

## مروری بر مطالعات انجام شده در زمینه بازیابی فلز پلاتین از کاتالیست های مستعمل به روش تر (هیدرومتالورژی)

زهرا سادات نقوی<sup>۱</sup>، سید محمد قریشی<sup>۱</sup>، امیر رحیمی<sup>\*۲</sup>

۱. دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

۲. گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اصفهان، اصفهان، ایران

دریافت: ۹۳/۳/۲۷ پذیرش: ۹۳/۹/۱۹

### چکیده

هدف از انجام این مطالعه معرفی اجمالی و مقایسه‌ای روش‌های بازیابی فلز پلاتین از کاتالیست‌های مستعمل و مروری بر مطالعات انجام شده در زمینه بازیابی پلاتین از کاتالیست‌های مستعمل به روش تر (هیدرومتالورژی) می‌باشد. ابتدا روش تر و انواع آن به تفصیل توضیح داده شده است. سپس مطالعات آزمایشگاهی انجام شده که در آن‌ها پلاتین موجود در کاتالیست‌های مستعمل صنعتی و یا کاتالیست‌های مبدل خودرو به یکی از روش‌های تر بازیابی شده‌اند و همچنین مطالعات انجام شده در زمینه بررسی سینتیک فرایند استخراج پلاتین به روش جامد-مایع مرور شده است.

**کلمات کلیدی:** پلاتین، کاتالیست مستعمل، روش تر (هیدرومتالورژی)، استخراج جامد-مایع.

### مقدمه

عناصر گروه پلاتین شامل پلاتین Pt، پالادیوم Pd، رودیوم Rh، روتنیوم Ru، ایریدیوم Ir و اسمیوم Os به‌طور گسترده‌ای در صنایع شیمیایی به‌ویژه صنعت پتروشیمی، پالایشگاه‌ها، صنعت تولید مواد اولیه شوینده‌ها، صنایع الکترونیک، صنایع داروسازی، ابزارهای فضایی، ابزارهای بیومواد و... استفاده می‌شوند. این عناصر جزء ۹۰ عنصری هستند که کم‌تر از ۰.۲٪ جرم پوسته جامد زمین را تشکیل می‌دهند و از جمله عناصر کم‌یاب و گران‌بها محسوب می‌گردند [۱].

عناصر گروه پلاتین نسبت به سایر انواع عناصر بسیار فعال‌تر و گزینش‌پذیرتر عمل می‌کنند. حضور این عناصر شرایط انجام واکنش‌ها را از نظر دما و فشار آسان‌تر کرده و به‌همین دلیل به‌طور گسترده‌ای در ساخت کاتالیست‌ها استفاده می‌شوند [۲]. کاتالیست‌های حاوی فلزات گروه پلاتین برای سنتزهای شیمیایی

\* Rahimi@eng.ui.ac.ir

حیاتی هستند. حوزه اصلی مصرف این کاتالیست‌ها صنعت نفت و پتروشیمی است. علاوه بر این، مبدل‌های کاتالیستی که به عنوان ابزاری برای جلوگیری از آلودگی هوا در آگروز اتومبیل‌ها استفاده می‌شوند حاوی فلزات گران‌بهای پلاتین، پالادیوم و رودیوم می‌باشند. این فلزات روی پایه‌هایی از جنس مواد سرامیکی معدنی مانند آلومینیوم اکسید، سیلیکون اکسید، منیزیم اکسید، کلسیم اکسید، زیرکونیم اکسید و یا ترکیبی از این‌ها قرار می‌گیرند [۳].

کاتالیست‌های حاوی پلاتین در بین کاتالیست‌های حاوی فلزات گران‌بها دارای موقعیت ممتازی هستند. این کاتالیست‌ها پس از یک دوره مصرف غیرفعال گشته و با کاتالیست‌های تازه جایگزین می‌گردند. دوره زمانی تعویض معمولاً به علت کک‌گرفتگی کاتالیست و یا مسمومیت‌های فلزی کوتاه است. حتی اگر این کاتالیست‌ها بتوانند مجدداً فرآوری شوند طول عمر مجدد کوتاهی خواهند داشت [۴].

به دلیل مصرف بالای فلزات گروه پلاتین در صنایع مختلف تقاضا برای این فلزات گران‌بها در حال افزایش است. از طرفی منابع طبیعی فلزات گروه پلاتین محدود هستند. سرعت پایین تولید این فلزات به واسطه غلظت پائین در سنگ‌های معدنی مربوطه و هزینه‌های بالای تولید آن‌ها از منابع طبیعی، تولیدکنندگان این فلزات را به این فکر انداخته است که بازیافت فلزات قیمتی از کاتالیست‌های مستعمل و زباله‌ها و فاضلاب‌های صنعتی را به‌عنوان گزینه موثر و مقرون به‌صرفه در حفظ و بازیابی مجدد این فلزات انتخاب کنند. بازیابی فلزات گران‌بها از کاتالیست‌های مستعمل و دیگر ضایعات صنعتی نه تنها از نقطه نظر مسائل اقتصادی ناشی از گران‌قیمت و کمیاب بودن این فلزات بلکه از نظر مسائل زیست محیطی و خطرات ناشی از حضور این ضایعات در محیط زیست اهمیت زیادی دارد. این ضایعات معمولاً حاوی آلودگی‌هایی از قبیل کک، وانادیم و نیکل هستند که از لحاظ زیست‌محیطی مضر می‌باشند [۵].

### روش‌های بازیابی فلزات گروه پلاتین

در حوزه بازیابی فلزات گروه پلاتین، تمرکز بیش‌تر بر استحصال این فلزات از مبدل‌های کاتالیستی اتومبیل‌ها، کاتالیست‌های صنایع نفت، پتروشیمی و دارویی می‌باشد. روش‌های بازیابی پلاتین به شیوه‌های مختلفی طبقه بندی می‌شوند، اما در اغلب منابع این روش‌ها در سه گروه روش تر (هیدرومتالورژی<sup>۱</sup>)، روش خشک (پیرومتالورژی<sup>۲</sup>) و روش الکترومتالورژی<sup>۳</sup> طبقه بندی می‌گردند [۴-۶]. در برخی از منابع علاوه بر روش‌های ذکر شده روش انتقال فلز به فاز گاز نیز به‌عنوان یک روش بازیابی فلزات گروه پلاتین آورده شده است [۷ و ۸]. انتخاب روش به تعداد و نوع فلزات موجود در کاتالیست، غلظت آن‌ها، طبیعت پایه کاتالیست و مقدار کل کاتالیست بستگی دارد. در ادامه روش‌تر توضیح داده می‌شود.

<sup>۱</sup>Hydrometallurgy

<sup>۲</sup>Pyrometallurgy

<sup>۳</sup>Electrometallurgy

### روش تر (هیدرومتالورژی)

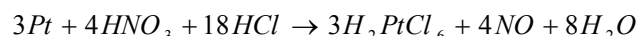
در روش تر بازیابی فلزات گروه پلاتین به کمک محلول های اسیدی یا قلیایی به همراه دیگر مواد اکسید کننده یا احیاء کننده لازم انجام می گیرد. روش تر خود به دو دسته عمده زیر طبقه بندی می گردد:

- استخراج جامد- مایع<sup>۱</sup>
- انحلال پایه کاتالیست

در روش استخراج جامد- مایع فلزات موجود در نمونه از طریق انحلال فیزیکی و یا انجام یک واکنش شیمیایی با یک حلال مناسب، وارد فاز مایع می شوند و سپس از پایه حل نشده جدا می گردند. بر عکس در روش انحلال پایه کاتالیست، پایه توسط یک عامل اسیدی یا قلیایی حل شده و سپس فلزات حل نشده جداسازی می گردند [۳]. در ادامه هر یک از این دو روش توضیح داده شده است.

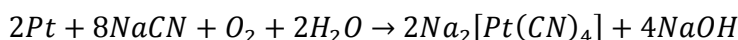
#### • استخراج جامد-مایع:

روش استخراج جامد- مایع بر اساس توانایی فلزات گروه پلاتین در تشکیل کمپلکس های آبی پایدار با لیگاند هایی مانند یون های هالید، سولفیت، تیوسولفات و سیانید می باشد [۹]. در روش استخراج جامد- مایع فلزات گران بهای موجود در کاتالیست به طور عمده به فرم chloro-complex حل می شوند.  $MCl_6^{2-}$  عمدتاً به وسیله تماس کاتالیست با محلول های آبی کلرات، پرکلریک اسید،  $Cl_2$  و تیزاب حاصل می شود. به عنوان مثال واکنش پلاتین با محلول تیزاب به صورت زیر انجام شده و منجر به ایجاد کمپلکس هگزاکلروپلاتینات می گردد. محلول تیزاب مخلوطی از اسید هیدروکلریک و اسید نیتریک می باشد [۱۰].



پس از این مرحله محلول حاوی کمپلکس پلاتین به کمک یکی از روش های خالص سازی تا دست یابی به پلاتین فلزی خالص سازی می شود. به عنوان مثال با افزودن آمونیوم کلراید به محلول حاوی کمپلکس هگزاکلروپلاتینات، پلاتین به صورت رسوب زرد رنگ آمونیوم هگزاکلروپلاتینات  $(NH_4)_2[PtCl_6]$  ته نشین می شود. این رسوب سوزانده می شود تا پلاتین خالص به دست آید [۱۱].

نوع دیگری از استخراج جامد- مایع با استفاده از محلول سیانوری انجام می گیرد. در این روش ماده کاتالیستی که حداقل حاوی یکی از فلزات گروه پلاتین می باشد در مجاورت یک محلول سیانوری در دمای بالاتر از  $100^\circ C$  تحت فرایند استخراج جامد- مایع قرار می گیرد. فلزات گروه پلاتین با یون سیانید  $(CN^-)$  واکنش داده و کمپلکس های قابل حل در محلول سیانوری تشکیل می دهند. معمولاً از یک محلول قلیایی نظیر سدیم سیانید استفاده می شود. معادله شیمیایی واکنش پلاتین با سدیم سیانید به صورت زیر است.



<sup>1</sup>leaching

بعد از مرحله استخراج جامد- مایع فاز جامد از فاز مایع جدا می شود و محلول حاصل از استخراج تا حدود  $250-200^{\circ}\text{C}$  حرارت داده می شود تا کمپلکسها تخریب شوند و پلاتین در محلول رسوب کند و سیانید به آمونیاک و کربنات تخریب شود. غلظت سیانید در محلول نهایی عموماً کمتر از حدود  $0.2\text{ ppm}$  می باشد [۱۲]. همچنین می توان برای جدا کردن کمپلکسهای پلاتین موجود در محلول حاصل از استخراج از رزینهای تبادل یونی استفاده کرد. رزینی که کمپلکسهای پلاتین روی آن جذب شده خشک می شود و در یک محیط اکسیده در دمای  $850-800^{\circ}\text{C}$  سوزانده می شود تا فلز پلاتین به صورت پودری بازیافت شود [۵].

سرعت استخراج فلزات گروه پلاتین به روش استخراج جامد- مایع وابستگی شدید به زمان، دما، فشار، غلظت استخراج کننده و غلظت عامل اکسنده دارد. واکنش های استخراج جامد- مایع در دماها و فشارهای عادی واکنش های تعادلی هستند. در برخی از موارد مانند استخراج جامد- مایع سیانوری به منظور افزایش سرعت واکنش، دما باید از شرایطی که در آن فشار اتمسفری برقرار است بیش تر باشد. به این ترتیب با افزایش فشار و دما سینتیک واکنش استخراج جامد- مایع افزایش می یابد [۳].

#### • انحلال پایه کاتالیست

در این روش پایه کاتالیست در حلال مناسبی حل شده و فلزات گروه پلاتین به صورت حل نشده در فاز جامد باقی می ماند. برای انحلال پایه معمولاً از عوامل اکسیدکننده از قبیل هوا، اکسیژن، آب اکسیژنه، کلر، برم، اسیدنیتریک، اسیدسولفوریک، اکسیدهای نیتروژن و یون کلر استفاده می شود. به منظور افزایش راندمان بازیابی به روش انحلال پایه کاتالیست باید حلالیت فلزات گروه پلاتین در محلول به حداقل رسانده شود. جلوگیری از انحلال فلزات گروه پلاتین با استفاده از بعضی عوامل کاهنده متداول مانند هیدرازین انجام می شود. اندازه ذرات، فشار و دما نقش مهمی در سرعت انحلال پایه کاتالیست دارند [۳].

#### سینتیک فرایند بازیابی پلاتین به روش استخراج جامد- مایع

واکنش بین کاتالیستهای جامد و محلولهای مورد استفاده در روش استخراج جامد- مایع از جمله واکنش های هتروژن سیال- جامد می باشد. واکنش های هتروژن سیال- جامد مانند فرایند تبادل یونی با رزین یا استخراج فلزات را می توان به صورت توالی چندین مرحله انتقال جرم و واکنش شیمیایی بیان کرد. این مراحل عبارتند از:

۱- نفوذ واکنشگرها از درون فیلم سیال تا سطح جامد

۲- نفوذ مواد درون ماتریس جامد

۳- واکنش شیمیایی

در بعضی موارد همچنین نفوذ محصولات از درون ماتریس جامد یا فیلم سیال نیز ممکن است به عنوان مراحل واکنش مطرح باشند. در هر واکنش بسته به شرایط همه مراحل در سرعت واکنش تعیین کننده

نیستند و ممکن است یک یا چند مرحله، تعیین کننده سرعت و مقاومت اصلی در برابر پیشرفت واکنش باشند. دو مدل بر مبنای این تئوری، در بیان سینتیک این واکنش‌ها رایج هستند که عبارتند از:

۱- مدل هسته کوچک شونده (SCM)<sup>۱</sup>

۲- مدل نفوذ همگن (HDM)<sup>۲</sup>

در مدل SCM فرض بر این است که واکنش ابتدا در پوسته بیرونی ذره اتفاق می افتد. سپس ناحیه واکنش به سمت درون جامد حرکت می کند. بنابراین در هر لحظه از زمان یک هسته واکنش نداده وجود دارد که توسط یک لایه واکنش داده احاطه شده است. این هسته واکنش نداده با گذشت زمان و پیشرفت واکنش مرتباً کوچک تر می شود. در مدل HDM فرض بر این است که سیال واکنش دهنده به طور یکنواخت (هموزن) در سرتاسر ذره نفوذ کرده و واکنش به طور همزمان در تمام نقاط ذره اتفاق می افتد [۱۳].

مدل تجربی دیگر در این گونه واکنش‌ها، معادله توانی (Power Law Model) است [۱۴]. عوامل این معادله تجربی هیچ توجیه فیزیکی نداشته و فقط یک معادله برای بیان رابطه میزان سرعت واکنش با زمان است [۱۵].

مدل نیمه تجربی دیگری که در واکنش‌های هتروژن، به خصوص جذب و دفع سطحی استفاده می شود، معادله Elovich است [۱۶-۱۹]. این معادله برای اولین بار در سال ۱۹۷۰ برای فرایند جذب شیمیایی گازها روی سطح جامدات که سرعت در آن به علت افزایش پوشش سطحی با زمان کاهش می یابد ارائه شد. این مدل یکی از مهم ترین مدل‌های سینتیکی مورد استفاده در بررسی سینتیک جذب و دفع شیمیایی گازهاست. اما این مدل برای دیگر واکنش‌های هتروژن مانند جذب یون‌های فلزات روی رزین‌ها [۱۶]، سینتیک استخراج آرسنیک به وسیله قلیا یا اسید [۱۷]، دفع فلزات سنگین و استخراج و سینتیک دفع در فاز مایع [۱۴، ۱۸، ۱۹] نیز استفاده شده است. مبنای تئوری مدل Elovich در جذب یا دفع، تغییر انرژی جذب با گسترش پوشش سطحی است. به عبارت دیگر سایت های فعال در جذب شیمیایی به طور طبیعی هتروژن می باشند. در نتیجه میزان انرژی اکتیواسیون طی جذب شیمیایی تغییر می کند و این امر باعث می شود که یک واکنش در سطح جامد با سرعت های مختلفی انجام گیرد [۱۸].

### مطالعات انجام شده در زمینه بازیابی فلزات گروه پلاتین

مطالعات انجام شده در زمینه بازیابی فلزات گروه پلاتین به روش استخراج جامد- مایع اسیدی در سال ۱۹۹۶ آنجلیدیس<sup>۳</sup> و همکاران از محلول آلومینیوم کلراید به همراه غلظت‌های کم اسیدنیتریک به عنوان عامل اکسید کننده استفاده کردند تا پلاتین موجود در کاتالیست مستعمل Pt-NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> را بازیابی نمایند [۲۰]. در واقع در این مطالعه آزمایشگاهی اثر جایگزین کردن اسید هیدروکلریک موجود در تیزاب سلطانی با محلول آلومینیوم کلراید بر میزان راندمان بازیابی پلاتین بررسی شد. آزمایش‌ها در سه

<sup>۱</sup>Shrinking Core Model

<sup>۲</sup>Homogeneous Diffusion Model

<sup>۳</sup>Anjelidis

دسته طراحی شدند. در سری اول آزمایش‌ها اثر جایگزین کردن بخشی از HCl موجود در تیزاب سلطانی با محلول  $AlCl_3$  بررسی گردید. نتایج این بخش از آزمایش‌ها نشان داد که جایگزین کردن HCl با  $AlCl_3$  تأثیری بر میزان راندمان بازیابی پلاتین ندارد و پلاتین به میزان ۹۹/۸-۹۶/۸٪ بازیابی می‌شود.

در سری دوم آزمایش‌ها اثر غلظت  $AlCl_3$  بر میزان بازیابی پلاتین بررسی شد. نتایج نشان داد که غلظت  $AlCl_3$  تأثیر قابل توجهی بر راندمان بازیابی پلاتین دارد. زیرا افزایش غلظت کلرید شدیداً پایداری کمپلکس‌های کلریدی پلاتین در محلول را تحت تأثیر قرار می‌دهد.

در سری سوم آزمایش‌ها تأثیر غلظت  $HNO_3$  بررسی شد در حالی که غلظت  $AlCl_3$  ثابت نگه داشته شد. نتایج نشان داد با افزایش غلظت  $HNO_3$  راندمان بازیابی پلاتین افزایش می‌یابد زیرا در غیاب HCl تنها  $HNO_3$  مسئول تنظیم pH محلول است. همچنین در غلظت‌های کم  $HNO_3$  به دلیل تجزیه و مصرف  $HNO_3$  در واکنش‌های جانبی با دیگر اجزاء کاتالیست (آلومینا و دیگر فلزات) باعث کاهش راندمان بازیابی پلاتین می‌شود.

در سال ۲۰۰۳ محمود<sup>۱</sup> فرایند استخراج جامد-مایع فلزات گروه پلاتین به کمک محلول اسیدسولفوریک/کلراید را بررسی کرد [۲۱]. او آزمایش‌های خود را روی نمونه غبار فرایند تولید اسیدنیتریک انجام داد. در فرآیند تولید اسیدنیتریک از آمونیاک، فلز پلاتین به عنوان کاتالیست و به صورت توری در راکتور استفاده می‌شود. مزیت استفاده از محلول اسید سولفوریک/کلراید عدم استفاده از محلول تیزاب و پرهیز از شرایط اتوکلاو می‌باشد. با تغییر پارامترهای موثر بر راندمان بازیابی، شرایط بهینه واکنش به دست آمد. بررسی‌ها نشان داد که اسید سولفوریک به تنهایی نمی‌تواند پلاتین را در خود حل کند و تنها مقادیر کمی از پالادیوم و رودیم را در خود حل می‌نماید. اما افزودن NaCl به محلول اسیدسولفوریک با غلظت متوسط باعث پایداری یون‌های فلزات گروه پلاتین شده و از طریق تشکیل کمپلکس‌های کلریدی باعث بهبود حلالیت می‌گردد. نتایج آزمایش‌ها نشان داد پس از زمان ۱۰ ساعت و تحت شرایط بهینه تمامی پلاتین و پالادیوم و حدود ۹۶/۵٪ از رودیم نمونه بازیابی می‌شود.

در سال ۲۰۰۴ برکت<sup>۲</sup> و همکاران بازیابی پلاتین از گرد و غبار تولید شده در فرایند تولید اسید نیتریک را به روش استخراج جامد-مایع اسیدی بررسی کردند [۲۲]. آن‌ها در کار خود از محلول تیزاب (هیدروکلریک اسید ۳۶٪ و اسیدنیتریک ۶۵٪ به نسبت ۳ به ۱) استفاده کردند. آن‌ها اثر دما، زمان انجام واکنش و نسبت وزنی مایع به جامد را بر راندمان بازیابی ارزیابی کردند. نتایج نشان داد که:

- با افزایش دما درصد بازیابی افزایش می‌یابد و در  $109^{\circ}C$  به ماکزیمم مقدار خود یعنی ۹۸٪ می‌رسد.
- بعد از ۱۵ min درصد بازیابی ۷۲٪ است و با افزایش زمان واکنش تا ۱/۵ ساعت به ۹۸٪ خواهد رسید.
- با افزایش نسبت وزنی مایع به جامد از ۲/۵ به ۱۰ درصد، بازیابی از ۷۷٪ به ۹۸٪ افزایش می‌یابد.

در سال ۲۰۰۵ جعفری‌فر و همکاران طی یک مطالعه آزمایشگاهی اثر تابش ماکروویو را بر فرایند بازیابی پلاتین از کاتالیست‌های مستعمل به روش استخراج جامد-مایع اسیدی با استفاده از محلول تیزاب

<sup>1</sup>Mahmoud

<sup>2</sup>Barakat

سلطانی بررسی کردند [۲۳]. به منظور انجام آزمایش‌ها از یک نمونه کاتالیست مستعمل پلاتین/رینیوم استفاده شد. به منظور بررسی اثر تابش ماکروویو بر راندمان استخراج پلاتین دو سری آزمایش طراحی شد. در سری اول آزمایش‌ها کاتالیست مستعمل در مجاورت محلول تیزاب سلطانی تحت فرایند استخراج جامد-مایع اسیدی قرار گرفت. سری دوم آزمایش‌ها مشابه آزمایش‌های سری اول انجام شد با این تفاوت برای گرمادهی از تابش ماکروویو استفاده گردید. نتایج حاصل از آزمایش‌ها به صورت زیر گزارش شد.

- نتایج استخراج جامد-مایع اسیدی:
- با افزایش زمان میزان استخراج پلاتین افزایش می‌یابد تا در مدت زمان ۲/۵ ساعت به ماکزیمم مقدار ۹۶/۵٪ می‌رسد.
- ماکزیمم بازیابی در نسبت مایع به جامد برابر ۵ به دست می‌آید.
- نقطه جوش محلول تیزاب سلطانی یعنی  $109^{\circ}\text{C}$  دمای بهینه بازیابی پلاتین است.
- خلوص پلاتین اسفنجی نهایی در این روش ۹۸/۸٪ است.
- نتایج استخراج جامد-مایع اسیدی در حضور تابش ماکروویو:
- بررسی اثر زمان بر راندمان بازیابی پلاتین نشان داد که در حضور تابش ماکروویو با توان ۱۵۰ W و نسبت مایع به جامد برابر ۵ طی مدت زمان ۲/۵ دقیقه راندمان بازیابی به ۸۰٪ و در ۵ دقیقه به ماکزیمم مقدار ۹۸/۳٪ می‌رسد.
- مقدار بهینه نسبت مایع به جامد برای رسیدن به ماکزیمم بازیابی ۹۸/۳٪ برابر ۲ می‌باشد.
- خلوص پلاتین اسفنجی نهایی ۹۹/۳٪ می‌باشد.
- مقایسه نتایج دو روش نشان می‌دهد که فرایند استخراج جامد-مایع در حضور تابش ماکروویو در زمان کم‌تری به انجام می‌رسد و پلاتین با خلوص بالاتری به دست می‌آید. همچنین نسبت مایع به جامد و در نتیجه مقدار مصرف معرف‌ها در این روش کم‌تر است و از این رو اثرات زیست محیطی کم‌تری دارد. جدول ۱ نتایج حاصل از هر دو روش را به اختصار آورده است.

جدول ۱. مقایسه نتایج حاصل از دو روش استخراج جامد-مایع اسیدی و استخراج جامد-مایع اسیدی به کمک تابش ماکروویو

پارامتر	استخراج جامد-مایع اسیدی	استخراج جامد-مایع اسیدی به کمک تابش ماکروویو
زمان استخراج	۲/۵ ساعت	۵ دقیقه
نسبت مایع به جامد	۵	۲
درصد پلاتین بازیابی شده	۹۶/۵	۹۸/۳
درصد خلوص پودر پلاتین نهایی	۹۸/۸	۹۹/۳

در سال ۲۰۰۶ شمس و همکاران، پلاتین موجود در یک نمونه کاتالیست دی‌هیدروژناسیون با پایه آلومینا را به روش استخراج جامد-مایع اسیدی بازیابی نمودند [۴]. آن‌ها از اسید هیدروکلریک ۳۱٪ و اسید نیتریک ۵۷٪ به‌عنوان عامل اکسیدکننده استفاده کردند. در آزمایش‌های متعددی که انجام شد اثر اندازه ذرات کاتالیست، غلظت HCl، زمان انجام واکنش و دما روی راندمان بازیابی بررسی شد. نتایج نشان داد که:

- بهترین اندازه ذرات کاتالیست مش ۸۰ می باشد و خردایش بیش‌تر اثر مثبتی بر راندمان بازیابی ندارد.
- هرچه غلظت HCl بیش‌تر باشد بازیابی بیش‌تری انجام می شود. (حداکثر غلظت بررسی شده محلول HCl، ۹ مولار بوده است).
- پس از گذشت ۲۴ ساعت واکنش استخراج جامد-مایع تکمیل شده و افزایش زمان واکنش به بیش از این مقدار تأثیر مثبتی بر راندمان بازیابی ندارد.
- هر چه دمای واکنش بیش‌تر باشد درصد بازیابی بالاتر خواهد بود. (حداکثر دمای اعمال شده  $100^{\circ}\text{C}$  بوده است).
- شمس و همکاران پس از ارائه نتایج استخراج جامد-مایع اسیدی این نتایج را با نتایج حاصل از استخراج جامد-مایع سیانوری که در سال ۲۰۰۴ منتشر کرده بودند مقایسه کرده و نتایج این مقایسه را به‌صورت زیر گزارش نمودند.
- راندمان بازیابی در فرایند استخراج جامد-مایع سیانوری بیش‌تر است.
- زمان لازم برای تکمیل فرایند استخراج جامد-مایع سیانوری کم‌تر است.
- فرایند استخراج جامد-مایع سیانوری به دما و فشار بالاتری نیاز دارد.
- در روش استخراج جامد-مایع اسیدی مواد به میزان ۶۰٪ به خردایش کم‌تری نیاز دارد.
- در سال ۲۰۰۹ کیزیلاسلان<sup>۱</sup> و همکاران به‌منظور ارزیابی بازیابی پلاتین به‌روش استخراج جامد-مایع اسیدی، پلاتین موجود در یک نمونه کاتالیست مستعمل خودرو را با استفاده از دو محلول متفاوت ( $\text{HCl-H}_2\text{O}_2$  و  $\text{HNO}_3\text{-HCl}$ ) مورد بازیابی قرار دادند [۲۴]. با انجام آزمایش‌های متعدد اثر همزدن، زمان انجام واکنش، دما و نسبت وزنی مایع به جامد در هر دو محلول بررسی و نتایج با هم مقایسه گردید. در نهایت نتایج آزمایش‌ها به‌صورت زیر گزارش شد:
- در هر دو حلال با افزایش دور همزن از ۲۰۰ rpm تا ۳۰۰ rpm میزان انحلال به‌سرعت افزایش می یابد و پس از آن تقریباً ثابت می‌ماند.
- اثر زمان انجام واکنش از ۳۰ دقیقه تا ۴ ساعت بررسی شد. پس از ۴ ساعت حلال  $\text{HCl:H}_2\text{O}_2$  ۶٪ از پلاتین نمونه را در خود حل می کند در حالی‌که این مقدار برای حلال تیزاب ۵۲٪ است. ۷۵٪ از کل انحلال در ۳۰ دقیقه اول انجام می‌گیرد و تنها ۲٪ از انحلال در ساعت انتهایی واکنش رخ می دهد.
- در هر دو حلال افزایش نسبت وزنی مایع به جامد از ۵ به ۱۵ راندمان بازیابی را به‌طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌دهد و پس از افزایش این مقدار تا نسبت ۲۵ افزایش مختصری در راندمان مشاهده می شود.

<sup>1</sup>Kizilaslan



- در دمای محیط محلول  $HCl:H_2O_2$  و در دماهای بالاتر از  $45^\circ C$  محلول تیزاب حلال بهتری برای پلاتین می باشد. در هر دو حلال افزایش دما باعث افزایش میزان انحلال می گردد. در نهایت اگرچه راندمان بازیابی پلاتین با محلول  $HCl:H_2O_2$  در دماهای بالاتر از  $45^\circ C$  کم تر از محلول تیزاب است، اما از آنجا که مشکلات زیست محیطی این محلول کم تر از تیزاب می باشد کیزیلاسلان و همکاران استفاده از این محلول را توصیه کرده و راندمان بازیابی با این محلول را ۹۵٪ گزارش نمودند.

در سال ۲۰۰۹ بقالها و همکاران بازیابی پلاتین به روش استخراج جامد- مایع اسیدی از یک نمونه کاتالیست مستعمل واحد رفورمینگ را مورد آزمایش قرار دادند [۲۵]. در این تحقیق اثر کک زدایی، سایز ذرات، دور همزن، دما، نسبت وزنی مایع به جامد و نسبت  $HCl$  به  $HNO_3$  بر راندمان بازیابی پلاتین بررسی گردید. نتایج حاصل از آزمایش ها به شرح زیر است:

- کک زدایی اثر مثبتی بر راندمان بازیابی پلاتین ندارد.
- اثر مقاومت خارجی انتقال جرم در دور همزن  $700\ rpm$  حذف می شود و افزایش دور همزن بیش از این مقدار باعث افزایش راندمان بازیابی نخواهد شد.
- کاهش اندازه ذرات به زیر  $100$  میکرومتر اثر مقاومت داخلی انتقال جرم را از بین می برد.
- افزایش دما باعث افزایش راندمان بازیابی می گردد (حداکثر دمای بررسی شده  $100^\circ C$  می باشد).
- افزایش نسبت وزنی مایع به جامد باعث افزایش راندمان بازیابی می شود (حداکثر نسبت بررسی شده  $15$  می باشد). افزایش نسبت مایع به جامد غلظت  $H^+$  و در نتیجه اسیدیته محیط را افزایش می دهد. وجود یون  $H^+$  برای انجام واکنش پلاتین و آلومینیوم الزامی است و باعث افزایش سرعت واکنش می شود.
- میزان بهینه نسبت  $HCl$  به  $HNO_3$  برابر  $3$  می باشد.

در سال ۲۰۱۱ جیمنز<sup>۱</sup> و همکاران بازیابی فلزات گروه پلاتین از یک نمونه کاتالیست مستعمل خودرو را به روش استخراج جامد- مایع اسیدی بررسی کردند [۸]. آن ها در آزمایش های خود از دو نوع محلول اسیدی متفاوت ( $HNO_3-HCl$  و  $H_2O_2-HCl$ ) استفاده کرده و نتایج حاصل از این دو نوع محلول را با هم مقایسه نمودند. آن ها مشاهده کردند که پلاتین و پالادیوم در هر دو نوع محلول به طور کامل حل می شوند ولی رودیم تنها در صورت افزودن اسید سولفوریک به عنوان عامل افزایش اسیدیته محیط در محلول ها حل خواهد شد. در هر دو محلول زمان مناسب برای تکمیل واکنش  $6$  ساعت و دمای بهینه  $90^\circ C$  می باشد. اثر پیش تصفیه با هیدروژن<sup>۲</sup> بر راندمان بازیابی فلزات گروه پلاتین بررسی شد. آزمایش ها نشان داد که پیش تصفیه با هیدروژن اثری بر راندمان بازیابی ندارد اما پیش تصفیه حرارتی باعث افزایش راندمان بازیابی می گردد که این امر می تواند به دلیل حذف هیدروکربن ها از روی سطح کاتالیست باشد. در مجموع با توجه به این که محلول  $H_2O_2-HCl$  از نظر مسائل زیست محیطی کم خطرتر است، استفاده از این محلول به جای

<sup>1</sup>Jimenez

<sup>2</sup>Hydrogen pre-treatment

محلول  $\text{HNO}_3\text{-HCl}$  توصیه شده است که در صورت استفاده از این محلول راندمان بازیابی فلزات گروه پلاتین ۹۵٪ خواهد بود.

**مطالعات انجام شده در زمینه بازیابی فلزات گروه پلاتین به روش استخراج جامد- مایع سیانوری**  
اولین بار در سال ۱۹۹۲ اداره معادن ایالات متحده آمریکا کاربرد فرایند استخراج جامد- مایع سیانوری را به منظور بازیابی فلزات گروه پلاتین از کاتالیست های مستعمل خودرو مورد بررسی قرار داد. نمونه ها شامل مونولیت استفاده نشده، مونولیت مستعمل و کاتالیست گلوله ای شکل مستعمل بود. تحقیقات اولیه روی نمونه مونولیت استفاده نشده انجام گرفت. استخراج جامد- مایع به وسیله محلول ۵٪ از NaCN در pH حدود ۱۱/۸ و در دمای  $80^\circ\text{C}$  به مدت یک ساعت انجام شد و بیش از ۹۵٪ از فلزات گروه پلاتین موجود در نمونه استخراج گردید. در مرحله بعد، همین روش روی کاتالیست های مستعمل اعمال شد. اما نتایج آزمایش ها برای کاتالیست مستعمل رضایت بخش نبود. ادامه تحقیقات نشان داد که افزایش راندمان بازیابی برای کاتالیست های مستعمل از طریق اعمال دماهای بالاتر و در شرایط اتوکلاو محقق می شود. نتایج بهتر با استخراج جامد- مایع به وسیله محلول ۵٪ NaCN به مدت یک ساعت در دمای  $160^\circ\text{C}$  و فشار ۶/۱ اتمسفر به دست آمد [۲۶].

در سال ۲۰۰۴ شمس و همکاران بازیابی فلز پلاتین از کاتالیست مستعمل صنعتی را به روش استخراج جامد- مایع سیانوری بررسی کردند [۵]. در این تحقیق از کاتالیست مستعمل دی هیدروژناسیون با پایه آلومینا استفاده شد. کاتالیست ها تا اندازه مناسب خرد شده و سپس در دمای  $160-180^\circ\text{C}$  و فشارهای در محدوده ۶۱۸-۱۰۰۲ kPa به مدت یک ساعت در مجاورت محلول سدیم سیانید ۱٪ وزنی قرار گرفتند. در این تحقیق اثر پارامترهای مختلف شامل کک زدایی از کاتالیست، اندازه ذرات کاتالیست، نسبت وزنی محلول سدیم سیانید به کاتالیست، دما، pH محلول و زمان انجام واکنش بر راندمان بازیابی پلاتین بررسی شد. نتایج نشان داد که:

- کک زدایی اثر قابل توجهی بر افزایش راندمان بازیابی پلاتین ندارد. در نتیجه کک زدایی از کاتالیست در بازیابی به روش استخراج جامد- مایع سیانوری در دمای بالا لازم نیست.
- کاهش اندازه ذرات باعث افزایش راندمان بازیابی پلاتین می شود. البته کاهش اندازه ذرات باعث افزایش زمان ته نشینی شده و در مقیاس صنعتی این دو اثر همزمان باید در نظر گرفته شوند.
- مقدار بهینه نسبت وزنی محلول سدیم سیانید به کاتالیست ۲ به ۱ می باشد.
- بهترین مقادیر بازیابی پلاتین در محدوده دمای  $140-180^\circ\text{C}$  به دست می آید.
- محدوده مناسب pH برای فرایند استخراج جامد- مایع سیانوری در دمای بالا ۹-۸ می باشد.
- واکنش سدیم سیانید با پلاتین طی مدت ۱ ساعت اولیه کامل می شود و افزایش زمان واکنش به بیش از این مقدار باعث جذب مجدد کمپلکس های پلاتین روی جامد و یا دیواره های ظرف می گردد و در نتیجه باعث کاهش راندمان بازیابی می شود.

شمس و همکاران راندمان بازیابی به این روش را ۸۵٪ گزارش کردند و افزودند در صورتی که روش‌های بهتری برای جداسازی فاز محلول از جامد به‌کار گرفته شود می‌توان راندمان این روش را به ۹۵٪ افزایش داد.

در سال ۲۰۰۶ چن<sup>۱</sup> و همکاران یک نمونه از کنسانتره سنگ معدن فلزات گروه پلاتین و یک نمونه کاتالیست مستعمل خودرو را به‌طور جداگانه در دو مرحله استخراج جامد- مایع سیانوری مورد آزمایش قرار دادند [۲۷].

مطالعات چن و همکاران نشان داد که در استخراج جامد- مایع سیانوری کاتالیست مستعمل خودرو به‌دلیل تأثیر ترکیبات پایه کاتالیست شامل فلزات و کربن و همچنین بنزین روی سطح کاتالیست، مصرف سیانید بالا می‌باشد. به‌همین دلیل و به‌منظور کاهش این اثرات یک مرحله پیش تصفیه روی کاتالیست مستعمل خودرو انجام شد. عملیات پیش‌تصفیه به‌کمک محلول هیدروکسید سدیم و در حضور اکسیژن و در فشار بالا انجام شد. پس از مرحله پیش‌تصفیه دو مرحله استخراج جامد- مایع سیانوری و سپس یک مرحله رسوب‌گذاری با روی انجام شد. راندمان بازیابی پلاتین ۹۶-۹۵٪، پالادیوم ۹۸-۹۷٪ و رودیوم ۹۲-۹۰٪ گزارش شده است.

### مطالعات انجام شده در زمینه بازیابی فلزات گروه پلاتین به‌روش استخراج جامد- مایع به‌کمک ترکیبات هالوژنه

در سال ۲۰۰۹ زنجانی و همکاران عملکرد محلول هالوژنه یداین/یدید<sup>۲</sup> را در استخراج پلاتین از کاتالیست‌های مستعمل به‌صورت آزمایشگاهی بررسی کردند [۲۸]. پتانسیل اکسایش/کاهش استاندارد برای کمپلکس پلاتین- ید نسبت به دیگر کمپلکس‌های هالوژنه پلاتین کم‌تر است. از این رو کمپلکس پلاتین- ید راحت‌تر تشکیل می‌شود و پایداری آن نیز در محلول بیش‌تر است. زنجانی و همکاران پلاتین موجود در یک نمونه کاتالیست مستعمل واحد فرمینگ پالایشگاه را به‌روش استخراج جامد- مایع با محلول ید بازیابی کردند و از طریق انجام آزمایش‌های طراحی شده اثر پارامترهای مختلف مانند اندازه ذرات کاتالیست، سرعت همزدن محلول، غلظت ید در محلول، نسبت مایع به جامد، دما و pH را بر سرعت استخراج پلاتین بررسی نمودند. نتایج حاصل از آزمایش‌ها به‌صورت زیر گزارش شد.

- با انتخاب اندازه ذرات کاتالیست کم‌تر از  $106 \mu\text{m}$  و سرعت همزدن بیش از  $700 \text{ rpm}$  اثر این دو پارامتر بر نرخ استخراج پلاتین حذف می‌شود و در عمل تأثیر مقاومت‌های انتقال جرم داخلی و خارجی از بین می‌رود.
- افزایش غلظت ید در محلول باعث افزایش نرخ استخراج پلاتین می‌شود.

<sup>1</sup>Chen

<sup>2</sup>Iodide/iodine

- هرچه نسبت مایع به جامد بیش تر شود اسید کمتری مصرف می شود و در نتیجه اسیدیته محلول بالاتر می رود. در نتیجه غلظت اجزاء فعال (I<sub>2</sub>, I<sub>3</sub>, HIO) بیش تر می شود. افزایش غلظت اجزاء فعال ی در محلول باعث افزایش نرخ استخراج پلاتین می گردد.
  - افزایش اسیدیته از طریق افزودن HCl به محلول و در نتیجه کاهش pH باعث افزایش سرعت استخراج پلاتین می شود.
  - نرخ استخراج پلاتین با افزایش دما از ۲۵ °C به ۷۵ °C شدیداً افزایش می یابد. این اثر شدید دما نشان می دهد که انرژی اکتیواسیون واکنش انحلال کامل پلاتین نسبتاً بزرگ است.
  - تقریباً ۸۰٪ از پلاتین موجود در کاتالیست تحت شرایط بهینه بازیابی می شود.
- زنجانی و همکاران علاوه بر بررسی استخراج پلاتین به این روش، میزان انحلال آلومینیوم تشکیل دهنده پایه کاتالیست در محلول ی در بررسی کردند. به این منظور مقدار کمی از محلول حاصل از هر یک از آزمایشها برای بررسی میزان محتوی آلومینیوم آن به روش جذب اتمی نمونه گیری شد. نتایج نشان داد که انحلال آلومینیوم در مقایسه با پلاتین بسیار کم است. انحلال کم آلومینیوم از نظر اقتصادی یک مزیت برای این روش به حساب می آید؛ زیرا اگر مقدار انحلال پایه در محلول زیاد باشد (مانند زمانی که از محلول تیزاب سلطانی برای استخراج استفاده می شود) هزینه جداسازی در مراحل بعدی افزایش می یابد.

### مطالعات انجام شده در زمینه بازیابی فلزات گروه پلاتین به روش انحلال پایه کاتالیست

در سال ۲۰۰۴ پینهیرو<sup>۱</sup> و همکاران بازیابی پلاتین از کاتالیست های مستعمل را به کمک محلول های فلئوریدی بررسی کردند [۲۹]. آن ها برای آزمایش های خود از دو نوع کاتالیست استفاده نمودند. یک نمونه کاتالیست تک فلزی Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> مربوط به فرایند رفرمینگ و دیگری کاتالیست چند فلزی Pt-Sn-In/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> مربوط به فرایند هیدروژن زدایی از نرمال پارافین بود. ترکیبات فلئوریدی به کار گرفته شده در آزمایشها عبارت بودند از: هیدروفلئوریک اسید، NaF، KF، NH<sub>4</sub>F، NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>. همچنین از هیدروکلریک اسید، اسید نیتریک و هیدروژن پراکساید نیز استفاده شد. بعد از انحلال کاتالیست در حلال، فاز محلول و فاز جامد از طریق فیلتراسیون جدا گردید. سپس مقادیر Pt، Fe، In، Al موجود در فاز محلول از طریق جذب اتمی تعیین شد. نتایج حاصل از آزمایشها در سه دسته حلال های یک جزئی، دو جزئی و سه جزئی به صورت زیر ارائه شد.

#### - رفتار حلال های یک جزئی

هنگامی که نمک های فلئوریدی به تنهایی به کار می روند کم تر از ۱٪ وزنی از کاتالیست حل می شود و نمونه نامحلول است. حتی افزایش مقدار نمک یا افزایش دمای انحلال به بالای ۹۰ °C کمکی به انحلال بیش تر کاتالیست نمی کند. هیدروژن پراکساید نیز به تنهایی اثری روی نمونه کاتالیست

<sup>1</sup>Pinheiro

ندارد. در حالی که هر یک از اسیدهای معدنی یعنی  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HF}$  به تنهایی می توانند در حدود ۲۵ تا ۳۵ درصد وزنی از کاتالیست را در خود حل نمایند.

#### - رفتار حلال های دو جزئی

در این بخش از آزمایش ها تأثیر به کار گرفتن مخلوط های دوجزئی  $\text{NaF}+\text{HCl}$ ,  $\text{NaF}+\text{HNO}_3$ ,  $\text{HF}+\text{HCl}$  و  $\text{HF}+\text{HNO}_3$  در انحلال کاتالیست بررسی شد. نتایج نشان داد که پس از گذشت ۲-۴ ساعت بیش از ۹۹٪ آلومینا حل می گردد اما انحلال پلاتین همچنان در حدود ۲ تا ۴ درصد وزنی باقی می ماند.  $\text{NaF}$  به دلیل محدودیت انحلال در آب تنها در مقادیر کم می تواند مورد استفاده قرار گیرد که این امر میزان کاتالیستی را که می تواند حل شود محدود می کند. نمک های آمونیوم و پتاسیم فلوراید نیز منابع مناسبی برای تأمین یون فلوراید نیستند زیرا باعث ایجاد رسوب  $\text{X}_3\text{AlF}_6$  ( $\text{X}=\text{K}, \text{NH}_4$ ) می گردند.

سری دیگر آزمایش ها با مخلوط های دو جزئی  $\text{HF}+\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HCl}+\text{H}_2\text{O}_2$  و  $\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}_2$  انجام شد. نتایج نشان داد که مخلوط  $\text{HF}+\text{H}_2\text{O}_2$  بیش از ۹۹٪ وزنی، مخلوط  $\text{HCl}+\text{H}_2\text{O}_2$  حدود ۴۰٪ وزنی و مخلوط  $\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}_2$  حدود ۳۵٪ وزنی از آلومینا را حل می کند اما انحلال پلاتین همچنان جزئی است. مقایسه نتایج این بخش با بخش قبل نشان داد که عملکرد مخلوط اسید معدنی  $\text{H}_2\text{O}_2$  بهتر از عملکرد اسید معدنی به تنهایی است. همچنین بالاتر بودن راندمان انحلال در مورد مخلوط  $\text{HF}+\text{H}_2\text{O}_2$  نشان دهنده قدرت یون فلوراید در کمپلکس کردن  $\text{Al}^{3+}$  است و نشان می دهد که هیدروژن پراکساید بهتر از اسیدهای معدنی در کنار یون فلوراید عمل می نماید.

#### - رفتار حلال های سه جزئی

در این بخش عملکرد مخلوط های سه جزئی  $\text{NaF}+\text{HCl}+\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NaF}+\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HF}+\text{HCl}+\text{H}_2\text{O}_2$  و  $\text{HF}+\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}_2$  در انحلال کاتالیست ارزیابی شد. هدف از انجام این سری از آزمایش ها ترکیب کردن اثر هم افزایی اسید معدنی و هیدروژن پراکساید روی انحلال کاتالیست در حضور یون فلوراید بود. نتایج نشان داد که در حضور هر یک از این چهار مخلوط انحلال کامل پایه کاتالیست پس از ۱ ساعت در دمای حداکثر  $70^\circ\text{C}$  محقق می شود اما انحلال پلاتین همچنان در حد کم باقی می ماند.

بررسی نتایج حاصل از سه گروه آزمایش ها بیان گر این مطلب است که اگرچه مخلوط سه جزئی (اسید معدنی + هیدروژن پراکساید + ترکیب فلوراید) برای بازیابی پلاتین از کاتالیست مستعمل مناسب است اما مخلوط دوجزئی  $\text{HF}+\text{H}_2\text{O}_2$  بهترین گزینه است؛ زیرا پساب کمتری تولید می کند. همچنین یک حلال ساده تر باعث می شود فرایند بازیابی پلاتین از محلول نیز آسان تر صورت گیرد.

در سال ۲۰۱۰ کیم<sup>۱</sup> و همکاران روش انحلال پایه کاتالیست و تغلیظ فلز گران بها در باقیمانده را برای بازیابی پلاتین و پالادیوم موجود در کاتالیست های مستعمل بررسی کردند [۳۰]. در این تحقیق از سه نوع

<sup>1</sup>Kim

کاتالیست متفاوت از صنایع پتروشیمی استفاده شد. بر اساس نتایج حاصل از آزمایش‌ها شرایط بهینه برای انحلال پایه آلومینا در هر یک از سه نوع کاتالیست شامل دمای انحلال، زمان، غلظت اسیدسولفوریک و دانسیته خمیر ارائه شد. نتایج این بخش نشان داد که پایه آلومینا در صورتی در اسیدسولفوریک حل می‌شود که از فاز گاما آلومینا تشکیل شده باشد؛ زیرا فاز آلفا آلومینا در اسید سولفوریک نامحلول است. همچنین نتایج نشان داد که حین انحلال پایه کاتالیست در اسید سولفوریک بخشی از پلاتین نیز در اسید سولفوریک حل می‌شود. این در حالی است که انتظار می‌رود پلاتین در اسید سولفوریک کاملاً نامحلول باشد. در بخش نتایج این تحقیق آمده است که دلیل انحلال بخشی از پلاتین موجود در کاتالیست در اسید سولفوریک کاملاً روشن نیست اما احتمال می‌رود که در طول فرایند صنعتی که کاتالیست در آن استفاده شده است نوع خاصی از اصلاح شیمیایی (chemical modification) اتفاق افتاده باشد که باعث انحلال پلاتین در اسید سولفوریک شده باشد. همچنین ممکن است طی فرایند کلسینه کردن که حین ساخت کاتالیست انجام شده است مقداری کلروپلاتینیک اسید به صورت واکنش نداده در کاتالیست باقیمانده باشد. حضور کلر در کاتالیست منجر به تشکیل کمپلکس  $PtCl_6^{2-}$  شده و باعث انحلال پلاتین در اسید سولفوریک شده باشد. کیم و همکاران به منظور بازیابی کامل پلاتین از کاتالیست، پلاتین حل شده در اسید سولفوریک را توسط پودر آلومینیوم که به عنوان عامل کاهنده عمل می‌کند رسوب داده و از این طریق پلاتین موجود در فاز محلول را نیز بازیابی نمودند.

### مطالعات انجام شده در زمینه سینتیک بازیابی پلاتین به روش استخراج جامد- مایع

در سال ۲۰۰۹ نیکخو و همکاران سینتیک استخراج پلاتین را از دو نوع مختلف کاتالیست (کاتالیست واحد رفرمینگ و کاتالیست مورد استفاده در تولید اسید نیتریک) به وسیله محلول تیزاب طی یک مطالعه تئوری بررسی کردند [۱۵]. از میان مدل‌های مختلف که برای سینتیک واکنش‌های هتروژن پیشنهاد شده است، چهار مدل HDM، SCM، Power Low و Elovich مورد مطالعه قرار گرفت. آن‌ها برای ارزیابی مدل‌های مختلف از دو دسته اطلاعات آزمایشگاهی موجود در مقالات دیگر استفاده کردند [۲۲ و ۲۳]. نتایج بررسی‌ها نشان داد که از میان این چهار مدل، مدل Elovich بهترین همخوانی را با نتایج آزمایشگاهی هر دو نوع کاتالیست دارد.

در سال ۲۰۰۹ بقالها و همکاران به توسعه یک مدل سینتیکی برای واکنش بازیابی پلاتین از یک نمونه کاتالیست مستعمل واحد رفرمینگ به روش استخراج جامد- مایع اسیدی پرداختند [۲۵]. آن‌ها در آزمایش‌های خود از محلول تیزاب (هیدروکلریک اسید ۳۷٪ و اسید نیتریک ۶۵٪ به نسبت ۳ به ۱) استفاده کردند. پس از انجام آزمایش‌ها و ارزیابی نتایج با چهار مدل HDM، SCM، Power Low و Elovich به این نتیجه رسیدند که مدل Power Low بهترین همخوانی را با نتایج آزمایشگاهی دارد.

### نتیجه گیری

- ارزیابی روش‌های مختلف بازیابی فلزات گروه پلاتین نشان می‌دهد که در روش خشک مصرف انرژی زیاد است و احتمال آلوده شدن فلزات گروه پلاتین با ناخالصی‌هایی از قبیل نیکل وجود دارد. روش

الکترومالتورژی به واسطه مصرف الکتريسته زياد گران است و مقرون به صرفه نمی باشد. علاوه بر این فرایند الکتروشیمی که لازمه انجام این روش می باشد در یک محیط واسطه ای فلز- الکترولیت رخ می دهد. بنابراین بازده این روش مستقیماً متناسب با سطح محیط واسطه است و از طریق این عامل محدود می شود. روش انتقال فلز به فاز گاز نیز کارائی لازم را ندارد. در این روش میزان زیادی انرژی برای حرارت دادن به کاتالیست و ایجاد شرایط تبخیر لازم است [۳۱].

- به طور کلی روش های تر به مقادیر زیادی از حلال های اسیدی یا قلیایی نیاز دارند. مصرف بالای این حلال ها از یک سو هزینه زیادی در بر دارد و از سوی دیگر فاضلاب های ناشی از استفاده از این حلال ها که حاوی مقادیر زیادی از اسیدهای قوی و فلزات سنگین می باشند مشکلات زیست محیطی زیادی ایجاد می کنند. ضمن این که حضور اسیدهای قوی در این فرایندها باعث خوردگی شدید دستگاه ها می گردد و این خود هزینه تأمین و نگهداری دستگاه ها را بالا می برد [۳۲].
- در روش انحلال پایه کاتالیست، پایه آلفا آلومینا در حلال های متداول قابل انحلال نیست. بنابراین کاتالیست هایی که به دلیل استفاده در دماهای بالا فاز گاما آلومینای آن ها به فاز آلفا آلومینا تبدیل می شوند نمی توانند تحت فرایند انحلال پایه قرار گیرند [۲۰].
- در روش استخراج جامد- مایع اسیدی با استفاده از محلول تیزاب سلطانی اگرچه استخراج پلاتین با راندمان بالایی انجام می شود ولی استفاده از این روش از لحاظ اقتصادی مورد چالش است؛ زیرا پایه آلومینا به طور قابل ملاحظه ای در تیزاب سلطانی حل می شود و جداسازی پلاتین از محلول حاصل از استخراج و خالص سازی آن گران قیمت می باشد [۲۸].
- در روش استخراج جامد- مایع سیانوری محلول سیانور مورد استفاده خورنده نیست؛ از این رو تجهیزات با جنس فولاد کربنی می توانند مورد استفاده قرار گیرند. از طرفی حجم محلول مورد استفاده در این روش کم تر از روش استخراج جامد- مایع اسیدی است و در نتیجه با مشکل دفع فاضلاب کمتری مواجه می شود. ضمن این که از بین بردن محلول ضایعاتی که حاوی  $0/2 \text{ ppm}$  سیانور است نسبت به محلول های اسیدی راحت تر انجام می گیرد. بنابراین به نظر می رسد هزینه های سرمایه گذاری و بهره برداری روش استخراج جامد- مایع سیانوری نسبت به دیگر روش های تر پایین تر است [۱۲]. ساخت و آماده سازی محلول سدیم سیانید به علت سمی بودن سدیم سیانید با مشکلات زیادی همراه می باشد. انحلال سدیم سیانید در آب همراه با آزاد شدن بخارات به شدت سمی HCN است. بنابراین کار با محلول سدیم سیانید به ملاحظات ایمنی جدی نیاز دارد.
- استفاده از محلول هالوژنه یداین/یدید به منظور بازیابی پلاتین از کاتالیست های مستعمل با توجه به راندمان بازیابی کم آن توصیه نمی شود.
- مدل های سینتیکی ارائه شده که بتواند سرعت واکنش استخراج جامد- مایع پلاتین از کاتالیست های مستعمل را به درستی تخمین بزند بسیار کم و محدود به واکنش های استخراج جامد- مایع اسیدی می باشد. بر این اساس و با توجه به اهمیت شناخت سینتیک هر فرایند در طراحی واحدهای

صنعتی مربوط به آن، نگارنده این مقاله طی یک مطالعه آزمایشگاهی به بررسی سینتیک واکنش استخراج جامد- مایع سیانوری از کاتالیست‌های صنعتی پرداخته است که نتایج آن در آینده منتشر خواهد شد.

## مراجع

1. Cotton, F.A., Wilkinson, G., *Advances inorganic chemistry, a comprehensive text*, 4<sup>th</sup> edition, John Wiley and Sons, New York, 1980.
2. KerckOthmer, *Platinum group metals*, Vol. 18.
3. Dhara, S. C., *The recovery of platinum group metals by high pressure reaction method*, *The minerals, metals & materials society*, Vol. 89, pp.503-519, 1988.
4. Shams, K., Goodarzi, F., *Improved and selective platinum recovery from spent  $\alpha$ -alumina supported catalysts using pretreated anionic ion exchange resin*, *Hazardous Materials*, Vol 137B, pp. 229-237, 2006.
5. Shams, K., Beiggy, M. R., GholamipourShirazi, A., *Optimum conditions for platinum removal from dehydrogenation spent catalysts using cyanide leaching method followed by ion exchange*, *Applied Catalysis*, Vol 258, No. 2, pp. 227-234, 2004.
6. Yoo, J. S., *Metal recovery and rejuvenation of metal-loaded spent catalysts*, *Catalysis Today*, Vol. 44, pp. 27-46, 1998.
7. Hyon Kim, C., Woo, S. I., Jeon, S. H., *Recovery of Platinum-Group Metals from Recycled Automotive Catalytic Converters by Carbochlorination*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 39, pp. 1185-1192, 2000.
8. Jimenez de Aberasturi, D., Pinedo, R., Ruiz de Larramendi, I., Ruiz de Larramendi, J. I., Rojo, T., *Recovery by hydrometallurgical extraction of the platinum-group metals from car catalytic converters*, *Minerals Engineering*, Vol. 24, pp. 505-513, 2011.
9. Pinheiro, A. A. S., Lima, T. S., Campos, P. C., Afonso, J. C., *Recovery of platinum from spent catalysts in a fluoride-containing medium*, *Hydrometallurgy*, Vol. 74, pp. 7-84, 2004.
10. Juang, R. S., *Application of the Elovich equation of the kinetics of metal sorption with solvent impregnated resins*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 36, pp. 813-820, 1997.
11. Narita, k., Ken, I., *Method of platinum recovery*, U.S. patent 5797977, 1988.
12. Atkinson, G. B., Kuczyński, R. J., Desmond, D. P., *cyanide leaching method for recovering platinum group metals from a catalytic converter catalyst*, US patent 5,160,711, 1992.
13. Levenspiel, O., *Chemical reaction engineering*, 3rd edition, John Wiley & Sons, 1999.
14. Fanguero, D., Bermond, A., Santos, E., Carapuca, H., Duarte, A., *Kinetic approach to heavy metal mobilization assessment in sediments: Choose of kinetic equation and models to achieve maximum information*, *Talanta*, Vol. 66, pp. 844-857, 2005.
۱۵. نیکخو، م.، بقالها، م.، رشتچیان، د.، مدل‌سازی سینتیک استخراج پلاتین از کاتالیست‌های مستعمل با استفاده از مدل Elovich. *نشریه مهندسی شیمی و نفت*، دوره ۴۳، شماره ۲، صفحه ۶۳-۷۱، اسفندماه ۱۳۸۸.
16. Juang, R. Sh., Chen, M. L., *Application of the elovich equation to the kinetics of metal sorption with Solvent-Impregnated Resins*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 36, pp. 813-820, 1997.
17. Jang, M., Hwang, J. S., II Choi, S., Kwang Park, J., *Remediation of arsenic-contaminated soils and washing effluents*, *Chemosphere*, Vol. 60, pp. 344-354, 2005.





18. Cheung, C.W., Porter, J.F., McKay, G., Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char *Water Res.*, Vol. 35, No. 3, pp. 605-612, 2001.
19. Lime, T. T., Goh, K. H., Selenium extractability from a contaminated fine soil fraction: Implication of soil cleanup, *Chemosphere*, Vol. 58, pp. 91-101, 2005.
20. Anjelidis, T. N., Skouraki, E., Preliminary studies of platinum dissolution from a spent industrial catalyst, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 142, pp. 387-395, 1996.
21. Mahmoud, M. H. H., leaching platinum-group metals in a sulfuric acid/chloride solution, *Precious metals aqueous research summary*, 2003.
22. Barakat, M. A., Mahmoud, M. H. H., Recovery of platinum from spent catalyst, *Hydrometallurgy*, Vol. 72, pp. 179-184, 2004.
23. Jafarifar, D., Daryanavard, M. R., Sheibani, S., Ultra fast microwave assisted leaching for recovery of platinum from spent catalyst, *Hydrometallurgy*, Vol. 78, pp. 166-171, 2005.
24. Kizilaslan, E., Aktas, S., Kelami S, M., ES, EN, Towards environmentally safe recovery of platinum from scrap automotive catalytic converters, *Turkish J. Eng. Env. Sci.*, Vol. 33, pp. 83-90, 2009.
25. Baghalha, M., Khosravian Gh. H., Mortaheb, h. R., Kinetics of platinum extraction from spent reforming catalysts in aqua-regia solutions, *Hydrometallurgy*, Vol. 95, pp. 247-253, 2009.
26. Kuczynski, R. J., Atkinson, G. B., Walters, L. A., High-temperature cyanide leaching of platinum-group metals from automobile catalysts-process development unit, *Report Of Investigations*, RI/9428, 1992.
27. Chen, J., Huang, K., A new technique for extraction of platinum group metals by pressure cyanidation, *Hydrometallurgy*, Vol. 82, pp. 164-171, 2006.
28. Zanjani, A., Baghalha, M., Factors affecting platinum extraction from used reforming catalysts in iodine solutions at temperatures up to 95 °C, *Hydrometallurgy*, Vol. 97, pp. 119-125, 2009.
29. Pinheiro, A., Lima, T., Campos, P., Afonso, J., Recovery of platinum from spent catalysts in a fluoride-containing medium, *Hydrometallurgy*, Vol. 74, pp. 77-84, 2004.
30. Kim, M., Kim, E., Jeong, J., Lee, J., Kim, W., Recovery of Platinum and Palladium from the Spent Petroleum Catalysts by Substrate Dissolution in Sulfuric Acid, *Materials Transactions*, Vol. 51, No. 10, pp. 1927-1933, 2010.
31. Tyson, D. R., Bautista, R. G., Leaching kinetics of platinum and palladium from spent automotive catalysts, *Separation science and technology*, Vol. 22, pp. 1149-1167, 1987.
32. Tyson, D. R., leaching kinetics of platinum & palladium from spent automotive catalyst, *separation science and technology*, Vol. 22, 2003.