

بررسی نقش دسفری اکسامین بی (دسفرال) به عنوان یک ترکیب سایدرופور در فروشویی زیستی پلاتین از کاتالیست‌های مستعمل

حامد ملکیان¹، داود بیریا^{2*}، شکوفه باسردوئی³

1. دانشجوی کارشناسی ارشد گروه بیوتکنولوژی، دانشکده علوم و فناوری‌های نوین، دانشگاه اصفهان، اصفهان، ایران

2. استاد یارگروه بیوتکنولوژی، دانشکده علوم و فناوری‌های نوین، دانشگاه اصفهان، اصفهان، ایران

3. رئیس نظارت بر ساخت مواد شیمیایی، شرکت ملی پالایش و پخش فراورده‌های نفتی ایران، تهران، ایران

دریافت: 95/6/13 پذیرش: 96/9/22

چکیده

با توجه به منابع وسیع نفتی و صنایع گسترده پالایشگاهی و پتروشیمی در ایران، کاتالیست‌های مختلفی در مقیاس انبوه مورد استفاده قرار می‌گیرد. این کاتالیست‌ها پس از مستعمل شدن قابل استفاده نبوده و به‌عنوان ضایعات محسوب می‌شوند. بازیابی فلزات سنگین این کاتالیست‌های مستعمل هم از آلودگی محیط زیست جلوگیری می‌کند و هم متناسب با نوع فلز و روش بازیابی می‌تواند ارزش اقتصادی بالایی داشته باشد. در این پژوهش بازیابی پلاتین از کاتالیست‌های مستعمل توسط دسفری اکسامین بی (دسفرال) به عنوان یک ترکیب سایدرופور برای امکان‌سنجی به‌کارگیری در روش فروشویی زیستی بررسی شد. طبق نتایج به‌دست آمده از طراحی آزمایش فاکتوریل و آنالیز جذب اتمی نقش مؤثر دسفری اکسامین بی در استخراج پلاتین اثبات شد و بیشترین بازیابی در pH برابر 1 و دمای 70 درجه سانتی‌گراد و غلظت دسفرال 4 گرم بر لیتر به میزان حدود 30% در چگالی توده کاتالیست 10 گرم بر لیتر حاصل شد.

کلمات کلیدی: کاتالیست مستعمل، بازیابی پلاتین، فروشویی زیستی، دسفری اکسامین بی

مقدمه

کاتالیست به‌عنوان ماده‌ای تعریف می‌شود که سرعت واکنش شیمیایی را افزایش می‌دهد اما در فرایند مصرف نمی‌شود و نقش آن در صنایع سرعت بخشیدن به‌سرعت واکنش در فرایندها برای بهبود اقتصادی فرایند است. در ساخت کاتالیست‌ها فلزات مختلفی مانند کبالت، مولیبدن، نیکل، پالادیوم، رنیوم، پلاتین و... استفاده می‌شود [1]. در این بین پلاتین یکی از نادرترین عناصر در پوسته زمین و کم‌واکنش‌ترین فلز در

* d.biria@ast.ui.ac.ir

جدول تناوبی است. ترکیبات پلاتین معمولاً به‌عنوان کاتالیست صنعت نفت و پتروشیمی مانند واکنش‌های هیدروژن‌زدایی، هالوژن‌زدایی، ایزومریزاسیون و اکسیداسیون و همچنین در پیل‌های سوختی و فرایند اکسیداسیون آمونیاک و در شیشه‌سازی، جواهرات، دندان‌پزشکی، پروتز و داروهای ضد سرطان به کار می‌رود. به علت این کاربردهای صنعتی گسترده و کمیابی، پلاتین یک کالای استراتژیک برای بسیاری از کشورها است. [2]. کاتالیست‌ها برحسب نوع و فرایند بعد از چند ماه یا چند سال غیرفعال می‌شوند. سازوکارهای غیرفعال شدن کاتالیست متنوع هستند [3]. برخی از این سازوکارها برگشت‌پذیر هستند و بعد از فرایند احیا، کاتالیست مجدداً قابل استفاده است. اما برخی از سازوکارها مانند تخریب حرارتی برگشت‌ناپذیر هستند و کاتالیست غیرقابل استفاده شده و به‌عنوان ضایعات دور ریخته می‌شوند. به خاطر اجزا سمی و محتوای فلزی ارزشمند نه تنها یک تهدید زیست‌محیطی بلکه یک خسارت اقتصادی مهم هستند.

روش‌های مختلفی مانند دورریز در خاکچال‌ها، به‌کارگیری برای تولید سایر محصولات و بازیافت فلزات به‌منظور مدیریت مشکل کاتالیست‌های مستعمل وجود دارد. گزینه بازیافت فلزات علاوه بر نفع اقتصادی موجب کاهش مشکلات زیست‌محیطی ناشی از آن می‌شود و یک راه‌حل اساسی و سودمند به حساب می‌آید. در این میان انتخاب روش مناسب و باصرفه جهت بازیافت فلزات از کاتالیست‌های مستعمل بسیار حائز اهمیت است [4]. دو روش کلی مرسوم بازیافت فلزات از کاتالیست‌های مستعمل وجود دارد. روش پیرومتالورژی عملیات حرارتی را برای ایجاد تحولات شیمیایی و فیزیکی در مواد برای بازیابی فلزات به کار می‌گیرد و در روش هیدرومتالورژی، بازیابی فلزات به کمک محلول‌های اسیدی یا قلیایی به همراه دیگر مواد اکسیدکننده یا احیاکننده لازم انجام می‌گیرد. اما روش جدید و قابل توجه در این زمینه فروشویی زیستی¹ است که در مقایسه با روش‌های متداول ارزان‌تر (می‌تواند در شرایط ملایم انجام شود)، ساده‌تر (نیاز به تجهیزات پیچیده ندارد) و سازگارتر با محیط‌زیست (گازهای گلخانه‌ای کم‌تری تولید می‌کند) است. فروشویی زیستی از توانایی میکروارگانیزم‌های مختلف برای به حرکت در آوردن و استخراج فلزات از مواد جامد استفاده می‌کند و سازوکارهای فروشویی زیستی اساساً بر سه اصل استوار است؛ واکنش‌های اکسایش و کاهش، تولید اسیدهای آلی و غیر آلی و خروج عوامل کمپلکس‌شونده [5]. سومین سازوکار استخراج فلزات از طریق استخراج به کمک عوامل کمپلکس‌شونده است که در آن حلالیت یون‌های فلزی بر اساس توان کمپلکس‌شوندگی تعیین می‌گردد. تشکیل میکروبی کمپلکس یا عوامل کیلیت² ساز منجر به افزایش انحلال فلز می‌شود. اگر پیوند یون‌های فلزی به لیگاندها محکم‌تر از پیوندهای شبکه‌ای مابین یون‌های فلزی و ذرات جامد باشد؛ فلز با موفقیت از ذرات جامد فروشویی می‌شود. کمپلکس‌ها بر روی سطح فلز با تغییر لیگاندها پیوندهای مهم قطبی تشکیل می‌شوند و جدا شدن فلزات از سطح را تسهیل می‌کند. به‌خصوص لیگاندهای آلی دو یا چنددندانه مؤثر هستند [6]. تشکیل کمپلکس که غالباً با حضور اسید همراه است، یون‌های فلزی

¹ Bioleaching

²Chelate



که توسط عملیات اسیدی داخل محلول حل شده‌اند را پایدار می‌کند. به جز اسیدهای آلی، دیگر متابولیت‌های تولیدی نظیر سایدروفورها¹ نیز قادر به تشکیل کمپلکس و حل کردن فلزات هستند [5, 7]. آهن چهارمین عنصر فراوان در پوسته زمین و یک فلز واسطه است که در دو حالت اکسیداسیون Fe^{3+} و Fe^{2+} وجود دارد. ظرفیت متغیر آهن به آن اجازه می‌دهد تا نقش کلیدی در واکنش‌های اکسایش-کاهش ایفا کند. آهن در فرایندهای متابولیکی مختلفی نیاز است. در pH فیزیولوژیک (7/45-7/35)، شکل فرس آهن (Fe^{2+}) محلول و شکل فریک آهن (Fe^{3+}) نامحلول است. در این شرایط بسیاری از گزارش‌ها نشان داده است که غلظت آهن محلول بسیار کمتر از میزان لازم برای رشد میکروارگانیسم است. برای زنده ماندن در چنین محیط تهری از آهن، میکروارگانیسم‌ها ترکیبات آلی خاصی با جرم مولکولی کم به نام سایدرفور تولید می‌کنند. سایدروفورها (لغت یونانی به معنی حامل آهن) عوامل کیلیت ساز فلزی هستند که وظیفه اصلی آن‌ها گرفتن آهن فریک نامحلول از زیستگاه‌های مختلف است [8]. سایدرفور دسفری‌اکسامین بی² یک سایدرفور نوع هیدروکسامات با 4 جایگاه اتصال است که امکان میل ترکیبی بالا برای پیوند با Fe^{3+} با ثابت پایداری کمپلکس Fe^{3+} -DFOB برابر $10^{30.7}$ را می‌دهد. اما سایدروفورها همچنین قادر به تشکیل کمپلکس با دیگر فلزات مانند Al^{3+} ، Ga^{3+} ، Sn^{2+} و U^{4+} هستند. اختصاصیت فلزی بالای سایدروفورها منجر به کاربرد سایدروفورها به عنوان کیلیت کننده در زمینه پزشکی و استفاده بالقوه در بازآوری سوخت هسته‌ای و تیمار زباله‌های صنعتی دارد [7]. به علت میل ترکیبی بالا با یون‌های فلزی دسفری‌اکسامین بی به عنوان یک عامل جداکننده فلز برای درمان برخی بیماری‌های دارای بار اضافی فلز به کار می‌رود. در حال حاضر دسفری‌اکسامین بی (با نام تجاری دسفال³) تولیدشده توسط استریپتومایسس پیلوسوس⁴ به صورت نمک مزیلات⁵ در درمان مسمومیت حاد یا مزمن آهن و بیماران تالاسمی استفاده می‌شود [9, 10]. در جدول 1 ثابت پایداری (Kf) برخی کاتیون‌های فلزی دو و سه ظرفیتی با دسفری‌اکسامین بی نشان داده شده است. شکل 1 ساختار دسفری‌اکسامین بی و فری‌اکسامین (کمپلکس دسفری‌اکسامین بی با آهن) را نشان می‌دهد. هدف از این پژوهش بررسی نقش ترکیبات سایدرفور و به طور خاص دسفری‌اکسامین بی در استخراج پلاتین از کاتالیست‌های مستعمل برای امکان سنجی به کارگیری آن در فرایندهای فروشویی زیستی برای استخراج پلاتین از کاتالیست‌های مستعمل است.

مواد و روش‌ها

مواد

کاتالیست مستعمل مورد استفاده، کاتالیست واحد CCR (واحد تبدیل کاتالیستی پیوسته) است که به صورت کک‌زدایی شده دریافت شد. به منظور تعیین ترکیبات و میزان آن‌ها آنالیز XRF انجام گرفت.

¹Siderophores

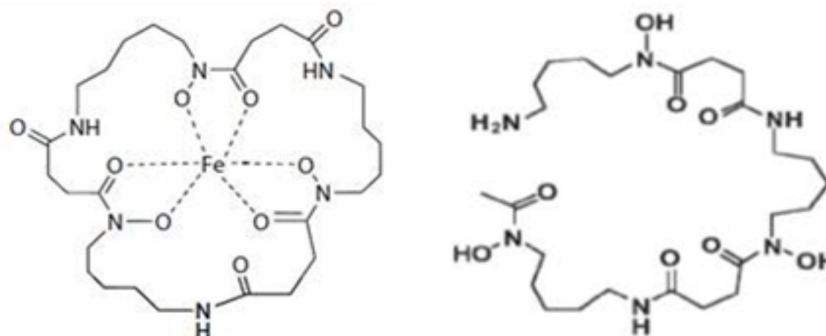
² Desferrioxamine B

³Desferal

⁴Streptomyces pilosus

⁵Mesylate salt

همچنین پس از هضم اسیدی کاتالیست در تیزاب، میزان پلاتین آن به روش جذب اتمی نیز اندازه‌گیری شد. کاتالیست با استفاده از آسیاب گلوله‌ای آسیاب شده و با استفاده از الک با شماره مش 100 الک شد. پودر کاتالیست مورد استفاده در کلیه آزمون‌ها با اندازه مش 100 ($<150 \mu\text{m}$) است. دسفرال (نمک مزيلات دسفری‌اکسامین‌بی) ساخت شرکت نووارتیس¹ به عنوان منبع دسفری‌اکسامین‌بی مورد استفاده قرار گرفت. در تمامی آزمایش‌ها از اسید نیتریک 1 نرمال برای تنظیم pH استفاده شده است.



شکل 1. ساختار دسفری‌اکسامین‌بی و فری‌اکسامین (کمپلکس دسفری‌اکسامین‌بی با آهن) [11]

جدول 1. ثابت پایداری (K_f) برخی کاتیون‌های فلزی دو و سه‌ظرفیتی با دسفری‌اکسامین‌بی [7]

| ردیف | دو ظرفیتی | $\text{Log } K_f$ | دما ($^{\circ}\text{C}$) | ردیف | سه ظرفیتی | $\text{Log } K_f$ | دما ($^{\circ}\text{C}$) |
|------|-----------|-------------------|----------------------------|------|-----------|-------------------|----------------------------|
| 1 | Sn | 21/14 | 25 | 13 | Fe | 30/7 | 25 |
| 2 | Pd | 19/2-23/2 | 25 | 14 | Ga | 28/17 | 25 |
| 3 | Pt | 16/2-17/2 | 25 | 15 | Al | 24/14 | 25 |
| 4 | Cu | 14/12 | 20 | 16 | In | 20/6 | 25 |
| 5 | Ni | 10/9 | 20 | 17 | Bi | 23/5 | 25 |
| 6 | Co | 10/31 | 20 | 18 | Yb | 16 | 20 |
| 7 | Zn | 10/07 | 20 | 19 | La | 10/89 | 20 |
| 8 | Pb | 10 | 25 | | | | |
| 9 | Cd | 7/88 | 20 | | | | |
| 10 | Mg | 4/3 | 20 | | | | |
| 11 | Ca | 2/64 | 20 | | | | |
| 12 | Sr | 2/2 | 20 | | | | |

¹ Novartis



روش اندازه‌گیری بازیابی پلاتین

برای اندازه‌گیری میزان بازیابی پس از تعیین حجم محتویات ارلن، از آن نمونه‌گیری شد و پس از سانتریفیوژ مایع رویی برداشته شد و میزان پلاتین آن با استفاده از دستگاه طیف‌سنجی جذب اتمی (روش شعله) اندازه‌گیری شد. میزان بازده استخراج با رابطه 1 محاسبه شد.

$$(1) \quad \text{بازدهی بازیابی} = \frac{\text{حجم محیط} \times \text{غلظت پلاتین در نمونه}}{\text{جرم کاتالیست در محیط} \times \text{کسر جرمی پلاتین در کاتالیست}} \times 100$$

بررسی توانایی ترکیب دسفری اکسامین بی (دسفرال) به‌عنوان یک ترکیب سایدرופور در بازیابی پلاتین از کاتالیست مستعمل

پس از انجام آزمون‌های اولیه و تأیید نقش مثبت ترکیب دسفری اکسامین بی (دسفرال) در محیط اسیدی بر بازیابی پلاتین، آزمون‌های بیشتر برای تعیین چگالی توده و زمان مناسب برای طراحی آزمایش به شرح زیر انجام شد:

بررسی تأثیر چگالی توده بر بازیابی پلاتین

برای بررسی اثر چگالی توده بر بازیابی پلاتین از پودر کاتالیست توسط ترکیب دسفری اکسامین بی، 4 ارلن 250 میلی‌لیتری با حجم 100 میلی‌لیتر آب مقطر و پودر کاتالیست با چگالی توده‌های 0/5، 1، 2، 5 و 5% تهیه شد و به هر یک 0/3 گرم دسفرال و 0/5 میلی‌لیتر اسید نیتریک اضافه شد. ارلن‌ها داخل گرم‌خانه‌ی لرزان با دمای 37 درجه سانتی‌گراد و دور 160 rpm قرار داده شد و پس از 3 روز از ارلن‌ها نمونه‌گیری و میزان پلاتین اندازه‌گیری شد.

بررسی تأثیر زمان بر بازیابی پلاتین

برای بررسی اثر زمان بر بازیابی پلاتین از پودر کاتالیست توسط ترکیب دسفری اکسامین بی، 6 ارلن 250 میلی‌لیتری با حجم 100 میلی‌لیتر آب مقطر و پودر کاتالیست با چگالی توده 1% تهیه شد و در هر یک 0/3 گرم دسفرال و 0/5 میلی‌لیتر اسید نیتریک اضافه شد. ارلن‌ها داخل گرم‌خانه‌ی لرزان با دمای 37 درجه سانتی‌گراد و دور 160 rpm قرار داده شد. به ترتیب از ارلن شماره 1 تا 6 پس از 3، 6، 16، 24، 48 و 72 ساعت نمونه‌گیری و میزان پلاتین اندازه‌گیری شد.

طراحی آزمایش بازیابی پلاتین توسط ترکیب دسفری اکسامین بی (دسفرال)

برای بررسی تأثیرات اصلی و متقابل سه عامل pH، دما و غلظت دسفرال بر میزان بازیابی پلاتین از پودر کاتالیست مستعمل، طراحی آزمایش به روش فاکتوریل کامل انجام شد و 19 آزمایش شامل دو بار تکرار و

سه نقطه مرکزی در سطح‌های ارائه شده در جدول 2 انجام شد و پاسخ‌های به دست آمده (بازیابی پلاتین) با نرم‌افزار Minitab تحلیل و بررسی شدند. کلیه آزمون‌ها در مدت زمان 6 ساعت و چگالی توده پودر کاتالیست 1% (10 گرم بر لیتر) در حجم 50 میلی‌لیتر انجام شده است.

جدول 2. عوامل و سطوح مورد بررسی برای بازیابی پلاتین توسط ترکیب دسفری اکسامین بی

| عامل | سطح پایین | مرکزی | سطح بالا |
|-------------------|-----------|-------|----------|
| pH | 1 | 2 | 3 |
| دما (C°) | 30 | 50 | 70 |
| غلظت دسفرال (g/l) | 1 | 2/5 | 4 |

نتایج و بحث

ترکیبات تشکیل‌دهنده کاتالیست

ترکیبات و درصد وزنی کاتالیست مستعمل مورد استفاده در این پژوهش با استفاده از روش XRF به شرح جدول 3 به دست آمد. این کاتالیست، کاتالیست پلاتین- قلع بر پایه آلومینا است که میزان پلاتین اندازه‌گیری شده در آن با روش جذب اتمی پس از هضم اسیدی کاتالیست برابر 0/29% است. مبنای میزان پلاتین کل کاتالیست در محاسبه بازیابی آن در تمامی آزمایش‌ها مقدار 0/29% در نظر گرفته شد.

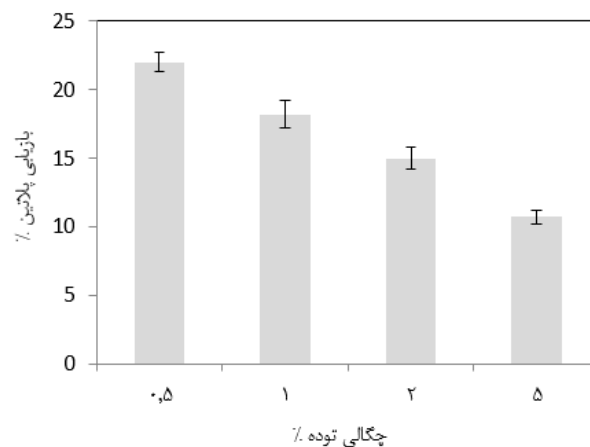
جدول 3. ترکیبات و درصد وزنی کاتالیست مستعمل

| ترکیب | درصد وزنی % |
|--------------------------------|-------------|
| Al ₂ O ₃ | 92/15 |
| Cl | 1/43 |
| SnO ₂ | 0/54 |
| Fe ₂ O ₃ | 0/343 |
| Pt | 0/307 |
| TiO ₂ | 0/284 |
| SiO ₂ | 0/120 |
| CaO | 0/058 |
| SO ₃ | 0/036 |
| CuO | 0/015 |
| مواد فرار (LOI) ¹ | 4/95 |
| مجموع | 100/14 |

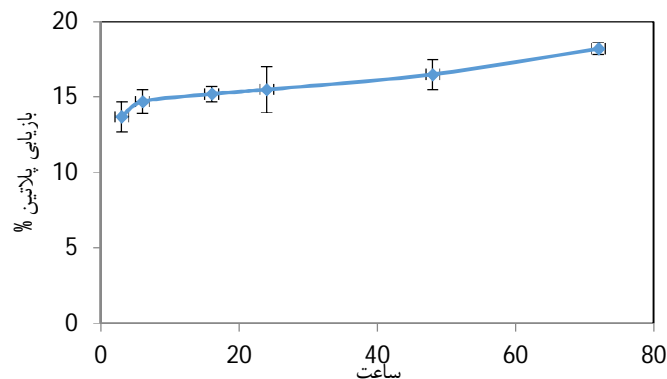
¹Loss on Ignition (1000 °C, 2 h)

تأثیر چگالی توده و زمان بر بازیابی

تأثیر چگالی توده بر بازیابی پلاتین توسط ترکیب دسفری اکسامین بی (دسفرال) مورد بررسی قرار گرفت تا میزان مناسب برای بخش طراحی آزمایش‌ها تعیین شود. بر اساس نتایج شکل 2 با افزایش چگالی توده، بازیابی کاهش می‌یابد. دلیل این کاهش را می‌توان در کاهش نسبت دسفرال به پلاتین موجود در سیستم در چگالی توده بالاتر دانست که باعث می‌شود مولکول‌های دسفرال با تعداد بیشتری از اتمهای پلاتین درگیر شوند و همین مساله بازدهی را تا حدودی کاهش می‌دهد. اگرچه چگالی توده 0/5% کمی بازدهی بالاتری نسبت به 1% دارد اما از آنجا که چگالی توده بالا اقتصادی‌تر است، چگالی توده 1% برای آزمایش‌های بعدی انتخاب شد. اثر زمان بر فروشویی به صورت شکل 3 به دست آمد. اگرچه میزان بازیابی با افزایش زمان اندکی افزایش می‌یابد اما با توجه به کم بودن این افزایش و در نظر گرفتن اهمیت کاهش زمان از دیدگاه اقتصادی، زمان 6 ساعت برای فروشویی مناسب دیده شد. همچنین از مقایسه بازیابی نمونه شاهد پس از 72 ساعت در شرایط مشابه به میزان 13% و افزایش 5% بازیابی نمونه مشابه حاوی ترکیب دسفری اکسامین بی می‌توان نقش مؤثر این ترکیب را نشان داد.



شکل 2. مقایسه بازیابی پلاتین توسط ترکیب دسفری اکسامین بی در چگالی توده‌های متفاوت



شکل 3. بازیابی پلاتین توسط ترکیب دسفری اکسامین بی بر حسب زمان

طراحی آزمایش بازیابی پلاتین توسط ترکیب دسفری اکسامین بی

پس از تعیین چگالی توده 1% و مدت زمان 6 ساعت، طراحی آزمایش به روش فاکتوریل کامل انجام شد که نتایج حاصل از آن به شرح جدول 4 است. بر حسب پاسخ‌های به دست آمده از بازیابی پلاتین در 19 آزمایش، تأثیر سه عامل اصلی غلظت دسفرال، دما و pH و برهم‌کنش این عوامل توسط نرم‌افزار Minitab تحلیل و بررسی شد.

جدول 4. نتایج حاصل از طراحی آزمایش فاکتوریل بازیابی پلاتین توسط ترکیب دسفری اکسامین بی

| ردیف | pH (A) | دما (B) (C°) | غلظت دسفرال (C) (g/l) | بازیابی پلاتین % |
|------|--------|-----------------|--------------------------|------------------|
| 1 | 2 | 50 | 2/5 | 6/6 |
| 2 | 3 | 30 | 4 | 1/7 |
| 3 | 1 | 30 | 1 | 7/7 |
| 4 | 3 | 30 | 1 | 2/7 |
| 5 | 1 | 70 | 1 | 24/2 |
| 6 | 2 | 50 | 2/5 | 6/3 |
| 7 | 1 | 70 | 4 | 28/6 |
| 8 | 1 | 30 | 4 | 6/7 |
| 9 | 1 | 30 | 1 | 7/8 |
| 10 | 1 | 70 | 4 | 30/6 |
| 11 | 3 | 30 | 4 | 2/6 |
| 12 | 3 | 30 | 1 | 3/3 |
| 13 | 3 | 70 | 1 | 4 |
| 14 | 2 | 50 | 2/5 | 7/6 |
| 15 | 3 | 70 | 4 | 11/7 |
| 16 | 3 | 70 | 4 | 10 |
| 17 | 1 | 70 | 1 | 22/9 |
| 18 | 3 | 70 | 1 | 2/4 |
| 19 | 1 | 30 | 4 | 8 |



نتایج حاصل از آنالیز آماری طراحی آزمایش

با وارد کردن پاسخ آزمایش‌های طراحی شده برای فروشویی پلاتین در نرم‌افزار، پاسخ‌های فرایند مورد ارزیابی قرار گرفت و با استفاده از تحلیل واریانس، اثر هر عامل مورد بررسی قرار گرفت. در نهایت به کمک روش رگرسیون خطی، مدل مناسب با این عوامل برازش شد. نتایج تحلیل واریانس حاصل در جدول 5 ارائه شده است. با توجه به سطح اعتماد که در نرم‌افزار 95% در نظر گرفته شده است، اگر مقدار p-value کوچک‌تر از 0/05 باشد به این معنی است که عامل موردنظر مهم است.

جدول 5. تحلیل واریانس برای مدل به دست آمده از طراحی آزمایش فاکتوریل بازیابی پلاتین توسط دسفری اکسامین بی

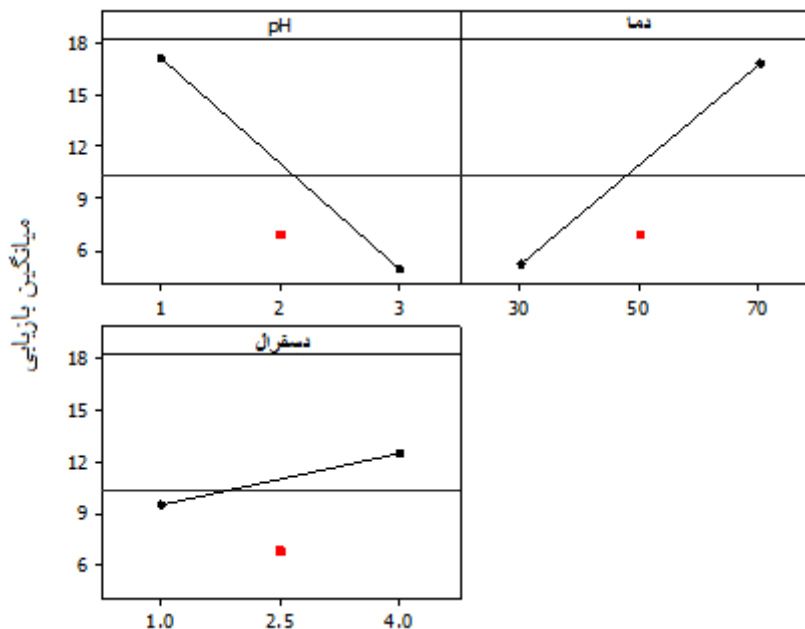
| P-value | F-value | میانگین مربعات | درجه آزادی | مجموع مربعات | |
|---------|---------|----------------|------------|--------------|-----------------|
| <0/001 | 259/732 | 214/082 | 7 | 1498/57 | مدل |
| <0/001 | 34/994 | 28/844 | 1 | 28/844 | A (اسیدبته) |
| <0/001 | 238/678 | 196/729 | 1 | 196/729 | B (دما) |
| <0/001 | 23/782 | 19/602 | 1 | 19/602 | C (غلظت دسفرال) |
| <0/001 | 249/832 | 205/923 | 1 | 205/923 | AB |
| 0/397 | 0/776 | 0/640 | 1 | 0/640 | AC |
| <0/001 | 71/933 | 59/290 | 1 | 59/290 | BC |
| <0/001 | 52/893 | 43/597 | 1 | 43/597 | AA |
| | | 0/824 | 11 | 9/07 | خطا |
| 0/403 | 0/759 | 0/640 | 1 | 0/64 | عدم برازش |
| | | 0/843 | 10 | 8/43 | خطای خالص |
| | | | 18 | | مجموع |

با توجه به جدول آنالیز واریانس مقدار P-value برای تمامی موارد به جز AC کوچک‌تر از 0/05 است. بنابراین این پارامترها در بازیابی پلاتین نقش مؤثری ایفا می‌کنند. ضریب تعیین مدل درجه 2 به دست آمده از نرم‌افزار، با $R_{adj}^2=0/98$ است که صحت مدل را تأیید می‌کند.

$$9/5437 - 14/1688 A + 0/4886 B - 2/475C + 0/0641 BC + 0/1333 AC - 1/1793AB + 4/1541A^2 \quad (2)$$

بررسی تغییر عوامل اصلی بر بازیابی پلاتین

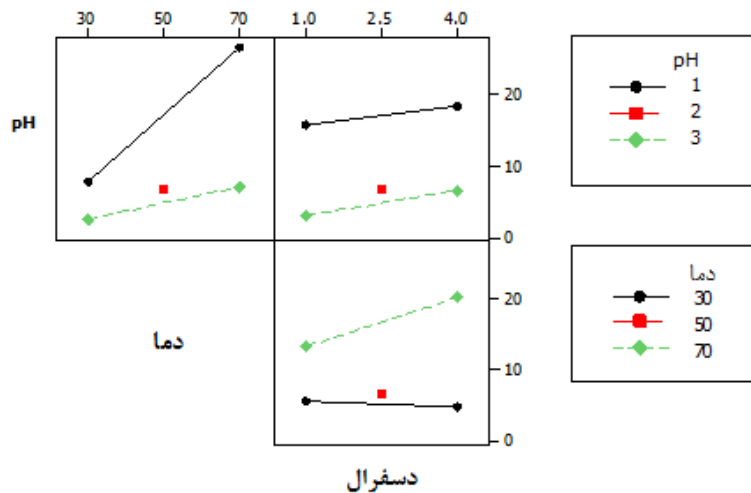
تغییرات سه پارامتر اصلی بر بازیابی پلاتین در شکل 6 نشان داده شده است. بر اساس نتایج تحلیل واریانس تغییرات هر سه پارامتر در میزان بازیابی اثرگذار است و این میزان برای دو پارامتر دما و pH بیشتر است. همان طور که مشاهده می‌شود با افزایش دما و کاهش pH بازیابی پلاتین افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده نقش مؤثر یون H^+ در فرایند بازیابی است. یون H^+ علاوه بر افزایش انحلال پلاتین و بهبود عملکرد دسفرال، با حمله به سطح پایه کاتالیست (آلومینا) و انحلال اکسید آلومینیوم به دسترسی بهتر به پلاتین و نهایتاً افزایش بازیابی کمک می‌کند. همچنین افزایش دما باعث افزایش ضریب نفوذ شده و تحرک و انتقال مواد استخراج‌گر به سطح کاتالیست را افزایش می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد تغییر غلظت دسفرال بر بازیابی پلاتین مؤثر است و افزایش غلظت دسفرال باعث افزایش میزان بازیابی می‌شود. با توجه به جدول 3 بخش قابل توجهی از کاتالیست از آلومینیوم در پایه کاتالیست تشکیل شده است و بر اساس جدول 1 دسفری اکسامین بی ثابت پایداری و میل ترکیبی بالاتری با آلومینیوم نسبت به پلاتین دارد و حضور آلومینیوم به عنوان یک عامل مزاحم برای تشکیل کمپلکس دسفری اکسامین بی با پلاتین است. تاثیر کمتر دسفرال بر بازیابی پلاتین نسبت به دو عامل دیگر را نیز باید با توجه به همین مساله تفسیر کرد. نتایج نشان می‌دهند که بیشترین بازیابی در pH برابر 1 و دمای 70 درجه سانتی‌گراد و غلظت دسفرال 4 گرم بر لیتر به میزان حدود 30% حاصل شده است.



شکل 6. تأثیر عوامل اصلی بر بازیابی پلاتین توسط دسفری اکسامین بی

اثر برهم‌کنشی عوامل بر بازیابی پلاتین

اثر برهم‌کنشی سه پارامتر مورد بررسی بر بازیابی پلاتین در شکل 7 ارائه شده است. بیشترین برهم‌کنش مربوط به دما و pH است بدین‌صورت که با افزایش دما تاثیر مثبت pH بر بازیابی تشدید می‌شود و این اثر در مقادیر pH کمتر شدیدتر است. به عبارت دیگر اثر یون H^+ در بازیابی پلاتین در دمای $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ مؤثرتر از دمای $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ است. از یکسان بودن تقریبی شیب خطوط pH ثابت، برحسب افزایش غلظت دسفرال می‌توان دریافت pH و غلظت دسفرال باهم برهم‌کنش قابل ملاحظه‌ای ندارند. از شکل برهم‌کنش دما و غلظت دسفرال مشخص است که این دو پارامتر برهم‌کنش داشته و میزان بازیابی در دمای $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ با افزایش غلظت افزایش می‌یابد اما در دمای $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ این افزایش تأثیر چندانی در میزان بازیابی ندارد. این مساله نشان می‌دهد تشکیل کمپلکس پلاتین با دسفری‌اکسامین بی در دمای $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ درجه بهتر از دمای $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ انجام می‌پذیرد. در حقیقت دمای بالاتر به تامین انرژی لازم برای جدایش پلاتین از توده کاتالیست و تشکیل کمپلکس محلول در محیط آبی کمک می‌کند و همین باعث می‌شود که غلظتهای بالاتر دسفرال در دماهای بالا تاثیر مثبت خود بر بازیابی پلاتین را نشان دهند.



شکل 7. تأثیر برهم‌کنش عوامل اصلی بر بازیابی پلاتین توسط دسفری‌اکسامین بی

مقایسه نتایج با سایر کارهای منتشر شده در زمینه استخراج پلاتین

کرامر² و همکاران [12] از ترکیب دسفری‌اکسامین بی (دسفرال) برای استخراج پلاتین و پالادیوم از سنگ معدن کم عیار آن استفاده کردند و پس از یک مرحله استخراج اسیدی سنگ معدن، با به کار بردن این ترکیب در مرحله دوم استخراج، بازیابی پلاتین را افزایش دادند. نتایج بدست آمده برای فروشویی پلاتین در

² Kraemer

تحقیقات آنها حدود 30 درصد گزارش شده است که با نتایج بدست آمده برای پلاتین در این پژوهش هم خوانی دارد. مطالعات مختلفی روش فروشویی زیستی برای استخراج فلزات از کاتالیست های مستعمل را بررسی کرده اند [13-16]. به طور مثال معتقد و همکاران [17] با استفاده از باکتری *Bacillus megaterium*³ به عنوان باکتری تولید کننده سیانید برای انحلال پلاتین و رنیوم از کاتالیست مستعمل پالایشگاهی استفاده کردند. روش سطح پاسخ برای مطالعه اثرات اصلی و متقابل بین دو پارامتر مؤثر اصلی شامل غلظت گلايسين اوليه و چگالی توده به کار برده شده است و بیشترین بازیابی پلاتین و رنیوم به ترتیب 15/7% و 98% در شرایط بهینه 12/8 g/l غلظت اوليه گلايسين و چگالی توده 40 گرم بر لیتر بعد از 7 روز به دست آمده است. این در حالی است که در این پژوهش بیشترین بازیابی به کمک ترکیب دسفری اکسامین بی در pH برابر 1 و دمای 70 درجه سانتی گراد و غلظت دسفرال 4 گرم بر لیتر به میزان حدود 30% در مدت زمان 6 ساعت برای چگالی توده کاتالیست 10 گرم بر لیتر به دست آمد که نشان دهنده تاثیر مناسب دسفرال بر فروشویی زیستی پلاتین است.

نتیجه گیری

در این پژوهش نقش ترکیبات ساییدروفور و یه طور خاص دسفری اکسامین بی (دسفرال) در استخراج پلاتین از کاتالیست های مستعمل برای به کارگیری میکروارگانیسیم های تولیدکننده آن در فرایندهای فروشویی زیستی با توجه به مزایای آن نسبت به روش های متداول دیگر برای استخراج پلاتین از کاتالیست های مستعمل مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس نتایج به دست آمده دسفری اکسامین بی در استخراج پلاتین از کاتالیست مؤثر است به طوری که در pH برابر 1 و دمای 70 درجه سانتی گراد و غلظت دسفرال 4 گرم بر لیتر بازیابی پلاتین به میزان حدود 30% حاصل شده است. بنابراین می توان از این ترکیب و یا ساییدروفورهای مشابه تولیدی توسط میکروارگانیسیم ها به عنوان یک عامل کمکی در فرایند فروشویی زیستی پلاتین استفاده کرد.

تشکر و قدردانی

از مدیریت پژوهش و فناوری شرکت ملی پالایش و پخش فراورده های نفتی ایران که حمایت مالی این پروژه را بر عهده داشتند سپاسگزاری می شود.

منابع

- [1] L. Lloyd, Handbook of industrial catalysts, Springer Science & Business Media, 2011.
 [2] F. Reith, S. Campbell, A. Ball, A. Pring, G. Southam, Platinum in Earth surface environments, Earth-Science Reviews, 131 (2014) 1-21.

³Bacillus megaterium



- [3] C.H. Bartholomew, Mechanisms of catalyst deactivation, *Applied Catalysis A: General*, 212 (2001) 17-60.
- [4] امیری، ف.، یغمایی، س.، موسوی، م.، استفاده از روش فروشویی زیستی در سمیت زدایی و بازیابی فلزات ارزشمند از کاتالیزگرهای مستعمل، *مجله مهندسی شیمی ایران*، 9 (1388) 28-37.
- [5] I. Asghari, S. Mousavi, F. Amiri, S. Tavassoli, Bioleaching of spent refinery catalysts: A review, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19 (2013) 1069-1081.
- [6] H. Brandl, R. Bosshard, M. Wegmann, Computer-munching microbes: metal leaching from electronic scrap by bacteria and fungi, *Hydrometallurgy*, 59 (2001) 319-326.
- [7] S.R. Dahlheimer, C.R. Neal, J.B. Fein, Potential mobilization of platinum-group elements by siderophores in surface environments, *Environmental science & technology*, 41 (2007) 870-875.
- [8] M. Saha, S. Sarkar, B. Sarkar, B.K. Sharma, S. Bhattacharjee, P. Tribedi, Microbial siderophores and their potential applications: a review, *Environmental Science and Pollution Research*, 23 (2016) 3984-3999.
- [9] T. Kiss, E. Farkas, Metal-binding ability of desferrioxamine B, *Journal of inclusion phenomena and molecular recognition in chemistry*, 32 (1998) 385-403.
- [10] W. Wang, Z. Qiu, H. Tan, L. Cao, Siderophore production by actinobacteria, *Biometals*, 27 (2014) 623-631.
- [11] C. Dimkpa, Microbial siderophores: Production, detection and application in agriculture and environment, *Endocytobiosis and Cell Research*, 27 (2016) 7-16.
- [12] D. Kraemer, M. Junge, T. Oberthür, M. Bau, Improving recoveries of platinum and palladium from oxidized Platinum-Group Element ores of the Great Dyke, Zimbabwe, using the biogenic siderophore Desferrioxamine B, *Hydrometallurgy*, 152 (2015) 169-177.
- [13] F. Beolchini, V. Fonti, F. Ferella, F. Veglio, Metal recovery from spent refinery catalysts by means of biotechnological strategies, *Journal of hazardous materials*, 178 (2010) 529-534.
- [14] A. Pathak, H. Srichandan, D.-J. Kim, Fractionation behavior of metals (Al, Ni, V, and Mo) during bioleaching and chemical leaching of spent petroleum refinery catalyst, *Water, Air, & Soil Pollution*, 225 (2014) 1-10.
- [15] K.M.M. Aung, Y.-P. Ting, Bioleaching of spent fluid catalytic cracking catalyst using *Aspergillus niger*, *Journal of biotechnology*, 116 (2005) 159-170.
- [16] F. Amiri, S. Mousavi, S. Yaghmaei, Enhancement of bioleaching of a spent Ni/Mo hydroprocessing catalyst by *Penicillium simplicissimum*, *Separation and purification technology*, 80 (2011) 566-576.
- [17] M. Motaghd, S. Mousavi, S. Rastegar, S. Shojaosadati, Platinum and rhenium extraction from a spent refinery catalyst using *Bacillus megaterium* as a cyanogenic bacterium: Statistical modeling and process optimization, *Bioresource technology*, 171 (2014) 401-409.