بازیافت مواد

جلسه نهم

بازیابی منابع از کاتالیست های مستعمل

بازیابی نیکل و سایر فلزات از کاتالیست

❖روش ترکیبی پیرو - هیدرومتالورژیکی

- ابتدا کاتالیست در یک کوره دوار در دمای ۳۰۰ تا ۳۵۰ درجه سانتیگراد حرارت می بیند تا هیدروکربن های جذب شده، تبخیر شوند.

- عملیات لیچینگ در سه مرحله، با استفاده از هیدروژن پراکسید و محلول سدیم کربنات انجام می شود.

$$MoS_2 + 3Na_2CO_3 + H_2O_2 + 4O_2 \rightarrow Na_2MoO_4 + 2Na_2SO_4 + H_2O + 3CO_2$$

- با استفاده از درصد جامد ۱۰ تا ۲۰ درصد، ٪۹۵ مولیبدن و ٪۸۵ وانادیوم استحصال می شود.

- در اثر استفاده از هیدروژن پراکسید بعنوان اکسید کننده، وانادیوم بصورت V_2O_5 و مولیبدن بصورت MoO_3 حل شده و سپس به سدیم وانادات و سدیم مولیبدات تبدیل می شود.

بازیابی نیکل و سایر فلزات از کاتالیست

- استخراج نیکل و آلومینیوم پایین تر از ۲ درصد است.
- با افزودن هیدروکلریک اسید و در pH=۱/۵-۲ در دمای ۸۰ تا ۹۰ درجه سانتیگراد، وانادیوم و مولیبدنیوم بصورت اکسیدی رسوب می کنند.
- جهت تفکیک دو ترکیب از هم، هر دو عنصر در محلول آمونیاک در pH=۹-۹/۵ حل می شوند و تبدیل به آمونیوم مولیبدات و آمونیوم وانادات می شوند.
- آمونیوم وانادات بعلت حلالیت کمتر نسبت به مولیبدات، با استفاده از آمونیوم کلرید رسوب می کند.
- آمونیوم مولیبدات با استفاده از هیدروکلریک اسید رسوب داده شده و پس از شستشو با نیتریک اسید و تشویه در دمای ۵۰۰ تا ۶۰۰ درجه سانتیگراد به مولیبدنیوم اکسید تبدیل می شود.

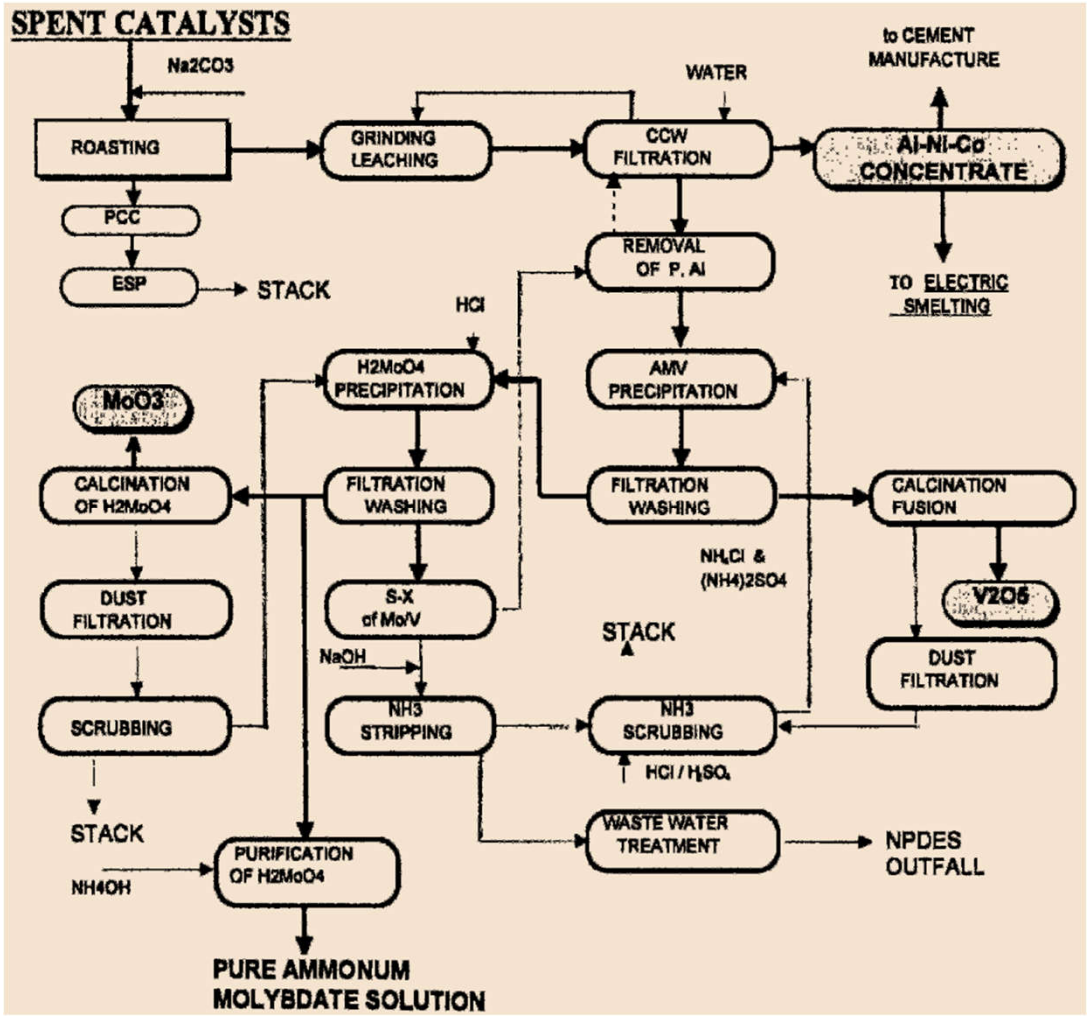
بازیابی نیکل و سایر فلزات از کاتالیست

- در روشی دیگر، کاتالیست با سدیم کربنات مخلوط شده و در کوره آتشدان چندتایی، در دمای ۷۰۰ تا ۷۵۰ درجه سانتیگراد حرارت داده می شود.
- گاز خروجی حاوی هیدروکربن های نفتی به محفظه احتراق هدایت شده و آنجا سوزانده می شود.
- مولیبدن، وانادیوم، فسفر و گوگرد در اثر حرارت و واکنش با کربنات سدیم، به نمکهای سدیمی تبدیل می شوند و آلومینا و باقی اکسیدهای فلزی بدون تغییر باقی می مانند.
- محصول تشویه، تحت عملیات لیچینگ قرار گرفته و سپس، فسفر و آرسنیک آن حذف می شوند.

بازیابی نیکل و سایر فلزات از کاتالیست

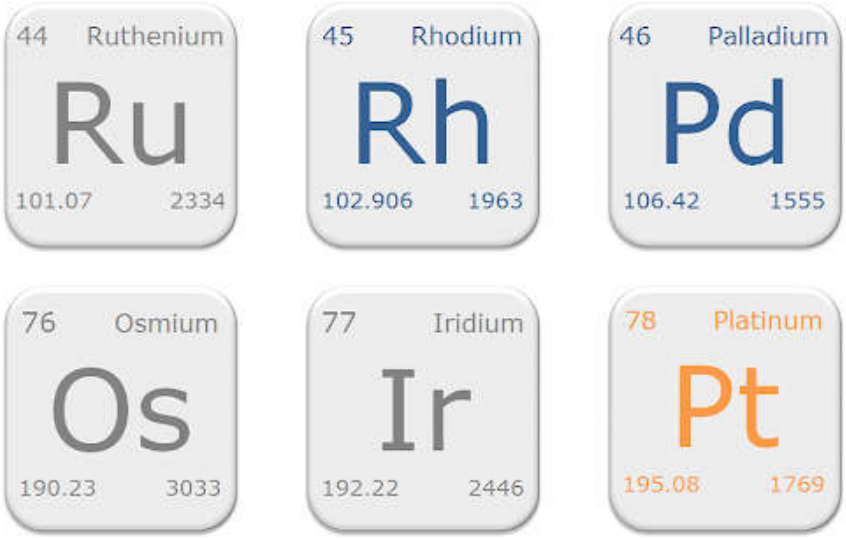
- با افزودن آمونیوم سولفات و آمونیوم کلرید، آمونیوم متاوانادات (AMV) رسوب می کند.
- رسوب حاصل در اثر کلسیناسیون در ۴۰۰ تا ۶۰۰ درجه سانتیگراد به وانادیوم پنتا اکسید تبدیل می شود.
- محلول باقی مانده با استفاده از عامل کاهنده، احیا و پس از اسیدی شدن، مولیبدیک اسید تولید می شود.
- مولیبدیک اسید پس از کلسیناسیون و واکنش با آمونیاک و نیتریک اسید به محلول آمونیوم مولیبدات خالص تبدیل می شود.
- وانادیوم و مولیبدنیوم باقیمانده در محلول با استفاده از استخراج حلالی استحصال می شود.

بازیابی نیکل از کاتالیست



بازیابی فلزات گروه پلاتین از کاتالیست

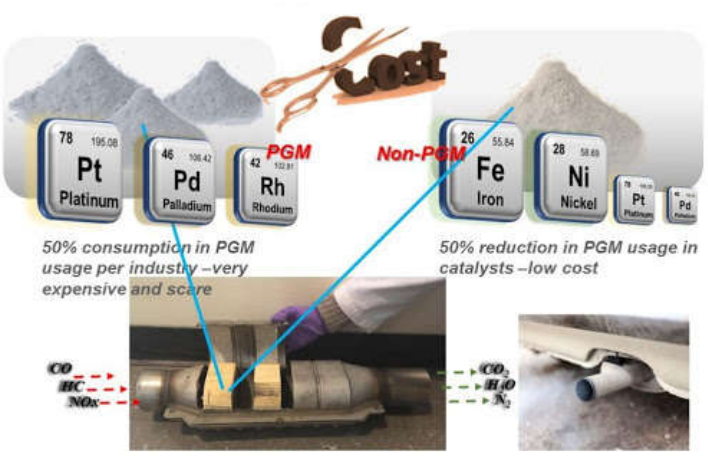
- فلزات گروه پلاتین (Platinum Group Metals, PGM) عبارتند از روتنیوم، رودیوم، پالادیوم، اوسمیوم، ایریدیوم و پلاتین.



بازیابی فلزات گروه پلاتین از کاتالیست

- این فلزات دمای ذوب بالا، مقاومت حرارتی بالا، مقاومت بالا در برابر خوردگی و ویژگی های کاتالیستی منحصر به فرد دارند.

- امروزه مبدل های کاتالیستی به منظور کاهش سطح آلاینده های هیدروکربنی خروجی از اگزوز در تمامی خودروها استفاده می شوند.



بازیابی فلزات گروه پلاتین از کاتالیست

- میزان فلزات گروه پلاتین در این کاتالیست ها عبارت است از٪۰/۰۸ پلاتین، ٪۰/۰۴ پالادیوم و ٪۰/۰۰۶ رودیوم.
- این کاتالیست ها، اکسیداسیون ترکیبات هیدروکربنی را تسریع می کنند.
- اولین مرحله در بازیابی فلزات از کاتالیست های مستعمل صنعت خودرو، جداسازی محفظه استیل آن است.

❖روش هیدرومتالورژی برای پایه کاتالیست محلول

- این روش برای پایه کاتالیست آلومینایی کاربرد دارد.

۱. خردایش تر کاتالیست تا زیر ۷۴ میکرون با استفاده از آسیای گلوله ای می باشد.

۲. کاتالیست با استفاده از سولفوریک اسید لیچ و پسماند جامد توسط اسید غلیظ هضم (Digestion) می شود.

بازیابی فلزات گروه پلاتین از کاتالیست

۳. فلزات PGM در حضور تلوریوم و آلومینیوم سمنته (Cementation) می شوند.

۴. پس از فیلتراسیون و جداسازی مواد سمنته شده، محلول حاوی آلومینیوم سولفات تبخیر و آلوم استحصال می شود.

۵. مواد سمنته شده همراه با پسماند مرحله هضم، جهت بازیابی PGM با استفاده از هیدروکلریک اسید لیچ می شوند.

- در روش دیگر، می توان پایه کاتالیست (مواد سرامیکی) را با استفاده از سولفوریک اسید حل نمود و پسماند حاوی فلزات با ارزش تغلیظ شده را در مراحل بعدی استحصال استفاده نمود.

بازیابی فلزات گروه پلاتین از کاتالیست

❖روش هیدرومتالورژی برای پایه کاتالیست نامحلول

- این روش برای پایه کاتالیست کوردیریتی (Cordierite) کاربرد دارد.

۱. خردایش تا ۲۵ میلیمتر
۲. حذف آلومینا با سولفوریک اسید رقیق
۳. سمنتاسیون PGM توسط تلوریوم و ضایعات آلومینیوم
۴. ترسیب PGM باقی مانده با استفاده از گاز SO_2 در حضور تلوریوم
۵. مخلوط کردن رسوبات مراحل ۳ و ۴ و لیچینگ PGM توسط هیدروکلریک اسید
۶. بازیابی تلوریم با استفاده از حلال آلی و ترسیب PGM از محلول

بازیابی فلزات گروه پلاتین از کاتالیست

❖ روش همجوشی پلاسما (Plasma fusion)

۱. در این فرایند، آهن و کاتالیست در دمای ۲۰۰۰ درجه سانتیگراد ذوب می شوند.

۲. فازهای سرباره و فلز به دلیل تفاوت در چگالی از هم جدا می شوند.

۳. آهن با استفاده از سولفوریک اسید لیچ شده و پسماند حاوی PGM باقی می ماند.

❖روش جمع آوری مس (Copper collection)

- مشابه روش پلاسماست با این تفاوت که دما پایین تر و شرایط احیایی کمتر است که باعث جلوگیری از احیای سیلیس می شود.

بازیابی فلزات گروه پلاتین از کاتالیست

۱. کاتالیست خرد شده و با سیلیس، آهک، اکسید آهن و فلز یا کنسانتره مس گداخته می شود.

۲. مس با استفاده از سولفوریک اسید در حضور هوا بعنوان اکسید کننده لیچ می شود.

۳. PGM از مواد باقیمانده استحصال می شود.

❖روش تبخیر فلزات

- در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد، بخارات فلز منیزیم وارد کوره شده و باعث احیای پایه کاتالیست می شود.
- کاتالیست در دمای ۶۰-۵۰ درجه سانتیگراد در تیزاب سلطانی حل شده و تا ٪۸۸ پلاتین، ٪۸۱ پالادیوم و ٪۷۲ رودیوم بازیابی می شوند.

بازیابی فلزات گروه پلاتین از کاتالیست

- مقایسه روش های گفته شده:

Process	Percent Recoveries			Advantages	Dis-advantages
	Platinum	Palladium	Rhodium		
Soluble substrate	88-94	88-96	84-88	Good recovery; cheap reagents;	Complex process, economics depends on by-products
Insoluble substrate	85-92	85-93	78-95	Low acid concentration; no salts	Decant washing less effective than filtration, poor extraction, water balance problems
Plasma Fusion	80-90	80-90	65-75	Rapid throughput, easily disposable slag	Lead emission problems, high power cost
Copper Collection	88-94	88-94	83-88	Metal product saleable, low smelting temperature, easily disposable slag	Lead emission problems, high power cost