

طراحی و برآورد اقتصادی واحد بازیابی فلزات با ارزش از کاتالیزورهای مستعمل پالایشگاهی

اسماعیل فاتحی^۱، جعفرصادق سلطان محمدزاده^۲، محمدعلی کینژاد^۳

^۱ دانشگاه شیراز، دانشکده مهندسی، بخش مهندسی شیمی، شیراز،
ایران

^۲ دانشگاه صنعتی سهند، دانشکده مهندسی شیمی، تبریز، ایران
^۳ دانشگاه صنعتی سهند، مرکز تحقیقات محیط زیست، تبریز، ایران

E-mail: fatehifa@shirazu.ac.ir

چکیده :

از جمله کارهایی که بایستی در راستای طرح توسعه پایدار و حفظ محیط زیست انجام بگیرد، استفاده بهینه از مواد طبیعی و سنتزی می باشد. کاتالیزورهایی که در پالایشگاهها و صنایع پتروشیمی مورد استفاده قرار می گیرند بعد از چندبار احیاء، از چرخه مصرف خارج می شوند. قوانین زیست محیطی موجود مانع دفن این مواد می شود و از طرف دیگر ارزش بالای فلزات موجود در آنها سبب می شود که شرکتها به سمت بازیابی این مواد حرکت کنند. چرا که در اغلب موارد ارزش فلزات بازیابی شده تا 10 برابر هزینه بازیابی می باشد. این تحقیق در سه مرحله انجام گرفته است. در مرحله اول، اطلاعات لازم در مورد کاتالیزورهای مستعمل جمع آوری شده و آنالیز نمونه هایی از کاتالیزورهای مستعمل انجام گرفت. در برآورد اقتصادی اولیه معلوم شد که بازیافت فلزات پلاتین، کبالت و مولیبدن نسبت به بقیه فلزات با ارزش دیگر مقرون به صرفه تر است. در مرحله دوم بازیافت فلزات پلاتین، کبالت و مولیبدن مورد بررسی دقیقتر قرار گرفت. در ابتدا مطالعاتی در مورد روشهای مختلفی که برای بازیافت فلزات با ارزش وجود دارد، انجام گرفته و از میان روشهای موجود بهترین روشها انتخاب شده و آزمایشهای مختلفی با استفاده از این روشها و نیز بعضی روشهای تلفیقی انجام گرفت. آنالیز نتایج حاصل نشان دهنده درصد بالا و قابل قبول آزمایشهای بازیافت می باشد. ر مرحله نهایی، بر روی روشهای بهینه انتخاب شده برآورد اقتصادی انجام گرفت. نتایج حاصل نشان می دهد که سود خالص طرح در ظرفیت کامل بالای 6 میلیارد ریال، ارزش افزوده طرح بالغ بر هفت میلیارد ریال، مدت زمان برگشت سرمایه کمتر از یک سال و ظرفیت در نقطه سر به سر 10% می باشد.

کلمات کلیدی: بازیابی فلزات با ارزش، کاتالیزور مستعمل، پلاتین، کبالت، مولیبدن، طراحی واحد.

مقدمه:

کاتالیزورها نقش مهمی در صنایع فرایندی دارند. در عمل پس از مدتی، در اثر استفاده از کاتالیزورها، حفره های آنها توسط کک، گوگرد، هیدروکربنها و فلزات سنگین پر می‌شوند. در نتیجه کاتالیزورها کارایی خود را از دست داده و باید احیاء یا جایگزین شوند. کاتالیزورها پس از چندبار احیاء و استفاده، عملاً بخش قابل توجهی از فعالیت خود را از دست داده و به طور برگشت ناپذیر غیر قابل استفاده می‌گردند. در این حالت کاتالیزور می‌بایست از راکتور خارج شده و جایگزین شود [1]. در چند سال اخیر بازیافت فلزات با ارزش از کاتالیزورهای مستعمل اهمیت فراوانی پیدا کرده است. از یک سو قوانین زیست محیطی مانع دفن این مواد می‌شود و از طرف دیگر ارزش بالای فلزات سبب می‌شود که شرکتها به سمت بازیابی این مواد حرکت کنند. چرا که در اغلب موارد ارزش فلزات بازیابی شده تا 10 برابر هزینه بازیابی می‌باشند. به همین دلیل بازیابی فلزات با ارزش از کاتالیزورهای مستعمل به دلیل محدودیتهای زیست محیطی، ملاحظات توسعه پایدار و ارزش اقتصادی اهمیت دارند.

در حالت کلی دو روش پیرومتالورژی و هیدرومتالورژی برای بازیابی فلزات با ارزش از کاتالیزورهای مستعمل مورد استفاده قرار می‌گیرد.

الف) فرایندهای پیرومتالورژی:

در این فرایند کاتالیزورهای مستعمل در مجاورت هوا در کوره کلسینه می‌شوند تا آب، هیدروکربنها، کربن و گوگرد موجود در آنها خارج شود. سپس کاتالیزورها در کوره ذوب می‌گردند. آلومینا، سیلیکا و بعضی از اکسیدهای فلزی مانند تفاله در قسمت بالای کوره شناور شده و فلزات سنگین در ته کوره به صورت آلیاژ یا سولفیدهای ناخالص فلزی ته نشین می‌شوند. در محلول مذاب فلزات با ارزش، ناخالصیهایی نظیر مس، نیکل و آهن نیز وجود دارد. اکثر کوره ها در دمای عملیاتی 1200°C کار می‌کنند. در بعضی شرایط، دمای عملیاتی به 2350°C نیز می‌رسد. فلزات با وزن مخصوص بزرگتر از $3/8$ از میان تفاله ته نشین می‌شوند. در بعضی مواقع کمک ذوبهایی نظیر CaO اضافه می‌شوند تا ویسکوزیته تفاله کاهش یافته و ته نشین شدن فلزات راحتتر صورت گیرد. فلزات از پایین کوره خارج شده و پس از تصفیه، جامد می‌گردند. تفاله

از سطح کوره جدا شده و در ساخت مواد نسوز، ساینده ها و ... مصرف شده و یا دفن می گردد. در اثر عبور گازهای حاصل از فیلترها و یا سیستمهای الکترواستاتیکی، ذرات جامد حذف شده و سپس SO_x و NO_x از بین می روند. انواع مختلف کوره ها نظیر کوره های قوس الکتریکی، پلاسما، القایی و ترمیت در این فرایند کاربرد دارند. تعدادی از فرایندهایی که از روشهای پیرومتالورژی برای بازیابی فلزات کم ارزش از کاتالیزورهای مستعمل استفاده می کنند، عبارتند از: Dakota ، Catalyst ، Encycle ، Inmecto ، Noranda ، Treibacher و Western Mining [2 و 3]. بعضی از فرایندهای پیرومتالورژی که برای بازیافت فلزات با ارزش از کاتالیزورهای مستعمل کاربرد دارند، عبارتند از: Tanaka ، Stit Water ، Sabin ، Multimekto و ... [3].

ب) فرایندهای هیدرومتالورژی:

هیدرومتالورژی بیانگر عملیاتی است که بین فلزات یا ترکیبات فلزی با محلولهای آبی صورت می گیرد. در این فرایندها کاتالیزورهای مستعمل ابتدا وارد کوره می شوند تا میزان هیدروکربنها، کک و گوگرد در آنها کاهش یابد و سپس وارد فرایند لیچینگ به کمک اسید یا باز می گردند. در این روش جهت بازیابی فلز، کاتالیزور را در اسید یا باز یا حلالهای دیگر غوطه ور می کنند. فلزات بطور خالص یا ترکیبات فلزی بازیافت می شوند. روشهای هیدرومتالورژی معمولاً در دمای کمتر از $100^{\circ}C$ انجام می گیرد و پایین بودن دمای عملیات بیانگر این واقعیت است که بطور کلی سرعت واکنشها کم بوده و در نتیجه سرعت واکنشهای شیمیایی و فرایندهای انتقال جرم دچار محدودیت می گردند.

اولین نیاز فرایندهای هیدرومتالورژی این است که واکنشگرها در یک حلال آبی یا آلی حل شوند. جهت حصول این شرط، در این فرایندها در بعضی موارد نیاز به ایجاد درجه حرارت و یا فشار بالا احساس می شود. برای حل کاتالیزورها در دما و فشار بالا از اتوکلاو استفاده می گردد. تکلیس و تشویه از جمله عملیاتی هستند که در بازیابی فلزات به روش هیدرومتالورژی مورد استفاده قرار می گیرند.

کارهای انجام گرفته:

کارهای انجام گرفته در این تحقیق در سه قسمت خلاصه می شود:

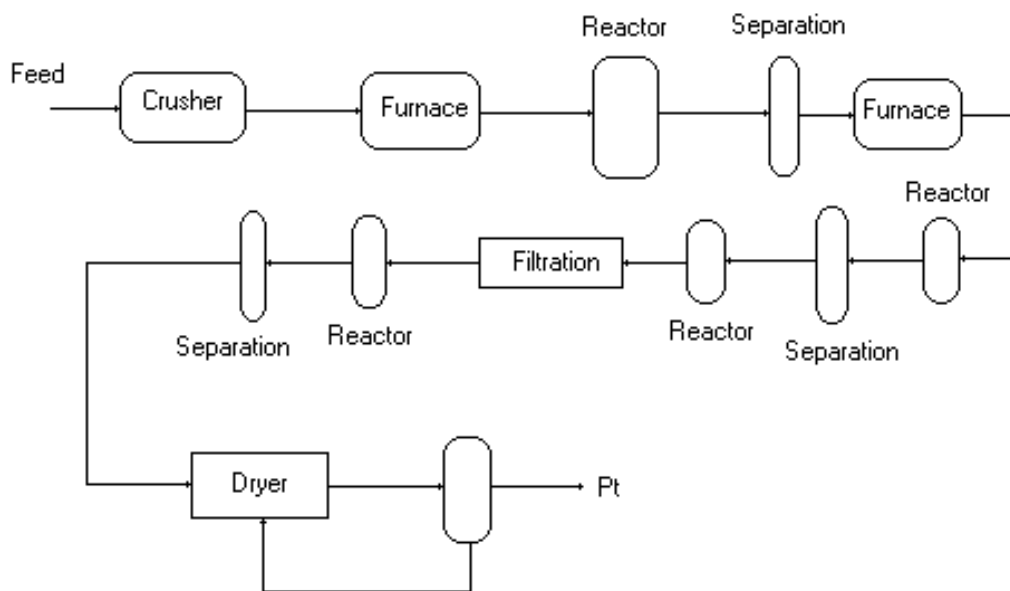
الف) در مرحله اول نمونه هایی از کاتالیزورهای مختلف مستعمل یکی از پالایشگاههای کشور تهیه و آزمایشهایی بر روی آنها انجام گرفت تا ترکیبات آنها مشخص شود. این

آزمایشها در سازمان زمین شناسی کشور انجام گرفت. نتایج بدست آمده از این آنالیزها با اطلاعات موجود و کاتالوگهای شرکتهای سازنده مقایسه گردید. با توجه به درصد فلزات با ارزش موجود، تناژ کاتالیزور مستعمل موجود، قیمت فلزات و هزینه تقریبی بازیابی، برآورد اقتصادی اولیه ای صورت گرفت و بازیابی فلز پلاتین از کاتالیزور شماره 16 (واحد ریفورمینگ کاتالیزوری) و کبالت و مولیبدن از کاتالیزور شماره 14 (واحد هیدروتیرتینگ) نسبت به بقیه در اولویت قرار گرفتند تا در مرحله بعدی نسبت به بازیابی آنها اقدام شود. نتایج حاصل از آنالیز نمونه ها در مرجع [4] آورده شده است.

ب) در مرحله دوم جهت حصول اطمینان بیشتر از نتایج ارائه شده توسط سازمان زمین شناسی کشور نمونه شماره 14 توسط روش پیشرفته NAA (Neutron Activation Analysis) در مرکز تحقیقات و تولید سوخت هسته ای اصفهان وابسته به انرژی اتمی آنالیز شد. نتایج آزمایشها تطابق خوبی را نشان دادند [4]. بعد از حصول اطمینان از نتایج آنالیز، روشهای مختلف برای بازیافت فلزات با ارزش از کاتالیزورهای مستعمل از منابع جمع آوری گردید.

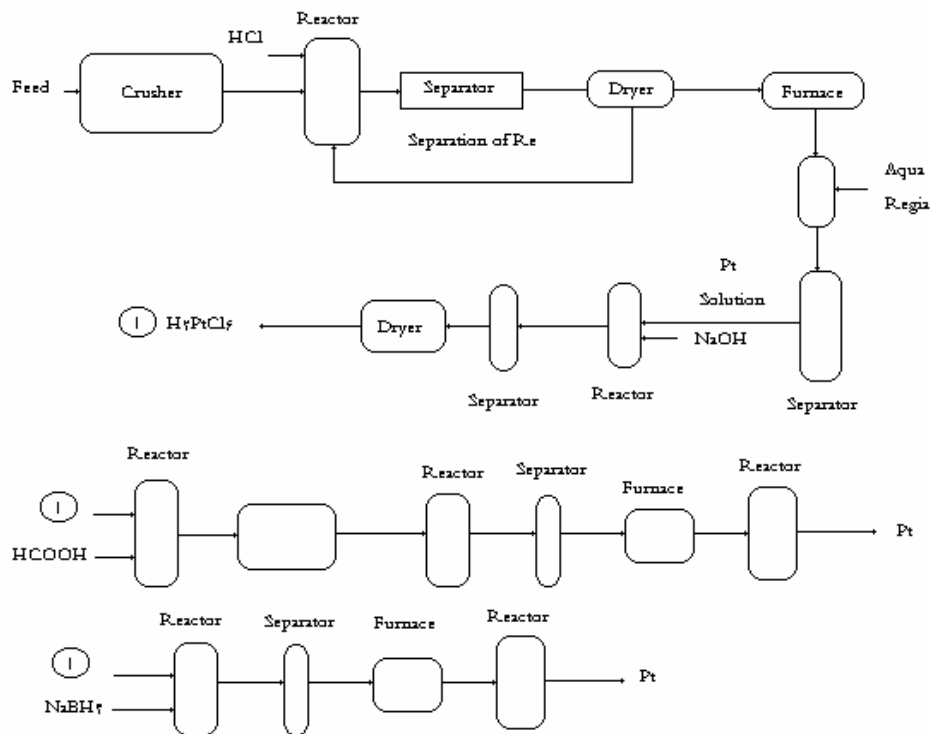
ب-1) بازیابی پلاتین:

برای بازیابی پلاتین از کاتالیزور مستعمل واحد ریفورمینگ با فرمول کلی $(Pt-Re/Al_2O_3)$ ، روشهای پیرومتالورژی بدلیل بالا بودن دمای ذوب رنیوم کاربرد نداشته و فقط روشهای هیدرومتالورژی اقتصادی بوده و کاربرد دارند. از جمله روشهای هیدرومتالورژی که برای بازیابی پلاتین از کاتالیزورهای مستعمل کاربرد دارند می توان به روشهای فرایند پالایش تیزاب [5، 6 و 7]، روش متالورژی کوپلاسیون [6]، استفاده از H_2S [5]، فرایند Gemini [8 و 9]، روش لیچینگ سیانیدی [10] و روش تبدیل پایه کاتالیزور از آلومینای γ به α جهت بازیابی پلاتین اشاره کرد. برای بازیابی پلاتین، فرایند Gemini کاربرد زیادی دارد. لذا آزمایشها با استفاده از این روش انجام گرفته، شرایط بهینه عملیاتی بدست آمده و تاثیر پارامترهای مختلف بررسی گردیده است. نتایج آزمایشها و اندازه گیری پلاتین استخراجی بیانگر بالا بودن میانگین درصد بازیافت پلاتین (95%) می باشد. نمودار عملیاتی این فرایند در شکل (1) نشان داده شده است. جزئیات بیشتر آزمایشهای انجام گرفته در مرجع [4] آورده شده است.



شکل (1): نمودار عملیاتی بازیابی پلاتین با استفاده از روش Gemini

با توجه به انحلال سهل و کامل رنیوم در حلالهای رقیق یونی و استفاده از روش تغییر فاز پایه کاتالیزور جهت بازیابی پلاتین از کاتالیزور تک فلزی از روش تلفیقی انحلال رنیوم و فرایند تغییر فاز پایه نیز برای بازیابی پلاتین استفاده شده است. نمودار بازیابی در این حالت در شکل (2) نشان داده شده است. لازم به ذکر است که این روش در مراجع دیگر مورد بررسی قرار نگرفته است. نتایج حاصل از آزمایشهای انجام گرفته نشان می دهد که در استفاده از این روش بازده استخراج پلاتین بسته به اینکه از اسید فرمیک یا سدیم بور هیدرید در مرحله نهایی تخلیص استفاده شود 73 و 78% می باشد. همچنین تاثیر عوامل مختلف بر روی درصد استخراج مورد بررسی قرار گرفته و مقدار بهینه آنها بدست آمده است. جزئیات بیشتر در مورد این آزمایشها در مرجع [4] آورده شده است.



شکل (2): دیاگرام بازیابی پلاتین در فرآیند تغییر فاز

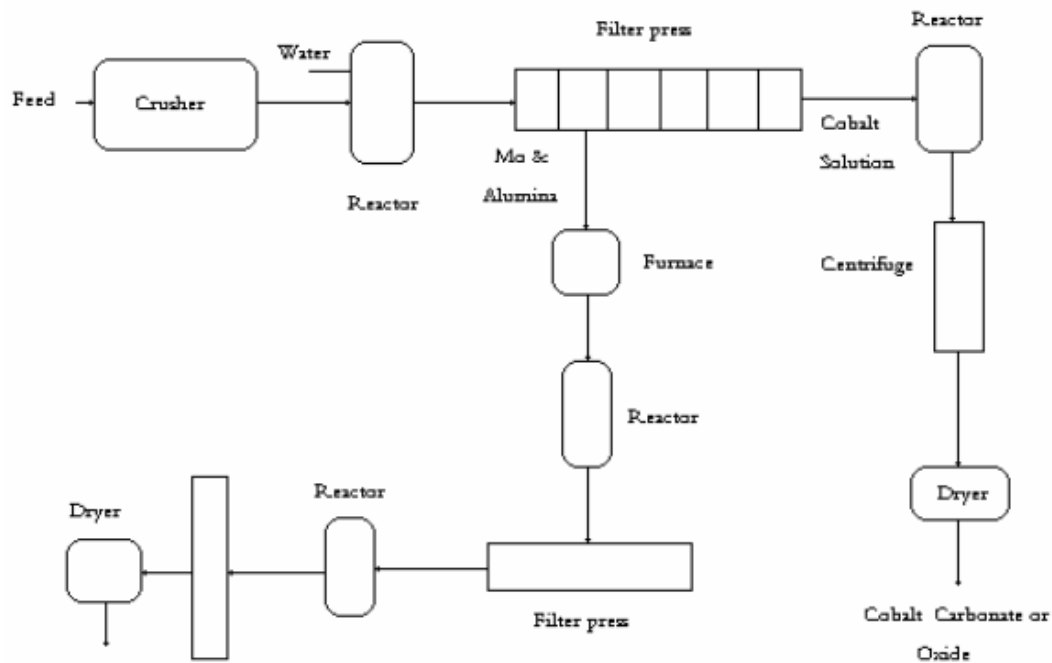
ب-2) بازیابی کبالت و مولیبدن:

یک کاتالیزور حاوی مولیبدن معمولاً ترکیبی از مولیبدن، وانادیم، کبالت و نیکل بر روی پایه آلومینا میباشند. با توجه به تشابه خواص مولیبدن با وانادیم و کبالت با نیکل، در تمامی فرآیندها ابتدا هریک از این دو زوج جدا شده و سپس جداسازی بر روی دو فلز هر جفت انجام می گیرد. برای بازیابی کبالت و مولیبدن از کاتالیزورهای مستعمل، از روشهای زیر که جزو روشهای هیدرومتالورژی هستند استفاده می شود.

- فرایندهای اسیدی که به دو صورت انحلال پایه کاتالیزور و انحلال فلزات موجود می باشد [11 و 12].
- فرایند تشویه با کلرید کلسیم [13].
- فرایند استخراج قلیایی (در فشار اتمسفری، دما و فشار بالا و کلسیناسیون با کربنات فلز قلیایی) [14، 15، 16 و 17].

پس از انجام آزمایشهای مختلف، بهترین فرایند برای بازیابی انتخاب شده است. نتایج عملی حاصل نشان می دهد که می توان تا حد 93% از کبالت اولیه را با استفاده از انحلال کاتالیزور در آب جوش و تا حد 97% از مولیبدن اولیه را

با روش تشویه با کلرید سدیم و 85% در روش استخراج توسط محلول بی‌کربنات سدیم در حضور آب اکسیژنه، از کاتالیزور واحد هیدروتریتینگ استخراج نمود. نمودار عملیاتی در شکل (3) نشان داده شده است.

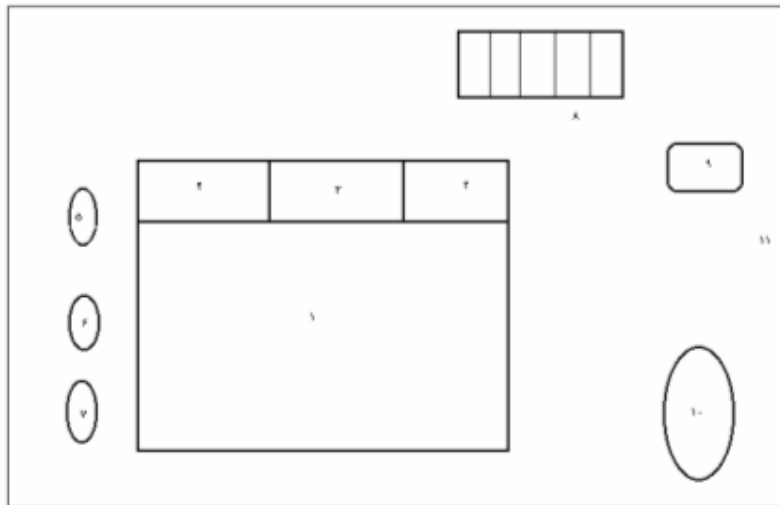


شکل (3): نمودار عملیاتی بازیابی کبالت و مولیبدن

ج) طراحی و برآورد اقتصادی واحد بازیابی:

برای طراحی و برآورد اقتصادی واحد بازیابی کارهای زیر انجام گرفته است. ابتدا ویژگیها و مشخصات فنی محصولات مورد بررسی قرار گرفته، بعد بررسی و برآوردهای فنی که شامل (ارزیابی روشهای مختلف تولید و انتخاب روش بهینه، مراحل و شیوه های کنترل کیفیت، ظرفیت، برنامه تولید و شرایط عملکرد واحد، ماشین آلات و تجهیزات خط تولید، مشخصات ماشین آلات و تجهیزات تاسیسات عمومی) می باشد، انجام گرفته و در نهایت بررسیهای مالی و اقتصادی که شامل (برنامه تولید سالیانه، برآورد سرمایه ثابت، سرمایه در گردش، منابع مالی طرح، هزینه کلی تولید، سود و زیان در ظرفیت مبنا، ارزش افزوده طرح، سهم منابع داخلی طرح، مدت بازگشت سرمایه، نقطه سربه سر) می باشد، انجام گرفته است. جزئیات محاسبات و طراحی در مرجع [4] آورده شده است.

به دلیل اینکه اکثر تجهیزات لازم برای بازیابی پلاتین و (کبالت و مولیبدن) مشابه هستند، از یک واحد برای بازیابی این فلزات استفاده می شود که در یک بچ پلاتین و در بچ دوم کبالت و مولیبدن بازیابی می شوند. با توجه به میزان تولید کاتالیزور مستعمل در کشور، دوره تعویض آنها و مقدار مستعمل موجود در کشور، ظرفیت تولید سالانه این واحد، بازیابی پلاتین از 70 تن کاتالیزور مستعمل واحد ریفرمینگ کاتالیزوری و بازیابی کبالت- مولیبدن از 70 تن کاتالیزور مستعمل واحد هیدروتريتینگ می باشد. کلیه دستگاهها و تجهیزات لازم نیز بر این اساس طراحی شده اند. نقشه استقرار ساختمانها در شکل (4) نشان داده شده است.



- 1: سالن تولید، 2: انبار مواد اولیه، 3: آزمایشگاه، 4: سرویسهای کارگری،
5 و 6: تاسیسات آب، 7: تاسیسات برق، 8: پارکینگ
9: نگهبانی، 10: قسمت اداری، 11: در ورودی،
شکل (4): نقشه استقرار ساختمانها

نتایج:

- در صورت احداث چنین واحدی که سرمایه اولیه ای در حدود 2 میلیارد ریال لازم دارد، برای حدود 15 نفر اشتغال ایجاد خواهد شد. در ظرفیت مبنا نتایج زیر بدست می آید:
- سود ناخالص: 12054/9 میلیون ریال که برابر است با فروش - هزینه کل تولید.
- سود خالص (با احتساب 48% مالیات): 6268/6 میلیون ریال
- ارزش افزوده طرح: 7454/4 م.ر.
- سهم منابع داخلی طرح: 7799/5 م.ر.
- درصد تولید نقطه سر به سر: 7/1%
- مدت برگشت سرمایه: 5 ماه

اعداد بدست آمده برای حالتی هستند که قیمت کاتالیزور مستعمل صفر در نظر گرفته شود. فرض گرفته شده، بخاطر این است که هیچ منبع و مقیاسی برای قیمت کاتالیزور مستعمل وجود ندارد. برای اینکه محاسبات دقیقتر باشد، قیمت کاتالیزور برای حالتی که بخواهیم آنرا خریداری کنیم و واحد سودده باشد محاسبه شده است. در این محاسبات حداقل سود بانکی 17% در نظر گرفته شده است. محاسبات نشان می دهد که اگر قیمت کاتالیزور مستعمل از 26/2 میلیون ریال بر تن کمتر باشد واحد سودده خواهد بود.

مراجع:

- [1] Le Page, J. F , . Applied Heterogeneous Catalysis, Gulf Publishing Company, 1987.
- [2] سلیمانی، منصوره، " بازیافت فلزات از کاتالیستهای مستعمل صنایع نفت و پتروشیمی"، سمینار کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه امیرکبیر، 1378.
- [3] Angelidis T.N., Skouraki E., "Preliminary studies of platinum dissolution from a spent industrial Catalyst", *Applied Catalysis A: General* 142,1996, PP. 387-395.
- [4] سلطان محمد زاده، جعفرصادق، فاتحی فر، اسماعیل، " انجام مطالعات و آزمایشهای لازم برای یافتن ترکیبات شیمیایی و موثرترین روش استخراج فلزات با ارزش از کاتالیستهای مستعمل پالایشگاهی"، دانشگاه صنعتی سهند تبریز، 1380.
- [5] Jins. Yoo, "Metal recovery and rejuvenation of metal-loaded Catalysts", *Catalyst today*, 44, 1998, PP. 27-46.
- [6] Vincet Ward, "Method for recovering metallics and non-metallics from Spent Catalysts", U.S. Patent 5030274, July 9, 1991.
- [7] Parkinson, J., " Recyclers new try to process spent catalyst", *Chem. Eng. Prog.*, Feb. 16, 1987, pp. 25-31.
- [8] Wiley, C. L., " Recovery of Rhenium values from a spent catalyst", US patent: 3627874, 1972.
- [9] Silva L. J., Bray L. A., " Catalyzed electrochemical dissolution for spent catalyst recovery", *Industrial and engineering chemistry research*, Vol. 32, 1993, pp. 2485-2489.
- [10] Atkinson Gary and etal, "New Process for platinum group metal recovery developed", *Chemical engineering Progress*, Dec. 1994, pp. 14-16.
- [11] Hyat E., "value recovery from spent Alumina- base catalyst", U. S. patent, 4657745, Mar. 31, 1986.
- [12] Rastas J. and etal., "Process for the recovery of valuable metals from spent crude-oil sulfur-extraction catalysts", U. S. Patent 4,474,735, September 28, 1982.
- [13] Fox J. S., "Process for extracting values from spent hydrodesulfurization catalysts", U. S. 3773890, April 14, 1972.
- [14] Rokubawa N., " Method for selective recovery of molybdenum and vanadium values from



- Spent catalysts”, U. S. 4382068, November 17, 1981.
- [15] Toida S., “Process for recovering Molybdenum, Vanadium, Cobalt and Nickel from roasted products of used catalysts from hydrotreatment desulfurization of petroleum”, U. S. patent 4145397, Aug. 3, 1977.
- [16] Sebenik R., “Recovery of metal values from spent hydrodesulfurization catalysts”, U. S. Patent 4,495,157, September 2, 1983.
- [17] Steenken G., and etal., “Process for extracting metals from spent desulphurization catalysts”, U. S. Patent 4,087,510, December 18, 1975.