

Optimization and kinetic study of leaching process in recycling of Ga from waste LED

Majid Maarefvand¹, *Saeed Sheibani², Fereshteh Rashchi²

1- M.Sc., School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran.

2- Associate Professor, School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran.

Citation: Maarefvand M, Sheibani S, Rashchi F. Optimization and kinetic study of leaching process in recycling of Ga from waste LED. Metallurgical Engineering 2020; 23(2): 118-130 <http://dx.doi.org/10.22076/me.2020.119128.1277>

 <http://dx.doi.org/10.22076/me.2020.119128.1277>

ABSTRACT

In this research, the recovery of the gallium from a waste light-emitting diode (LED) was carried out by a hydrometallurgical method. This process involves the chip separation from the LED, oxidation of the chips and gallium leaching in hydrochloric acid medium. Since gallium is present in an insoluble nitride phase in the LED chip, the chip must be separated from the LED, and then an oxidation step is needed to convert the nitride phase to oxide. After these steps, the oxidized chips were subjected to the leaching process. Various variables such as leaching temperature, leaching time and hydrochloric acid concentration have been investigated in the leaching experiments and optimal conditions have been determined. The design of experiment was done through the surface response method. The optimum conditions after performing the experiments and analyzing the final solutions were determined. At optimum leaching conditions of 4 M hydrochloric acid, 93 °C and 120 minutes, the gallium leaching recovery was 91.4%. It can be found that the leaching temperature is the most effective parameter in this process. Further experiments were performed to determine the mechanism and kinetic analysis of the process. These studies showed that at 50 °C, the chemical reaction controls the rate of the leaching process. However, the reaction mechanism was changed to diffusion-controlled as the temperature increases to 65 and 80 °C.

Keywords: Recycling, Gallium, Design of Experiment, Leaching, Kinetics.

Received: 25 December 2019

Accepted: 10 November 2020

■ ■

* *Corresponding Author:*

Saeed Sheibani, PhD

Address: School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran.

Tel: +98 (21) 61114068

E-mail: ssheibani@ut.ac.ir

بهینه‌سازی و مطالعه سینتیکی فرآیند حل‌سازی در بازیابی گالیم از LED مستعمل

مجید معارف‌وند^{۱*}، سعید شیبانی^۲، فرشته رشچی^۲

۱- کارشناس ارشد، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران.

۲- دانشیار، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران.

چکیده

در این پژوهش، بازیافت عنصر گالیم از دیودهای نورافشان (LED) باطله به روش هیدرومتالورژی انجام شده است. مراحل مختلف این فرآیند شامل جداسازی تراشه از لامپ LED، اکسیداسیون تراشه‌ها و حل‌سازی در محیط هیدروکلریک اسید است. از آنجا که گالیم در تراشه لامپ LED به شکل فاز نیتريدی تقریباً نامحلول حضور دارد، تراشه باید ابتدا از لامپ LED جدا شده و اکسیداسیون در راستای تغییر فاز حاوی گالیم (نیتريدی به اکسیدی) انجام شود. پس از این مراحل تراشه‌ها تحت عملیات حل‌سازی قرار گرفتند. در آزمایش‌های حل‌سازی، متغیرهای مختلفی از جمله دمای حل‌سازی، زمان حل‌سازی و غلظت حلال هیدروکلریک اسید مورد بررسی قرار گرفته و شرایط بهینه تعیین شده‌اند. طراحی آزمایش به روش سطح پاسخ انجام شد. پس از انجام آزمایش و آنالیز محلول‌های نهایی، بهترین نتیجه متعلق به آزمایش انجام شده در غلظت ۴ مولار هیدروکلریک اسید، دمای ۹۳ °C و در زمان ۲ ساعت و برابر با ۹۱/۴٪ بازیابی گالیم بدست آمد. با توجه به تحلیل آماری نتایج بدست آمده از آزمایش‌ها، دمای حل‌سازی به عنوان موثرترین متغیر معرفی شد. در ادامه آزمایش‌های تکمیلی به منظور تعیین مکانیزم و تحلیل سینتیکی فرآیند انجام شد. این بررسی‌ها نشان داد که در دمای ۵۰ °C، واکنش شیمیایی، کنترل‌کننده این فرآیند انحلال است. این در حالی است که با افزایش دما به ۶۵ و ۸۰ °C، مکانیزم فرآیند به کنترل شده از طریق نفوذ از فیلم سیال تغییر می‌کند.

واژه‌های کلیدی: بازیابی، گالیم، طراحی آزمایش، حل‌سازی، سینتیک.

دریافت: ۱۳۹۸/۱۰/۰۴ | پذیرش: ۱۳۹۹/۰۸/۲۰

۱. مقدمه

امروزه تولید و استفاده از تجهیزات الکترونیکی به دلیل کاربردهای گسترده‌ی آن‌ها، به‌طور روزافزون در حال افزایش است. این تجهیزات عموماً دارای عمر مفید کوتاهی هستند، بنابراین به سرعت منجر به تولید حجم گسترده‌ای از زباله می‌شوند [۳،۴]. در بین زباله‌های الکترونیکی دیودهای نورافشان^۱ (LED) از مواردی است که تولید آن به سرعت در حال افزایش است و بنابراین در آینده‌ای نزدیک، حجم بالایی از زباله‌ی این لامپ‌ها وجود خواهد داشت. تراشه این لامپ‌ها حاوی نیمه‌هادی نیتريد گالیم است، عنصر گالیم به کار رفته در این تراشه‌ها، یکی از عناصر نسبتاً کمیاب است. گالیم در ساخت آلیاژهای با نقطه ذوب پایین و تولید ترکیبات نیمه‌هادی مختلف مانند نیتريد گالیم و آرسنید گالیم استفاده می‌شود [۵،۶]. به دلیل استفاده از نیمه‌هادی‌های برپایه گالیم در تجهیزات الکترونیکی، مصرف گالیم از دهه ۱۹۷۰ افزایش

بازیافت، عموماً به معنای بازیابی و احیاء مواد از انواع زباله است. به بیان دیگر، بازیافت شامل فرآیندهایی است که در آن‌ها محصولات مستعمل، پس از انجام عملیات مختلف به محصولات جدید با کاربردی متفاوت تبدیل می‌شوند. نیروی محرکه‌ی جریان بازیافت انگیزه‌های اقتصادی و زیست محیطی است. با گسترش قابل‌توجه فعالیت‌های صنعتی در سال‌های اخیر و تأثیرات مخرب آن بر طبیعت و انسان، حفاظت از محیط‌زیست به یک نگرانی جدی جهانی بدل شده است. علاوه بر حفاظت از محیط‌زیست، صرفه اقتصادی بازیافت نیز از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. عوامل متعددی بر جنبه اقتصادی تأثیر گذارند، از این عوامل می‌توان به در دسترس بودن ماده‌ی خام، هزینه‌های مربوط به معدن‌کاری ماده معدنی، حمل و نقل و فرآیندهای استخراج فلزات، که هر یک به نوبه خود انرژی بر هستند، اشاره کرد [۱،۲].

1. Light emitting diodes (LEDs)

* نویسنده مسئول:
دکتر سعید شیبانی

نشانی: تهران، دانشگاه تهران، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد.
تلفن: ۶۱۱۱۴۰۶۸ (۲۱) ۹۸+

پست الکترونیکی: ssheibani@ut.ac.ir

نسبت به پیرومتالورژی ارجحیت دارد. علاوه بر این، تکنیک‌های پیرومتالورژی عموماً در مواقعی به کار گرفته می‌شوند که درصد بالایی از عنصر مورد نظر در ماده اولیه موجود باشد. در نتیجه در مورد بازیافت فلزات از زباله‌ها و ضایعات که درصد کمی از عنصر هدف را دارند، روش‌های هیدرومتالورژی کارآمدتر هستند [۲۰،۲۱]. مرور مطالعات با موضوع بازیافت این ادعا را تایید می‌کند.

مرور مطالعات انجام شده نشان می‌دهد که تاکنون پژوهش‌های بسیار محدودی روی بازیابی گالیم از LED مستعمل انجام گرفته است، و بنابر مقایسه‌ای که بین روش‌های پیرو و هیدرومتالورژی انجام شد، در این پژوهش به مطالعه روی بازیابی گالیم از لامپ‌های LED مستعمل با فرآیند هیدرومتالورژی پرداخته شده است. همچنین در این راستا شرایط فرآیند انحلال، بهینه‌سازی و میزان تاثیرگذاری پارامترهای موثر تعیین شده است. در انتها نیز سینتیک و مکانیزم فرآیند، مورد تحلیل قرار گرفته است.

۲. مواد و روش تحقیق

در این پژوهش از لامپ‌های LED مستعمل به عنوان منبع ثانویه به منظور بازیابی گالیم استفاده شده است. همچنین از هیدروکلریک‌اسید با خلوص ۳۷٪ حجمی ساخت شرکت مرک^۳ به عنوان عامل انحلال و از آب مقطر در راستای تولید غلظت‌های مختلف اسید استفاده شده است. طرح کلی مراحل فرآیند بازیابی در شکل ۱ نشان داده شده است. ابتدا بخش پلیمری لامپ‌های LED طی سوزاندن حذف شده و با انحلال چسب آلی در حلال استون، تراشه از پایه فلزی جدا می‌شود. با توجه به مطالعاتی که در گذشته انجام شده، حلالیت فاز نیتريد گالیم در محیط‌های مختلف، بسیار اندک است [۲۲،۲۳]. بنابراین در مرحله دوم، یک مرحله عملیات حرارتی اکسیداسیون در اتمسفر هوا و بدون حضور اکسیدکننده انجام شده تا فاز نیتريد گالیم با حلالیت کم به فاز اکسید گالیم با حلالیت بیشتر تبدیل شود. عملیات حرارتی اکسیداسیون در کوره مافلی با نرخ افزایش دمای ۱۰ °C/min در ۱۰۰ °C در زمان ۱۵۰ دقیقه انجام شد. پس از انجام عملیات حرارتی اکسیداسیون، تراشه‌ها در محیط هیدروکلریک اسید تحت فرآیند حل‌سازی قرار گرفته‌اند. پیش از انجام آزمایش‌های حل‌سازی و به منظور تعیین مقدار گالیم موجود در تراشه‌ها از روش حل‌سازی در تیزاب سلطانی (مخلوط هیدروکلریک اسید و نیتريك اسید با نسبت ۳ به ۱) استفاده شده و با استفاده از این روش مشخص شد که هر تراشه دارای ۹/۳ µg گالیم است. سپس با استفاده از آزمایش‌های حل‌سازی، تاثیر متغیرهای حل‌سازی، از جمله غلظت اسید، دما و زمان در این مرحله مورد بررسی قرار گرفت. پیشنهاد شرایط آزمایش و همچنین بررسی آماری نتایج آزمایش‌ها

یافته است [۷]. تقریباً ۳۱٪ از مصرف گالیم در امریکا، صرف ساخت لامپ‌های LED می‌شود [۸]. علاوه بر ارزشمند بودن این عنصر، ورود گالیم به محیط زیست مشکلاتی را نیز برای سلامتی انسان به وجود می‌آورد [۹،۱۰]. بنابراین LEDها نیازمند بازیافت هستند. با توجه به توسعه تجهیزات الکترونیک بر پایه عنصر گالیم در سال‌های اخیر، و یافتن مسیری جدید برای استخراج یا بازیافت گالیم از اهمیت فوق العاده‌ای برخوردار شده است. البته ذکر این نکته ضروری به نظر می‌رسد که گالیم عموماً به عنوان محصول جانبی فرآیند تولید آلومینا و روی، استخراج می‌شود [۱۴-۱۱]. اما تامین این عنصر از طریق فرآیندهای بازیافت، می‌تواند به توسعه پایدار کمک کند.

در همین راستا، مطالعات مختلفی بر روی بازیابی گالیم از ضایعات LED انجام شده است. البته توجه به این نکته ضروری است که ضایعات LED به طور کلی در دو گروه LEDهای مستعمل و عبارات تولید شده در حین فرآیند تولید LED دسته بندی می‌شوند. در این راستا در مطالعه‌ای از تکنیک جداسازی متالورژیکی تحت خلاء^۲ به منظور بازیابی گالیم از تراشه‌های LED استفاده شده است. در این روش که یک راه‌کار پیرومتالورژیکی محسوب می‌شود، ترکیب نیتريد گالیم در خلاء و دمای بالا به گالیم و نیتروژن تجزیه شده و گالیم در فاز گازی از ساختار تراشه خارج شده و در ناحیه‌ای با دمای کمتر چگال می‌شود [۱۵]. با استفاده از تکنیک تجزیه در خلاء و دمای بالا مطالعه‌ای دیگر بر روی تراشه‌ها انجام شده که پس از مرحله پیرولیز و تجزیه نیتريد گالیم، از فرآیند حل‌سازی در محیط اگزالیک اسید استفاده شده و بدین ترتیب، یک روش هیدرومتالورژیکی به منظور بازیابی گالیم استفاده شده است [۱۶]. پژوهشی دیگر در سال ۲۰۱۵ توسط سوان و همکاران بر روی عبارات بدست آمده از فرآیند تولید تراشه LED انجام شده است. در این فرآیند پس از یک مرحله عملیات حرارتی اکسیداسیون در حضور کربنات سدیم، حل‌سازی در محیط‌های مختلف اسیدی و قلیایی انجام شده و بهترین نتیجه در محیط هیدروکلریک اسید و برابر ۷۳٪ بازیابی گالیم بدست آمده است [۱۷،۱۸]. علاوه بر این در سال ۲۰۱۸ مطالعه‌ای دیگر توسط چن و همکاران به همین منظور انجام شد. در این روش از تکنیک حل‌سازی تحت فشار و دمای بالا استفاده شده است. در این فرآیند که در محیط هیدروکلریک اسید انجام شده، فشار و دمای حل‌سازی به ترتیب برابر ۲۳ اتمسفر و ۲۲۰ °C انتخاب و تنظیم شده‌اند. در این شرایط گالیم موجود در عبارات تراشه تقریباً به طور کامل بازیابی شده است [۱۹].

از آنجا که روش‌های هیدرومتالورژی در مقیاس‌های کوچک (مانند فرآیندهای بازیافت) کاربرد بیشتری دارند، انجام چنین فرآیندهایی توسط روش‌های هیدرومتالورژی

3. Merck

2. vacuum metallurgy separation (VMS)

پس از انجام آزمایش‌های حل‌سازی و یافتن شرایط بهینه، آزمایش‌هایی در راستای بررسی سینتیکی و تعیین مکانیزم این فرآیند انجام شده است. با توجه به این هدف، چهار دمای مختلف ۳۵، ۵۰، ۶۵ و ۸۰ °C برای انجام آزمایش‌های سینتیکی انتخاب شده‌اند. در هر دما آزمایش حل‌سازی با حجم محلول ۵۰۰ ml در غلظت ۲ مولار هیدروکلریک اسید آغاز شده و در زمان‌های ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۸۰، ۲۴۰ و ۴۲۰ دقیقه نمونه‌هایی به حجم ۱۰ ml از محلول جدا شده و به کمک آنالیز ICP میزان بازیابی گالیم در هر زمان تعیین می‌شود. با توجه به اینکه حجم نمونه‌ها در مقایسه با حجم محلول تقریباً ناچیز است، از تغییرات به‌وجود آمده در نتیجه‌ی آزمایش به علت تغییر حجم محلول صرف نظر شده است. لازم به ذکر است سرعت همزدن و نسبت جامد به مایع ثابت و به ترتیب برابر ۷۰۰ دور بر دقیقه و ۳ گرم بر لیتر در نظر گرفته شده است.

در این پژوهش، به منظور شناسایی ترکیب‌ها و فازهای موجود از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) مدل Philips-X'pert با لامپی از جنس مس و تابش K_{α} با طول موج ۱/۵۴۷۸۱ آنگستروم استفاده شد. علاوه بر این، میکروساختار نمونه‌ها توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبش میدانی (SEM) مدل Camscan MV2300 مجهز به دستگاه آنالیز انرژی طیف پرتو ایکس (EDX) مدل Oxford instruments-model 7538 مورد بررسی قرار گرفت.

۳. نتایج و بحث

مشخصه‌یابی ساختاری و میکروساختاری اولیه

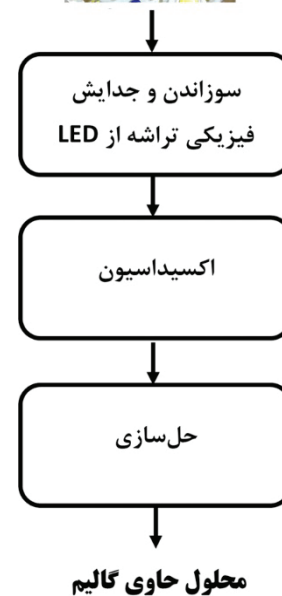
تراشه شامل اکسید آلومینیوم به عنوان زیرلایه است که نیتريد گالیم به عنوان نیمه هادی بر روی آن پوشش داده شده است. شکل ۲ تصویر SEM از سطح مقطع تراشه را نشان می‌دهد، که ضخامت نیتريد گالیم پوشش داده شده در محدوده ۳ تا ۵ میکرومتر متغیر است. تراشه استفاده شده در این پژوهش دارای سطح مقطعی مربعی شکل به ضلع ۱ میلی‌متر و با ضخامت ۱۰۰ میکرومتر است. جرم هر تراشه تقریباً ۰/۰۰۰۴ گرم اندازه‌گیری شد.

به منظور شناخت بیشتر ساختار و میکروساختار ماده اولیه، آنالیز XRD و SEM روی تراشه‌های LED قبل و بعد از عملیات حرارتی اکسیداسیون انجام شد که نتایج آن در شکل ۳ نشان داده شده است. مقایسه الگوهای XRD در شکل ۳-الف نشان می‌دهد که فاز اصلی در سطح تراشه که قبل از اکسیداسیون نیتريد گالیم است در طی عملیات حرارتی در دمای ۱۱۰۰ °C به فاز اکسید گالیم تبدیل شده است. البته، الگوی پراش اکسید آلومینیوم نیز در این شکل دیده می‌شود.

در این پژوهش، توسط روش‌های طراحی آزمایش^۴ انجام شده است. متغیرهای غلظت حلال هیدروکلریک اسید، زمان و دمای حل‌سازی به منظور بررسی و تعیین شرایط بهینه انتخاب شده‌اند. انتخاب سطوح بر اساس آزمون‌های تجربی اولیه قبلی در آزمایشگاه بوده است. به طوری که متغیر غلظت حلال در محدوده ۱ و ۴ مولار، زمان حل‌سازی بین ۱۵ تا ۱۲۰ دقیقه و دمای حل‌سازی در محدوده ۲۵ و ۹۳ °C انتخاب شده است.

طراحی آزمایش توسط نرم افزار Design Expert و تحت الگوی رویه پاسخ با طراحی دی - اپتیمال^۵ انجام شده است. به منظور تعیین حالت بهینه حل‌سازی، تعداد بیست آزمایش توسط نرم‌افزار پیشنهاد شد. درصد بازیابی گالیم به عنوان مقدار پاسخ فرآیند انتخاب شد. در تمامی آزمایش‌های حل‌سازی سرعت همزدن و نسبت جامد به مایع ثابت و به ترتیب برابر ۷۰۰ دور بر دقیقه و ۳ گرم بر لیتر در نظر گرفته شد، علاوه بر این، حجم محلول مورد آزمایش، ثابت و برابر ۵۰ ml انتخاب شده است. به منظور اندازه‌گیری غلظت یون گالیم در محلول‌ها از آنالیزگر طیف‌سنجی نشری پلاسمای جفت شده القایی (ICP-OES) مدل varian 720-es ساخت شرکت Agilent استفاده شده است.

LED مستعمل



شکل ۱. طرح کلی فرآیند بازیابی گالیم از LED مستعمل.

7. X-ray Diffraction

8. Scanning Electron Microscopy

9. Energy Dispersive X-ray

4. Design of Experiment technics

5. D-optimal

6. Inductively coupled plasma optical emission spectrometry

می‌تواند باعث افزایش تخلخل و واکنش‌پذیری فاز حاوی گالیم شود. این تغییرات در تصویر با بزرگنمایی بالاتر در شکل ۳-ب دیده می‌شود. در نتیجه عوامل مختلفی از جمله استحاله نیتریدی به اکسیدی، تبدیل فاز تک کریستال به پلی کریستال و افزایش تخلخل ساختار به افزایش نرخ انحلال طی فرآیند اکسیداسیون کمک می‌کنند.

بهینه‌سازی حل‌سازی

پس از عملیات حرارتی اکسیداسیون و ایجاد تحول و استحاله در فاز حاوی گالیم، فرآیند حل‌سازی و بازیابی گالیم از تراشه‌های اکسید شده در محیط هیدروکلریک اسید انجام شد. شرایط انجام آزمایش‌های این مرحله و نتایج بازیابی گالیم در جدول ۱ آورده شده است. مشخص می‌شود که بهترین نتیجه بازیابی گالیم در مقادیر بیشینه متغیرها و در آزمایش شماره ۳ (غلظت هیدروکلریک اسید: ۴ مولار، زمان: ۲ ساعت و دمای جوش محلول (۹۳ °C)) برابر ۹۱/۴٪ بدست آمده است.

بر اساس هدف پژوهش یعنی بهینه‌سازی شرایط رسیدن به بازیابی حداکثری گالیم از تراشه‌ها، طراحی مدلی با در نظر گرفتن سطوح مختلف فاکتورها مد نظر است. در این راستا، به منظور تحلیل آماری نتایج، آنالیز واریانس^{۱۰} در جدول ۲ آورده شده است. در جدول آنالیز واریانس مقدار p-value کمتر از ۰/۰۵ نشان می‌دهد که پارامتر مورد بررسی در مدل دارای اهمیت است و مقادیر بالاتر از ۰/۱ نشان از عدم اهمیت دارد. با توجه به تحلیل‌های انجام شده، مدلی که با داده‌های بدست‌آمده از آزمایش‌ها تطابق بهتری دارد، تابع لگاریتمی (در مبنای ۱۰) است. در این مدل پارامترهای غلظت محلول، زمان و دمای حل‌سازی و برهمکنش دما و زمان، فاکتورهای با اهمیت در این مدل به شمار می‌روند. در مجموع نیز مقدار ۵۱/۹۴ برای F value و ۰/۰۰۰۱ < برای P value با اهمیت بودن مدل پیشنهادی را تایید می‌کند. از طرف دیگر p-value برای نقصان از برازش^{۱۱} برابر ۰/۱۱۳۵ بدست آمده و نشان از عدم اهمیت این پارامتر دارد.

با توجه به نتایج بدست آمده از جدول آنالیز واریانس مدلی که در رابطه ۱ آورده شده، دارای انطباق مناسبی با داده‌های تجربی است. در این رابطه غلظت اسید، دما و زمان حل‌سازی به ترتیب توسط A، B و C مشخص شده‌اند. بنابراین AB، برهمکنش غلظت محلول و دما و BC، برهمکنش دما و زمان را نشان می‌دهد. همانطور که از رابطه مشخص است، دمای حل‌سازی بیشترین تاثیر را بر نرخ بازیابی گالیم دارد.

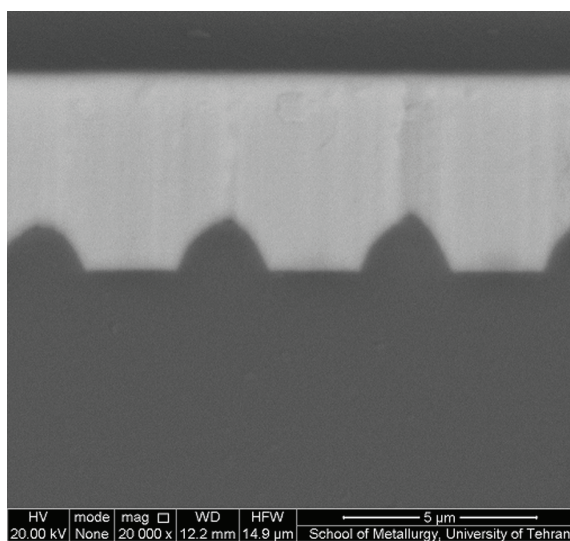
رابطه (۱)

$$\log(\%Ga \text{ recovery}) = \log(\%Ga \text{ recovery})$$

$$= 1.09 + 0.11A + 0.45B + 0.21C + 0.090AB + 0.18BC$$

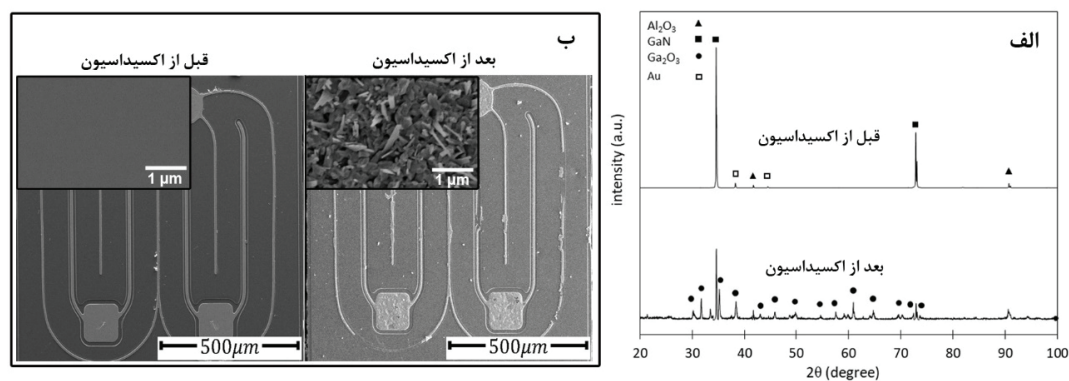
10. Analysis of variance (ANOVA)

11. Lack of fit



شکل ۲. تصویر SEM از سطح مقطع تراشه (پوشش نیتريد گاليم روی اكسيد آلومينيوم).

که ارتفاع پیک‌های این الگو نسبتاً کم بوده و در اثر عملیات حرارتی نیز تغییر چندانی نکرده است (اکسید آلومینیوم به عنوان زیرلایه در تراشه حضور دارد). این موضوع نشان می‌دهد که نفوذ پرتو ایکس در این نمونه نسبتاً کم است و تقریباً پرتو ایکس به زیرلایه نفوذ نکرده است. با توجه به مطالعات گذشته اشعه ایکس کمتر از ۴ میکرومتر در نیتريد گالیم نفوذ میکند [۲۴]. علاوه بر این، الگوی پراش اشعه ایکس طلا نیز در نتیجه آنالیز XRD وجود دارد (عنصر طلا وظیفه هدایت جریان الکتریسیته را بر عهده دارد). علاوه بر الگوهای XRD، تصاویر SEM سطح تراشه، قبل و بعد از اکسیداسیون به همراه تصاویر با بزرگنمایی بیشتر از سطح در شکل ۳-ب آورده شده است. مقایسه تصاویر سطح تراشه قبل و بعد از اکسیداسیون، ایجاد تغییرات ظاهری در سطح تراشه را طی این فرآیند تایید می‌کند. فاز نیتريد گالیم که در سطح تراشه حضور دارد، یک فاز تک کریستال است [۱۸]. که با توجه به تصاویر تهیه شده از سطح تراشه (۲-ب)، به یک فاز پلی کریستال (اکسید گالیم)، پس از اکسیداسیون تبدیل شده است. در طی فرآیند اکسیداسیون تراشه، ساختار پوشش در سطح، از یک لایه نازک با ترکیب شیمیایی نیتريد گالیم به ذرات اکسید گالیم که در سطح تراشه حضور دارند، تغییر کرده است. این در حالی است که ذرات اکسید گالیم تشکیل یک صفحه می‌دهند اما به شکل مجزا در سطح حضور دارند و پس از اکسید شدن، ذرات اکسید گالیم در سطح دیده می‌شوند (تصویر گوشه شکل ۳-ب پس از اکسیداسیون)، که به منظور بررسی سینتیکی فرآیند انحلال، فرض کروی بودن ذرات در نظر گرفته می‌شوند. علاوه بر تبدیل یک ساختار تک کریستال به پلی کریستال، خروج گاز نیتروژن همزمان با فرآیند اکسیداسیون (تبدیل نیتريد گالیم به اکسید گالیم)



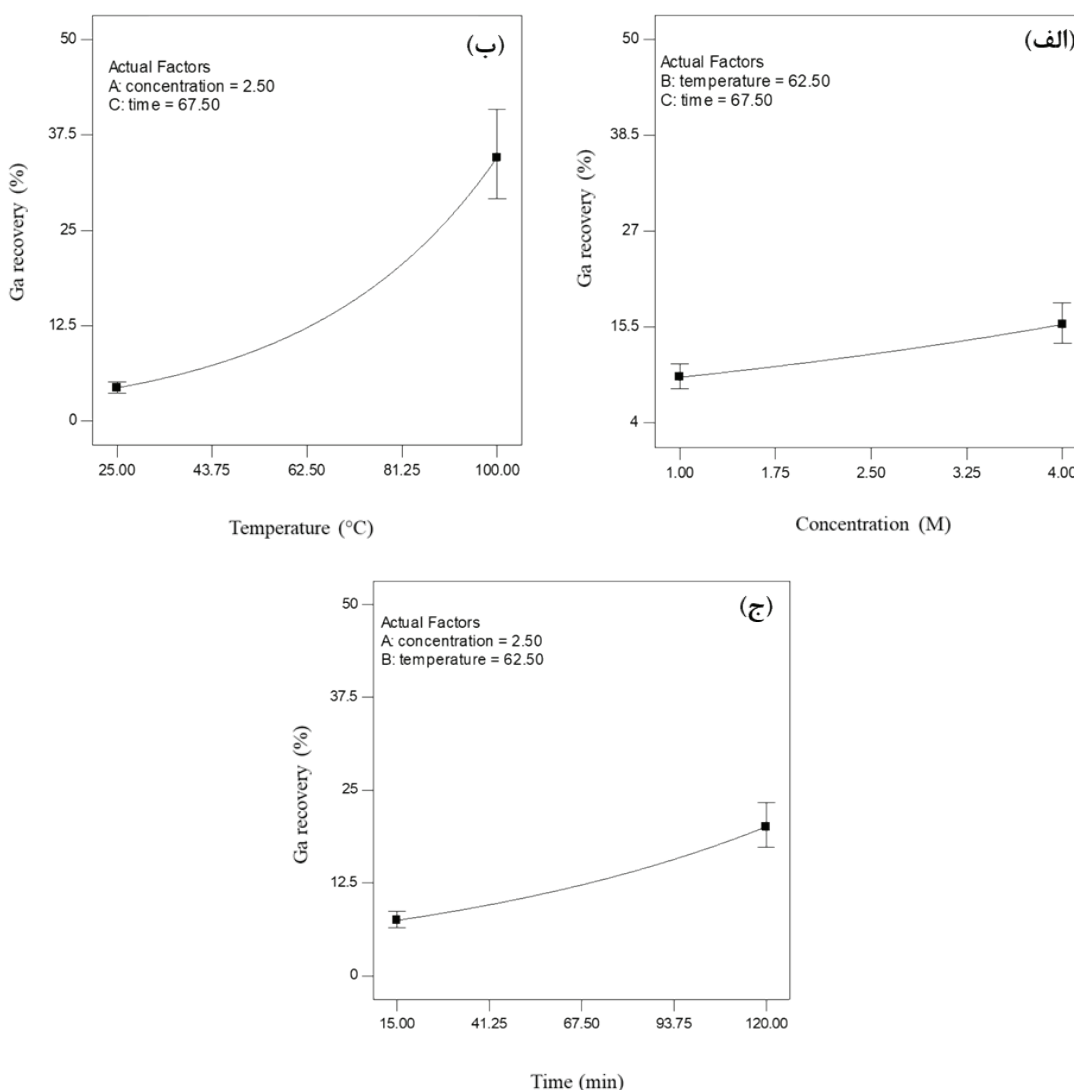
شکل ۳. الف) الگوهای XRD و ب) تصاویر SEM تراشه‌ها قبل و بعد از اکسیداسیون.

جدول ۱. نتایج بازیابی گالیم در آزمایش‌های حل‌سازی تحت غلظت اسید، دما و زمان‌های مختلف.

شماره آزمایش	متغیرها			پاسخ بازیابی گالیم (%)
	زمان (دقیقه)	دما (°C)	غلظت اسید (مولار)	
۱	۵۷	۳۱	۲/۲	۵/۹
۲	۵۵	۷۰	۴/۰	۱۴/۵
۳	۱۲۰	۹۳	۴/۰	۹۱/۴
۴	۵۶	۷۳	۲/۲	۹/۷
۵	۱۵	۳۳	۴/۰	۴/۳
۶	۱۲۰	۶۸	۲/۲	۱۶/۱
۷	۱۲۰	۳۳	۱/۰	۶/۵
۸	۱۵	۵۳	۱/۰	۴/۸
۹	۸۲	۹۴	۱/۰	۲۶/۹
۱۰	۱۵	۵۳	۲/۹	۷/۰
۱۱	۱۲۰	۶۴	۳/۷	۲۷/۴
۱۲	۱۲۰	۳۳	۴/۰	۷/۵
۱۳	۱۵	۳۳	۴/۰	۴/۸
۱۴	۵۷	۶۹	۴/۰	۲۱/۰
۱۵	۸۶	۹۵	۲/۸	۸۲/۳
۱۶	۱۲۰	۳۱	۴/۰	۷/۵
۱۷	۱۲۰	۳۳	۱/۰	۶/۵
۱۸	۱۵	۸۹	۱/۰	۶/۵
۱۹	۱۵	۹۳	۳/۰	۱۴/۰
۲۰	۱۲۰	۹۳	۴/۰	۹۰/۳

جدول ۲. جدول آنالیز واریانس انحلال گالیم.

عامل	مقدار P	مقدار F	حداقل مربعات	درجه آزادی	مجموع مربعات	با اهمیت
مدل	< ۰/۰۰۰۱	۵۱/۹۴	۰/۶۷	۵	۳/۳۵	
A-غلظت	۰/۰۰۶۶	۱۰/۱۶	۰/۱۳	۱	۰/۱۳	
B-دما	< ۰/۰۰۰۱	۱۲۳/۹۴	۱/۶۰	۱	۱/۶۰	
C-زمان	< ۰/۰۰۰۱	۴۰/۶۰	۰/۵۲	۱	۰/۵۲	
AB	۰/۰۹۳۱	۳/۲۵	۰/۰۴۲	۱	۰/۰۴۲	
BC	۰/۰۰۳۳	۱۲/۵۳	۰/۱۶	۱	۰/۱۶	
باقیمانده	۰/۱۱۳۵	۴/۷۳	۰/۰۱۳	۱۴	۰/۱۸	
بدون اهمیت						
نقصان از برازش			۰/۰۱۶	۱۱	۰/۱۷	
خطای محض			۰/۰۰۳۲۷۵	۳	۰/۰۰۹۸۲۴	



شکل ۴. نمودار تاثیر فاکتور الف - غلظت هیدروکلریک اسید، ب- دما و ج - زمان بر مقدار بازیابی گالیم در نقاط مرکزی سایر فاکتورها.

همبستگی پیش‌بین^{۱۵} قابلیت پیش‌بینی پاسخ در مدل را در محدوده‌ی خارج از بازه‌ی انجام آزمایش مشخص می‌کند. در این مدل مقدار این معیار (۰/۹۱۴۲) نیز، مقداری بالا و قابل اعتماد است.

با توجه به مدل پیشنهادی در رابطه ۱ مشخص است که تمامی فاکتورها اعم از دما، زمان و غلظت حلال هیدروکلریک اسید در مدل دارای ضریبی مثبت هستند. این نشان‌دهنده‌ی تاثیر مثبت این فاکتورها بر روی مقدار پاسخ است. علاوه بر تاثیر مثبت فاکتورها به تنهایی، بر همکنش‌های موثر بر پاسخ (برهمکنش غلظت محلول و دمای حل‌سازی و برهمکنش دما و زمان حل‌سازی) نیز دارای ضرایب مثبت و در نتیجه تاثیر مثبت بر روی پاسخ هستند. در ادامه به بررسی و تحلیل تاثیر فاکتورها پرداخته می‌شود. نحوه‌ی تاثیر پارامترهای مختلف در نمودارهای شکل ۴ آورده شده است. شکل‌های ۴-الف،

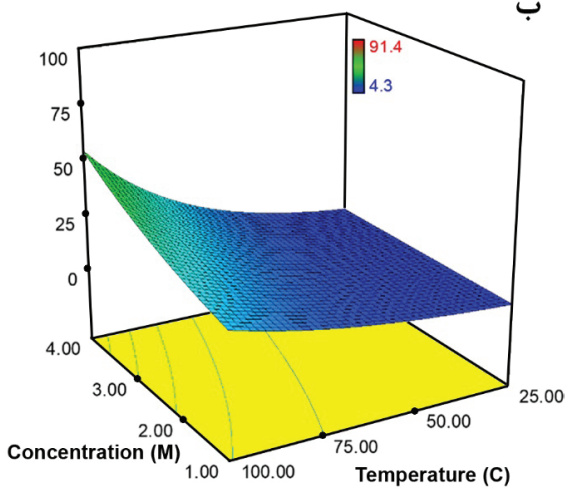
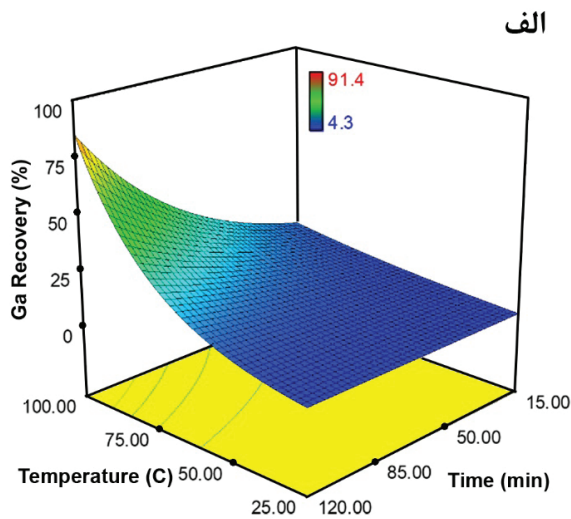
از دیگر موارد حائز اهمیت در معرفی مدل مناسب به منظور پیش‌بینی نتایج حاصل از آزمایش‌های تجربی، ضرایب همبستگی^{۱۲} مدل است. در بررسی این ضرایب، هرچه این اعداد به مقدار یک نزدیک‌تر باشد، نشان از بالاتر بودن صحت و مطابقت مدل است. ضریب همبستگی^{۱۳} در این مدل برابر ۰/۹۴۸۹ بوده که میزان بالای مطابقت داده‌ها با مدل پیشنهادی را نشان می‌دهد. در تعیین ضریب همبستگی، تنها تاثیر فاکتورهای مستقل در نظر گرفته می‌شود، اما در ضریب همبستگی تعدیل شده^{۱۴}، تاثیر فاکتورهای غیر مستقل و برهمکنش‌ها نیز در نظر گرفته می‌شوند. به طور کلی ضریب همبستگی تعدیل شده قابل اعتمادتر است و مقداری مناسب و نزدیک به یک (۰/۹۳۰۶) دارد. علاوه بر این دو معیار، ضریب

12. Coefficient of Determination

13. R-squared

14. Adj R-Squared

15. Pred R-squared



شکل ۵. نمودار رویه سه بعدی تاثیر تغییر همزمان الف-دما و زمان (در نقطه مرکزی غلظت ۲/۵ M) و ب-غلظت و دما بر روی بازیابی گالیم (در نقطه مرکزی زمان حل سازی ۶۷/۵ دقیقه).

سینتیک حل‌سازی

پس از انجام آزمایش‌های حل‌سازی، در راستای یافتن نحوه تاثیر پارامترهای مختلف، آزمایش‌هایی با رویکرد تعیین مکانیزم انجام فرآیند انحلال گالیم انجام شده است، که در ادامه به شرح و بررسی این آزمایش‌ها در راستای بررسی مکانیزم‌های پیشرفت و تعیین مدل سینتیکی فرآیند پرداخته خواهد شد. فرآیندهای شیمیایی از مکانیزم‌ها و مدل‌های مختلفی تبعیت می‌کنند، به منظور تحلیل فرآیندهای حل‌سازی به عنوان یکی از واکنش‌های ناهمگن^{۱۶}، می‌توان مدل تبدیل پیش‌رونده^{۱۷} و یا مدل هسته کاهنده^{۱۸} را در نظر گرفت. این در حالی است که مدل هسته کاهنده خود به دو

۴-ب و ۴-ج به ترتیب نشان‌دهنده نحوه تاثیر غلظت حلال، دما و زمان حل‌سازی بر روی میزان بازیابی گالیم است. این نمودارها، تاثیر یک متغیر را در نقاط مرکزی دو متغیر دیگر نشان می‌دهند. با توجه به این نمودارها، مشخص است که متغیرهای مورد بررسی (غلظت حلال هیدروکلریک اسید، زمان و دمای حل‌سازی)، همگی دارای تاثیر مثبت بر روی مقدار پاسخ (درصد بازیابی گالیم) هستند. البته همانطور که در بخش قبل گفته شد، این نکته با توجه به رابطه ۱ نیز مشخص است. علاوه بر این، مقایسه نمودارها نشان می‌دهد که تاثیر دمای حل‌سازی بر روی مقدار پاسخ از دو متغیر دیگر به مراتب بیشتر است. نکته مورد توجه دیگر این است که با توجه به نمودار شکل ۴-ب، مشخص است که با افزایش دما شیب نمودار نیز افزایش می‌یابد. این نکته نشان می‌دهد که در دماهای بالاتر تاثیر تغییر دما تشدید می‌شود. به این نکته در ادامه پرداخته می‌شود.

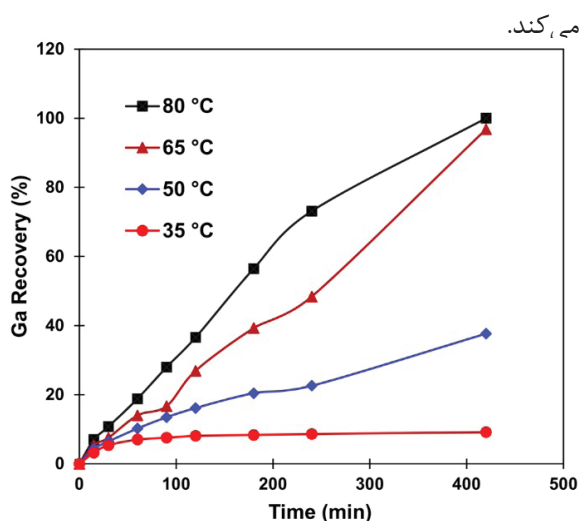
شکل ۵، رویه سه بعدی پاسخ مربوط به تغییر همزمان دما و زمان (شکل ۵-الف) و تغییر همزمان غلظت و دما (شکل ۵-ب) را نشان می‌دهد. در این راستا شکل ۵-الف به خوبی نشان می‌دهد که در دمای بالاتر، تاثیر تغییر زمان بر روی بازیابی گالیم به مراتب بیشتر است، البته عکس این مطلب نیز صادق است و در زمان‌های طولانی‌تر، تغییر دما تاثیر بیشتری بر روی مقدار پاسخ دارد. البته در تصویر رویه سه بعدی پاسخ در شکل ۵-ب دیده می‌شود که تاثیر برهمکنش غلظت و دما بر روی پاسخ (بازیابی گالیم) کمتر از برهمکنش میان دما و زمان حل‌سازی است. با این وجود با توجه به شکل ۵-ب تاثیر تغییر غلظت محلول در دمای بالاتر تشدید می‌شود و بالعکس. با توجه به نمودار تاثیر دما بر روی بازیابی گالیم در شکل ۴-ب، دیده می‌شود که با افزایش دما شیب این نمودار زیاد می‌شود. به بیان دیگر با افزایش دما تاثیر تغییر دما تشدید می‌شود. دلیل این پدیده می‌تواند، مکانیزم پیشرفت فرآیند باشد که در ادامه مورد بررسی قرار می‌گیرد. علاوه بر این، این پدیده می‌تواند توجیهی برای وجود برهمکنش‌ها باشد.

از آنجا که فاکتورهای مختلف مورد بررسی در این پژوهش (غلظت محلول هیدروکلریک اسید، دما و زمان حل‌سازی) همگی دارای تاثیر مثبت بر روی مقدار بازیابی گالیم هستند. بنابراین در حالت بهینه‌ای که توسط نرم‌افزار پیشنهاد می‌شود نیز، بیشینه مقادیر برای متغیرهای مختلف انتخاب شده و شرایط بهینه بدین ترتیب توسط نرم‌افزار پیشنهاد شده است. هیدروکلریک اسید با غلظت ۳/۹ مولار، دمای ۹۲ °C و زمان ۱۱۹ دقیقه. مقدار پیش‌بینی شده توسط مدل برای بازیابی گالیم در این شرایط برابر ۹۲٪ است. پس از انجام آزمایش حل‌سازی که به منظور تایید مدل پیش‌بین انجام و سه مرتبه تکرار شده، به طور میانگین مقدار بازیابی گالیم ۹۱٪ بدست آمده است. بنابراین نتایج حاصل از آزمایش تجربی، نتایج پیش‌بینی شده را به شکل قابل قبولی تایید می‌کند.

16. Heterogeneous

17. Progressive-conversion model (PCM)

18. Shrinking unreacted-core model (SCM)



شکل ۶. تغییرات بازیابی گالیم برحسب زمان تحت شرایط غلظت هیدروکلریک اسید برابر ۲ مولار، نسبت جامد به مایع ۳ گرم بر لیتر و سرعت همزدن ۷۰۰ دور بر دقیقه.

با توجه به اینکه پیشرفت واکنش در دمای 35°C بسیار اندک و در حدود ۱۰٪ است، نمی‌توان از داده‌های بدست آمده در این دما به منظور تعیین مکانیزم فرآیند استفاده کرد. ولی از داده‌های بدست آمده از آزمایش‌های انجام شده در دماهای 50°C ، 65°C و 80°C برای تعیین مکانیزم فرآیند استفاده شده است. در ابتدای بررسی سینتیکی لازم است که مدل پیشرفت واکنش را تعیین کنیم، به همین منظور، تصاویری از سطح تراشه‌ها پس از فرآیند حل‌سازی تهیه شده است که به کمک آن‌ها می‌توان مدل پیشرفت واکنش را تعیین کرد. یکی از این تصاویر، به همراه نقشه عنصری آلومینیوم و اکسیژن، در شکل ۷ دیده می‌شود. از آنجا که زیرلایه در تراشه یک فاز نامحلول (اکسید آلومینیوم) است، با پیشرفت فرآیند حل‌سازی فاز اکسید گالیم حل شده و فاز اکسید آلومینیوم پدیدار می‌شود. در مناطقی که اکسید گالیم حل شده، هیچ گونه فاز ثانویه‌ای دیده نمی‌شود، به عبارت دیگر هیچ لایه پسماندی باقی نمانده است. به همین دلیل (نبود لایه پسماند) باید از مدل ذرات کروی کوچک شونده به منظور تعیین مکانیزم، در این فرآیند استفاده کرد.

در شکل ۲- ب ذرات اکسید گالیم تشکیل شده از اکسیداسیون نیتريد گالیم دیده می‌شوند. این ذرات که به صورت مجزا در سطح تراشه اکسید شده حضور دارند، به طور انفرادی در فرآیند انحلال شرکت کرده و به همین دلیل به منظور بررسی سینتیکی از مدل ذرات کروی کوچک شونده استفاده شده است. لازم به ذکر است در بررسی‌های سینتیکی، ذراتی که به طور مجزا در فرآیند شرکت می‌کنند به عنوان معیار برای تعیین مکانیزم به کار می‌روند. حتی اگر این ذرات، خود در داخل بخشی بزرگتر با شکل هندسی متفاوت مانند کره، صفحه و غیره باشند. به عنوان مثال در

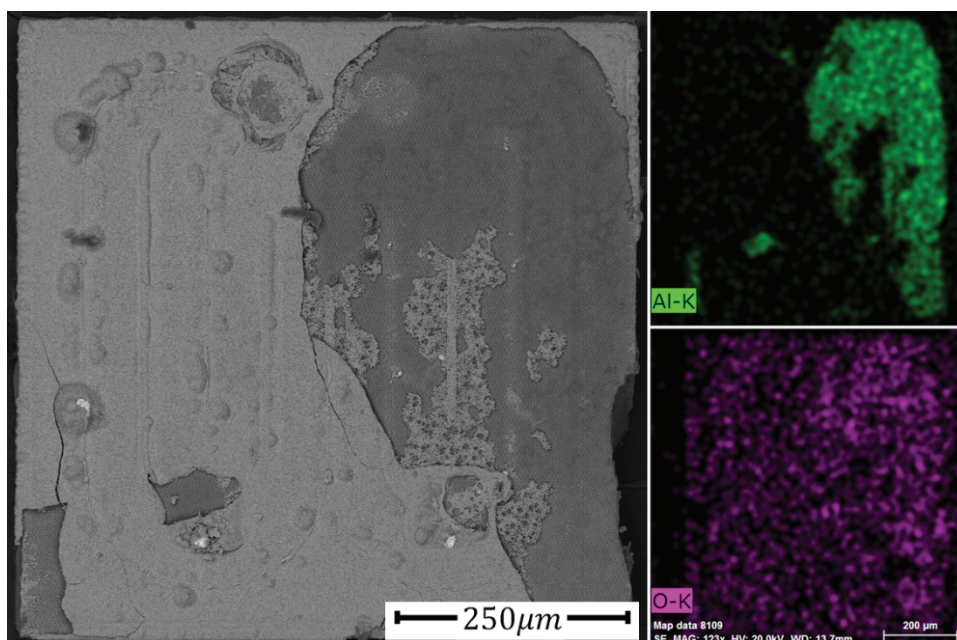
زیر مدل ذرات کروی با اندازه ثابت^{۱۹} و مدل ذرات کروی کوچک شونده^{۲۰}، که به ترتیب وابسته به وجود و یا عدم وجود لایه خاکستر^{۲۱} است، تقسیم می‌شود [۲۵]. روش‌های متعددی به منظور تعیین مدل پیشرفت واکنش وجود دارد. با توجه به مطالبی که بیان شد، در تحلیل نتایج آزمایش‌های سینتیکی و تعیین مکانیزم حاکم بر فرآیند از دو روش تک مکانیزم (روش سنتی) و روش مکانیزم‌های همزمان که توسط ناظمی و همکاران [۲۶] ارائه شده، استفاده شده است.

در راستای تعیین مکانیزم انحلال، آزمایش‌های تحلیل سینتیکی انجام شد. که در ادامه نتایج این آزمایش‌ها آورده شده است. آزمایش‌های سینتیک در چهار دمای 35°C ، 50°C ، 65°C و 80°C انجام شده است. به طوری که در هر دما آزمایش‌هایی با زمان‌های متفاوت انجام شده است. در تمام آزمایش‌های سینتیک، غلظت هیدروکلریک اسید برابر ۲ مولار، نسبت جامد به مایع ۳ گرم بر لیتر و سرعت همزدن ۷۰۰ دور بر دقیقه انتخاب شده است. نتایج آزمایش‌های سینتیکی در شکل ۶ دیده می‌شود. تاثیر قابل توجه تغییر دما بر روی سینتیک فرآیند حل‌سازی گالیم در این شکل به خوبی قابل مشاهده است. سینتیک فرآیند در دمای 80°C نسبتاً سریع است و پس از گذشت نزدیک به ۳ ساعت بیش از ۵۰٪ از گالیم بازیابی شده است، و پس از ۷ ساعت، فرآیند خاتمه یافته و تمامی گالیم بازیابی شده است، البته احتمال دارد که فرآیند در زمان کمتری پایان یافته باشد ولی از آنجا که آزمایشی با زمان بین ۴ و ۷ ساعت انجام نشده است، نمی‌توان با قطعیت در این مورد نظر داد. سینتیک این فرآیند در دمای 65°C از دمای 80°C آهسته‌تر است، به گونه‌ای که پس از گذشت ۴ ساعت، درصد بازیابی همچنان کمتر از ۵۰٪ است و در نهایت و در حالی که آزمایش به مدت ۷ ساعت انجام شده، بیش از ۹۰٪ از گالیم بازیابی شده است. دمای دیگری که سینتیک فرآیند حل‌سازی گالیم در آن بررسی شده، دمای 50°C است، که سینتیک انجام فرآیند حل‌سازی به مراتب از دو دمای دیگر کمتر است به طوری که بازیابی گالیم پس از گذشت ۷ ساعت اندکی کمتر از ۴۰٪ است. چهارمین و آخرین دمای مورد بررسی، 35°C است. سینتیک در این دما بسیار آهسته است و بازیابی گالیم در زمان ۷ ساعت، حتی به ۱۰٪ نیز نمی‌رسد. اما نکته مورد توجه در این دما این است که شیب نمودار پس از ۲ ساعت، بسیار کم است، به طوری که در فاصله‌ی زمانی ۲ تا ۷ ساعت، واکنش نزدیک به ۱٪ پیشروی می‌کند که بیانگر حد حلالیت بسیار کم در این دما بوده است. به منظور اطمینان از اینکه حلالیت در این دما ناچیز است، یک آزمایش با زمان ۲۴ ساعت انجام شده است. بازیابی گالیم در این آزمایش اندکی بیش از ۱۰٪ است که این نتیجه، حد حلالیت اندک در دمای 35°C را تایید

19. Constant size spherical particles

20. Shrinking spherical particles

21. Ash



شکل ۷. تصویر SEM سطح تراشه LED پس از فرآیند حل سازی به همراه نقشه عنصری آلومینیوم و اکسیژن.

سیالی که ذره‌ی حل شونده را محاصره کرده است، به عنوان مرحله کنترل کننده فرض می‌شود. با در نظر گرفتن این فرض رابطه بین زمان و میزان پیشرفت واکنش به شکل رابطه ۳، بدست می‌آید که t زمان سپری شده در آزمایش، τ زمان لازم برای اتمام فرآیند و X مقدار کسری پیشرفت واکنش است [۲۵].

رابطه (۳)

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X)^{2/3}$$

در روش تحلیل تک مکانیزم، با توجه به معادلات رابطه‌ی زمان و میزان پیشرفت واکنش، به منظور تعیین مکانیزم حاکم بر فرآیند، عبارت سمت راست این معادلات را به عنوان تابعی از زمان رسم می‌کنیم. در صورت انتخاب مکانیزم صحیح، این تابع یک خط با شیب ثابت را نشان می‌دهد. در همین راستا، نقاط متناظر با آزمایش‌های انجام شده در دماهای مختلف متناسب با مکانیزم نفوذ از فیلم سیال به همراه برازش خطی این نقاط در شکل ۸-الف و نقاط متناسب با مکانیزم کنترل شده با واکنش شیمیایی به همراه برازش خطی این نقاط، در شکل ۸-ب نشان داده شده است. با مقایسه ضرایب همبستگی برازش خطی نمودارها مشخص می‌شود که در دمای 50°C مکانیزم کنترل شده با واکنش شیمیایی حاکم است و واکنش شیمیایی محدود کننده فرآیند حل سازی است. اما برخلاف دمای 50°C در دماهای 65°C و 80°C مقایسه‌ی ضرایب همبستگی، نفوذ از فیلم سیال را به عنوان مرحله محدود کننده معرفی کرده و تایید می‌کند که در این دو دما مکانیزم نفوذی حاکم است. البته ممکن است محدوده بسیار کوچکی کنترل مخلوط هم وجود داشته است که با توجه به

مطالعه‌ای که توسط گو و همکاران [۲۷] بر روی سینتیک و مکانیزم احیای گندله توسط گاز هیدروژن انجام شده است، ذراتی که در فرآیند شرکت می‌کنند، خود جزیی از یک حجم بزرگتر (گندله) هستند که البته ابعاد و شکل گندله در محاسبه و تعیین مکانیزم فرآیند تأثیری نداشته و مورد توجه نیست. در بررسی انحلال گالیم از تراشه اکسید شده نیز ذرات شرکت کننده در فرآیند، خود جزء کوچکی از یک ذره بزرگتر (یک صفحه در سطح تراشه) هستند.

از آنجا که در مدل ذرات کروی کوچک شونده، لایه پسماند (معادل با خاکستر) روی ذرات وجود ندارد، بنابراین مکانیزم نفوذ از لایه خاکستر نمی‌تواند کنترل کننده فرآیند باشد. در نتیجه مکانیزم کنترل کننده فرآیند یکی از دو حالت کنترل شده با واکنش شیمیایی^{۲۲} یا کنترل شده با نفوذ از فیلم سیال^{۲۳} است که در ادامه توضیح داده می‌شود. در مکانیزم کنترل شده با واکنش شیمیایی، روابط بین زمان و پیشرفت واکنش به صورت رابطه ۲ بدست می‌آید که t زمان سپری شده در آزمایش، τ زمان لازم برای اتمام فرآیند و X مقدار کسری پیشرفت واکنش است. به بیان دیگر مقدار X از تقسیم میزان گالیم حل شده (موجود در محلول) بر میزان گالیم در تراشه‌ها (مقدار به دست آمده از آزمایش با تیزاب سلطانی) بدست می‌آید.

رابطه (۲)

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X)^{1/3}$$

در مکانیزم کنترل شده با نفوذ از فیلم سیال، نفوذ از

22. Chemical reaction

23. Gas film diffusion controls

تا به این‌جا، بررسی آزمایش‌هایی که به منظور تحلیل رفتار سینتیکی و تعیین مکانیزم فرآیند انجام شده، به روش تک مکانیزم است. علاوه بر این، روش‌های دیگری نیز برای این منظور وجود دارد. در این بین، روش مکانیزم‌های همزمان در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفته است. به منظور بررسی همزمان مکانیزم‌ها، معادلات ۴ و ۵ باید مورد بررسی قرار گیرد. این معادله یک مسئله بهینه‌سازی است که توسط روش‌های مختلف قابل حل است. به بیان دیگر باید نقطه حداقلی رابطه ۴ بدست آید، در این صورت به طور همزمان، نحوه تاثیر مکانیزم‌ها، با مشخص شدن ثوابت معادله، تعیین می‌شود. در این روش، مقادیری که برای ثوابت (τ_F و τ_R) بدست می‌آید، دارای اهمیت است. هر کدام از این ثوابت که مقداری غیر از صفر داشته باشند، مکانیزم کنترل کننده فرآیند را تعیین می‌کند. اگر هر دو مقدار مخالف صفر بدست آید، نشان‌دهنده حضور مکانیزم کنترل ترکیبی است. تعیین مکانیزم ترکیبی از مزایای روش مکانیزم‌های همزمان است، چون در روش تک مکانیزم، امکان بررسی این گزینه وجود ندارد [۲۶].

رابطه (۴)

$$\varphi = \sum_i [\tau_F (1 - (1 - X_i)^{2/3}) + \tau_R (1 - (1 - X_i)^{1/3}) - t_i]^2$$

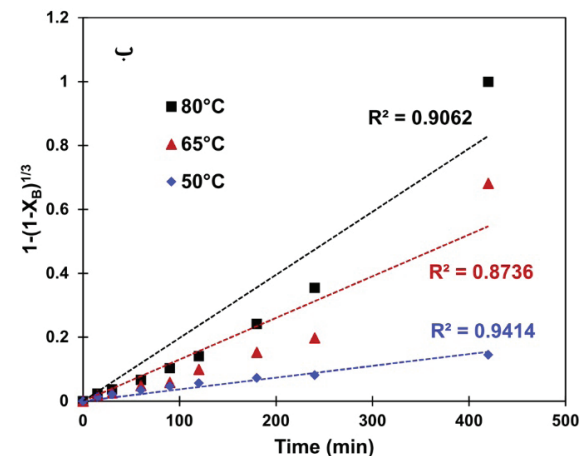
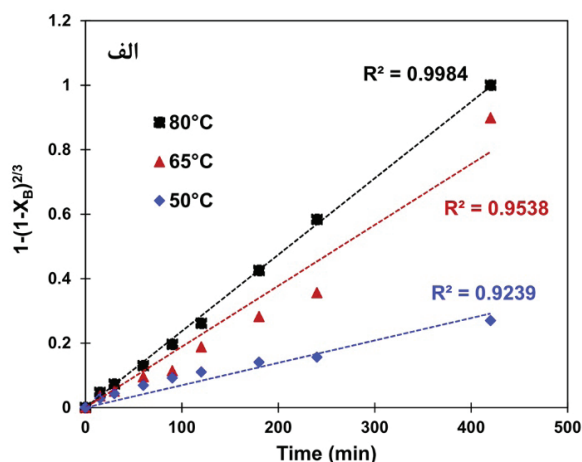
رابطه (۵)

Min φ

بنابراین داده‌های بدست آمده از آزمایش‌های انجام شده در دماهای ۵۰، ۶۵ و ۸۰ °C توسط این روش مورد بررسی قرار گرفته و با استفاده از تکنیک‌های بهینه‌یابی هر دو مکانیزم به طور همزمان بررسی شده‌اند. در این پژوهش از نرم‌افزار مایکروسافت اکسل^{۲۴} به منظور حل این مسأله‌ی بهینه‌یابی (معادله ۵) استفاده شده است. نتایج بدست آمده از این روش (ضرایب τ_F و τ_R) در جدول ۳ آورده شده است. با توجه به این نتایج مشخص می‌شود که در هیچ دمایی مکانیزم ترکیبی کنترل کننده نیست. این نتایج به طور کامل با نتایج بدست آمده از روش تک مکانیزم تحلیل سینتیکی که در بخش قبل انجام شد، همخوانی دارد. به عبارت دیگر در دمای ۵۰ °C واکنش شیمیایی کنترل کننده فرآیند است ولی با افزایش دما و افزایش سرعت واکنش شیمیایی، در دماهای ۶۵ و ۸۰ °C مکانیزم نفوذی کنترل کننده است. علاوه بر این، زمان اتمام فرآیند در هر دما مشخص شده است. به طور مثال پس از گذشت ۵۱۵ دقیقه، فرآیند حل‌سازی در دمای ۶۵ °C با پایان می‌رسد.

تعیین مکانیزم فرآیند، نشان‌دهنده‌ی مرحله کنترل کننده و آهسته‌ی فرآیند است. بنابراین در دمای ۵۰ °C سرعت انجام واکنش شیمیایی از سرعت نفوذ از فیلم سیال آهسته‌تر

فاصله دماهای مورد بررسی قابل تشخیص نبوده است. علاوه بر این لازم به ذکر است، منظور از تشکیل فیلم نازک سیال کنترل کننده بر روی سطح ذرات اکسیدی موجود در پوشش اکسید گالیم است که می‌تواند به صورت ساختاری متخلل متصور شود که جریان سیال در فاصله بین این ذرات خیلی تحت تاثیر همزدن سیال قرار نمی‌گیرد. علاوه بر این، با توجه به تصویر ۲-ب، مشاهده می‌شود که شکل ذرات مخلوطی از ذرات سوزنی، صفحه‌ای و کروی است. با این حال این اشکال در بسیاری از بررسی‌های سینتیکی مطرح می‌شود، چرا که مدل‌ها و تئوری‌ها بر اساس فرضیاتی ارائه می‌شوند که می‌تواند در واقعیت برخی از آنها صادق نباشد. در این مورد هم تا حدی تنوع در شکل ذرات وجود دارد و همه آنها کاملاً کروی نیستند. لذا فرض کروی بودن ذرات در بررسی سینتیکی به نحوی به منظور ساده‌سازی محاسبات بر مبنای مدل پیشنهادی است. به همین دلیل است که نتایج بدست آمده از آزمایش‌های تجربی با نتایج بدست آمده از محاسبات با فرض کروی بودن ذرات در شکل ۸، تا حدی اختلاف جزئی دارد.



شکل ۸. نقاط متناظر با آزمایش‌های حل‌سازی در دماهای ۵۰، ۶۵ و ۸۰ °C و برازش خطی متناسب با مدل الف) مکانیزم کنترل شده با نفوذ از فیلم سیال و ب) مکانیزم کنترل شده با واکنش شیمیایی.

24. Microsoft Excel

جدول ۳. ثوابت محاسبه شده در دماهای مختلف با استفاده از روش مکانیسم‌های هم‌زمان

ضریب همبستگی (R^2)	τ_R	τ_f	دمای انجام آزمایش ($^{\circ}C$)
۰/۹۴۱۴	۲۶۵۷/۱	۰	۵۰
۰/۹۵۳۸	۰	۵۱۵/۳	۶۵
۰/۹۹۸۴	۰	۴۲۱/۳	۸۰

۳. پس از انجام فرآیند حل‌سازی، بالاترین نرخ بازیابی گالیم برابر ۹۱/۴٪ در شرایط هیدروکلریک اسید ۴ مولار، دمای جوش محلول ($93^{\circ}C$) و زمان ۱۲۰ دقیقه بدست آمده است. به کمک تکنیک‌های طراحی آزمایش مدل پیش‌بین حل‌سازی معرفی شده و نحوه‌ی تاثیر پارامتر و برهمکنش‌های مختلف بیان شده است.
۴. در بین متغیرهای بررسی شده، دمای حل‌سازی بیشترین تاثیر را بر بازیابی گالیم دارد.
۵. با استفاده از نرم‌افزار Design Expert مدلی به منظور پیش‌بینی مقدار پاسخ فرآیند حل‌سازی معرفی شده که بررسی آماری نتایج حاصل از فرآیند حل‌سازی، نشان می‌دهد که این مدل ارائه شده دارای صحت و دقت کافی می‌باشد.
۶. مکانیزم حاکم بر فرآیند بازیابی گالیم از تراشه اکسید شده، در دمای $50^{\circ}C$ ، کنترل شده با واکنش شیمیایی است؛ اما با افزایش دما ($65^{\circ}C$ و $80^{\circ}C$) مکانیزم حاکم به کنترل شده با نفوذ از فیلم سیال تغییر می‌کند.

است. از طرف دیگر، عموماً تاثیر افزایش دما بر روی افزایش سرعت واکنش شیمیایی بیشتر از افزایش سرعت نفوذ است. بنابراین احتمال دارد که با افزایش دما سرعت انجام واکنش شیمیایی از سرعت نفوذ پیشی بگیرد. به بیان دیگر، تغییر مکانیزم فرآیند از کنترل شده با واکنش شیمیایی به کنترل شده با نفوذ از فیلم سیال در دماهای بالاتر ($65^{\circ}C$ و $80^{\circ}C$) یک روند منطقی است و انتظار می‌رود که با افزایش دما این تغییر مکانیزم رخ دهد.

بررسی سینتیکی فرآیند و شناخت مکانیزم حاکم بر آن از جهات مختلف سودمند است، برای مثال در جایی که مرحله‌ی کنترل‌کننده واکنش شیمیایی است، مشخص می‌شود که تغییر دما باعث تغییر سرعت واکنش می‌شود. همچنین در شرایط کنترل شده با نفوذ، تغییر پارامترهای موثر بر نفوذ، مانند سرعت همزدن محلول که بر روی ضخامت فیلم سیال تاثیر می‌گذارد، منجر به تغییر سرعت واکنش می‌شود. این تغییر مکانیزم است که به شدت بر روی سرعت فرآیند اثرگذار است، برای مثال در این مطالعه نحوه تاثیر دما بر روی بازیابی گالیم، با افزایش دما، تشدید می‌شود، که علت این پدیده تغییر مکانیزم در حین افزایش دما است.

۴. نتیجه‌گیری

در این پژوهش یک فرآیند به منظور بازیابی گالیم از لامپ‌های LED مستعمل، پیشنهاد شده است. این فرآیند شامل مراحل جداسازی تراشه از لامپ LED، انجام عملیات حرارتی اکسیداسیون تراشه‌ها در راستای تبدیل فاز تقریباً نامحلول نیتريد گالیم به اکسید گالیم و فرآیند حل‌سازی تراشه‌ها به منظور بازیابی گالیم در محیط هیدروکلریک اسید است. برخی از نتایج بدست آمده از این پژوهش به قرار زیر است:

۱. عملیات حرارتی اکسیداسیون در دمای $1100^{\circ}C$ باعث تغییر فاز حاوی گالیم از نیتريد گالیم به اکسید گالیم می‌شود. این تغییر فاز باعث افزایش حلالیت ساختار حاوی گالیم می‌شود.
۲. علاوه بر تغییر فاز، تغییراتی چون افزایش تخلخل ساختار و تبدیل یک فاز تک کریستال به یک فاز پلی کریستال از دیگر عوامل افزایش نرخ انحلال است.

References

- [1] D. D. J. Fairhurst and Y. Nam, "The practice of and motivation for equity recycling: Evidence from the Asia-Pacific region," *Pacific-Basin Financ. J.*, vol. 57, p. 101171, 2019.
- [2] B. Zhang, Z. Du, B. Wang, and Z. Wang, "Motivation and challenges for e-commerce in e-waste recycling under 'Big data' context: a perspective from household willingness in China," *Technol. Forecast. Soc. Change*, vol. 144, pp. 436-444, 2019.
- [3] M. Kaya, "Recovery of metals and nonmetals from electronic waste by physical and chemical recycling processes," *Waste Manag.*, vol. 57, pp. 64-90, 2016.
- [4] S. Gupta, G. Modi, R. Saini, and V. Agarwala, "A review on various electronic waste recycling techniques and hazards due to its improper handling," *Int Ref J Eng Sci [Internet]*, vol. 3, no. 5, pp. 5-17, 2014.
- [5] W. L. Chou, C. T. Wang, K. C. Yang, and Y. H. Huang, "Removal of gallium (III) ions from acidic aqueous solution by supercritical carbon dioxide extraction in the green separation process," *J. Hazard. Mater.*, vol. 160, no. 1, pp. 6-12, 2008, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.02.073.
- [6] B. Gupta, N. Mudhar, and I. Singh, "Separations and recovery of indium and gallium using bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid (Cyanex 272)," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 57, no. 2, pp. 294-303, 2007, doi: 10.1016/j.seppur.2007.04.011.
- [7] O. Font *et al.*, "Recovery of gallium and vanadium from gasification fly ash," *J. Hazard. Mater.*, vol. 139, no. 3, pp. 413-423, 2007, doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.02.041.
- [8] P. Y. Dehnavi, "Global Cycle of Gallium Production, Use and Potential Recycling," *L. Water Resour. Eng.*, no. March, 2013.
- [9] D. O. Flamini, S. B. Saidman, and J. B. Bessone, "Electrodeposition of gallium onto vitreous carbon," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 37, no. 4, pp. 467-471, 2007, doi: 10.1007/s10800-006-9277-x.
- [10] S. P. Denbaars *et al.*, "Development of gallium-nitride-based light-emitting diodes (LEDs) and laser diodes for energy-efficient lighting and displays," *Acta Mater.*, vol. 61, no. 3, pp. 945-951, 2013, doi: 10.1016/j.actamat.2012.10.042.
- [11] X. Wu *et al.*, "Reductive leaching of gallium from zinc residue," *Hydrometallurgy*, vol. 113-114, pp. 195-199, 2012, doi: 10.1016/j.hydromet.2011.11.016.
- [12] R. R. Moskalyk, "Gallium: The backbone of the electronics industry," *Minerals Engineering*, vol. 16, no. 10, pp. 921-929, 2003, doi: 10.1016/j.mineng.2003.08.003.
- [13] J. Helgorsky and A. Leveque, "Process for liquid/liquid extraction of gallium." Google Patents, 1976.
- [14] Z. Zhao, Y. Yang, Y. Xiao, and Y. Fan, "Recovery of gallium from Bayer liquor: A review," *Hydrometallurgy*, vol. 125-126, pp. 115-124, 2012, doi: 10.1016/j.hydromet.2012.06.002.
- [15] L. Zhan, F. Xia, Q. Ye, X. Xiang, and B. Xie, "Novel recycle technology for recovering rare metals (Ga, In) from waste light-emitting diodes," *J. Hazard. Mater.*, vol. 299, pp. 388-394, Dec. 2015, doi: 10.1016/j.jhazmat.2015.06.029.
- [16] J. Zhou, N. Zhu, H. Liu, P. Wu, X. Zhang, and Z. Zhong, "Recovery of gallium from waste light emitting diodes by oxalic acidic leaching," *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 146, pp. 366-372, 2019.
- [17] B. Swain, C. Mishra, L. Kang, K.-S. Park, C. G. Lee, and H. S. Hong, "Recycling process for recovery of gallium from GaN an e-waste of LED industry through ball milling, annealing and leaching," *Environ. Res.*, vol. 138, pp. 401-408, 2015.
- [18] B. Swain *et al.*, "Recycling of metal-organic chemical vapor deposition waste of GaN based power device and LED industry by acidic leaching: Process optimization and kinetics study," *Journal of Power Sources*, vol. 281, pp. 265-271, 2015, doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.01.189.
- [19] W.-S. Chen, L.-L. Hsu, and L.-P. Wang, "Recycling the GaN Waste from LED Industry by Pressurized Leaching Method," *Metals (Basel)*, vol. 8, no. 10, p. 861, 2018, doi: 10.3390/met8100861.
- [20] F. Habashi, *A textbook of hydrometallurgy*, vol. 1. Métallurgie Extractive, 1999.
- [21] C. K. Gupta, *Hydrometallurgy in Extraction Processes, Volume II*. Routledge, 2017.
- [22] D. Zhuang and J. H. Edgar, "Wet etching of GaN, AlN, and SiC: A review," *Materials Science and Engineering R: Reports*, vol. 48, no. 1, pp. 1-46, 2005, doi: 10.1016/j.mser.2004.11.002.
- [23] C. M. Foster, R. Collazo, Z. Sitar, and A. Ivanisevic, "Aqueous stability of Ga- and N-polar gallium nitride," *Langmuir*, vol. 29, no. 1, pp. 216-220, 2013, doi: 10.1021/la304039n.
- [24] J. F. Zhang *et al.*, "Depth-dependent mosaic tilt and twist in GaN epilayer: An approximate evaluation," *Chinese Phys. B*, vol. 23, no. 6, pp. 1-5, 2014, doi: 10.1088/1674-1056/23/6/068102.
- [25] O. Levenspiel, "Chemical reaction engineering," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 38, no. 11, pp. 4140-4143, 1999.
- [26] M. K. Nazemi, F. Rashchi, and N. Mostoufi, "A new approach for identifying the rate controlling step applied to the leaching of nickel from spent catalyst," *Int. J. Miner. Process.*, vol. 100, no. 1-2, pp. 21-26, 2011.
- [27] D. Guo, M. Hu, C. Pu, B. Xiao, Z. Hu, S. Liu, X. Wang, X. Zhu, "Kinetics and mechanisms of direct reduction of iron ore-biomass composite pellets with hydrogen gas", *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 40, pp. 4733-4740, 2015.