

مطالعه سینتیک فروشویی نیکل از کاتالیست های مستعمل با اسید نیتریک

سعید گیتی پور^۱

فاطمه اکبر پور سراسکانرود^۲

سعید فیروزبخت^{۲*}

s.firouzbakht@ut.ac.ir

تاریخ پذیرش: ۹۶/۳/۳۱

تاریخ دریافت: ۹۶/۲/۲۰

چکیده

زمینه و هدف: کاتالیست ها در صنایع مختلف از جمله پتروشیمی ها و صنعت نفت کاربرد فراوان دارد. این کاتالیست ها با گذشت زمان و پس از مصرف، قابلیت احیاء و استفاده مجدد را دارا هستند. در صورتی که احیاء و استفاده مجدد از آن امکان پذیر و اقتصادی نباشد، کاتالیست مستعمل به عنوان پسماند مطرح شده و بازیابی آن ضمن کاهش تولید پسماند از آلودگی محیط زیست جلوگیری می کند. در این مطالعه، ضمن ارزیابی اثر پارامترهای موثر بر واکنش فروشویی نیکل از کاتالیست مستعمل $NiO-Al_2O_3$ مورد استفاده در پتروشیمی رازی، سینتیک واکنش نیز بررسی شد.

روش بررسی: در این مطالعه اثر مثبت هر سه پارامتر زمان واکنش، دما و غلظت اسید نیتریک بر میزان استخراج نیکل از کاتالیست مستعمل مشاهده شد و مطالعه سنتیک، واکنش شیمیایی سطح ذرات را به عنوان عامل اصلی کنترل سرعت واکنش تعیین کرد.

یافته ها: نتایج حاصل از XRD کاتالیست مستعمل میزان اکسید آلومینیوم را ۴۳٪ و اکسید نیکل را ۱۲/۵٪ نشان داد و عدم واکنش اکسید آلومینیوم با اسید نیتریک را نیز ثابت نمود.

بحث و نتیجه گیری: اثر پارامترهای موثر بر فروشویی نیکل نظیر زمان واکنش (۳۶۰-۶۰ دقیقه)، دما ($85^{\circ}C$, $35^{\circ}C$) و غلظت اسید نیتریک (۳۰٪، ۲۰٪، ۱۰٪) تعیین گردید. نتایج حاصل از استخراج نیکل نشان داد که حداکثر میزان استخراج نیکل تحت شرایط دمایی ۳۶۰ دقیقه، غلظت اسید نیتریک ۳۰٪ و دمای $85^{\circ}C$ اتفاق می افتد.

واژه های کلیدی: کاتالیست مستعمل، نیکل، استخراج، فروشویی، سینتیک.

۱- دانشیار گروه مهندسی محیط زیست- دانشکده محیط زیست، دانشگاه تهران، تهران، ایران.
۲- دوره دکتری مهندسی محیط زیست- دانشکده محیط زیست، دانشگاه تهران، تهران، ایران.* (مسئول مکاتبات)

Kinetics of Nickel Leaching from Spent Catalyst in Nitric Acid Solution

Saeid Gitipour¹

Fatemeh Akbar Pour²

Saeid Firouzbakht^{2*}

s.firouzbakht@ut.ac.ir

Admission Date: June 21, 2017

Date Received: May 10, 2017

Abstract

Background and Objective: Most industrial synthesis and processes require catalysis. Large quantities of catalysts are used in petroleum and petrochemical industry. These catalysts deactivate over time, and when the activity of a catalyst declines below an acceptable level, the catalyst has to be regenerated and reused. However, when regeneration is not possible, the catalyst activity might decrease to very low levels, so that further regeneration might not be economically feasible. In such cases, spent catalysts tend to be discarded as solid wastes.

Method: Recycling of spent catalysts has become an unavoidable task to reduce the catalyst waste and prevent the environmental pollution. The kinetics of spent nickel oxide catalyst (NiO/Al₂O₃) from Razi petrochemical company leaching in nitric acid solutions was investigated. The effects of time reaction (60-360 min), nitric acid concentration (10%, 20%, 30%) and temperature (35°C, 85°C) on the rate of nickel leaching were studied. In addition, the reaction residues at various levels of nickel extraction were examined by XRD.

Findings: The results of XRD analysis of catalysts showed that the most important elements in the catalyst were aluminum (43%) in the form of aluminum oxide and nickel (12.15%) in the form of nickel oxide. A maximum extraction of 92% was achieved at 85°C, 30% HNO₃ and 360min.

Discussion and Conclusions: Time reaction, temperature and acid concentration showed positive effect. The leaching kinetics indicates that chemical reaction at the surface of the particles is the rate-controlling process during the reaction.

Key Words: Spent catalyst, Nickel, Extraction, Leaching, Kinetic.

1- Associate Professor of Environmental Engineering, Faculty of Environment, University of Tehran, Tehran, Iran.

2- Department of Environmental Engineering, Faculty of Environment, University of Tehran, Tehran, Iran.

*(Corresponding Authours)

مقدمه

کاربرد فلز نیکل در صنایع مختلف و کمبود مواد معدنی آن در ایران باعث شده است تا استخراج و بازیابی این فلز از سایر منابع مثل کاتالیست های مستعمل، قراضه های آلیاژی، پساب های آبکاری و ... به عنوان منابع ثانویه صورت گیرد. از آنجایی که منابع نیکل در ایران از عیار بالایی برخوردار نیستند، استفاده از روش پیرومتالورژی کارایی چندانی ندارد. لذا موثرترین و مناسب ترین روش در مورد استحصال این فلز از منابع اولیه و ثانویه، روش هیدرومتالورژی می باشد (۱). در بیشتر موارد از روش های هیدرومتالورژی در بازیافت و استحصال نیکل استفاده شده است که شاید به علت ماهیت این کاتالیست ها بوده و شامل ذرات فلز توزیع شده بر سطح موادی چون سیلیکا، آلومینیا و یا مواد معدنی مانند دیاتومه و بنتونیت به عنوان پایه هستند (۲). در کشور ایران منابع معدنی قابل توجه که حاوی نیکل باشد به اندازه دیگر فلزات مانند مس، روی، سرب و آهن وجود ندارد و منابع موجود 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 قابل توجهی از خارج از کشور خریداری می شود. پس استفاده از منابع ثانویه نیکل که به صورت پسماند از صنایع مختلف حاصل می شود حایز اهمیت می باشد. کاتالیست های مستعمل نیکلی که به مقادیر زیادی در صنایع نفت و پتروشیمی در فرآیندهایی نظیر سولفور زدایی، هیدروکراکینگ، سنتز متان، کراکینگ، هیدروژناسیون و ... استفاده می شود می تواند یکی از منابع عمده ثانویه محسوب شود (۳). کاتالیست ها به مرور زمان غیر فعال شده و معمولاً پس از مصرف به عنوان پسماند تلقی می-شوند. از این رو بازیابی فلزات مفید علاوه بر ایجاد صرفه اقتصادی قابل توجه، خطرات زیست محیطی ناشی از دفع آن ها را از بین می برد (۴). کاتالیست ها در فرآیندهای مختلف استفاده شده و پس از مدتی، فعالیت خود را به علت عواملی مثل کلوخه شدن، فولینگ و سمیت از دست می دهند. کاتالیست های مزبور پس از استفاده، کاتالیست مستعمل نامیده می شوند. کاتالیست ها در درجه حرارت بالاتر از حد مجاز، به

صورت کلوخه در آمده و فعالیت آن ها کاهش می یابد. علت رخ دادن این پدیده کاهش سطح کاتالیست در اثر کلوخه شدن می باشد. با کاهش سطح، سرعت واکنش کاهش یافته و پایه کاتالیست در اثر حرارت بالا، استقامت و ساختمان کریستالی خود را از دست داده و در نتیجه سطح کل کاتالیست کاهش می یابد. پدیده فولینگ در کاتالیست ها می تواند ناشی از تولید کک بر روی کاتالیست باشد. عامل دیگر فولینگ ناشی از تجمع فلزاتی نظیر نیکل یا نشست فلزات بر روی سطح کاتالیست است، این پدیده موجب پوشاندن سطح کاتالیست، بستن منافذ و کاهش یا افزایش مقاومت در برابر انتقال جرم می شود. ناخالصی های موجود در خوراک که وجود آن ها اثرات نامطلوبی بر روی کاتالیست می گذارد، می تواند موجب از بین رفتن مکان های فعال در سطح کاتالیست شوند. چنان چه مقادیر این مواد نظیر آرسنیک، سرب، وانادیم، نیکل و ... در کاتالیست از ۲٪ بیش تر باشد، امکان احیاء وجود ندارد. روش های مختلفی برای مدیریت کاتالیست های مستعمل وجود دارد که بسته به نوع تغییر شیمیایی و ساختاری کاتالیست در زمان مصرف عبارتند از احیاء و استفاده مجدد، بازیافت کل یا قسمتی از اجزای آن، استفاده از کاتالیست مستعمل در فرآیند دیگر و دفن آن ها می باشد. اگر کاتالیست در اثر فولینگ یا عوامل دیگر، خصوصیات خود را از دست دهد امکان احیاء وجود دارد. احیاء کاتالیست مستعمل هنگام تغییر ساختار کاتالیست مثل زمان کلوخه شدن، غیر ممکن می شود و در این مورد کاتالیست باید مورد بازیافت قرار گیرد. روش های هیدرولومتالورژی به عنوان یکی از روش های دوست دار محیط زیست برای بازیافت فلزات مطرح بوده و از مزایای آن می توان به مصرف کم انرژی، تولید آلاینده های گازی کم تر و بازدهی و کارایی بالای بازیابی در مقایسه با سایر روش ها اشاره کرد (۵). فرآیندهای هیدرومتالورژی در مقایسه با فرایندهای پیرومتالورژی بسیار دقیق و قابل پیش بینی بوده و کنترل آن هم آسان تر است. مراحل اصلی در فرآیند های هیدرومتالورژی شامل شست و شوی مواد جامد با مجموعه ای از اسیدها است. سپس محلول

نیکل می باشد، در این مطالعه سعی شده است تا فروشویی نیکل از کاتالیست های مستعمل توسط اسید نیتریک با هدف بررسی سینتیک و امکان سنجی و کارایی بازیابی نیکل انجام گیرد.

روش بررسی

مواد مورد استفاده

در این مطالعه، کاتالیست مستعمل $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$ از شرکت پتروشیمی رازی انتخاب شد (شکل ۱) و اسید نیتریک ۶۵٪، آب مقطر، EDTA (اتیلن دی آمین تترا استیک اسید)، کلرید آمونیوم معرف مورکساید، نیترات پتاسیم و آمونیاک مورد استفاده قرار گرفتند.



شکل ۱- کاتالیست مستعمل

Figure 1. Spent Catalyst

آماده سازی کاتالیست

کاتالیست مورد استفاده در این مطالعه نیازمند آماده سازی قبل از انحلال است. به این منظور کربن که یکی از اجزاء تشکیل دهنده کاتالیست مستعمل منتخب بوده و در جدول ۱ به آن اشاره شده است (۰/۰۸ درصد وزنی)، از سطح کاتالیست برای جلوگیری از ایجاد اختلال در فرآیند انحلال نیکل، حذف شد و در این راستا قبل از خرد کردن کاتالیست، از عملیات حرارتی برای حذف آن استفاده و کاتالیست در داخل کوره با دمای $^{\circ}\text{C}$ ۷۰۰ به مدت ۴ ساعت قرار گرفت و سپس خرد شده و به صورت پودر درآمد (شکل ۲).

حاصل در معرض جداسازی و خالص سازی از طریق فرایندهایی چون ته نشینی ناخالصی ها، استخراج حل شونده، جذب و تبادل یون برای تغلیظ و جداسازی فلزات مورد نظر قرار می گیرد. در نهایت، فلزات محلول از طریق فرایندهای خالص کردن الکتریکی، احیای شیمیایی یا بلوری شدن بازیافت می شود (۵). مصرف کاتالیست ها و مستعمل شدن آن ها افزایش قابل ملاحظه ای در سطح جهانی حدود ۴/۴٪ داشته است (۶). فروشویی فلز فعال و جدا کردن آن از ماده پایه کاتالیست توسط حلال های مناسب امکان پذیر است. درباره کاتالیست های مستعمل نیکلی روش های هیدرومتالورژی کاربرد خوبی داشته و در اکثر آن ها برای فرآیند فروشویی از اسیدهای معدنی استفاده شده و منجر به بازیافت مقادیر قابل توجهی نیکل شده است (۷). افزایش تقاضا برای فلزات در سطح جهانی نیازمند گسترش مطالعات برای استخراج فلزات از سنگ معدن با عیار پائین و یا منابع ثانویه می باشد. البته بسیاری از تحقیقات، استخراج نیکل از کاتالیست های مستعمل را با استفاده از معرف ها و عوامل مختلف گزارش نموده اند. در یکی از مطالعات انجام شده، شرایط برای استخراج فلزات نیکل و وانادیم از خاکستر بویلرها در مصر با استفاده از فرآیند هیدرومتالورژی و اسید سولفوریک به عنوان حلال، بهینه شده است (۸). محققان امکان استخراج نیکل را از کاتالیست های مستعمل تحت شرایط بهینه تا ۹۹٪ گزارش کردند (۹). مطالعه فروشویی نیکل از کاتالیست های مستعمل کارخانجات تولید روغن نباتی توسط سه اسید معدنی اسید سولفوریک، اسید نیتریک و اسید کلریدریک در ایران انجام شده است (۱۰) و همچنین بازیابی نیکل با فرآیندهای هیدرومتالورژی در محلول اسید نیتریک نیز در کشور گزارش شده است (۶). سینتیک بازیابی نیکل از کاتالیست، با تعیین عوامل موثر بر بازیابی نیکل مثل اندازه ذرات، زمان، درجه حرارت و غلظت اسید توسط محققان بررسی شد (۱۱). با این وجود سینتیک فروشویی به اندازه کافی مطالعه نشده است. شرایط به کار گرفته شده برای مطالعات سینتیک متفاوت از روش های مورد استفاده برای استخراج و بازیابی



شکل ۲- پودر کاتالیست مستعمل

Figure 2. Spent catalyst powder

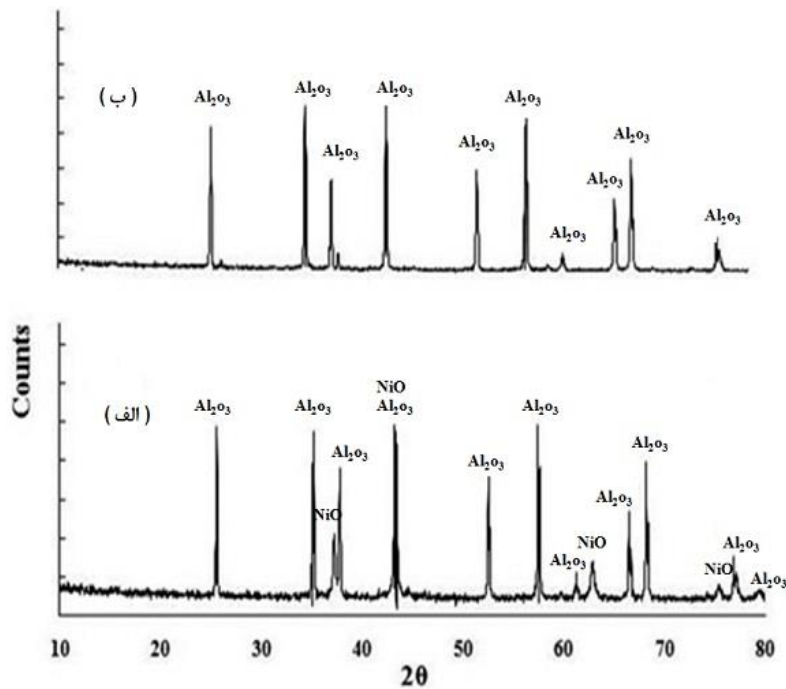
به میزان ۱۲/۵٪ می باشد. کاتالیست منتخب، کاتالیست نیکلی بر پایه آلومینا بوده و نتایج مذکور تأیید کننده این مطلب است. در جدول ۱ اجزاء شیمیایی کاتالیست نیکلی مورد آزمایش آمده است.

نتایج آنالیز حاصل از XRD که در شکل ۳- (الف) نشان داده شده است تأیید کننده توزیع اکسید نیکل بر پایه اکسید آلومینیوم است. عناصر موجود در کاتالیست شامل آلومینیوم به فرم اکسید آلومینیوم به میزان ۴۳٪ و نیکل به فرم اکسید نیکل

جدول ۱- اجزاء شیمیایی موجود در کاتالیست نیکلی پتروشیمی رازی

Table 1. Components of the nickel catalyst Razi petrochemical

عنصر	Ni	Al	Ca	Mg	C	H
درصد وزنی	۱۲/۵	۴	۰/۳۳	۰/۰۵	۰/۰۸	۰/۳۱



شکل ۳ - طیف XRD کاتالیست مستعمل (الف) کاتالیست مستعمل فروشویی نشده (ب) کاتالیست مستعمل فروشویی شده

Figure 3. XRD spectrum (a) spent catalyst before leaching (b) spent catalyst after leaching

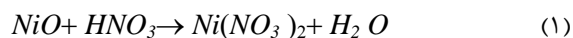
آزمایش ها

تعیین اثر دما، آزمایش ها در دمای ۳۵ °C و ۸۵ °C انجام گرفت. تاثیر زمان نیز روی استخراج نیکل مطالعه شد به این

با استفاده از اسید معدنی نیتریک با غلظت های ۱۰٪، ۲۰٪ و ۳۰٪ تاثیر غلظت اسید روی بازیابی نیکل بررسی شد و جهت

یافته ها

استخراج نیکل از کاتالیست مستعمل بر اساس واکنش زیر صورت می پذیرد.



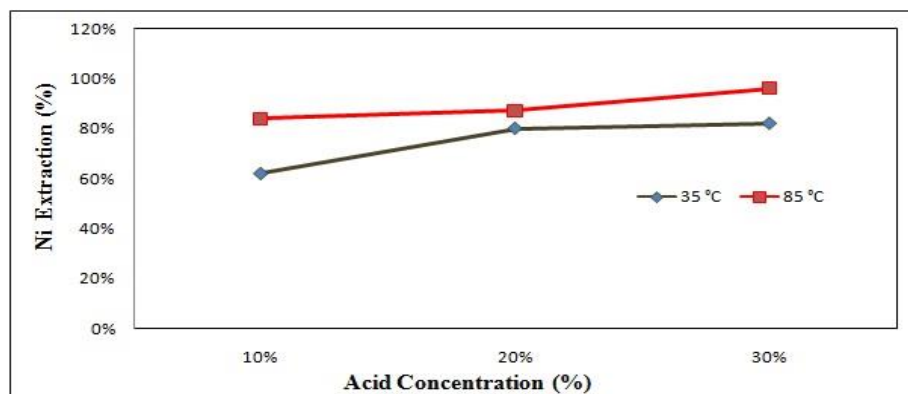
انحلال اکسید آلومینیوم (Al_2O_3) در اسید نیتریک در شرایط موجود در حداقل میزان خود می باشد و این موضوع با نتایج آنالیز XRD ارایه شده در شکل ۳- (ب) تایید می شود و عدم حضور اکسید نیکل پس از فروشویی نیز نشان دهنده انحلال کامل نیکل می باشد.

تاثیر غلظت اسید در دماهای مختلف بر میزان استخراج

و بازیابی نیکل

میزان بازیابی نیکل در دمای $35^\circ C$ پس از ۶ ساعت با افزایش غلظت اسید نیتریک افزایش یافته و این روند صعودی برای دمای $85^\circ C$ پس از ۶ ساعت نیز صادق می باشد. هر دو پارامتر دما و غلظت اسید با بازیابی و استخراج نیکل رابطه مستقیم داشته و با افزایش آن ها، میزان استخراج نیکل نیز زیاد می شود که در نمودار شکل ۴ ارایه شده است.

منظور که آزمایش ها به مدت ۶ ساعت در دمای $35^\circ C$ و $85^\circ C$ انجام و در فواصل معین نمونه گیری به عمل آمد. میزان 0.5 گرم کاتالیست پودر شده در 50 میلی لیتر اسید نیتریک توسط دستگاه شیکر به مدت 24 ساعت و توسط همزن مغناطیسی در زمان 3 ساعت به هم زده شد. سرعت همزدن طوری تنظیم شد تا ذرات جامد در طول فرآیند به صورت یکسان و تقریباً معلق بمانند. تمام محلول های حاصل از فروشویی صاف و میزان نیکل استخراج شده توسط روش تیتراسیون کمپلکسومتری با استفاده از محلول EDTA و معرف مورکساید تعیین شد. برای محاسبه میزان بازیابی در هریک از موارد آزمایش شده، ابتدا حجم محلول EDTA مصرف شده (مولاریته محلول 0.1) تعیین و با استفاده از مولاریته محلول، غلظت محلول EDTA مصرف شده محاسبه گردید که این غلظت با غلظت نیکل موجود در محلول برابر است. از آنجا که جرم ملکولی نیکل 58.7 گرم می باشد از این روش می توان جرم نیکل موجود در محلول را محاسبه و با توجه به وزن کاتالیست مصرف شده در آزمایش و اینکه 12.5% کاتالیست را نیکل تشکیل می دهد، می توان میزان بازیابی نیکل را برآورد نمود.



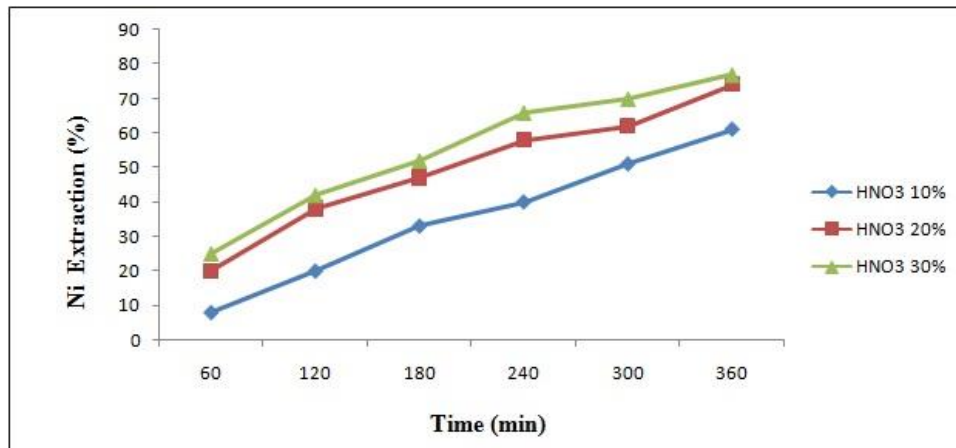
شکل ۴- نمودار اثر غلظت اسید بر استخراج نیکل در دماهای $35^\circ C$ و $85^\circ C$

Figure 4. Effect of acid concentration on the extraction of nickel at temperature of $35^\circ C$ and $85^\circ C$

در هر سه غلظت اسید نیتریک، تحت انحلال قرار می گیرد و در هر سه سطح غلظت اسید، با افزایش زمان، میزان استخراج نیکل نیز افزایش پیدا می کند.

تاثیر زمان در غلظت های مختلف اسید و دماهای مختلف بر میزان استخراج و بازیابی نیکل

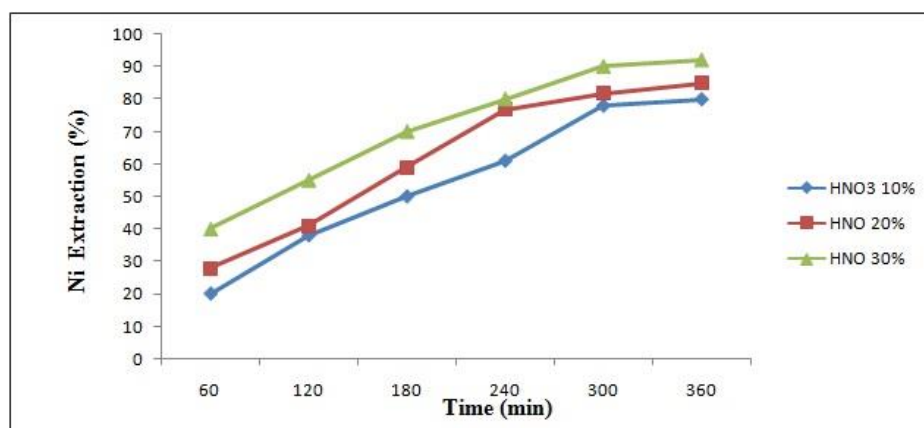
تاثیر زمان در دمای $35^\circ C$ با استفاده از اسید نیتریک در محدوده غلظتی $30-10\%$ بررسی و نتایج مربوطه که در نمودار شکل ۵ ارایه شده است، نشان می دهد که نیکل متناب با زمان



شکل ۵- نمودار اثر زمان بر استخراج نیکل در غلظت های مختلف اسید نیتریک در دمای ۳۵ °C
Figure 5. Effect of time on nickel extraction in different concentration of nitric acid (temperature of 35°C)

دمای فوق منجر به افزایش قابل توجه استخراج نیکل در مقایسه با دمای ۳۵ °C می شود.

نمودار شکل ۶ میزان استخراج نیکل با غلظت های مختلف اسید نیتریک را در دمای ۸۵ °C طی گذشت ۶ ساعت فروشویی نشان می دهد. افزایش غلظت اسید و گذشت زمان در



شکل ۶- نمودار اثر زمان بر استخراج نیکل در غلظت های مختلف اسید نیتریک در دمای ۸۵ °C
Figure 6. Effect of time on nickel extraction in different concentration of nitric acid (temperature of 85°C)

بررسی سینتیک فروشویی کاتالیست مستعمل

کاتالیست حاوی ذرات نیکل توزیع شده بر پایه اکسید آلومینیوم می باشد. اکسید نیکل موجود در کاتالیست مستعمل با اسید نیتریک واکنش داده ولی اکسید آلومینیوم واکنش نشان نمی دهد از این رو برای بررسی سینتیک فرآیند انحلال واکنش اسید نیتریک با اکسید نیکل (معادله ۱) در نظر گرفته می شود. سرعت این واکنش ها توسط عوامل زیر کنترل می شود:

(۱) واکنش شیمیایی در سطح ذرات

(۲) فرآیند دیفیوژن (انتشار)

(۳) ترکیبی از دو حالت بالا (۲).

در صورتی که واکنش شیمیایی در سطح، کنترل کننده سرعت باشد معادله زیر بیان گر سینتیک فروشویی است.

$$Kt = 1 - (1-x)^{1/3} \quad (2)$$

K: ثابت سرعت واکنش (min^{-1})

t: زمان (min)

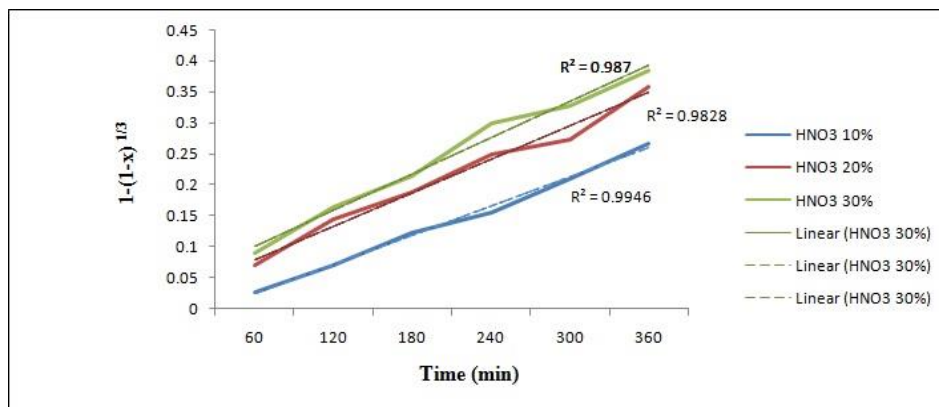
X: جزء واکنش ذرات (اکسید نیکل) با اسید در زمان معین

$$x = \% \text{Ni extraction} / 100 \quad (3)$$

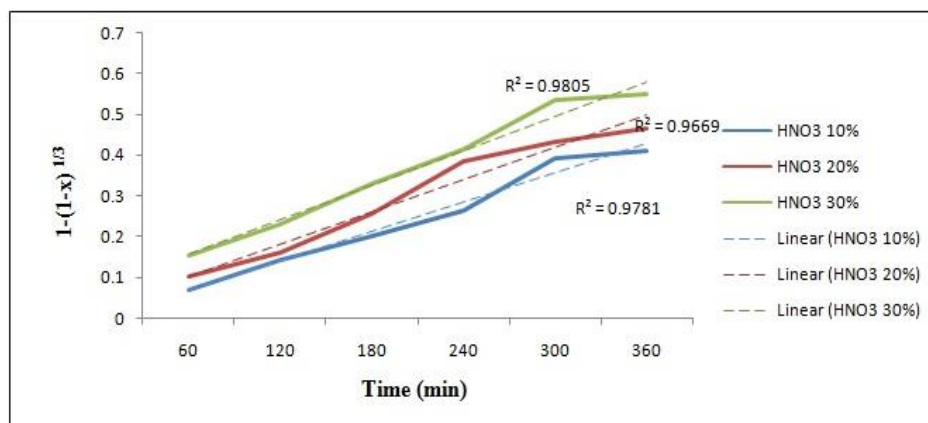
بنابراین نمودار مقادیر محاسبه شده در سمت راست معادله ۲ بر

نیتریک در دماهای فوق است. مدل سطحی در غلظت ۱۰٪ اسید نیتریک در دمای ۳۵ °C و در غلظت ۳۰٪ اسید نیتریک در دمای ۸۵ °C بیش ترین همبستگی را دارد.

حسب زمان در دمای ۳۵ °C و ۸۵ °C رسم شده است (شکل های ۷ و ۸) و خطوط مستقیم حاصله نشان دهنده همبستگی مدل سطحی (واکنش شیمیایی در سطح ذرات، کنترل کننده سرعت است) با نتایج تجربی برای غلظت های مختلف اسید



شکل ۷- نمودار $1 - (1-x)^{1/3}$ بر حسب زمان در غلظت های مختلف اسید نیتریک در دمای ۳۵ °C
Figure 7. Graph of $1 - (1-x)^{1/3}$ in different concentration of nitric acid (temperature of 35°C)



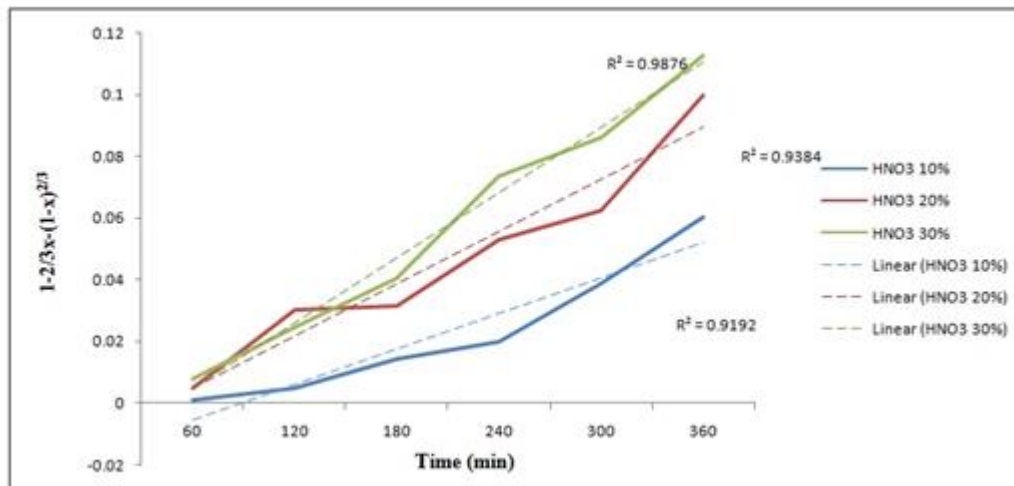
شکل ۸- نمودار $1 - (1-x)^{1/3}$ بر حسب زمان در غلظت های مختلف اسید نیتریک در دمای ۸۵ °C
Figure 8. Graph of $1 - (1-x)^{1/3}$ in different concentration of nitric acid (temperature of 85°C)

۱۰) و خطوط مستقیم حاصله نشان دهنده همبستگی مدل دیفیوژن با نتایج تجربی در دما های فوق و برای غلظت های مختلف اسید نیتریک است. مدل دیفیوژن در غلظت ۳۰٪ اسید نیتریک برای دماهای ۳۵ °C و ۸۵ °C بیش ترین همبستگی را دارد.

اگر فرآیند دوم یعنی دیفیوژن (انتشار) عامل کنترل کننده سرعت واکنش باشد از معادله زیر برای سینتیک فروشویی استفاده می شود.

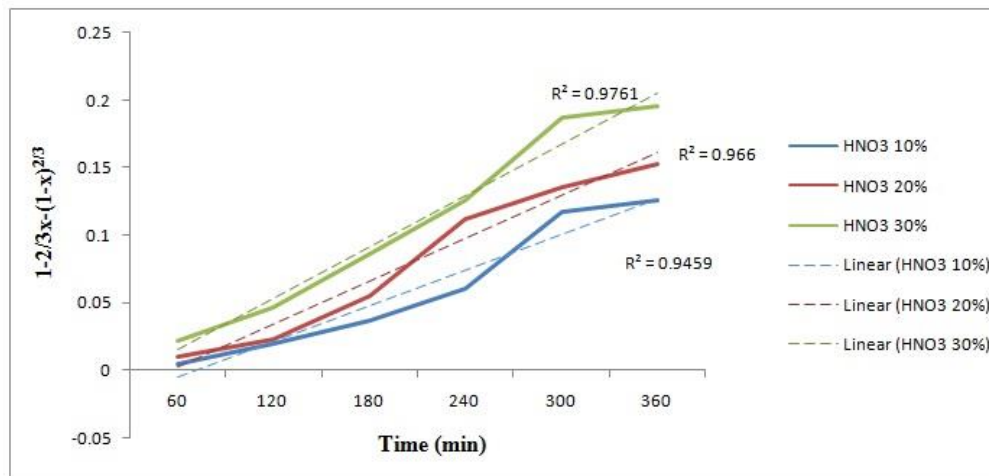
$$Kt = 1 - \frac{2}{3}x - (1-x)^{2/3} \quad (4)$$

لذا نمودار مقادیر سمت راست معادله ۴ بر حسب زمان در دمای ۳۵ °C و ۸۵ °C رسم شده است (نمودارهای شکل های ۹ و



شکل ۹- نمودار $1-2/3x-(1-x)^{2/3}$ بر حسب زمان در غلظت های مختلف اسید نیتریک در دمای 35°C

Figure 9. Graph of $1-2/3x-(1-x)^{2/3}$ in different concentration of nitric acid (temperature of 35°C)



شکل ۱۰- نمودار $1-2/3x-(1-x)^{2/3}$ بر حسب زمان در غلظت های مختلف اسید نیتریک در دمای 85°C

Figure 10. Graph of $1-2/3x-(1-x)^{2/3}$ in different concentration of nitric acid (temperature of 85°C)

نتیجه گیری

است و این نشان می دهد که افزایش دما رابطه مستقیمی با افزایش میزان استخراج نیکل دارد. افزایش غلظت اسید نیتریک نیز منجر به افزایش میزان استخراج نیکل شده و نتایج مشاهده شده منطبق با این اصل است. از طرف دیگر استخراج نیکل در دماهای بالاتر به نسبت سریع تر صورت می گیرد به طوری که در مورد فروشویی با اسید نیتریک ۳۰٪ و در دمای 85°C پس از گذشت ۶ ساعت حدود ۹۲٪ نیکل تحت عمل انحلال و استخراج قرار می گیرد در صورتی که در دمای 35°C و یکسان بودن سایر عوامل، این میزان حدود ۷۷٪ است. کارایی

کاتالیست مستعمل نیکلی بر پایه آلومینا بوده و نتایج XRD موید این مطلب می باشد. در این مطالعه اسید نیتریک برای استخراج نیکل از کاتالیست انتخاب شد. اکسید نیکل با اسید نیتریک واکنش داده ولیکن میزان واکنش اکسید آلومینیوم به حداقل می رسد و نتایج آنالیز XRD قبل و بعد از عملیات فروشویی این مسأله را تایید می کند. آزمایش انجام شده در دمای 35°C و 85°C هر دو به مدت ۳ ساعت برای اسید نیتریک در غلظت های ۱۰ و ۲۰ و ۳۰ درصد مقایسه شدند. در دمای 85°C استخراج نیکل به مراتب بیش از دمای 35°C

- افزایش غلظت و دما منجر به افزایش قابل توجه استخراج نیکل از کاتالیست مستعمل می شود.
- بررسی سینتیک فرآیند فروشویی نیکل نشان می-دهد که عامل اصلی کنترل کننده سرعت واکنش، واکنش شیمیایی در سطح ذرات (مدل سطحی) می-باشد.

Reference

1. Marafi, M., and Stansilaus, A. 2003. Options and processes for spent catalyst handling and utilization, Hazard Mater. 101: 123–132.
2. Abdel-Aal, E.A. and Rashad, M.M. 2004. Kinetic study on the leaching of spent nickel oxide catalyst with sulfuric acid, Hydrometallurgy. 74: 189–194.
3. Marafi, M. and Stanislaus, A. 2008. Spent hydroprocessing catalyst management: a review part II. Advances in metal recovery and safe disposal methods, Resource Conservation Recycle. 53: 1–26.
4. Lee, J.Y., Rao, V., Kumar, B.N., Kang, D.J. and Reddy, B.R. 2010. Nickel recovery from spent Raney nickel catalyst through dilute sulfuric acid leaching and soda ash precipitation, Hazard Mater. 176: 1122–1125.
5. M. Arshadi, S. Yaghmaei, S.M. Mousavi. 2016. Bioleaching of Electronic Waste: A Review. Iranian Chemical Engineering Journal. 15 (85): 50-61. (In Persian)
6. Abrar, B., Halali, M., Pourfathi, A. 2016. Recovery of nickel from reformer catalysts of direct reduction, using the pressurized dissolving method in nitric acid, Engineering, Technology & Applied Science Research. 5:1158-1161.

استخراج نیکل از کاتالیست مستعمل تا ۹۴٪ در دمای 85°C ، زمان ۱۵۰ دقیقه و غلظت ۵۰٪ اسید سولفوریک گزارش شده است (۲). در این مطالعه همان طور که مشاهده می شود هر دو مدل سینتیکی (مدل سطحی و دیفیوژن) به طور نسبی نتایج تجربی را تصدیق می نمایند هر چند در برخی موارد، همبستگی نتایج تجربی با مدل های مربوطه بیش تر می باشد. در فروشویی نیکل با اسید نیتریک در دمای 35°C (شکل های ۷ و ۹) همبستگی نتایج تجربی با مدل دیفیوژن بیش تر است. در خصوص مدل سطحی بیش ترین همبستگی در غلظت پائین اسید نیتریک (۱۰٪) و در مورد مدل دیفیوژن نیز بیش ترین همبستگی در غلظت بالای اسید نیتریک (۳۰٪) مشاهده گردید. در نتیجه در فرآیند فروشویی نیکل با اسید نیتریک به طور توأم عوامل تعیین کننده سرعت واکنش اعم از واکنش شیمیایی در سطح و دیفیوژن نقش داشته و بسته به شرایط واکنش از نظر غلظت اسید نیتریک و دما نقش یکی از آنها موثرتر است. لذا در مطالعه حاضر مدل سطحی (واکنش شیمیایی در سطح ذرات) بیش ترین نقش را دارا بوده و کنترل کننده سرعت واکنش فروشویی نیکل از کاتالیست مستعمل می باشد. در بررسی سینتیک فروشویی نیکل از کاتالیست مستعمل با اسید سولفوریک نیز مدل سطحی عامل کنترل سرعت واکنش گزارش شده است (۲). در فروشویی نیکل با اسید هیدروکلریک نیز مدل دیفیوژن به عنوان کنترل کننده سرعت عنوان شده است (۱۲). در مطالعه دیگر دیفیوژن به عنوان کنترل کننده سرعت واکنش فروشویی نیکل با اسید سولفوریک و در دمای بین 30°C - 70°C ارائه گردید (۱۱). نتایج مربوط به تحقیق انجام شده در زمینه فروشویی اسیدی نیکل از ضایعات کاتالیستی پایه سیلیکات با سه اسید معدنی (اسید سولفوریک، اسید نیتریک و اسید کلریدریک) در دماها و غلظت های مختلف اسیدها با نتایج مطالعه حاضر مطابقت داشته و لیکن دیفیوژن به عنوان عامل اصلی کنترل سرعت واکنش فروشویی تعیین شد (۱۰). لذا نتایج حاصل از این مطالعه بررسی سینتیک فروشویی نیکل از کاتالیست مستعمل با اسید نیتریک منجر به نتایج زیر شد:

- اسید نیتریک قابلیت انحلال و استخراج نیکل از کاتالیست مستعمل را دارد.

- University College of Engineering, 43(2):141-149. (In Persian)
- Mulak, W., Miazga, B. and Szymczycha, A. 2005. Kinetics of nickel leaching from spent catalyst in sulphuric acid solution, *International Journal Mineralization Process.* 77: 231–235.
 - Parhi, P.K., Park, K.H. and Senanayake, G. 2013. A kinetic study on hydrochloric acid leaching of nickel from Ni–Al₂O₃ spent catalyst, *Industrial and Engineering Chemistry.* 19: 589–594.
 - Oza, R. and Patel, S. 2012. Recovery of nickel from spent Ni/Al₂O₃ catalysts using acid leaching, chelation and ultrasonication, *Research Journal of Recent Sciences.*1: 434–443.
 - Amer, A.M. 2002. Processing of Egyptian boiler ash for extraction of vanadium and nickel, *Waste Management.* 22: 515-520.
 - Al-Mansi, N.M. and Abdel Monem, N.M. 2002. Recovery of nickel oxide from spent catalyst, *Waste Management.* 22: 85–90.
 - Homami, A., Yuzbashi, A., Ranjbar, M., Pazouki, M. 2009. Recovery of Nickel from Spent Catalysts by Hydrometallurgical Method.