

نرم و کمیاب مانند

"پالادیوم"

مدیریت آموزش، پژوهش و فناوری ایمیدرو

پالادیوم یا پالادیم از عنصرهای شیمیایی جدول تناوبی با نشانه کوتاه Pd و عدد اتمی ۴۶ است و یکی از فلزات کمیاب به رنگ نقره‌ای و سفید می‌باشد. پالادیوم از فلزات گروه پلاتین است و در مقایسه با سایر فلزات این گروه کمترین چگالی و پایین‌ترین نقطه ذوب را دارد.



شکل ۱. سنگ معدن پالادیوم

پالادیوم در سال ۱۸۰۳ توسط ویلیام هاید والستون کشف شد. این عنصر دو سال بعد از کشف سیارک پالاس و به نام آن نام گذاری شد که نام این سیارک هم برگرفته از الهه یونانی خرد، آتنا ملقب به پالاس است. والستون این عنصر را در یک معدن پلاتین در آمریکای جنوبی کشف کرد. او این عمل را با حل کردن مواد دریافت شده از معدن در تیزاب سلطانی و خنثی سازی محلول با اضافه کردن هیدروکسید سدیم NaOH که با اضافه کردن Mercuric Cyanide باعث ته نشین شدن Ammonium Chloroplatinate و شکل گیری پالادیوم سیانید می شد، انجام داد. وی در آخر با گرم کردن ترکیب به دست آمده، فلز پالادیوم را به دست آورد.

پالادیوم در مجاورت هوا سیاه نمی شود. این فلز با چگالی اندک خود، پایین ترین نقطه ذوب را در میان فلزات هم گروه پلاتینیوم دارد. این فلز در زمانی که به آن حرارت داده شود، به میزان زیاد کشیده و نرم شده، در دمای سخت سفت و محکم می شود. پالادیوم به شدت با ترکیبات گوگردی و اسید نیتریک ترکیب شده، به آرامی در اسید هیدروکلریک حل می شود. همچنین این فلز در دماهای معمولی با اکسیژن ترکیب نمی شود. این فلز به طرز بسیار غیر معمول و عجیب خاصیت جذب هیدروژن را تا ۹۰۰ برابر حجم خود در شرایط مناسب (دمای ۸۰

درجه سانتی گراد و فشار ۱ اتمسفر) دارد. به نظر می‌رسد که احتمالاً هیدرید پالادیوم را شکل می‌دهد: Pd_2H ؛ اما هنوز ترکیب شیمیایی واقعی آن آشکار نیست.

حالت‌های معمولی اکسیداسیون پالادیوم $+2$ ، $+3$ و $+4$ می‌باشد. اخیراً ترکیبات پالادیوم که در آن، این عنصر اکسیداسیون $+6$ دارد هم به وجود آمد.

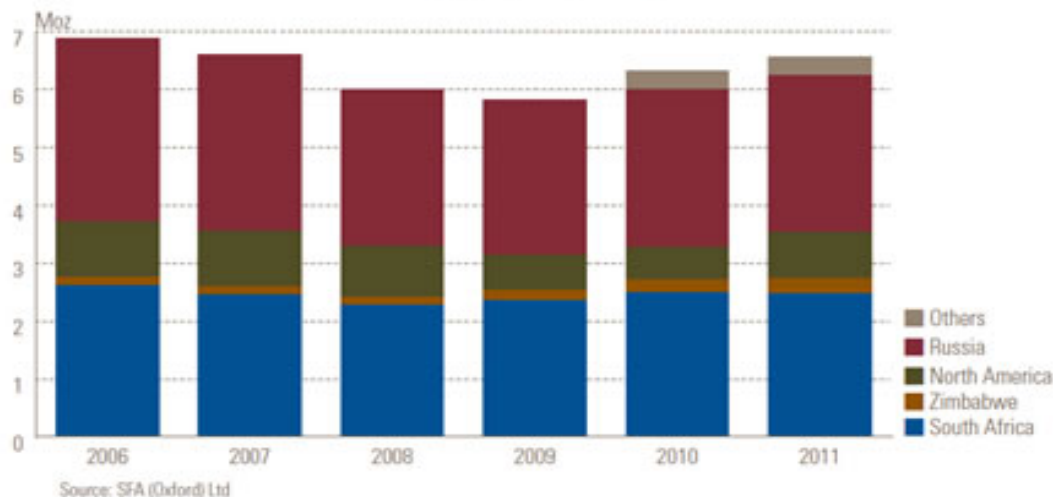
پالادیوم طبیعی از شش ایزوتوپ تشکیل شده است. پایدارترین ایزوتوپ‌های رادیواکتیو Pd-107 با نیمه عمر ۶٫۵ میلیون سال، Pd-103 با نیمه عمر ۱۷ روز و Pd-100 با نیمه عمر ۳٫۶۳ روز می‌باشند. ۱۸ ایزوتوپ رادیواکتیوی دیگر از طریق وزن اتمی‌شان طبقه‌بندی می‌شوند. اکثر آن‌ها به‌غیر از Pd-101 که نیمه عمرش ۸٫۴۷ ساعت و Pd-109 که نیمه عمرش ۱۳٫۷ ساعت و Pd-112 که نیمه عمرش ۲۱ ساعت است، بقیه نیمه عمری کمتر از نیم ساعت دارند.

روزگاری ترکیب کلرید پالادیوم برای درمان مرض سل به میزان ۰٫۰۶۵ گرم در روز تجویز می‌شد. این ترکیب، عوارض جانبی زیادی داشت و بعداً داروهای مؤثر دیگر جایگزین آن شدند.

کانی‌های پالادیوم

پالادیوم هم به‌صورت فلز آزاد و هم به‌صورت آلیاژ با طلا و پلاتین و دیگر فلزات این گروه در محل کوه‌های اورال استرالیا، اتیوپی و آمریکای شمالی و جنوبی یافت می‌شود. با این حال، اکثر پالادیوم مصرفی به دلیل صرفه اقتصادی از معادن نیکل و مس در آفریقای جنوبی و انتاریوی کانادا استخراج می‌شود، چراکه حجم بالای فلزات تولید این معادن عمل دریافت پالادیوم را به‌صرفه می‌کند.

Palladium Mine Supply by Region



شکل ۲. ذخایر پالادیوم در کشورهای مختلف جهان.

به طور کلی برای سنگ معدن های پالادیوم آن ها را با سنگ معدن های گروه پلاتین معرفی می کنند.

عناصر گروه پلاتین شامل ۶ عنصر است که عبارتند از:

پلاتین Pt، پالادیوم Pd، اسمیوم Os، ایریدیم Ir، رودیوم Ru و روتنیوم Rh می باشد.

این عناصر در ترکیب پوسته جامد زمین بسیار نادر هستند. عناصر گروه پلاتین عمدتاً خاصیت

سیدروفیلی دارند و فقط پالادیوم و روتنیوم خاصیت کالکوفیلی قوی تری نشان می دهند. فلزات گروه

پلاتین به ۲ دسته تقسیم می شوند:

۱- پالادیوم- روتنیوم و رودیوم که از طلا سبک تر هستند و وزن مخصوص آن ها بین ۱۲/۴-

۱۱/۳ می باشد.

۲- پلاتین- ایریدیم و اسمیوم که سنگین تر از طلا هستند و وزن مخصوص آن ها بین ۲۲/۵-

۱۹ می باشد.

پالادیوم از نظر فراوانی نسبی تقریباً ۲ برابر پلاتین و سایر فلزات این گروه و به مقیاس تقریبی ۰/۱ ترکیب پوسته جامد زمین را می‌سازد. این فلزات در پوسته جامد زمین در سنگ‌های قلیایی همراه ترکیبات کروم و آهن (کرومیت) و یا همراه با پیروتین های نیکل دار متمرکز می‌شوند. در فازهای گرمایی نیز در برخی مواقع پالادیوم ظاهر می‌شود. مقاومت آن‌ها در مقابل عوامل شیمیایی و عدم میل ترکیبی آن‌ها با مواد دیگر موجب تمرکز این فلزات در پلاسرها می‌شوند. بخش اعظم فلزات گروه پلاتین در طبیعت به صورت آلیاژهای آن‌ها یافت می‌شوند، با این وجود ترکیبات پلاتین و یا پالادیوم با گوگرد، آرسنیک، آنتیموان، بیسموت، مس، قلع و سرب کانی‌های ویژه پلاتین محسوب می‌شود.

مهم‌ترین کانی پلاتین که دارای مقدار کمی پالادیوم است عبارت است از:

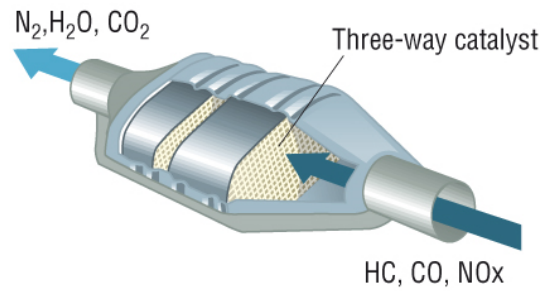
- اسپریلیت PtAs

اسپریلیت معمولاً مقدار کمی ردیوم، آهن، پالادیوم و آنتیموان نیز در ترکیب خود دارد. اسپریلیت فراوان‌ترین کانی پلاتین است. سختی این کانی بین ۶ تا ۷، وزن مخصوص برابر ۱۰/۶ و مقدار پلاتین آن ۵۸ درصد است.

کاربردهای پالادیوم

پالادیوم، کاتالیزورهای خوبی را شکل داده، مخصوصاً در عمل تصفیه نفت، سرعت هیدروژن‌گیری و هیدروژن زدایی (Hydrogenation and Dehydrogenation) را زیاد می‌کند. همچنین آلیاژ آن، در جواهرسازی استفاده می‌شود. طلای سفید، آلیاژی از طلا بوده که با اضافه کردن پالادیوم، رنگ خود را از دست می‌دهد. پالادیوم نیز همانند طلا می‌تواند به ورقه‌های نازک تبدیل شود. هیدروژن به راحتی در پالادیوم گرم شده منتشر می‌شود که در خالص‌سازی گازها کاربرد دارد. در تجهیزات و سیستم‌های سوئیچینگ مخابراتی از پالادیوم استفاده می‌شود. پالادیوم همچنین در دندانپزشکی، ساعت‌سازی و ساخت ابزار جراحی و اتصالات الکتریکی کاربرد دارد.

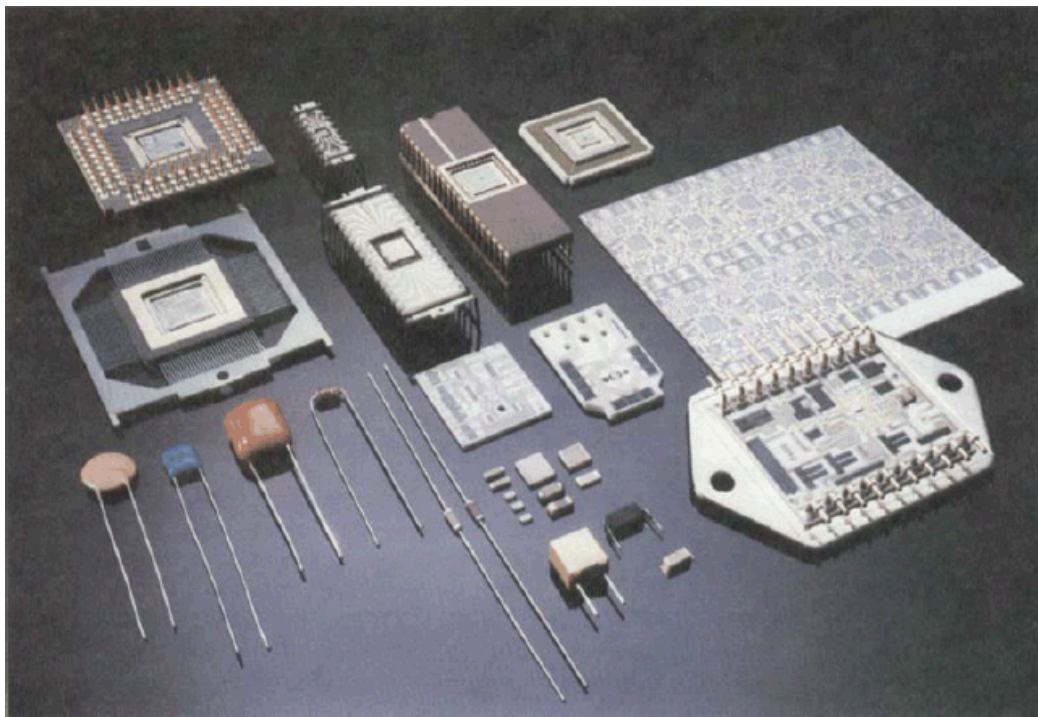
عناصر گروه پلاتین شامل پلاتین Pt و پالادیوم Pd، رودیوم Rh، روتنیوم Ru، ایریدیوم Ir، اسمیوم Os، به طور گسترده‌ای در صنایع شیمیایی به ویژه صنعت پتروشیمی، پالایشگاه‌ها، صنعت تولید مواد اولیه شوینده‌ها، صنایع الکترونیک، صنایع داروسازی، ابزارهای فضایی، ابزارهای بیومواد و ... استفاده می‌شوند.



شکل ۳. بیشترین کاربرد پالادیوم در کاتالیست های خودرو

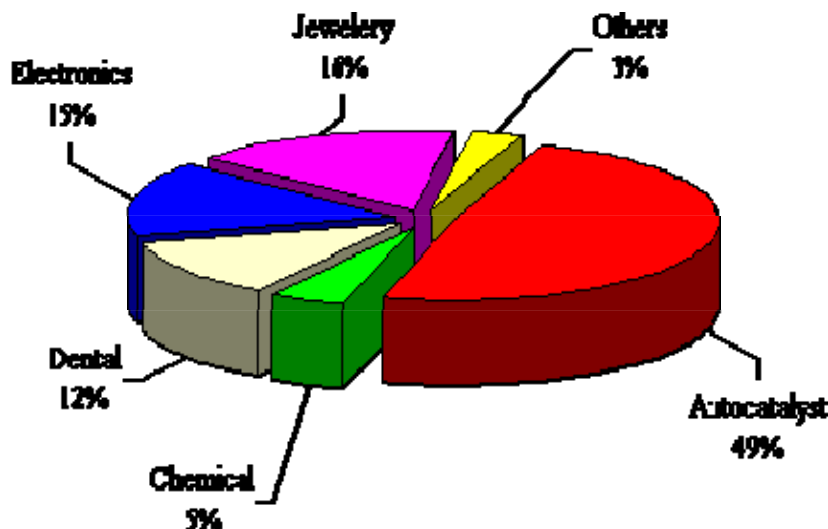
این عناصر جزء ۹۰ عنصری هستند که کم‌تر از ۰.۲٪ جرم پوسته جامد زمین را تشکیل می‌دهند و از جمله عناصر کم یاب و گران بها محسوب می‌گردند. عناصر گروه پلاتین نسبت به سایر انواع عناصر بسیار فعال‌تر و گزینش پذیرتر عمل می‌کنند. حضور این عناصر شرایط انجام واکنش‌ها را از نظر دما و فشار آسان‌تر کرده و به همین دلیل به طور گسترده‌ای در ساخت کاتالیست‌ها استفاده می‌شوند. کاتالیست‌های حاوی فلزات گروه پلاتین برای سنتزهای شیمیایی حیاتی هستند. حوزه اصلی مصرف این کاتالیست‌ها صنعت نفت و پتروشیمی است. علاوه بر این، مبدل‌های کاتالیستی که به عنوان ابزاری برای جلوگیری از آلودگی هوا در اگزوز اتومبیل‌ها استفاده می‌شوند حاوی فلزات گران‌بهای پلاتین، پالادیوم و رودیوم می‌باشند. این فلزات روی پایه‌هایی از جنس مواد سرامیکی معدنی مانند آلومینیوم اکسید، سیلیکون اکسید، منیزیم اکسید، کلسیم اکسید، زیرکونیم اکسید و یا ترکیبی از این‌ها قرار می‌گیرند. کاتالیست‌های حاوی پلاتین در بین کاتالیست‌های حاوی فلزات گران‌بها دارای موقعیت ممتازی هستند. این کاتالیست‌ها پس از یک دوره مصرف غیرفعال گشته و با کاتالیست‌های تازه جایگزین می‌گردند. دوره زمانی تعویض معمولاً به علت کک گرفتگی کاتالیست و یا مسمومیت‌های فلزی کوتاه است. حتی اگر این کاتالیست‌ها بتوانند مجدداً فرآوری

شوند طول عمر مجدد کوتاهی خواهند داشت. به دلیل مصرف بالای فلزات گروه پلاتین در صنایع مختلف تقاضا برای این فلزات گران بها در حال افزایش است. از طرفی منابع طبیعی فلزات گروه پلاتین محدود هستند. سرعت پایین تولید این فلزات به واسطه غلظت پائین در سنگ های معدنی مربوطه و هزینه های بالای تولید آنها از منابع طبیعی، تولیدکنندگان این فلزات را به این فکر انداخته است که بازیافت فلزات قیمتی از کاتالیست های مستعمل و زباله ها و فاضلاب های صنعتی را به عنوان گزینه مؤثر و مقرون به صرفه در حفظ و بازیابی مجدد این فلزات انتخاب کنند. بازیابی فلزات گران بها از کاتالیست های مستعمل و دیگر ضایعات صنعتی نه تنها از نقطه نظر مسائل اقتصادی ناشی از گران قیمت و کمیاب بودن این فلزات بلکه از نظر مسائل زیست محیطی و خطرات ناشی از حضور این ضایعات در محیط زیست اهمیت زیادی دارد. این ضایعات معمولاً حاوی آلودگی هایی از قبیل کک، وانادیم و نیکل هستند که از لحاظ زیست محیطی مضر می باشند.



شکل ۴. پالادیوم در ساخت بسیاری از قطعات الکترونیکی استفاده می شود

استفاده از پرتودرمانی توسط ایزوتوپ رادیواکتیویته پالادیوم برای درمان سرطان نسبت به کاربردهای دیگر پزشکی این عنصر با موفقیت بیشتری مواجه شده است.



شکل ۵. سهم کاربردهای مختلف از بازار پالادیوم.

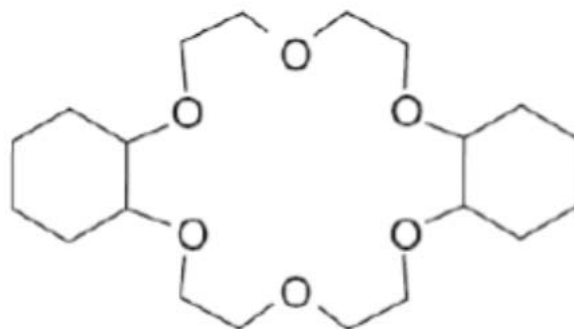
روش های استحصال پالادیوم

یکی از مهم ترین روش های استخراج پالادیوم روش هیدرومتالورژی است که در آن برای جداسازی پالادیم از محلول کلریدی استفاده می شود که به آن روش استخراج با حلال گفته می شود. برای این منظور از اتر تاجی دی سیکلو هگزیل - ۱۸ - کراون - ۶، به عنوان حلال و کرومین صنعتی به عنوان حلال آلی می توان استفاده کرد.

برای بازیابی پالادیم از محیط های اسیدی، روش های هیدرو متالورژی به دلیل مصرف پایین انرژی نسبت به پیرو متالورژی برتری یافته اند. در میان روش های هیدرومتالورژی، استخراج با حلال یکی از قدیمی ترین و پرکاربردترین روش ها می باشد. در این فرآیند، یک فاز آلی و یک فاز آبی در تماس با هم قرار می گیرند و یون فلزی از فاز آبی به فاز آلی منتقل می شود. در فرآیند استخراج با حلال، پارامترهایی همچون pH، غلظت خوراک، غلظت استخراج کننده و زمان تماس بر درصد استخراج تاثیر می گذارند.

استخراج پالادیم تاکنون با حلال های مختلفی انجام شده که در جدول ۱ آورده شده است. در سال های اخیر نوع خاصی از استخراج کننده ها که جزو ترکیبات ماکرو حلقوی می باشند و با نام اترهای کراون شناخته می شوند، کاربرد گسترده ای در زمینه جداسازی یون های فلزی یافته اند. این

ترکیبات مولکول‌های آلی یک یا چند حلقه‌ای بوده و شامل اتم‌های نامتجانسی هستند که توانایی تشکیل حفره‌های داخلی غنی از الکترون را دارند. اترهای کراون گزینش پذیری بالایی دارند و سرعت استخراج در حضور آن‌ها بهبود می‌یابد. در این مثال از اتر تاجی دی‌سیکلوهگزیل-۱۸ - کراون-۶ (DC18-crown-6)، به‌عنوان استخراج کننده استفاده شده که ساختار آن در شکل زیر آمده است.



شکل ۶. ساختار دی‌سیکلوهگزیل-۱۸-کراون-۶.

جدول ۱. معرفی حلال‌های مختلف استفاده شده جهت استخراج پالادیوم

مرجع	درصد استخراج (%)	رقیق کننده	استخراج کننده
۳	~۱۰۰	کلروفرم	اتر دی‌سیکلوهگزیل-۱۸-کراون-۶
۴	~۱۰۰	n-دو دکان و ۲-اتیل هگزانول	تترا-n-اکتیل تیو دی‌گلیکول آمید
۵	۹۹/۷	کروسین	LIX 841
۶	۹۹/۹	کروسین	تری نرمال بوتیل فسفات
۷	۹۷	تولون	Cyphos [®] IL 101

از تکنولوژی جدید کاربردی در این زمینه می‌توان به غشای مایع امولسیون اشاره کرد، اما غشای مایع تقویت شده و توده‌ای به دلیل زمان تماس زیاد که منجر به افت درصد پالادیوم استخراج شده می‌گردد، کار آیی چندانی ندارد.

در حال حاضر، آلودگی ناشی از فلزات سنگین یکی از جدی‌ترین مشکلات زیست‌محیطی است. یکی از فلزات باارزش که در صنایع متعددی چون پالایشگاه‌های نفت و مجتمع پتروشیمی به‌عنوان کاتالیست، در صنعت جواهرسازی و در ساخت تجهیزات الکتریکی و تجهیزات جراحی پزشکی کاربرد دارد و از طریق پساب‌ها و پسماندهای جامد در این صنایع، دورریز می‌شود، پالادیوم است. به علت کمیاب بودن این فلز و اثرات زیست‌محیطی آن (کلیه ترکیبات پالادیم سمیت بالایی داشته و سرطان‌زا هستند)، استخراج این ماده از پسماندها بسیار اهمیت دارد.