# بازیابی مولیبدن و کبالت از کاتالیزورهای مستعمل پالایشگاهی و انتخاب فرایند بهینه بازیابی

محمد علی کی‌نژاد دانشیار دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه صنعتی سهند تبریز
جعفر صادق سلطان محمدزاده دانشیار دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند تبریز
اسماعیل فاتحی‌فر استادیار دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند تبریز
صمد شهری کارشناس ارشد، پالایشگاه تبریز

**چکیده**

بازیابی فلزات با ارزش از کاتالیزورهای مستعمل به دلیل محدودیت‌های زیست محیطی، ملاحظات توسعه پایدار و ارزش اقتصادی، اهمیت دارد. در این تحقیق بازیابی فلزات مولیبدن و کبالت از کاتالیزورهای مستعمل پالایشگاهی مورد بررسی قرار گرفته و پس از انجام آزمایش‌های مختلف بهترین فرایند برای بازیابی این فلزات انتخاب شده است. نتایج عملی نشان داده است که می‌توان تا حد ۹۳٪ از کبالت موجود در کاتالیست مستعمل را با استفاده از انحلال کاتالیزور در آب جوش و تا حد ۹۷٪ از مولیبدن اولیه را با روش تشویه با کلرید سدیم و ۸۵٪ در روش استخراج توسط محلول کربنات سدیم در حضور آب اکسیژنه از کاتالیزور واحد گوگردزدایی از نفتا (Hydrotreating) استخراج نمود.

**کلمات کلیدی: بازیابی، کبالت، مولیبدن، کاتالیزور مستعمل.**

# Recovery of Mo and Co From Refinery Spent Catalysts and Selection of Optimum Recovery Process

M. A. Kaynejad Faculty of Civil Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran
J. S. Soltan Mohammadzadeh Faculty of Chemical Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran
E. Fatehifar Faculty of Chemical Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran
S. Shahri Tabriz Refinary, Tabriz, Iran

**Abstract**

Recovery of precious metals from spent catalysts is justified due to mainly environmental regulations, concerns of sustained development and economic added value. In this work recovery of Molybdenum and Cobalt from spent refinery catalysts are studied. Various methods of recovery of these metals from spent catalysts have been reviewed and compared. Experimental methods have been used to find the practical methods and optimum conditions for recovery. It has been found that one can recover about 93% of the initial Co by solving the catalyst in boiling water and about 97% of the initial Mo by leaching with NaCl and 85% by leaching with $Na_2CO_3$ solution in presence of $H_2O_2$ of spent Hydrotreating catalyst.

**Key words: Recovery, Co, Mo, Spent Catalyst, Refinery.**

## ۱- مقدمه

کاتالیزورها نقش مهمی در صنایع شیمیایی دارند. در عمل پس از مدتی، در اثر استفاده از کاتالیزورها، حفره‌های آنها توسط کک، گوگرد، هیدروکربن‌ها و فلزات سنگین پر می‌شوند. در نتیجه کاتالیزورها کارایی خود را از دست می‌دهند و باید احیا یا جایگزین شوند.

کاتالیزورها پس از چند سیکل 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 باید از راکتور خارج شده و جایگزین شود [ ۱].

در چند سال اخیر بازیافت فلزات با ارزش از کاتالیزورهای مستعمل اهمیت فراوانی پیدا کرده است. از یک‌سو قوانین زیست‌محیطی مانع دفن این مواد می‌شود و از طرف دیگر ارزش بالای فلزات سبب می‌شود که شرکتها به سمت بازیابی این مواد حرکت کنند. چراکه در اغلب موارد ارزش فلزات بازیابی شده تا ۱۰ برابر هزینه بازیابی می‌باشد. به همین دلیل بازیافت فلزات باارزش از کاتالیزورهای مستعمل، از نظر اقتصادی و زیست‌محیطی حائز اهمیت است.

کاتالیزورهای حاوی مولیبدن به طور وسیعی در صنعت پالایش نفت و در واکنشهای هیدروژناسیون برای حذف گوگرد، نیتروژن و اکسیژن از محصولات میانی و نهایی بکار می‌روند. یک کاتالیزور حاوی مولیبدن معمولا ترکیبی ازمولیبدن، وانادیم، کبالت و نیکل بر روی پایه آلومینا میباشد. در جدول ۱ ترکیب درصد یک کاتالیزور مستعمل حاوی مولیبدن به عنوان نمونه آورده شده است.

**جدول ۱- ترکیب درصد کاتالیزور مستعمل [۲]**

| Value | Wt% |
|---|---|
| Mo | 2-10 |
| V | 0-12 |
| Co | 0.5-4 |
| Ni | 0.5-10 |
| C | 10 |
| S | 10 |
| $Al_2O_3$ | Balance |

با توجه به تشابه خواص مولیبدن با وانادیم و کبالت با نیکل، در تمامی فرایندها ابتدا هریک از این دو زوج جدا شده و سپس جداسازی بر روی دو فلز در هر جفت انجام می‌گیرد.

## ۲- روش‌های بازیابی

برای بازیابی فلزات با ارزش از کاتالیزورهای مستعمل از فرایندهای پیرومتالورژی و هیدرومتالورژی استفاده می‌شود. در فرایندهای پیرومتالورژی کاتالیزورها در کوره ذوب می‌شوند. 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 فرایندهای هیدرومتالورژی کاتالیزورهای مستعمل ابتدا وارد کوره می‌شوند تا میزان هیدروکربن‌ها، کک و گوگرد در آنها کاهش یابد و سپس وارد فرایند لیچینگ به کمک اسید یا باز می‌گردند. در این روش جهت بازیابی فلز،کاتالیزور را در اسید یا باز یا حلال‌های دیگر غوطه‌ور می‌کنند. فلزات به طور خالص یا ترکیبات فلزی بازیافت می‌شوند.

برای بازیابی کبالت و مولیبدن از کاتالیزورهای مستعمل از روش‌های زیر که جزء روش‌های هیدرومتالورژی هستند، استفاده می‌شود.

### ۲-۱- فرآیندهای اسیدی

در این روش‌ها یکی از دو ترکیب پایه کاتالیزور (آلومینا) و یا فلزات موجود در کاتالیزور به طور انتخابی توسط اسید حل شده و وارد فاز محلول می‌شوند.

#### ۲-۱-۱- استخراج اسیدی همراه با انحلال پایه کاتالیزور [۳]

در این روش کاتالیزور در حضور اسید سولفوریک و در دمای ۲۰۰-۲۰ درجه سانتیگراد و تحت فشار ۳۵-۱ اتمسفر وارد رآکتور شده و پس از انجام واکنشها، آلومینا به صورت سولفات آلومینیوم در آمده و فلزات موجود در کاتالیزور به صورت نمک‌های سولفیدی رسوب می‌شوند. پس از جداسازی محلول حاوی سولفات آلومینیوم از ذرات جامد ترکیبات سولفیدی راسب شده در دمای ۲۰۰-۲۰ درجه سانتیگراد و تحت فشار هوا یا اکسیژن (۳۵-۱ اتمسفر) اکسید می‌شوند. در طی عمل اکسیداسیون، مولیبدن به صورت اسید مولیبدیک $MoO_3.H_2O$ رسوب داده می‌شود و کبالت و نیکل به سولفات کبالت و نیکل تبدیل می‌شوند.

پس از جداسازی مولیبدن راسب شده، برای عاری سازی محلول سولفات کبالت و نیکل از مولیبدن (ناشی از حلالیت اسید مولیبدیک) و همچنین اسید سولفوریک از تصفیه الکترولیزی، استخراج به وسیله حلال و یا رزینهای تعویض یونی می‌توان استفاده نمود. رزینهای اسیدی جامد از قبیل Amberlite 120 و IR-118(H) و رزینهای شلاته جامد از قبیل Chelex 100 برای این منظور مناسب می‌باشند.

### ۲-۱-۲- استخراج اسیدی همراه با انحلال فلزات موجود در کاتالیزور [۴]

در این روش ابتدا کاتالیزور کک زدائی وگوگرد زدائی شده و سپس در حضور اسید سولفوریک و در دمای ۲۰۰-۱۸۰ درجه سانتیگراد وارد اتوکلاو می‌شود. واکنشهای انجام یافته در این مرحله مطابق معادلات زیر می‌باشد:

$$CoO + H_2SO_4 \longrightarrow CoSO_4(aq) + H_2O \quad (۱)$$

$$NiO + H_2SO_4 \longrightarrow NiSO_4(aq) + H_2O \quad (۲)$$

$$3Al_2O_3 + 4\,H_2SO_4 + 5\,H_2O \longrightarrow 2\,H_3O[Al_3(SO_4)_2(OH)_6](s) \quad (۳)$$

$$MoO_{3-x} + H_2O \longrightarrow H_2MoO_{4-x}(aq) \quad (۴)$$
$$(0<x<0.5)$$

$$V_2O_5 + 2\,H_2SO_4 \longrightarrow 2VOSO_4(aq) + H_2O \quad (۵)$$

مطابق واکنشهای فوق، در این فرآیند کبالت و نیکل به صورت سولفات کبالت و نیکل و مولیبدن به صورت ترکیبی آبی رنگ با حلالیت بالا و عدد اکسیداسیون ۵ و ۶ و وانادیم به صورت ترکیبی با عدد اکسیداسیون ۴ وارد فاز آبی می‌شوند. آلومینیوم نیز به صورت ترکیب $H_3O[Al_3(SO_4)_2(OH)_6]$ رسوب داده و بآسانی جدا می‌شود. رسوب جداشده مطابق واکنش زیر به آلومینا تبدیل می‌شود:

$$2\,H_3O[Al_3(SO_4)_2(OH)_6] \longrightarrow Al_2O_3 + 4\,SO_2 + 2O_2 + 9H_2O \quad (۶)$$

واکنش فوق در یک کوره دوار و در دمای ۱۲۵۰- ۹۰۰ درجه سانتیگراد انجام می‌گیرد.

برای جداسازی فلزات موجود در محلول، از افزایش pH نیز می‌توان استفاده نمود. بدین صورت که با افزودن NaOH به محلول، کبالت و نیکل به صورت هیدروکسید درآمده و راسب می‌شوند. وانادیم و مولیبدن بوسیله روش‌های مختلفی از جمله استخراج با حلال، کریستالیزاسیون انتخابی و یا ترسیب انتخابی جداسازی می‌شوند.

به جای استفاده از اسیدسولفوریک در مرحله استخراج، از سولفات آلومینیوم و سولفات فلزات قلیائی نیز می‌توان استفاده نمود.

### ۲-۲- فرآیند تشویه با کلرید سدیم [۵]

در این فرایند کاتالیزور مستعمل با ۶۰-۱۰ ٪ کلریدسدیم در دمای ۹۲۵-۵۲۵ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۴-۱ ساعت تشویه می‌شود. در اثر تشویه مولیبدن و وانادیم مطابق واکنش‌های زیر به ترکیبات قابل حل در آب تبدیل می‌شوند.

$$V_2O_5 + 2NaCl + H_2O \longrightarrow 2NaVO_3 + 2HCl \quad (۷)$$

$$MoO_3 + 2NaCl + H_2O \longrightarrow Na_2MoO_4 + 2HCl \quad (۸)$$

وانادات سدیم و مولیبدات سدیم به وسیله آب استخراج شده و کبالت و نیکل به همراه آلومینا در فاز جامد باقی می‌مانند.

برای جداسازی نیکل و کبالت از آلومینا، رسوب باقی مانده در دمای ۳۰۰-۲۰۰ درجه سانتی‌گراد و در مدت ۲-۱ ساعت واکنش می‌دهد. در این واکنش آلومینا به آلومینات سدیم تبدیل شده و وارد فاز آبی می‌شود ولی کبالت و نیکل به صورت جامد باقی می‌مانند. محلول حاوی آلومینات سدیم پس از جداسازی توسط اسید سولفوریک خنثی می‌شود (pH=4-7) و رسوب هیدروکسید آلومینیوم تشکیل می‌شود که از آن برای تهیه مجدد کاتالیزور می‌توان استفاده نمود.

برای جداسازی مولیبدن و وانادیم از روش‌های مختلفی می‌توان استفاده نمود. از جمله می‌توان وانادیم را با افزودن سولفات آمونیوم در pH=۸ به صورت متاوانادات آمونیوم رسوب داد. مولیبدن باقیمانده را نیز می‌توان توسط آمین سه ظرفیتی استخراج کرده و سپس به صورت تترا مولیبدات آمونیوم رسوب داد.

### ۲-۳- فرآیند استخراج قلیائی

در این فرایندها مولیبدن و وانادیم موجود در کاتالیزور توسط واکنش با قلیا (هیدروکسید سدیم یا کربنات سدیم) به مولیبدات سدیم و وانادات سدیم تبدیل می‌شود. واکنش کاتالیزور با قلیا به صورت واکنش تشویه در دمای بالا، استخراج در فشار اتمسفری و فشارهای بالا انجام‌پذیر است.

### ۲-۳-۱- استخراج قلیائی در فشار اتمسفری

این روش شامل دو حالت استخراج قلیائی به وسیله سود در فشار اتمسفری و استخراج قلیائی بوسیله کربنات سدیم و آب اکسیژنه می‌باشد [۶ و ۷].

### ۲-۳-۲- استخراج قلیائی در دما و فشار بالا [۸]

این فرایند در سه مرحله بانجام می رسد:

**مرحله اول- اکسیداسیون به‌وسیله هوای مرطوب (WAO)**

در این مرحله مولیبدن و وانادیم اکسید شده و به مولیبدات سدیم و وانادات سدیم و ترکیبات گوگردی به سولفات و روغن و کربن به آب و دی اکسید کربن تبدیل می‌شوند. واکنش اکسیداسیون در حضور کربنات سدیم و در فشار ۱۷۱ اتمسفر و دمای ۳۲۵-۲۷۵ درجه سانتی‌گراد انجام می‌گیرد. مقدار اکسیژن به وسیله محاسبه اکسیژن مورد نیاز برای اکسید کردن فلزات و ترکیبات گوگردی به بالاترین درجه اکسیداسیون و سوختن روغن و کک به دست می‌آید. همچنین مقدار کربنات سدیم از محاسبه کربنات سدیم لازم برای تبدیل مولیبدن و وانادیم به مولیبدات سدیم و وانادات سدیم و همچنین گوگرد به سولفات سدیم به دست می‌آید. مزیت این روش نسبت به روش‌های دیگر این است که در این روش از آلودگی ناشی از مرحله گوگرد زدائی جلوگیری می‌شود. همچنین به علت گرمازا بودن واکنش‌های اکسیداسیون، واکنش به سمت واکنش اتوکاتالیزوری پیش می‌رود.

**مرحله دوم- جداسازی مولیبدن و وانادیم**

در این مرحله مولیبدن موجود در محلول به وسیله افزودن سولفید هیدروژن در pH پایین به صورت سولفید مولیبدن رسوب داده می‌شود. نتایج آزمایشها نشان می‌دهد در غلظت ۴-۲ نرمال اسید سولفوریک، ۹۹/۶ ٪ مولیبدن موجود در محلول راسب شده و ۹۹/۸ ٪ وانادیم به صورت یونهای وانادیل $(VO)^{2+}$ در محلول باقی می‌ماند. با افزایش pH وانادیم به صورت هیدروکسید وانادیم $V(OH)_4 1.5\ H_2O$ رسوب داده می‌شود.

**مرحله سوم- جداسازی نیکل و کبالت**

در این مرحله نیکل و کبالت به وسیله واکنش با سود از آلومینا جدا می‌شود. به وسیله محلول ۱۰٪ سود و در ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد ۹۵٪ آلومینا حل شده ونیکل و کبالت در فاز جامد باقی می‌مانند. با افزایش غلظت سود درصد حلالیت آلومینا افزایش می‌یابد اما در این حالت کبالت نیز وارد محلول می‌شود.

### ۲-۳-۳- فرآیند کلسیناسیون با کربنات فلز قلیائی

در این فرآیند کاتالیزور مستعمل با کربنات فلز قلیائی (کربنات سدیم، کربنات پتاسیم، ...) مخلوط شده و به مدت ۲-۱ ساعت در دمای ۸۵۰-۶۵۰ درجه سانتی‌گراد و در حضور هوا حرارت داده می‌شود [۹]. نسبت کاتالیزور به کربنات سدیم در این فرایند از ۱ به ۰/۵ تا ۱ به ۰/۹ متغیر است. در اثر واکنش ۹۸-۹۶٪ وانادیم و ۹۸-۹۷٪ مولیبدن به ترکیبات قابل حل در آب تبدیل می‌شوند. پس از استخراج نمک‌های مولیبدن و وانادیم توسط آب، با افزودن کلرید آمونیوم به محلول، وانادیم به صورت وانادات آمونیوم از محلول جدا می‌شود. مولیبدن نیز با استفاده از اسید کلریدریک و در pH=۲/۵ به صورت مولیبدات آمونیوم از محلول جدا می‌شود. برای جداسازی نیکل و کبالت از جامد باقی مانده از مرحله اول استخراج، از روش‌های مرسوم (انحلال آلومینا توسط سود در دما و فشار بالا و..) استفاده می‌شود.

علاوه بر فرایندهای بررسی شده فرایندهای دیگری از جمله استخراج به وسیله محلول‌های آمونیاکی [۱۰، ۱۱ و ۱۲]، احیا به وسیله کک و استخراج به وسیله اسید [۱۳]، تبدیل مولیبدن موجود در کاتالیزور به بخار اسید مولیبدیک و بازیافت آن به صورت اسید مولیبدیک و یا اکسید مولیبدن [۱۴]گزارش شده‌اند.

## ۳- استخراج مولیبدن و کبالت

کاتالیزور مورد آزمایش، کاتالیزور واحد گوگردزدایی از نفتا ساخت شرکت Akzo-Noble می‌باشد. این کاتالیزور نسبت به دیگر کاتالیزورهای پالایشگاهی دارای درصد بیشتری مولیبدن و کبالت می‌باشد [۱۵]. آنالیز این کاتالیزور در سازمان زمین شناسی و اکتشافات معدنی کشور در تهران و نیز توسط

روش NAA (Neutron Activation Analysis) در مرکز تحقیقات و تولید سوخت هسته‌ای اصفهان وابسته به سازمان انرژی اتمی انجام شده که نتایج در جدول ۲ آورده شده است. به علت در دسترس نبودن کاتالیزور مستعمل، کاتالیزور تازه آنالیز شده است. در حین انجام آزمایش‌ها مشاهده شد که کبالت موجود در کاتالیزور به آسانی در آب حل می‌شود. لذا در مرحله بعد کاتالیزور مزبور کلسینه شده و آزمایش‌های قبلی مجدداً تکرار شد. با توجه به اینکه کاتالیزور مستعمل از شرکت مزبور در دسترس نبود، در مرحله بعد آزمایش‌هایی بر روی کاتالیزور مستعمل همان واحد، ساخت شرکت UOP انجام شده و مقایسه‌ای بین نتایج حاصل از این دو کاتالیزور انجام شده است.

**جدول۲- مقایسه نتایج آنالیز کاتالیزور نمونه**

| ردیف | عنصر | مقدار ( انرژی اتمی) ٪ وزنی | مقدار(سازمان زمین شناسی) ٪ وزنی |
|---|---|---|---|
| ۱ | Mo | ۱۰/۰۳ | ۱۰/۴ |
| ۲ | Co | ۲/۶۴ | ۲/۷ |
| ۳ | Ni | ۰/۱۴ | <۰/۲ |

### ۳-۱- آزمایش‌های انجام گرفته بر روی کاتالیزور تازه

با توجه به عدم امکان دسترسی به کاتالیزورهای مستعمل با خواص یکنواخت، از کاتالیزورهای تازه استفاده شده است. آزمایش‌های انجام گرفته در این قسمت شامل استخراج مولیبدن بوسیله محلول سود، حذف آلومینیم از محلول استخراج شده و رسوب دادن مولیبدن و استخراج کبالت به وسیله اسید می‌باشد. لازم به ذکر است که در هر قسمت چندین آزمایش برای به دست آوردن حالت بهینه انجام شده است.

### ۳-۱-۱- استخراج مولیبدن بوسیله محلول سود

در این آزمایش‌ها کاتالیزور تازه به نسبت‌های مختلف با سود مخلوط شده و عمل استخراج به مدت ۱۲۰ دقیقه در دمای ۹۰-۸۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد [۷]. نتایج حاصل در جدول ۳ نشان داده شده است. کلیه آنالیزهای انجام گرفته توسط دستگاه جذب اتمی انجام گرفته است.

**جدول۳- تغییر درصد استخراج مولیبدن با نسبت جرم سود به جرم کاتالیزور**

| نسبت جرم سود به جرم مولیبدن | ۰/۵ | ۱ | ۱/۵ | ۲ |
|---|---|---|---|---|
| درصد استخراج | ۶۷/۹ | ۹۲/۷ | ۹۵ | ۹۸/۷ |

### ۳-۱-۲- حذف آلومینیوم از محلول استخراج شده و رسوب دادن مولیبدن

در مرحله اول استخراج مقداری آلومینیوم در اثر واکنش با سود به صورت آلومینات سدیم وارد محلول می‌شود. برای حذف آلومینیوم گاز $CO_2$ به مدت ۱۰ دقیقه از محلول استخراج شده عبور داده شد. در طی این عمل آلومینیوم به صورت هیدروکسید رسوب شده و از محلول جدا می‌شود [۱۶]. سپس به محلول صاف شده کمی اسید کلریدریک رقیق افزوده شد تا کربنات‌های تشکیل شده حذف شوند. در نهایت مولیبدن موجود در محلول با افزودن آب آهک به صورت مولیبدات کلسیم رسوب داده شد [۲]. نتایج آزمایشات نشان می‌دهد در حدود ۹۰٪ آلومینیوم توسط $CO_2$ و۸۵٪ مولیبدن موجود در محلول به صورت مولیبدات کلسیم رسوب داده شده است. برای به دست آوردن مولیبدن به صورت فلزی، مراحل دیگری نظیر تبدیل مولیبدن به صورت نمک و احیاء به وسیله هیدروژن لازم است.

### ۳-۱-۳- استخراج کبالت بوسیله اسید

رسوب باقیمانده از آزمایش اول به نسبت۱ :۱ (وزنی/حجمی) با اسید سولفوریک ۹۵٪ مخلوط شده و در دمای ۹۰-۸۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. در مدت ۲ ساعت تقریباً تمامی فاز جامد حل شد. برای حذف آلومینیوم pH محلول توسط محلول سود به ۴/۵ رسانده شد. آلومینیوم به صورت هیدروکسید راسب و جداسازی شد. سپس با افزودن مقادیر بیشتری از محلول سود، کبالت در pH=۹/۵ به صورت هیدروکسید کبالت رسوب داده شد. درصد بازیافت کلی کبالت در این آزمایش ۸۷٪ به دست آمد.

در یک آزمایش دیگر پس از حذف آلومینیوم، با افزودن کربنات سدیم در pH= ۷ کبالت به صورت کربنات کبالت رسوب داده شد. درصد بازیافت کبالت ۸۶ ٪ به دست آمد.

مزیت این روش نسبت به روش قبلی در این است که کنترل pH آسانتر است و همچنین رسوب تشکیل شده در این حالت ژلاتینی نمی‌باشد و جداسازی آن آسانتر است [۱۷].

### ۳-۲- آزمایش‌های انجام گرفته بر روی کاتالیزور تازه کلسینه شده

در این قسمت ابتدا کاتالیزور کلسینه شده و آزمایش‌های حالت قبل تکرار گردید.

### ۳-۲-۱- کلسیناسیون کاتالیزور تازه

کاتالیزور تازه به مدت ۱ ساعت در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شد. افت وزنی کاتالیزور ۱۱/۵ ٪ به دست آمد.

### ۳-۲-۲- استخراج مولیبدن به وسیله محلول سود

کاتالیزور کلسینه شده به نسبت ۱:۱ با سود مخلوط شده و به مدت ۲ ساعت در دمای ۹۰-۸۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شد. درصد استخراج مولیبدن ۹۲٪ به دست آمد.
ملاحظه می‌شود درصد استخراج مولیبدن در این حالت تفاوت چندانی با درصد استخراج آن از کاتالیزور تازه ندارد.

### ۳-۲-۳- استخراج کبالت به وسیله اسید

رسوب با قیمانده از مرحله اول در دو مرحله به نسبت۱ :۱ (وزنی/حجمی) با اسید سولفوریک ۹۵٪ مخلوط شده و در هر مرحله به مدت ۹۰ دقیقه در دمای ۹۰-۸۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. نتیجه به دست آمده نشان می‌دهد ۶۶ ٪ کبالت استخراج شده است.
با توجه به نتیجه به دست آمده، مشاهده می‌شود که در مورد کاتالیزور کلسینه شده به علت تغییر فاز آلومینا در اثر حرارت، در مرحله استخراج اسیدی، برای دست یافتن به درصد بالای استخراج، اسید مصرفی زیاد شده و سرعت واکنش کم می‌باشد.

### ۳-۳- آزمایش‌های انجام یافته بر روی کاتالیزور مستعمل

در این حالت ابتدا انحلال کبالت کاتالیزور در آب مورد آزمایش قرار گرفته و بعد از کک‌زدایی عملیات استخراج انجام گرفته است.

### ۳-۳-۱- بررسی میزان انحلال کبالت کاتالیزور مستعمل در آب

با توجه به انحلال‌پذیری کبالت موجود در کاتالیزور تازه این مسئله در مورد کاتالیزور مستعمل نیز مورد آزمایش قرار گرفت. عمل انحلال توسط آب، در دمای جوش و به مدت یک ساعت به انجام رسید و در نتیجه ۹۳ ٪ کبالت موجود در کاتالیزور وارد فاز آبی شد.

### ۳-۳-۲- کک زدائی کاتالیزور

کاتالیزور مستعمل به مدت ۲ ساعت در دمای۵۵۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شد. افت وزنی کاتالیزور۱۴/۱ ٪ به دست آمد.

### ۳-۳-۳- استخراج مولیبدن بوسیله محلول سود

کاتالیزور کک زدائی شده به نسبت ۱:۱ با سود مخلوط شده و به مدت ۲ ساعت در دمای ۹۰-۸۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شد. نتییجه آزمایش بیانگر این واقعیت است که درصد استخراج مولیبدن در این حالت تفاوت چندانی با درصد استخراج آن در حالت‌های قبل ندارد.

### ۳-۳-۴- استخراج مولیبدن به وسیله تشویه با کلرید سدیم

کاتالیزور مستعمل بدون این‌که کک‌زدائی شود به نسبت ۱:۱ با کلرید سدیم مخلوط شده و به مدت ۲ ساعت در دمای ۶۷۵ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شد. سپس مولیبدات سدیم تشکیل شده توسط آب در مدت ۴۵ دقیقه استخراج شد. نتیجه آزمایش نشان می‌دهد ۹۷٪ مولیبدن استخراج شده است.
برای تست آلومینیوم وارد شده به محلول استخراج شده گاز $CO_2$ به مدت ۱۵ دقیقه وارد محلول شد. در این مدت هیچ رسوبی مشاهده نشد.

### ۳-۳-۵- استخراج مولیبدن توسط محلول کربنات سدیم در حضور آب اکسیژنه

در این آزمایش ۱ گرم ازکاتالیزور مستعمل بدون این‌که کک‌زدائی شود توسط ۵۰ سانتی‌متر مکعب محلول کربنات‌سدیم و ۲/۵ سانتی‌متر مکعب آب اکسیژنه ۳۰٪ به مدت یک‌ساعت در دمای محیط همزده شد. درصد استخراج مولیبدن ۸۵٪ به دست آمد.
در این آزمایش هم برای تست آلومینیوم وارد شده به محلول گاز $CO_2$ به مدت ۱۵ دقیقه وارد محلول شد که هیچ رسوبی مشاهده نگردید.

**شکل ۱- نمودار عملیاتی بازیابی کبالت و مولیبدن**

## ۴- نتیجه گیری

با مقایسه روش‌های مختلف استخراج مولیبدن و کبالت نکات زیر استنباط می‌شود:

- با توجه به نتایج آزمایش‌های انجام گرفته، در استخراج به وسیله سود بهترین نسبت سود به کاتالیزور ۱ به۱ می‌باشد.
- با توجه به حلالیت قابل توجه کبالت کاتالیزور مستعمل درآب، بهترین روش برای بازیافت کبالت استفاده از این روش می‌باشد. همچنین می‌توان پس از استخراج مولیبدن، آلومینای جامد باقی مانده را در دمای بالا در سود حل کرده و کنسانتره‌ای از کبالت به دست آورد.
- وجود آلومینیوم در محلول‌های استخراج شده مهمترین مشکل در فرایندهای بازیافت می‌باشد. چون حذف آلومینیوم مستلزم مراحل دیگری است که هزینه و راندمان بازیافت را کاهش می‌دهد. بنابراین روش‌هائی که در آنها آلومینیوم استخراج شده قابل صرف‌نظر کردن باشد، مطلوب می‌باشند.

بنابراین با توجه به نکات فوق روش زیر برای بازیافت مولیبدن و کبالت از کاتالسیت مستعمل پیشنهاد می‌شود:

مرحله اول: انحلال کبالت در آب و جداسازی آن به صورت کربنات کبالت.

مرحله دوم: استخراج مولیبدن به وسیله تشویه با کلرید سدیم یا استخراج به وسیله محلول کربنات سدیم در حضور آب اکسیژنه و رسوب‌دهی مولیبدن به صورت مولیبدات کلسیم. شمای کلی واحد استخراج به صورت شکل ۱ پیشنهاد می‌شود.

## مراجع

[1] Le Page, J. F ,.Applied Heterogeneous Catalysis, Gulf Publishing Company, 1987.
[2] Gerhartz, W., Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 1985.
[3] Hyat E., value recovery from spent Alumina-base catalyst, U. S. patent, 4657745, Mar. 31, 1986.
[4] Rastas J. e al., Process for the recovery of valuable metals from spent crude-oil sulfur-extraction catalysts, U. S. Patent 4,474,735, September 28, 1982.
[5] Fox J. S., Process for extracting values from spent hydrodesulfurization catalysts, U. S. 3773890, April 14, 1972.
[6] Rokubawa N., Method for selective recovery of molybdenum and vanadium values from Spent catalysts, U. S. 4382068, November 17, 1981.

[7] 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.

[8] Sebenik R., Recovery of metal values from spent hydrodesulfurization catalysts, U. S. Patent 4,495,157, September 2, 1983.

[9] Steenken G., et al., Process for extracting metals from spent desulphurization catalysts, U. S. Patent 4,087,510, December 18, 1975.

[10] Marcantonio P., Leaching metals from spent hydroprocessing catalysts with ammonium Sulfate, U. S. Patent 4,554,138, October 30, 1984.

[11] Hubred G., et al., Recovering metals from spent hydroprocessing catalysts, U. S. Patent 4, 500, 495, August 1, 1983.

[12] Marcantonio P., Leaching cobalt, molybdenum, nickel and vanadium from spent Hydroprocessing catalysts, U. S. Patent 4927794, Jun 26, 1985.

[13] Tomario M., Recovery of Vanadium, Molybdenum, Cobalt and Nickel from waste of desulfurization catalyst or it's extraction residue, J. P. 56078431A2, Dec. 1, 1979.

[14] Kato Y., Recover of Molybdenum from used catalyst, JP 079342A2, Sept. 7, 1998.

[۱۵] سلطان محمدزاده، جعفرصادق، فاتحی‌فر، اسماعیل، انجام مطالعات و آزمایشهای لازم برای یافتن ترکیبات شیمیایی و موثرترین روش استخراج فلزات باارزش از کاتالیست‌های مستعمل پالایشگاهی، گزارش طرح تحقیقاتی، دانشگاه صنعتی سهند تبریز، ۱۳۸۰.

[۱۶] محبعلی، سهیلا و اسلامی، مظفر، ارزیابی روش‌های بازیافت نیکل و تنگستن از کاتالیزور مستعمل هیدروکراکینگ، فصلنامه تحقیق، سال هشتم، شماره ۲۸/۱۳، بهار ۱۳۷۷.

[17] Jakson, Eric, Hydrometallurgical extraction and reclamation, Ellis Harwood, 1989.