



استخراج نیکل از کاتالیست مستعمل کارخانه روغن نباتی گلناز

فاطمه احمدی¹، فیروزه دانافر²، احمد عطایی³، اسماعیل ده زرشکی⁴

1- دانشجو fateme.ahmadi0449@gmail.com

2- استاد راهنما danafar@uk.ac.ir

خلاصه

نیکل به عنوان یکی از فلزات مهم در جدول تناوبی، که در بسیاری از کاربردهای صنعتی به کار گرفته شده است. با توجه به نبودن منابع معدنی قابل توجهی در کشور از منابع ثانویه نیکل برای استخراج آن استفاده می‌شود که یکی از این منابع ثانویه، کاتالیزورهای مستعمل هستند که در صنایع مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرند. هدف از تحقیق حاضر، استخراج نیکل از کاتالیزورهای مستعمل کارخانه روغن نباتی گلناز است که با استفاده از اسیدسولفوریک انجام شد. پارامترهای غلظت اسید، دما، زمان واکنش در استخراج نیکل در دو سطح مورد بررسی قرار گرفتند. برای تعیین مقدار کمی نیکل در کاتالیزور دریافتی از کارخانه روغن نباتی گلناز از آنالیز طیف‌سنجی جذب اتمی (AAS) استفاده شد. نتایج نشان داد که اسیدسولفوریک از قابلیت بالایی در انحلال نیکل برخوردار است. افزایش غلظت اسیدسولفوریک تا 40 درصد، تأثیر قابل توجهی در بالا بردن نیکل استخراجی از کاتالیزور داشت و به میزان 85٪ نیکل استخراج شد. زمان مؤثر برای حداکثر بازیابی نیکل، 4 ساعت و دما 70 درجه سانتی‌گراد بود.

واژه‌های کلیدی: کاتالیزور، نیکل، استخراج، اسید سولفوریک، هیدرومتالورژی، مستعمل، فلز.

1. مقدمه

¹- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، گرایش محیط زیست، دانشگاه شهید باهنر کرمان،

²- استادیار نانو بیوتکنولوژی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، تهران.

³- استاد مهندسی شیمی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، تهران.

⁴- استادیار هیدرومتالورژی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، تهران



نیکل یکی از فلزات مهم صنعتی است که در تولید انواع کاتالیزورها، به ویژه در صنعت پتروشیمی، نفت و گاز، استفاده می‌شود. این فلز برای فرآیندهای کاتالیزوری چون هیدروژناسیون، اصلاح نفت خام و تولید مواد شیمیایی دیگر حیاتی است. اما پس از اتمام عمر مفید کاتالیزور، بازیافت و استخراج نیکل مستعمل از این مواد می‌تواند به صرفه جویی در منابع و کاهش تأثیرات زیست‌محیطی کمک کند. کاتالیزورهای حاوی نیکل در صنایع روغن نباتی به منظور هیدروژناسیون روغن‌های مایع و تبدیل آنها به روغن‌های جامد خوراکی مورد استفاده قرار می‌گیرند. از آنجاکه کاتالیزورهای بر پایه نیکل در گروه مواد خطرناک دسته‌بندی می‌شوند، دفع آنها از نظر محیط‌زیست بسیار مهم است. علاوه بر آن چون ایران منابع نیکل محدودی دارد، اهتمام به استخراج نیکل از این کاتالیزورها در اولویت قرار دارد. استخراج نیکل نه تنها مشکل دفع پسماند زباله‌های صنعتی را حل می‌کند، بلکه نیاز به برداشت از معادن را کاهش می‌دهد. در تحقیق رن و همکاران (2012) افزایش غلظت نیکل در الکترولیت از 20 به 40 گرم بر لیتر منجر به افزایش 2 درصدی بازده جریان شده است. مندکاریان و همکاران (1385) انجام شده، تأثیر مثبت غلظت نیکل بر بازده جریان مورد تأکید قرار گرفته و این موضوع به بهبود شرایط سینتیکی احیای نیکل در مقایسه با هیدروژن نسبت داده شده است. یو و همکارانش (2014) حل‌سازی کاتالیزور بر پایه نیکل را که در گوگردزایی استفاده می‌شود با استفاده از محلول سولفات آمونیوم 2/6 مولار در دمای 95 درجه سانتی‌گراد انجام دادند و بازیابی 96 درصدی را برای نیکل گزارش کردند. بنابراین هدف از انجام این پژوهش، بهینه‌سازی استخراج نیکل از کاتالیزور مستعمل کارخانه روغن نباتی گلناز می‌باشد.

2. مواد و روش‌ها

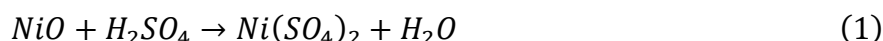
در این پژوهش، کاتالیزور مستعمل $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$ از کارخانه روغن نباتی گلناز کرمان تهیه شد و اسیدسولفوریک 40 و 60٪، استون و آب مقطر مورد استفاده قرار گرفت. با توجه به حضور مقدار زیادی روغن در کاتالیزور مستعمل، قبل از عملیات استخراج، کاتالیزورهای مورد آزمایش با استفاده از حلال استون شستشو داده شده و سپس خشک شد. جهت آنالیز و بازیافت نیکل، ابتدا کاتالیزور خشک شده، آسیاب و سپس از الک با مش $60\mu\text{m}$ عبور داده شد.

3. آزمایش‌ها

با استفاده از اسید سولفوریک با غلظت‌های 60 و 40 گرم بر لیتر، تاثیر غلظت اسید روی بازیابی نیکل بررسی و جهت تعیین اثر دما، آزمایش‌ها در دماهای 70 °C و 50°C انجام شد. تاثیر زمان نیز روی استخراج نیکل مطالعه شد. بدین‌منظور، 8 آزمایش طراحی و در هر آزمایش 30 گرم (با بیشینه دامنه تغییر $\pm 0.0003\text{g}$) از پودر کاتالیزور در مجاورت اسید سولفوریک در غلظت‌های 40 و 60 گرم بر لیتر، دماهای 70 °C و 50°C و زمان‌های مختلف (2، 4 ساعت) قرار گرفت. در تمام آزمایش‌ها، همزدن محلول با استفاده از همزن مکانیکی در دور ثابت 210 دور بر دقیقه انجام گرفت. جهت آنالیز کمی نیکل از دستگاه طیف‌سنجی جذب اتمی ساخت شرکت Varian مدل FS240 استفاده شد. بررسی تاثیر پارامترها بر استخراج نیکل در 2 حالت انجام شد. در حالت اول، به صورت تک‌متغیره که در طی آن فقط یک عامل تغییر نموده و سایر عوامل ثابت نگه داشته شدند. در حالت دوم با استفاده از نرم‌افزار مینی تب و روش فاکتوریل طراحی آزمایش انجام و شرایط بهینه تعیین شد.

4. یافته‌ها

استخراج نیکل از کاتالیزور مستعمل براساس واکنش زیر صورت می‌پذیرد: که محلول سبز رنگ بدست آمده بدلیل وجود $Ni(SO_4)_2$ است.



4-1. نتایج کمی غلظت نیکل در کاتالیزور مستعمل با استفاده از جذب اتمی

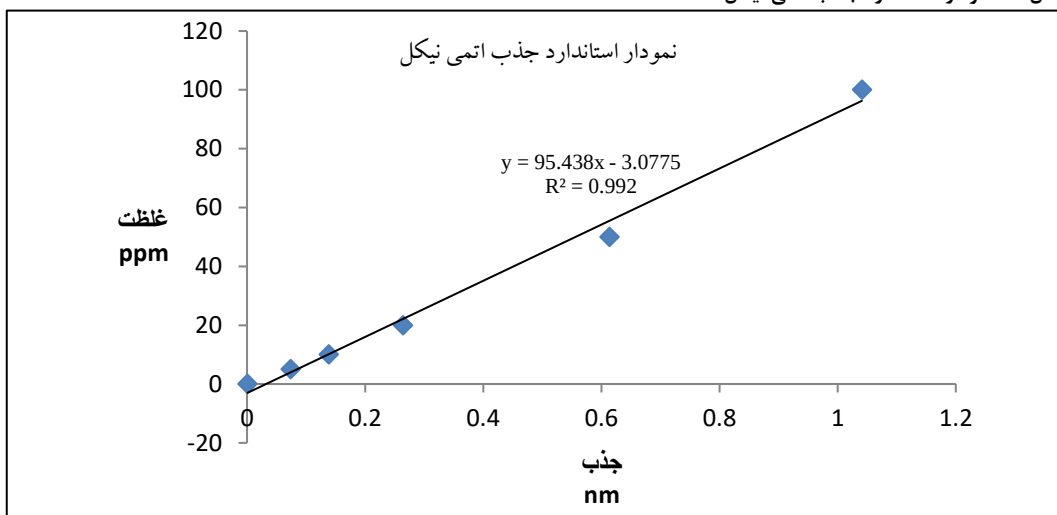
نتایج حاصل از دستگاه جذب اتمی در شکل (1)، حضور نیکل را در کاتالیزور مستعمل واحد هیدروژناسیون کارخانه روغن نباتی گلناز تأیید می‌کند. با استفاده از جدول 1 نمودار 1 ترسیم شد و با استفاده از آن غلظت استخراج نیکل از کاتالیزور مستعمل کارخانه روغن نباتی گلناز بدست آمد.

غلظت ppm	جذب nm
0	0/0008
5	0/0741
10	0/1382
20	0/2639
50	0/6139
100	1/041

جدول 1- نتایج مربوط به جذب دستگاه طیف سنجی جذب اتمی حاصل از غلظت‌های مشخص نیکل

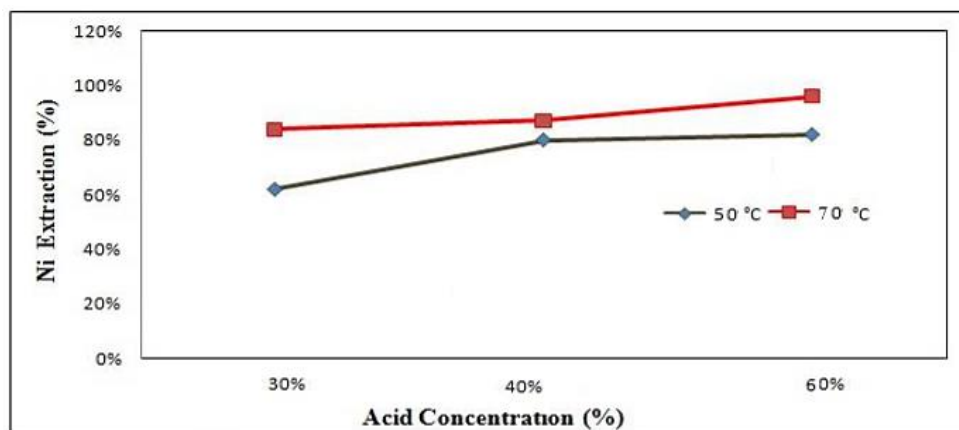


شکل 1- نمودار استاندارد جذب اتمی نیکل



4-2 تأثیر غلظت اسید سولفوریک در دماهای مختلف بر میزان استخراج و بازیابی نیکل

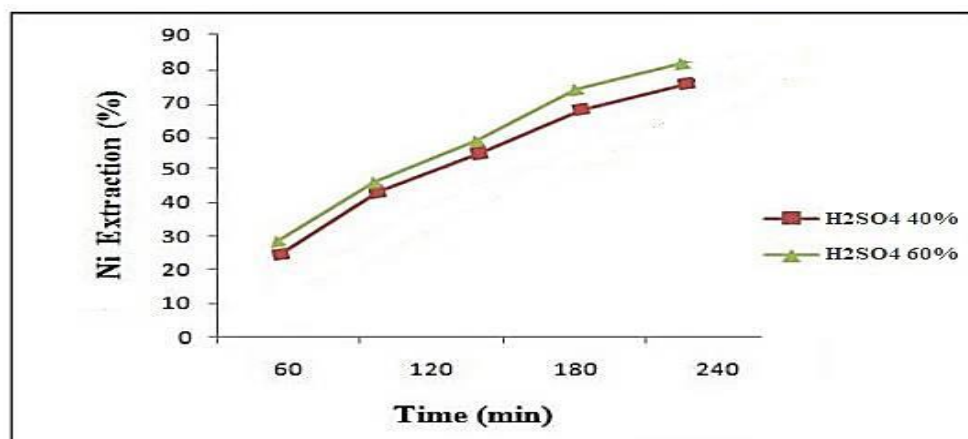
نتایج نشان داد که، میزان بازیابی نیکل در دمای 50°C پس از 4 ساعت با افزایش غلظت اسید سولفوریک از 40٪ تا 60٪، افزایش می‌یابد و به بیشترین میزان خود می‌رسد. این روند صعودی برای دمای 70°C پس از 4 ساعت نیز صادق می‌باشد. ولی میزان بازدهی در غلظت 60٪ اسید سولفوریک نسبت به غلظت 40٪ بیشتر است که در نمودار شکل (2) ارائه شده است.



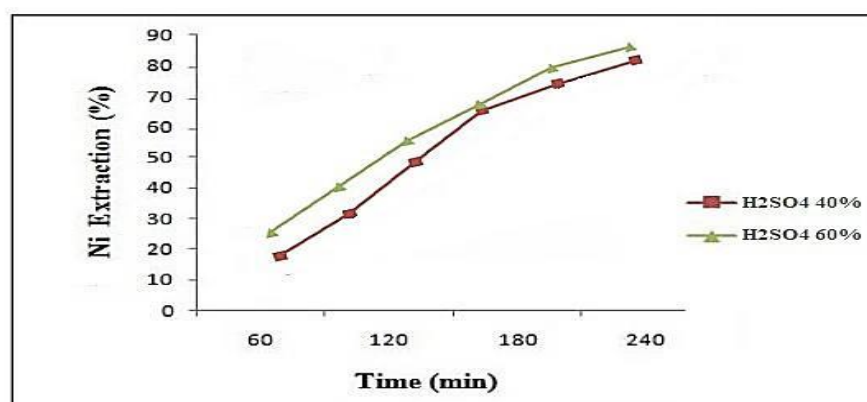
شکل 2- نمودار اثر غلظت اسید سولفوریک بر استخراج نیکل در دماهای 50°C و 70°C

4-3. تأثیر زمان در غلظت‌های مختلف اسید و دماهای مختلف بر میزان استخراج و بازیابی نیکل

نتایج تأثیر زمان در دمای 50°C با استفاده از اسیدسولفوریک در محدوده غلظتی 40-60٪ که در نمودار شکل (3) ارائه شده است، نشان می‌دهد: نیکل تقریباً متناسب با زمان در هر دو غلظت اسید سولفوریک تحت انحلال قرار می‌گیرد. البته این روند تا زمان 4 ساعت مشاهده شد. نتایج نشان داد که میزان استخراج نیکل با افزایش غلظت اسیدسولفوریک 81/6٪ به دست آمد.



شکل 3- نمودار اثر زمان بر استخراج نیکل در غلظت‌های (40 و 60) اسیدسولفوریک در دمای 50°C با افزایش غلظت اسیدسولفوریک و گذشت زمان 4 ساعت در دمای 70°C نیز میزان استخراج نیکل 84/2٪ به دست آمد که در نمودار شکل (4) ارائه شده است. میزان استخراج نیکل در دمای 70°C نسبت به میزان استخراج نیکل در دمای 50°C بیشتر بود. همچنین بعد از مدت زمان 4 ساعت، در میزان استخراج نیکل افزایشی مشاهده نشد، بلکه کمتر هم شد. به همین دلیل فرایند استخراج نیکل بیشتر از مدت زمان 4 ساعت ادامه داده نشد.



شکل 4- نمودار اثر زمان بر استخراج نیکل در غلظت‌های مختلف اسیدسولفوریک در دمای 70°C

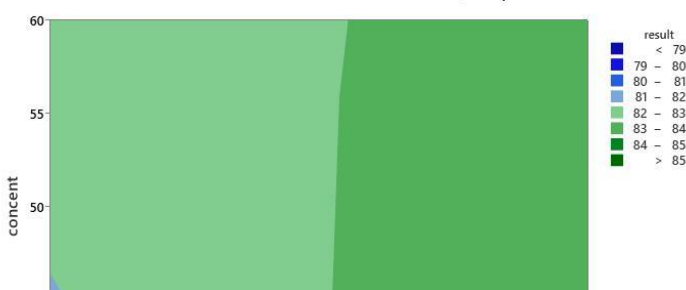
4.4. آنالیز واریانس و تأثیر پارامترهای مؤثر در فرآیند استخراج نیکل

جدول 2- آنالیز واریانس تاثیر پارامترهای مؤثر بر بازیابی نیکل در فرآیند استخراج

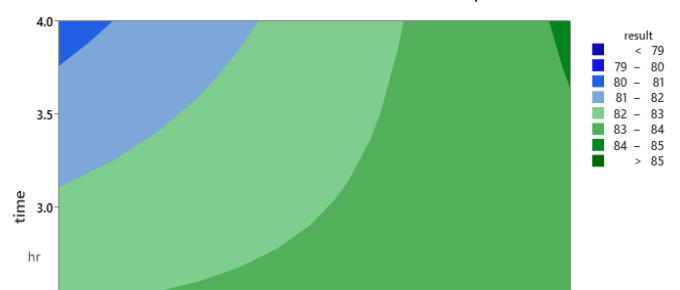
P-value	F value	میانگین مربعات	مجموع مربعات	df	Source
0/000	26/10	10/13	70/92	7	مدل
0/000	27/96	10/85	32/56	3	خطی
0/000	55/11	21/39	21/39	1	زمان
0/198	1/97	0/77	0/77	1	دما
0/001	26/80	10/401	10/401	1	غلظت
0/000	32/56	12/64	37/91	3	تعامل دوطرفه
0/004	16/43	20/48	20/48	1	زمان * دما
0/004	16/43	6/38	6/38	1	زمان * غلظت
0/001	2/48	11/06	11/06	1	دما * غلظت
0/310	1/17	0/46	0/46	1	تعامل سه طرفه
0/310	1/17	0/46	0/46	1	زمان * دما * غلظت
		0/39	0/11	8	خطا
			74/024	15	مجموع

با توجه به جدول (1)، p-value اثر متقابل دما و زمان 0/00 است، یعنی کمتر از مقدار بحرانی (0/05) است پس بر پاسخ تاثیرگذار است. در زمان 2 ساعت هر چه دما از 60°C به 65°C افزایش پیدا کند، میزان استخراج نیکل از 84-86٪ به بازه 82-84٪ کاهش پیدا می‌کند. در واقع وقتی دمای آزمایش بالا می‌رود، باعث کم‌تر شدن استخراج نیکل می‌شود (شکل (5)). در بازه 3.6-4 ساعت افزایش دما باعث می‌شود استخراج از بازه کم‌تر از 80٪ به 82-84٪ برسد و این یعنی افزایش دما در ساعات پایانی واکنش استخراج را افزایش می‌دهد. در غلظت بین 40-42٪ و دما بین 50°C تا 55°C و استخراج کم‌تر از 80٪ است (شکل (6)). اگر غلظت اسیدسولفوریک را 2٪ افزایش دهیم، استخراج نیکل به 80-82٪ افزایش خواهد یافت. همچنین اگر غلظت اسیدسولفوریک را در دمای 50°C به 55٪ رسانده شود، میزان استخراج به 82-84٪ می‌رسد. اگر دما را از 5°C به 54°C افزایش یابد در غلظت اسید 40٪، استخراج نیکل به 80-82٪ می‌رسد. اما هر چه دما را در غلظت 40 درصد اسید افزایش داده شود، استخراج بیشتر نمی‌شود و نشان می‌دهد تاثیر غلظت اسیدسولفوریک بیشتر از دماست. P-value اثر متقابل غلظت اسید سولفوریک-دما 0/001 است. می‌توان گفت با بالا رفتن غلظت اسیدسولفوریک تعداد ملکول‌های فعال افزایش پیدا می‌کند و باعث می‌شود واکنش بهتر پیش برود. در غلظت اسیدسولفوریک 40٪ تا 3.15 ساعت افزایش دهیم استخراج به 82-84٪ می‌رسد (شکل (7)). اگر در زمان 2.5 ثابت درصد اسیدسولفوریک را افزایش داده شود استخراج نیکل به 82-84٪ می‌رسد. p-value غلظت اسیدسولفوریک-زمان 0/004 است که نشان‌دهنده مؤثر بودن اثرات متقابل بر استخراج نیکل است.

Contour Plot of result vs concent, temp

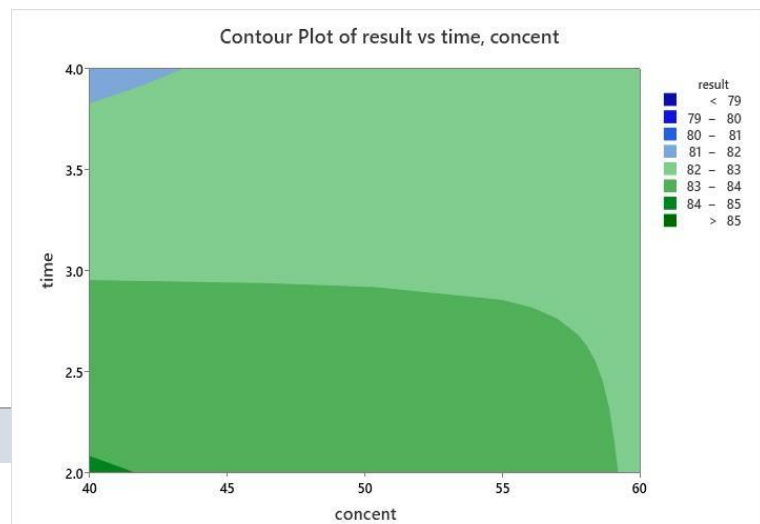
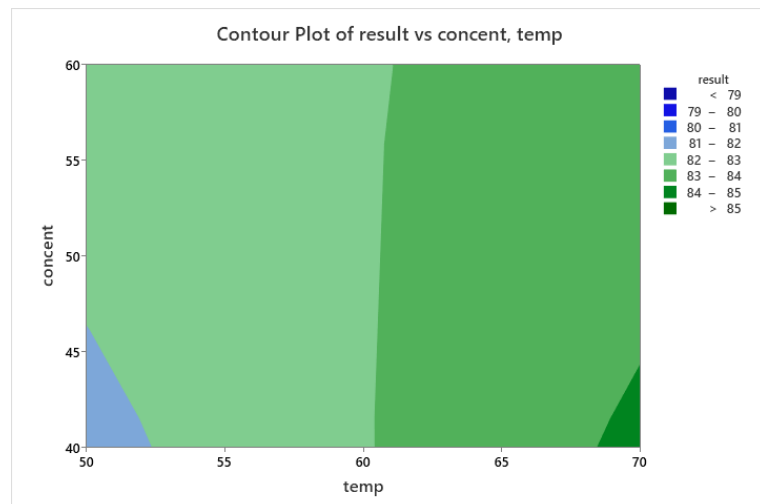
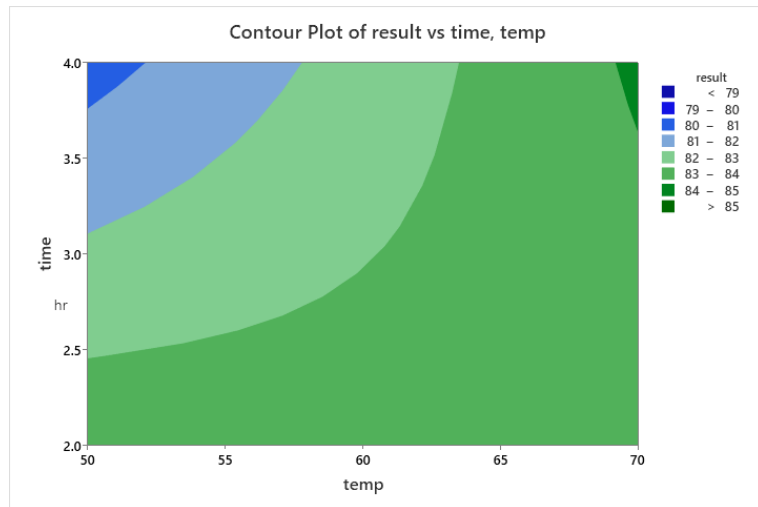


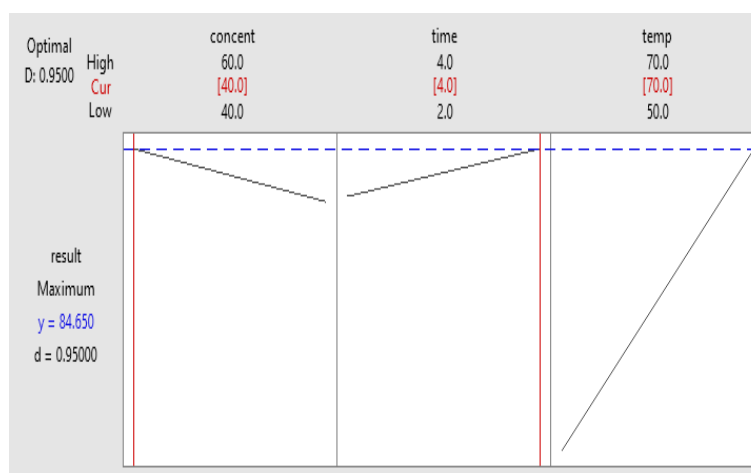
Contour Plot of result vs time, temp





هشتمین کنفرانس بین‌المللی
توسعه فناوری در مهندسی شیمی
8th International Conference on
Technology Development in Chemical Engineering





5. نتیجه گیری

اسیدسولفوریک قابلیت انحلال استخراج نیکل را از کاتالیزورهای مستعمل کارخانه روغن نباتی گلنار کرمان دارد. افزایش دما و بخصوص افزایش زمان منجر به افزایش قابل توجه استخراج نیکل از کاتالیزور مستعمل شد. در این طراحی آزمایش ما به دنبال بالاترین درصد استخراج نیکل از کاتالیزور مستعمل بودیم طبق شکل 8 در بین آزمایش‌های انجام شده بیشترین استخراج مربوط به آزمایش با شرایط دما 70 درجه سانتی‌گراد زمان 4 ساعت و غلظت اسیدسولفوریک 40 درصد بود که درصد استخراج 85/01 درصد بدست آمد.

6. منابع و مآخذ

مریخی سالانقوچ، آرزو؛ حیدری، امیر. استفاده مجدد از خاک رنگبر مستعمل کارخانه روغن نباتی در کاهش آلاینده‌گی از محیط‌های آبی. پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه محقق اردبیلی، 1395.
مسعودی‌نیا، حامد؛ ناطقی، محمدرضا؛ خصوصی، طاهره. پیش‌تعلیط و اندازه‌گیری مقادیر ناچیز یون نیکل به وسیله استخراج فاز جامد با استفاده از جاذب سیلکاژل اصلاح شده و اندازه‌گیری به وسیله اسپکترومتر جذب اتمی. پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد یزد، 1393.

Ren XL, Wei QF, Zhe LI, Jun LI. (2012). Electrodeposition conditions of metallic nickel in electrolytic membrane reactor. Transactions of Nonferrous Metals Society of China. Feb 1;22(2):467-75.



Yoo JM, Lee JC, Kim BS, Lee HS, Jeong JK. (2014). Leaching of nickel from a hydrodesulphurization spent catalyst with ammonium sulfate. Journal of chemical engineering of Japan. 37(9):1129-34.

nickel extraction from the spent catalyst of golof golnaz vegetable oil plants

Fatemeh Ahmadi¹, Firoozeh Danafar², Ahmad Ataeei³, Esmail Dareh Zeresghi⁴

Corresponding Author Address: Twenty meters from the student Mofatteh 8 West 12

Corresponding Author E-mail: danafar@uk.ac.ir

Abstract

Nickel is one of the important metals in the periodic table, which is used in many industrial applications. Due to the lack of significant mineral resources in the country, secondary sources of nickel are used to extract it, one of these secondary sources is used catalysts used in various industries. The aim of the present study is to extract nickel from used catalysts of the Golnaz vegetable oil factory, which was carried out using sulfuric acid. The parameters of acid concentration, temperature, and reaction time in nickel extraction were investigated. Atomic absorption spectrometry (AAS) analysis was used to determine the amount of nickel received from the Golnaz vegetable oil factory. The results showed that sulfuric acid has a high ability to dissolve nickel. Increasing the sulfuric acid concentration to 60% had a significant effect on increasing the nickel extracted from the catalyst, and 87% of nickel was extracted. The effective time for maximum nickel recovery was 4 hours.

Keywords: extraction, nickel, used catalyst, leaching

1. Master's degree student in Chemical Engineering, Environmental Studies, Shahid Bahonar University of Kerman, Tehran.

2. Assistant Professor of Chemical Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman, Tehran.

3. Professor of Chemical Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman, Tehran.

4. Assistant Professor of Hydrometallurgy; Shahid Bahonar University of Kerman, Tehran