T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KULLANILMIŞ Ni-Mo HİDRODESÜLFÜRİZASYON KATALİZÖRÜNÜN HCl ÇÖZELTİLERİNDEKİ LİÇ KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

Berna GÜMÜŞ ASLAN

DANIŞMAN
Doç. Dr. Sedat İLHAN

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı

Haziran, 2022

TEZ KABUL VE ONAYI

Berna GÜMÜŞ ASLAN tarafından, **Doç. Dr. Sedat İLHAN** danışmanlığında hazırlanan **"KULLANILMIŞ Ni-Mo HİDRODESÜLFÜRİZASYON KATALİZÖRÜNÜN HCl ÇÖZELTİLERİNDEKİ LİÇ KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ"** başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından **28/06/2022** tarihinde yapılan sınav sonucunda **oy birliği** ile başarılı bulunarak **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

		İmza	**Sonuç**
DANIŞMAN	Doç. Dr. Sedat İLHAN İstanbul Üniversitesi - Cerrahpaşa Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Dr. Öğr. Üyesi Ahmet Orkun KALPAKLI İstanbul Üniversitesi - Cerrahpaşa Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Doç. Dr. Mehmet Şeref SÖNMEZ İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret

BÜTÇE DESTEKLERİ

KULLANILMIŞ Ni-Mo HİDRODESÜLFÜRİZASYON KATALİZÖRÜNÜN HCl ÇÖZELTİLERİNDEKİ LİÇ KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi - Cerrahpaşa Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir. Proje numarası: FYL-2021-35642

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimimin başından beri ve tez çalışmamda yol göstericiliği, olumlu yaklaşımı ve karşılaştığım tüm zorluklarda bilgi ve birikimi ile her zaman yardımcı olan sevgili danışmanım Doç. Dr. Sedat İLHAN'a,

Laboratuvar çalışmalarım sırasında destekleyici konuşmaları ve tecrübesi ile aydınlatıcı bilgiler veren, lisans öğrenimimden başlayarak çalışmalarını, fikirlerini ve araştırmacı kişiliğini örnek aldığım sayın hocam Prof. Dr. İbrahim YUSUFOĞLU'na,

Çalışmamda desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen sayın hocam Dr. Öğr. Üyesi Ahmet Orkun KALPAKLI'ya,

Her zaman ve her kararımda yanımda olan aileme ve ailemden biri olan sevgili Hande TAHİROĞLU'na,

Kendi tez çalışması ve iş hayatının yoruculuğu içinde beni motive eden, yorucu laboratuvar günlerinde destek olan, hayat enerjimi arttıran ve her zorlukta yanımda olan en büyük şans kaynağım sevgili eşim Cemal ASLAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2022 Berna GÜMÜŞ ASLAN

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ KABUL VE ONAYI ..... **ii**
BÜTÇE DESTEKLERİ ..... **iv**
TEŞEKKÜR ..... **v**
İÇİNDEKİLER ..... **vi**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **viii**
TABLO LİSTESİ ..... **ix**
ÖZET ..... **x**
ABSTRACT ..... **xii**
1. GİRİŞ **1**
2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE **2**
2.1. HDS KATALİZÖRLER 2
2.2. HARCANMIŞ HDS KATALİZÖRLERİNDEN METAL GERİ KAZANIMINA YÖNELİK LİTERATÜR ÇALIŞMALARI 8
2.3. NİKEL 13
2.3.1. Nikelin Fiziksel Özellikleri 13
2.3.2. Nikelin Kimyasal Özellikleri 13
2.3.3. Nikel Mineralleri 14
2.3.4. Nikelin Üretim Yöntemleri, Üretim ve Rezerv Miktarları 16
2.3.5. Nikelin Kullanım Alanları 17
2.4. MOLİBDEN 18
2.4.1. Molibdenin Fiziksel Özellikleri 18
2.4.2. Molibdenin Kimyasal Özellikleri 19
2.4.3. Molibden Mineralleri 19
2.4.4. Molibdenin Üretim Yöntemleri, Üretim ve Rezerv Miktarları 20
2.4.5. Molibdenin Kullanım Alanları 21
3. MALZEME VE YÖNTEM **23**
3.1. NUMUNE HAZIRLAMA 23
3.2. LİÇ DENEY DÜZENEĞİ VE LİÇ DENEYLERİ 23

3.3. KARBON-HİDROJEN-AZOT-KÜKÜRT (CHNS) ANALİZİ 24
3.4. X-IŞINLARI TOZ DİFRAKSİYON (XRD) ANALİZLERİ 25
3.5. X-IŞINI FLUORESANS SPEKTROMETRESİ (XRF) ANALİZİ 25
3.6. İNDÜKTİF EŞLEŞMİŞ PLAZMA-OPTİK EMİSYON SPEKTROMETRESİ (ICP-OES) KANTİTATİF ANALİZİ 25
3.7. TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU (SEM)-ENERJİ DAĞILIM SPEKTROMETRESİ (EDS) ANALİZLERİ 25
4. BULGULAR 27
4.1. KULLANILMIŞ NİKEL-MOLİBDEN HDS KATALİZÖRÜ 27
4.2. KAVRULMUŞ KULLANILMIŞ Ni-Mo HDS KATALİZÖRÜNÜN HCI ÇÖZELTİLERİNDE LİÇİ 29
4.2.1. Karıştırma Hızının Liç İşlemine Etkisi 29
4.2.2. Tane Boyutunun Liç İşlemine Etkisi 30
4.2.3. Sıcaklık ve HCl çözeltisi konsantrasyonunun Liç İşlemine Etkisi 31
4.2.4. Liç İşlemi Sonrası Çözünmeyen Kullanılmış Ni-Mo HDS Katalizörünün Karakterizasyonu 39
5. TARTIŞMA 41
5.1. KULLANILMIŞ Ni-Mo HDS KATALİZÖRÜNÜN KARAKTERİZASYONU 41
5.2. KAVRULMUŞ Ni-Mo HDS KATALİZÖRÜNÜN HCl İÇEREN ÇÖZELTİLERDE LİÇİ 42
5.2.1. Karıştırma Hızının Kavrulmuş Ni-Mo HDS Katalizörünün Liç Hızına Etkisi 42
5.2.2. Öğütmenin Kavrulmuş Ni-Mo HDS Katalizörünün HCl İçeren Çözeltilerde Liç Hızına Etkisi 42
5.2.3. Sıcaklık ve HCl Konsantrasyonunun Kavrulmuş Ni-Mo HDS Katalizörünün Liç Hızına Etkisi 42
5.2.4. Liç İşlemi Sonrası Çözünmeyen Kullanılmış Ni-Mo HDS Katalizörünün Karakterizasyonu 43
5.3. KATI-SIVI HETEROJEN REAKSİYON KİNETİĞİ 43
5.3.1. Liç Reaksiyonlarının Kinetik İncelemesi 46
6. SONUÇ VE ÖNERİLER 54
KAYNAKLAR 56
İNTİHAL RAPORU İLK SAYFASI 61
ÖZGEÇMİŞ 62

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Artan sıcaklıkla birlikte katalizör aktivitesinin düşüşü [9]…….…….5

Şekil 2.2: Harcanmış HDS katalizörler için asit liçinin dahil olduğu metalurjik prosesler [2]……7

Şekil 2.3: Harcanmış HDS katalizörler için kostik liçinin dahil olduğu metalurjik prosesler [2]……...7

Şekil 2.4: Önemli nikel mineralleri görselleri [35]……15

Şekil 2.5: Lateritik cevherlerden nikel kazanımı için kullanılan genel yöntemler [35]…….16

Şekil 2.6: Birincil kaynaklardan üretilen nikelin kullanım alanları [37]……17

Şekil 2.7: Nikelin nihai ürün olarak son kullanımının sektörlere göre dağılımı [37]……18

Şekil 2.8: Molibdenin 2020 yılına ait kullanım alanları [40]…….22

Şekil 3.1: Deney düzeneği……..24

Şekil 4.1: Oksitleyici kavurma işlemi uygulanmış HDS Ni-Mo katalizörüne ait XRD analizi……....28

Şekil 4.2a-b: Oksitleyici kavurma işlemi uygulanmış Ni-Mo HDS katalizörüne ait SEM görüntüsü ve EDS analizi……..28

Şekil 4.3: Liç işleminde karıştırma hızının MoO_3 bileşiğinin çözünme hızına etkisi……..…...30

Şekil 4.4: Liç işleminde tane boyutunun MoO_3 bileşiğinin çözünme hızına etkisi……..31

Şekil 4.5a-d: Farklı sıcaklık ve HCI konsantrasyonlarında X_{MoO_3} - t diyagramı…….33

Şekil 4.6a-d: Farklı sıcaklık ve HCI konsantrasyonlarında X_{NiMoO_4} - t diyagramı…….35

Şekil 4.7a-d: Farklı sıcaklık ve HCI konsantrasyonlarında $X_{Al_2O_3}$ - t diyagramı……37

Şekil 4.8a-d: Farklı sıcaklık ve HCI konsantrasyonlarında X_{AlPO4} – t diyagramı……39

Şekil 4.9a-b: Liç artığına ait SEM görüntüsü (a) ve EDS analizi (b)……..…….40

Şekil 5.1a-d: ln[–ln(1 – X)]-lnt grafikleri……48

Şekil 5.2a-d: lnk-lnC grafikleri……...50

Şekil 5.3: lnA-1/T diyagramları……..51

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: HDS katalizörün avantajları ve dezavantajları [7]…..……...3

Tablo 2.2: Nikelin fiziksel özellikleri [34]……13

Tablo 2.3: Önemli nikel mineralleri [34]……...14

Tablo 2.4: Nikel üretim ve rezerv miktarları [36].…….17

Tablo 2.5: Molibdenin fiziksel özellikleri [38]……..19

Tablo 2.6: Molibden üretim ve rezerv miktarları [39].……..21

Tablo 3.1: Liç deney parametreleri……..……..24

Tablo 4.1: Kullanılmış Ni-Mo HDS katalizörüne ait CHNS analizi.……..27

Tablo 4.2: Oksitleyici kavurma işlemi uygulanmış Ni-Mo HDS katalizörüne ait XRF analizi ……..27

Tablo 4.3: Karıştırma hızının etkisini incelemek için yapılan liç deneyleri……...….29

Tablo 4.4: Tane boyunun etkisini incelemek için kullanılan deneysel parametreler……...30

Tablo 4.5: Sıcaklık ve HCl çözeltisi konsantrasyonunun liç işlemine etkisini incelemek için kullanılan deneysel parametreler……...……...31

Tablo 5.1: Kimyasal reaksiyonlar için önerilen kinetik modeller [43, 49, 50]……45

Tablo 5.2: MoO_3, $NiMoO_4$, Al_2O_3 ve $AlPO_4$ bileşiklerinin liçi için hesaplanan kinetik parametreler….51

Tablo 5.3: Ni ve/veya Mo içeren katalizörlerin liç kinetiği ile ilgili yapılan çalışmalarda hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri…….52

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KULLANILMIŞ Ni-Mo HİDRODESÜLFÜRİZASYON KATALİZÖRÜNÜN HCl ÇÖZELTİLERİNDEKİ LİÇ KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

Berna GÜMÜŞ ASLAN

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı

Danışman : Doç. Dr. Sedat İLHAN

HDS (Hidrodesülfürizasyon) katalizörleri, rafine edilmiş petrol ürünlerinden sülfürü uzaklaştırılmak için kullanılmaktadır. HDS katalizörleri genellikle γ-Al_2O_3 altlık üzerinde Ni, Mo, Co ve V metallerinin bileşiklerini içermektedir. Katalitik hidrodesülfürizasyon proseslerinde zamanla aktif yüzeylere biriken empürite ve metaller sebebiyle katalizörler aktifliğini yitirmektedir. Bu katalizörler rejenere edilerek yeniden kullanılabilmektedir. Ancak, belirli bir kullanım ömrü sonrası aktivitesini artık rejenere edilemeyecek seviyede yitirmektedir. Aktifliğini kaybeden kullanılmış katalizörler önemli miktarda metal, sülfür ve karbon içerdiğinden dolayı tehlikeli atık olarak sınıflandırılırlar. Hem ekonomik açıdan hem de çevresel koşullar değerlendirildiğinde kullanılmış katalizörlerin metal geri kazanımı için ikincil kaynak olarak kullanımları önem kazanmıştır.

Bu tez çalışmasında ham ve kavrulmuş Ni-Mo HDS katalizörü ile liç artıklarının karakterizasyonu CHNS, XRD, XRF ve SEM-EDS analiz teknikleri ile gerçekleştirilmiştir. Kullanılmış Ni-Mo HDS katalizörü, liç işleminden önce 773 K sıcaklıkta 4 saat boyunca

oksitleyici kavurma prosesine tabi tutularak yapısındaki sülfürlü bileşiklerin oksitli bileşiklere dönüştürülmesi ve petrol artıklarının giderilmesi sağlanmıştır.

HCI konsantrasyonu, sıcaklık, katalizör tane boyutu ve karıştırma hızının kavurma işlemi sonrası elde edilen Ni-Mo HDS katalizöründe bulunan bileşiklerin çözünmesine etkisi ve liç reaksiyonlarının kinetiği incelenmiştir. Liç deneyleri sırasında belirli sürelerde (5, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180 dakika) elde edilen çözeltilerin ICP-OES analizi ile çözeltiye geçen Mo, Ni, Al ve P miktarları tespit edilmiştir. Katalizör tane boyutu, karıştırma hızı ve HCl konsantrasyonunun çözünme hızı üzerine çok önemli etkisinin olmadığı, sıcaklığın liç hızı etkileyen en önemli parametre olduğu tespit edilmiştir.

Liç deneylerinden elde edilen sonuçlar MoO_3, $NiMoO_4$, Al_2O_3 ve $AlPO_4$ bileşiklerinin liç reaksiyonlarını açıklamak için en uygun kinetik modelin Avrami Kinetik Modeli olduğu göstermiştir. Avrami Kinetik Modeli kullanılarak liç reaksiyonları için kinetik parametreler hesaplanmış ve fraksiyonel dönüşümün süreye bağlı değişimini veren model kinetik bağıntılar türetilmiştir. MoO_3, $NiMoO_4$, Al_2O_3 ve $AlPO_4$ bileşiklerinin HCl çözeltilerindeki liç reaksiyonları için hesaplanan görünür aktivasyon enerjileri sırasıyla 31.43, 45.42, 42.37 ve 51.07 kJ mol^{-1} olarak hesaplanmıştır.

Haziran 2022, 75 sayfa.

Anahtar kelimeler: Hidrodesülfürizasyon katalizörü, liç kinetiği, geri kazanım

ABSTRACT

M.Sc. THESIS

INVESTIGATION OF LEACHING KINETICS OF SPENT Ni-Mo HYDRODESULFURIZATION CATALYST IN HCl SOLUTIONS

Berna GÜMÜŞ ASLAN

İstanbul University-Cerrahpaşa

Institute of Graduate Studies

Department of Metallurgy and Materials Engineering

Metallurgy and Materials Engineering Programme

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Sedat İLHAN

HDS (Hydrodesulfurization) catalysts are used to remove sulfur from refined petroleum products. HDS catalysts generally contain Ni, Mo, Co and V compounds on γ-Al_2O_3 substrate. Catalysts are deactivated in time due to deposition of impurities and metals on the active sites during catalytic hydrodesulphurization processes. Deactivated catalysts can be regenerated and reused. However, after a certain use, they lose their activity at a level that can no longer be regenerated. Deactivated spent catalysts are classified as hazardous waste because they contain significant amount of metals, sulfur and carbon. Considering both economic and environmental conditions, the use of spent catalysts as a secondary source for metal recovery has become important.

In this thesis, CHNS, XRD, XRF and SEM-EDS analyses were used for the characterization of raw and roasted Ni-Mo HDS catalyst and leach residues. Spent Ni-Mo HDS catalyst was roasted at 773 K for 4 h prior to the leaching experiments for the conversion of sulphide compounds to corresponding oxides and the elimination of oil residues.

Effect of HCl concentration, temperature, particle size of catalyst and stirring speed on the dissolution of compounds in roasted Ni-Mo HDS catalyst and kinetics of leaching reactions were investigated. Amounts of Mo, Ni, Al and P passed to the leach solution during leaching experiments at certain time intervals (5, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180 min.) were determined by ICP-OES analysis. It is determined that HCl concentration, particle size of catalyst and stirring speed have no significant affect on the dissolution rate, while the dissolution rate is affected significantly by temperature.

Avrami Kinetic Model was found to fit the best for experimental data obtained from leaching reactions of MoO_3, $NiMoO_4$, Al_2O_3 and $AlPO_4$. Kinetic parameters were calculated using Avrami Kinetic Model and model kinetic equations, which give fractional conversion as a function of time, were derived. Apparent activation energies for the leaching reactions of MoO_3, $NiMoO_4$, Al_2O_3 and $AlPO_4$ compounds in HCl solutions were calculated as 31.43, 45.42, 42.37 and 51.07 kJ mol^{-1}, respectively.

June 2022, 75 pages.

Keywords: Hydrodesulfurization catalyst, leaching kinetics, recovery

1. GİRİŞ

HDS (Hidrodesülfürizasyon) katalizörler, doğal gazdan veya benzin, jet yakıtı, kerosen, dizel yakıt ve akaryakıt gibi rafine edilmiş petrol ürünlerinden sülfürü (S) uzaklaştırmak ve böylece yakma uygulamalarından kaynaklanan kükürt dioksit (SO_2) emisyonlarını azaltmak için yaygın olarak kullanılan katalizörlerdir. HDS katalizörleri, dünyadaki katalizörlerin 1/3'ünü ve rafineri atıklarının % 4'ünü oluşturmaktadır [1,2].

HDS katalizörler genellikle γ-Al_2O_3 altlık üzerinde Ni, Mo, Co ve V metallerinin bileşiklerini içermektedir. HDS katalizörlerin aktif yüzeylerinde biriken empüriteler ve metaller, katalizörün belirli bir kullanım süresinden sonra aktivitesini yitirmesine ve fonksiyonel olmaktan çıkmasına neden olmaktadır. Bu katalizörler rejenere edilerek yeniden kullanılabilse de, bu işlemin de belirli bir limiti olduğu için birkaç yeniden kullanım döngüsünden sonra artık atık sınıfına girmektedirler. Kullanılmış katalizör imhasıyla ilgili çevre yasaları son yıllarda giderek daha sert hale gelmiştir. Kullanılmış katalizörler, ABD'deki Çevre Koruma Ajansı (EPA) tarafından tehlikeli atıklar olarak sınıflandırılmıştır [3].

Kullanılmış katalizörler, hem değerli metaller için ikincil kaynaklar olarak (V, Ni, Co, Mo gibi) ekonomik değere sahip olmaları ve bol olmaları açısından (150 000 – 170 000 ton / yıl), hem de çevresel nedenlerden bertaraf edilmeleri gerektiği için oldukça önemlidirler [4]. HDS katalizörlerinden bu metal değerlerinin geri kazanılması için çeşitli pirometalurjik ve hidrometalurjik işlemler araştırılmış ve geliştirilmiştir [2].

Bu çalışmada, önce kullanılmış Ni – Mo HDS katalizörünün içerdiği kükürt, karbon ve kalıntı petrol artıklarının uzaklaştırılması için oksitleyici kavurma işlemi uygulanmıştır. Kullanılmış HDS katalizörün karakterizasyonu CHNS, XRF, XRD ve SEM-EDS teknikleriyle incelenmiştir. Daha sonra kavrulmuş Ni-Mo HDS katalizörünün yapısındaki Mo, Ni, Al ve P bileşiklerinin HCl ortamında liç davranışına; tane boyutu, HCl konsantrasyonu, sıcaklık ve karıştırma hızı parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Ayrıca bu bileşiklerin HCl çözeltilerindeki liç reaksiyonlarına ait kinetik parametreler hesaplanarak model kinetik eşitlikler türetilmiştir.

2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE

2.1. HDS KATALİZÖRLER

Gelişmiş bir petrol rafinerisi, doğal olarak var olan ham petrol bileşiminden yüksek saflıkta pazarlanabilir ürünler üreten tam entegre bir proses endüstrisidir [5]. Günümüzde petrol rafinerileri, mevcut çevresel değişimler nedeniyle uluslararası kuruluşlar tarafından tanımlanan kalite ve çevresel kaygılarla ilgili gerekli ürün özelliklerini karşılamak için mevcut proses birimlerinin yükseltilmesi ve yeni birimlerin kurulması için yenileme projelerine yönelmektedir. Ürün kalitesiyle ilgili çevresel standartların yanı sıra rafineri bacası ve alevinden kaynaklanan zararlı emisyonların karşılanması oldukça maliyetli ve son derece sıcak bir konudur [5].

ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA) tarafından Temiz Hava Yasası'nda önerilen kuralların ana amacı, benzin ve dizel yakıtların kükürt içeriğini 10 ppm'in altında kontrol etmeye odaklanmaktır. Temiz çevre mevzuatına uymak için Avrupa rafinaj sektörü 10 milyar dolardan fazla yatırım yaparken, Kanada ve ABD rafinaj sektörleri ise 16 milyar dolara kadar yatırım yapmıştır [5].

Dizel, benzin ve diğer ulaşım dışı yakıtlar, petrol rafinerisinin nihai ürünlerinin yaklaşık % 70-80'ini tutmaktadır. Kükürt giderme işlemlerinin çoğu, bu son ürünlerin akış reformuna odaklanmıştır. Yakıtta bulunan bağlı kükürt, büyük miktardaki SO_x çıkışından dolayı dünya genelindeki hava kirliliğinin sorumlularından biridir. Olumsuz çevresel ve sağlık etkilerinin üstesinden gelmek için petrol yakıtlarındaki kükürt içeriği azaltılmalıdır. ABD'de halihazırda önerilen kükürt içeriği, 01 Ocak 2017'den itibaren uygulanmak üzere düzenlenen Tier III'te benzin için 30 ppm'den 10 ppm'e düşürülmüştür. Daha önce Tier II'de; benzin için 350 ppm'den 30 ppm'e, dizel yakıtlar için ise 500 ppm'den 15 ppm'e düşürülmüştür. Çin, 2017'nin sonlarında dizel ve benzin kükürt içeriğini 10 ppm ile sınırlamıştır. Almanya, Kasım 2001 itibariyle benzin ve dizel yakıtlardaki kükürt içeriğini 10 ppm ile sınırlamıştır. Önümüzdeki yıllarda dünya çapında sıfır emisyon elde etmek için otomobil yakıtları için 0 ppm kükürt önerilmesi beklenebilir. Bu nedenle, verimli bir kükürt giderme teknolojisi, kükürtsüz otomobil yakıtlarının ticari üretimi için çağın gerekliliğidir [5].

Verimli hidrodesülfürizasyon süreçleri kullanılarak rafineri ürünlerinden kükürtün ekonomik ve tutarlı bir şekilde giderilmesi endüstriyel bir zorluk olarak kabul edilse de belirtilen nedenlerden dolayı bir gereklilik olmuştur. Bu konuda akademik araştırmacıların, ticari katalizör üreticilerinin ve endüstriyel süreç lisansörlerinin büyük senkronize çabaları sayesinde, hedefe ulaşılma yönünde çok önemli adımlar atılmaktadır [5].

Hidrodesülfürizasyon (HDS), doğal gazdan veya benzin, jet yakıtı, kerosen, dizel yakıt ve akaryakıt gibi rafine edilmiş petrol ürünlerinden sülfürü (S) çıkarmak için yaygın olarak kullanılan katalitik bir kimyasal işlemdir. Sülfürün uzaklaştırılmasının amacı, çeşitli yakma uygulamalarından kaynaklanan kükürt dioksit (SO_2) emisyonlarını azaltmaktır. Bir petrol rafinerisi içindeki nafta akımlarından kükürtün uzaklaştırılmasının bir diğer önemli nedeni, kükürtün, aşırı düşük konsantrasyonlarda bile, katalitik reform birimlerindeki asil metal katalizörlerini (platin ve renyum) zehirlemesidir [6].

HDS, yılda yaklaşık 2500 milyon metrik ton ham petrolden kükürtün giderilmesi için kullanılır ve daha net nihai ürünlerin üretiminde en önemli adımlardan biri olarak kabul edilmektedir [5]. HDS ilk olarak 1950'de Union Oil'den Raymond Fleck ve Paul Nahin tarafından patentlendi ve rafinerilerde baskın kükürt giderme yöntemi olmaya devam etmiştir. İşlem, Claus işlemi kullanılarak amin yıkama ile uzaklaştırılan hidrokarbonlar ve kükürt bileşiklerinin H_2 ile H_2S gazı oluşturmak üzere reaksiyonunu içermektedir. Proses koşulları, 300–400 °C sıcaklık ve 20-130 atm basınçtır. Ancak, daha ağır beslemeler daha ağır koşullar gerektirmektedir [7].

HDS, şu anda ekonomik bir kükürt giderme yöntemi olarak görülse de maliyeti yüksektir. HDS'nin kükürtün tamamen uzaklaştırılması için geliştirilmesi, artan sermaye ve işletme maliyetleri, katalizör ömrünün azalması ve daha fazla hidrojen tüketimi gibi bir dizi sorunu gündeme getirecektir. Alternatif yöntemler yoğun bir şekilde çalışılıyor olsa da daha etkili katalizörler geliştirerek ve reaktör tasarımının iyileştirilmesiyle mevcut HDS teknolojisini geliştirmek için araştırmalar da devam etmektedir [7]. HDS katalizörlerin avantajları ve dezavantajları Tablo 2.1'de gösterilmiştir [7]

Tablo 2.1: HDS katalizörün avantajları ve dezavantajları [7]

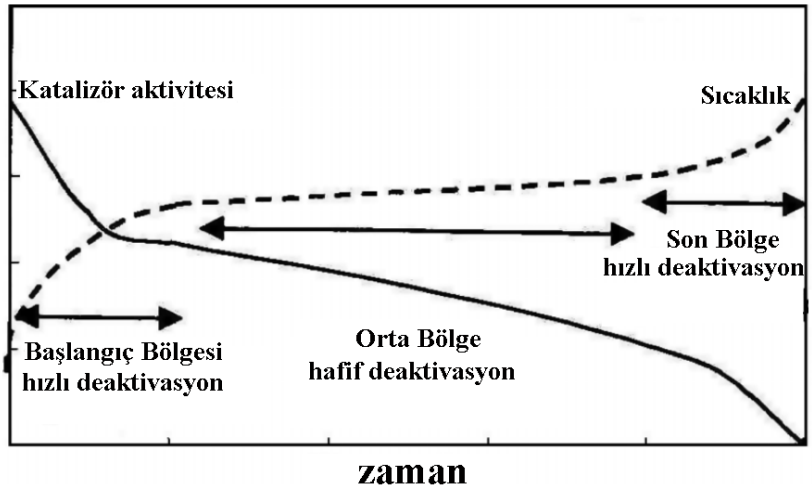
Avantajları	Dezavantajları
Köklü bir teknoloji	Yüksek sıcaklık ve basınç gerektirir.
Tiyollerin, sülfürlerin ve tiyofenlerin giderilmesinde etkili	Benzinin oktan oranını düşürür.
	Refrakter sülfür bileşiklerini verimli bir şekilde gideremekte

Hidrodesülfürizasyon reaksiyonları aşağıdaki sınıfa aittir [8]:

Organik sülfür bileşiği + H_2 → H_2S + Kükürtten arındırılmış organik bileşik

Alümina ana yapı üzerine kobalt ve molibden sülfür bileşiklerinin takviyesi ile elde edilen katalizörler, seçici, rejenerasyonlarının kolay olması ve katalizör zehirlenmesine karşı dirençli olmalarından dolayı günümüzde en yaygın kullanımda olanlardandır. Kükürt giderme için en ekonomik katalizörler, alümina destekler üzerinde kobalt ve molibden sülfürler (CoMo) içerir. Bununla birlikte, azotun giderilmesi söz konusu ise, alümina üzerinde desteklenen nikel-kobalt-molibden (NiCoMo) veya nikel-molibden (NiMo) bileşiklerinden oluşan katalizörler daha verimlidir. Azotun hidrokarbon akışlarından çıkarılması genellikle kükürtten daha zordur ve fazla azot konsantrasyonunu tatmin edici bir düzeye indiren herhangi bir işlem, genellikle fazla kükürdü etkin bir şekilde giderir. Kobalt-molibden katalizörleri kükürt giderme için,nikel-molibden katalizörleri ise azot giderme için seçicidir, ancak her iki katalizör hem kükürt hem de azotu giderir. Nikel-molibden katalizörleri, kobalt molibdenden daha yüksek bir hidrojenasyon aktivitesine sahiptir, bu da aynı çalışma koşullarında aromatik halkaların daha fazla doygunluğu ile sonuçlanır. Basitçe ifade edilirse, birincil amaç kükürt indirgemesi ise kobalt-molibden katalizörü, azot indirgemesi ise tercih edilen katalizör nikel-molibden katalizörü olmalıdır. Aslında nikel-tungsten, aromatik içeriği azaltmak için aromatik halkaların azot uzaklaştırılması ve doygunluğu için en etkilidir ancak nikel molibdenden çok daha pahalıdır ve bu nedenle yakıt rafinerilerinde nadiren kullanılır [6].

Katalizörün deaktive olması yani devre dışı kalması, hidroişlem reaksiyonlarının hızındaki düşüşle ortaya çıkmaktadır. Rafineri uygulamasında aktivite düşüşü, Şekil 2.1.de gösterildiği gibi artan sıcaklıkla dengelenmektedir [9].



Şekil 2.1: Artan sıcaklıkla birlikte katalizör aktivitesinin düşüşü [9]

Her katalitik işlemde, katalizörün aktivitesi kademeli olarak azalmaktadır. Bu azalma, bazı operasyonel parametreler değiştirilerek dengelenebilir. Ancak belli bir noktada katalizör değişimi kaçınılmazdır. Harcanan katalizörler yeniden üretilebilir ve operasyona geri döndürülebilir. Katalizörler zamanla deaktive olur ve harcanan katalizörler genellikle katı atık olarak atılır. Farklı işleme ünitelerinden boşaltılan kullanılmış katalizörlerin miktarı, büyük ölçüde kullanılan taze katalizörlerin miktarına, bunların ömrüne ve reaktörlerde kullanım sırasında üzerlerinde oluşan kirliliklere bağlıdır. Çoğu rafineride, kullanılmış katalizör atıklarının büyük bir kısmı hidroişleme ünitelerinden gelir. Bunun nedeni, bu işlemlerde kullanılan katalizörlerin, kok ve metal (V ve Ni) kirlilikleri tarafından hızla etkisiz hale getirilmesi ve aktif katalitik konumların bu kirlilikler tarafından tıkanması nedeniyle kısa ömürlü olmalarıdır. Ayrıca, metal kirlenmesi nedeniyle devre dışı bırakılan katalizörlerin rejenerasyonu ve yeniden etkinleştirilmesi için teknoloji rafinerilerde mevcut değildir. Katı atık olarak atılan kullanılmış hidroişleme katalizörlerinin hacmi, aşağıdaki nedenlerden dolayı son yıllarda önemli ölçüde artmıştır: ultra düşük sülfürlü ulaşım yakıtlarına yönelik artan talebi karşılamak için hidro işleme kapasitesindeki hızlı büyüme, daha fazla sülfür, azot ve metal (V ve Ni) içerikleri içeren daha ağır besleme stoklarının işlenmesi ve hızlı deaktivasyon ve yerleşik hidroproses katalizörleri için bir yeniden etkinleştirme işleminin bulunmaması [3].

Kullanılmış katalizör imhasıyla ilgili çevre yasaları son yıllarda giderek daha sert hale gelmiştir. Kullanılmış hidroişlem katalizörleri, ABD'deki Çevre Koruma Ajansı (EPA) tarafından tehlikeli atıklar olarak sınıflandırılmıştır. Kullanılmış hidroişlem katalizörlerinin en önemli tehlikeli özelliği, toksik yapılarıdır. Katalizörde bulunan V, Ni, Mo ve Co gibi metaller, bertaraf

edildikten sonra su ile temas edip çevreyi kirletebilir. Sızıntı sularının oluşumunun yanı sıra, kullanılmış hidroişlem katalizörleri su ile temas ettiğinde toksik gazları serbest bırakabilir. Önemli miktarda azot içeren hidroişlem katalizörleri üzerinde biriken koktan tehlikeli HCN gazı oluşumu rapor edilmiştir. Katı kullanılmış rafineri katalizörleri, yenilenemez katalizörler olarak anılacaktır ve kullanılmış katalizörlerin tehlikeli doğası, birçok ülkede çevre yetkililerinin dikkatini çekmektedir ve rafineriler, kullanılmış katalizörlerin güvenli bir şekilde kullanılması için çevre yetkililerinden baskı görmektedir [3].

Baz metal içeren bazı endüstriyel atıkların (V, Ni, Co, Mo gibi) geri dönüştürülmesi bu atıkların değerlendirilmesinde ekonomik bir fırsat olarak görülmektedir. Alkali kavrulmuş katalizörler, çözeltideki Mo ve V'yi elde etmek için suda liç edilebilir (sıcaklık liç sırasında önemli bir rol oynar). Farklı metalleri ayırmak için çeşitli teknikler mümkündür, bunlar arasında seçici çöktürme ve solvent ekstraksiyonu en çok kullanılanlardır [1].

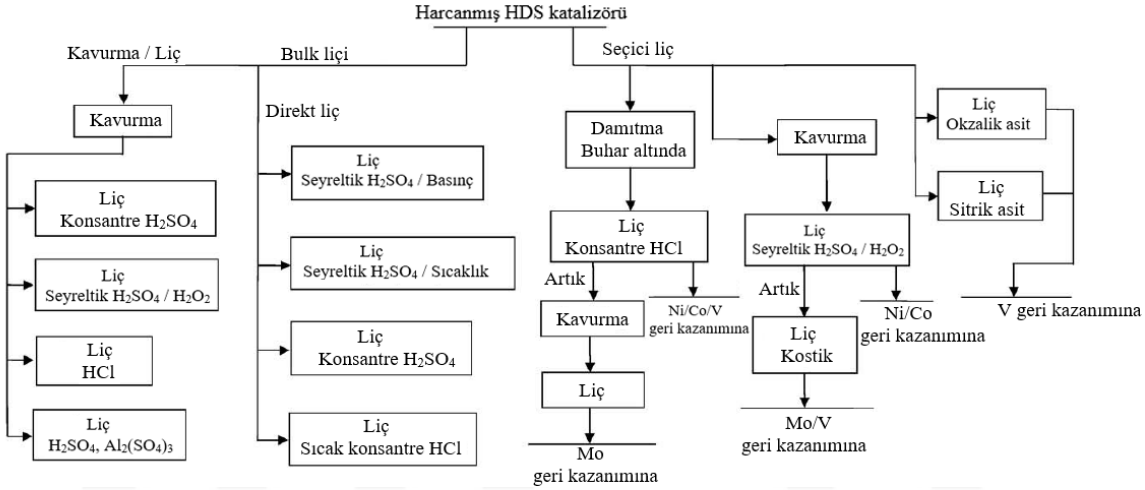
Harcanmış katalizörler, ikincil kaynaklar olarak ekonomik değere sahip olmaları ve bol olmaları açısından önemlidirler ve çevresel nedenlerle bertaraf edilmeleri gerekmektedir. Kullanılmış hidrodesülfürizasyon katalizörleri genellikle bir alümina taşıyıcı üzerinde vanadyum, kobalt ve nikelin sülfürleri ile karıştırılmış molibden sülfürden oluşur. Bu katalizörleri işlemek için çok çeşitli metalurjik işlemler kullanılmaktadır [1].

Vanadyum ve molibdenin geri kazanımı için kullanılmış katalizörlerin asidik liçi; basınç veya sıcaklık altında direkt asit liçi ve kavurmanın ardından asit liçi olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Kavurma, katalizörlerin yapısındaki çözünmesi zor olan metal sülfürleri havada 500-700 ^{o}C arasına ısıtarak oksitleme işlemidir. Asit liçi genelde kullanılmış katalizörün yapısındaki bütün metallerin kazanılması gerekliyse uygulanmaktadır. Kavurma ile beraber gerçekleştirilen asit liçinde konsantre H_2SO_4, seyreltik H_2SO_4 ve H_2O_2 karışımı, HCl ve H_2SO_4-$Al_2(SO_4)_3$ karışımı kullanılmaktadır. Direkt asit liçinde, basınç ve sıcaklık altında H_2SO_4, konsantre H_2SO_4 ve sıcak konsantre HCl kullanılmaktadır. Seçici liç işlemi uygulandığında ise $H_2C_2O_4$ ve $C_6H_8O_7$ kullanılmaktadır [2].

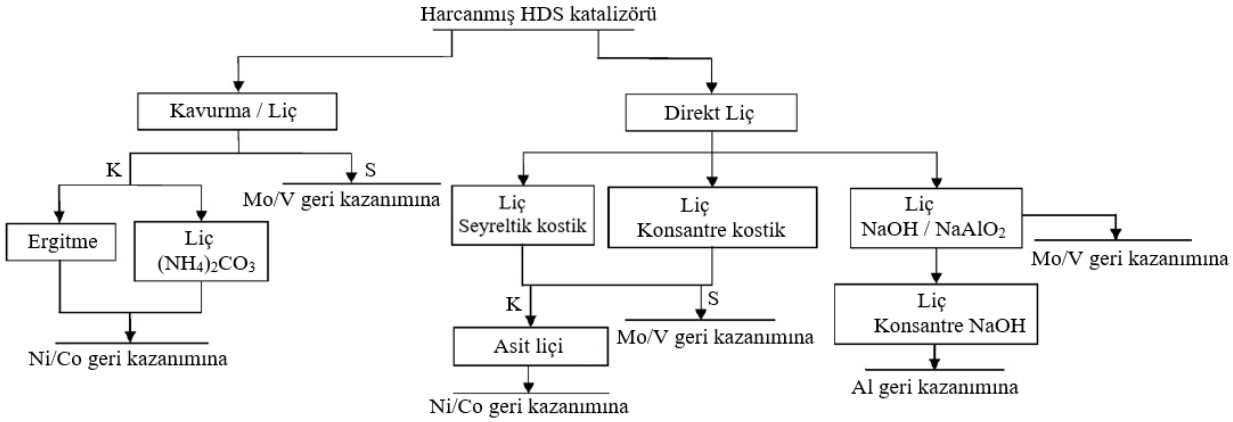
Vanadyum ve molibdenin geri kazanımı için kullanılmış katalizörlerin kostik liçi, kullanılmış katalizörden seçici olarak molibden ve vanadyumun çözündürülmesi istendiğinde uygulanmaktadır. Kostikte alüminyum da çözünmekte ancak nikel, kobalt ve demir çözünmeyerek artık maddede kalmaktadır. Kostik liçi, kavurmanın ardından kostik liçi, basınç altında direkt sıcak kostik liçi ve kostik/sodyum alüminat liçi olmak üzere üçe ayrılmaktadır.

Kavurma ile beraber kostik liçi; vanadyum, molibden, nikel ve kobalt içeren kullanılmış katalizörlere uygulanmaktadır. Direkt kostik liçi; atmosferik basınçta seyreltik kostik liçi, basınç altında seyreltik kostik liçi ve basınç altında konsantre kostik liçi olmak üzere üçe ayrılmaktadır. Kostik/sodyum alüminat liçi; kostik çözeltisine alüminyumun çözünürlüğünü düşürmek için sodyum alüminatın ilave edildiği liç çeşididir [2].

Asit ve baz liçinin dahil olduğu bazı metalurjik proseslerin gösterimi Şekil 2.2 ve Şekil 2.3'te verilmiştir [2].



Şekil 2.2: Kullanılmış HDS katalizörler için asit liçinin dahil olduğu metalurjik prosesler [2]



Şekil 2.3: Kullanılmış HDS katalizörler için kostik liçinin dahil olduğu metalurjik prosesler [2]

Literatürde, kullanılmış HDS katalizörlerinden değerli metallerin kazanımına yönelik birçok çalışma mevcuttur.

2.2. HARCANMIŞ HDS KATALİZÖRLERİNDEN METAL GERİ KAZANIMINA YÖNELİK LİTERATÜR ÇALIŞMALARI

Srivastava ve diğ. [10], HDS katalizörlerin amonyak liçi sonucu elde edilen molibdence zengin liç çözeltisinden Mn ve Fe bileşikleri kullanarak adsorbsiyon yoluyla W ve P empüritelerini yaklaşık % 90 verimle, Co ve V empüritelerini ise tamamen gidermişlerdir.

Pinto ve diğ. [11], Ni-Mo ve Co-Mo katalizörlerini önce kavurup, daha sonra üç farklı teknikle (geleneksel, ultrasonik ve mikrodalga destekli) NaOH liçi uygulayarak molibdenin seçici ekstraksiyonunu gerçekleştirmişlerdir. Ni-Mo ve Co-Mo katalizörleri için geleneksel yöntemle sırasıyla % 77 ve % 84, ultrasonik teknikle iki katalizör için de % 66, mikrodalga destekli teknikle ise sırasıyla % 89 ve % 91 Mo ekstraksiyonuna ulaşmışlardır.

Banda ve diğ. [12], kullanılmış Mo/Co-Al_2O_3 HDS katalizöründen Mo ve Co metallerini geri kazanmak için, HCl liçi ve solvent ekstraksiyonu uygulamalarını gerçekleştirirken; HCl konsantrasyonu, sıcaklık, zaman, katı/sıvı oranı ve partikül boyutu parametrelerini değiştirerek optimum şartları belirlemişlerdir. 3 mol/L HCl konsantrasyonu, 90 ^oC sıcaklık, 250 μm partikül boyutu, % 5 katı/sıvı oranı ve 60 dakika süre olarak belirlenen optimum şartlarda Mo ve Co'ın sırasıyla % 97 ve % 94'ünü çözmüşlerdir.

Pinto ve diğ. [13], kullanılmış Ni-Mo HDS katalizöründen Ni'in seçici olarak Al ve Mo'den ayrılması için geleneksel ve mikrodalga destekli tekniklerle organik bir asit olan EDTA (etilendiamintetraasetik asit) ve NTA (nitrilotriaasetik asit) ile ayrı ayrı liç işlemine maruz bırakmışlardır. Bu iki asit liçi sonuçlarını H_2SO_4 asit liçi sonuçlarıyla karşılaştırmışlardır. Sonuç olarak H_2SO_4 liçi Ni çözünürlüğü açısından diğer iki organik asite göre daha iyi sonuç verse de EDTA liçinde Al ve Mo ekstraksiyonları daha düşük olduğu için bu işlemin Ni çözünürlüğü için daha yüksek seçicilikte bir işlem olduğu ortaya konmuştur.

Nguyen ve diğ. [14], kullanılmış HDS katalizörün H_2SO_4 liç işleminden gelen ve içerisinde Mo, V, Co, Ni, Al ve Fe metalleri bulunan çözeltiden Mo ve V'u yüksek saflıkta geri kazanmak için bir proses geliştirmeyi amaçlamışlardır. pH değerini 0.5-1.6 arasında ayarlayarak, güçlü bir bazik anyon değiştirici olan AG1-x8 ilavesi ile gerçekleştirilen iyon değişimi tekniğiyle Mo ve V'u çözeltiden ayırmak mümkün olmuştur.

Erust ve diğ. [15], kullanılmış HDS katalizörü 3 farklı asit çözeltisi ile (sitrik asit + hidrojen peroksit, okzalik asit + hidrojen peroksit ve sülfürik asit + hidrojen peroksit) liç işlemine sokup,

liç süresi, sıcaklık, çöktürücü reaktif konsantrasyonu ve katı/sıvı oranı parametrelerini değiştirerek V'un geri kazanımı için optimum şartları belirlemişlerdir. Optimum koşullar, 0.1 M sitrik asit, 0.1 M hidrojen peroksit, 1/25 katı/sıvı oranı, 50 ^{o}C sıcaklık ve 120 dakika olarak belirlenmiş ve bu şartlarda % 95 V geri kazanımı gerçekleşmiştir.

Huang ve diğ. [16], kullanılmış Mo–Ni/Al_2O_3 katalizörden değerli metallerin geri kazanımını araştırmışlardır. İlk olarak alkali liçi ile seçici olarak MoO_3 ekstrakte edilmiştir. Ardından kostik soda otoklavıyla $Al(OH)_3$ elde edilmiştir. Optimum koşullar olarak belirlenen 160 ^{o}C sıcaklık, stokiometrik miktarın 1.2 katı miktarda NaOH, 1/4 katı/sıvı oranı, 120 dakika süre ve 300 rpm karıştırma hızında Mo'in % 96'dan fazlası geri kazanılmıştır.

Kar ve diğ. [17], Mo içeren kullanılmış hidro-arıtma katalizöründen Mo kazanımını incelemişlerdir. Harcanmış katalizör önce soda külü (Na_2CO_3) ile kavrulup yapısındaki molibden suda çözünebilir bir bileşik haline getirilmiş (Na_2MoO_4), ardından deiyonize su ile liç işlemine uğratılmıştır. Maksimum Mo geri kazanımı için kavurma sıcaklığı, tutma süresi ve soda külü ilavesi miktarı parametreleri araştırılmıştır. Sonuç olarak 600 ^{o}C sıcaklık, ağırlıkça % 12 soda külü ve 30 dakika tutma süresi ile % 92 molibden ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir.

Siemens ve diğ. [18], farklı türlerdeki kullanılmış katalizörlerden Co, Ni, V, W, Mo, Cr, Fe, Cu ve Zn gibi metallerin geri kazanılması için susuz klorleştirme, amonyak liçi, asit liçi, kostik liç ve Na_2CO_3 kavurması-su liçi işlemlerini de kapsayan bir dizi yeni prosesler önermişler ve % 73-99 oranında metal ekstraksiyonuna ulaşmışlardır. Bu işlemlerin arasında susuz klorleştirme işlemi ekstraksiyonu en olumlu yönde etkileyen yaklaşım olmuştur.

Lai ve diğ. [19], kombine bir asit liçi ve akışkan yataklı elektroliz işlemi kullanarak kullanılmış HDS katalizörlerden hedef metaller olarak belirlenen Mo, Ni ve V metallerinin geri kazanımını gerçekleştirmeyi amaçlamışlardır. İlk işlem olan liç işlemi için belirlenen en uygun parametreler; 2:1:1 hacim oranında HNO_3/H_2SO_4/HCl çözeltisi, 70 ^{o}C sıcaklık, 40 g/L katı/sıvı oranı ve 1 saat işlem süresidir. Bu işlemin ardından 2 A akım, 5 V hücre voltajı, 2 saat elektroliz süresi parametrelerinde gerçekleştirilen elektroliz işleminin ardından geri kazanım oranları Mo, Ni ve V için sırasıyla % 15, 61 ve 66 olmuştur.

Rabah ve diğ. [20], kullanılmış hidrojenasyon ve HDS katalizörlerden Mo ve Co metallerini geri kazanmışlardır. Liç işlemi için 3:1 hacim oranında konsantre H_2SO_4 : HNO_3 karışımı kullanılmış olup, asit konsantrasyonu artışı, 100 ^{o}C'ye kadar olan sıcaklık artışı ve 3 saate kadar

olan süre artışının ekstraksiyonu arttırıcı etkisinin olduğu, artan partikül boyutunun ise ekstraksiyonu düşürdüğü anlaşılmıştır.

Mulak ve diğ. [21], kullanılmış Ni,Mo/γ-Al_2O_3 HDS katalizörün hidrojen peroksit ilaveli okzalik asit çözeltisi eşliğinde yapılan liç işleminde Mo, Ni, V ve Al metallerinin liç verimini araştırmışlardır. Yapılan çalışmalar sonucunda 3 M konsantrasyona kadarki hidrojen peroksit ilavesinin liç verimini dikkat çekici bir şekilde arttırdığı tespit edilirken, optimum şartlar 50 ^oC sıcaklık, 0.5 M $H_2C_2O_4$, 3 M H_2O_2 olarak belirlenmiştir. Bu şartlarda 4 saatlik liç sonucunda Mo, V, Ni ve Al ekstraksiyon oranları sırasıyla % 90, 94, 65 ve 33 olarak belirlenmiştir.

Marafi ve diğ. [22], kullanılmış HDS katalizörün yapısında kirlilik yaratan ve katalizörün aktivitesini azaltan V ve Ni metallerinin sülfürlü bileşiklerinin kinetiğini ve mekanizmasını okzalik asit çözeltisi kullanarak sıcaklık ve çözelti konsantrasyon parametreleriyle birlikte incelemişlerdir. 25 - 75 ^oC sıcaklık aralığındaki sıcaklık artışının liç verimine olumlu etkisi gözlenirken, 0.3 - 1 M konsantrasyon aralığındaki değişimlerin etkisi düşük seviyede kalmıştır. Liç işlemleri sonucunda V ve Ni metalleri giderildiği için katalizörün aktivitesi yükselmiştir.

Marafi ve diğ. [23], kullanılmış HDS katalizörlerde kirlilik yaratan metallerin liç davranışını organik asitler olan okzalik asit ve tartarik asite demir nitrat tuzunu ilave ederek ve ilave etmeden incelemişlerdir. Çalışmalar sonucunda demir nitrat ilavesi iki asit için de liç verimini farklı oranlarda olumlu olarak etkilemiştir. Okzalik asite demir nitrat ilavesinin yapılması, başlıca kirlilik yaratan metal olan V'un giderilmesi için en yüksek seçiciliği göstermiş ve V'un giderilmesi ile yüzey alanı, gözenek hacmi ve HDS aktivitesi gibi özelliklerde en yüksek iyileştirme kaydedilmiştir.

Madeja [24], kullanılmış HDS katalizörde bulunan Mo, Ni, V ve Al metallerinin hidrojen peroksit ilaveli okzalik asit çözeltisindeki kinetiğini ve buna sıcaklık ve partikül boyutunun etkilerini incelemiştir. Çalışmalar sonucunda düşük partikül boyutunun ekstraksiyonu hızlandırdığı anlaşılmıştır. Sıcaklık ise Mo, V ve Al metalleri için çok güçlü bir etken faktör iken, 50 ^oC'nin üzerindeki sıcaklıklarda Ni ekstraksiyonunun azaldığı gözlemlenmiştir. Kinetik inceleme sonucunda elde edilen aktivasyon değerleri, Marafi'nin çalışmasıyla [22] uyumlu olarak liç prosesinin partikül yüzeyinde kimyasal reaksiyon kontrollü gerçekleştiğini ortaya koymuştur.

Park ve diğ. [25], kullanılmış HDS katalizörden Mo metalinin geri kazanımı için Na_2CO_3 ve H_2O_2 karışımı ile liç deneyleri gerçekleştirmişlerdir. Mo'in geri kazanımının büyük ölçüde bu iki maddenin reaksiyon ortamındaki konsantrasyonlarına bağlı olduğu anlaşılmıştır. Ekzotermik gerçekleşen liç işleminin veriminin artan katı / sıvı oranıyla beraber azaldığı ortaya konulmuştur. Belirlenen optimum koşullar olan % 20 katı yoğunluğu, 85 g/L Na_2CO_3, hacimce % 10 H_2O_2 ve 1 saat reaksiyon süresinde % 84 Mo liç verimi elde edilmiştir. Liç çözeltisinde bulunan Mo, amonyum molibdat çöktürme prosesi ile % 97.3 saflıkta MoO_3 olarak geri kazanılmıştır.

Villarreal ve diğ. [26], kullanılmış PEMEX petrol katalizörünü etanol, benzen, CS_2 gibi organik çözücülerle yıkadıktan sonra konsantre ve seyreltik sulu NaOH ve NH_3 çözeltileri ile liç işlemine tabi tutarak V ve Mo metallerini sodyum vanadat ve molibdat formlarında geri kazanmışlardır. Geri dönüştürülmüş çözücülerin kullanılması katalizörde biriken önemli miktardaki kükürtün yeniden kazanılmasını sağlarken atmosferin SO_2 ile kirlenmesini de önler. Çalışmalar sonucunda sulu % 10 NaOH çözeltisinin uygulandığı ve pH'ın 8 olduğu denemeler, V ve Mo ekstraksiyonu için en iyi sonucu verirken, amonyak çözeltisi seçici olarak V'un ekstraksiyonuna izin vermektedir.

Park ve diğ. [27], kullanılmış Co/Ni/Mo/γ-Al_2O_3 HDS katalizörden değerli metallerin eldesi için iki aşamalı liç işlemine başvurmuşlardır. Harcanmış katalizör 500 ^oC'deki kalsinasyon işlemi ile C ve S'ün giderilmesinin ardından Mo'in giderilmesi için alkali çözeltilerle işleme tabi tutulmuştur. Bu işlemlerden sonra gerçekleştirilen sülfürik asit liçi Ni, Co ve Al'ce zengin bir çözelti elde edilmesine imkan tanımıştır. Daha sonra Co ve Ni'in geri kazanımı için Al'u elimine etmek amacıyla Cyanex 272 ekstrant kullanarak solvent ekstraksiyonunu gerçekleştirmişlerdir.

Valverde ve diğ. [28], oksidasyon işlemine tabi tuttukları kullanılmış CoMo ve NiMO/Al_2O_3 katalizörlerine önce H_2SO_4 ve HCl çözeltileri ile liç işlemi uygulayıp, daha sonra aminler kullanarak solvent ekstraksiyonu işlemi ile Mo, Co, Ni ve Al metallerini geri kazanmayı amaçlamışlardır. Amin ekstrantlar içinde en iyi sonucu pH = 1.8 civarında Alamine 304 vermiştir. Sonuç olarak metaller oldukça yüksek verimlerde (ağ. > % 98) kazanılmıştır.

De Lima ve diğ. [29], kullanılmış NiMo/Al_2O_3 ve CoMo/Al_2O_3-SiO_2 katalizörlerinin florür iyonları içeren sulu çözeltilerindeki çözünme davranışlarını incelemişlerdir. Oksidasyon işleminin ardından gerçekleştirilen deneylerde sadece florür tuzlarının mevcut olduğu

çözeltilerdeki çözünürlük kayda değer değilken, saf HF içindeki çözünürlük 14-16 saat sonunda önemli olmuştur. Güçlü bir inorganik asitin ilavesi, 50-60 ^{o}C sıcaklık ve 400 rpm karıştırma hızında NiMo katalizör için 30 dk, $CoMo/Al_2O_3$-SiO_2 katalizör için 4 saat sonunda tam çözünürlük elde edilmesini sağlamıştır. Ekip H_2O_2 ilavesiyle bu süreleri en az % 75 oranında kısaltmayı başarmıştır.

Kar ve diğ. [30], kullanılmış hidrorafinasyon katalizörü NaCl ile kavurarak Mo'i sodyum molibdat olarak geri kazanmışlardır. Sodyum molibdat daha yüksek saflıkta bir MoO_3 elde etmek için kimyasal işlemlerden geçirildi. Çalışmada maksimum Mo geri kazanım şartlarının belirlenmesi için sıcaklık, zaman ve NaCl ilavesi parametreleri araştırılmıştır. Optimum koşullar, 900 ^{o}C sıcaklıkta 1 saatlik kavurma süresi boyunca ağırlıkça % 20 NaCl beslemesi olarak belirlenmiş ve bu şartlarda Mo'in % 90'ına yakınının ekstrakte edilmesinin mümkün olduğu belirtilmiştir.

Sun ve diğ. [31], kullanılmış $Co/Mo/\gamma$-Al_2O_3 katalizörün içerisindeki ağır metaller olan Mo ve Co'ın giderilmesi için iki aşamalı bir liç proses tekniği önermişlerdir. Kalsinasyondan sonra ilk aşamada konsantre amonyak ile, ardından % 10'luk sülfürik asit ile gerçekleştirilen liç işlemi ile Mo'in toplamda % 87'si, Co'ın ise % 77'i uzaklaştırıldığı belirtilmiştir.

Chen ve diğ. [32], kullanılmış katalizörün amonyak liçi artığından kavurma ve hidrometalurjik işlem (su liçi ve çözeltinin saflaştırılması) sonrası solvent ekstraksiyonu tekniği ile Mo ve V ekstraksiyonunu araştırmışlardır. Kavurma işlemi için kavurma sıcaklığı, sodyum karbonat miktarı ve kavurma süresi, liç çözeltisinin saflaştırılması işlemi için ise başlangıç pH değeri ve reaksiyon süresi parametreleri incelenmiştir. Optimum kavurma parametreleri ağırlıkça harcanmış katalizörün % 15 oranında sodyum karbonat, 750 ^{o}C sıcaklık ve 45 dakika olarak belirlenirken, optimum liç parametreleri ise sıvı/katı oranı 2, 80-90 ^{o}C sıcaklık ve 15 dakika olarak belirlenmiştir. Solvent ekstraksiyonu dahil tüm adımlar tamamlandığında % 99.08 saflıkta MoO_3 ve % 98.06 saflıkta V_2O_5 kazanılmıştır. Kazanılan bu miktar artıktaki Mo'in % 88.2'sini, artıktaki V'un ise % 87.1'ine denk gelmektedir.

Busnardo ve diğ. [33], kullanılmış HDR katalizörlerinin (CoMo ve $NiMo/Al_2O_3$) aktif faz ve destek maddesinin bileşenlerinin geri kazanılması için $KHSO_4$ ile birlikte ısıtılmasını baz alan bir yöntem önermişlerdir. Reaksiyon süresi, numune / flaks kütle oranı, sıcaklık ve numunenin fiziksel karakteristiği (öğütülmüş/öğütülmemiş) olmak üzere 4 parametreyi inceleyen araştırmacılar ısıtma işleminin ardından 90-100 ^{o}C suda çözündürme yaparak önce çözünmeyen

kısmı ayırıp ardından geleneksel çöktürme ve seçici solvent ekstraksiyonu teknikleriyle Co, Ni, Mo ve Al'u en az % 85 verimle geri kazanmışlardır.

2.3. NİKEL

2.3.1. Nikelin Fiziksel Özellikleri

Nikel elementi, periyodik tabloda 8B grubunda yer alan gümüş-beyaz bir metaldir. Atom numarası 28'dir. Elektronik konfigürasyonu $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^6$ $3d^8$ $4s^2$ şeklindedir. Önemli fiziksel özellikler Tablo 2.2'de verilmiştir [34].

Tablo 2.2: Nikelin fiziksel özellikleri [34]

Erime noktası	1455 ^oC
Kaynama noktası	2730 ^oC
Yoğunluk (25 ^oC)	8.9 g cm^{-3}
Ergime ısısı	302 J g^{-1}
Buharlaşma ısısı	6375 J g^{-1}
Standart entropi	29.81 J K^{-1}
Isı iletkenliği (0-100 ^oC)	88.5 W m^{-1} K^{-1}
Isı kapasitesi (0-100 ^oC)	0.452 J g^{-1} K^{-1}
Elektrik direnci (20 ^oC)	6.9 μΩ cm
Sıcaklık sabiti (0-100 ^oC)	6.8 * 10^{-3} K^{-1}
Isıl genleşme katsayısı (0-100 ^oC)	13.3 * 10^{-6} K^{-1}
Elastik modül (20 ^oC)	199.5 GPa

2.3.2. Nikelin Kimyasal Özellikleri

Nikel, kimyasal özellikler bakımından demir, kobalt ve bakıra benzemektedir. Bilinen +3 ve +4 oksidasyon durumlarına rağmen, +2 oksidasyon durumuna da sahip olmaları çok önemlidir. Nikel (II) tuzu çözeltilerinin klor, brom veya persülfat ile sulu alkali çözelti içindeki oksidasyonu çözünmeyen nikel (III) oksit (β-NiO(OH)) oluşturur. Nikel (IV) oksit, $NiO_2 \cdot nH_2O$, nikel hidroksitin persülfat oksidasyonu ile hazırlanır [34].

Kobalt ve demirin tersine, nikel yalnızca +2 oksidasyon durumunda sulu çözeltide stabildir. Hidratlı nikel tuzlarının ve sulu çözeltilerinin yeşil rengi, oktahedral $Ni(H_2O)_6^{2+}$ katyonundan kaynaklanmaktadır. Nikel (II) iyonunun amonyak ile kompleksler oluşturma eğilimi ekstraksiyon işlemlerinde kullanılmaktadır [34].

Nikelin en sıra dışı kimyasal özelliği biri karbon monoksit ile doğrudan reaksiyona girebilmesi ve uçucu $NiCO_4$ bileşiğini oluşturabilmesidir [34].

Nikel, orta sıcaklıklarda havaya, deniz suyuna ve oksitleyici olmayan asitlere karşı yüksek korozyon dayanımına sahiptir. Kobalta benzer olarak -0.25 V standart elektrot potansiyeline sahiptir. Alkalilere karşı yüksek korozyon direncine sahip olduğu için kostik soda üretimi ve işlenmesinde kullanılır. Sulu amonyak çözeltilerine ise dayanımı düşüktür [34].

2.3.3. Nikel Mineralleri

Nikel yataklarında oluşan en önemli mineraller Tablo 2.3'te verilmiştir. Bunlar içerisinde sadece pentlandit, garniyerit ve nickeliferous limonit ekonomik açıdan öneme sahiptir [34].

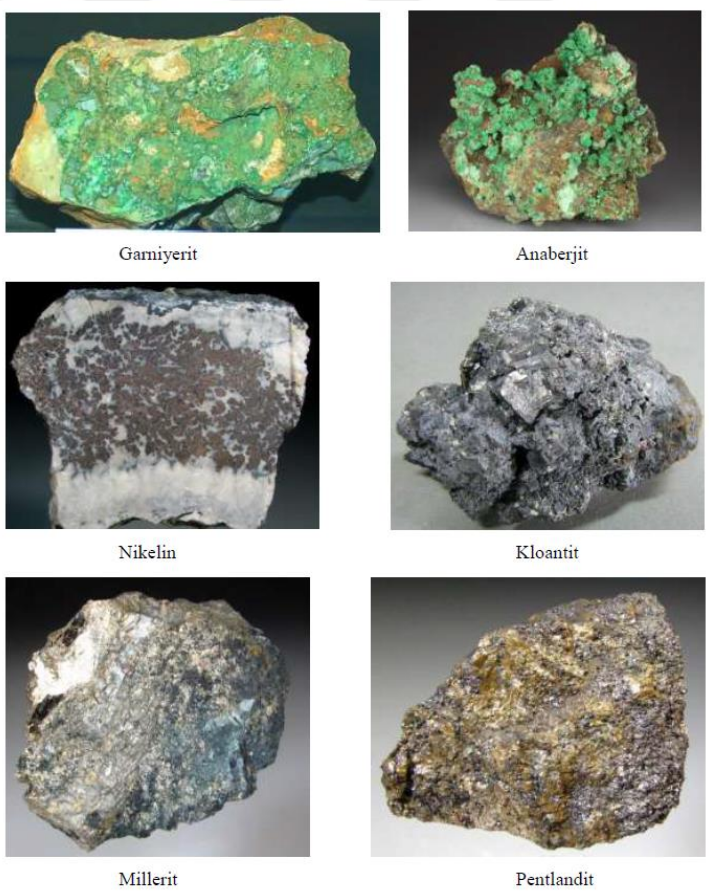
Tablo 2.3: Önemli nikel mineralleri [34]

Mineral	Kimyasal Formülü	Nikel İçeriği (%)
Sülfürler		
Pentlandit	$(Ni,Fe)_9S_8$	34.22
Millerit	NiS	64.67
Hazelwoodit	Ni_3S_2	73.30
Polidimit	Ni_3S_4	57.86
Siegenit	$(Co,Ni)_3S_4$	28.89
Violarit	$NiFe_2S_4$	38.94
Arsenürler		
Nikelin	NiAs	43.92
Kloantit	$NiAs_2$	28.15
Gersdorfit	NiAsS	35.42
Antomonitler		
Breithaupite	NiSb	32.53
Silikatlar ve Oksitler		
Garniyerit	$(Ni,Mg)_6Si_4O_{10}(OH)_8$	≤ 47
Nickeliferous limonit	$(Fe,Ni)O(OH)\cdot nH_2O$	düşük

Sülfürlü cevherler: Sülfür nikel cevherleri esas olarak nikelli pirotit (Fe_7S_8), pentlandit $(Ni,Fe)_9S_8$ ve kalkopiritten ($CuFeS_2$) oluşur. Sülfür minerallerinin en yaygını olan pentlandit, dünya nikel üretiminin % 60'ını oluşturmaktadır. Bu üç mineralin miktarları proses seçimini büyük ölçüde belirlemektedir [34].

Oksitli cevherler: Oksitli nikel cevherleri, peridotit kayacının lateritik ayrışmasının bir sonucu olarak meydana gelen kimyasal bir konsantrasyon işlemi ile oluşturulur. Peridotit esas olarak % 0.3'e kadar nikel içeren bir magnezyum demir silikat olan olivinden oluşur. Birçok kayada peridotit, hava koşullarına maruz kalmadan önce hidratlı bir magnezyum silikat olan serpantine dönüşmüştür. Olivin ve serpantin, çözünebilir magnezyum, demir ve nikel ve kolloidal silika oluşturmak üzere karbon dioksit içeren yeraltı suları tarafından ayrıştırılır. Demir, hava ile temas ettiğinde hızla oksitlenir ve tortu yüzeyinin yakınında kalan götit ve hematit oluşturmak üzere hidroliz yoluyla çöker. Çözünmüş nikel ve magnezyum ve kolloidal silika, laterit tortusunda aşağı doğru süzülür ve çözelti asidik olduğu sürece çözelti içinde kalır. Çözelti kaya ve toprak ile reaksiyona sokularak nötralize edildiğinde, nikel, silika ve magnezyumun bir kısmı hidratlı silikatlar olarak çökelir [34].

Bazı önemli nikel minerallerinin görselleri Şekil 2.4'te verilmiştir [35].



Şekil 2.4: Önemli nikel mineralleri görselleri [35]

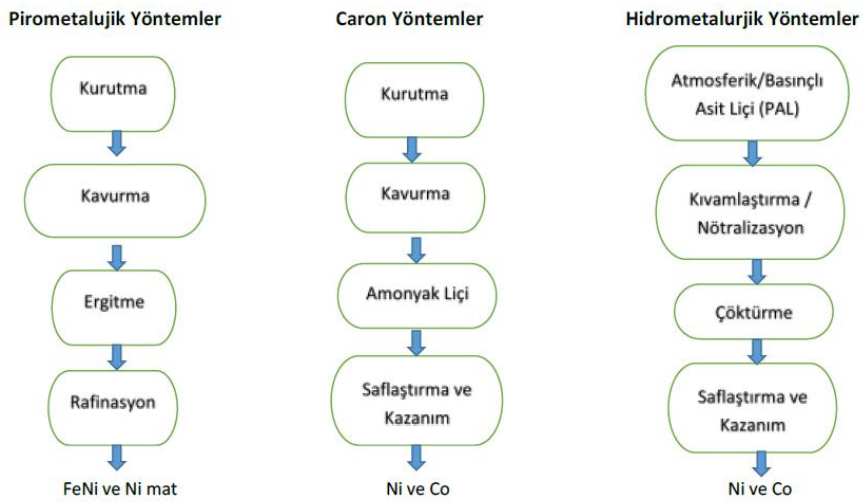
2.3.4. Nikelin Üretim Yöntemleri, Üretim ve Rezerv Miktarları

Nikel iki tür maden yatağından elde edilmektedir. Bunlar ana mineralleri limonit ve garniyerit olan lateritik yataklar ve ana minerali pentlandit olan sülfitik yataklardır. Dünya rezervinin yaklaşık % 60'ı lateritik, % 40'ı sülfitik yataklarda bulunmaktadır [35].

Lateritik yataklarda nikel zenginleştirmenin temel amacı nikeli demir ve magnezyumdan ayırmaktır. Bunun için hidrometalurjik yöntem, pirometalurjik yöntem ve Caron yöntemi uygulanmaktadır. Bu yöntemler içerisinde hidrometalurjik yöntem, pirometalurjik yönteme göre daha ucuz olduğu için nikel içeriği düşük olan lateritik yataklar için ekonomik açıdan daha uygun olmaktadır. Pirometalurjik yöntemlerde ise kurutma ve kavurma aşamaları maliyeti yükselten aşamalar olmaktadır [35].

Sülfürlü nikel yataklarında ise hidrometalurjik ve pirometalurjik teknikler doğrudan uygulanamamaktadır. Bu cevherlere öğütme sonrasında flotasyon ve/veya manyetik ayırma yöntemlerinin kullanımı ile zenginleştirme işlemleri yapılmaktadır [35].

Lateritik cevherlerden nikel kazanımı için kullanılan genel yöntemler Şekil 2.5'te verilmiştir [35].



Şekil 2.5: Lateritik cevherlerden nikel kazanımı için kullanılan genel yöntemler [35]

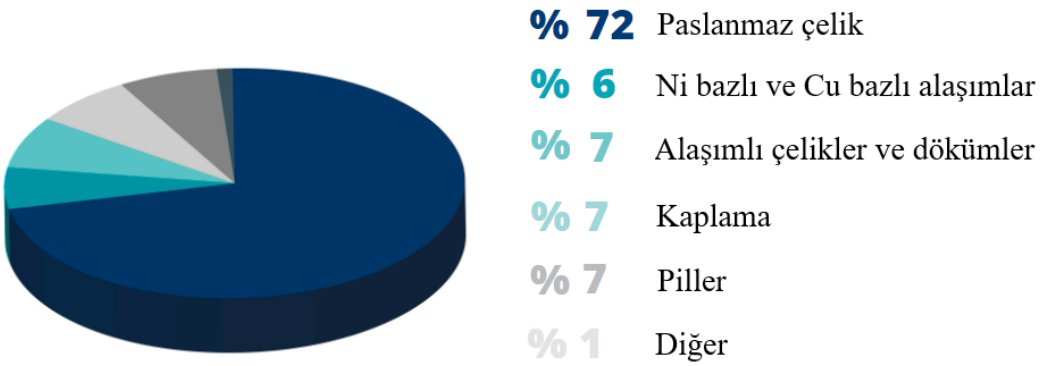
Nikelin 2020 ve 2021 yıllarına ait üretim ve rezerv miktarları Tablo 2.4'te verilmiştir [36]

Tablo 2.4: Nikel üretim ve rezerv miktarları [36]

	Üretim (ton)		Rezerv (ton)
	2020	**2021 (tahmini)**	
ABD	16700	18000	340000
Avustralya	169000	160000	21000000
Brezilya	77100	100000	16000000
Kanada	167000	130000	2000000
Çin	120000	120000	2800000
Endonezya	771000	1000000	21000000
Yeni Kaledonya	200000	190000	NA
Filipinler	334000	370000	4800000
Rusya	283000	250000	7500000
Diğer Ülkeler	373000	410000	20000000
Toplam	2510000	2700000	95000000

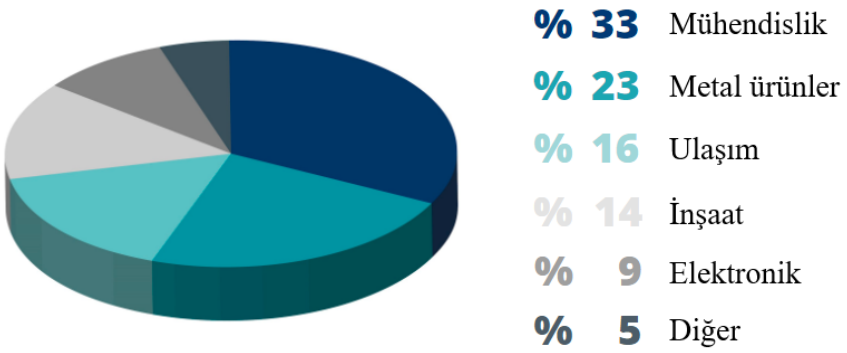
2.3.5. Nikelin Kullanım Alanları

Nikelin kullanım alanları tanımlanırken, yeni üretilen metal ve geri dönüştürülmüş hurda arasında bir ayrım yapılmaktadır. İlk kullanım terimi, birincil kaynaklardan üretilen metali ifade etmektedir ve ilk kullanım ürünleri kullanıma hazır olmadan önce daha fazla işleme tabi tutulmaktadır. Birincil kaynaklardan üretilen nikelin kullanım alanlarını gösteren daire grafiği Şekil 2.6'da verilmiştir [37].



Şekil 2.6: Birincil kaynaklardan üretilen nikelin kullanım alanları [37]

Nikel, üstün fiziksel ve mekanik özelliklerinden dolayı çok çeşitli sektörlerde nihai ürün olarak kullanılmaktadır. Bu sektörlerin dağılımını gösteren daire grafiği Şekil 2.7'de verilmiştir.



Şekil 2.7: Nikelin nihai ürün olarak kullanımının sektörlere göre dağılımı [37]

Nikel, kimya endüstrisinde; nikel alaşımları olarak metal korozyonuna maruz yerlerde, kostik solüsyonların dengelenmesinde ve petrol endüstrisinde, fabrikasyon ürünlerde; çatal, bıçak takımları, çekiç, pense gibi aletlerle diğer birçok ev ve hastane aletlerinin yapımında, uçak ve gemi endüstrisinde; nikel süper alaşımları yüksek ısıda basınç ve korozyona dayanıklı olduğundan, uçakların gaz türbinlerinde, jet motorlarının yapımında, ayrıca uçakların elektrolizle kaplanan bölgelerinde ve gemi yapımında tuz korozyonuna karşı engelleyici olarak, motorlu araçlar ve parçalarında, elektrikli makineler ve parçalarında, yapı malzemelerinde, sıvı ve katı yağlarda hidrojenasyonu sağlamak üzere batarya ve yakıt hücrelerinde ve seramik malzemelerde emaye ile demir arasında bağlayıcı olarak kullanılır [35].

2.4. MOLİBDEN

2.4.1. Molibdenin Fiziksel Özellikleri

Molibden elementi, periyodik tabloda 6B grubunda yer alan gümüşümsü beyaz renkli bir metaldir. Atom numarası 42'dir. Elektronik konfigürasyonu $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^6$ $3d^{10}$ $4s^2$ $4p^6$ $4d^5$ $5s^1$ şeklindedir (Kr $4d^5$ $5s^1$). Önemli fiziksel özellikler Tablo 2.5'te verilmiştir [38].

Tablo 2.5: Molibdenin fiziksel özellikleri [38]

Erime noktası	2617 ºC
Kaynama noktası	4612 ºC
Yoğunluk (20 ºC)	10.22 g cm^{-3}
Ergime ısısı	37.48 kJ mol^{-1}
Buharlaşma ısısı	617 kJ mol^{-1}
Standart entropi	28.60 J K^{-1}
Isı iletkenliği (0-100 ºC)	137 W m^{-1} K^{-1}
Isı kapasitesi (0-100 ºC)	24.06 J mol^{-1} K^{-1}
Elektrik direnci (20 ºC)	5.7 μΩ cm
Sıcaklık sabiti (0-100 ºC)	4.35 * 10^{-3} K^{-1}
Isıl genleşme katsayısı (0-100 ºC)	4.35 * 10^{-6} K^{-1}
Elastik modül (20 ºC)	324.8 GPa
Rijitlik modülü (20 ºC)	125.6
Bulk modülü (20 ºC)	261.2
Poisson oranı (20 ºC)	0.293

2.4.2. Molibdenin Kimyasal Özellikleri

Molibden, özellikle ince tele çekildiğinde havada süresiz olarak parlaklığını korumaktadır. Oksidasyon ile pasifleştirilebilir. Özellikle elektrolitik oksidasyon ile kimyasal olarak reaktifliğini yitirmektedir. 600 ºC'nin altındaki sıcaklıklarda uzun süreli ısıtmada trioksit ile kaplanır. 600 ºC'de ise oksit süblimleşmekte ve hızla oksidasyon meydana gelmektedir. Seyreltik asitler ve konsantre HCl'den çok az etkilenir. Orta derecede konsantre HNO_3 içerisinde çözünmekle birlikte, HNO_3 kısa süre içerisinde yüzeyi pasifleştirmekte ve böylece reaksiyon durmaktadır. Molibden, konsantre HNO_3 ve konsantre HCl'in bir karışımına çözünürlük göstermektedir. Alkali çözeltilerden ve erimiş alkali metallerden neredeyse etkilenmezler. Ancak sodyum peroksit, sodyum veya potasyum nitrat veya perklorat gibi erimiş oksitleyici tuzlar metali hızla çözer. Isıtıldığında karbon, bor, azot ve silisyum ile reaksiyona girer ve birçok alaşım oluşturmaktadır. Özellikle petrolün kükürtten arındırılmasında kobalt ile birlikte çeşitli katalizörlerde kullanılmaktadır. Molibden, azotun amonyağa ve nitratlara indirgenmesine neden olan enzimlerin işleyişinde yer alan biyolojik olarak aktif bir metaldir [38].

2.4.3. Molibden Mineralleri

Molibden, yerkabuğunda, çoğunlukla molibdenit olarak yaklaşık % 10^{-4} oranında bol miktarda bulunur. Küçük miktarlar, benzer kimyasal özelliklere sahip diğer metallerle de ilişkilidir.

Wulfenit ($PbMoO_4$), dünyanın birçok bölgesinde sülfürlü kurşun yataklarının oksitlenmiş kısımlarında bulunur; povelit [$Ca(Mo,W)O_4$] genellikle şelit olarak tungsten ($CaWO_4$) ve yaklaşık %10'a kadar tungsten içeren yataklarda molibdenitin modifikasyonundan oluşan bir kalsiyum molibdattır. Ferrimolibdit ($Fe_2Mo_3O_{12}\cdot 8H_2O$), demir(III) bileşiklerinin varlığında molibdenitin oksidasyonunun ürünüdür. Molibdenit, molibdenin birincil kaynağıdır. Ancak molibden talebinin artması durumunda ek kaynaklar olarak, wulfenit, povelit ve ferrimolibdit ticari olarak önemli hale gelebilir. Diğer molibden mineralleri arasında akrematit, belonesit, chilagite, eosit, ilsemanite, jordisite, koechlinite, lindgrenite ve paterite bulunur. Ancak bunların ticari önemi yoktur [38].

2.4.4. Molibdenin Üretim Yöntemleri, Üretim ve Rezerv Miktarları

Birincil kaynaktan üretim: Molibden üretiminde tane boyutu küçültme yöntemleri farklılık gösterse de amaç cevheri parçalayarak molibdeniti serbest bırakmaktadır. İlk (kaba) yüzdürme aşamasında % 2-5 Mo içeren molibden konsantresi elde etmek için birincil öğütme yapılır. Bu konsantre daha sonra peş peşe öğütme ve yüzdürme adımları ile yükseltilir. Yeterli sayıda öğütme ve yüzdürmenin ardından nihai elde edilen konsantrede Mo içeriği genelde % 85 seviyesinde olur. Her yüzdürme adımında Mo parçacıkları yüzdürülür ve toplanır. Kirlilikler pH'ın uygun reaktifler eklenerek optimum değerlerde tutulması ile giderilir [38].

İkincil kaynaktan üretim: Genel kabul gören uygulama, bir bakır-molibden sülfür konsantresini yüzdürmek ve bakır mineral türüne göre belirlenen yöntemlerle molibdeni bu bakır konsantresinden çıkarmaktadır. Bakır kazanımını en üst düzeye çıkarmak için ince öğütme yapılır. Daha sonra molibden-bakır sülfür konsantresinin bulk yüzdürmesinde toplam bakır-molibden ürününün büyük bir kısmını yüzdürmek için seçici olmayan köpürtücüler kullanılır. Bulk yüzdürme adımında daha yüksek katı içerikli bir bulamaç elde etmek için katılar çökeltilir ve berrak işlem suyu boşaltılır. Ardından seçici toplayıcılar kullanılarak molibden, yüzdürme aşamasında bakır-molibden bulktan ayrılır [38].

MoO_3, amonyum dimolibdat, saf molibden trioksit, sodyum molibdat, molibden metali ve ferromolibden dahil olmak üzere tüm molibden ürünlerinin ana bileşiğidir. MoS_2'nin hava ortamında dikey kalsinatör olarak da bilinen çok gözlü bir fırında kavurularak MoO_3 elde edilir. Bu işlem sırasında sülfür giderilirken aşağıdaki reaksiyonlar meydana gelmektedir [38]:

$$2\ MoS_2 + 7\ O_2 \rightarrow 2\ MoO_3 + 4\ SO_2 \qquad (2.1)$$

$$MoS_2 + 6\ MoO_3 \rightarrow 7\ MoO_2 + 2\ SO_2 \quad (2.2)$$

$$2\ MoO_2 + O_2 \rightarrow 2\ MoO_3 \quad (2.3)$$

Çoğu durumda, çelik üretimine zarar veren demir dışı safsızlıkları tercihen uzaklaştırmak için kavurmadan önce konsantrenin kimyasal liçi gereklidir. Bunun için üç liç işlemi uygulanmaktadır: Altın ve bakırın giderilmesi için sodyum siyanür ile; altın, kurşun ve kalsiyumun giderilmesi için demir klorür (III) ile; kurşun ve bizmutun giderilmesi için hidroklorik asit ile liç [38].

Amonyum dimolibdatın kalsinasyonu ya da süblimasyonu ile saf MoO_3 elde edilmektedir. Yine teknik saflıktaki MoO_3'in 1100-1200 ^oC'ye ısıtılmasıyla saf MoO_3 elde edilebilmektedir [38].

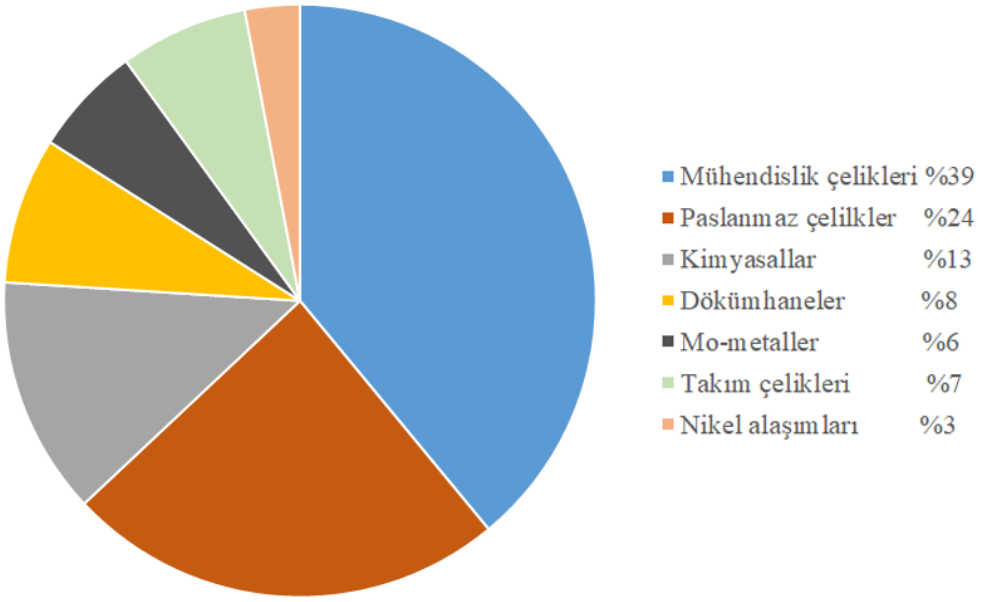
Molibdenin 2020 ve 2021 yıllarına ait üretim ve rezerv miktarları Tablo 2.6'da verilmiştir [39].

Tablo 2.6: Molibden üretim ve rezerv miktarları [39]

	Üretim (ton)		**Rezerv (ton)**
	2020	**2021 (tahmini)**	
ABD	51000	48000	2700
Arjantin	-	-	100
Ermenistan	8700	8200	150
Kanada	2530	1700	96
Şili	59400	51000	1400
Çin	120000	130000	8300
İran	1400	1400	43
Güney Kore	411	400	NA
Meksika	16600	18000	130
Moğolistan	2890	2900	NA
Peru	32200	32000	2300
Rusya	2700	2800	430
Türkiye	-	-	360
Özbekistan	200	200	60
Toplam	298000	300000	16000

2.4.5. Molibdenin Kullanım Alanları

Çıkarılan cevherden üretilen ve yeni molibden olarak adlandırılan molibdenin 2020 yılına ait kullanım alanları Şekil 2.8'de verilmiştir. Burada kimyasal işlemler veya yeniden ergitme yoluyla geri dönüştürülen hurda malzeme dahil değildir [40].



Şekil 2.8: Molibdenin 2020 yılına ait kullanım alanları [40]

Molibden başlıca özel çeliklerde olmak üzere pik demirlerde, nikel, kobalt ve titanyum bazlı alaşımlarda kullanılan çok önemli bir alaşım maddesidir. Molibden bileşiklerinin yaklaşık 2/3'ü MoO_3, % 20'si ferromolibden, kalan kısmı da amonyum molibdat, kalsiyum molibdat ve sodyum molibdat şeklinde kullanılmaktadır. Molibden alaşım elementi olarak kullanılarak kullanıldığı alaşımların sertlik ve dayanım özelliklerini iyileştirmektedir. Molibden içeren alaşımlar, paslanmaz çelik, tüp ve boru şeklindeki aletlerin yapımında, süper ısıtıcılarda, çelik rezistanslarında, petrol ürünlerinin elde edilmesinde ve kimyasal işlemlerde yaygın olarak kullanılırlar. Kimyasal olarak çeşitli ve geniş kullanım alanları olan molibden kumaş boyacılığında, alkol ve formaldehit elde edilmesinde kullanılır. Ayrıca, mıknatıs alaşımları, döküm karpitleri su ve gaz geçirmeyi önleyici materyallerin imalinde kullanılmakta olup, son yıllarda da sürtünmeyi azaltıcı özelliğinden dolayı yağ ve greslere eklenmektedir [41].

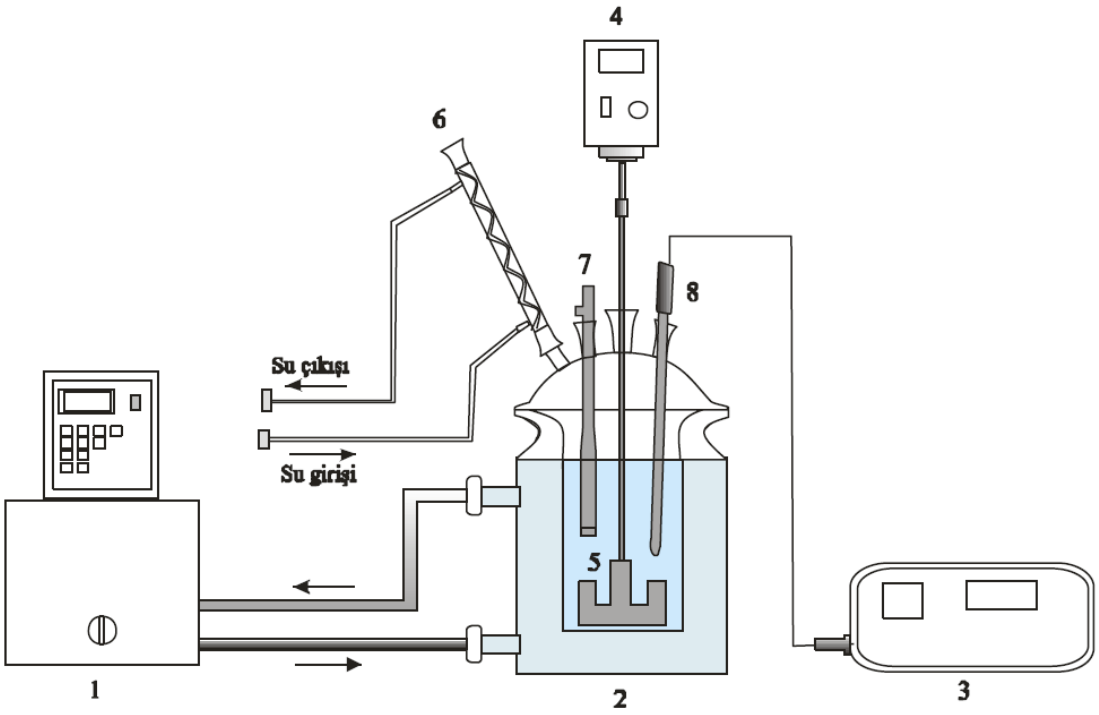
3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. NUMUNE HAZIRLAMA

Liç deneylerinde kullanılan 2 mm çapında ve 5 mm uzunluğunda silindirik geometrideki atık haline gelmiş Ni – Mo hidrodesülfürizasyon (HDS) katalizörü bir petrol rafinerisinden temin edilmiştir. Kullanılmış Ni-Mo HDS katalizörün yapısında Al_2O_3, Ni ve Mo dışında karbon, kükürt vb. empüriteler de bulunmaktadır. Oksitleyici kavurma işlemini liç işleminden önce uygulayarak çözünmeyen sülfürlü bileşikler, çözünürlük gösteren oksitli bileşiklere dönüştürülmüştür. Oksitleyici kavurma işlemi 773 K'de 4 saat boyunca yatay fırında (Lenton LTF 75) dinamik hava atmosferinde gerçekleştirilmiştir. İşlem sonrası kavrulmuş kullanılmış Ni-Mo HDS katalizörünün yapısındaki kükürt ve karbon miktarı analiz edilmiştir

3.2. LİÇ DENEY DÜZENEĞİ VE LİÇ DENEYLERİ

Liç deneylerinin yapıldığı reaktör sistemi Şekil 3.1'de gösterilmektedir. Deneylerde kullanılan reaktör çift cidarlı, su ısıtmalı ve 1 litre hacme sahip borosilikat camdan üretilmiştir (HWS DN 100). Cam reaktör üzerine contalı cam kapak kullanılmış ve buharlaşma sızıntıları engellenmiştir. Bullu soğutucu ile deney süresi boyunca buharlaşan çözeltinin tekrar reaktör içerisine katılımı sağlanmıştır. Kapalı devre sıcak su sirkülasyonu için termostat (Julabo MV4) kullanılarak deney sıcaklığının istenilen değere artırılması ve izoterm çalışma dengesi sağlanmıştır. PT100 sıcaklık sensörü ile deney boyunca sıcaklık ölçülmüş ve sürekli takip edilmiştir. Reaktör içerisindeki çözeltinin sürekli karıştırılması için mekanik karıştırıcı (IKA RW 20 DZM) kullanılmıştır. Reaktörden sıvı numune almak için silindirik cam boru ucunda G-3 seramik filtreye sahip aparat kullanılarak alınan çözeltiye katı taneciklerin geçişi engellenmiştir.



Şekil 3.1: Deney düzeneği (1- termostat 2- reaktör 3- sıcaklık ölçer 4- mekanik karıştırıcı 5- karıştırma kolu ve kanatları 6- bullu soğutucu 7- numune alma aparatı 8- sıcaklık sensörü).

Liç deneyleri Tablo 3.1'de gösterilen sıcaklık, HCl konsantrasyonu, karıştırma hızı ve numune türü kullanılarak 5 g kavrulmuş numunenin 1 L HCl çözeltisi içinde 3 saat süre boyunca çözündürülmesi ile gerçekleştirilmiştir.

Tablo 3.1: Liç deney parametreleri

Sıcaklık (K)	HCl Konsantrasyonu (M)	Karıştırma hızı (dak^{-1})	Süre (dk)	Numune türü
298	0.5	300	180	Öğütülmüş
313	1.0			
328	1.5			Öğütülmemiş
343	2.0			
358				

1 L hacimdeki HCI çözeltisi reaktör içerisine alınarak istenilen deney sıcaklığına geldiğinde tartılarak hazırlanan 5 g Ni-Mo HDS katalizörü çözeltiye tek seferde ilave edilmiştir. 5, 15, 30, 45, 60, 90, 120 ve 180. dakikalarda çözünmüş elementlerin kantitatif analizi için reaktör içindeki çözeltiden 10 mL'lik çözeltiler alınmıştır. Alınan çözelti miktarı kadar HCl çözeltisi reaktöre eklenerek reaktörün içindeki çözeltinin hacmi sabit tutulmuştur. Farklı deney

sürelerinde alınan çözeltiler belirli oranlarda balon joje de seyreltilmiş ve çözünmüş elementler ICP-OES cihazında kantitatif olarak analiz edilmiştir. Liç deneyi tamamlanınca reaktör içerisindeki liç çözeltisi Gooch krozesinden (G-3) süzülmüş ve çözünmeden kalan katı liç artığı liç çözeltisinden ayrılmıştır. Liç artığı daha sonra 378 K sıcaklıkta 24 saat boyunca etüvde kurutulmuş ve analizler için saklanmıştır.

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

Kavurma işleminden önce kullanılmış Ni-Mo HDS katalizörünün içerdiği karbon, hidrojen, azot ve kükürt miktarlarının belirlenmesi için CHNS (Thermo Finnigan Flash EA 1112) elementel analizi gerçekleştirilmiştir.

3.4. X-IŞINLARI TOZ DİFRAKSİYON (XRD) ANALİZİ

Kavurma işlemine tabi tutulan kullanılmış Ni-Mo HDS katalizörünün faz analizi Cu-Kα (λ=1.54056 Å) monokromatik ışını kullanılarak XRD (Rigaku D/Max-2200) cihazında gerçekleştirilmiştir.

3.5. X-IŞINI FLUORESANS SPEKTROMETRESİ (XRF) ANALİZİ

Kullanılmış Ni-Mo HDS katalizörünün kavurma işlemi sonrası kimyasal bileşiminin tespit edilebilmesi için XRF analizi (Panalytical Axios-Minerals) gerçekleştirilmiştir.

3.6. İNDÜKTİF EŞLEŞMİŞ PLAZMA-OPTİK EMİSYON SPEKTROMETRESİ (ICP-OES) KANTİTATİF ANALİZİ

Liç deneylerinde belirli sürelerde alınan numune çözeltilerdeki çözünmüş elementlerin kantitatif analizi için ICP-OES (Spectro Ciros Vision) cihazı kullanılmıştır. Cihazda plazma kaynağı olarak Argon gazı kullanılmaktadır. Numune çözeltilere elementel analiz yapılmadan önce standart çözeltiler kullanılarak cihazın kalibrasyonu yapılmıştır. Tanımlamalar sonrasında numune çözeltiler için kantitatif elementel analiz gerçekleştirilmiştir.

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

Kavurma işlemine tabi tutulmuş kullanılmış Ni-Mo HDS katalizörü ve bu katalizörün kullanılmasıyla gerçekleştirilen liç deneyleri sonrasında elde edilen katı liç artıklarının

morfolojisi SEM (Jeol JSM 5600) cihazında, kantitatif elementel analizleri ise EDS (iXRF 550) cihazında yapılmıştır.

4. BULGULAR

4.1. KULLANILMIŞ NİKEL-MOLİBDEN HDS KATALİZÖRÜ

Kavurma işleminden önce kullanılmış Ni-Mo HDS katalizörünün içerdiği karbon, kükürt, hidrojen ve azot miktarları kantitatif olarak analiz edilmiştir. CHNS analiz sonucu Tablo 4.1'de gösterilmiştir.

Tablo 4.1: Kullanılmış Ni-Mo HDS katalizörüne ait CHNS analizi.

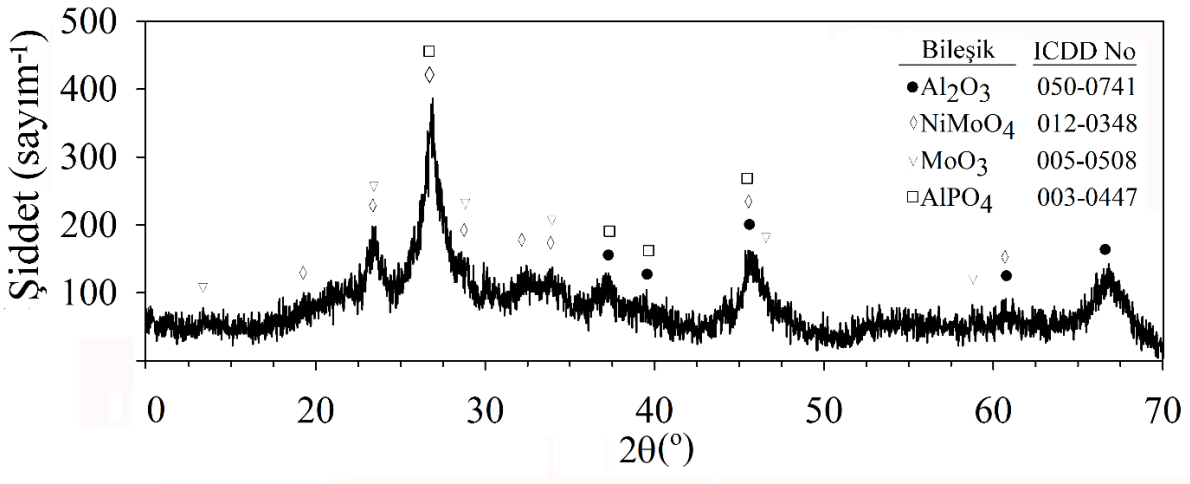
Elementler	Ağırlıkça %
S	14.13
C	10.43
H	0.80
N	0.35

Analiz sonucunda, kullanılmış Ni-Mo katalizörünün % 14.13 oranında kükürt içerdiği tespit edilmiştir. CHNS analizine göre katalizördeki toplam uçucu madde miktarı % 25.71 olarak görülmektedir. Kullanılmış Ni-Mo HDS katalizörünün içerdiği kükürt miktarının oksitli bileşiklere dönüştürülmesi ve uçucu maddelerin uzaklaştırılması için oksitleyici kavurma işlemi uygulanmıştır. Oksitleyici kavurma işlemi 773 K'de 4 saat boyunca yatay fırında (Lenton LTF 75) dinamik hava atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Kavurma sonrası, kullanılmış Ni-Mo katalizöründe % 25.43 ağırlık azalması görülmüştür.

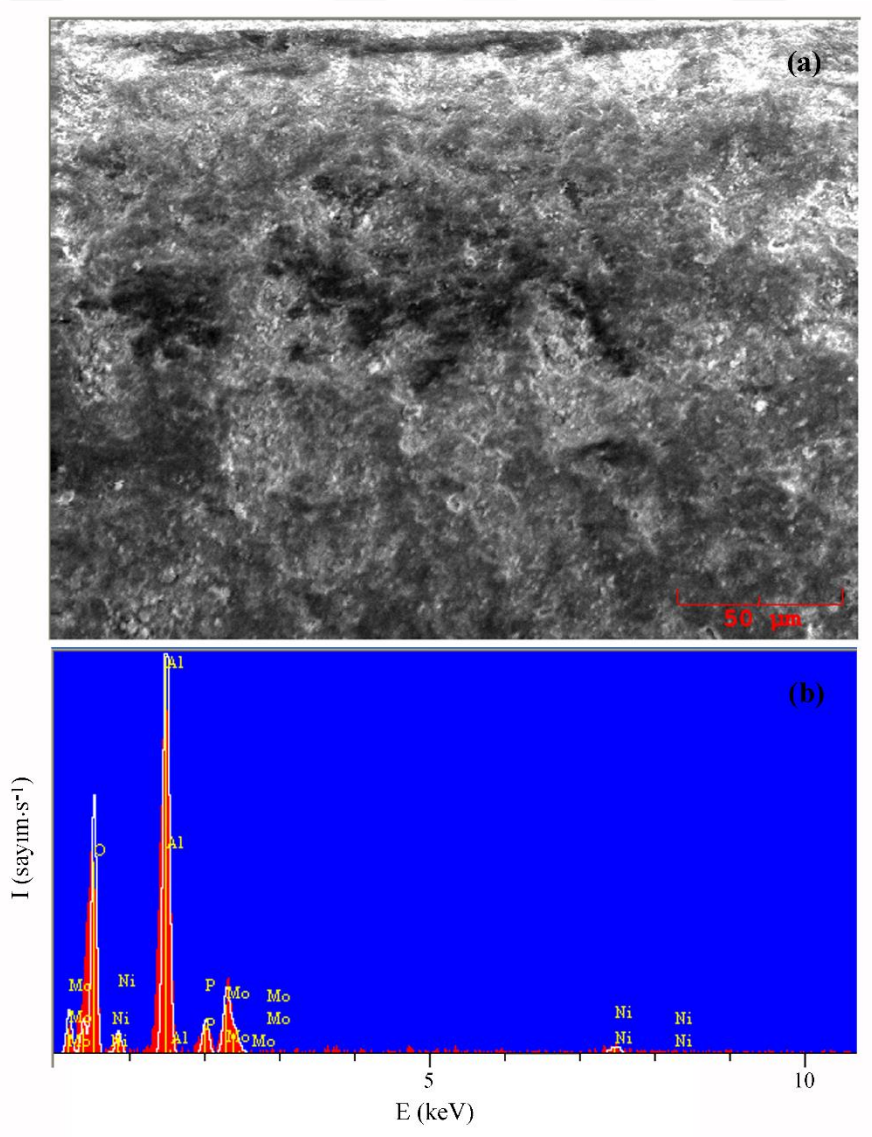
Oksitleyici kavurma işlemi sonrası kullanılmış Ni-Mo HDS katalizörüne XRF, XRD ve SEM-EDS analizleri uygulanmıştır. XRF analiz sonuçları Tablo 4.2'de gösterilmiştir. Katalizöre ait XRD diyagramı ise Şekil 4.1'de verilmiştir. Kullanılmış Ni-Mo HDS katalizörünün oksitleyici kavurma sonrası incelenen SEM görüntüsü Şekil 4.2a'da, EDS analizi ise Şekil 4.2b'de gösterilmiştir. XRF sonuçlarından yapılan stokiometrik hesaplamaya göre, katalizör ağırlıkça % 45.19 Al_2O_3, % 19.61 $NiMoO_4$, % 17.44 MoO_3 ve % 17.05 oranında $AlPO_4$ içermektedir.

Tablo 4.2: Oksitleyici kavurma işlemi uygulanmış Ni-Mo HDS katalizörüne ait XRF analizi.

Elementler	Ağırlıkça %
Al	27.692
Mo	20.238
Ni	5.267
P	4.331
Si	0.158
Fe	0.084
Ca	0.121
Na	0.007
S	0.005



Şekil 4.1: Oksitleyici kavurma işlemi uygulanmış HDS Ni-Mo katalizörüne ait XRD analizi.



Şekil 4.2a-b: Oksitleyici kavurma işlemi uygulanmış Ni-Mo HDS katalizörüne ait SEM görüntüsü (a) ve EDS analizi (b).

4.2. KULLANILMIŞ Ni-Mo HDS KATALİZÖRÜNÜN HCI ÇÖZELTİLERİNDE LİÇİ

HCI suda çözündüğünde hidronyum iyonu ve klorür iyonlarını içeren çözelti oluşmaktadır. HCI çözeltilerinin kavrulmuş kullanılmış Ni-Mo HDS katalizörü ile liç süresince oluşturduğu reaksiyonlar aşağıda gösterilmiştir (Reaksiyon 4.1-4.4).

$$MoO_3 + 2HCl \rightarrow MoO_2Cl_2 + H_2O \quad (4.1)$$

$$NiMoO_4 + 4HCl \rightarrow MoO_2Cl_2 + NiCl_2 + 2H_2O \quad (4.2)$$

$$Al_2O_3 + 6HCl \rightarrow 2AlCl_3 + 3H_2O \quad (4.3)$$

$$AlPO_4 + 3HCl \rightarrow AlCl_3 + H_3PO_4 \quad (4.4)$$

Oksitleyici kavurma işlemi sonrası elde edilen Ni-Mo HDS katalizörünün XRF analizi ve liç işlemi sonrası çözeltilerde çözünmüş Mo, Ni, Al ve P miktarlarının ICP-OES cihazı ile kantitatif analizlerinin kullanılmasıyla çözeltiye geçen MoO_3, $NiMoO_4$, Al_2O_3 ve $AlPO_4$ bileşiklerinin fraksiyonel dönüşümleri (X) Eşitlik 4.5 ile hesaplanmıştır.

$$X_i = \frac{n_{i,o} - n_i}{n_{i,o}} \quad (4.5)$$

X_i = i maddesinin fraksiyonel dönüşümü

$n_{i,o}$ = Liç işlemi öncesi i maddesi mol miktarı

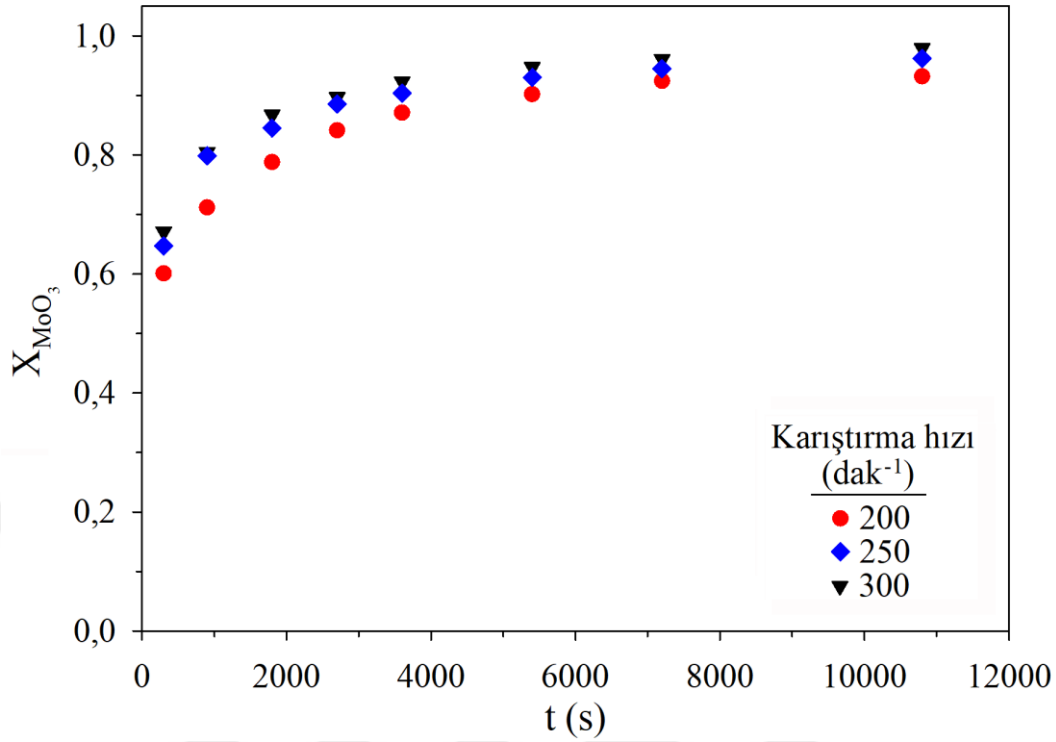
n_i = Liç işleminde herhangi bir andaki i maddesi mol miktarı

4.2.1. Karıştırma Hızının Liç İşlemine Etkisi

Kullanılmış Ni-Mo HDS katalizörünün HCl çözeltilerindeki liç işlemine karıştırma hızının etkisini görebilmek için; 5 g kullanılmış Ni-Mo HDS katalizörü, 1 L HCl çözeltisinde Şekil 3.1'deki deney düzeneğinde liç işlemine tabi tutulmuştur. Uygulanan deney koşulları Tablo 4.3'te ve çözeltiye geçen MoO_3 bileşiğine ait fraksiyonel dönüşüm (X_{MoO_3})- süre (t) grafiği Şekil 4.3'te gösterilmiştir.

Tablo 4.3: Karıştırma hızının etkisini incelemek için yapılan liç deneyleri.

Karıştırma Hızı (dak^{-1})	Sıcaklık (K)	HCl Konsantrasyonu (M)	Süre (dk)
200	358	2.0	180
250			
300			



Şekil 4.3: Liç işleminde karıştırma hızının MoO_3 bileşiğinin çözünme hızına etkisi

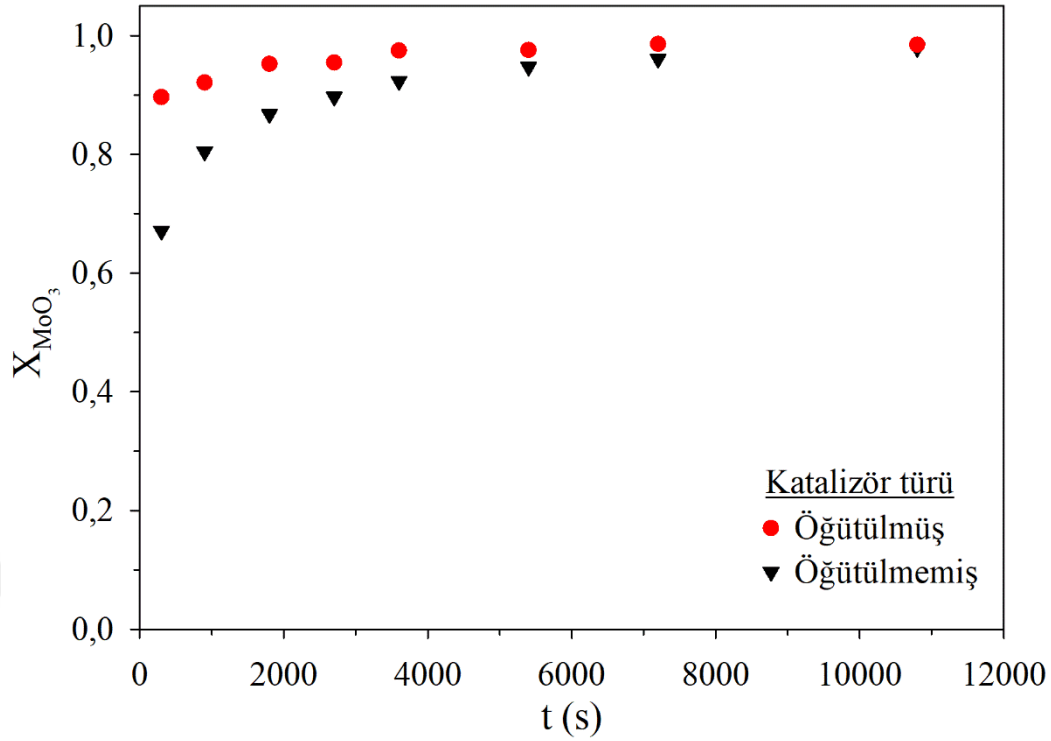
4.2.2. Tane Boyutunun Liç İşlemine Etkisi

Kullanılmış Ni-Mo HDS katalizörünün HCl çözeltilerindeki liç hızına tane boyutunun etkisini belirlemek için agat havanda öğütülmüş ve öğütülmemiş 5'er gram Ni-Mo HDS katalizörü kullanılmıştır. Deneyler 1 L hacminde HCI çözeltisi kullanılarak Tablo 4.4'te gösterilen şartlarda gerçekleştirilmiştir.

Tablo 4.4: Tane boyunun etkisini incelemek için kullanılan deneysel parametreler.

Numune türü	Sıcaklık (K)	HCl Konsantrasyonu (M)	Süre (dk)	Karıştırma hızı (dak^{-1})
Öğütülmüş	358	2.0	180	300
Öğütülmemiş				

Çözeltiye geçen MoO_3 bileşiğine ait fraksiyonel dönüşüm (X_{MoO_3})- süre (t) grafiği Şekil 4.4'te gösterilmiştir.



Şekil 4.4: Liç işleminde tane boyutunun MoO_3 bileşiğinin çözünme hızına etkisi

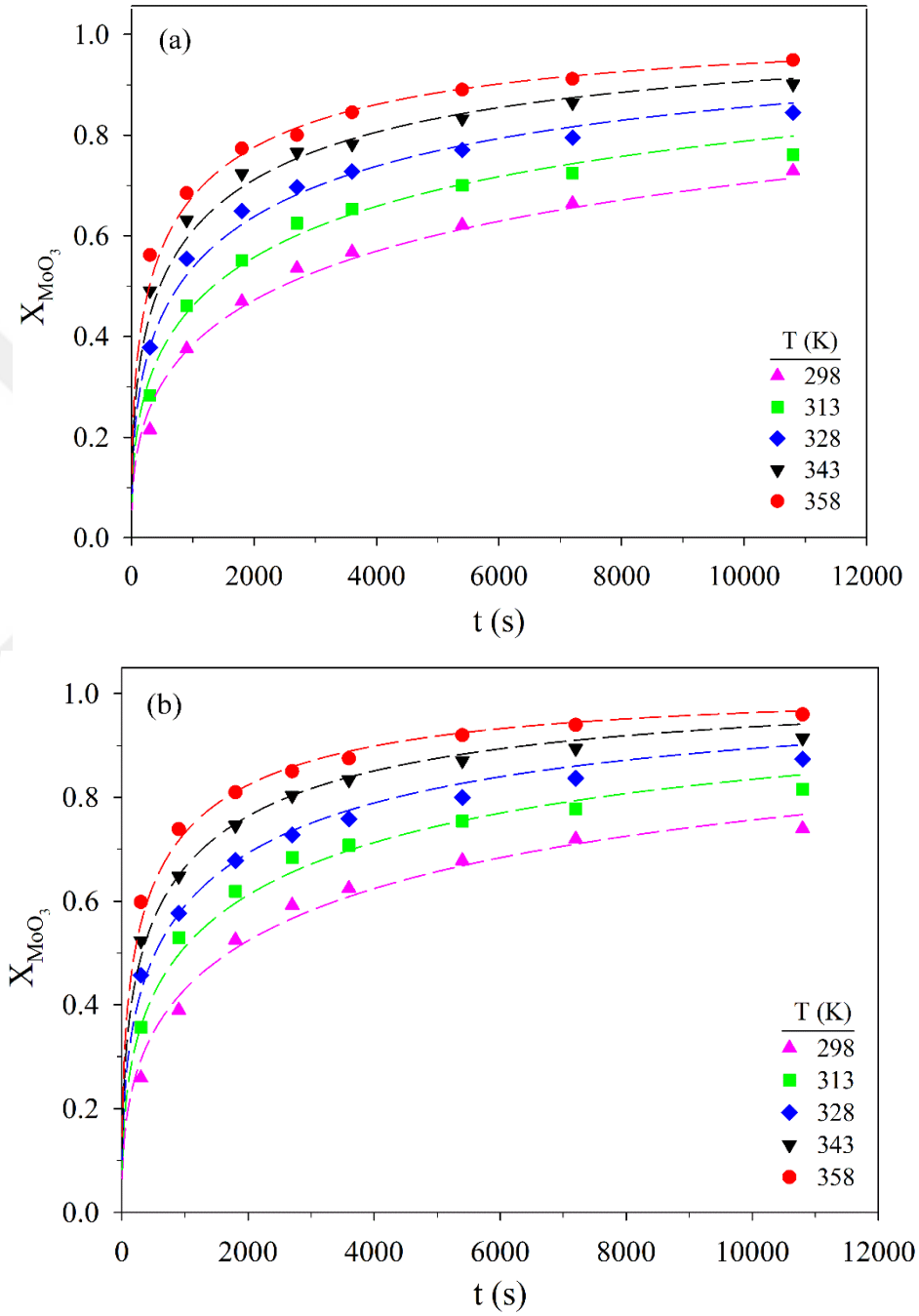
4.2.3. Sıcaklık ve HCl konsantrasyonunun Liç İşlemine Etkisi

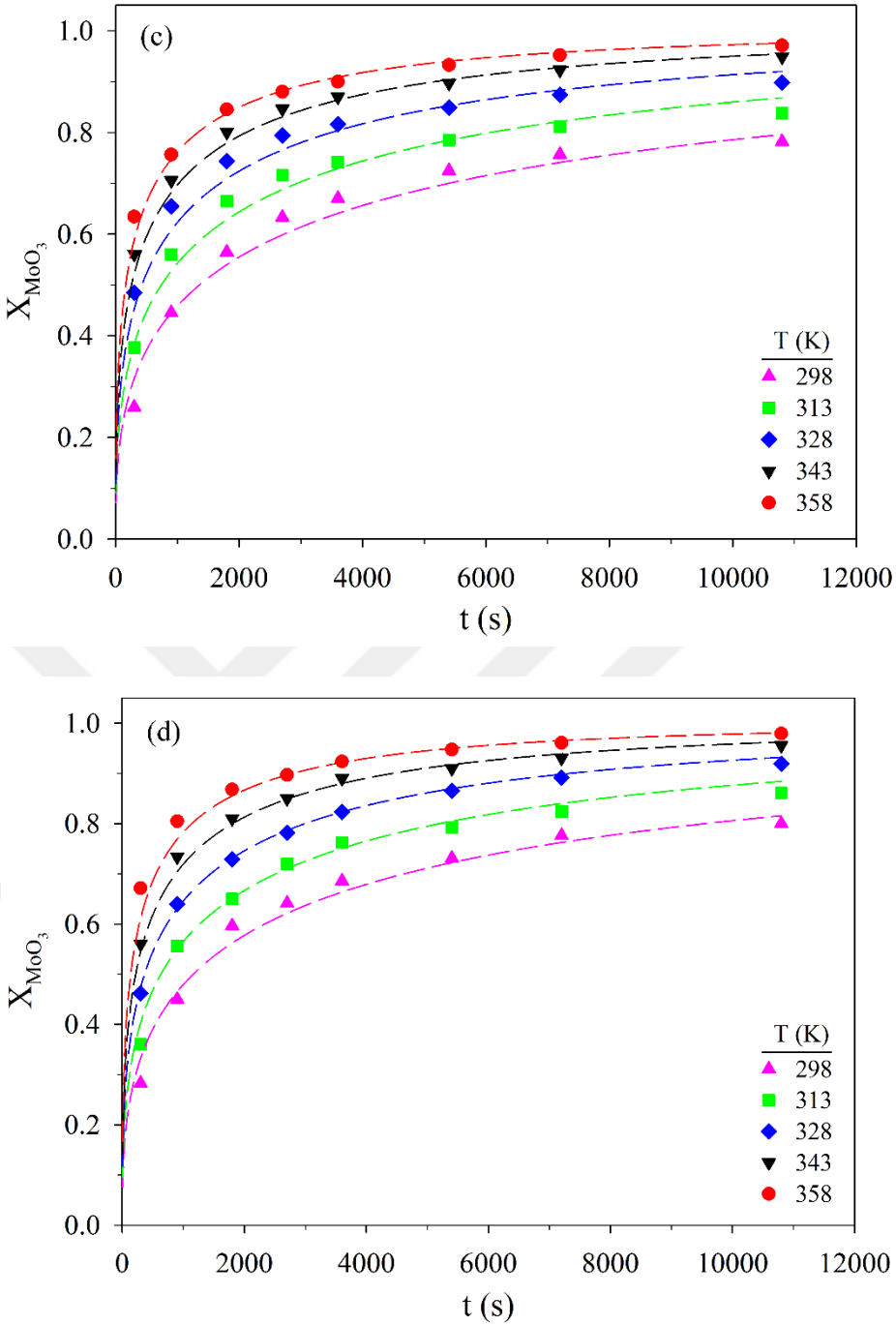
Kullanılmış Ni-Mo HDS katalizörünün HCI çözeltilerindeki liç işlemine sıcaklık ve HCl çözeltisinin etkisini incelemek için 1 L HCl çözeltisi ve 5 g öğütülmemiş numune kullanılarak Tablo 4.5'te verilen şartlarda liç deneyleri yapılmıştır.

Tablo 4.5: Sıcaklık ve HCl konsantrasyonunun liç işlemine etkisini incelemek için kullanılan deneysel parametreler.

Sıcaklık (K)	HCl Konsantrasyonu (M)	Karıştırma hızı (dak^{-1})	Süre (dk)
298 313 328 343 358	0.5 1.0 1.5 2.0	300	180

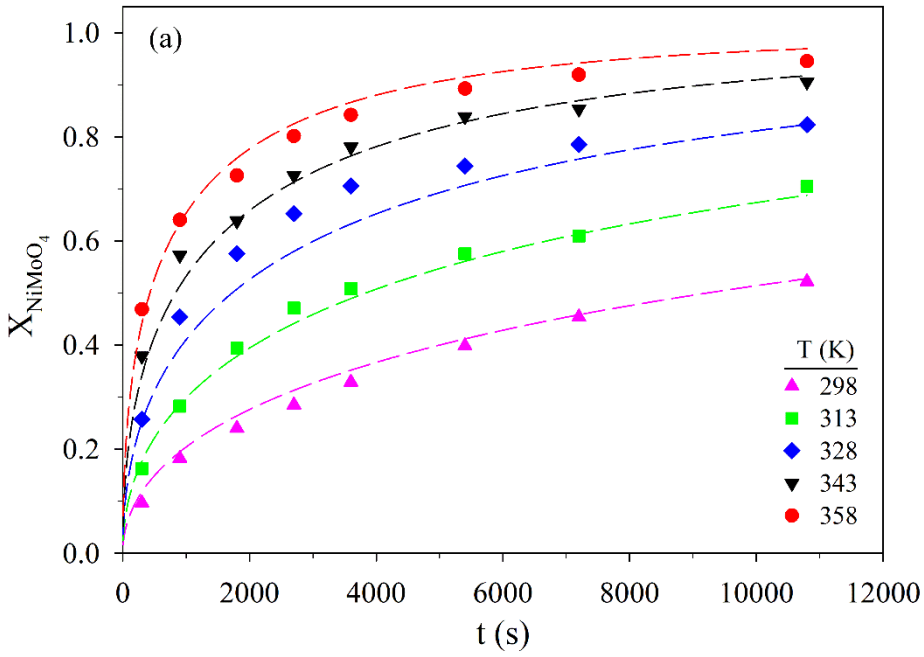
Tablo 4.5'te belirtilen parametrelerin kullanılmasıyla gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen çözeltilerin ICP-OES cihazında kantitatif analizleri gerçekleştirilmiş ve MoO_3, $NiMoO_4$, Al_2O_3 ve $AlPO_4$ bileşikleri için fraksiyonel dönüşüm değerleri hesaplanmıştır. Şekil 4.5 a-d'de MoO_3 bileşiği için X_{MoO_3}-t grafikleri gösterilmiştir.

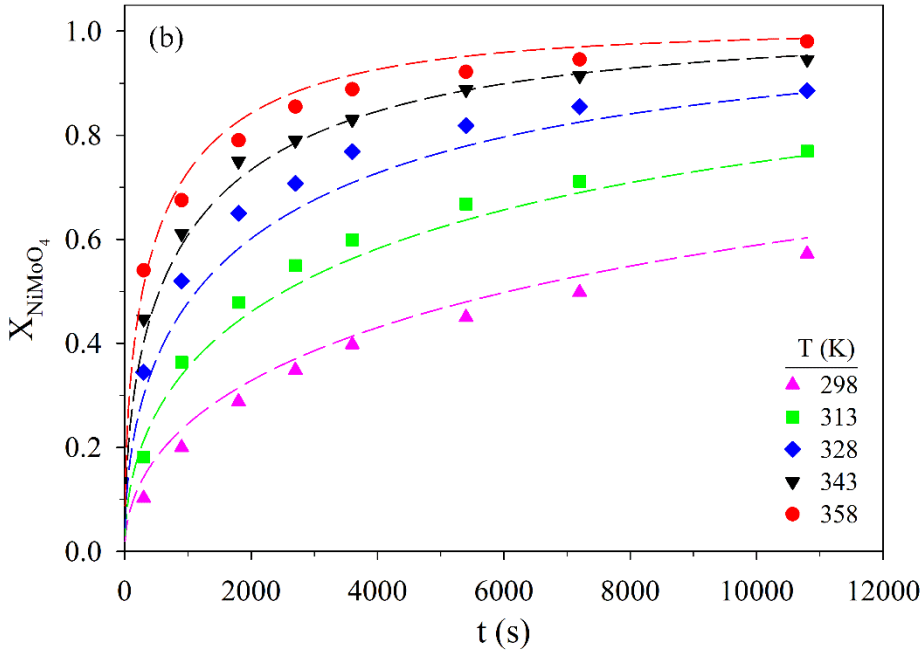


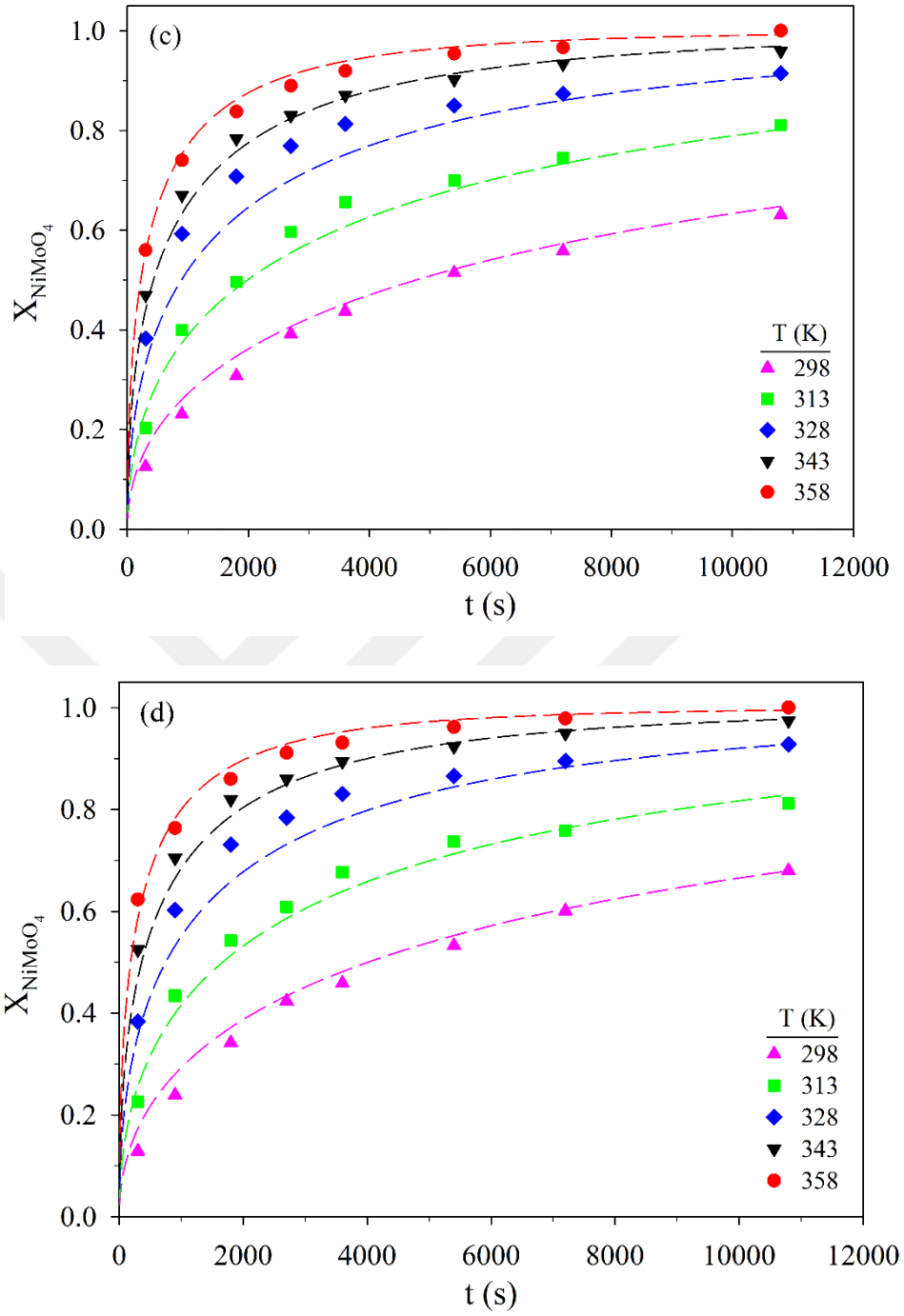


Şekil 4.5a-d: Farklı sıcaklık ve HCI konsantrasyonlarında X_{MoO_3}- t diyagramı [0.5 M (a), 1 M (b), 1.5 M (c), 2 M (d) HCl (----- Model Eşitlik 5.7)]

Şekil 4.6a-d grafiklerinde, liç işlemi sonrası kullanılmış Ni-Mo HDS katalizöründen çözünen $NiMoO_4$ bileşiğine ait X_{NiMoO_4} - t arasındaki ilişki gösterilmiştir.

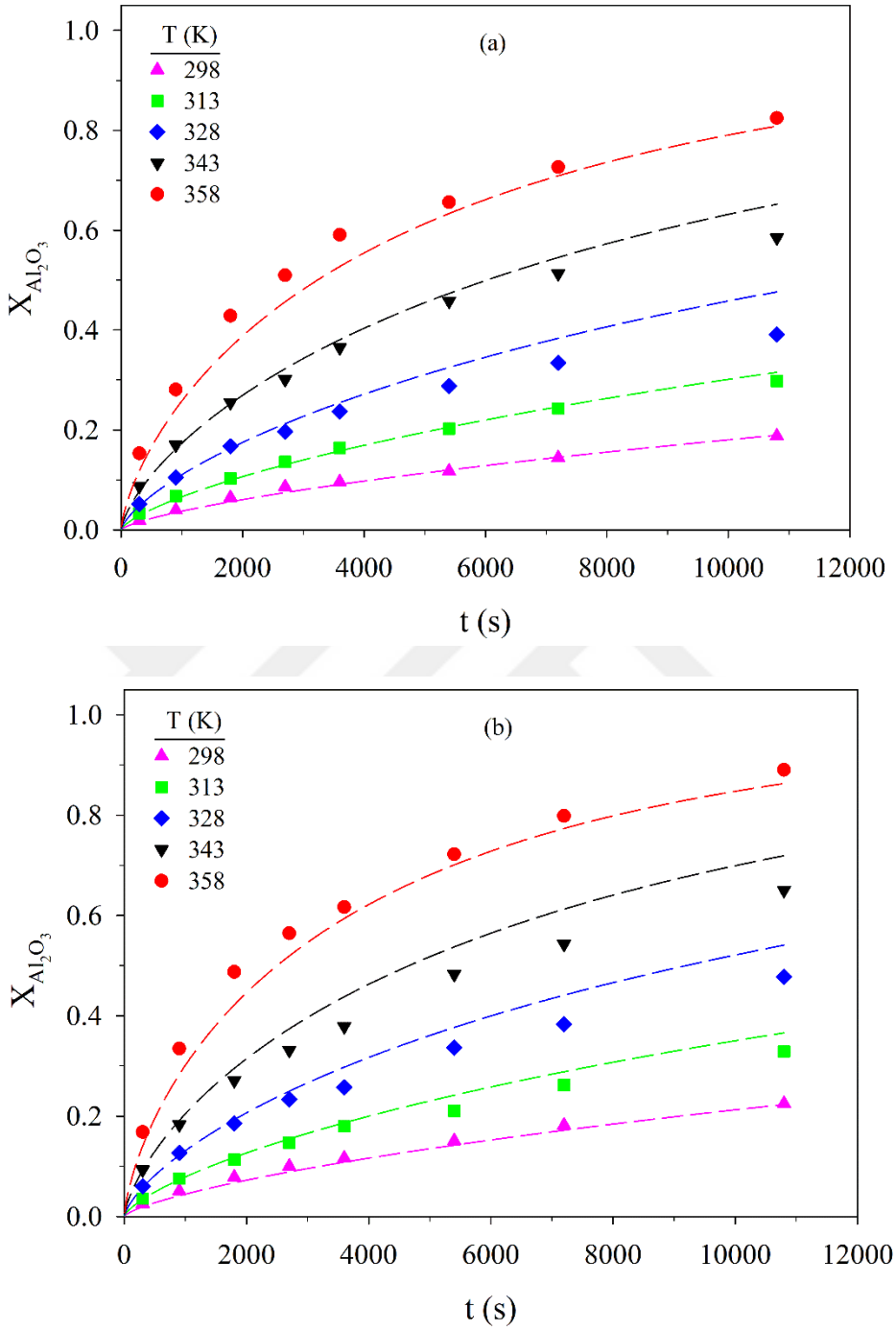


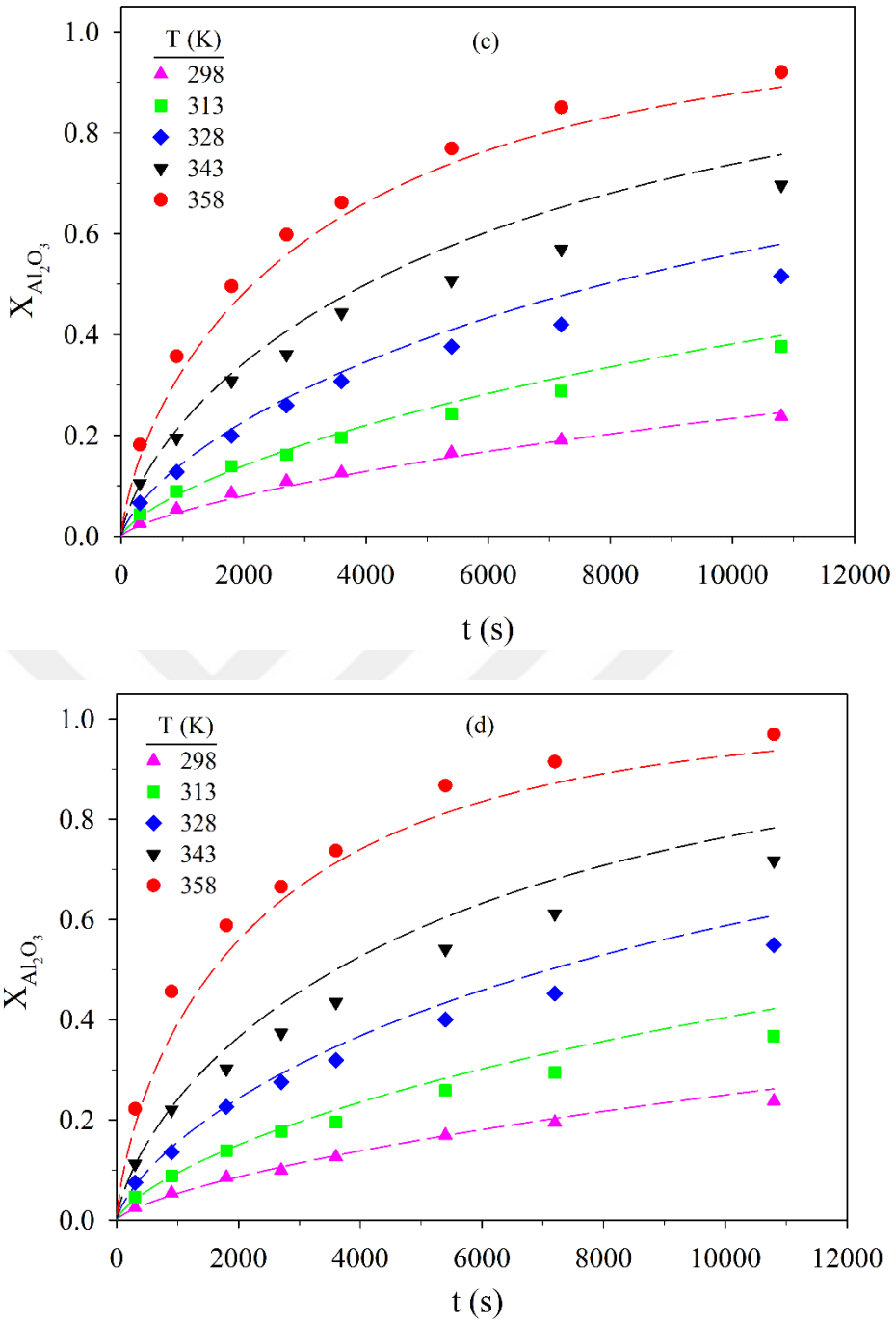




Şekil 4.6a-d: Farklı sıcaklık ve HCI konsantrasyonlarında X_{NiMoO_4} - t diyagramı [(a) 0.5 M, (b) 1 M, (c) 1.5 M, (d) 2 M HCl (----- Model Eşitlik 5.8)]

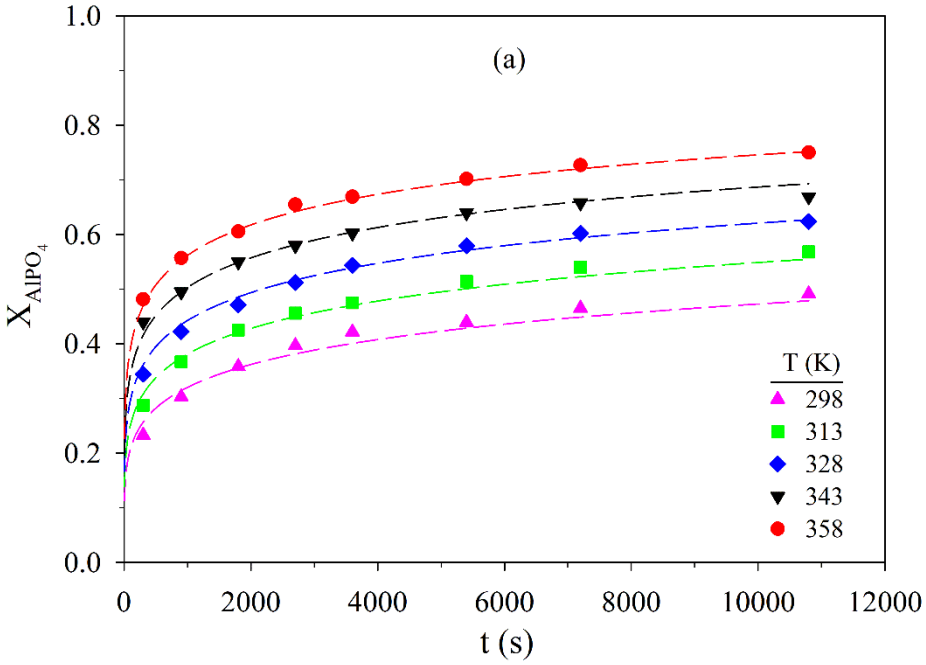
Şekil 4.7a-d'de gösterilen grafiklerde Al_2O_3 bileşiği için $X_{Al_2O_3}$ - t arasındaki ilişki sunulmuştur.

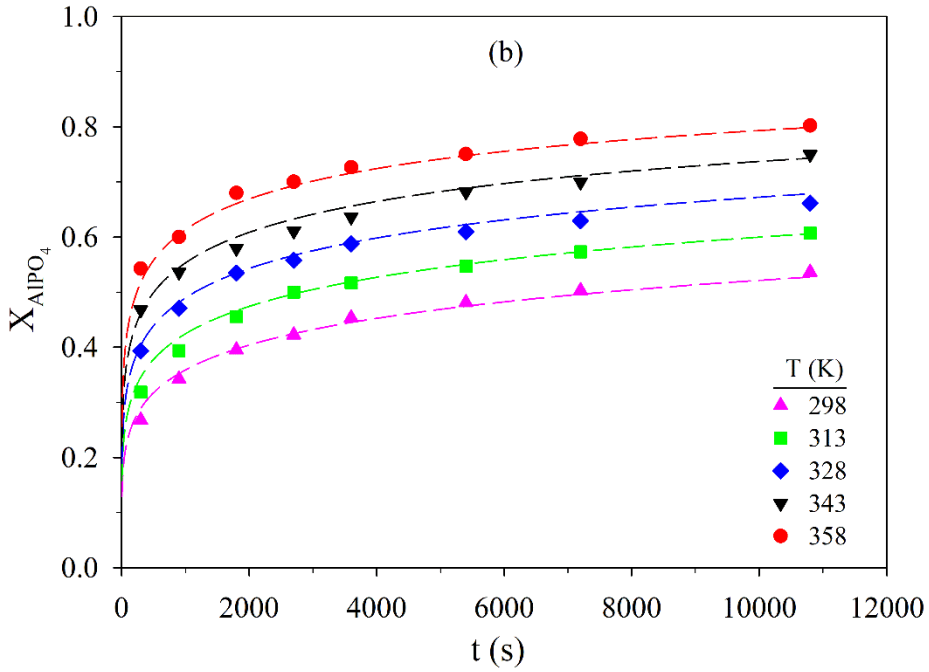


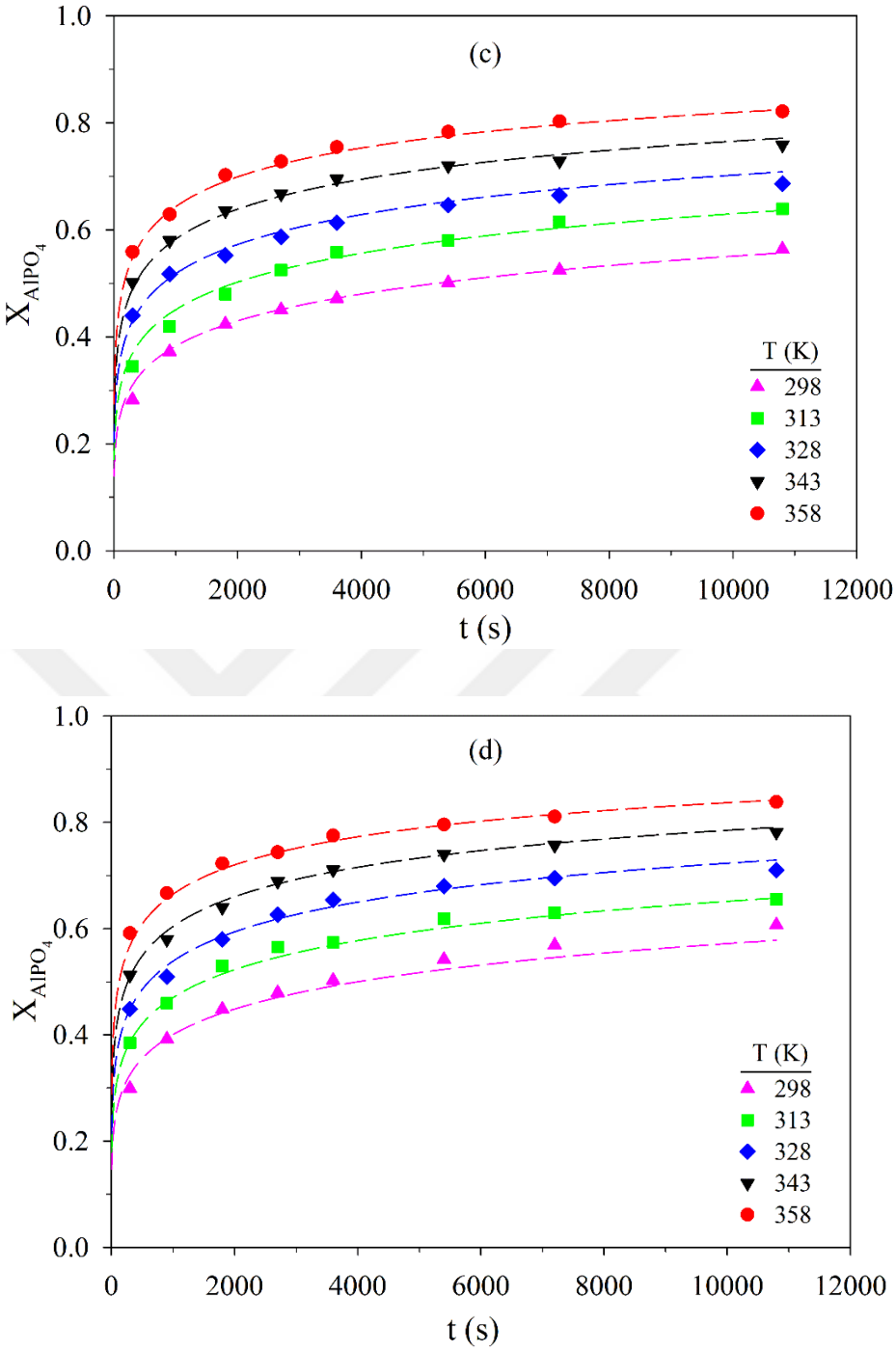


Şekil 4.7a-d: Farklı sıcaklık ve HCI konsantrasyonlarında $X_{Al_2O_3}$ - t diyagramı [(a) 0.5 M, (b) 1 M, (c) 1.5 M, (d) 2 M (----- Model Eşitlik 5.9)]

Şekil 4.8a-d'de gösterilen grafiklerde X_{AlPO_4} bileşiği için X_{AlPO_4} – t arasındaki ilişki sunulmuştur.



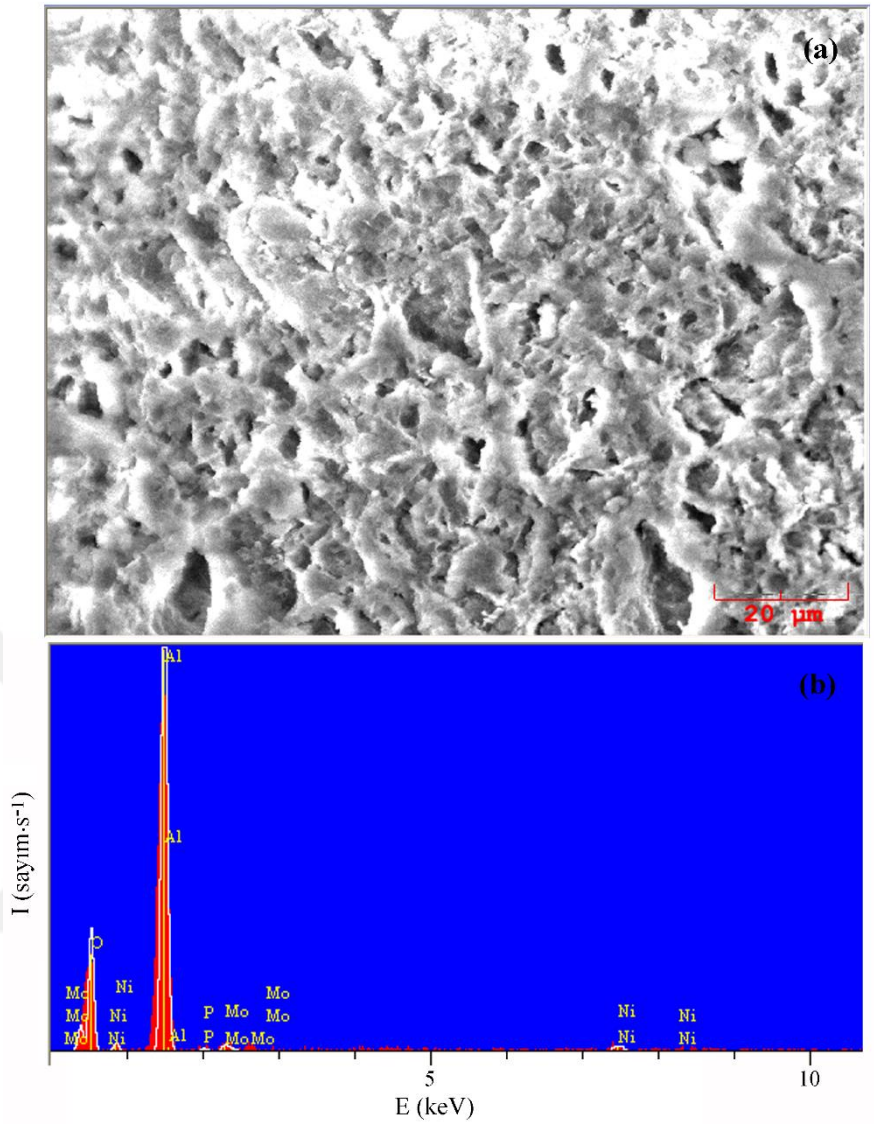




Şekil 4.8a-d: Farklı sıcaklık ve HCI konsantrasyonlarında X_{AlPO4} – t diyagramı [(a) 0.5 M, (b) 1 M, (c) 1.5 M, (d) 2 M, (----- Model Eşitlik 5.10)]

4.2.4. Liç İşlemi Sonrası Çözünmeyen Kullanılmış Ni-Mo HDS Katalizörünün Karakterizasyonu

343 K sıcaklıkta, 2 M ve 1 L HCI çözeltisi içerisinde gerçekleşen liç işlemi sonrası elde edilen katı liç artığına ait SEM görüntüsü ve EDS analizi Şekil 4.9a ve Şekil 4.9b'de verilmiştir.



Şekil 4.9a-b: Liç artığına ait SEM görüntüsü (a) ve EDS analizi (b) (Numune: 5 g, Sıcaklık: 343 K, HCl konsantrasyonu: 2 M, süre: 3 saat).

5. TARTIŞMA

5.1. KULLANILMIŞ Ni-Mo HDS KATALİZÖRÜNÜN KARAKTERİZASYONU

Kullanılmış Ni-Mo HDS katalizörünün içerdiği değerli metallerin geri kazanılması ile ilgili proseslerde gerçekleştirilen ilk adım kullanılmış katalizörün bileşiminde bulunan uçucu madde miktarının belirlenmesidir. Hem kavurma işleminin hangi şartlarda gerçekleştirilmesi gerektiğinin incelenmesi hem de kavurma işlemi sırasında ortaya çıkan uçucu bileşiklerin türü ve miktarının belirlenmesi bakımından bu adım önemlidir. Kullanılmış Ni-Mo HDS katalizörünün CHNS analizi sonucunda kullanılmış katalizörün % 14.13 S, % 10.43 C, % 0.8 H ve % 0.35 N içerdiği tespit edilmiştir (Tablo 4.1). Toplam uçucu madde miktarı % 25.71'dir. Katalizördeki kükürt varlığı katalizörün üretimi sırasında gözenekli Al_2O_3 ana yapı üzerine takviye edilen kükürtlü Ni-Mo bileşiklerinden ve hidrodesülfürizasyon işleminden kaynaklanmadır. Yapıda bulunan karbon ve diğer uçucu bileşikler ise hidrodesülfürizasyon işlemi sırasında katalizörün yapısına geçmektedir. Kavurma işlemi öncesi ve sonrasında yapılan tartımlar kavurma işlemi sırasında % 25.43 ağırlık azalması olduğu göstermiştir. CHNS analizi ve kavurma işlemi sırasında elde edilen değerler birbirine oldukça yakındır.

Kavurma işlemine tabi tutulan Ni-Mo HDS katalizörünün XRF analizi katalizörün (Tablo 4.2) Al, Mo, Ni, P, Si, Fe, Ca, Na ve S elementlerini sırasıyla ağırlıkça % 27.692, 20.238, 5.267, 4.331, 0.158, 0.084, 0.121, 0.007 ve 0.005 oranında içerdiğini göstermiştir. Katalizörün yüksek miktarda Al, Mo, Ni ve P içerirken az miktarda diğer elementleri içerdiği görülmektedir. Özellikle kükürt miktarının ağırlıkça % 0.005 olarak bulunması kavurma işlemi için seçilen şartların uygun olduğunu göstermiştir.

Kavrulmuş HDS katalizörünün içerdiği kimyasal bileşiklerin belirlenmesi için gerçekleştirilen XRD analizi (Şekil 4.1), katalizörün MoO_3 (050-0741), $NiMoO_4$ (012-0348), Al_2O_3 (005-0508) ve $AlPO_4$ (003-0447) bileşiklerine ait pikleri içerdiğini göstermiştir.

Kavrulmuş Ni-Mo HDS katalizörünün SEM görüntü analizinde (Şekil 4.2a) katalizörün oldukça gözenekli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Bu durum katalizörün matris yapısını gözenekli Al_2O_3 bileşiğinin oluşturmasındandır. Ayrıca kavurma işlemi sırasında kullanılmış katalizörde bulunan uçucu bileşiklerde gözenek miktarının artmasında önemli rol oynamıştır. Şekil 4.2b'de yarı kantitatif EDS analizinden kavrulmuş katalizörün Mo, Ni, Al ve P içeren bileşikleri içerdiğini görülmektedir.

5.2. KULLANILMIŞ Ni-Mo HDS KATALİZÖRÜNÜN HCl İÇEREN ÇÖZELTİLERDE LİÇİ

5.2.1. Karıştırma Hızının Kavrulmuş Ni-Mo HDS Katalizörünün Liç Hızına Etkisi

MoO_3 bileşiğinin liç hızına karıştırma hızının etkisini incelemek için karıştırma hızının 200, 250 ve 300 dak^{-1} olduğu deneyler yapılmıştır (Şekil 4.3). Deney sonuçları, karıştırma hızının 200 dak^{-1}'den 250 dak^{-1}'e çıkarılmasının MoO_3 bileşiğinin fraksiyonel dönüşümünü yaklaşık %10 civarında artırdığını, 250 dak^{-1}'den 300 dak^{-1}'e çıkarılmasının ise önemli bir artışa neden olmadığını göstermektedir. Diğer taraftan 300 dak^{-1}'in üzerinde karıştırma hızlarında vorteks oluşumu gözlendiğinden en uygun karıştırma hızı 300 dak^{-1}olarak seçilmiş ve liç deneylerinde bu karıştırma hızı kullanılmıştır.

5.2.2. Öğütmenin Kullanılmış Ni-Mo HDS Katalizörünün HCl İçeren Çözeltilerde Liç Hızına Etkisi

Öğütme ile tane boyutu değişiminin MoO_3 bileşiğinin liç hızına etkisini incelemek için, öğütülmüş ve öğütülmemiş numunenin liç deneyleri sonucunda öğütmenin liç hızına etkisinin önemli olmadığı görülmektedir (Şekil 4.4). Öğütülmüş numunenin kullanıldığı deneyde başlangıçta liç hızı daha yüksek olsa da, 120. dakikadan sonra öğütülmüş ve öğütülmemiş katalizör için de aynı X_{MoO_3} değerlerine ulaşılmıştır. Bu nedenle, bundan sonraki liç deneyleri kavrulmuş öğütülmemiş granül katalizör kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

5.2.3. Sıcaklık ve HCl Konsantrasyonunun Kullanılmış Ni-Mo HDS Katalizörünün Liç Hızına Etkisi

Şekil 4.5a-d'den X_{MoO_3}'nun 60 dakikalık süre içerisinde hızlı bir şekilde artarken daha sonra X_{MoO_3}'daki artış hızının düştüğü görülmektedir. 2 M HCl çözeltisinin kullanıldığı deneylerde 328 K ve üzerindeki sıcaklıklarda MoO_3'in % 90'ından fazlası çözeltiye geçmektedir. En yüksek MoO_3 ekstraksiyonu, 358 K sıcaklıkta 1.5 M ve 2 M HCl konsantrasyonlarındaki çözeltilerde sırasıyla % 97 ve % 98 olmuştur. Düşük sıcaklıklarda, 298 K sıcaklık için HCl konsantrasyonunun 0.5 M'dan 2 M'a çıkarılması X_{MoO_3}değerini 0.72'den 0.80'e, 313 K sıcaklık için ise 0.76'dan 0.86'ya yükseltmiştir.

$NiMoO_4$'ün fraksiyon dönüşümü, (X_{NiMoO_4}) artan sıcaklık ve HCl konsantrasyonu ile artmaktadır (Şekil 4.6a-d). 358 K'de 1.5 M ve 2 M konsantrasyonlardaki HCl çözeltilerinde gerçekleştirilen liç deneylerinde $NiMoO_4$'in tamamının çözeltiye geçtiği belirlenmiştir. Düşük

sıcaklıklarda, 298 K sıcaklık için HCl konsantrasyonunun 0.5 M'dan 2 M'a çıkarılması X_{NiMoO_4} değerini 0.52'den 0.68'e, 313 K sıcaklık için ise 0.70'ten 0.81'e yükseltmiştir. Diğer yandan 358 K sıcaklıkta HCl konsantrasyonunun 0.5 M'dan 2 M'a çıkarılması X_{NiMoO_4} değerini 0.94'ten 1'e yükseltmiştir.

Al_2O_3 bileşiğinin de, MoO_3 ve $NiMoO_4$ bileşiklerine benzer şekilde, artan sıcaklık ve HCl konsantrasyonları ile beraber çözeltiye daha fazla geçtiği Şekil 4.7a-d'den görülmektedir. Bu bileşiğin liç hızının sıcaklıkla değişimi, MoO_3 ve $NiMoO_4$ bileşiklerine göre daha yüksektir. Örneğin; 2 M HCl çözeltisi için sıcaklığın 298 K'den 358 K'e çıkarılması ile $X_{Al_2O_3}$ değerinin 0.23'ten 0.97'ye yükseldiği tespit edilmiştir. Çözelti konsantrasyonu bakımından ise 358 K'de gerçekleştirilen deneylerde, HCl konsantrasyonunun 0.5 M'dan 2 M'a yükseltilmesi sonucu $X_{Al_2O_3}$ değeri 0.82'den 0.97'ye yükselmiştir.

Yine $AlPO_4$ bileşiği için de, artan sıcaklık ve HCl konsantrasyonun çözeltiye geçen $AlPO_4$ miktarını arttırdığı görülmektedir. En yüksek X_{AlPO_4} değeri, 358 K ve 2 M HCl çözeltisi için 0.84 olarak belirlenmiştir.

5.2.4. Liç İşlemi Sonrası Çözünmeyen Kullanılmış Ni-Mo HDS Katalizörünün Karakterizasyonu

Ni-Mo HDS katalizörünün 2 M HCl çözeltisi içerisinde 343 K sıcaklıkta 3 saat süre ile çözündürülmesi sonucu elde edilen liç artığına ait SEM görüntüsünden (Şekil 4.9a) liç artığının büyük gözeneklere sahip yapıda olduğu görülmektedir. EDS analizi (Şekil 4.9b) Al'a ait kuvvetli pikleri içerirken Mo, Ni ve P piklerinin oldukça düşük şiddetli olduğunu göstermektedir. MoO_3, $NiMoO_4$, Al_2O_3 ve $AlPO_4$ için elde edilen fraksiyonel dönüşüm değerleri sırasıyla yaklaşık olarak 0.96 (Şekil 4.5d), 0.95 (Şekil 4.6d), 0.72 (Şekil 4.7d) ve (Şekil 4.8d) 0.78 olarak bulunmuştur. EDS analizinden elde edilen bulgular, liç deneylerinde elde edilen fraksiyonel dönüşüm değerleri ile uyum içinde olduğu görülmektedir. Mo ve Ni içeren bileşikler liç deney şartlarında nerdeyse tamamen çözünmüş, Al ve P içeren fazlar ise daha çözünmemiştir. Dolayısıyla liç artığı önemli oranda Al içermektedir.

5.3. KATI-SIVI HETEROJEN REAKSİYON KİNETİĞİ

Hidrometalurjik prosesler üretim metalurjisinde önemli yer tutmaktadır. Bu prosesler sırasında gerçekleşen reaksiyonların hızlarının belirlenmesi proses ve reaktör tasarımı açısından

önemlidir. Eğer reaksiyonlar kontrolsüz şekilde çok hızlı gerçekleşirse proses sırasında patlamalar veya diğer olumsuz durumlar meydana gelebilir. Diğer taraftan reaksiyonlar çok yavaş gerçekleşiyorsa bu tür proseslerin ekonomik açıdan bir önemi olmamaktadır. Reaksiyon kinetiği reaksiyon hızları hakkında bilgi vermektedir. Kinetik hesaplama ve değerlendirme yapılırken sıcaklık, konsantrasyon ve yüzey alanı gibi parametrelerin reaksiyon hızı üzerine etkisi incelenmektedir. Katı-sıvı reaksiyonları genellikle hidrometalurjik üretim proseslerin başlangıç adımını oluşturmaktadır. Liç işlemi metal veya metallerin sulu çözelti içerisinde bulundukları bileşiklerden ayrılarak iyonlar şeklinde çözeltiye geçirilmesidir [42]. Liç reaksiyonları katı sıvı heterojen tip reaksiyonlardan olup aşağıdaki genel reaksiyona göre gerçekleşmektedir.

$$A\ (sıvı) + b\ B\ (katı) \rightarrow c\ C\ (sıvı) \tag{5.1}$$

Katı B maddesi liç çözeltisi içerisinde çözünerek kendisini oluşturan iyonlara ayrışmaktadır. Liç prosesleri katı maddeye ve liç reaksiyonlarına bağlı olarak farklılık göstermektedir. Katı madde gözeneksiz yapıda olabildiği gibi açık ve kapalı gözenekler içeren yapıda da olabilmektedir. Liç reaksiyonları sırasında ise sıvı film tabakası içerisinde gerçekleşen difüzyonun kontrol ettiği, oluşan katı ürün tabakasının arasında gerçekleşen difüzyon tarafından kontrol edilen ve katı maddenin yüzeyinde gerçekleşen kimyasal reaksiyon adımı tarafından kontrol edilen reaksiyonlar gerçekleşebilmektedir. Liç reaksiyonları sırasında oluşan ürün tabakasının özellikleri liç proseslerini doğrudan etkilemektedir. Oluşan ürün tabakası gözeneksiz ise reaksiyona girmemiş katı madde ile liç çözeltisinin teması kesilmekte ve liç reaksiyonları durmaktadır. Ürün tabakasının gözenekli olması durumunda ise liç reaksiyonları gözenekler arasından gerçekleşen difüzyon hızının kontrolünde gerçekleşmektedir. Liç reaksiyonlarının matematiksel modellenmesi sırasında yapılan kinetik hesaplama ve değerlendirmelerde bu adımlar dikkate alınmaktadır [42].

Kinetik modeller, reaksiyon türüne ve reaksiyon mekanizmasına göre belirlenmekte ve gerçeğe en yakın olan ve karmaşık matematik bağıntıları içermeyen model olarak en iyi model tanımlanmaktadır [43]. Hidrometalurjik proseslerde gerçekleşen liç reaksiyonlarının kinetiğinin incelenmesi için heterojen (Progresif Dönüşün modeli ve Daralan Çekirdek Modeli), pseudo homojen ve çekirdeklenme ve büyüme kinetik modelleri önerilmiştir [44–48]. Farklı kinetik modeller için fraksiyonel dönüşüm (X) ile süre (t) arasındaki ilişkiyi veren hız bağıntıları Tablo 5.1'de gösterilmiştir [49].

Tablo 5.1: Kimyasal reaksiyonlar için önerilen kinetik modeller [43,49,50].

Hız Bağıntısı	Model
Daralan Çekirdek Modeli – Silindirik Partikül	
$1-(1-X_s)^{1/2}=kt$	Kimyasal reaksiyon kontrolü
$X_s+(1-X_s)\ln(1-X_s)=kt$	Kül tabakasından difüzyon
$X_s=kt$	Film difüzyon kontrol
Alternatif Kinetik Modeller	
$[-\ln(1-X_s)]^{1/n}=kt$	Avrami Kinetik Modeli
$X_s=kt$	Sıfırıncı mertebe
$-\ln(1-X_s)=kt$	Pseudo homojen birinci mertebe
$(1-X_s)^{-1}=kt$	Pseudo homojen ikinci mertebe
$X_s^{1/2}=kt$	Üs kanunu (P2)
$X_s^{1/3}=kt$	Üs kanunu (P3)
$X_s^{1/4}=kt$	Üs kanunu (P4)
$\ln X_s=kt$	Üstel
$\exp[-(1-X_s)]-\exp(-1)=kt$	Üstel
$\ln[X_s/(1-X_s)]=kt$	Prout-Tompkins

Bu tez çalışması kapsamında kavrulmuş Ni-Mo HDS katalizörünün içerisinde bulunan MoO_3, $NiMoO_4$, Al_2O_3 ve $AlPO_4$ bileşiklerinin HCl çözeltisi içerisinde liçi sırasında gerçekleşen liç reaksiyonlarının modellenmesi için literatürde önerilen kinetik modellerin denenmiş ve en uygun modelin Avrami Kinetik Modeli olduğu belirlenmiştir. Avrami Kinetik Modeli başlangıçta kristalizasyon reaksiyonlarının kinetiği için türetilmiştir. Bununla beraber liç reaksiyonları için yapılan kinetik model çalışmalarında da başarıyla kullanılmaktadır. Avrami Kinetik Modelinde çekirdeklenmenin rastgele ve homojen olarak meydana geldiği, büyüme hızı dönüşümden bağımsız ve bütün yönlerde aynı hızda olduğu kabul edilmektedir [44,51]. Avrami Kinetik Modeli için önerilen hız bağıntısı Eşitlik 5.2'de verilmiştir.

$$[-\ln(1-X_s)]^{1/n}=kt \tag{5.2}$$

Eşitlik 5.2'de k toplam hız sabiti (s^{-1}), X_s fraksiyonel dönüşüm ve n Avrami sabitidir. k, Eşitlik 5.3'te gösterildiği gibi yazılabilir.

$$k=AC_o^m \tag{5.3}$$

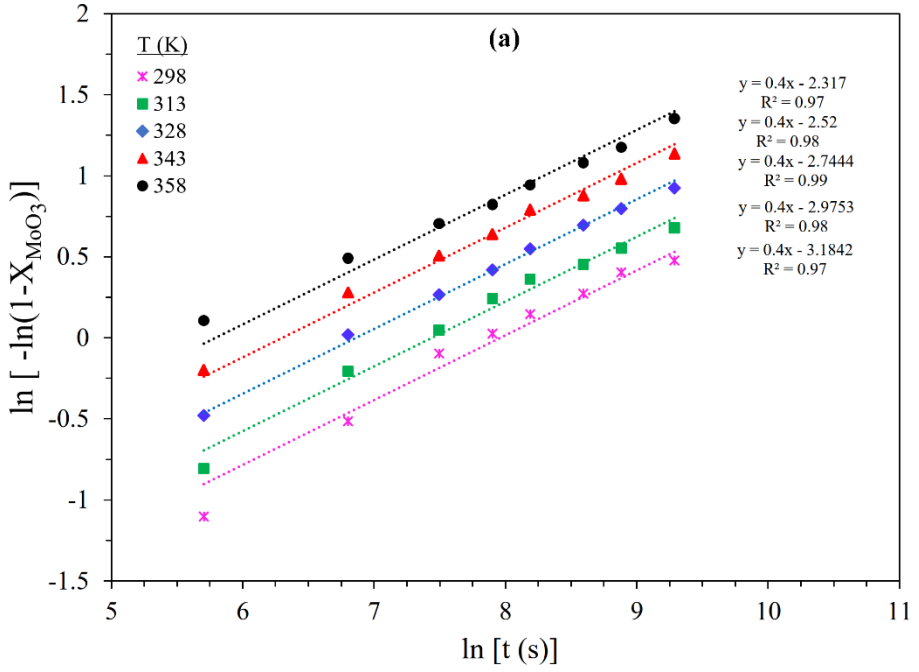
A reaksiyon hız sabiti ($mol^{-m}\ L^m\ s^{-1}$), C_o HCl çözeltisinin başlangıç konsantrasyonu (mol L^{-1}) ve m HCl konsantrasyonunun mertebesidir. Eşitlik 5.3'teki A Eşitlik 5.4'teki gibi yazılabilir.

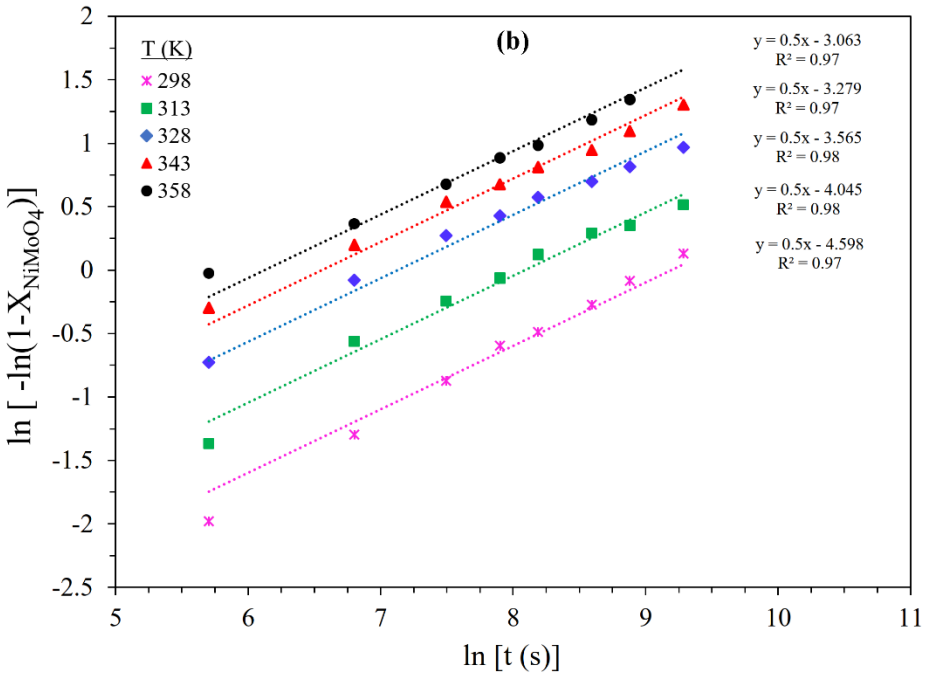
$$A=A_o\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{5.4}$$

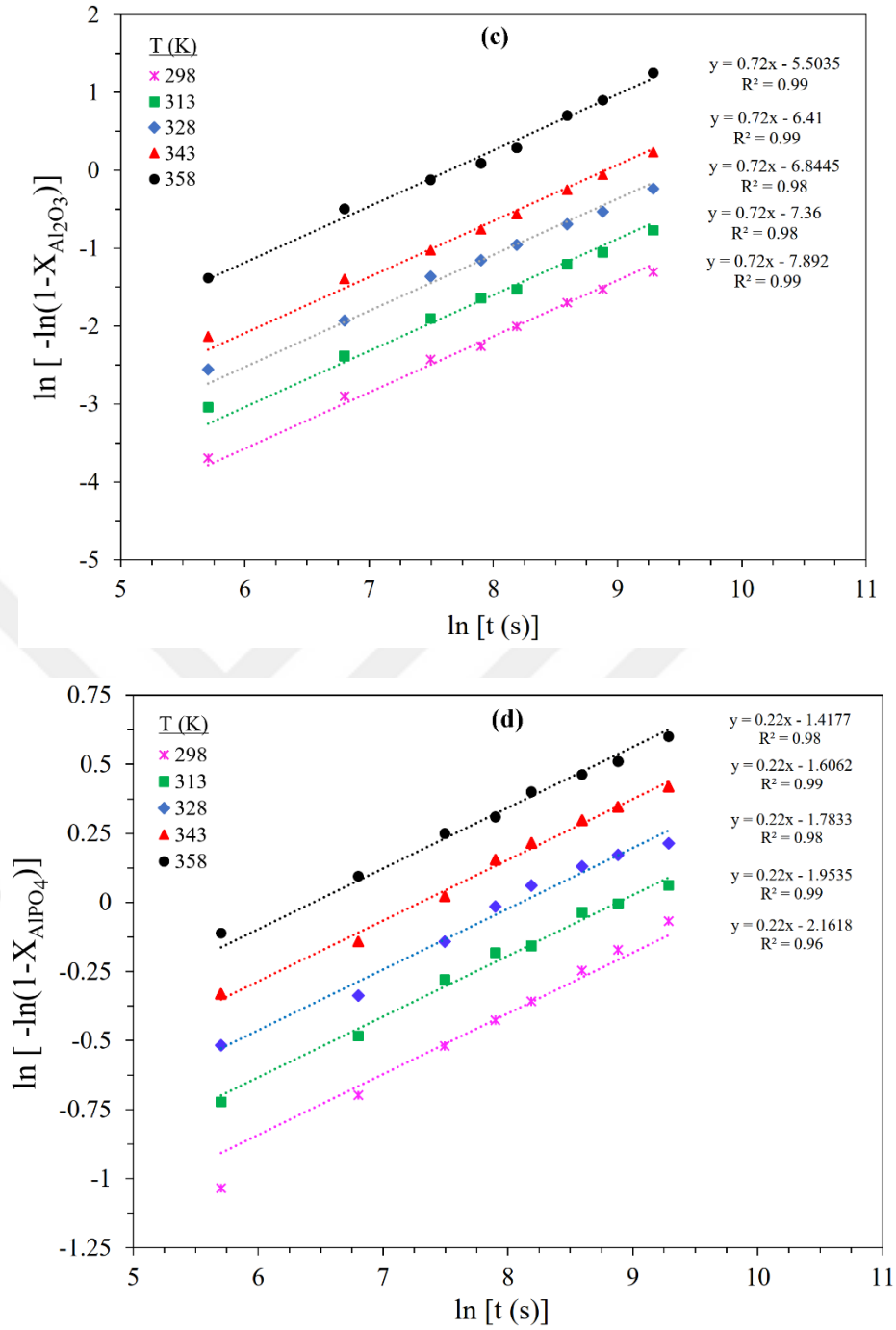
Eşitlik 5.4'te A_o pre-eksponansiyel faktör (mol^{-m} L^m s^{-1}), R gaz sabiti (J mol^{-1} K^{-1}), E görünür aktivasyon enerjisi (J mol^{-1}) ve T (K) mutlak sıcaklıktır [29].

5.3.1. Liç Reaksiyonlarının Kinetik İncelemesi

Eşitlik 5.1'de gösterilen hız bağıntısı k ve n kinetik parametrelerini içermektedir. Bu parametreler MoO_3, $NiMoO_4$, Al_2O_3 ve $AlPO_4$ bileşiklerinin HCl çözeltilerinde liçi ile elde deneysel sonuçlar kullanılarak çizilen fraksiyonel dönüşüm (X) - süre (t) diyagramlarının (Şekil 4.5a-d, 4.6a-d, 4.7a-d, 4.8a-d) yardımıyla hesaplanmaktadır. $[-\ln(1 - X_s)]^{1/n} = kt$ model bağıntısının doğal logaritması alınarak $\ln[-\ln(1 - X)] = n\ln k + n\ln t$ eşitliği elde edilmiştir. Hesaplanan $\ln[-\ln(1 - X)]$ ve $\ln t$ değerleri arasında çizilen grafiklerin (Şekil 5.1a-d) eğimlerinden n değerleri, $\ln t=0$'da paralel doğruların y eksenini kestiği noktalardan ise k değerleri hesaplanmıştır. Bütün konsantrasyon değerleri (0.5, 1.0, 1.5 ve 2.0 M) için $[-\ln(1 - X_s)]^{1/n} = kt$ grafikleri çizilmiştir. Tekrardan kaçınmak için sadece 2 M HCl konsantrasyonu için çizilen $\ln[-\ln(1 - X)] - \ln t$ grafikleri verilmiştir.

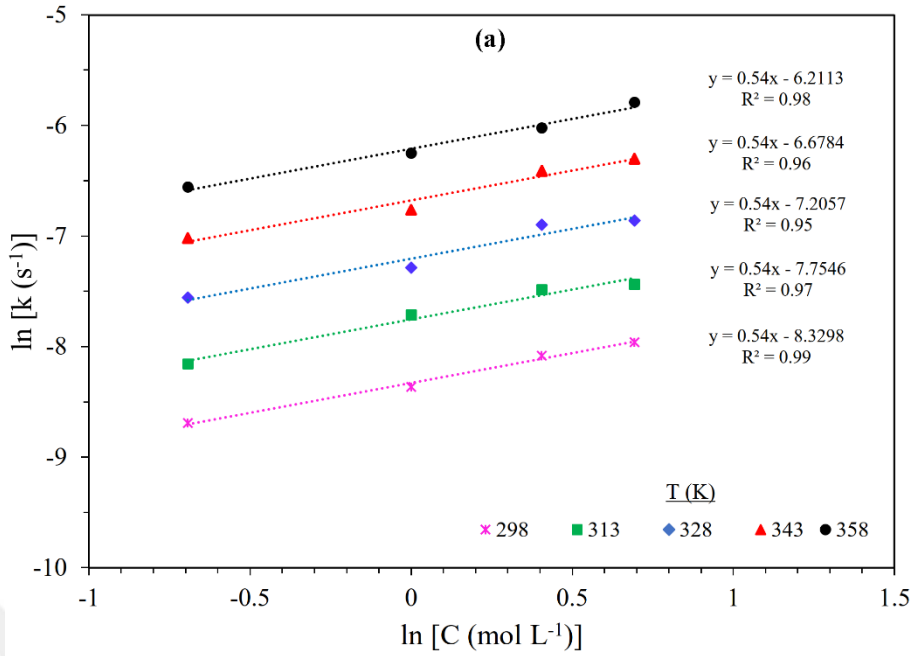

(a)
T (K)
298
313
328
343
358
y = 0.4x - 2.317
R² = 0.97
y = 0.4x - 2.52
R² = 0.98
y = 0.4x - 2.7444
R² = 0.99
y = 0.4x - 2.9753
R² = 0.98
y = 0.4x - 3.1842
R² = 0.97
ln [-ln(1-X_MoO3)]
ln [t (s)]

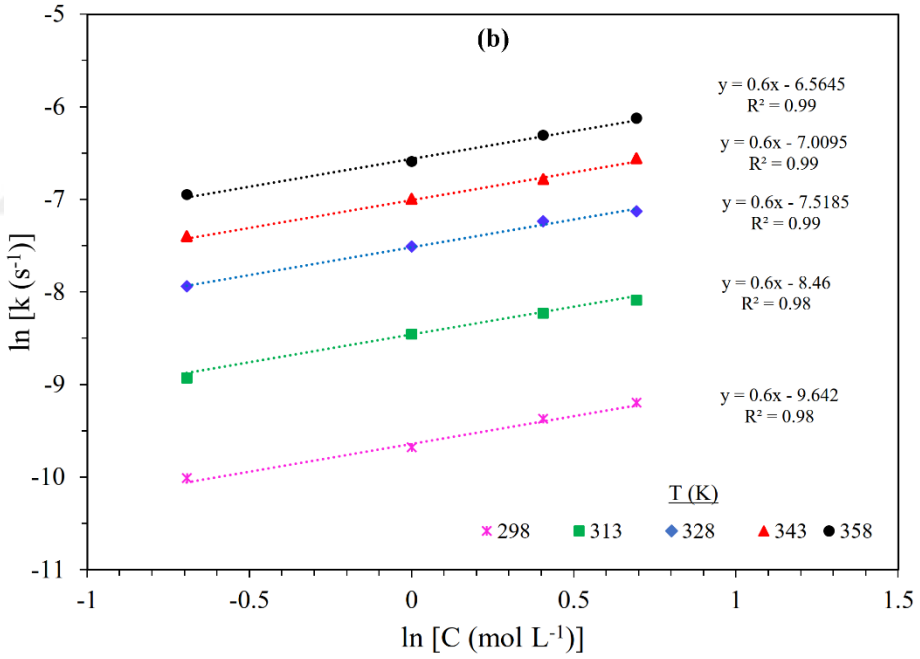

(b)
T (K)
298
313
328
343
358
y = 0.5x - 3.063
R² = 0.97
y = 0.5x - 3.279
R² = 0.97
y = 0.5x - 3.565
R² = 0.98
y = 0.5x - 4.045
R² = 0.98
y = 0.5x - 4.598
R² = 0.97
ln [-ln(1-X_NiMoO4)]
ln [t (s)]

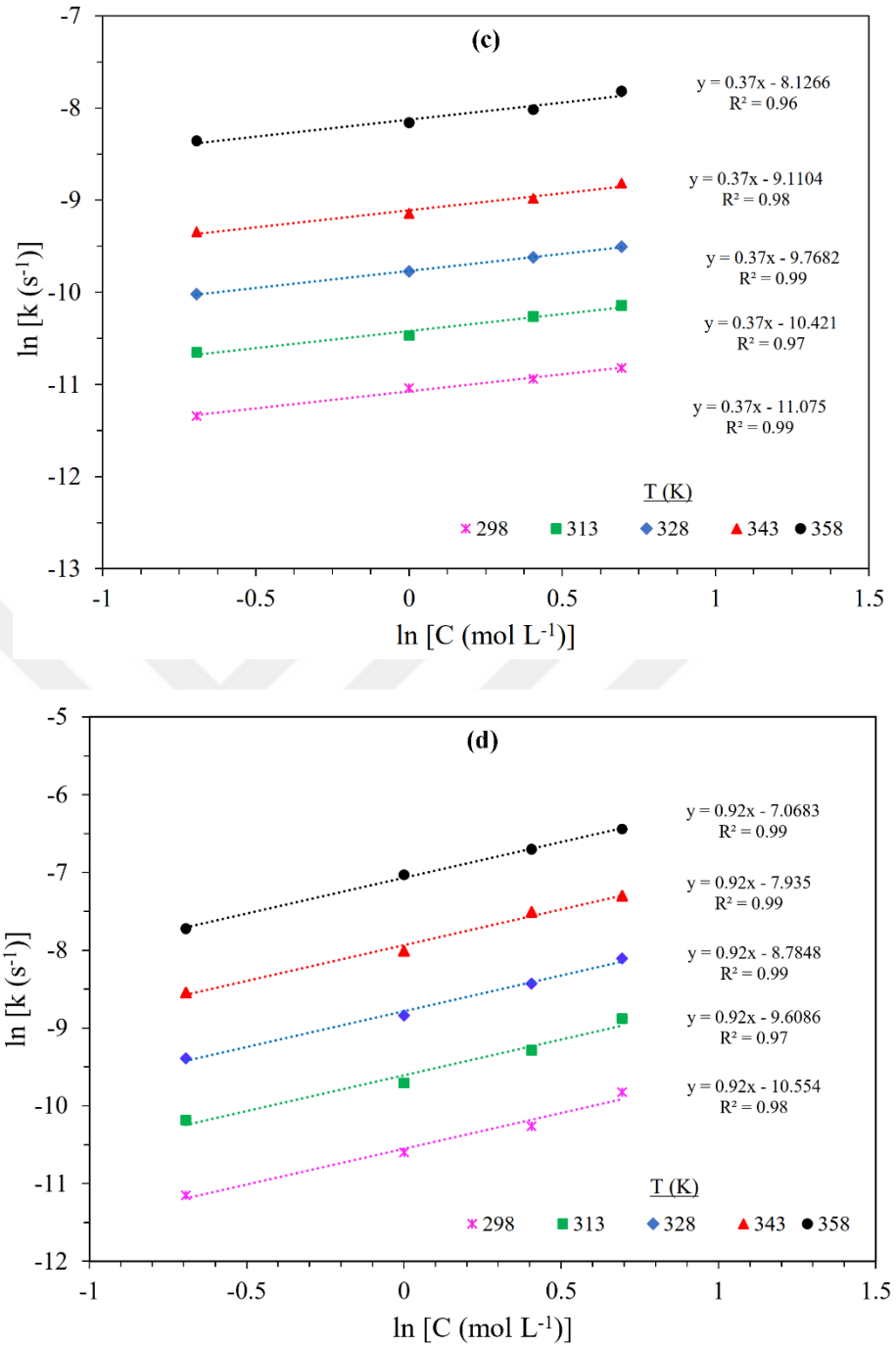


Şekil 5.1a-d: ln[–ln(1 – X)]-lnt grafikleri (C_{HCl} = 2M, T = 298, 313, 328, 343 ve 358 K) (a) MoO_3, (b) $NiMoO_4$, (c) Al_2O_3 ve (d) $AlPO_4$).

Toplam hız sabiti k, A, C_o ve m parametrelerini içermektedir. $k=AC_o^m$ (Eşitlik 5.3) bağıntısının doğal logaritmasının alınmasıyla lnk = lnA + mlnC bağıntısı elde edilmektedir. ln[–ln(1 – X)]-lnt grafikleri yardımıyla hesaplanan k değerleri ve liç deneylerinde kullanılan HCl çözeltilerinin konsantrasyonları (C_o) arasında çizilen grafiklerin (Şekil 5.2a-d) eğimlerinden liç reaksiyonlarına ait mertebe değerleri (m) ve doğruların lnC=0'da y eksenini kestiği noktalardan ise her bir sıcaklık için A değerleri hesaplanmıştır.


(a)
y = 0.54x - 6.2113
R² = 0.98
y = 0.54x - 6.6784
R² = 0.96
y = 0.54x - 7.2057
R² = 0.95
y = 0.54x - 7.7546
R² = 0.97
y = 0.54x - 8.3298
R² = 0.99
T (K)
298 313 328 343 358
ln [k (s-1)]
ln [C (mol L-1)]

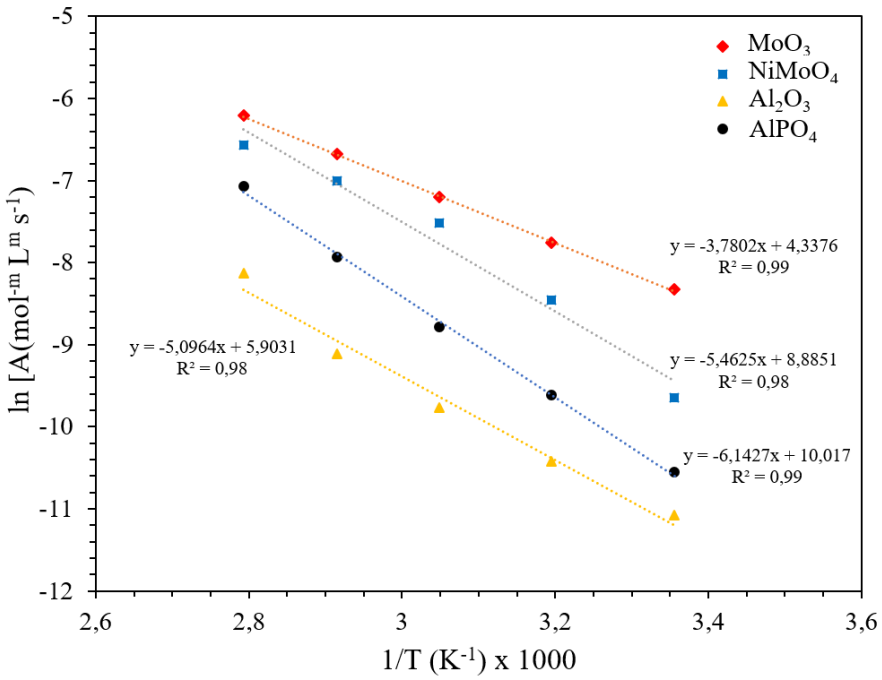

(b)
y = 0.6x - 6.5645
R² = 0.99
y = 0.6x - 7.0095
R² = 0.99
y = 0.6x - 7.5185
R² = 0.99
y = 0.6x - 8.46
R² = 0.98
y = 0.6x - 9.642
R² = 0.98
T (K)
298 313 328 343 358
ln [k (s-1)]
ln [C (mol L-1)]



Şekil 5.2a-d: lnk-lnC grafikleri ((a) MoO_3, (b) $NiMoO_4$, (c) Al_2O_3 ve (d) $AlPO_4$)

Şekil 5.2a-d'de gösterilen grafiklerin yardımıyla hesaplanan A değerleri ve deney sıcaklıklarının kullanılması ile A_o ve E değerleri hesaplanabilmektedir. Bunun için $A = A_o exp(-\frac{E}{RT})$ bağıntısının doğal logaritması alınarak $lnA = lnA_o - \frac{E}{RT}$ bağıntısı şeklinde düzenlenmiştir. Bu bağıntı kullanılarak deneylerde kullanılan faklı sıcaklık değerleri ile bu sıcaklıklara karşılık gelen A değerleri arasında grafik çizilmiştir (Şekil 5.3). Şekil 5.3'te gösterilen grafiklerin eğimlerinden MoO_3, $NiMoO_4$, Al_2O_3 ve $AlPO_4$ bileşiklerinin liç

reaksiyonları için görünür aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Doğruların 1/T=0'da y eksenini kestiği noktalardan ise her bir liç reaksiyonu için A_o değeri hesaplanmıştır.



Şekil 5.3: lnA-1/T diyagramları.

Tablo 5.2: MoO_3, $NiMoO_4$, Al_2O_3 ve $AlPO_4$ bileşiklerinin HCl çözeltisindeki liç reaksiyonları için hesaplanan kinetik parametreler.

Parametre	MoO_3	$NiMoO_4$	Al_2O_3	$AlPO_4$
n	0.40	0.50	0.72	0.22
m	0.54	0.6	0.37	0.92
A_o ($mol^{-m} L^m s^{-1}$)	76.52	$7.224x10^3$	$3.662x10^5$	$2.24x10^3$
E ($kJ\ mol^{-1}$)	31.43	45.42	42.37	51.07

Ni-Mo HDS katalizörünün HCl çözeltilerinde liçi ile gerçekleştirilen deneylerden elde edilen veriler yardımıyla çizilen grafiklerden (Şekil 5.1a-d, Şekil 5.2a-d ve Şekil 5.3) hesaplanan kinetik parametreler Tablo 5.2'de gösterilmiştir. Bu parametrelerin Eşitlik 5.2'de yerine konmasıyla liç reaksiyonlarının herhangi bir anında MoO_3, $NiMoO_4$, Al_2O_3 ve $AlPO_4$ bileşiklerinin fraksiyonel dönüşümlerini veren model kinetik eşitlik (Eşitlik 5.5) elde edilmiştir.

$$[-\ln(1 - X)]^{1/n} = A_o C_o^m \exp(-\frac{E}{RT})t \qquad (5.5)$$

Eşitlik 5.5'in fraksiyonel dönüşümün zamanın fonksiyonu olarak verecek şekilde düzenlenmesi sonuç model kinetik eşitlik (Eşitlik 5.6) elde edilmiştir.

$$X=1-\exp\left[-A_o C_o^m \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) t\right]^n \qquad (5.6)$$

Hesaplanan kinetik parametrelerin Eşitlik 5.6'da kullanılmasıyla her bir bileşik için model kinetik eşitlikler türetilmiştir (5.7-5.10)

$$X_{MoO_3}=1 - \exp\left[-76.52C_o^{0.54}\exp\left(-\frac{31429}{8.314\,T}\right)t\right]^{0.40} \quad (5.7)$$

$$X_{NiMoO_4}=1 - \exp\left[-7.224x10^{3}C_o^{0.6}\exp\left(-\frac{45415}{8.314\,T}\right)t\right]^{0.50} \quad (5.8)$$

$$X_{Al_2O_3}=1 - \exp\left[-3.662x10^{2}C_o^{0.37}\exp\left(-\frac{42371}{8.314\,T}\right)t\right]^{0.72} \quad (5.9)$$

$$X_{AlPO_4} = 1 - \exp\left[-2.240x10^{4}C_o^{0.92}\exp\left(-\frac{51070}{8.314\,T}\right)t\right]^{0.22} \quad (5.10)$$

MoO_3, $NiMoO_4$, Al_2O_3 ve $AlPO_4$ bileşiklerine ait fraksiyonel dönüşüm - süre grafikleri ve türetilen Model kinetik eşitlikler ile çizilen grafikler Şekil 4.5a-d, 4.6a-d, 4.7a-d ve 4.8a-d'de gösterilmiştir. Model kinetik eşitlik ve deneysel sonuçların uyum içinde olduğu görülmektedir.

Tablo 5.3: Ni ve/veya Mo içeren katalizörlerin liç kinetiği ile ilgili yapılan çalışmalarda hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri

Katalizör	Çözelti	Element	Aktivasyon enerjisi (kJ mol^{-1})	Referans
HDS	$H_2C_2O_4 + H_2O_2$	Mo	31	[24]
		Ni	36	
		V	30	
		Al	57	
Ni-Al_2O_3	HCl	Ni	17	[52]
Ni	H_2SO_4	Ni	65.1-56.7	[53]
NiO/Al_2O_3	H_2SO_4	Ni	16.6	[54]
HDS	HNO_3	Ni	83.4	[55]
HDS	H_2SO_4	Ni	41.1	[56]
HDS	H_2SO_4	Ni	62.8	[57]
HDS	$C_6H_80_7$	Mo	31.6	[58]
Ni-Mo HDS	H_2SO_4	MoO_3	24.02	[59]
		$NiMoO_4$	41.74	
		Al_2O_3	57.8	
		$AlPO_4$	42.32	
Ni-Mo HDS	HCl	MoO_3	31.43	Bu tez çalışması
		$NiMoO_4$	45.42	
		Al_2O_3	42.37	
		$AlPO_4$	51.07	

Ni ve/veya Mo içeren katalizörlerin liç kinetiği ile ilgili yapılan çalışmalar Tablo 5.3'te gösterilmiştir. Kullanılan liç çözeltisi, katalizör tane boyutu ve uygulanan ön işlemlere bağlı olarak farklı kinetik modeller önerilmiş ve hesaplanan görünür aktivasyon enerjisi değerleri farklılık göstermiştir. Aynı katalizör türü ve boyut dağılıma sahip olan Ni-Mo HDS katalizörün kullanıldığı çalışmada [59], hesaplanan görünür aktivasyon enerjisi değerleri MoO_3, $NiMoO_4$, Al_2O_3 ve $AlPO_4$ bileşikleri için sırasıyla 24.02, 41.74, 57.80 ve 42.32 kJ mol^{-1} olarak hesaplanmıştır. Bu çalışmada hesaplanan değerler ise sırasıyla 31.43, 45.42, 42.37 ve 51.07 kJ mol^{-1} olmuştur. Diğer çalışmalarda görünür aktivasyon enerjisi değerleri Ni için 16.6 ile 83.4 kJ mol^{-1} arasında, Mo için 31 ve 31.6 kJ mol^{-1} ve Al için 57 kJ mol^{-1} olarak hesaplanmıştır. Bu çalışmada hesaplanan görünür aktivasyon enerjisi değerlerinin literatürde yapılan çalışmalarda hesaplanan değerlerle uyum içinde oluğu görülmektedir.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Liç deneyleri öncesinde kullanılmış Ni-Mo HDS katalizörünün içerdiği kükürt ve diğer uçucu bileşiklerin katalizörün yapısından uzaklaştırılması liç deneylerinin en önemli adımlarından birini oluşturmaktadır. Hava atmosferinde 773 K sıcaklıkta 4 saat yapılan kavurma sonucunda katalizörün yapısında bulunan uçucu bileşiklerin tamamına yakını uzaklaşılmıştır. Kullanılmış ham katalizördeki uçucu madde miktarı toplam ağırlıkça % 25.71'den % 0.005'e düşürülmüştür. Ayrıca XRD analizi oksitleyici kavurma şartlarında MoO_3, $NiMoO_4$, Al_2O_3 ve $AlPO_4$ bileşiklerinin oluştuğunu, liç deneylerinin uygulandığı şartlarda çözünmesi zor veya imkansız fazların oluşmadığını göstermiştir.

Karıştırma hızının kavurma sonrası elde edilen Ni-Mo HDS katalizörünün çözünme hızı üzerine etkisinin belirlendiği liç deneyleri 200, 250 ve 300 dak^{-1} karıştırma hızlarında gerçekleştirilmiş olup artan karıştırma hızı ile birlikte 180 dakikalık deney sonucunda sırasıyla MoO_3'in % 93, 96 ve 98'i çözeltiye geçmiştir. 300 dak^{-1}'in üzerindeki karıştırma hızlarında vorteks oluştuğundan en uygun karıştırma hızının 300 dak^{-1} olduğu belirlenmiştir.

Tane boyunun Ni-Mo HDS katalizörünün HCl çözeltilerinde çözünme hızına etkisini belirlemek için öğütülmüş ve öğütülmemiş iki farklı numunenin kullanıldığı deneyler öğütmenin katalizörün çözünme hızı üzerine başlangıçta etkisi olsa da 60 dakikalık sürenin sonunda önemli farkın olmadığını göstermiştir. 180 dakikalık liç deneyi sonunda öğütülmüş katalizördeki MoO_3'in % 98.5'i çözünürken öğütülmemiş katalizör ile gerçekleştirilen deneyde MoO_3'in % 98'i çözünmüştür.

Ni-Mo HDS katalizöründe bulunan MoO_3'in çözünmesine HCl konsantrasyonunun yüksek sıcaklıklarda önemli etkisi olmazken (yaklaşık % 5) düşük sıcaklıklarda HCl konsantrasyonunun 0.5 M'dan 2 M'a çıkması % 10-13 civarında artışa neden olmuştur. Artan sıcaklıkla birlikte çözünen MoO_3 oranında % 23.5 - 30 arasında artış meydana gelmiştir.

$NiMoO_4$'ın çözünme davranışı MoO_3'e benzemektedir. Yüksek sıcaklıklarda $NiMoO_4$'ın çözünmesine HCl konsantrasyonunun artışı % 6-8 civarında etki ederken düşük sıcaklıklarda bu etki % 15-30 arasında olmaktadır. Sıcaklık artışı ile birlikte çözünen $NiMoO_4$ miktarında

artış görülmektedir. Özellikle düşük HCl konsantrasyonlarında sıcaklık artışının etkisi çok daha fazladır. 2 M HCl çözeltisinin kullanılması % 47'lik artışa neden olurken 0.5 M HCl çözeltisinin kullanılması bu artış miktarını % 81'e çıkarmaktadır.

HCl konsantrasyonun 0.5 M'dan 2 M'a çıkması Al_2O_3'in çözünmesine üzerine etkisi % 17-41 arasında değişmektedir. Diğer taraftan sıcaklık artışı ile birlikte çözünen Al_2O_3 oranında bütün HCl konsantrasyonu değerlerinde yaklaşık % 300 civarında artış olmaktadır. Ni-Mo HDS katalizörünün içerdiği bileşiklerden çözünürlüğü sıcaklık artışından en çok etkilenen bileşiğin Al_2O_3 olduğu tespit edilmiştir.

HCl konsantrasyonunun $AlPO_4$ bileşiğinin çözünmesi üzerine düşük sıcaklıklarda daha etkili olduğu belirlenmiştir. 298 K'de HCl konsantrasyonun 0.5 M'dan 2 M'a artması $AlPO_4$'ın fraksiyonel dönüşümünde % 24.5 artışa neden olurken, bu artış 373 K'de % 12 olmuştur. Sıcaklık artışı $AlPO_4$'ın fraksiyonel dönüşümünde bütün HCl çözeltisi konsantrasyonları için % 50 civarında artışa neden olmaktadır.

Liç deneylerinden elde edilen verilerden MoO_3, $NiMoO_4$, Al_2O_3 ve $AlPO_4$ bileşiklerinin HCl çözeltilerinde çözünmesini açıklamak için en uygun kinetik modelin Avrami Kinetik Model'i olduğu bulunmuştur. MoO_3, $NiMoO_4$, Al_2O_3 ve $AlPO_4$ bileşiklerinin HCl çözeltilerindeki liç reaksiyonlarına ait görünür aktivasyon enerjileri sırasıyla 31.43, 45.42, 42.37 ve 51.07 $kJmol^{-1}$ hesaplanmıştır. Hesaplanan kinetik parametrelerin (n, m, A_o ve E) Avrami Kinetik Model'inde kullanılması ile zaman bağlı olarak MoO_3, $NiMoO_4$, Al_2O_3 ve $AlPO_4$ bileşiklerinin fraksiyonel dönüşümünü veren Model Kinetik Bağıntılar türetilmiştir.

Bu çalışmada kavrulmuş Ni-Mo HDS katalizöründe bulunan MoO_3, $NiMoO_4$, Al_2O_3 ve $AlPO_4$ bileşiklerinin HCl içeren çözeltilerde liçi detaylı şekilde incelenmiş ve liç reaksiyonlarına ait kinetik modeller türetilmiştir. Elde edilen liç çözeltileri Mo, Ni, Al ve P iyonlarını içeren çözeltiler içermektedir. Bu çözeltilerden değerli metallerin kazanılması bu çalışmanın devamını oluşturabilir. Bunun için kullanılabilecek en uygun yöntemlerden biri solvent ekstraksiyonu yöntemidir. Bu yöntemle Mo ve Ni liç çözeltisinden ayrılabilir ve saf halde edilebilir. Al ise uygun pH değerinde çöktürülüp liç çözeltisinden ayrılabilir.

KAYNAKLAR

[1] Akcil, A., Vegliò, F., Ferella, F., Okudan, M.D., Tuncuk, A., 2015, A review of metal recovery from spent petroleum catalysts and ash, *Waste management (New York, N.Y.)*, 45, 420-433.

[2] 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, 1-9.

[3] Ahmed, H.S., Menoufy, M.F., 2012, *New trends in hydroprocessing spent catalysts utilization*, Petrochemicals, In: Patel, V. (ed), 12, Intech open, ISBN: 978-953-51-0411-7, 249-258.

[4] 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, 859-873.

[5] Shafiq, I., Shafique, S., Akhter, P., Yang, W., Hussain, M., 2020, Recent developments in alumina supported hydrodesulfurization catalysts for the production of sulfur-free refinery products: A technical review, *Catalysis reviews*, 64, 1-86.

[6] Rose, D., 2015, Design parameters for a Hydro desulfurization (HDS) unit for petroleum naphtha at 3500 barrels per day, *World scientific news*, 3, 99-111.

[7] Ibrahim, M.H., Hayyan, M., Hashim, M.A., Hayyan, A., 2017, The role of ionic liquids in desulfurization of fuels: A review, *Renewable and sustainable energy reviews*, 76, 1534-1549.

[8] Schuit, G.C.A., Gates, B.C., 1973, Chemistry and engineering of catalytic hydrodesulfurization, *AIChE journal*, 19, 417-438.

[9] Marafi, M., Stanislaus, A., Furimsky, E., 2017, *Handbook of Spent Hydroprocessing Catalysts*, Second Ed, Elsevier Inc., Amsterdam Oxford Cambridge, ISBN: 978-0-444-63881-6.

[10] Srivastava, R.R., Mittal, N.K., Padh, B., Reddy, B.R., 2012, Removal of tungsten and other impurities from spent HDS catalyst leach liquor by an adsorption route, *Hydrometallurgy*, 127-128, 77-83.

[11] Pinto, I.S.S., Soares, H.M.V.M., 2012, Selective leaching of molybdenum from spent hydrodesulphurisation catalysts using ultrasound and microwave methods, *Hydrometallurgy*, 129-130, 19-25.

[12] 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.

[13] Pinto, I.S.S., Soares, H.M.V.M., 2013, Microwave-assisted selective leaching of nickel from spent hydrodesulphurization catalyst: A comparative study between sulphuric and organic acids, *Hydrometallurgy*, 140, 20-27.

[14] Nguyen, T.H., Lee, M.S., 2014, Recovery of molybdenum and vanadium with high purity from sulfuric acid leach solution of spent hydrodesulfurization catalysts by ion exchange, *Hydrometallurgy*, 147-148, 142-147.

[15] Erust, C., Akcil, A., Bedelova, Z., Anarbekov, K., Baikonurova, A., Tuncuk, A., 2016, Recovery of vanadium from spent catalysts of sulfuric acid plant by using inorganic and organic acids: laboratory and semi-pilot tests, *Waste management*, 49, 455-461.

[16] Huang, S., Zhao, Z., Chen, X., Li, F., 2014, Alkali extraction of valuable metals from spent Mo–Ni/Al_2O_3 catalyst, *International journal of refractory metals and hard Materials*, 46, 109-116.

[17] Kar, B.B., Datta, P., Misra, V.N., 2004, Spent catalyst: secondary source for molybdenum recovery, *Hydrometallurgy*, 72, 87-92.

[18] Siemens, R.E., Jong, B.W., Russell, J.H., 1986, Potential of spent catalysts as a source of critical metals, *Conservation & recycling*, 9, 189-196.

[19] Lai, Y.C., Lee, W.J., Huang, K.L., Wu, C.M., 2008, Metal recovery from spent hydrodesulfurization catalysts using a combined acid-leaching and electrolysis process, *Journal of hazardous materials*, 154, 588-594.

[20] Rabah, M.A., Hewaidy, I.F., Farghaly, F.E., 1997, Recovery of molybdenum and cobalt powders from spent hydrogenation catalyst, *Powder metallurgy*, 40, 283-288.

[21] Mulak, W., Szymczycha, M., Lesniewicz, A., Zyrnicki, W., 2006, Preliminary results of metals leaching from a spent hydrodesulphurization (HDS) catalyst, *Physicochemical problems of mineral processing*, 40, 69-76.

[22] Marafi, M., Stanislaus, A., Mumford, C.J., Fahim, M., 1989, Regeneration of spent hydroprocessing catalysts: metals removal, *Applied catalysis*, 47, 85-96.

[23] Marafi, M., Stanislaus, A., Absi-Halabi, M., 1994, Heavy oil hydrotreating catalyst rejuvenation by leaching of foulant metals with ferric nitrate-organic acid mixed reagents, *Applied catalysis b: environmental*, 4, 19-27.

[24] Szymczycha-Madeja, A., 2011, Kinetics of Mo, Ni, V and Al leaching from a spent hydrodesulphurization catalyst in a solution containing oxalic acid and hydrogen peroxide, *Journal of hazardous materials*, 186, 2157-2161.

[25] Park, K.H., Reddy, B.R., Mohapatra, D., Nam, C.W., 2006, Hydrometallurgical processing and recovery of molybdenum trioxide from spent catalyst, *International journal of mineral processing*, 80, 261-265.

[26] Villarreal, M.S., Kharisov, B.I., Torres-Martinez, L.M., Elizondo, V.N., 1999, Recovery of vanadium and molybdenum from spent petroleum catalyst of PEMEX, *Industrial and engineering chemistry research*, 38, 4624-4628.

[27] Park, K.H., Mohapatra, D., Nam, C.W., 2007, Two stage leaching of activated spent HDS catalyst and solvent extraction of aluminium using organo-phosphinic extractant, Cyanex 272, *Journal of hazardous materials*, 148, 287-295.

[28] 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, 310-317.

[29] de Lima, T.S., Campos, P.C., Afonso, J.C., 2005, Metals recovery from spent hydrotreatment catalysts in a fluoride-bearing medium, *Hydrometallurgy*, 80, 211-219.

[30] Kar, B.B., Murthy, B.V.R., Misra, V.N., 2005, Extraction of molybdenum from spent catalyst by salt-roasting, *International journal of mineral processing*, 76, 143-147.

[31] Sun, D.D., Tay, J.H., Cheong, H.K., Leung, D.L.K., Qian, G.R., 2001, Recovery of heavy metals and stabilization of spent hydrotreating catalyst using a glass–ceramic matrix, *Journal of hazardous materials*, 87, 213-223.

[32] Chen, Y., Feng, Q., Shao, Y., Zhang, G., Ou, L., Lu, Y., 2006, Investigations on the extraction of molybdenum and vanadium from ammonia leaching residue of spent catalyst, *International Journal of mineral processing*, 79, 42-48.

[33] Busnardo, R.G., Busnardo, N.G., Salvato, G.N., Afonso, J.C., 2007, Processing of spent NiMo and $CoMo/Al_2O_3$ catalysts via fusion with $KHSO_4$, *Journal of hazardous materials*, 139, 391-398.

[34] Habashi, F., 1997, Handbook of extractive metallurgy, *Handbook of extractive metallurgy, Vol.2*, 1, 737-752.

[35] Eroğlu, G., Akgök, Y.Z., 2018, *Dünyada ve Türkiye'de Nikel,* https://www.mta.gov.tr/v3.0/sayfalar/bilgi-merkezi/maden-serisi/img/Nikel.pdf, [Ziyaret tarihi: 15 Mart 2022].

[36] https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2022/mcs2022-nickel.pdf, [Ziyaret tarihi: 15 Mart: 2022].

[37] https://nickelinstitute.org/en/about-nickel-and-its-applications/, [Ziyaret tarihi: 15 Mart 2022].

[38] Habashi, F., *Handbook of extractive metallurgy volume 3*, 1997, Wiley VCH, Weinheim Chichester New York Toronto Brisbane Singapore, ISBN: 3-527-28792-2.

[39] https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2022/mcs2022-molybdenum.pdf, [Ziyaret tarihi: 15 Mart 2022].

[40] https://www.imoa.info/molybdenum-uses/molybdenum-uses.php, [Ziyaret tarihi: 15 Mart 2022].

[41] https://www.mta.gov.tr/v3.0/metalik-madenler/molibden, [Ziyaret tarihi: 15 Mart 2022].

[42] Free, M.L., 2014, Hydrometallurgy: Fundamentals and applications, *Hydrometallurgy: Fundamentals and applications*, 1-432.

[43] Levenspiel, O., 1999, *Chemical reaction engineering*, Third ed., John Wiley & Sons, New York Chichester Weinheim Brisbane Singapore Toronto, ISBN: 978-0471254249.

[44] Faraji, F., Alizadeh, A., Rashchi, F., Mostoufi, N., 2022, Kinetics of leaching: A review, *Reviews in chemical engineering*, 38, 113-148.

[45] Sohn, H.Y., 2019, Review of fluid-solid reaction analysis-part 1: single nonporous reactant solid, *The Canadian journal of chemical engineering*, 97, 2061-2067.

[46] Sohn, H.Y., 2019, Review of fluid-solid reaction analysis-part 2: single porous reactant solid, *The Canadian journal of chemical engineering*, 97, 2068-2076.

[47] Zoraga, M., Ilhan, S., Kalpakli, A.O., 2020, Leaching kinetics of electric arc furnace dust in nitric acid solutions, *International journal of chemical kinetics*, 52, 933-942.

[48] Kahruman, C., Yusufoglu, I., 2006, Leaching kinetics of synthetic $CaWO_4$ in HCl solutions containing H_3PO_4 as chelating agent, *Hydrometallurgy*, 81, 182-189.

[49] Akgun, D., 2021, *Kullanılmış Ni-Mo hidrodesülfürizasyon katalizörünün H_2SO_4 içeren çözeltilerde çözünme davranışının incelenmesi,* Yüksek lisans tezi, İstanbul Üniversitesi - Cerrahpaşa Lisansüstü Eğitim Enstitüsü.

[50] Dickinson, C.F., Heal, G.R., 1999, Solid-liquid diffusion controlled rate equations, *Thermochimica acta*, 340-341, 89-103.

[51] Li, Q., Liu, Z., Liu, Q., 2014, Kinetics of vanadium leaching from a spent industrial V_2O_5/TiO_2 catalyst by sulfuric acid, *Industrial and engineering chemistry research*, 53, 2956-2962.

[52] Parhi, P.K., Park, K.H., Senanayake, G., 2013, A kinetic study on hydrochloric acid leaching of nickel from Ni-Al_2O_3 spent catalyst, *Journal of industrial and engineering chemistry*, 19, 589-594.

[53] Nazemi, M.K., Rashchi, F., Mostoufi, N., 2011, A new approach for identifying the rate controlling step applied to the leaching of nickel from spent catalyst, *International journal of mineral processing*, 100, 21-26.

[54] Mulak, W., Miazga, B., Szymczycha, A., 2005, Kinetics of nickel leaching from spent catalyst in sulphuric acid solution, *International journal of mineral processing*, 77, 231-235.

[55] Sheik, A.R., Ghosh, M.K., Sanjay, K., Subbaiah, T., Mishra, B.K., 2013, Dissolution kinetics of nickel from spent catalyst in nitric acid medium, *Journal of the Taiwan institute of chemical engineers*, 44, 34-39.

[56] Abdel-Aal, E.A., Rashad, M.M., 2004, Kinetic study on the leaching of spent nickel oxide catalyst with sulfuric acid, *Hydrometallurgy*, 74, 189-194.

[57] Sahu, K.K., Agarwal, A., Pandey, B.D., 2005, Nickel recovery from spent nickel catalyst, *Waste management and research*, 23, 148-154.

[58] Rezki, A.S., Sumardi, S., Astuti, W., Made Bendiyasa, I., Petrus, H.T.B.M., 2021, Molybdenum extraction from spent catalyst using citric acid: characteristic and kinetics study, *IOP conference series: earth and environmental science*, 830, 012020.

[59] Ilhan, S., Akgün, D., 2021, Leaching Kinetics of Mo, Ni, and Al Oxides from Spent Nickel-Molybdenum Hydrodesulfurization Catalyst in H_2SO_4 Solution, *Journal of sustainable metallurgy*, 7, 470-480.

İNTİHAL RAPORU İLK SAYFASI

Berna GÜMÜŞ ASLAN Yüksek Lisans Tezi

ORİJİNALLİK RAPORU

%10	%8	%3	%3
BENZERLİK ENDEKSİ	İNTERNET KAYNAKLARI	YAYINLAR	ÖĞRENCİ ÖDEVLERİ

BİRİNCİL KAYNAKLAR

1	Submitted to The Scientific & Technological Research Council of Turkey (TUBITAK) Öğrenci Ödevi	%2
2	acikbilim.yok.gov.tr İnternet Kaynağı	%1
3	hasatdergisi.com İnternet Kaynağı	%1
4	nek.istanbul.edu.tr:4444 İnternet Kaynağı	%1
5	Sedat Ilhan, Doğukan Akgün. "Leaching Kinetics of Mo, Ni, and Al Oxides from Spent Nickel–Molybdenum Hydrodesulfurization Catalyst in H2SO4 Solution", Journal of Sustainable Metallurgy, 2021 Yayın	%1
6	acikerisim.nevsehir.edu.tr İnternet Kaynağı	%1
7	www.scribd.com İnternet Kaynağı	<%1

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	
Doğum Tarihi	
Uyruğu	
E-Posta Adresi	
Web Adresi	

Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	
Fakülte	
Bölümü	
Mezuniyet Yılı	
Makale ve Bildiriler	