		Elovich			Pseudo second-order			Pseudo first-order			Model	
R ²	K _i (mgg ⁻¹ h ^{-0.5})	R ²	B (gmg ⁻¹)	α (mgg ⁻¹ h ⁻¹)	R ²	K ₂ (mgg ⁻¹ h ⁻¹)	q _e (mgg ⁻¹)	R ²	K ₁ (h ⁻¹)	q _e (mgg ⁻¹)	q _e (exp) (mgg ⁻¹)	Tem. (K)
0.922	3.07	0.986	0.057	40.83	0.999	0.00033	125	0.992	0.011	55.53	116	288
0.92	3.08	0.985	0.057	43.28	0.999	0.00034	125	0.988	0.011	63.62	117	303
0.917	2.91	0.984	0.06	56.75	0.999	0.00036	125	0.987	0.01	54.76	118	311
0.907	2.84	0.979	0.062	63.86	0.999	0.00037	125	0.986	0.01	54.32	119	321

Identifying the ion exchange process rate limiter and mechanism is commonly performed through using the intra-particle diffusion model [25]. The rate constants for the adsorbent corresponding to the intraparticle diffusion (Figure 3) indicates that the slope of each portion determines its rate. As seen from the Figure, there are 3 stages involved in adsorption of rhenium on A170 including (1) diffusion of the perrhenate ions from the bulk solution to the film surrounding the adsorbent, (2) their diffusion from the film to the adsorbent surface and (3) diffusion from the surface to the internal sites [11]. Comparing of slopes demonstrates that the sharper portion belong to arriving of adsorbates ions to adsorbents surrounding film by shaking (180rpm).

CONCLUSIONS

The results obtained from investigations on rhenium adsorption in static conditions with A170 indicated that the values of the goodness-of-fit of adsorption data on all studied isotherm's model, (Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich), show high value of correlation, $R^2 > 0.97$), however the adsorptions behavior preferably follow Freundlich and D-R isotherm models with selectivity coefficient more than 0.99. The calculated statically saturated maximum adsorption capacity from Langmuir isotherm for A170 was 166.67mg/g. The fit of the data to this model denotes that the adsorption reaction is the rate limiting step of the overall adsorption process. The results obtained from rate constants according to the

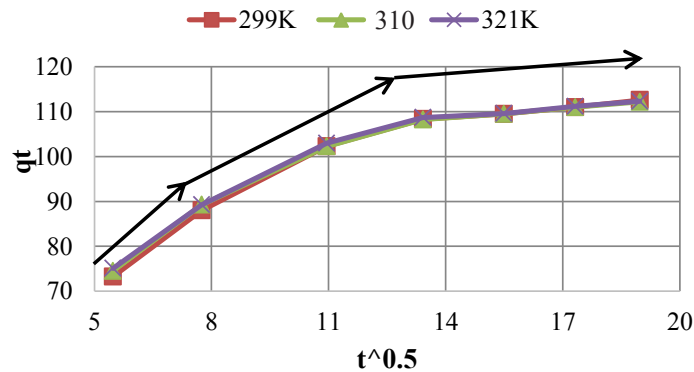


Figure 3. Intra-particle diffusion equation for the adsorption of Re from single system on the A170 resin at the different temperature

intraparticle diffusion showed that the sharper portion belong to arriving of adsorbates ions to adsorbents surrounding film by shaking.

REFERENCES

- [1] Habashi, F. (1997). *"Handbook of Extractive Metallurgy"*. In VCH, Weinheim, Chapter 3, Vol. 2 Wiley, 125-145.
- [2] Chekmarev, A. M., Troshkina, I. D., Nesterov, Y. V., Maiboroda, A. B., Ushanova, O. N., and Smirnov, N. S. (2004). *"Associated rhenium extraction in complex processing of productive solutions of underground uranium leaching"*. Chemistry for Sustainable Development, 12: 113-117.
- [3] Maria-Ondina, F., and Daniel, D. O. (2013). *"Molybdenite as a rhenium carrier: first results of a spectroscopic approach using synchrotron radiation"*. Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering, 1: 207.
- [4] Watanabe, M., and Soeda, A. (1981). *"Distribution of polytype contents of molybdenites from Japan and possible controlling factor in polytypism"*. Neues Jahrbuch Fur Mineralogie-Abhandlungen, 141: 258-279.
- [5] Newberry, R. (1979). *"Polytypism in molybdenite (II); Relationships between polytypism, ore deposition/alteration stages and rhenium contents"*. American Mineralogist, 64: 768-775.
- [6] Berzina, A. N., Sotnikov, V. I., Economou-Eliopoulos, M., and Eliopoulos, D. G. (2005). *"Distribution of rhenium in molybdenite from porphyry Cu-Mo and Mo-Cu deposits of Russia (Siberia) and Mongolia"*. Ore Geology Reviews, 26: 91-113.
- [7] Nebeker, N., and Hiskey, J. B. (2012). *"Recovery of rhenium from copper leach solution by ion exchange"*. Hydrometallurgy, 125: 64-68.
- [8] Lan, X., Liang, S., and Song, Y. (2006). *"Recovery of rhenium from molybdenite calcine by a resin-in-pulp process"*. Hydrometallurgy, 82: 133-136.
- [9] Xiong, C., Xiaozheng, L., and Caiping, Y. (2008). *"Effect of pH on sorption for RE (III) and sorption behaviors of Sm (III) by D152 resin"*. Journal of Rare Earths, 26: 851-856.
- [10] Xiong, C., and Yao, C. (2010). *"Adsorption behavior of MWAR toward Gd (III) in aqueous solution"*. Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE), 29: 59-66.
- [11] Kadirvelu, K., Goel, J., and Rajagopal, C. (2008). *"Sorption of lead, mercury and cadmium ions in multi-component system using carbon aerogel as adsorbent"*. Journal of Hazardous Materials, 153: 502-507.
- [12] Fathi, M. B., Rezai, B., and Alamdari, E. K. (2017). *"Competitive adsorption characteristics of rhenium in single and binary (Re-Mo) systems using Purolite A170"*. International Journal of Mineral Processing, 169: 1-6.
- [13] Xiong, C., Yao, C., and Wu, X. (2008). *"Adsorption of rhenium (VII) on 4-amino-1, 2, 4-triazole resin"*. Hydrometallurgy,

90: 221-226.

- [14] Hubicki, Z., and Kołodyńska, D. (2012). "Selective removal of heavy metal ions from waters and waste waters using ion exchange methods". *Ion Exchange Technologies*, 193-240.
- [15] Günay, A., Arslankaya, E., and Tosun, I. (2016). "Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: adsorption equilibrium and kinetics". *Journal of Hazardous Materials*, 146: 362-371.
- [16] Liu, J., and Wang, X. (2013). "Novel silica-based hybrid adsorbents: lead (II) adsorption isotherms". *The Scientific World Journal*, pp. 6. DOI: <http://dx.doi.org/10.1155/2013/897159>.
- [17] Singha, B., and Das, S. K. (2013). "Adsorptive removal of Cu (II) from aqueous solution and industrial effluent using natural/agricultural wastes". *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 107: 97-106.
- [18] Wu, F.-C., Tseng, R.-L., and Juang, R.-S. (2009). "Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics". *Chemical Engineering Journal*, 153: 1-8.
- [19] Fil, B. A., Boncukcuoğlu, R., Yilmaz, A. E., and Bayar, S. (2012). "Adsorption of Ni (II) on ion exchange resin: Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies". *Korean Journal of Chemical Engineering*, 29: 1232-1238.
- [20] Okewale, A., Babayemi, K., and Olalekan, A. (2013). "Adsorption isotherms and kinetics models of starchy adsorbents on uptake of water from ethanol-water systems". *International Journal of Applied*, 3(1): 28.
- [21] Igwe, J., and Abia, A. (2006). "A bioseparation process for removing heavy metals from waste water using biosorbents". *African Journal of Biotechnology*, 5(11): 1167-1179.
- [22] Qiu, H., Lv, L., Pan, B.-c., Zhang, Q.-j., Zhang, W.-m., and Zhang, Q.-x. (2009). "Critical review in adsorption kinetic models". *Journal of Zhejiang University Science A*, 10: 716-724.
- [23] Lou, Z., Zhao, Z., Li, Y., Shan, W., Xiong, Y., Fang, D., Yue, S., and Zang, S. (2013). "Contribution of tertiary amino groups to Re (VII) biosorption on modified corn stalk: Competitiveness and regularity". *Bioresource Technology*, 133: 546-554.
- [24] Sparks, D. L. (2003). "Environmental soil chemistry". 2nd ed. Academic Press, San Diego, CA, 13-75.
- [25] Xiong, Y., Xu, J., Shan, W., Lou, Z., Fang, D., Zang, S., and Han, G. (2013). "A new approach for rhenium (VII) recovery by using modified brown algae *Laminaria japonica* adsorbent". *Bioresource Technology*, 127: 464-472.