T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KULLANILMIŞ KOBALT-MOLİBDEN HİDRODESÜLFÜRİZASYON (HDS) KATALİZÖRÜNÜN NİTRİK ASİTLİ ÇÖZELTİLERDE ÇÖZÜNDÜRÜLMESİ

İlknur ŞUŞOĞLU

DANIŞMAN
Dr. Öğr. Üyesi Ahmet Orkun KALPAKLI

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı

İSTANBUL-2019

Bu çalışma 24.06.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

TEZ JÜRİSİ

Dr.Öğr.Üyesi Ahmet Orkun KALPAKLI
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Gökhan ORHAN
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Dr.Öğr.Üyesi Cevat Fahir ARISOY
İstanbul Teknik Üniversitesi
Kimya-Metalurji Fakültesi

20.04.2016 tarihli Resmi Gazete'de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa'nın abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu tez, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin FYL-2016-20554 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans öğrenimim süresince kıymetli bilgi, birikim ve tecrübeleri ile bana yol gösterici ve destek olan, bu süreç boyunca bana kıymetli zamanını ayırarak sabırla ve büyük bir ilgiyle bana faydalı olabilmek için elinden gelenden fazlasını sunan, her sorun yaşadığımda çekinmeden danışabildiğim, güler yüzünü ve samimiyetini benden esirgemeyen ve gelecekteki mesleki hayatımda da bana verdiği bilgilerden faydalanacağımı düşündüğüm değerli danışman hocam sayın Dr. Öğr. Üyesi Ahmet Orkun KALPAKLI'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Çalışmamda konu, kaynak ve yöntem açısından bana sürekli yardımda bulunarak yol gösteren, süreçlerimi geliştirmemde akademik olarak tecrübelerinden fazlasıyla yararlandığım kıymetli hocam sayın Dr. Öğr. Üyesi Sedat İLHAN'a da çok teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca tecrübe ve bilgi birikimi ile bana yol gösteren ve desteğini esirgemeyen, çalışmanın hazırlanma sürecinin her aşamasında değerli zamanlarını esirgemeyerek bana her fırsatta yardımcı olan sayın Prof. Dr. İbrahim YUSUFOĞLU'na sonsuz minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam süresince desteklerini esirgemeyerek çalışmamı geliştirmede bana yardımcı olan diğer hocalarıma ve öğrenci arkadaşlarıma da teker teker teşekkürlerimi sunarım.

Bu süreçte benden desteğini esirgemeyen Nurol Makina ve Sanayi A.Ş.'deki tüm yöneticilerime teşekkür ederim.

Beni bu günlere sevgi ve saygı kelimelerinin anlamlarını bilecek şekilde yetiştirerek getiren ve benden hiçbir zaman desteğini esirgemeyen bu hayattaki en büyük şansım olan aileme; sevgili babam Mehmet Emin ŞUŞOĞLU'na, sevgili annem Sevim ŞUŞOĞLU'na, kardeşlerim İsmail Hakkı ve Osman Celal ŞUŞOĞLU'na şükranlarımı sunarım.

Haziran 2019 İlknur ŞUŞOĞLU

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ ..... **iv**
İÇİNDEKİLER ..... **v**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **viii**
TABLO LİSTESİ ..... **x**
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ ..... **xi**
ÖZET ..... **xii**
SUMMARY ..... **xiv**
1. GİRİŞ **1**
2. GENEL KISIMLAR **4**
2.1. HİDRODESÜLFÜRİZASYON PROSESİ 4
2.1.1. Hidrodesülfürizasyon İşlemi 4
2.1.2. HDS Prosesinin Kimyası 4
2.1.3. HDS Katalizörleri ve Mekanizmaları 5
2.1.4. MoS_2 Bazlı Katalizörlerde Aktifleştirici Atomların Rolü 6
2.2. MOLİBDEN 8
2.2.1. Molibdenin Fiziksel Özellikleri 8
2.2.2. Molibdenin Kimyasal Özellikleri 9
2.2.3. Molibden Mineralleri ve Rezervler 10
2.2.4. Molibden Üretimi 12
2.2.4.1. Hidrometalurjik Yöntemler 12
2.2.4.2. Pirometalurjik Yöntemler 13
2.2.5. Molibdenin Kullanım Alanları 14
2.3. KOBALT 14
2.3.1. Kobaltın Fiziksel Özellikleri 15
2.3.2. Kobalt Mineralleri ve Rezervler 16
2.3.3. Kobalt Üretimi 17
2.3.3.1. Bakır-Kobalt Sülfit Konsantrelerinden Kobalt Üretimi 17
2.3.3.2. Nikel-Kobalt Sülfit Konsantrelerinden Kobalt Üretimi 18
2.3.4. Kobaltın Kullanım Alanları 18
2.4. KONU İLE İLGİLİ OLARAK DAHA ÖNCE YAPILAN ÇALIŞMALAR 19

3. MALZEME VE YÖNTEM 23
3.1. KATALİZÖRE UYGULANAN OKSİTLEYİCİ KAVURMA İŞLEMİ 23
3.2. NİTRİK ASİT ÇÖZELTİLERİ 23
3.3. DENEY DÜZENEĞİ 23
3.4. NİTRİK ASİT ÇÖZELTİLERİNİN KANTİTATİF ANALİZİ 24
3.5. ÇÖZÜNÜRLEŞTİRME DENEYLERİ 25
3.5.1. Karıştırma Hızının Çözünürleştirme Üzerine Etkisinin Belirlenmesi 25
3.5.2. Sıcaklığın ve HNO_3 Konsantrasyonunun Çözünürleştirme Üzerine Etkisinin Belirlenmesi 25
3.5.3. Farklı Katı/Sıvı Oranlarında Gerçekleştirilen Çözünürleştirme Deneyleri 25
3.6. LİÇ ÇÖZELTİLERİNDEKİ ELEMENTLERİN KANTİTATİF KİMYASAL ANALİZİ 26
3.7. TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU (SEM) – ENERJİ DAĞILIM SPEKTROMETRESİ (EDS) ANALİZLERİ 26
3.8. KARBON-HİDROJEN-AZOT-KÜKÜRT (CHNS) ANALİZİ 26
3.9. X-IŞINI FLUORESANS SPEKTROMETRESİ (XRF) ANALİZİ 26
3.10. X-IŞINLARI TOZ DİFRAKSİYON (XRD) ANALİZLERİ 26
4. BULGULAR 28
4.1. KULLANILMIŞ KOBALT-MOLİBDEN HDS KATALİZÖRÜ 28
4.2. KULLANILMIŞ KOBALT-MOLİBDEN HDS KATALİZÖRÜNÜN HNO_3 İÇEREN ÇÖZELTİLERDE ÇÖZÜNDÜRÜLMESİ 31
4.2.1. Karıştırma Hızının Çözünürleştirme Üzerine Etkisi 31
4.2.2. Sıcaklığın Çözünürleştirme Üzerine Etkisi 32
4.2.3. HNO_3 Konsantrasyonunun Çözünürleştirme Üzerine Etkisi 41
4.2.4. Katı/Sıvı Oranının Çözünürleştirme Üzerine Etkisi 49
4.2.5. Liç Artıklarının Karakterizasyonu 50
5. TARTIŞMA VE SONUÇ 55
5.1. KULLANILMIŞ KOBALT-MOLİBDEN HDS KATALİZÖRÜ 55
5.2. KULLANILMIŞ KOBALT-MOLİBDEN HDS KATALİZÖRÜNÜN HNO_3 İÇEREN ÇÖZELTİLERDE ÇÖZÜNDÜRÜLMESİ 56
5.2.1. Karıştırma Hızının Etkisi 56
5.2.2. Sıcaklığın Etkisi 56
5.2.3. HNO_3 Konsantrasyonunun Etkisi 58
5.2.4. Katı/Sıvı Oranının Etkisi 59
5.2.5. Liç Artıklarının Karakterizasyonu 59
5.3. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 60

KAYNAKLAR **62**
ÖZGEÇMİŞ **65**

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Hidrodesülfürizasyon prosesinin şematik gösterimi.....6

Şekil 2.2: CoMoS modelinin şematik gösterimi ve 3 farklı faz halinde bulunan Co atomları.....7

Şekil 3.1: Çözünürleştirme deney düzeneği (1-termostat, 2-reaktör, 3-sıcaklık ölçer, 4-mekanik karıştırıcı, 5-teflon kaplı karıştırıcı kolu, 6-bullu soğutucu, 7-numune alma aparatı, 8-sıcaklık sensörü).....24

Şekil 4.1: 773 K'de 4 saat süre ile oksitleyici kavurma işlemine tabi tutulan kullanılmış Co-Mo HDS katalizörünün XRD diyagramı (Tarama hızı: 2 derece dakika^{-1}, ışın: Cu-Kα, λ = 1.54056 ^{o}A).....29

Şekil 4.2: 773 K'de 4 saat süre ile oksitleyici kavurma işlemine tabi tutulan kullanılmış Co-Mo HDS katalizörünün SEM fotoğrafı.....30

Şekil 4.3: 773 K'de 4 saat süre ile oksitleyici kavurma işlemine tabi tutulan kullanılmış Co-Mo HDS katalizörünün EDS analizi.....30

Şekil 4.4: Farklı karıştırma hızlarında kullanılmış Co-Mo HDS katalizöründen çözeltiye geçen Mo miktarlarından hesaplanan % Mo ekstraksiyonunun süre ile değişimi (Katalizör miktarı: 5 g, HNO_3 çözeltisi konsantrasyonu: 1 M, sıcaklık: 343 K).....32

Şekil 4.5: Farklı deney sıcaklıklarında kullanılmış Co-Mo HDS katalizöründen çözeltiye geçen Mo miktarlarından hesaplanan % Mo ekstraksiyonunun süre ile değişimi (Katalizör miktarı: 5 g, HNO_3 konsantrasyonu: a-0.25, b-0.5, c-0.75, d-1 M, karıştırma hızı: 300 dakika^{-1}).....34

Şekil 4.6: Farklı deney sıcaklıklarında kullanılmış Co-Mo HDS katalizöründen çözeltiye geçen Co miktarlarından hesaplanan % Co ekstraksiyonunun süre ile değişimi (Katalizör miktarı: 5 g, HNO_3 konsantrasyonu: a-0.25, b-0.5, c-0.75, d-1 M, karıştırma hızı: 300 dakika^{-1}).....36

Şekil 4.7: Farklı deney sıcaklıklarında kullanılmış Co-Mo HDS katalizöründen çözeltiye geçen Al miktarlarından hesaplanan % Al ekstraksiyonunun süre ile değişimi (Katalizör miktarı: 5 g, HNO_3 konsantrasyonu: a-0.25, b-0.5, c-0.75, d-1 M, karıştırma hızı: 300 dakika^{-1}).....38

Şekil 4.8: Farklı deney sıcaklıklarında kullanılmış Co-Mo HDS katalizöründen çözeltiye geçen P miktarlarından hesaplanan % P ekstraksiyonunun süre ile değişimi (Katalizör miktarı: 5 g, HNO_3 konsantrasyonu: a-0.25, b-0.5, c-0.75, d-1 M, karıştırma hızı: 300 dakika^{-1}).....40

Şekil 4.9: Farklı HNO_3 konsantrasyonlarında kullanılmış Co-Mo HDS katalizöründen çözeltiye geçen Mo miktarlarından hesaplanan % Mo ekstraksiyonunun süre ile değişimi (Katalizör miktarı: 5 g, sıcaklık: a-298, b-313, c-328, d-343 K, karıştırma hızı: 300 dakika^{-1}).....43

Şekil 4.10: Farklı HNO_3 konsantrasyonlarında kullanılmış Co-Mo HDS katalizöründen çözeltiye geçen Co miktarlarından hesaplanan % Co ekstraksiyonunun süre ile değişimi (Katalizör miktarı: 5 g, sıcaklık: a-298, b-313, c-328, d-343 K, karıştırma hızı: 300 dakika^{-1}).....45

Şekil 4.11: Farklı HNO_3 konsantrasyonlarında kullanılmış Co-Mo HDS katalizöründen çözeltiye geçen Al miktarlarından hesaplanan % Al ekstraksiyonunun süre ile değişimi (Katalizör miktarı: 5 g, sıcaklık: a-298, b-313, c-328, d-343 K, karıştırma hızı: 300 dakika^{-1}).....47

Şekil 4.12: Farklı HNO_3 konsantrasyonlarında kullanılmış Co-Mo HDS katalizöründen çözeltiye geçen P miktarlarından hesaplanan % P ekstraksiyonunun süre ile değişimi (Katalizör miktarı: 5 g, sıcaklık: a-298, b-313, c-328, d-343 K, karıştırma hızı: 300 dakika^{-1}).....49

Şekil 4.13: Farklı katı/sıvı oranlarında kullanılmış Co-Mo HDS katalizöründen çözeltiye geçen Mo, Co, Al ve P miktarlarından hesaplanan % ekstraksiyonun süre ile değişimi (Sıcaklık: 343 K, HNO_3 konsantrasyonu: 1 M, karıştırma hızı: 300 dakika^{-1}).....50

Şekil 4.14: Kullanılmış Co-Mo HDS katalizörünün HNO_3 çözeltilerinde çözünürleştirilmesi sonrası elde edilen katı liç artıklarının XRD diyagramları (Tarama hızı: 2 derece dakika^{-1}, ışın: Cu-Kα, λ = 1.54056 ^{o}A, Liç deney koşulları: (a) sıcaklık: 298 K, HNO_3 konsantrasyonu: 0.25 M, katalizör miktarı: 5 g, (b) sıcaklık: 343 K, HNO_3 konsantrasyonu: 1 M, katalizör miktarı: 5 g, (c) sıcaklık: 343 K, HNO_3 konsantrasyonu: 1 M, katalizör miktarı: 100 g). 51

Şekil 4.15: Liç artıklarının SEM fotoğrafları (Liç deney koşulları: (a) sıcaklık: 343 K, HNO_3 konsantrasyonu: 0.25 M, katalizör miktarı: 5 g, (b) sıcaklık: 343 K, HNO_3 konsantrasyonu: 1 M, katalizör miktarı: 5 g, (c) sıcaklık: 343 K, HNO_3 konsantrasyonu: 1 M, katalizör miktarı: 100 g). 52

Şekil 4.16: Liç artıklarının bölgesel EDS analizi sonuçları (Liç deney koşulları: (a) sıcaklık: 343 K, HNO_3 konsantrasyonu: 0.25 M, katalizör miktarı: 5 g, (b) sıcaklık: 343 K, HNO_3 konsantrasyonu: 1 M, katalizör miktarı: 100 g). 54

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Molibdenin fiziksel özellikleri 9

Tablo 2.2: Bazı molibden minerallerinin karakteristik özellikleri.....10

Tablo 2.3: Dünya molibden madeni üretimi ve rezervler.....12

Tablo 2.4: Kobaltın başlıca fiziksel özellikleri.....15

Tablo 2.5: Başlıca kobalt mineralleri.....16

Tablo 2.6: Dünya kobalt madeni üretimi ve rezervler.....17

Tablo 4.1: Kullanılmış Co-Mo HDS katalizörünün CHNS analizi. 28

Tablo 4.2: Oksitleyici kavurma işlemine tabi tutulan kullanılmış Co-Mo HDS katalizörünün ağırlıkça bileşimi. 29

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler **Açıklama**

t : Süre

$\mathbf{W_{i,ç}}$: i bileşeninin t anındaki çözeltideki miktarı

$\mathbf{W_{i,0}}$: i bileşeninin başlangıçtaki miktarı

λ : Dalga boyu

Kısaltmalar **Açıklama**

HDS : Hidrodesülfürizasyon

HDN : Hidrodenitrifikasyon

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KULLANILMIŞ KOBALT-MOLİBDEN HİDRODESÜLFÜRİZASYON (HDS) KATALİZÖRÜNÜN NİTRİK ASİTLİ ÇÖZELTİLERDE ÇÖZÜNDÜRÜLMESİ

İlknur ŞUŞOĞLU

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Dr. Öğr. Üyesi Ahmet Orkun KALPAKLI

Hidrodesülfürizasyon (HDS) doğal gaz ve rafine petrol ürünlerinde bulunan sülfürü uzaklaştırmak amacıyla uygulanan katalitik bir prosestir. HDS prosesinde katalizör olarak γ-Al_2O_3 altlık üzerine desteklenmiş Mo, Co, Ni ve V kullanılmaktadır. HDS prosesinde kullanılan katalizörler zamanla deaktive olmakta ve kullanılmış katalizör olarak sınıflandırılmaktadır. Kullanılmış katalizörler tehlikeli atık olarak sınıflandırılmakta ve bertaraf edilmeleri sıkı çevre mevzuatlarına uyulmasını gerektirmektedir. HDS katalizörleri, dünyada katalizör tüketiminin üçte birini oluşturmaktadır. Kullanılmış katalizörlerden metallerin geri kazanımı son yıllarda önem kazanmıştır. Metal geri kazanımı, sadece metal kazanımı açısından değil aynı zamanda atık katalizörlerin çevreye karşı olan etkileri bakımından da çok önemlidir.

Bu çalışmada kullanılmış Co-Mo HDS katalizörünün nitrik asitli (HNO_3) çözeltilerde çözünme davranışı incelenmiştir. Asit konsantrasyonunun, sıcaklığın, karıştırma hızının ve katı/sıvı oranının katalizördeki bileşenlerin çözünmesi üzerine etkileri belirlenmiş ve XRD ve SEM-EDS analiz teknikleri ile katı liç artıklarının karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Çözünürleştirme deneylerine geçilmeden önce kullanılmış Co-Mo HDS katalizörü, içerdiği kükürtlü bileşiklerin oksitli bileşiklere dönüştürülmesi ve uçucu maddelerin yapıdan uzaklaştırılması amacıyla 773 K'de oksitleyici kavurma işlemine tabi tutulmuştur. Oksitleyici kavurma işlemi sonrası katalizörün Al_2O_3, MoO_3, Co_3O_4 ve $AlPO_4$ fazlarını içerdiği belirlenmiştir. Çözünürleştirme deneylerinde belirli sürelerde reaktörden alınan çözeltilerin

kantitatif analizi ICP-OES cihazında gerçekleştirilmiş ve çözeltiye geçen Mo, Co, Al ve P miktarları belirlenmiştir. Çözeltideki element miktarlarından yararlanılarak hesaplanan % ekstraksiyon değerlerinin süre ile değişimlerini gösteren diyagramlar çizilmiştir. Sıcaklığın katalizördeki bileşenlerin çözünmesi üzerinde etkili olduğu ve % ekstraksiyon değerlerinin artan sıcaklıkla arttığı belirlenmiştir. HNO_3 konsantrasyonunun özellikle düşük sıcaklıklarda (298 ve 313 K) katalizördeki bileşenlerin çözünmesi üzerine önemli bir etkisinin olmadığı, yüksek sıcaklıklarda (328 ve 343 K) ise artan konsantrasyon ile % ekstraksiyon değerlerinin az da olsa arttığı saptanmıştır. Uygun liç koşullarında (343 K ve 1 M HNO_3) molibdenin % 90'ının, kobaltın da yaklaşık % 100'ünün çözeltiye alınabileceği belirlenmiştir.

Haziran 2019, 80 sayfa.

Anahtar kelimeler: Hidrodesülfürizasyon, liç, molibden, kobalt, geri kazanım

SUMMARY

M.Sc. THESIS

DISSOLUTION OF USED COBALT-MOLYBDENUM HYDRODESULFURIZATION (HDS) CATALYST IN NITRIC ACID SOLUTIONS

İlknur ŞUŞOĞLU

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Metallurgical and Materials Engineering

Supervisor : Assist. Prof. Dr. Ahmet Orkun KALPAKLI

Hydrodesulfurization (HDS) is a catalytic process used for the removal of sulfur from natural gas and crude oil. Mo, Co, Ni and V supported γ-Al_2O_3 is used as catalyst in HDS process. Catalysts used in HDS process are deactivated during desulfurization process and classified as spent catalyst. Disposal of spent catalysts are controlled strictly by environmental laws and classified as hazardous wastes. HDS catalysts compose one-third of catalysts used in the world. Importance in recovery of metals from spent catalysts increased in recent years. Recovery of metals is not important only from the point of view of metal recovery but also it is important from the environmental point of view.

Dissolution behavior of spent Co-Mo HDS catalyst in nitric acid (HNO_3) solutions was investigated in this work. Effects of acid concentration, temperature, stirring speed and solid/liquid ratio on the dissolution of metals in spent catalyst was determined. Characterization of solid leach residues were carried out by using XRD and SEM-EDS analysis techniques.

Spent Co-Mo HDS catalyst was roasted in dynamic air atmosphere at 773 K to convert sulfur compounds to oxide compounds and for the removal of volatile compounds prior to dissolution experiments. It was determined after oxidative roasting process that catalyst included Al_2O_3, MoO_3, Co_3O_4 and $AlPO_4$ phases. Quantitative analysis of the solutions taken at certain time intervals during the dissolution experiments was carried out by ICP-OES instrument. Dissolved

amount of Mo, Co, Al and P were determined. Extraction % values were calculated using dissolved amount of elements in the solutions and Extraction % - time diagrams were plotted. It is determined that temperature effected the dissolution of metals in catalyst and extraction % increased with increasing temperature. While HNO_3 concentration has no significant effect on the dissolution of metals in catalyst at low temperatures (298 and 313 K), it was seen that increasing acid concentration increased extraction % moderately at higher temperatures (238 and 343 K). It was determined that 90 % of Mo and approximately 100 % of Co were dissolved at the optimum leaching conditions (343 K and 1 M HNO_3).

June 2019, 80 pages.

Keywords: Hydrodesulfurization, leaching, molybdenum, cobalt, recovery

1. GİRİŞ

Hidrodesülfürizasyon (HDS), doğal gaz ve rafine petrol ürünlerinde (petrol, jet fuel, fuel oil, benzin) bulunan sülfürü uzaklaştırmak amacıyla uygulanan katalitik kimyasal bir prosestir. Sülfürün uzaklaştırılma amacı, doğal gaz ve petrol ürünlerinin kullanımı sırasında açığa çıkan SO_2 emisyonunu düşürmektir.

HDS prosesinde γ-Al_2O_3 altlık üzerinde Mo, Co, Ni ve V içeren katalizörler kullanılmaktadır. Proseste kullanılan katalizörler zamanla proses akışı içerisinde devre dışı kalmaktadır. Katalizörün aktivitesi kabul edilebilir seviyenin altına düştüğünde, yeni ya da yenilenmiş katalizör ile değiştirilmesi gerekmektedir. Bununla birlikte katalizör rejenerasyon çevrimlerinin sayısının belirli bir limiti olduğundan birkaç rejenerasyon ve yeniden kullanım döngüsünden sonra, katalizör işlevselliğini büyük ölçüde yitirmektedir. Bu tür katalizörler kullanılmış veya harcanmış katalizör olarak adlandırılmaktadır.

Kullanılmış katalizörlerin bertaraf edilmesi, sıkı çevre mevzuatlarına uyulmasını gerektirmektedir. Kullanılmış hidro-proses katalizörleri, ABD'deki çevre koruma kuruluşu (EPA) tarafından tehlikeli atıklar olarak sınıflandırılmıştır. EPA, kullanılmış hidro-işleme katalizörü (K171) ve kullanılmış hidro-arıtma katalizörünü (K172), kendi kendine ısıtma davranışları ve zehirli kimyasal içeriklerinden dolayı Ağustos 1998'de tehlikeli atık listesine eklemiştir. Kullanılmış katalizörlerde mevcut olan Co, Ni ve V gibi metaller de Kanada Çevre Örgütü tarafından yayınlanan potansiyel olarak tehlikeli atıkların listesine dahil edilmiştir. Bu metaller atık haldeyken suya karışabilmekte ve bu şekilde çevreyi kirletebilmektedir. Katalizörlerde ayrıca As, Cr, Cd, Hg, Se ve Pb gibi metaller de düşük oranlarda bulunabilmektedir. Kirletici sızıntıların oluşumunun yanı sıra, kullanılmış hidro-proses katalizörleri suyla temas ettiğinde zehirli gazlar açığa çıkabilmektedir. Hidro-proses katalizörlerinde biriken kok kömüründen gelen fazla miktarda azot içeren yüksek oranda toksik HCN gazı oluşumu rapor edilmektedir. Kullanılmış katalizörler ayrıca, Basel Sözleşmesi ve Ekonomik İşbirliği ve Kalkınma Örgütü (OECD) kurallarına da tabidir. Bu kurallara göre, kullanılmış katalizörler üçüncü dünya ülkelerine ihraç edilemez. Bununla birlikte üreticilerin kullanılmış katalizörlerini uygun şekilde bertaraf etmek veya güvenli bir şekilde geri dönüştürülmesini sağlamak için yasal bir zorunluluğu vardır. ABD, bu atıkların

sorumluluğunun sonsuza dek üreticide olması prensibine öncülük etmiş ve bu durum tüm dünyada da benimsenmiştir. Tüm bu veriler ışığında, kullanılmış hidro-proses katalizörlerinin taşınması ve bertarafının tüm aşamaları ile ilgili zorunlu çevresel düzenlemeler nedeniyle, bu katı atıkların geri dönüşümü ve yeniden kullanılması süreçlerinin geliştirilmesi üzerine araştırmalar büyük önem kazanmaktadır [1].

Hidro-proses katalizörlerine olan talebin yıllık % 5'lik bir büyüme oranı ile artacağı tahmin edilmektedir. Halihazırda, yeni katalizörler için pazar talebi yılda 150.000 tona yaklaşmaktadır. Bu miktarın yaklaşık olarak yarısı temiz yakıt üretimi için damıtma ürünlerinin hidro-prosesleme işleminde kullanılırken, diğer yarısı artık yükseltme işlemi için kullanılmaktadır [1]. Dufresne tarafından yapılan tahmine göre, dünya çapında harcanmış katalizörlerin toplam miktarı, yılda 150.000 ile 170.000 ton aralığında yer almaktadır. Buna bağlı olarak, katalizör tüketiminde % 5'lik bir artış beklenildiğinde, harcanmış katalizör miktarının birkaç yıl içinde 200.000 tondan fazla olabileceği öngörülmektedir [2].

Geçmiş yıllarda harcanmış katalizörlerin miktarındaki önemli artışın nedenleri aşağıdaki gibi özetlenebilir [1]:

- Taşımacılıkta kullanılan ultra düşük kükürtlü yakıtlara artan talebi karşılamak için damıtma ürünlerinin hidro işleme kapasitesindeki hızlı büyüme,
- Yüksek oranda kükürt, reçine, asfalten ve metal içeriği ihtiva eden ağır besleme stoklarının hidrojen ekleme teknolojisi ile damıtılması prosesindeki istikrarlı artış,
- Dizel petrol ürünlerinin kükürt içeriklerinin artan miktarda kısıtlandırılması nedeniyle çevrim sayısının oldukça azaltılması ve buna bağlı olarak katalizör miktarındaki hızlı artış,
- Hızlı deaktivasyon ve reaktivasyon işleminin uygulanamaması

HDS katalizörleri dünyada katalizör tüketiminin üçte birini oluşturmaktadır. Kullanılmış katalizörlerden metallerin geri kazanımı son yıllarda önem kazanmıştır. Metal geri dönüşümü sadece metal kazanımı açısından değil; aynı zamanda atık katalizörlerin çevreye zararsız hale getirilmeleri açısından da çok önemlidir. Kullanılmış katalizörlerden metal geri kazanımı amacıyla genellikle alkali veya asidik liç işlemi uygulanmaktadır [3].

Bu çalışmada kullanılmış Co-Mo HDS katalizörünün nitrik asitli (HNO_3) çözeltilerde çözünme davranışı incelenmiştir. Asit konsantrasyonunun, sıcaklığın, karıştırma hızının ve katı/sıvı oranının çözünme üzerine etkileri belirlenmiş ve liç artıklarının karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. HİDRODESÜLFÜRİZASYON PROSESİ

Petrol endüstrisinde kullanılan HDS katalizörleri ile genel olarak aşağıdaki reaksiyon prensibine göre petrol ürünlerinden kükürt uzaklaştırılmaktadır. Kükürt içeren yakıtların atmosferdeki SO_2 kirliliğinin birincil nedeni olması bu yakıtlardan kükürtü uzaklaştırmada HDS katalizörlerinin önemini göstermektedir [4].

Organik sülfür bileşiği + $H_2 \rightarrow H_2S$ + desülfürize organik bileşiği [2.1]

2.1.1. Hidrodesülfürizasyon İşlemi

Hidrodesülfürizasyon (HDS); gaz yağı, petrol, jet yakıtı, dizel yakıt ve sıvı yakıtlar gibi doğal gaz ve rafine petrol ürünlerinden kükürtün uzaklaştırılması için yaygın olarak kullanılan katalitik kimyasal bir prosestir. Kükürtün uzaklaştırılmasının amacı, çeşitli yanma yöntemlerinden kaynaklanan kükürt dioksit (SO_2) emisyonlarını azaltmaktır. Petrol rafinerilerinde nafta akıntılarından kükürt uzaklaştırılmasının bir diğer önemli nedeni de düşük konsantrasyonlarda dahi nafta akıntılarındaki oktan oranının yükseltilmesinde kullanılan katalitik dönüşüm ünitelerindeki asal metal katalizörlerini (platinyum ve renyum) kirletmesidir.

Hidro-işleme, hidro-prosesleme ve hidrodesülfürizasyon terimleri, endüstride oldukça yaygın bir şekilde kullanılır. Endüstriyel hidrodesülfürizasyon prosesleri, oluşan hidrojen sülfür (H_2S) gazının tutulması ve uzaklaştırılmasını içerir. Petrol rafinerilerinde, hidrojen sülfid gazı, sonrasında yan ürün olan elementel kükürt veya sülfürik asit (H_2SO_4) formuna dönüştürülür. 2005 yılında dünya çapında üretilen 64 milyon metrik ton kükürtün büyük çoğunluğu, rafinerilerden ve diğer hidrokarbon işleme tesislerinden gelen yan ürün kükürtüdür [5].

2.1.2. HDS Prosesinin Kimyası

Hidrojenleme, hidrojen ilavesi ile gerçekleştirilen kimyasal bir reaksiyon sınıfıdır. Hidrojenle ayrışma (hidrojenoliz), hidrojenlemenin bir türüdür ve X'in bir kükürt, azot veya oksijen atomu olduğu C-X kimyasal bağının kırılması ile meydana gelir. Bir hidrojenle ayrışma reaksiyonunun net sonucu, C-H ve H-X kimyasal bağlarının oluşumudur. Dolayısıyla hidrodesülfürizasyon bir hidrojenle ayrışma (hidrojenoliz) reaksiyonudur.

Bazı petrol ürünlerinde bulunan bir sülfür bileşiği olan etantiyol (C_2H_5SH) kullanılarak gerçekleştirilen örnek bir hidrodesülfürizasyon reaksiyonu şu şekilde gerçekleşmektedir;

$$C_2H_5SH + H_2 \rightarrow C_2H_6 + H_2S \qquad [2.2]$$

2.1.3. HDS Katalizörleri ve Mekanizmaları

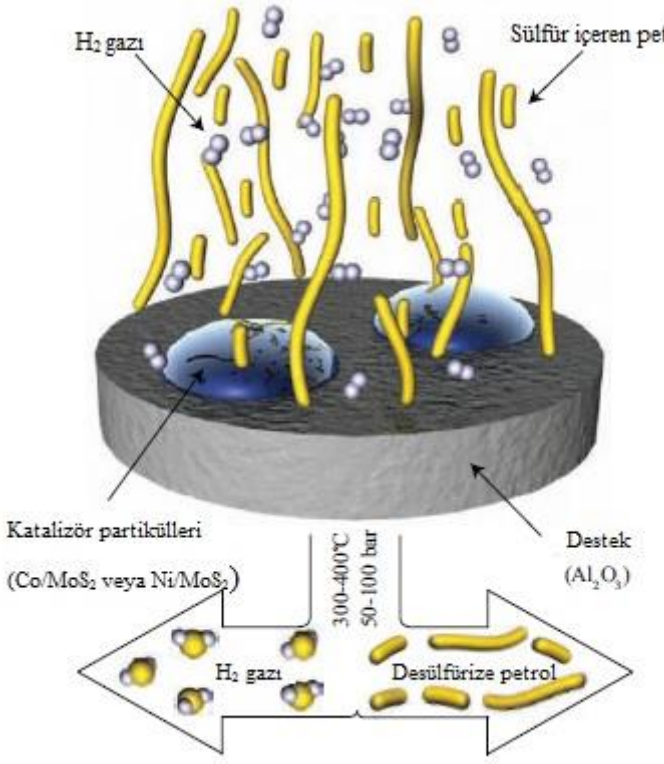
HDS katalizörleri başlıca molibden disülfit (MoS_2) bazlıdır ve bunun yanında diğer metal ilavelerinden oluşmaktadır. MoS_2 kristallerinin kenarlarında; molibden merkezi, aynı zamanda bir anyon boşluğu olarak bilinen eşgüdümsel doymamış bir bölgeyi (CUS) stabilize edebilir. Tiyofen gibi substratlar bu bölgeye bağlanır ve bir seri reaksiyona girerek hem C-S parçalanmasına hem de C=C hidrojenasyonuna neden olur. Böylece hidrojen, kükürtü uzaklaştırarak anyon boşluğunun oluşturulması, hidrojenasyon ve hidrojenoliz gibi birçok görevi yerine getirir.

Çoğu metal HDS'yi katalize eder ama geçiş metallerinin orta serisi en aktif olanlardır. Rutenyum disülfit, en aktif tek katalizör gibi görünmektedir, ancak ikili Co-Mo kombinasyonları da oldukça aktiftir. Kobalt modifiyeli MoS_2 katalizörü dışında, kullanım niteliğine bağlı olarak nikel ve tungsten de kullanılmaktadır. Örneğin, Ni-W katalizörleri hidrodenitrifikasyon (HDN) için daha etkilidir.

Metal sülfürler, yüksek yüzey alanlarına sahip malzemeler ile desteklenir. HDS katalizörü için tipik destek γ-alüminadır. Destek, katalizörün etki alanına daha yaygın olarak dağıtılmasını ve böylece katalitik olarak aktif olan MoS_2'nin daha büyük alanlarda etkin olmasını sağlar. Destek tam olarak inert olmadığından ve katalizörde görev aldığından, destek ve katalizör arasındaki etkileşim yoğun şekildedir [6].

Nikel sülfür, nikel tiyo-molibdat, tungsten ve nikel sülfitler ve vanadyum oksit de hidrojenasyon katalizörleridir. Alümina bazlı kobalt ve molibden sülfit katalizörleri ise oldukça seçici olmaları, yeniden kazanılmalarının kolay oluşu ve kirliliklere karşı dirençli olmaları nedeniyle en yaygın kullanılan katalizörlerdir. Bu katalizörler kükürtü uzaklaştırmak için kullanılan en ekonomik katalizörlerdir. Bununla birlikte, azotun uzaklaştırılmasının önem arz ettiği durumlarda, alümina üzerinde desteklenen Ni-Co-Mo veya Ni-Mo bileşiklerinden oluşan katalizörler daha etkilidir. Azot genellikle hidrokarbon akışlarından kükürde göre daha zor çıkarılır. Yüksek oranda azot konsantrasyonunu tatmin edici bir seviyeye düşüren herhangi bir

işlem, genellikle fazla kükürtü de etkili bir şekilde uzaklaştıracaktır. Yani, her iki katalizör de kükürt ve azotu uzaklaştırabilmesine rağmen, Co-Mo içeren katalizörler kükürt giderme işlemi için, Ni-Mo katalizörleri ise azot giderme işlemi için seçicidir. Ni-Mo katalizörleri, kobalt-molibdenden daha yüksek bir hidrojenasyon aktivitesine sahiptir ve bu durum, aynı çalışma koşullarında, aromatik halkaların daha fazla doygunluğuna neden olmaktadır. Basitçe belirtmek gerekirse, kükürt indirgeme birincil hedefse, bir Co-Mo katalizörü, bir Ni-Mo katalizöründen daha düşük bir hidrojen tüketimi ile daha kolay işletme koşullarında belirli bir miktarda kükürtü azaltacaktır. Azot indirgemesi veya aromatik halka doygunluğu arzu edilirse de, Ni-Mo katalizörü tercih edilen katalizör olacaktır. Ni-W içeren katalizörler azot giderme işlemi için en etkili katalizör olmasına rağmen Ni-Mo içeren katalizörlere kıyasla çok daha pahalı olmaları dolayısıyla petrol rafinelerinde nadiren kullanılmaktadırlar [5].



Şekil 2.1: Hidrodesülfürizasyon prosesinin şematik gösterimi [7].

2.1.4. MoS_2 Bazlı Katalizörlerde Aktifleştirici Atomların Rolü

MoS_2 bazlı katalizörlerin aktivitesinin Co veya Ni ilavesi ile önemli derecede arttığı görülür. Mo atomuna kıyasla Co ve Ni atomlarının sadece küçük bir fraksiyonunun kendi başına

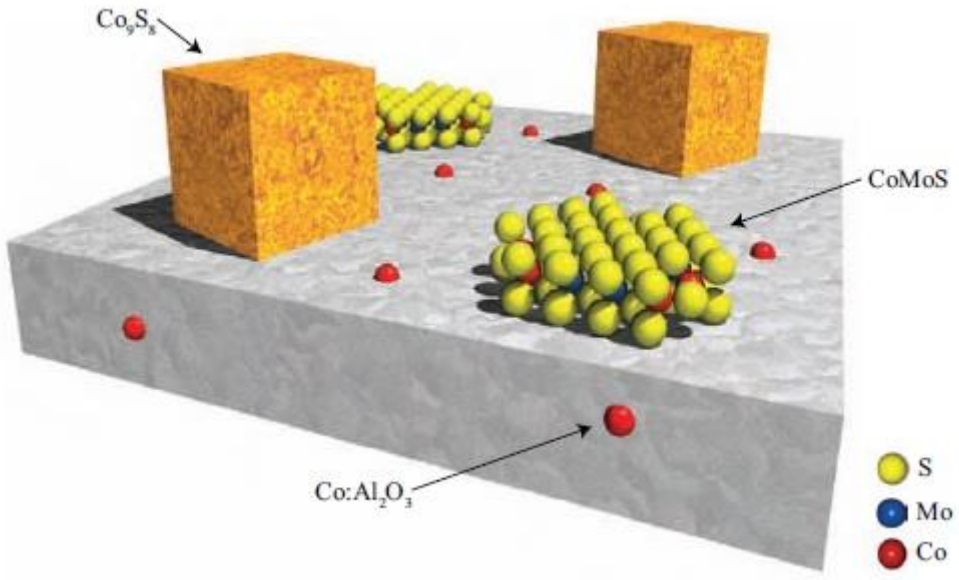
katalizörlerden daha teşvik edici olduğu düşünülmektedir. HDS veya HYD aktivitesinin ölçümlerinin bir kombinasyonu olan reaktiviteye ve seçiciliğe, aktif yükseltilmiş fazların yapısının etkisini ilişkilendirmek için çeşitli girişimler yapılmıştır. Topsøe ve Clausen [8] tarafından önerilen CoMoS modeli üzerinde çalışmalar gerçekleştirilmiştir. CoMoS modeli Şekil 2.2'de şematik olarak gösterilmiştir. Modelde Co, üç farklı faz halinde bulunmaktadır:

(i) Co-Al_2O_3: Al_2O_3 desteğinde çözünen Co atomları

(ii) Co_9S_8: Termodinamik açıdan kararlı kobalt sülfür

(iii) CoMoS: Co, Mo ve S'nin bimetalik bir sülfid bileşiği. Bu faz Co atomlarının dahil edildiği MoS_2 benzeri bir yapıdır. Faz, Co/Mo oranına göre stokiometrik değildir (tam oransız). Kristalografik anlamda bir birim hücre tanımlanamaz.

Her 3 fazın da faaliyet halinde bulunan katalizörde bir arada bulunduğu görülür ancak sadece CoMoS yapılarının kayda değer bir katalitik aktivite ile ilişkili olduğu bulunmuştur. Bu faz aşaması, esas olarak MoS_2 benzeri olarak tanımlanan CoMoS modelinde olmakla birlikte, kümenin çevresine ek olarak Co atomları yerleştirilmiştir. MoS_2 modelinde kenar bölgeler reaktif olduğunda, diğer bölgelere yerleşen Co atomları yeni ve reaktif alanlar yaratmaktadır [7,8].



Şekil 2.2: CoMoS modelinin şematik gösterimi ve 3 farklı faz halinde bulunan Co atomları [7,8].

2.2. MOLİBDEN

2.2.1. Molibdenin Fiziksel Özellikleri

Molibden, periyodik tablonun 6B grubunda yer alan, atom numarası 42 ve atom ağırlığı 95.94 g mol^{-1} olan metalik bir elementtir. Geçiş grubu elementi olup 2, 3, 4, 5 ve 6 değerlikli olabilir. Molibdenin önemli özelliklerinden birisi, onu nükleer reaktör çekirdeğinde kullanılmak için çok uygun bir yapı malzemesi haline getiren düşük termal nötron yakalama kesitine sahip oluşudur. Molibden, kütleleri 92, 94, 95, 96, 97, 98 ve 100 olan oranlarda yedi istikrarlı izotopa sahiptir; izotopların oranları % 9.04'den (Mo^{94}) % 23.78'e (Mo^{98}) kadar değişir [9].

Saf halde molibden, parlak gri, dövülebilir ve parlatılabilen bir metaldir. Ayrıca kolayca tornalama ve frezeleme işlemine tabi tutulabilir. Molibden yüksek ergime sıcaklığıyla (2883 K) önemli bir refrakter metaldir. Kaynama noktası 5833 K ve 293 K'deki yoğunluğu 10.22 g cm^{-3}'tür. Termal genleşme katsayısı çoğu çeliğin yarısı ile üçte biri oranındadır. Yüksek sıcaklıklarda, bu düşük ısıl genleşme özelliği, boyutsal stabilite sağlar ve çatlama tehlikesini en aza indirir. Isıl iletkenliği birçok yüksek sıcaklık alaşımının birkaç katıdır ve bakır elementinin yaklaşık yarısı kadardır. Düşük özgül ısısıyla birlikte iyi termal iletkenliği, molibdenin diğer metallere göre düşük termal streslerle kolay ısıtılıp soğutulabilmesine olanak verir. Yüksek elastisite modülüne sahiptir ve sıcaklık değişimiyle elastisite modülünde çok fazla bir değişim olmaz. 1073 K'de bile elastisite modülü değeri oda sıcaklığındaki sıradan bir çeliğin elastisite modülü değerini aşar. Molibdenin başlıca fiziksel özellikleri Tablo 2.1'de verilmiştir [9,10].

Tablo 2.1: Molibdenin fiziksel özellikleri [9,10].

Atom ağırlığı	95.94 g mol^{-1}
İyon yarıçapı	
Mo^{3+}	92 pm
Mo^{6+}	62 pm
Molar hacim	9.41 cm^3 mol^{-1}
Kristal yapı	Hacim merkezli kübik
Erime sıcaklığı	2883 K
Kaynama sıcaklığı	5833 K
Erime sıcaklığında yüzey gerilimi	2240 dyn cm^{-1}
Erime gizli ısısı	35.6 kJ mol^{-1}
Buhar basıncı	
2000 K	3.9 x 10^{-10} atm
2883 K	1.7 x 10^{-3} atm
5000 K	1.8 x 10^{-1} atm
5833 K	1 atm
Ortalama spesifik ısı (273-373 K)	251 J kg^{-1} K^{-1}
Yoğunluk (293 K'de)	10.22 g cm^{-3}
Isı iletkenliği (273-373 K)	137 W m^{-1} K^{-1}
Elektrik direnci (293 K'de)	5.7 μΩ cm
Sıcaklık sabiti (273-373 K)	4.35 10^{-3} K^{-1}
Young modülü (293 K'de)	324.8 GPa
Rijitlik modülü (293 K'de)	125.6 GPa
Bulk modülü (293 K'de)	261.2 GPa
Poisson oranı (293 K'de)	0.293
Doğrusal ısıl genleşme katsayısı (273-373 K)	5.1 10^{-6} K^{-1}
Standart elektrot potansiyeli $e^0_{Mo^{3+},Mo}$	-0.2 V

2.2.2. Molibdenin Kimyasal Özellikleri

Oda sıcaklığındaki hava ortamında kararlı bir element olan molibdenin başlıca zayıf noktası, artan sıcaklıkla birlikte oksidasyon direncinin önemli ölçüde azalmasıdır. 673 K civarında hafif bir oksidasyon gösteren molibden, 873 K'in üzerindeki sıcaklıklarda havada ve oksitleyici atmosferlerde çok hızlı bir şekilde oksitlenir. Uçucu molibden trioksit oluşumu nedeniyle uzun süreli kullanımı, bu koşullar altında pratik değildir [9].

Molibden oda sıcaklığında H_2SO_4 ve HCl'e karşı dayanıklıdır. Ancak, bu asitlerde 353-373 K sıcaklıkta önemli ölçüde çözünür. Soğuk HNO_3 ve kral suyunda yavaş, sıcakta ise çok hızlı çözünür. HF'e karşı dirençli olmakla birlikte, HF-HNO_3 asit karışımında hızlı bir biçimde çözünür [11].

2.2.3. Molibden Mineralleri ve Rezervler

Molibden yer kabuğunda ortalama 1.5 mg kg^{-1} oranında bulunmaktadır [12]. Molibden doğada diğer elementlerle birlikte bulunmakta olup, molibden içeren minerallerin sayısı oldukça azdır. Sülfürlü ve oksitli olarak iki gruba ayrılan molibden minerallerinden sülfürlü minerallere örnek olarak molibdenit (MoS_2) ve jordisit (amorf MoS_2); oksitli minerallere ise povellit ($CaMoO_4$), vulfenit ($PbMoO_4$), ferrimolibdenit ($Fe_2Mo_3O_{12}8H_2O$), molibdit (MoO_3) ve ilsemanit ($Mo_3O_8nH_2O$) verilebilir [9]. Bazı molibden minerallerinin karakteristik özellikleri Tablo 2.2'de verilmiştir.

Tablo 2.2: Bazı molibden minerallerinin karakteristik özellikleri [9,11].

Mineral	Kimyasal formül	Molibden içeriği (%)	Sertlik (mohs)	Yoğunluk (g cm^{-3})	Kristal yapı
Ferrimolibdit	$Fe_2(MoO_4)_3\,8H_2O$	39.1	1 - 2	4.46	Ortorombik
İlsemanit	$Mo_3O_8\,nH_2O$	-	-	-	Amorf
Jordisit	MoS_2 (amorf)	59.9	-	-	Amorf
Koehlinit	$(BiO)_2MoO_4$	15.7	2.5	8.26	Ortorombik
Lindgrenit	$Cu_3(MoO_4)_2(OH)_2$	35.2	4.5	4.26	Monoklinik
Molibdenit	MoS_2	59.9	1 - 1.5	4.6 - 5.1	Hegzagonal
Molibdit	MoO_3	66.7	-	4.72	Ortorombik
Mourit	$UO_25(MoO_2(OH)_2)$	44.4	3	4.22	Monoklinik
Povellit	$CaMoO_4$	48	3.5 - 4	4.26	Tetragonal
Chiliagit	$Pb(Mo,W)O_4$	19.6	3.5	7.5	Tetragonal
Umohoit	$UO_2MoO_44H_2O$	19.1	2	4.55 - 4.93	Değişken
Vulfenit	$PbMoO_4$	21.1	2.75 - 3	6.81	Tetragonal

Molibden yatakları 5 türdür;

a) Molibden ve bakır porfiri yatakları: Ağ ve breş damarları içerirler. Geniş hacimde altere olmuş ve kırılmış kayaçların içinde metalik sülfitler dağılmış durumdadır. Dünya molibden üretiminin % 95'ten fazlası porfiri molibden ve porfiri bakır-molibden yataklarından sağlanır.

b) Kuvars damarları: Molibdenit, kuvarsla beraber dağ oluşum kemerleri içindeki çatlaklarda az miktarda pirit, florit ve kalsitle birlikte bulunur.

c) Pegmatitler ve aplit daykları: Genellikle pegmatit yapı ve aplit dayklar molibdenitle beraber diğer metalik ve ametalik bileşenleri beraber içerir.

d) Kontakt-metamorfik kayaçlar ve silika bazlı kireçtaşı zonları: Molibdenit genellikle şelit, bizmutinit veya granitik intruzif kayaçların yakınlarındaki silisleşmiş kireçtaşı zonlarındaki bakır sülfitlerle beraber bulunur.

e) Sedimanter kayaçlardaki tabakalı yataklar: Molibden minerallerinin küçük yuvalanmalar ve ağlanmalar gösterdiği yataklar % 0.5-0.6 molibden içermektedir [11-13].

Molibden esas olarak molibdenit yataklarından çıkarılmaktadır. Aynı zamanda bakır, tungsten ve uranyum madenciliği sırasında bir yan ürün olarak da geri kazanılmaktadır. Bakır yatakları genelde % 0.02-0.08 arasında molibdenit ihtiva eder [14]. Molibden cevherine olan yoğun talep, yüksek fiyatı ve birincil molibden cevher kaynaklarının azlığı ikincil kaynaklardan ve hurda, kullanılmış katalizörler gibi geri kazanım proseslerinden molibden üretimine yönelik araştırmaların artmasına neden olmaktadır [15].

Dünya molibden madeni üretimi yıllar boyunca artış göstermiştir ve 2018 yılı verilerine göre en yüksek oranda molibden madeni üreticisi 130.000 ton ile Çin olmuştur [16]. Çin'i 61.000 ton ile Şili ve 42.000 ton ile Amerika Birleşik Devletleri takip etmektedir (Tablo 2.3).

Türkiye'deki bilinen molibden içeren yatakların çoğunluğu porfiri bakır-molibden yataklarıdır. Hepsinde bakır birinci, molibden ikinci metal konumundadır. Kırklareli-İkiztepeler, Kırklareli-Şükrüpaşa, Kırklareli-Dereköy, Keban-Nazlıziyaret, Trabzon-Maçka-Güzelyayla ve Erzurum-İspir-Ulutaş bu tipe örnek yataklardır [17]. Ülkemizde 2012 yılından itibaren molibden madeni üretimi gerçekleştirilmektedir [13].

Tablo 2.3: Dünya molibden madeni üretimi ve rezervler [16].

Ülke	Maden Üretimi (Ton)		Rezerv (10^3 ton)
	2017	2018	
Çin	130.000	130.000	8.300
Şili	62.500	61.000	1.400
ABD	40.700	42.000	2.700
Peru	28.100	28.000	2.400
Meksika	14.000	15.000	130
Kanada	5.290	5.100	100
Ermenistan	5.800	5.000	150
İran	3.500	3.500	43
Rusya	3.100	3.100	1.000
Moğolistan	1.800	1.800	210
Türkiye	900	900	700
Arjantin	450	450	100
Özbekistan	450	450	60
Toplam	~ 297.000	~ 300.000	~ 17.000

2.2.4. Molibden Üretimi

Molibden üretim yöntemi cevherin türüne ve tenörüne göre farklılıklar göstermektedir. Genellikle oksitli cevherlere hidrometalurjik yöntemler uygulanırken, sülfürlü cevherler ise pirometalurjik işlemlere tabi tutulmaktadır [9, 11].

2.2.4.1. Hidrometalurjik Yöntemler

- *Oksitli Molibden Cevherlerinin İşlenmesi*

Alkali liçi: Bakır-molibden cevheri gibi polimetalik cevherlerin işlenmesi sırasında molibden ile birlikte bazen düşük verimli konsantre ve çok miktarda demir, bakır ve diğer safsızlıkları içeren ara ürünler elde edilir. Bu tür düşük tenörlü sülfürlü konsantreler kavrulduktan sonra soda külü ile liç işlemine tabi tutulur. Sonraki adımda ise liç çözeltisinden $CaMoO_4$ çöktürülür.

Amonyak liçi: Endüstriyel üretim esnasında MoS_2 konsantresine oksitleyici kavurma işlemi uygulanır. Kavurma işlemi sonucunda elde edilen oksit ürün safsızlıklar içerdiğinden saf molibden bileşikleri elde etmek amacıyla amonyak çözeltisi ile liç edilir.

Hidroklorik asit liçi: HCl liçi ana bileşen olarak povellit ve şelit bileşiklerini içeren konsantrelerin işlenmesinde başarılı olmuştur. Bu tür konsantreler önce % 1 HCl çözeltisi ile

işleme sokulur ve kalsitin çözünmesi sağlanır. Daha sonra % 5 HCl çözeltisi ile işleme tabi tutularak povellit çözündürülür. Bu işlemler sırasında şelit etkilenmeden kalır [9, 11].

- *Sülfürlü Molibden Cevherlerinin İşlenmesi*

Asit pişirimi-liç-flotasyon: Pişirme işlemi düşük tenörlü molibdenit konsantresinin 533-553 K sıcaklıkta konsantre H_2SO_4 ile birlikte ısıtılmasını içerir. Safsızlıklar sülfatlı bileşiklere dönüştürülür. Sülfatlı bileşiklere % 30 katı miktarında asitli su ilavesi yapılır ve liç işlemi uygulanır. İşlem sırasında pH 1,2 değerindedir. Liç işlemi sonrasında elde edilen liç artıkları flotasyon işlemine tabi tutulur. Flotasyon işlemi sonucunda elde edilen üründeki MoS_2 oranı % 88,7'dir.

Nitrik asit liçi: HNO_3, oksitleyici özelliği nedeniyle birçok metal sülfürün liçi uygulamalarında kullanılmaktadır. Atmosferik şartlarda MoS_2 seyreltik HNO_3'te (1-4 N) yavaş çözünmektedir. MoS_2 kuvvetli HNO_3 ile liç edildiğinde molibdenil (MoS_2^{2+}) katyonları şeklinde çözünmektedir [9, 11].

2.2.4.2. Pirometalurjik Yöntemler

Pirometalurjik proseslerde başlangıç ürünü MoS_2'dir. MoS_2 Nichols-Herreshoff veya Lurgi tipi çoklu ızgaralı fırınlarda kavrularak teknik MoO_3'e dönüştürülür. Elde edilen üründeki kükürt miktarı % 0,1'den azdır. Üst ızgaralar flotasyon yağlarının yanmasını ve suyun buharlaşmasını sağlar. Sıcaklık 873-973 K aralığındadır. Orta kısımlarda bulunan ızgaralarda aşağıdaki reaksiyonlara göre oksitlenme gerçekleşir.

$$2\ MoS_2 + 7\ O_2 \rightarrow 2\ MoO_3 + 4\ SO_2 \qquad [2.3]$$

$$MoS_2 + 6\ MoO_3 \rightarrow 7\ MoO_2 + SO_2 \qquad [2.4]$$

$$2\ MoO_2 + O_2 \rightarrow 2\ MoO_3 \qquad [2.5]$$

Sülfürlerin oksitlenmesi aşırı ekzotermik olduğundan dolayı ilave ısıya gerek yoktur. Izgaralardaki sıcaklık fazla hava veya su spreyi ile kontrol edilerek 873-923 K aralığında tutulur. MoS_2 miktarı MoO_3'ten daha az olduğu durumda MoO_2 hızlı bir şekilde MoO_3'e dönüşür. Bu reaksiyon ekzotermik olmasına rağmen ortam sıcaklığının 800 K'in üzerindeki sıcaklıkta sabit kalmasını sağlayamaz. Bu nedenle alt ızgaralarda ilave ısıtma yapılarak sülfürlerin oksitlere tamamen dönüşmesi sağlanır. Teknik MoO_3 % 85-90 safiyetindedir. Diğer

bileşenler ise Fe_2O_3 ve Al_2O_3'tür. Yüksek saflıktaki MoO_3, teknik saflıktaki MoO_3'in liçi ya da 1373-1473 K sıcaklıklarda süblimasyonu ile elde edilmektedir [11].

2.2.5. Molibdenin Kullanım Alanları

Molibdenin temel kullanım alanı, çelik, dökme demir ve süper alaşımlara sertleşebilirlik, dayanım, süneklik ve korozyon direncini arttırmak için alaşım elementi olarak ilavesidir. Molibden yüksek sıcaklık uygulamalarında demir, nikel ve kobalt temelli süper alaşımlar, seramikler, tungsten, tantal ve niyobyum gibi yüksek erime sıcaklığına sahip malzemelerin yerine kullanılmaktadır. Molibdenli alaşımlar 2073 K'e kadar yeterli ısı ve sürünme direnci gösterir [11]. Özel dökme demirlere mekanik direncin arttırılması ve bileşimdeki grafit parçacıklarının giderilmesi için genellikle % 0.3 oranında (en çok % 2) molibden katılmaktadır [13].

Saf metal halindeki molibden, tel, şerit, çubuk veya levha haline getirilerek dirençli ısıtma elemanlarının hazırlanmasında ve ateşe dayanıklı fırın parçalarının yapımında kullanılmaktadır. Molibden özellikle yüksek sıcaklıklara ve korozyona dayanıklı bir metal olması sebebiyle nükleer enerji reaktörlerinin yapımında, roket nozüllerinde ve havacılık sanayinde kullanım alanı bulmaktadır [13].

Molibden çoğu camların korozyonuna karşı dirençlidir. Bu nedenle elektrikli cam ergitme fırınlarında elektrot malzemesi olarak kullanılmaktadır [10]. Dünyada üretilen molibdenin % 8-9'u kimya teknolojileri kullanan sanayi dalları tarafından kullanılmaktadır. Molibden birçok asit ve erimiş metale karşı dirençli olmasından dolayı geniş kullanım alanı bulmaktadır [11]. Molibden kimya sanayinde pigment ve katalizör olarak kullanılmaktadır. Ayrıca bisülfür halinde 673-773 K sıcaklıklara kadar katı yağlayıcı madde olarak ya da greslerde katkı maddesi olarak kullanılabilmektedir [13].

Molibden ayrıca, dişçilikte implant malzemesi olarak kullanılan Co-Cr alaşımına dayanıklılığı ve korozyon direncini arttırmak amacıyla ilave edilir [13].

2.3. KOBALT

Kobalt adı; Almanca'da kelime anlamı "cin veya kötü ruh" anlamına gelen "Kobold" kelimesinden türemiştir. Kobalt elementi 1773 yılında keşfedilmesine ve 20. yüzyıla kadar çok nadir kullanılmış olmasına rağmen, cevherleri binlerce yıldır cam ve çömlekçilikte mavi renk

veren madde olarak kullanılmaktadır. Buna en büyük kanıt, Hristiyan çağı başlangıcı sırasında, Yunan cam işçileri tarafından kobalt pigmentleri kullanılarak yapılmış Britanya Müzesi'ndeki "Portland Vazo"sudur [18]. Kobalt içeren malzemeler, Tang (M.S. 600-900) ve Ming (M.S. 1350-1650) hanedanları sırasında Çin çanak çömleklerine mavi renk vermesi için ve 15. yüzyılın ilk yarısında üretilen Venedik camında da kullanıldı. Pigment yapımının sırrı, Orta Çağ'da kaybolmuş ve 15. yüzyılda yeniden keşfedilmiştir. 18. yüzyılın başlarında bizmut ve kobalt içeren çözeltilerin görünmez mürekkepler olarak kullanılabileceği bulunmuştur. Mürekkep kullanarak elde edilen görünmez yazı, ısıtıldığında kobalt varlığından kaynaklanan renk değişiminden dolayı yeşil renge dönüşmüştür [19].

2.3.1. Kobaltın Fiziksel Özellikleri

Kobalt, periyodik tablonun VIII B grubunda yer alan ferromanyetik bir geçiş metalidir. Atom numarası 27 ve atom ağırlığı 58.93 g mol^{-1} olan kobaltın iki allotropik modifikasyonu vardır. 673 K'in altındaki sıcaklıklarda ε-formlu hegzagonal sıkı paket (HSP) yapıda olan kobalt, yüksek sıcaklıklarda α-formlu yüzey merkezli kübik (YMK) yapıya dönüşmektedir. Dönüşüm sıcaklığı 694.5 K'dir. Yoğunluğu 8.9 g cm^{-3} olan kobaltın erime sıcaklığı 1768 K'dir [19]. Kobaltın başlıca fiziksel özellikleri Tablo 2.4'de verilmiştir.

Tablo 2.4: Kobaltın başlıca fiziksel özellikleri [19].

Atom ağırlığı	58.93 g mol^{-1}
İyon yarıçapı	125 pm
Kristal yapı	Hegzagonal sıkı paket (HSP)
Erime sıcaklığı	1768 K
Kaynama sıcaklığı	3240 K
Yoğunluk	8.9 g cm^{-3}
Isı iletkenliği (293 K'de)	69.04 W m^{-1} K^{-1}
Isıl genleşme katsayısı (293 K'de)	13.8 μm m^{-1} K^{-1}
Özgül ısı (293 K'de)	0.414 kJ kg^{-1} K^{-1}
Elektriksel özdirenç (293 K'de)	52.5 nΩ m
Elektronegatiflik	1.88 Pauling ölçeği
Young modülü (293 K'de)	209 GPa
Elektron konfigürasyonu	[Ar] $3d^7$ $4s^2$

Kobaltın doğadaki tek kararlı izotopu ^{59}Co'dır. Bunun yanında 22 adet radyoizotopu bulunmaktadır. Bunlardan en kararlıları ^{60}Co, ^{57}Co, ^{56}Co ve ^{58}Co'dir. Özellikle ^{60}Co

radyoterapide gama ışını kaynağı olarak kullanılan radyoaktif izotoptur [20]. Kobalt, 1394 K ile bilinen en yüksek Curie sıcaklığına sahip metaldir [19].

2.3.2. Kobalt Mineralleri ve Rezervler

Kobalt yer kabuğunda yaklaşık 30 mg kg^{-1} oranında bulunmaktadır. Kobalt doğada çoğunlukla kobaltit olarak metalik parlak cevher şeklinde bulunmasına rağmen, ağırlıklı olarak bakır, nikel, kalay ve çinko madenlerinden ikincil ürün halinde elde edilmektedir. Özellikle Kongo'daki bakır madenlerinden dünya geneline kobalt madeni üretilmektedir. Nikel ve bakır cevherlerinden kobaltı ayırmak için birçok ayırma metodu mevcut olmakla birlikte, bu işlemin gerçekleştirilebilmesi cevherde bulunan kobalt konsantrasyonuna bağlıdır.

Kobalt elde edilen yataklar şu şekilde sınıflandırılabilir [19]:

1) Hipojen yataklar
2) Kontakt metamorfik yataklar
3) Lateritik yataklar
4) Masif sülfit yataklar
5) Hidrotermal yataklar
6) Tabakalı yataklar
7) Kimyasal çökelimler şeklinde oluşan yataklar

Doğada bulunan başlıca kobalt içeren mineraller Tablo 2.5'de verilmiştir.

Tablo 2.5: Başlıca kobalt mineralleri [19].

Mineral	Kimyasal Formül	Kobalt içeriği (%)
Kattierit	CoS_2	47,8
Linnalit	Co_3S_4	58
Sigenit	$(CoNi)_3S_4$	20,4–26
Karrollit	$(Co_2Cu)S_4$	35,2–36
Kobaltit	(CoFe)AsS	26–32,4
Saflorit	$(CoFe)As_2$	13–18,6
Smaltit	$(CaNi)As_2$	21
Glaucodot	(CoFe)AsS	12–31,6
Skutterudit	$(CoFe)As_3$	10,9–20,9
Heterogenit	CoO(OH)	64,1
Asbolit	$(CoO\ 2MnO_2\ 4H_2O)$	0,5–5
Eritrit	$(CoNi)_3(AsO_4)_2\ H_2O$	18,7–26,3

Dünya kobalt madeni üretimine bakıldığında, 2018 yılı verilerine göre en yüksek miktarda üretim yapılan ülke 90.000 ton ile Kongo'dur. Kongo'yu 5.900 ton ile Rusya ve 4.900 ton ile Küba takip etmektedir (Tablo 2.6).

Tablo 2.6: Dünya kobalt madeni üretimi ve rezervler [16].

Ülke	**Maden Üretimi (Ton)**		**Rezerv (10^3 ton)**
	2017	**2018**	
Kongo	73.000	90.000	3.400
Rusya	5.900	5.900	250
Küba	5.000	4.900	500
Avustralya	5.030	4.700	1.200
Filipinler	4.600	4.600	280
Kanada	3.870	3.800	250
Madagaskar	3.500	3.500	140
Papua Yeni Gine	3.310	3.200	56
Çin	3.100	3.100	80
Fas	2.200	2.300	17
Güney Afrika	2.300	2.200	24
ABD	640	500	38
Diğer ülkeler	7.650	7.000	640
Toplam	~ 120.000	~ 140.000	~ 6.900

2.3.3. Kobalt Üretimi

Kobalt üretimi genellikle bakır ve nikele bağlı olarak değişim gösterdiğinden, ekstraksiyon prosedürü de bu metallerden hangisi ile oluşum halinde olduğuna göre değişmektedir. Ekstraksiyon prosesi cevherden cevhere değişmekle birlikte ayrıca ekstraktör çeşidine de bağlıdır. Hidrometalurjik, pirometalurjik, elektrolitik süreçler veya bu işlemlerin kombinasyonları, kobalt ekstraksiyonu ve rafinasyonu için kullanılmaktadır.

2.3.3.1. Bakır-Kobalt Sülfit Konsantrelerinden Kobalt Üretimi

Proseste bakır-kobalt sülfit cevheri, akışkan yataklı bir fırında sülfatlayıcı kavurma işlemine tabi tutulur. Kavurma işlemi ile bakır ve bakır sülfitler çözülebilir oksitlere, demir ise çözünemez hematite dönüştürülür. Fırınlanmış kalsine ürün; daha sonra kullanılmış bakır geri kazanım elektrolitinden H_2SO_4 ile liç işlemine tabi tutulur. Döngüdeki asit dengesini korumak için, bu liç işlemi basamağında oksit konsantreleri sisteme eklenir. Demir ve alüminyum liç çözeltisinden uzaklaştırıldıktan sonra bakır redüksiyon elektrolizi ile elde edilir. Harcanmış

elektrolitin bir kısmı kobalt geri kazanım döngüsüne dahil edilir ve kobaltın hidroksit olarak çöktürülmesinden önce demir, bakır, nikel ve çinko uzaklaştırılarak saflaştırılır. Son aşamada, kobalt hidroksit yeniden çözülür ve metal, elektroliz işlemi ile rafine edilir [20].

2.3.3.2. Nikel-Kobalt Sülfit Konsantrelerinden Kobalt Üretimi

Nikel-kobalt sülfit konsantreleri nikel ve kobaltın hidrometalurjik olarak geri kazanılabileceği bir mat oluşturacak şekilde kavurma veya flaş ergitme ile muamele edilir. Kanada, Alberta'daki Fort Saskatchewan'da uygulanan Sherrit-Gordon prosesinde, % 0.4 Co ve % 30 S içeren mat ve sülfit beslemesi; Ni, Co ve Cu ihtiva eden çözelti elde etmek amacıyla, amonyaklı çözeltide yüksek basınç ve sıcaklıkta liç işlemine tabi tutulur. Proseste bakır, sülfit olarak çöktürülür ve daha sonra tekrar yüksek sıcaklık ve basınçta, nikel tozunu çöktürmek amacıyla çözelti H_2 ile indirgenir. Kalan çözelti, yaklaşık olarak eşit oranlarda nikel ve kobalt içerir ve bunlar kontrollü pH, sıcaklık ve basınç koşulları altında gerçekleştirilen daha seçici indirgeme işlemleri ile ayrılarak yaklaşık % 99.6 saflıkta kobalt tozu elde edilir [20].

2.3.4. Kobaltın Kullanım Alanları

Kobaltın geniş bir yelpazede uygulama alanı olmakla birlikte, önemli bir kısmı mobil telefon, diz üstü bilgisayar gibi elektronik cihazların şarj edilebilir lityum iyon bataryalarında kullanılmaktadır. Kobaltın yüksek orandaki diğer kullanım alanı ise Ni bazlı süper alaşımlardır. Bu alaşımlarda % 10-15 oranında bulunan kobalt, katı çözeltinin dayanımını yükseltir. Bu alaşımların ısıl kararlılıkları, yüksek korozyon ve aşınma dirençleri onların türbin motor bileşenleri, türbin bıçakları ve jet uçak motorlarında kullanılabilmesine olanak sağlamaktadır. Kobalt ayrıca yüksek hız çeliklerinde, kesici uçlarda ve korozyona karşı dayanıklı çeliklerde alaşım elementi olarak kullanılmaktadır [20].

Alüminyum, nikel ve kobalt özel alaşımı olan manyetik Alnico alaşımında % 5-24 oranında kobalt bulunmaktadır. Kobalt ayrıca, çeliklere % 40 oranında ilave edildiği zaman mıknatıslanma özelliğini arttırır [19, 21].

Kobalt kimyasalları cam ve seramik endüstrisinde kullanım alanı bulmaktadır. Ayrıca boya endüstrisinde pigment olarak kullanılmaktadır. Kobalt kimyasallarının boya kurutucu madde olarak kullanımı da oldukça yaygındır. Bunlara ilave olarak tarımsal ve tıbbi kullanım için eser metal katkı maddeleri olarak da kullanılmaktadır. Dünya genelinde, yıllık kobalt üretiminin

yaklaşık % 36'sı kimyasallara dönüştürülürken, yüksek sıcaklık ve manyetik alaşımlardaki kullanımı sırasıyla % 41 ve % 14 oranlarındadır [19].

Kobalt bazlı katalizörler petrol endüstrisinde karbon monoksit reaksiyonları için önem teşkil etmektedir. Petrol hidrodesülfürizasyonunda genellikle molibden ve kobalt bazlı katalizörler kullanılmaktadır [20].

2.4. KONU İLE İLGİLİ OLARAK DAHA ÖNCE YAPILAN ÇALIŞMALAR

Son yıllarda farklı türlerdeki kullanılmış HDS katalizörlerinden hidrometalurjik yöntemlerle metal geri kazanımına yönelik çalışmalar yoğunluk kazanmıştır. Bu bölümde tez çalışmasında kullanılan katalizör türü olan Co-Mo HDS katalizörü ile ilgili çalışmalara ağırlıklı olarak yer verilmiştir.

Barik ve diğ. [22] kullanılmış Co-Mo HDS katalizörünün H_2SO_4 içeren çözeltilerde direkt liçini incelemişlerdir. Çalışmada katalizörde bulunan kobalt, molibden ve alüminyumun ekstraksiyonu araştırılmıştır. Katalizöre kavurma gibi bir ön işlem uygulanmaması nedeniyle Mo, Co ve Al ekstraksiyon oranlarının düşük seviyede (Mo: % 21.3, Co: % 56.1, Al: % 8.2) kaldığı görülmüş ve bu nedenle H_2SO_4 çözeltisine çeşitli yükseltgenler (H_2O_2, $NaClO_3$, $FeCl_3$ vb.) ilave edilerek metal ekstraksiyonunun arttırılması amaçlanmıştır. Elde edilen sonuçlardan metal ekstraksiyonunu en yüksek oranda arttıran yükseltgenin H_2O_2 olduğu görülmüştür. Çalışmada optimum liç koşulları (katı/sıvı oranı: 1/100, H_2SO_4 konsantrasyonu: 0.5 M, partikül boyutu: 51-70 µm, sıcaklık: 323 K, liç süresi: 2 saat ve stokiometrik miktarın 5 katı oranında H_2O_2 kullanımı) altında Mo % 99.8, Co % 96.25 ve Al % 11 oranında çözeltiye alınabilmiştir.

Kim ve diğ. [23] kullanılmış Co-Mo HDS katalizörünün H_2SO_4 içeren çözeltilerde liçini incelemişlerdir. Çalışmada ön oksitleme işlemine tabi tutulan kullanılmış Co-Mo HDS katalizörüne 473-723 K arasındaki farklı sıcaklıklarda sülfürik asit kavurması işlemi uygulanmış, kavurma işlemi sonrası H_2SO_4 çözeltisinde liç işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlemler ile direkt H_2SO_4 liçine göre metal geri kazanımının önemli oranda arttığı belirlenmiştir. Çalışmada katalizör/asit oranı, kavurma sıcaklığı, kavurma süresi gibi kavurma parametrelerinin Co, Mo ve Al'nin çözünmesi üzerine etkileri araştırılmıştır. Metal ekstraksiyonunun 573 K'e kadar olan kavurma sıcaklıklarında artan kavurma sıcaklığı ile arttığı, 573 K'in üzerindeki sıcaklıklarda ise azaldığı belirlenmiştir. 573 K'de kavurma işlemine

tabi tutulan numunenin % 2 H_2SO_4 çözeltisinde, 368 K'de liçi ile Co ve Mo'in % 90, Al'nin ise % 93 oranında çözeltiye geçtiği saptanmıştır.

Barik ve diğ. [24] kullanılmış Co-Mo HDS katalizörünün H_2SO_4 ve H_2SO_4-HNO_3 karışım çözeltilerinde liçini araştırmışlardır. H_2SO_4 çözeltisinde gerçekleştirilen liç işleminde Mo ve Co ekstraksiyon verimleri düşük seviyelerde kalmış, H_2SO_4-HNO_3 karışım çözeltisi ile gerçekleştirilen liç işleminde ise oldukça yüksek ekstraksiyon verimleri elde edilmiştir. Çalışmada asit konsantrasyonu, sıcaklık, partikül boyutu, katı/sıvı oranı ve liç süresi gibi parametrelerin çözünme üzerine etkileri araştırılmıştır. Optimum deneysel koşullarda (sıcaklık: 323 K, H_2SO_4 konsantrasyonu: 0.5 M, HNO_3 konsantrasyonu: 4 M, partikül boyutu: 51-70 μm, liç süresi: 5 saat) molibdenin % 99.7, kobaltın ise % 99.6 oranında çözeltiye geçtiği belirlenmiştir.

Mohapatra ve diğ. [25] kullanılmış Co-Mo HDS katalizöründen iki aşamalı alkali-asit liçi ile kobalt ve molibden geri kazanımını araştırmışlardır. Çalışmada 773 K'de kalsine edilen katalizöre önce 10-50 g L^{-1} konsantrasyonlarındaki Na_2CO_3 sonra da 4-8 M konsantrasyonlarındaki H_2SO_4 çözeltilerinde liç işlemi uygulanmıştır. Molibden liç çözeltisinden karbon adsorpsiyon metodu ile selektif olarak ayrılmış, alüminyum ve kobalt da ekstraktant olarak Cyanex 272'nin kullanıldığı solvent ekstraksiyon işlemi ile birbirinden ayrılmıştır. Çalışmada molibdenin % 95.9, kobaltın da % 89.6 oranında geri kazanıldığı belirtilmiştir.

Mohammed ve diğ. [26] kullanılmış Co-Mo HDS katalizörünün iki aşamalı alkali-asit liçini araştırmışlardır. Çalışmanın ilk aşamasında oksitleyici olarak H_2O_2 ilave edilen Na_2CO_3 çözeltisinde liç işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu aşamada molibden çözeltiye geçerken kobalt ve alüminyum ise çözünmemiştir. Uygun liç şartları (sıcaklık: 363 K, Na_2CO_3 konsantrasyonu: 60 g L^{-1}, H_2O_2 konsantrasyonu: % 10, karıştırma hızı: 300 dakika^{-1}, partikül boyutu: - 75 μm) sağlandığında molibdenin ekstraksiyon verimi % 75'e ulaşmıştır. Asit liçi aşamasında H_2SO_4 ve H_2O_2 karışım çözeltileri kullanılarak kobalt ve alüminyumun çözeltiye alınması hedeflenmiştir. Uygun liç koşulları (sıcaklık: 363 K, H_2SO_4 konsantrasyonu: % 30, H_2O_2 konsantrasyonu: 0.1 M, karıştırma hızı: 300 dakika^{-1}, partikül boyutu: - 75 μm) sağlandığında kobalt % 90, alüminyum ise % 55 oranındaki verimlerle ekstrakte edilmiştir.

Okudan [21] kullanılmış Co-Mo HDS katalizörünün H_2SO_4 ve NaOH çözeltilerinde liçini incelemiştir. Çalışmada, 473-873 K arasındaki farklı sıcaklıklarda kavurma işlemine tabi tutulan numuneler kullanılarak liç işlemi gerçekleştirilmiştir. Reaktif konsantrasyonu, kavurma sıcaklığı, kavurma süresi ve liç sıcaklığı gibi faktörlerin Co ve Mo ekstraksiyonuna etkileri araştırılmıştır. Çalışmada ayrıca, kavurmaya alternatif olarak H_2O_2 kullanımının kobalt ve molibdenin çözünmesi üzerine etkileri incelenmiştir. H_2SO_4 çözeltisi ile gerçekleştirilen liç deneylerinde maksimum % 76 Co ve % 81 Mo çözeltiye alınabilmiştir. NaOH çözeltisi ile yapılan deneylerde ise molibden maksimum % 90 oranında çözeltiye geçerken, kobalt ise çözünmemiştir.

Banda ve diğ. [27] kullanılmış Co-Mo HDS katalizörünün HCl çözeltilerinde liçini ve liç çözeltilerinin solvent ekstraksiyonunu araştırmışlardır. Çalışmada sıcaklık, HCl konsantrasyonu, partikül boyutu ve katı/sıvı oranı gibi parametrelerin çözünme üzerine etkileri incelenmiştir. Optimum liç koşullarında (sıcaklık: 363 K, HCl konsantrasyonu: 3 M, partikül boyutu: 250 µm, katı/sıvı oranı: 1/20, liç süresi: 1 saat) Mo % 97 ve Co % 94 oranında ekstrakte edilebilmiştir. Liç çözeltilerinin solvent ekstraksiyonu TBP (tri bütil fosfat), TEHA (tri 2-etilhekzil amin) ve Alamine 308 ekstraktantları kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Banda ve diğ. [28] sentetik olarak hazırladıkları kobalt, molibden ve alüminyum içeren çözeltinin solvent ekstraksiyonunu araştırmışlardır. Bu amaçla kimyasal saflıktaki Na_2MoO_4, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ve $AlCl_3$'ü 3 M HCl çözeltisinde çözümlendirmişler ve Co-Mo HDS katalizörünün HCl çözeltisi ile liçinde elde edilen çözelti bileşimine çok yakın bileşimde sentetik bir çözelti hazırlamışlardır. Hazırladıkları bu çözeltinin TBP (tri bütil fosfat), TOPO (trioktiposfin oksit), Alamine 300, Aliquat 336, Alamine 308 ve Alamine 336 ekstraktantlarını kullanarak solvent ekstraksiyonunu gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada molibdeni kobalt ve alüminyumdan ayırmada en iyi sonuç veren ekstraktant TOPO, molibdenin ayrılmasıyla sadece kobalt ve alüminyum içeren çözeltideki kobaltı alüminyumdan ayırmada en başarılı ekstraktant ise Alamine 308 olarak belirlenmiştir.

Kim ve diğ. [29] sülfürik asit kavurmasının kullanılmış Ni-Mo HDS katalizörünün H_2SO_4 çözeltisinde çözünmesi üzerine etkisini incelemişlerdir. Çalışmada, direkt H_2SO_4 liçi ile maksimum % 65 oranında ekstrakte edilebilen molibdenin 673 K'de yapılan sülfürik asit kavurmasının ardından gerçekleştirilen H_2SO_4 liçi ile % 96 oranında ekstrakte edildiği rapor edilmiştir.

Park ve diğ. [30] kullanılmış Ni-Mo HDS katalizörünün H_2SO_4 çözeltilerinde liçini ve liç çözeltilerinin solvent ekstraksiyonunu incelemişlerdir. Çalışmada katalizör liç işleminden önce 573 K sıcaklıkta 1 saat süre ile sülfürik asit kavurmasına tabi tutulmuştur. Optimum liç koşullarında (sıcaklık: 368 K, H_2SO_4 konsantrasyonu: % 2, liç süresi: 30 dakika) % 96 Mo, % 95 Ni ve % 99 Al ekstraksiyon verimlerine ulaşılmıştır. Liç çözeltisinden molibdeni ve sonrasında alüminyumu ayırmak amacıyla solvent ekstraksiyon işlemi uygulanmıştır. Molibdenin solvent ekstraksiyonu için ekstraktant olarak LIX 84-I, alüminyumun solvent ekstraksiyonu için ise Cyanex 272 kullanılmıştır. Organik çözeltilerden molibdeni sıyırmak için % 20 NH_4OH ve alüminyumu sıyırmak için de 3 M H_2SO_4 çözeltilerinin kullanıldığı bildirilmiştir.

Shen ve diğ. [31] kullanılmış Ni-Mo HDS katalizörünün sitrik asit çözeltilerinde liçini incelemişlerdir. Optimum liç koşulları (sıcaklık: 353 K, sitrik asit konsantrasyonu: 0.2 M, katı/sıvı oranı: 1/8, reaksiyon süresi: 10 saat) sağlandığında molibdenin ve nikelin ekstraksiyon verimlerinin sırasıyla % 70 ve % 65 olduğu belirlenmiştir.

İlhan [32] kullanılmış Ni-Mo HDS katalizörünün okzalik asitli ($H_2C_2O_4$) çözeltilerde liçini incelemiştir. Liç deneylerinde 773 K sıcaklıkta kavurma işlemine tabi tutulan katalizör kullanılmıştır. Çalışmada 298-343 K arasındaki farklı sıcaklıklarda ve 0.25-1 M arasındaki farklı $H_2C_2O_4$ konsantrasyonlarında liç işlemi uygulanmış, sıcaklığın ve $H_2C_2O_4$ konsantrasyonunun katalizördeki molibden ve nikelin çözünme davranışları üzerine etkisi belirlenmiştir. Optimum liç koşullarında (sıcaklık: 328 K, $H_2C_2O_4$ konsantrasyonu: 1 M, karıştırma hızı: 300 dakika^{-1}) Mo % 90 ve Ni % 80 oranında çözeltiye alınabilmiştir.

Farklı türlerdeki kullanılmış HDS katalizörlerinden hidrometalurjik yöntemler ile metal geri kazanımını konu edinen derleme çalışmalar da bulunmaktadır [33-35].

3. MALZEME VE YÖNTEM

Çözünürleştirme deneylerinde bir petrol rafinerisinden temin edilen, hidrodesülfürizasyon işleminde kullanılarak atık duruma geçmiş 1.2 mm çapında ve 1-3 mm boyunda silindirik şekilli Co-Mo hidrodesülfürizasyon katalizörü kullanılmıştır.

3.1. KATALİZÖRE UYGULANAN OKSİTLEYİCİ KAVURMA İŞLEMİ

Çözünürleştirme deneylerinde kullanılmak üzere temin edilen kullanılmış Co-Mo HDS katalizörünün kantitatif elementel analizi, katalizörün yüksek oranda kükürt ve uçucu madde içerdiğini göstermiştir. Bunun üzerine, katalizörün içermiş olduğu kükürtlü bileşiklerin oksitli bileşiklere dönüştürülmesi ve uçucu maddelerin uzaklaştırılması amacıyla katalizör, yatay tüp fırında (Lenton) 773 K sıcaklıkta 4 saat süre ile oksitleyici kavurma işlemine tabi tutulmuştur. Kavurma sıcaklığına 10 K dakika^{-1} ısıtma hızıyla çıkılmıştır. Kavurma işlemi süresince sistemden hava geçirilmiştir. Oksitleyici kavurma işlemi sonrasında katalizörün kantitatif elementel analizi yeniden yapılmış ve içermiş olduğu kükürtün tamamen uzaklaştırıldığı belirlenmiştir.

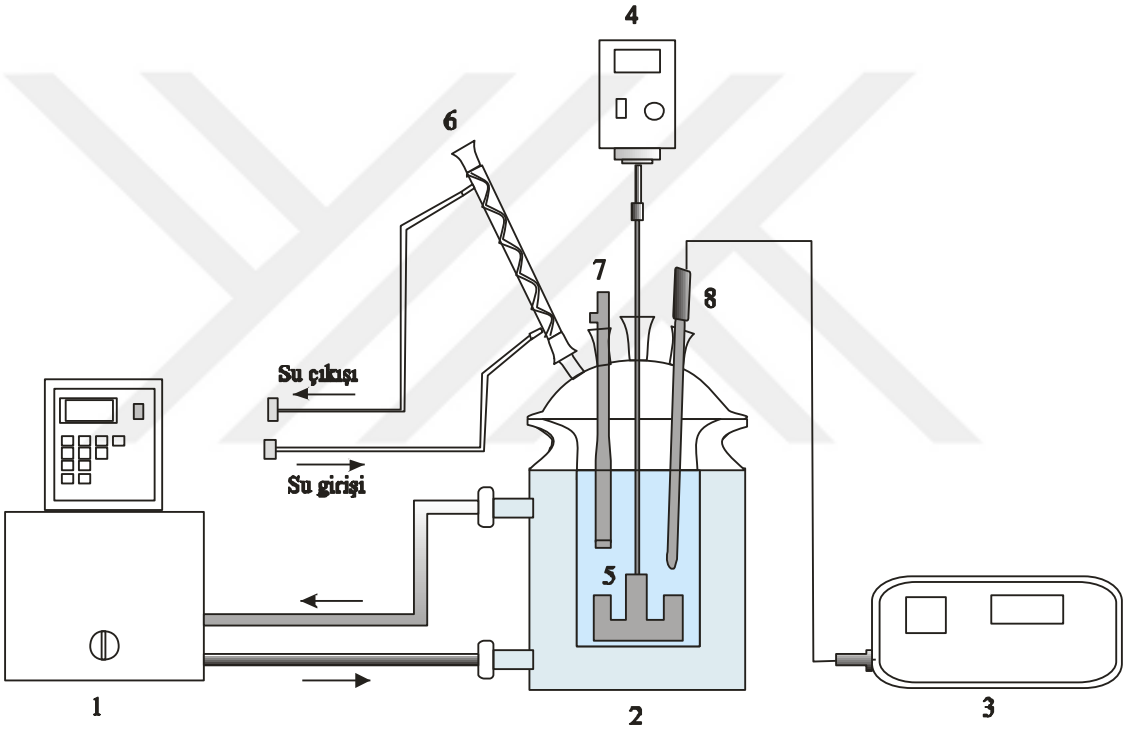
3.2. NİTRİK ASİT ÇÖZELTİLERİ

Çözünürleştirme deneylerinde ticari olarak temin edilen nitrik asitin (Merck, % 65 HNO_3) saf su içerisinde çözündürülmesiyle hazırlanan farklı konsantrasyonlardaki çözeltileri kullanılmıştır.

3.3. DENEY DÜZENEĞİ

Çözünürleştirme deneyleri Şekil 3.1.'de şematik olarak gösterilen düzenekte gerçekleştirilmiştir. Deneylerde çift cidarlı, su ısıtmalı, 1 litre çözelti hacmine sahip borosilikat camdan imal edilmiş reaktör (HWS DN 100) kullanılmıştır. Cam reaktör kapak ile kapatılmış ve reaktör ile kapak arasında conta yer almıştır. Kapakta 4 adet şilifli bağlantı boynu bulunmaktadır. Ortadaki boyuna mekanik karıştırıcı (IKA, RW 20 DZM), diğer boyunlara ise sıcaklık sensörü (PT 100), bullu soğutucu ve numune alma aparatı yerleştirilmiştir. Soğuk su ile soğutulan bullu soğutucu, deney sırasında buharlaşan reaksiyon çözeltisinin yoğunlaşarak reaksiyon ortamına geri dönmesini sağlamıştır. Devir sayısını dijital olarak gösteren iki kademeli mekanik karıştırıcıya teflon kaplı karıştırıcı kol tutturulmuştur. Mekanik karıştırıcı ile

karıştırıcı kolu arasına monte edilen dinamik salmastra (HWS) yardımıyla mekanik karıştırıcı ile karıştırıcı kolu arasındaki gerilimlerin giderilmesi amaçlanmıştır. Reaktördeki çözeltinin sıcaklığı çözeltiye daldırılan sıcaklık sensörü yardımı ile sıcaklık ölçerde (HWS KS 30) deney süresince okunmuştur. Reaktörün ısıtılmasında kapalı devre sıcak su sirkülasyonu sağlayan termostat (Wisd, Wisecircu) kullanılmıştır. Termostat içerisinde bulunan sensör, deney esnasında reaktörün sürekli sabit sıcaklıkta tutulabilmesini (izoterm çalışma) sağlamıştır. Özel olarak dizayn edilen berrak çözelti (çökelti içermeyen) alma aparatı sayesinde numune alma sırasında katı kaybı önlenmiştir.



Şekil 3.1: Çözünürleştirme deney düzeneği (1-termostat, 2-reaktör, 3-sıcaklık ölçer, 4-mekanik karıştırıcı, 5-teflon kaplı karıştırıcı kolu, 6-bullu soğutucu, 7-numune alma aparatı, 8-sıcaklık sensörü).

3.4. NİTRİK ASİT ÇÖZELTİLERİNİN KANTİTATİF ANALİZİ

Deneylerde reaktif olarak kullanılan nitrik asit çözeltilerinin molar konsantrasyonu volumetrik analiz yöntemi ile belirlenmiştir. Çözünürleştirme deneylerinde kullanılmak üzere hazırlanan farklı konsantrasyonlardaki nitrik asit çözeltileri, oda sıcaklığında bromtimol mavisi indikatörlüğünde 1 N NaOH çözeltisi (Merck, titrisol) ile titre edilmiştir. 1 N NaOH çözeltisinin sarfiyat miktarından çözeltilerdeki nitrik asit konsantrasyonları hesaplanmıştır.

3.5. ÇÖZÜNÜRLEŞTİRME DENEYLERİ

Bölüm 3.3'de anlatılan düzenekte gerçekleştirilen çözünürleştirme deneylerinde reaktif çözelti istenilen sabit deney sıcaklığına geldiğinde sırlı seramik kayıkçık içerisine tartılan kullanılmış Co-Mo HDS katalizörü, reaktörün şilifli kapağı açılarak bir defada boşaltılmıştır. Belirlenen sürelerde reaksiyon hacminden çekilen çözelti hacmi kadar taze reaktan asit çözeltisi reaktöre ilave edilmiş ve deneyler sırasında sıvı hacminin ve çözelti konsantrasyonunun yaklaşık olarak sabit kalması sağlanmıştır. Belirli sürelerde reaksiyon ortamından alınan çözeltiler balon joje kullanılarak uygun oranlarda seyreltilmiş ve çözeltilerde çözünmüş halde bulunan elementler ICP-OES cihazında kantitatif olarak belirlenmiştir.

Çözünürleştirme deneyleri tamamlandıktan sonra katı liç artıkları, çözünürleştirme çözeltilerinin Gooch krozesinden süzülmesi ile ayrılmıştır. Liç artıkları etüvde 378 K sıcaklıkta 3 saat süre ile kurutulmuştur.

3.5.1. Karıştırma Hızının Çözünürleştirme Üzerine Etkisinin Belirlenmesi

Kullanılmış Co-Mo HDS katalizörünün HNO_3 içeren çözeltilerde çözünürleştirilmesi üzerine karıştırma hızının etkisinin belirlenmesi amacıyla 1 M konsantrasyonunda 1 L HNO_3 çözeltisi kullanılarak 343 K sıcaklıkta, 3 farklı karıştırma hızında (200, 250 ve 300 dakika^{-1}) 3 saat süreyle deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneylerde 5 g Co-Mo HDS katalizörü kullanılmıştır.

3.5.2. Sıcaklığın ve HNO_3 Konsantrasyonunun Çözünürleştirme Üzerine Etkisinin Belirlenmesi

Kullanılmış Co-Mo HDS katalizörünün HNO_3 içeren çözeltilerde çözünürleştirilmesi üzerine sıcaklığın ve HNO_3 konsantrasyonunun etkisinin belirlenmesi amacıyla 1 L 0.25, 0.5, 0.75 ve 1 M HNO_3 çözeltisi kullanılarak 298, 313, 328 ve 343 K sıcaklıklarda ve 300 dakika^{-1} karıştırma hızında 3 saat süreyle 16 deney gerçekleştirilmiştir. Deneylerde 5 g Co-Mo HDS katalizörü kullanılmıştır.

3.5.3. Farklı Katı/Sıvı Oranlarında Gerçekleştirilen Çözünürleştirme Deneyleri

Kullanılmış Co-Mo HDS katalizörünün HNO_3 içeren çözeltilerde çözünürleştirilmesi üzerine katı/sıvı oranının etkisinin belirlenmesi amacıyla 1 M konsantrasyonunda 1 L HNO_3 çözeltisi kullanılarak 343 K sıcaklıkta 300 dakika^{-1} karıştırma hızında 5, 20, 40, ve 100 g Co-Mo HDS katalizörü kullanılarak 6 saat süre ile deneyler gerçekleştirilmiştir.

3.6. LİÇ ÇÖZELTİLERİNDEKİ ELEMENTLERİN KANTİTATİF KİMYASAL ANALİZİ

Çözünürleştirme deneylerinde belirlenen sürelerde reaktörden alınan liç çözeltilerinde çözünmüş halde bulunan elementlerin kanitatif analizi ICP-OES (Spectro Ciros Vision) cihazında gerçekleştirilmiştir. Dikey plazma kullanılan ve aynı anda birçok elementin analizine olanak sağlayan cihazda, taşıyıcı, soğutucu ve plazma gazı olarak yüksek saflıkta Ar gazı kullanılmıştır. Kantitatif elementel analiz için öncelikle çözeltide bulunan elementleri belirli miktarlarda ihtiva eden standart çözeltiler hazırlanmıştır. Standart çözeltilerin analizinden elde edilen değerlerle kalibrasyon eğrileri çizilmiş ve daha sonra liç çözeltilerinin kantitatif elementel analizi gerçekleştirilmiştir.

3.7. TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU (SEM) – ENERJİ DAĞILIM SPEKTROMETRESİ (EDS) ANALİZLERİ

Kavurma işlemine tabi tutulmamış ve kavurma işlemine tabi tutulan kullanılmış Co-Mo HDS katalizörü ile çözünürleştirme deneyleri sonrası elde edilen katı liç artıklarının görüntü analizi SEM cihazında (Jeol JSM 5600) yapılmıştır. Numunelerin yarı-kantitatif elementel analizi ise SEM cihazına entegre EDS cihazında (iXRF 550) gerçekleştirilmiştir.

3.8. KARBON-HİDROJEN-AZOT-KÜKÜRT (CHNS) ANALİZİ

Kullanılmış Co-Mo HDS katalizörünün içermiş olduğu karbon, hidrojen, azot ve kükürt elementlerinin kantitatif analizleri Thermo Finnigan Flash EA 1112 elementel analiz cihazında gerçekleştirilmiştir.

3.9. X-IŞINI FLUORESANS SPEKTROMETRESİ (XRF) ANALİZİ

Kullanılmış Co-Mo HDS katalizörünün kavurma işlemi sonrası kantitatif elementel analizi XRF cihazı (Panalytical Axios-Minerals) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.10. X-IŞINLARI TOZ DİFRAKSİYON (XRD) ANALİZLERİ

Kavurma işlemine tabi tutulmamış ve kavurma işlemine tabi tutulan kullanılmış Co-Mo HDS katalizörü ile katı liç artıklarının XRD analizleri X-ışını difraksiyon cihazında (Philips

Panalytical X'Pert Pro) Cu-Kα (λ=1.54056 ^{o}A) monokromatik ışını kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

4. BULGULAR

4.1. KULLANILMIŞ KOBALT-MOLİBDEN HDS KATALİZÖRÜ

Bir petrol rafinerisinden temin edilen kullanılmış Co-Mo HDS katalizörünün içermiş olduğu karbon, kükürt, hidrojen ve azot elementlerinin kantitatif analiz sonuçları Tablo 4.1'de gösterilmiştir.

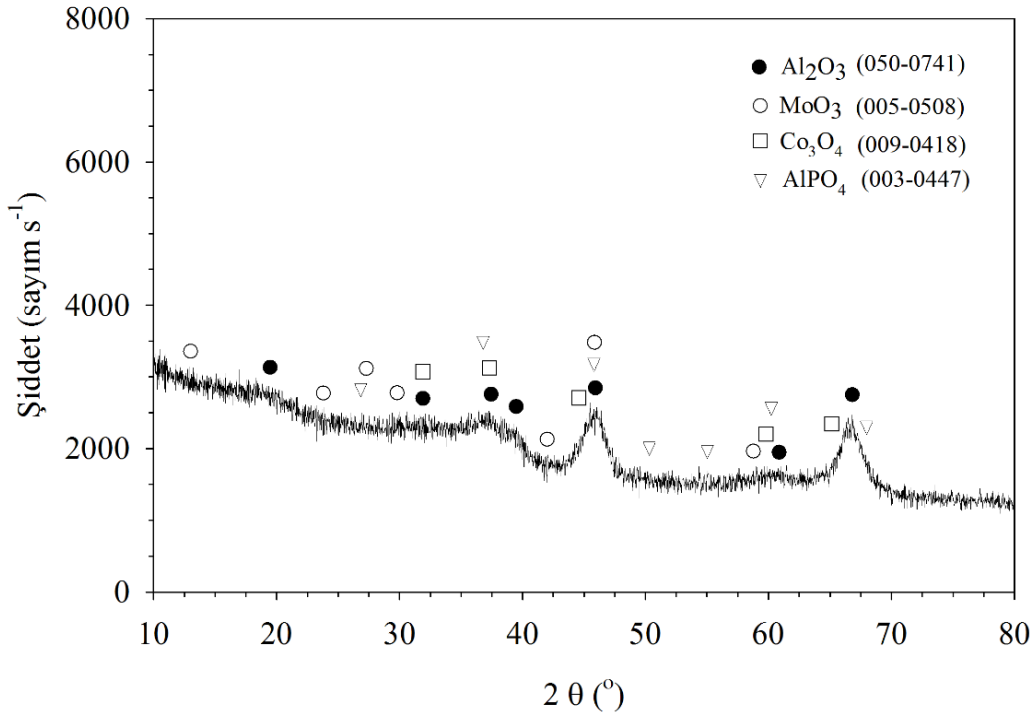
Tablo 4.1: Kullanılmış Co-Mo HDS katalizörünün CHNS analizi.

Element	Bileşim (Ağırlıkça %)
C	5.92
H	1.12
N	0.59
S	11.8

Tablo 4.1'de verilen kantitatif analiz sonuçları katalizörün yüksek oranda (% 11.8) kükürt içerdiğini göstermektedir. CHNS analiz sonuçlarından katalizörün içerdiği toplam uçucu madde miktarının % 19.43 olduğu görülmektedir. Bu bulgular üzerine, katalizörün içermiş olduğu kükürtlü bileşiklerin oksitli bileşiklere dönüştürülmesi ve uçucu maddelerin uzaklaştırılması amacıyla katalizör, yatay tüp fırında (Lenton) 773 K sıcaklıkta 4 saat süre ile oksitleyici kavurma işlemine tabi tutulmuştur. Oksitleyici kavurma işlemi sonucu elde edilen katalizör numunesinin XRF cihazında gerçekleştirilen kantitatif analiz sonuçları Tablo 4.2'de gösterilmiştir. Numunenin XRD diyagramı ise Şekil 4.1'de verilmiştir. Katalizörde altlık olarak bulunan γ-Al_2O_3'nın amorf yapısı nedeniyle XRD diyagramında keskin piklere rastlanmamıştır. XRD diyagramı Al_2O_3'ya ait şiddetli piklerin yanında, MoO_3, Co_3O_4 ve $AlPO_4$ bileşiklerine ait zayıf şiddette pikler içermektedir.

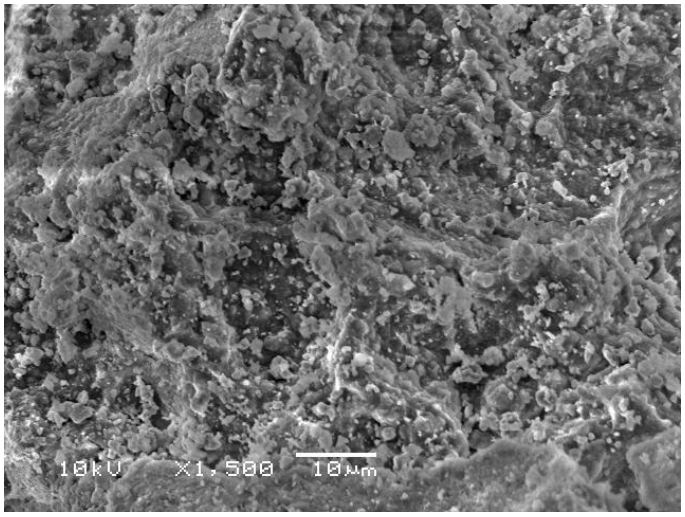
Tablo 4.2: Oksitleyici kavurma işlemine tabi tutulan kullanılmış Co-Mo HDS katalizörünün ağırlıkça bileşimi.

Element	Bileşim (Ağırlıkça %)
Al	35.13
Mo	16.66
Co	3.71
P	1.17
Si	0.31
Fe	0.10
Ca	0.04
S	0.004

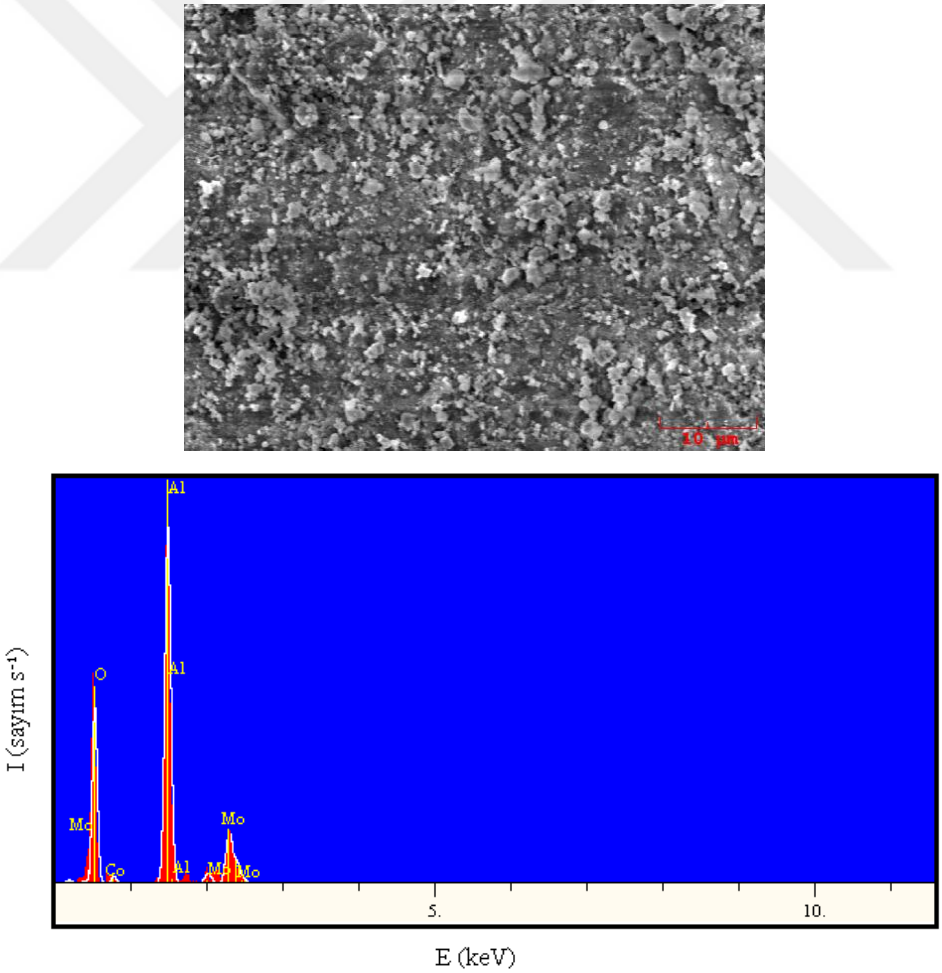


Şekil 4.1: 773 K'de 4 saat süre ile oksitleyici kavurma işlemine tabi tutulan kullanılmış Co-Mo HDS katalizörünün XRD diyagramı (Tarama hızı: 2 derece dakika^{-1}, ışın: Cu-Kα, λ = 1.54056 ^{o}A).

Oksitleyici kavurma işlemine tabi tutulan kullanılmış Co-Mo HDS katalizörünün yüzey morfolojisinin gözlenmesi amacıyla gerçekleştirilen SEM analizine ait fotoğraf Şekil 4.2'de, EDS analizi ise Şekil 4.3'de gösterilmiştir.



Şekil 4.2: 773 K'de 4 saat süre ile oksitleyici kavurma işlemine tabi tutulan kullanılmış Co-Mo HDS katalizörünün SEM fotoğrafı.



Şekil 4.3: 773 K'de 4 saat süre ile oksitleyici kavurma işlemine tabi tutulan kullanılmış Co-Mo HDS katalizörünün EDS analizi.

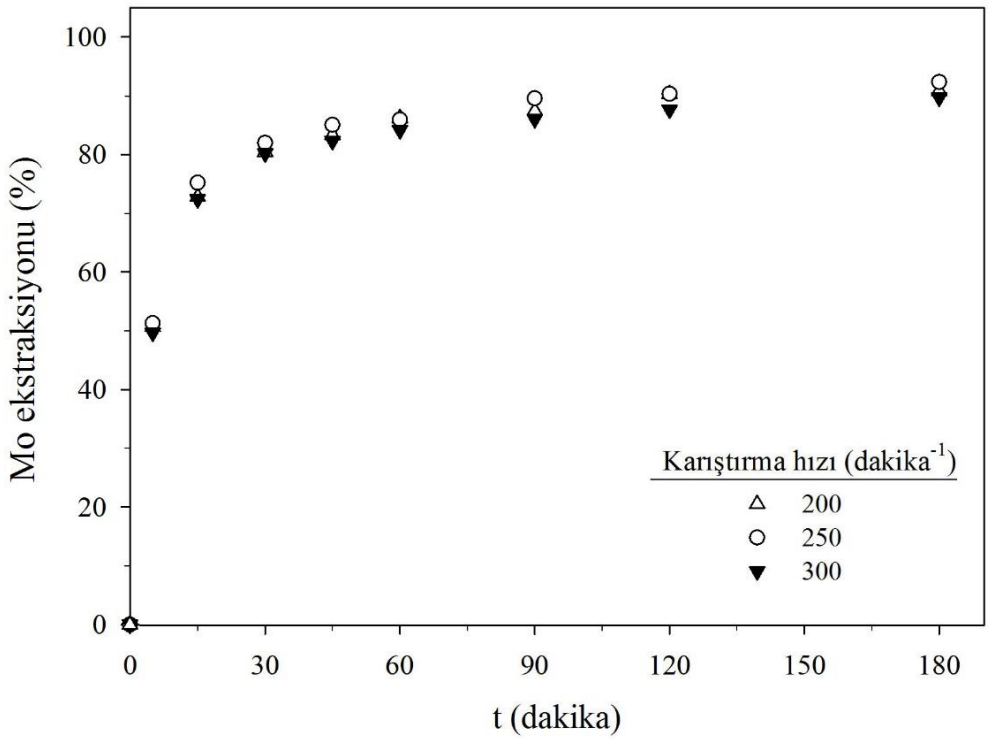
4.2. KULLANILMIŞ KOBALT-MOLİBDEN HDS KATALİZÖRÜNÜN HNO_3 İÇEREN ÇÖZELTİLERDE ÇÖZÜNDÜRÜLMESİ

773 K sıcaklıkta 4 saat süre ile oksitleyici kavurma işlemine tabi tutulan kullanılmış Co-Mo HDS katalizörü kullanılarak Bölüm 3.5'te anlatıldığı biçimde gerçekleştirilen çözünürleştirme deneylerinde belirli sürelerde reaktörden çekilen çözeltilerdeki elementlerin kantitatif analizi Bölüm 3.6'da belirtilen şekilde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlardan katalizördeki bileşenlerden Mo, Co, Al ve P'nin çözeltiye geçtiği, diğer bileşenlerin ise çözünmediği belirlenmiştir. Çözeltiye geçen elementlerin % ekstraksiyon-süre diyagramları çizilmiştir. % ekstraksiyon değerleri, Tablo 4.2'de verilen kantitatif analiz sonuçları da dikkate alınarak (4.1) bağıntısına göre hesaplanmıştır.

$$\%\ \text{ekstraksiyon} = \left(\frac{W_{i,ç}}{W_{i,o}}\right) \text{x } 100 \qquad (4.1)$$

4.2.1. Karıştırma Hızının Çözünürleştirme Üzerine Etkisi

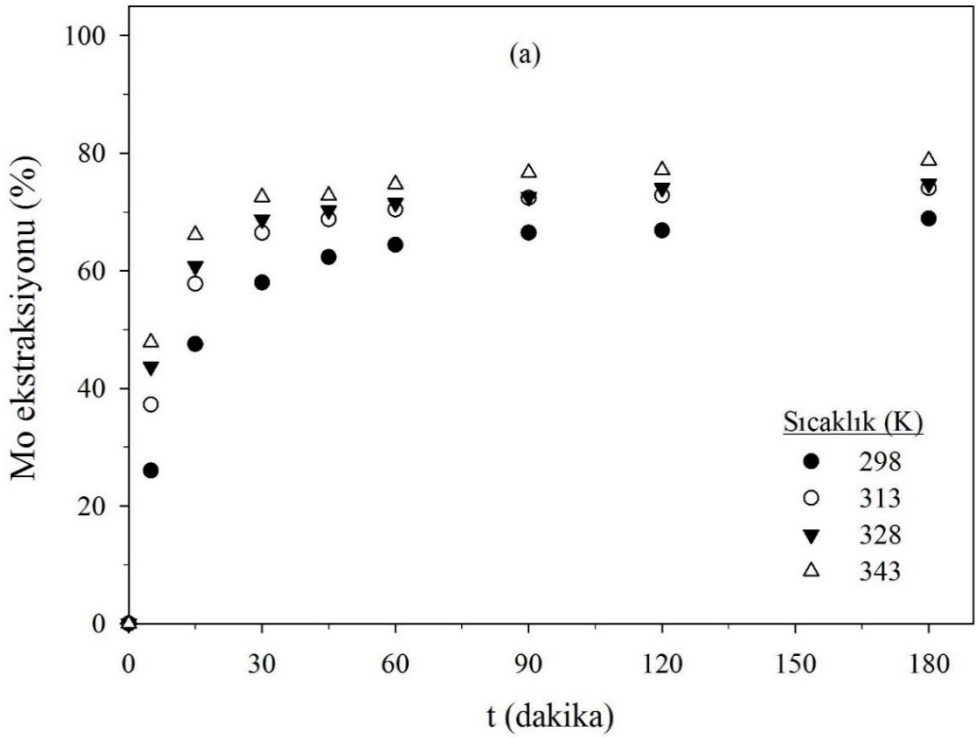
5 g kullanılmış Co-Mo HDS katalizörü Şekil 3.1'de gösterilen deney düzeneği kullanılarak 1 M HNO_3 konsantrasyonunda ve 1 L hacmindeki çözeltide 343 K sıcaklıkta 200, 250 ve 300 dakika^{-1} karıştırma hızlarında çözünürleştirme deneylerine tabi tutulmuştur. Bu deneyler esnasında çözeltiye geçen molibden miktarlarından hesaplanan % Mo ekstraksiyonun süre ile değişimi Şekil 4.4'de gösterilmiştir.

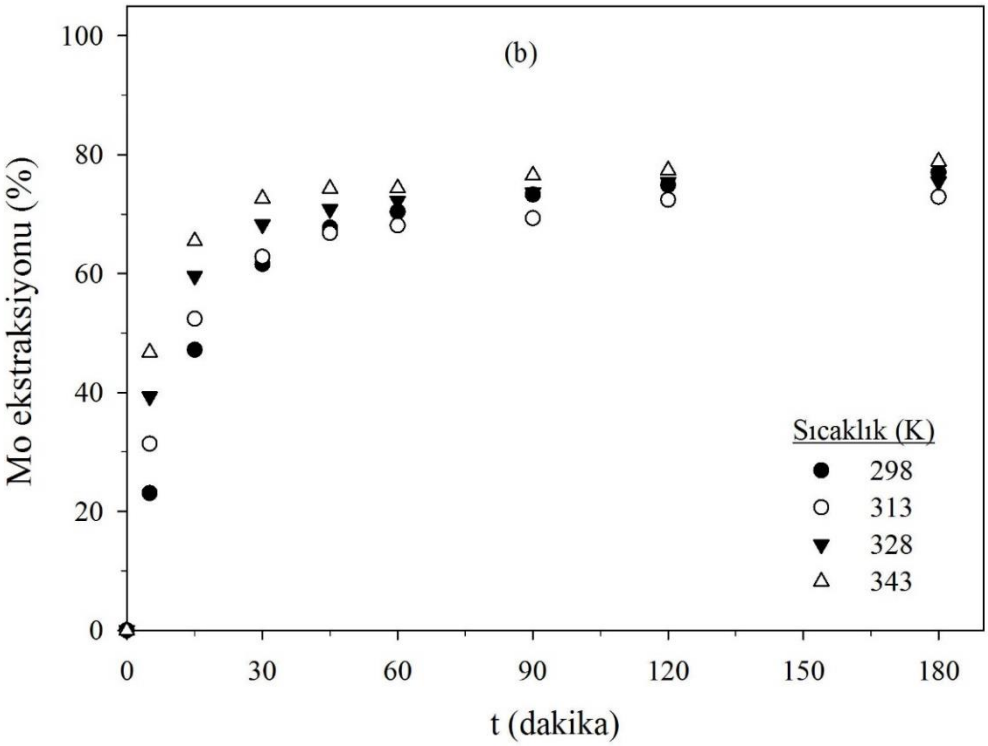


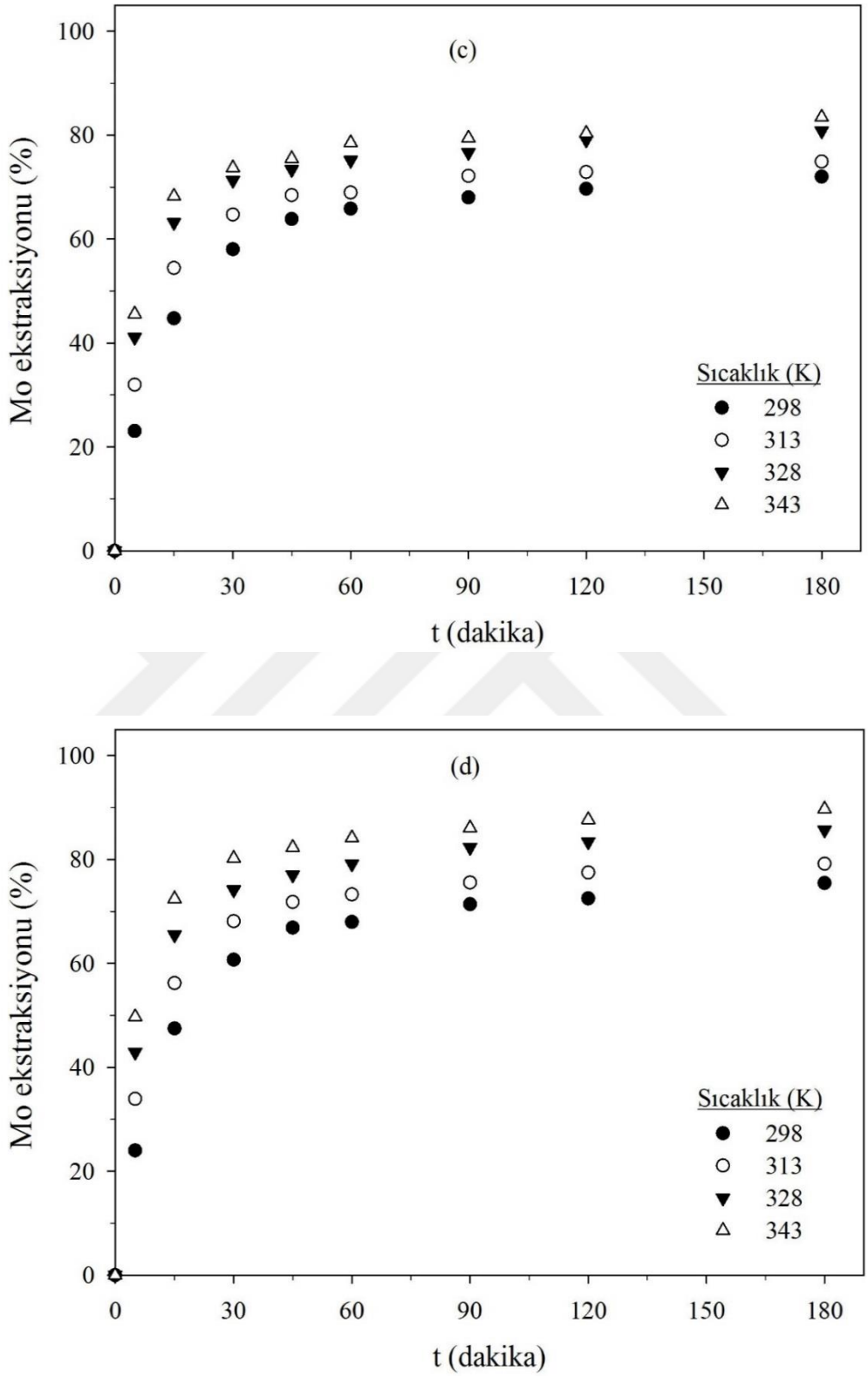
Şekil 4.4: Farklı karıştırma hızlarında kullanılmış Co-Mo HDS katalizöründen çözeltiye geçen Mo miktarlarından hesaplanan % Mo ekstraksiyonunun süre ile değişimi (Katalizör miktarı: 5 g, HNO_3 çözeltisi konsantrasyonu: 1 M, sıcaklık: 343 K).

4.2.2. Sıcaklığın Çözünürleştirme Üzerine Etkisi

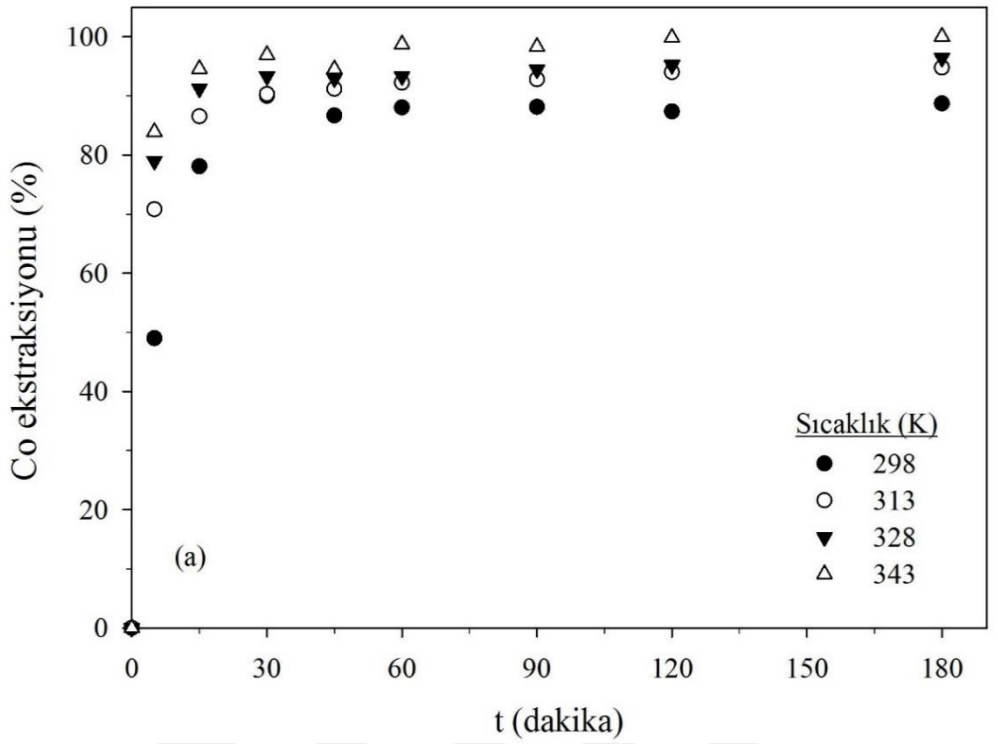
Kullanılmış Co-Mo HDS katalizörünün çözünmesi üzerine sıcaklığın etkisinin belirlenmesi amacıyla Şekil 3.1'de şematik olarak verilen deney düzeneğinde 0.25, 0.5, 0.75 ve 1 M HNO_3 konsantrasyonlarında ve 298, 313, 328 ve 343 K sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneyler sırasında çözeltiye geçen molibden, kobalt, alüminyum ve fosfor miktarlarından hesaplanan % ekstraksiyonun süre ile değişimleri her bir HNO_3 konsantrasyonu için Şekil 4.5-4.8'de verilmiştir.

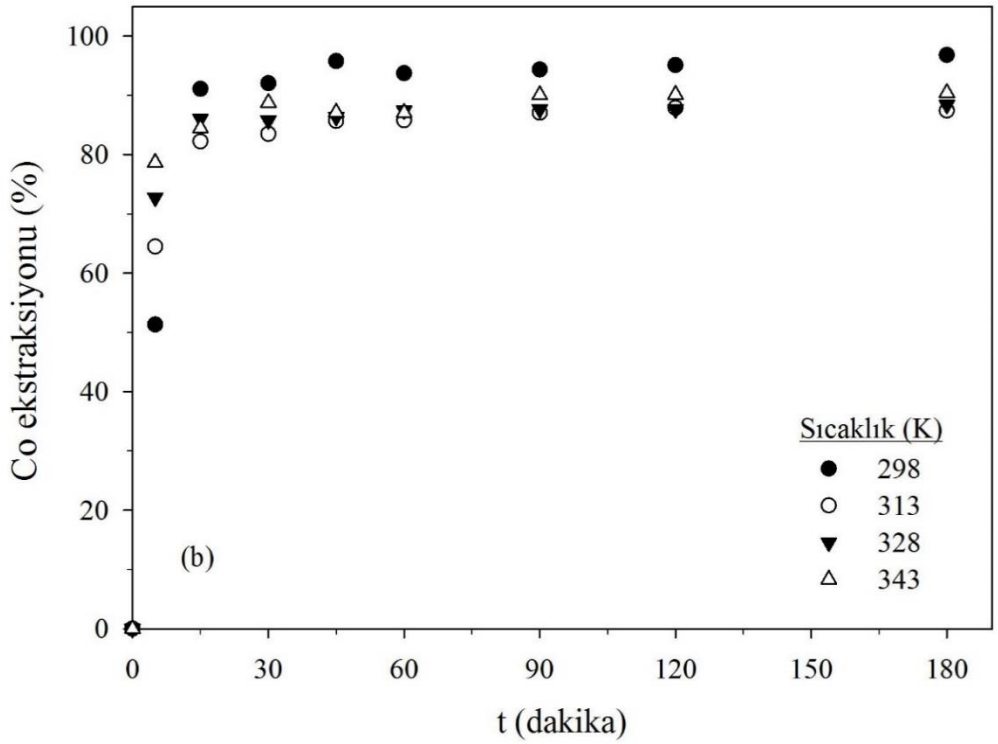

(a)
Mo ekstraksiyonu (%)
t (dakika)
Sıcaklık (K)
298
313
328
343
0
20
40
60
80
100
0
30
60
90
120
150
180

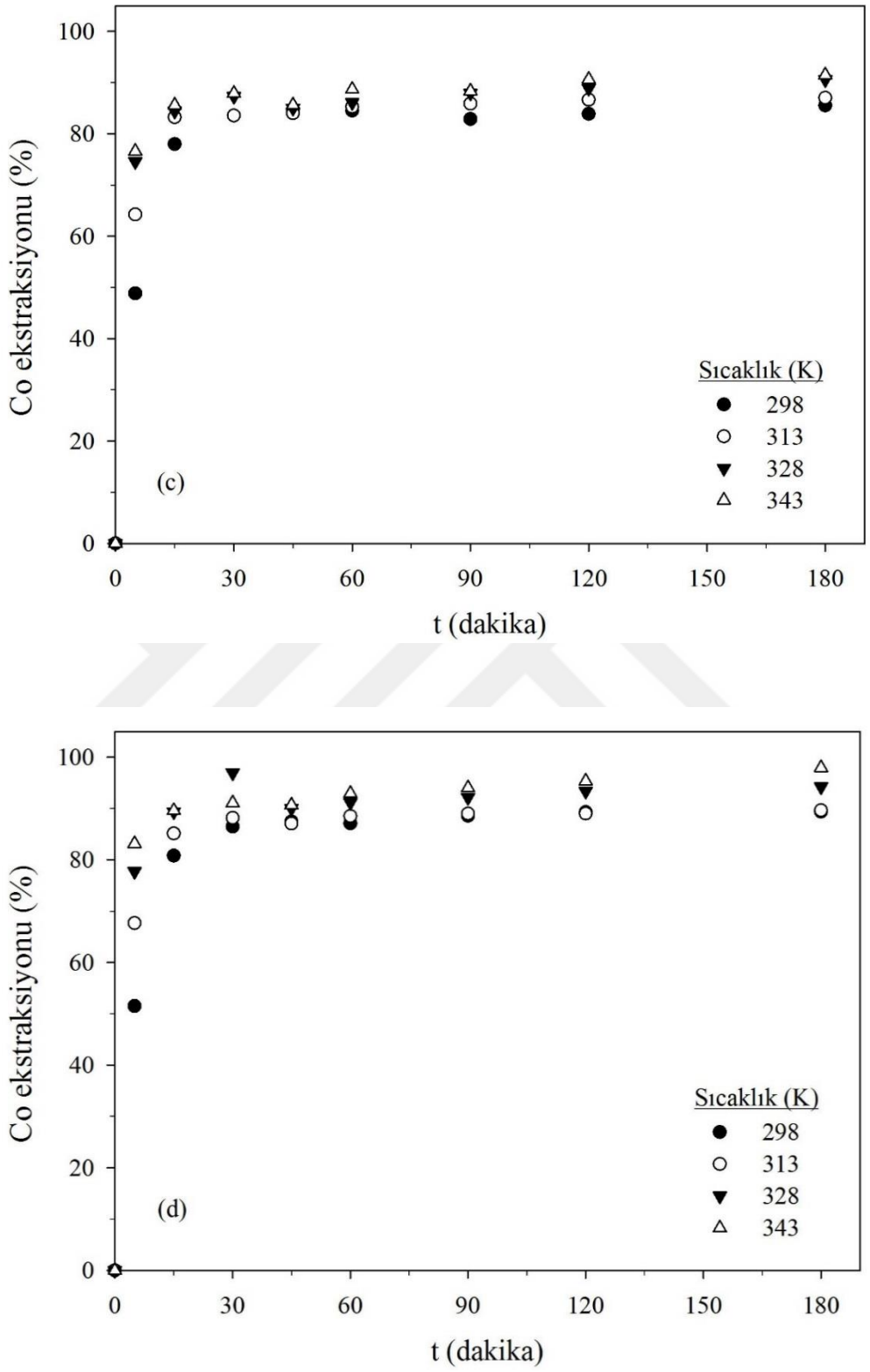

(b)
Mo ekstraksiyonu (%)
t (dakika)
Sıcaklık (K)
298
313
328
343
0
20
40
60
80
100
0
30
60
90
120
150
180



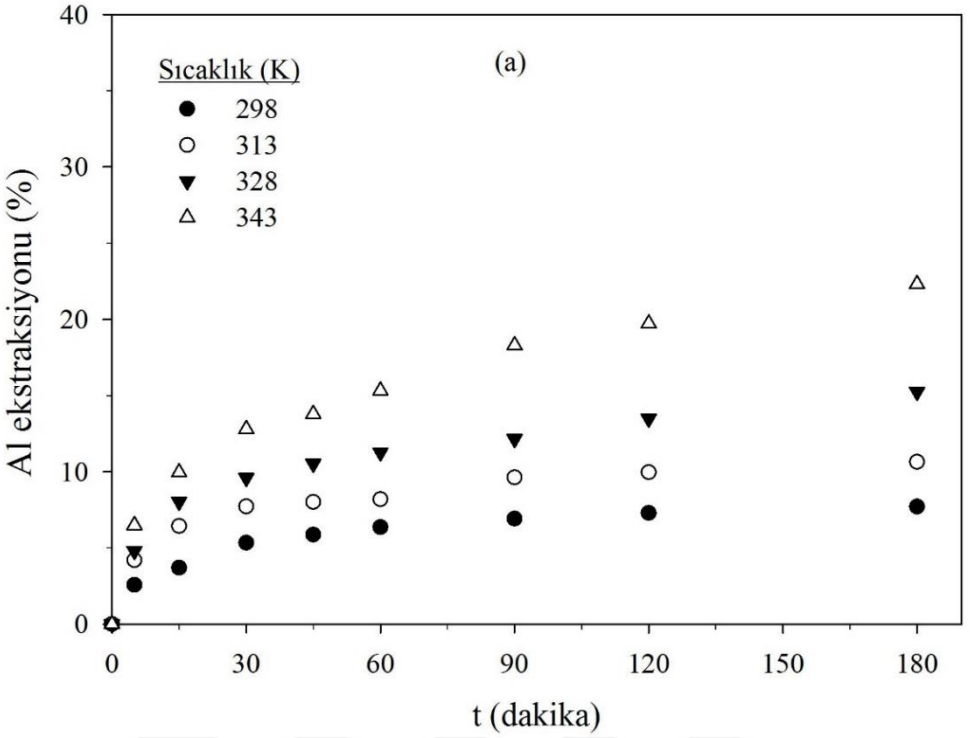
Şekil 4.5: Farklı deney sıcaklıklarında kullanılmış Co-Mo HDS katalizöründen çözeltiye geçen Mo miktarlarından hesaplanan % Mo ekstraksiyonunun süre ile değişimi (Katalizör miktarı: 5 g, HNO_3 konsantrasyonu: a-0.25, b-0.5, c-0.75, d-1 M, karıştırma hızı: 300 dakika^{-1}).

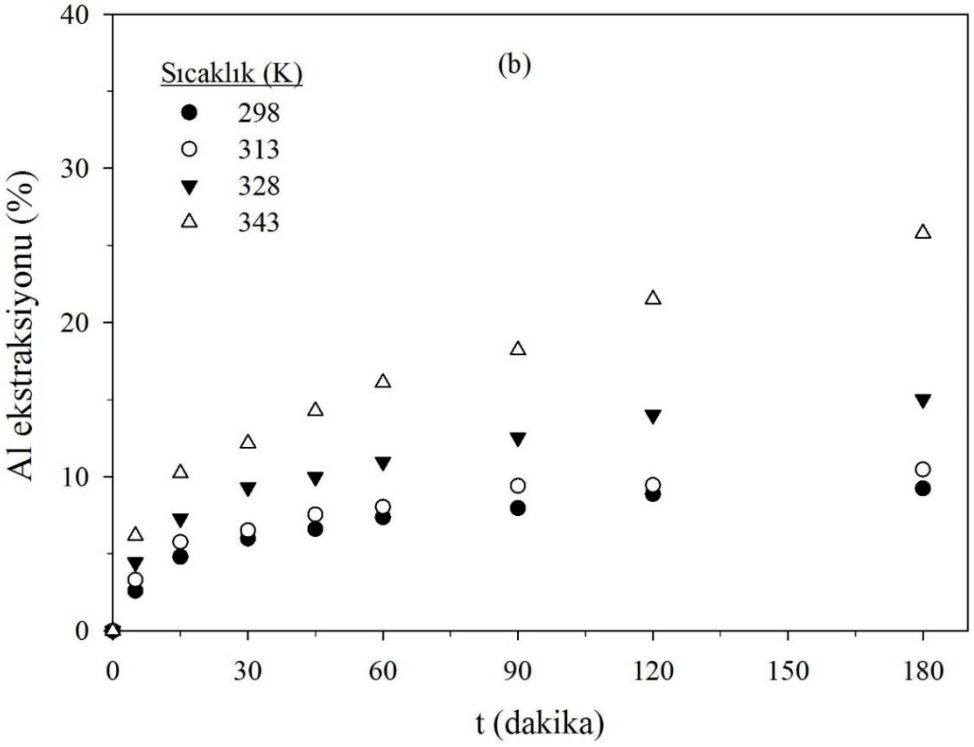

Co ekstraksiyonu (%)
t (dakika)
Sıcaklık (K)
298
313
328
343
(a)
0
20
40
60
80
100
0
30
60
90
120
150
180

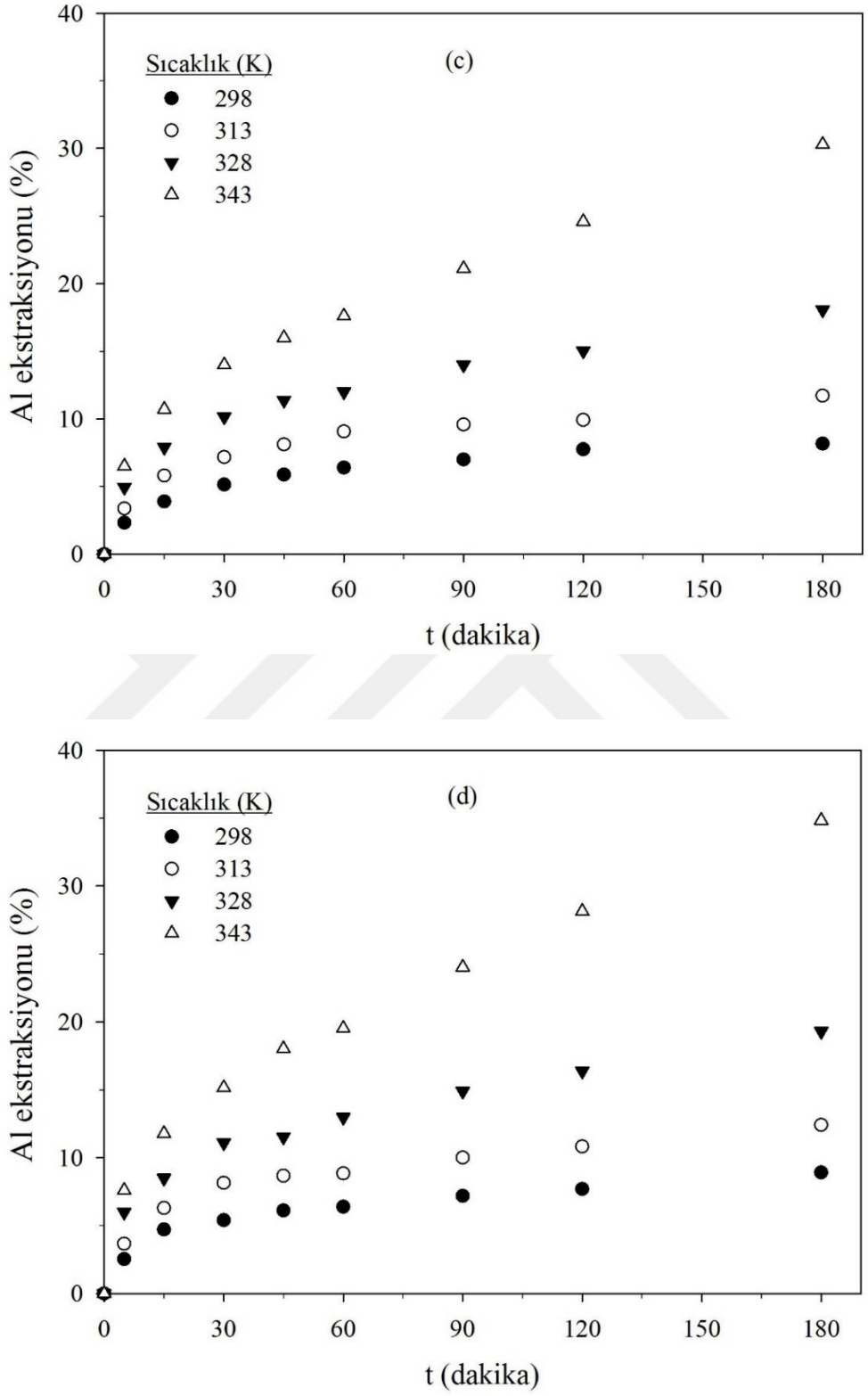

Co ekstraksiyonu (%)
t (dakika)
Sıcaklık (K)
298
313
328
343
(b)
0
20
40
60
80
100
0
30
60
90
120
150
180



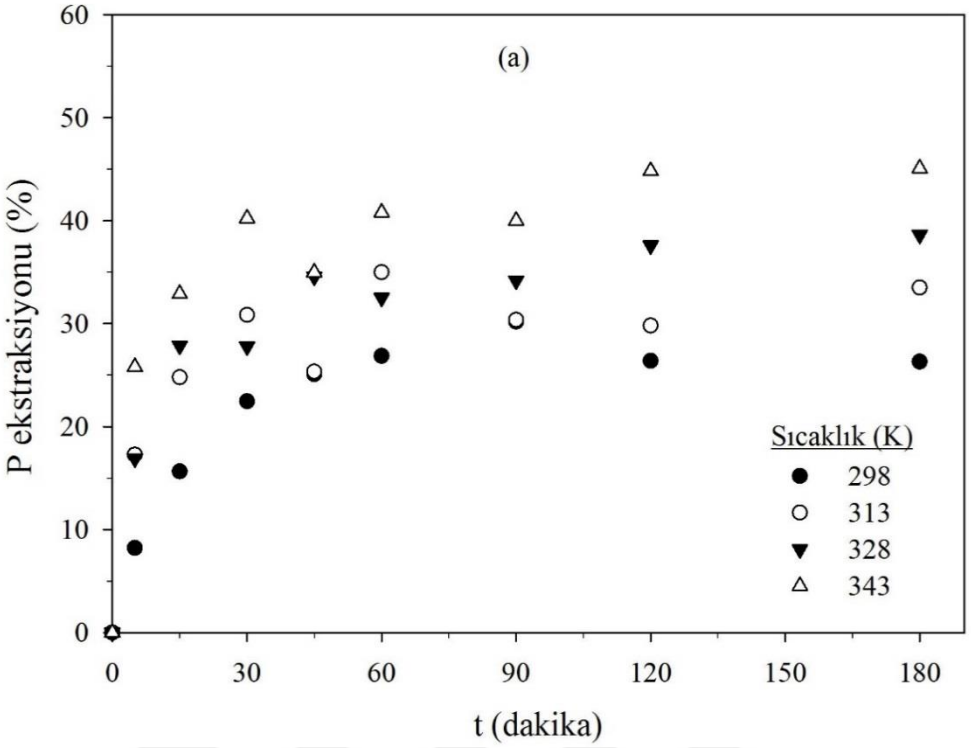
Şekil 4.6: Farklı deney sıcaklıklarında kullanılmış Co-Mo HDS katalizöründen çözeltiye geçen Co miktarlarından hesaplanan % Co ekstraksiyonunun süre ile değişimi (Katalizör miktarı: 5 g, HNO_3 konsantrasyonu: a-0.25, b-0.5, c-0.75, d-1 M, karıştırma hızı: 300 dakika^{-1}).

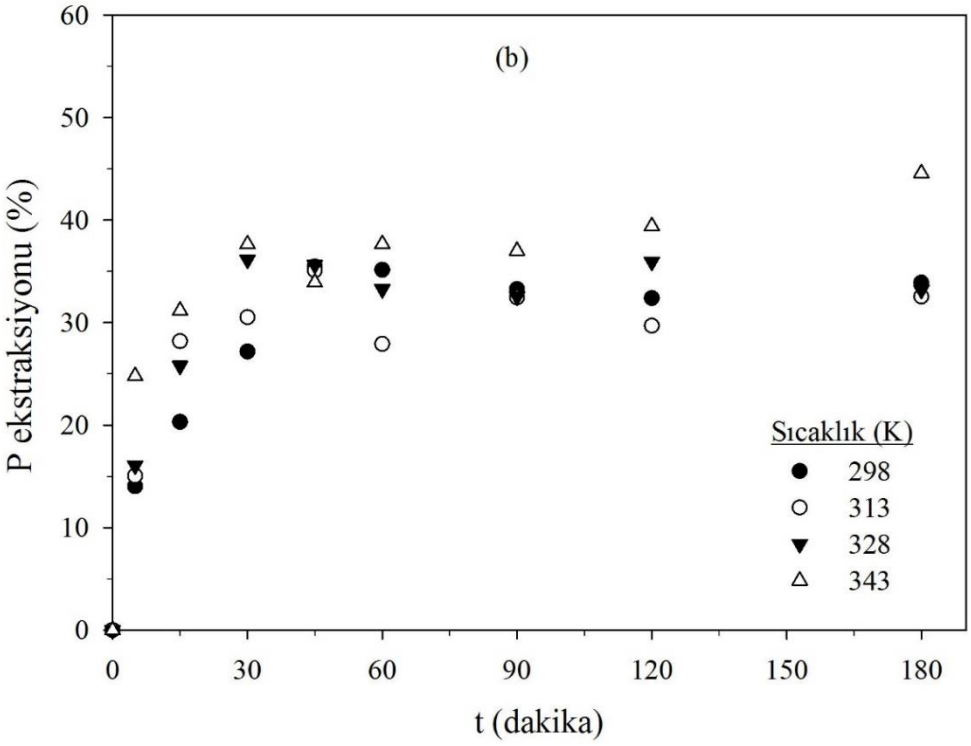

(a)
Sıcaklık (K)
298
313
328
343
Al ekstraksiyonu (%)
t (dakika)
0
10
20
30
40
0
30
60
90
120
150
180

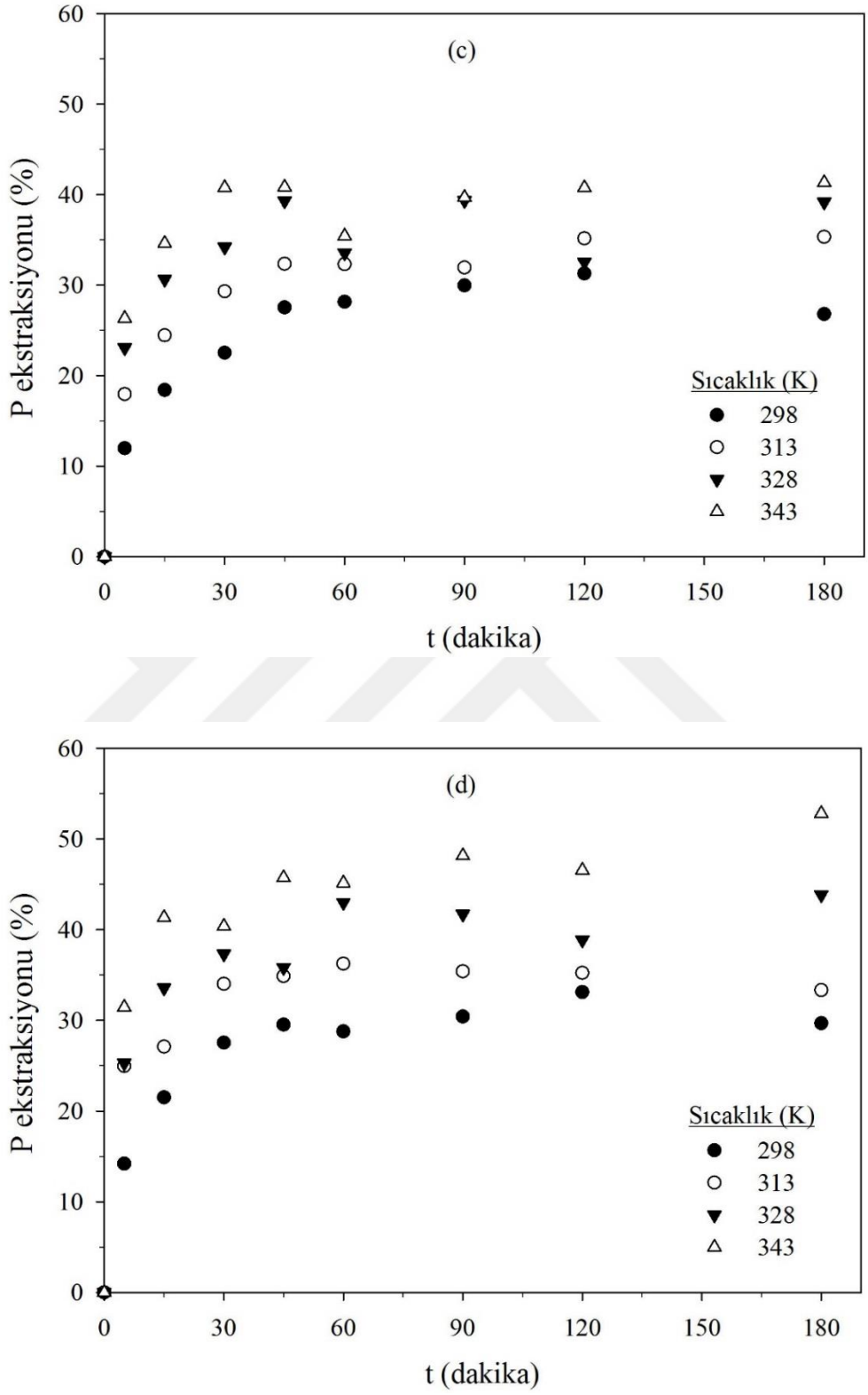

(b)
Sıcaklık (K)
298
313
328
343
Al ekstraksiyonu (%)
t (dakika)
0
10
20
30
40
0
30
60
90
120
150
180



Şekil 4.7: Farklı deney sıcaklıklarında kullanılmış Co-Mo HDS katalizöründen çözeltiye geçen Al miktarlarından hesaplanan % Al ekstraksiyonunun süre ile değişimi (Katalizör miktarı: 5 g, HNO_3 konsantrasyonu: a-0.25, b-0.5, c-0.75, d-1 M, karıştırma hızı: 300 dakika^{-1}).


(a)
P ekstraksiyonu (%)
t (dakika)
Sıcaklık (K)
298
313
328
343
0
10
20
30
40
50
60
0
30
60
90
120
150
180

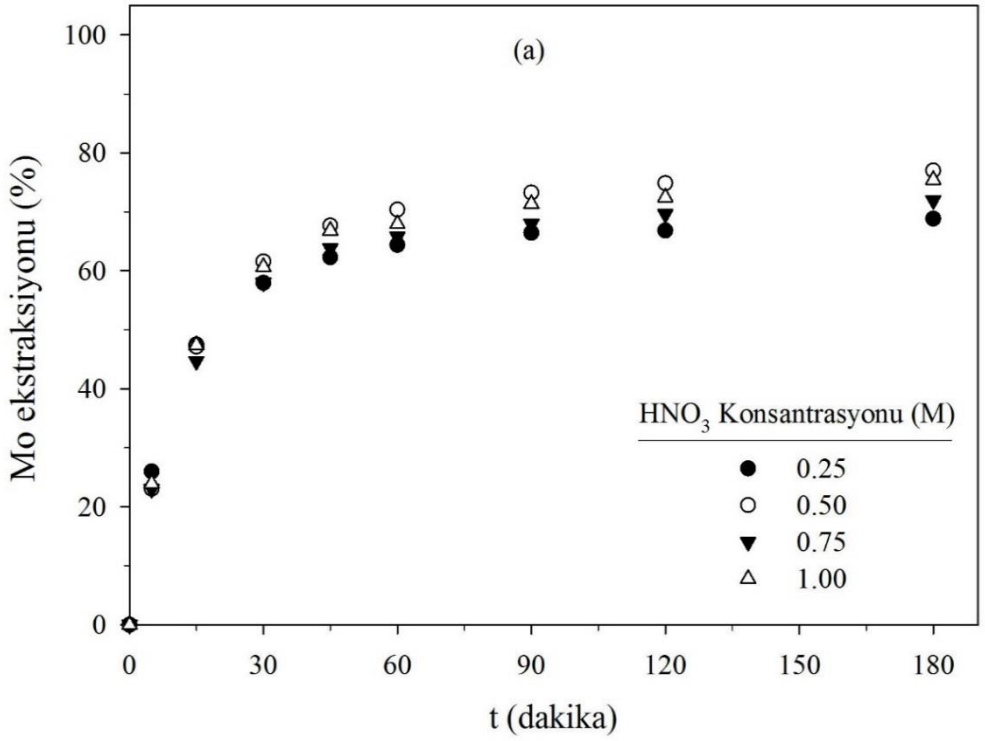

(b)
P ekstraksiyonu (%)
t (dakika)
Sıcaklık (K)
298
313
328
343
0
10
20
30
40
50
60
0
30
60
90
120
150
180

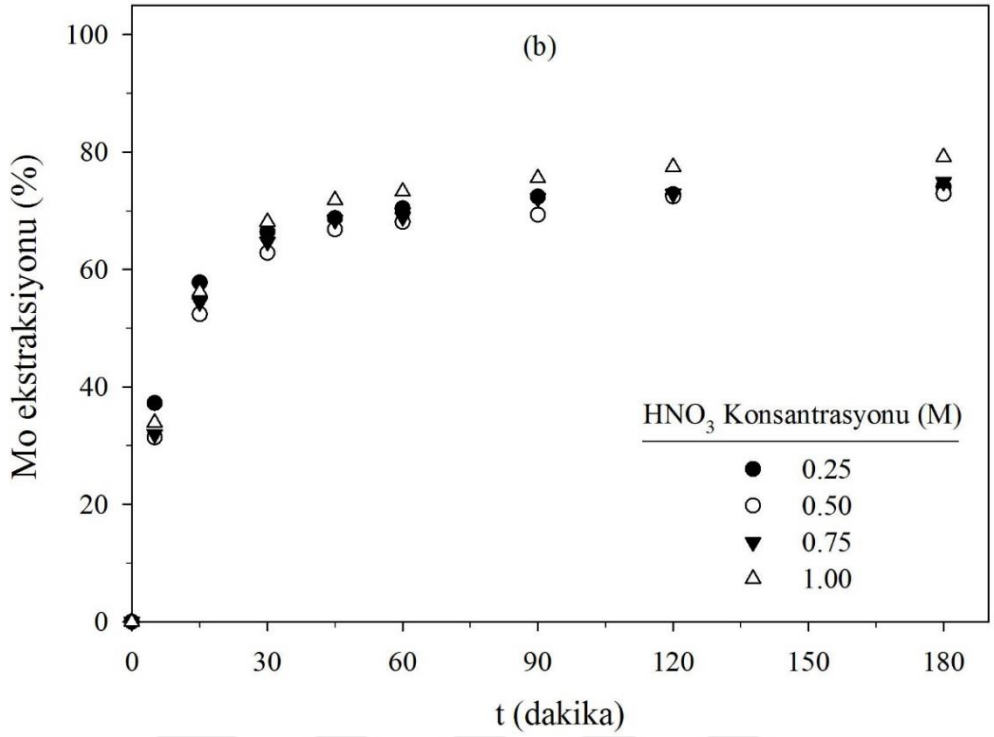


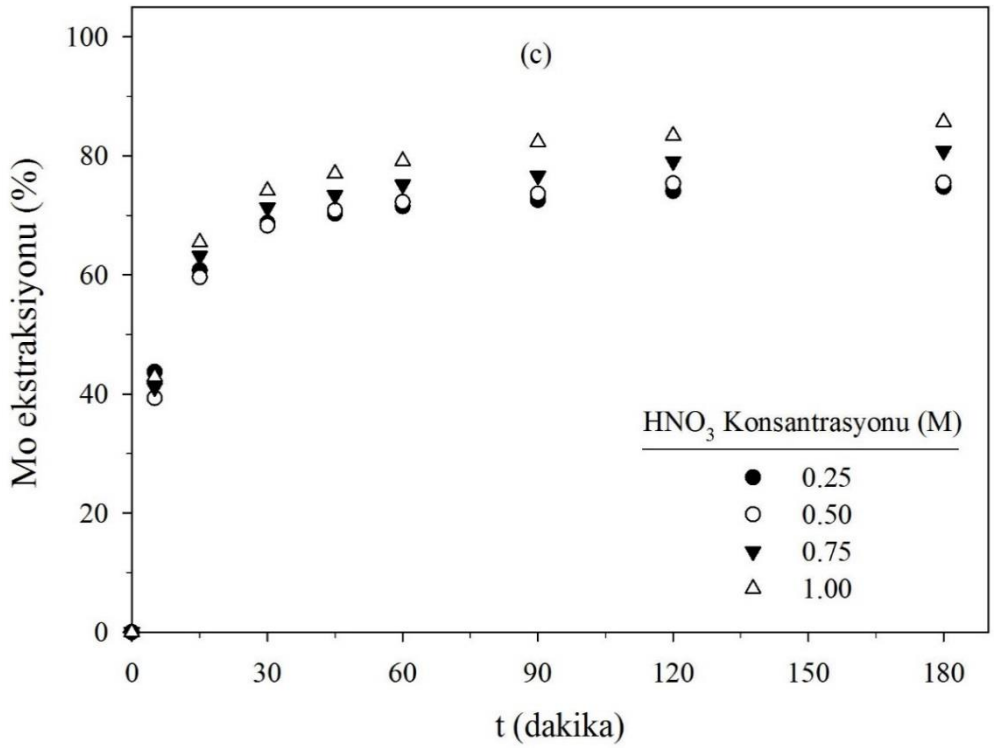
Şekil 4.8: Farklı deney sıcaklıklarında kullanılmış Co-Mo HDS katalizöründen çözeltiye geçen P miktarlarından hesaplanan % P ekstraksiyonunun süre ile değişimi (Katalizör miktarı: 5 g, HNO_3 konsantrasyonu: a-0.25, b-0.5, c-0.75, d-1 M, karıştırma hızı: 300 dakika^{-1}).

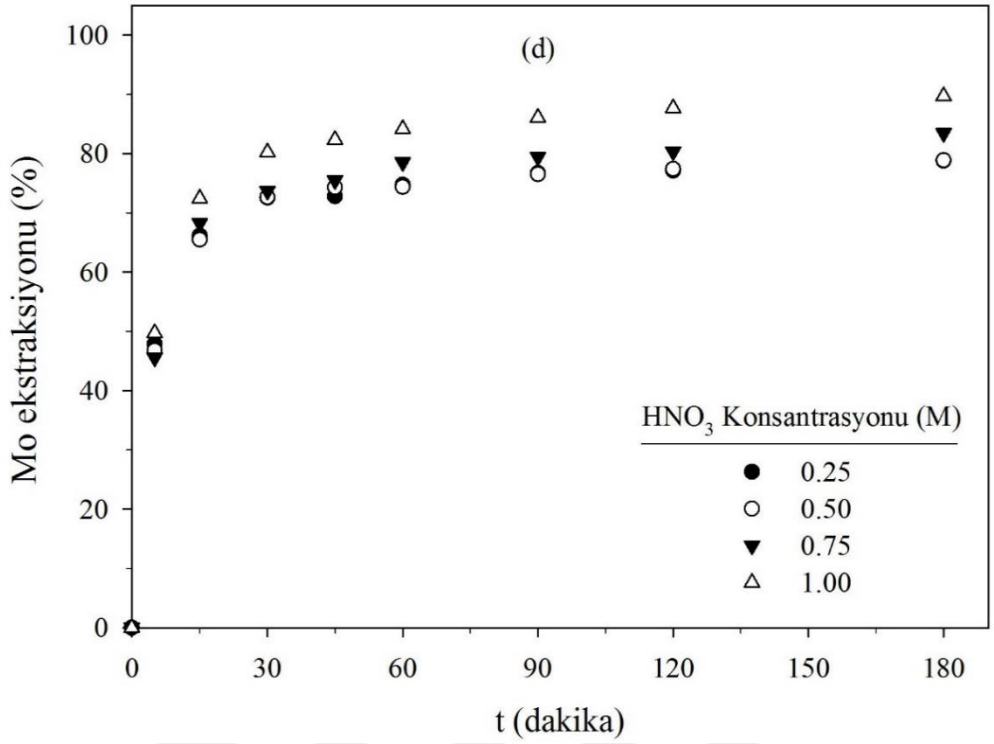
4.2.3. HNO_3 Konsantrasyonunun Çözünürleştirme Üzerine Etkisi

5 g kullanılmış Co-Mo HDS katalizörü kullanılarak 0.25, 0.5, 0.75 ve 1 M HNO_3 konsantrasyonlarında ve 298, 313, 328 ve 343 K sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneylerde çözeltiye geçen elementlerin miktarlarından hesaplanan % ekstraksiyon değerlerinin süre ile değişimleri her bir HNO_3 konsantrasyonu için Bölüm 4.2.2'de verilmişti. HNO_3 konsantrasyonunun çözünme üzerine etkisini belirlemek amacıyla çizilen grafiklerde de aynı deneylerden elde edilen veriler kullanılmıştır. Molibden, kobalt, alüminyum ve fosfora ait % ekstraksiyon – süre diyagramları her bir sıcaklık için Şekil 4.9-4.12'de verilmiştir.

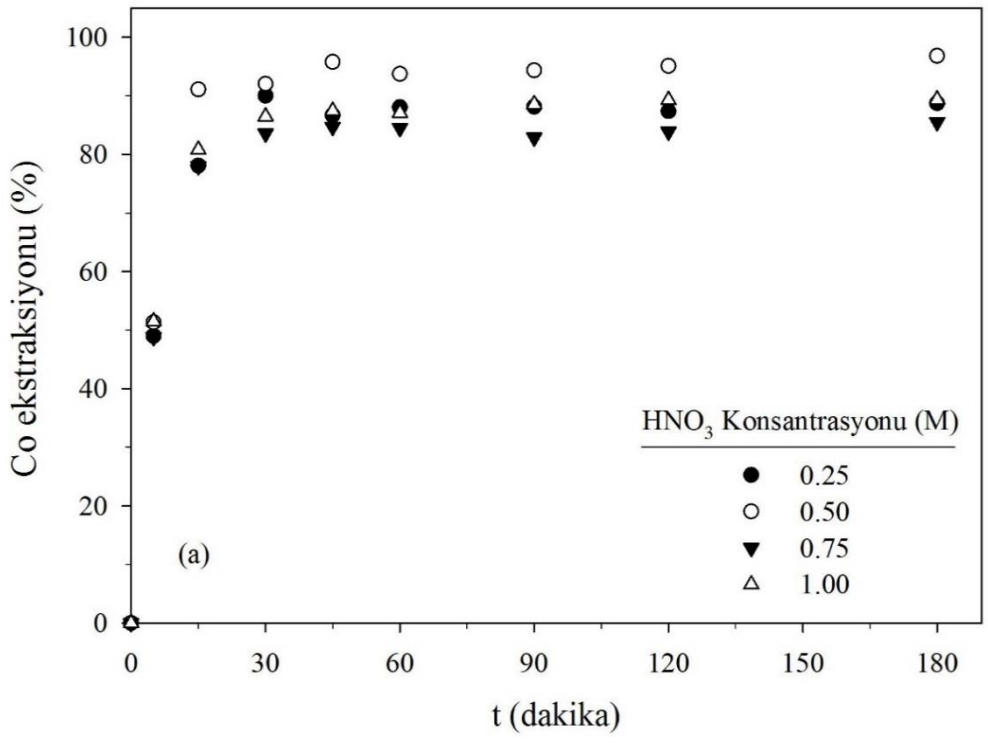


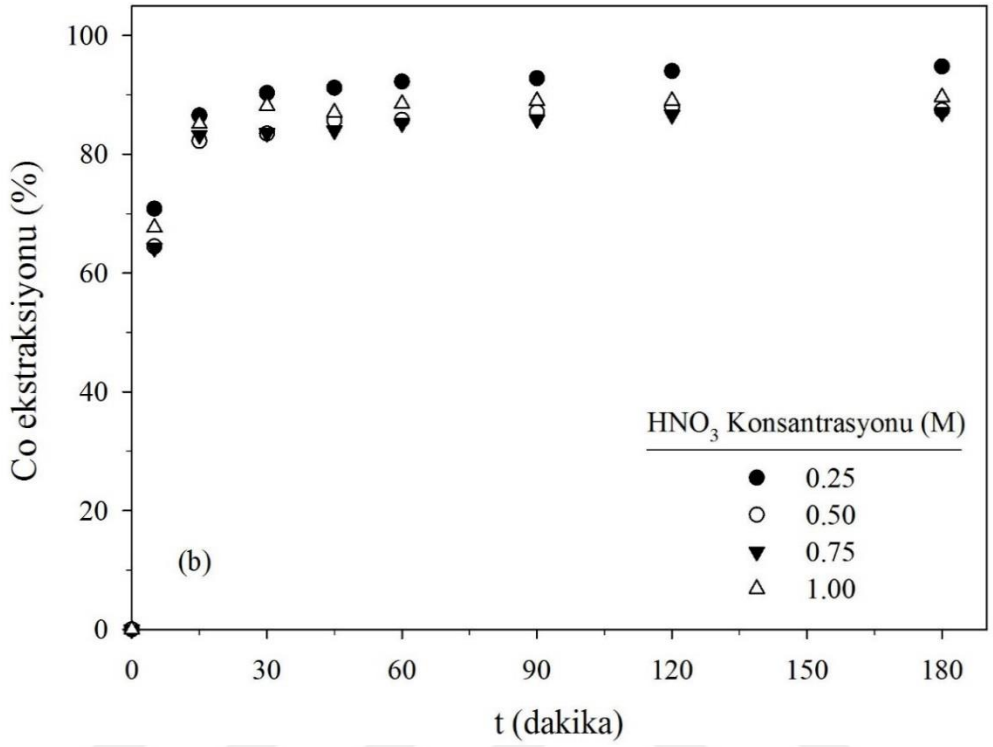

(b)
Mo ekstraksiyonu (%)
t (dakika)
HNO3 Konsantrasyonu (M)
0.25
0.50
0.75
1.00
0
20
40
60
80
100
0
30
60
90
120
150
180

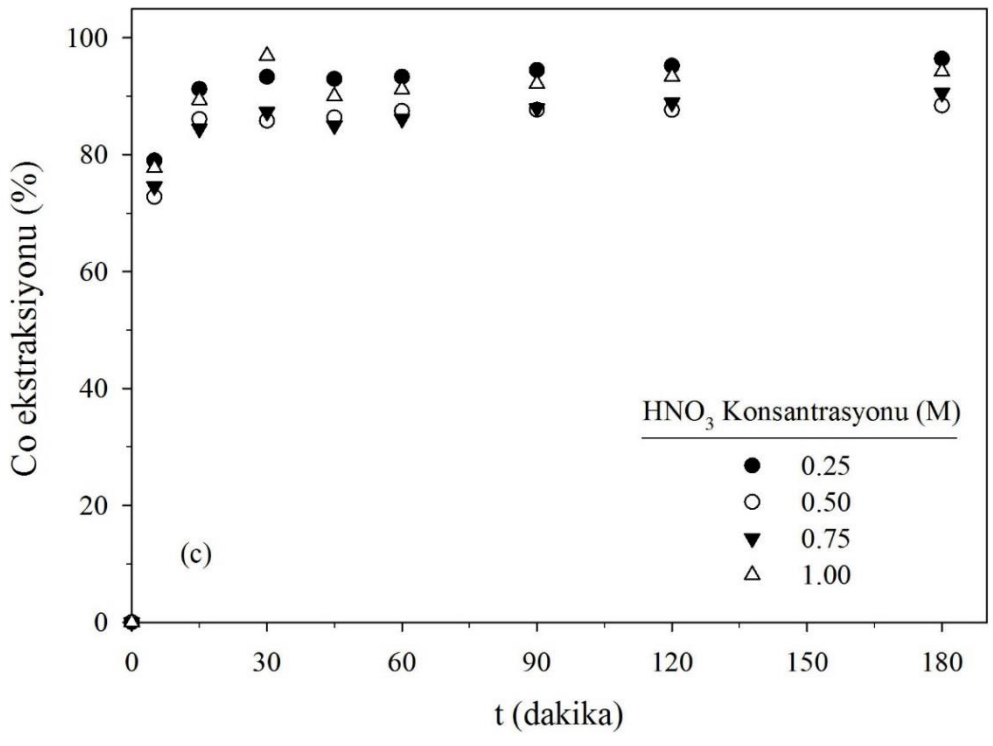

(c)
Mo ekstraksiyonu (%)
t (dakika)
HNO3 Konsantrasyonu (M)
0.25
0.50
0.75
1.00
0
20
40
60
80
100
0
30
60
90
120
150
180

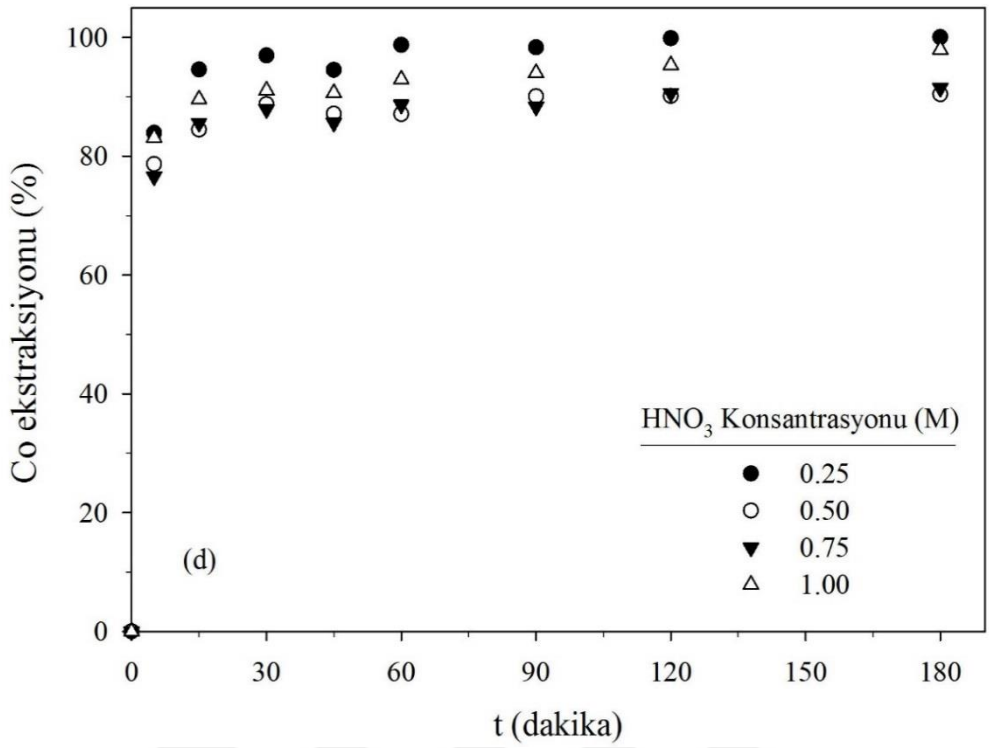


Şekil 4.9: Farklı HNO_3 konsantrasyonlarında kullanılmış Co-Mo HDS katalizöründen çözeltiye geçen Mo miktarlarından hesaplanan % Mo ekstraksiyonunun süre ile değişimi (Katalizör miktarı: 5 g, sıcaklık: a-298, b-313, c-328, d-343 K, karıştırma hızı: 300 dakika^{-1}).

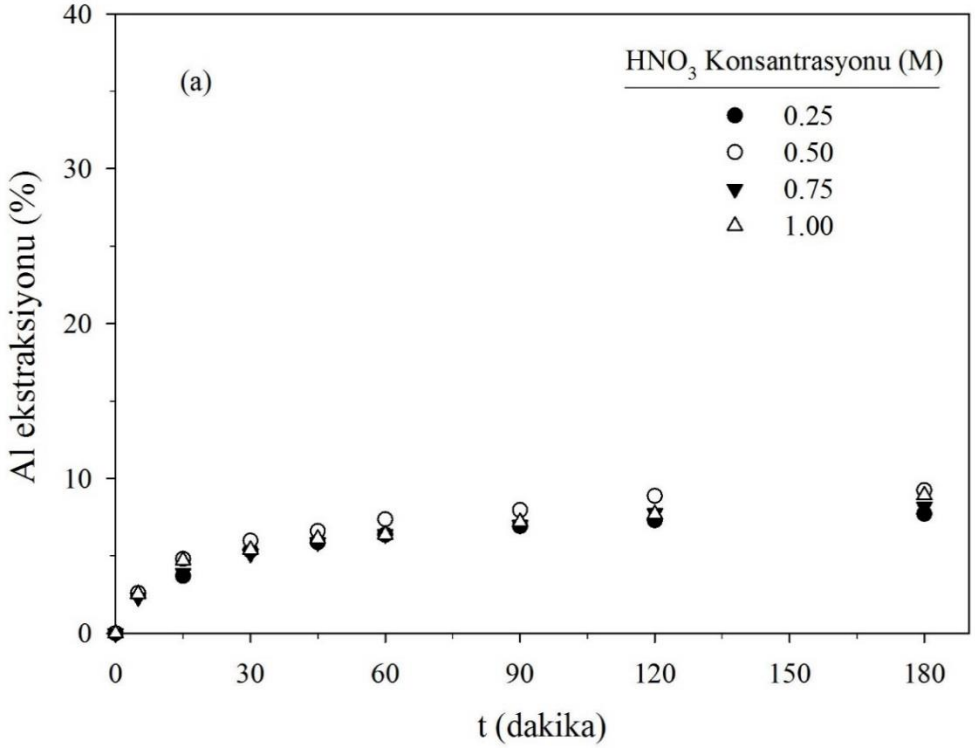


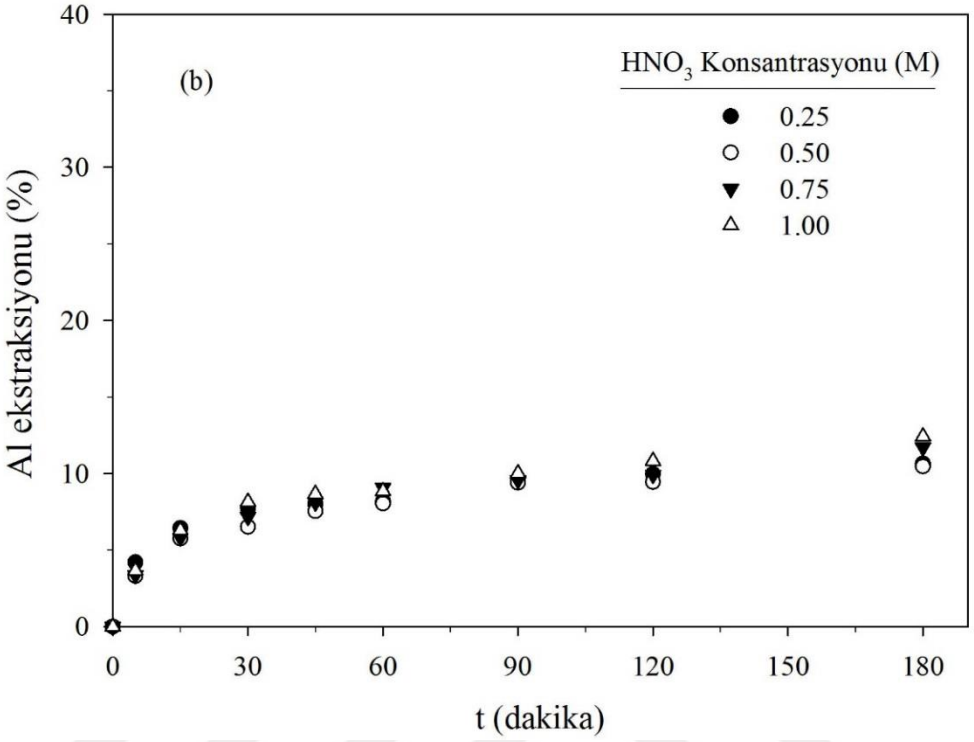

Co ekstraksiyonu (%)
t (dakika)
(b)
HNO3 Konsantrasyonu (M)
0.25
0.50
0.75
1.00
0
20
40
60
80
100
0
30
60
90
120
150
180

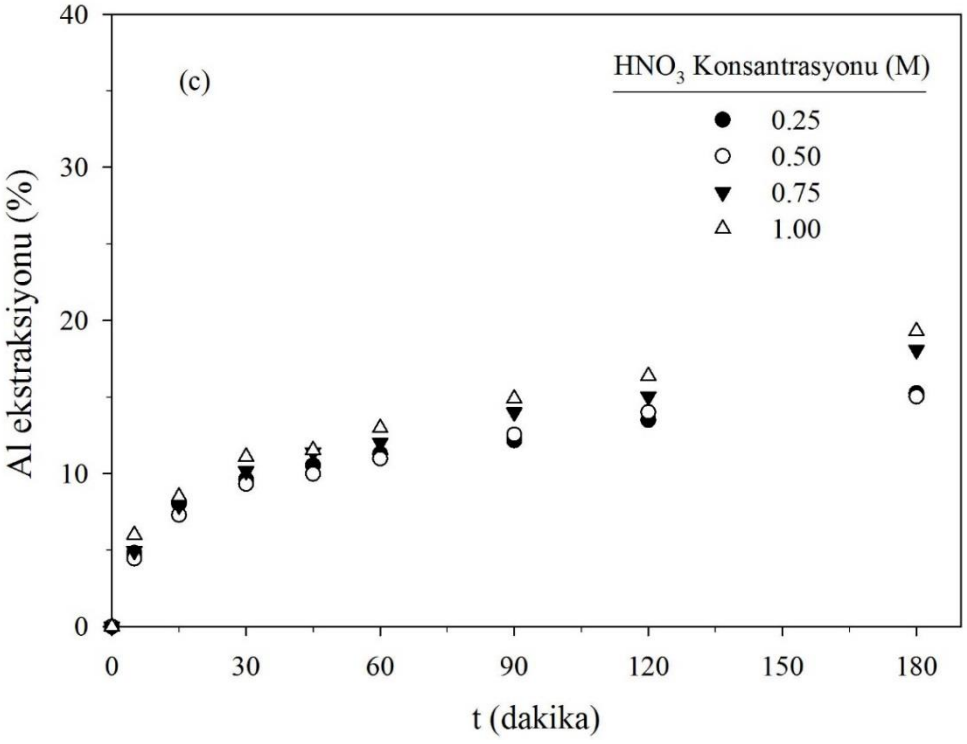

Co ekstraksiyonu (%)
t (dakika)
(c)
HNO3 Konsantrasyonu (M)
0.25
0.50
0.75
1.00
0
20
40
60
80
100
0
30
60
90
120
150
180

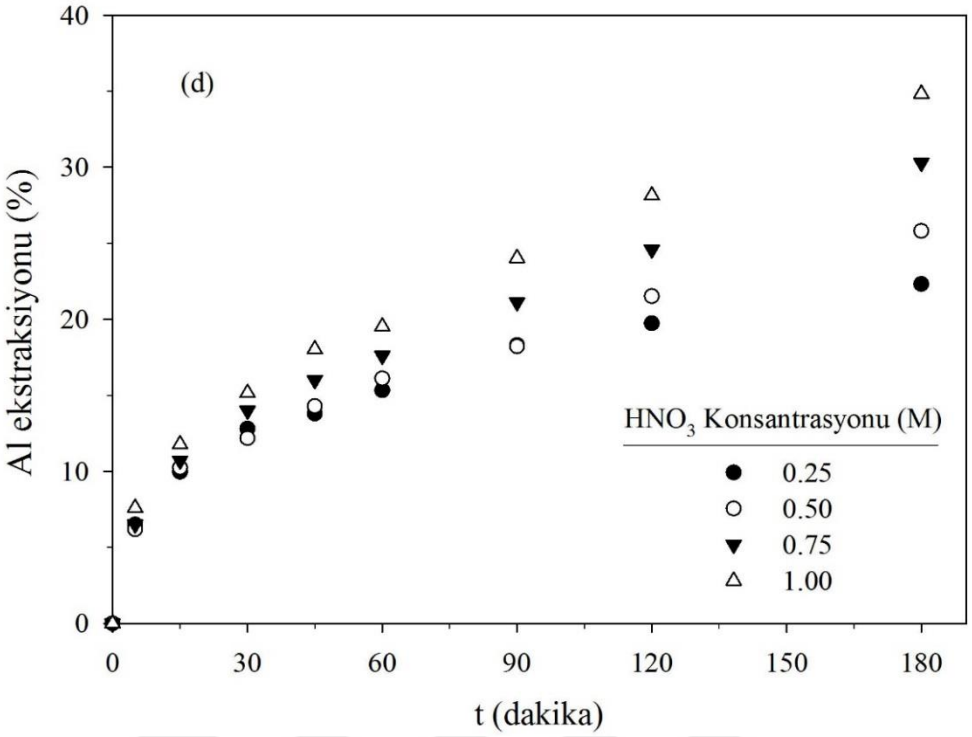


Şekil 4.10: Farklı HNO_3 konsantrasyonlarında kullanılmış Co-Mo HDS katalizöründen çözeltiye geçen Co miktarlarından hesaplanan % Co ekstraksiyonunun süre ile değişimi (Katalizör miktarı: 5 g, sıcaklık: a-298, b-313, c-328, d-343 K, karıştırma hızı: 300 dakika^{-1}).

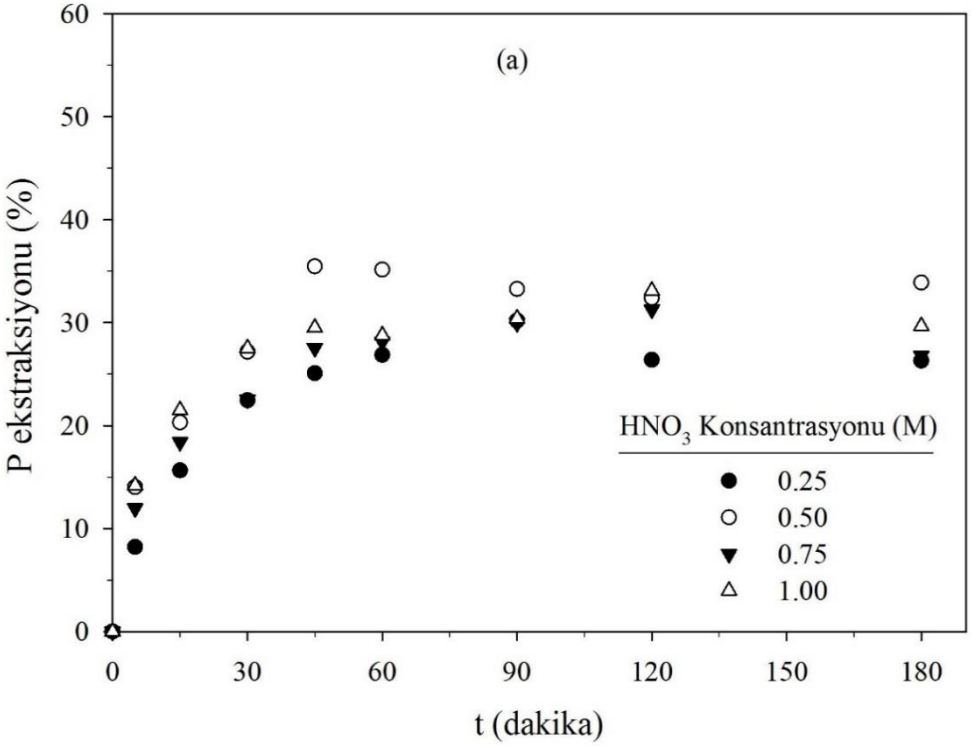


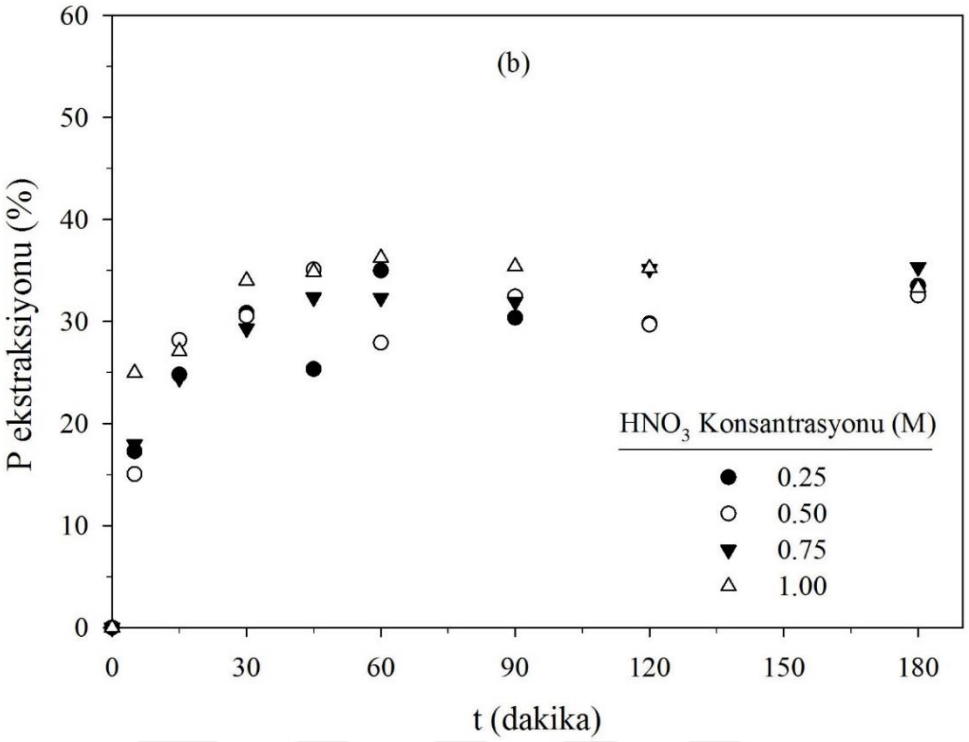

(b)
HNO3 Konsantrasyonu (M)
0.25
0.50
0.75
1.00
Al ekstraksiyonu (%)
t (dakika)
0
10
20
30
40
0
30
60
90
120
150
180

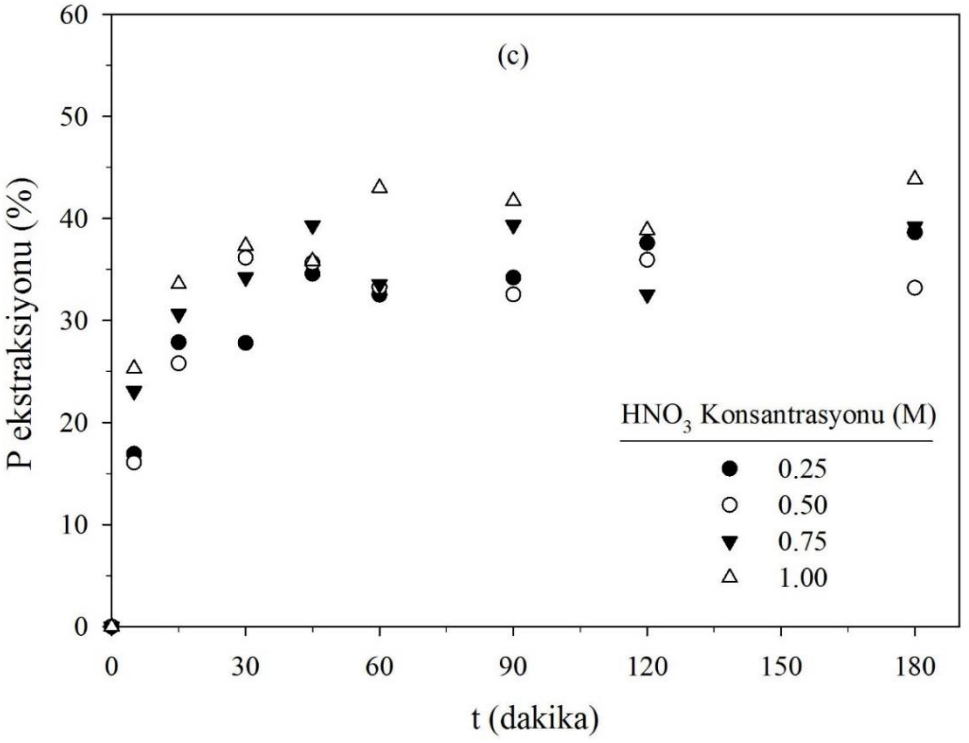

(c)
HNO3 Konsantrasyonu (M)
0.25
0.50
0.75
1.00
Al ekstraksiyonu (%)
t (dakika)
0
10
20
30
40
0
30
60
90
120
150
180

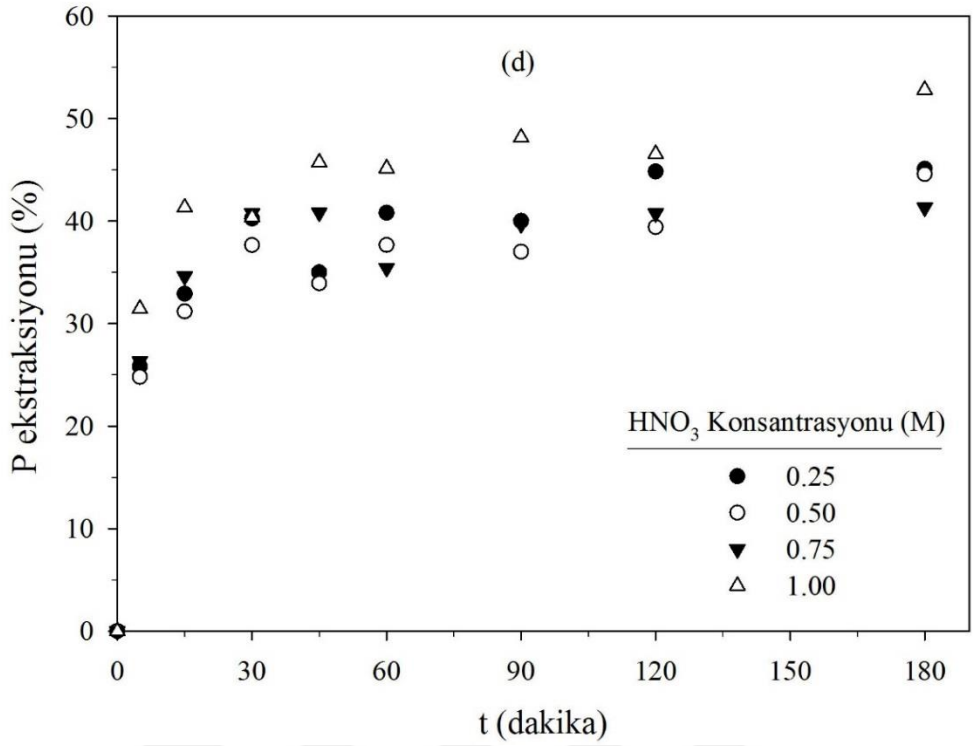


Şekil 4.11: Farklı HNO_3 konsantrasyonlarında kullanılmış Co-Mo HDS katalizöründen çözeltiye geçen Al miktarlarından hesaplanan % Al ekstraksiyonunun süre ile değişimi (Katalizör miktarı: 5 g, sıcaklık: a-298, b-313, c-328, d-343 K, karıştırma hızı: 300 dakika^{-1}).




(b)
P ekstraksiyonu (%)
t (dakika)
HNO3 Konsantrasyonu (M)
0.25
0.50
0.75
1.00
0
10
20
30
40
50
60
0
30
60
90
120
150
180

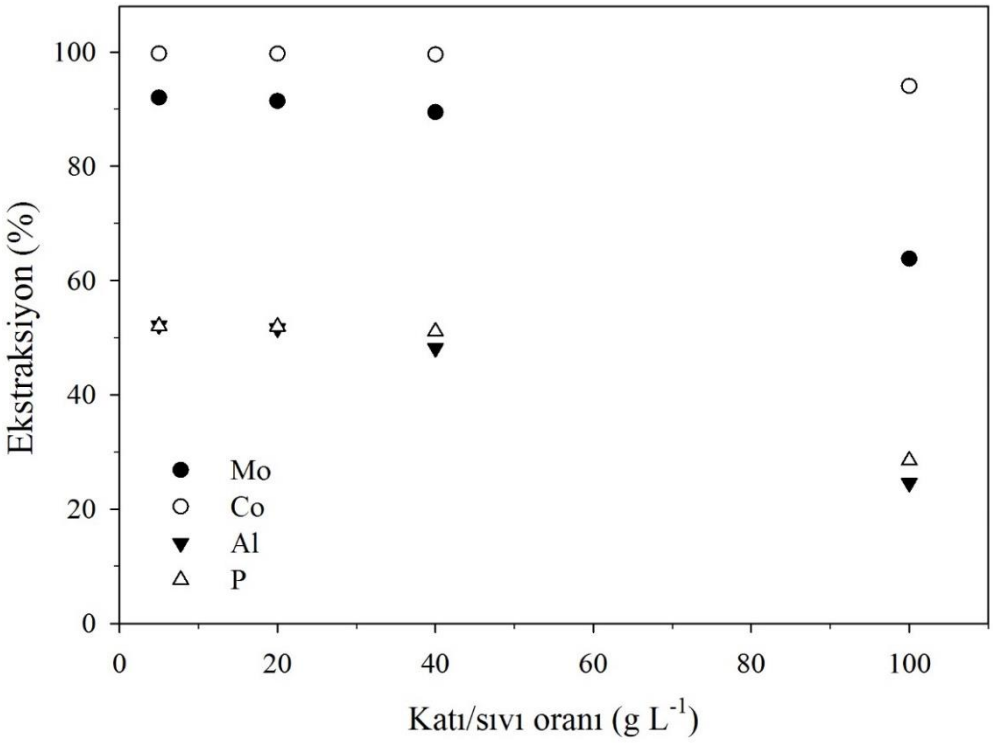

(c)
P ekstraksiyonu (%)
t (dakika)
HNO3 Konsantrasyonu (M)
0.25
0.50
0.75
1.00
0
10
20
30
40
50
60
0
30
60
90
120
150
180



Şekil 4.12: Farklı HNO_3 konsantrasyonlarında kullanılmış Co-Mo HDS katalizöründen çözeltiye geçen P miktarlarından hesaplanan % P ekstraksiyonunun süre ile değişimi (Katalizör miktarı: 5 g, sıcaklık: a-298, b-313, c-328, d-343 K, karıştırma hızı: 300 dakika^{-1}).

4.2.4. Katı/Sıvı Oranının Çözünürleştirme Üzerine Etkisi

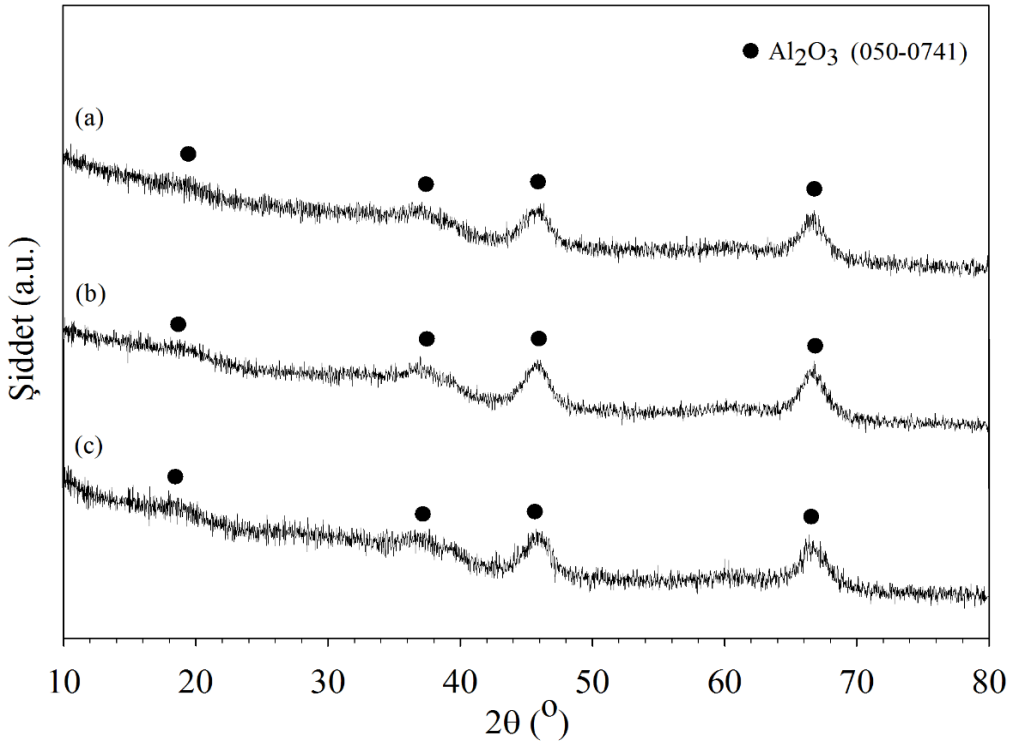
Kullanılmış Co-Mo HDS katalizörünün HNO_3 içeren çözeltilerde çözünürleştirilmesi üzerine katı/sıvı oranının etkisinin belirlenmesi amacıyla 1 M konsantrasyonunda 1 L HNO_3 çözeltisi kullanılarak 343 K sıcaklıkta 300 dakika^{-1} karıştırma hızında 5, 20, 40, ve 100 g Co-Mo HDS katalizörü kullanılarak 6 saat süre ile gerçekleştirilen deneylerin bitiminde çekilen çözeltilerin kantitatif analizi sonucu çözeltiye geçen element miktarlarından (4.1) bağıntısına göre hesaplanan % ekstraksiyon değerlerinin süre ile değişimleri Şekil 4.13'de verilmiştir.



Şekil 4.13: Farklı katı/sıvı oranlarında kullanılmış Co-Mo HDS katalizöründen çözeltiye geçen Mo, Co, Al ve P miktarlarından hesaplanan % ekstraksiyonun süre ile değişimi (Sıcaklık: 343 K, HNO_3 konsantrasyonu: 1 M, karıştırma hızı: 300 dakika^{-1}).

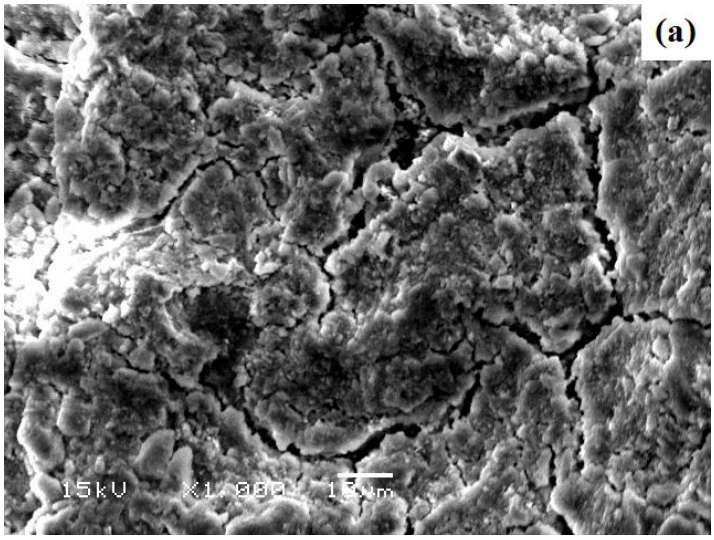
4.2.5. Liç Artıklarının Karakterizasyonu

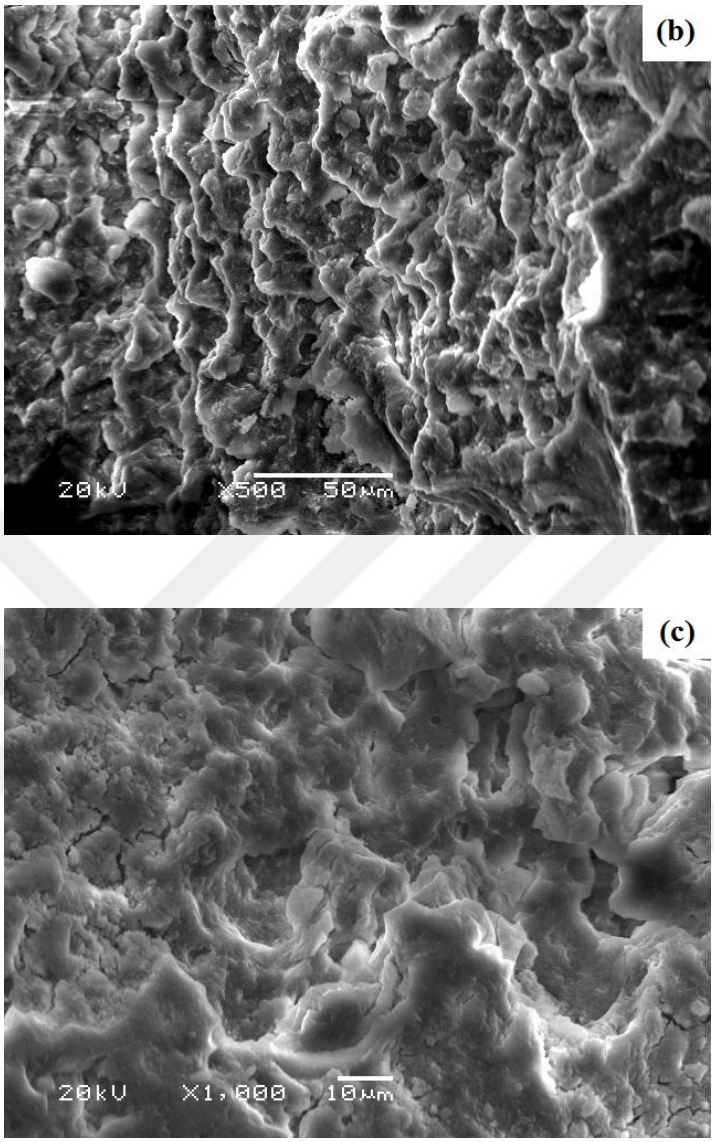
Kullanılmış Co-Mo HDS katalizörünün HNO_3 içeren çözeltilerde çözünürleştirilmesi sonrasında Bölüm 3.5'te anlatıldığı biçimde elde edilen liç artıklarından seçilen 3 adedine karakterizasyon amacıyla XRD analizi uygulanmıştır. Elde edilen XRD diyagramları Şekil 4.14'de verilmiştir.



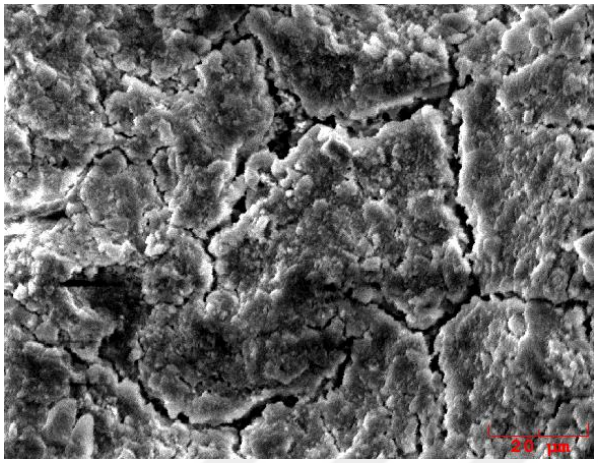
Şekil 4.14: Kullanılmış Co-Mo HDS katalizörünün HNO_3 çözeltilerinde çözünürleştirilmesi sonrası elde edilen katı liç artıklarının XRD diyagramları (Tarama hızı: 2 derece dakika^{-1}, ışın: Cu-Kα, λ = 1.54056 °A, Liç deney koşulları: (a) sıcaklık: 298 K, HNO_3 konsantrasyonu: 0.25 M, katalizör miktarı: 5 g, (b) sıcaklık: 343 K, HNO_3 konsantrasyonu: 1 M, katalizör miktarı: 5 g, (c) sıcaklık: 343 K, HNO_3 konsantrasyonu: 1 M, katalizör miktarı: 100 g).

Liç artıklarının morfolojik yapılarının gözlenmesi amacıyla gerçekleştirilen SEM analizine ait fotoğraflar Şekil 4.15'de, EDS analizleri ise Şekil 4.16'da gösterilmiştir.

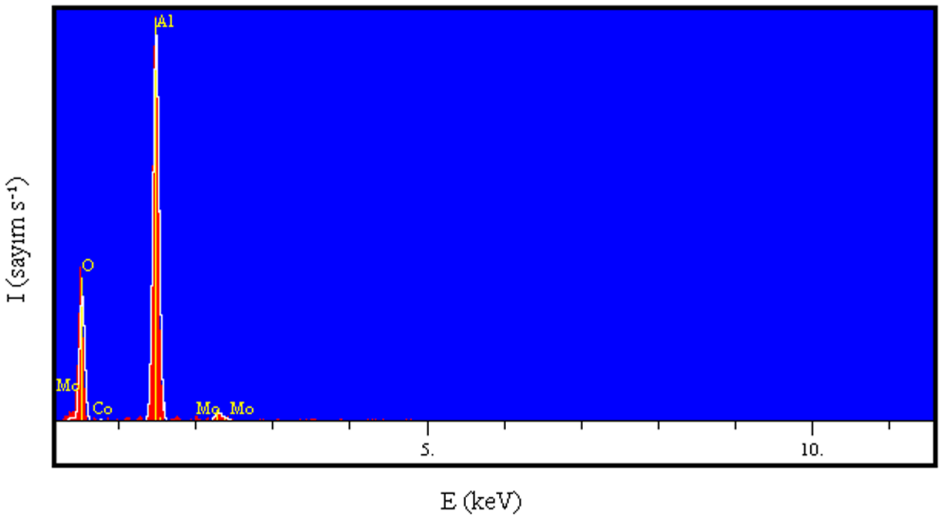


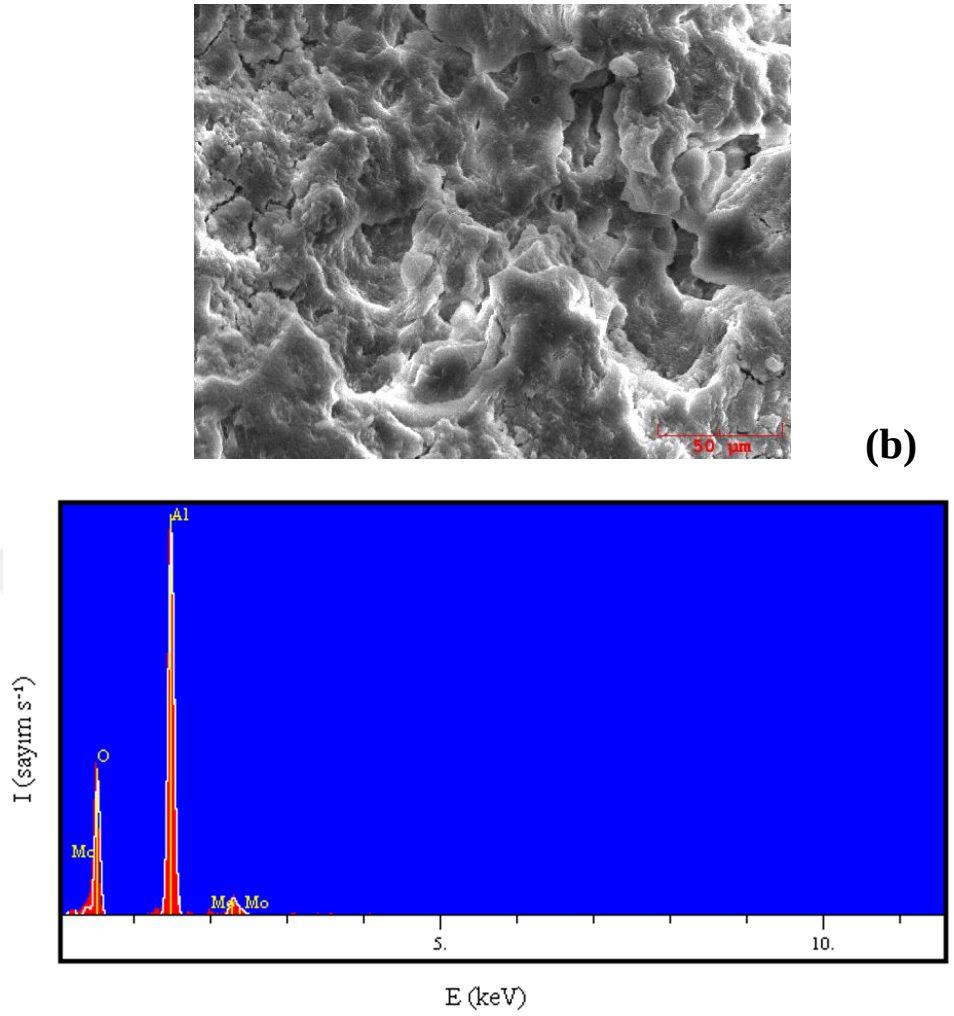


Şekil 4.15: Liç artıklarının SEM fotoğrafları (Liç deney koşulları: (a) sıcaklık: 343 K, HNO_3 konsantrasyonu: 0.25 M, katalizör miktarı: 5 g, (b) sıcaklık: 343 K, HNO_3 konsantrasyonu: 1 M, katalizör miktarı: 5 g, (c) sıcaklık: 343 K, HNO_3 konsantrasyonu: 1 M, katalizör miktarı: 100 g).



(a)





Şekil 4.16: Liç artıklarının bölgesel EDS analizi sonuçları (Liç deney koşulları: (a) sıcaklık: 343 K, HNO_3 konsantrasyonu: 0.25 M, katalizör miktarı: 5 g, (b) sıcaklık: 343 K, HNO_3 konsantrasyonu: 1 M, katalizör miktarı: 100 g).

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

5.1. KULLANILMIŞ KOBALT-MOLİBDEN HDS KATALİZÖRÜ

Kullanılmış Co-Mo HDS katalizörünün içerdiği karbon, hidrojen, azot ve kükürt elementlerinin kantitatif analiz sonuçları (Tablo 4.1) katalizörün % 11.8 oranında kükürt ve % 5.92 oranında karbon içerdiğini göstermektedir. Analiz sonuçlarından katalizörün içerdiği toplam uçucu madde miktarının % 19.43 olduğu görülmektedir. Elde edilen bu veriler ışığında, hem katalizörün içermiş olduğu kükürtlü bileşiklerin liç aşamasında daha kolay çözünebilen oksitli bileşiklere dönüştürülmesi hem de uçucu maddelerin yapıdan uzaklaştırılması amacıyla Bölüm 3.1'de anlatıldığı biçimde oksitleyici kavurma işlemi gerçekleştirilmiştir. Kavurma sıcaklığı literatüre [36, 37] uygun olarak 773 K ve ısıtma hızı da 10 K dakika^{-1} olarak seçilmiştir. Kavurma sıcaklığı önemli bir parametre olup düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilen kavurma işlemi uçucu bileşenlerin tamamen uzaklaştırılmasında yetersiz kalmakta; yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen kavurma işlemi de liç aşamasında zor çözünen bileşiklerin oluşumuna yol açmaktadır [37]. XRF cihazında gerçekleştirilen kantitatif analiz sonuçlarından (Tablo 4.2) kavurma işlemine tabi tutulan katalizörün çok düşük miktarda (% 0.004) S içerdiği görülmektedir. Bu sonuç kavurma işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğini göstermektedir.

Oksitleyici kavurma işlemine tabi tutulan numunenin kantitatif analiz sonuçlarından (Tablo 4.2) katalizörün ağırlıkça % 16.66 Mo ve % 3.71 Co içerdiği görülmektedir. Katalizörün Al içeriği de ağırlıkça % 35.13 oranındadır. Katalizörün XRD diyagramı (Şekil 4.1), katalizörde altlık olarak bulunan γ-Al_2O_3'nın amorf yapısı nedeniyle keskin pikler içermemektedir. XRD diyagramı Al_2O_3'ya ait keskin piklerin yanısıra, MoO_3, Co_3O_4 ve $AlPO_4$ bileşiklerine ait zayıf şiddette pikler içermektedir. XRF ve XRD analiz sonuçlarının birbiri ile uyum içerisinde olduğu belirlenmiştir.

Çözünürleştirme deneylerinde kullanılan katalizörün SEM fotoğrafı (Şekil 4.2) yüzey morfolojisi hakkında bilgi vermektedir. SEM fotoğrafından katalizörün süngerimsi ve gözenekli yapıda olduğu gözlemlenebilmektedir. Oksitleyici kavurma işlemine tabi tutulmuş katalizörün EDS analizi (Şekil 4.3) alüminyum, molibden, kobalt ve oksijene ait pikler içermektedir.

5.2. KULLANILMIŞ KOBALT-MOLİBDEN HDS KATALİZÖRÜNÜN HNO_3 İÇEREN ÇÖZELTİLERDE ÇÖZÜNDÜRÜLMESİ

Çözünürleştirme deneylerinde belirli sürelerde reaktörden çekilen çözeltilerin ICP-OES cihazında gerçekleştirilen kantitatif analizi sonucunda katalizördeki bileşenlerden molibden, kobalt, alüminyum ve fosfor elementlerinin çözeltiye geçtiği diğer bileşenlerin ise çözünmediği belirlenmiştir. Oksitleyici kavurma işlemi sonrası katalizörde bulunan ve HNO_3'te çözünen bileşenler MoO_3, Co_3O_4, Al_2O_3 ve $AlPO_4$ olarak belirlenmiştir. Bu bileşenlere ait çözünme reaksiyonları aşağıda verilmektedir.

$$MoO_3 + 2\ HNO_3 \rightarrow MoO_2(NO_3)_2 + H_2O \quad [5.1]$$

$$Co_3O_4 + 10\ HNO_3 \rightarrow 3\ Co(NO_3)_3 + 5\ H_2O + NO_2 \quad [5.2]$$

$$Al_2O_3 + 6\ HNO_3 \rightarrow 2\ Al(NO_3)_3 + 3\ H_2O \quad [5.3]$$

$$AlPO_4 + 3\ HNO_3 \rightarrow Al(NO_3)_3 + H_3PO_4 \quad [5.4]$$

5.2.1. Karıştırma Hızının Etkisi

5 g kullanılmış Co-Mo HDS katalizörü kullanılarak 1 M konsantrasyonundaki 1 L HNO_3 çözeltisinde, 343 K sıcaklıkta ve farklı karıştırma hızlarında gerçekleştirilen çözünürleştirme deneylerinde çözeltiye geçen Mo miktarlarından hesaplanan molibden ekstraksiyonu (%) – süre diyagramları (Şekil 4.4) incelendiğinde karıştırma hızının çözünme üzerine kayda değer bir etkisinin olmadığı ve 300 dakika^{-1} karıştırma hızının taneleri çevreleyen sıvı film tabakasının direncini etkisiz hale getirmek için yeterli olduğu görülmektedir. Bu nedenle HNO_3 konsantrasyonunun, sıcaklığın ve katı/sıvı oranının çözünürleştirme üzerine etkilerinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen çözünürleştirme deneylerinde 300 dakika^{-1} karıştırma hızı kullanılmıştır. Şekil 4.4'den görüleceği üzere Mo ekstraksiyonu, ilk 30 dakikada hızlı bir biçimde artarak % 80 değerine ulaşmaktadır. İlerleyen reaksiyon sürelerinde ise oldukça yavaş bir artış göstermekte ve 180 dakika sonunda % 90 olmaktadır.

5.2.2. Sıcaklığın Etkisi

5 g kullanılmış Co-Mo HDS katalizörü kullanılarak 0.25, 0.5, 0.75 ve 1 M konsantrasyonlarındaki 1 L HNO_3 çözeltisinde, 300 dakika^{-1} karıştırma hızında ve farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen çözünürleştirme deneylerinde çözeltiye geçen Mo miktarlarından hesaplanan molibden ekstraksiyonu (%) – süre diyagramları (Şekil 4.5) incelendiğinde tüm

konsantrasyonlar için % molibden ekstraksiyonunun süreye bağlı değişimlerinin benzerlik gösterdiği ve artan sıcaklıkla % molibden ekstraksiyonunun arttığı görülmektedir. Şekil 4.5'den görüleceği üzere ilk 30 dakikalık sürede % 60-70'lik ekstraksiyon değerlerine ulaşılmakta ve ilerleyen reaksiyon sürelerinde ekstraksiyon %'si yavaş bir şekilde artış göstererek sabitlenmektedir. Diyagramlardan en yüksek % molibden ekstraksiyonu değerlerinin 343 K için elde edildiği görülmektedir (HNO_3 konsantrasyonu ve % molibden ekstraksiyonu değerleri; 0.25 M için 78.80, 0.5 M için 78.88, 0.75 M için 83.48 ve 1 M için 89.74).

Kobalt ekstraksiyonu (%) – süre diyagramları (Şekil 4.6) incelendiğinde % kobalt ekstraksiyonunun artan sıcaklıkla arttığı, 30 dakikalık reaksiyon süresi sonunda maksimum değerlerine ulaştığı ve ilerleyen reaksiyon sürelerinde ise çok yavaş bir şekilde arttığı görülmektedir. Diyagramlardan reaksiyonun başlangıcında (ilk 5 dakika sonunda) sıcaklığın çözünürleştirme üzerine etkisinin yüksek olduğu anlaşılmaktadır. İlk 5 dakika sonunda 298 K için % kobalt ekstraksiyonu değerleri 50 iken, 343 K için 80-85'e ulaşmaktadır. İlerleyen reaksiyon sürelerinde ise bu farkın azaldığı ve % ekstraksiyon değerlerinin birbirine oldukça yaklaştığı görülmektedir. 0.25 ve 1 M konsantrasyonlarındaki HNO_3 çözeltileri kullanılarak gerçekleştirilen deneylerden elde edilen sonuçlardan kobaltın % 100'e yakın verim ile ekstrakte edilebildiği görülürken (Şekil 4.6, a ve d), 0.5 ve 0.75 M konsantrasyonlarındaki HNO_3 çözeltileri kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde ise % 95 kobalt ekstraksiyonuna ulaşıldığı anlaşılmaktadır (Şekil 4.6, b ve c).

Alüminyum ekstraksiyonu (%) – süre diyagramları (Şekil 4.7) incelendiğinde % alüminyum ekstraksiyonunun artan sıcaklıkla arttığı ve çözünme reaksiyonunun sıcaklığa yüksek oranda bağımlı olduğu görülmektedir. 298 ve 313 K'de gerçekleştirilen deneylerde % alüminyum ekstraksiyonu ilk 30 dakikada yavaş bir şekilde artmakta ve sonrasında belirli bir değere ulaşarak 3 saatlik reaksiyon süresi sonuna kadar neredeyse değişmemektedir. 328 ve 343 K'de gerçekleştirilen deneylerden elde edilen sonuçlar incelendiğinde 3 saatlik süre boyunca % alüminyum ekstraksiyonu değerlerinin sabitlenmeyip süreye bağlı olarak arttığı görülmektedir. 1 M HNO_3 konsantrasyonunda çözeltiler kullanılarak ve farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneylerden elde edilen sonuçlardan yararlanılarak çizilen diyagram (Şekil 4.7, d) göz önüne alındığında 3 saatlik deney sonunda 298 K'de % 8.92, 313 K'de % 12.41, 328 K'de % 19.19 alüminyum ekstraksiyon verimlerine ulaşılırken; 343 K'de yaklaşık % 35 verime ulaşılmaktadır. Sıcaklıktaki her 15 K'lik artışa karşılık % Al ekstraksiyonu değerleri sıcaklık

arttıkça hızlı bir şekilde artmaktadır. Bu sonuç, çözünme reaksiyonunun yüksek bir görünür aktivasyon enerjisine sahip olduğunu ve kimyasal reaksiyon kontrolünde gerçekleştiğini göstermektedir [38].

Fosfor ekstraksiyonu (%) – süre diyagramları (Şekil 4.8) incelendiğinde sıcaklığın çözünme üzerinde etkili olduğu ve ekstraksiyonun artan sıcaklıkla arttığı görülmektedir. Reaksiyonun başlangıcında (ilk 5 dakikada) 298 K'de HNO_3 konsantrasyonlarına bağlı olarak % 8-13 değerlerinde olan fosfor ekstraksiyonu, 343 K'de % 25-32 arasında olmakta, sonrasında ilerleyen reaksiyon sürelerinde yavaş bir şekilde artmaktadır. 343 K sıcaklıkta gerçekleştirilen deneylerde 3 saatlik reaksiyon süresi sonunda fosforun maksimum % 45-52'sinin çözeltiye geçtiği görülmektedir.

5.2.3. HNO_3 Konsantrasyonunun Etkisi

5 g kullanılmış Co-Mo HDS katalizörü kullanılarak 298, 313, 328 ve 343 K sıcaklıkta, 300 dakika^{-1} karıştırma hızında ve farklı konsantrasyonlardaki HNO_3 çözeltileri kullanılarak gerçekleştirilen çözünürleştirme deneylerinde çözeltiye geçen Mo miktarlarından hesaplanan molibden ekstraksiyonu (%) – süre diyagramları (Şekil 4.9) incelendiğinde düşük sıcaklıklarda (298 ve 313 K) HNO_3 konsantrasyonunun çözünme üzerine önemli bir etkisinin olmadığı, ancak artan sıcaklık (328 ve 343 K) ile konsantrasyona bağımlılığın arttığı görülmektedir.

Kobalt ekstraksiyonu (%) – süre diyagramlarından (Şekil 4.10) HNO_3 konsantrasyonunun kobalt ekstraksiyonu üzerine önemli bir etkisinin olmadığı anlaşılmaktadır. Kobalt ekstraksiyonu bütün deney sıcaklıkları için ilk 15 dakikalık reaksiyon süresi sonunda % 80-90 değerine ulaşmakta ve sonrasında süreye bağlı olarak yavaş bir şekilde artmaktadır. En yüksek kobalt ekstraksiyonu değerine (yaklaşık % 100) 343 K sıcaklıkta 0.25 ve 1 M HNO_3 konsantrasyonlarında gerçekleştirilen deneylerde ulaşıldığı görülmektedir (Şekil 4.10, d).

Alüminyum ekstraksiyonu (%) – süre diyagramları incelendiğinde HNO_3 konsantrasyonunun düşük deney sıcaklıklarında (298 ve 313 K) alüminyum ekstraksiyonu üzerine etkisinin olmadığı görülmektedir (Şekil 4.11, a ve b). 328 K sıcaklıkta, HNO_3 konsantrasyonunun çözünme üzerine az da olsa etkisinin olduğu görülürken; 343 K sıcaklıkta konsantrasyonun çözünme üzerine etkisinin oldukça yüksek olduğu ve süre ilerledikçe bu etkinin daha net bir şekilde ortaya çıktığı anlaşılmaktadır (Şekil 4.11, c ve d).

Fosfor ekstraksiyonu (%) – süre diyagramları (Şekil 4.12) HNO_3 konsantrasyonunun fosfor ekstraksiyonu üzerinde önemli bir etkisinin olmadığını göstermektedir. 343 K sıcaklıkta gerçekleştirilen deneylerden elde edilen veriler ışığında, 3 saatlik deney süresi sonunda farklı HNO_3 konsantrasyonlarına bağlı olarak fosforun % 43 ile 52 arasında değişen oranlarda çözeltiye geçtiği görülmektedir (Şekil 4.12, d).

5.2.4. Katı/Sıvı Oranının Etkisi

5, 20, 40 ve 100 g Co-Mo HDS katalizörü kullanılarak 343 K sıcaklıkta, 1 M konsantrasyonundaki 1 L HNO_3 çözeltilerinde 300 dakika^{-1} karıştırma hızında 6 saat süre ile gerçekleştirilen deneylerin sonunda çözeltiye geçen element miktarlarından hesaplanan % ekstraksiyon değerlerinin süre ile değişimleri incelendiğinde (Şekil 4.13) katı/sıvı oranı 5, 20 ve 40 g L^{-1} olarak gerçekleştirilen deneylerde çözünen tüm elementler için % ekstraksiyon değerlerinin değişmediği görülmektedir (Mo: % 90-92, Co: % 100, Al: % 49-52, P: % 51-52). Katı/sıvı oranı 100 g L^{-1} olarak gerçekleştirilen deneyden elde edilen sonuçlara göre ise çözünen elementlerin ekstraksiyon %'lerinde belirgin bir düşüş göze çarpmaktadır. Bu sonuç, katı/sıvı oranı 100 g L^{-1} olarak uygulandığında stokiometrik oranların aşıldığını ve mevcut HNO_3 miktarının katalizördeki bileşenlerin liçi için yetersiz kaldığını göstermektedir (Şekil 4.13).

5.2.5. Liç Artıklarının Karakterizasyonu

Kullanılmış Co-Mo HDS katalizörünün HNO_3 içeren çözeltilerde çözünürleştirilmesi sonrasında elde edilen katı liç artıklarından seçilen 3 adedine XRD analizi uygulanmıştır. Liç artıklarının XRD diyagramları (Şekil 4.14) Al_2O_3'e ait pikler içermekte olup başka bir bileşene ait pik görülmemektedir. Bu sonuç çözünürleştirme deneylerinde reaktörden alınan çözeltilerin kantitatif analizini destekler niteliktedir.

Liç artıklarının SEM fotoğraflarından çözünürleştirme sonrası çözünmeden kalan Al_2O_3 yüzeyleri görülmektedir (Şekil 4.15). Yüzeylerde genel morfolojiden farklı bir oluşum gözlemlenmemektedir. Bu sonuçlar liç artıklarının EDS analizleri ile de desteklenmektedir (Şekil 4.16). Liç artıklarının EDS analizleri alüminyuma ait şiddetli pikin yanısıra molibdene ait zayıf şiddette pikler içermektedir. EDS analizleri gerçekleştirilen liç artıklarının elde edildiği çözünürleştirme deneylerinde molibden ekstraksiyonunun % 90 oranında olması da EDS analiz sonuçlarını desteklemektedir (Şekil 4.16).

5.3. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Birçok çevre koruma kuruluşu ve çevre örgütü tarafından tehlikeli atık olarak değerlendirilen HDS katalizörlerinin bir türü olan kullanılmış Co-Mo HDS katalizörünün HNO_3 çözeltilerinde çözünürleştirilmesini kapsayan bu çalışmada elde edilen önemli sonuçlar şu şekilde sıralanabilir:

- 773 K sıcaklıkta gerçekleştirilen oksitleyici kavurma işlemi ile kullanılmış katalizörde bulunan sülfürün ve uçucu bileşenlerin başarılı bir şekilde yapıdan uzaklaştırıldığı görülmüştür.

- Kullanılmış Co-Mo HDS katalizörünün HNO_3 çözeltilerinde liçi ile molibdenin % 90, kobaltın ise yaklaşık % 100 ekstraksiyon verimi ile çözeltiye alınabileceği belirlenmiştir. Alüminyum ve fosforun da en çok % 45-50 oranında çözeltiye geçtiği belirlenmiştir. Literatürde kullanılmış Co-Mo HDS katalizörünün HNO_3 çözeltisinde direkt liçi ile ilgili bir çalışmaya rastlanılmamakla birlikte, bu çalışmada elde edilen ekstraksiyon verimlerinin farklı asit çözeltileri kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalardaki ekstraksiyon verimleri ile uyum içerisinde olduğu belirlenmiştir. Barik ve diğ. [24] kullanılmış Co-Mo HDS katalizörünün H_2SO_4-HNO_3 karışımında liçi sonucu % 99.7 Mo ve % 99.6 Co ekstraksiyon verimlerine ulaşmışlardır. Kim ve diğ. [23] kavurma işlemi uyguladıkları kullanılmış Co-Mo HDS katalizörünün H_2SO_4 çözeltisinde liçi ile % 90 Mo, % 90 Co ve % 93 Al ekstraksiyon verimleri elde etmişlerdir. Okudan [21] kullanılmış Co-Mo HDS katalizörünün H_2SO_4 çözeltisinde liçi ile % 81 Mo ve % 76 Co ekstraksiyon verimlerine ulaşmıştır. Barik ve diğ. [22] kullanılmış Co-Mo HDS katalizörünün H_2SO_4 çözeltisinde liçi sırasında oksitleyici olarak H_2O_2 ilavesiyle % 99.8 Mo, % 96.25 Co ve % 11 Al ekstraksiyonu elde etmişlerdir. Banda ve diğ. [27] kullanılmış Co-Mo HDS katalizörünün HCl çözeltisinde liçi ile molibdenin % 97, kobaltın % 94 oranında çözeltiye geçtiğini belirlemişlerdir.

- Deneylerde kullanılan katalizörün süngerimsi ve gözenekli yapısı nedeniyle reaksiyon yüzey alanı büyük olduğundan dolayı kırma, öğütme gibi bir ön işleme gerek duyulmadan liç işlemi uygulanmış ve oldukça yüksek ekstraksiyon verimlerine ulaşılmıştır.

- Genel olarak sıcaklığın çözünen tüm bileşenlerin çözünmesi üzerinde etkili olduğu saptanmıştır. Alüminyum ekstraksiyonunun sıcaklığa yüksek oranda bağımlı olduğu belirlenmiştir.

- HNO_3 konsantrasyonunun özellikle düşük sıcaklıklarda bileşenlerin çözünmesi üzerine önemli bir etkisinin olmadığı saptanmıştır.

- 40 g L^{-1}'lik katı/sıvı oranında HNO_3 miktarının stokiometrik olarak yeterli olduğu, 100 g L^{-1}'lik katı/sıvı oranında ise stokiometrik oranların aşıldığı ve mevcut HNO_3 miktarının katalizördeki bileşenlerin çözünmesi için yetersiz kaldığı belirlenmiştir.

HDS katalizörlerinin liçi ile elde edilen liç çözeltilerinden çöktürme, solvent ekstraksiyon ve elektroliz gibi yöntemlerle değerli metallerin geri kazanımı hem endüstriyel hem de bilimsel açıdan önem arz etmektedir. Gerçekleştirilecek çalışmaların bu konulara yönlenmesi literatüre önemli katkılar sağlayacaktır.

KAYNAKLAR

[1]. Marafi, M., Stanislaus, A., Furimsky, E., 2010, *Handbook of spent hydroprocessing catalysts*, Elsevier, Amsterdam, ISBN: 978-0-444-53556-6.

[2]. Dufresne, P., 2007, Hydroprocessing catalysts regeneration and recycling, *Applied catalysis A: general*, 322, 67-75.

[3]. Zeng, L., Cheng, C.Y., 2009, A literature review of the recovery of molybdenum and vanadium from spent hydrodesulphurisation catalysts: part I: metallurgical processes, *Hydrometallurgy*, 98 (1-2), 1-9.

[4]. Schuit, G.C.A., Gates, B.C., 1973, Chemistry and engineering of catalytic hydrodesulfurization, *American institute chemical engineering journal*, 19 (3), 417-438.

[5]. Bose, D., 2015, Design parameters for a hydrodesulfurization (HDS) unit for petroleum naphtha at 3500 barrels per day, *World scientific news*, 9, 99-111.

[6]. Jukic, A., 2015, *Petroleum refining: introduction, products, refinery's configurations, hydrogen technologies*, Lecture notes, University of Zagreb. https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/PRPP_2013_Refinig_intro_H2_tech.pdf, [Ziyaret tarihi: 21 Mart 2019].

[7]. Kibsgaard, J., 2008, *Atomic-scale investigation of MoS_2-based hydrotreating model catalysts, A scanning tunneling microscopy study*, Thesis (PhD), University of Aarhus.

[8]. Topsøe, H., Clausen, B.S., 1984, Importance of Co-Mo-S type structures in hydrodesulfurization, *Catalysis reviews-science and engineering*, 26 (3-4), 395-420.

[9]. Gupta, C.K., 1992, *Extractive metallurgy of molybdenum*, CRC Press, Florida, ISBN: 0-8493-4758-0.

[10]. Sebenik, R.F., Burkin, A.R., Dorfler, R.R., Laferty, J.M., Leichtfried, G. , Meyer-Grünow, H. , Mitchell, P.C., Vukasovich, M.S., Church, D.A., Van Riper, G.G., Gilliland, J.C., Thielke, S.A., 2005, *Molybdenum and molybdenum compounds. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, (Ed.),* Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 10.1002/14356007, ISBN: 978-3-527-30385-4.

[11]. İlhan, S., 2010, *Povellitin okzalik asitli çözeltilerde liç kinetiği*, Doktora tezi, İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.

[12]. Rene, E.R., Sahinkaya, E., Lewis, A., Lens, P.N.L. (Editors), 2017, *Sustainable heavy metal remediation, vol: 2: case studies*, Springer, ISBN: 978-3-319-61145-7.

[13]. Okyay, V., 2012, Türkiye'nin son gözdesi molibden, *Madencilik Türkiye dergisi*, 27, 104-110.

[14]. Gupta, C.K., 2003, *Chemical metallurgy: principles and practice*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, ISBN: 3-527-30376-6.

[15]. Vemic, M., 2015, *Leaching and recovery of molybdenum, nickel and cobalt from metals recycling plants mineral sludges*, Thesis (PhD), Université Paris-Est.

[16]. U.S. Geological Survey, 2019, *Mineral commodity summaries*, https://prd-wret.s3-us-west-2.amazonaws.com/assets/palladium/production/atoms/files/mcs2019_all.pdf, [Ziyaret tarihi: 19 Nisan 2019].

[17]. DPT Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu, metal madenler alt komisyonu, diğer metal madenler çalışma grubu raporu, 2001, *Antimuan-tungsten-nikel-vanadyum-molibden-kalay-manganez*, http://www.maden.org.tr/meslegimiz/oik640.pdf, [Ziyaret tarihi: 11.12.2018]

[18]. Habashi F. (Editor), 1997, *Handbook of extractive metallurgy, vol. II*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, ISBN 3-527-28792-2.

[19]. Donaldson, J.D., Beyersmann, D., 2005, *Cobalt and cobalt compounds. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, (Ed.)*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, ISBN: 978-3-527-30385-4.

[20]. Davis, J.R. (Editor), 2000, *ASM specialty handbook: nickel, cobalt and their alloys*, ASM International, Ohio, ISBN: 978-0-87170-685-0.

[21]. Okudan, M.D., 2009, *Kobalt ve molibden içeren kullanılmış hidrodesülfürizasyon (HDS) katalizör atıklarına asidik ve alkali liç uygulaması*, Yüksek lisans tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

[22]. Barik, S.P., Park, K.H., Parhi, P.K., Park, J.T., 2011, Direct leaching of molybdenum and cobalt from spent hydrodesulphurization catalyst with sulphuric acid, *Hydrometallurgy*, 111-112, 46-51.

[23]. Kim, H.I., Park, K.H., Mishra, D., 2009, Sulfuric acid baking and leaching of spent Co-Mo/Al_2O_3 catalyst, *Journal of hazardous materials*, 166 (2-3), 1540-1544.

[24]. Barik, S.P., Park, K.H., Parhi, P.K., Park, J.T., Nam, C.W., 2012, Extraction of metal values from waste spent petroleum catalyst using acidic solutions, *Separation and purification technology*, 101, 85-90.

[25]. Mohapatra, D., Park, K.H., 2007, Selective recovery of Mo, Co and Al from spent Co/Mo/γ-Al_2O_3 catalyst: effect of calcination temperature, *Journal of environmental science and health, part A*, 42 (4), 507-515.

[26]. Mohammed, W.T., Ahmedzeki, N.S., Abdulnabi, M.F., 2011, Extraction of valuable metals from spent hydrodesulfurization catalyst by two stage leaching method, *Iraqi journal of chemical and petroleum engineering*, 112 (4), 21-35.

[27]. Banda, R., Nguyen, T.H., Sohn, S.H., Lee, M.S., 2013, Recovery of valuable metals and regeneration of acid from the leaching solution of spent HDS catalysts by solvent extraction, *Hydrometallurgy*, 133, 161-167.

[28]. Banda, R., Sohn, S.H., Lee, M.S., 2013, Solvent extraction separation of Mo and Co from chloride solution containing Al, *Materials transactions*, 54 (1), 61-65.

[29]. Kim, H.I., Park, K.H., Mishra, D., 2009, Influence of sulfuric acid baking on leaching of spent Ni-Mo/Al_2O_3 hydro-processing catalyst, *Hydrometallurgy*, 98 (1-2), 192-195.

[30]. Park, K.H., Kim, H.I., Parhi, P.K., Mishra, D., Nam, C.W., Park, J.T., Kim, D.J., 2012, Extraction of metals from Mo-Ni/Al_2O_3 spent catalyst using H_2SO_4 baking-leaching-solvent extraction technique, *Journal of industrial and engineering chemistry*, 18 (6), 2036-2045.

[31]. Shen, W., Li, T., Chen, J., 2012, Recovery of hazardous metals from spent refinery processing solid catalyst, *Procedia environmental sciences*, 16, 253-256.

[32]. İlhan, S., 2017, Leaching of spent Ni-Mo hydrodesulphurization (HDS) catalyst in oxalic acid solutions, *Proceedings of 3rd Pan American materials congress*, 26 February-2 March 2017, San Diego, Amerika Birleşik Devletleri, 557-564.

[33]. Marafi, M., Stanislaus, A., 2008, Spent catalyst waste management: a review: part I-developments in hydroprocessing catalyst waste reduction and use, *Resources, conservation and recycling*, 52 (6), 859-873.

[34]. Marafi, M., Stanislaus, A., 2008, Spent hydroprocessing catalyst management: a review: part II. advances in metal recovery and safe disposal methods, *Resources, conservation and recycling*, 53 (1-2), 1-26.

[35]. Akcil, A., Veglio, F., Ferella, F., Okudan, M.D., Tuncuk, A., 2015, A review of metal recovery from spent petroleum catalysts and ash, *Waste management*, 45, 420-433.

[36]. Valverde, I.M., Paulino, J.F., Afonso, J.C., 2008, Hydrometallurgical route to recover molybdenum, nickel, cobalt and aluminum from spent hydrotreating catalysts in sulphuric acid medium, *Journal of hazardous materials*, 160 (2): 310-317.

[37]. İlhan S., 2019, Kullanılmış Ni-Mo hidrodesülfürizasyon katalizöründen nikel okzalat dihidrat üretimi, *Politeknik dergisi*, doi: 10.2339/politeknik.523668, in press.

[38]. Levenspiel, O., 1999, *Chemical reaction engineering (3rd ed.)*, John Wiley & Sons, New York, ISBN: 0-471-25424-X.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	İlknur ŞUŞOĞLU
Doğum Yeri	Üsküdar
Doğum Tarihi	28.05.1989
Uyruğu	☑ T.C. ❒ Diğer:
Telefon	+90 (536) 633 20 75
E-Posta Adresi	ilknursusoglu@gmail.com
Web Adresi	-



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik Fakültesi
Bölümü	Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü
Mezuniyet Yılı	2012

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Enstitü Adı	Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Anabilim Dalı	Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı
Programı	Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı

Makale ve Bildiriler