

# استخراج نیکل از پسماند خاکستر نفت کوره با استفاده از فرآیند سونولیچینگ

گلابیژ رحیمی، سید امید رستگار\* و فرهاد رحمانی

گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه کردستان، سنندج، ایران

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۱۱/۲۸

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۴/۰۴

## چکیده

پسماند حاصل از سوختن نفت کوره در نیروگاه‌ها، حاوی فلزات باارزشی همچون نیکل است که استخراج آن‌ها هم از جنبه اقتصادی و هم از جنبه زیست‌محیطی بسیار حائز اهمیت است. در این پژوهش روش لیچینگ همراه با امواج مافوق صوت (سونولیچینگ) به منظور استخراج فلز نیکل از پسماند کوره‌های نیروگاهی به کار گرفته شده است. همچنین، تاثیر پارامترهای عملیاتی مختلف شامل نسبت جامد به مایع (S/L)، قدرت امواج مافوق صوت و درصد اسید سولفوریک و شرایط بهینه آن‌ها با استفاده از روش سطح پاسخ (RSM) بررسی شد. ترکیب شیمیایی و ریخت‌شناسی نمونه پسماند کوره‌های نیروگاهی توسط تکنیک‌های ICP و FESEM مورد بررسی قرار گرفت. به منظور بررسی سینتیک فرآیند از مدل هسته کوچک شونده استفاده شد و مرحله نفوذ در شبکه جامد به عنوان مرحله کنترل کننده سرعت تعیین شد. همچنین، بررسی پارامترهای ترمودینامیکی فرآیند نشان داد که مقدار انرژی فعال‌سازی فرآیند  $9/57 \text{ kJ.mol}^{-1}$  است و مدل نفوذ در شبکه جامد عامل کنترل کننده فرآیند است.

**کلمات کلیدی:** پسماند کوره‌های نیروگاهی، لیچینگ، امواج مافوق صوت، بهینه‌سازی، سینتیک، ترمودینامیک

## مقدمه

بوده که به صورت ترکیبات آلی فلزی هستند [۲]. توجه به این پسماندها هم از جنبه زیست‌محیطی و هم از جنبه اقتصادی و کاربردی حائز اهمیت است. ترکیب‌های فلزات با ارزشی مانند وانادیوم و نیکل که در این پسماندها موجود است، وقتی در حدود چند میلی گرم یا بیشتر وارد هوا شوند، اثرات سمی بودن خود را نمایان می‌سازند. همچنین، دفن کردن این پسماندهای جامد حاوی فلزات سنگین و سمی در زمین، مشکلات زیست‌محیطی بسیاری را به همراه آورده و سلامت عمومی را به مخاطره می‌اندازد چرا

امروزه به علت افزایش فعالیت‌های صنعتی، حجم و مقدار پسماندهای جامد دورریز بیش از پیش افزایش یافته است. یکی از این منابع مهم ثانویه، پسماندهای حاصل از سوختن نفت کوره در نیروگاه‌ها است [۱]. این پسماندها که به صورت پودر هستند، اغلب حاوی فلزاتی مانند وانادیوم (V) و نیکل (Ni)

افزایش توان استخراج فلزات می‌شود. هوانگ و همکاران استخراج فلزات مس و آهن از برد مدارهای چاپی<sup>۴</sup> با استفاده از روش لیچینگ اسیدی به‌همراه امواج مافوق صوت را مورد مطالعه دادند [۶]. شرایط بهینه آزمایش به صورت دمای  $25^{\circ}\text{C}$ ، سرعت همزن  $300\text{ rpm}$  و قدرت امواج مافوق صوت  $300\text{ W}$  و دانسیته پسماند  $1/5\%$  وزنی - حجمی و pH برابر  $2/5$  گزارش شده است. در این شرایط میزان استخراج مس  $92/76\%$  و میزان استخراج آهن  $2/07\%$  به دست آمد [۶]. ژانگ و همکاران به منظور استخراج ایندیم (In) از صفحه نمایش کریستال مایع<sup>۵</sup> با روش لیچینگ اسیدی به‌همراه امواج مافوق صوت استفاده کردند [۷]. نتایج نشان داد که امواج مافوق صوت اثر مثبت بر راندمان استخراج دارد و در توان  $300\text{ W}$ ، زمان  $60\text{ min}$  و غلظت هیدروکلریک اسید  $0/8\text{ M}$  میزان استخراج ایندیم  $96/8\%$  به دست آمد [۷]. پرونیکو و همکاران از امواج مافوق صوت برای استخراج فلزات مس، منگنز، کلسیم و منیزیم از دانه‌های روغنی<sup>۶</sup> استفاده کردند که تحت شرایط بهینه شامل  $0/3\text{ g}$  جرم نمونه، غلظت نیتریک اسید  $10\text{ M}$ ، دمای  $25^{\circ}\text{C}$  و زمان  $10\text{ min}$ ،  $666/6\text{ }\mu\text{g/g}$  مس،  $416/7\text{ }\mu\text{g/g}$  منگنز،  $333/4\text{ }\mu\text{g/g}$  کلسیم و  $3/5\text{ mg}$  منیزیم به دست آمد [۸]. شیائو و همکاران از امواج مافوق صوت برای جدا کردن لایه‌های کربن از پسماند کاتد کربنی الکترولیز آلومینیومی<sup>۷</sup> استفاده کردند که تحت شرایط دما  $70^{\circ}\text{C}$ ، زمان  $40\text{ min}$ ، جرم کاتد کربنی  $0/6\text{ g}$ ، نسبت مایع به جامد  $10\text{ mL/g (S/L)}$  و قدرت امواج مافوق صوت  $400\text{ W}$ ، به میزان استخراج  $94/72\%$  دست یافتند [۹]. همچنین، با مقایسه این روش با لیچینگ معمولی (بدون امواج مافوق صوت و با کمک همزن مغناطیسی) این نتیجه حاصل شد

که در محیط‌های آبی این فلزات فرسایشی<sup>۱</sup> شده و منجر به آلودگی خاک و آب‌های زیرزمینی می‌شوند [۳]. از طرفی به دلیل منابع معدنی محدود این فلزات و همچنین کاربرد گسترده آن‌ها در صنایع مختلف همچون تهیه فولادهای ضدزنگ، آلیاژهای ویژه (آلیاژ نقره و نیکل جهت ساخت لوازم خانگی)، آب‌کاری کروم، مصارف شیمیایی و غیره، لزوم بازیابی آن‌ها بیش از پیش وجود دارد [۳]. با توجه به این مشکلات زیست‌محیطی و ارزش اقتصادی این پسماندهای جامد، انتخاب و استفاده از روش مناسب و با صرفه جهت بازیافت فلزات از آنها بسیار حائز اهمیت است.

تاکنون روش‌های مختلفی مانند پیرومتالورژی<sup>۲</sup> و هیدرومتالورژی<sup>۳</sup> برای استخراج فلزات شناسایی شده است. امروزه فرآوری مواد با استفاده از تکنیک‌های هیدرومتالورژیکی تبدیل به یک روش خوب و مؤثر برای بازیابی فلزات محسوب می‌شود. این تکنیک‌ها شامل دو گروه اسیدی و بازی می‌باشند که در لیچینگ بازی اغلب از محلول‌های سدیم هیدروکسید (NaOH) و سدیم کربنات ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) و در لیچینگ اسیدی اغلب از نیتریک اسید ( $\text{HNO}_3$ )، هیدروکلریک اسید (HCl)، سولفوریک اسید ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) و هیدروژن پراکسید ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) استفاده می‌شود [۴]. روش هیدرومتالورژی اگرچه دارای مزایای بسیاری از جمله تجهیزات با قیمت پایین، عدم حساسیت به شرایط محیطی و کاهش آلودگی هوا است؛ با این وجود دارای مشکلاتی همچون دوره‌های عملیاتی نسبتاً طولانی و راندمان‌های پایین برای بعضی از مواد معدنی، استفاده از این روش‌ها را با محدودیت مواجه کرده است [۵]. اخیراً، از روش‌های کمکی مانند امواج مافوق صوت، مایکروویو، فنتون و... همراه روش لیچینگ به منظور افزایش سینتیک و راندمان بازیابی فلزات استفاده می‌شود. استفاده از این روش‌های کمکی منجر به تولید رادیکال هیدروکسیل شده که به‌عنوان یک اکسیدکننده قوی باعث افزایش پتانسیل محیط و در نتیجه،

1. Leaching
2. Pyrometallurgy
3. Hydrometallurgy
4. Printed Circuit Boards (PCBs)
5. Liquid Crystal Displays (LCDs)
6. Oilseed Crops
7. Spent Cathode Carbon (SCC)

ICP (VISTA-PRO, Varian-Inc) آمریکای استفاده شد. نتایج مهم‌ترین فلزات موجود در این پسماند در جدول ۱ نشان داده شده است.

#### روش انجام آزمایش‌ها

در هر آزمایش مقدار مورد نیاز از نمونه جامد و سولفوریک اسید در یک بشر ۲۵۰ mL ریخته و با آب مقطر به حجم ۱۰۰ mL رسانده شد. سپس بشر حاوی نمونه، به مدت ۳/۵ h داخل حمام امواج مافوق صوت (مدل UC-5150B Ultrasonic Cleaner) قرار داده شد. بعد از انجام آزمایش و در هنگام نمونه‌برداری اجازه داده شد که ذرات پسماند موجود در محلول ته‌نشین شده و سپس از محلول شفاف داخل بشر نمونه‌برداری شد. نمونه‌های گرفته شده، ابتدا با آب مقطر رقیق‌سازی شده و سپس در دور ۳۰۰۰ rpm به مدت ۱۰ min سانتریفیوژ و داخل شیشه پنی‌سیلین نگهداری شد. نمونه سانتریفیوژ شده به منظور اندازه‌گیری غلظت نیکل استخراج شده، برای آنالیز جذب اتمی (AAS-NORDANTEC 990) مورد استفاده قرار گرفت. در هر آزمایش درصد استخراج نیکل (R)، با توجه به مقدار آن در نمونه پسماند اولیه و محلول به‌دست آمده بعد از انجام آزمایش سانتریفیوژ طبق رابطه ۱ محاسبه شد.

$$R(\%) = \frac{C_1 V_1 / M_1}{C_2 V_2 / M_2} \times 100 \quad (1)$$

$C_1$  غلظت فلز بعد از سانتریفیوژ،  $V_1$  حجم محلول سانتریفیوژ،  $M_1$  جرم نمونه جامد مورد استفاده برای سانتریفیوژ،  $C_2$  غلظت فلز در نمونه پسماند اولیه حاصل از تیزآب،  $V_2$  حجم محلول تیزآب و  $M_2$  جرم نمونه در تیزآب است.

که امواج مافوق صوت باعث می‌شود لایه‌های کربنی بسیار آسان‌تر و در زمان کمتری از پسماند کاتد کربنی الکترولیز آلومینیومی جدا شوند [۹]. با این وجود، تاکنون مطالعه‌ای مبنی بر بررسی اثر امواج مافوق صوت روی سینتیک و راندمان استخراج فلزات از خاکستر نفت‌کوره نیروگاهی ارائه نشده است. در این پژوهش، از سولفوریک اسید به‌عنوان عامل لیچینگ و همچنین، از امواج مافوق صوت به‌عنوان یک عامل کمکی برای استخراج فلز نیکل از خاکستر نفت‌کوره نیروگاهی استفاده شده است. علاوه‌براین، از روش سطح‌پاسخ به منظور بهینه‌سازی فاکتورهای مؤثر بر فرآیند استفاده شده است. به منظور بررسی بهتر فرآیند، مطالعات سینتیکی و ترمودینامیکی نیز مورد بررسی قرار گرفته است.

#### مواد و روش‌ها

##### مواد اولیه مصرفی

در این پژوهش از هیدروکلریک اسید و نیتریک اسید برای تهیه محلول تیزآب و از سولفوریک اسید برای تهیه محلول سانتریفیوژ استفاده شد. همه مواد اولیه مصرفی در این پژوهش از شرکت مرک<sup>۱</sup> (آلمان) تهیه شدند. در تمام آزمایش‌ها نیز از آب مقطر برای رقیق‌سازی نمونه‌ها استفاده شد.

##### نمونه پسماند کوره نیروگاهی

خاکستر نفت‌کوره از نیروگاه نکای مازندران تهیه و با الک مش ۲۰۰ (اندازه ذره ۷۵ μm) غربال شد. به منظور آنالیز شیمیایی خاکستر، مقدار ۰/۵ g از آن در تیزآب با نسبت ۳ به ۱ هیدروکلریک اسید و نیتریک اسید حل شد و محلول به‌دست آمده برای آنالیز

جدول ۱ آنالیز ICP خاکستر مصرفی در این پژوهش برحسب (mg/L)

وانادیوم	نیکل	آهن	مس	آلومینیوم
۴۶۶۵	۱۳۴۶/۲۵	۱۰۵۹/۴۵	۵/۲۵	۹۰/۴۵

## روش طراحی آزمایش

شامل ۲۰ اجرا برای سه متغیر در نظر گرفته شد که در جدول ۳ نشان داده شده است.

## بحث و نتایج

## مدل‌سازی استخراج فلز

در این بخش رابطه تجربی بین درصد استخراج نیکل و سه فاکتور تأثیرگذار بر آن به صورت کدگذاری شده، نشان داده شده است. از مدل درجه دوم کاهش یافته برای مدل‌سازی نتایج استفاده شده است.

$$(۴) \quad \text{استخراج نیکل (\%)} \\ = +16.13 - 3.89A + 3.81B + 1.71C - 0.8BC - 3.83B^2$$

در این رابطه، A نسبت جامد به مایع (S/L)، B درصد اسید سولفوریک و C قدرت امواج مافوق صوت است. علامت هر یک از عامل‌ها نشان‌دهنده نوع اثر هر فاکتور است که مطابق آن، نسبت S/L اثر منفی و قدرت امواج مافوق صوت و غلظت سولفوریک اسید اثر مثبتی روی استخراج نیکل دارند.

## آنالیز آماری

از لحاظ آماری با توجه به تحلیل واریانس ارائه شده در جدول ۴، مقدار p-value مدل کوچک‌تر از ۰/۰۰۰۱ است که بیانگر معنادار بودن مدل انتخابی است. همچنین، مقادیر بالای  $R^2$  و  $\text{Adj } R^2$  ( $R^2=0.991$ ,  $\text{Adj. } R^2=0.988$ ) نشان‌گر این است که مدل به خوبی با نتایج تجربی هم‌خوانی دارد. مقدار دقت مناسب<sup>۳</sup> که نشان‌دهنده نسبت سیگنال به نویز است باید دارای نسبت بزرگتر از ۴ باشد که در این پژوهش مقدار آن برابر ۳۵/۹۰ است و قابل قبول است.

به منظور طراحی آزمایش‌ها از نرم‌افزار Design Expert 7.0.0 استفاده شد. طراحی آزمایش‌ها با روش سطح پاسخ<sup>۱</sup> انجام شد. روش سطح پاسخ شامل روش‌های اختصاصی برای ارزیابی ارتباط بین متغیرهای آزمایش و پاسخ اندازه‌گیری شده است که به‌وسیله یک مدل چند جمله‌ای قابل بیان است. مقدار هر متغیر توسط رابطه ۲ در ابتدا به کد تبدیل می‌شود.

$$(۲) \quad x_i = (X_i - X_0) / \Delta X_i$$

که در آن  $x_i$  و  $X_i$  به ترتیب مقادیر کد شده و مقادیر واقعی هر فاکتور است.  $X_0$  مقدار واقعی هر متغیر را در نقطه مرکزی و  $\Delta X_i$  گام‌های تغییر هر متغیر است. مدل کلی بر مبنای مقادیر کد شده هر متغیر به کمک رابطه ۳ ارایه می‌شود.

(۳)

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon_i$$

که در آن  $\beta_0$ ،  $k$ ،  $\beta_{ii}$ ،  $x_i$ ،  $\beta_{ij}$  و  $\varepsilon_i$ ، به ترتیب تعداد متغیرها، ضرایب عوامل خطی، متغیرهای مورد بررسی، ضرایب عامل درجه دوم، باقی‌مانده (خطا) مربوط به آزمایش‌ها هستند [۱۰]. در این پژوهش  $y$  درصد استخراج فلز را نشان می‌دهد. همچنین، از روش طراحی مرکب مرکزی<sup>۲</sup> برای بهینه‌سازی فرآیند سونولپچینگ، تحلیل گرافیکی و تعیین برآزش داده‌های به‌دست آمده استفاده شد. در این روش، متغیرها در ۵ سطح  $+1/68$ ،  $+1$ ،  $0$ ،  $-1$  و  $-1/68$  کدگذاری شدند. متغیرهای انتخاب شده و سطوح آن‌ها در جدول ۲ ارائه شده است. یک طرح آزمایش

جدول ۲ دامنه تغییرات فاکتورهای انتخاب شده

عامل	کد	واحد	+۱/۶۸	+۱	۰	-۱	-۱/۶۸
نسبت S/L	A	(%/w/v)	۴	۳/۳۹	۲/۵	۱/۶۱	۱
درصد اسید سولفوریک	B	(%/v/v)	۷۰	۵۶/۰۱	۳۵/۵	۱۴/۹۹	۱
قدرت امواج مافوق صوت	C	W	۸۰	۶۴/۸۰	۴۲/۵۰	۲۰/۲۰	۵

1. Response Surface Methodology (RSM)

2. Central Composite Design (CCD)

3. Adequate Precision (Adeq. Precision)

جدول ۳ جدول طراحی آزمایش و پاسخ‌های مربوط به فرآیند سونولیزچینگ

شماره اجرا	نسبت S/L (%w/v)	درصد اسید سولفوریک (%v/v)	قدرت امواج مافوق صوت (W)	درصد استخراج Ni
۱	۴	۳۵/۵۰	۴۲/۵	۹/۵۵
۲	۲/۵	۳۵/۵۰	۸۰/۱۰۰	۱۸/۹۶
۳	۳/۳۹	۵۶/۰۱	۲۰/۲۰	۱۱/۳۲
۴	۲/۵	۳۵/۵۰	۴۲/۵۰	۱۶/۸۹
۵	۳/۳۹	۱۴/۹۹	۶۴/۸۰	۶/۵۱
۶	۲/۵	۷۰/۱۰۰	۴۲/۵۰	۱۱/۴۳
۷	۲/۵	۱/۰۰	۴۲/۵۰	۰
۸	۲/۵	۳۵/۵۰	۵/۰۰	۱۳/۲۲
۹	۳/۳۹	۵۶/۰۱	۶۴/۸۰	۱۳/۱۲
۱۰	۱/۰۰	۳۵/۵۰	۴۲/۵۰	۲۲/۶۳
۱۱	۲/۵	۳۵/۵۰	۴۲/۵۰	۱۷/۱۹
۱۲	۲/۵	۳۵/۵۰	۴۲/۵۰	۱۶/۰۹
۱۳	۲/۵	۳۵/۵۰	۴۲/۵۰	۱۶/۰۹
۱۴	۲/۵	۳۵/۵۰	۴۲/۵۰	۱۵/۲۸
۱۵	۳/۳۹	۱۴/۹۹	۲۰/۲۰	۱/۵۰
۱۶	۱/۶۱	۱۴/۹۹	۶۴/۸۰	۱۴/۲۹
۱۷	۱/۶۱	۵۶/۰۱	۶۴/۸۰	۲۰/۸۹
۱۸	۱/۶۱	۵۶/۰۱	۲۰/۲۰	۱۹/۰۹
۱۹	۲/۵	۳۵/۵۰	۴۲/۵۰	۱۶/۸۹
۲۰	۱/۶۱	۱۴/۹۹	۲۰/۲۰	۹/۲۷

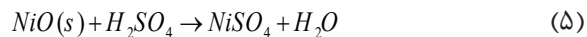
جدول ۴ جدول تحلیل واریانس

	مقدار P	مقدار F	میانگین مربعات	درجه آزادی	مجموع مربعات	
معنادار	<۰/۰۰۰۱	۳۲۳/۵۷	۱۳۳/۰۱	۵	۶۶۵/۰۵	مدل
	<۰/۰۰۰۱	۵۰/۱۸۷	۲۰۶/۳۱	۱	۲۰۶/۳۱	A: نسبت S/L
	<۰/۰۰۰۱	۴۸۳/۱۲	۱۹۸/۶۰	۱	۱۹۸/۶۰	B: درصد اسید سولفوریک
	<۰/۰۰۰۱	۹۶/۷۵	۳۹/۷۷	۱	۳۹/۷۷	C: قدرت امواج مافوق صوت
	۰/۰۰۳۳	۱۲/۵۴	۵/۱۶	۱	۵/۱۶	BC
	<۰/۰۰۰۱	۵۲۳/۵۵	۲۱۵/۲۲	۱	۲۱۵/۲۲	B <sup>2</sup>
			۰/۴۱	۱۴	۵/۷۶	باقی مانده‌ها
غیرمعنادار	۰/۶۹۹۳	۰/۷۰	۰/۳۶	۹	۳/۲۰	عدم تطبیق

R<sup>2</sup>=0.991; Adj. R<sup>2</sup>= 0.988; Adeq. Precision= 35.90

## نمودار دو بعدی

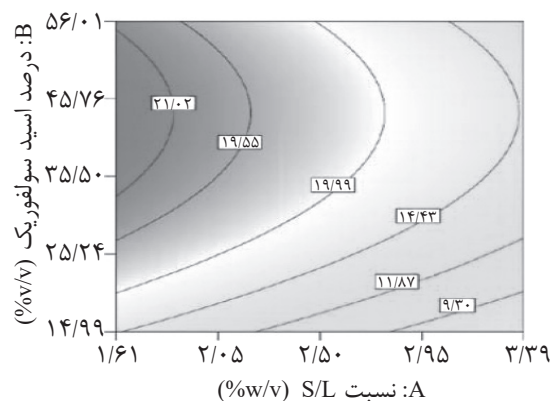
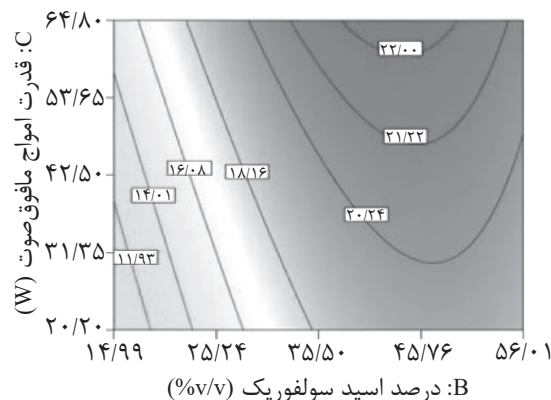
می‌شود.



اثر مثبت افزایش قدرت امواج مافوق صوت نیز به دلیل افزایش تولید حباب‌های داخل محلول است که در اثر رشد و ترکیدن آن‌ها، سطح ذرات جامد تخریب و شبکه‌های فلزی آن در دسترس قرار می‌گیرد [۱۱ و ۱۲]. همچنین، امواج مافوق صوت در محیط‌های آبی سبب تجزیه ملکول‌های  $H_2O$  به رادیکال هیدروکسیل و رادیکال‌های هیدروژن می‌شود که پتانسیل اکسیداسیون بالایی دارند و توانایی محیط را برای استخراج فلز افزایش می‌دهند. اثر امواج مافوق صوت در محیط آبی و مکانیسم تولید رادیکال هیدروکسیل در معادلات ۶-۹ نشان داده شده است [۱۳].



شکل ۱ نمودارهای دوبعدی استخراج نیکل را نشان می‌دهد. در شکل ۱- الف اثر برهم کنش بین قدرت امواج مافوق صوت و غلظت اسید سولفوریک در مقدار ثابت نسبت S/L برابر ۱/۶٪ وزنی- حجمی، در میزان استخراج نیکل نشان داده شده است. طبق این شکل، افزایش غلظت سولفوریک اسید از ۱۵ تا ۵۶٪ حجمی- حجمی و همچنین افزایش قدرت امواج مافوق صوت از ۲۰/۲ W تا ۶۴/۸ W، باعث افزایش راندمان استخراج نیکل از ۱۱٪ تا ۲۲٪ می‌شود. اثر مثبت افزایش غلظت اسید سولفوریک به دلیل افزایش خاصیت اسیدی محیط و همچنین، افزایش برهم کنش اسید با ذرات جامد است. رابطه ۵ واکنش بین اسید سولفوریک و کریستال‌های نیکل موجود در نمونه پسماند را نشان می‌دهد که منجر به انحلال نیکل به صورت سولفات نیکل



شکل ۱ نمودارهای دو بعدی اثر برهم کنش فاکتورها بر روی راندمان استخراج نیکل (الف) برهم کنش غلظت اسید سولفوریک با قدرت امواج مافوق صوت (ب) برهم کنش نسبت S/L و غلظت اسید سولفوریک

خاصیت اسیدی محیط و اثر مثبت افزایش قدرت امواج مافوق صوت به دلیل افزایش تولید حباب‌های ناشی از کاویتاسیون است [۱۱ و ۱۲].

#### اعتبارسنجی مدل

با استفاده از درجه مطلوبیت<sup>۱</sup>، رابطه به دست آمده از مدل سازی، بهینه سازی شد. با توجه به نمودارهای دو بعدی در بخش قبل و در نظر گرفتن حداکثر میزان استخراج نیکل، شرایط بهینه پیشنهادی توسط نرم افزار به صورت نسبت S/L ۱/۶۱ وزنی- حجمی، قدرت امواج مافوق صوت W ۶۴/۸ و غلظت سولفوریک اسید ۴۳/۶٪ حجمی- حجمی به دست آمد. جدول ۵ منعکس کننده مقادیر پیشنهادی نرم افزار برای رسیدن به حداکثر استخراج نیکل است. در این جدول مقادیر پیش بینی شده توسط نرم افزار و مقادیر به دست آمده از آزمایش آورده شده است که این دو به همدیگر نزدیک بوده و بیانگر این مطلب است که مدل به دست آمده برای پاسخ به شرایط حاکم در آزمایشگاه بسیار نزدیک است و فرآیند به خوبی مدل شده است. همچنین قرار گرفتن نتایج آزمایشگاهی در محدوده دو سطح بالا و پایین در فاصله اطمینان ۰.۹۵، بیانگر صحت شرایط بهینه مدل است.

#### بررسی سینتیک فرآیند

به منظور تعیین مرحله کنترل کننده سرعت، از مدل هسته کوچک شونده<sup>۲</sup> استفاده شد. مدل هسته کوچک شونده، بیانگر سرعت نفوذ در شبکه جامد و انجام واکنش شیمیایی در لایه سطحی شبکه جامد است. چنانچه نفوذ در شبکه جامد کنترل کننده باشد، رابطه آن به صورت رابطه ۱۰ است [۱۴]:

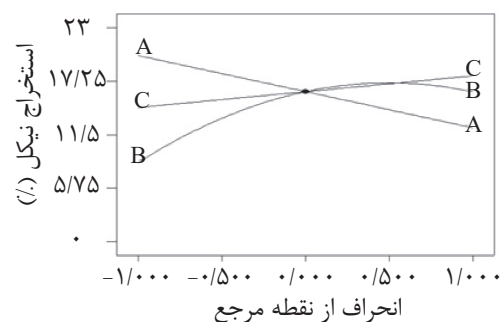
$$Kt = 1 - \frac{2}{3}X_B - (1 - X_B)^{\frac{2}{3}} \quad (10)$$



شکل ۱ ب اثر برهم کنش بین غلظت اسید سولفوریک و نسبت S/L را در مقدار ثابت قدرت امواج مافوق صوت W ۶۱/۶ در استخراج نیکل نشان می دهد. بر طبق این شکل، افزایش غلظت اسید سولفوریک از ۱۵ تا ۵۶٪ حجمی- حجمی و همچنین کاهش نسبت S/L از ۳/۴ تا ۱/۶ وزنی- حجمی، باعث افزایش راندمان استخراج از ۹/۶٪ تا ۲۱/۷٪ می شود. اثر مثبت کاهش نسبت S/L به دلیل کاهش ویسکوزیته محیط و افزایش نفوذ عامل لیچینگ به لایه های داخلی ذرات جامد است.

#### نمودار آشفستگی

شکل ۲ نمودار آشفستگی<sup>۱</sup> را نشان می دهد که در آن اثر هر متغیر به تنهایی بر راندمان استخراج نیکل رسم می شود. در نمودار آشفستگی برای بررسی اثر هر پارامتر، بقیه پارامترها ثابت در نظر گرفته می شوند. همان طور که در شکل ۲ مشاهده می شود کاهش نسبت جامد به مایع (S/L) و افزایش غلظت اسید سولفوریک و قدرت امواج مافوق صوت موجب افزایش راندمان استخراج نیکل می شود.



شکل ۲ تأثیر متغیرهای مستقل بر روی راندمان استخراج نیکل: A نسبت S/L درصد اسید سولفوریک و C قدرت امواج مافوق صوت

اثر مثبت کاهش نسبت S/L به دلیل یکنواخت شدن توزیع ذرات جامد و افزایش احتمال برهم کنش عامل لیچینگ با آن‌ها است [۱۱]. همچنین، اثر مثبت افزایش غلظت اسید سولفوریک به دلیل افزایش

1. Perturbation  
2. Disability  
3. Shrinking Core Model



جدول ۵ تأیید شرایط بهینه پیشنهادی مدل با شرایط آزمایشگاهی

پاسخ	هدف	مقدار پیش بینی شده توسط مدل	مقدار آزمایشگاهی	محدوده اطمینان ۹۵٪ (کمینه)	محدوده اطمینان ۹۵٪ (بیشینه)
استخراج نیکل (%)	بیشینه	۲۲/۳	۲۲/۵۸	۲۱/۶۳	۲۲/۹۹

با جایگزینی رابطه ۱۵ در رابطه ۱۴، رابطه ۱۶ به دست می‌آید:

$$r = k_1 k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (16)$$

که R ثابت جهانی گازها (۸/۳۱۴ J/mol·K) و  $E_a$  انرژی فعال‌سازی واکنش است. می‌توان این رابطه را به صورت خطی نیز نوشت:

$$\ln(r) = \ln(k_1 k_0) - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (17)$$

طبق رابطه ۱۷ و از روی شیب نمودار  $\ln r$  بر حسب  $1/T$  مقدار انرژی فعال‌سازی فرآیند  $9/57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  به دست آمد که چون از  $25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  کمتر است بیانگر این است که فرآیند توسط مدل نفوذ در شبکه جامد کنترل می‌شود [۱۵].

#### تحلیل ریخت‌شناسی نمونه‌ها

به منظور درک بهتر اثر امواج مافوق صوت، از سطح ذرات تصویر SEM گرفته شد. در شکل ۳-الف که مربوط به نمونه خام خاکستر است، سطح پسماند کاملاً صاف است اما در شکل ۳-ب که مربوط به پسماند بعد از فرآیند سونولچینگ است، شکسته شدن ذرات بزرگ به ذرات کوچک‌تر مشاهده می‌شود. دلیل وجود ذرات کوچک‌تر حین فرآیند سونولچینگ، به دلیل انرژی آزاد شده بر اثر ترکیب حباب‌های ناشی از پدیده کاویتاسیون در نزدیکی سطح ذرات جامد می‌باشد. شکسته شدن پیوند بین ذرات جامد منجر به افزایش ضریب نفوذ مواد به لایه‌های داخلی ذرات جامد و خارج شدن فلز از پسماند می‌شود که راندمان استخراج فلز را افزایش می‌دهد.

در صورتی که سرعت توسط انجام واکنش شیمیایی در سطح ذره کنترل شود، رابطه آن به صورت رابطه ۱۱ می‌باشد [۱۴]:

$$Kt = 1 - (1 - X_B)^{\frac{2}{3}} \quad (11)$$

K، ثابت رابطه، t زمان انجام واکنش و  $X_B$  نشان‌دهنده کسر فلز استخراج شده از پسماند است. برای تعیین مرحله کنترل‌کننده سرعت برای هر فلز نمودار خطی مربوط به دو رابطه ۱۰ و ۱۱ رسم شد و مقادیر  $R^2$  آن‌ها با هم مقایسه شد. جدول ۶ مقایسه بین مدل‌های واکنش شیمیایی و نفوذ در شبکه جامد را براساس تغییرات ضریب همبستگی نشان می‌دهد. با مقایسه مقادیر  $R^2$  هر دو مدل، چون مرحله نفوذ در شبکه جامد  $R^2$  بالاتری نسبت به مرحله انجام واکنش شیمیایی دارد، این مرحله به عنوان مرحله کنترل‌کننده سرعت تعیین شد.

#### بررسی ترمودینامیک فرآیند

رابطه سرعت واکنش را طبق رابطه ۵ می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$r = k [H_2SO_4]^a [NiSO_4]^b [H_2O]^c \quad (12)$$

$$k_1 = [H_2SO_4]^a [NiSO_4]^b [H_2O]^c \quad (13)$$

a-c درجه هر یک از مواد شرکت کرده در واکنش شیمیایی هستند. رابطه ۱۲ را می‌توان با جایگزینی رابطه ۱۳ فعالیت‌های زیر بازنویسی کرد:

$$r = k k_1 \quad (14)$$

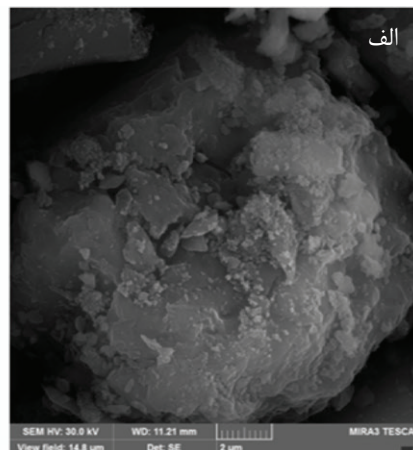
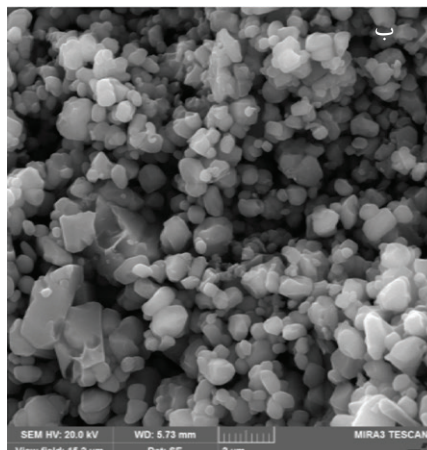
k را نیز می‌توان با کمک رابطه آرنیوس محاسبه کرد:

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (15)$$



جدول ۶ تغییرات ضریب همبستگی در بررسی سینتیک فرآیند استخراج نیکل

رابطه	R <sup>2</sup>	مدل کنترل کننده سرعت فرآیند
$Y = 0.007x + 0.0875$	۰/۹۱۵	واکنش شیمیایی
$Y = 0.0014x + 0.0069$	۰/۹۲۵	نفوذ در شبکه جامد



شکل ۳ تصاویر SEM (الف) نمونه خام خاکستر کوره نیروگاهی (ب) نمونه بعد از فرآیند سونولیچینگ

قدرت امواج مافوق صوت ۶۴/۸ W، نسبت S/L برابر ۱/۶٪ وزنی - حجمی و غلظت سولفوریک اسید ۴۳/۶٪ حجمی - حجمی به دست آمد. پس از بهینه سازی مرحله سونولیچینگ، سینتیک و ترمودینامیک فرآیند استخراج نیکل نیز مورد بررسی قرار گرفت. مطالعه سینتیک فرآیند با استفاده از تئوری مدل هسته کوچک شونده نشان داد که مرحله نفوذ در شبکه جامد، کنترل کننده سرعت کلی فرآیند است. همچنین، بررسی پارامترهای ترمودینامیکی نشان داد که مقدار انرژی فعال سازی فرآیند  $9/57 \text{ kJ.mol}^{-1}$  است.

### نتیجه گیری

در این پژوهش استخراج فلز نیکل از خاکستر حاصل از سوختن نفت کوره در نیروگاه ها با استفاده از روش سونولیچینگ مورد بررسی قرار گرفت. از روش سطح پاسخ براساس روش مکعب مرکزی برای بهینه سازی فاکتورها استفاده شد. فاکتورهای غلظت سولفوریک اسید، قدرت امواج مافوق صوت و نسبت S/L به عنوان فاکتورهای مؤثر بر میزان استخراج فلزات مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت اسید سولفوریک و قدرت امواج مافوق صوت و کاهش نسبت S/L، راندمان استخراج فلز نیکل افزایش می یابد و در شرایط بهینه فرآیند

### مراجع

- [1]. Navarro R., Guzman J., Saucedo I., Revilla J. and Guibal E., "Vanadium recovery from oil fly ash by leaching, precipitation and solvent extraction processes," Waste Manag., Vol. 27, pp. 425 – 438, 2007.
- [2]. Tsygankova M. V., Bukin V. I., Lysakova E. I., Smirnova A. G. and Reznik A. M., "The recovery of vanadium from ash obtained during the combustion of fuel oil at thermal power stations," Russ. J. Non Ferrous Met., Vol. 52, pp. 19 – 23, 2011.
- [3]. Moskalyk R. R. and Alfantazi A. M., "Processing of vanadium: a review," Miner. Eng., Vol. 16, Issue 9 793–805, 2003.

- [4]. Jadhav U. U. and Hocheng H., "A review of recovery of metals from industrial waste," J. Achiev. Mater. Manuf. Eng., Vol. 54, pp. 159–167, 2012.
- [5]. Mohanty U.S., Rintala L., Halli P., Taskinen P. and Lundström M., "Hydrometallurgical Approach for Leaching of Metals from Copper Rich Side Stream Originating from Base Metal Production," Metals, Vol. 8, pp. 40-51, 2018.
- [6]. Huang Z., Chun F. and Ma Y., "Ultrasonic recovery of copper and iron through the simultaneous utilization of Printed Circuit Boards (PCB) spent acid etching solution and PCB waste sludge," J. Hazard. Mater., Vol. 185, pp. 155-161, 2011.
- [7]. Zhang K., Li B., Wu Y., Wang W., Li R., Zhang Y. and Zuo T., "Recycling of indium from waste LCD, A promising non-crushing leaching with the aid of ultrasonic wave," Waste Manag., Vol. 64, pp. 236-243, 2017.
- [8]. Peronico V. C. D. and Raposo J. L., "Ultrasound-assisted extraction for the determination of Cu, Mn, Ca, and Mg in alternative oilseed crops using flame atomic absorption spectrometry," Food Chem., Vol. 196, pp. 1287-1292, 2016.
- [9]. Xiao J., Yuan J., Tian Z., Yang K., Yao Z., Yu B. and Zhang L., "Comparison of ultrasound-assisted and traditional caustic leaching of spent cathode carbon (SCC) from aluminum electrolysis," Ultrason. Sonochem, Vol. 40, pp. 21–29, 2018.
- [10]. Montgomery D. C., "Design and analysis of experiments," 6<sup>th</sup> ed. John Wiley and Sons, New York, 2005.
- [11]. Jiang F., Chen Y., Ju S., Zhu Q., Zhang L., Peng J., Wang X. and Miller J. D., "Ultrasound-assisted leaching of cobalt and lithium from spent lithium-ion batteries," Ultrason. Sonochem., Vol. 48, pp. 88–95, 2018.
- [12]. Haoyu L., Shiwei L., Jinhui P., Chandrasekar S., Libo Zh. and Shaohua Y., "Ultrasound augmented leaching of nickel sulfate in sulfuric acid and hydrogen peroxide media," Ultrason. Sonochem., Vol. 40, pp. 1021–1030, 2018.
- [13]. Vyas S. and Ting Y. P., "A Review of the application of ultrasound in bioleaching and insights from sonication in (Bio)chemical processes," Resources, 7, Issue 1, 2018.
- [14]. Rastegar S. O., Mousavi S. M., Shojaosadati S. A. and Sarraf Mamoory R., "Bioleaching of V, Ni, and Cu from residual produced in oil fired furnaces using Acidithiobacillus ferrooxidans," Hydrometallurgy, Vol. 157, pp. 50-59, 2015.
- [15]. Breuer P. L. and Jeffrey M. I., "Thiosulfate leaching kinetics of gold in the presence of copper and ammonia," Miner. Eng., Vol. 13, Issue 10-11, pp. 1071-1081, 2000.