

به نام خدا



مرکز دانلود رایگان
مهندسی متالورژی و مواد

www.Iran-mavad.com



بازیابی ترکیبات سریم و لانتانیم از کاتالیست مستعمل پالایشگاه به روش هیدرومتالورژی

اکبر حیدرپور^۱، صمد قاسمی^۲، نگار برقی لشگری^۳

چکیده

در این تحقیق، بازیابی ترکیبات سریم و لانتانیم از کاتالیست مستعمل واحد کراکینگ بستر سیال پالایشگاه توسط روش هیدرومتالورژی مورد بررسی قرار گرفت. بازیابی این عناصر از یک سو با توجه به محدودیت منابع اولیه، امری اقتصادی و از سوی دیگر حذف عناصر سنگین به دلایل زیست محیطی امری ضروری است. ابتدا آزمون انحلال با محلول اسید سولفوریک ۲ مولار، دانسیته پالپ ۱۰ درصد، در دماهای ۳۰ تا ۸۰ درجه سانتیگراد و زمان‌های مختلف ۵ تا ۱۸۰ دقیقه انجام شد. اثر دما و زمان بر انحلال ترکیبات حاوی سریم و لانتانیم بررسی شد. نتایج آزمون‌های انحلال نشان داد که با افزایش دما و زمان میزان بازیابی سریم و لانتانیم افزایش یافته و به حدود ۹۸ درصد در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد و زمان ۱۸۰ دقیقه می‌رسد. در مرحله بعد بازیابی سریم و لانتانیم از محلول حاصل از انحلال به دو روش انجام گرفت. در یک روش با افزودن هیدروکسید سدیم و افزایش pH، سولفات این فلزات به طور انتخابی رسوب داده شد. در روش دیگر از اگزالیک اسید برای رسوب اگزالات این فلزات استفاده گردید. ماکزیمم بازیابی ترکیبات لانتانیم و سریم به بالای ۹۴ درصد رسید که در این تحقیق این دو روش با همدیگر مقایسه شدند.

واژه‌های کلیدی: بازیابی، سریم، لانتانیم، کاتالیست.

۱ - مقدمه

کاتالیست‌های کراکینگ کاتالیزوری بستر سیال (Fluid Catalytic Cracking Catalysts, FCC) یکی از مهم‌ترین اجزا در فرایندهای تبدیل در پالایش بنزین هستند [۱]. کاتالیست‌های مستعمل کاربردهای متعددی دارند که می‌توان به استفاده آن‌ها در صنعت سیمان و سرامیک و نیز به عنوان یک جزء از اجزای آسفالت اشاره کرد [۲]. کاتالیست‌های FCC حاوی عناصر نادر خاکی به ویژه

^۱ استادیار، متالورژی استخراجی، دپارتمان مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه صنعتی همدان، همدان ۶۵۱۵۵، ایران

heidarpour@hut.ac.ir

^۲ استادیار، متالورژی استخراجی، دانشگاه صنعتی همدان

^۳ دانشجوی کارشناسی ارشد، متالورژی استخراجی، دانشگاه صنعتی همدان

www.iran-mavad.com

لانتانیم و سریم هستند و در این کاربردها، عناصر با ارزش موجود بازیابی نمی شوند و لازم است فرایندهایی برای بازیابی مواد استراتژیک، به ویژه عناصر خاکی نادر توسعه یابند [۳]. در سالهای اخیر بازیابی عناصر نادر خاکی، توجه بسیاری از محققان و شرکت های بزرگ را به خود جلب کرده است و مطالعات علمی بسیاری بر این موضوع تمرکز یافته است [۴ و ۵]. عناصر نادر خاکی در مواد ابررسانا، آهنربای دائمی، کاتالیست ها، فولادهای خاص، کاتالیست ها و پودرهای پولیش استفاده شده اند [۶ و ۷]. در کاتالیست های FCC اکسیدهای نادر خاکی روی سطح زئولیت قرار گرفته و ساختار زئولیت را پایدار و اثر مخرب وانادیم را کم می کنند [۸].

بازیافت لانتانیدها و پلاتین (یا دیگر فلزات نجیب) از کاتالیست های مصرفی به طور پیش رونده افزایش یافته است [۹]. در روش هیدرومتالورژی، ابتدا کاتالیست در محلولی اسیدی قرار گرفته تا عناصر نادر خاکی انحلال یافته و وارد فاز آبی شده و سپس بازیابی به روش رسوب شیمیایی یا استخراج حلالی انجام می گیرد [۱۰].

ترکیب های خاکی نادر با استفاده از عوامل رسوب دهنده مانند نمک های قلیایی یا کربنات های قلیایی، آمونیا، هیدروکسید آمونیم، کربنات آمونیم، مخلوطی از دی اکسید آمونیا/کربن، یا هیدروکسیدهای قلیایی فلزی بازیابی شده اند تا کربنات ها یا هیدروکسیدهای خاکی نادر را تشکیل دهند [۱۱]. ترسیب عناصر خاکی نادر توسط اسید اگزالیک نیز انجام شده که سه بخش مهم شامل نیاز استوکیومتری بیشتر، اسید اضافی برای رسیدن به ترسیب کامل، و ترسیب و کمپلکس سازی دارد [۱۲]. در روش استخراج حلالی، استخراج کننده های آلی بسیاری در استخراج این عناصر، مورد بررسی قرار گرفته اند [۱۳ و ۱۴ و ۱۵]. در این مطالعه انحلال کاتالیست های مستعمل پالایشگاه اراک در اسید سولفوریک و بازیابی ترکیب های لانتانیم و سریم توسط رسوب دهی شیمیایی بررسی شد. اثر دما و زمان بر میزان انحلال و پارامترهای مؤثر بر رسوب ترکیب های لانتانیم و سریم توسط اسید اگزالیک و NaOH بررسی شد.

۲- مواد و روش آزمایش

کاتالیست FCC مستعمل از پالایشگاه نفت اراک تهیه شد. برای انحلال از اسید سولفوریک مرک ۹۸٪ و برای رسوب دهی از هیدروکسید سدیم (NaOH) مرک و اسید اگزالیک دی هیدراته ($H_2C_2O_5 \cdot 2H_2O$) مرک استفاده شد. آنالیز عنصری پودر کاتالیست توسط فلورسانس اشعه ایکس (XRF) مدل Philips, Pw-1480 انجام شد. آنالیز لانتانیم و سریم با استفاده از آنالیز پلاسما

جفت شده القایی (Inductively Coupled Plasma analysis, ICP) انجام گرفت. آزمایش های انحلال در یک بشر یک لیتری همراه با یک هیتر و همزن انجام شد. غلظت اسید سولفوریک از ۲۵ تا ۱۹۶ گرم بر لیتر اسید، دانسیته پالپ (جرم ماده جامد در ۱ لیتر محلول) ۳٪ تا ۱۶٪، زمان انحلال از ۵ تا ۱۸۰ دقیقه و دمای آزمایش از ۳۵ تا ۸۰ درجه سانتیگراد متغیر بود. سرعت همزن نیز در ۳۰۰ دور بر دقیقه انتخاب شد. میزان بازیابی برای لانتانیم و سریم نیز بر اساس معادله زیر بدست آمد.

$$(1) \quad \text{میزان بازیابی} = [W]_a / [W]_s \times 100 = \text{درصد}$$

که در آن $[W]_a$ مقدار فلز حل شده و موجود در محلول و $[W]_s$ مقدار کل فلز مورد نظر در کاتالیست است.

پس از انحلال، رسوب دهی بر روی محلول با بیشتر میزان بازیابی عناصر انجام گرفت. بدین منظور از اسید اگزالیک و هیدروکسید سدیم استفاده شد. محلول اگزالیک اسید دی هیدراته به میزان دو برابر مقدار استوکیومتری عناصر لانتانیم و سریم اضافه شد تا رسوب اگزالات لانتانیم و سریم تشکیل شود. رسوبات خشک و در اسید نیتریک حل شده و تحت آنالیز ICP قرار گرفتند. در آزمایش دیگر، از بالا بردن pH برای رسوب دهی استفاده شد. برای این منظور محلول هیدروکسید سدیم به محلول اضافه شد تا pH محلول به ۴ برسد و عناصر خاکی نادر موجود رسوب می کنند. سپس رسوبات فیلتر و خشک شدند و در اسید نیتریک حل شده و سپس تحت آنالیز ICP قرار گرفتند.

۳- نتایج و بحث

در جدول ۱ نتیجه آنالیز ICP پودر کاتالیست مستعمل آورده شده است. همان گونه که مشاهده می شود درصد عناصر آلومینیم، سریم، لانتانیم، سولفور بیشترین بودند.

جدول ۱. نتایج آنالیز پودر اولیه.

عنصر	ppm	عنصر	ppm
La	۱۹۴۴/۲۵	Al	۱۲۲۵۲/۵
P	۱۸۴/۸	Ca	۱۹۴/۷۷۵
S	۵۳۰۲۵	Ce	۲۱۰۷
V	۳۰۳/۹۷۵	Fe	۲۱۱/۲۲۵
Na	۲۸۶/۶۵	K	۱۶۳/۴۵

۳-۱- انحلال

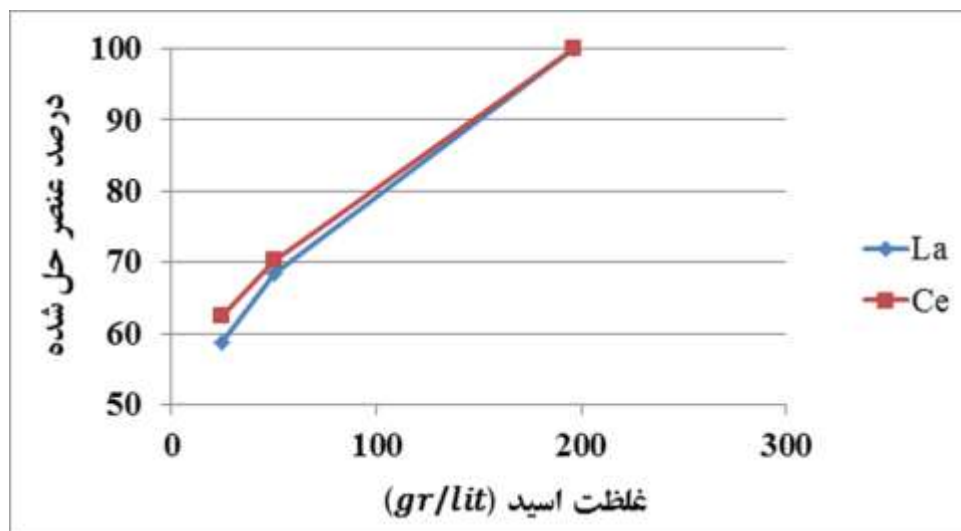
انحلال کاتالیست مستعمل برای بازیابی لانتانیم و سریم از آن انجام شد. این کاتالیست مستعمل یک پسماند در صنایع پالایشگاهی بوده در نتیجه مینرالوژی و نحوه انحلال آن با مینرال های معدنی لانتانیم و سریم موجود متفاوت است بنابراین باید پارامترهای مؤثر بر انحلال را برای بدست آوردن حداکثر بازیابی بهینه کرد.

۳-۲- تأثیر غلظت اسید بر انحلال

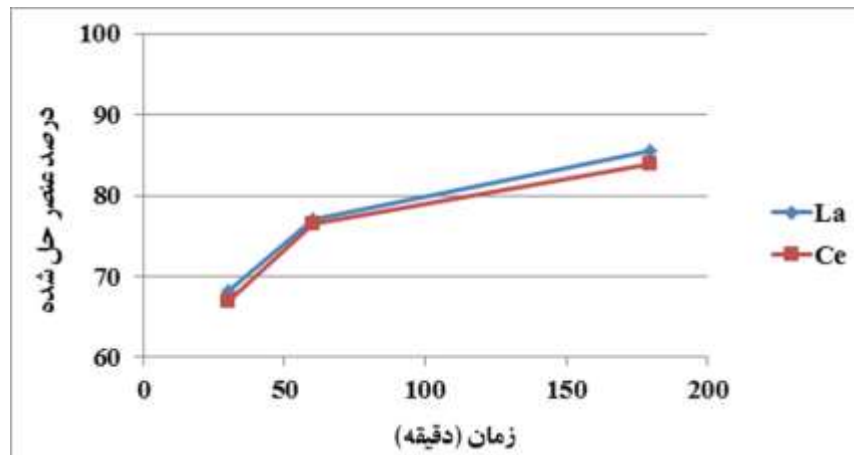
شکل ۱، انحلال را بر حسب غلظت اسید نشان می دهد. دیگر پارامترهای ثابت، دما ۸۰ درجه سانتیگراد، زمان ۳ ساعت و دانسیته پالپ ۱۰٪ بودند. در این نمودار میزان افزایش انحلال با افزایش غلظت اسید مشاهده می شود.

۳-۳- تأثیر دما و زمان بر انحلال

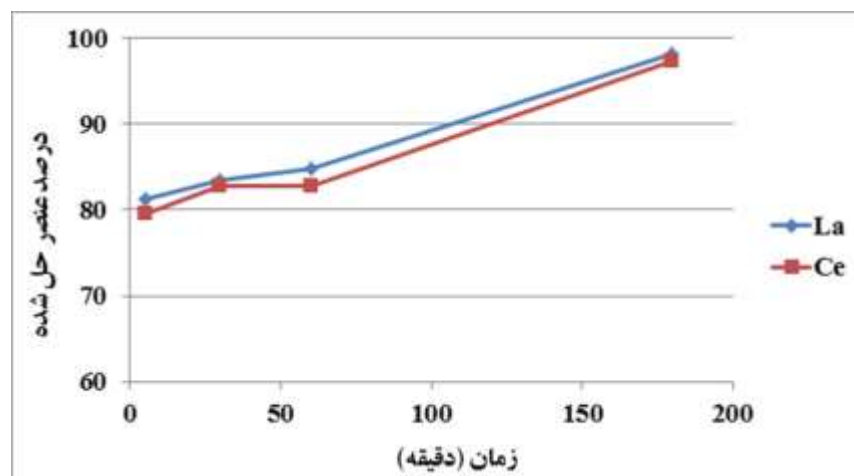
تأثیر زمان در سه دمای مختلف بررسی شد. دانسیته پالپ ۱۰٪ و غلظت اسید ۱۹۶ گرم بر لیتر بودند. شکل های ۲ تا ۴ انحلال دو عنصر سریم و لانتانیم را به ترتیب در دماهای ۳۵، ۶۰ و ۸۰ درجه سانتیگراد نشان می دهند. در هر سه نمودار مشاهده می شود که افزایش دما و زمان سبب افزایش انحلال دو عنصر سریم و لانتانیم شده است، اما میزان انحلال در ابتدا سریع تر بوده سپس با سرعت کمتری در محلول اسیدی حل شده است.



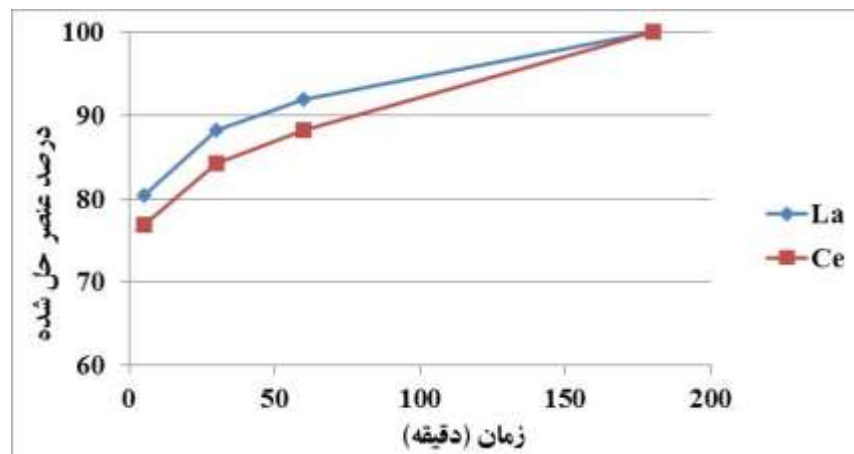
شکل ۱. تأثیر غلظت اسید بر انحلال عناصر سریم و لانتانیم.



شکل ۲. تأثیر زمان بر انحلال عناصر سریم و لانتانیم در دمای ۳۵ درجه سانتیگراد.



شکل ۳. تأثیر زمان بر انحلال عناصر سریم و لانتانیم در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد.

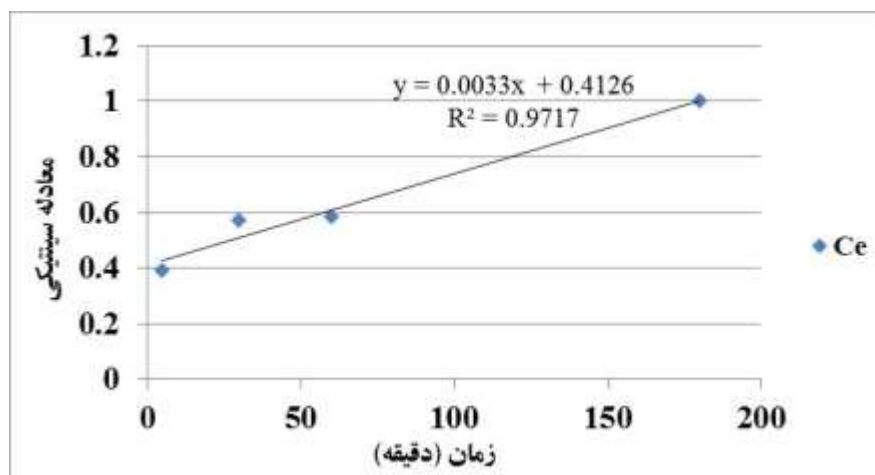
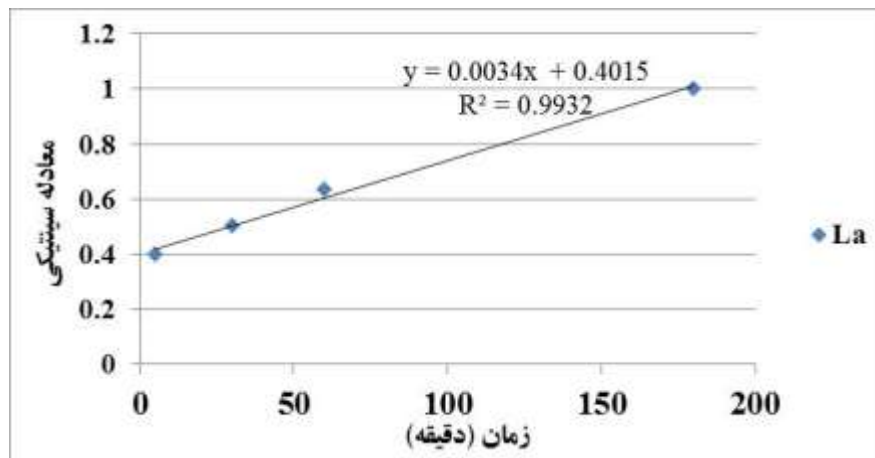


شکل ۴. تأثیر زمان بر انحلال عناصر سریم و لانتانیم در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد.

بررسی سینتیکی فرایند انحلال و انجام محاسبات مورد نیاز نشان می دهد که از میان معادلات سینتیکی رایج ارائه شده، معادله ۱ بیشترین تطابق را با نتایج به دست آمده از آنالیزها دارد که در آن R، کسر تبدیل می باشد. این مدل سینتیکی مربوط به حالت نفوذ سه بعدی جاندر، کروگر، زیگلر است [۱۶].

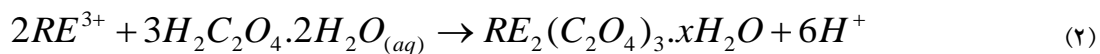
$$((1 - (1 - R)^{\frac{1}{3}})^2 = kt \quad (1)$$

در این رابطه اگر $((1 - (1 - R)^{\frac{1}{3}})^2$ بر حسب زمان رسم نمودار خطی بدست می آید. این موضوع در شکل ۵ برای انحلال عناصر لانتانیم و سریم نشان داده شده است. همان گونه که مشاهده می شود برازش نمودار تطابق خوبی با داده ها دارد. لذا می توان گفت سینتیک انحلال از رابطه مذکور پیروی می کند.



شکل ۵. نمودار تغییرات $((1 - (1 - R)^{\frac{1}{3}})^2$ بر حسب زمان برای انحلال سریم و لانتانیم.

پس از انجام آزمایشات مرحله انحلال، به محلول اصلی محلول اسید اگزالیک اضافه شد. رسوب اول از ظرف حاوی محلول که در بسته بود به دست آمد. رسوب دوم از ظرف حاوی محلول که قرار گرفته در معرض هوا به دست آمد که بخشی زیادی از محلول به صورت جامد و بلوری درآمده بود. انتظار می رفت محلول برای کامل شدن ترسیب نیاز به اکسیژن داشته باشد. محلول از کاغذ صافی عبور و با ۱۰ cc آب شستشو داده شد. معادله انجام واکنش ترسیب اگزالات عنصر خاکی نادر به صورت زیر خواهد بود:



در این فرمول RE مخفف عنصر نادر خاکی است. ایواتا و همکارانش با رسوب شیمیایی توسط افزودن عامل شیمیایی مانند اگزالیک اسید یا کلسیم اگزالات، یونهای نادر خاکی را از رسوب دادند [۱۷]. در آزمایشی دیگر، به محلول اصلی محلول سود ۵ مولار اضافه شد. pH اولیه محلول ۱/۴ بود. محلول روی همزن مغناطیسی قرار داشت و در هر لحظه pH آن اندازه گیری می شد. همزمان با ورود قطرات محلول سود به محلول اصلی، رسوبات ریزی تشکیل می شد. روند افزایش pH بسیار کند بود. با افزودن مقدار ۲۲ cc از محلول سود، pH محلول به ۲ رسید. در مرحله دیگری از این آزمایش، پس از اضافه شدن ۱۸ cc از محلول سود تغییر چندانی در pH محلول حاصل نشد اما پس از آن pH با سرعت بیشتری بالا رفت. با افزودن ۲۵ cc محلول سود، pH محلول اصلی به ۴ رسید. سپس محلولهای به دست آمده آنالیز ICP شد و نتایج در جدول ۲ آمده اند. همان گونه که مشاهده می شود با افزایش pH تا ۴ بر مقدار بازیابی عناصر نادر خاکی افزوده می شود. لازم به ذکر است که محصول سولفات دوتایی $NaRE(SO_4)_2$ است. اینوسنزی و همکارانش با افزودن سدیم هیدروکسید، ترکیبات نادر خاکی را به صورت سولفات دوتایی با بازدهی حدود ۹۰٪ بازیابی کردند [۵].

جدول ۲. مقدار بازیابی سریم و لانتانیم توسط رسوب دهی با عوامل مختلف.

درصد بازیابی سریم	درصد بازیابی لانتانیم	
۵۸٪	۳۴٪	رسوب ۱ با اگزالیک اسید
۱۴٪	۳۴٪	رسوب ۲ اگزالیک اسید
۷۸٪	۶۸٪	رسوب با سود، pH=۲
۹۴٪	۸۲٪	رسوب با سود، pH=۴

۴- نتیجه گیری

انحلال کاتالیست کراکینگ کاتالیزوری بستر سیال مستعمل انجام شد و پارامترهای مؤثر مانند دما، زمان و غلظت اسید بررسی شدند. افزایش دما سبب افزایش انحلال عناصر سریم و لانتانیم در محلول اسید سولفوریک می شود. با افزایش زمان انحلال، در ۶۰ دقیقه ابتدایی سرعت انحلال نسبت به ۱۸۰ دقیقه بعدی بیشتر است. افزایش غلظت اسید در محلول سبب افزایش انحلال عناصر مورد نظر شده است. نتایج در همه آزمایش ها برای هر دو عنصر سریم و لانتانیم بسیار نزدیک و شبیه به هم بود که ناشی از یکسان بودن خواص و رفتار فیزیکی و شیمیایی آنها است. پس از رسوب دهی نتایج نشان داد که درصد بازیابی با استفاده از اسید اگزالیک در هر یک از دو مرحله کم بود. رسوب دهی با بالا بردن pH با افزودن محلول سود در دو مرحله تا pH برابر با ۲ و ۴ انجام شد که نتایج نشان می دهند با قرارگیری محلول در pH بالاتر مقدار سریم و لانتانیم رسوب کرده و در نتیجه درصد بازیابی بیشتر است.

۵- مراجع:

- 1- R. Sadeghbeigi, Fluid Catalytic Cracking Catalysts, Gulf professional Pub. 2000.
- 2- J.S. Yoo, "Metal recovery and rejuvenation of metal-loaded spent catalysts", Catal. Today 44, 1998, 27-46.
- 3- M. Marafii, A. Stanislaus, Spent hydroprocessing catalyst management: A review , Part II. Advances in metal recovery and safe disposal methods, Resources, Conservation and Recycling 53, 2008, 1-26.
- 4- K. Binnemans, P.T. Jones, B. Blanpain, T. Van Gerven, Y. Yang, A. Walton, M. Buchert, "Recycling of rare earths: a critical review", J. Clean. Prod. 51, 2013, 1-22.
- 5- V. Innocenzi, I.D. Michelis, B. Kopacek, F. Veglio, "Yttrium recovery from primary and secondary sources: A review of main hydrometallurgical processes", Waste Manage. 34, 2014, 1237-1250.
- 6- F. Habashi, Handbook of extractive metallurgy, Wiley-VCH, New York 1997.
- 7- C. K. Gupta, N. Krishnamurthy, Extractive Metallurgy of Rare Earths, CRC Press, London, 2005.
- 8- X. Du, H. Zhang, G. Cao, L. Wang, C. Zhang, X. Gao, "Effects of La₂O₃, CeO₂ and LaPO₄ introduction on vanadium tolerance of USY zeolites", Journal of Microporous and Mesoporous Materials, 206, 2015, 17-22.
- 9- X. Beaudoux, M. Viro, T. Chave, G. Leturcq, N. Clavier, N. Dacheux, S. I. Nikitenko, "Catalytic dissolution of ceria-lanthanide mixed oxides provides environmentally friendly partitioning of lanthanides and platinum", Journal of Hydrometallurgy, 151, 2015, 107-115.
- 10- V. Innocenzi, F. Ferella, I. De Michelis, F. Veglio, "Treatment of fluid catalytic cracking spent catalysts to recover lanthanum and cerium: Comparison between selective precipitation and solvent extraction", Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 24, 2015, 92-97.

- 11- M. Kol, Y. Topkaya, I. Karakaya, "Rare earth double sulfates from pre-concentrated bastnasite", Journal of Hydrometallurgy, 93, 2008, 129-135.
- 12- R. Chi, Z. Xu, "A Solution Chemistry Approach to the Study of Rare Earth Element Precipitation by Oxalic Acid", Metallurgical and Materials Transactions B, 30, 1999, 189-195.
- 13- D. Zhang, W. Wang, Y. Deng, J. Zhang, H. Zhao, J. Chen, "Extraction and recovery of cerium (IV) and fluorine (I) from sulfuric solutions using bifunctional ionic liquid extractants", Journal of Chemical Engineering, 179, 2012, 19-25.
- 14- T.S. Urbanski a, P. Fornari b, C. Abbruzzese, "The extraction of cerium (III) and lanthanum(III) from chloride solutions with LIX 54", Hydrometallurgy 40, 1996, 169-179.
- 15- C.A. Morais, V.S.T. Ciminelli, "Process development for the recovery of high-grade lanthanum by solvent extraction", Hydrometallurgy 73, 2004, 237-244.
- ۱۶- صدرنژاد، س.خ.، "فرآیندهای سینتیکی در مهندسی مواد و متالورژی"، انتشارات امیرکبیر، تهران ۱۳۷۲
- 17- Y. Wu, X. Yin, Q. Zhang, W. Wang, X. Mu, "The recycling of rare earths from waste tricolor phosphors in fluorescent lamps: A review of processes and technologies", Resources, Conservation and Recycling 88, 2014, 21-31.

Recovery of Lanthanum and Cerium compounds from spent catalyst by hydrometallurgical route

Akbar Heidarpour*, Samad Ghasemi, Negar Bargi Lashgari

*Department of Metallurgy and Materials Engineering, Hamedan University of Technology, Hamedan, 65155, Iran.

heidarpour@hut.ac.ir

Abstract

In this study recovery of cerium and lanthanum compounds of fluid cracking catalyst of a refinery plant by hydrometallurgical route was investigated. Cerium and lanthanum as rare earth elements are important in numerous high technology applications and in addition their supply risk is high, which gives rise to studying new sources for rare earth elements. Spent catalysts are considered as hazardous toxic wastes and it must be treated dealing with the environmental problem. H₂SO₄-leaching at 30-80 °C, for 5-180 min, pulp density of 10% and 2 M acid concentration was used. The leaching efficiency of cerium and lanthanum was 98 % at 80 °C for 180 min. In next stage two processes were proposed to precipitate cerium and lanthanum compounds: in the first one cerium and lanthanum were recovered as double sulfates by selective precipitation with sodium hydroxide. The second approach consisted of oxalate precipitation. Maximum recovery was above 94 % and these methods were compared.

Keywords: Leaching, Recovery, Cerium, Lanthanum, Catalyst.