

استفاده از روش فروشویی زیستی در سمیت‌زدایی و بازیابی فلزات ارزشمند از کاتالیزگرهای مستعمل

فرناز امیری^۱، سهیلا یغمایی^{۱*}، سید محمد موسوی^۲

۱- تهران، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی شیمی و نفت

۲- تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده فنی و مهندسی، گروه بیوتکنولوژی

پیام نگار: yaghmaei@sharif.edu

زمان دریافت: ۱۳۸۸/۶/۲۱

زمان پذیرش: ۱۳۸۸/۱۲/۲۲

چکیده

کاتالیزگرهای مستعمل هیدروفرآوری توسط سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا^۱ در فهرست ضایعات خطرناک طبقه بندی شده اند. مدیریت این پسماندهای جامد خطرناک اغلب از طریق روش‌هایی مانند خاکچال کردن، (احیا/تجدید) و استفاده مجدد، استفاده در تولید سایر محصولات مفید و بازیافت فلزات از طریق روش‌های هیدرومتالورژی و پیرومتالورژی انجام می‌شود. کاتالیزگرهای مستعمل هیدروفرآوری شامل مقادیر قابل ملاحظه‌ای از فلزات Co ، W ، Ni ، Mo و V هستند که این فلزات ارزشمند بوده و به طور وسیع در صنایع فولاد و تولید آلیاژهای ویژه مورد استفاده قرار می‌گیرند. به این دلیل گزینه بازیافت فلزات بسیار مورد توجه بوده و استفاده از روش‌های کم هزینه و دوستدار محیط زیست در این زمینه بسیار حائز اهمیت است. یکی از فناوری‌های جدیدی که در این زمینه بسیار مورد توجه قرار گرفته فناوری فروشویی زیستی^۲ است، که بر اساس توانایی میکروارگانیسم‌ها برای تبدیل ترکیبات جامد به المان‌های قابل استخراج و محلول تعریف می‌شود. هدف این مقاله نگاهی بر روش‌های موجود برای مدیریت کاتالیزگرهای مستعمل و مروری بر تحقیقات صورت گرفته در زمینه فناوری فروشویی زیستی به منظور بازیافت فلزات از کاتالیزگرهای مستعمل است.

کلمات کلیدی: فروشویی زیستی، بازیافت فلز، کاتالیزگر مستعمل، هیدروفرآوری

۱- مقدمه

مختلف عمدتاً وابسته به مقدار کاتالیزگرهای تازه استفاده شده، طول عمر و رسوبات شکل گرفته بر روی آنها در طول فرایند در داخل راکتور می‌باشد. در اکثر پالایشگاه‌ها، بخش اصلی کاتالیزگرهای مستعمل مربوط به واحدهای هیدروفرآوری (هیدروکراکینگ، هیدروگوگردزدایی، هیدروفلززدایی و هیدرونیترژن زدایی) است. کمیت کاتالیزگرهای مستعمل هیدروفرآوری تولید شده در محدوده ۱۷۰۰۰۰-۱۵۰۰۰۰ تن در سال می‌باشد. به دلیل سنگین تر شدن

مقادیر زیادی از کاتالیزگرها در صنایع نفت به منظور خالص‌سازی و بالا بردن کیفیت جریان‌های مختلف نفتی و باقیمانده‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند. کاتالیزگرها با زمان، فعالیت خود را از دست می‌دهند و معمولاً به عنوان پسماندهای جامد دور ریز می‌شوند. کمیت کاتالیزگرهای مستعمل دورریز شده از واحدهای فرایندی

1. Environmental Protection Agency (EPA)
2. Bioreaching

ریختن و تصفیه کاتالیزگرهای مستعمل پالایشگاهی توسط اداره بازیافت و حفاظت از منابع^۱ اداره می‌شود که مسؤلیت زمین‌های تصویب شده برای دورریز، پسماندهای دفن شده و نیز مسؤلیت‌های بعد از خاکچال کردن را نیز بر عهده دارد. بر اساس مقررات اداره بازیافت و حفاظت از منابع، خاکچال‌ها می‌بایست با دو لایه آستر ساخته شده و دارای تجهیزات مربوط به جمع‌آوری لیچیت و کنترل آب‌های زیرزمینی باشد. بنابراین گزینه خاکچال کردن امروزه پرهزینه است. به علاوه مسؤلیت‌های زیست محیطی را به صورت مداوم با خود به همراه دارد [۵]. هزینه‌های بالقوه مربوط به خاکچال کردن در حدود ۲۰۰ دلار آمریکا به ازای هر تن پسماند جامد برآورد شده است. تصفیه قبل از خاکچال کردن در برخی حالت‌ها ضروری است و موجب افزایش هزینه‌ها می‌شود. به هر حال، زمانی که راه حل‌های دیگر مانند احیا کردن و بازیافت فلزات از نظر اقتصادی به صرفه نیست، دورریز کردن به صورت خاکچال تنها گزینه در دسترس می‌باشد. برخی پالایشگاه‌ها، کاتالیزگرهای مستعمل را در مکان‌های طراحی شده خاص به امید پیدا شدن روش‌های مناسب تر تصفیه، انبار کرده اند. به هر حال این نوع انبار کردن یک راه حل موقتی است [۳].

کاتالیزگرهای مستعملی که برای خاکچال کردن فرستاده می‌شوند می‌بایست پایدار باشند [۱]. به منظور تیمار کردن کاتالیزگرهای مستعمل به روش‌های مناسب جهت کاهش قابلیت استخراج، تلاش‌هایی صورت گرفته است. به عنوان مثال فرآیند ماکتیت^۲ که توسط شرکت محیط زیستی سون سن^۳ به ثبت رسیده است. این فرآیند قادر به تبدیل فلزات فعال موجود در پسماندهای جامد به مواد معدنی غیر قابل استخراج در گروه فسفات آهک متبلور^۴ و سولفات باریم^۵ می‌باشد. این ترکیبات معدنی در مقابل اسیدیته، تجزیه و تخریب و به طور کلی شرایط موجود در خاکچال مقاوم می‌باشند. یک روش مشابه که با نام سیلوسیف^۶ شناخته شده است توسط شرکت استبلکس^۷ برای تصفیه پسماندهای خطرناک و تبدیل آنها به ترکیبات غیر قابل استخراج، توسعه یافته است. این

نفت خام (کاهش درجه API) و در نتیجه افزایش محتوای گوگرد، نیتروژن و فلزات و نیز تقاضای رو به افزایش برای سوخت حاوی گوگرد پائین‌تر، حجم کاتالیزگرهای مستعمل واحدهای هیدروفرآوری که به عنوان پسماندهای جامد دور ریخته می‌شوند، رو به افزایش است [۱ و ۲].

قوانین زیست محیطی در مورد دور ریختن کاتالیزگرهای مستعمل در سال‌های اخیر سرسختانه تر شده است. کاتالیزگرهای مستعمل واحدهای هیدروفرآوری توسط سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا در فهرست ضایعات خطرناک قرار گرفته است. مهمترین مشخصه کاتالیزگرهای مستعمل، طبیعت سمی آنهاست. بعد از دورریزی کاتالیزگرهای مستعمل، مواد شیمیایی موجود در آنها مانند Ni، V، Mo، W و Co در تماس با آب به تدریج استخراج شده و باعث آلوده شدن محیط زیست می‌شوند. علاوه بر تشکیل لیچیت، در اثر تماس کاتالیزگرهای مستعمل با آب، گازهای سمی آزاد می‌شوند. تشکیل گاز خطرناک HCN ناشی از کک ایجاد شده بر روی کاتالیزگرهای مستعمل است که شامل مقدار عمده‌ای نیتروژن می‌باشد [۲ و ۳].

طبیعت خطرناک کاتالیزگرهای مستعمل، توجه سازمان‌های محیط زیست در بسیاری از کشورها را به خود جلب کرده است. به طوری که پالایشگاه‌ها به منظور مدیریت مناسب کاتالیزگرهای مستعمل تحت فشار قرار گرفته‌اند [۲].

روشهای مختلفی مانند دورریز در خاکچال‌ها، بازیافت فلزات، احیا و استفاده مجدد و به کارگیری کاتالیزگرهای مستعمل به عنوان ماده خام برای تولید سایر محصولات مفید مانند سیمان، به منظور حل مشکل کاتالیزگرهای مستعمل وجود دارد. انتخاب بین این گزینه‌ها بستگی به امکان پذیری تکنیکی و ملاحظات اقتصادی و محیط زیستی دارد [۳ و ۴].

۲- راه‌حل‌های موجود برای کنترل کاتالیزگرهای مستعمل

۲-۱ دورریز در خاکچال

به طور سنتی، کاتالیزگرهای مستعمل در مکان‌های تعیین شده، در خاکچال دور ریخته می‌شوند. کاتالیزگرهای مستعمل یا سایر پسماندهای جامد را در شرایطی می‌توان در خاکچال دورریز کرد که معیارهای موجود برای خاکچال کردن تأمین شود. در آمریکا، دور

1. Resource Conservation and Recovery Act (RCRA)
2. Maectite
3. Sevenson Environmental Services Inc.
4. Apatite
5. Barite
6. Sealosafe
7. Stablax

نشست کک، غیر فعال می‌شوند معمولاً توسط احتراق کک تحت شرایط کنترل شده‌ی دما احیا شده و مورد استفاده مجدد قرار می‌گیرند. فرایند احیا کردن چند دفعه قابل اجراست تا زمانی که از دست رفتن مساحت سطحی توسط خاکستر موجب کاهش فعالیت کاتالیزی شود، که در این صورت کاتالیزورها قابل فعال‌سازی و استفاده مجدد نخواهند بود. عموماً کاتالیزورهایی که توسط تجزیه حرارتی، جداسازی فازی یا تبدیل فازی غیر فعال شده اند به راحتی قابل فعال‌سازی نیستند و می‌بایست با کاتالیزورهای جدید جایگزین شوند [۱۰].

فعال‌سازی توسط فرایند تجدید در مورد کاتالیزورهای مستعمل فرایندهای هیدروفرآوری برشهای سنگین نفت امکان پذیر می‌باشد. این کاتالیزورها به دلیل مسدود شدن سطح فعال توسط کک و فلزات V و Ni که نشأت گرفته از خوراک ورودی می‌باشد، غیر فعال می‌شوند. احیا توسط روش‌های متداول با استفاده از (نیترژن- هوا) یا (بخار- هوا) تحت شرایط کنترل شده منجر به فعال‌سازی کامل کاتالیزورها نمی‌شود. با وجود اینکه رسوبات کربنی به طور کامل حذف می‌شوند، ناخالصی‌های فلزی روی کاتالیزور باقی می‌ماند. این ناخالصی‌های فلزی نزدیک سطح خارجی پلت متمرکز شده و موجب مسدود شدن دهنه حفره‌ها و کاهش قابل ملاحظه در مساحت سطح فعال موجود در داخل حفره‌های داخلی کاتالیزور می‌شود. اگر بتوان توسط روش‌های شیمیایی ناخالصی‌های فلزی را به صورت انتخابی حذف کرد بدون اینکه خصوصیات فیزیکی و شیمیایی کاتالیزور اولیه به طور قابل ملاحظه‌ای تحت تأثیر قرار بگیرد، کاتالیزور مستعمل را می‌توان مجدداً احیا کرد و مورد استفاده قرار داد. بررسی‌های صورت گرفته نشان می‌دهد که فناوری تجدید حیات کاتالیزورهای مستعمل واحد هیدروفرآوری از طریق حذف انتخابی ناخالصی‌های فلزی هنوز به خوبی توسعه نیافته است [۱۱، ۱۲].

۲-۳ استفاده از کاتالیزور مستعمل به عنوان ماده خام برای تولید سایر محصولات ارزشمند

استفاده از کاتالیزور مستعمل به عنوان ماده خام در تولید محصولات با ارزش دیگر یک راه حل جذاب از نقطه نظر زیست محیطی و اقتصادی می‌باشد. کاتالیزورهای مستعمل شکست کاتالیزی^۱ به

فرایند شامل اضافه کردن مخلوطی از پودر سیمان حاوی کلسیم و پودر آلومینیم سیلیکات به پسماندهای پخش شده در آب و تبدیل آنها به جامدات غیر قابل نفوذ است. این باور وجود دارد که این فرایندها برای کاتالیزورهای مستعمل پالایشگاهی نیز قابل استفاده است، اگر چه تا کنون گزارشی که تأیید کننده این موضوع باشد، وجود ندارد [۳ و ۵]. راهکار دیگری که می‌تواند قابلیت استخراج را کاهش دهد، کپسوله کردن، (تثبیت/جامدسازی) یا پایدارسازی شیمیایی پسماندهاست. این روش‌ها در مورد ضایعات رادیواکتیو استفاده شده و برای کاتالیزورهای مستعمل نیز قابل استفاده است [۶]. در روش کپسوله کردن، پسماندها با موادی مانند قیر معدنی، ساروج سنی یا پلیمرها پردازش شده و به خوبی توسط عوامل گرمانرم پوشیده می‌شوند [۷]. کپسوله شدن توسط سیلیکات‌های شیشه‌ای نیز گزارش شده است. این مسأله بسیار اهمیت دارد که کپسول‌ها در زمان طولانی پایدار باقی بمانند. به هر حال اثرات بلند مدت این روش شناخته شده نیست. در فرایند تثبیت، فلزات سمی موجود در ضایعات خطرناک تبدیل به محصولاتی ایمن برای محیط زیست می‌شوند. در این روش از طریق عملیات گرمایی، جامدات به حمام مذاب تبدیل شده که بعد از جامدسازی دارای ساختار بسیار سختی می‌شوند که با ترکیبات مضر پیوند برقرار کرده آنها را به صورت غیر قابل استخراج تبدیل می‌کنند [۸ و ۹]. این روش‌های تصفیه بسیار انرژی بر و پرهزینه می‌باشند و راه حل سودمندی را برای مشکل دورریختن ضایعات جامد پیشنهاد نمی‌کنند. انتظار می‌رود که هزینه‌های مربوط به خاکچال کردن در آینده افزایش پیدا کند. در مورد ضایعات خطرناکی مانند کاتالیزورهای مستعمل، خاکچال کردن و سایر روش‌های تصفیه ذکر شده با توجه به هزینه‌ها و مسئولیت‌های ناشی از آن ترجیح داده نمی‌شود [۳].

۲-۲ (فعال‌سازی/تجدید) و استفاده مجدد از کاتالیزورهای مستعمل

این روش برای کاهش مشکل زیست محیطی کاتالیزورهای مستعمل ترجیح داده می‌شود ولی همواره امکان پذیر نیست. کاربرد این روش برای تصفیه کاتالیزورهای مستعمل به مقدار زیاد وابسته به دلیل غیر فعال شدن کاتالیزورهاست. کاتالیزورهایی که به دلیل

1. Fluid Catalytic Cracking (FCC)

از فلزات Mo, Ni, Co و V (جدول (۱)) می‌باشد. این فلزات بسیار ارزشمند هستند و به طور وسیع در صنعت فولاد و تولید آلیاژهای خاص، ساخت ترکیبات نسوز، سرامیک و سرباده مورد استفاده قرار می‌گیرند و معمولاً از سنگ‌های معدنی و ترکیبات معدنی محتوی آنها تولید می‌شوند. کاتالیزگرهای مستعمل واحدهای هیدروفرآوری را می‌توان به عنوان منبع ارزان برای این فلزات ارزشمند مورد استفاده قرار داد. بازیافت و استفاده مجدد از پسماندهای کاتالیزی علاوه بر نفع اقتصادی موجب کاهش مشکلات زیست محیطی ناشی از آن می‌شود [۱۷-۱۵].

جدول ۱- ترکیب شیمیایی کاتالیزگر مستعمل و تازه

واحدهای هیدروفرآوری [۱۶]

ترکیب شیمیایی (درصد وزنی)	کاتالیزگر مستعمل	کاتالیزگر تازه
MoO ₃	۱۱/۲	۱۲
CoO	۳/۲	۴/۲
Ni	۲/۸	۰/۰
V	۶/۵	۰/۰
C	۲۰	۰/۰
S	۶/۳	۰/۰
Fe	۰/۱۹	۰/۱
Na	۰/۵	۰/۲

چندین شرکت در سراسر دنیا مانند شرکت شیمیایی و متالورژی گلف (آمریکا)^۱، شرکت کری-مت (آمریکا)^۲، شرکت تایو ککو (ژاپن)^۳، شرکت یوروک (فرانسه)^۴، شرکت بازیافت کاتالیزگر فرسوده (آلمان)^۵، شرکت صنایع ای-سی-آی (آمریکا)^۶، شرکت صنایع و معدن کاری تایو (ژاپن)^۷، شرکت متالورژی آورا (آلمان)^۸، شرکت ساداسی (بلژیک)^۹، شرکت صنایع بازدهی بالا (تایوان)^{۱۰} و ...

1. Golf Chemical & Metallurgical Corporation (USA)
2. Cri- Met (USA)
3. Taiyo Koko Co. (Japan)
4. Eurecat (France)
5. Spent Catalyst Recycling (Germany)
6. ACI- Industries (USA)
7. Taiyo Mining and Industrial Co.(Japan)
8. Aura Metallurgic (Germany)
9. Sadaci (Belgium)
10. Full Yield Industries (Taiwan)

صورت موفقیت آمیزی در تولید سیمان مورد استفاده قرار می‌گیرند. در آمریکا، تقریباً ۶۰۰۰۰ تن در سال کاتالیزگر مستعمل شکست کاتالیزی در تولید سیمان مورد استفاده قرار می‌گیرد. هیچ اطلاعاتی در مورد کاربرد مشابه برای کاتالیزگرهای مستعمل هیدروفرآوری وجود ندارد. استفاده مجدد از کاتالیزگرهای مستعمل برای ایجاد ترکیب کاتالیزی جدید در تعدادی از مطالعات گزارش شده است. گاردنر و کید احتمال آماده سازی ترکیب کاتالیزگر فعال هیدروگوگردزدایی را از کاتالیزگرهای مستعمل این واحد از طریق مخلوط کردن آنها با ترکیبات شامل آلومین و شکل دادن به مخلوط مورد بررسی قرار دادند. در مطالعه‌ای دیگر در مورد این موضوع، کاتالیزگرهای مستعمل کک زدایی شده با افزودنی‌هایی مخلوط شده و مخلوط حاصل برای ایجاد کاتالیزگرهای جدید هیدروفرآوری شکل دهی شده است [۱۳ و ۳]. اگرچه استفاده از کاتالیزگرهای مستعمل در آماده سازی ترکیب کاتالیزگر فعال جدید، موجب کاهش مشکل مربوط به کاتالیزگرهای مستعمل می‌شود ولی مشکل را به طور کامل حل نمی‌کند. همه کاتالیزگرها سرانجام به اندازه‌ای غیر فعال می‌شوند که احیای بیشتر و بازیافت غیر اقتصادی شده و به صورت پسماند جامد دور ریخته می‌شوند. فرایندهایی به منظور تبدیل کاتالیزگرهای مستعمل به مواد غیر قابل استخراج وجود دارد که بسیار پرهزینه است. این راهکار در صورتی به صرفه است که ترکیبات غیر قابل استخراج تولید شده برای کاربردهای دیگر مورد استفاده قرار بگیرد. اخیراً فرایندی برای ساخت ترکیبات غیر قابل استخراج سرامیکی انورتیت از کاتالیزگرهای مستعمل هیدروفرآوری گزارش شده است [۱۳].

۲-۴ بازیافت فلزات

بازیافت فلزات از کاتالیزگرهای مستعمل امکان پذیر است و روش‌های مختلفی در این خصوص مورد بررسی قرار گرفته است. در مورد کاتالیزگرهای حاوی فلزات بسیار گرانبه‌های پلاتین و پالادیم، بازیافت فلز بسیار سودمند است. در مورد کاتالیزگرهای مستعمل دیگر شرط اقتصادی بودن بازیافت فلزات وابسته به قیمت فلزات، محتوای فلزات، هزینه‌های حمل و نقل و خلوص فلزات بازیافت شده است [۱۴]. کاتالیزگرهای مستعمل دورریز شده از واحدهای هیدروفرآوری صنعت پالایش نفت، شامل آلومین و مقادیر قابل توجه

قابل استخراج است. در ادامه، تحقیقاتی که تا کنون در این زمینه صورت گرفته مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۲-۴-۱- فروشویی زیستی

در این روش، میکروارگانیسم‌ها با ترشح اسیدهای آلی یا معدنی در انحلال فلزات نقش دارند. فروشویی زیستی به صورت صنعتی برای بازیافت فلزات مختلف از منابع معدنی با عیار پایین مورد استفاده قرار گرفته است. به علاوه در مقاله چاپ شده توسط سانتیا و تینگ (۲۰۰۵) [۲۲]، از خاکستر فرار، لجن پساب، باتری‌های مستعمل، قطعات الکترونیکی و کاتالیزگرهای مستعمل واحدهای هیدروفرآوری و FCC به عنوان پسماندهای جامد بالقوه‌ای که قادر به فرآوری با فناوری فروشویی زیستی هستند نام برده شده است. معمول ترین میکروارگانیسم‌هایی که قادر به انحلال فلزات هستند شامل باکتری‌های اسیدیتوباسیلوس فرواکسیدانس^۱، اسیدیتوباسیلوس تیواکسیدانس^۲ و فارچ‌هایی از جنس اسپریلوس^۳ و پنی‌سیلیوم^۴ می‌باشند [۲۲].

در مطالعات تحقیقاتی، به منظور آماده سازی کاتالیزگرهای فرسوده جهت فروشویی زیستی اقداماتی مانند کوره گذاری در 600°C جهت کک زدایی و خردایش و مش بندی جهت حصول ذرات با محدوده اندازه مشخص صورت می‌گیرد [۲۳-۲۱].

نخستین تلاش برای به کار بردن روش فروشویی زیستی برای بازیافت فلزات از کاتالیزگرهای مستعمل پالایشگاهی در اوایل دهه ۱۹۹۰ به انجام رسید [۲۳ و ۲۱]. اولین مطالعه مروری که توانایی به کار بردن فروشویی زیستی برای بازیافت فلزات از کاتالیزگرهای مستعمل پالایشگاهی را مورد بررسی قرار داد توسط فوریمسکی در سال ۱۹۹۶ صورت گرفت [۲۴]. بلاستین [۲۱] در سال‌های ۱۹۹۰ و ۱۹۹۳ از باکتری‌های اسیدیتوباسیلوس فرواکسیدانس و لپتواسپرلیوم فرواکسیدانس^۵ برای استخراج Mo از کاتالیزگر آبگونه‌سازی^۶ زغال استفاده کرد. آزمایش‌های فروشویی زیستی در اتوکلاو در دمای ۳۰ درجه سلسیوس و دور ۲۰۰-۱۷۰ rpm به مدت ۶ هفته صورت گرفت. مقدار Mo انحلال یافته با کاهش اندازه ذرات

به امر بازیافت فلزات از کاتالیزگرهای مستعمل اشتغال دارند [۴]. با توجه به اینکه هزینه انبار کردن و دورریزی کاتالیزگرهای مستعمل رو به افزایش است، گزینه بازیافت فلزات یک راه حل قابل قبول به نظر می‌رسد. به دلیل افزایش فشارهای زیست محیطی، بسیاری از پالایشگاه‌ها به منظور کاهش هزینه‌های مربوط به ذخیره و دورریزی، اقدام به انبار کردن رایگان کاتالیزگرهای مستعمل نموده‌اند. در صورتی که قیمت فروش ترکیبات بازیافت شده به اندازه کافی بالا باشد، گزینه بازیافت فلزات یک راه حل اساسی و سودمند برای حل مشکل زیست محیطی کاتالیزگرهای مستعمل محسوب می‌شود. در این راستا انتخاب و استفاده از روش مناسب و با صرفه جهت بازیافت فلزات از کاتالیزگرهای مستعمل بسیار حائز اهمیت است [۳ و ۴].

برای بازیافت فلزات روش‌های مختلفی مثل هیدرومتالورژی، پیرومتالورژی، کلردار کردن، استفاده از سلول‌های الکترولیتیک و فروشویی زیستی وجود دارد. تاکنون بازیافت فلزات از طریق یکی از روش‌های هیدرومتالورژی و یا پیرومتالورژی صورت می‌پذیرد. در روش هیدرومتالورژی فلزات توسط یک اسید یا باز از کاتالیزگر مستعمل استخراج و سپس به صورت فلزات یا ترکیبات فلزی قابل فروش بازیافت می‌شوند. در روش پیرومتالورژی از عملیات حرارتی مانند برشته کردن (با نمک‌های سدیم یا ترکیبات قلیایی) یا ذوب کردن برای جداسازی فلزات استفاده می‌شود. در این روش کاتالیزگرهای مستعمل در دماهای بالا ذوب می‌شوند که این کار اغلب با کمک ماده گدازنده به منظور پایین آوردن دمای ذوب و گرانیوی ماده گداخته صورت می‌پذیرد. فلزات در عمق ماده ذوب شده فرو می‌روند، بازیافت می‌شوند و به فروش می‌رسند. پایه کاتالیزگر در سطح ماده مذاب شناور می‌شود که قابل بازیافت و فروش می‌باشد. در واقع همه عناصر کاتالیزگرهای مستعمل قابل بازیافت می‌باشد [۲۱-۱۴]. بازیافت فلزات از پسماندهای کاتالیزی به روش کلردار کردن به طور وسیع مورد مطالعه قرار گرفته و در بسیاری از پتنت‌ها (اختراعات ثبت شده) و مقالات علمی گزارش شده است. توسط این روش تبخیر و یا انحلال فلزات مطلوب افزایش می‌یابد [۲۰]. روش فروشویی زیستی راهکار جدیدی را برای بازیافت فلزات از پسماندهای جامد مختلف پیشنهاد می‌کند. این روش بر پایه توانایی میکروارگانیسم‌ها برای تبدیل ترکیبات جامد به ترکیبات

1. Thiobacillus ferrooxidans
2. Thiobacillus Thiooxidans
3. Aspergillus Spp.
4. Penicillium Spp.
5. L. Ferrooxidans
6. Liquefaction

استخراج در طول فروشویی دو مرحله‌ای به طور قابل ملاحظه‌ای بیشتر از بازدهی در فروشویی یک مرحله‌ای است. فروشویی زیستی در مقایسه با فروشویی با اسیدهای آلی (اگزالیک، سیتریک و گلوکونیک) که در طول رشد قارچ *آسپرژیلوس نایجر* ترشح می‌شوند، کارآمدتر گزارش شده است [۲۸ و ۲۲]. روش‌شناسی رشد قارچ *آسپرژیلوس نایجر* که به وسیله سنتیا و تینگ (۲۰۰۵) [۲۲] استفاده شده است، توسط آنگ و تینگ (۲۰۰۵) [۲۸] و استراسر (۱۹۹۴) [۲۹] توضیح داده شد. در مورد کاتالیزگر مستعمل ($NiMo/Al_2O_3$)، اختلافات جزئی در بازدهی فروشویی زیستی یک مرحله‌ای و دو مرحله‌ای گزارش شده است. بنابراین برای کاتالیزگر مستعمل به همان شکل اولیه، استخراج Al، Ni و Mo مشابه به دست آمده است (شکل (۱)). به هر حال برای ذرات کوچک تر ($150-100 \mu m$)، انحلال Ni و Mo بیشتر از Al گزارش شده است. بازدهی پایین‌تر در مورد استخراج فلزات از ذرات به قطر متوسط $2/97 \mu m$ مربوط به تولید کمتر توده زیستی قارچ و ترشح اسیدهای آلی است. بر اساس فروشویی زیستی ذرات به قطر متوسط $37 \mu m <$ که مدت ۷۰ روز به طول انجامید، نرخ فروشویی به صورت زیر به دست آمد:



شکل (۲)، تغییرات در غلظت یون‌های سترات، اگزالات و گلوکونات با زمان را نشان می‌دهد که در طول مدت رشد قارچ *آسپرژیلوس نایجر* ترشح می‌شود. نرخ ترشح، فاکتور تعیین کننده نرخ فروشویی است. در مورد کاتالیزگرهای FCC اختلاف جزئی بین بازدهی استخراج فروشویی زیستی و فروشویی با اسیدهای آلی تولید شده در طول رشد *آسپرژیلوس نایجر* وجود دارد.

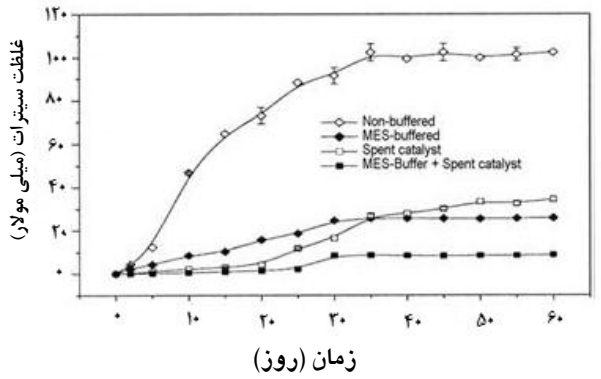
ترتیب غلظت سه اسید آلی که توسط قارچ از *آسپرژیلوس نایجر* در حضور کاتالیزگرها با اندازه‌های مختلف در طول ۶۰ روز ترشح شد به این صورت به دست آمد: اگزالات < گلوکونات < سترات

در مطالعه دیگر که توسط سنتیا و تینگ (۲۰۰۶) [۳۰] به چاپ رسیده است، فروشویی زیستی کاتالیزگرهای مستعمل هیدروفرآوری با استفاده از *آسپرژیلوس نایجر* خوسازی شده (آداپته شده) مورد بررسی قرار گرفته است. آزمایشات خوسازی با تک فلزات نشان داد که قارچ به ترتیب قادر به تحمل ۱۰۰۰، ۱۲۰۰ و ۲۰۰۰ میلی گرم بر لیتر Ni، Mo و Al می‌باشد. برای مخلوطی از این فلزات تحمل قارچ به ترتیب به ۱۰۰، ۲۰۰ و ۶۰۰ میلی گرم بر لیتر فلزات Ni، Mo و Al کاهش یافت. برخلاف سویه خوسازی شده، سویه خوسازی

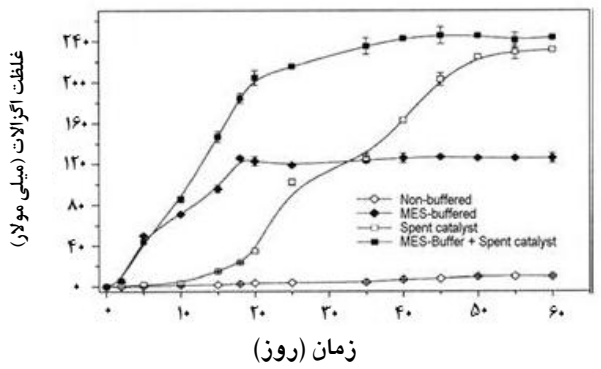
کاتالیزگر افزایش یافت. یک سری مطالعات بر روی کاتالیزگرهای دیگر آبگرفته‌سازی زغال ($NiMo/Al_2O_3$) با استفاده از اسیدیتهیوباسیلوس *فرواکسیدانس*، *سولفولوبوس*^۱ و محیط کشت‌های گرمادوست اجرا شد. در این مطالعات جف و اسپرل (۱۹۹۳) [۲۵] مشاهده کردند که اسیدیتهیوباسیلوس *فرواکسیدانس* برای انحلال Ni کارایی دارد ولی حضور Mo تأثیر منفی در فروشویی ایجاد می‌کند. در نتیجه فرایند فروشویی می‌بایستی برای دستیابی به مقدار مطلوب از قابلیت فروشویی توسعه می‌یافت. به طور مشابه، فروشویی Ni از کاتالیزگرهای مستعمل با استفاده از اسیدیتهیوباسیلوس *فرواکسیدانس*، دنیتریفایرها و *سولفولوبوس* به خاطر حضور Mo و W نیاز به توجه ویژه داشت. از این تحقیق این نتیجه حاصل شد که تنها میکروارگانیسم‌هایی که قادر به تحمل Mo و W هستند، می‌توانند مورد استفاده قرار بگیرند. به هر صورت، فروشویی کارآمد Ni و Mo با استفاده از باکتری‌های هتروتروفیک دنیتریفای کننده به دست آمد. در یک مطالعه مشابه، محیط کشت‌های گرمادوست مثل *باسیلوس استیروتروفیلوس*^۲ و *متالوسفرا سدولا*^۳ رشد داده شدند و توسط سندبک و جف (۱۹۹۳) [۲۶] و سندبک (۱۹۹۵) [۲۷] مورد استفاده قرار گرفت. بریاند (۱۹۹۹) [۲۳] از اسیدیتهیوباسیلوس *تیواکسیدانس* برای استخراج وانادیم از کاتالیزگرهای مستعمل بهره گرفت.

اخیراً، سنتیا و تینگ (۲۰۰۵) [۲۲] و آنگ و تینگ (۲۰۰۵) [۲۸] درباره روش‌های یک مرحله‌ای و دو مرحله‌ای به کار رفته برای فروشویی فلزات از کاتالیزگر مستعمل واحد FCC و ($NiMo/Al_2O_3$) توضیح داده اند. برای مورد اول هر دو روش مورد آزمایش قرار گرفت. در روش یک مرحله ای، کاتالیزگر مستعمل و قارچ به همراه محیط کشت (ساکارز) در $pH=5/5$ گرماگذاری شد. در این حالت سیستم در انکوباتور در دمای ۳۰ درجه سلسیوس و با سرعت گردش ۱۲۰ rpm هم‌زده شد. در فواصل زمانی معین نمونه گیری، فیلتراسیون و آنالیز به منظور تعیین بازدهی استخراج صورت گرفت. در روش دو مرحله ای، فروشویی زیستی کاتالیزگر مستعمل در مرحله دوم بعد از پیش کشت قارچ به مدت دو روز (مرحله اول) صورت می‌پذیرد. در مورد کاتالیزگر مستعمل FCC، بازدهی

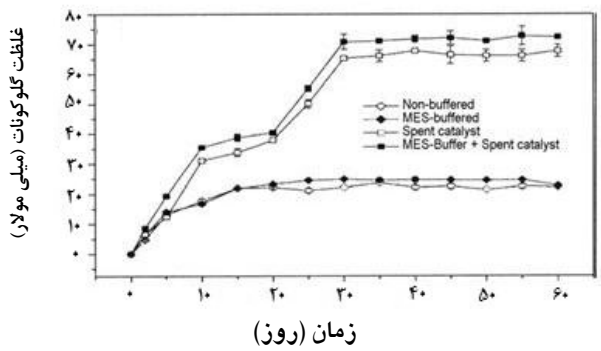
1. *Sulfolobus*
2. *Denitrifier*
3. *Bacillus stearotherophilus*
4. *Metallosphaera sedula*



(الف)



(ب)

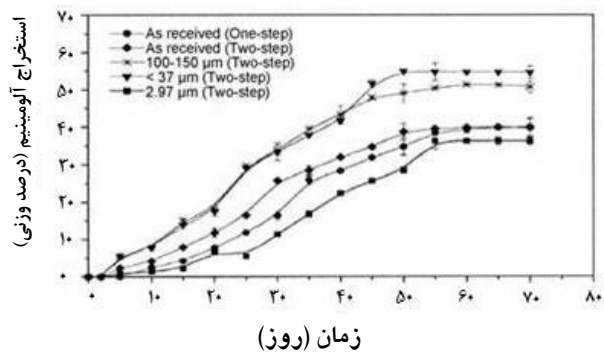


(ج)

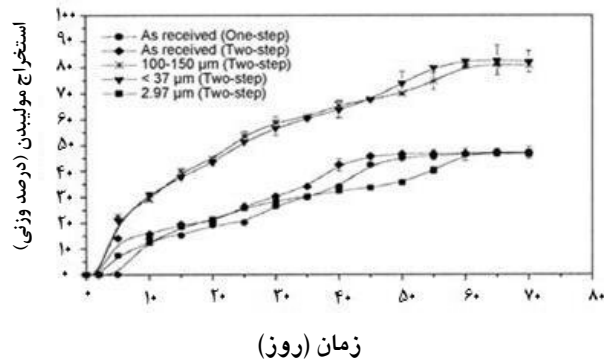
شکل ۲- غلظت (الف) سیترات، (ب) اکزالات و (ج) گلوکونات در طول رشد از *آسپرژیلوس نایجر* در شرایط مختلف [۲۲]

میشرا (۲۰۰۷، ۲۰۰۸) [۳۱ و ۳۲] از باکتری‌های اسید دوست استفاده کرد که در حضور گوگرد در مرحله اول تولید اسید سولفوریک می‌کند. در مرحله دوم محیط اسیدی برای استخراج Ni، Mo و V از کاتالیزگر مستعمل مورد استفاده قرار گرفت. در غلظت‌های مختلف از کاتالیزگر مستعمل و ۲۰ (g/L) از عنصر گوگرد، مقدار بیشینه استخراج Ni، Mo و V بعد از ۷ روز برای غلظت ۵ (g/L) از کاتالیزگر مستعمل به ترتیب برابر با ۸۹، ۷۲ و ۹۵ درصد به دست

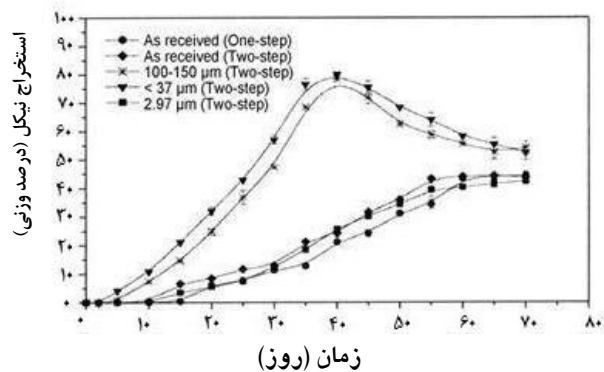
نشده هیچ رشدی را در حضور کاتالیزگر نشان نداده است. برای سویه خوسازی شده، بازدهی استخراج Ni، Mo و Al به ترتیب به ۷۹، ۸۲ و ۶۵ درصد برای غلظت ۱٪ وزنی در مدت ۳۰ روز رسید. به علاوه سویه خوسازی شده قادر به فروشویی زیستی تا غلظت ۳٪ وزنی از کاتالیزگر مستعمل بوده است.



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۳- سیتیک فروشویی زیستی (الف) آلومینیم، (ب) مولیبدن و (ج) نیکل از چگالی توده‌ای ۱٪ از کاتالیزگرهای مستعمل به اندازه‌های مختلف با استفاده از *آسپرژیلوس نایجر* [۲۲]

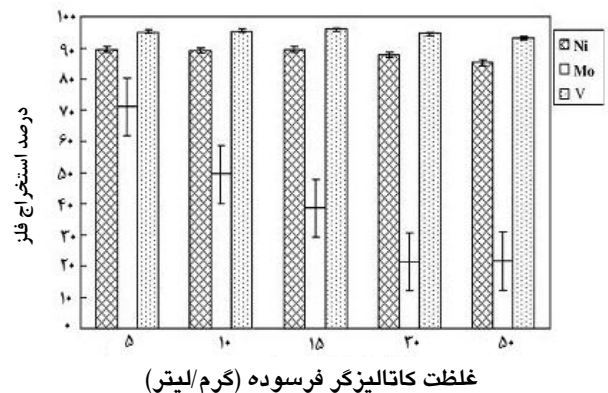
فلزات بعد از آزاد شدن از ضایعات جامد، می‌بایست از فاز آبی بازیافت شوند. ترسیب با آهک روشی سنتی است که برای تثبیت فلزات به کار می‌رود. به هر حال این روش دارای محدودیت‌هایی از لحاظ کاربرد و بازدهی می‌باشد و معمولاً منجر به تولید مخلوط‌ها و هیدروکسیدهای فلزی ناپایدار می‌شود. فرایند میکروبی برای بازیافت غلظت‌های پایین عناصر موجود در محلول نسبت به روش‌های سنتی بازدهی بیشتری دارد. باکتری‌های احیاکنندهٔ سولفات^۱، باکتری‌های هتروتروفیکی هستند که تحت شرایط بی‌هوازی رشد کرده و موجب احیای سولفات به سولفید می‌شوند که سولفیدهای فلزات سنگین دارای انحلال‌پذیری بسیار پایینی هستند و می‌توان این ترکیبات را از فاز آبی جدا کرد [۳۳].

بوسیو، ویرا و دوناتی (۲۰۰۸) [۳۳]، فرایند زیستی ترکیبی را برای کاتالیزگر مستعمل نیکل مورد بررسی قرار دادند. این فرایند ترکیبی شامل انحلال و ترسیب می‌باشد. نتایج نشان داد که اسیدیتیبواسیلوس تیواکسیدانس به طور موفقیت آمیزی نیکل را استخراج می‌کند. درصد استخراج نیکل توسط فروشویی زیستی با اسیدیتیبواسیلوس تیواکسیدانس بیشتر از مقدار به دست آمده با محلول‌های رقیق اسیدسولفوریک گزارش شده است. بهترین نتایج زمانی به دست آمد که فرایند فروشویی با استفاده از اسید سولفوریک تولید شده توسط بیوفیلم/اسیدیتیبواسیلوس تیواکسیدانس صورت پذیرفت. بازیافت نیکل از لیچیت به دست آمده در دمای اتاق توسط ترسیب با سولفید تولید شده توسط سلول‌های دی سولفوویبریو^۲ انجام پذیرفت. ترسیب غیر مستقیم با استفاده از سولفید تولید شده در دی سولفوویبریو منجر به بازیافت نیکل به عنوان سولفید نیکل نامحلول شد.

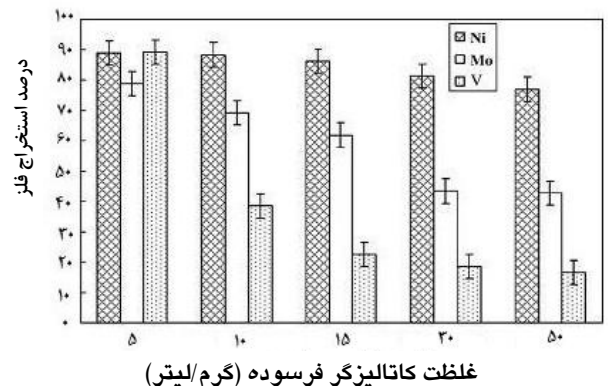
آنگ و تینگ (۲۰۰۹) [۳۴]، فروشویی زیستی کاتالیزگرهای مستعمل هیدروفرآوری را در محیط کشت ناپیوسته باکتری‌های اتوتروفیک اسیدیتیبواسیلوس تیواکسیدانس و اسیدیتیبواسیلوس فرواکسیدانس و قارچ‌های هتروتروفیک آسپرژیلوس نایجر و پنی سیلیوم سیمپلیسیسوم^۳ مورد بررسی قرار دادند. فروشویی غیرزیستی با استفاده از اسید سیتریک، اگزالیک و گلوکونیک و نیز اسید سولفوریک و کلرید فریک در غلظت مشابه با حلال‌های زیستی

1. Sulphate- Reducing- Bacteria (SRB)
2. *Desulfovibrio*
3. *Penicillium simplicissimum*

آمد (شکل (۳)). همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت کاتالیزگر مستعمل درصد استخراج Mo به طور قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد در حالی که در مورد Ni و V، تغییرات ناچیز است. در روش یک مرحله ای، باکتری‌ها در حضور کاتالیزگر مستعمل رشد داده شدند. در این حالت، بیشینه استخراج برای Ni، Mo و V بعد از ۱۶ روز برای غلظت (g/L) ۵ از کاتالیزگر مستعمل، به ترتیب، برابر ۸۸، ۷۸ و ۸۹ درصد به دست آمد (شکل (۴)). با افزایش غلظت کاتالیزگر مستعمل، درصد استخراج V و Mo به طور قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد در حالی که در مورد Ni، تغییرات ناچیز است. مقایسه نتایج نشان می‌دهد که فرایند دو مرحله‌ای فروشویی زیستی بازدهی بهتری را برای بازیافت فلزات (به غیر از Mo) نشان می‌دهد. این امر به دلیل غلظت بالای اسید سولفوریک تولید شده در مرحله اول است که موجب کاهش pH به اندازه ۱-۰/۹ می‌شود.



شکل ۳- درصد استخراج فلزات در طول فرایند دو مرحله‌ای فروشویی زیستی (بعد از ۷ روز) [۳۱]



شکل ۴- درصد استخراج فلزات در طول فرایند یک مرحله‌ای فروشویی زیستی (بعد از ۱۶ روز) [۳۱]

در ایران کاتالیزگرهای مستعمل که بعد از چند بار احیا شدن دیگر قابل استفاده نیستند به سه طریق مدیریت می‌شوند: ۱- فروش کاتالیزگرهای مستعمل حاوی فلزات بسیار ارزشمند مانند پلاتین، روبیدیم و ایریدیم به شرکت‌های خارجی جهت بازیافت، ۲- فروش کاتالیزگرهای مستعمل واحد‌هایی مانند RFCC و FCC به کارخانجات سیمان جهت استفاده به عنوان ماده افزودنی و ۳- دورریز کردن به صورت خاکچال (عمدتاً کاتالیزگرهای واحدهای هیدروفرآوری). در نتیجه کاهش سمیت و بهره‌برداری از کاتالیزگرهای مستعملی که دورریز می‌شوند هم از لحاظ محیط زیستی و هم از لحاظ اقتصادی بسیار حائز اهمیت است که این امر با حذف و بازیافت فلزات سنگین صورت می‌پذیرد.

روش‌های معمول بازیافت فلزات مانند روش‌های هیدرومتالورژی و پیرومتالورژی، روش‌هایی انرژی‌بر و پرهزینه می‌باشند. در روش معمول هیدرومتالورژی علی‌رغم بازدهی بالایی که دارد شامل فرایندهای عملیاتی است که در آن از حجم بالایی از اسیدها و بازها استفاده می‌شود که منجر به تولید و نشر حجم وسیعی از پسابها و گازهای خطرناک می‌گردد. در نتیجه استفاده از روش‌های زیستی که دوستدار محیط زیست بوده و نسبت به سایر روشها ساده‌تر و ارزان‌تر باشند، ترجیح داده می‌شود.

فروشوبی زیستی فلزات عبارت است از برهم‌کنش بین فلزات و میکروارگانیزم‌ها، که وابسته به توانایی میکروارگانیزم برای تبدیل ترکیبات جامد بوده و منجر به انحلال فلزات می‌شود. به این ترتیب فلزات، قابل استخراج شده و می‌توانند مورد بازیافت قرار بگیرند. این روش به سرعت در دهه اخیر مورد توجه قرار گرفته است، به طوری که به یک تکنیک در زیست‌فناوری مبدل گردیده است. استخراج زیستی سنگ‌های معدنی در سطح دنیا بسیار مورد مطالعه قرار گرفته و به مرحله صنعتی شدن رسیده است. ولی از آنجایی که اغلب ضایعات جامد صنعتی مانند کاتالیزگرهای مستعمل که "سنگ‌های معدنی مصنوعی" نامیده می‌شوند، حاوی فلزات سنگین مختلف می‌باشند، در این زمینه نیاز به استخراج زیستی همزمان فلزات سنگین مختلف احساس می‌شود. سه گروه از میکروارگانیزم‌ها شامل باکتری‌های اوتوتروفیک، هتروتروفیک و قارچ‌ها به منظور استخراج زیستی مورد استفاده قرار می‌گیرند. معمول‌ترین و مؤثرترین باکتری‌ها متعلق به گونه باسیلوس است مانند

تولید شده در فرایند فروشوبی زیستی اجرا شده و با فرایند فروشوبی زیستی مقایسه گردید. بررسی خصوصیات کاتالیزگرهای مستعمل نشان داد که مساحت سطح این کاتالیزگرها ۲۳٪ کمتر از کاتالیزگرهای تازه بود. فروشوبی زیستی با باکتری‌های اسیدیتوباسیلوس تیواکسیدانس و اسیدیتوباسیلوس فرواکسیدانس مساحت سطح را به ترتیب در حدود ۱۷٪ و ۳۳٪ افزایش داد. هر دو قارچ بازدهی مشابهی را نشان دادند. بیشترین بازدهی مربوط به باکتری اسیدیتوباسیلوس تیواکسیدانس بود. بازدهی استخراج Al، Mo و Ni توسط اسیدیتوباسیلوس تیواکسیدانس به ترتیب ۲۹/۳٪، ۶۴/۵٪ و ۹۹/۸٪ گزارش شده است. علاوه بر آن فروشوبی باکتریایی سریع‌تر از فروشوبی توسط قارچ صورت پذیرفته است به طوری که فروشوبی باکتریایی در حدود ۲۰-۱۵ روز برای رسیدن به بیشینه فروشوبی وقت‌گیر بود در حالی که مدت فروشوبی توسط قارچ در حدود ۴۵-۵۰ روز گزارش شده است.

۲- نتیجه‌گیری

ضایعات جامد صنعتی در دنیای مدرن امروز در حال تبدیل شدن به یک تهدید بزرگ می‌باشند، نه تنها به خاطر کمیت بلکه بیشتر به خاطر ترکیبات سمی که با خود وارد محیط زیست می‌کند. از جمله این ترکیبات خطرناک و در عین حال ارزشمند می‌توان به فلزات سنگین اشاره کرد که وارد شدن آن به طبیعت، آلوده شدن محیط زیست و نیز از دست رفتن سرمایه را در پی خواهد داشت. کاتالیزگرهای مستعمل که از پسماندهای فرایندهای کاتالیزگری محسوب می‌شوند و بخش عمده آنرا فلزات سنگین ارزشمند مانند Co، Ni، Mo و... تشکیل می‌دهد، توسط EPA در فهرست ضایعات جامد خطرناک قرار گرفته‌اند. آزمایش‌های TCLP^۱ نشان می‌دهد که غلظت فلزات سنگین موجود در کاتالیزگرهای مستعمل بالاتر از حد مجاز می‌باشد. این در حالی است که کلیه پالایشگاه‌های نفت در فرایندهای خود از طیف وسیعی از کاتالیزگرها بهره‌مندی می‌کنند. با توجه به نفت خیز بودن ایران و وجود پالایشگاه‌های متعدد در کشور، فرآوری فلزات ارزشمند و همچنین عاری سازی ضایعات جامد پالایشگاهی به خصوص کاتالیزگرهای مستعمل از آلاینده‌ها قبل از دورریزی و ورود به محیط زیست بسیار حائز اهمیت است.

1. Toxicity Characteristic Leaching Procedure

- [16] K. Inoue, P. Zhang, "Recovery of Mo, V, Ni and Co from spent hydrodesulfurization catalysts", Preprints ACS Division Petroleum Chemistry, 38, 77-80, (1993).
- [17] B. B. Kar, P. Datta, V. N. Misra, "Spent catalyst: secondary source of molybdenum recovery", Hydrometallurgy, 72, 87-92, (2004).
- [18] J. P. Marcantonio, "Leaching cobalt from metal-containing particles", US Patent 5, 066, 469, (1991).
- [19] B. B. Kar, B. V. R. Murthy, V. N. Misra, "Extraction of molybdenum from spent catalyst by salt-roasting", International Journal of Mineral Processing, 76, 143-147, (2005).
- [20] I. Gaballah, M. Djona, "Recovery of Co, Ni, Mo and V from unroasted spent hydrotreating catalysts by selective chlorination", Metallurgical and Materials Transaction B: Process Metallurgy and Materials Processing Science, 26, 41-50, (1995).
- [21] B. Blaustein, J. T. Hauck, G. J. Olson, J. P. Baltrus, "Bioleaching of molybdenum from coal liquefaction residue", Fuel, 72, 1612-1620, (1993).
- [22] D. Santhiya, Y. P. Ting, "Bioleaching of spent refinery processing catalyst using *Aspergillus niger* with high yield oxalic acid", Journal of Biotechnology, 116, 171-184, (2005).
- [23] L. Briand, H. Thomas, A. De la Vega Alonso, E. Donati, "Vanadium recovery from solid catalysts by means of Thiobacilli actions", International Biohydrometallurgy Symposium. Part A, Amsterdam (Netherland): Elsevier, 263-271, (1993).
- [24] E. Furimsky, "Spent refinery catalysts: environment safety and utilization", Catalysis Today, 30, 223-286, (1996).
- [25] P. Joffe, G. T. Sperll, DOE Rep., PC-92119-T4, (1993).
- [26] K. A. Sandback, P. M. Joffe, DOE Rep., PC-92119-T2 & T3, (1993).
- [27] K. A. Sandback, DOE Rep., PC/92119-T6, (1995).
- [28] K. M. M. Aung, Y. P. Ting, "Bioleaching of spent fluid catalytic cracking catalysts using *Aspergillus niger*" Journal of Biotechnology, 116, 159-170, (2005).
- [29] H. Strasser, W. Burgstaller, F. Schinner, "High-yield production of oxalic acid for metal leaching processes by *Aspergillus niger*", FEMS Microbiological Letters, 119, 70-365, (1994).
- [30] D. Santhiya, Y. P. Ting, "Use of adapted *Aspergillus niger* in the bioleaching of spent refinery processing catalyst", Journal of biotechnology, 121, 62-74, (2006).
- [31] D. Mishra, D. J. Kim, D. E. Ralph, J. G. Ahn, Y. H. Rhee, "Bioleaching of vanadium rich spent refinery catalysts using sulfur oxidizing lithotrophs", Hydrometallurgy, 88, 202-209, (2007).
- [32] D. Mishra, D. J. Kim, D. E. Ralph, J. G. Ahn, Y. H. Rhee, "Bioleaching of spent hydro- processing catalyst using acidophilic bacteria and its kinetics aspect", Journal of Hazardous Materials, 152, 1082-1091, (2008).
- [33] V. Bosio, M. Viera, E. Donati, "Integrated bacterial process for the treatment of a spent Nickel-catalyst", Journal of Hazardous Materials, 154, 804-810, (2008).
- [34] Y. P. Ting, K. M. Aung, "Bacterial and Fungal Bioleaching of Spent hydroprocessing Catalysts for metal recovery", Journal of Biotechnology, 136, supplement 1, S649, (2008).
- اسیدیتیبوباسیلوس فرواکسیدانس و اسیدیتیبوباسیلوس تیواکسیدانس که از لحاظ صنعتی حائز اهمیت می‌باشند. با توجه به گزارش‌های موجود، قارچها، به خصوص گونه‌های آسپرژیلوس و پنی سیلیوم در معرض غلظت‌های بالای فلزات سنگین، مقاومت خوبی از خود نشان داده اند و برای استخراج زیستی هم‌زمان فلزات سنگین مختلف مورد توجه قرار گرفته اند.

مراجع

- [1] S. Eijsbouts, A. A. Battison, G.C. Van Leerdam, "Life cycle of hydroprocessing catalysts and total catalyst management", Catalysis Today, 130, 73-361, (2008).
- [2] D. Rapaport, "Spent hydroprocessing catalysts listed as hazardous wastes", Hydrocarbon Processing, 79, 11-22, (2000).
- [3] M. Marafi, A. Stanislaus, "Options and processes for spent catalyst handling and utilization", Journal of Hazardous Materials, 101, 32-123, (2003).
- [4] Criterion Affiliated Companies, "Total integrated catalyst services management program", <http://www.criterioncatalysts.com/english/index.htm>; (2007).
- [5] T. Chang, "Spent catalyst options, reclamation and landfill processes are alternatives to regeneration", Oil and Gas Journal, October 19, 79-84, (1998).
- [6] W. E. Lee, M. I. Ojovan, M. C. Stennett, N. C. Hyatt, "Immobilization of radioactive waste in glasses, glass composite materials and ceramics", Advances in Applied Ceramics, 105, 3-12, (2006).
- [7] R. Randall, S. Chattopadhyay, "Advances in encapsulation technologies for the management of mercury-contaminated hazardous wastes", Journal of Hazardous Materials, 114, 23-211, (2004).
- [8] P. A. Birgham, R. J. Hand, "Vitrification of toxicwastes: a brief review", Advances in Applied Ceramics, 105, 21-31, (2006).
- [9] W. M. A. Kox, E. Van Der Vlist, "Thermal treatment of heavy-metal-containing wastes", Conservation and Recycling, 4, 29-38, (1981).
- [10] P. Dufresne, Y. Jacquier, F. Valeri, "Spent catalyst regeneration and recycling", First specialty conference on environmental issues in the petroleum and petrochemical industries, Bahrain, (1995).
- [11] P. Dufresne, "Hydroprocessing catalysts regeneration and recycling", Applied Catalysis A: General, 322, 67-75, (2007).
- [12] M. Marafi, A. Stanislaus, "Regeneration of spent hydroprocessing catalysts: metals removal", Applied Catalysis, 47, 85-96, (1989).
- [13] ECMA (European Catalysts Manufacturers Association), "Guidelines for the management of spent catalysts", (2001).
- [14] G. Gutnikov, "Method of recovering metals from spent hydrotreating catalysts", US Patent 3, 567, 433, (1971).
- [15] Y. Chen, Q. Feng, Y. Shao, G. Zhang, L. Qu, Y. Lu, "Investigations on the extraction of molybdenum and vanadium from ammonia leaching residue of spent catalyst", International Journal of Mineral Processing, 79, 8-42, (2006).