

# مطالعه سنتیکی لیچینگ کاتالیزگرهای مستعمل واحد ریفرمینگ با بخار در محیط اسیدسولفوریک

سیداحمد حسینی<sup>۱\*</sup>، محمدعلی خلیلزاده<sup>۲</sup>، احمد جمشیدی بناب<sup>۲</sup>، رحیم قیبرایی<sup>۳</sup>

۱- قائمشهر، دانشگاه آزاد اسلامی واحد قائمشهر، گروه مهندسی شیمی

۲- قائمشهر، دانشگاه آزاد اسلامی واحد قائمشهر، گروه شیمی کاربردی

۳- تبریز، شرکت پالایش نفت تبریز، امور تحقیق و توسعه

پیام نگار: Sahmad\_h@iust.ac.ir

## چکیده

افزایش نیاز به فلزات در جهان، مطالعه در مورد بازیابی فلزات با ارزش از منابع ثانویه را بیش از پیش ضروری می‌سازد. پس از چند دوره استفاده از کاتالیزگرها، آنها به دلیل ایجاد مسمومیت توسط ترکیبات خارجی و ناخالصی‌ها غیرفعال می‌شوند. دفع کاتالیزگرهای مستعمل که حاوی مقادیر قابل توجهی فلزات سنگین می‌باشند، برای محیط زیست خطرناک است. کاتالیزگرهای پایه دارشده نیکل به طور معمول در بیشتر فرایندهای پالایشگاهی مورد استفاده قرار می‌گیرند. این پژوهش، امکان بازیابی نیکل از کاتالیزگرهای مستعمل  $(NiO/Al_2O_3)$  واحد ریفرمینگ با بخار پالایشگاه نفت تبریز را توسط اسیدسولفوریک مورد مطالعه قرار می‌دهد. در فرایند بازیابی، پارامترهای مؤثر بر بازیابی نیکل نظیر غلظت اسید، دما و مدت واکنش، نسبت کاتالیزگر جامد به اسید مصرفی، اندازه ذرات و سرعت همزدن مخلوط واکنش، مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده نشان داد که حدود ۹۶٪ نیکل موجود در کاتالیزگر مستعمل توسط اسیدسولفوریک در شرایط بهینه تعیین شده، بازیابی می‌شود. محصول نهایی به دست آمده ذرات اکسید نیکل می‌باشند که توسط فرایند کلسیناسیون (تکلیس) در دمای ۷۰۰-۶۵۰ درجه سلسیوس به دست می‌آیند. همچنین در مطالعه سینتیکی فرایند بازیابی نیکل از کاتالیزگرهای مستعمل، براساس نتایج به دست آمده مرحله کنترل کننده سرعت در این فرایند، واکنش شیمیایی در سطح ذرات کاتالیزگر است و انرژی فعالسازی مربوط به فرایند، برابر است با  $33/659 (KJ/mol.K)$ .

**کلمات کلیدی:** کاتالیزگر مستعمل، بازیابی نیکل، هیدرومتالورژی، مطالعه سینتیکی، ریفرمینگ بخار

## ۱- مقدمه

فوق به طورمتداول بر روی مواد متخلخلی مانند آلومین و سیلیس توسط فرایندهای ترسیب و یا اشباع تثبیت می‌شوند. در بیشتر موارد، فلزات مورد استفاده در کاتالیزگر به حالت اکسید می‌باشند و در برخی موارد به صورت فلزات فعال برای کاتالیزکردن واکنش‌ها در دماهای بالا احیا می‌شوند.

با افزایش نیاز جهانی به فلزات خاص، مطالعه در زمینه استخراج فلزات از منابع ثانویه، ضروری به نظر می‌رسد. فلزاتی مانند Mo, Co, Rh, Pt, Pd, Ni به صورت وسیعی به عنوان فاز فعال کاتالیزگر در صنایع شیمیایی و پتروشیمی به کار می‌روند. فلزات

۸۵ درجه سلسیوس، زمان ۱۵۰ دقیقه، نسبت (S/L) برابر ۱:۲۰ و اندازه ذرات ۲۰۰ mesh + درصد بازیابی را ۹۴٪ گزارش نموده‌اند. در مورد مطالعه سینتیکی فرایند بازیابی نیکل از کاتالیزگرهای مستعمل براساس کارهای صورت گرفته، برای واکنش‌هایی که سرعت آنها از طریق واکنش شیمیایی در سطح ذرات کاتالیزگر کنترل می‌شود، میزان انرژی فعالساز در سطح ذرات کاتالیزگر (kcal/mol) ۱۰ [۴] و در مـواردی بیـمن (kcal/mol) ۲۰-۱۰ گزارش شده است [۵]. همچنین براساس مراجع مختلف، مقادیر انرژی فعالساز برای کنترل سرعت توسط فرایند پخش، بیمن (kcal/mol) ۱-۳ [۴]، (kcal/mol) ۲-۵ [۵] و (kcal/mol) ۳-۶ [۶] ارائه شده است.

هدف از این تحقیق، بازیابی نیکل از کاتالیزگرهای مستعمل نیکل (NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) مورد استفاده در واحد ریفرمینگ با بخار پالایشگاه نفت تبریز و بررسی سینتیکی استخراج نیکل است. پارامترهای مؤثر بر بازیابی نیکل مانند اندازه ذرات کاتالیزگر، غلظت اسید، نسبت جامد به اسید، دما، و مدت واکنش و سرعت همزدن مورد بررسی قرار گرفتند و شرایط بهینه برای فرایند بازیابی نیکل تعیین گردید.

## ۲- مواد و روشها

### ۲-۱ مواد و تجهیزات

کاتالیزگر مستعمل نیکل مورد استفاده در این مطالعه از واحد ریفرمینگ بخاری شرکت پالایش نفت تبریز تهیه شده که آنالیز عنصری این کاتالیزگرها توسط دستگاه XRF در آزمایشگاه XRF دانشگاه علم و صنعت ایران انجام شد، که در جدول (۱) آورده شده است. کاتالیزگرهای استوانه ای سیاه خاکستری پس از خرد شدن، به حالت پودر در می‌آیند و در دمای ۸۰ درجه سلسیوس خشک می‌شوند. همچنین، اسید سولفوریک مورد استفاده محصول شرکت مرک<sup>۱</sup> آلمان، دارای خلوص ۹۸-۹۵٪ است.

پس از یک دوره طولانی استفاده از کاتالیزگرها، به دلیل مسمومیت آنها توسط ترکیبات اکسیدی، گوگردی، نیتراتی و غیره و ناخالصی‌هایی که بر روی سطح کاتالیزگر رسوب می‌کنند، کاتالیزگرها غیر فعال می‌شوند. در این مرحله، کاتالیزگرها احیا و دوباره وارد واکنش می‌شوند. کاتالیزگرها پس از چندین بار احیا به سطحی از فعالیت می‌رسند که قادر به کاتالیز کردن واکنش نمی‌باشند. در این حالت کاتالیزگرهای جدید جایگزین آنها می‌شوند و کاتالیزگرهای مستعمل به صورت پسماند تخلیه می‌گردند. دفع کاتالیزگرها که حاوی مقادیر قابل توجهی فلزات سنگین می‌باشند، از نظر زیست محیطی خطرناک است و بنابراین به کمک روش‌های مناسب و اقتصادی بازیابی فلزات می‌توان فلزات موجود را استخراج کرد.

در مورد بازیابی فلزات از کاتالیزگرهای مستعمل واحدهای مختلف پالایشگاهی از جمله کاتالیزگرهای مستعمل نیکل، محققین مطالعات مختلفی انجام داده‌اند. در مطالعه فرایند بازیابی نیکل، در سالهای اخیر نیز براساس مطالعات صورت گرفته المانسی و همکاران (۲۰۰۲) [۱]، در شرایط دمایی ۱۰۰ درجه سلسیوس، زمان ۵ ساعت، اندازه ذرات ۵۰۰ میکرون، سرعت همزدن ۸۰۰ rpm، اسیدسولفوریک به غلظت ۵۰٪ حجمی و نسبت (S/L) برابر ۱:۱۲، بازیابی ۹۹٪ گزارش شده است. همچنین پوروانتو (۲۰۰۳) [۲] در شرایط دمایی ۳۴۳ کلونین، غلظت اسیدسولفوریک ۰/۰۵ مولار و زمان ۶۰ دقیقه بازیابی را حدود ۹۳٪ گزارش کرده است. از جمله تحقیقات دیگر می‌توان به مطالعات صورت گرفته توسط ساهو و همکاران (۲۰۰۴) [۳] اشاره کرد که در شرایط دمایی ۱۰۰ درجه سلسیوس، زمان ۶ ساعت، اندازه ذرات ۲۱۱ میکرون، نسبت (S/L) برابر ۱:۴ و غلظت ۳٪ حجمی اسید، بازیابی ۹۹/۶٪ از نیکل را گزارش کرده‌اند. در مطالعه ای دیگر ابدل-آل و همکاران (۲۰۰۴) [۳] در شرایط دمایی

جدول ۱- آنالیز عنصری کاتالیزگرهای مستعمل مورد مطالعه توسط XRF

عنصر	Al	Ni	Ca	Si	Fe	Mg	Na	Zr	K
درصد وزنی	۴۲/۴۸	۸/۸۶	۱/۸۵	۰/۹۴۹	۰/۴۵۴	۰/۷۸۱	۰/۰۷۱	۰/۰۴۰۹	۰/۰۰۲۱

1. MERCK

## ۲-۲ روش کار

جدول (۲) شرایط بررسی پارامترهای مؤثر بر بازیابی نیکل را نشان می‌دهد.

## ۳- نتایج و بحث

## ۳-۱- تأثیر اندازه ذرات

تأثیر اندازه ذرات کاتالیزگر بر میزان بازیابی نیکل در محدوده mesh ۵۰+۳۰، ۱۰۰+۵۰، ۲۰۰+۱۰۰، و ۲۰۰+۲۰۰ مورد مطالعه قرار گرفت. در این سری از آزمایش‌ها، تأثیر اندازه ذرات کاتالیزگر بر میزان بازیابی نیکل در شرایط ثابت دمایی ۸۰ درجه سلسیوس، زمان ۲ ساعت، سرعت همزدن ۱۰۰ rpm، نسبت جامد به مایع ۱:۵ و اندازه ذرات mesh ۲۰۰+ برای اسیدسولفوریک ۵۰٪ حجمی مورد بررسی قرار گرفت. شکل (۱) تأثیر اندازه ذرات کاتالیزگر مستعمل بر میزان بازیابی نیکل را نشان می‌دهد. براساس نتایج به‌دست آمده، اندازه ذرات تأثیر کارآمدی بر انحلال نیکل دارد. با کاهش اندازه ذرات کاتالیزگر، سطح تماس بین ذرات کاتالیزگر و اسید مصرفی، و در نتیجه، میزان بازیابی نیکل افزایش خواهد یافت [۷]. براساس نتایج به‌دست آمده بیشترین میزان بازیابی نیکل در محدوده mesh ۲۰۰+ به‌دست می‌آید.

واکنش بین کاتالیزگرهای مستعمل و اسیدسولفوریک مورد استفاده در یک بالن ته‌گرد ۱۰۰ میلی لیتری در یک حمام آب الکترواستاتیکی انجام شد.

۱۰ گرم کاتالیزگر نیکل مستعمل پودر شده همراه با ۲۰ میلی لیتر اسیدسولفوریک با غلظت معین به یک بالن ته‌گرد ۱۰۰ میلی لیتری اضافه می‌شود (نسبت جامد به مایع (g/mL) ۱:۲). شرایط انجام واکنش مطابق جدول (۲) شامل دما و زمان واکنش، نسبت جامد به مایع، اندازه ذرات کاتالیزگر و سرعت همزدن برای شروع فرایند تنظیم شده و واکنش در یک حمام آبی الکترواستاتیکی متصل به سیستم مبرد جهت جمع‌آوری بخارات حاصله و برگشت به ظرف محلول انجام می‌گردد. محلول دوغابی حاصل از واکنش با یک صافی سینترگلاس<sup>۱</sup> صاف می‌شود و محلول سبز رنگ حاوی نیکل از رسوب جدا می‌شود.

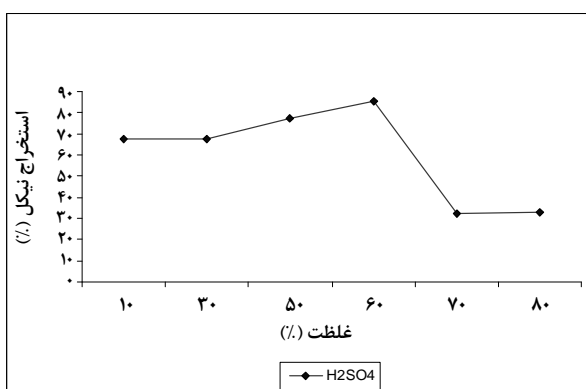
محلول‌های حاصل از بررسی پارامترهای مؤثر بر بازیابی نیکل هر یک به صورت جداگانه برای تعیین نیکل موجود با استفاده از طیف‌بینی جذب اتمی پس از یک رقیق‌سازی مناسب، آماده می‌شوند. سپس درصد بازیابی نیکل از کاتالیزگرهای مستعمل بر اساس نتایج به‌دست آمده از طیف‌بینی جذب اتمی محاسبه می‌شود.

جدول ۲- شرایط به‌کار رفته در فرایند بازیابی نیکل از کاتالیزگرهای مستعمل

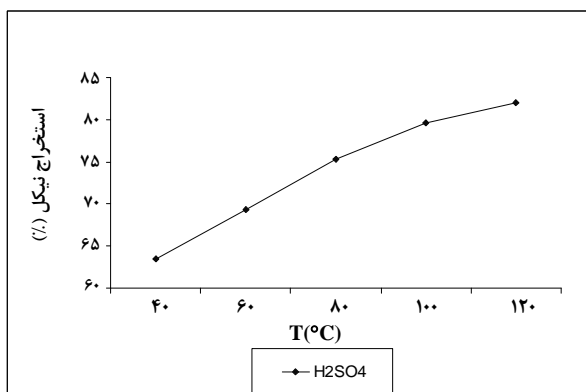
پارامتر	واحد	مقدار
غلظت اسید	%	۸۰ - ۱۰
دمای واکنش	°C	۴۰ - ۱۲۰
زمان واکنش	hr	۱ - ۸
نسبت جامد به مایع	(g/mL)	۱:۲ - ۱:۳ - ۱:۴ - ۱:۵ - ۱:۶ - ۱:۱۰ - ۱:۱۵ - ۱:۲۰
اندازه ذرات کاتالیزگر	mesh	۵۰+۳۰، ۱۰۰+۵۰، ۲۰۰+۱۰۰ و ۲۰۰+
سرعت همزدن	rpm	۱۰۰ - ۱۰۰۰

1. Sintered Glass

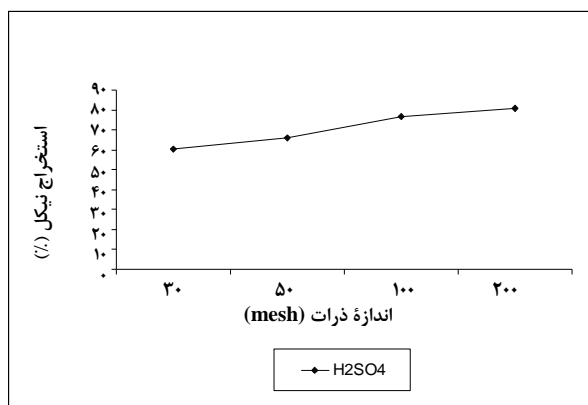
می‌یابد. براساس نتایج به دست آمده بیشترین میزان بازیابی نیکل توسط اسیدسولفوریک در محدوده ۱۲۰-۱۰۰ درجه سلسیوس حاصل می‌شود. با توجه به کاهش حجم محلول لیچینگ در این دما همانطور که گفته شد از حمام الکترواستاتیک کوپل شده با یک میرد استفاده شد. در این حالت، بخارات محلول لیچینگ پس از سرد شدن دوباره به داخل محلول برمی‌گردد و کاهش حجم محلول رخ نمی‌دهد. براساس نتایج، با افزایش دما، محلول واکنش، شروع به جوشیدن می‌کند و در نتیجه تماس بین ذرات کاتالیزگر و اسید مصرفی افزایش می‌یابد [۸]. البته لازم به ذکر است که در دماهای بالاتر، بازیابی نیکل به دلیل واکنش بین اتمهای نیکل و اسید مصرفی و تشکیل لایه ای از اکسید نیکل است که اطراف اتمهای نیکل را احاطه می‌کند و منجر به کاهش بازیابی نیکل می‌شود [۱۱].



شکل ۲- تأثیر غلظت اسید سولفوریک مصرفی بر میزان بازیابی نیکل



شکل ۳- تأثیر دمای واکنش بازیابی بر میزان استخراج نیکل



شکل ۱- تأثیر اندازه ذرات کاتالیزگر مستعمل بر میزان بازیابی نیکل

### ۳-۲- تأثیر غلظت اسید سولفوریک مصرفی

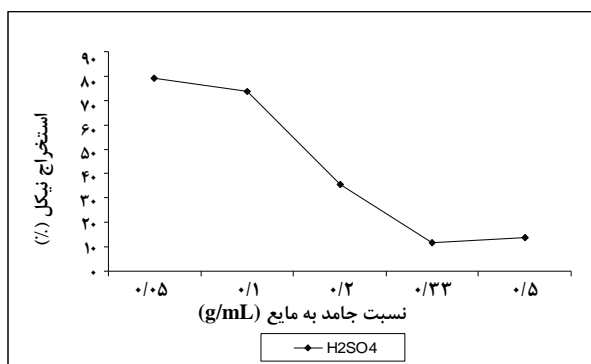
تأثیر غلظت اسید مصرفی بر میزان بازیابی در شرایط ثابت دمایی ۸۰ درجه سلسیوس، زمان ۲ ساعت، سرعت همزدن ۱۰۰ rpm، نسبت جامد به مایع ۱:۵ و اندازه ذرات ۲۰۰ mesh + مورد بررسی قرار گرفت. محدوده غلظت در این سری از آزمایش‌ها برای اسیدسولفوریک (۸۰-۱۰)٪ در نظر گرفته شد. غلظت اسید به کار رفته تأثیر قابل ملاحظه ای بر روی انحلال نیکل دارد. در مورد بازیابی نیکل توسط اسیدسولفوریک، میزان بازیابی نیکل با افزایش غلظت اسید تا حد معینی افزایش می‌یابد و به بیشترین مقدار خود می‌رسد، سپس با افزایش بیشتر غلظت اسید میزان بازیابی کاهش می‌یابد. تأثیر معکوس غلظت بالای اسید می‌تواند مربوط باشد به اینکه بعد از یک غلظت معین که با افزایش بازیابی همراه است، شدت تأثیر منفی کاهش آب، بیشتر از تأثیر مثبت افزایش غلظت اسید است [۷]. براساس شکل (۲) بیشترین میزان بازیابی نیکل توسط اسیدسولفوریک در غلظت ۶۰٪ حجمی به دست می‌آید.

### ۳-۳- تأثیر دمای واکنش بازیابی

دمای واکنش بازیابی یکی از مهمترین پارامترهای موثر بر بازیابی نیکل است. این سری از آزمایش‌ها در شرایط ثابت زمانی ۲ ساعت، سرعت همزدن ۱۰۰ rpm، اندازه ذرات ۲۰۰ mesh + و نسبت جامد به مایع ۱:۵ با اسیدسولفوریک ۵۰٪ حجمی انجام شد. با توجه به شکل (۳)، با افزایش دمای واکنش، میزان بازیابی نیکل نیز افزایش

## ۴-۳ تأثیر نسبت (مایع / جامد)

پارامتر نسبت جامد به مایع تأثیر قابل ملاحظه ای بر میزان بازیابی نیکل از خود نشان می‌دهد. شرایط ثابت مورد بررسی در این مرحله عبارت است از زمان ۲ ساعت، دمای ۸۰ درجه سلسیوس، سرعت همزدن ۱۰۰ rpm و اندازه ذرات ۲۰۰ mesh. همان‌طور که در شکل (۴) نشان داده شده است، بیشترین میزان بازیابی نیکل به ازای کمترین مقدار نسبت (S/L) یعنی ۱:۲۰ به دست می‌آید و با افزایش نسبت (S/L)، میزان بازیابی به طور قابل ملاحظه ای کاهش می‌یابد. براساس نتایج به دست آمده، نسبت (S/L) در صورتی که بر مبنای مقدار استوکیومتری تنظیم شود، میزان بازیابی اندکی حاصل می‌شود. در حالی که با افزایش میزان اسید مصرفی، بازیابی نیکل با افزایش روبرو می‌شود. لازم به ذکر است که هرچند با افزایش بیشتر مقدار اسید، بازیابی افزایش می‌یابد، ولی جداسازی سولفات‌ها از اسید اضافی باقی مانده در محیط، مشکل‌تر می‌شود [۱].

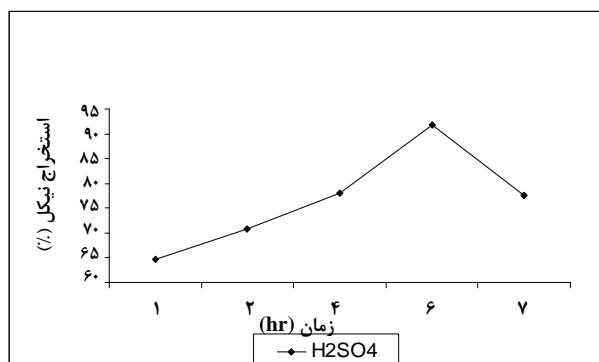


شکل ۴- تأثیر نسبت (مایع / جامد) بر میزان بازیابی نیکل

## ۵-۳ تأثیر مدت واکنش

برای بررسی تأثیر مدت واکنش لیچینگ، شرایط آزمایش، دمای ۸۰ درجه سلسیوس، اندازه ذرات ۲۰۰ mesh، سرعت همزدن ۱۰۰ rpm و نسبت جامد به مایع ۱:۵ در نظر گرفته شد. با توجه به شکل (۵) با افزایش مدت واکنش، میزان بازیابی نیکل نیز افزایش می‌یابد. در واقع باید گفت که با افزایش مدت واکنش، زمان تماس بین ذرات کاتالیزگر و اسید مصرفی افزایش می‌یابد و در نتیجه میزان بازیابی نیکل زیاد می‌شود [۱]. بر همین اساس، بیشترین میزان بازیابی نیکل توسط اسید سولفوریک در مدت ۶

ساعت حاصل می‌گردد و پس از آن، کاهش در میزان بازیابی نیکل مشاهده می‌شود.



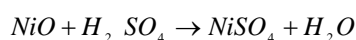
شکل ۵- تأثیر مدت انجام واکنش بر میزان بازیابی نیکل

## ۶-۳ تأثیر سرعت همزدن

دیگر شرایط ثابت آزمایش در بررسی تأثیر سرعت همزدن به صورت دمای ۸۰ درجه سلسیوس، مدت ۲ ساعت، اندازه ذرات ۲۰۰ mesh، نسبت جامد به مایع (g/mL) ۱:۵ در نظر گرفته شد. براساس نتایج به دست آمده با افزایش سرعت همزدن مخلوط واکنش، میزان بازیابی نیکل نیز افزایش می‌یابد. البته لازم به ذکر است که سرعت‌های بالای همزدن هیچ تأثیری بر افزایش میزان بازیابی ندارد. در واقع، سرعت واکنش در مراحل ابتدایی توسط سرعت همزدن کنترل می‌شود، ولی پس از مدتی سرعت لیچینگ نیکل مستقل از سرعت همزدن می‌شود. این نشان می‌دهد که نفوذ مواد واکنشگر اولیه از محلول به سطح ذرات و دفع محصولات از سطح ذرات سریع‌تر شده و بنابراین کنترل سرعت واکنش در محدوده سرعت همزدن صورت نمی‌گیرد [۹]. همان‌طور که در شکل (۶) مشاهده می‌شود، بیشترین میزان بازیابی نیکل در محدوده سرعت ۸۰۰ rpm به دست می‌آید. البته افزایش بیشتر سرعت همزدن منجر به کاهش نسبی میزان بازیابی می‌شود.

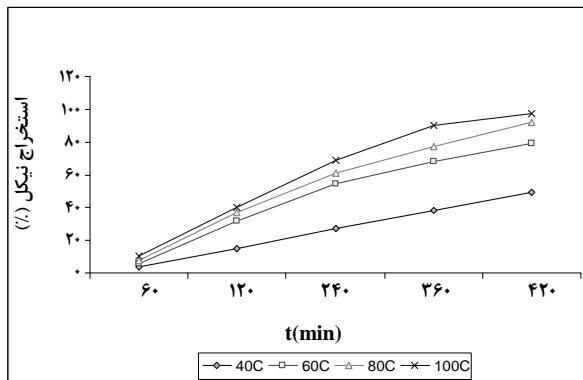
## ۴- بررسی سینتیکی فرایند لیچینگ

در فرایند استخراج نیکل از کاتالیزگر، اکسید نیکل موجود با اسید سولفوریک به صورت زیر واکنش می‌دهد [۱۰]:



شیمیایی در سطح ذرات کاتالیزگر کنترل می‌شود. براساس سینتیک واکنش شیمیایی، پیشرفت واکنش از حضور هیچ لایه محصول متاثر نمی‌شود و مقدار مواد واکنش دهنده با سطح موجود هسته واکنش نداده متناسب است [۱۰].

$$kt = 1 - (1 - E)^{1/3} \quad (2)$$



شکل ۷- نمودار درصد استخراج نیکل بر حسب زمان در دماهای مختلف توسط اسیدسولفوریک

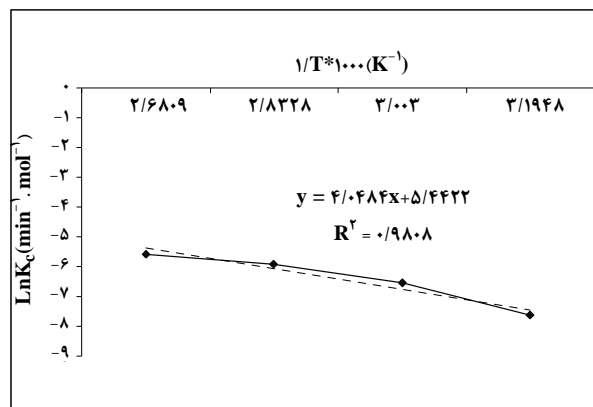
(۳) کنترل سرعت توسط کاهش اندازه ذرات کاتالیزگر:

براساس این مدل سینتیکی، هیچ لایه محصولی طی فرایند تولید نمی‌شود و ذرات کاتالیزگر پس از واکنش با کاهش اندازه مواجه شده و در نهایت ناپدید می‌شوند. این مدل سینتیکی ترکیبی است از سینتیک واکنش سطحی و پخش از میان یک ناحیه متخلخل واکنش داده در اطراف هسته ای که واکنش نداده است. معادله (۱) برای این مدل سینتیکی مورد استفاده قرار می‌گیرد:

$$kt = 1 - (1 - E)^{2/3} \quad (3)$$

(۴) کنترل سرعت توسط پراکندگی (پخش) لایه محصول:

این مدل سینتیکی مربوط به پراکندگی (پخش) یک لایه نازک از مایع یا محلول در اطراف هسته کروی و تولید محصولات است که توسط سینتیک مرتبه اول خطی توضیح داده می‌شود. به این معنی که نمودار (E) (جزء کسری فلز حل شده یا درصد نیکل استخراجی) بر حسب زمان باید خطی باشد. یعنی در صورتی که سرعت واکنش توسط پخش لایه‌های محصول، کنترل شود،



شکل ۶- تأثیر سرعت همزدن بر میزان بازیابی نیکل

پایه کاتالیزگر از جنس آلومین<sup>۱</sup> است که در واکنش با اسیدها شرکت نمی‌کند [۱۱]. بر همین اساس، واکنش اکسید نیکل در یک حالت توپوشیمیایی انجام می‌شود که طی آن هسته داخلی ذرات کاتالیزگر با پیشرفت زمان، کاهش می‌یابد. مدل‌های سینتیکی استخراج، براساس انتقال جرم یونهای محصول یا مواد اولیه از میان یک لایه مرزی مایع و یا یک محصول فلزی ته نشین شده ارائه شده‌اند، که عبارتند از:

(۱) کنترل سرعت توسط فرایند پراکندگی (پخش):

در این مدل سینتیکی نیز سرعت واکنش شیمیایی توسط پخش در لایه‌های مرزی کنترل می‌شود. معادله (۳) که از نظریه مدل سینتیکی کاهش اندازه ذرات کروی مشتق می‌شود، مربوط به کنترل سرعت توسط فرایند پخش است [۹، ۱۲]:

$$kt = 1 - 2/3E - (1 - E)^{2/3} \quad (1)$$

بر اساس شکل (۷) که نمودار درصد استخراج نیکل بر حسب زمان در دماهای مختلف را برای بازیابی نیکل توسط اسیدسولفوریک نشان می‌دهد، درصد استخراج نیکل با افزایش زمان و دمای واکنش، همراه با یک روند صعودی می‌باشد.

(۲) کنترل سرعت توسط واکنش شیمیایی در سطح ذرات کاتالیزگر:

در این مدل سینتیکی، سرعت واکنش استخراج توسط یک واکنش

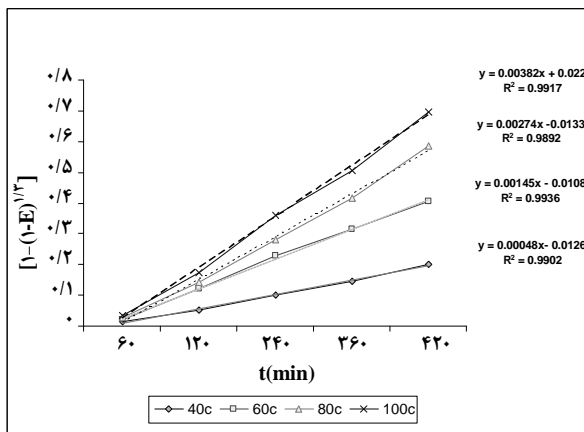
1. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

نمودار (E) بر حسب  $(t^{1/2})$ ، یا  $(E^2)$  بر حسب (t)، باید خطی باشد [۱۲].

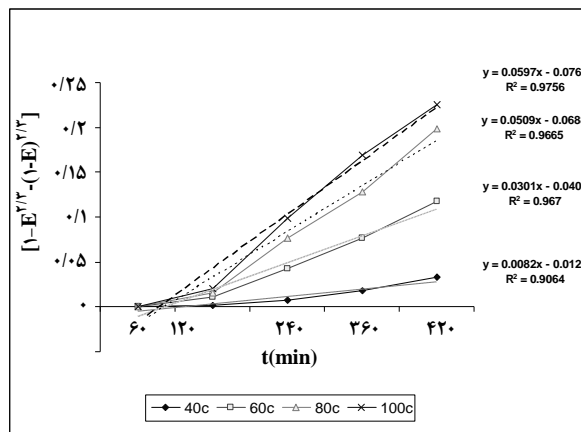
براساس نتایج حاصل از این نمودار و با توجه به معادلات سینتیکی، برای تعیین مدل سینتیکی فرایند براساس ضرایب همبستگی، نمودار هریک از معادلات سینتیکی مذکور برحسب زمان در دماهای مختلف برای لیچینگ توسط اسید سولفوریک در

شکل (۸) رسم شده است.

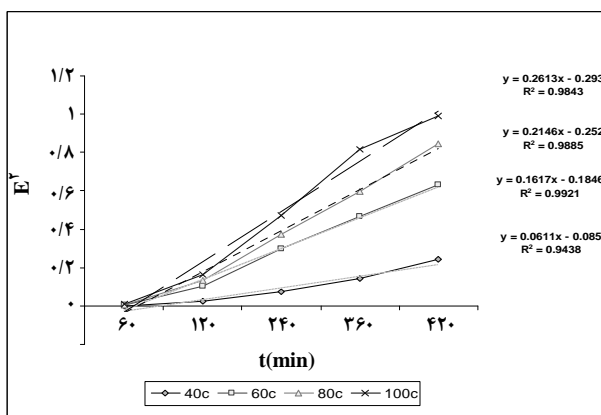
با توجه به نمودارهای بالا و براساس مقادیر ضریب همبستگی ( $R^2$ ) برای خطوط رسم شده که نشان‌دهنده خطی بودن آنها می‌باشد، مدل سینتیکی فرایند انتخاب می‌شود. در جدول (۳) معادلات خط و مقادیر  $R^2$  برای مدل‌های سینتیکی مختلف ارائه شده است.



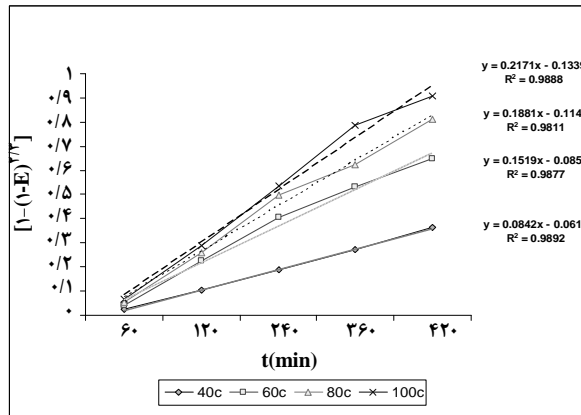
ب) کنترل سرعت توسط واکنش شیمیایی در سطح



الف) کنترل سرعت توسط فرایند پخش



د) کنترل سرعت واکنش توسط پخش لایه محصول



ج) کنترل سرعت توسط کاهش اندازه ذرات کاتالیزگر

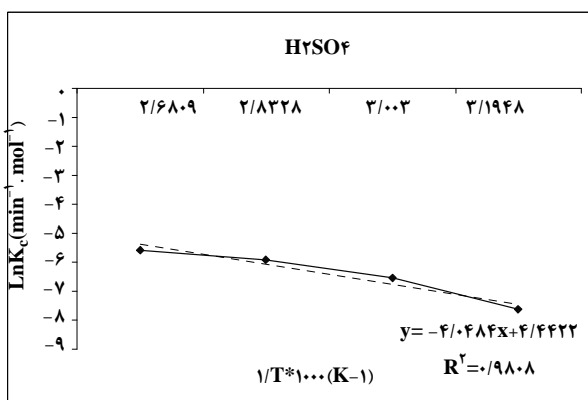
شکل ۸- مدل‌های سینتیکی ارائه شده برای فرایند بازیابی نیکل از کاتالیزگرهای مستعمل

جدول ۳- ضرایب همبستگی و معادلات خط مدل‌های سینتیکی فرایند بازیابی نیکل

دما (درجه سلسیوس)				مدل سینتیکی
۱۰۰	۸۰	۶۰	۴۰	فرایند
۰/۹۷۵۶ ۰/۰۷۶۵X-۰/۰۵۹۷Y=	۰/۹۶۶۵ ۰/۰۶۸۸X-۰/۰۵۰۴Y=	۰/۹۶۷ ۰/۰۴۰۶X-۰/۰۳۰۱Y=	۰/۹۰۶۴ ۰/۰۱۲۵X-۰/۰۰۸۲Y=	کنترل سرعت توسط فرایند پخش
۰/۹۹۱۷ ۰/۰۲۲X-۰/۰۰۳۸۲Y=	۰/۹۸۹۲ ۰/۰۱۳۳X-۰/۰۰۲۷Y=	۰/۹۹۳۶ ۰/۰۱۰۸X-۰/۰۰۱۴۵Y=	۰/۹۹۰۲ ۰/۰۱۲۶X-۰/۰۰۰۴۳Y=	کنترل سرعت توسط واکنش شیمیایی
۰/۹۸۸۸ ۰/۱۳۳۹X-۰/۲۱۷۱Y=	۰/۹۸۱۱ ۰/۱۱۴۲X-۰/۱۸۸۱Y=	۰/۹۸۷۷ ۰/۰۸۵۴X-۰/۱۵۱۹Y=	۰/۹۸۹۲ ۰/۰۶۱۲X-۰/۰۸۴۲Y=	کنترل سرعت توسط کاهش اندازه ذرات
۰/۹۸۴۳ ۰/۲۹۳X-۰/۲۶۱۳Y=	۰/۹۸۸۵ ۰/۲۵۲X-۰/۲۱۴۶Y=	۰/۹۹۲۱ ۰/۱۸۴۶X-۰/۱۶۱۷Y=	۰/۹۴۳۸ ۰/۰۸۵X-۰/۰۶۱۱Y=	کنترل سرعت توسط پخش لایه محصول

استخراج کانی بوکسیت توسط هیدروکسیدسیدیم [۱۴]،  $41/1$  (kJ/mol) برای بازیابی نیکل از کاتالیزگرهای مستعمل توسط اسیدسولفوریک [۱۵] می‌باشند، که همگی از مکانیسم کنترل سرعت توسط واکنش شیمیایی در سطح ذرات پیروی می‌کنند، از تطابق خوبی برخوردار است.

با مقایسه ضرایب همبستگی برای چهار مدل سینتیکی بالا، مدل سینتیکی کنترل سرعت توسط واکنش شیمیایی در سطح ذرات کاتالیزگر، برای فرایند بازیابی نیکل توسط اسیدسولفوریک پیشنهاد می‌شود. برای تعیین انرژی فعالسازی این فرایند، همان‌طور که در شکل (۹) نشان داده شده است، براساس معادله آرنیوس، نمودار  $\ln K_C$  در مقابل  $1/T$  رسم می‌شود و از روی شیب خط حاصل، انرژی فعالسازی محاسبه می‌گردد. در این نمودار،  $K_C$  مربوط به شیب خطوط حاصل از معادله سینتیکی کنترل سرعت توسط واکنش شیمیایی در دماهای مختلف است.



شکل ۹- نمودار آرنیوس برای استخراج نیکل از کاتالیزگر مستعمل توسط اسیدسولفوریک

### ۵- نتیجه‌گیری

در این مطالعه استخراج نیکل از کاتالیزگرهای مستعمل ( $Ni/Al_2O_3$ ) واحد ریفرمینگ بخاری توسط اسیدسولفوریک مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به ملاحظات زیست محیطی، بازیابی پسماندهای جامد و تبدیل آنها به محصولات مفید و قابل استفاده مانند سولفات نیکل و هیدروکسید نیکل که می‌تواند در آبرکاری فلزات مورد

$$K_C = A e^{-Ea/RT} \quad (4)$$

$$\ln K_C = -Ea/RT + \ln A \quad (5)$$

براساس نتایج به‌دست آمده از بالا، مرحله تعیین‌کننده سرعت و انرژی فعالسازی محاسبه شده برای فرایند بازیابی نیکل توسط اسیدسولفوریک که برابر است با  $(8/03)$  (kJ/mol)، با مقادیر گزارش شده مطابقت می‌کند. براساس مطالعات صورت گرفته انرژی فعالسازی محاسبه شده نسبت به مقدار  $34$  (kJ/mol) برای استخراج کنسانتره تنگستن توسط هیدروکسیدسیدیم [۱۳]،  $42/2$  (kJ/mol) برای بازیابی نیکل از کانی‌های لاتریت توسط اسیدسولفوریک [۲]،  $45/9$  (kJ/mol) برای



## مراجع

- [1] Al-Mansi. N. & M. Monem, N. M., "Recovery of Nickel Oxide from Spent Catalyst", Waste Management, Vol. 32, pp. 85 – 90, (2002).
- [2] Purwanto. H., Shimada. T., Takahashi. R. & Yagi. J., "Recovery of nickel from selectively reduced laterite ore by sulfuric acid leaching", ISIJ International, 43, pp. 181-186, (2003).
- [3] Sahue., and et al., "Process for recovery of nickel from spent catalyst", U.S. Patent No. 6733564, (2004).
- [4] Habashi. F., "Principles of extractive metallurgy", Vol.1, Gordon and Breach, New York, pp.153-163, (1969).
- [5] Anand. S. & Das. P.R., "Trans. Indian Inst. Met.", 41(4), pp. 335-341, (1988).
- [6] Romankiw. L.T. & De Brayn. P.L., "Kinetics of dissolution of zinc sulfide in aqueous sulfuric acid", In: M.Wadsworth, F.T. Davis.(Eds.), Unit Processes in Hydrometallurgy, 62 Dallas, TX, (1963).
- [7] Demir. F., Lacin. O. & Donmes. B., "Leaching kinetics of magnesite in citric acid solutions", Ind. Eng. Chem. Res.,45, pp.1307-1311, (2006).
- [8] Matkovic. V., Markovic. B., Sokic. M. & Vuckovic. N., "Recycling of nickel based catalysts", Acta Metallurgica Slovaca, 12, pp. 284-288, (2006).
- [9] Mulak. W., Miazga. B. & Szymczycha. A., "Kinetics of nickel leaching from spent catalyst in sulfuric acid solution", Int. J. Miner. Process. 77, pp. 231-235, (2005).
- [10] Abdel-Aal. E.A. & Rashad. M.M., "Kinetic study on the leaching of spent nickel oxide catalyst with sulfuric acid", Hydrometallurgy, 79, pp. 189-194, (2004).
- [11] Treybal. R.E., "Mass transfer operations", 3rd , ed. McGraw-Hill., U.S.A, (1980).
- [12] Mishra. D., Kim. D., Ralph. D., Ahn. J. & Rhee. Y.H., "Bioleaching of spent hydro-processing catalyst using acidophilic bacteria and its kinetic aspect", Journal of Hazardous Materials., 152, pp. 1082-1091, (2008).
- [13] Amer. A.M., "Oxidative sodium hydroxide leaching of mechanically activated low-grade Wolframite concentrate", Hydrometallurgy, 58, pp.251-259, (2000).
- [14] Abdel-Aal. E.A., "Kinetics of leaching of a Gibbsite bauxite with sodium hydroxide", Hydrometallurgy, 61, pp. 125-132, (2003).
- [15] Abdel-Aal. E.A. & Rashad. M.M., "Kinetic study on the leaching of spent nickel oxide catalyst with sulfuric acid", Hydrometallurgy, 79, pp. 189-194, (2004).

استفاده قرار گیرد، بسیار مهم است. در این مطالعه پس از بررسی پارامترهای موثر بر بازیابی نیکل، شرایط بهینه برای حداکثر بازیابی تعیین شد. میزان بازیابی در حدود ۹۶٪ از نیکل توسط اسیدسولفوریک در شرایط بهینه تعیین شده از جمله اندازه ذرات ۲۰۰ mesh +، غلظت ۶۰٪ اسیدسولفوریک، دمای واکنش ۱۲۰ درجه سلسیوس، مدت واکنش ۶ ساعت، سرعت همزدن ۸۰۰ دور بر دقیقه و نسبت جامد به مایع (۱:۲۰) به دست آمد. در مطالعه سینتیکی فرایند بازیابی نیکل از کاتالیزگرهای مستعمل، مکانیزم فرایند استخراج نیکل در شرایط بهینه بدست آمده براساس مدل کنترل سرعت توسط واکنش شیمیایی در سطح ذرات کاتالیزگر تعیین شد، که براساس محاسبات انجام گرفته، انرژی فعالسازی مربوط به بازیابی نیکل توسط اسیدسولفوریک براساس نمودار آرنیوس (KJ/mol.K) ۳۳/۶۵ به دست آمد. این مقدار انرژی فعالسازی با مقادیر گزارش شده در مطالعات پیشین مطابقت دارد. اهمیت این مطالعه در بررسی جامع و کلی تمامی عوامل موثر در میزان استخراج نیکل از کاتالیزگرهای مستعمل می باشد که در مطالعات پیشین کمتر به چشم می خورد. همچنین مطالعه سینتیکی فرایند نیز به عنوان یک کار مکمل انجام شده است که اهمیت کار را دوچندان می کند.

## ۶- تشکر و قدردانی

در انتها از حمایت کامل این پروژه توسط شرکت پالایش نفت تبریز و همکاران محترم امور تحقیق و توسعه آن مجموعه و همکاران آزمایشگاه تحقیقاتی دانشکده فنی و مهندسی دانشگاه آزاد اسلامی قائمشهر تشکر و قدردانی می گردد.