

## Research Paper

# Rhodium Recovery From Automobile Exhaust Catalyst Leaching Solution in the Process of Cementation by Copper Powder

Masoud Hasani<sup>1</sup>, \*Ahmad Khodadadi Darban<sup>2</sup>, Seyed Mohammad Javad Koleini<sup>2</sup>, Amir Hossein Saeedi<sup>3</sup>

1. PhD Student, Department of Mineral Processing, Faculty of Mining & Materials Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.

2. Associate Professor, Department of Mineral Processing, Faculty of Mining & Materials Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.

3. Assistant Professor, Department of Petroleum Reservoir Engineering, Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.

**Citation:** Hasani M, Khodadadi Darban A, Koleini SMJ, Saeedi AH. Rhodium Recovery From Automobile Exhaust Catalyst Leaching Solution in the Process of Cementation by Copper Powder. *Metallurgical Engineering*. 2016; 19(1):31-41. <http://dx.doi.org/10.22076/me.2017.41155.1061>

**doi:** <http://dx.doi.org/10.22076/me.2017.41155.1061>

## ABSTRACT

Rhodium pertains to the platinum-group metals (PGM) and has a special catalytic activity to reduce nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) to N<sub>2</sub>. Hence, more than 80% of total rhodium demand is now used for the production of autocatalysts. As regards, rhodium is one of the rarest elements in the earth's crust and its natural resource deposits are strictly limited, so, their recycling process from secondary resources must be considered. In this study, car exhaust catalyst, in the presence of HNO<sub>3</sub> and HCl was dissolved by the leaching process. All species and rhodium complexes formation were analyzed by Phreeqc software. The recovery of rhodium from leach solution containing Mg, Mn, Pb, Ni, Fe and Al was done through cementation with metallic copper powder. At an ambient temperature, a stirrer speed of 150 rpm, a stoichiometric ratio of Cu to Rh 15 and at a time of 240 minutes about 70% of rhodium on copper powder particles were recovered. By increasing the temperature to 60°C, the rate of recovery increased up to 95 percent and cementation of rhodium was shown to be a feasible process to achieve a high degree of rhodium recovery. Analysis SEM/EDAX confirmed rhodium formed in the presence of copper by the dendritic and multi-layer structures with a purity of 87 percent rhodium.

**Key words:** Rhodium, Cementation, Recovery, Copper powder

■.....■  
**\* Corresponding Author:**

**Ahmad Khodadadi Darban, PhD**

**Address:** Department of Mineral Processing, Faculty of Mining & Materials Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.

**Tel:** +98 (21) 82883399

**E-mail:** akdarban@modares.ac.ir

## بازیابی رودیوم از محلول لیچینگ کاتالیست آگزوز خودرو به روش سمنتاسیون توسط پودر مس

مسعود حسینی<sup>۱</sup>، احمد خدادادی دربان<sup>۲</sup>، سید محمدجواد کلینی<sup>۳</sup>، امیرحسین سعیدی<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی دکتری، گروه فرآوری مواد معدنی، دانشکده مهندسی مواد و معدن، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران.

۲- دانشیار، گروه فرآوری مواد معدنی، دانشکده مهندسی مواد و معدن، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران.

۳- استادیار، گروه مهندسی نفت-مخازن هیدروکربوری، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران.

### چکیده

رودیوم فلزی از فلزات گروه پلاتین (PGM) است و خاصیت کاتالیستی ویژه‌ای در احیای گازهای اکسید نیتروژن (NOX) به نیتروژن دارد. بنابراین امروزه بیش از ۸۰ درصد رودیوم دنیا در تولید کاتالیست‌های خودرو مصرف می‌شود. اما رودیوم یکی از کمیاب‌ترین عناصر پوسته زمین است و ذخایر طبیعی آن به شدت محدود می‌باشد و در نتیجه تلاش برای بازیابی آن‌ها از منابع ثانویه اجتناب‌ناپذیر است. در این پژوهش کاتالیست آگزوز خودرو در فرآیند لیچینگ توسط HCl و در حضور HNO<sub>3</sub> حل شد. توسط نرم‌افزار Phreeqc گونه و کمپلکس‌های رودیوم تشکیل شده شناسایی شد. بازیابی رودیوم از محلول لیچینگ حاوی منیزیم، منگنز، سرب، نیکل، آهن و آلومینیوم توسط فرآیند سمنتاسیون با پودر فلزی مس انجام شد. در دمای محیط، دور همزن ۱۵۰ دور بر دقیقه، نسبت استوکیومتری Cu به Rh برابر ۱۵ و در مدت زمان ۲۴۰ دقیقه حدود ۷۰ درصد از رودیوم بر روی ذرات پودر مس سمته شد. با افزایش دما به ۶۰ درجه سانتی‌گراد، میزان بازیابی افزایش یافت و به بالاتر از ۹۵ درصد رسید که قابلیت بالای فرآیند سمنتاسیون رودیوم را نشان می‌دهد. همچنین آنالیز SEM/EDAX تشکیل رودیوم در حضور مس را تایید کرد و ساختار محصول سمته شده را دندریتی و به صورت چند لایه‌ای فشرده با خلوص ۸۷ درصدی رودیوم نشان داد.

واژه‌های کلیدی: رودیوم، سمنتاسیون، بازیابی، پودر مس

### ۱. مقدمه

فرآیند، هزینه پایین‌تر و انتخابی عمل کردن بیشتر مورد توجه بوده است [۴]. در بازیابی هیدرومتالورژیکی این فلزات از آگزوز خودرو، کاتالیست درون محفظه فلزی آگزوز خودرو با ترکیب کوردیوریتی (۲Al<sub>۰.۳</sub>SiO<sub>۲</sub>۲MgO) توسط اسیدهای قوی حل و در مرحله بعد فلزات درون محلول با فرآیندهای گوناگون جذب و جداسازی می‌شوند [۴].

در این میان همواره جذب رودیوم به دلیل پیچیدگی‌های ساختاری با دشواری بیشتری روبرو بوده است [۵] و محققان متعددی جذب رودیوم از محلول را بررسی کرده‌اند. گوپتا و همکاران<sup>۱</sup> [۶] در فرآیند استخراج حلالی<sup>۲</sup> از ترکیب آلی Cy- anex ۴۷۱X برای جذب پلاتین، ایریدیوم و رودیوم از محلول استفاده کردند. توسط این حلال پلاتین و ایریدیوم از محلول استخراج ولی میزان جذب رودیوم تقریباً صفر به دست آمد. جاری و همکاران<sup>۳</sup> [۷] نیز از حلال تری اکتیل آمین برای استخراج و جداسازی پلاتین و رودیوم استفاده کردند که در مدت زمان

فلزات گروه پلاتین (PGM) گرانبها و بسیار کمیاب هستند. این فلزات به دلیل خواص ذاتی از قبیل مقاومت بالا در برابر خوردگی، مقاومت در مقابل ترکیبات شیمیایی و تحمل حرارتی فوق‌العاده به صورت گسترده در صنایع خودروسازی، پتروشیمی، ابزارهای پزشکی و ... مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱]. منابع اولیه فلزات گروه پلاتین تنها در آفریقای جنوبی، روسیه، آمریکا و کانادا وجود دارد که این امر بازیابی این فلزات از منابع ثانویه را افزایش داده است [۲]. بیشترین میزان مصرف سه فلز پلاتین، پالادیوم و رودیوم در ساخت مبدل کاتالیست‌های آگزوز خودرو برای جلوگیری از خروج گازهای سمی است. به طوری که حدود هشتاد درصد کل تولید رودیوم دنیا در این بخش استفاده می‌شود [۳].

تلاش‌های زیادی برای بازیابی فلزات گروه پلاتین از کاتالیست‌های آگزوز خودرو شده است. سه روش اساسی شامل فرآیندهای پیرومتالورژی، تبخیر فاز گازی و هیدرومتالورژی برای بازیابی فلزات گروه پلاتین از آگزوز خودرو پیشنهاد شده است که روش هیدرومتالورژی به دلایل سادگی و عدم پیچیدگی

1. Gupta et al.
2. Solvent extraction
3. Jaree et al.

\* نویسنده مسئول:

دکتر احمد خدادادی دربان

نشانی: تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی مواد و معدن، گروه فرآوری مواد معدنی.

تلفن: +۹۸ ۲۱ ۸۲۸۸۳۳۹۹

پست الکترونیکی: akdarban@modares.ac.ir

سازنده: Varian استرالیا) موجود در مرکز تحقیقات فرآوری مواد معدنی ایران انجام گرفت و برای تعیین میزان سمنتاسیون رودیوم از رابطه (۱) استفاده شد. در پایان آزمایش سمنتاسیون پودر رودیوم به دست آمده فیلتر و توسط آب مقطر مورد شست و شو قرار گرفت و به منظور تعیین ساختار و مورفولوژی آنالیز SEM/EDAX توسط دستگاه مرکز تحقیقات فرآوری کرج مدل (LeO ۱۴۵۰ VP) ساخت استرالیا) استفاده شد.

$$\text{معادله ۱.} \quad R(\%) = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100$$

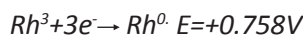
که در آن،  $C_0$  = غلظت اولیه رودیوم،  $C_f$  = غلظت رودیوم در پایان آزمایش و  $R$  = میزان ترسیب هستند.

ترکیب محلول لیچینگ حاوی رودیوم در جدول شماره ۱ آمده است. به منظور بازیابی فلزات گروه پلاتین موجود در آگروز خودرو، کاتالیست موجود در آگروز خودرو لیچ و پلاتین و پالادیوم موجود در آن توسط نانوذرات مگنتیت جذب و جداسازی شد که گزارش آن قبلاً توسط همکاران این مجموعه ارائه شده است [۲۱]. این محلول لیچینگ که پلاتین و پالادیوم آن جذب شده است، حاوی رودیوم و سایر فلزات موجود در آگروز خودرو است (جدول شماره ۱) که در پژوهش پیش رو جذب رودیوم از آن توسط فرآیند سمنتاسیون بررسی می‌شود.

### ۳. نتایج و بحث

سمنتاسیون ۸ فرآیندی جهت استخراج فلزات از محلول است که در طی آن واکنشی الکتروشیمیایی بین فلز ترسیب کننده و یون فلز ترسیب شده انجام می‌گیرد. امکان پذیری ترمودینامیکی فرآیند سمنتاسیون بر اساس نسبت مقادیر پتانسیل‌های استاندارد اکسایش-کاهش عناصر مختلف تعیین می‌شود. پتانسیل فلز جانشین‌شونده می‌بایست منفی‌تر از فلز جانشین شده باشد. ترسیب با تغییر غلظت یون موجود در محلول و در واقع با کاهش آن ادامه پیدا می‌کند تا به نقطه-تعادل برسد [۲۲]. پتانسیل استاندارد برای دو عنصر رودیوم و مس به صورت روابط (۲) و (۳) است [۲۳].

معادله ۲.



معادله ۳.



بنابراین واکنش نهایی ترسیب رودیوم توسط پودر مس

8. Cementation

۱۳۵ دقیقه ۹۷٪ پلاتین و تنها ۲۱٪ رودیوم استخراج شد.

به کارگیری رزین تبادل یونی [۸-۱۰]، جاذب طبیعی سیلیکاته [۱۱]، پلیمر تشکیل دهنده چلات<sup>۵</sup> [۱۲]، نانوذرات  $Fe_3O_4$  به عنوان جاذب [۱۳]، فرآیند EIR (رزین در ستونی از حلال) [۱۴] و نیز استفاده هم‌زمان از فرآیندهای تبادل یونی و استخراج حلالی [۱۵] برای جذب و جداسازی رودیوم از محلول حاوی فلزات همراه، عمدتاً به بازیابی مناسب و قابل قبول منجر نشده است. یکی دیگر از روش‌هایی که برای استحصال فلز موجود در محلول به کار گرفته می‌شود فرآیند سمنتاسیون است که در طی آن توسط پودر فلزاتی نظیر مس و روی، فلزات موجود در محلول ترسیب می‌شوند [۱۶]. در همین زمینه کاراواستو و همکاران<sup>۶</sup> [۱۷]، سمنتاسیون  $Au^{3+}$  بر روی ذرات آهن و مس را بررسی و نتیجه مطلوب بویژه با پودر مس به دست آوردند. جوکیچ و همکاران<sup>۷</sup> [۱۸] در سمنتاسیون آلومینیوم موجود در محلول بر پودر مس، موفق بودند و محصول نهایی ترسیب شده با ساختار گل کلمی را گزارش کردند.

در زمینه سمنتاسیون رودیوم موجود در محلول نیز محققین تلاش‌هایی برای یافتن فرآیندهایی مناسبتر انجام داده‌اند و از ترکیبات مس و نیز از پودر روی برای سمنتاسیون محلول حاوی رودیوم استفاده که نتایج مطلوبی حاصل شده است [۱۹-۲۰]. اما در هیچ‌کدام بازیابی رودیوم در حضور یون‌های مزاحم بررسی نشده است و رودیوم تنها فلز موجود در محلول بود. در این تحقیق بازیابی  $Rh^{3+}$  موجود در محلول کلریدی حاصل از لیچینگ کاتالیست آگروز خودرو، در حضور یون‌های فلزات آلومینیوم، منگنز، آهن، سرب، نیکل و منیزیم، توسط سمنتاسیون با پودر مس مورد بررسی قرار می‌گیرد.

### ۲. مواد و روش تحقیق

از پودر مس با خلوص ۹۹/۵٪ با دامنه ابعادی (-۵۳+۴۴) میکرون، ساخته شرکت سیگما-آلد ریچ استفاده شد. برای انجام آزمایش‌های سمنتاسیون از ازلن آزمایشگاهی شیشه‌ای پیرکس ۱۲۵ میلی‌لیتری استفاده شد. در هر آزمایش ۵۰ میلی‌لیتر از محلول به همراه مقادیر محاسبه شده از پودر مس درون ازلن شیشه‌ای ریخته شد. به منظور تغییر دما و ایجاد دور هم‌زن از شیکرانکوباتور (مدل WISD ساخت کره) آزمایشگاه علوم زیستی (نانوبیوتکنولوژی) دانشگاه تربیت مدرس استفاده شد. پس از انجام آزمایش در بازه‌های زمانی مشخص از محلول توسط سمپلر نمونه گرفته و جهت آنالیز رودیوم در کووت نگاهداری شد. آنالیز رودیوم توسط دستگاه ICP-AES (مدل LIBERTY-RL شرکت

4. Anion exchange resin

5. Chelating polymer

6. Karavasteva et al.

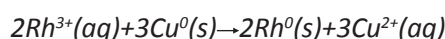
7. Djokic et al.

جدول ۱. ترکیب محلول لیچینگ کاتالیست موجود در آگروز خودرو.

ردیف	عنصر	غلظت (mg/l)
۱	Rh	۱۱۰/۴
۲	Al	۱۷۶۵
۳	Mn	۴۳۶
۴	Ni	۱۲۳۹
۵	Pb	۲۷۹
۶	Mg	۱۷۶۹
۷	Fe	۸۹

می تواند به صورت معادله (۴) بیان شود.

معادله ۴.



همچنین در جدول شماره ۲ پتانسیل احیا سایر فلزات موجود در محلول لیچینگ آورده شده است. میزان پتانسیل احیا مس از این فلزات مثبت تر و از رودیوم منفی تر است و از لحاظ تئوری تنها می تواند ترسیب رودیوم را همراه داشته باشد.

همچنین به منظور شناسایی فازهای موجود در محلول، از نرم افزار Phreeqc استفاده شد. این نرم افزار توانایی شناسایی تمامی فاز و کمپلکس های تشکیل شده در محلول در شرایط دمایی گوناگون را دارد که به کارگیری آن در این تحقیق به منظور یافتن نقاط پایدار ترمودینامیکی یون رودیوم ( $Rh^{3+}$ ) است. همان گونه که در تصویر شماره ۱-الف دیده می شود، در شرایط غلظت کلرید  $0.5\text{ M}$ ، یون رودیوم به صورت آزاد دیده نمی شود و کمپلکس های کلرورودیوم تشکیل می شوند، اما با کاهش غلظت کلرید موجود در محلول به  $0.1\text{ M}$  یون  $Rh^{3+}$  آن هم در شرایط کاملا اسیدی

پایدار خواهد ماند (تصویر شماره ۱-ب).

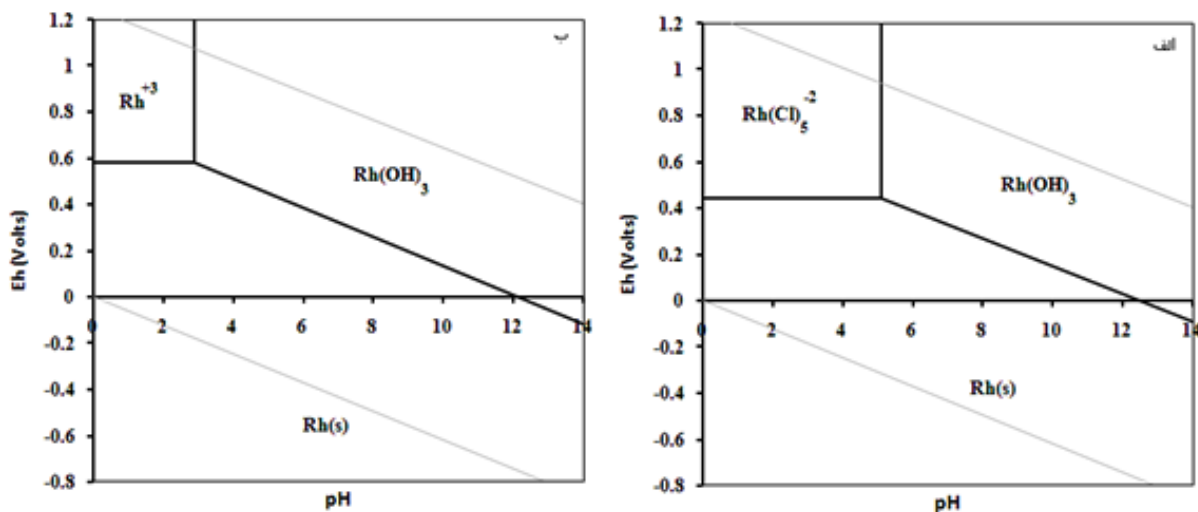
آزمایش ها در دمای محیط

مرحله اول آزمایش های سمنتاسیون در دمای محیط ( $25^{\circ}\text{C}$ )، دور همزن ( $150\text{ rpm}$ ) و با مقادیر محاسبه شده پودر مس از نسبت استوکیومتری آن در رابطه (۴) انجام شد. با توجه به اینکه میزان رودیوم در محلول لیچینگ در آزمایش های سمنتاسیون ( $50\text{ میلی لیتر محلول}$ )  $5/52\text{ میلی گرم}$  است، با استفاده از روابط استوکیومتری میزان پودر مس برای انجام آزمایش ها در مرحله اول  $5/11\text{ میلی گرم}$  محاسبه گردید. در تصویر شماره ۲ نتایج حاصل از انجام آزمایش های سمنتاسیون در زمان های  $40$ ،  $80$  و  $120$  دقیقه آورده شده است. همان گونه که دیده می شود در مدت زمان  $2$  ساعت میزان ترسیب رودیوم کمتر از  $5\%$  به دست آمده است.

این نتایج در حالی به دست آمد که بر اساس معادلات نرنست، ترسیب رودیوم توسط پودر مس می بایست در طی واکنشی خودبخودی در دمای محیط صورت گیرد [۲۳]. همان گونه که

جدول ۲. مقادیر پتانسیل احیا فلزات موجود در محلول لیچینگ [۳۲].

مقادیر پتانسیل احیا (V)	فلز موجود در محلول
-۰/۲۵	$Ni^{2+}+2e^{-}\rightarrow Ni^0$
-۰/۱۲۶	$Pb^{2+}+2e^{-}\rightarrow Pb^0$
-۱/۱۸	$Mn^{2+}+2e^{-}\rightarrow Mn^0$
-۲/۳۸	$Mg^{2+}+2e^{-}\rightarrow Mg^0$
-۱/۶۶	$Al^{2+}+2e^{-}\rightarrow Al^0$
-۰/۴۴	$Fe^{2+}+2e^{-}\rightarrow Fe^0$



تصویر ۱. شناسایی فازهای رودیوم موجود در محلول در حضور سایر یون‌ها توسط نرم‌افزار Phreeqc، الف) دمای محیط و غلظت کلرید ۰/۰۵ M، ب) دمای محیط و غلظت کلرید ۰/۰۱ M

$$E_{Cu} = 0.337 + 0.29 \log [Cu^{2+}]$$

رابطه نرنست برای عنصر رودیوم

$$E_{Rh} = 0.758 + 0.0197 \log [Rh^{3+}]$$

در حالت تعادل  $E_{Cu} = E_{Rh}$  و  $E_t = 0$ ؛ بنابراین

$$0.337 + 0.029 \log [Cu^{2+}] = 0.758 + 0.0197 \log [Rh^{3+}]$$

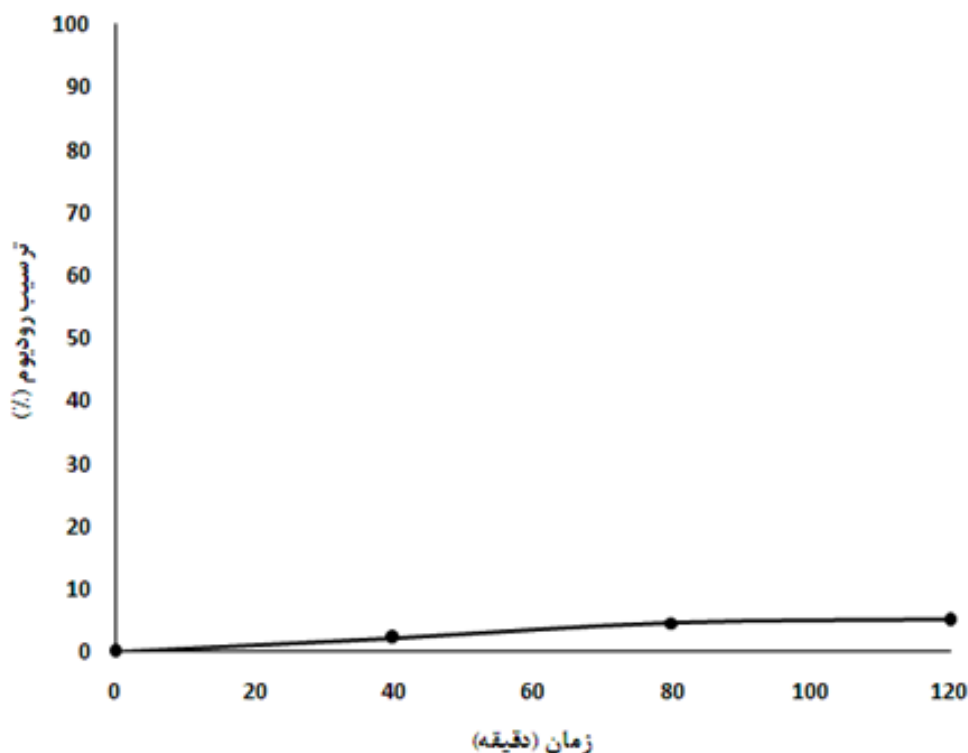
با جایگزینی غلظت مس موجود برابر  $10^{-3} M$  به دست

در معادلات (۵) دیده می‌شود جانشینی پودر مس و سمنتاسیون رودیوم می‌بایست به صورت حدوداً صد در صدی انجام گیرد و تقریباً تمامی میزان رودیوم موجود در محلول ترسیب شود.

معادله ۵.

$$E_t = E_{Rh} - E_{Cu}$$

رابطه نرنست برای عنصر مس



تصویر ۲. ترسیب رودیوم توسط پودر مس در شرایط:  $T = 25^{\circ}C$ ،  $Cu/Rh = 1$ ،  $150 \text{ rpm}$ .

می آید:

$$\log[Rh^{3+}] = -25.49 \rightarrow [Rh^{3+}] = 10^{-25.49}$$

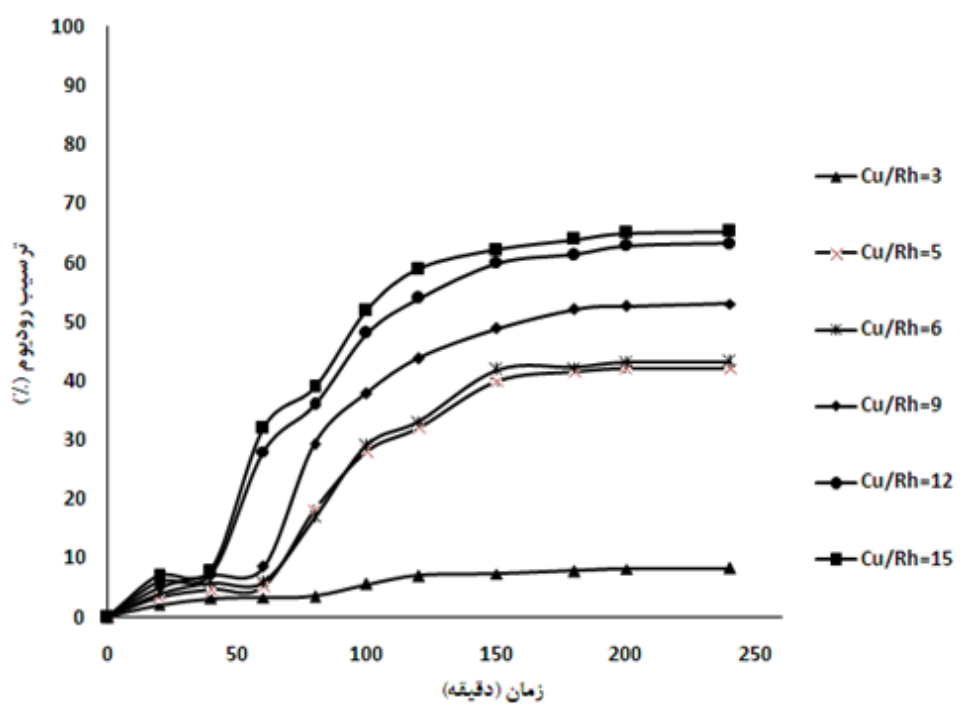
بنابراین در مرحله بعدی آزمایش‌ها از مقادیر بیشتری پودر مس به‌عنوان ماده ترسیب‌کننده استفاده شد. مقادیر پودر مس برابر ۱۵/۳۳، ۲۵/۵۵، ۳۰/۶۶، ۴۵/۹۹، ۶۱/۳۲ و ۷۶/۶۵ میلی‌گرم در نظر گرفته شد و در دمای محیط، دور هم‌زن ۱۵۰ دور بر دقیقه و در مدت زمان ۴ ساعت، آزمایش‌ها انجام شد. همان‌گونه که در تصویر شماره ۳ دیده می‌شود، در بهترین حالت کمتر از ۷۰٪ از رودیوم ترسیب شده است. در نسبت استوکیومتری برابر ۳، در مدت زمان ۴ ساعت کمتر از ۱۰٪ از رودیوم رسوب می‌نماید.

در نسبت ۵ میزان ترسیب به یکباره افزایش می‌یابد و رودیوم استخراج شده از محلول به حدود ۴۲٪ در مدت زمان ۴ ساعت می‌رسد. با افزایش میزان پودر مس میزان ترسیب افزایش می‌یابد و در نسبت ۱۵، حدود ۷۰ درصد رودیوم موجود در محلول استخراج می‌گردد. همچنین به‌منظور بررسی هم‌رسوبی احتمالی سایر عناصر موجود در محلول، میزان عناصر Al، Mn، Mg، Pb، Fe و Ni در محصول مورد آنالیز قرار گرفت که مقادیر هم‌رسوبی این عناصر به ترتیب ۲/۵٪، ۱/۱٪، ۲/۶٪، ۱/۲٪، ۷/۳٪ و ۱/۹٪ به‌دست آمد که ناچیز و قابل چشم‌پوشی است.

بازیابی ۷۰ درصدی رودیوم در مدت زمان زیاد و نسبت بالای پودر مس مطلوب نیست. محتمل‌ترین دلیل برای این

عدم حصول به نتیجه مورد انتظار می‌تواند مصرف شدن بیش از حد پودر مس اضافه شده به محلول باشد که با توجه به اسیدی بودن محلول منطقی به‌نظر می‌رسد. برای بررسی این موضوع تصمیم گرفته شد میزان مس موازنه جرم شود. بدین‌منظور از ۶ نمونه با نسبت‌های استوکیومتری ۳، ۵، ۶، ۹، ۱۲ و ۱۵ در پایان ۱۸۰ دقیقه از شروع آزمایش استفاده شد. در جدول شماره ۳ نتایج به‌دست آمده آورده شده است. در تمامی نمونه‌ها مقادیر مشابهی از پودر مس در محلول مصرف شده است. حدود ۱۳/۵ تا ۱۵/۵ میلی‌گرم پودر مس در محلول حل شده است که این امر موجب افزایش pH محلول به میزان حدود نیم واحد شده است. نکته دیگر میزان ترسیب پایین رودیوم در ۶۰ دقیقه اولیه انجام آزمایش‌هاست که می‌تواند نشانگر این موضوع باشد که انحلال پودر مس قبل از شروع فرآیند ترسیب و در ۶۰ دقیقه اولیه انجام و پس از آن فرآیند ترسیب در محلول آغاز و شدت می‌گیرد. به‌جز نسبت ۳ در سایر نسبت‌ها این پدیده به وضوح قابل مشاهده است. همچنین میزان ترسیب پایین در نسبت مس به رودیوم برابر ۳ نیز به‌دلیل انحلال بیش از ۹۵٪ از پودر مس در محلول است که در واقع میزان ناچیزی برای انجام فرآیند ترسیب باقی می‌گذارد.

انحلال و اکسیداسیون پودر مس در محلول اسیدی بر طبق واکنش‌هایی نظیر روابط (۶) و (۷) می‌تواند انجام گیرد. این واکنش‌ها موجب مصرف بیش از حد و بی‌نتیجه پودر مس و در نتیجه کاهش راندمان بازیابی رودیوم می‌گردد [۲۴].



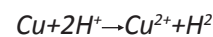
تصویر ۴. ترسیب رودیوم توسط پودر مس در شرایط:  $T=25^{\circ}\text{C}$ ،  $\text{Cu/Rh}=3, 5, 6, 9, 12, 15$ ،  $150 \text{ rpm}$ .

جدول ۳. موازنه جرم پودر مس در فرآیند سمنتاسیون رودیوم در شرایط:  $T=25^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{Cu/Rh}=3, 5, 6, 9, 12, 15$ ,  $180 \text{ rpm}$ ,  $180 \text{ min}$ .

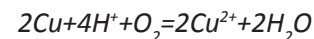
میزان پودر مس (mg)	مصرف شده برای ترسیب رودیوم (mg)	حل شده در محلول (mg)	واکنش نکرده (mg)	pH محلول
۱۵/۳۳	۰/۳۹	۱۴/۵	۰/۴۳	۱/۵
۲۵/۵۵	۲/۱۲	۱۳/۶	۹/۸۲	۱/۵
۳۰/۶۶	۲/۱۶	۱۴/۷	۱۳/۷۹	۱/۳
۴۵/۹۹	۲/۶۶	۱۴	۲۹/۳۲	۱/۳
۶۱/۳۲	۳/۱۳	۱۵/۱	۴۳/۰۸	۱/۵
۷۶/۶۵	۳/۴۷	۱۵/۵	۵۷/۶۷	۱/۴

بهبود شرایط ترسیب گزارش کرده‌اند [۲۶-۲۵]. آزمایش‌های سمنتاسیون در دماهای ۳۵، ۵۰ و ۶۰ درجه سانتی‌گراد در حضور ۷۶ میلی‌گرم پودر مس و دور هم‌زن ۱۵۰ دور بر دقیقه، انجام شد که نتایج آن در تصویر شماره ۴ آورده شده است. در دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد و در ۴۰ دقیقه اولیه آزمایش مقادیر رودیوم ترسیب شده همچنان ناچیز است و در پایان ۱۸۰ دقیقه نیز به حدود ۷۵٪ می‌رسد که در مقایسه با شرایط دمای محیط ترسیب رودیوم، اگر چه افزایش نشان می‌دهد اما چندان مطلوب نیست. در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد نیز همچنان در ۴۰ دقیقه ابتدایی فرآیند با عدم ترسیب مناسب روبه‌رو می‌باشد و در پایان ۱۸۰ دقیقه میزان ترسیب رودیوم به حدود ۹۰٪ می‌رسد. اما در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد و در پایان ۱۸۰ دقیقه حدود ۹۵٪ از

معادله ۶.

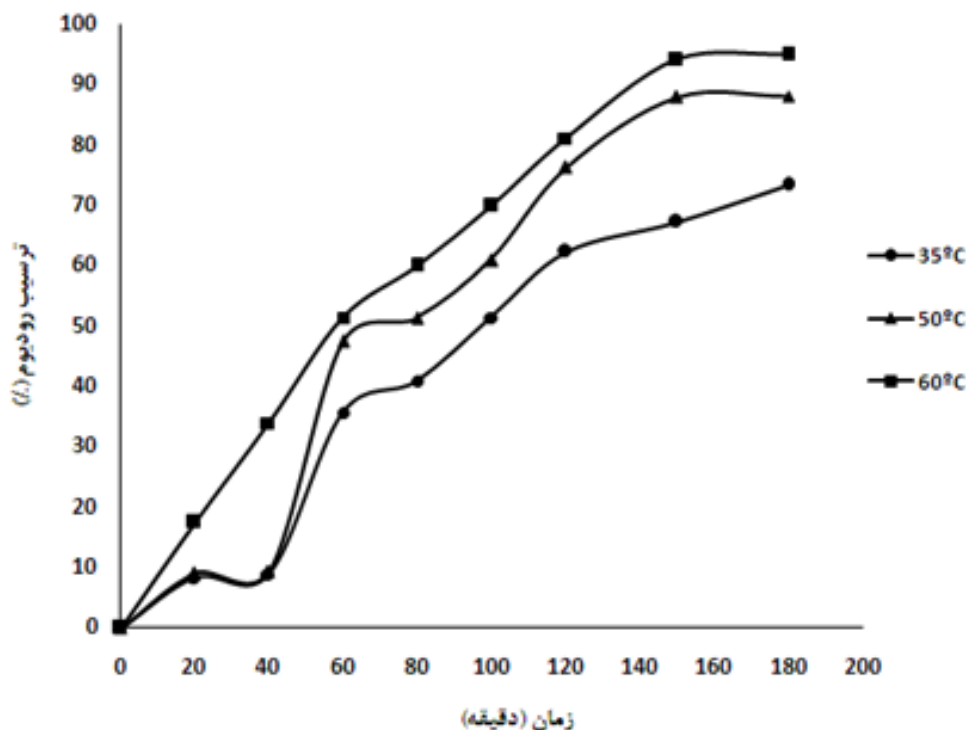


معادله ۷.



سمنتاسیون در دمای بالا

تعداد زیادی از محققان افزایش دما را کاملاً موثر و مفید در



تصویر ۴. میزان ترسیب رودیوم توسط پودر مس در شرایط:  $T=35^{\circ}\text{C}$ ,  $60^{\circ}\text{C}$ ,  $50^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{Cu/Rh}=15$ ,  $180 \text{ rpm}$ ,  $180 \text{ min}$ .

اما میزان دیفیوژن<sup>۱۰</sup> و تحرک پذیری<sup>۱۱</sup> ذرات درون یک سیال طبق رابطه (۸) با معادله استوکس-انیشتن<sup>۱۲</sup> تعریف می شود [۲۹]:

معادله ۸.

$$D = \frac{KT}{4\mu Jr}$$

D: ضریب دیفیوژن، T: دما، K: ثابت بولتزمن،  $\mu$ : ضریب ویسکوزیته، r: شعاع ذرات.

در معادله (۸) مقادیر ثابت بولتزمن و شعاع ذرات مقادیری ثابت هستند و بنابراین رابطه بین پارامترهای ضریب دیفیوژن و ویسکوزیته نسبت به دما، همواره مقداری ثابت خواهند داشت. بنابراین در یک سیال حاوی ذرات معلق که فرآیند سمنتاسیون در اثر مکانیسم دیفیوژن در حال رخ دادن است، با افزایش دما ضریب دیفیوژن افزایش پیدا می کند که این افزایش میزان دیفیوژن ناشی از کاهش ویسکوزیته سیال و در نتیجه کاهش مقاومت لایه سیال احاطه کننده ذرات است.

بنابراین می توان گفت با افزایش دما در فرآیند سمنتاسیون و کاهش ویسکوزیته سیال میزان دیفیوژن یون های  $Rh^{3+}$  به لایه مرزی ایجاد شده در اطراف پودر مس افزایش و میزان ترسیب رودیوم افزایش پیدا کرده است. در همین ارتباط شماری از محققین، افزایش ذرات ترسیب شده در اثر افزایش دما را به معادله استوکس انیشتن نسبت دادند [۳۰].

رودیوم موجود در محلول توسط فرآیند ترسیب استخراج شده است که نتیجه ای کاملاً مطلوب و قابل پذیرش است.

مکانیسم کنترل کننده فرآیند سمنتاسیون از نوع واکنش شیمیایی است.

$$\Delta E_0 < 0.06 \rightarrow$$

مکانیسم کنترل کننده فرآیند سمنتاسیون می تواند واکنش شیمیایی و یا دیفیوژن و یا تلفیقی از هر دو باشد.

$$0.06 < \Delta E_0 < 0.36 \rightarrow$$

مکانیسم کنترل کننده فرآیند سمنتاسیون از نوع دیفیوژن است.

$$\Delta E_0 < 0.36 \rightarrow$$

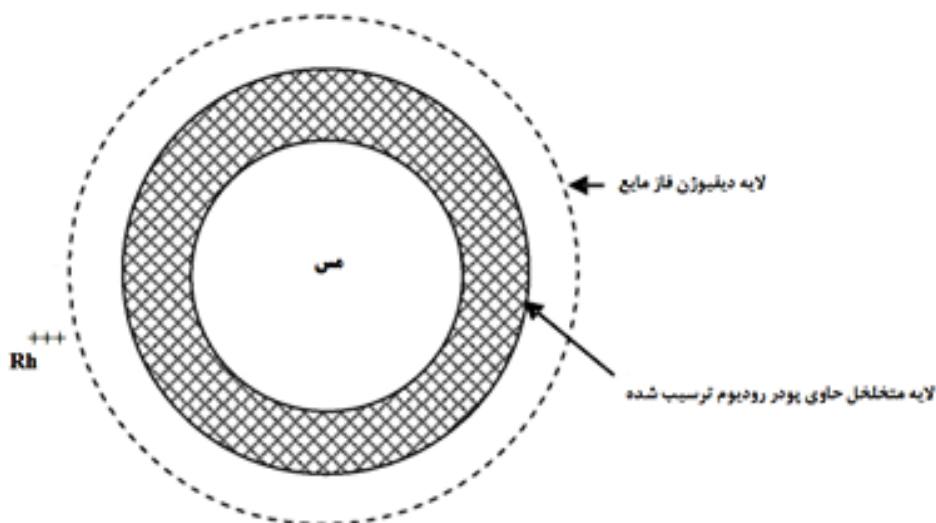
محققین دیگری نیز به صحت این تقسیم بندی اشاره داشته اند. پلتچر<sup>۹</sup> [۲۸] با بررسی شانزده واکنش ترسیب مشاهده نمود که پانزده مورد از این قاعده پیروی می کند و چنانچه اختلاف پتانسیل استاندارد دو فلز واکنش کننده بیشتر از ۰/۳۶ باشد، فرآیند ترسیب از مکانیسم دیفیوژن پیروی می کند. بنابراین با توجه به اینکه اختلاف پتانسیل استاندارد احیا رودیوم و مس برابر با ۰/۴۱ ولت است، مکانیسم کنترل کننده فرآیند سمنتاسیون رودیوم توسط پودر مس در محلول اسیدی، از طریق دیفیوژن از سیال احاطه کننده پودر مس و نیز لایه رسوب متخلخل رودیوم تشکیل شده اطراف ذرات مس است (تصویر شماره ۵).

10. Diffusivity

11. Mobility

12. Stokes -Einstein equation

9. Pletcher



تصویر ۵. مکانیسم سمنتاسیون رودیوم توسط پودر مس از طریق دیفیوژن.



ساختاری دندریتی و سطحی اسفنجی و متخلخل است که با فشردگی زیاد و به صورت چندلایه و اصطلاحاً گل کلمی بر روی ذرات مس رسوب کرده‌اند (تصویر شماره ۴).

در نهایت همان‌گونه که در تصویر شماره (۷) مشاهده می‌شود آنالیز نقطه‌ای EDAX بر روی محصول نهایی فرآیند ترسیب، تشکیل فلز رودیوم در حضور پودر مس با خلوص ۸۶/۸۴ درصد را تأیید می‌کند.

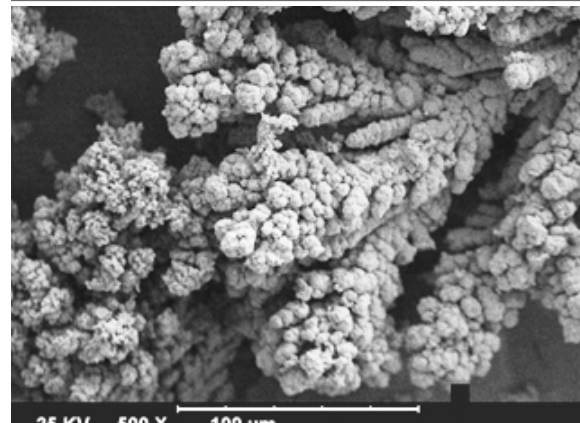
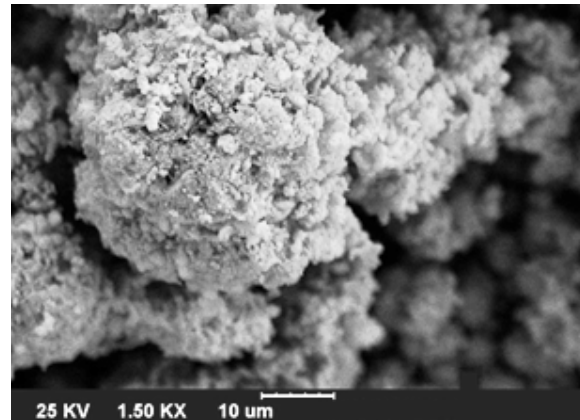
#### ۴. نتیجه‌گیری

با توجه به عدم کارایی فرآیندهای استخراج حلالی و تبادل یونی برای جذب رودیوم در این تحقیق سمنتاسیون رودیوم موجود در محلول کلریدی حاصل از لیچینگ کاتالیست آگزوز خودرو توسط پودر مس مورد بررسی قرار گرفت.

ابتدا آزمایش‌های سمنتاسیون در دمای محیط، با نسبت پودر مس به رودیوم برابر ۱۵، دور هم‌زن ۱۵۰ دور بر دقیقه و در مدت زمان ۲۴۰ دقیقه انجام شد که بازیابی ۷۰ درصدی رودیوم حاصل شد. با افزایش دما به ۶۰ درجه سانتیگراد میزان سمنتاسیون رودیوم افزایش و بازیابی برابر ۹۵٪ حاصل شد. در ارتباط با دلایل تئوریک افزایش سمنتاسیون با افزایش دما بحث شد و کاهش ویسکوزیته سیال و در اثر آن افزایش دیفیوژن از لایه‌های مرزی محاط بر یون رودیوم، دلیل این افزایش عنوان شد. محصول نهایی نیز توسط آنالیز SEM/EDAX مشخصه‌یابی شد و تشکیل رودیوم با خلوص حدود ۸۷٪ را نشان داد.

#### تشکر و قدردانی

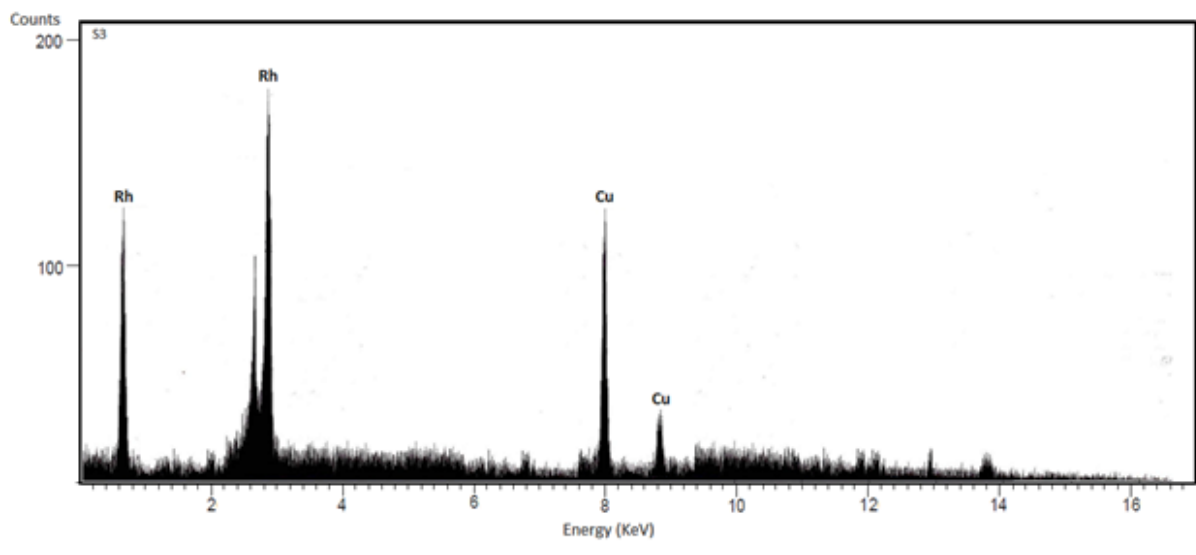
بدین وسیله از ستاد فناوری نانو ریاست جمهوری و آزمایشگاه



تصویر ۴. آنالیز SEM رودیوم ترسیب شده توسط پودر مس در دو بزرگ‌نمایی متفاوت و در شرایط:  $T=60^{\circ}\text{C}$ ،  $\text{Cu/Rh}=15$ ،  $150\text{ rpm}$ ،  $180\text{ min}$ .

#### مشخصه‌یابی رودیوم ترسیب شده

به‌منظور مشخصه‌یابی و مشاهده مورفولوژی رودیوم ترسیب شده، از آنالیز SEM/EDAX استفاده شد. همان‌طور که در تصویر شماره ۷ دیده می‌شود رودیوم ترسیب شده دارای



تصویر ۷. آنالیز EDAX محصول نهایی رودیوم سمته شده بر روی پودر مس.

## References

- [1] Z. Xiao, A.R. Laplante, 2004, "Characterizing and recovering the platinum group minerals – a review", *Minerals Engineering*, V 17, pp 961-968.
- [2] C.H. Kim, S.I. Woo, S.H. Jeon, 2000, "Recovery of platinum-group metals from recycled automotive catalytic converters by carbochlorination", *Ind. Eng. Chem. Res*, V 39, pp 1185-1192.
- [3] S. Steinlechner, J. Antrekowitsch, 2015, "Potential of a Hydro-metallurgical Recycling Process for Catalysts to Cover the Demand for Critical Metals, Like PGMs and Cerium", *The Minerals, Metals & Materials Society*, V 67, pp 406-411.
- [4] F.L. Bernardis, R.A. Grant, D.C. Sherrington, (2005), "A review of separation of the platinum-group metals through their chloro-complexes", *React. Funct. Polym*, V 65, pp 205-217.
- [۵] م. م. پورامینی، خ. درزینژاد، ۲۹۳۱. "سینتیک و مکانیسم واکنشهای معدنی"، چاپ اول، انتشارات دانشگاه شهید بهشتی.
- [6] B. Gupta, I. Singh, H. Mahandra, 2014, "Extraction and separation studies on Pt(IV), Ir(III) and Rh(III) using sulphur containing extractant Separation and Purification Technology", V 132, pp 102-109.
- [7] A. Jaree, N. Khunphakdee, 2011, "Separation of concentrated platinum(IV) and rhodium(III) in acidic chloride solution via liquid-liquid extraction using tri-octylamine", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, V 17, pp 243-247.
- [8] N. Nikoloski, K.L. Ang, D Li, 2015, "Recovery of platinum, palladium and rhodium from acidic chloride leach solution using ion exchange resins", *Hydrometallurgy*, V 152, pp 20-32.
- [9] P.P. Sun, J.Y. Lee, M.S. Lee, 2012, "Separation of platinum(IV) and rhodium(III) from acidic chloride solution by ion exchange with anion resins", *Hydrometallurgy*, V 114, pp 200-204.
- [10] H. Kalal, H.A. Panahi, H. Hoveid, M. Taghiof, M. Taheri, 2012, "Synthesis and application of Amberlite xad-4 functionalized with alizarin red-s for preconcentration and adsorption of rhodium (III)" *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*, pp 9-7.
- [11] O. Saltabas, M. Teker, A. Dover, E.S. Atay, 2012, "Removal of Rhodium (III) from Aqueous Solution by Na- and K-Treated Clinoptilolites", *Water, Air, & Soil Pollution*, V 223, pp 411-419.
- [12] T. Akkaya, M. Gulfen, U. Olgun, 2013, "Adsorption of rhodium(III) ions onto poly(1,8-diaminonaphthalene) chelating polymer: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study, *Reactive and Functional Polymers*, V 73, pp 1589-1596.
- [13] A. Uheid, M. Iglesias, C. Fontas, M. Hidalgo, V. Salvado, Y. Zhang, 2006, "Sorption of palladium(II), rhodium(III), and platinum(IV) on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles", *Journal of Colloid and Interface Science*, V 301, pp 402-408.
- [14] J. Moon, Y. Han, C. Jung, E. Lee, B. Lee, 2006, "Adsorption of rhenium and rhodium in nitric acid solution by Amberlite XAD-4 impregnated with Aliquat 336", *Korean Journal of Chemical Engineering*, V 23, pp 303-308.
- [15] C. Nowotny, W. Halwachs, K. Schugerl, 1997, "Recovery of platinum, palladium and rhodium from industrial process leaching solutions by reactive extraction", *Separation and Purification Technology*, V 12, pp 135-14.

زیست فناوری علوم پایه دانشگاه تربیت مدرس به دلیل حمایت مالی قدردانی می‌شود.

- [۱۶] ا. هیدرومتالورژی (عمل آوری محلول های لیچینگ)، تالیف فتحی حبشی، ترجمه م. عبداللهی، ض. شفایی، انتشارات دانشگاه صنعتی شاهرود، ۱۳۸۵.
- [17] M. Karavasteva, 2010, "Kinetics and deposit morphology of gold cemented on magnesium, aluminum, zinc, iron and copper from ammonium thiosulfate-ammonia solutions", *Hydrometallurgy*, V 104, pp 119-122.
- [18] S. S. Djokic, 1996, "Cementation of Copper on Aluminum in Alkaline Solutions", *J. Electrochemi. Soc.*, V 143, pp 1300-1306.
- [19] B. George, G. Gaylard, E. Lewis, 2009, "Mechanism of rhodium (III) co-precipitation with copper sulfide (at low Rh concentrations) incorporating a new cationic substitution reaction path", *Hydrometallurgy*, V 96, pp 235-245.
- [20] S. Aktas, 2011, "Rhodium recovery from rhodium-containing waste rinsing water via cementation using zinc powder", *Hydrometallurgy*, V 106, pp 71-75.
- [۲۱] م. حسینی، ا. خدادادی، س. م. کلینی، ۱۳۹۴، بازیابی انتخابی پلاتین از کاتالیستهای مستعمل آگزوز خودرو بکمک نانوذرات مگنتیت با پوشش سطحی سیلیکاته، نشریه علوم و مهندسی جداسازی، دوره ۷، شماره ۲، ص ۴۸-۵۷.
- [22] M.L. Free, 2013, "HYDROMETALLURGY; Fundamentals and Applications", John Wiley & Sons, Inc., ISBN 978-1-118-23077-0, Hoboken, New Jersey.
- [23] Cynthia G. Zoski, 2007, "Handbook of Electrochemistry", New Mexico State University Department of Chemistry and Biochemistry, USA Elsevier, Oxford OX5 1GB, UK.
- [24] B. Beverskog, 1998, "Pourbaix diagrams for the system copper-chlorine at 5-100 °C", Sweden Ignasi Puigdomenech Studsvik Eco & Safety ABS-611 82.
- [25] N. Amin, E. El-Ashtouky, O. Abdelwahab, 2007, "Rate of cadmium ions removal from dilute solutions by cementation on zinc using a rotating fixed bed reactor", *Hydrometallurgy*, V 89, pp 224-232.
- [26] F. Farahmand, D. Moradkhani, M. S. Safarzadeh, F. Rashchi, 2009, "Optimization and kinetics of the cementation of lead with aluminum powder", *Hydrometallurgy*, V 98, pp 81-85.
- [27] G.P. Power, M. Ritchie, 1976, "A Contribution to the Theory of Cementation (Metal Displacement) Reactions", *Aust. J. Chem.*, V 29, pp 699-709.
- [28] D. Pletcher, F.C. Walsh, 1993, "Industrial Electrochemistry", originally published by Blackie Academic & Professional, Macmillan India Ltd, Bangalore 560 025.
- [29] E. Nassef, Y. El-Taweel, 2015, "Removal of Copper from Wastewater by Cementation from Simulated Leach Liquors", *Chemical Engineering & Process Technology*, V 6, pp 1-6.
- [30] A. Nosier, 2003, "Removal of Cadmium Ions from Industrial Wastewater by Cementation", *Chemical & Biochemical Engineering*, V 17, pp 219-224.