

معالجة نفايات حفاز النيكل

Recovery of Spent Catalyst Nickel

باسل أحمد إبراهيم

Basel Ibrahim

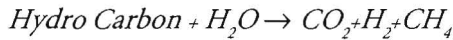
قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة دمشق، سوريا

Email : b-ibrahim@maktoob.com

المستخلص: درس البحث إمكانية استرداد النيكل من الحفاز المستهلك على شكل أوكسيد، واستخدم في البداية عدداً من الحموض ووجد أن حمض النتريك (الآزوت) أكثرها فاعلية واقتصادية. تم تهضيم الحفاز المستهلك بتراكيز مختلفة من حمض النتريك ودرس تأثير درجة الحرارة وزمن الخلط ونسبة الحفاز للحمض على عملية التهضيم، ورسب النيكل وذلك بضبط درجة حموضة الوسط عند $(pH > 8)$ وباستخدام محلول (1) مول كربونات الصوديوم للترسيب، وكان المرودود بنسبة عالية. **كلمات مدخلة:** النيكل، مستنفد، حفاز، استرجاع.

Abstract: This research studies the possibility of recovering nickel from spent catalyst in the form of an oxide. Several acids were used and found that nitric acid is more efficient with lower cost than others. The digestion process of the spent catalyst was studied using different concentrations of nitric acid, the effect of temperature, stirring time, and catalyst to acid ratio. Nickel was precipitated by adjusting the acidity at $pH > 8.0$ using 1.0 mol of sodium carbonate solution. This process gave highest recovery.

Keywords: Nickel, Spent, Catalyst, Recovery.



المقدمة

بعد فترة زمنية من الاستخدام يتسمم هذا الحفاز ويصبح غير فعال نتيجة وجود بعض المركبات الكبريتية في المركبات الهيدروكربونية (Shinkarev, et al. 2003)، لذا فإنه يفرغ من المفاعلات ويتم التخلص منه بطرحه في العراء مما يؤدي إلى تلوث التربة والمياه الجوفية بأوكسيد النيكل السام. يهدف هذا البحث إلى دراسة إمكانية استرجاع النيكل من هذا الحفاز المستنفد قبل أن يدفن بالعراء لما لذلك من فائدة اقتصادية وحماية للبيئة.

ولقد بين Cutchey (2002) أن حفاز النيكل المستنفد في عمليات الهدرجة هو من النفايات الخطرة جداً استناداً لإتفاقية بازل هذا وقد تم إنشاء الكثير من الشركات في أماكن مختلفة من العالم لاستخلاص المعادن من النفايات الكيميائية ومن بينها معدن النيكل مثل شركة Nikk Fine Products Co Ltd حيث قام Kojima (1994) باستخلاص النيكل من حفازات

يعتبر النيكل من العناصر التي تدخل في تصنيع العديد من الحفازات مثل حفازات تحويل الهيدروكربونات وحفازات هدرجة الزيوت وتصنيع المركبات العضوية، كما يستعمل النيكل في صنع السبائك وفي صناعة الطائرات والبواخر وأجهزة القياس المختلفة وفي عمليات الطلاء بالنيكل (IPTS, 1999). كما ويستعمل في أنواع خاصة من الفولاذ تتميز بمقاومة عالية للحرارة ومتانة مناسبة وخواص كهربائية ومغناطيسية جيدة ومقاومة عالية للتآكل بالإضافة إلى استخدامه في صنع أجهزة التسخين والمصايح الضوئية الكهربائية (Addink and Schoonenboom, 1997).

يتم استيراد كميات كبيرة تقدر بالأطنان من حفاز النيكل المحمل على مادة الزيوليت الصناعي وذلك لإستخدامها في وحدة تصنيع الأمونيا وفي عمليات التحويل للمركبات الهيدروكربونية عند درجة الحرارة 800 مئوية:

التجارب المخبرية

لاختبار الحمض المناسب لعملية التهضيم أجريت

تجارب لعملية التهضيم بواسطة مجموعة أحماض :

- حمض الكبريتيك بتركيز 50 % حجماً .

- حمض النتريك بتركيز 50 % حجماً .

- حمض الهيدروكلوريك بتركيز 50 % حجماً .

وكانت طريقة العمل على النحو التالي:

يخلط 10 غرام (غ) من الحفاز المستهلك المطحون والجاف مع

100 ميليلتر (مل) الحمض عند 60°م درجة ولدة ساعة و سجلت

النتائج في الجدول (1). وبناءً عليه تم اختيار حمض النتريك.

جدول 1. العلاقة بين نوع الحمض ومردود التهضيم (درجة الحرارة

60°م، زمن التهضيم ساعة، نسبة الحفاز إلى الحمض: 10 غ حفاز /

100مل حمض).

الحمض المستخدم	تركيز النيكل في 100 مل حمض 50% حجماً	المردود %
حمض النتريك 50% حجماً	0.99	85.94
حمض الهيدروكلوريك 50% حجماً	0.92	79.86
حمض الكبريتيك 50% حجماً	0.80	69.44

النتائج

1. تأثير تركيز حمض النتريك على عملية التهضيم

أخذت محاليل لحمض النتريك بتركيزات مختلفة

وهي 3% و 5% و 10% و 20% و 30% و 40% و 50%

و 60% و 80% و 100% حجماً واذيب 10 غ من الحفاز

المستهلك والمطحون والجاف في كل 100 مل من التراكيز

السابقة عند الدرجة 60°م لمدة ساعة و سجلت النتائج

في الجدول (2) ومثلت في الشكل (1).

جدول 2. تأثير نسبة حمض النتريك على مردود التفاعل (درجة

الحرارة 60°م، زمن التهضيم ساعة، نسبة الحفاز إلى الحمض: 10

غ حفاز / 100 مل حمض).

تركيز الحمض % (حجماً)	كمية النيكل (غ) في 100 مل حمض الأزوت	المردود %
3	0.44	38.19
5	0.70	60.76
10	1.04	90.28
20	1.08	93.75
30	1.03	89.41
40	1.01	87.67
50	0.99	85.94
60	0.93	80.73

مستهلكة ومن ثم أعيد استخدامه في مجالات عدة مثل صناعة الملونات وفي الصناعات الخزفية والزجاجية وفي إنتاج أنواع مميزة من الصلب. ويتم استرجاع ماثني طن من النيكل سنوياً باستخدام الطريقة الجافة التي تعتمد على نترات الصوديوم .

قام الباحثان Al-Mansi and Abdel Monem

(2002) بدراسة كيفية استعادة النيكل من الحفاز

المستهلك على شكل كبريتات باستخدام حمض الكبريتيك

وتوصلا إلى العوامل المؤثرة على استعادة النيكل وهي:

تركيز الحمض، مدة التهضيم ودرجة الحرارة. هذا،

وقد توصل الباحثان إلى مردود يساوي 99% بتركيز

حمض يساوي 50% عند درجة 100°م وزمن تفاعل 5

ساعات.

يدرس هذا البحث إمكانية استرداد النيكل من

الحفاز المستهلك بطرق أسهل وأكثر اقتصادية وذلك

بإذابة الحفاز بوسط حمضي مناسب وترسيب النيكل فيه

مباشرة على شكل أوكسيد النيكل.

الجزء العملي

المواد المستخدمة

1 - حفاز أوكسيد النيكل المستهلك : تم استيراده من شركة

ديكات (Dycat) الإنكليزية وتبلغ نسبة النيكل فيه 11 %

وزناً.

2 - حمض الكبريتيك تركيز 98% وزناً من شركة BDH

الإنكليزية وبنقاوة (Analytical grade).

3 - حمض النتريك تركيز 60% وزناً من شركة Panreac

الإسبانية وبنقاوة (Analytical grade).

4 - حمض الهيدروكلوريك تركيز 36% وزناً من شركة BDH

الإنكليزية وبنقاوة (Analytical grade).

5 - كربونات الصوديوم تركيز 99.5% وزناً من شركة Merck

الألمانية وبنقاوة (Analytical grade).

التجهيزات وطرق القياس

أجريت عملية استخلاص النيكل باستخدام

سخان كهربائي مع خلاط من الشركة الإنكليزية G.K.

ورشحت العينات بوحدة ترشيح عادية تحت الفراغ

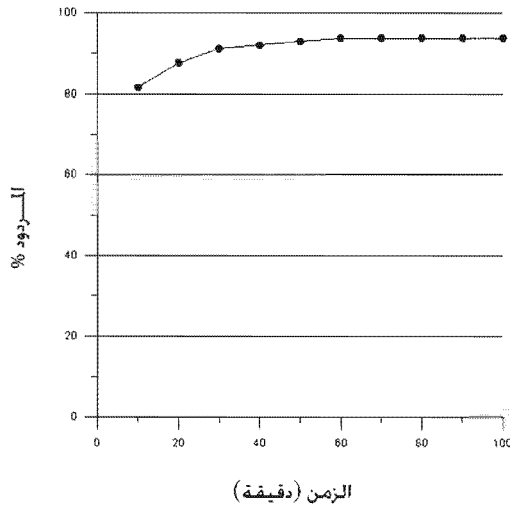
وجففت عند درجة حرارة 110°م في مجفف من الشركة

الألمانية Memmert.

تم قياس تركيز النيكل المنحل في الحمض بجهاز

الإمتصاص الذري atomic absorption من الشركة

الألمانية Sartorius.

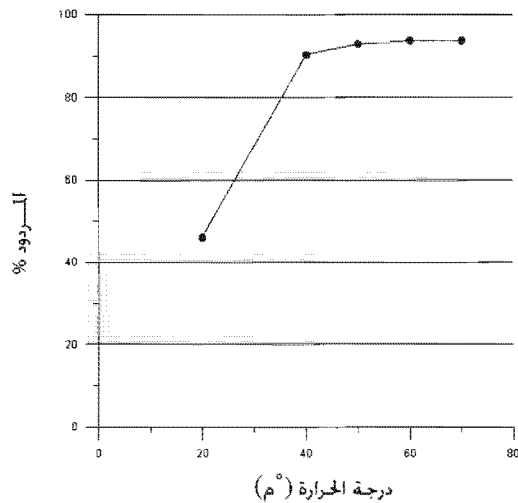


شكل 2. تأثير الزمن على مردود التهضيم.

3. تأثير درجة الحرارة على عملية التهضيم
اذيب 10 غ من الحفاز المستهلك والمطحون والجاف في 100 مل حمض النتريك 20% حجماً وتمت عملية التهضيم لمدة ساعة وعند درجات حرارة مختلفة هي 20، 40، 50، 60، 70 درجة مئوية وسجلت النتائج في الجدول (4) ومثلت في الشكل (3).

جدول 4. تأثير درجة الحرارة على مردود التهضيم (زمن التهضيم ساعة، تركيز حمض النتريك 20% (حجماً)، نسبة الحفاز إلى الحمض: 10 غ حفاز / 100 مل حمض).

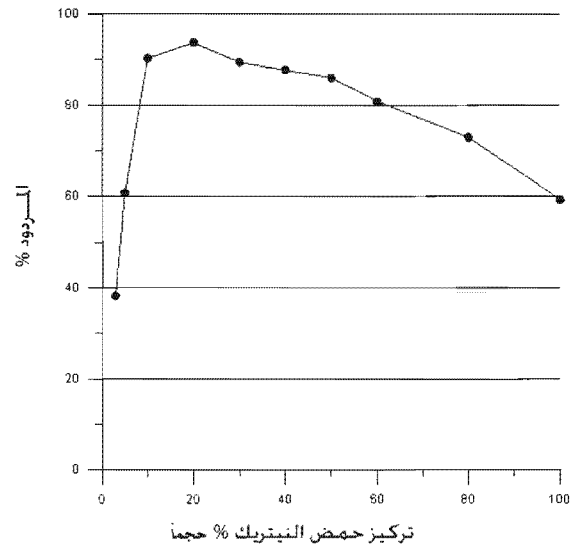
المردود %	كمية النيكل (غ) في 100 مل حمض النتريك 20% (حجماً)	درجة الحرارة / م°
46.04	0.53	20
90.28	1.04	40
92.88	1.07	50
93.75	1.08	60
93.75	1.08	70



شكل 3. تأثير درجة الحرارة على مردود التهضيم.

جدول 2. تابع.

المردود %	كمية النيكل (غ) في 100 مل حمض الأزوت	تركيز الحمض % (حجماً)
72.92	0.84	80
59.30	0.68	100



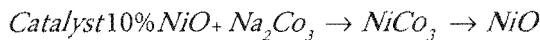
شكل 1. تأثير نسبة حمض الأزوت على مردود التهضيم.

2. تأثير زمن الخلط على عملية التهضيم
تم إذابة 10 غ من الحفاز المستهلك والمطحون والجاف في 100 مل حمض النتريك 20% حجماً عند 60 م° وبأزمنة تهضيم مختلفة وهي: 10، 20، 30، 40، 50، 60، 70، 80، 90، 100 دقيقة، وسجلت النتائج في الجدول (3) ومثلت في الشكل (2).

جدول 3. تأثير الزمن على مردود التهضيم (درجة الحرارة 60 م°، تركيز حمض الأزوت 20% (حجماً)، نسبة الحفاز إلى الحمض: 10 غ حفاز / 100 مل حمض).

المردود %	كمية النيكل (غ) في 100 مل حمض النتريك 10% (حجماً)	الزمن / دقيقة
81.60	0.94	10
87.67	1.01	20
91.15	1.05	30
92.01	1.06	40
92.88	1.07	50
93.75	1.08	60
93.75	1.08	70
93.75	1.08	80
93.75	1.08	90
93.75	1.08	100

النيكل يترسب على هيئة كربونات النيكل قليلة الإنحلال ولذلك أجريت عملية الفلترة والتي تبعها تسخين الراسب للحصول على أكسيد النيكل بنسبة أعلى من 90% من أصل كمية أكسيد النيكل المحمل على الحافز *Catalyst* بنسبة 10% *NiO*.



المناقشة

يتضح من الجدول (1) أن أعلى مردود يتم الحصول عليه باستخدام حمض النتريك. أما استخدام حمض الكبريتيك وحمض الهيدروكلوريك فيؤدي إلى مردود أقل. ونجد من الجدول (2) أن المردود يتزايد طردياً مع ازدياد التركيز حتى النسبة 20% حجماً حيث يكون المردود اعظماً ثم يتناقص المردود بازدياد التركيز. ويلاحظ في الجدول (3) ازدياد المردود من النيكل المستخلص مع ازدياد زمن التهضيم ليصل إلى قيمة ثابتة (93.75%) بعد 60 د (ساعة واحدة). يوضح الجدول (4) أن الدرجة 20° م غير كافية لإجراء عملية التهضيم بصورة مرضية وأن المردود يزداد إلى ما يقارب الضعف عند رفع درجة الحرارة إلى 40° م، ويكون بعدها تأثير درجة الحرارة محدوداً ويلاحظ ثبات المردود فوق الدرجة 60° م. تبين النتائج الواردة بالجدول (5) أن أنسب وزن للحفاز والذي يضاف إلى 100 مل من الحمض هو 15 غ وإن كان الفرق بين هذا الوزن و 10 غ ليس كبيراً ولكن الفارق يكون واضحاً عند استخدام وزن يقل عن 10 غ أو يزيد عن 15 غ.

الخاتمة

مما تقدم يمكن استنتاج مايلي:

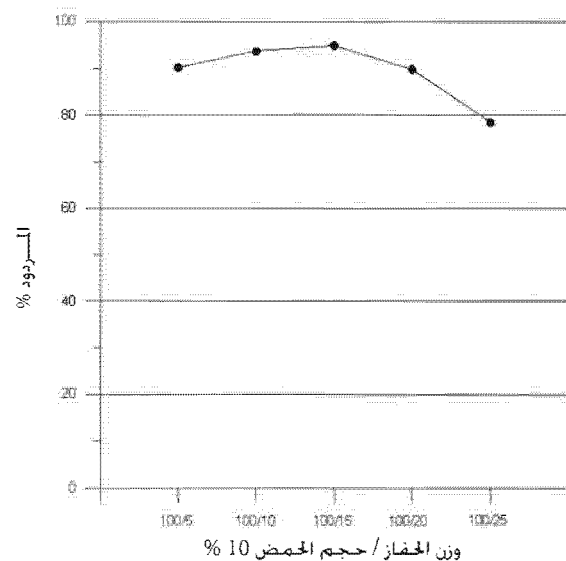
- 1- إمكانية استرجاع أكسيد النيكل من حفاز النيكل المستهلك في معامل الأسمدة كوسيط لتحويل الهيدروكربونات وهدرجة بعض الزيوت بمردود يصل إلى أعلى من 90% من أصل الكمية المحملة على الحافز وذلك بطريقة بسيطة وقليلة التكاليف (أي بطريقة أكثر اقتصادية تتميز عن الطرق المستخدمة في العالم).
- 2- وجد أن الشروط المثلى لعملية الاسترجاع هي استخدام حمض النتريك بتركيز 20% حجماً، ووزن الحفاز 10 - 15 غ، وحرارة تهضيم 60° م، وزمن 60 دقيقة وهي أفضل

4. تأثير نسبة حجم الحمض إلى كمية الحفاز على المردود

أخذت عدة كتل بأوزان مختلفة (5، 10، 15، 20) غ من الحفاز المستهلك والمطحون والجاف واذيبت في حجم متساوية (100 مل) من حمض الآزوت 20% حجماً عند الدرجة 60° م وفي زمن تهضيم مقداره 1 ساعة وسجلت النتائج في الجدول (5) ومثلت في الشكل (4).

جدول 5. تأثير نسبة وزن الحفاز على مردود التهضيم (زمن التهضيم ساعة، تركيز حمض الآزوت 20% (حجماً)، حجم الحمض 100 مل، درجة الحرارة 60° م).

حفاز (غ)	كمية النيكل (غ) في 100 مل حمض النتريك 20% (حجماً)	المردود %
5	0.52	90.28
10	1.08	93.75
15	1.64	94.91
20	2.07	89.84
25	2.26	78.47



شكل 4. تأثير نسبة وزن الحفاز إلى حجم الحمض على مردود التهضيم.

5. عملية ترسيب أكسيد النيكل

حضر محلول بإذابة 150 غ من الحفاز المستهلك والمطحون والجاف في 1 لتر من حمض النتريك بتركيز 20% حجماً وفق الشروط المثلى لعملية التهضيم وهي درجة الحرارة 60° م وزمن خلط لمدة 1 ساعة وأجريت عملية الفلترة للمحلول الناتج وتمت عملية الترسيب وفق الطريقة التالية:

رسب النيكل بضبط درجة الحموضة للوسط $pH > 8$ باستخدام محلول كربونات الصوديوم (1 مول). وقد تبين أن

الشروط الممكنة لعملية التهضيم من الناحية الاقتصادية
والمردود.

المراجع

- Addink**, and **Schoonenboom** (1997) Metals as catalysts during the formation and decomposition of Chlorinated Dioxins and Furans in incineration processes. *Air and Waste Management Association* **48**: 101-105.
- Al-Mansi, M**, and **Abdel Monem** (2002) Recovery of Nickel Oxide from spent catalyst. *Waste Management* **22** (1): 85-90.
- IPTS** (1999) The Incineration of Waste in Europe: Issues and Perspectives. **Bontoux, L (ed.)**, *A Report Prepared by Institute for Prospective Technology Studies (IPTS) for the Committee for Environment, Public Health and Consumer Protection of the European Parliament*, European Commission Joint Research Center, Isla de la Cartujia, Sevilla, Italy. Available at: www.ejnct.org/dioxin/eur18717en.pdf
- Cutchev, C** (2002) Catalyst Recycling-an Elegant Loop: Paper presented at the OFIC Conference, Sept.4th 2000 Kuala Lumpur. *Malaysian Oil Sciences and Technology* **11**(1);31-37. Available at: www.mosta.org.my/news/past.shtml
- Cutchev, C** (2002) Catalyst Recycling-an Elegant Loop: Paper presented at the OFIC Conference, Sept.4, 2000 Kuala Lumpur. *Malaysian Oil Sciences and Technology* **11** (1); 31- 37. Available at: www.mosta.org.my/news/past.shtml
- Kojima, M** (1994) *Nickel Recovery from Used Catalysts*. Nikko Fine Products Co Ltd, Japan.
- Shinkarev, V, Fenelonov, V and kuvshinov, G** (2003) Sulfur distribution on the surface of mesoporous nanofibrous carbon. *Carbon* **41** (2): 295-302. Available at: <http://www.ingentaconnect.com/els/00086223/2003/00000041/00000002/art00290>

Ref. No. (2485)

Rec. 01/ 06/ 2008

In – revised form: 24/ 10/ 2008