T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KULLANILMIŞ Ni-Mo HİDRODESÜLFÜRİZASYON KATALİZÖRÜNÜN H_2SO_4 İÇEREN ÇÖZELTİLERDE ÇÖZÜNME DAVRANIŞININ İNCELENMESİ

Doğukan AKGÜN

DANIŞMAN
Doç. Dr. Sedat İLHAN

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı

İSTANBUL-2021

Bu çalışma, 1.12.2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Doç. Dr. Sedat İLHAN(Danışman)
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Doç. Dr. Mehmet Şeref SÖNMEZ
İstanbul Teknik Üniversitesi
Kimya – Metalurji Fakültesi

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

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

Bu tez, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin FYL-2018-32245 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Doğal kaynaklarımız, dünya nüfusunun artması ve tüketim alışkanlıklarının değişmesi nedeni ile her geçen gün azalmaktadır. Bu nedenle malzeme tüketimini azaltmak, değerlendirilebilir nitelikli atıkları geri dönüştürmek sureti ile doğal kaynakların verimli olarak kullanılması gerekmektedir. Tez çalışmamda da kullanılmış katalizörden değerli metallerin geri kazanımını çalışmış bulunmaktayım.

Bu zorlu süreçte her türlü engin bilgi birikimiyle yol gösterici ve çözüm odaklı tavrıyla yardımını esirgemeyen saygıdeğer danışman hocam Doç. Dr. Sedat İLHAN' a minnet ve şükranlarımı sunarım.

Desteklerinden ötürü sayın Dr. Öğr. Üyesi Ahmet Orkun KALPAKLI hocama, sevgili dostlarım Araş. Gör. Cemal ASLAN ve Araş. Gör. Elif GÜLOĞLU' na ve tez çalışmam süresince yol gösterici tavırlarıyla bana yardımcı olan diğer hocalarıma teşekkürü borç bilirim.

Tez çalışmam sürecince uçuş programımı düzenleyen saygıdeğer THY A.O yöneticilerine ve ekip planlama başkanlığına teşekkür ederim.

Beni bugünlere getiren sevgili babam İbrahim AKGÜN, annem Nuran AKGÜN, kardeşim Taylan AKGÜN, canım eşim Tülay AKGÜN ve biricik kızım Arya AKGÜN' e minnet duygularımı ifade etmek isterim.

Aralık 2021 Doğukan AKGÜN

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ ..... **v**
İÇİNDEKİLER ..... **vi**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **viii**
TABLO LİSTESİ ..... **ix**
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ ..... **x**
ÖZET ..... **xi**
SUMMARY ..... **xiii**
1. GİRİŞ **1**
2. GENEL KISIMLAR **3**
2.1. HİDRODESÜLFÜRİZASYON 3
2.2. HİDRODESÜLFÜRİZASYON KATALİZÖRLERİ 3
2.3. HDS KATALİZÖRLERİNİN GERİ DÖNÜŞÜM PROSESLERİ 4
2.3.1. Asit Liçi 4
2.3.2. Kostik Liçi 6
2.3.3. Ergitme 8
2.3.4. Tuz İle Kavurma-Liç ve Tuz Liçi 10
2.3.5. Oksitleyici Kavurma-NaCl/Su Buharı Kavurma 10
2.3.6. Sodyum Karbonat İle Kavurma ve Suda Liç 11
2.3.7. Doğrudan Sodyum Karbonat İle Liç 11
2.4. LİTERATÜRDE KONU İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR 12
3. MALZEME VE YÖNTEM **15**
3.1. NUMUNE HAZIRLAMA 15
3.2. LİÇ DENEYLERİ 15
3.3. X-IŞINI FLUORESANS SPEKTROMETRESİ (XRF) ANALİZİ 17
3.4. X-IŞINLARI TOZ DİFRAKSİYON (XRD) ANALİZLERİ 17
3.5. KARBON-HİDROJEN-AZOT-KÜKÜRT (CHNS) ANALİZİ 17
3.6. TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU (SEM)-ENERJİ DAĞILIM SPEKTROMETRESİ (EDS) ANALİZLERİ 17
4. BULGULAR **18**

4.1. KULLANILMIŞ Nİ-MO HDS KATALİZÖRÜNÜN KARAKTERİZASYONU 18
4.2. KAVRULMUŞ Nİ-MO HDS KATALİZÖRÜNÜN H_2SO_4 İÇEREN ÇÖZELTİLERDE LİÇİ 20
4.2.1. Öğütmenin Kavrulmuş Ni-Mo HDS Katalizörünün H_2SO_4 İçeren Çözeltilerde Liç Hızına Etkisi 20
4.2.2. Karıştırma Hızının Kavrulmuş Ni-Mo HDS Katalizörünün Liç Hızına Etkisi 21
4.2.3. Sıcaklık ve H_2SO_4 Konsantrasyonunun Kavrulmuş Ni-Mo HDS Katalizörünün Liç Hızına Etkisi 22
5. TARTIŞMA VE SONUÇ 31
5.1. KULLANILMIŞ Nİ-MO HDS KATALİZÖRÜNÜN KARAKTERİZASYONU 31
5.2. KAVRULMUŞ Nİ-MO HDS KATALİZÖRÜNÜN H_2SO_4 İÇEREN ÇÖZELTİLERDE LİÇİ 32
5.2.1. Öğütmenin Kavrulmuş Ni-Mo HDS Katalizörünün H_2SO_4 İçeren Çözeltilerde Liç Hızına Etkisi 32
5.2.2. Karıştırma Hızının Kavrulmuş Ni-Mo HDS Katalizörünün Liç Hızına Etkisi 32
5.2.3. Sıcaklık ve H_2SO_4 Konsantrasyonunun Kavrulmuş Ni-Mo HDS Katalizörünün Liç Hızına Etkisi 32
5.3. LİÇ KİNETİĞİ 33
5.3.1. Liç Reaksiyonlarının Kinetik İncelemesi 35
5.4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 42
KAYNAKLAR 44

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Metrex prosesinin akım şeması. 5

Şekil 2.2: HDS katalizörlerin liçide kostik kullanılan metalurjik prosesler.....7

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).....16

Şekil 4.1: Kavurma işlemi uygulanan Ni-Mo HDS katalizörünün XRD analizi. 18

Şekil 4.2: Kavurma işlemi sonucu elde edilen Ni-Mo HDS katalizörünün SEM (a) ve EDS (b) analizi sonuçları.....19

Şekil 4.3: Öğütmenin MoO_3 bileşiğinin liç hızına etkisi 21

Şekil 4.4: Karıştırma hızının MoO_3 bileşiğinin liç hızına etkisi 21

Şekil 4.5: Farklı sıcaklık ve H_2SO_4 konsantrasyonları için XMoO3-t diyagramları [0.5 (a), 1.0 (b), 1.5 (c) ve 2 M (d) H_2SO_4 çözeltisi (- - - Model Eşitlik 5.6)].....24

Şekil 4.6: Farklı sıcaklık ve H_2SO_4 konsantrasyonları için XNiMoO4-t diyagramları [0.5 (a), 1.0 (b), 1.5 (c) ve 2 M (d) H_2SO_4 çözeltisi (- - - Model Eşitlik 5.7)]. 26

Şekil 4.7: Farklı sıcaklık ve H_2SO_4 konsantrasyonları için XAl2O3-t diyagramları [0.5 (a), 1.0 (b), 1.5 (c) ve 2 M (d) H_2SO_4 çözeltisi (- - - Model Eşitlik 5.8)].....28

Şekil 4.8: Farklı sıcaklık ve H_2SO_4 konsantrasyonları için XAlPO4-t diyagramları [0.5 (a), 1.0 (b), 1.5 (c) ve 2 M (d) H_2SO_4 çözeltisi (- - - Model Eşitlik 5.9)].....30

Şekil 5.1: 1 M H_2SO_4 konstrasyonu ve farklı sıcaklıkarda elde edilen ln[–ln(1 – X)]-lnt diyagramları (a) MoO_3, (b) $NiMoO_4$, (c) Al_2O_3 ve (d) $AlPO_4$. 37

Şekil 5.2: (a) MoO_3, (b) $NiMoO_4$, (c) Al_2O_3 ve (d) $AlPO_4$ bileşiklerinin liçi için lnk-lnC diyagramları.....39

Şekil 5.3: MoO_3, $NiMoO_4$, Al_2O_3 ve $AlPO_4$ bileşiklerinin liçi için lnA-1/T diyagramları. 40

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 4.1: Kullanılmış Ni-Mo HDS katalizörünün CHNS analizi. 18

Tablo 4.2: Kavurma işlemi uygulanan Ni-Mo HDS katalizörünün XRF analizi. 18

Tablo 5.1: Farklı kinetik modeller için hız bağıntıları [22, 28] 34

Tablo 5.2: MoO_3, $NiMoO_4$, Al_2O_3 ve $AlPO_4$ bileşiklerinin liçi için hesaplanan kinetik parametreler. 40

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
t	: Süre
$\mathbf{X_i}$	: i maddesinin fraksiyonel dönüşümü
$\mathbf{n_{i,o}}$	: i maddesinin başlangıç mol miktarı
$\mathbf{n_i}$	: i maddesinin herhangi andaki mol miktarı
I	: Şiddet
E	: Enerji

ÖZET

KULLANILMIŞ Ni–Mo HİDRODESÜLFÜRİZASYON KATALİZÖRÜNÜN H_2SO_4 İÇEREN ÇÖZELTİLERDE ÇÖZÜNME DAVRANIŞININ İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Doğukan AKGÜN

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Sedat İLHAN

Nikel-molibden hidrodesülfürizasyon (HDS) katalizörleri Al_2O_3 taşıyıcı üzerine molibden ve nikel bileşiklerinin takviye edilmesi ile üretilmekte ve petroldeki sülfürlü bileşiklerin uzaklaştırılması için petrokimya endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Katalizörün kullanımı sırasında üzerinde sülfür, karbon ya da metallerin birikmesi sebebi ile etkinliği azalmakta ve belli zaman sonra atık haline gelmektedir. Farklı miktarlarda zararlı bileşikler içerdiklerinden kullanılmış HDS katalizörlerin depolanmaları çevre için tehlike oluşturabilmektedir. Kullanılmış Ni-Mo HDS katalizörleri Ni ve Mo gibi değerli metalleri içerdiklerinden bu metallerin üretimi için önemli bir kaynak oluşturmaktadır. Bundan dolayı, kullanılmış Ni-Mo HDS katalizörlerinden değerli metallerin geri kazanımı ekonomik ve çevresel açıdan önem arz etmektedir.

Literatürde kullanılmış Ni-Mo HDS katalizörlerin geri kazanımı için pirometalurjik, hidrometalurjik ve piro-hidrometalurjik yöntemler kullanılmıştır. Bu yöntemlerdeki en önemli adımlardan birisi kullanılmış Ni-Mo HDS katalizörün yapısında bulunan sülfürlü ve karbonlu bileşiklerin uzaklaştırılmasıdır. Sülfür ve karbon içeren bileşiklerin uzaklaştırılması için organik bazlı çözücüler ya da oksitleyici kavurma yöntemleri kullanılmaktadır. Genellikle oksitleyici kavurma yöntemi daha ekonomik ve endüstriyel olması nedeniyle tercih edilmektedir.

Bu tez kapsamında kullanılmış katalizörün çözünme hızı üzerine öğütme, karıştırma hızı, H_2SO_4 konsantrasyonu ve sıcaklığın etkileri belirlenmiştir. Katalizörde bulunan MoO_3, $NiMoO_4$, Al_2O_3 ve $AlPO_4$ bileşiklerinin çözünme davranışı incelenmiştir. MoO_3, $NiMoO_4$, Al_2O_3 ve $AlPO_4$ bileşiklerine ait liç kinetiği Avrami Kinetik Modeli ile açıklanmıştır. Görünür aktivasyon enerjisi, ön üstel faktör, reaksiyon mertebesi ve Avrami sabiti gibi kinetik parametreler hesaplanmış ve model kinetik eşitlikler türetilmiştir. MoO_3, $NiMoO_4$, Al_2O_3 ve $AlPO_4$ bileşiklerinin liçi için görünür aktivasyon enerjileri sırasıyla 22.02, 41.74, 57.80 ve 42.32 kJ mol^{-1} olarak hesaplanmıştır.

Aralık 2021, 59 sayfa.

Anahtar kelimeler: Liç kinetiği, Avrami Kinetik Modeli, Hidrodesülfürizasyon katalizörü, Geri kazanım, Molibden

SUMMARY

INVESTIGATION of DISSOLUTION BEHAVIOR of SPENT Ni–Mo HYDRODESULFURIZATION CATALYST in SOLUTIONS CONTAINING H_2SO_4

M.Sc. THESIS

Doğukan AKGÜN

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Metallurgical and Materials Engineering

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Sedat İLHAN

Nickel-molybdenum hydrodesulfurization (HDS) catalysts are produced by supporting Ni and Mo compounds on Al_2O_3 and are widely used in petrochemisty industry for the removal of sulfur in oil. Catalysts are deactivated gradually during use due to deposition of sulfur, carbon and metals and are discarded as waste after certain time. Storage of HDS catalysts can be harmful to environment due to including hazardous compounds. Spent Ni-Mo HDS catalyts can be an important source for the recovery of valuable metals since they include valuable metals like Ni and Mo. Therefore, recovery of valuable metals from spent Ni-Mo HDS catalysts are important from the economical and environmental point of view.

In literature pyrometallurgical, hydrometallurgical and pyrohydrometallurgical methods were used for the recovery of spent HDS catalysts. Removal of sulfur and carbon containing compounds from Ni-Mo HDS catalyst is one the most important steps in these processes. Organic solvents or oxidative roasting processes are used for the removal of sulfur and carbon bearing compounds. Oxidative roasting is preferred usually because it is more economical and industrially applicable.

The aim of this thesis is to determine the effect of grinding, stirring speed, H_2SO_4 concentration, and temperature on the leaching rate of spent catalyst. Dissolution behavior of MoO_3, $NiMoO_4$, Al_2O_3 and $AlPO_4$ compounds in HDS catalyst was investiagted. Leaching kinetics of MoO_3, $NiMoO_4$, Al_2O_3, and $AlPO_4$ was explained by Avrami Kinetic Model. Kinetic parameters such as apparent activation energy, pre-exponential factor, order of acid concentration, and Avrami coefficient were calculated and model equations were derived. Apparent activation energy values were calculated for the leaching of MoO_3, $NiMoO_4$, Al_2O_3, and $AlPO_4$ from spent catalyst in H_2SO_4 solutions as 22.02, 41.74, 57.80, and 42.32 kJ mol^{-1}.

December 2021, 59 pages.

Keywords: Leaching kinetics, Avrami Kinetic Model, hydrodesulfurization catalyst, recovery, molybdenum

1. GİRİŞ

Dünyadaki hızlı demografik ve ekonomik gelişmeler, doğal kaynakların tüketimini önemli ölçüde etkilemektedir. Kaynaklardan bazılarının miktarının gelecekte kritik seviyelerin altına inmesi öngörülürken diğerleri şimdiden az bulunabilirdir. Kaynakların verimli olarak tüketimi her zaman mümkün olmamakla birlikte kaynakların tüketilmesine ve çevre kirliliğine hiç neden olmadan ekonomik ve endüstriyel gelişimde mümkün değildir. Bu nedenle acil olarak mevcut teknolojilerin iyileştirilerek kaynakların kullanım yoğunluğuna dikkat edilmesi ve kaynakların sürdürülebilirliğinin sağlanması gerekmektedir. Ayrıca endüstriyel gelişimin çevre üzerindeki kötü etkisi en alt seviyeye indirilmelidir.

Ekonomik gelişmenin kullanılan metal miktarı ile doğru orantılı olduğu belirlenmiştir. Birleşmiş Milletler Çevre Programı gelecek yıllarda küresel metal kullanım miktarının 3-9 kat artacağını öngörmektedir. Bu artışın metallere olan talebin karşılanmasında sıkıntı yaratabileceği düşünülmektedir. Petrokimya endüstrisinde kullanılmış katalizörler gibi önemli miktarda ağır metaller içeren atıklar ortaya çıkmaktadır. Bu atıklar eğer uygun şekilde bertaraf edilmezse çevreye karşı oldukça zararlı etkilerde bulunabilirler. Ağır metallerin geri kazanımı atıkların miktarının azaltılması ve metallere olan talebin karşılanması bakımından önemlidir [1].

Hidrodesülfürizasyon (HDS) katalizörleri rafine petroldeki sülfürlü bileşiklerin uzaklaştırılması için yaygın olarak kullanılmaktadır. HDS katalizörleri Al_2O_3 ana yapı üzerine faklı oranlarda Ni, Mo, Co gibi elementlerin ilave edilmesi ile elde edilmektedir. Katalizörlerin petrokimya rafinerilerinde kullanımı sırasında, yüzeylerinde karbon, kükürt ve metaller (V, Fe, Zn ve As) birikmektedir. Zamanla yüzeyde biriken bu bileşikler katalizörün özelliklerini kötü yönde etkilemekte ve katalitik etkisini kaybetmesine yol açmaktadır. Rejenerasyon işlemleri ile katalizörlerin tekrar kullanımı mümkün olmaktadır. Ancak çok sayıda rejenerasyon işlemine tabi tutulmuş katalizörler artık tekrar kullanıma sunulamamakta atık haline gelmektedir ve adına harcanmış/ kullanılmış katalizör denmektedir [2].

Kullanılmış katalizörler tehlikeli atık olarak tanımlanmakta ve doğaya atılmaları çevresel problemlere yol açmaktadır. Bu tür atıkların depolanması çevre yasaları ile ciddi şekilde kontrol altında tutulmaktadır. Kullanılmış Ni-Mo HDS katalizörleri Al (% 15-30), Mo (% 4-12), Ni (% 1-5), Co (% 0-4), karbon ve sülfür içermektedir [3]. Buna bağlı olarak kullanılmış katalizörün bileşimi katalizör ve petrolün türüne göre farklılık göstermektedir. Kullanılmış katalizörler önemli miktarda değerli elementleri içermektedir. Bu elementlerin ikincil kaynaklardan geri kazanılması artan ihtiyacı karşılamak bakımından önemli olmakla birlikte aynı zamanda birincil kaynaklardan yapılan üretimin daha maliyetli, uzun süren, zahmetli ve çevreye karşı zararlı etkilerinin olmasından dolayı da önemlidir [4]. Literatürde, kullanılmış katalizörlerin geri kazanımını araştırmak için pirometalurjik, hidrometalurjik ve piro-hidrometalurjik yöntemler dahil olmak üzere çok sayıda çalışma yapılmıştır. En yaygın kullanılan yöntemler hidrometalurjik yöntemler olmuştur. Hidrometalurjik yöntemlerin kullanılmasının sebepleri arasında düşük metal konsantrasyonlu kaynaklarda kullanım olanağı, kimyasal reaksiyonların kolay kontrolü, çevre dostu ve enerji tasarrufu sağlamasıdır [5].

Bu çalışmada kullanılmış Ni – Mo HDS katalizörü içerdiği kükürt, karbon ve kalıntı petrol artıklarının uzaklaştırılması için oksitleyici kavurma işlemine tabi tutulmuştur. Kavrulmuş Ni-Mo HDS katalizöründe bulunan Ni, Mo, Al ve P bileşiklerinin çözünme hızına öğütmenin, karıştırma hızının, H_2SO_4 konsantrasyonunun ve sıcaklığın etkisi belirlenmiştir. Ayrıca Ni, Mo, Al ve P bileşiklerinin liç reaksiyonlarına ait kinetik parametreler hesaplanmış ve model kinetik eşitlikler türetilmiştir.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. HİDRODESÜLFÜRİZASYON

Hidrodesülfürizasyon (HDS) işlemi rafineride ham petrolden sülfürün uzaklaştırılması için uygulanmaktadır. HDS işleminde organik sülfür bileşikleri yüksek sıcaklık (290-455 ^{o}C) ve yüksek basınç (10-200 atm) altında H_2 gazı atmosferinde ve katalizör kullanılarak H_2S bileşiğine dönüştürülmektedir (Reaksiyon 2.1).

$$[S] + H_2 \rightarrow \text{Hidrokarbon ürün} + H_2S \qquad [2.1]$$

Sülfürlü organik bileşiklerin reaksiyona girme kapasitesi yapılarına bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Düşük kaynama noktasına sahip ham petrol fraksiyonları temel olarak merkaptan, sülfit ve disülfitleri içermektedir. Bu bileşikler hidroişlem proseslerinde oldukça reaktif olup ham petrolden kolayca ayrılmaktadır. Yüksek kayama sıcaklığına sahip bileşenlerden sülfürün uzaklaştırılması daha zor olmaktadır [6].

2.2. HİDRODESÜLFÜRİZASYON KATALİZÖRLERİ

Artan petrol ihtiyacı ve petrol ürünlerinin içerdiği kükürt miktarına getirilen sınırlamalar nedeniyle petrokimya endüstrisinde kullanılan hidrodesülfürizasyon katalizörlerine olan ihtiyaç artmaktadır. Avrupa'da 2000-2009 yılları arasında dizel yakıttaki kükürt sınırı 350 ppm'den 10 ppm'e düşürülmüştür. Buna paralel olarak HDS katalizör kullanımında önemli artış gerçekleşmiştir. Dünyada yıllık kullanılmış katalizör miktarı 150000 – 170000 ton arasında değişmekte ve bu miktar yıllık ortalama % 4 artmaktadır. [2]

HDS katalizörler Al_2O_3, SiO_2 ya da TiO_2 ana matris üzerine aktif faz olarak Mo, Ni, Co ve W bileşiklerinin takviye edilmesi ile elde edilmektedir. Belli kullanım süresi sonucunda katalizörler karbon ve metal birikimi, aktif faz sinterlenmesi ya da zehirlenme nedeniyle deaktive olmaktadırlar. Deaktive olan katalizörler rejenerasyon işlemini tabi tutulmaktadır. Rejenerasyon işlemi sonrasında katalizör tekrar aktif hale getirilip kullanılabilmektedir. Fakat belli sayıda rejenarasyon işleminden sonra artık katalizör aktif hale getirilememekte ve atık haline gelmektedir. Kullanılmış HDS katalizörleri genel olarak % 5-20 karbon, 7-15 sülfür ve gözenekler içerisinde hidrokarbonları içermektedir. Katalizörler kendi kendine ısınan yapıya

sahip olduğundan sağlık, güvenlik ve çevresel açıdan tehlikeli madde olarak sınıflandırılmıştır. Bu atıkların toplanması ve depolanması katı kanunlar ile kontrol edilmektedir [7]. Her ne kadar kullanılmış katalizörlerin çimento üretiminde değerlendirilmesi tehlikeli atık sınıfına girdiği için yasaklanmış olsa da, ergimiş alümina, sentetik agrega, anortit cam seramik, refrakter çimento ve refrakter tuğla olarak değerlendilmesi ile ilgili çalışmalar yapılmıştır [8].

Kullanılmış katalizörler % 4-12 molibden, 15-30 alüminyum, 1-5 nikel, 0-4 kobalt, 5-10 sülfür, 1-5 silisyum, 0-0,5 vanadyum içermektedir. İçerdikleri değerli metallerden dolayı kullanılmış katalizörler önemli ikincil üretim kaynaklarını oluşturmaktadır. İkincil kaynaklardan bu metallerin geri kazanılması hem ekonomik hem de çevresel bakımdan önemlidir [9].

2.3. HDS KATALİZÖRLERİNİN GERİ DÖNÜŞÜM PROSESLERİ

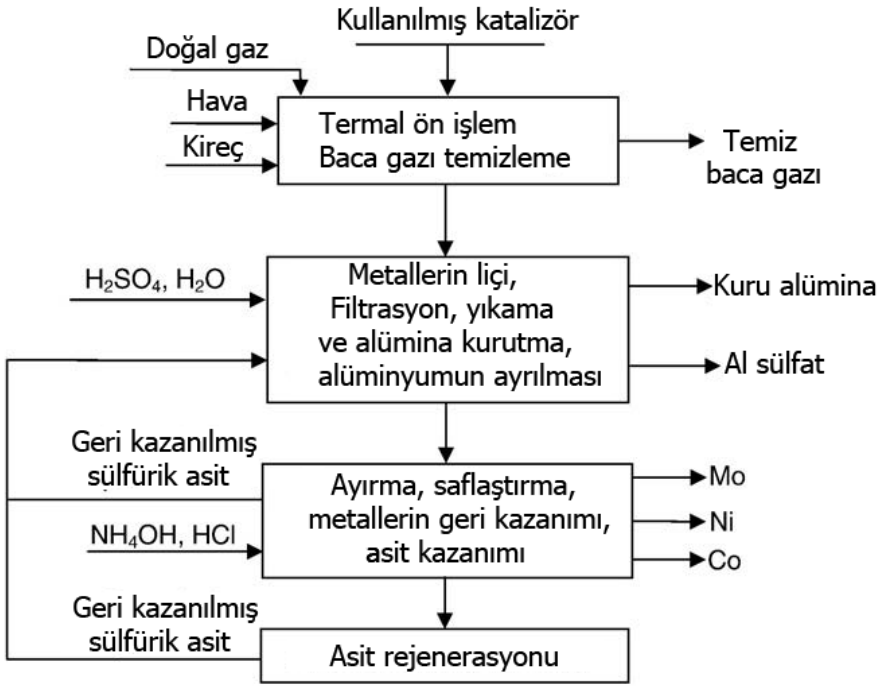
Metalurjik prosesler ile kullanılmış katalizörlerden değerli metallerin geri kazanımı için kullanılan yöntemler pirometalurjik ve hidrometalurjik yöntemler olarak iki ana gruba ayrılabilir. Bu yöntemler kavurma, asit veya kostik liç, ergitme, susuz klorlama, biyoliç ve tuz ile kavurmayı takip eden suda liçi içermektedir. En yaygın yaklaşım sülfitlerin kavrularak oksitlere dönüştürülmesidir. Aynı zamanda bu işlem sırasında asit ve kostik liç veya ergitme öncesinde karbon ve kalıntı petrol artıkları da uzaklaştırılmaktadır [10].

2.3.1. Asit Liçi

Asit liçi için iki farklı yöntem kullanılmaktadır. Birincisi basınçlı yada yüksek sıcaklıkta doğrudan liç, diğeri ise oksitleyici kavurmayı takip eden atmosferik veya basınçlı ve yüksek sıcaklıkta liçtir. Kavurma işlemi 500-700 ^{o}C arasında metal sülfitleri metal oksitlere dönüştürmek için hava atmosferinde yapılmaktadır. Ward 700 ^{o}C' nin üzerinde alüminatlar ve diğer çözünmeyen bileşiklerin oluştuğu belirtilmiştir. Asit liçi için sülfürik asit, hidroklorik asit, nitrik asit ve bazı organik asitler kullanılmaktadır.

Kavurma Sonrası Konsantre Sülfürik Asit İle Liç: Sülfürük asit konsantrasyonu % 30-70 (hacmen) ve sıcaklık 100-200 ^{o}C arasında değişmektedir. Metrex prosesi (Şekil 2.1) molibden, vanadyum, nikel ve kobalt içeren HDS katalizöre 800-850 ^{o}C' de akışkan yatakta kavurmayı takip eden sülfürik asit liçinden oluşmaktadır. Kavurma ve liç işlemlerinden sonra önce molibdeni daha sonra sırasıyla vanadyum, kobalt ve nikeli geri kazanmak için solvent

ekstraksiyonu yöntemi kullanılmaktadır. Kavurma kademesinde molibdenin bir kısmı MoO_3 olarak geri kazanılmaktadır. Kavurma işleminden sonra alüminyum taşıyıcı yapı çözünmeden kalmakta ve böylece alüminyumun çöktürüldüğü kademeye gerek olmamaktadır. Bu prosesin dezavantajı karmaşık ve kontrol edilmesinin zor olmasıdır. Ayrıca vanadyumun geri kazanılması mümkün değildir.



Şekil 2.1: Metrex prosesinin akım şeması.

Kavurma Sonrası Seyreltik Sülfürik Asit İle Liç: Bu yöntemde kavurma sonrası kobalt ve nikeli molibden ve vanadyumdan ayırmak için seyrektik sülfürik asit çözeltisi ve hidrojen peroksit gibi oksitleyici kullanılmaktadır. Kullanılmış katalizör azot gazı atmosferinde önce 450-500 ^oC'ye sonra 950-1000 ^oC'ye ısıtılmakta ve 5 g/L H_2SO_4 ve 20 g/L H_2O_2 çözeltisinde liç işlemi uygulanmaktadır. Nikel ve kobaltın tamamı çözünürken molibdenin % 10'u ve vanadyumun % 35'i çözeltiye geçmektedir. Molibden ve vanadyumun geri kazanılması gerekmektedir. Çözünmeden kalan molibden ve vanadyum içeren liç artığı kostik çözeltisinde karıştırılarak molibden ve vanadyum çözündürülmekte nikel ve kobalt içermeyen çözelti elde edilmektedir.

***Kavurma Sonrası Basınçlı Sülfürik Asit İle Liç*:** Kavurma işlemi sonrası kullanılmış katalizör otoklavda aklali sülfatlar ve sülfürik asit içeren çözeltilerde 180-220 ^oC sıcaklıkta

çözündürülmektedir. Çözeltideki alüminyum alünit olarak çöktürülmekte ve süzülmektedir. Molibden, vanadyum, nikel ve kobalt ise solvent ekstraksiyonu ile geri kazanılmaktadır.

Sülfürik Asit İle Doğrudan Liç: Kullanılmış katalizörlerin konsantre veya seyreltik sülfürik asit çözeltilerinde doğrudan liçi mümkün olmaktadır. Kullanılmış katalizörün konsatre sülfürik asit çözeltisi içinde 1-35 atm H_2S basıncı altında liçi incelenmiştir. Alüminyum çözeltiye geçerken diğer metaller katı sülfitleri oluşturmuştur. Alüminyumun ayrılmasından sonra, sülfitler 1-35 atm O_2 basıncında sülfatlara dönüştürülmüştür. Önerilen diğer proses 100-200 ^oC sıcaklıkta kullanılmış katalizörün kavrulması ve sonra suda liç işlemini içermektedir. Seyreltik sülfürik asit çözeltisi daha düşük liç verimlerinin elde edilmesine yol açmaktadır. Buna karşın % 10 (ağırlıkça) sülfürik asit çözeltisi ile liçi takip eden solvent ekstraksiyonu molibden ve nikelin % 90'ından fazlasının geri kazanılmasını mümkün kılmıştır.

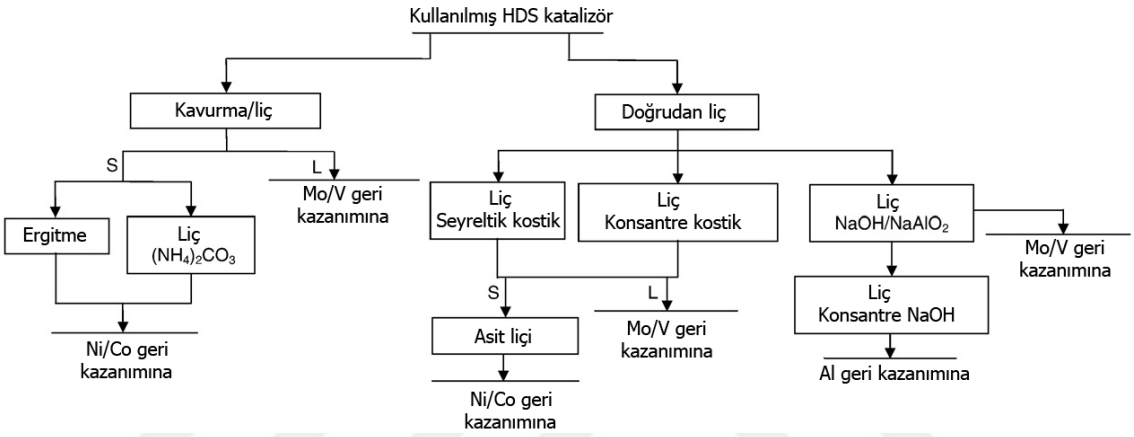
Hidroklorik Asit İle Doğrudan Liç: Sıcak (>90 ^oC) konstrantre hidroklorik asit çözeltisinde kullanılmış katalizör çözündürülmüştür. Liç artığı olarak silika kalırken diğer metalllerin % 99' undan fazlası çözeltiye geçmiştir. Vanadyumun (V) vanadyum (IV) indirgenmesi nedeniyle klor gazı çıkmakta ve çıkan gaz su ile yıkanarak ekonomik değeri olan hipoklorite dönüştürülmektedir. Alüminyum hidroklorik asit gazının enjekte edilmesi ile $AlCl_3.6H_2O$ bileşiği şeklinde kristallendirilmektedir. Diğer metaller çöktürme ve solvent ekstraksiyon yöntemleri ile ayrılmış ve geri kazanılmıştır.

Okzalik Ve Sitrik Asit İle Doğrudan Liç: Kullanılmış katalizörden vanadyumun kompleks yapıcı olarak okzalik asitin kullanılmasıyla seçimli olarak geri kazanılması incelenmiştir. Kullanılmış katalizör kalıntı petrolün uzaklaştırılması için önce toluenle işleme sokulmuştur. Hegzan ve vakum altında kurutma adımlarından sonra % 8'lik okzalik asit çözeltisi kullanılarak vanadyum çözündürülmüştür. Kullanılmış katalizöre sitrik asit liçi de uygulanmış ve elde edilen çözeltideki vanadyum miktarının okzalik asit ile elde edilen çözeltideki ile aynı olduğu belirlenmiştir. Fakat sitrik asit okzalik asit kadar seçimli liçi mümkün kılmadığından liç çözeltisinde vanadyum ile birlikte az miktarda molibden, nikel ve alüminyumda bulunmaktadır [10].

2.3.2. Kostik Liçi

Alkali liç molibden ve vanadyumum HDS katalizöründen seçimli olarak çözündürülmesi için kullanılabilmektedir. Molibden ve vanadyumla birlikte bir miktar alüminyumda çözeltiye

geçmekte ancak nikel, kobalt ve demir liç artığında kalmaktadır. Çoğu proseste metal sülfitlere oksitleyici kavurma işlemi veya basınçlı liç işlemi uygulanmaktadır. Çözünebilen sodyum molibdat, vanadat ve alüminat oluşmakta ve sonra liç çözeltisinde çözünmektedir. Temel olarak kavurma işlemini takip eden kostik liç, doğrudan basınçlı sıcak kostik liç ve kostik sodyum alüminat liçi yöntemleri kullanılmaktadır (Şekil 2.2). Liç artığında kalan kobalt yada nikel asit veya amonyum karbonat çözeltisinde çözündürülebilmektedir. Alternatif olarak liç artıklarına ergitme işlemi uygulanabilmektedir.



Şekil 2.2: HDS katalizörlerin liçide kostik kullanılan metalurjik prosesler.

Kavurma İşlemi Sonrası Kostik Liçi: Bu yöntem vanadyum, molibden, nikel ve kobalt içeren HDS katalizörlerinin geri kazanımında kullanılmaktadır. % 15' e kadar vanadyum içeren HDS katalizör ligroin ile yıkanmış ve sonra karbon ve sülfürü uzaklaştırmak için 630 ^{o}C'de hava atmosferinde kavrulmuştur. Diğer bir yöntemde, gama alümina kostik çözeltisinde kolayca çözünmeyen alfa alüminaya dönüştürülmüştür. Liç işlemi atmosferik basınçta kaynama noktasında gerçekleştirilmiştir. Kostik konsantrasyonunun 0.25 M'dan 2 M'a artmasıyla molibden, vanadyum ve alüminanın çözünürlüğü artmıştır. Bu artış vanadyum için daha belirgin olmuştur. Bu yöntemin dezavantajı sıvı katı ayrımının ve liç çözeltisinden değerli metallerin geri kazanımının zor olmasıdır. Villareal ve diğ. yaptığı çalışmada HDS katalizöründeki molibden ve vanadyumu amonyak ve NaOH çözeltisinde sodyum vanadat ve molibdat olarak çözündürmüştür. Kullanılmış katalizöre ön işlem olarak CS_2 ile yıkama ve karbon ve sülfürün uzaklaştırılması için ısıl işlem uygulanmıştır. CS_2 organik bileşiklerin uzaklaştırılması için iyi bir çözücüdür. % 10'luk NaOH çözeltisi kullanılarak vanadyumun % 88,5'i ve molibdenin % 91,8'i çözündürülmüştür.

Doğrudan Kostik Liçi: Atmosferik basınç altında seyreltik kostik liç, basınçlı seyreltik kostik liç ve basınçlı konsantre kostik liç olmak üzere üç ana gruba ayrılmaktadır. Düşük molibden ve vanadyum geri kazanım oranlarından dolayı atmosferik basınç altında seyreltik kostik çözeltileri ile yapılan liç işlemi uygulanabilir sonuçlar vermemektedir.

Az miktarda vanadyum ve kobalt içeren katalizörün atmosferik basınç altında 100 ^{o}C'de seyreltik NaOH çözeltisinde liçi ile molibdenin % 90'ı çözündürülmüştür. Katı sıvı oranındaki artış alüminyumun ekstraksiyon oranını % 34'ten %0,06'ya düşürürken molibdenin ekstraksiyon oranını çok az düşürmüştür. % 4 kostik çözeltisi ile otoklavda liç sonucunda vanadyum ve molibdenin % 95'inden fazlası çözündürülürken alüminyum için bu değer % 6'da kalmıştır.

Konsantre kostik çözeltisi ile 177 ^{o}C'de basınç altında yapılan doğrudan liç işleminde çok miktarda reaktan kullanıldığı ve değerli metallerin geri kazanımının zor olduğu belirtilmiştir.

Basınçlı NaOH/$NaAlO_2$ Liçi: Bu proseste, % 4,1 molibden, % 7 vanadyum, % 1,3 nikel, % 1,4 kobalt, % 7,4 sülfür ve % 6,3 karbon içeren katalizör oksijen atmosferinde molibdeni sodyum molibdata, vanadyumu sodyum vanadata ve sülfürü ise sodyum sülfata dönüştürecek stokiometrideki su, sodyum hidroksit ve/veya sodyum alüminat çözeltisinde çözündürülmektedir. Elde edilen çözelti otoklav içinde 150 – 250 ^{o}C sıcaklık aralığına ısıtılmıştır. Liç çözeltisine sodyum alüminat ilavesi alüminyumun çözünürlüğünü azaltmıştır. Sodyum alüminat geri kazanılabilmektedir. Bu proses CRI – MET prosesi olarak bilinmektedir.

Kostik – Sülfürik Asit Liçi: Kullanılmış katalizör ilk olarak molibdenin uzaklaştırılması için alkali çözeltilerde işleme sokulmakta sonra sülfürik asit çözeltilerinde liç ile Ni, Co ve Al içeren çözelti elde edilmektedir. Alkali – asit liçinden önce kullanılmış katalizör içerdiği C ve S'nin uzaklaştırılması için 500 ^{o}C'de kavrulmuştur. Molibdenin % 98'i, kobaltın % 93'ü, nikelin % 90'ı ve alüminyumun % 21'i geri kazanılabilmiştir [10].

2.3.3. Ergitme

Doğrudan Ergitme: Doğrudan indirgeyici ergitme işlemi vanadyum içermeyen katalizörlere uygulanan bir yöntem olup 1500-1700 ^{o}C arasında gerçekleştirilmektedir. Kullanılmış katalizör karbon ve CaO varlığında indirgenmektedir. Metal alaşım şeklinde fırının altında bulunurken alümina sıvı alaşımın üstünde çözünmeyen cüruf oluşturmaktadır. Genellikle alaşım

oluşumunu desteklemek ve ergimiş faz miktarını artırmak, ergime sıcaklığını düşürmek ve cüruf ayrımını kolaylaştırmak için hurda demir ilavesi yapılmaktadır. Ayrıca cüruf oluşumunu artırmak ve ergime sıcaklığını düşürmek için kireç ilavesi de yapılmaktadır. Bu proseste molibdenin % 93'ü ve kobaltın % 91'i geri kazanılmıştır.

Kalsinasyon Ve Ergitme: Bu proseste ilk adımda kullanılmış katalizör 760-870 ^{o}C arasında sülfür, serbest karbon, su ve hidrokarbonların uzaklaştırılması için oksitleyici kavurma işlemine tabi tutulmaktadır. Bu adımda farklı miktarda molibden MoO_3 şeklinde buharlaşmakta ve torba filtrelerde tutularak ekonomik ürün olarak elde edilmektedir. Sonraki adımda kalsine 1650-2400 ^{o}C arasında hurda demir ilavesiyle elektrik ark fırınında ergitilmektedir. Geri kalan molinden de buharlaştırılarak torba filtrelerde toplanmaktadır. İndirgeyici gaz kullanılarak vanadyum, kobalt ve nikel oksitler indirgenmekte ve alaşımı oluşturan metaller olarak elde edilmektedir. Ergimiş alümina alaşımdan yoğunluk farkından faydalanılarak periyodik olarak uzaklaştırılmaktadır. Değerli metallerin yaklaşık % 99'u geri kazanılabilmektedir.

Diğer bir proseste katalizör 1200 ^{o}C ye ısıtılmış ve molibden buharlaştırılarak MoO_3 olarak elde edilmiştir. Proses parametrelerinin optimize edilmesi sonucu MoO_3 olarak elde edilen molibden miktarı % 80'den fazla olmaktadır.

Seçimli Klorinasyon: Bu yöntemde molibden ve vanadyum klor ve hidrojen gazı ile klorürler veya oksiklorürler şeklinde buharlaştırılarak geri kazanılmaktadır. Molibden ve vanadyum buhar fazının yoğunlaştırılması ile seçimli olarak ayrılırken kobalt ve nikel klorürler klorinasyon artığının suda ve asit çözeltilerinde liçi ile geri kazanılmaktadır.

Kavurma - Klorinasyon: Kullanılmış katalizörler genellikle içerdikleri metal sülfürleri metal oksitlere dönüştürmek ve nemi uzaklaştırmak için 300-500 ^{o}C'de kavrulmaktadırlar. Katalizör daha sonra 200-500 ^{o}C arasında klorinasyon işlemine tabi tutulur. Bu adım molibden, vanadyum ve alüminyumun bir kısmının molibden ve vanadyum klorür veya oksiklorür ve alüminyum klorür olarak buharlaşmasını sağlamaktadır. Nikel ve kobalt klorürler yüksek buhar basıncına sahip olduklarından katalizörde kalmakta ve sonra suda liç edilmekte ve geriye alümina kalmaktadır. Bu prosesin avantajı sonraki işlemleri kolaylaştıran molibden ve vanadyumun nikel ve kobalttan ayrılmasıdır.

Doğrudan Klorinasyon: Kullanılmış katalizörlerin yapısında bulunan karbon, sülfür ve hidrokarbonlar indirgeyici ve enerji kaynağı olarak kullanılabilmektedir. İlave olarak

klorinasyon sırasında kavurma kademesi prosesin operasyon giderlerini artırabilmekte ve klorinasyon sırasında değerli elementlerin geri kazanım oranını aşağı çeken fizikokimyasal modifikasyonlara yol açmaktadır. Gaballah ve Djona Cl_2/hava, Cl_2/N_2 ve $Cl_2/CO/N_2$ gaz karışımları ile kullanılmış katalizörden değerli elemenlerin geri kazanımı için doğrudan seçimli klorisnasyonu incelemiştir. Sonuçlar Cl_2/hava gaz karışımının kullanıldığı proseste 600 ^oC'den düşük sıcaklıklarda Ni ve Co'ın % 90'ından fazlasının, Mo'in yaklaşık % 99'unun ve V'nin % 75'inin geri kazanıldığını göstermiştir [10].

2.3.4. Tuz İle Kavurma-Liç ve Tuz Liçi

Kullanılmış katalizördeki molibden ve vanadyumun alüminyum, kobalt ve nikelden seçimli olarak geri kazanılması için tuz ile kavurmayı takip eden suda liç işlemi uygulanmaktadır. Molibden ve vanadyum Na_2MoO_4 ya da $Na_2Mo_2O_7$ ve $NaVO_3$ gibi çözünebilir tuzlara dönüştürülüp suda liç işlemine tabi tutulmaktadır. Doğrudan tuz ile kavurma ve oksitleyiciyi kavurmayı takip eden NaCl ile kavurma yöntemleri olmak üzere iki yaklaşım mevcuttur [10].

2.3.5. Oksitleyici Kavurma-NaCl/Su Buharı Kavurma

Karbon, kükürt ve kalıntı petrolün uzaklaştırılması ve metal sülfitlerin metal oksitlere dönüştürülmesi için kalsinasyon işlemi uygulanmaktadır. Sonraki adımda oksitleri çözünebilir tuzlara dönüştürmek için sodyum klorür – su buharı varlığında kavurma işlemi uygulanmıştır. Proses sırasında aşağıdaki reaksiyonlar (Reaksiyon 2.2-2.5) meydana gelmektedir.

$$NaCl + H_2O(g) \leftrightarrow NaOH + HCl\ (g) \qquad [2.2]$$

$$V_2O_5 + 2NaCl + H_2O(g) \leftrightarrow 2NaVO_3 + 2HCl(g) \qquad [2.3]$$

$$2MoO_3 + 2NaCl + H_2O(g) \leftrightarrow Na_2Mo_2O_7 + 2HCl(g) \qquad [2.4]$$

$$Al_2O_3 + 2NaCl + H_2O(g) \leftrightarrow 2NaAlO_2 + 2HCl(g) \qquad [2.5]$$

Sodyum klorürün hidrolizi ergime sıcaklığı olan 800 ^oC'nin üzerinde çok daha hızlı olduğundan bu proses 850 ^oC sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. İnert gaz tuz kavurma reaksiyonlarını hızlandırdığı için taşıyıcı inert gaz olarak azot kullanılmıştır. Su buhar basıncı 0,245 atm seçilmiştir. Bu prosesin dezavantajı molibden, vanadyum, nikel ve kobaltın bir kısmının uçucu klorür bileşiklerine dönüşmesidir. Liç işlemi metallerin çözünürlüğünün sıcaklıkla artması

nedeniyle kaynama noktasında gerçekleştirilmiştir. Liç işlemi sırasında alüminyumun nerdeyse tamamı alüminyum hidroksit olarak çöktürülmektedir. Molibdenin % 76'sı ve vanadayumun % 77'si geri kazanılabilmiştir. Geri kazanım oranının düşük olmasının nedeni kavurma sırasındaki metal kayıplarından ve liç işleminde tam çözünme elde edilememesinden kaynaklanmaktadır [10].

2.3.6. Sodyum Karbonat İle Kavurma ve Suda Liç

Her ne kadar doğrudan kavurma için sodyum hidroksit, sodyum bikarbonat ve sodyum sülfat kullanılsa da en yaygın kullanılan yöntem sodyum karbonat ile kavurma yöntemidir. Molibden ve vanadyum sülfitler aşağıdaki reaksiyonlara (Reaksiyon 2.6-2.7) göre çözünebilir sodyum tuzlarına dönüştürülmektedir.

$$MoS_2 + 3Na_2CO_3 + 9/2O_2 \leftrightarrow Na_2MoO_4 + 2Na_2SO_4 + 3CO_2 \quad [2.6]$$

$$V_3S_4 + 17Na_2CO_3 + 39/2O_2 \leftrightarrow 6Na_3VO_4 + 8Na_2SO_4 + 17CO_2 \quad [2.7]$$

Alümina, nikel ve kobalt oksitler liç artığında kalmaktadır. Sodyum karbonat kavurma işlemi 650-900 ^oC arasında $Na_2CO_3/(Mo+V)$ oranının 2 olduğu şartlarda gerçekleştirilmektedir. Oksidasyonun tam olarak sağlanması için kavurma sırasında oksijenle zenginleştirilmiş hava kullanılmaktadır. Ağırlıkça % 60 Na_2CO_3 kullanılarak molibden ve vanadyumun % 96-98'i 1-3 saatlik kavurma işleminden sonra geri kazanılabilmiştir. Molibden ve vanadyum tuzları sıcaklıkları 60 ^oC'den kaynama sıcaklığına kadar olan çözeltilerde liç edilmişlerdir.

Amonyum klorür ilavesi ile amonyum metavanadatın çöktürüldüğü doğrudan sodyum karbonat kavurma/su liçi prosesi önerilmiştir. Daha sonra çözelti 8-85 ^oC'ye ısıtılmış ve asiditesi artırılarak kalsinasyonla molibden trioksite dönüşen molibdik asit çöktürülmüştür. Kavurma sırasında ortaya çıkan problem kobalt ve nikelin alümina ile çözünmesi çok zor olan kararlı fazlar oluşturmasıdır. Kobalt ve nikelin geri kazanımı için ergitme işlemi uygulanabilmektedir [10].

2.3.7. Doğrudan Sodyum Karbonat İle Liç

Doğrudan sodyum karbonat ile liç molibden ve vanadyumun sülfitleri ve karbonu oksitlemek için 54-170 atm yüksek basınç altında çözünebilir tuzlarına dönüştürüldüğü tuz ile kavurma prosesine benzerdir. Aynı zamanda, oksidasyon sırasında oluşan SO_3 sodyum karbonat ile çevre

açısından kabul edilebilir olan Na_2SO_4 bileşiğine dönüştürülmektedir. Karışık metal iyonlarını içeren elde edilen çözeltiden metaller çöktürme, solvent ekstraksiyon ve iyon değiştirme gibi geleneksel yöntemler birbirinden ayrılmaktadır. Bu proseste sülfür kavurmadan farklı olarak sülfata dönüştürülmektedir. Bu prosesin dezavantajı yüksek basınç gerektirmesidir [10].

2.4. LİTERATÜRDE KONU İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR

Park ve diğ. [11] molibden ve kobalt/nikeli seçimli olarak kazanmak için iki aşamalı alkali/asit liçini önermiştir. Liç işleminden önce, kullanılmış katalizör C ve S'yi uzaklaştırmak için 500 °C'de kalsine edilmiş ve metal sülfitler metal oksitlere dönüştürülmüştür. Bu prosesle sırasıyla Mo, Co ve Ni'in % 98, 93 ve 90' ı geri kazanılmıştır. Daha önce Mo'i uzaklaştırmak için alkali çözeltiler ile işleme sokulan katalizörün sülfürik asit ile liçi Ni, Co ve Al bakımından zengin çözelti oluşturmuştur. Co ve Ni'in geri kazanımı için empürite Al'un uzaklaştırılması gerekmektedir.

Valverde ve diğ. [12] hidroişlem katalizörlerinin sülfürik asit çözeltilerinde liçi ile Mo, Ni, Co ve Al'un geri kazanımı için hidrometalurjik yöntem önermişlerdir. Kok ve diğer uçucu bileşiklerin uzaklaştırılması için katalizör 500 ^oC'de 5 saat süre ile kavrulmuştur. Kavrulmuş katalizör 9 M H_2SO_4 çözeltisinde 90 ^oC'de çözündürülmüş ve liç artığından ayrılmıştır. Metallerin % 98'inden fazlasının geri kazanıldığını belirmişlerdir.

Chaudhary ve diğ. [13] HCl çözeltilerinde kullanılmış katalizörden nikelin nikel oksit olarak geri kazanımını incelemiştir. Asit konsantrasyonu, sıcaklık ve diğer parametrelerin nikelin çözünme hızına etkisi araştırılmıştır. Empüritelerin çözeltiden ayrılması için iki ayrı yöntem değerlendirilmiştir. İlk yöntem hidrojen klörür gazı ile doymuş hale getirilen çözeltiden nikelin nikel klorür olarak çöktürülmesidir. İkinci yöntemde ise bakır sementasyon ile demir ve alüminyum ise oksidasyon/pH ayarlama ile çöktürülerek liç çözeltisi saflaştırılmıştır. Nikel nikel hidroksit olarak elde edilmiş ve kalsinasyonla nikel oksit elde edilmiştir.

İlhan [14] okzalik asit çözeltilerinde kullanılmış Ni-Mo hidrodesülfürizasyon katalizöründen molibden, nikel ve alüminyumun ekstraksiyonunu araştırmıştır. Kullanılmış katalizöre kavurma işlemi uygulamış kavurma sonrası katalizörün bileşiminin % 27.69 Al, % 20.238 Mo, % 5.26 Ni ve % 4.331 P'den oluştuğunu belirlemiştir. Optimum şartlarda molibdenin % 92, nikelin % 19 alüminyumun % 28 ve fosforun % 72'sinin çözeltiye geçtiğini tespit etmiştir.

Rodrigues ve diğ. [15] HDS katlizörü kostik soda çözeltisi ile işleme sokmuştur. Sıcaklık, zaman ve NaOH konsantrasyonu gibi parametrelerin molibden ve vanadyum geri kazanımına etkisi incelemiştir. Optimum koşullarda (% 20 NaOH hacmen, oda sıcaklığı ve 2 saat) molibden ve vanadyumun % 95'inden fazlası ve nikelin % 99'u $NiAlO_4$ olarak geri kazanmıştır.

Nazemi ve diğ. [16] NiO/Al_2O_3 katalizöründen sülfürik asit çözeltilerinde nikelin liç kinetiği incelemiştir. Liç deneyleri -8+18 meş ve -400 meş tane boyutuna sahip iki ayrı numune kullanılmıştır. Kinetik çalışma daralan çekirdek modeli için üç farklı hız bağıntısı kullanılarak yapılmıştır. Kinetik çalışma sonuçları küçük taneli numune kullanılarak yapılan deneyler için birinci adımın sıvı filim tabakasından difüzyon kontrolünde, ikinci adımın ise kimyasal reaksiyon kontrolünde olduğunu göstermiştir. Büyük taneli numuneler için liç reaksiyonu sadece kimyasal reaksiyon kontrolünde gerçekleşmiştir. Küçük taneli numunelerin kullanıldığı deneylerde 30 dakika ve büyük taneli numunelerin kullanıldığı deneylerde 90 dakika sonunda nikelin % 99'u 85 ^oC'de 4 M H_2SO_4 konsantrasyonu ve 1/10 g/mL katı/sıvı oranında elde edilmiştir.

Mulak ve diğ. [17] NiO/Al_2O_3 katalizörünün sülfürik asit çözeltilerinde liç kinetiğini incelemiştir. Asit konsantrasyonu, sıcaklık, karıştırma hızı ve tane boyutunun nikelin liç hızı üzerine etkilerini araştırmıştır. Farklı deneylerden elde edilen liç artıklarının karakterizasyonu SEM, XRD, EDS ve kimyasal analiz ile yapılmıştır. Liç deneylerinde elde edilen kinetik veriler liç reaksiyonunun difüzyon kontrolünde gerçekleştiğini göstermiştir. Aktivasyon enerjisi 16,6 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Parhi ve diğ. [18] 50-180 μm tane boyutu aralığı, 0,25-2M HCl konsantrasyonu, % 0,2-0,4 (ağırlık/hacim) pulp yoğunluğu ve 293-353 K sıcaklıklarda $Ni\text{-}Al_2O_3$ katalizörünün HCl çözeltilerinde liçini incelemiştir. En uygun liç şartlarında (1 M HCl, 323 K, 500 rpm ve 50-72 μm) 2 saat sonunda nikelin % 99,9'u ve alüminyumun % 1'i çözeltiye geçmiştir. Liç deneyleri sonucunda elde edilen verilere en uygun modelin daralan çekirdek modeli olduğu ve nikel liçine reaksiyonun difüzyon kontrollü gerçekleştiği belirtilmiştir. Liç reaksiyonuna ait aktivasyon enerjisi 17 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Ramos ve diğ. [19] NiO/Al_2O_3 katalizörünün nitrik asit çözeltisinde liç kinetiğini incelemiştir. Zaman (30-120 dakika), sıcaklık (25-65 ^oC), karıştırma hızı (500-1300 $dakika^{-1}$) ve ortalama tane boyutunun (63-300 μm) liç hızı üzerine etkisini istatistiksel analiz ile incelemiştir. Liç

sonuçları ortalama 75 μm tane boyutu, 65 ^{o}C, 120 dakika, 600 dakika^{-1}, % 50 HNO_3 konsantrasyonu ve katı/sıvı oranının 1/3 olduğu deneyde % 85 ekstraksiyon oranına ulaşıldığını göstermiştir. Kinetik çalışmalar sonucunda liç reaksiyonunun ürün tabakası arasından difüzyon hızı tarafından kontrol edildiğini göstermiştir. Reaksiyona ait aktivasyon enerjisi 13,07-25 kJ olarak hesaplanmıştır.

Madeja [20] kullanılmış HDS katalizörüdeki Mo, N, V ve Al'un okzalik asit ve hidrojen peroksit çözeltisindeki liç kinetiğini incelemiştir. Sıcaklık ve tane boyutunun etkisi belirlenmiştir. Kullanılmış katalizörün çözünme mekanizması tartışılmıştır. Liç deneylerinde elde edilen sonuçlar liç reaksiyonlarının kimyasal reaksiyon kontrolünde gerçekleştiğini göstermiş ve sırası ile Mo, Ni, V ve Al için 31, 36, 30 ve 57 kJ/mol aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.

Li ve diğ. [21] V_2O_5-TiO_2 katalizöründeki vanadyumun sülfürik asit çözeltisinde liç kinetiğini incelemiştir. Karıştırma hızı, katı/sıvı oranı, sıcaklık ve sülfürik asit konsantrasyonunun vanadyumun çözünme hızı üzerine etkisini belirlemiştir. Vanadyum çözünme veriminin artan sıcaklık, asit konsantrasyonu ve liç süresi ile artarken, artan katı/sıvı oranıyla azaldığını tespit etmiştir. Liç deneylerinden elde edilen verilerin literatürde yaygın olarak kullanılan kinetik modellere uymadığı görülmüştür. Bunların yerine Avrami tarafından aslında kristalizasyon için geliştirilen kinetik model daha uygun olmuştur. Liç reaksiyonunun difüzyon kontrollü olduğu belirlemiş olup liç reaksiyonuna ait aktivasyon enerjisi 5,9 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

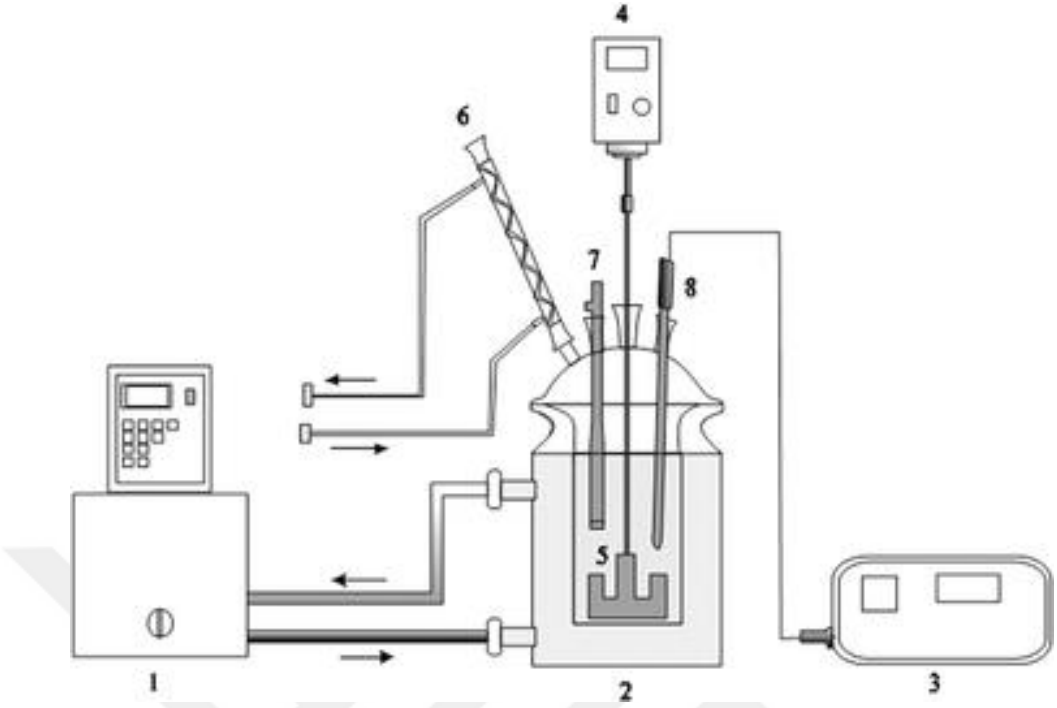
3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. NUMUNE HAZIRLAMA

Bu çalışmada bir petrol rafinerisinden temin edilen 2 mm çapında ve 5 mm uzunluğunda silindirik şekilli kullanılmış Ni – Mo hidrodesülfürizasyon (HDS) katalizörü kullanılmıştır. Kullanılmış Ni-Mo HDS katalizörü yapısında kükürt, karbon ve kalıntı petrolü içermektedir. Liç deneylerinden önce oksitleyici kavurma işlemi uygulayarak katalizörün yapısındaki kükürtlü bileşikler oksitli bileşiklere dönüştürülürken uçucu bileşikler uzaklaştırılmış ve sadece oksitli bileşikleri içeren numune elde edilmiştir. Oksitleyici kavurma işlemi 500 ^{o}C' de 4 saat süre ile yatay fırında (Lenton LTF 75) dinamik hava atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Kavurma sonrası karbon kükürt analizi yapılarak kavrulmuş katalizördeki kükürt ve karbonun miktarı belirlenmiştir

3.2. LİÇ DENEYLERİ

Farklı konsantrasyonlardaki H_2SO_4 çözeltileri H_2SO_4 çözeltisi (Merck, % 98) kullanılarak hazırlanmıştır. Sıcaklık, H_2SO_4 konsantrasyonu, karıştırma hızı ve öğütmenin liç hızına etkisinin belirlenmesi için 3 saat süre ile 2,5 g kavrulmuş katalizör, 200, 250 ve 300 dak^{-1} karıştırma hızı, 0.5, 1.0, 1.5 ve 2 M H_2SO_4 çözeltisi ve 298, 313, 328, 343 ve 358 K sıcaklıklarında 500 mL hacme sahip çift cidarlı cam reaktör içerisinde liç deneyleri gerçekleştirilmiştir. Liç deneylerinin gerçekleştirildiği deney sistemi Şekil 3.1' de gösterilmiştir.



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).

Reaktör içerisindeki çözeltiyi deney sıcaklığına ısıtmak ve deney süresince sıcaklığı sabit tutmak için sirkülasyonlu su banyosu (Julabo MV4) kullanılmıştır. Reaktör içerisindeki çözelti istenen karıştırma hızlarında mekanik karıştırıcı (IKA RW 20 DZM) ile karıştırılmıştır. Çözeltinin sıcaklığı çözeltiye daldırılan PT100 sıcaklık sensörü ile ölçülmüş ve deney süresince takip edilmiştir. 500 mL H_2SO_4 çözeltisi reaktöre konarak deney sıcaklığına ısıtılmıştır. Deney sıcaklığında izotermal koşullar elde edildiğinde 2,5 g kavrulmuş numune reaktörde sabit karıştırma hızında karışmakta olan H_2SO_4 çözeltisine ilave edilmiştir. Belli zaman aralıklarında (5, 15, 30, 45, 60, 120 ve 180 dakika) reaktörden çözelti almak için ucuna G-3 gözenekli alümina disk kaynatılmış cam boru kullanılmıştır. Alınan çözeltilerin içerdikleri Mo, Ni, Al ve P miktarları İndüktif Eşleşmiş Plazma – Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES) (Spectro Ciros Vision) ile gerçekleştirilen kantitatif analizler sonucunda belirlenmiştir. Reaktörden alınan çözelti hacmine eşit hacimde taze asit çözeltisi reaktöre ilave edilerek reaktör hacminin deney süresince aynı kalması sağlanmıştır. Deney bittiğinde reaktörde bulunan liç çözeltisi Gooch krozesinden (G-3) süzülerek liç artığı liç çözeltisinden ayrılmıştır. Süzülen liç artığı etüvde (BINDER ED 115) 105 °C' de 24 saat kurutulmuştur.

3.3. X-IŞINI FLUORESANS SPEKTROMETRESİ (XRF) ANALİZİ

Kavurma işlemi sonrası elde edilen Ni-Mo HDS katalizörünün kimyasal bileşimi XRF cihazı (Panalytical Axios-Minerals) kullanılarak belirlenmiştir.

3.4. X-IŞINLARI TOZ DİFRAKSİYON (XRD) ANALİZLERİ

Kavurma işlemi sonrası elde edilen Ni-Mo HDS katalizörünün içerdiği fazların analizi Cu-K_α (λ=1.54056 Å) monokromatik ışını kullanılarak XRD cihazında (Rigaku D/Max-2200) yapılmıştır.

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

Kullanılmış Ni-Mo HDS katalizörünün kavurma işlemi öncesinde içerdiği karbon, hidrojen, azot ve kükürt miktarı CHNS analizi (Thermo Finnigan Flash EA 1112) ile belirlenmiştir.

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

Kavurma işlemi sonrası elde edilen Ni-Mo HDS katalizörünün morfoloji analizi SEM cihazında (Jeol JSM 5600) ve yarı kantitatif elementel analizi ise EDS cihazında (iXRF 550) yapılmıştır.

4. BULGULAR

4.1. KULLANILMIŞ Ni-Mo HDS KATALİZÖRÜNÜN KARAKTERİZASYONU

Kullanılmış Ni-Mo HDS katalizörünün içerdiği karbon, hidrojen, azot ve kükürt miktarının belirlenmesi için gerçekleştirilen CHNS analizi sonuçları Tablo 4.1' de gösterilmiştir. Katalizörün içerdiği toplam uçucu maddelerin ağırlıkça oranı % 25,71' tir. Kavurma işlemi öncesi ve sonrası yapılan tartımlardan % 25,43 ağırlık azalması tespit edilmiştir.

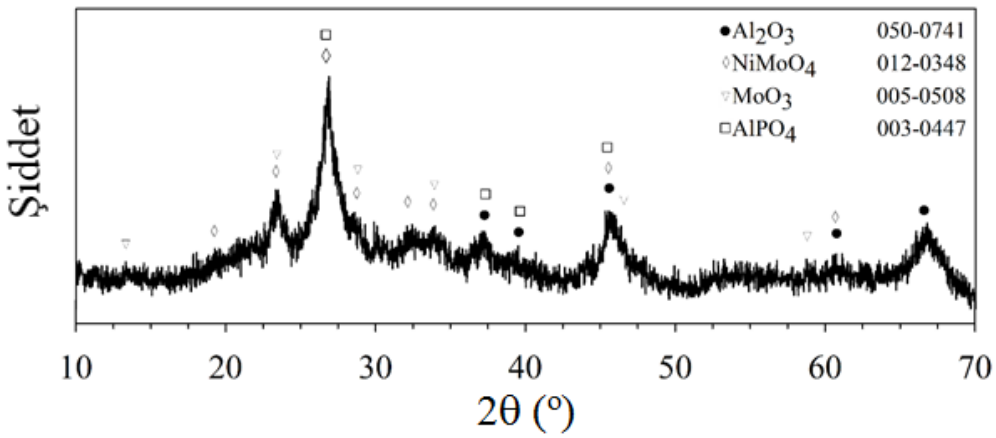
Tablo 4.1: Kullanılmış Ni-Mo HDS katalizörünün CHNS analizi.

Element	S	C	H	N
Ağırlıkça %	14,13	10,43	0,8	0,35

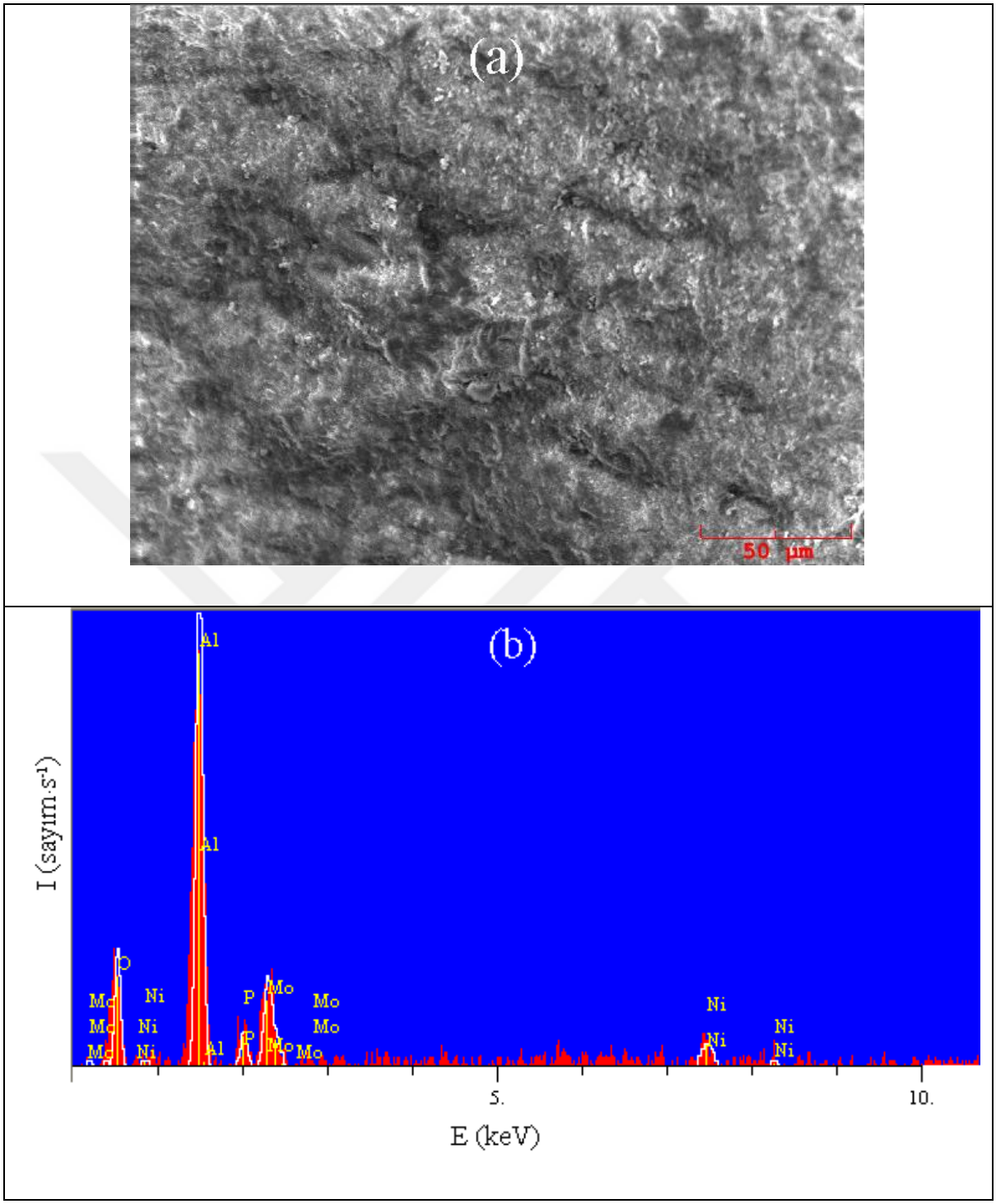
Sülfürlü bileşiklerin oksitli bileşiklere dönüştürülmesi ve uçucu bileşiklerin uzaklaştırılması için gerçekleştirilen oksitleyici kavurma işlemi sonucunda elde edilen Ni-Mo HDS katalizörüne ait XRF analizi sonuçları Tablo 4.2'de, XRD diyagramı Şekil 4.1'de ve SEM-EDS analizi sonuçları Şekil 4.2'de gösterilmiştir.

Tablo 4.2: Kavurma işlemi uygulanan Ni-Mo HDS katalizörünün XRF analizi.

Element	Al	Mo	Ni	P	Si	Fe	Ca	Na	S
Ağ. %	27,692	20,238	5,267	4,331	0,158	0,084	0,121	0,007	0,005



Şekil 4.1: Kavurma işlemi uygulanan Ni-Mo HDS katalizörünün XRD analizi.



Şekil 4.2: Kavurma işlemi sonucu elde edilen Ni-Mo HDS katalizörünün SEM (a) ve EDS (b) analizi sonuçları.

4.2. KAVRULMUŞ Ni-Mo HDS KATALİZÖRÜNÜN H_2SO_4 İÇEREN ÇÖZELTİLERDE LİÇİ

H_2SO_4 kuvvetli diprotik asit olup suda iki adımda iyonize olur. Kavrulmuş Ni-Mo HDS katalizörünün H_2SO_4 içeren çözeltilerdeki liçi sırasında aşağıdaki reaksiyonlar (Reaksiyon 4.1-4.4) gerçekleşir.

$$MoO_3 + H_2SO_4 \rightarrow MoO_2SO_4 + H_2O \quad [4.1]$$

$$NiMoO_4 + 2H_2SO_4 \rightarrow MoO_2SO_4 + NiSO_4 + 2H_2O \quad [4.2]$$

$$Al_2O_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3H_2O \quad [4.3]$$

$$2AlPO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 2H_3PO_4 \quad [4.4]$$

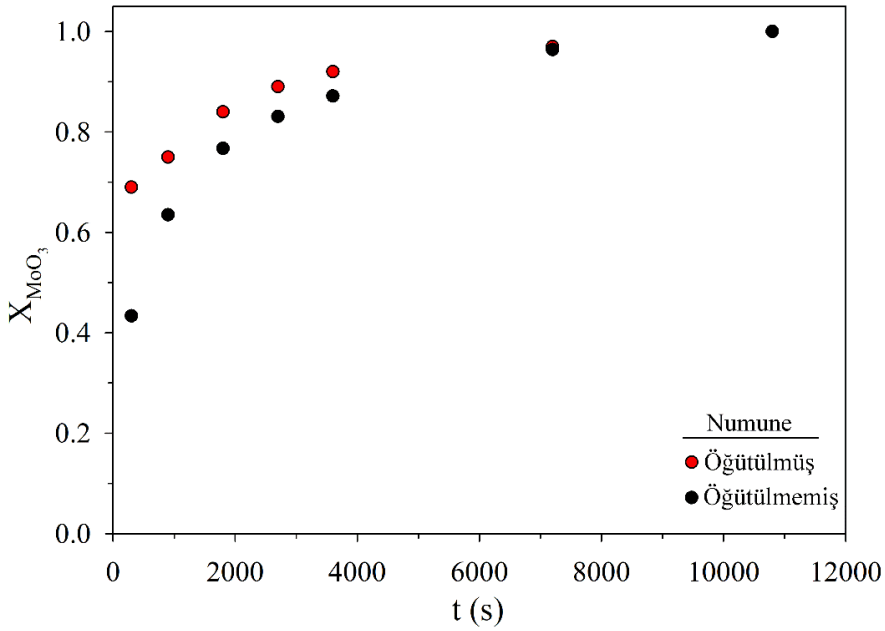
MoO_3, $NiMoO_4$, Al_2O_3 ve $AlPO_4$ bileşiklerinin fraksiyonel dönüşümleri (X) XRF ve ICP-OES analiz sonuçlarına göre Eşitlik 4.1' e göre hesaplanmıştır.

$$X_i = \frac{n_{i,o} - n_i}{n_{i,o}} \quad (4.1)$$

Eşitlik 4.1'de $n_{i,o}$, i maddesinin başlangıç anındaki mol miktarını, n_i ise i maddesinin herhangi bir andaki mol miktarını göstermektedir.

4.2.1. Öğütmenin Kavrulmuş Ni-Mo HDS Katalizörünün H_2SO_4 İçeren Çözeltilerde Liç Hızına Etkisi

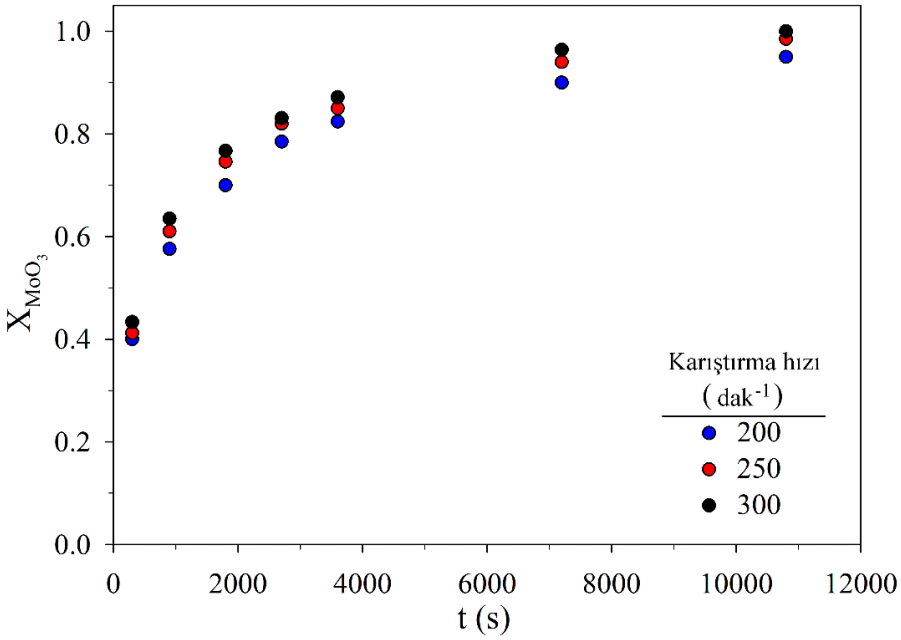
Öğütme işleminin MoO_3 bileşiğinin liç hızına etkisini belirlemek için 3 saat süre ile 2,5 g öğütülmüş ve öğütülmemiş katalizör kullanılarak 300 rpm karıştırma hızı, 500 mL 2 M H_2SO_4 çözeltisi ve 358 K sıcaklıkta liç deneyleri yapılmıştır (Şekil 4.3).



Şekil 4.3: Öğütmenin MoO_3 bileşiğinin liç hızına etkisi

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

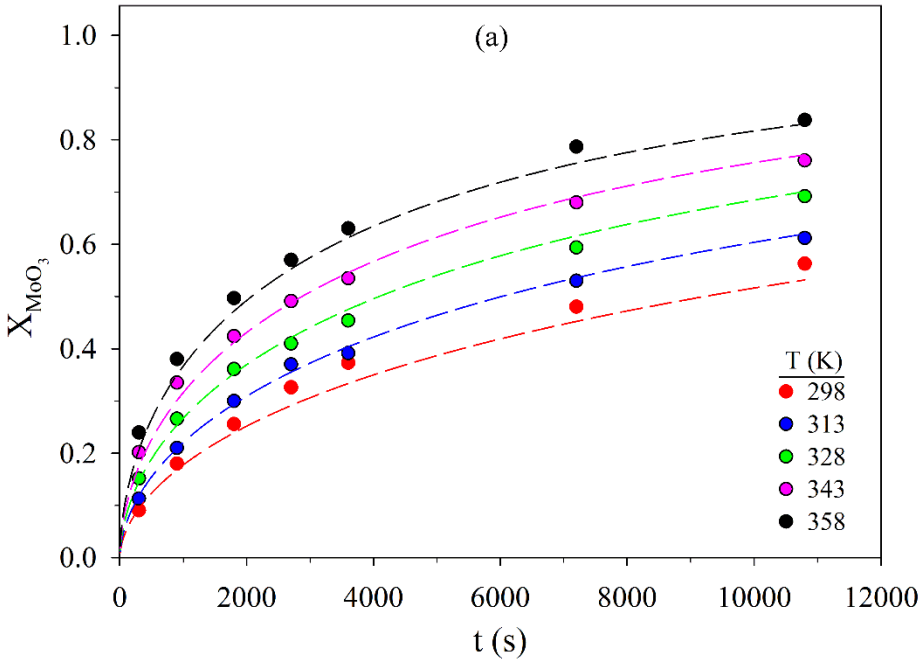
Karıştırma hızının MoO_3 bileşiğinin liç hızına etkisini belirlemek için 3 saat süre ile 2,5 g öğütülmemiş katalizör kullanılarak 200, 250 ve 300 rpm karıştırma hızı, 500 mL 2 M H_2SO_4 çözeltisi ve 358 K sıcaklıkta liç deneyleri yapılmıştır (Şekil 4.4).

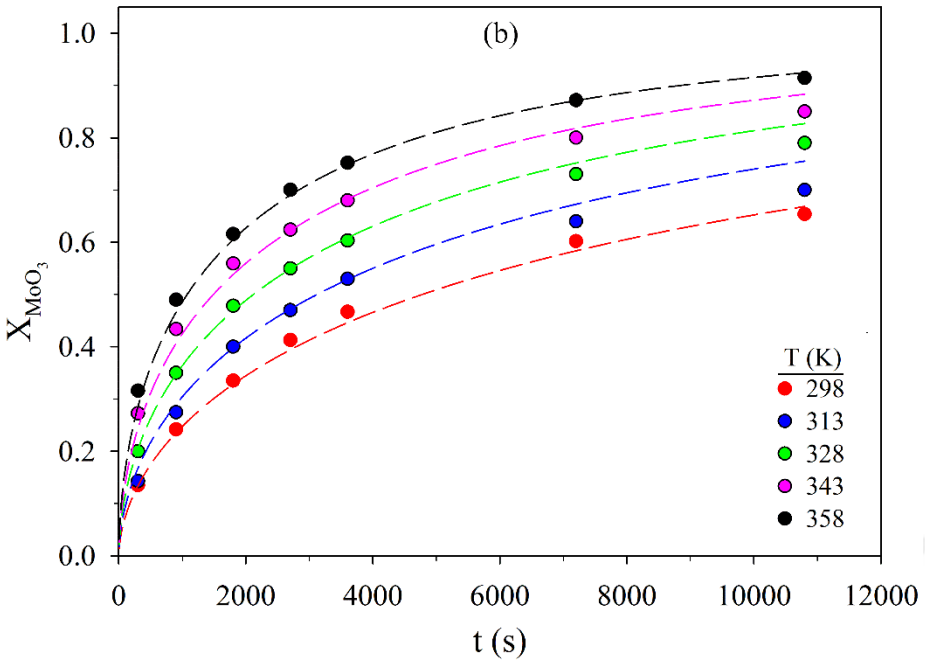


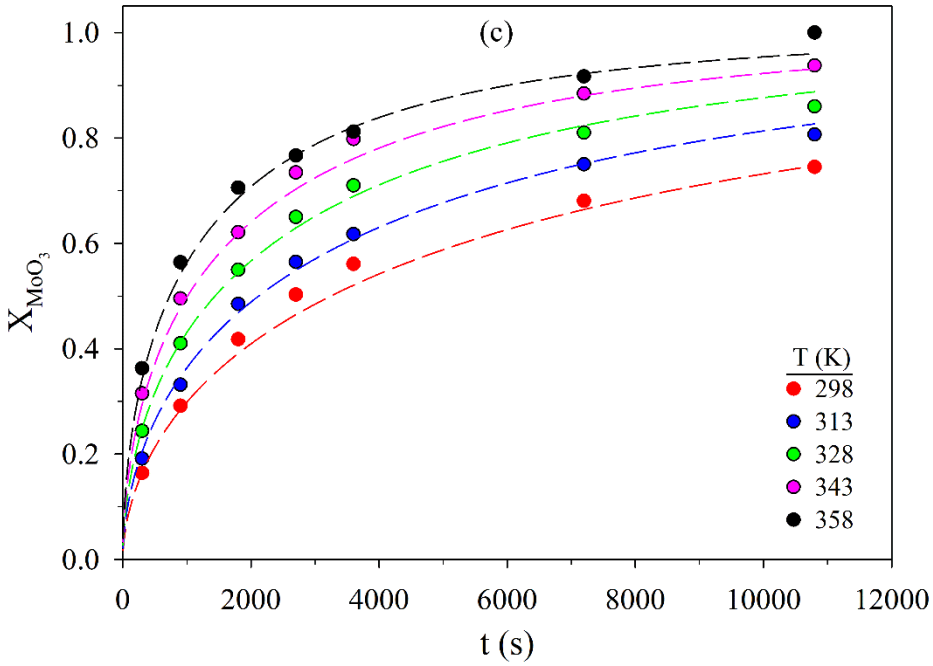
Şekil 4.4: Karıştırma hızının MoO_3 bileşiğinin liç hızına etkisi

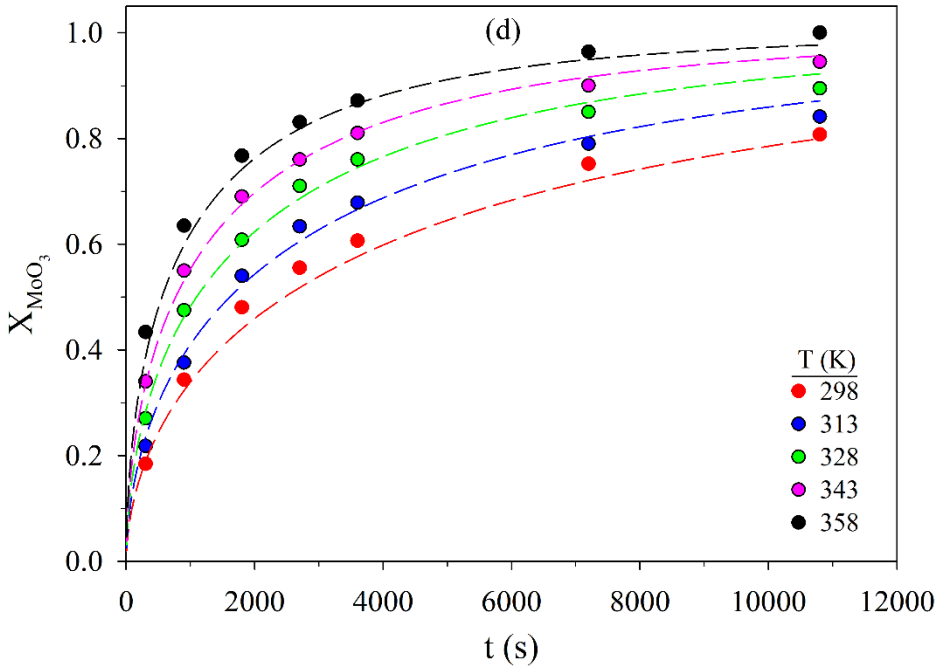
4.2.3. Sıcaklık ve H_2SO_4 Konsantrasyonunun Kavrulmuş Ni-Mo HDS Katalizörünün Liç Hızına Etkisi

Sıcaklık ve H_2SO_4 konsantrasyonunun MoO_3, $NiMoO_4$, Al_2O_3 ve $AlPO_4$ bileşiklerinin liç hızına etkisini belirlemek için 3 saat süre ile 2,5 g katalizör kullanarak, 300 rpm karıştırma hızı, 500 mL 0,5, 1,0, 1,5 ve 2 M H_2SO_4 çözeltileri ve 298, 313, 328, 343 ve 358 K sıcaklıklarında liç deneyleri yapılmıştır. Şekil 4.5a-d'de MoO_3 bileşiğine ait fraksiyonel dönüşüm (X_{MoO_3})-süre (t) diyagramları gösterilmiştir.



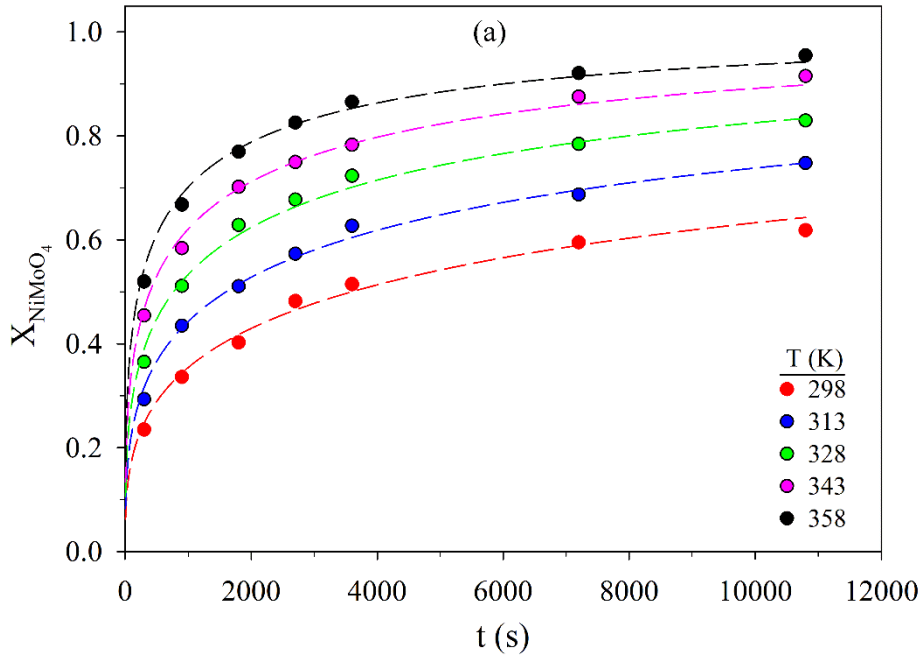

(b)
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
X_{MoO_3}
0
2000
4000
6000
8000
10000
12000
t (s)
T (K)
298
313
328
343
358

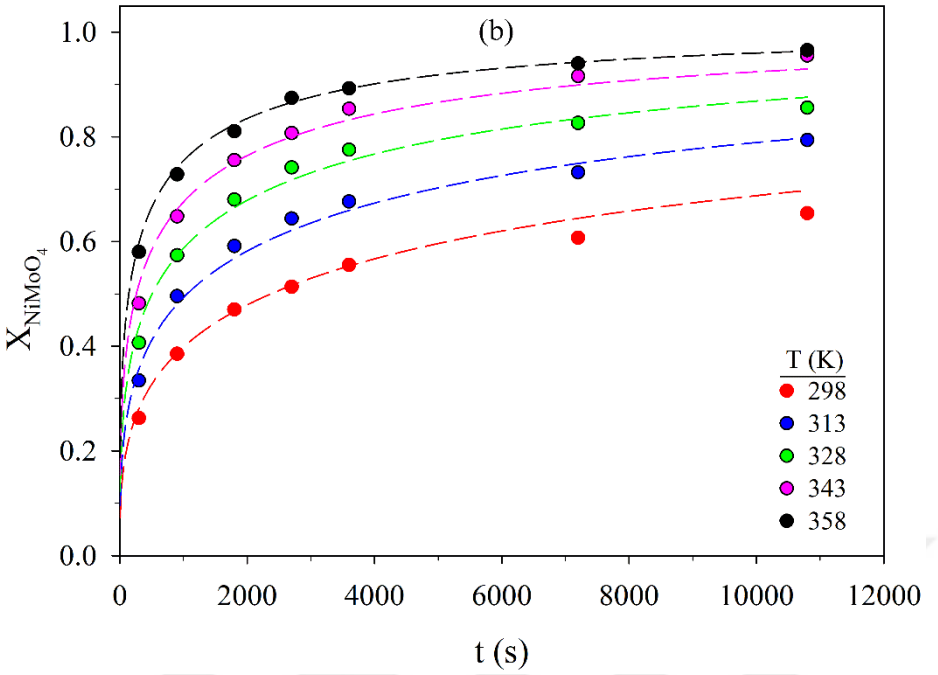

(c)
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
X_{MoO_3}
0
2000
4000
6000
8000
10000
12000
t (s)
T (K)
298
313
328
343
358

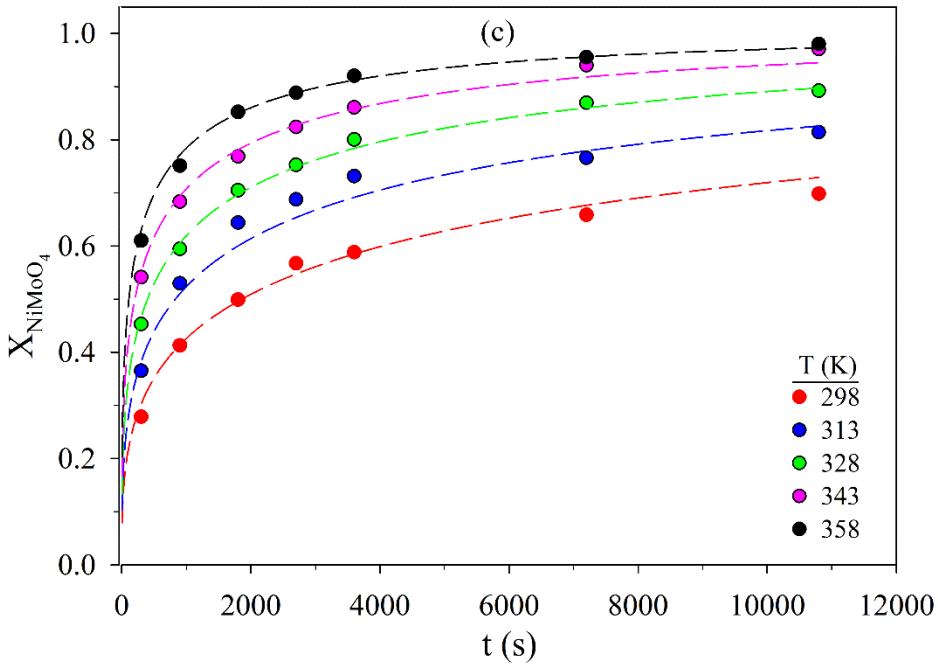


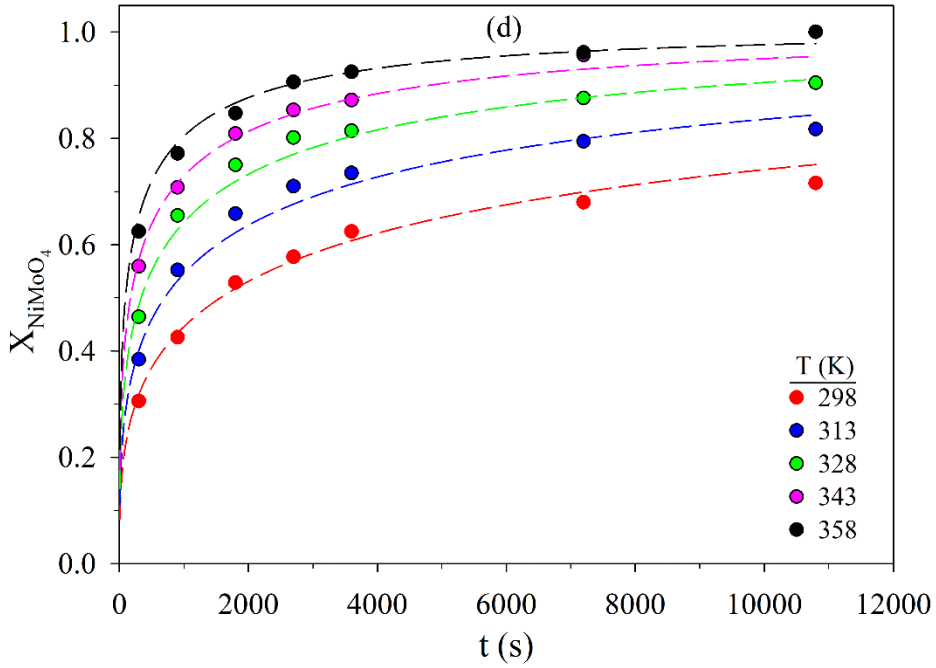
Şekil 4.5: Farklı sıcaklık ve H_2SO_4 konsantrasyonları için X_{MoO_3}-t diyagramları [0.5 (a), 1.0 (b), 1.5 (c) ve 2 M (d) H_2SO_4 çözeltisi (- - - Model Eşitlik 5.6)].

Şekil 4.6a-d'de $NiMoO_4$ bileşiğine ait fraksiyonel dönüşüm (X_{NiMoO_4})-süre (t) diyagramları gösterilmiştir.



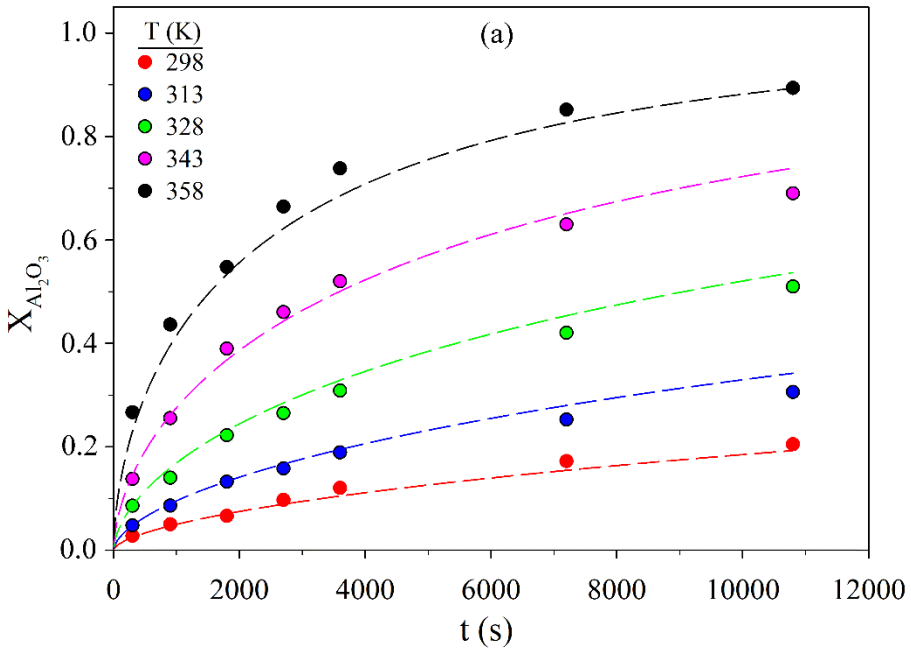

(b)
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
X_{NiMoO_4}
0
2000
4000
6000
8000
10000
12000
t (s)
T (K)
298
313
328
343
358

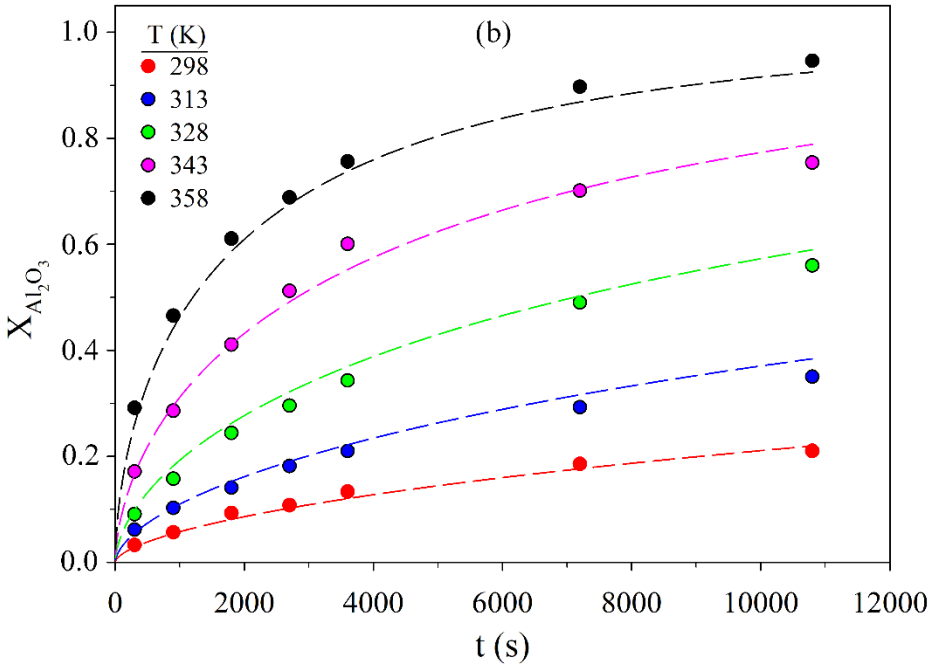

(c)
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
X_{NiMoO_4}
0
2000
4000
6000
8000
10000
12000
t (s)
T (K)
298
313
328
343
358

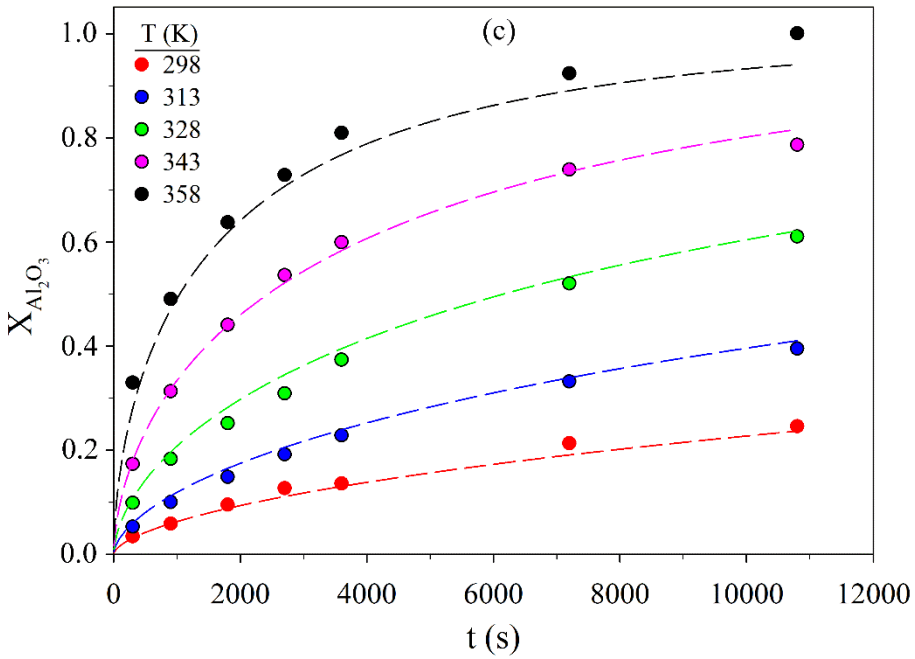


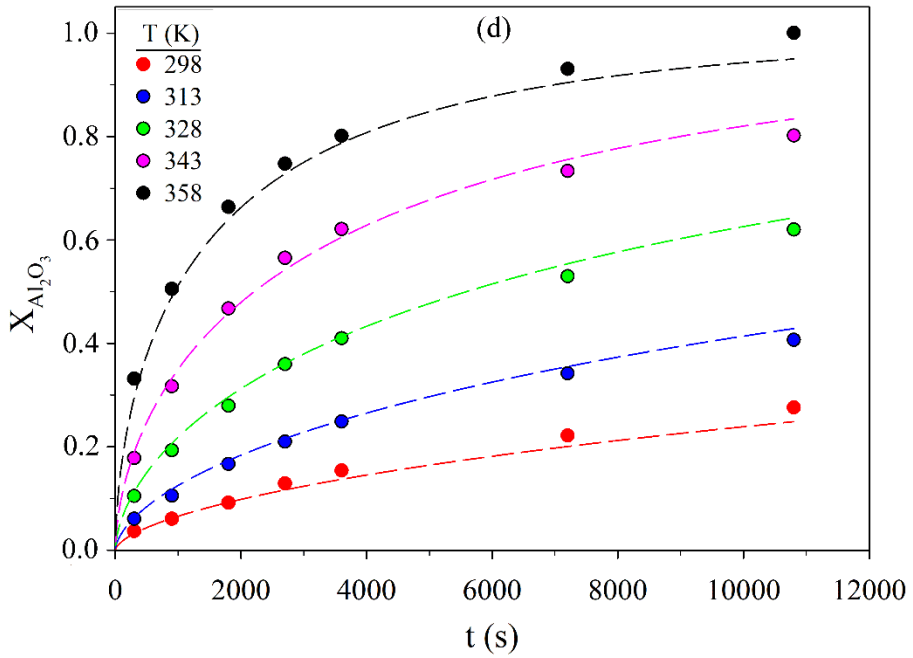
Şekil 4.6: Farklı sıcaklık ve H_2SO_4 konsantrasyonları için X_{NiMoO_4}-t diyagramları [0.5 (a), 1.0 (b), 1.5 (c) ve 2 M (d) H_2SO_4 çözeltisi (- - - Model Eşitlik 5.7)].

Şekil 4.7a-d'de Al_2O_3 bileşiğine ait fraksiyonel dönüşüm ($X_{Al_2O_3}$)-süre (t) diyagramları gösterilmiştir.



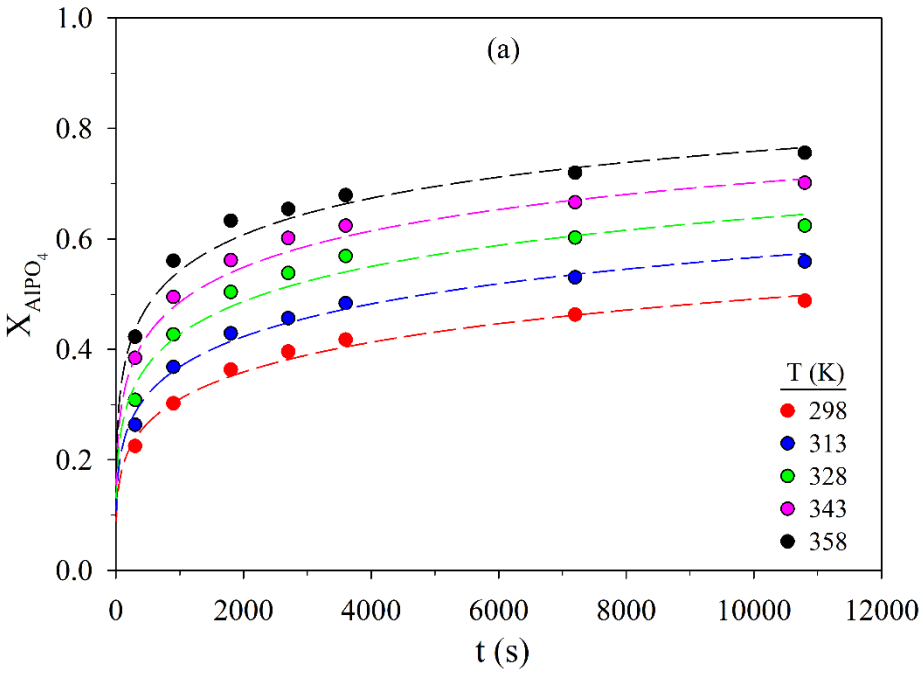

(b)
T (K)
298
313
328
343
358
$X_{Al_2O_3}$
t (s)
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
0
2000
4000
6000
8000
10000
12000

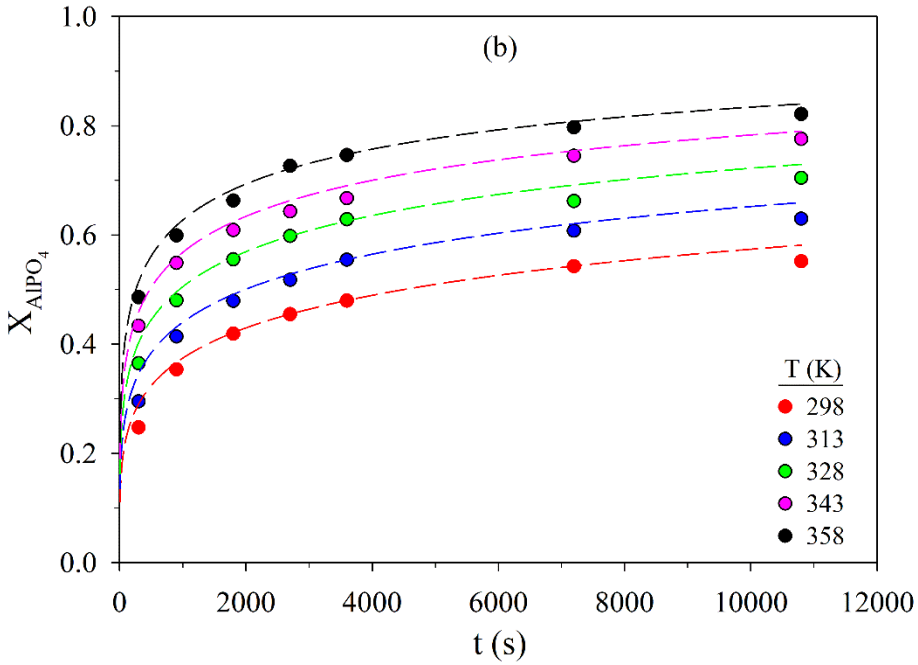

(c)
T (K)
298
313
328
343
358
$X_{Al_2O_3}$
t (s)
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
0
2000
4000
6000
8000
10000
12000

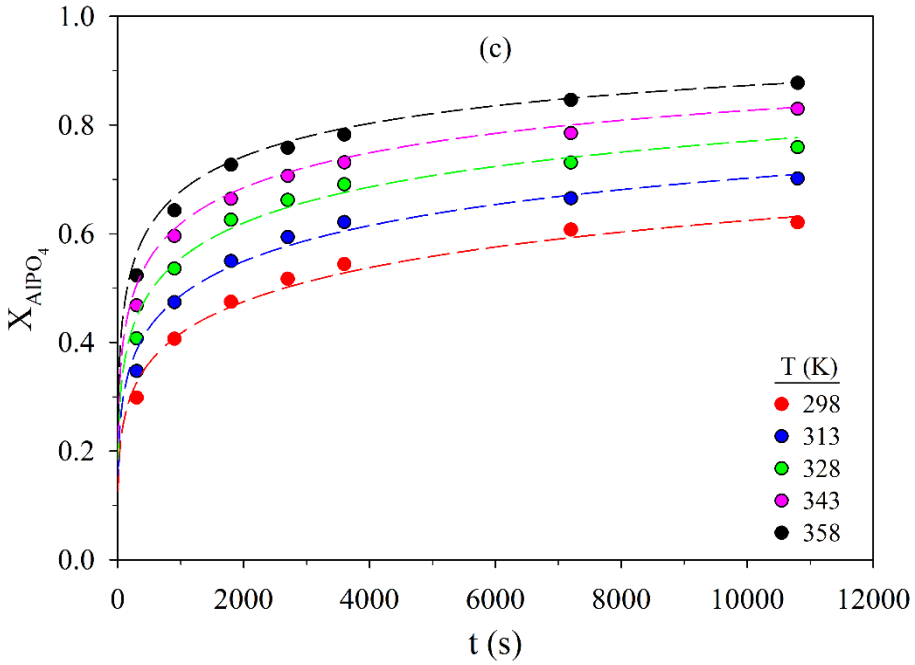


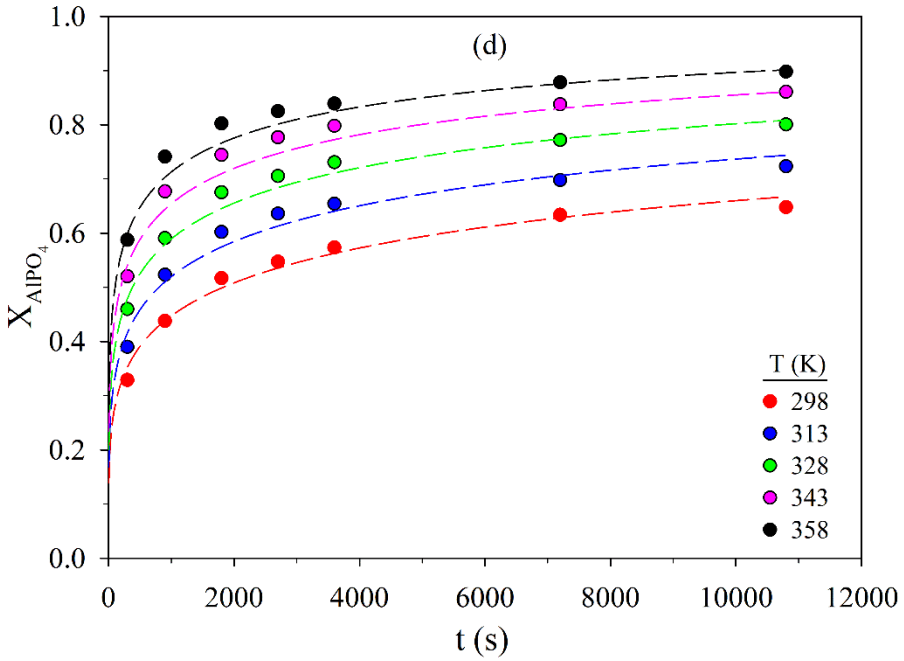
Şekil 4.7: Farklı sıcaklık ve H_2SO_4 konsantrasyonları için $X_{Al_2O_3}$-t diyagramları [0.5 (a), 1.0 (b), 1.5 (c) ve 2 M (d) H_2SO_4 çözeltisi (- - - Model Eşitlik 5.8)].

Şekil 4.8a-d'de $AlPO_4$ bileşiğine ait fraksiyonel dönüşüm (X_{AlPO_4})-süre (t) diyagramları gösterilmiştir.




(b)
X_{AlPO_4}
t (s)
T (K)
298
313
328
343
358


(c)
X_{AlPO_4}
t (s)
T (K)
298
313
328
343
358



Şekil 4.8: Farklı sıcaklık ve H_2SO_4 konsantrasyonları için X_{AlPO_4}-t diyagramları [0.5 (a), 1.0 (b), 1.5 (c) ve 2 M (d) H_2SO_4 çözeltisi (- - - Model Eşitlik 5.9)].

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

5.1. KULLANILMIŞ Ni-Mo HDS KATALİZÖRÜNÜN KARAKTERİZASYONU

Kullanılmış Ni-Mo HDS katalizörünün içerdiği karbon, hidrojen, azot ve kükürt miktarının belirlenmesi için gerçekleştirilen CHNS analizi sonuçları katalizörün ağırlıkça %14,13 S ve % 10,43 C içerdiğini göstermiştir (Tablo 4.1). S ve C ye ilave olarak katalizörün bileşiminde % 0,8 H ve % 0,35 N bulunduğu tespit edilmiştir. Katalizörün içerdiği toplam uçucu maddelerin ağırlıkça oranı % 25,71' tir. Kavurma işlemi öncesi ve sonrası yapılan tartımlardan % 25,43 ağırlık azalması tespit edilmiştir. Bu iki değerin birbirine çok yakın olması CHNS analizi ve tartımla bulunan değerlerin uyumlu olduğunu göstermektedir.

Kavurma işlemi sonrasında elde edilen Ni-Mo HDS katalizörünün XRF analizi sonucu katalizörün bileşiminin önemli oranda Al, Mo, Ni ve P bileşiklerini içerdiğini ortaya koymuştur (Tablo 4.2). S içeriğinin ağırlıkça % 0,005 gibi oldukça düşük bir değer olarak belirlenmesi kavurma işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği ve kükürdün nerdeyse tamamen katalizörün yapısından uzaklaştırıldığını göstermektedir. Uygulanan kavurma sıcaklığı (500 ^{o}C) ve süresinin kavurma işleminin (4 saat) kükürdü uzaklaştırmaya yeterli olduğu belirlenmiştir.

Kavurma işlemi sonrasında elde edilen Ni-Mo HDS katalizörünün XRD analizi sonucundan (Şekil 4.1) katalizörün MoO_3 (ICDD No: 050-0741), $NiMoO_4$ (ICDD No: 012-0348), Al_2O_3 (ICDD No: 005-00508) ve $AlPO_4$ (ICDD No: 003-0447) bileşiklerini içerdiği tespit edilmiştir. XRF analizi sonucunda belirlenen fakat XRD analizinde tespit edilemeyen Si, Fe, Ca ve Na bileşiklerinin miktarı XRD analiz cihazının algılama sınırının altında olduğundan bu bileşiklere ait pikler XRD diyagramında görünmemektedir.

Kavurma işlemi sonucu elde edilen Ni-Mo HDS katalizörünün SEM görüntü analizi Şekil 4.2a'da görülmektedir. Görüntü analizi sonucunda kavrulmuş katalizörün çok miktarda gözenek içerdiği ve süngerimsi yapıda olduğu belirlenmiştir. Gözenekli yapının nedeni hem katalizörün yüksek yüzey alanına sahip olması için gözenekli olarak hazırlanması hem de kavurma işlemi sırasında kullanılmış katalizörden uzaklaşan uçucu gazlardır. Şekil 4.2b'de gösterilen kavrulmuş katalizöre ait EDS analizi sonucundan, kavrulmuş katalizörün Mo, Ni, Al ve P içeren bileşikleri içerdiği belirlenmiştir.

5.2. KAVRULMUŞ Ni-Mo HDS KATALİZÖRÜNÜN H_2SO_4 İÇEREN ÇÖZELTİLERDE LİÇİ

5.2.1. Öğütmenin Kavrulmuş Ni-Mo HDS Katalizörünün H_2SO_4 İçeren Çözeltilerde Liç Hızına Etkisi

Öğütmenin tane boyutuna etkisini belirlemek için gerçekleştirilen deney sonucunda (Şekil 4.3) öğütmenin MoO_3'in liç hızına önemli bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Öğütülmüş numune ile gerçekleştirilen deneyin başında MoO_3'in liç hızı daha yüksek olsa da 120. dakikadan itibaren öğütülmüş ve öğütülmemiş katalizör ile gerçekleştirilen deneylerde aynı X_{MoO_3} değerleri elde edilmiştir. Dolayısı ile sonraki liç deneylerinde kavrulmuş öğütülmemiş granül haldeki katalizör kullanılmıştır.

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

Karıştırma hızının MoO_3 bileşiğinin liç hızına etkisini belirlemek için gerçekleştirilen deneylerin sonuçlarından (Şekil 4.4) karıştırma hızının 200 rpm den 300 rpm'e çıkması MoO_3 bileşiğinin liç hızını artırmıştır. En yüksek liç hızı 300 rpm karıştırma hızının kullanıldığı deneyde elde edilmiştir. 300 rpm'den daha büyük karıştırma hızlarının reaktörde vorteks oluşuma neden olmasından dolayı 300 rpm karıştırma hızı en uygun hız seçilmiş ve sonraki liç deneyleri 300 rpm karıştırma hızıyla gerçekleştirilmiştir.

5.2.3. Sıcaklık ve H_2SO_4 Konsantrasyonunun Kavrulmuş Ni-Mo HDS Katalizörünün Liç Hızına Etkisi

Şekil 4.5a-d'de artan liç süresi ile X_{MoO_3}'nun 60 dakikalık süre içerisinde hızlı bir şekilde arttığı ve daha sonra X_{MoO_3}'daki artışın azaldığı görülmektedir. 2 M H_2SO_4 çözeltisinde 328 K üzerindeki sıcaklıklarda MoO_3'in % 90' ından fazlası liç edilirken, MoO_3'in tamamının liçi 1.5 ve 2 M H_2SO_4 konsantrasyonlarında ve 358 K sıcaklıkta gerçekleştirilen deneylerde elde edilmiştir. 328 K üzerindeki sıcaklıklarda MoO_3'in liç hızına H_2SO_4 konsantrasyonunun önemli bir etkisi bulunmamaktadır. H_2SO_4 konsantrasyonunun 0.5'den 2.0 M'a çıkması 298 K sıcaklıkta X_{MoO_3} değerini 0,56'dan 0,80'e ve 313 K sıcaklıkta 0,61'den 0,84'e çıkarmıştır.

$NiMoO_4$'ün fraksiyon dönüşümünün (X_{NiMoO_4}) artan sıcaklık ve H_2SO_4 konsantrasyonu ile artmıştır (Şekil 4.6a-d). $NiMoO_4$'in liç hızının sıcaklığa bağlılığı H_2SO_4 konsantrasyona bağlılığından daha fazladır. 2 M H_2SO_4 çözeltisi ile gerçekleştirilen deneylerde sıcaklığın 298'den 358 K'e artması X_{NiMoO_4}değerini 0,78'den 1'e çıkarmıştır. Diğer taraftan 358 K sıcaklıkta H_2SO_4 konsantrasyonunu 0,5'ten 2 M'a çıkması X_{NiMoO_4}değerini 0,92'den 1'e çıkarmaktadır.

MoO_3 ve $NiMoO_4$ liç davranışlarına benzer şekilde, $X_{Al_2O_3}$değerinin artan sıcaklık ve H_2SO_4 konsantrasyonu ile arttığı görülmektedir (Şekil 4.7a-d). Al_2O_3'in liç hızının sıcaklığa bağımlılığı MoO_3 ve $NiMoO_4$'in liç hızlarının sıcaklığa bağımlılığından daha fazladır. 2 M H_2SO_4 çözeltisi ile gerçekleştirilen deneyde sıcaklığın 298'den 358 K'e çıkması $X_{Al_2O_3}$ değerini 0,27' den 1' e çıkarmıştır. 358 K sıcaklıkta gerçekleştirilen deneylerde H_2SO_4 konsantrasyonunum 0,5' ten 2 M' a yükselmesi $X_{Al_2O_3}$ değerini 0,89'dan 1'e çıkarmıştır.

Şekil 4.8a-d'den $AlPO_4$'ın fraksiyonel dönüşümününde (X_{AlPO_4}) artan deney sıcaklığı ve H_2SO_4 konsantrasyonu ile arttığı görülmektedir. En yüksek X_{AlPO_4} değeri (0.90) 2 M H_2SO_4 çözeltisinin ve 358 K sıcaklıkta gerçekleştirilen deneyde elde edilmiştir. 313 K ve üzerindeki sıcaklıklarda $AlPO_4$'ın liç hızının H_2SO_4 konsantrasyonuna bağımlılığının daha fazla olduğu belirlenmiştir.

5.3. LİÇ KİNETİĞİ

Liç reaksiyonları katı sıvı heterojen tip reaksiyonlardan olup aşağıdaki genel reaksiyona göre gerçekleşmektedir.

$$A\ (sıvı) + b\ B\ (katı) \rightarrow c\ C\ (sıvı)$$

Kinetik modeller reaksiyon türüne ve reaksiyon mekanizmasına göre belirlenmektedir. En iyi model gerçeğe en yakın olan ve karmaşık matematik bağıntıları içermeyen model olarak tanımlanmaktadır [22]. Literatürde liç kinetiğinin incelenmesi için heterojen (Progresif Dönüşün modeli ve Daralan Çekirdek Modeli), Pseudo Homojen ve Çekirdeklenme ve Büyüme Kinetik Modelleri uygulanmıştır [23-27]. Farklı kinetik modeller için hız bağıntıları Tablo 5.1'de verilmiştir.

Tablo 5.1: Farklı kinetik modeller için hız bağıntıları [22, 28].

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

Farklı kinetik modellerin denenmesi sonucunda MoO_3, $NiMoO_4$, Al_2O_3 ve $AlPO_4$ bileşiklerinin liç kinetiğini açıklamak için en uygun modelin Avrami Kinetik Modeli olduğu belirlenmiştir. Liç deneylerinden elde edilen veriler ile kinetik modeller arasındaki korelasyon sabitlerinin 0,97' nin üzerinde olduğu hesaplanmıştır. Avrami Kinetik Modeli her ne kadar kristalizasyon kinetiği için geliştirilmiş olsa da liç kinetiğinin açıklanmasında da başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Çekirdeklenmenin rastgele ve homojen olarak meydana geldiği, büyüme hızı dönüşümden bağımsız ve bütün yönlerde aynı hızda olduğu kabul edilmektedir [21, 23]. Avrami Kinetik Modeli Eşitlik 5.1'de verilmiştir.

$$[-\ln(1 - X_s)]^{1/n} = kt \tag{5.1}$$

Eşitlik 5.1'de k toplam hız sabiti (s^{-1}), X_s fraksiyonel dönüşüm ve n Avrami sabitidir. k, Eşitlik 5.2' de gösterildiği gibi yazılabilir.

$$k = AC_o^m \tag{5.2}$$

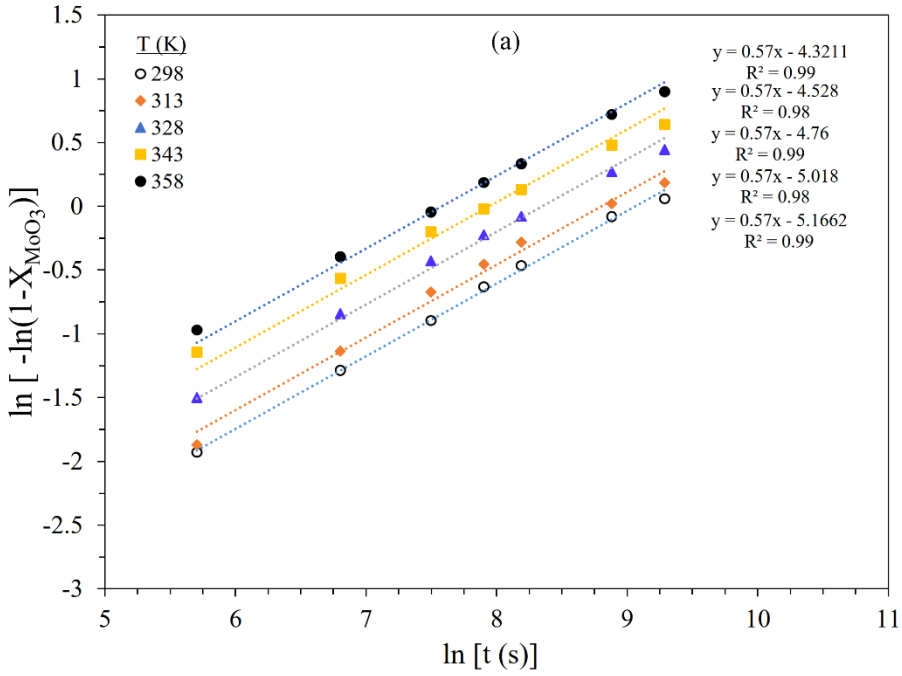
A reaksiyon hız sabiti ($mol^{-m}\ L^{m}\ s^{-1}$), C_o H_2SO_4 çözeltisinin başlangıç konsantrasyonu ($mol\ L^{-1}$) ve m H_2SO_4 konstrasyonunun mertebesidir. Eşitlik 5.2' deki A Eşitlik 5.3'teki gibi yazılabilir.

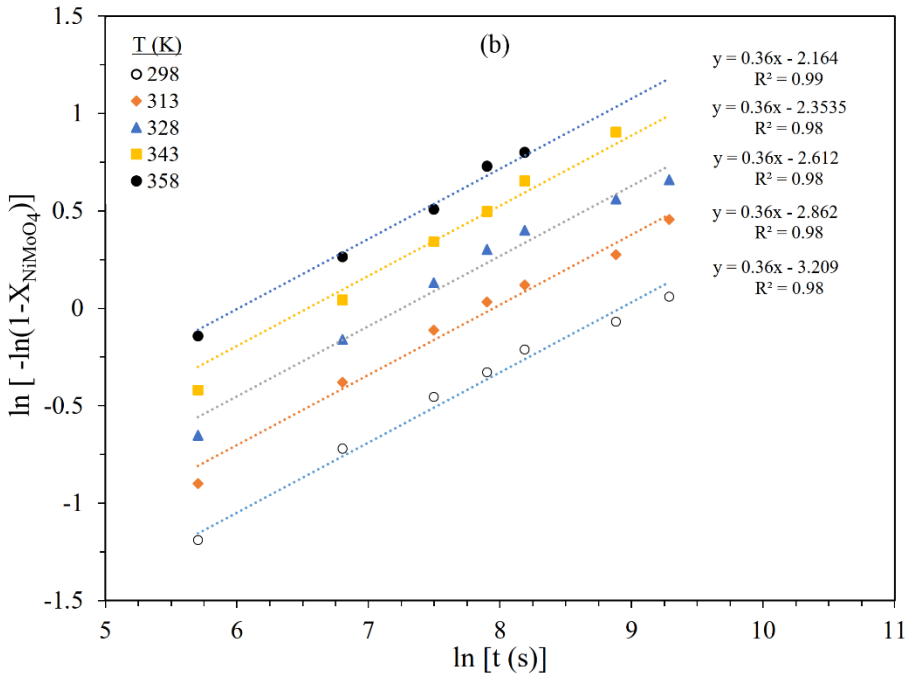
$$A = A_o \exp(-\frac{E}{RT}) \tag{5.3}$$

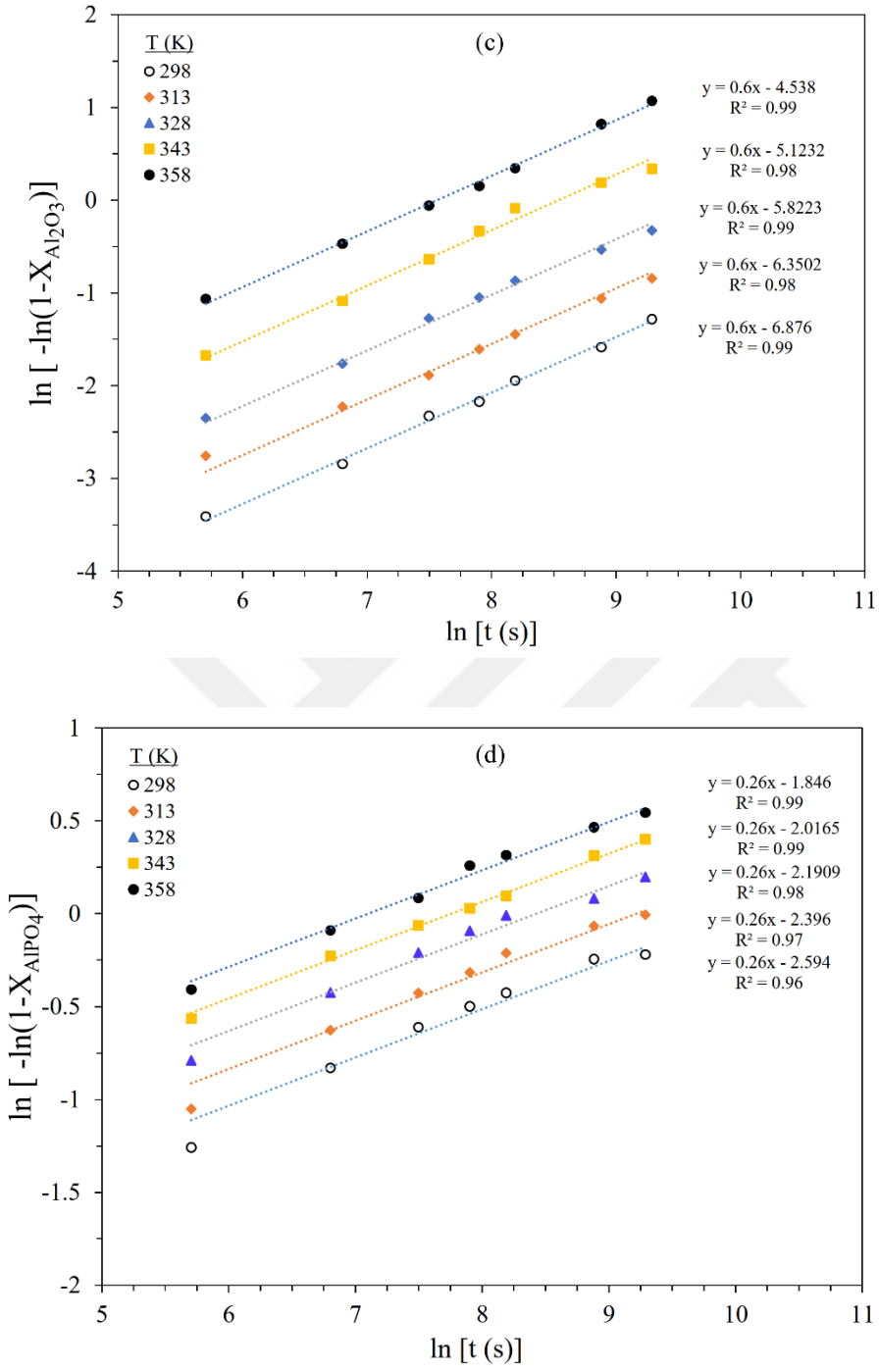
Eşitlik 5.3'te A_o pre-eksponansiyel faktör ($mol^{-m}\ L^{m}\ s^{-1}$), R gaz sabiti ($J\ mol^{-1}\ K^{-1}$), E görünür aktivasyon enerjisi ($J\ mol^{-1}$) ve T (K) mutlak sıcaklıktır [29].

5.3.1. Liç Reaksiyonlarının Kinetik İncelemesi

Eşitlik 5.1' in doğal logaritması alınarak ln[–ln(1 – X)] = nlnk + nlnt bağıntısı elde edilmiştir. MoO_3, $NiMoO_4$, Al_2O_3 ve $AlPO_4$ bileşiklerinin H_2SO_4 çözeltilerinde Ni-Mo HDS katalizöründen liçinde k ve n değerlerinin hesaplanması için liç deneylerinden (Şekil 4.5-4.8) elde edilen deneysel veriler kullanılarak ln[–ln(1 – X)] – lnt diyagramları çizilmiştir (Şekil 5.1a – d). n değerleri MoO_3, $NiMoO_4$, Al_2O_3 ve $AlPO_4$ için çizilen doğruların eğiminden bulunmuş ve Tablo 5.2' de gösterilmiştir. k değerleri ise her bir sıcaklık ve H_2SO_4 konsantrasyonu için paralel doğruların lnt=0' da y eksenini kestiği noktalardan belirlenmiştir. Tekrardan kaçınmak için sadece 1M H_2SO_4 konsantrasyonu ve farklı sıcaklıklarda elde edilen ln[–ln(1 – X)] – lnt diyagramları gösterilmiştir.


(a)
T (K)
298
313
328
343
358
y = 0.57x - 4.3211
R² = 0.99
y = 0.57x - 4.528
R² = 0.98
y = 0.57x - 4.76
R² = 0.99
y = 0.57x - 5.018
R² = 0.98
y = 0.57x - 5.1662
R² = 0.99
ln [-ln(1-X_MoO3)]
ln [t (s)]

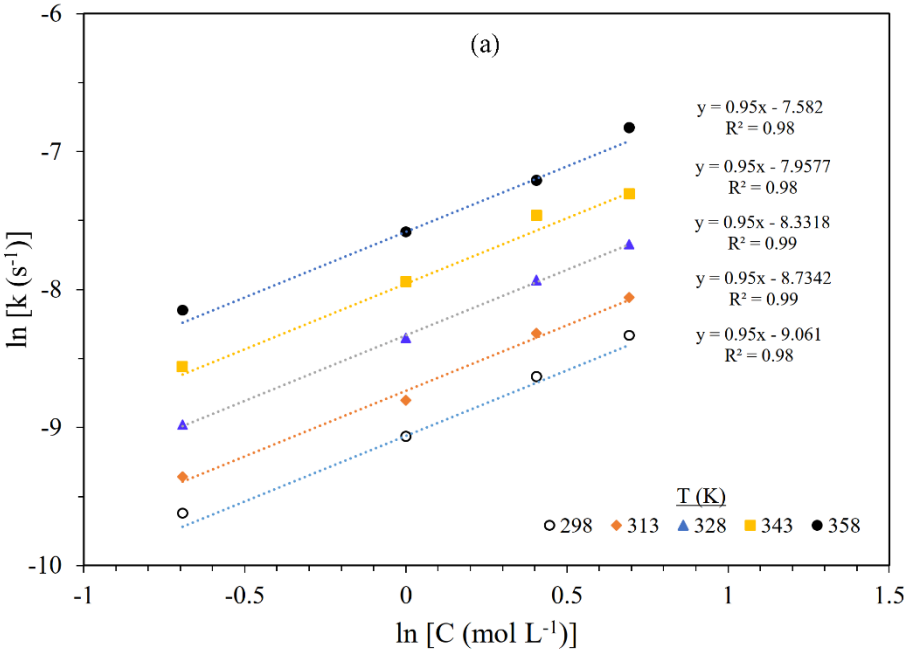

(b)
T (K)
298
313
328
343
358
y = 0.36x - 2.164
R² = 0.99
y = 0.36x - 2.3535
R² = 0.98
y = 0.36x - 2.612
R² = 0.98
y = 0.36x - 2.862
R² = 0.98
y = 0.36x - 3.209
R² = 0.98
ln [-ln(1-X_NiMoO4)]
ln [t (s)]

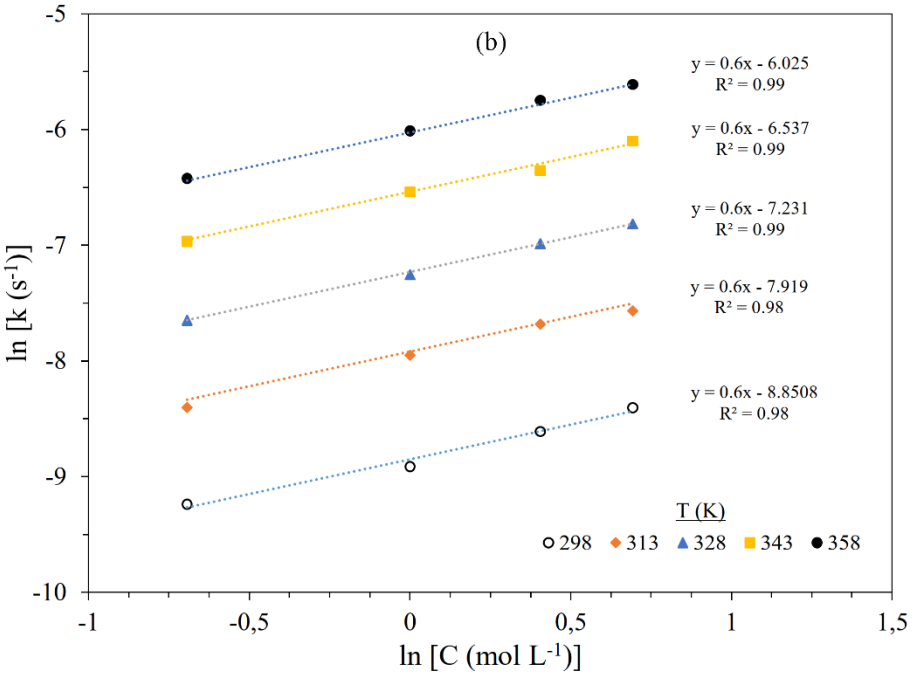


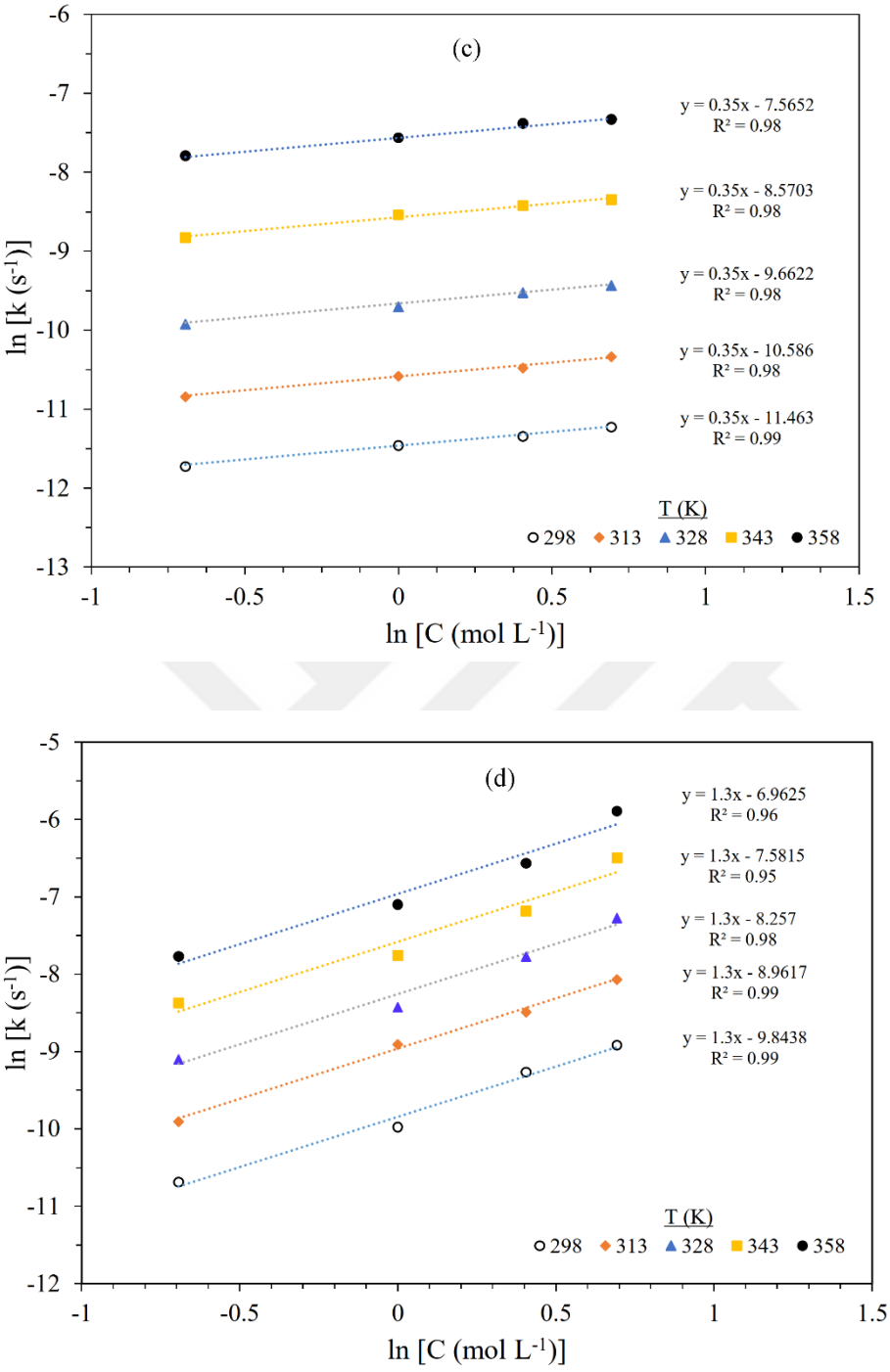
Şekil 5.1: 1 M H_2SO_4 konsantrasyonu ve farklı sıcaklıklarda elde edilen ln[–ln(1 – X)]-lnt diyagramları (a) MoO_3, (b) $NiMoO_4$, (c) Al_2O_3 ve (d) $AlPO_4$.

Eşitlik 5.2'nin doğal logaritması alınarak lnk = lnA + mlnC bağıntısı elde edilmiştir. Şekil 5.1a-d'deki diyagramlar ve H_2SO_4 konsantrasyonları kullanılarak k değerleri hesaplanmış ve lnk-lnC diyagramları çizilmiştir (Şekil 5.2a-d). Şekil 5.2a-d' deki doğruların eğimlerinden MoO_3,

$NiMoO_4$, Al_2O_3 ve $AlPO_4$ bileşiklerinin liçi için m değerleri hesaplanmış ve Tablo 5.2' de gösterilmiştir. Paralel doğruların lnC=0' da y eksenin kestiği noktalardan farklı sıcaklıklar için A değerleri belirlenmiştir.

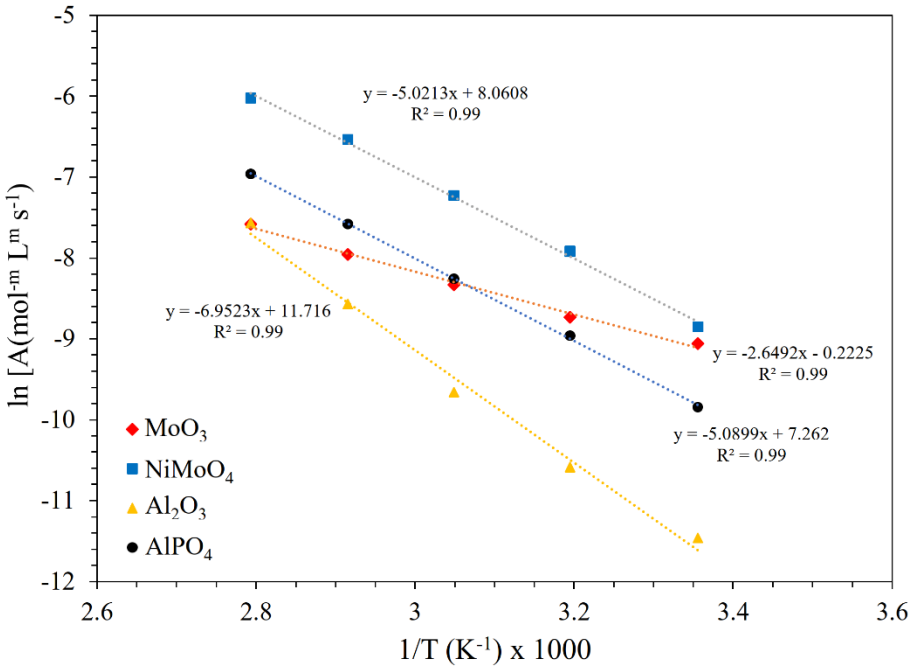






Şekil 5.2: (a) MoO_3, (b) $NiMoO_4$, (c) Al_2O_3 ve (d) $AlPO_4$ bileşiklerinin liçi için lnk-lnC diyagramları.

A_o ve E' nin belirlenmesi için Eşitlik 5.3'ün doğal logaritması alınarak $\ln A = \ln A_o - \frac{E}{RT}$ bağıntısı elde edilmiştir. Şekil 5.2a-d'deki diyagramlar ve deneysel sıcaklıklar kullanılarak hesaplanan A değerleri ile lnA -1/T diyagramları (Şekil 5.3) çizilmiştir. MoO_3, $NiMoO_4$, Al_2O_3 ve $AlPO_4$ bileşiklerinin liçi için görünür aktivasyon enerjileri Şekil 5.3'teki doğruların eğimlerinden belirlenmiştir. Paralel doğruların 1/T=0 da y eksenini kestiği noktalardan A_o değerleri hesaplanmıştır. A_o ve E değerleri Tablo 5.2'de gösterilmiştir.



Şekil 5.3: MoO_3, $NiMoO_4$, Al_2O_3 ve $AlPO_4$ bileşiklerinin liçi için lnA-1/T diyagramları.

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

Parametre	MoO_3	$NiMoO_4$	Al_2O_3	$AlPO_4$
n	0.57	0.36	0.6	0.26
m	0.95	0.6	0.35	1.3
A_o ($mol^{-m} L^m s^{-1}$)	0.8	$3.167x10^3$	$1.225x10^5$	$1.425x10^3$
E ($kJ\ mol^{-1}$)	22.02	41.74	57.80	42.32

Eşitlik 5.4 hesaplanan bütün parametrelerin Eşitlik 5.1'de yerine konmasıyla elde edilmiştir.

$$[-\ln(1 - X)]^{1/n} = A_o C_o^m \exp(-\frac{E}{RT})t \qquad (5.4)$$

Model kinetik eşitlik (Eşitlik 5.5) Eşitlik 5.4'in fraksiyonel dönüşümün zamanın fonksiyonu olarak verecek şekilde düzenlenmesi ile elde edilmiştir.

$$X=1-\exp\left[-A_o C_o^m \exp\left(-\frac{E}{R\,T}\right) t\right]^n \quad (5.5)$$

Hesaplanan kinetik parametrelerin (Tablo 5.2) Eşitlik 5.5'de kullanılmasıyla sırasıyla MoO_3, $NiMoO_4$, Al_2O_3 ve $AlPO_4$ bileşikleri için model kinetik bağıntılar türetilmiştir ve Eşitlik 5.6-5.9'da gösterilmiştir.

$$X_{MoO_3} = 1 - \exp\left[-0.8 C_o^{0.95} \exp\left(-\frac{22025}{8.314\,T}\right) t\right]^{0.57} \quad (5.6)$$

$$X_{NiMoO_4} = 1 - \exp\left[-3.167\text{x}10^3 C_o^{0.6} \exp\left(-\frac{41747.1}{8.314\,T}\right) t\right]^{0.36} \quad (5.7)$$

$$X_{Al_2O_3} = 1 - \exp\left[-1.225\text{x}10^5 C_o^{0.35} \exp\left(-\frac{57801.42}{8.314\,T}\right) t\right]^{0.6} \quad (5.8)$$

$$X_{AlPO_4} = 1 - \exp\left[-1.425\text{x}10^3\, C_o^{1.3} \exp\left(-\frac{42317.43}{8.314\,T}\right) t\right]^{0.26} \quad (5.9)$$

Şekil 4.5 – 4.8' de sırasıyla deneysel verilerle ve model kinetik Bağıntılar 5.6-5.9 ile çizilen X_{MoO_3}-t, X_{NiMoO_4}-t, $X_{Al_2O_3}$-t ve X_{AlPO_4}-t diyagramları gösterilmiştir. Şekil 4.5-4.8 'den türetilen model bağıntılar ile deneysel sonuçların uyum içerisinde olduğu görünmektedir.

Literatürde kullanılmış katalizörlerin liçi için katalizör türüne ve partikül boyutuna bağlı olarak farklı görünür aktivasyon enerjileri bulunmuştur. Madeja [20] okzalik asit ve hidrojen peroksit içeren çözeltilerde Mo, Ni, V ve Al'un kullanılmış HDS katalizöründen liçini incelemiştir. Mo, Ni, V ve Al için görünür aktivasyon enerjilerini sırasıyla 31, 36, 30 ve 57 kJ mol^{-1} olarak hesaplanıştır. Parhi [18] HCl çözeltilerinde Ni'in kullanılmış Ni-Al_2O_3 katalizöründen liçini araştırmış ve görünür aktivasyon enerjisini 17 kJ mol^{-1} olarak bulmuştur. Nazemi [16] H_2SO_4 çözeltilerinde Ni'in kullanılmış katalizörden liçini incelemiş ve görünür aktivasyon enerjisini büyük boyutlu partiküller için 65,1 ve küçük boyutlu partiküller için 56,7 kJ mol^{-1} olarak bulmuştur. Mulak ve diğ. [17] H_2SO_4 çözeltilerinde Ni'in NiO/Al_2O_3 katalizöründen liçini incelemiş ve görünür aktivasyon enerjisini 16.6 kJ mol^{-1} olarak hesaplamıştır. Sheik ve diğ. [30] HNO_3 çözeltisinde Ni'in kullanılmış katalizörden liçini incelemiş ve görünür aktivasyon enerjisini 83.44 kj mol^{-1} olarak hesaplamıştır. Abdel-Aal ve Rashad [31] ve Sahu ve diğ. [32] H_2SO_4 çözeltilerinde Ni'in kullanılmış katalizörden liçini incelemiş ve görünür aktivasyon enerjisini sırasıyla 41,1 ve 62,8 kJ mol^{-1} olarak hesaplamıştır. Bu çalışmada MoO_3, $NiMoO_4$, Al_2O_3 ve $AlPO_4$ H_2SO_4 çözeltilerinde liçi için görünür aktivasyon enerjisi değerleri sırasıyla 24,02, 41,74, 57,80 ve 42,32 kJ mol^{-1} olarak hesaplanmıştır. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar

literatür ile uyum içerisindedir. En düşük görünür aktivasyon enerjisi MoO_3'in liçine aitken, en yüksek görünür aktivasyon enerjisi değeri Al_2O_3'in liçine aittir.

5.4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Dinamik hava atmosferinde gerçekleştirilen oksitleyici kavurma deneyleri, 500 ^oC' de 4 saat süre ile gerçekleştirilen kavurma işleminin kullanılmış Ni-Mo HDS katalizöründeki karbon ve kükürt içeren uçucu bileşiklerin uzaklaştırılması için yeterli olduğunu göstermiştir. Ayrıca uygulanan kavurma şartlarında liç koşullarında çözünmeyen bileşikler oluşmamıştır.

Kavurma işleminden sonra elde edilen Ni-Mo HDS katalizörünün MoO_3, $NiMoO_4$, Al_2O_3 ve $AlPO_4$ bileşiklerini içerdiği belirlenmiştir.

Öğütülmüş ve öğütülmemiş Ni-Mo HDS katalizörünün kullanıldığı deneyler öğütmenin liç hızı üzerine önemli bir etkisinin olmadığını göstermiştir.

Öğütülmemiş Ni-Mo HDS katalizörünün kullanıldığı deneylerden en uygun karıştırma hızının 300 rpm olduğu bulunmuştur.

Liç deneyleri asit konsantrasyonunun MoO_3, $NiMoO_4$, Al_2O_3 ve $AlPO_4$' ın liç hızı üzerinde çok önemli bir etkisinin olmadığını göstermiştir. Buna karşın sıcaklığın artması liç hızının artmasına neden olmuştur. Özellikle $AlPO_4$'ın liç hızı için bu etki çok daha belirgindir.

Kinetik hesaplamalar MoO_3, $NiMoO_4$, Al_2O_3 ve $AlPO_4$' ın H_2SO_4 içeren çözeltilerdeki liçi için elde edilen verilere en uygun kinetik modelin Avrami Kinetik Model'i olduğunu göstermiştir.

Kavrulmuş Ni-Mo HDS katalizöründe bulunan MoO_3, $NiMoO_4$, Al_2O_3 ve $AlPO_4$'ın H_2SO_4 içeren çözeltilerdeki liç reaksiyonlarına ait görünür aktivasyon enerjileri sırasıyla 22,02, 41,07, 57,80 ve 42,32 kJ mol^{-1} olarak hesaplanmıştır.

MoO_3, $NiMoO_4$, Al_2O_3 ve $AlPO_4$'ın H_2SO_4 içeren çözeltilerdeki liç reaksiyonlarına ait n, m, Ao ve E kinetik parametrelerini içeren Model Kinetik Eşitlikler türetilmiştir.

Bu tez çalışması kapsamında kavrulmuş Ni-Mo HDS katalizöründe bulunan MoO_3, $NiMoO_4$, Al_2O_3 ve $AlPO_4$'ın H_2SO_4 içeren çözeltilerdeki liç davranışları ve liç kinetiği incelenmiştir. Bu tez çalışmasından sonra liç deneyleri sonrasında elde edilen çözeltilerden Mo, Ni ve Al'un kazanılması ile ilgili yapılacak çalışmalar oldukça önemlidir. Liç çözeltilerinden değerli metallerin kazanılması için seçimli çöktürme, iyon değiştirme ve solvent ekstraksiyonu yöntemleri kullanılabilir. Ayrıca liç çözeltileri H_2SO_4 içeren çözeltiler olduğundan elektrokimyasal yöntemlerin kullanılmasına uygundur.

KAYNAKLAR

1. Chauhan, G., Pant, K.K., and Nigam, K.D.P., 2013, Metal Recovery from Hydroprocessing Spent Catalyst: A Green Chemical Engineering Approach. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(47), 16724-16736.
2. Dufresne, P., 2007, Hydroprocessing catalysts regeneration and recycling. *Applied Catalysis A: General*, 322, 67-75.
3. Park, K. H., Mohapatra, D., & Reddy, B. R., 2006, Selective recovery of molybdenum from spent HDS catalyst using oxidative soda ash leach/carbon adsorption method. *Journal of hazardous materials*, 138(2), 311-316.
4. 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*, *45*, 420-433.
5. Gupta, C. K., & Mukherjee, T. K., 2017, *Hydrometallurgy in extraction processes*. CRC press
6. Speight, J. G., & El-Gendy, N. S., 2017, *Introduction to petroleum biotechnology*. Gulf Professional Publishing.
7. EPA, U., 2001, Hazardous waste management system; identification and listing of hazardous waste: Spent catalysts from dual-purpose petroleum hydroprocessing reactors. *Federal register*, 35379-35384.
8. Marafi, M., & Stanislaus, A., 2008, Spent catalyst waste management: A review: Part I—Developments in hydroprocessing catalyst waste reduction and use. *Resources, Conservation and Recycling*, 52(6), 859-873.
9. Park, K. H., Mohapatra, D., & Reddy, B. R., 2006, Selective recovery of molybdenum from spent HDS catalyst using oxidative soda ash leach/carbon adsorption method. *Journal of hazardous materials*, 138(2), 311-316.
10. Zeng, L., & Cheng, C. Y., 2009, A literature review of the recovery of molybdenum and vanadium from spent hydrodesulphurisation catalysts: Part I: Metallurgical processes. *Hydrometallurgy*, 98(1-2), 1-9.
11. 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(1-2), 287-295.
12. Valverde Jr, I. M., Paulino, J. F., & Afonso, J. C., 2008, Hydrometallurgical route to recover molybdenum, nickel, cobalt and aluminum from spent hydrotreating catalysts in sulphuric acid medium. *Journal of Hazardous Materials*, 160(2-3), 310-317.
13. Chaudhary, A. J., Donaldson, J. D., Boddington, S. C., & Grimes, S. M., 1993, Heavy metals in the environment. Part II: a hydrochloric acid leaching process for the recovery of nickel value from a spent catalyst. *Hydrometallurgy*, 34(2), 137-150.
14. Ilhan, S., 2020, Extraction of molybdenum, nickel and aluminium from spent Ni–Mo hydrodesulphurization (HDS) catalyst in oxalic acid solutions. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 59(1), 26-35.
15. Rojas-Rodríguez, A. D., Flores-Fajardo, O., González, F. S. A., Castillo, N. N. L., & Gómez, M. J. C., 2012, Chemical treatment to recover molybdenum and vanadium from spent heavy gasoil hydrodesulfurization catalyst.
16. 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(1-2), 21-26.

17. Mulak, W., Miazga, B., & Szymczycha, A., 2005, Kinetics of nickel leaching from spent catalyst in sulphuric acid solution. *International Journal of Mineral Processing*, 77(4), 231-235.
18. Parhi, P. K., Park, K. H., & Senanayake, G., 2013, A kinetic study on hydrochloric acid leaching of nickel from Ni–Al2O3 spent catalyst. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(2), 589-594.
19. Ramos-Cano, J., González-Zamarripa, G., Carrillo-Pedroza, F. R., de Jesús Soria-Aguilar, M., Hurtado-Macías, A., & Cano-Vielma, A., 2016, Kinetics and statistical analysis of nickel leaching from spent catalyst in nitric acid solution. *International Journal of Mineral Processing*, 148, 41-47.
20. 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(2-3), 2157-2161.
21. 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 & Engineering Chemistry Research*, 53(8), 2956-2962.
22. Levenspiel, O., 1998, Chemical reaction engineering. John wiley & sons.
23. Faraji, F., Alizadeh, A., Rashchi, F., & Mostoufi, N., 2020, Kinetics of leaching: a review. *Reviews in Chemical Engineering*.
24. Sohn, H. Y., 2019, Review of fluid-solid reaction analysis—Part 1: Single nonporous reactant solid. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 97(7), 2061-2067.
25. Sohn, H. Y., 2019, Review of fluid-solid reaction analysis—Part 2: Single porous reactant solid. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 97(7), 2068-2076.
26. 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(12), 933-942.
27. Kahruman, C., & Yusufoglu, I., 2006, Leaching kinetics of synthetic CaWO4 in HCl solutions containing H3PO4 as chelating agent. *Hydrometallurgy*, 81(3-4), 182-189.
28. Dickinson, C. F., & Heal, G. R., 1999, Solid–liquid diffusion controlled rate equations. *Thermochimica Acta*, 340, 89-103.
29. Niederkorn, J. S., 1985, Kinetic study on catalytic leaching of sphalerite. *JOM*, 37(7), 53-56.
30. 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(1), 34-39.
31. Abdel-Aal, E. A., & Rashad, M. M., 2004, Kinetic study on the leaching of spent nickel oxide catalyst with sulfuric acid. *Hydrometallurgy*, 74(3-4), 189-194.
32. Sahu, K. K., Agarwal, A., & Pandey, B. D., 2005, Nickel recovery from spent nickel catalyst. *Waste management & research*, 23(2), 148-154.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	
Doğum Yeri	
Doğum Tarihi	Tarih girmek için tıklayın veya dokunun.
Uyruğu	❒ T.C. ❒ Diğer:
Telefon	
E-Posta Adresi	
Web Adresi	-

Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	
Fakülte	
Bölümü	
ezuniyet Yılı	

Yüksek Lisans	
Üniversite	
Enstitü Adı	
Anabilim Dalı	
Programı	

Makale ve Bildiriler