

## بررسی لیچینگ اسیدی نیکل از ضایعات کاتالیستی

اعظم حمای<sup>۱</sup>، امیر علی یوزباشی<sup>۲\*</sup>، محمد رنجبر<sup>۳</sup>، محمد پازوکی<sup>۴</sup>

<sup>۱</sup> دانش آموخته کارشناسی ارشد فرآوری مواد معدنی - دانشگاه شهید باهنر کرمان

<sup>۲</sup> استادیار شیمی پژوهشکده نیمه هادیها - پژوهشگاه مواد و انرژی

<sup>۳</sup> دانشیار بخش معدن دانشکده فنی مهندسی - دانشگاه شهید باهنر کرمان

<sup>۴</sup> دانشیار پژوهشکده انرژی - پژوهشگاه مواد و انرژی

(تاریخ دریافت ۸۶/۹/۱۲، تاریخ دریافت روایت اصلاح شده ۸۷/۶/۱۸، تاریخ تصویب ۸۷/۷/۱۳)

### چکیده

با توجه به نبود منابع معدنی قابل توجه نیکل در کشور، منابع ثانویه نیکل می تواند نقش مهمی را از نظر استخراج این عنصر ایفا کند. از موارد مهم قابل ذکر کاتالیست های مستعمل حاوی نیکل است که در فرآیندهای گوناگون صنعتی استفاده می شوند. با توجه به ماهیت ساختاری این کاتالیست ها، اکثراً از روش های هیدرومتالورژی برای استخراج نیکل استفاده شده است. بنابراین در این کار تحقیقاتی، استخراج نیکل از کاتالیست های مستعمل هیدروژناسیون روغن خوراکی توسط اسیدهای معدنی گوناگون مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که اسید نیتریک و سولفوریک از قابلیت بیشتری در انحلال نیکل برخوردارند. افزایش دما تا ۹۰ درجه سانتی گراد، تأثیر قابل توجهی در بالا بردن نیکل استخراجی داشت و زمان مؤثر برای حداکثر بازیابی را تا ۳ ساعت کاهش داد. آزمایش ها نشان داد که حذف روغن از کاتالیست مستعمل، به روند استخراج نیکل سرعت می دهد. بررسی های سینتیکی نشان داد که دیفوزیون، عامل اصلی در کنترل سرعت واکنش لیچینگ می باشد.

واژه های کلیدی: ضایعات کاتالیستی، لیچینگ، بازیابی نیکل

### مقدمه

همان صورت بسیار پرهزینه خواهد بود [۱]. بنابراین بازیافت فلزات مفید از آنها از روش های مناسب، علاوه بر ایجاد صرفه های اقتصادی قابل توجه، خطرات زیست محیطی ناشی از دفع آنها را نیز از بین می برد. کاتالیست های هیدروژناسیون نیکل که در فرآیند تهیه روغن خوراکی جامد استفاده می شوند، حاوی مقدار قابل توجهی نیکل (به طول معمول بیش از ۱۰٪) می باشد. این کاتالیست ها پس از چند نوبت استفاده غیر فعال شده و با کاتالیست تازه جایگزین می شود.

با توجه به توسعه صنایع تولید روغن خوراکی طی سال های گذشته، مصرف کاتالیست های هیدروژناسیون روغن رو به افزایش است و بنابراین سالانه مقادیر زیادی از این کاتالیست ها به صورت مواد زائد انباشته می شود. نظر به این که استحصال نیکل از این مواد به طور اقتصادی نیازمند مطالعات و تحقیقات اصولی و سیستماتیک است و تا به حال نیز در این مورد اقدام جدی صورت نگرفته است، تصمیم گرفته شد تا مطالعات و بررسی هایی در این باره انجام گیرد. بدون شک روش های هیدرومتالورژی به دلیل مزایای متعدد آن اهمیت بیشتری را در متالورژی

نیکل به دلیل کاربردهای فراوانی که در صنایع گوناگون مانند متالورژی، باطری سازی، آب کاری، شیمیایی، پتروشیمیایی، الکترونیک و ... دارد جزو فلزات مهم و استراتژیک محسوب می شود و به نسبت ارزش بالایی دارد. در کشور ایران منابع معدنی قابل توجه حاوی نیکل به اندازه دیگر فلزات چون مس، روی، سرب و آهن وجود ندارد و اگر هم باشد، به دلیل کم عیار بودن و همراه بودن در ترکیبات کانه ای مقاوم، استخراج آن از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نیست و بنابراین سالانه مقادیر زیادی از این فلز به صورت ترکیبات مختلف از خارج خریداری می شود. پس ضروری است تا نظرها بیشتر به منابع ثانویه نیکل که به صورت ضایعات حاصل از صنایع گوناگون به دست می آید معطوف شود. کاتالیست های مستعمل نیکل که به مقدار بسیار زیاد در صنایع شیمیایی و پتروشیمیایی استفاده می شود، می تواند یکی از عمده منابع ثانویه این فلز به حساب بیاید. البته لازم به ذکر است که کاتالیست های مستعمل را به دلیل داشتن فلزات سنگین در آنها و ایجاد آلودگی های زیست محیطی نمی توان به راحتی دفع کرد و اصولاً دفع این گونه مواد به

## مواد و روش‌ها

### مواد

کاتالیست‌های مستعمل به کار رفته در این تحقیق از کارخانجات روغن نباتی جهان تهیه شد. ترکیبات معدنی این کاتالیست‌ها به طور عمده نیکل بر پایه سیلیکا (به صورت خاک دیاتومه) است. البته ضمن استفاده، مقدار زیادی روغن جذب کاتالیست می‌شود که حالتی خمیری به آن می‌دهد. مواد شیمیایی به کار رفته برای آزمایش‌ها عبارتند از: دی کلرومتان، اسید سولفوریک (۹۸٪)، اسید نیتریک (۶۵٪)، اسید کلریدریک (۳۷٪)، EDTA (اتیلن دی آمین تترا استیک اسید)، کلرید آمونیوم، معرف مورکساید، نیترات پتاسیم و آمونیاک که همه از موادی با خلوص آزمایشگاهی و ساخت شرکت Merck بودند.

### آنالیزها

با توجه به همراه بودن مقدار زیادی روغن با کاتالیست، قبل از عملیات لیچینگ، با استفاده از حلال دی کلرومتان، مقدار زیادی از روغن موجود از کاتالیست‌ها جدا شد و کلیه آزمایش‌های لیچینگ با پودر به دست آمده انجام شد. این پودر ابتدا تحت آنالیزهای XRF و XRD، برای تعیین مقدار عناصر به صورت نیمه کمی و همچنین شناسایی ترکیبات معدنی موجود در آنها قرار گرفت. در آنالیز XRD ( Philips pw 3710 ) با بررسی طیف‌های به دست آمده در شکل (۱)، فازهای اکسید نیکل (NiO) (شماره کارت ۱۲۳۹-۱) و عنصر Ni (شماره کارت ۱۲۵۸-۱) مورد شناسایی قرار گرفت. در واقع ماده فعال این نوع کاتالیست، ذرات بسیار ریز نیکل فلزی می‌باشد که بر سطح پایه که عمدتاً خاک دیاتومه است پخش شده است. طی عمل هیدروژناسیون، مقداری از نیکل فلزی اکسید شده و به اکسید نیکل تبدیل می‌شود. لازم به اشاره است که خاک دیاتومه ماده‌ای طبیعی و آمورف است و به همین دلیل پیک مشخصه‌ای مربوط به این فاز قابل مشاهده نیست. پهن بودن پیک‌ها می‌تواند به دلیل ریز دانه بودن ذرات ترکیبات نیکل و توزیع آنها بر سطح پایه سیلیکا باشد.

آنالیز XRF ( ARL 8410 Rh 60 Kv ) روی پودر حاصل از کاتالیست مستعمل روغن‌گیری شده بوسیله حلال دی کلرومتان انجام شد. مقدار نیکل و سایر عناصر موجود در نمونه کاتالیست مستعمل و در جدول (۱) ارائه

استخراجی پیدا کرده است و تلاش‌ها طی دهه‌های گذشته بیشتر بر جایگزین کردن آن به جای روش‌های پیرومتالورژی متمرکز شده است.

در ارتباط با بازیافت و استحصال نیکل از کاتالیست‌های مستعمل نیز مراجع موجود گواه بر این مدعا است، چرا که در اکثر آنها از روش‌های هیدرومتالورژی استفاده شده است. البته شاید این به دلیل ماهیت این گونه کاتالیست‌ها باشد که شامل ذرات فلز فعال توزیع شده بر سطح موادی چون سیلیکا، آلومینا یا مواد معدنی مانند دیاتومیت و بنتونیت به عنوان پایه هستند [۲]. به همین دلیل لیچینگ فلز فعال و جدا کردن آن از ماده پایه کاتالیست توسط حلال‌های مناسب امکان‌پذیر است. درباره کاتالیست‌های مستعمل نیکل روش‌های هیدرومتالورژی به خوبی کاربرد داشته و در اکثر آنها که از اسیدهای معدنی برای فرآیند لیچینگ استفاده شده منجر به بازیافت مقادیر قابل توجهی نیکل شده است [۳،۴،۵،۶]. در مواردی نیز سینتیک فرآیند لیچینگ مورد مطالعه قرار گرفته تا عوامل مؤثر در تعیین سرعت واکنش لیچینگ مشخص شود [۷،۸].

با توجه به مطالب ذکر شده، اهمیت بازیافت فلزات، به خصوص نیکل از کاتالیست‌های مستعمل مشخص می‌شود و به همین دلیل برای هموار کردن مسیر جهت عملی کردن آن در سطح صنعتی به بهترین نحو، مطالعات و تحقیقات اساسی به نسبت جامعی طی مراحل مختلف باید انجام گیرد. در این راستا اولین مرحله که شاید مهم‌ترین آنها نیز می‌تواند باشد موضوع لیچینگ نیکل از کاتالیست مستعمل هیدروژناسیون توسط حلال‌های مناسب است که مطالعه اصولی آن منجر به انحلال نیکل با بازدهی و در نتیجه مقرون به صرفه تر شدن هرچه بیشتر فرآیند می‌شود. البته لازم به ذکر است که موارد مهم و قابل ذکری به غیر از چند مورد در ارتباط با بازیافت نیکل از کاتالیست‌های مستعمل هیدروژناسیون کارخانه‌های روغن نباتی در مراجع وجود ندارد و به همین دلیل لازم است تا در این باره مطالعات بیشتری انجام گیرد. بنابراین در این کار تحقیقاتی، سعی شد تا بررسی اولیه در مورد لیچینگ نیکل از این کاتالیست‌ها توسط اسیدهای معدنی مهم مانند سولفوریک، نیتریک و کلریدریک انجام گیرد تا نتایج حاصل از آن بتواند در مراحل بعدی مورد استفاده بهینه قرار گیرد.

مغناطیسی انجام شد. در سایر آزمایش ها مقدار ۰/۵ گرم کاتالیست روغن زدایی شده در ۵۰ میلی لیتر محلول اسیدی توسط دستگاه لرزانک (shaker) در زمان ۲۴ ساعت و توسط همزن مغناطیسی در زمان ۳ ساعت به هم زده شد. سرعت همزنی طوری تنظیم شد تا ذرات جامد در طول فرآیند به طور تقریباً یکسان، معلق بمانند. همه محلول های حاصل از لیچینگ صاف شده و مقدار نیکل استخراج شده توسط روش تیتراسیون کمپلکسومتری با استفاده از محلول EDTA و معرف مورکساید تعیین شد [۹].

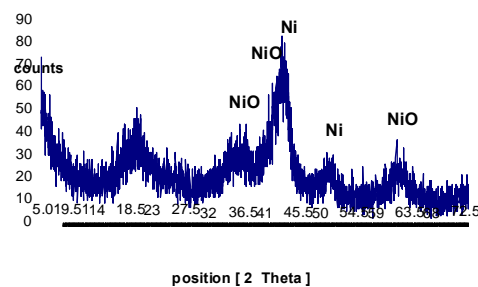
برای محاسبه میزان بازیابی در هر یک از موارد آزمایش شده بدین ترتیب عمل شد که در ابتدا حجم محلول EDTA مصرف شده (مولاریته محلول ۰/۱) تعیین و سپس با استفاده از مولاریته محلول، غلظت محلول EDTA مصرف شده محاسبه شد که این غلظت با غلظت نیکل موجود در محلول برابر است. از آنجائی که جرم مولکولی نیکل ۵۸/۷ گرم می باشد از این روش می توان جرم نیکل موجود در محلول را محاسبه کرد. با توجه به وزن کاتالیست مصرف شده در آزمایش و اینکه ۲۵٪ کاتالیست روغن زدایی شده را نیکل تشکیل می دهد و همچنین با علم به اینکه ۶۰٪ کاتالیست مستعمل روغن و مواد، فرار است، می توان میزان بازیابی نیکل را محاسبه کرد. البته گاهی برای اطمینان از درستی نتایج، مقادیر فلزات حل شده با روش ICP-AES تعیین می شد.

### نتایج و بحث و بررسی آنها تأثیر غلظت اسید در دمای محیط

این آزمایش ها با استفاده از اسیدهای سولفوریک، نیتریک و کلریدریک در محدوده غلظتی ۱۰-۳۰ درصد در دمای محیط ضمن همزنی طی ۲۴ ساعت انجام شد. نتایج به دست آمده در شکل (۲) ارائه شده است.

با توجه به منحنی های به دست آمده در شکل، میزان بازیابی نیکل در دمای محیط پس از زمان ۲۴ ساعت با افزایش غلظت اسید در هر سه مورد افزایش می یابد. البته همان طور که مشاهده می شود اسید نیتریک بازدهی بیشتری نسبت به دو اسید دیگر دارد.

شده است. لازم به ذکر است که بقیه مواد موجود در این نمونه ها یعنی حدود ۶۰٪، مواد آلی و فرار هستند.



شکل ۱: طیف XRD نمونه کاتالیست مستعمل.

### آزمایش ها

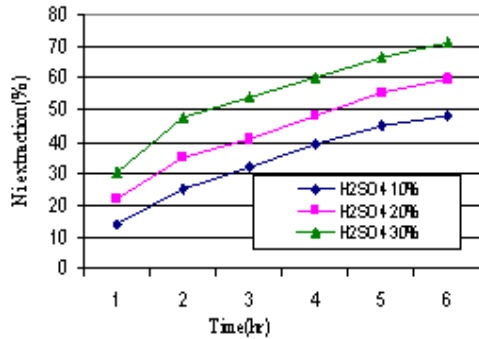
با استفاده از سه نوع اسید معدنی سولفوریک، نیتریک و کلریدریک با غلظت های ۱۰٪، ۲۰٪ و ۳۰٪ (حجمی) تأثیر نوع و غلظت اسید روی بازیابی نیکل بررسی شد. برای بررسی تأثیر دما، آزمایش ها در دو حالت دمای محیط (حدود ۳۰ درجه سانتی گراد) و دمای حدود ۹۰ درجه سانتی گراد انجام شدند.

جدول ۱: نتیجه آنالیز XRF نمونه کاتالیست مستعمل.

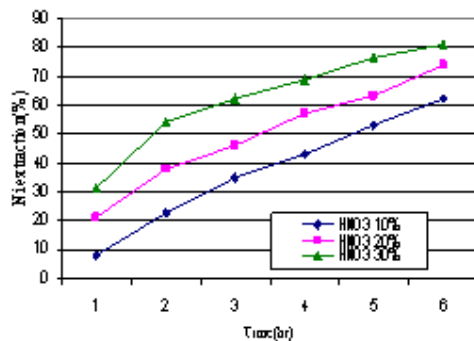
ترکیب	درصد
NiO	۲۴/۹
SiO <sub>2</sub>	۹/۹
ZrO <sub>2</sub>	۱/۷
SO <sub>3</sub>	۱/۳
MgO	۰/۷
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۰/۵
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۰/۴۵

تأثیر زمان نیز روی استخراج نیکل مطالعه شد که بدین منظور یک سری از آزمایش ها به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط و یک سری به مدت سه ساعت در دمای ۹۰ درجه سانتی گراد انجام شدند و در فواصل معین نمونه گیری به عمل آمد. همچنین برای بررسی تأثیر وجود روغن بر فرآیند لیچینگ، آزمایش ها، علاوه بر نمونه روغن گیری شده در مورد نمونه کاتالیست روغن دار نیز انجام شد. در مورد نمونه حاوی روغن، آزمایش ها با استفاده از یک گرم کاتالیست در ۵۰ میلی لیتر محلول حاوی ۳۰٪ اسید در دمای ۹۰ درجه سانتی گراد با استفاده از همزن

مطالعه روند لیچینگ در زمان های طولانی تر، آزمایش انحلال نیکل تا زمان ۲۴ ساعت ادامه داده شد و نتایج نشان داد که نیکل استخراج شده توسط اسید سولفوریک در غلظت های ۱۰، ۲۰ و ۳۰٪ به ترتیب ۶۰، ۷۰ و ۸۰٪ به دست آمد.

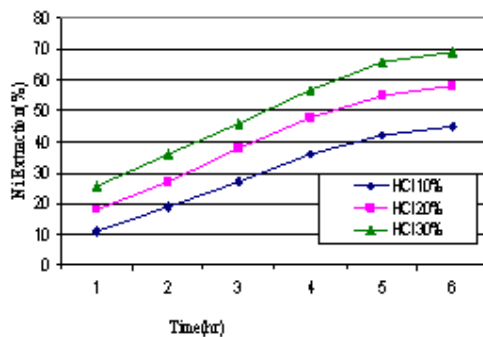


شکل ۴: اثر زمان روی استخراج نیکل در دمای محیط.

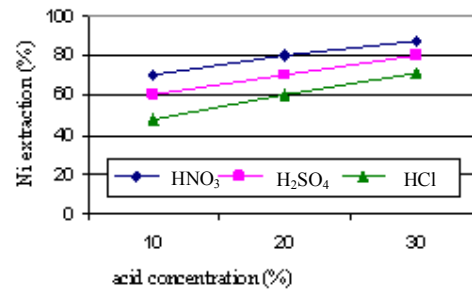


شکل ۵: اثر زمان روی استخراج نیکل در دمای محیط.

همین روند درباره اسید نیتریک و کلریدریک نیز مطابق با شکل های (۵) و (۶) مشاهده می شود. البته مقدار نیکل استخراجی توسط اسید نیتریک نسبت به اسید سولفوریک و کلریدریک بیشتر است.



شکل ۶: اثر زمان روی استخراج نیکل در دمای محیط.

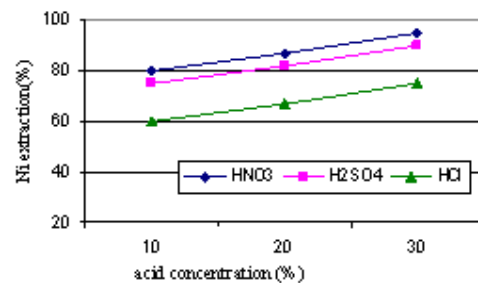


شکل ۲: تأثیر غلظت اسید روی استخراج نیکل در دمای محیط

### تأثیر غلظت اسید در دمای ۹۰ درجه سانتی گراد

این آزمایش ها با توجه به انجام آنها در دمای حدود ۹۰ درجه سانتی گراد، طی زمان ۳ ساعت انجام شد. سایر شرایط مشابه آزمایش های قبلی در نظر گرفته شد. نتایج در شکل (۳) نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود، میزان استخراج نیکل با افزایش غلظت اسید در دمای ۹۰ درجه سانتی گراد افزایش می یابد و نیز بازدهی اسید نیتریک برای انحلال نیکل به نسبت بیشتر است.

البته نتایج نشان می دهد که در دمای ۹۰ درجه سانتی گراد، اسید سولفوریک تفاوت قابل توجهی از نظر بازیابی نیکل به نسبت به اسید نیتریک ندارد.

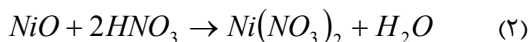


شکل ۳: تأثیر غلظت اسید روی استخراج نیکل در دمای ۹۰ درجه سانتی گراد.

### تأثیر زمان

این آزمایش ها در دمای محیط با استفاده از اسید سولفوریک و نیتریک در محدوده غلظتی ۱۰-۳۰ درصد و در دمای ۹۰ درجه سانتی گراد فقط با اسید سولفوریک انجام شد. نتایج مربوط به دمای محیط، شکل های (۴) و (۵) و نشان می دهند که نیکل تقریباً متناسب با زمان در هر سه غلظت اسید تحت انحلال قرار می گیرد. البته این روند تا زمان ۶ ساعت مشاهده شد. پس از آن برای

سانتی‌گراد، پس از گذشت ۳ ساعت حدود ۹۵٪ نیکل تحت عمل انحلال قرار می‌گیرد، در صورتی که در دمای محیط و یکسان بودن دیگر عوامل، این مقدار حدود ۶۰٪ است. البته با توجه به اهمیت کاتالیست که حاوی ذرات توزیع شده نیکل بر سطح پایه سیلیکا که الزاماً ماده‌ای متخلخل است و هم چنین احتمال وجود برخی مواد آلی (بخصوص روغن باقیمانده در کاتالیست)، نقش دیفوزیون را در فرآیند لیچینگ نمی‌توان نادیده گرفت. به هر حال برای بررسی سینتیکی فرآیند انحلال نیکل در اسیدهای مورد استفاده واکنش‌های زیر را می‌توان در نظر گرفت:



با توجه به اینکه این واکنش‌ها از نوع هتروژن جامد - مایع است، سرعت آنها می‌تواند از روش‌های زیر کنترل شود:

۱. واکنش‌های شیمیایی در سطح ذرات جامد

۲. فرآیندهای دیفوزیون

۳. ترکیبی از دو حالت بالا

در صورتی که واکنش‌های شیمیایی در سطح کنترل کننده سرعت باشند، معادله زیر بیان‌گر سینتیک واکنش لیچینگ است.

$$1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} = K * t \quad (4)$$

K: ثابت سرعت واکنش ( $\text{min}^{-1}$ )

t: زمان (min)

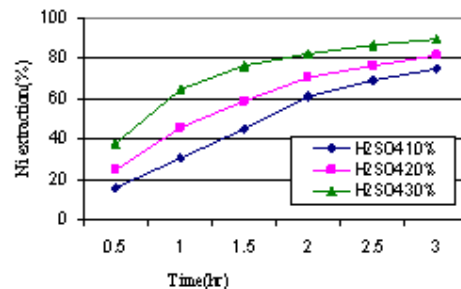
$\alpha$ : جزء واکنش داده با اسید در زمان معین

بنابراین چنانچه نمودار مقادیر محاسبه شده سمت چپ معادله بر حسب زمان رسم شود، خطوط مستقیمی به دست خواهند آمد که از مرکز مختصات می‌گذرند.

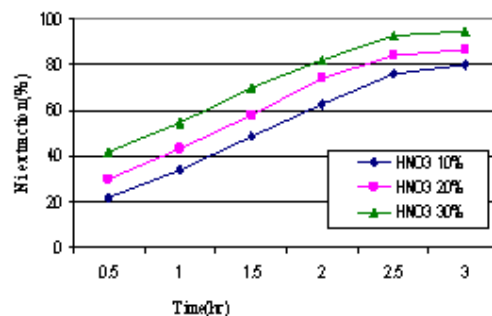
اگر فرآیند دوم یعنی دیفوزیون عامل کنترل کننده سرعت واکنش لیچینگ باشد، معادله زیر

$$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} = K * t \quad (5)$$

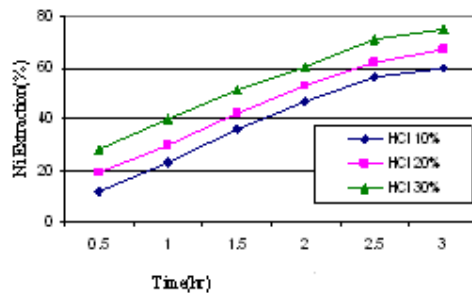
سینتیک واکنش را بیان می‌کند. در این جا نیز چنانچه نمودار مقادیر سمت چپ معادله بر حسب زمان رسم شود خطوط مستقیمی که از مرکز مختصات می‌گذرند به دست می‌آید [۱۰].



شکل ۷: اثر زمان روی استخراج نیکل در دمای ۹۰ درجه.



شکل ۸: اثر زمان روی استخراج نیکل در دمای ۹۰ درجه.

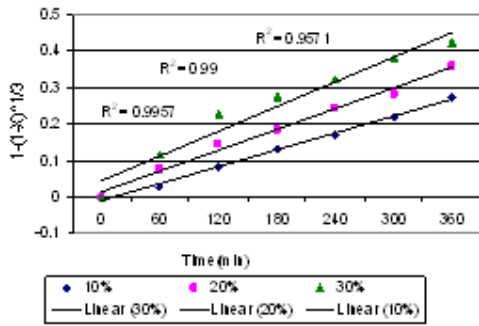


شکل ۹: اثر زمان روی استخراج نیکل در دمای ۹۰ درجه.

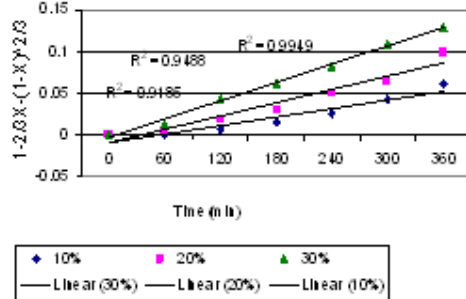
نمودار ارائه شده در شکل‌های (۷) و (۸) و (۹) میزان استخراج نیکل با غلظت‌های مختلف اسید را در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد طی گذشت ۳ ساعت لیچینگ نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود افزایش غلظت اسید و گذشت زمان در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد منجر به افزایش قابل توجه استخراج نیکل نسبت به حالت دمای محیط می‌شود.

### بررسی سینتیکی لیچینگ کاتالیست مستعمل نیکل

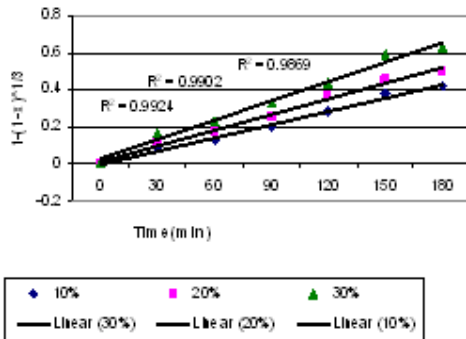
با توجه به نتایج گرفته شده در شکل‌های (۴) تا (۹) مشاهده می‌شود که استخراج نیکل در دماهای بالاتر به نسبت سریع‌تر صورت می‌گیرد، به طوری که در مورد لیچینگ با اسید نیتریک ۳۰٪ در دمای ۹۰ درجه



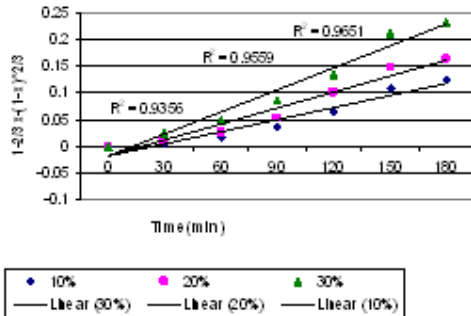
شکل ۱۴: نمودار  $1-(1-\alpha)^{1/3}$  بر حسب زمان در غلظت های مختلف اسید نیتریک در دمای محیط.



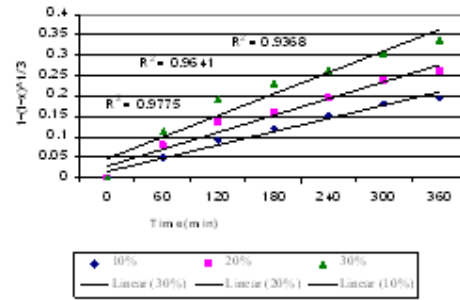
شکل ۱۵: نمودار  $1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$  بر حسب زمان در غلظت های مختلف اسید نیتریک در دمای محیط.



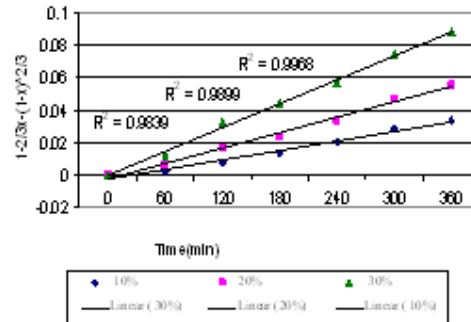
شکل ۱۶: نمودار  $1-(1-\alpha)^{1/3}$  بر حسب زمان در غلظت های مختلف اسید نیتریک در دمای ۹۰ درجه.



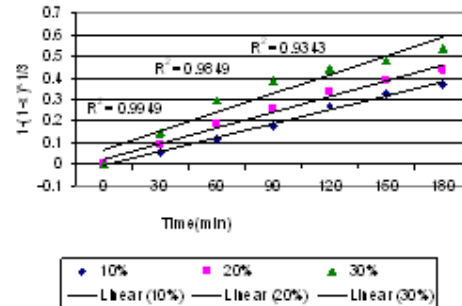
شکل ۱۷: نمودار  $1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$  بر حسب زمان در غلظت های مختلف اسید نیتریک در دمای ۹۰ درجه.



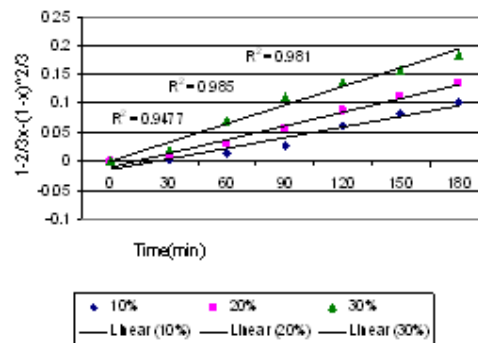
شکل ۱۰: نمودار  $1-(1-\alpha)^{1/3}$  بر حسب زمان در غلظت های مختلف اسید سولفوریک در دمای محیط.



شکل ۱۱: نمودار  $1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$  بر حسب زمان در غلظت های مختلف اسید سولفوریک در دمای محیط.



شکل ۱۲: نمودار  $1-(1-\alpha)^{1/3}$  بر حسب زمان در غلظت های مختلف اسید سولفوریک در دمای ۹۰ درجه سانتی گراد.



شکل ۱۳: نمودار  $1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$  بر حسب زمان در غلظت های مختلف اسید سولفوریک در دمای ۹۰ درجه سانتی گراد.



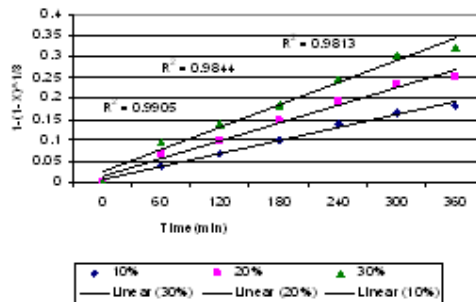
در برخی موارد همبستگی نتایج تجربی با مدل های مربوطه بیشتر می باشد. برای مثال در مورد لیچینگ با اسید سولفوریک در دمای محیط (شکل های ۱۰ و ۱۱) هم بستگی نتایج تجربی با مدل دیفوزیون بیشتر است. این موضوع در مورد اسید سولفوریک در دمای ۹۰ درجه سانتی گراد (شکل های ۱۲ و ۱۳) کمی متفاوت می باشد، به این ترتیب که در غلظت های پایین اسیدی، مدل سطحی بهتر از مدل دیفوزیون با نتایج تجربی همخوانی دارد.

همین موضوع درباره استفاده از اسید نیتریک و کلریدریک صادق است. در واقع با توجه به شکل های (۱۴) و (۱۵) مربوط به لیچینگ با اسید نیتریک در دمای محیط، مشاهده می شود که مدل سطحی، بخصوص در غلظت های کمتر (۰.۱۰٪ و ۰.۲۰٪)، نتایج تجربی را بهتر تصدیق می کند. در حالی که مدل دیفوزیون در غلظت ۰.۳۰٪ همبستگی بیشتری با نتایج تجربی دارد. با مشاهده نتایج لیچینگ با اسید نیتریک در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد که در شکل های (۱۶) و (۱۷) ارائه شده است، چنین برمی آید که مدل سطحی در همه غلظت های استفاده شده بهتر از مدل دیفوزیون نتایج تجربی را تأیید می کند.

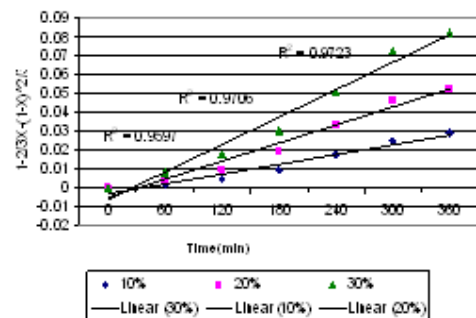
درباره استفاده از اسید کلریدریک در فرآیند لیچینگ در دمای محیط، شکل های (۱۸) و (۱۹) نشان می دهند که در این جا نیز مدل سطحی بهتر از مدل دیفوزیون با نتایج تجربی هم خوانی دارد. درباره نتایج لیچینگ با اسید کلریدریک در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد نیز همین موضوع صادق است (شکل های ۲۰ و ۲۱). بنابراین به طور کلی می توان چنین نتیجه گرفت که در فرآیند لیچینگ، نیکل از کاتالیست مستعمل فرآیندهای سطحی و دیفوزیون به طور توأم به عنوان عوامل تعیین کننده سرعت واکنش لیچینگ نقش دارند و بسته به شرایط واکنش از نظر نوع اسید و درصد آن و دما، نقش یکی از آنها نسبت به دیگری مؤثرتر است و بالعکس.

### تأثیر دما

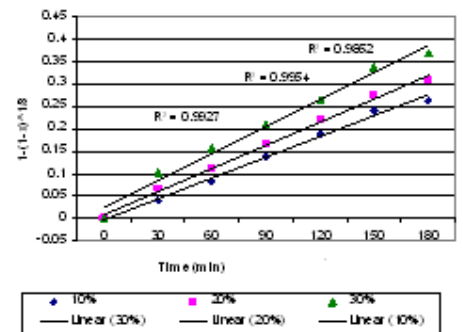
آزمایش های انجام شده در دمای محیط و در دمای ۹۰ درجه سانتی گراد، هر دو به مدت ۳ ساعت برای هر سه اسید در غلظت های ۱۰ و ۲۰ و ۳۰ درصد مقایسه شدند. طبق نتایج ارائه شده در شکل های (۲۲)، (۲۳) و



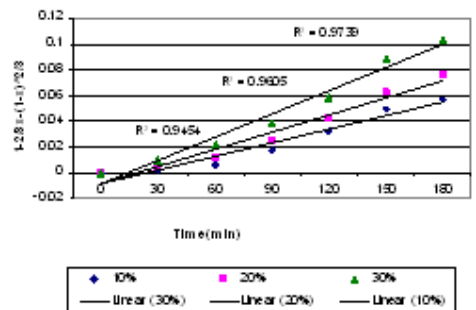
شکل ۱۸: نمودار  $1-(1-a)^{1/3}$  بر حسب زمان در غلظت های مختلف اسید کلریدریک در دمای محیط.



شکل ۱۹: نمودار  $1-2/3a-(1-a)^{2/3}$  بر حسب زمان در غلظت های مختلف اسید کلریدریک در دمای محیط.



شکل ۲۰: نمودار  $1-(1-a)^{1/3}$  بر حسب زمان در غلظت های مختلف اسید کلریدریک در دمای ۹۰ درجه.



شکل ۲۱: نمودار  $1-2/3a-(1-a)^{2/3}$  بر حسب زمان در غلظت های مختلف اسید کلریدریک در دمای ۹۰ درجه.

همان طور که مشاهده می شود هر دو مدل کینتیکی به طور نسبی نتایج تجربی را تصدیق می کنند. هر چند

است. همان طور که مشاهده می شود وجود روغن در محیط لیچینگ، سبب کاهش سرعت استخراج Ni می شود. بنابراین برای رسیدن به حداکثر بازیابی، میزان روغن در کاتالیست باید به حداقل برسد.

**جدول ۲: میزان استخراج نیکل از کاتالیست روغن دار و بدون روغن.**

نوع اسید	حداکثر استخراج نیکل با وجود روغن(درصد)	حداکثر استخراج نیکل بدون روغن(درصد)
سولفوریک ۳۰٪	۵۵/۳۸	۹۰
نیتریک ۳۰٪	۶۴/۷۱	۹۵
کلریدریک ۳۰٪	۳۹/۲۱	۷۰

### نتیجه گیری

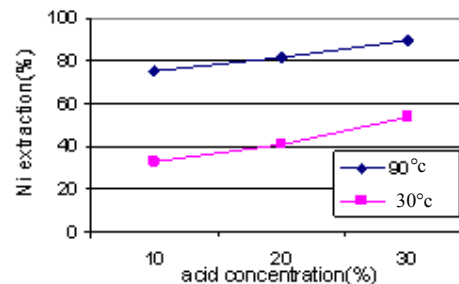
لیچینگ اسیدی کاتالیست مستعمل هیدروژناسیون روغن، منجر به نتایج زیر شد:

- هر سه نوع اسید یعنی سولفوریک، نیتریک و کلریدریک قابلیت استخراج نیکل را از کاتالیست دارند. البته اسید نیتریک مقدار بیشتری نیکل را نسبت به اسیدهای دیگر در شرایط مساوی تحت انحلال قرار می دهد.
- افزایش غلظت اسید و بخصوص دما منجر به افزایش قابل توجه نیکل شد.
- وجود روغن در کاتالیست، روند استخراج نیکل را به طور قابل توجهی کند می کند و بنابراین مقدار آن باید به حداقل برسد.
- بررسی سینتیکی فرآیند لیچینگ نشان داد که دیفوزیون، عامل اصلی در کنترل سرعت واکنش است.

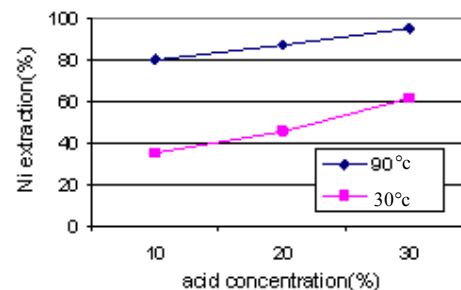
### تقدیر و تشکر

در پایان از همکاری و یاری مسئولان و کارکنان محترم پژوهشگاه مواد و انرژی بخصوص کارشناسان آزمایشگاه های گروه محیط زیست و گروه شناخت مواد صمیمانه تشکر و قدردانی می شود.

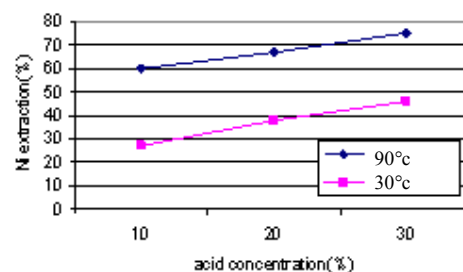
(۲۴) ، در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد سرعت استخراج نیکل به مراتب بیشتر از دمای محیط است. البته لازم به ذکر است که وجود روغن و احاطه کردن ذرات نیکل توسط آن، بخصوص در دمای محیط، خود مانع از انحلال راحت نیکل می شود. در صورتی که در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد، این روغن به صورت مایع در آمده و در نتیجه سهولت بیشتری برای انحلال ذرات نیکل فراهم می شود.



شکل ۲۲: اثر دما بر استخراج نیکل به کمک اسید سولفوریک.



شکل ۲۳: اثر دما بر استخراج نیکل به کمک اسید نیتریک.



شکل ۲۴: اثر دما بر روی استخراج نیکل به کمک اسید کلریدریک.

### تأثیر وجود روغن

نتایج حاصل از این آزمایش ها که در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد انجام شدند، در جدول (۲) داده شده

### مراجع

- 1- Marafi, M. and Stanislaus, A. (2003). "Options and processes for spent catalyst handling and utilization." *J. hazardous materials*, Vol. B101, PP. 123-132.



- 2 - SCI lecture papers series, (1998). *Trends in the development of edible oil hydrogenation catalysts*. [www.sci.mod.org/lps](http://www.sci.mod.org/lps) .
- 3 - Garole, D. J. and Sawant, A. D. (2005). *Simultaneous recovery of nickel and aluminium from spent reformer catalysts*. 23<sup>rd</sup> annual conference of the Indian council of chemist, university of mumbai.
- 4 - Al-Mansi, N. M. and Abdel Monem, N. M. (2002). "Recovery of nickel oxide from spent catalyst." *Waste management*, Vol. 22, PP. 85-90.
- 5 - de Lima, T. S., Campos, P. C. and Afonso, J. C. (2005). "Metals recovery from spent hydrotreatment catalysts in a fluorid- bearing medium." *Hydrometallurgy*, Vol. 80, PP. 211-219.
- 6 - Lai, Y. D. and Liu, J. C. (1997). "Leaching behaviors of Ni and V from spent catalyst." *J. Hazardous Materials*, Vol. 53, PP. 213-224.
- 7 - Abdel-Aal, E. A., and Rashad, M. M. (2004). "Kinetic study on the leaching of spent nickel oxide catalyst with sulfuric acid." *Hydrometallurgy*, Vol. 74, PP. 189-194.
- 8 - Mulak, W., Miazga, B. and Szymczycha. A. (2005). "Kinetics of nickel leaching from spent catalyst in sulphuric acid solution." *Int. J. Mineral Processing*, Vol. 77, PP. 231-235.
- 9 - Vogel, A. (1978), *Textbook of quantitative inorganic analysis*. Fourth edition, Longman.
- 10 - Sohn, H. Y. and Wadsworth, M. E. (1979). *Rate Processes in Extractive Metallurgy*. Plenum Press, New York.