

استخراج پلاتین از کاتالیست مستعمل واحد استایرن

محمد رضا ملک عباسلو، جعفر صادق سلطان محمد زاده، عباس جعفریزاد

تبریز-دانشگاه صنعتی سهند-دانشکده مهندسی شیمی

mrrezamalek@yahoo.com

چکیده

بازیافت فلزات با ارزش از کاتالیست های مستعمل بر اساس نوع پایه، نوع فلزات موجود و درصد فلزات همراه متغیر می باشد و انتخاب روش مناسب بر اساس این عوامل و فاکتور های اقتصادی تغییر می کند. در این تحقیق، پایه کاتالیست مورد استفاده (کاتالیست واحد استایرن) از نوع آلفا بوده بنابراین از روش مستقیم برای انحلال استفاده شده است. در این روش ابتدا اسید مناسب برای حذف فلزات همراه انتخاب و در نهایت پلاتین موجود توسط تیزاب از پایه کاتالیست استخراج گردیده است. بر اساس نتایج، با استفاده از اسید کلریدریک و تیزاب در حدود ۹۰٪ پلاتین استخراج گردیده است.

واژه های کلیدی: استخراج؛ پلاتین؛ کاتالیست مستعمل؛ تیزاب

مقدمه

بطور کلی روشهای بازیابی فلزات با ارزش از کاتالیست های مستعمل به دو گروه عمده هیدرومتالورژی (Hydrometallurgical) و پیرومتالورژی (Pyrometallurgical) تقسیم بندی می شوند، که این دو روش عمده، اساس فرآیندهای استخراج را تشکیل می دهند. فرآیندهای مختلفی نظیر فرآیند استخراج سیانیدی، Gemini، فرآیندهای تیزاب (Aqua regia) و فرآیند انحلال در اسیدهای مختلف و عملیات Leaching و فرآیند تغییر فاز پایه، فرآیند کلریناسیون، فرآیندهای استفاده از سیستم های تعویض یونی جامد - مایع

(Liquid-Soild Ion Exchange)، فرآیندهای

سمتاسیون، الکترولیز و احیاء جهت استخراج وخالص سازی فلزات گروه پلاتینی (PGM) کاربرد دارند. کاتالیست واحد استایرن از نظر ساختار از نوع آلفا می باشد بنابراین این پایه در مقابل اسیدها مقاوم است و برای جداسازی پلاتین از پایه از روش انحلال مستقیم استفاده می شود. در این روش ابتدا جهت خارج ساختن فلزات مزاحم اسید مناسب انتخاب و در ادامه پلاتین توسط تیزاب از پایه استخراج می شود [۱ و ۲ و ۳ و ۴].

۱ اندازه گیری مشخصات اولیه کاتالیست

۱-۱ اندازه گیری ترکیبات و درصد عناصر

اندازه گیری ترکیبات و درصد عناصر موجود در کاتالیست توسط روش N.A.A انجام گرفته است این روش جزو روشهای دقیق جهت اندازه گیری عناصر معدنی می باشد. درصد پلاتین موجود در کاتالیست مستعمل توسط این روش ۰/۲۵۴٪ اندازه گیری شده است.

۲-۱ اندازه گیری رطوبت کاتالیست:

در این آزمایش ۱۰ گرم از کاتالیست در یک بوتله چینی در دمای ۱۵۰C و به مدت ۳ ساعت حرارت داده شد. پس از حرارت دهی که به منظور خروج رطوبت انجام گرفت کاتالیست سریعاً به دسیکاتور منتقل شده و تا رسیدن به دمای محیط در آنجا نگهداری شد پس از سرد شدن توسط ترازوی دقیق اندازه گیری گردید. براساس وزن نهایی درصد رطوبت ۰/۹۹٪ محاسبه گردید.

۳-۱ اندازه گیری درصد کک موجود:

کاتالیست مستعمل سیاه رنگ بوده و شامل مقدار زیادی کک می باشد. جهت پاکسازی سطح کاتالیست از کک و امکان تماس بهتر اسید با سطوح کاتالیست و سایت های فلزی، کاتالیست در حرارت مناسب و جریان هوا اکسید گردید. برای این منظور مقدار ۱۰ گرم کاتالیست تا ۱۲۰ mesh خرد گردید. و سپس در داخل یک بوتله چینی در دمای ۵۰۰C و به مدت ۸ ساعت در کوره لوله ای (Hereous RO) حرارت داده شد. جهت اکسیداسیون بهتر در طی فرآیند اکسیداسیون جریان هوا توسط یک دمنده به داخل کوره هدایت گردید. براساس نتایج حاصله درصد کک موجود در کاتالیست ۱۰/۵٪ می باشد. این آزمایش در مرحله تکرار گردید و نتیجه حاصله میانگین اعداد می باشد.

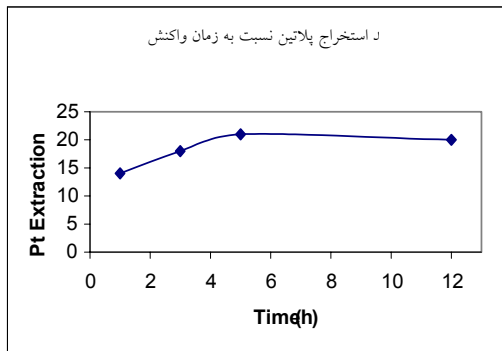
۲ استخراج پلاتین از پایه و انتقال آن به فاز مایع:

۱-۲ کک زدایی از کاتالیست

در تمامی مراحل فرایند بازیافت پلاتین که در قسمت های آینده خواهد آمد نیاز به کک زدایی از کاتالیست و احیای سایت های فلزی اکسید شده می باشد. بنابراین جهت تامین کاتالیست مورد نیاز، مقدار ۷۵۰ گرم از کاتالیست مستعمل توسط آسیاب خرد گردیده و در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد و به مدت ۸ ساعت حرارت داده شد. جهت بهبود فرایند اکسیداسیون کک هوا توسط دمنده به داخل کوره الکتریکی هدایت گردید. پس از آن جهت احیای سایت های فلزی اکسید شده کاتالیست، از اسید فرمیک استفاده گردید. مقدار ۶۰۰ گرم از کاتالیست کک زدایی شده در حضور ۱/۵ لیتر اسید فرمیک و در دمای ۴۵ درجه سانتی گراد و به مدت ۳۰ دقیقه به هم زده شد. پس از اتمام زمان واکنش، کاتالیست توسط صافی جدا شده و توسط آب داغ در سه مرحله شستشو گردید. از این کاتالیست کک زدایی شده در تمامی مراحل آزمایشات استفاده گردید.

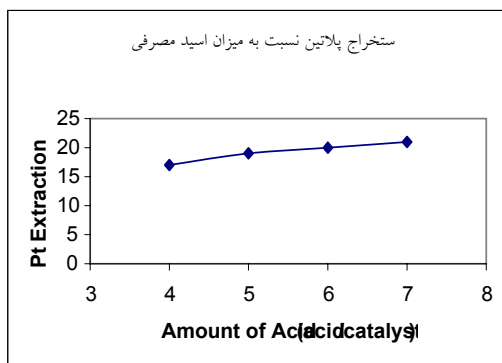
۲-۲ استخراج توسط اسید سولفوریک

در این آزمایشات روش کلی کار به شرح زیر می باشد. ابتدا مقدار ۵ گرم از کاتالیست کک زدایی شده توزین و در یک بالون ریخته شد مقدار مشخص اسید سولفوریک (در غلظت های متفاوت) به کاتالیست اضافه گردید. فرآیند به همراه اختلاط تا دمای جوش محلول گرم گردید. (واکنش به همراه رفلاکس بخار آب انجام گرفت) پس از گذشت زمان معین، ذرات جامد کاتالیست توسط صافی از محلول جدا گردید. جهت اطمینان از شستشو کامل، ذرات جامد سه بار توسط آب داغ شستشو گردید. حجم نهایی محلول زیر صافی اندازه گیری گردید جهت اندازه گیری درصد پلاتین موجود، حجم معین از محلول توسط محلول سود ۵ نرمال تا pH=8 خنثی گردید. در pH=8 ترکیبات هیدروکسید آلومینیم، آهن، مس و سایر هیدروکسیدهای نامحلول، راسب گردید. دلیل جداسازی یونهای سایر فلزات، جلوگیری از خطای ایجاد شده در اندازه گیری درصد پلاتین توسط دستگاه جذب اتمی می باشد محلول موجود توسط سانتریفیوژ



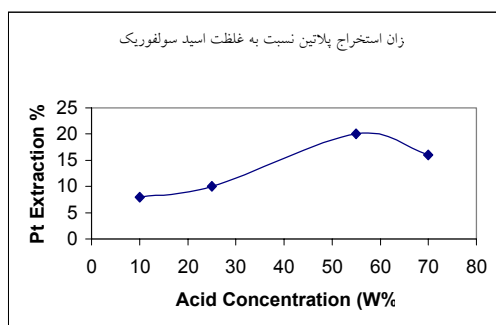
شکل ۱ میزان استخراج پلاتین نسبت به تغییرات زمان واکنش

غلظت: اسید سولفوریک ۰.۵٪
دما: ۱۴۰ درجه سانتی گراد



شکل ۲ میزان استخراج پلاتین نسبت به تغییرات مقدار اسید سولفوریک

غلظت: اسید سولفوریک ۰.۵٪
دما: ۱۴۰ درجه سانتی گراد
زمان: ۵ ساعت



شکل ۳ میزان استخراج پلاتین نسبت به تغییرات غلظت اسید سولفوریک

دما: ۱۴۰ درجه سانتی گراد
زمان: ۵ ساعت

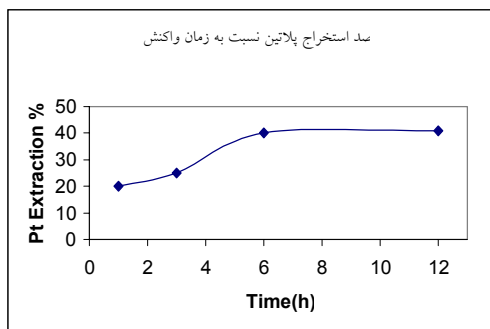
از رسوب جدا گردید و درصد پلاتین آهن و مس توسط دستگاه جذب اتمی اندازه گیری گردید. درصد یونهای Cu, Fe, نیز توسط دستگاه جذب اتمی در محلول اصلی اندازه گیری گردید. نتایج در شکل های ۱ و ۲ و ۳ و ۴ و ۵ برای غلظت های متفاوت و زمانهای متفاوت آورده شده است.

نمودار شماره ۱ تاثیر زمان واکنش بر میزان استخراج پلاتین از کاتالیست را نشان می دهد. نمودار به وضوح نشان می دهد که تغییرات درصد استخراج تا ۵ ساعت ادامه می یابد و بعد از آن ثابت باقی می ماند.

نمودار ۲ تغییرات میزان استخراج پلاتین را نسبت به مقدار اسید سولفوریک را نشان می دهد بر اساس نتایج به دست آمده تغییرات چشمگیری نسبت به مقدار کاتالیست در ۵ تا ۷ برابر کاتالیست وجود ندارد و میزان استخراج از ۱۷ تا ۲۱ درصد تغییر می کند.

نمودار ۳ تغییرات درصد استخراج پلاتین نسبت به غلظت اسید سولفوریک را نشان می دهد بر اساس نتایج بدست آمده حداکثر فعالیت در محدوده ۵۵ درصد اسید سولفوریک می باشد. نمودار ۴ میزان آلودگی محلول به یون آهن را نشان می دهد از آنجاییکه غلظت یونها تابع حجم محلول می باشد بنابراین میزان حضور یونها بصورت نسبت یون آهن به یون پلاتین آورده شده است. نمودار ۴ حداکثر مقدار نسبت Fe/Pt به ترتیب مربوط به غلظتهای ۲۵ و ۵۵ درصد اسید می باشد لذا با توجه به اینکه مقدار استخراج پلاتین در اسید ۵۵ درصد بیشتر می باشد بنابراین در این غلظت حداکثر مقدار آهن از پایه استخراج گردیده است.

نمودار ۵ میزان استخراج مس از پایه کاتالیست نشان می دهد. بر اساس نمودار مذکور حداکثر نسبت مس به پلاتین در غلظت ۵۵ درصد وزنی اسید حاصل می گردد.

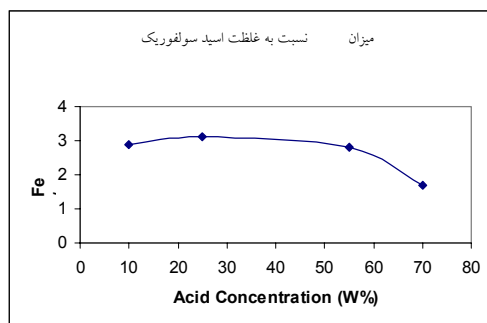


شکل ۶ میزان استخراج پلاتین نسبت به تغییرات

زمان واکنش

غلظت اسید کلریدریک: ۳۷٪

دما: ۹۰ درجه سانتی گراد



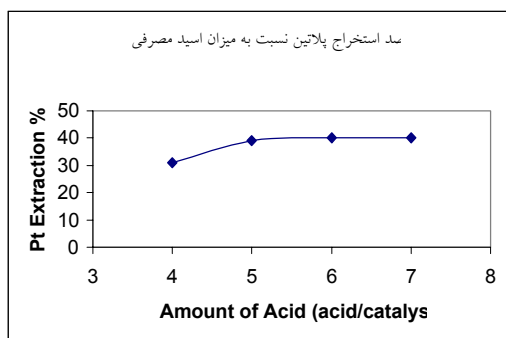
شکل ۴ میزان Fe/Pt نسبت به تغییرات غلظت

اسید سولفوریک

غلظت: اسید سولفوریک ۵۵٪

دما: ۱۴۰ درجه سانتی گراد

زمان: ۵ ساعت



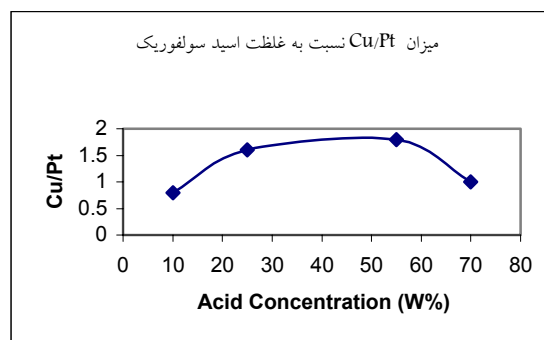
شکل ۷ میزان استخراج پلاتین نسبت به تغییرات

مقدار اسید کلریدریک

غلظت اسید کلریدریک: ۳۷٪

دما: ۹۰ درجه سانتی گراد

زمان: ۶ ساعت



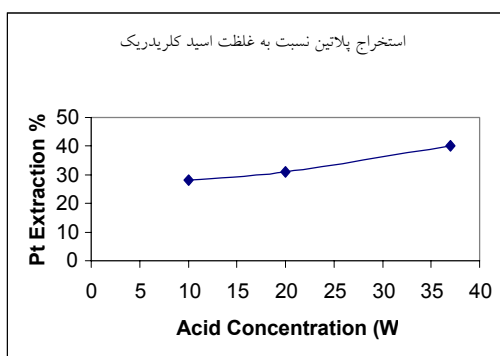
شکل ۵ میزان Cu/Pt نسبت به تغییرات غلظت

اسید سولفوریک

غلظت: اسید سولفوریک ۵۵٪

دما: ۱۴۰ درجه سانتی گراد

زمان: ۵ ساعت



شکل ۸ میزان استخراج پلاتین نسبت به تغییرات

غلظت اسید کلریدریک

دما: ۹۰ درجه سانتی گراد

زمان: ۶ ساعت

۲-۳ تاثیر اسید کلریدریک بر کاتالیست

در این آزمایش تاثیر اسید کلریدریک بر کاتالیست در غلظت‌های مختلف بر روی کاتالیست بررسی شده است. مقدار ۵ گرم از کاتالیست خرد شده تا ۱۲۰ mesh که قبلاً در دمای ۵۰۰C کک زدایی شده توزین و در یک بالون ریخته و مقدار مشخص اسید کلریدریک در غلظت‌های متفاوت به آن اضافه گردید. کاتالیست به همراه اسید کلریدریک به همراه اختلاط تا دمای ۹۰ درجه سانتی گراد حرارت داده شد. واکنش به همراه رفلاکس انجام گرفت.

گردید. درصد فلزات آهن و مس توسط دستگاه جذب اتمی در محلول اصلی اندازه گیری شد.

نتایج مربوط در شکل های ۶ و ۷ و ۸ و ۹ و ۱۰ در غلظت های متفاوت و در زمانهای مختلف آورده شده است.

نمودار ۶ تغییرات درصد استخراج پلاتین نسبت به زمان واکنش را نشان می دهد براساس نمودار تغییرات درصد استخراج پلاتین بعد از ۶ ساعت تقریباً ثابت باقی می ماند. بنابراین زمان ۶ ساعت برای انجام واکنش اسید کلریدریک انتخاب گردید.

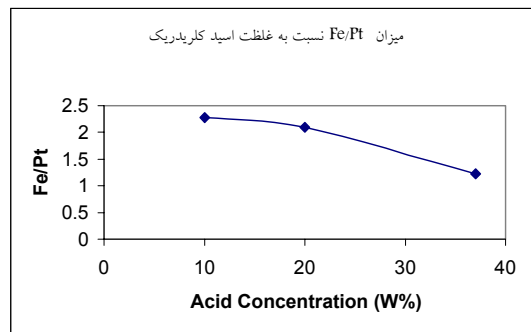
نمودار ۷ تغییرات وزن اسید مصرفی نسبت به درصد استخراج پلاتین را نشان می دهد براساس نتایج بدست آمده درصد استخراج تا نسبت ۵ اسید/کاتالیست تغییر کرده و بعد از آن ثابت باقی می ماند.

نمودار ۸ تغییرات صعودی درصد استخراج پلاتین نسبت به غلظت اسید را نشان می دهد. حداکثر غلظت اسید کلریدریک می توان ۳۷٪ باشد و حداکثر درصد استخراج که ۴۰٪ می باشد در این غلظت حاصل شده است.

نمودارهای ۹ و ۱۰ نسبت یونهای مس و آهن را نسبت به پلاتین در محلول نشان می دهد. براساس نمودار ۱۰ تغییرات نسبت Cu/Pt تقریباً ثابت بوده و بازای افزایش استخراج مس به همان نسبت استخراج پلاتین افزایش یافته است.

۲-۴ تاثیر اسید نیتریک بر کاتالیست

ابتدا مقدار ۵ گرم از کاتالیست کک زدایی شده توزین و در یک بالون ریخته شد مقدار مشخص اسید نیتریک (در غلظت های متفاوت) به کاتالیست اضافه گردید. فرآیند به همراه اختلاط تا دمای جوش محلول گرم گردید. (واکنش به همراه رفلاکس بخار آب انجام گرفت) پس از گذشت زمان معین، ذرات جامد کاتالیست توسط صافی از محلول جدا گردید. جهت اطمینان از شستشوی کامل، ذرات جامد سه بار توسط آب داغ شستشو گردید. حجم نهایی محلول زیر صافی اندازه گیری گردید جهت اندازه گیری درصد پلاتین موجود، حجم معین از محلول توسط محلول سود ۵



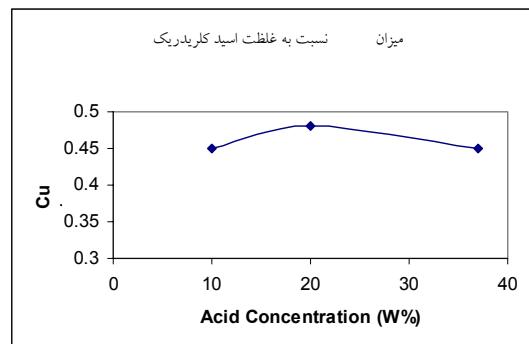
شکل ۹ مقدار Fe/Pt نسبت به تغییرات غلظت

اسید کلریدریک

غلظت: اسید کلریدریک ۳۷٪

دما: ۹۰ درجه سانتی گراد

زمان: ۶ ساعت



شکل ۱۰ مقدار Cu/Pt نسبت به تغییرات غلظت

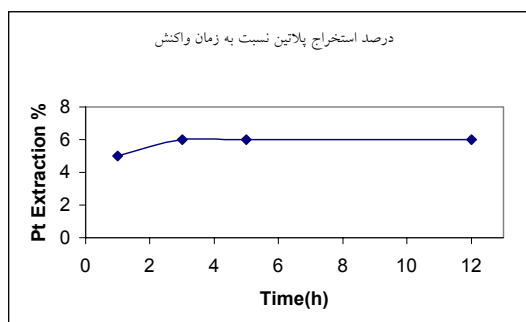
واکنش

غلظت اسید کلریدریک: ۳۷٪

دما: ۹۰ درجه سانتی گراد

زمان: ۶ ساعت

جهت ثابت نگه داشتن غلظت pH در محیط، به فاصله زمانی ۱۵ دقیقه ۵ میلی لیتر اسید کلریدریک ۳۷٪ به بالون اضافه گردید. پس از اتمام زمان واکنش، ذرات جامد توسط صافی از محلول جدا گردید. جهت اطمینان از شستشوی کامل کاتالیست روی صافی سه بار توسط مقدار مشخص آب داغ شستشو گردید. پس از اندازه گیری حجم نهایی، مقدار مشخصی از محلول جهت اندازه گیری Pt موجود در آن توسط محلول NaOH تا pH=8 خنثی گردید. رسوبات ایجاد شده پس از دو ساعت توسط سانتریفوژ جدا گردید و درصد پلاتین موجود توسط دستگاه جذب اتمی اندازه گیری

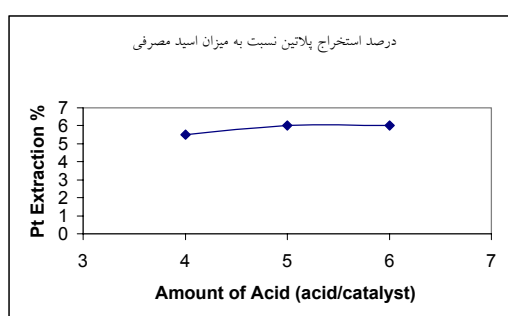


شکل ۱۱ میزان استخراج پلاتین نسبت به تغییرات

زمان واکنش

غلظت: اسید نیتریک ۱۰ مولار

دما: ۱۰۰ درجه سانتی گراد



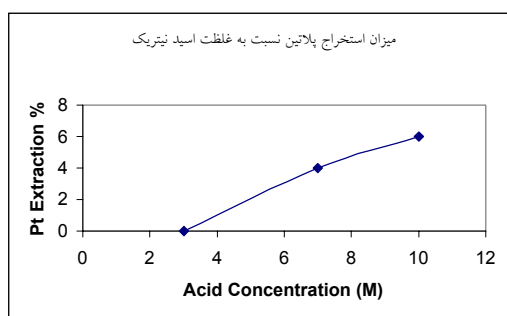
شکل ۱۲ میزان استخراج پلاتین نسبت به

مقدار اسید نیتریک

غلظت اسید نیتریک: ۱۰ مولار

دما: ۱۰۰ درجه سانتی گراد

زمان: ۳ ساعت



شکل ۱۳ میزان استخراج پلاتین نسبت به غلظت

اسید نیتریک

دما: ۱۰۰ درجه سانتی گراد

زمان: ۳ ساعت

نرمال تا pH=8 خنثی گردید. در pH=8 ترکیبات هیدروکسید آلومینیم-آهن، مس و سایر هیدروکسیدهای نامحلول، راسب گردید. دلیل جداسازی یونهای سایر فلزات جلوگیری از خطای ایجاد شده در اندازه گیری درصد پلاتین توسط دستگاه جذب اتمی می باشد محلول موجود توسط سانتریفیوژ از رسوب جدا گردید و درصد پلاتین، آهن و مس توسط دستگاه جذب اتمی اندازه گیری گردید. درصد یونهای Cu, Fe نیز توسط دستگاه جذب اتمی در محلول اصلی اندازه گیری گردید. نتایج در شکل های ۱۱ و ۱۲ و ۱۳ و ۱۴ و ۱۵ برای غلظت های متفاوت و زمانهای متفاوت آورده شده است.

نمودار ۱۱ درصد استخراج پلاتین توسط اسید نیتریک را در زمانهای مختلف نشان می دهد. براساس نمودار مذکور حداکثر درصد استخراج در مدت زمان سه ساعت حاصل می گردد و بعد از آن تغییرات بسیار ناچیز می باشد.

براساس نمودار ۱۲ میزان فعالیت اسید نیتریک تابع چندانی از مقدار آن ندارد و در مقادیر ۴ و ۵ و ۶ برابر وزن کاتالیست تغییر چندانی نشان نمی دهد.

نمودار ۱۳ درصد استخراج پلاتین در غلظت های متفاوت اسید نیتریک را نشان می دهد. براساس نتایج حاصله در غلظت سه مولار غلظت پلاتین در محلول در حدود صفر می باشد و حداکثر مقدار آن در ۱۰ مولار در حدود ۶ درصد بدست آمده است.

نمودارهای ۱۴ و ۱۵ غلظت یونهای آهن و مس را در محلول نشان می دهد. از آنجائیکه مقدار استخراج پلاتین توسط اسید نیتریک بسیار کم است لذا نسبت Cu/Pt , Fe/Pt بیانگر استخراج کم آهن و مس توسط اسید نیتریک می باشد.

مشخص از تیزاب به کاتالیست اضافه گردید و در زمانهای مختلف و در دمای جوش محلول حرارت داده شد پس از اتمام واکنش، ذرات جامد توسط صافی از محلول جدا گردید. و سه بار توسط آب داغ شستشو گردید. حجم محلول زیر صافی اندازه گیری شد. حجم معین از محلول زیر صافی توسط سود تا $\text{pH}=8$ خنثی گردید. پس از دو ساعت رسوبات ایجاد شده جدا شده و درصد پلاتین آهن و مس توسط دستگاه جذب اتمی اندازه گیری گردید. درصد مس و آهن در محلول اصلی نیز اندازه گیری شد. نتایج بصورت شکل ۱۶ و ۱۷ و ۱۸ و ۱۹ و ۲۰ می باشد.

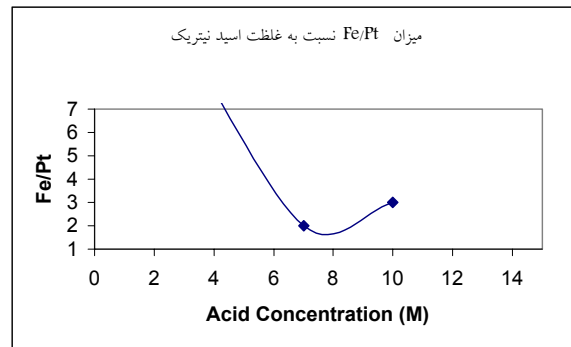
نمودار ۱۶ تغییرات درصد استخراج پلاتین را در زمانهای متفاوت براساس غلظت های اولیه اسید سولفوریک نشان می دهد. براساس نتایج نشان داده شده درصد استخراج پلاتین بعد از ۶ ساعت تغییرات چندانی ندارد.

براساس نمودار ۱۷ مقدار استخراج پلاتین تابعیت شدیدی از مقدار تیزاب نشان نمی دهد میزان استخراج در ۵ برابر مقدار کاتالیست ثابت می ماند. نمودار ۱۸ مقدار ماکزیمم استخراج مربوط به کاتالیستی نشان می دهد که مرحله اول با اسید سولفوریک ۵۵٪ وزنی واکنش داشته است.

نمودارهای ۱۹ و ۲۰ میزان آلودگی محلول به یونهای آهن و مس را نشان می دهد. براساس نمودار ۱۹ حداقل نسبت $\frac{Fe}{Pt}$ در مورد کاتالیستی دیده می شود که در مرحله اول اسید سولفوریک ۵۵٪ درصد وزنی واکنش داشته است. دلیل آن خروج عمده محتوی آهن در مرحله اول می باشد.

۲-۶ تاثیر متوالی اسید کلریدریک و تیزاب

۱۰ گرم کاتالیست که قبلاً کک زدایی شده بود توزین شده و به همراه ۲۵ گرم اسید کلریدریک ۳۷٪ در یک بالون ریخته شده و به همراه هم زن تا دمای جوش محلول و به مدت ۵ ساعت حرارت داده شد پس از اتمام واکنش ذرات کاتالیست توسط صافی از محلول جدا گردید. ذرات جامد کاتالیست خشک شده و توزین گردید. در ادامه واکنش تیزاب بر روی کاتالیست انجام گرفت. مقدار ۲۵ گرم تیزاب مخلوط

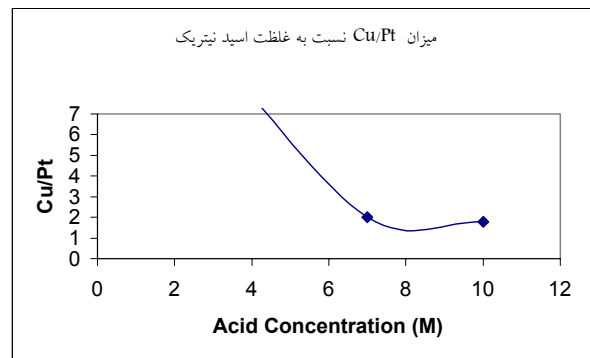


شکل ۱۴ مقدار Fe/Pt نسبت به تغییرات غلظت

اسید نیتریک

غلظت: اسید نیتریک ۱۰ مولار

دما: ۱۰۰ درجه سانتی گراد



شکل ۱۵ مقدار Cu/Pt نسبت به تغییرات غلظت

اسید نیتریک

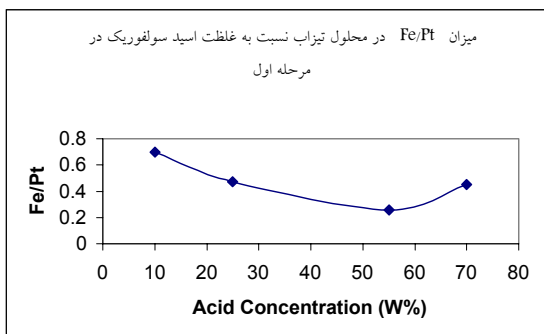
غلظت: اسید نیتریک ۱۰ مولار

دما: ۱۰۰ درجه سانتی گراد

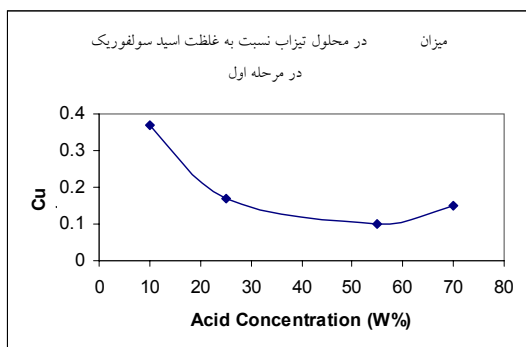
زمان: ۳ ساعت

۲-۵ تاثیر متوالی اسید سولفوریک و تیزاب

مقدار ۵ گرم از کاتالیست (کک زدایی شده) به همراه ۲۰ گرم اسید سولفوریک ۵۵٪ در دمای ۱۴۰ درجه سانتیگراد به مدت ۵ ساعت حرارت داده شد پس از اتمام واکنش ذرات جامد کاتالیست توسط صافی از محلول جدا گردید. ذرات جامد کاتالیست خشک شده و توزین گردید. در ادامه واکنش تیزاب بر روی کاتالیست انجام گرفت. مقدار



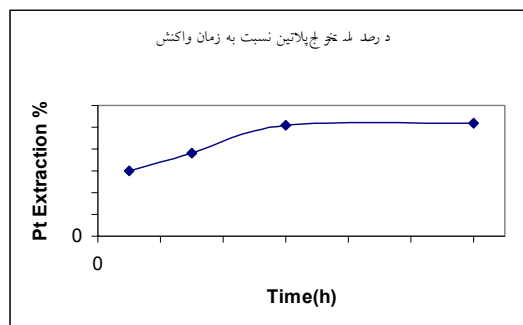
شکل ۱۹ میزان آلودگی محلول به آهن نسبت به غلظت اسید سولفوریک در مرحله اول
زمان: ۶ ساعت



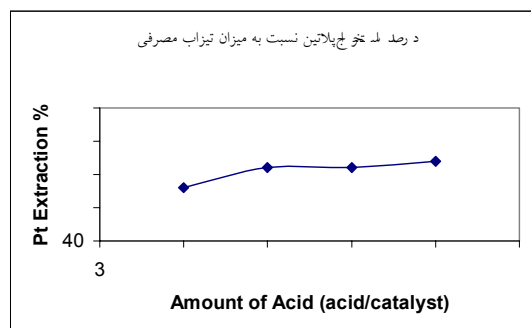
شکل ۲۰-۲ میزان آلودگی محلول به مس نسبت به غلظت اسید سولفوریک در مرحله اول
زمان: ۶ ساعت

شده و در دمای جوش محلول به همراه اختلاط و به مدت ۶ ساعت حرارت داده شد. ذرات جامد توسط صافی از محلول جدا گردید. حجم معینی از محلول زیر صافی توسط محلول سود به $\text{pH}=8$ رسانده شد. پس از دو ساعت رسوبات ایجاد شده توسط سانتریفیوژ جدا شده و درصد پلاتین و آهن و مس توسط دستگاه جذب اتمی اندازه گیری گردید. درصد فلزات آهن و مس در محلول اولیه نیز اندازه گیری گردید. نتایج بصورت شکل ۲۱ و ۲۲ و ۲۳ آورده شده است.

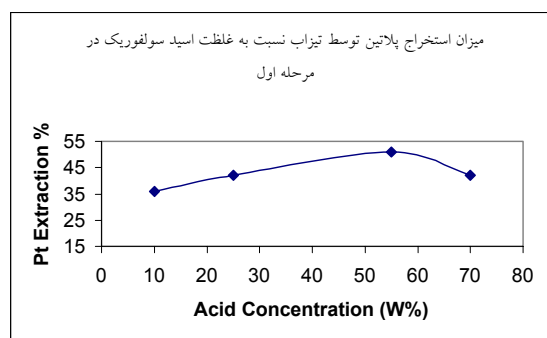
نمودار ۲۱ تغییرات میزان استخراج پلاتین توسط تیزاب را نشان می دهد. در این نمودار تغییرات درصد استخراج نسبت به غلظت اسید کلریدریک در مرحله اول را، صعودی و خطی نشان می دهد و استخراج پلاتین معادل ۴۹٪ در ۵ برابر



شکل ۱۶ درصد استخراج پلاتین توسط تیزاب نسبت به زمان واکنش



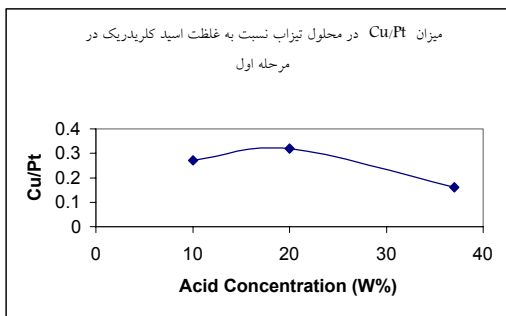
شکل ۱۷ درصد استخراج پلاتین نسبت به میزان تیزاب مصرفی
زمان: ۶ ساعت



شکل ۱۸ درصد استخراج پلاتین نسبت به غلظت اسید سولفوریک در مرحله اول
زمان: ۶ ساعت

میزان کاتالیست از تیزاب و در مدت زمان ۶ ساعت بدست آمده است.

نمودارهای ۲۲ و ۲۳ میزان آلودگی محلول را به یونهای آهن و مس را نشان می‌دهد براساس نمودار ۲۳ حداقل مقدار نسبت $\frac{Fe}{Pt}$ در مورد کاتالیستی که در مرحله اول با اسید کلریدریک ۳۷٪ درصد وزنی واکنش داده بود نشان می‌دهد. دلیل حداقل بودن این مقدار حذف عمده ترکیبات آهن در مرحله اول واکنش می‌باشد.

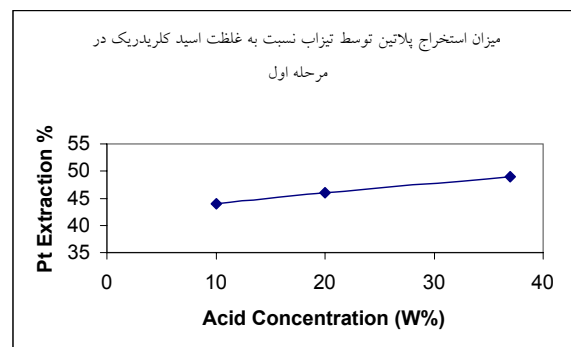


شکل ۲۳ آلودگی محلول به مس نسبت به غلظت اسید کلریدریک در مرحله اول
زمان: ۶ ساعت

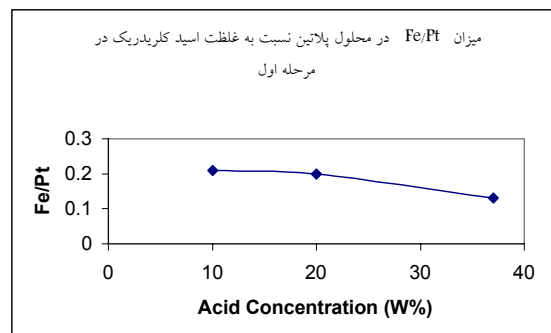
۷-۲ تاثیر متوالی اسید نیتریک و تیزاب

مقدار ۵ گرم از کاتالیست (کک زدایی شده) به همراه ۲۰ گرم اسید نیتریک ۱۰ مولارد در دمای جوش محلول به مدت ۳ ساعت حرارت داده شد پس از اتمام واکنش ذرات جامد کاتالیست توسط صافی از محلول جدا گردید. ذرات جامد کاتالیست خشک شده و توزین گردید. در ادامه، واکنش تیزاب بر روی کاتالیست انجام گرفت. مقدار ۵ برابر وزن کاتالیست تیزاب به کاتالیست اضافه گردید و به مدت ۶ ساعت و در دمای جوش محلول حرارت داده شد پس از اتمام واکنش، ذرات جامد توسط صافی از محلول جدا گردید و سه بار توسط آب داغ شستشو گردید. حجم محلول زیر صافی اندازه‌گیری شد. حجم معین از محلول زیر صافی توسط سود تا pH=8 خنثی گردید. پس از دو ساعت رسوبات ایجاد شده جدا شده و درصد پلاتین آهن و مس توسط دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری گردید. درصد مس و آهن در محلول اصلی نیز اندازه‌گیری شد. نتایج بصورت شکل ۲۴ و ۲۵ و ۲۶ می‌باشد.

نمودار ۲۴ تغییرات میزان استخراج پلاتین را توسط تیزاب بر اساس میزان غلظت اسید نیتریک در مرحله اول نشان می‌دهد. این تغییرات در محدوده ۳۸-۳۰٪ قرار دارد. حداکثر مقدار حاصله مربوط به کاتالیستی است که در مرحله اول توسط اسید نیتریک ۱۰ مولار واکنش داده است. نمودارهای ۲۵ و ۲۶ میزان آلودگی محلول را به آهن و مس نشان می‌دهد.

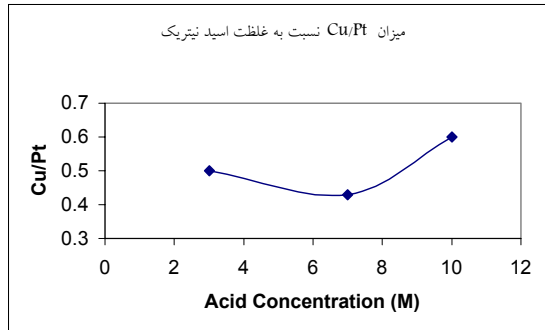


شکل ۲۱ درصد استخراج پلاتین نسبت به غلظت اسید کلریدریک در مرحله اول
زمان: ۶ ساعت



شکل ۲۲ آلودگی محلول به آهن نسبت به غلظت اسید کلریدریک در مرحله اول
زمان: ۶ ساعت

دستگاه جذب اتمی اندازه گیری شد. سپس در ادامه همین فرایند به صورت مشابه بر روی ذرات روی صافی تکرار گردید.



شکل ۲۶ مقدار آلودگی به مس نسبت به غلظت

اسید نیتریک در مرحله اول

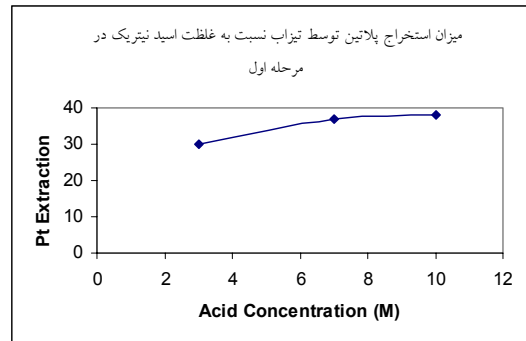
زمان: ۶ ساعت

بر اساس نتایج بدست آمده درصد استخراج پلاتین در مرحله اول ۴۸٪ و نسبت آهن به پلاتین ۰/۹۵ و نسبت مس به پلاتین ۰/۲۵ محاسبه گردید. به همین ترتیب درصد استخراج پلاتین در مرحله دوم برابر ۳۱٪ و نسبت آهن به پلاتین ۰/۴ و نسبت مس به پلاتین ۰/۱۵ اندازه گیری گردید

۳ بحث و نتیجه گیری

در آزمایشات انجام گرفته مجموعه وسیعی از اعداد و ارقام حاصل گردیده که نتیجه تهیه قریب به ۴۰۰ نمونه و ۶۰۰ مورد اندازه گیری توسط دستگاه جذب اتمی می باشد. بنابراین سعی شده است ارقام بصورت نمودار ارائه گردند. جهت انتخاب روش مناسب، بررسی و بحث در ارقام و نمودارها از اهمیت خاصی برخوردار می باشد (سه نمونه از نتایج در ضمیمه آورده شده است).

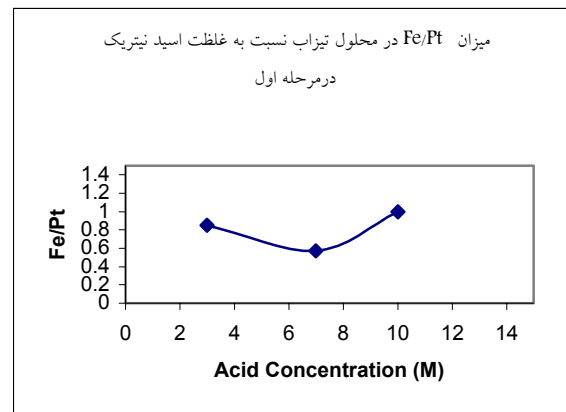
۱- براساس نتایج حاصله و نمودارهای ۱ و ۲ و ۳ بهترین شرایط برای واکنش اسید سولفوریک در مدت زمان ۵ ساعت و غلظت ۵۵ درصد وزنی اسید سولفوریک و در دمای ۱۴۰ درجه سانتی گراد صورت می گیرد.



شکل ۲۴ درصد استخراج پلاتین نسبت به غلظت

اسید نیتریک در مرحله اول

زمان: ۶ ساعت



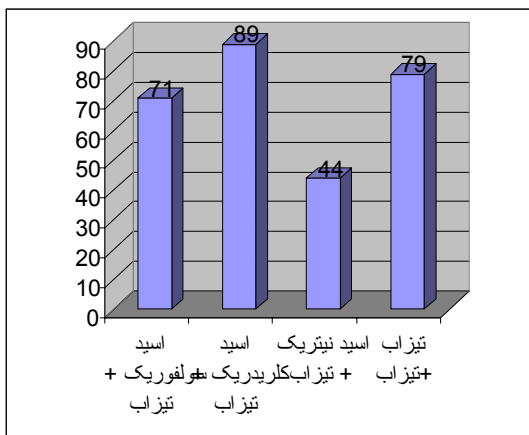
شکل ۲۵ مقدار آلودگی به آهن نسبت به غلظت

اسید نیتریک در مرحله اول

زمان: ۶ ساعت

۲-۸ استخراج پلاتین توسط تیزاب در دو مرحله

در این آزمایش تاثیر مستقیم تیزاب بر روی کاتالیست بررسی شده است. مقدار ۱۰ گرم کاتالیست (کک زدایی شده) توزین شده و با ۵۰ گرم تیزاب، به مدت ۶ ساعت در دمای جوش محلول حرارت داده شد. پس از اتمام زمان واکنش، ذرات جامد کاتالیست توسط صافی از محلول جدا شده و جهت اطمینان از شستشوی کامل ذرات روی صافی توسط آب داغ در سه مرحله شستشو گردید حجم محلول زیر صافی اندازه گیری شده و مقادیر یونهای پلاتین، آهن و مس توسط



شکل ۲۶ مقایسه کل استخراج توسط روشهای آزمایش شده

هزینه زیادی دارد از طرف دیگر استفاده از تیزاب در دو مرحله هم هزینه بیشتری دربردارد و هم محلولهای حاصله دارای آلودگی زیادتر به آهن و مس دارد. استفاده از روش اسید کلریدریک با توجه مقدار استخراج قابل توجه به عنوان روش اصلی استخراج انتخاب می گردد. اما به این مسئله باید دقت شود که محلول مرحله اول که شامل ۴۰ درصد استخراج پلاتین می باشد دارای ناخالصی زیاد می باشد. مزیت استفاده از اسید کلریدریک قابلیت بازیافت اسید کلرید اضافی از محلول توسط روش تقطیر می باشد.

مراجع

- [1] Jins. Yoo, "Metal recovery and rejuvenation of metal-loaded Catalysts", Catalyst today, 44, , PP. 27-46, 1998.
- [2] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol.A 21.
- [3] Vincet Ward, "Method for recovering metallics and non-metallics from Spent Catalysts", U.S. Patent 5030274, July 9, 1991.
- [4] Silva L. J., Bray L. A., "Catalyzed electrochemical dissolution for spent catalyst recovery", Industrial and engineering chemistry research, Vol. 32, pp. 2485-2489, 1993.

۲- نمودارهای ۶ و ۷ نشان می دهد که بهینه شرایط عملیاتی برای اسید کلریدریک در مدت زمان ۶ ساعت و غلظت ۳۷٪ وزنی اسید کلریدریک و در دمای جوش محلول و به همراه رفلاکس می باشد.

۳- براساس نتایج حاصله و نمودارهای ۱۱ و ۱۳ و ۱۴ زمان چندان تاثیری در وضعیت واکنشی نداشته و حداکثر میزان فعالیت اسید نیتریک در حدود ۱۰ مولار می باشد.

۴- هدف اصلی از انجام مرحله اول که شامل واکنش فلزات کاتالیست با اسیدهای مختلف به غیر از تیزاب می باشد، حذف فلزات ایجاد کننده ناخالصی نظیر آهن، مس، آلومینوم و سایر به غیر از پلاتین است تا اینکه در مرحله بعد محلول تیزاب دارای حداقل مقدار ناخالصی باشد و در نهایت پلاتین خالصی حاصل گردد.

۵- بررسی و انتخاب یکی از مراحل که شامل واکنش با اسید کلریدریک، اسید سولفوریک و اسید نیتریک می باشد نیاز به تحلیل تاثیر این مرحله در مقدار پلاتین حاصله در مرحله دوم و میزان ناخالصی موجود براساس نوع فرآیند مرحله اول می باشد.

اولین پارامتر در انتخاب روش حداکثر مقدار استخراج پلاتین در شرایط بهینه هر یک از اسیدها می باشد نمودار ۲۶ مجموع مقدار استخراج پلاتین توسط دو مرحله را برای هر یک از اسیدها نشان می دهد.

همانطوریکه در نمودار ۲۶ نشان داده شده است مقدار استخراج پلاتین با اسید نیتریک و تیزاب معادل ۴۴ درصد می باشد که در مقابل سه روش دیگر قابل صرف نظر باشد. در مقایسه روشهای «اسید کلریدریک + تیزاب» و «اسید سولفوریک + تیزاب» و «تیزاب در دو مرحله» باید دقت شود که روش اسید کلریدریک دارای استخراج بیشتری نسبت به «اسید سولفوریک + تیزاب» و «تیزاب در دو مرحله» دارد و از طرف دیگر جهت استخراج پلاتین از محلول اسید سولفوریک نیاز به خنثی سازی کامل محلول، افزایش محلول اسید کلریدریک و تزریق گاز کلر می باشد که نیاز به صرف