



T.C.

**BARTIN ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**METALÜRJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KULLANILMIŞ Co-Mo-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> KATALİZÖRÜNÜN**  
**KOMPLESLEŞTİRİCİ EDTA VARLIĞINDA ÇÖZÜNME ŞARTLARININ**  
**VE KİNTEĞİNİN İNCELENMESİ**

**HAZIRLAYAN**

**ORHON ALPASLAN**

**DANIŞMAN**

**DR. ÖĞR. ÜYESİ ALİ YARAŞ**

**BARTIN- 2019**



**T.C.**

**BARTIN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**METALÜRJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**KULLANILMIŞ Co-Mo-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> KATALİZÖRÜNÜN KOMPLEKSLEŞTİRİCİ  
EDTA VARLIĞINDA ÇÖZÜNME ŞARTLARININ VE KİNTEĞİNİN  
İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**HAZIRLAYAN**

**Orhon ALPASLAN**

**JÜRİ ÜYELERİ**

- |             |                                      |                                   |
|-------------|--------------------------------------|-----------------------------------|
| Danışman    | : Dr. Öğr. Üyesi Ali YARAŞ           | - Bartın Üniversitesi             |
| II.Danışman | : Dr. Öğr. Üyesi Hasan<br>ARSLANOĞLU | - Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi |
| Üye         | : Prof. Dr. Hüseyin ÇELİKKAN         | - Gazi Üniversitesi               |
| Üye         | : Doç. Dr. Ertuğrul ERDOĞMUŞ         | - Bartın Üniversitesi             |
| Üye         | : Dr. Öğr. Üyesi Betül Tuba GEMİCİ   | - Bartın Üniversitesi             |

**BARTIN- 2019**

## KABUL VE ONAY

Orhon ALPASLAN tarafından hazırlanan “KULLANILMIŞ Co-Mo-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> KATALİZÖRÜNÜN KOMPLEKSLEŞTİRİCİ EDTA VARLIĞINDA ÇÖZÜNME ŞARTLARININ VE KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ” başlıklı bu çalışma, 01.11.2019 tarihinde yapılan savunma sınavı sonucunda oy birliği ile başarılı bulunarak jürimiz tarafından Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

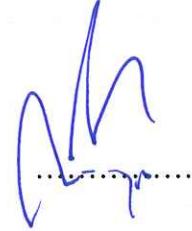
Başkan : Dr. Öğr. Üyesi Ali YARAŞ (I. Danışman)



Üye : Dr. Öğr. Üyesi Hasan ARSLANOĞLU (II. Danışman)



Üye : Prof. Dr. Hüseyin ÇELİKKAN



Üye : Doç. Dr. Ertuğrul ERDOĞMUŞ



Üye : Dr. Öğr. Üyesi Betül Tuba GEMİCİ



Bu tezin kabulü Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ...../...../20... tarih ve 20...../.....-..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. H. Selma ÇELİKAY  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## BEYANNAME

Bartın Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre Dr. Öğr. Üyesi Ali YARAŞ ve Dr. Öğr. Üyesi Hasan ARSLANOĞLU danışmanlıklarında hazırlamış olduğum “KULLANILMIŞ Co-Mo-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> KATALİZÖRÜNÜN KOMPLESLEŞTİRİCİ EDTA VARLIĞINDA ÇÖZÜNME ŞARTLARININ VE KİNTEĞİNİN İNCELENMESİ” başlıklı yüksek lisans tezimin bilimsel etik değerlere ve kurallara uygun, özgün bir çalışma olduğunu, aksinin tespit edilmesi halinde her türlü yasal yaptırımını kabul edeceğimi beyan ederim.

01.11.2019

Orhon Alpaslan



## ÖNSÖZ

Bu çalışmada danışmanlıklarımı üstlenerek tecrübeleri ve bilgi aktarımları ile bana yol gösteren, motive ederek tezi hazırlama süresince desteklerini esirgemeyen değerli hocalarım Dr. Öğr. Üyesi Ali YARAŞ ve Dr. Öğr. Üyesi Hasan ARSLANOĞLU'na sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Bu çalışmanın değerlendirilmesinde jüri üyeliği yapan ve zaman ayırarak çalışmama yorumlarda bulunan Prof. Dr. Hüseyin ÇELİKKAN, Doç. Dr. Ertuğrul ERDOĞMUŞ ve Dr. Öğr. Üyesi Betül Tuba Gemici'ye teşekkür ederim.

Sadece bu çalışma boyunca değil, lisans ve yüksek lisans eğitim hayatım boyunca desteğini esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Mustafa Sabri Gök'e sonsuz teşekkürler ve saygılarımı sunarım.

Yükseköğrenim boyunca katkılarını gördüğüm Bartın Üniversitesi akademik camiasına teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam sırasında fikir alışverişinde bulunarak desteğini gördüğüm yakın arkadaşım, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Arş. Görevlisi Ahmet Fırat Taşkın'a teşekkür ederim.

Hayatım boyunca beni yalnız bırakmayan ve desteklerini esirgemeyen, annem Vadiye ALPASLAN ve babam Haluk ALPASLAN'a; ve manevi desteğini esirgemeyen kardeşim Can Anıl ALPASLAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Orhon ALPASLAN

## ÖZET

**Yüksek Lisans Tezi**

### **KULLANILMIŞ Co-Mo-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> KATALİZÖRÜNÜN KOMPLESLEŞTİRİCİ EDTA VARLIĞINDA ÇÖZÜNME ŞARTLARININ VE KİNTEĞİNİN İNCELENMESİ**

**Orhon ALPASLAN**

**Bartın Üniversitesi**

**Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanları: Dr. Öğr. Üyesi Ali YARAŞ (Danışman)**

**Dr. Öğr. Üyesi Hasan ARSLANOĞLU (II. Danışman)**

**Bartın-2019, sayfa: 97**

Bu tez çalışmasında; kompleks yapıcı ajan varlığında kullanılmış hidrodesülfürizasyon (HDS) katalizöründen molibden (Mo), nikel (Ni), kobalt (Co) ve alüminyum (Al) metallerinin geri kazanımına ait proses şartları incelenmiştir. Metal iyonları ile bağlanma kabiliyetinin yüksek olması nedeniyle etilendiamin tetra asetik asit (EDTA) liç prosesinde kompleksleştirici reaktif olarak kullanıldı. Deneilerde katalizör bünyesindeki metalleri daha kolay çözünebilir formlara dönüştürmek amacıyla kullanılmış katalizöre ilk olarak kavurma ön işlemi uygulandı. Sonrasında Mo, Ni ve Co metalleri sırasıyla pH:2, pH:6 ve pH:10 değerlerinde amonyum molibdat, nikel dimetilglisoksim ve kobalt hidroksit formlarında çöktürülerek liç işlemi seçimli olarak gerçekleştirildi. En yüksek metal ekstraksiyon verimlerine (% 90.22 Mo, % 96.71 Co, % 95.31 Ni ve % 19.98 Al) optimum deney şartlarında ulaşıldı.

Prosesle ait termodinamik verilere göre; Co, Mo ve Ni'in aktivasyon enerji değerleri ( $E_a$ ) sırasıyla 14.36 kJ/mol, 16.85 kJ/mol ve 15.93 kJ/mol olarak hesaplandı. Liç kinetiğinin yalancı birinci derece homojen kinetik modele uyduğu ve prosesin difüzyon kontrollü olarak gerçekleştiği belirlendi. Proses parametrelerinin bir fonksiyonu olarak prosesle ait kinetik

eşitlik aşağıdaki şekilde elde edildi. Sonuçlar, hem petrokimya endüstrisinin katı atık yükünün azaltılması hem de EDTA kullanılarak kullanılmış katalizörden metallerin etkin bir şekilde geri kazanımı açısından yeni bir yaklaşım sunmaktadır.

$$\ln(1 - x) = 1.217x10^{-4}[(C_A)^{1.068}(D)^{-0.929}(K/S)^{-0.850}(R)^{0.185}\exp(-6462.6/T)] t$$

**Anahtar Kelimeler:** Kompleksleştirici; EDTA; kullanılmış HDS katalizör; kobalt; molibden; nikel, alüminyum; liç kinetiği

**Bilim Alanı Kodu:** 91517; 91530

## **ABSTRACT**

**M. Sc. Thesis**

### **INVESTIGATION OF DISSOLUTION CONDITIONS AND KINETICS IN THE PRESENCE OF COMPLEXING AGENT EDTA ON SPENT Co-Mo-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CATALYST**

**Orhon ALPASLAN**

**Bartın University**

**Graduate School of Natural and Applied Sciences**

**Department of Metallurgical and Materials Engineering**

**Thesis Advisors: Assist. Prof. Ali YARAŞ**

**Assist. Prof. Hasan ARSLANOĞLU**

**Bartın-2019, pp: 97**

In this thesis; the process conditions for the recovery of molybdenum (Mo), nickel (Ni) cobalt (Co) and aluminum (Al) metals from the spent hydrodesulfurization (HDS) catalyst in the presence of complexing agent were investigated. Ethylenediamine tetra acetic acid (EDTA) was used as a complexing reagent in the leaching process due to high ability to bind with metal ions. In the experiments, the roasting pre-treatment was firstly applied to the spent catalyst to convert metals in catalyst structure into more soluble forms.

Then, the selective leaching was carried out by precipitating Mo, Ni and Co metals in the forms of ammonium molybdate, nickel dimethylglyoxime and cobalt hydroxide at pH: 2, pH: 6 and pH: 10 respectively. Highest metal extraction yields (90.22% Mo, 96.71% Co, 95.31% Ni and 19.98% Al) were achieved under optimum experiment conditions. According to the thermodynamic data of the process; activation energy values ( $E_a$ ) of Co, Mo and Ni were calculated as 14.36 kJ/mol, 16.85 kJ/mol and 15.93 kJ/mol, respectively. It was determined that leaching kinetics fit to pseudo-first homogeneous kinetic model and the process was



controlled by diffusion. Kinetic equation of the process as a function of the process parameters was obtained as follows. The results provide a new approach in terms of reducing the solid waste load of the petrochemical industry and efficient recovery of metals from the spent HDS catalyst using EDTA.

$$\ln(1 - x) = 1.217 \times 10^{-4} [(C_A)^{1.068} (D)^{-0.929} (K/S)^{-0.850} (R)^{0.185} \exp(-6462.6/T)] t$$

**Keywords:** Complexing agent; EDTA; spent HDS catalyst; cobalt; molybdenum; nickel; aluminum; kinetics of leaching

**Science Field Code:** 91517; 91530

# İÇİNDEKİLER

## Sayfa

KABUL VE ONAY .....	ii
BEYANNAME.....	iii
ÖNSÖZ.....	iv
ÖZET .....	v
ABSTRACT .....	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xv
BÖLÜM 1 GİRİŞ .....	1
1.1 Hidrodesülfirizasyon (HDS) Kazalizörleri ve Özellikleri .....	1
1.2 Molibden.....	2
1.2.1 Molibdenin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	2
1.2.2 Molibden Mineralleri.....	3
1.2.3 Molibden Üretim Yöntemleri .....	3
1.2.4 Molibdenin Kullanım Alanları .....	4
1.3 Kobalt .....	5
1.3.1 Kobaltın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri .....	5
1.3.2 Kobalt Mineralleri .....	6
1.3.3 Kobalt Üretim Yöntemleri.....	7
1.4 Nikel .....	9
1.4.1 Nikelin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri .....	9
1.4.2 Nikel Mineralleri .....	10
1.4.3 Nikel Üretim Yöntemi .....	11
1.4.4 Nikel Kullanım Alanları .....	14
1.5 Alüminyum.....	15
1.5.1 Alüminyum Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri .....	15
1.5.2 Alüminyum Mineralleri.....	16
1.5.3 Alüminyum Üretim Yöntemleri .....	16
1.5.4 Alüminyum Kullanım Alanları.....	17
1.6 Hidrometalurjik ve Pirometalurjik Yöntemler .....	18
1.6.1 Pirometalurjik Yöntemler .....	18

1.6.2 Hidrometalurjik Yöntemler .....	19
1.7 Liç İşlemi.....	19
1.7.1 Liç İşlemine Etki Eden Faktörler.....	20
1.7.1.1 Partikül Boyutunun Etkisi .....	21
1.7.1.2 Çözelti Konsantrasyonunun Etkisi .....	21
1.7.1.3 Liç Sıcaklığı ve Süresinin Etkisi .....	21
1.7.1.4. Katı/Sıvı Oranının Etkisi .....	21
1.7.1.5 Karıştırma Hızının Etkisi.....	22
1.8 Liç Yöntemleri.....	22
1.8.1 Yerinde Liç İşlemi .....	22
1.8.2 Yığın Liçi İşlemi.....	22
1.8.3 Süzme Liç İşlemi .....	23
1.8.4 Karıştırmalı Liç İşlemi.....	23
1.8.5 Basınç Liçi İşlemi .....	23
1.8.6 Biyoliç Yöntemi ile Liç İşlemi .....	24
1.9 Liç Çözücüleri .....	25
1.9.1 Su.....	25
1.9.2 Asitler .....	25
1.9.3 Bazlar.....	26
1.10 Liç İşlemi Reaksiyon Türleri.....	26
1.10.1 Su İle Çözündürme .....	26
1.10.2 Kompleks İyon Oluşturma .....	26
1.10.2.1 EDTA'nın Kimyasal Yapısı ve Etki Mekanizması .....	27
1.10.2.2 Metal-EDTA Kompleks Oluşum Reaksiyonları .....	28
1.10.3 Yükseltgenme/İndirgenme ile Çözündürme .....	29
1.10.4 Katyon Değiştirerek Çözündürme .....	30
1.10.5 Oksit ve Hidroksitlerin Çözündürülmesi.....	30
1.11 Liç Kinetiği.....	31
1.11.1 Yüzey Reaksiyonunun Sınırlayıcı Olması.....	32
1.11.2 Katı-Sıvı Ara Sınır Tabaka Difüzyonunun Sınırlayıcı Olması.....	33
1.11.3 Ürün Tabaka Difüzyonunun Sınırlayıcı Olması .....	35
1.11.4 Liç Kinetiğine Sıcaklığın Etkisi .....	37
<b>BÖLÜM 2 LİTERATÜR TARAMASI.....</b>	<b>38</b>

BÖLÜM 3	MATERYAL VE METOT .....	43
3.1	Malzeme Temini ve Karakterizasyonu.....	43
3.2	Liç Deneylerinin Yapılışı .....	46
BÖLÜM 4	BULGULAR VE TARTIŞMA .....	49
4.1	Kavurma Sıcaklığının ve Kavurma Süresinin Etkisi.....	49
4.2	Partikül Boyutunun Etkisi .....	51
4.3	Sıvı/Katı Oranının Etkisi .....	52
4.4	EDTA Konsantrasyonunun Etkisi .....	53
4.5	Liç Sıcaklığının ve Liç Zamanının Etkisi.....	54
4.6	Karıştırma Hızının Etkisi.....	56
4.7	Liç Kinetiği.....	57
4.7.1	Konsantrasyonun Etkisi.....	58
4.7.2	Partikül boyutunun Etkisi .....	67
4.7.3	Katı/Sıvı Oranının Etkisi .....	72
4.7.4	Karıştırma Hızının Etkisi.....	77
4.7.5	Reaksiyon sıcaklığının etkisi.....	82
BÖLÜM 5	SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	88
KAYNAKLAR.....		90
BİBLİYOGRAFYA .....		96
ÖZGEÇMİŞ.....		97

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No	Sayfa No
1.1: Kobaltın dünya çapındaki potansiyel rezervleri.....	8
1.2: 1995-2005 yılları arasındaki kobalt metali talebi.....	9
1.3: Nikel kullanım alanları.....	14
1.4: EDTA'nın kimyasal yapısı.....	28
1.5: EDTA-metal kompleks oluşumu.....	28
1.6: Katı partikül etrafında oluşan ürün tabakası .....	35
3.1: Kavurma öncesi (a), kavurma (b) ve liç sonrası (c) katı bakiyeye ait SEM-EDS sonuçları .....	44
3.2: Kavrulmuş HDS atık katalizörünün XRD grafiği .....	45
3.3: Liç deney parametreleri.....	50
4.1: Kavurma sıcaklığının metallerin çözünme oranlarına etkisi.....	50
4.2: Kavurma süresinin metallerin çözünme oranlarına etkisi .....	51
4.3: Partikül boyutunun metallerin çözünme oranlarına etkisi .....	52
4.4: Sıvı/katı oranının metallerin çözünme oranlarına etkisi .....	53
4.5: EDTA konsantrasyonunun metallerin çözünme oranlarına etkisi.....	54
4.6: Liç sıcaklığının metallerin çözünme oranlarına etkisi .....	55
4.7: Liç süresinin metallerin çözünme oranlarına etkisi .....	55
4.8: Karıştırma hızının metallerin çözünme oranlarına etkisi .....	56
4.9: Farklı EDTA konsantrasyonlarında $t - \ln(1-X)$ grafiğinden hesaplanan değerler.....	64
4.10: $\ln C$ 'nin $\ln k$ ile değişimi.....	65
4.11: Farklı EDTA konsantrasyonları için metallerin teorik ve deneysel ekstraksiyon değerleri arasındaki ilişki.....	66
4.12: Farklı partikül boyutlarında $t - \ln(1-X)$ grafiğinden hesaplanan değerler .....	69
4.13: $\ln D$ 'nin $\ln k$ ile değişimi .....	70
4.14: Farklı partikül boyutları için metalleri teorik ve deneysel ekstraksiyon değerleri arasındaki ilişki.....	71
4.15: Farklı katı/sıvı oranlarında $t - \ln(1-X)$ grafiğinden hesaplanan değerler .....	74
4.16: $\ln K/S$ 'nin $\ln k$ ile değişimi .....	75

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

Şekil No	Sayfa No
4.17: Farklı katı/sıvı oranları için metallerin teorik ve deneysel ekstraksiyon değerleri arasındaki ilişki.....	76
4.18: Farklı karıştırma hızlarında $t - \ln(1-X)$ grafiğinden hesaplanan değerler .....	79
4.19: $\ln R$ 'nin $\ln k$ ile değişimi.....	80
4.20: Farklı karıştırma hızları için metalleri teorik ve deneysel ekstraksiyon değerleri arasındaki ilişki.....	81
4.21: Farklı reaksiyon sıcaklıklarında $t - \ln(1-X)$ grafiğinden hesaplanan değerler .....	84
4.22: $1/T$ 'nin $\ln k$ ile değişimi .....	85
4.23: Farklı reaksiyon sıcaklıklarında metaller ekstraksiyon değerleri arasındaki ilişki ...	86

## TABLULAR DİZİNİ

<b>Tablo</b>	<b>Sayfa</b>
<b>No</b>	<b>No</b>
1.1: Molibdenin Özellikleri .....	3
1.2: Molibden mineralleri .....	3
1.3: Dünya molibden üretimi .....	4
1.4: Kobaltın karakteristik özellikleri.....	6
1.5: Önemli kobalt mineralleri .....	7
1.6: Alüminyumun özellikleri .....	15
1.7: Boksit mineralleri .....	16
1.8: Alüminyumun kullanım alanlarına göre dağılımı .....	18
1.9: EDTA'nın bazı özellikleri.....	27
3.1: Kullanılmış HDS katalizör numune yüzey alanı ve gözenek hacmi değerleri.....	45
3.2: HDS atık katalizörün kimyasal bileşimi.....	46
3.3: Liç deney parametreleri.....	47
4.1: Kullanılan farklı EDTA konsantrasyonlarına karşılık gelen değerler.....	63
4.2: Kullanılan farklı partikül boyutlarına karşılık gelen değerler .....	68
4.3: Kullanılan farklı katı/sıvı oranlarına karşılık gelen değerler .....	73
4.4: Kullanılan farklı karıştırma hızlarına karşılık gelen değerler .....	78
4.5: Kullanılan farklı liç sıcaklıklarına karşılık gelen değerler .....	83

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A	: Katı partikül yüzey alanı, $\text{cm}^2$
C	: t anında sıvı reaktif (EDTA) konsantrasyonu mol/l
$C_A$	: A akışkanın molar konsantrasyonu
$C_b$	: Çözelti fazındaki sıvı reaktif derişimi, mol/l
$C_s$	: Katı partikül yüzeyinde sıvı reaktif derişimi, mol/l
D	: Ürün katmanını içindeki etkin difüzyon katsayısı, $\text{cm}^2/\text{s}$
$D_s$	: Sıvı sınır katmanını içindeki difüzyon katsayısı, $\text{cm}^2/\text{s}$
$E_a$	: Aktivasyon enerjisi, j/mol
GPa	: Gigapaskal
J	: Molar ortalama hıza göre akı, $\text{mol}/\text{cm}^2.\text{s}$
K	: Denge sabiti
k	: Yüzey reaksiyon hız sabiti, $\text{l}/\text{mol}.\text{s}$
$k_o$	: Katı parçacığın birim yüzeyinde reaksiyona girebilecek reaktif merkezlerin sayısı, $\text{mol}/\text{cm}^2$
$k_o$	: Yüzey reaksiyon hız sabiti, $\text{l}/\text{cm}^2.\text{s}$
$k_1$	: Lineer hız sabiti, $\text{l}/\text{mol}.\text{s}$
$k_{göz}$	: Gözlenen reaksiyon hız sabiti, $\text{s}^{-1}$
$K_p$	: Parabolik hız sabiti, $\text{mol l}/\text{cm}^2.\text{s}$
$k_s$	: Yüzey reaksiyon hız sabiti, $\text{l}/\text{cm}^2.\text{s}$
$k_t$	: Toplam reaksiyon hız sabiti, $\text{l}/\text{cm}^2.\text{s}$
K/S	: Katı/sıvı oranı
M	: Molekül ağırlığı, g/mol
MPa	: Megapaskal
n	: Katı partiküldeki reaktifin t anındaki mol sayısı, mol
$n_o$	: Katı partikül reaksiyon başlangıcındaki mol sayısı, mol
R	: Karıştırma Hızı
pm	: Pikometre
r	: Katı partikül t anındaki yarıçapı, cm
$r_o$	: Katı parçacığın reaksiyon başlangıcındaki yarıçapı, cm



## **SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)**

T	: Sıcaklık, °C
t	: Zaman, s
V	: Molar hacim, cm <sup>3</sup> /mol
$\alpha$	: Reaksiyona giren miktarın kesri
$\delta$	: Limit sıvı sınır tabaka kalınlığı, cm
$\sigma$	: Stokiyometrik katsayı
$\rho$	: Katı reaktifin yoğunluğu, g/cm <sup>3</sup>
$\mu\text{m}$	: Mikrometre
$\Delta X$	: Difüzyon sınır tabaka kalınlığı, cm

## **KISALTMALAR**

AASD	: Ankara alüminyum sanayiciler derneği
DTA	: Diferansiyel termal analiz
göz	: Gözlenen
M.T.A.	: Maden Tetkik Arama Enstitüsü
TGA	: Termogravimetrik analiz
vd.	: Ve diğerleri

# BÖLÜM 1

## GİRİŞ

### 1.1 Hidrodesülfürizasyon (HDS) Katalizörleri ve Özellikleri

Petrol rafinerilerinde, petrol bünyesinden kükürt bileşiklerini uzaklaştırmak için uygulanan önemli reaksiyonların başında hidrodesülfürizasyon (HDS) gelmektedir. Hidrodesülfürizasyon işlemi ile yapıdan uzaklaştırılmak istenen kükürt; kükürt dioksit veya hidrojen sülfür haline geçmektedir. Bu işlem ile metal grupları metal oksit formuna dönüşerek sonrasında uygulanacak saflaştırma basamakları için daha kolay çözünebilen hale gelmektedir. Hidrodesülfürizasyon prosesinde verim %90'ın üzerinde gerçekleşmektedir. Hidrodesülfürizasyon işlemi ile elde edilen hidrokarbonlar yapıdaki kükürt bileşiklerine göre daha düşük kaynama noktasına sahiptir. Bundan dolayı kaynama noktası farkı sayesinde kükürt bileşikleri yapıdan kolaylıkla uzaklaştırılabilmektedir (Ackley vd., 2003).

Endüstriyel katı atıklardan metallerin geri kazanılması ile ilgili olarak geçmişte yapılan çalışmalar incelendiğinde, petrol arıtma endüstrisinde Mo, Co, Ni ve Al gibi metalleri içeren katalizörlerin ikincil metal kaynağı olarak kullanıldığı görülmektedir (Altav, 1993). Mo-Ni içerikli olan bu katalizörlerde genellikle düzenleyici olarak Co ve metallerin homojen dağılımını sağlamak amacıyla alümina ( $Al_2O_3$ ) kullanılmaktadır (Chin ve Hercules, 1982). Bu tip katalizörlerin yaygın bir şekilde kullanıldığı yerlerden biri de petrol rafinerilerindeki desülfürizasyon işlemleridir. Desülfürizasyon yöntemi ham petrol bünyesinde bulunan kükürt ve kükürt bileşiklerini uzaklaştırarak nihai ürünün rengini, kokusunu ve kararlılığını istenilen düzeye getirebilmek amacıyla uygulanmaktadır. Bununla birlikte, Mo-Ni katalizörlerinin kömürün sıvılaştırıldığı ticari uygulamalarda da kullanıldığı bilinmektedir (Vasudevan ve Fierro, 1996).

Hidrodesülfürizasyon işleminde kullanılan katalizörlerden beklenen özellikler ise aşağıdaki gibi sıralanabilir;

- Rejenere edilebilirlik,
- Ortam şartlarına dayanıklılık,
- Düşük derişimde bile hidrojen sülfür ( $H_2S$ ) tutabilme kabiliyeti,
- Isıl ve mekanik dayanımın yüksek olması,
- Yüksek kapasiteye sahip olması (Atımtay, 1992 ; Vasudevan ve Fierro, 1996).

Kullanılmış katalizör atıkları gibi farklı endüstriyel atıklardan metallerin geri kazanımında genellikle tercih edilen hidrometalurji işlemi, temel olarak sıvı fazda kimyasallar kullanılarak gerçekleştirilen, yatırım maliyeti düşük ve kolay kontrol altında tutulabilen ekstraktif metalürji yöntemlerinden biridir. Özellikle Mo, Co, Ni ve Al içeren atık katalizör bünyesinden metallerin geri kazanılmasında uygulanan bu yöntemin tercih edilme sebeplerini kısaca şu şekilde sıralamak mümkündür:

1. Zehirlilik derecesi yüksek olan bu atıklarda bulunan Al, Ni, Mo ve Co gibi metaller bırakıldıkları bölgede doğal sebeplerle zamanla akarsulara karışarak çevreyi kirletmektedir.
2. İkincil metal kaynağı olarak Al, Mo, Ni ve Co gibi metalleri içeren atıkların metal kazanımında hidrometalurjik yöntemlerle değerlendirilmesi ekonomiktir (Furimsky, 1996).

Günümüzde devamlı gelişen teknolojiyle birlikte metal ve metal ürünlerinin kullanımının artışı beraberinde metal üretimine olan talebi de arttırmaktadır. Bu nedenle piyasanın metal ihtiyacının birincil ve ikincil metal kaynaklarından karşılanması önem arz etmektedir. HDS atık katalizörle metal kazanımına yönelik yapılan çalışmaların esas amacı hem bu ihtiyacı giderebilmek hem de sürdürülebilir bir metal üretimi gerçekleştirmektir.

## **1.2 Molibden**

Molibden saf halde gümüşümsü beyaz renkli ve çok sert bir elementtir. Metalik uygulamalar başta olmak üzere hava taşıtları ve uzay araçlarının yapımında, nükleer enerji ve enzim uygulamalarında ve boya endüstrisinde pigment olarak kullanılmaktadır. Özellikle mukavemetinin ve ısı özelliklerinin yüksek olması molibden elementini çelik sanayinin aranan girdilerinden biri haline getirmiştir (Adachi vd., 1996).

### **1.2.1 Molibdenin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri**

Krom ve wolfram elementleri ile kimyasal özellikler açısından benzerlikleri bulunan molibden; yüksek erime ( $2623^{\circ}\text{C}$ ) ve kaynama noktası ( $4639^{\circ}\text{C}$ ), yüksek ısı dayanımı, yüksek ısı iletkenliği ve düşük ısı genleşme gibi özelliklere sahiptir. (Adachi vd., 1996). Molibdenin atom numarası 42, atom ağırlığı 95.95 g ve yoğunluğu  $10.28 \text{ g/cm}^3$ 'tür.  $4639^{\circ}\text{C}$ 'de kaynamaya başlayan molibdenin oksitlenmesi eriyik halinde iken gerçekleşir. Molibden sülfürik asit ve nitrik asit ile tepkime verebilmektedir. Molibdenin kimyasal ve

fiziksel özellikleri aşağıdaki Tablo 1.1’de özetlenmiştir.

Tablo 1.1 Molibdenin Özellikleri (URL-2, 2010)

<b>Maddenin Hali</b>	<b>Katı</b>
Yoğunluk	10.28 g/cm <sup>3</sup>
Sıvı haldeki yoğunluğu	9.33 g/cm <sup>3</sup>
Ergime noktası	2623°C
Kaynama noktası	4639°C
Ergime ısısı	37.48 kJ/mol
Buharlaştırma ısısı	617 kJ/mol

### 1.2.2 Molibden Mineralleri

Molibden elementinin doğada dört adet mineral formu bulunmaktadır. Bunlar molibdenit, vulfenit, povellit, molibden okerdir. Günümüzde ticari açıdan molibden kaynağı olarak genellikle molibdenit kullanılmaktadır. Bu minerallerin, kimyasal formülleri ve içerdiği molibden miktarı Tablo 1.2’ de verilmiştir.

Tablo 1.2: Molibden mineralleri (URL-2, 2010)

<b>Cevher Mineralleri</b>	<b>Kimyasal Formülleri</b>	<b>% Molibden</b>
Molibdenit	MoS <sub>2</sub>	60
Vulfenit	PbMoO <sub>4</sub>	26
Povellit	CaMoO <sub>4</sub>	50
Molibden oker	FeO.MoO <sub>3</sub> .8H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	60

### 1.2.3 Molibden Üretim Yöntemleri

Birincil kaynaklardan molibden üretiminin önemli bir bölümü, bakır madenciliğinde yan ürün olarak açığa çıkan molibdenit konsantrelerinin elde edilmesiyle gerçekleşir. İkincil kaynaklardan molibdenin üretimi ise, petrol rafineri tesislerinde çeşitli prosesler sonucunda ortaya çıkan kullanılmış atık katalizörlerden yapılmaktadır. Ticari olarak molibdenit konsantrelerinin pazarlanabilmesi için en az %85 MoS<sub>2</sub> içeriğine sahip olması gerekir. Bu nedenle zenginleştirme işlemi için uygulanan flotasyon çeşitli aşamalarda gerçekleştirilir. (Marcilly, 2003). Günümüzde modernize edilmiş flotasyon ünitelerinde cevher

bünyesindeki molibdenit %75 ila %90 verimle kazanılabilmektedir. Bakır sülfür cevherlerinin bünyesinde en fazla %0.1 oranında molibdenit bulunduğundan dolayı zenginleştirme işlemi için biraz zor ve karmaşık bir sürece ihtiyaç olabilmektedir. Tablo 1.3’de ülkelerin 2010-2011 yılları molibden üretimi ve rezerv miktarları verilmiştir.

Tablo 1.3: Dünya molibden üretimi (URL-2, 2010)

Ülkeler	Maden üretimi		Rezerv Ton
	2010	2011	
Çin	93600	94000	4300
ABD	59400	64000	2700
Şili	37200	38000	1200
Peru	17000	18000	450
Rusya	3800	3800	250
Kanada	8250	8300	220
Ermenistan	4150	4200	200
Moğolistan	2500	2000	160
Kazakistan	360	360	130
Meksika	10900	12000	130
Kırgızistan	250	250	100
Özbekistan	550	550	60
İran	3700	3700	50
<b>Toplam</b>	<b>242000</b>	<b>250000</b>	<b>10000</b>

#### 1.2.4 Molibdenin Kullanım Alanları

Molibden üstün fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle günümüz piyasasındaki alaşımların fiyatlarına doğrudan etki eden bir alaşım elementidir. Pik demirler, kobalt, nikel ve titanyum bazlı alaşımlar başlıca kullanım yeridir. Molibden bileşiklerinin yaklaşık %65’i molibden oksit, %20’si kadar ferromolibden ve kalan kısmı ise amonyum molibdat, sodyum molibdat, kalsiyum molibdat halinde kullanılmaktadır. Molibden elementi; metali pekleştirmede, sertlik ve sağlamlık kazandırmada, döküm demirlerinde ve demir esaslı metallerde alaşım elementi olarak kullanılır. Molibden içeren alaşımların kullanıldığı malzemeleri; paslanmaz çelik, tüp ve boru şeklindeki aletler, ısıtıcılar ve çelik rezistanslar şeklinde sıralamak mümkündür. Bununla birlikte; döküm karpitleri, gaz ve sıvı sızdırmazlık

malzeme üretiminde, mıknatıs alaşımlarında da molibden kullanılmaktadır. Molibden aynı zamanda petrol ürünlerinin elde edilmesinde ve kimyasal işlemlerde de geniş kullanım alanına sahip olup alkol ve formaldehit üretiminde ve kumaş boyamada kullanılmaktadır. Son yıllarda özellikle sürtünmeyi azaltıcı etkisinden dolayı çeşitli yağ ve greslere de ilave edilmektedir (URL-2, 2010).

### **1.3 Kobalt**

Kobalt; gümüş beyazı metal renginde olan periyodik tabloda 4.periyod ve 9d grubunda yer alan bir geçiş metalidir. Kobalt elementinin atom numarası 27, atom ağırlığı 58,93 ve yoğunluğu  $8,90\text{g/cm}^3$ 'dür. Ferromanyetik özellikte sert bir metaldir. Kobaltın nikel ve alüminyum elementleri ile yaptığı alaşım mıknatıs özelliği göstermektedir. Diğer kobalt alaşımlarından metal kesici uçlar da elde edilmektedir. Boya sektöründe kobalt bileşikleri pigment olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (URL-2, 2010).

#### **1.3.1 Kobaltın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri**

Kimyasal açıdan nikel ve demirle benzer özellikler sergileyen ve ferromanyetik özellikte olan kobaltın dokuz tane temel radyoaktif izotopu bulunmaktadır. Bunlardan sadece bir tanesi doğada kararlı halde bulunmaktadır (59 Co). 59 Co yapısındaki kobaltın yarılanma ömrü beş yıldır. Bununla birlikte; kobaltın 57 Co ve 60 Co izotopları yarılanma süreleri en uzun olan izotoplarıdır (270 gün - 5,3 yıl). Diğer izotoplarının yarılanma ömürleri seksen günden daha azdır. Kobalt kırılğan bir yapıya sahip sert ve parlak gümüş renginde bir metaldir. Hegzagonal yapıdaki kobalt, tüm sıcaklıklarda ferromanyetik özellik gösterirken kübik yapıdaki kobalt  $1121^\circ\text{C}$ 'de paramanyetik hale dönüşür. Manyetik geçirgenliği demirden yaklaşık  $2/3$  kat daha fazladır. Saf haldeki kobalt, oluşturduğu bileşiklerin alüminyum, karbon veya hidrojenle indirgenmesi sonucunda elde edilir. Kobalt saf haldeyken; ferromanyetik bir maddenin, kalıcı mıknatıslığını yitirip paramanyetik hale geçtiği kritik sıcaklık olarak tanımlanan en yüksek Curie sıcaklığına sahiptir ( $1121^\circ\text{C}$ ). Bu nedenle yüksek sıcaklıklarda manyetik özelliğe gereksinim duyulan malzemelerin yapısında kullanılır. Kobaltın karakteristik özellikleri Tablo 1.4'de verilmiştir(URL-1, 2008).

Tablo 1.4: Kobaltın karakteristik özellikleri (URL-1, 2008)

İsim, Sembol, Atom Numarası	Kobalt, Co, 27
Kimyasal Seri	Geçiş metalleri
Grup, Periyot, Blok	9, 4, d
Yoğunluk	8.90 g/cm <sup>3</sup>
Atom ağırlığı	58,93 g/mol
Atomik çap (hesaplanan)	135 pm
Atomik hacim	6.7 cm <sup>3</sup> /mol
Kovalent çap	126 pm
Elektronik konfigürasyonu	[Ar]3d <sup>7</sup> .4s <sup>2</sup>
Enerji seviyelerindeki elektron dizilimi	2,8,15,2
Kristal yapısı	Hegzagonal
Madde fazı	Katı (ferromanyetik)
Erime noktası	1495°C
Kaynama noktası	2927°C
Molar hacim	6,67ml/mol
Buharlaşma ısısı	425 kJ/mol
Ergime ısısı	17.2 kJ/mol
Elektronegatiflik	1.88 (Pauling skalası)
Isıl genleşme	25°C
Mohs sertlik değeri	5.0
Vicker sertlik değeri	1043 MPa
Brinell sertlik değeri	700 Mpa
Young modülü	209 GPa

### 1.3.2 Kobalt Mineralleri

Yer kabuğunda kobalt elementi sadece %0,001 oranında bulunmaktadır. Kobalt elementine kaya, toprak, bitki, hayvan ve okyanuslar olmak üzere doğada çeşitli yerlerde rastlamak mümkündür. Yeryüzündeki mevcut kobalt içeriğinin yaklaşık 20 mg/kg, deniz suyundaki kobalt miktarının ise %0,1–%1.109 olduğu bilinmektedir. Kobalt rezervleri en fazla mafik ve ultramafik diye isimlendirilen volkanik kayalarda bulunur. Tortul kayalar; kumtaşı, karbonatlı kayalar ve killer olmak üzere sırasıyla ortalama 4 mg/kg, 6 mg/kg ve 40 mg/kg

kobalt içermektedir. Kobalt elementi, oksitlenme koşulları sağlandığında mangan oksitlerle birlikte konsantre oluşturma eğilimindedir. Kobalt yaklaşık olarak yetmiş mineralin ana bileşeni, yüzden fazla mineralin de iz bileşenidir ve bunlar özellikle demir, nikel ve manganez ihtiva etmektedir. Dünyanın eşitli yerlerinde bulunan önemli kobalt mineralleri ve içerdiği kobalt miktarı Tablo 1.5’de verilmiştir (URL-1, 2008).

Tablo 1.5: Önemli kobalt mineralleri (URL-1, 2008)

<b>Mineral</b>	<b>Kimyasal Formül</b>	<b>Co içeriği (%)</b>
Kobaltit	(Co,Fe)AsS	26-32.4
Eritrit	(CoNi) <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .8H <sub>2</sub> O	18.7-26.3
Glokodot	(Co,Fe)AsS	12-31,6
Sketturudit	(Co,Fe)As <sub>3</sub>	10,9-20,9
Katterit	CoS <sub>2</sub>	47.8
Linyenit	Co <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	58
Siyenit	(Co,Ni) <sub>3</sub> S <sub>40</sub>	20,4-26
Karolit	(Co <sub>2</sub> Cu)S <sub>4</sub>	35,2-36
Saflorit	(Co,Fe)As <sub>2</sub>	13-18,6
Smeltit	(Ca,Ni)As <sub>2</sub>	21
Heterojenit	(CoO)OH	64,1

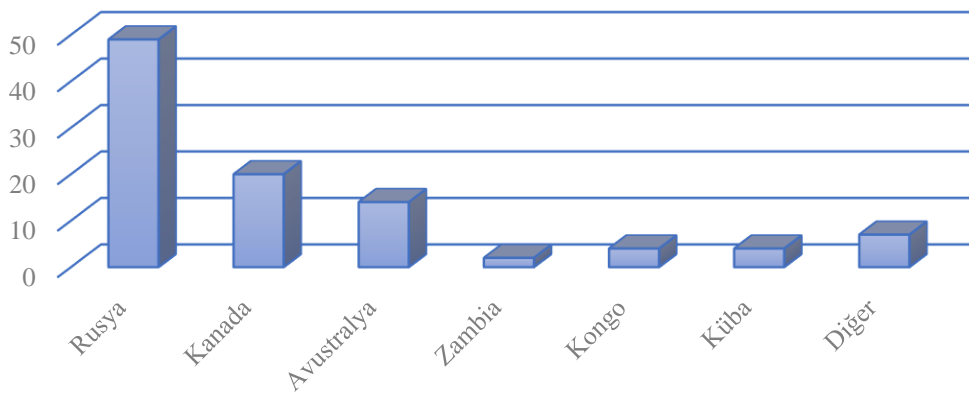
### 1.3.3 Kobalt Üretim Yöntemleri

Kobalt üretimi bakır, nikel, gümüş ve bunun yanı sıra altın, kurşun ve çinko gibi çeşitli cevherlerin işlenmesi sonucunda yan ürün şeklinde elde edilmektedir. Günümüzde hipojen yataklar, kontakt metamorfik yataklar, kırmızı kil yataklar, masif sülfür yataklar, hidrotermal yataklar ve strata-bound yatakları gibi çeşitli cevher yataklarından kobalt üretimini gerçekleştirmek mümkündür (Nikanor, 2008).

Dünyadaki toplam kobalt rezervlerinin yarısından fazlası Demokratik Kongo Cumhuriyeti ve Zambia’ da yer almaktadır. Dünya kobalt rezervinin % 49’unu barındıran Kongo Cumhuriyeti işletilebilir en büyük rezerve sahiptir. İkinci en büyük rezerv ise, dünya rezervinin % 20’sine sahip olan Avustralya’da bulunmaktadır. dünya rezervinin % 49’una sahip Kongo Cumhuriyeti dünya kobalt üretiminin sadece % 30’unu karşılamakta iken çok daha düşük rezerve sahip Zambia’da ise kobalt üretimi %17 seviyelerindedir (Cobalt



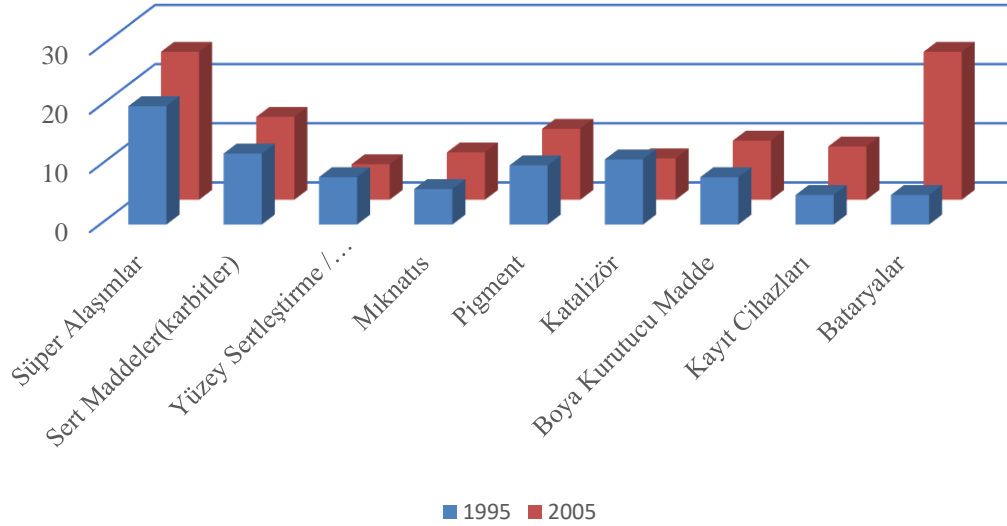
Development Institute, 2008 ve Nikanor, 2008). Toplam yaklaşık  $5 \times 10^6$  ton kobalt rezervi olduğu tahmin edilen dünyamızda potansiyel kobalt rezerv miktarının  $4 \times 10^6$  ton olduğu bilinmektedir. Ancak bu rezervlerin hepsi aynı derecede ekonomik değere sahip değildir. Örneğin, Küba işletilebilir kobalt kaynaklarına sahip olmasına rağmen cevher bünyesinde küçük miktardaki kobalt ve nikelin killerle birlikte bulunması saflaştırma maliyetini arttırmaktadır. Bu nedenle dünya kobalt üretiminin sadece %2'si Küba'da gerçekleşebilmektedir. Kobalt cevherlerinin daha ekonomik işlenebilmesinden dolayı dünyanın en büyük kobalt maden üreticisi Kongo Cumhuriyeti olarak bilinmektedir. Dünyadaki kobalt rezervlerine ait bilgiler Şekil 1.1'e belirtilmektedir (URL-1, 2008).



Şekil 1.1: Kobaltın dünya çapındaki potansiyel rezervleri(URL-1, 2008)

Saf haldeki kobaltın hem bazı kimyasalların üretiminde hem de alaşım elementi olarak kullanılması kobaltı stratejik açıdan önemli hale getirmiştir. Kobalt; süper alaşımlar, roket endüstrisi ve elektronik cihazların şarj bataryaları başta olmak üzere çeşitli endüstriyel ve askeri uygulamalarda önemli kullanım alanlarına sahiptir. Bunun yanı sıra malzemelere manyetik özellik kazandırma, korozyondan koruma ve mekanik özelliklerin iyileştirilmesinde, yüksek hız çeliklerinde ve kesici uçlarda alaşım elementi olarak kobalt kullanılır. Kobaltın sert ve oksitlenmeye karşı dirençli olması nedeniyle galvanik kaplama proseslerinde yaygın bir şekilde kullanıldığı da bilinmektedir. Kobalt bileşikleri ise petrol ve seramik endüstrisinde katalizör olarak, boyalarda pigment, mürekkep ve verniklerde kurutma maddesi olarak kullanılır. Silis ile kobaltın birleşimi sonucu tenard mavisi olarak da bilinen ve kobalt tuzlarından oluşan en önemli mavi boyar maddelerden “kobalt mavisi” meydana gelmektedir. Ayrıca kimyasal formülü  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  olan kobalt (II) alüminat bileşiği zehirsiz olup asit ve alkalilere karşı dayanıklıdır. Kobalt mavisi; pil elektrotlarında, her tip manyetik malzemelerde ve kayıt cihazlarında kullanılmaktadır. Kobalt, eriyik halindeki demire ilave edildiği zaman demirin yüksek sıcaklıklara karşı dayanımını arttıran önemli bir

alaşım maddesi olarak da bilinir. Ayrıca su ve yağa ilave edilerek kozmetik sektöründe de kullanılmaktadır (Crundwell ve Ramachandran, 2011)(Paulino, ve Afonso, 2008). Farklı uygulamalarda yıllara göre kobalt metaline olan talep Şekil 1.2’de verilmiştir.



Şekil 1.2: 1995-2005 yılları arasındaki kobalt metal talebi(URL-1, 2008)

## 1.4 Nikel

Ni şeklinde sembolize edilen gümüşümsü renkteki nikel metalinin atom ağırlığı 58.71 gr/mol, yoğunluğu 8,908 g/cm<sup>3</sup>, ergime sıcaklığı 1453°C ve kaynama sıcaklığı 2913°C’dir. Çeşitli sanayi alanlarında nikel elementinin kullanımı artmakla birlikte günümüzde nikel-gümüş alaşımı daha geniş bir kullanım alanına sahiptir(URL-1, 2008).

### 1.4.1 Nikelin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Periyodik tabloda 8B grubunda yer alan nikel elementinin atom ağırlığı 58.71 gr/mol, yoğunluğu 8,908 g/cm<sup>3</sup>, ergime sıcaklığı 1453°C ve kaynama sıcaklığı 2913°C’dir. Nikelin kararlı halde doğada beş farklı izotopu bulunmaktadır. Bunlar Ni64, Ni62, Ni61, Ni60 ve Ni58 izotoplarıdır ve doğada sırasıyla %1,16, %3,66 , %1,25 , %26,2, %67,7 oranlarında bulunur (Sauvage Gabriel, 2008).

Ergime sıcaklığına kadar yüzey merkezli kübik kristal yapıya sahip nikel metal; elektrolitik ve bazı ince film kaplama işlemlerinde veya özel durumlarda hacim merkezli kübik yapıya yada çeşitli safsızlıkların varlığından dolayı kararsız haldeki hekzagonal yapıya geçebilmektedir. Ayrıca manyetik özelliğe sahip nikel metal, 358°C sıcaklıkta manyetik

özelliğini kaybetmektedir (Sauvage Gabriel, 2008).

Nikel koruyucu kaplama uygulamalarında geniş bir kullanım alanına sahiptir. Atmosfer şartlarındaki kararlılığı ve alkali ortamdaki yüksek korozyon direnç özelliği nikel metalinin elektrolitik krom kaplama uygulamalarında kullanılmasına imkan sağlamaktadır (Sauvage Gabriel, 2008).

Atmosferik ortamda korozyonu çok yavaş olan nikelin, 20 yıllık korozyon test numunelerinde ortalama penetrasyonu 5  $\mu\text{m}/\text{yıl}$ 'dır. Distile edilmiş suya ve doğal kaynak suyuna karşı korozyon direnci oldukça yüksektir. 1 m/s ortalama hız ile nikel metal yüzeyine gelmekte olan deniz suyunda ise penetrasyonunun 24  $\mu\text{m}/\text{yıl}$  olduğu bilinmektedir (Sauvage Gabriel, 2008).

Alkali ortamların yanı sıra genel olarak nikelin asitlere karşı olan direnci de yüksek seviyededir. Örneğin; oda sıcaklığındaki %10'luk sülfürik asit ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), kaynar haldeki %5'lik  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , kaynar haldeki %50'lik  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ve kaynar haldeki %96'lık  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözelti ortamındaki nikel metalinin penetrasyon oranları sırasıyla 50  $\mu\text{m}/\text{yıl}$ , 860  $\mu\text{m}/\text{yıl}$ , 86000  $\mu\text{m}/\text{yıl}$  ve 58000  $\mu\text{m}/\text{yıl}$  olarak ölçülmüştür. Buna göre; yüksek penetrasyon oranlarında bile asitin nikel metaline çok yavaş etki ettiği görülmektedir. Benzer sonuçlar hidroklorik (HCl) çözelti ortamında da gözlenmiştir (Habashi, 1997).

Oda koşullarında oksijen ile neredeyse hiçbir tepkime vermeyen nikelin, ancak yüksek sıcaklıklara çıkıldığı zaman tepkimeye girdiği belirlenmiştir. 643°C ve daha yüksek sıcaklıklarda sülfürlü gazlardan dolayı, nikel ile kükürt arasında ötektik yapı meydana gelir ve bu yapı yüksek sıcaklıklarda taneler arasında kırılmalara neden olur. 50°C ila 150°C sıcaklık aralığında nikel ve karbon monoksit (CO) arasındaki tepkime neticesinde uçucu karbonil  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  bileşiği oluşur. Literatürde bilinen herhangi bir nikel nitrür bileşiği yoktur (Habashi, 1997).

#### **1.4.2 Nikel Mineralleri**

Nikel cevherleri yer kabuğunda genellikle magnezyum, demir ve bakır minerallerinin yanı sıra arsenür, sülfür ve silikat formlarında da bulunabilmektedir. Nikel minerallerine nikelin (NiAs), pendlandit (FeNi), millerit (NiS), garnierit (NiMg) örnek olarak verilebilir

(Buyukakinci, 2008).

Silika ve magnezyum açısından zengin olan laterit cevheri ve yüksek demir içeriğine sahip limonit cevheri de bünyesinde nikel ihtiva etmektedir. Yapısında %1-3 oranında nikel elementi bulunan cevherler ferronikel üretiminde kullanılmaktadır. %1 ve daha yüksek oranda nikel içeren nikel yataklarının en az 130 milyon ton nikel içerdiği bilinmektedir. Bu miktarın %40'ı sülfütlü yataklarda %60'ı ise lateritik yataklarda bulunmaktadır. Bununla birlikte; nikel kaynaklarının okyanus tabanlarındaki manganez kabuk ve nodüllerinde yer aldığı bilinmekle birlikte miktarı konusunda kesin bir bilgi yoktur. (Butt, 2007)(URL-3, 2006)

### **1.4.3 Nikel Üretim Yöntemi**

Nikel ihtiyacının giderek artması ve buna bağlı olarak yüksek tenörlü nikel rezervlerinin azalması nikel üretimi için lateritik cevherleri daha önemli hale getirmiştir. İlerleyen yıllarda nikel üretiminin büyük miktarının nikel içeren sülfütlü cevherler yerine lateritik cevherlerden karşılanacağı düşünülmektedir. Günümüzde birincil kaynaklardan nikel üretimi hirometalurjik, pirometalurjik veya bu yöntemlerin kombinasyonları uygulanarak gerçekleştirilmektedir (Crundwell vd., 2011).

Düşük tenörlü sülfürlü nikel-bakır cevherleri flotasyon ile konsantre edilebilmektedir. Düşük tenörlü konsantreleri ortalama %5-15 oranında nikel ve bakır içeriğine sahipken yüksek tenörlü konsantreler %28 oranına kadar nikel ve bakır ihtiva edebilir. Sonrasında bu zenginleştirilmiş konsantreler hidrometalurjik ya da pirometalurjik prosesler kullanılarak işlenebilmektedir (Crundwell vd., 2011).

Nikel-bakır konsantreleri yüksek oksijen içeren hava ortamında 300°C'den 700°C'ye kadar ısıtılarak kavurma işlemine tabi tutulur ve konsantre bünyesindeki kükürt oksitlenir. Termodinamik olarak 1200°C ila 1300°C sıcaklık aralığında sülfür ve oksitlerin birbirinden ayrılması mümkündür. Yüksek oksijen afinitesinden dolayı cevher bünyesindeki demir bu ortam ve sıcaklıkta ilk olarak oksitlenir. Sonrasında ise sırasıyla kobalt, nikel ve bakır oksitlenir. Oksidasyon sonucu demirin oksitlenmesi ve nikel-bakırın sülfürlü olarak kalması kavurma işlemindeki asıl amaçtır. Kavurma işlemi, ergitme sırasında mat ayrımının daha verimli gerçekleşmesine neden olur. Kavurma işlemi, çok katlı kavurma fırınları ya da

akışkan yataklı fırınlar kullanılarak yapılmaktadır (Crundwell vd., 2011).

Yüksek yoğunlukta nikel-bakır matı elde etmek için 1250°C ila 1350°C sıcaklık aralığında ergitme işlemi yapılır. Kavurma işleminin ardından sülfürlü nikel-bakır minerali, demir oksit ve gang mineralleri silika ihtiva eden bir flask eklenerek ergitilir. Birbiri içerisinde çözünmeyen iki farklı eriyik oluşturulur. Demir oksitlerin silika ile birleşmesi sonucunda fayalit tipinde cüruf meydana gelir. Bunun sonucunda demir oksit, gang mineralleri ve silikatların oluşturduğu düşük yoğunluklu cüruf, yoğunluğu yüksek olan nikel-bakır sülfür matının üstünde yüzer. Konvertisaj işleminden önce bu cüruf sıyrılarak ayklanır. Flaş fırınlarında da ergitme işlemi yapılabilmektedir. Kavurma işlemi uygulanmadan da nikel konsantreleri flaş ergime fırınlarında (Inco, Kiycet, Otokumpu) daha hızlı ergitilebilir. Bu fırınlardan çıkan cüruf bünyesinde hala nikel miktarı fazla olduğundan oluşan cüruf işlenmek üzere farklı uygulamalara tabi tutulmaktadır (Crundwell vd., 2011).

Ergitme işleminden sonra eriyikte hala mevcut olan demir sülfürlü yapıların uzaklaştırılması amacı ile ikincil ergitme işlemi olan konvertisaj tatbik edilir. Bu işlemde eriyik matın içerisine hava verilerek demir sülfürün demir oksite dönüşmesi sağlanır. Düşük oranda silikat içeren cüruflaştırıcılar ilave edilerek demir-silikatlar oluşur. Konvertisaj sırasında meydana gelen reaksiyonlar aşağıdaki Eşitlik 1 ve Eşitlik 2 ile gösterilebilmektedir. (Crundwell vd., 2011):

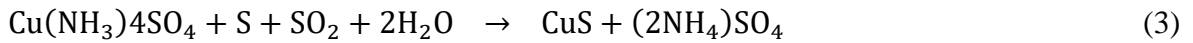


Pirometalurjik işlemler kullanılarak sülfürlü cevherlerden nikel-bakır üretimi benzer şekilde gerçekleşir. Sadece konvertisaj aşamasında farklılıklar söz konusudur. Oksijence zengin havanın kullanıldığı bakır konvertisaj işleminde yüksek oranda silika açısından doymuş demir silikat cürufu elde edilir ve böylece demir uzaklaştırılır. Sonrasında ise tekrar oksijence zengin hava kullanılarak kükürt ortamdan uzaklaştırılır ve kükürt ihtiva etmeyen bakır eriyiği elde edilir. Sonuç olarak mat kontrollü bir şekilde soğutulur, nikel konvertisaj işlemine tabi tutulur ve böylece nikel sülfür, bakır sülfür ve metalik fazların ayrımı gerçekleşir. Konvertisaj işlemi sonucunda rafine edilmek üzere %70-75 nikel konsantrasyonuna sahip matların elde edilmesi mümkündür. Ayrıca, konvertisaj işleminin

ihtiyacı olan enerjinin büyük miktarı yine konvertisaj sırasında ekzotermik reaksiyonlar sonucu açığa çıkan ısıdan karşılanmaktadır (Xinfang, 2008).

Nikel sülfür cevherlerinden yan ürün olarak platin grubu metaller de elde edilebilmektedir. Rusya ve Güney Afrika'da bulunan kobalt-bakır-nikel sülfür cevherleri günümüzde bu amaçla değerlendirilmektedir. Buradaki cevherler; flotasyon ile zenginleştirilerek nikel konsantreleri halinde, pirometalurjik yöntemle mat nikel olarak veya hidrometalurjik uygulamalarla işlenebilmektedir (Xinfang, 2008).

80°C - 95°C sıcaklığında ve 8,5 bar hava basıncında nikel sülfür matı ve konsantreleri, amonyum sülfatla liç işlemine tabi tutulur. Amonyaklı çözelti içerisinde bakır, kobalt ve nikel çözünür ve amonyaklı kompleks bileşikler oluşur. Liç çözeltisinde 50-60 g/l Ni, 1-2g/l Co, 5-10 g/l Cu ve 130 g/l NH<sub>3</sub> oranında nikel, kobalt, bakır ve amonyağın yanı sıra bakır tiosülfat, tionat tuzlar ve amonyum sülfamatlardan (H<sub>2</sub>NSO<sub>3</sub>NH<sub>4</sub>) bulunur. Amonyacı uzaklaştırmak amacıyla çözelti buharlaştırılır (Xinfang, 2008). Çözeltide bulunan bakırın, bakır (II) sülfür halinde çökmesi için ortama kükürt dioksit ve kükürt ilave edilir. Gerçekleşen çökeltme reaksiyon ise Eşitlik 3 ile gösterilebilir:



Bakır içermeyen amonyaklı nikel sülfat çözeltisi 4 MPa basınç ve 235°C sıcaklıkta oksitlenerek nikel sülfür ve nikel sülfat formuna dönüşür. Kobalt ve nikel sülfat daha sonra kobalt eldesi için rafinasyona gönderilir. Son basamak olarak nikel hidrojen ile redüklenerek nikel tozları elde edilir (Xinfang, 2008).

Pirometalurjik veya hidrometalurjik işlemlerle elde edilen nikelce yüksek orana sahip ürünler bazı rafinasyon işlemlerinin ardından nikel oksit ve nikel katot gibi son ürünlere dönüştürülür. Nikelin rafinasyonu ise temel olarak karbonil rafinasyonu ve elektro rafinasyonu ile gerçekleştirilebilir (Ağaçayak, 2008).

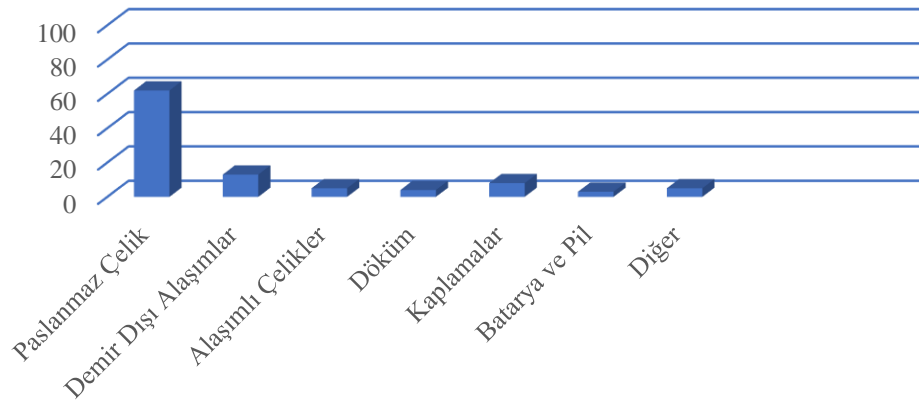
Nikel elektro rafinasyonu, yapısında oldukça yüksek miktarda nikel sülfat ve nikel klorür çözeltileri ile dolu elektroliz hücreleri bulunduran anot ve saf nikel levhalardan yapılmış katotun yer aldığı bir tank içerisinde meydana gelir. Çözeltilere borik asit eklenerek 60°C'de 1,5-2 A/dm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda elektrolitler elde edilir. Hücreler birbirine seri halde bağlanmış, katotlar ve anotlar ise birbirine paralel olarak bağlıdır. Hücreler içerisinde geçen

elektrik akımı anotları çözmekte ve çözünen nikel iyonları katotlarda toplanmaktadır. İşlemin sürdürülebilirliği için katot ve anotların periyodik olarak değiştirilmesi gerekir. Anotların ilk yerleştirildiği andaki hücre elektrik voltajı 2.8 V civarlarındadır. Anot üzerinde biriken çamur tabakası kalınlaştıkça ve elektrotlar arasındaki elektrik iletkenliği azaldıkça gerilim 4.0 V'a kadar yükselebilmektedir (Crundwell vd., 2011).

Ülkemizde metalik nikel ve nikel oksit üretimi yığın liç yöntemi ile yapılmaktadır. Bu yöntemde, öğütülmüş cevherlerden yığınlar oluşturulup bu yığınların içerisinde asit geçirilmektedir. Böylece elde edilen nikelce zengin çözeltiden, çözücü ekstraksiyon yöntemi ile nikel-kobalt ayrımı yapılabilmekte ve sonrasında elektro kazanım ile metalik nikel elde edilebilmektedir (Ağaçayak, 2008).

#### 1.4.4 Nikel Kullanım Alanları

Nikelin alaşım yapabilme kabiliyeti; nikelin 200 ve 300 serisi paslanmaz çeliklerde, süper alaşımlarda, alaşımli özel çelik üretiminde, demir dışı alaşımlarda kullanılmasına imkan sağlamaktadır. Döküm ürünleri ve elektrolitik kaplamaların yanı sıra batarya ve pil üretiminde de nikelin kullanılması elektrik ve hibrit taşıtların üretilmeye başlanmasıyla birlikte önümüzdeki yıllarda nikel kullanımının artacağını göstermektedir. Nikelin kullanım alanları Şekil 1.3'de verilmiştir (Bakker ve Mackey, 2011).



Şekil 1.3: Nikel kullanım alanları(Bakker et al., 2011)

## 1.5 Alüminyum

Al sembolü ile gösterilen alüminyum elementi periyodik tablonun üçüncü grubunda yer alır ve kübik yüzey merkezli kristal yapıya sahiptir. Saf alüminyum yumuşaktır ve kolayca şekillendirilebilir. Alüminyum alaşımları ise saf halinin ortalama 15 katı mukavemete sahiptir. Çeliğin yaklaşık üçte biri ağırlığında olup manyetik özellikte değildir. Geri dönüşümü için harcanan enerji ilk eldesinde harcanan enerjinin yaklaşık %5'i kadar olduğundan ikincil kaynaklardan alüminyum üretimi oldukça yaygındır (Recycling, 2008).

### 1.5.1 Alüminyum Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Gümüş renginde olan alüminyum hafif, manyetik ve yanıcı özelliği olmayan bir metaldir. Yoğunluğu diğer çoğu metallerle göre oldukça düşüktür. Şöyle ki; demir, bakır ve çinkonun özgül ağırlıkları sırasıyla 7,78 g/cm<sup>3</sup>, 8,93 g/cm<sup>3</sup> ve 7,14 g/cm<sup>3</sup> iken alüminyumun özgül ağırlığı 2,69 g/cm<sup>3</sup>'dür. Alüminyum, düşük özgül ağırlığı nedeniyle kütlenin son derece önemli olduğu otomotiv, uzay, uçak ve gemcilik endüstrileri için vazgeçilmez bir elementtir (Recycling, 2008).

Hafifliğin, daha az yakıt tüketimi ile birlikte daha az CO<sub>2</sub> salınımını da beraberinde getirdiği bilinmektedir. Dünya atmosferine sera gazı salınımının %19'unun da taşımacılık endüstrisi kaynaklı olduğu dikkate alındığında alüminyumun dolaylı olarak çevre kirliliği açısından kritik bir öneme sahip olduğu söylenebilir. Alüminyum metalinin özellikleri Tablo 1.6'da verilmiştir.

Tablo 1.6: Alüminyumun özellikleri (Recycling, 2008)

Kaynama sıcaklığı	2467°C
Yoğunluk	2,71 g/cm <sup>3</sup>
Ergime sıcaklığı	660,25°C
Sıvı haldeki yoğunluğu	2,375 g/cm <sup>3</sup>
20°C ve 1atm basınçta fiziksel durumu	Katı
Buharlaşma ısısı	294,0 kJ/mol
Elektrik direnci	26,50 nΩ·m (20°C'de)
Isı iletkenliği	237 W/(m.K)
Elastisite Modülü	70/GPa



### 1.5.2 Alüminyum Mineralleri

Tablo 1.7’de belirtilen mineraller, doğada farklı oranlarda bulunurlar ve boksit olarak adlandırılırlar. Bu nedenle, alüminyum yatakları boksit yatakları olarak bilinir. Boksit, homojen bir kimyasal bileşime ve kristal yapıya sahip bir mineral olmayıp, bu minerallerin heterojen bir karışımıdır. Alüminyum, alüminyumun oksitli ve hidroksitli minerallerinden üretilip bunların en önemlileri Tablo 1.7’de verilmiştir (Kubaş ve Saral, 2008.).

Tablo 1.7: Boksit mineralleri (KUBAŞ & SARAL, n.d.)

Mineral Adı	Kimyasal Formülü	Sertlik	Yoğunluk
Gibsit/Hidrarjilit	Al(OH) <sub>3</sub>	2,5 - 3	2,4
Böhmit	AlOOH	3,5	3,01
Diyaspor	HAIO <sub>2</sub>	6-7	3,3-3,5
Korund	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9	4

Alüminyum metali yukarıda da görüldüğü üzere başlıca gibsitik ve böhmitik boksit cevherlerinden üretilir. Diyaspor ve böhmit aynı kimyasal formüle sahip olmalarına karşın kristal yapıları farklı minerallerdir. Diyaspor, böhmit kadar Al üretimine uygun değildir. Korund ise aşındırıcı olarak kullanılmaktadır.

Diğer yandan boksit saf olmayıp, silis, demir oksitli mineraller (hematit, demir hidroksitler) ve kil mineralleri içerebilir. Boksit açık renkli toprak görünümündedir. Ancak, demir içeriği nedeniyle rengi, genellikle kırmızımsı-kahverengi tonlarındadır. Diğer mineral türlerine kıyasla gibsitik mineralinde demir daha fazla bulunur (Kubaş ve Saral, 2008.).

Silis, boksit kalitesinde önemli rol oynar. Kalsedon, kuvars ve opal olarak serbest halde veya kaolinit gibi kil minerallerine bağlı olarak boksit minerallerinde bulunabilmektedir (Kubaş ve Saral, 2008.).

### 1.5.3 Alüminyum Üretim Yöntemleri

Metallerin geri kazanımı ve kullanımını oldukça önemlidir. Yeryüzündeki metal kaynakları sürekli olarak azalmakla birlikte geri dönüşüm teknolojisi sayesinde metaller tekrar değerlendirilerek sürdürülebilir bir ikincil üretim sunulmaktadır. Birincil üretim alüminyum

metalinin ham maddeden elde edilme şeklidir. İkincil üretim ise hurda alüminyumdan geri dönüşüm yöntemiyle alüminyumun üretilmesi olarak tanımlanır. Geri dönüşüm ile metal üretiminin en önemli avantajı enerjiden tasarruf sağlanmasıdır (İzgi, 2011).

Boksit cevherinden elde edilen alüminyum metale birincil alüminyum denir. Boksit cevheri yaklaşık olarak %50 oranında alüminyum içermektedir ve genel olarak yer kabuğunun yüzeye yakın bölgelerinde bulunduğu için açık ocaklardan çıkarılır. Daha sonra bu cevher kırma ve kurutma işlemlerine tabi tutulur. Küçük parçalara ayrılmış boksit cevherinden Bayer prosesi ile alümina üretilir. Alümina Hall Herault prosesi ile indirgenerek saf alüminyum elde edilir. Ancak mekanik özelliğindeki dayanımın zayıf olması nedeni ile saf alüminyum kullanıma uygun değildir. İçerisine çinko, bakır, kadmiyum, demir, nikel, kurşun gibi alaşım elementleri ilave edilerek mekanik özellikleri istenilen seviyeye getirilebilir. Bu şekilde üretilen alaşımdan öncelikle levha, biyet gibi ara ürünler daha sonra da bu ara ürünlerden tüketicilerin ihtiyacına göre çeşitli nihai ürünler elde edilir (İzgi, 2011). Sürdürülebilir üretim için metallerin geri dönüşümü ekonomik, teknik ve ekolojik açıdan vazgeçilmez bir hale gelmiştir. Bundan dolayı, geri dönüşüm sürecinde her metalin kendine özel uygulanan geri dönüşüm tekniği oldukça önemlidir. Alüminyum ve alaşımlarının üretimi sırasında açığa çıkan malzemeler, geri kazanılan malzemeler ve kullanım ömrünü tamamlamış atık malzemeler genellikle hurda olarak tanımlanır. Hurda alüminyum malzemelerin geri dönüşümü, alüminyum rafinerileri veya ikincil üretim tesisleri tarafından sağlanır. İkincil alüminyum üretim tesisleri malzemelerin çoğunu külçe haline çevirirler. Alüminyum geri dönüşüm prosesinin en önemli avantajlarından birisi de birincil alüminyum üretiminde gereken enerjinin yaklaşık %95'i kadar daha az enerjiye ihtiyaç duyulmasıdır. Diğer önemli faktör ise kullanılan alüminyumun çoğunluğunun geri dönüştürülebilir özellikte olmasıdır. Bugün dünya genelindeki alüminyum ihtiyacının üçte biri ikincil alüminyum üretiminden karşılanmaktadır (Ediz, 2012). (Ankara Alüminyum Sanayicileri Derneği, 2003)

#### **1.5.4 Alüminyum Kullanım Alanları**

Yıllık alüminyum üretiminin yaklaşık  $243 \times 10^5$  ton olduğu tahmin edilmektedir. Demir-çelikten sonra en fazla üretilen ikinci metal alüminyumdur. Karakteristik özellikleri ve teknolojik gelişmelere uyumlu olması nedeni ile alüminyumun uygulama alanların her geçen gün giderek artacağı ön görülmektedir. Alüminyumun kullanım alanlarına göre dağılımı

Tablo 1.8’de verilmiştir (Totten ve MacKenzie, 2003).

Tablo 1.8: Alüminyumun kullanım alanlarına göre dağılımı (Totten ve MacKenzie, 2003)

<b>Sektörler</b>	<b>Oran (%)</b>
Ulaşım	25
İnşaat	24
Ambalaj	15
Elektronik	10
Genel Mühendislik	9
Mobilya, Ofis eşyaları	6
Demir-Çelik, Metalurji	3
Kimya ve Tarım Ürünleri Sanayi	1
Diğer	7

## **1.6 Hidrometalurjik ve Pirometalurjik Yöntemler**

### **1.6.1 Pirometalurjik Yöntemler**

Pirometalurji, yüksek sıcaklıklarda yüksek tenörlü cevherlerden metal üretiminin gerçekleştirildiği ekstraktif metalürji yöntemidir. Yüksek sıcaklıklara genellikle katı yakıt kullanılarak ulaşılır ve ortama redükleyici gaz gönderilerek metallerin indirgenmesi sağlanır (Ekmekyapar ve Künkül, 2003).

Pirometalurjik yöntemlerde uygulanan işlemleri kurutma, kalsinasyon, kavurma, topaklaştırma, ergitme, konverter işlem, ateşle tasfiye ve döküm şeklinde sıralamak mümkündür (Çelik, 2015). Kurutma işlemi ile konsantre veya cevher içerisindeki nem uzaklaştırılır. Bu işlem genellikle suyun kaynama sıcaklığının üzerinde ve atmosfer basıncında gerçekleştirilir (Kartun, 2016). Kalsinasyon; sıcaklık etkisi ile bileşiklerin parçalanması işlemi olarak tanımlanabilir. En çok karşılaşılan kalsinasyon reaksiyonları hidrat ve karbonatların kalsinasyon reaksiyonlarıdır (Kartun, 2016). Konsantre veya cevherde bulunan sülfür bileşiklerinin uygun sıcaklıklara çıkılarak bünyeden uzaklaştırılması işlemine kavurma adı verilir. Kavurma işleminde dikkat edilmesi gereken en önemli husus; ergime olmaksızın sülfür bileşiklerinin uzaklaşabileceği bir sıcaklık değerinin seçilmesidir (Kartun, 2016). Topaklaştırma işlemi, toz haline getirilmiş cevherin

iri küteller haline getirilmesidir. Sinterleme ve peletleme olmak üzere iki farklı şekilde uygulanabilir (Kartun, 2016). Ergitme ile yüksek sıcaklıklara çıkılarak yüksek tenörlü cevherlerden metal üretimi gerçekleştirilir. Bu sırada uygun katkı maddeleri ilave edilir ve cevherde bulunan gang içeriğinden cüruf elde edilir (Kartun, 2016). Ergitme aşamasını takiben, ortama oksijen veya hava gönderilmesi ile ham metalin elde edilmesine konverter denilmektedir. Bu işlemin konverter fırınlarda yapılmasından dolayı bu isim verilmiştir. meydana gelen reaksiyonlar ekzotermik olduğundan dolayı bu işlemin gerçekleşebilmesi için herhangi bir yakıtı ihtiyaç yoktur (Kartun, 2016). Diğer adı ateşle tasfiye olan rafinasyon rafinasyon işleminde öncelikle istenmeyen metallerin oksitlenmesi sağlanır. Bu oksitlenme sırasında hedef metalin de oksitlenmesi durumunda redüksiyon işlemi uygulanır. Ham demirden çelik üretimi ateşle tasfiye işlemine örnek olarak verilebilir (Kartun, 2016).

### **1.6.2 Hidrometalurjik Yöntemler**

Son yıllarda çevreye daha az zarar vermesi ve ekonomik olması nedeni ile hidrometalurjik yöntemler kullanılarak metal kazanımının önemi artmaktadır. Hidrometalurji; cevher, atık veya hurdalarda bulunan metallerin çözeltilmeye alınmasını sağlayan bir üretim yöntemidir. Seçilen çözücü yapısına bağlı olarak metallerin çözeltilmeye alınması seçimli olarak da gerçekleşebilir (Canbazoglu, 1986).

Hidrometalurjik prosesler, liç reaktifi olarak çeşitli asit, alkali ya da tuzun kullanıldığı çözeltilme ortamında gerçekleştirilir ve daha sonra oluşan liç artığından metal içeren çözeltilme filtrasyon işlemiyle ayrılır. Liç çözeltilmesinden metal kazanımı uygun saflaştırma yöntemleri uygulanarak gerçekleştirilir (Kartun, 2016) (Yazar ve Celep, 2009). Hidrometalurjik yöntemler, düşük tenörlü oksitli yada sülfür içeriğine sahip cevherlerden veya çeşitli endüstriyel atıklardan metalleri geri kazanmak amacıyla kullanılır (Martins, 2003).

### **1.7 Liç İşlemi**

Liç işlemi; uygun çözücü varlığında gerçekleştirilen mineral, cevher ya da metal içeren çeşitli atıklardaki metallerin çözeltilmeye alınması diğer bir ifadeyle çözüldürülmesi olarak tanımlanabilir (Hayes ve Mmbaga, 2012) (Treybal, 1981).

Liç işleminin verimi birçok değişkene bağlıdır. Bünyesinde metal bulunduran katı malzemeye liç öncesinde uygulanan kırma ve öğütme gibi ön işlemler partikül boyutunun

küçülmesine, yüzey alanının ve serbestleşme derecesinin artmasına neden olur. Bu sayede liç prosesi sırasında çözeltiliye geçen metal miktarında artış gözlenir. Diğer taraftan, liç işleminin daha kısa sürede gerçekleşmesi söz konusu olabilmektedir (Treybal, 1981).

Mineral, cevher ya da atıkların bünyesindeki metaller farklı formlarda bulunabilir. Katı madde içerisindeki çözünmeyen ya da çözünürlüğü düşük olan metal bileşiklerini daha kolay çözünebilir hale getirebilmek, çözücünün katı içerisine daha iyi nüfus edebilmesini sağlamak için liç öncesi kalsinasyon veya kavurma gibi pirometalurjik işlemler uygulanabilir. Katı içerisindeki elementlerin türüne ve uygulanan sıcaklığa bağlı olarak pirometalurjik ön işlemler neticesinde yapıdan karbon monoksit (CO), karbon dioksit (CO<sub>2</sub>), kükürt dioksit (SO<sub>2</sub>) ve kükürt trioksit (SO<sub>3</sub>) gibi gazların çıkışı söz konusu olabilmektedir. (Pehlke, 1973)(Auty, 2002). Günümüzde liç uygulamalarında çözünme işlemlerinin seçimli, hızlı ve etkin olması istenmektedir. Şöyle ki:

**Seçimli liç:** Cevher ya da mineral bünyesinde kazanılmak istenilen metalin yanı sıra gang minerallerinin olması muhtemeldir. Bu nedenle liç işlemlerinde istenilen metallerin çözeltiliye geçerken gang mineralinin çözeltiliye geçmemesi istenir. Bu durum çözücü maliyetlerini azaltmakla birlikte metal kazanımı sırasında temiz çözeltilerin elde edilmesine imkan sağlayacaktır (Auty, 2002).

**Hızlı liç:** Tesis hacminin belirlenmesinde cevherin tesiste kalma süresi önemlidir. Dolayısıyla liç işleminin hızlı olması arzu edilir.

**Etkin liç:** Liç işlemlerinde metallerin yüksek oranda çözeltiliye alınması istenir. Bu ise hidrometalurjik proseslerin ekonomisini belirleyen önemli bir faktördür (Hayes ve Mmbaga, 2012).

### **1.7.1 Liç İşlemine Etki Eden Faktörler**

Liç işlemi partikül boyutu, çözelti konsantrasyonu, liç sıcaklığı ve süresi, katı/sıvı oranı ve karıştırma hızı gibi faktörlerden etkilenir (Treybal, 1981)( Park vd., 2007) . Liç işleminde metal ekstraksiyon verimine etkileyen parametreler aşağıda detaylı bir şekilde açıklanmıştır. Partikül boyutunun, liç süresini ve hızını diğer değişkenlere kıyasla daha fazla etkilediği düşünülmektedir. Liç öncesinde kırma, öğütme ve eleme gibi ön işlemler uygulanarak liç edilecek katı malzemenin istenilen partikül boyutuna gelmesi sağlanır. Öğütme işlemi sonucunda elde edilen partiküllerin yüzey alanlarının artışına bağlı olarak partiküllerin

çözücü ile tepkimeye girme eğilimi artar ve liç tepkimesi daha kısa sürede meydana gelir. Diğer taraftan öğütme işleminin katı partiküllerin serbestleşme derecesini de arttırdığı bilinmektedir (Treybal, 1981)(Park vd., 2007) .

#### **1.7.1.1 Partikül Boyutunun Etkisi**

Partikül boyutunun, liç süresini ve hızını diğer değişkenlere kıyasla daha fazla etkilediği düşünülmektedir. Liç öncesinde kırma, öğütme ve eleme gibi ön işlemler uygulanarak liç edilecek katı malzemenin istenilen partikül boyutuna gelmesi sağlanır. Öğütme işlemi sonucunda elde edilen partiküllerin yüzey alanlarının artışına bağlı olarak partiküllerin çözücü ile tepkimeye girme eğilimi artar ve liç tepkimesi daha kısa sürede meydana gelir. Diğer taraftan öğütme işleminin katı partiküllerin serbestleşme derecesini de arttırdığı bilinmektedir (Treybal, 1981)(Park vd., 2007) .

#### **1.7.1.2 Çözelti Konsantrasyonunun Etkisi**

Liç işlemlerinde çözelti konsantrasyonu ekonomik açıdan oldukça önem arz etmektedir. Kullanılan reaktiflerin maliyetleri, proses maliyetinin büyük kısmını oluşturduğu için reaktif tüketiminin azaltılması istenir. Bundan dolayı yapılacak çalışmalar sonucunda belirlenen optimum çözelti konsantrasyonunda liç işlemleri gerçekleştirilmelidir (Park vd., 2007)(Hill, 1977).

#### **1.7.1.3 Liç Sıcaklığı ve Süresinin Etkisi**

Liç reaksiyonlarında reaksiyon hızı genellikle sıcaklık ile doğru orantılı olarak değişiklik gösterir. Reaksiyon hızının artması, özellikle yüksek sıcaklıklarda numune bünyesindeki safsızlıkların da çözeltiliye geçmesine ve dolayısıyla ekstraksiyon veriminin azalmasına sebep olur. Heterojen reaksiyonların meydana geldiği liç işlemlerinde tepkime hızı ortamdaki katı-sıvı arasındaki ısı ve kütle transfer hızlarına bağlı olarak değişir. Bu nedenle genel yaklaşım liç süresinin artışıyla kütle transferi artacağından reaksiyon hızı, diğer bir ifadeyle çözünme hızının da artacağı yönündedir (Treybal, 1981)(Park vd., 2007).

#### **1.7.1.4. Katı/Sıvı Oranının Etkisi**

Karıştırma işleminin yapıldığı liç işlemlerinde katı/sıvı oranı diğer proses parametreleri ile de ilişkilidir. Bununla beraber, liç işlemlerinde katı/sıvı oranının artması durumunda

karışımın viskozitesi de artacağından çözelti ortamındaki reaktanların difüzyonu da zorlaşmaktadır (Park vd., 2007).

#### **1.7.1.5 Karıştırma Hızının Etkisi**

Difüzyon kontrollü liç işlemlerinde reaksiyon hızı karıştırma hızının etkisiyle genellikle artış gösterir. Karıştırma hızının etkisi, başta katı reaktan etrafındaki akışkan film tabakasının kalınlığı olmak üzere birçok proses parametresine bağlıdır. Bu nedenle katı-sıvı arasında etkin bir difüzyon olayının gerçekleşmesi için karıştırma hızının uygun hızda seçilmesi gerekmektedir. Aksi takdirde liç veriminde azalmanın meydana gelmesi muhtemeldir ( Park vd., 2007)(Forward ve Peters, 1985).

### **1.8 Liç Yöntemleri**

Liç yönteminin seçiminde cevherin/mineralin tenörü ve cinsi, içerdiği gang miktarı ve açığa çıkabilecek yan ürünlerin değerlendirilip, değerlendirelemeyeceği dikkate alınır. Endüstride genel olarak; yerinde liç, yığın liç, süzme liç, karıştırmalı liç, basınç liçi ve biyoliç yöntemleri uygulanmaktadır (Canbazoglu ve Girgin, 2001).

#### **1.8.1 Yerinde Liç İşlemi**

Yerinde liç yöntemi ocaktaki madenin doğrudan çözücü ile temas ettirilmesi işlemidir. Genellikle maden taşıma ve iletme giderlerinin ekonomik olmadığı maden yataklarında uygulanır ve bu işlem uzun yıllar sürebilmektedir. Bu yöntemde cevher ya da mineral bulunduğu yerde parçalanır ve çözücü beslemesi maden yatağına yerleştirilmiş borular vasıtasıyla gerçekleştirilir. Yerinde liç işlemi uzun süren ve çözünme verimi nispeten düşük olan bir yöntemdir (Treybal, 1981)(Pehlke, 1973)(Lewis ve Higgins, 1972)(Habashi, 1978).

#### **1.8.2 Yığın Liçi İşlemi**

Büyük hacimdeki cevher ya da mineral yapısındaki metallerin asfalt, beton, kil, plastik gibi geçirimsiz bir zemin üzerinde çözelti havuzu ve fiskiye gibi sistemler vasıtasıyla çözücü gönderilerek arazi ortamında çözüldürülmesi işlemidir. Yığın liçi genellikle kırma ve öğütme işlemlerinin maliyetlerini karşılayamayan düşük tenörlü cevherlere uygulanır. Bu liç tekniğinde verim genellikle %60'dan düşük olmaktadır. Bununla birlikte, %50-60 verim oranlarına çıkabilmek için geçen süre aylar ve yıllara kadar uzayabilmektedir. Bu yöntemde etkin bir metal kazanımı için yığınlardaki eğim açısının yaklaşık 37° olması istenir (Treybal,

1981)(Sohn, 1979)(Wills ve Finch, 2015)(Canbazoglu ve Girgin, 2001).

### **1.8.3 Süzme Liç İşlemi**

Süzme liçi, 1 cm'ye kadar partikül boyutuna sahip öğütülmüş katı partiküller kullanılarak tabanı gözenekli malzeme ile kaplanmış tanklarda gerçekleştirilen bir kesikli liç yöntemidir. Bu tankların yapısı farklılık göstermekle birlikte genellikle prizma şeklinde ve betondan yapılmıştır. Tanklar yüklenecek cevherin miktarına bağlı olarak farklı boyutlarda olabilir. Bu yöntemde çözücü belirlenen süre içerisinde tanka pompalanır ve sonrasında tankın altındaki süzgeçler vasıtasıyla katı sıvı ayrımı gerçekleştirilir. Süzme liçi uygulamalarında ihtiyaca göre birbirine seri bağlı olan 4 yada 7 tane tank kullanılabilir (Wills ve Finch, 2015)(Kingman vd., 2004).

### **1.8.4 Karıştırmalı Liç İşlemi**

Karıştırmalı liç işlemi, öğütme sonucunda 0.5 mm boyutunda elde edilen partiküllerin uygun bir çözücü varlığında yaklaşık %70 oranında katı içerecek şekilde hazırlanan karışımların karıştırmalı tanklarda liç edilmesidir. Karıştırma işlemi mekanik, pnömatik ve mekanik-pnömatik olmak üzere farklı şekillerde uygulanabilir. Denver Ajitatorü, Pachua tankı ve Dorr Ajitatorü gibi liç sistemleri günümüzde yaygın olarak kullanılmaktadır. Karıştırmalı liç işlemi atmosferik basınç şartlarında yapılır. Özellikle çözünmesi zor olan malzemelerin çözeltiye alınması amacıyla basınç liçi uygulanabilir (Treybal, 1981)(Canbazoglu ve Girgin, 2001).

### **1.8.5 Basınç Liçi İşlemi**

Yüksek sıcaklıklarda bile çözümlenemeyen bazı sülfürlü bileşikler basınç altında liç işlemlerine tabi tutularak çözeltiye geçebilirler. Basınçlı reaktör (otoklav) kullanılarak gerçekleştirilen basınçlı liç işlemlerinde ortamın pH'sı ve sıcaklığı etkilidir. Basınç altında yapılan liç işlemlerinde ortamdaki oksijenin etkisiyle metal sülfürler metal oksitlere, kükürt elementel kükürde, hidrojen sülfür ise polisülfür, tiosülfat ve sülfat gibi daha kolay çözünebilir formlara dönüşürler. Basınçlı liç işlemi iki şekilde uygulanır (Habashi, 1978)(Karahana, 1978).

Oksijen veya havanın olmadığı sistemlerde yeterli çözünme verimine ulaşabilmek için liç



sıcaklığının çözeltinin kaynama sıcaklığının üzerinde olması gerekir ve bu sıcaklık değerine çıkabilmek için çözeltinin buhar basıncı kullanılır. Çünkü bu tip sistemlerde orta sıcaklıklarda bile çözünme hızı oldukça düşüktür (Habashi, 1978).

Oksijen veya hava varlığında gerçekleştirilen liç işlemlerinde tepkime hızı oksijen kısmi basıncı tarafından kontrol edilir. Sistemde sıcaklığın artışına bağlı olarak ortamdaki oksijenin kısmi basıncı da artacağından çözünme hızında artış meydana gelir. Böyle bir sistemde reaktör içerisindeki toplam basınç için gereken oksijen miktarı, aynı miktardaki havaya göre daha az olduğundan oksijen kaynağı olarak hava yerine saf oksijen kullanılması avantaj sağlar. Bu durum aynı zamanda kullanılacak otoklav sayısı ve boyutunun azalması anlamına gelmektedir. Bu sistem genellikle sülfürler, selenitler ve tellüritlerin çözündürülmesi işlemlerinde tercih edilir (Habashi, 1978).

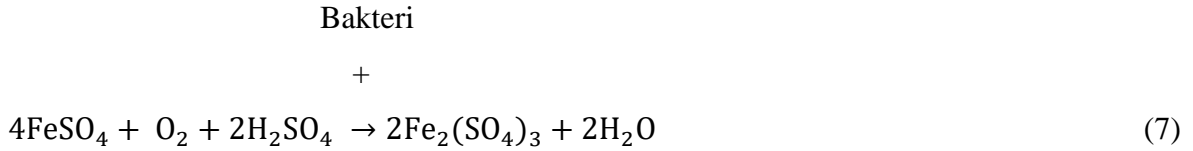
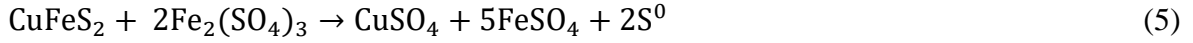
### 1.8.6 Biyoliç Yöntemi ile Liç İşlemi

Cevher ya da minerallerden metallerin çözündürülmesi amacıyla atmosferik basınç ve belirli sıcaklık aralığında bakteri veya mikroorganizmalar tarafından gerçekleştirilen işleme biyoliç adı verilmektedir. Cevherlerle mikroorganizmaların etkileşimleri doğrudan veya dolaylı olarak gerçekleşebilir (Türkmen, 2011). Günümüzde özellikle sülfür içeren minerallerin liç işleminde *Thiobacillus Ferrooxidans* isimli bakteri yaygın olarak kullanılmaktadır. Bakterinin ihtiyaç duyduğu enerji +2 değerlikli demir iyonlarının +3 değerlikli demir iyonlarına dönüşmesi sırasında açığa çıkan enerjiden sağlanır. Bakteri ile bakır sülfür mineralinin doğrudan etkileşimi sonucunda meydana gelen çözünme reaksiyonları aşağıdaki şekilde gerçekleşir(Türkmen, 2011).



Bakteri ve bakır sülfür bileşiğinin dolaylı olarak etkileşimi sonucunda çözünme reaksiyonları aşağıdaki şekilde meydana gelir.





Literatürde demir, sülfür ve mineral süfürleri 45-85°C sıcaklık aralığında oksitleyebilen termofilik ve asidofilik bakterilerin olduğu bilinmektedir (Bor, 1989).

## 1.9 Liç Çözücüleri

Hidrometalurjik proseslerde hazırlanan katı-sıvı karışımlarından istenilen metalleri çözeltilmeye alabilmek için reaktif seçiminde dikkat edilmesi gereken faktörleri; hızlı ve etkin bir şekilde çözebilme, düşük maliyet, rejenere edilebilme ve korozyon olmama şeklinde sıralamak mümkündür. Liç proseslerinde sıklıkla tercih edilen reaktifler ve özellikleri aşağıda açıklanmıştır (Hill, 1977)(Mular, 1982).

### 1.9.1 Su

Doğada kolay erişilebilmesi, maliyetinin düşük olması ve toksik etkiye sahip olmaması nedeniyle liç uygulamalarında ilk akla gelen çözücü sudur. Literatürde suyun etkin bir çözücü olarak çeşitli mineral, cevher ya da ikincil metal kaynaklarından metallerin kazanımında kullanıldığı çalışmalar yer almaktadır (Weiss, 1985).

### 1.9.2 Asitler

Hidrometalurjik işlemlerde çözücü olarak kullanılan asitlerin başında hidroklorik asit, nitrik asit, hidroflorik asit ve sülfürik asit gibi bileşikler gelmektedir. Asit varlığında gerçekleşen liç işlemleri doğrudan çözücünün katı ile teması şeklinde gerçekleşebilmekle birlikte kalsinasyon, kavurma gibi ön işleminden geçmiş cevher ya da minerallere de uygulanabilir. Ayrıca korozyon ve toksik etkisinden dolayı bu tip asitlerin aşırı tüketiminden kaçınılması hem

çevresel hem de proses ekonomisi açısından önem arz etmektedir (Hill, 1977) .

### **1.9.3 Bazlar**

Cevher ya da minerallerden metallerin çözünmesi işleminde kullanılan bir diğer liç rekatif çeşidi de alkali bileşikler diğer bir ifadeyle bazlardır. Sodyum karbonat, amonyum hidroksit, amonyum karbonat, potasyum hidroksit, kalsiyum hidroksit ve sodyum sülfid gibi bileşikler hidrometalurjik işlemlerde çoğunlukla tercih edilen çözücülerdir. Genellikle çeşitli metallere karşı bazlar daha seçici davranırlar. Bununla birlikte, çözücü olarak baz kullanımı cevherin yapısına bağlı olarak bazı durumlarda istenmeyen safsızlıklarının çözeltiye geçmesine ve liç veriminin düşmesine neden olabilir (Hill, 1977).

### **1.10 Liç İşlemi Reaksiyon Türleri**

#### **1.10.1 Su İle Çözündürme**

Çözücü olarak suyun kullanıldığı çözünme işlemlerinde, sulu ortamda bileşiklerin çözünürlük farklarından yararlanır. Çözelti ortamında çözünen ve çözünmeyen kısımlar birbirinden süzülerek ayrılır. Bu yöntemde ayrıca bileşiklerin çözünürlüklerinin sıcaklık ile değişimlerinden de faydalanılır. Bileşiklerin sudaki çözünürlüklerinin sıcaklık ile değişimi, doğrudan çözünme entalpilerine bağlı olup, genel olarak hidratize olabilen bileşiklerin çözünürlüğü daha büyüktür. Bunun sonu olarak da, sıcaklık artışı ile birlikte hidratize olan bileşiklerin çözünürlüğünde artış meydana gelmektedir (Sarıcakaya, 1984).

#### **1.10.2 Kompleks İyon Oluşturma**

Kompleks iyon oluşturma yöntemi; cevher/mineral bünyesindeki metal iyonlarının çeşitli fonksiyonel gruplara sahip kompleks yapıcı bileşikler ile bağ yapması sonucunda çözünürlüğü yüksek metal komplekslerinin oluşması olarak tanımlanabilir. Çözünecek metal miktarı kullanılan kompleksleştirici konsantrasyonuna ve kompleksleştiricinin ayrışma sabitine bağlı olarak değişiklik gösterir (Pehlke, 1973). Kompleksleştiricilere örnek olarak siyanür, karbonat, amonyak ve EDTA gibi bileşikler verilebilir (Pehlke, 1973).

EDTA (etilen diamin tetra asetik asit) yapı itibarı ile sentetik bir bileşiktir. 1935 yılında Ferdinand Munz tarafından ağır metal zehirlenmelerinde antidot olarak kullanılmak üzere

geliştirilmiştir (Mohammadi vd, 2013). Ağır metallere olan ilgisi, yapısındaki -COOH ve -OH gibi bağ yapıcılarının bulunması diğer bir ifadeyle ligand özelliğinden kaynaklanmaktadır. Ligandlar çoğunlukla negatif yüklüdürler. Metal ile ligand bağlanması sonucu oluşan yapıya kompleks bileşikler denir. Bu özelliğinden dolayı EDTA iyi bir kompleksleştirici olarak bilinmektedir. Renksiz ve suda kolaylıkla çözünebilen EDTA, özellikle katyonik karakterli metaller ile bağlanarak suda çözünebilen kompleks yapılar oluşturur (Mohammadi vd., 2013).

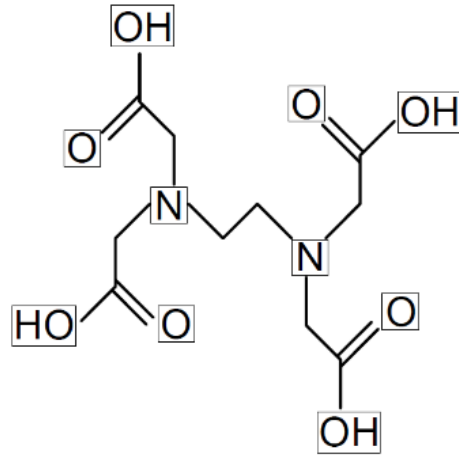
EDTA eczacılık ve tıp uygulamalarının yanı sıra gıda, kağıt ve deterjan endüstrilerinde, elektroliz işlemlerinde ve fotoğrafçılık olmak üzere gündelik yaşamın bir çok alanında yaygın olarak kullanılmaktadır (Pankow, 2018). EDTA'ya ait bazı fiziksel ve kimyasal özellikler Tablo 1.9'da verilmiştir (Pankow, 2018)

Tablo 1.9: EDTA'nın bazı özellikleri

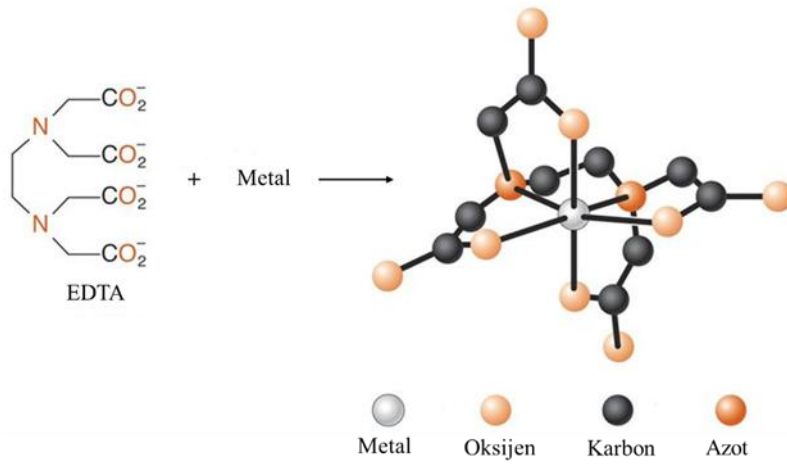
Etilendiamintetraasetik asit	EDTA
Kimyasal Formülü	$C_6H_{16}N_2O_8$
Molekül Ağırlığı	292.24 g/mol
pH	2.5-3
Yoğunluğu	0.86 g/cm
Erime Noktası	237-245°C

#### 1.10.2.1 EDTA'nın Kimyasal Yapısı ve Etki Mekanizması

EDTA, poliamino karboksilik asit türlerinden olup kimyasal formülü  $C_{10}H_{16}N_2O_8$ 'dir. Yapısında 2 amino ve 4 karboksil ligandı olmak üzere toplam 6 adet bağlanma noktası içerdiğinden dolayı güçlü şelasyon etkiye sahiptir. EDTA, bağ yaptığı metal iyonlarıyla metal-ligand kompleksi oluşturarak stabil forma geçmektedir. Şekil 1.4'de EDTA'nın kimyasal yapısı, Şekil 2.5'de ise EDTA ve metal iyon kompleksinin yapısı gösterilmiştir (Polettini vd., 2006).



Şekil 1.4: EDTA'nın kimyasal yapısı



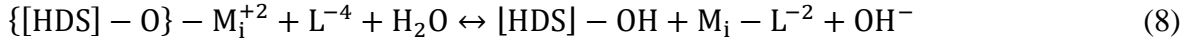
Şekil 5 Şekil 1.5: EDTA-metal kompleks oluşumu

EDTA, özellikle düşük molekül ağırlığına sahip organik asitlerin ya da saf suyun kullanıldığı çözelti ortamında ağır metaller ile çözünürlüğü yüksek kuvvetli kompleks yapılar oluşturabilir. Yukarıda bahsedildiği üzere bunun temel sebebi yapıdaki karboksilik ve hidroksil fonksiyonel gruplarının varlığıdır (Smith ve Motekaitis, 2004).

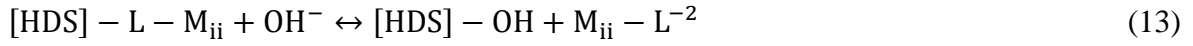
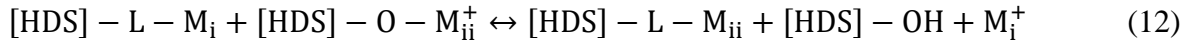
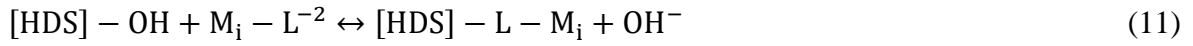
### 1.10.2.2 Metal-EDTA Kompleks Oluşum Reaksiyonları

Metal ekstraksiyon prosesinde şelat yapıcı ajan ( $L^{-4}$ ) katı-sıvı ara yüzeyine eklendiğinde katalizör yüzeyinde metal-şelat kompleks yapısı ( $M_i-L^{-2}$ ) oluşur ve Eşitlik 8'e göre katalizör yüzeyinden çözeltiliye geçer.  $\{[HDS]-O\}$  katalizör yüzeyindeki aktif bölgelere karşılık gelmektedir.  $M_i^{+2}$  ligandlar ile etkileşime giren metali,  $M_{ii}^{+2}$  ise çözeltide bulunan diğer metalleri ifade etmektedir. Çökelti oluşumu sırasında yapıda metal oksitler ve hidroksitler

bir arada gözlemlenirse şelatlayıcı ajan ile kısmi olarak çözünme gerçekleşir (Eşitlik 10 ve Eşitlik 11) (Nowack, 2002; Tsang ve Lo, 2010).



Katalizör yüzeyinde bulunan metal-EDTA kompleks yapılar absorbe edilmiş diğer metallere (Eşitlik 12 ve Eşitlik 13) yer değiştirilebilir ya da yüzeyde bulunan kompleks yapılar (Eşitlik 48) tarafından tekrar absorbe edilebilir. Gerçekleşen bu reaksiyonlar; metal-EDTA kompleksinin kararlılığına,  $\text{M}_i^{+2}$ 'nin bağ yapma kapasitesine ve  $\text{M}_{ii}^{+2}$ 'nin aktifliğine bağlıdır (Nowack, 2002; Tsang ve Lo, 2010).



### 1.10.3 Yükseltgenme/İndirgenme ile Çözündürme

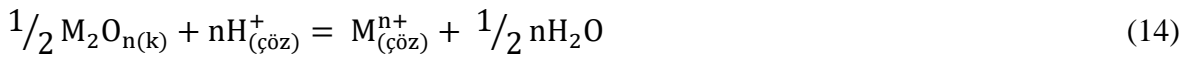
Metallerin yükseltgenme basamaklarının farklı olmasından yararlanılarak cevher ve minerallerin yapılarında bulunan metal bileşiklerinin çözündürülmesi işlemidir. Cevherlerdeki metal bileşenlerinin yükseltgenme veya indirgenme reaksiyonları uygun bir indirgen ya da yükseltgen madde kullanılarak gerçekleştirilir ve ardından çözünme olayı meydana gelir. Metalin çözünürlüğü ortama ilave edilen maddenin indirgeme veya yükseltgeme potansiyeline ve derişimine bağlıdır. Bakır sülfürün amonyak çözeltisinde, çinko sülfürün asit çözeltisinde çözündürülmesi işlemi bu tip reaksiyonlara örnek olarak verilebilir. (Meng ve Han, 1996).

#### 1.10.4 Katyon Değiştirerek özündürme

Alkali metal bileşikleri yüksek çözünme oranlarına sahiptir. Doğal cevher yada minerallerin yapısında çözünmemiş halde bulunan element ve bileşiklerin katyonları, alkali metal katyonları ile yer değiştirerek çözünebilir hale dönüştürülebilir. Diğer taraftan, cevher ya da doğal mineral bünyesindeki katyonların da çözünmeyen bileşik haline geçmesi sağlanmaktadır. Alkali metal katyonları ve sülfatları katyon değiştirerek çözündürme işleminde genellikle tercih edilen bileşiklerdir (Prins ve Somorjai, 1989).

#### 1.10.5 Oksit ve Hidroksitlerin özündürülmesi

Suda az çözünen ya da çözünmeyen oksit ve hidroksitlerin asidik veya bazik çözelti ortamında liç edilebildiği bilinmektedir. Asidik özelti ortamında hidroksitlerin veya oksitlerin çözünme tepkimeleri aşağıdaki şekilde gerçekleşmektedir (Meng ve Han, 1996).



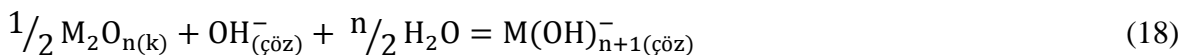
Çözünme reaksiyonuna ait denge sabiti (K),

$$K = \frac{[M^{n+}]}{[H^+]^n} \quad (16)$$

özünen metal miktarı,

$$\log[M^{n+}] = \log K - npH \quad (17)$$

Eşitlikleriyle ifade edilir. Eşitlikler incelendiğinde çözünen metal konsantrasyonunun ortam pH'sı ile doğrudan ilişkili olduğu anlaşılmaktadır. Bazik özelti ortamında hidroksit ve oksitlerin çözünmelerine ait reaksiyonlar ise aşağıdaki şekilde yazılabilir (Meng ve Han, 1996).



$$K = \frac{[M(OH)_{n+1}^+]}{[OH^-]} \quad (19)$$

Olmakla birlikte çözünen metal miktarı ise,

$$\log[M(OH)_{n+1}^-] = \log K - pOH \quad (20)$$

$$\log[M(OH^-)_{n+1}] = \log K - 14 + pH \quad (21)$$

Eşitlikler incelendiğinde asitli ortamda gerçekleşen duruma benzer şekilde oksit ve hidroksitlerin çözünmesinin ortamın pH değeri ile ilişkili olduğu görülmektedir. Buna göre; ortam pH'sının artmasına bağlı olarak metal katyon oluşumu sonucunda oksit ve hidroksitlerin çözünürlüğü azalırken, metal anyon oluşumu neticesinde oksit ve hidroksitlerin çözünürlüğü artmaktadır. (Meng ve Han, 1996)(Forward ve Peters, 1985).

### 1.11 Liç Kinetiği

Liç; iki veya daha fazla faz içeren sistemlerde gerçekleşen heterojen reaksiyonlar olarak tanımlanır. Liç prosesleri genellikle katı ve sıvı fazlar arasında gerçekleşir. Heterojen reaksiyon sırasında meydana gelen reaksiyon basamaklarını aşağıdaki şekilde sıralamak mümkündür; (Carberry, 2001)(Satterfield, 1980).

- a) Akışkan ortam ve katı partikülün dış yüzeyi arasındaki kütle transferi,
- b) Katı partikül içerisine reaktifin nüfuzu ve ürünlerin difüzyon ile taşınması,
- c) Katı partikül yüzeyine reaktif ve ürünlerin adsorpsiyon ve desorpsiyonu,
- d) Katı partikül yüzeyi ve akışkan ortamdaki reaktif arasında meydana gelen kimyasal reaksiyon.

Yukarıdaki reaksiyon basamaklarına göre heterojen reaksiyonların hızı da değişiklik gösterir. Genel olarak bir reaksiyonun hızı en yavaş basamağa göre belirlenmesine rağmen bazı durumlarda net reaksiyon hızı bir veya birden fazla basamak tarafından da belirlenebilir. Heterojen reaksiyon basamakları dikkate alınarak liç işlemine ait reaksiyon hız eşitliklerini aşağıdaki şekilde ifade etmek mümkündür (Satterfield, 1980).



### 1.11.1 Yüzey Reaksiyonunun Sınırlayıcı Olması

Bir liç işleminde difüzyon ve adsorpsiyon olaylarının gerçekleşmediği durumda yüzey reaksiyonu liç reaksiyonlarının hız sınırlayıcı basamağıdır. Katı ve sıvı fazın yer aldığı heterojen liç reaksiyonlarında reaksiyon hızı birinci dereceden ise net reaksiyon hızı Eşitlik 22 göre belirlenir (Wadsworth ve Miller, 1979).

$$dn/dt = -ACk_0k^* \quad (22)$$

Katı partikülün yüzey alanı partiküllerin geometrik şekline ve gözenek oranına bağlıdır. Partikül yapısında gözenek bulunmaması veya gözenek oranının reaksiyon boyunca sabit kalması durumunda katı partikülün geometrik yüzey alanı A olacaktır. Katı partiküllerin küresel geometriye sahip olduğu kabulü yapılarak öncelikle partiküllerin reaksiyon hız eşitliğini tanımlamak gerekir. Buna göre; küresel formdaki katı partiküllerin yüzey alanı ve bu yüzeydeki aktif merkezlere ait toplam mol sayısı sırasıyla Eşitlik 23 ve Eşitlik 24 kullanılarak hesaplanabilir(Wadsworth ve Miller, 1979).

$$A = 4\pi r^2 \quad (23)$$

$$n = 4\pi r^3/3V \quad (24)$$

Eşitlik 24'deki molar hacim katı partikülün molekül ağırlığının yoğunluğuna bölünmesiyle bulunabilir. Diğer taraftan, Eşitlik 24'ün zamana göre türevi alınır ve elde edilen eşitlikle beraber Eşitlik 22 kullanılarak yeniden düzenlenirse aşağıdaki lineer hız ifadesi (Eşitlik 25) elde edilir (Wadsworth ve Miller, 1979).

$$dr/dt = -VCk_0k^* = -k_1C \quad (25)$$

Eşitlik 26'de verilen herhangi bir t anında katı yüzeyde bulunan reaktiflerin reaksiyona girme oranının ( $\alpha$ ) zamana göre türevi alınır ve Eşitlik 25 ile birlikte yeniden düzenlenirse Eşitlik 27 elde edilir.

$$\alpha = 1 - r^3/r_0^3 \quad (26)$$

$$d\alpha/dt = 3k_1C/r_0(1 - \alpha)^{2/3} \quad (27)$$

$$t = 0 \text{ için } \alpha = 0$$

t = t için  $\alpha = \alpha$  sınır şartlarına göre Eşitlik 27'in integrali alınır ve düzenlenirse Eşitlik 28 yazılabilir. (Wadsworth ve Miller, 1979).

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k_1 C/r_0 \cdot t = k_{göz}t \quad (28)$$

Kullanılan çözücü konsantrasyonunun yüksek ve çözelti miktarının liç ortamındaki katı miktarına göre daha fazla olması durumunda çözelti ortamındaki çözücünün zamanla değişimi ihmal edilir ve hesaplamalarda sabit olarak alınır. Buna göre; reaksiyonun gözlenen hız sabiti,

$$k_{göz} = k_1C/r_0 \quad (29)$$

Eşitliği ile ifade edilebilir. Eşitlik 28; küresel geometriye sahip katı partiküllerin yanı sıra küp ve küre gibi farklı geometrideki katı partiküllerin liç reaksiyonlarına da uygulanabilir. Katı partiküllerin kalınlık ve yarıçapı arasındaki ilişkiye bağlı olarak farklı eşitlikler yazılabilir. Şöyle ki; kalınlık yarıçaptan küçük ise Eşitlik 30, kalınlık yarıçaptan büyük ve iğnemsil silindirik yapıda ise Eşitlik 31 türetilir. (Wadsworth ve Miller, 1979).

$$\alpha = 2k_1C/h_0 \cdot t = k_{göz}t \quad (30)$$

$$1 - (1 - \alpha)^{1/2} = k_1C/r_0 \cdot t = k_{göz}t \quad (31)$$

### 1.11.2 Katı-Sıvı Ara Tüzeyindeki Sınır Tabaka Difüzyonunun Sınırlayıcı Olması

Sıvı faz içerisinde çözünen metal iyonlarının difüzyonu; metal iyon konsantrasyonunun yüksek olduğu bölgeden daha düşük olan bölgelere doğru gerçekleşir. Difüzyon katsayısının, difüzyon hızı ile değişimi Fick Difüzyon Kanunu (Eşitlik (32)) ile hesaplanabilir(Wadsworth ve Miller, 1979).

$$J = -D(\delta C/\delta X) \quad (32)$$

J ifadesini Eşitlik 33 ile tanımlamak mümkündür.

$$J = 1/A \cdot dn/dt \quad (33)$$

Yukarıda belirtilen Eşitlik 32 ve Eşitlik 33 birleştirilip düzenlendiğinde Eşitlik 28 elde edilir.

$$dn/dt = -DA \cdot \delta C/\delta X \quad (34)$$

Sıvı fazdan katı yüzeye difüzyon ile taşınan madde miktarının sabit olması için difüzyon sınır katman kalınlığı olan  $\Delta X$ 'in sabit bir değer alınması gerekmektedir. Çözücü konsantrasyonunun yüksek ve çözelti miktarının katı miktarına göre daha fazla olması durumunda  $\Delta C = C_b$  sabit olarak alınabilir(Wadsworth ve Miller, 1979).

$$1/A \cdot dn/dt = J = -D\Delta C/\Delta X \quad (35)$$

Bir liç sisteminde karıştırma hızında meydana gelen artış sıvı-katı ara yüzeyindeki difüzyon sınır tabaka kalınlığını azaltır.  $\delta$ , sıvı-katı ara yüzeyindeki sınır tabakanın etkin olabilecek minimum kalınlığını ifade eder. Bu değer difüzyon katsayısının, çözeltinin akış hızının ve ortamın vizkositesinin bir fonksiyonudur(Wadsworth ve Miller, 1979).

Hız denklemlerinde stokiometrik katsayı terimi  $\sigma$  sembolü ile ifade edilir. Bu bilgiler ışığında genel reaksiyon hız ifadesi Eşitlik 36 ile belirlenir.

$$dn/dt = -DAC/\sigma\delta \quad (36)$$

Liç işleminde kullanılan katı partiküllerin küresel geometriye sahip olması durumunda ise Eşitlik 37 kullanılır.

$$dn/dt = 4\pi r^2 DC/\sigma\delta \quad (37)$$

Eşitlik 24 ve Eşitlik 26  $\alpha=0$  için  $t=0$  ve  $\alpha=\alpha$  için  $t=t$  sınır şartlarında integralleri alınırsa Eşitlik 32 elde edilir (Wadsworth ve Miller, 1979).

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} VDC/\sigma\delta r_0 \cdot t = k_1 C/r_0 \cdot t \quad (38)$$

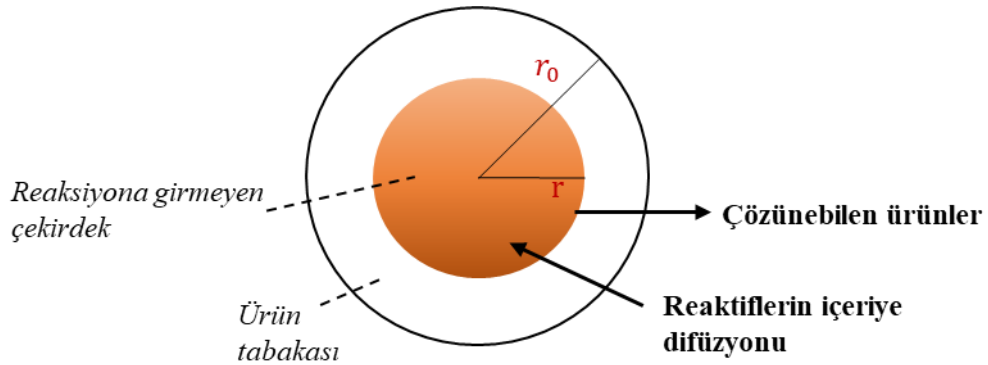
Eşitlik 32 ve Eşitlik 25 göre küre şeklindeki partiküllerin liç uygulamalarında hız sınırlayıcı basamağın sadece kinetik veriler üzerinden belirlenmesi doğru bir yaklaşım değildir. Reaksiyon hız sınırlayıcı basamağını belirlemek için sıcaklığın kütle transfer hızı üzerindeki etkilerinin de incelenmesine ihtiyaç vardır(Wadsworth ve Miller, 1979).

### 1.11.3 Ürün Tabaka Difüzyonunun Sınırlayıcı Olması

Liç uygulamalarında katı cevher/mineral bünyesinde bulunan bileşenlerin bir kısmı çözünerek çözeltiliye geçerken bazı bileşenler de çözünmeden kalabilmektedir. Çözünmeyen bu bileşenler katı partikülün dış yüzeyinde bir tabaka olarak yer alır. Liç işlemi devam ettiği sürece tabaka kalınlığında zamanla artış meydana gelir. Çözünme olayının devam edebilmesi için sıvı fazdaki reaktifin katı partikül etrafında oluşan tabakayı geçerek reaksiyona girmemiş bölgelere nüfuz etmesi gerekir. Bazı liç işlemlerinde reaksiyon hızı katı partikül çevresinde meydana gelen bu tabaka tarafından sınırlanmaktadır. Katı partikül çevresinde oluşan ürün tabakası Şekil 1.6'da şematik olarak gösterilmiştir (Hill, 1977).

Oluşan ürün tabakasından gerçekleşen difüzyon olayı, Eşitlik 32 yeniden düzenlenerek aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$J = -D \cdot dC/dr \quad (39)$$



Şekil 1.6: Katı partikül etrafında oluşan ürün tabakası

$r_0$  ile  $r$  arasında alınacak olan tüm  $r$  değerleri için difüzyonun durgun durumda gerçekleştiğinin kabulü ile Eşitlik 39'un integrali alınarak aşağıdaki Eşitlik 40 elde edilir.

$$J = -DC r/r_0(r_0 - r) \quad (40)$$

Eşitlik 3 ve Eşitlik 40 birleştirilirken stokiometrik katsayı dikkate alınarak düzenleme yapılırsa reaksiyon hızını ifade eden Eşitlik 41 yazılabilir.

$$dn/dt = 4\pi DC r r_0 / \sigma (r_0 - r) \quad (41)$$

Eşitlik 41'in türevi alınır ve Eşitlik 24 ile birlikte yazılırsa aşağıdaki Eşitlik 42 elde edilir.

$$dr/dt = VDC r_0 / \sigma r (r_0 - r) \quad (42)$$

Eşitlik 42 ile katı partikül içerisinde çözünen bileşenin reaksiyona girme oranı ( $\alpha$ ) 'nın zamana bağlı değişimi birleştirilerek düzenleme yapılırsa Eşitlik 43 yazılabilir.

$$d\alpha/dt = 3VDC / \sigma r_0^2 \cdot (1 - \alpha)^{1/3} / 1 - (1 - \alpha)^{1/3} \quad (43)$$

Eşitlik 43'ün  $\alpha = \alpha$  için  $t = t$  ve  $\alpha = 0$  için  $t = 0$  sınır şartlarında integrali alınır ve yeniden düzenlenirse Eşitlik 44 elde edilir (Wadsworth ve Miller, 1979).

$$1 - 2/3 \alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = 2VDC / \alpha r_0^2 \cdot t = k_{göz} \cdot t \quad (44)$$

Katı partikülün plaka ya da disk geometrisine sahip olması halinde integrali alınmış reaksiyon hız ifadesi Eşitlik 45'deki gibi yazılabilir (Ross, 1967).

$$[1 - (1 - \alpha)^{1/2}]^2 = 2k / r_0^2 \cdot t \quad (45)$$

Liç sırasında sıvı fazdaki reaktif derişiminin değişmesi durumunda  $C = C_0 (1 - \sigma b \alpha)$  yazılarak Eşitlik 27 ve Eşitlik 43 sırası ile aşağıdaki şekilde düzenlenebilir.

$$d\alpha/dt = 3 k_1 / r_0 (1 - \alpha)^{2/3} C_0 (1 - \sigma b \alpha) \quad (46)$$

$$d\alpha/dt = 2VDC_0 / \sigma r_0^2 \cdot (1 - \alpha)^{1/3} (1 - \sigma b \alpha) / 1 - (1 - \alpha)^{1/3} \quad (47)$$

Eşitlik 48 ve Eşitlik 49'ün eldesi için kullanılan eşitliklerdeki  $b=n_0/VsC_0$  ve  $n_0$  mineraldeki çözünen bileşenin toplam mol sayısı,  $\sigma$  ise mineraldeki çözünen bileşenin molü başına gerekli reaktifin mol sayısıdır. Sıvı fazdaki reaktif ve çözünen bileşene göre stokiometrik oranda alınan  $\sigma$  değeri ile  $\alpha=\alpha$  için  $t=t$  ve  $\alpha=0$  için  $t=0$  sınır değerlerinde Eşitlik 46 ve Eşitlik 47 integre edilip tekrar düzenlenmelidir. (Wadsworth ve Miller, 1979).

$$1 - (1 - \alpha)^{-2/3} = -2k_1/r_0C_0 t \quad (48)$$

$$1/3 \ln(1 - \alpha) - [1 - (1 - \alpha)^{1/3}] = VDC_0/\sigma r_0^2. t \quad (49)$$

#### 1.11.4 Liç Kinetiğine Sıcaklığın Etkisi

Liç işlemlerinde yüzey reaksiyon hızı ve difüzyon olayları sıcaklıkla doğrudan ilişkilidir. Liç esnasında çözünme reaksiyonuna ait hız sabitleri, Arrhenius eşitliğine göre sıcaklık ile üstel olarak değişir(Forward ve Peters, 1985).

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (50)$$

Bu eşitliğe göre; çözünme reaksiyonunun aktivasyon enerjisinin ( $E_a$ ) sıcaklığa bağlı bir parametre olduğu görülmektedir (Forward ve Peters, 1985). Yapılan çalışmalar yüzey reaksiyonunun etkin olduğu liç işlemlerine kıyasla difüzyon kontrollü liç proseslerinde sıcaklığın nispeten daha az etkin olduğunu ortaya koymaktadır.

Yukarıda da ifade edildiği üzere liç prosesi aynı anda birden fazla reaksiyon basamağı tarafından sınırlandırılabilir. Bu durumda net reaksiyon hızına sıcaklığın etkisini incelemek oldukça zordur. Dolayısıyla hız sınırlayıcı mekanizmalarının her biri, diğerlerinden bağımsız hale getirilerek her bir mekanizma üzerindeki sıcaklık etkisi incelenmelidir(Forward ve Peters, 1985).

## BÖLÜM 2

### LİTERATÜR TARAMASI

Cevher, mineral ve endüstride kullanılmış metallerin geri kazanımına yönelik çeşitli liç reaktifleri kullanılarak çok sayıda çalışma gerçekleştirilmiştir. Tez çalışmaları kapsamında, EDTA varlığında petrol rafinerilerinde katalitik aktivitelerini kaybeden HDS katalizörlerinden metal ekstraksiyon işlemleri ile ilgili literatürde yer alan çalışmaları aşağıdaki şekilde özetlemek mümkündür;

Malenga ve arkadaşları (2015) EDTA'nın kompleksleştirici ve indirgeyici ajan olarak da  $\text{Na}_2\text{S}$ 'i kullandıkları laboratuvar ölçekli çalışmalarında jarosit mineralinden alkali ortamda (KOH, NaOH ve  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) nikelin çözünürlüğünü incelemişlerdir. NaOH, KOH and  $\text{NH}_4\text{OH}$ 'in kullanıldığı liç ortamlarında en yüksek nikel çözünme oranlarına (%82.4, %84.5 ve %88.9) 45°C sıcaklık, 9-10 pH değerleri, 0.1 M EDTA -  $\text{Na}_2\text{S}$  konsantrasyonu, 250 rpm karıştırma hızı ve 25  $\mu\text{m}$  partikül boyutunda 4 saatlik liç süresi sonunda ulaşılmıştır. Deneysel sonuçlar çözünme olayının ikinci dereceden bir reaksiyon olduğunu ve difüzyon kontrollü olarak gerçekleştiğini ortaya koymaktadır. KOH, NaOH ve  $\text{NH}_4\text{OH}$  içeren çözelti ortamlarında 25°C ve 45°C sıcaklık aralığında aktivasyon enerji değerleri sırasıyla 32.34, 35.31 and 31.52 kJ/mol olarak tespit edilmiştir (Malenga vd., 2015)

Park ve arkadaşları (2006) kullanılmış hidrodesülfürizasyon katalizörden molibden metalinin kazanımını sodyum karbonat ve hidrojen peroksit içeren çözelti ortamında incelemişlerdir. Sonuçlar, molibden ekstraksiyonunun büyük ölçüde  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ve  $\text{H}_2\text{O}_2$  konsantrasyonlarına ve ortamın asitlik değerine bağlı olduğunu göstermektedir. Liç prosesinin ekzotermik olduğu ve katı/sıvı oranının artışıyla molibden kazanımının azaldığı belirlenmiştir. Yapılan büyük ölçekli liç işleminde en yüksek Mo ekstraksiyon değeri (%84) %20 pulp yoğunluğu, 85 g/l  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ve hacimce %10  $\text{H}_2\text{O}_2$  konsantrasyonunda elde edilmiştir. Optimum liç şartlarında elde edilen liç sıvısındaki metal miktarları; Mo (22 g/l), Ni (0.015 g/l), Al (0.82 g/l), P 1.1 g/l, Si (0.094 g/l), V (8 mg/l), As ve Co (< 1 mg/l) olarak bulunmuştur. Liç çözeltisinden kazanılan molibden amonyum molibdat çökelti yöntemiyle kazanılmış olup %97.30 saflıkta ve  $\text{MoO}_3$  formundadır (H. Park vd., 2006).

EDTA varlığında kullanılmış katalizörden metal kazanımının Chauhan ve arkadaşları (2015)

tarafından incelendiği çalışmada, liç prosesine ait mekanizma ve en uygun kinetik model belirlenmiştir. Kinetik çalışmalar, maksimum Co (%80.4) ve Mo (%84.9) ekstraksiyonunun elde edildiği deney şartlarındaki veriler ışığında (karıştırma hızı: 40 rpm, partikül boyut dağılımı: 101-300 µm, reaksiyon sıcaklığı: 120°C, reaksiyon süresi: 4 saat, EDTA derişimi: 0.4 M ve pH: 9) gerçekleştirilmiştir. Sonuçlara göre; liç prosesini en iyi tanımlayan modelin 0.9937 regresyon katsayısı ile Peleg modeli olduğu belirlenmiştir. Küçülen çekirdek modeli kullanılarak yapılan kinetik analiz sonuçları metal ekstraksiyon prosesinin difüzyon kontrollü olarak gerçekleştiğini göstermiştir. Termodinamik analiz sonuçlarına göre; kobalt ve molibden metallerinin aktivasyon enerji değerleri sırasıyla 24.8 kJ/mol ve 12.07 kJ/mol olarak hesaplanmış ve prosesin endotermik olduğu tespit edilmiştir (Chauhan vd., 2015).

Zhang ve arkadaşları (2018) mangan oksit cevherinden manganın farklı kompleksleştiriciler varlığında çözünürlüğünü incelemek EDTA ve tuzunu (EDTA-2Na) kullanmışlardır. Çözünme prosesinin Avrami kinetik modeline uyduğu, EDTA ve EDTA-2Na ile yapılan liç işlemlerinde aktivasyon enerji değerlerinin sırasıyla 15.8 kJ/mol ve 7.9 kJ/mol olduğu belirlenmiştir. Mangan (IV) ve EDTA/EDTA-2Na arasında oksidasyon-redüksiyon reaksiyonunun meydana geldiği ve reaksiyon sonunda EDTA-mangan (II/III) şeklinde koordinasyon kompleksinin oluştuğu görülmüştür. Sonuçlar, pH 5-8 aralığında mangan oksit cevherinden mangan kazanımının uygulanan bu liç işlemi ile mümkün olduğunu göstermektedir (C. Zhang vd, 2018).

Marafi ve Rana (2017) tarafından petrol rafinerilerinde %5.3 Ni, %13.6 V ve %5.9 Mo içeren kullanılmış katalizörden metal kazanımı incelenmiş ve ultrasonik destekli liç ortamında zaman, sıcaklık ve EDTA konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak proses şartları optimize edilmiştir. Deneysel sonuçlar; optimum proses koşullarında Mo, V ve Ni metallerinin sırasıyla %97, %94 ve %95 oranında geri kazanıldığını göstermektedir. Ayrıca, TGA analiz sonuçlarına göre, katalizör yüzeyinde 300-400°C ve 550-650°C sıcaklık aralığında bozunabilen iki farklı karbon türünün biriktiği belirlenmiştir. Bu şekilde EDTA kullanılarak gerçekleştirilen nispeten düşük maliyetli ve daha az enerjinin tüketildiği ultrasonik destekli liç yönteminde metal ekstraksiyon oranının yaklaşık %95 olarak gerçekleştiği söylenebilir (Marafi ve Rana, 2017).

Pinto ve Soares (2013) alümina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) esaslı Ni-Mo atık HDS katalizörünü kullanarak yaptıkları çalışmada Ni metalinin Al ve Mo metallerinden seçimli olarak liç edilme şartlarını



incelemişlerdir. Bunun için, konvansiyonel ve mikrodalga destekli liç yöntemlerinde EDTA kullanılarak elde edilen metal ekstraksiyon verimleri  $H_2SO_4$  varlığında ulaşılan metal çözünme değerleri ile karşılaştırılmıştır. Diğer taraftan, mikrodalga destekli liç işlemi nitrilotriasetik asit çözeltisi kullanılarak da gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar; konvansiyonel ısıtma ile gerçekleştirilen EDTA liç işleminde reaksiyon süresi ve EDTA konsantrasyonunun artmasına rağmen Ni ekstraksiyonunun oldukça sınırlı olduğunu göstermektedir. Mikrodalga destekli liç işleminde ise optimum şartlarda (60 saniyelik 4 defa ısıtma işlemi, 0.1 M EDTA konsantrasyonu, 50 g/L katı/sıvı oranı ve pH=10.8) Ni çözünürlüğünün %80'e ulaştığı belirlenmiştir. Bu değer 0,8 M  $H_2SO_4$  konsantrasyonunda elde edilen Ni çözünme değerinden ( $\geq$ % 90) daha düşüktür. Ancak, Al (%2,8) ve Mo (%10) ekstraksiyon verimleri oldukça düşük olduğundan bu durum Ni'in seçici ekstraksiyonuna imkan sağlamıştır. Bununla birlikte, nitrilotriasetik asit çözeltisi ile yapılan deneylerde Ni ekstraksiyon verimi açısından Mo ve Al çözünürlüklerinin düşük olmasına rağmen nitrilotriasetik asit kullanımının EDTA kadar etkin olmadığı belirlenmiştir (Pinto ve Soares, 2013).

Ilhan (2017) atık HDS katalizöründen Ni ve Mo ekstraksiyonuna kırma işlemi, sıcaklık (25, 40, 55 ve 70°C), okzalik asit konsantrasyonu (0.25, 0.50, 0.75 ve 1M) ve karıştırma hızının (200, 250, 300 rpm) etkilerini incelemiştir. Atık katalizör bünyesindeki karbon, kükürt ve diğer safsızlıkları uzaklaştırmak ve bu sayede liç proses verimini arttırmak amacıyla atık katalizöre 500°C'de 4 saat boyunca ön kavurma işlemi uygulanmıştır. Deney sonuçları, Ni-Mo HDS katalizörünün liç verimine kırma ön işleminin herhangi bir etkisinin olmadığını göstermektedir. Optimum deney şartları altında (40°C, 1 M  $H_2C_2O_4$  ve 300 rpm) en yüksek metal ekstraksiyon verimlerine (Mo (%92), Ni (%86), Al(%30) ve P (%73)) ulaşılmıştır. Ayrıca, sıcaklıktaki değişimin Ni ve Al'un çözünürlüğünde etkili olduğu, bu nedenle daha yüksek oranda Al ve P'un çözültüye geçmemesi için 40°C'nin üzerine çıkılmaması gerektiği belirtilmiştir (Ilhan, 2017).

CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> atık HDS katalizöründen ekonomik değeri olan alüminayı (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)'ü elde etmek için Liu ve arkadaşları (2019) alkali ortamda liç işlemi uygulamıştır. 5 mol/L sodyum hidroksit konsantrasyonunda, 20 g/ml katı/sıvı oranında, 160°C sıcaklıkta 4 saat boyunca gerçekleşen reaksiyon sonunda %98,13 oranında alümina geri kazanılmıştır. Reaksiyon derecesinin 0.99 olduğu, liç reaksiyonunun kimyasal reaksiyon kinetik modeli ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, prosesin aktivasyon enerji değeri 45.50 kJ/mol olarak

hesaplanmıştır. Elde edilen  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bileşiğinin 278.3 m<sup>2</sup>/g yüzey alanı, 2.2 µm ortalama partikül boyutu ve 3.10 nm ortalama gözenek boyut özelliklerinden dolayı katalizör taşıyıcısı olarak kullanılabilceği ifade edilmiştir (Liu vd., 2019).

HDS atık katalizöründen Mo ve Co metallerrinin geri kazanımı incelemek amacıyla Banda ve arkadaşları (2013) tarafından liç ve çözücü ekstraksiyon deneyleri gerçekleştirildi. Atık katalizör içerisindeki metallerrin çözüme davranışlarına partikül boyutu, HCl konsantrasyonu, süre ve katı/sıvı oranı gibi deneysel parametrelerin etkileri araştırıldı. metal ekstraksiyon verimi üzerinde Partikül boyutunun etkisi ihmal edilebilir düzeyde iken sıcaklıktaki herhangi bir değişimin metallerrin çözünlüğüne önemli ölçüde etkilediği görülmüştür. Mo ve Co'a ait en yüksek metal ekstraksiyon değerleri optimum deney şartlarında (3 mol/L HCl, 90°C sıcaklıkta, 250 µm partikül büyüklüğü, %5 (ağırlık/hacim) katı/sıvı oranı, 60 dakikalık reaksiyon süresiyle) sırasıyla %97 ve %94 olarak elde edilmiştir (Banda vd., 2013).

J. Zhang ve arkadaşları (2019) tarafından HDS katalizörünün hazırlanmasında taşıyıcı olarak yüksek reaktifliğe sahip  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün kullanılmasının atık katalizörün geri kazanım işlemlerinde Al'un yüksek oranda çözüme geçmesine neden olduğu belirtilmiştir. Bu nedenle çözüme geçen Al miktarını azaltabilmek adına  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ü daha kararlı bir yapı olan  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'a dönüştürmek için mikrodalga kavurma işlemini uygulamışlardır. Sonuçlar,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fazına dönüşümün konvansiyonel kavurma yöntemine kıyasla 1000°C'den daha düşük sıcaklıkta ve 1 saatten daha kısa sürede gerçekleşebileceğini göstermektedir. Faz dönüşümü sonrasında hem alkali hem de asidik ortamda yapılan liç deneylerinde Al ekstraksiyon veriminin önemli oranda azaldığı gözlenirken Co ve Ni'in çözünlüklerinde artış kaydedilmiştir (J. Zhang vd., 2019).

Kompleks yapıdaki metal oksitleri ihtiva eden atık Mo-Ni /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizöründen değerli metallerrin seçimli liçinin incelendiği çalışma sırasıyla MoO<sub>3</sub>'ün alkali ortamda ekstraksiyonu ve amfoterik özellikteki Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bileşiğinin kostik soda ortamında otoklavlanması şeklinde gerçekleştirilmiştir. Kostik kullanılan otoklav işleminde düşük NaOH/Mo oranında alümina matrisinin yüksek oranda çözünmediği ve Mo metalinin seçici olarak liç edilebildiği belirlendi. Sonrasında uygulanan liç işleminde ise optimum deney şartlarında (160°C sıcaklık, stokiometrik oranın 1.2 katı NaOH konsantrasyonu, 1:4 katı/sıvı oranı, 120 dakika reaksiyon süresi ve 300 rpm karıştırma hızı) % 96'nın üzerinde Mo geri

kazanılırken %0,2'den daha düşük oranda Al çözeltiliye geçebilmiştir. Son olarak Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> matrisinin kostik soda içeren otoklav sisteminde 160°C sıcaklıkta tamamen çözünmesi sağlanmıştır (Huang vd, 2014).

Marafi ve Rana (2019) petrol rafineri tesislerinde katalitik aktivitesini kaybetmiş atık katalizörlerden metal geri kazanımında asetik asit, okzalik asit, sitrik asit ve EDTA gibi organik asitlerin etkilerini araştırmışlardır. Bunlar arasından EDTA; Ni, Co, V, Mo gibi metallere ilgisinin yüksek olması ve metaller ile kompleks oluşturma özelliğinden dolayı en etkin liç reaktifi olarak belirlenmiştir. Okzalik asit ile yapılan deneylerde Mo ve V metallerinin liç verimleri yüksek iken Ni'in çözünme oranının oldukça düşük seviyede olduğu görülmüştür. pH, sıcaklık (35–60°C), konsantrasyon (%2–10 ağırlıkça), reaksiyon süresi (1–6 saat) ve katı/sıvı oranı (1:15–1:40) gibi farklı proses şartlarının metal ekstraksiyon verimine etkilerinin incelendiği deney sonuçlarına göre; EDTA varlığında ve optimum deney şartlarında Mo, Ni ve V için en yüksek çözünme değerleri sırasıyla %97, %95 ve %94 olarak elde edilmiştir (Marafi ve Rana, 2019).

Meng Wang ve arkadaşları (2016) lityum-iyon pillerinden mekanokimyasal yaklaşımla kobalt ve lityumun geri kazanım oranını arttırmayı amaçlamışlardır. Bunun için ilk olarak lityum-iyon pillerini bir bilyalı değirmen sisteminde EDTA ile birlikte öğütmüşler ve sonrasında liç prosesi ile Co ve Li metallerini kolaylıkla geri kazanmışlardır. Sonuçlar; EDTA'nın öğütme işlemi sırasında öğütme reaktifi olarak sisteme ilavesi ile Co ve Li metal ekstraksiyon verimlerinin sırasıyla %98 ve %99' a ulaştığını ve optimum öğütme şartlarının LiCoO<sub>2</sub>/EDTA kütle oranı; 1:4, öğütme süresi; 4 saat, dönme hızı; 600 rpm ve bilya/toz oranı; 80:1 olduğunu göstermektedir. Öğütme işleminin EDTA varlığında gerçekleştirilmesi, EDTA ve Co/Li metalleri arasında katı-katı reaksiyonu sonucunda kararlı ve suda kolaylıkla çözünebilen Co-EDTA ve Li-EDTA formunda metal kompleks yapıların oluşumuna imkan sağlamıştır (Wang vd., 2016).

Bu tez çalışmasında kullanılmış HDS katalizöründen molibden, kobalt, nikel ve alüminyum metallerinin kompleks yapıcı organik bir reaktif olan EDTA varlığındaki liç davranışları incelenmiştir. Çalışmada optimum deney şartlarının belirlenmesinin yanı sıra proses kinetiği de detaylı bir şekilde incelenmiştir.

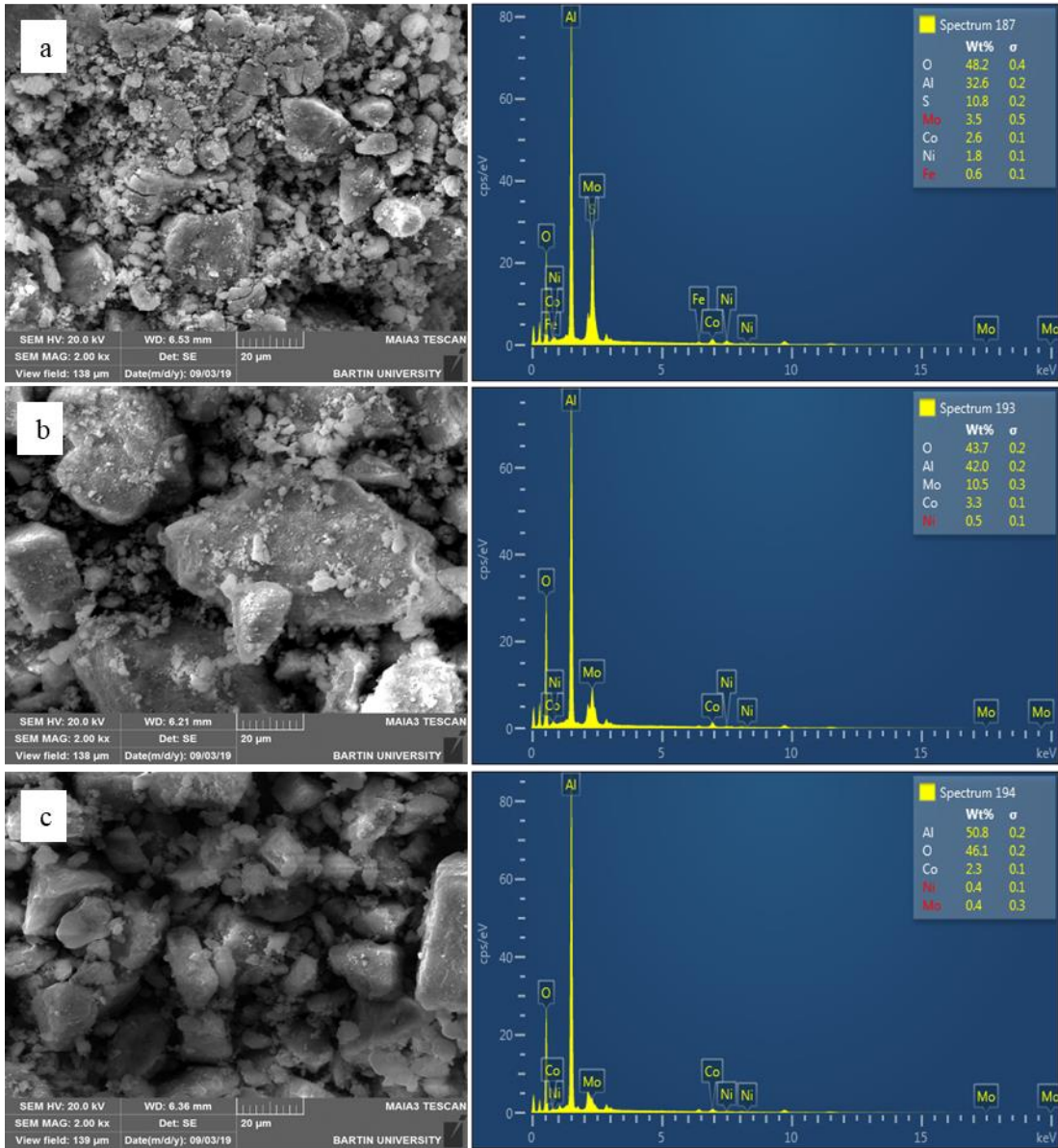
## BÖLÜM 3

### MATERYAL VE METOT

#### 3.1 Malzeme Temini ve Karakterizasyonu

Deneylerde kullanılan HDS (hidrodesülfürizasyon) kullanılmış katalizör (Mo-Co-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Romanya'da bulunan bir petrokimya tesisinden 2018 yılında temin edildi. Deneylerde kompleks yapıcı ajan olarak kullanılan analitik saflıktaki EDTA (C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.2H<sub>2</sub>O, etilen diamin tetra asetik asit) Merck firmasından satın alındı. Kullanılmış katalizör, çeneli kırıcıda kırıldı ve bilyalı değirmende öğütüldü. Elde edilen toz halindeki kullanılmış katalizör numunesi bir seri elekten geçirilerek 20, 30, 75, 150, 300 ve 600 µm olmak üzere farklı partikül boyutlarına ayrıldı. Hazırlanan toz halindeki numuneler 105°C'de kurutuldu ve deneylerde kullanılmak üzere ağzı kapalı plastik kaplarda muhafaza edildi. 10°C/dk ısıtma hızına sahip atmosfer kontrollü fırında toz halindeki kullanılmış katalizör numunelerine farklı sıcaklık (300, 400, 500, 600 ve 700°C) ve farklı sürelerde (15, 30, 60, 90, 120, 180 ve 240 dakika) kavurma işlemi uygulandı.

Kavurma işlemi öncesi ve sonrasındaki numuneler ile liç sonrasındaki katı bakiyenin yüzey morfolojileri ve elementel içerikleri SEM-EDS taramalı elektron mikroskobu (Tescan-MAIA3 XMU) ile belirlendi. Şekil 3.1'deki SEM-EDS sonuçlarına göre kavurma öncesi ve sonrasındaki numunelerin farklı partikül boyutlarına sahip olduğu ve homojen bir dağılım sergilemediği görülmektedir.



Şekil 3.1: Kavurma öncesi (a), kavurma sonrası (b) ve liç sonrası (c) katı bakiyeye ait SEM-EDS sonuçları

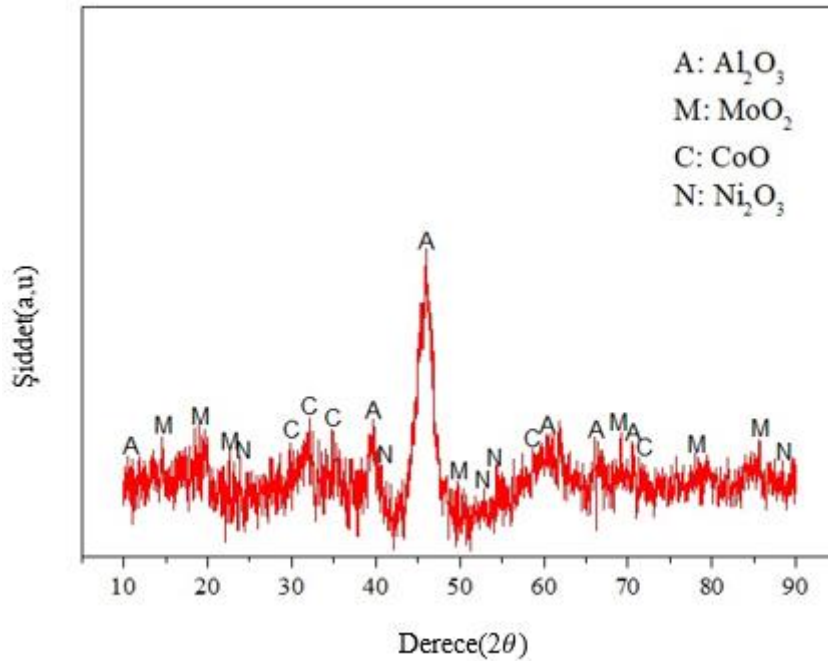
Kavurma öncesi ve sonrasındaki toz numuneler ile liç sonrası katı bakiyenin yüzey alanı ve gözenek hacmi BET cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Tablo 3.1'deki sonuçlar kavurma ve liç işlemleri sonucunda numunelerin yüzey alanının arttığı ve gözenek hacminin ise azaldığını ortaya koymaktadır.

Tablo 3.1: Kullanılmış HDS katalizör numunelerinin yüzey alanı ve gözenek hacmi değerleri

Numune	Yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)	Gözenek hacmi (ml/g)
Kavrulmamış HDS katalizörü	131.9	0.876
Kavrulmuş HDS katalizörü	198.3	0.614
Liç sonrası HDS katalizörü	264.7	0.345

Kavrulmuş kullanılmış HDS katalizörünün faz analizleri X-ışını difraktometresi (Rigaku-Smartlab) ile gerçekleştirildi. Şekil 3.1'den atık katalizörün kompleks ve amorf bir yapıda olduğu görülmektedir. Bununla birlikte Şekil 3.2'ye göre kavurma işlemi uygulanan numunelerde kükürdün uzaklaşması sonucu yapıdaki metal sülfürlerin metal oksitlere (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni<sub>2</sub>O, MoO<sub>2</sub>, CoO) dönüşmüştür.

Katalizör bünyesindeki metalik bileşenlerin kimyasal analizi, mikrodalga çözünürleştirme yöntemiyle (1 ml HF+3 ml HNO<sub>3</sub>+ 5 ml HCl) numunenin tamamının çözeltiliye alınmasından sonra atomik absorpsiyon spektroskopisi (Perkin Elmer AAnalyst-400) kullanılarak gerçekleştirildi. Numunenin kimyasal analizi Tablo 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.2: Kavrulmuş HDS atık katalizörünün XRD grafiği

Tablo 3.2: HDS atık katalizörün kimyasal bileşimi

Element	% (Kütlece)
Al	37.94
Mo	9.35
Co	2.18
Ni	1.72
Ca	0.34
C	13.7
S	0.73
P	0.28
Diğerleri	0.051
Kızdırma kaybı (%)	33.709

### 3.2 Liç Deneylerinin Yapılışı

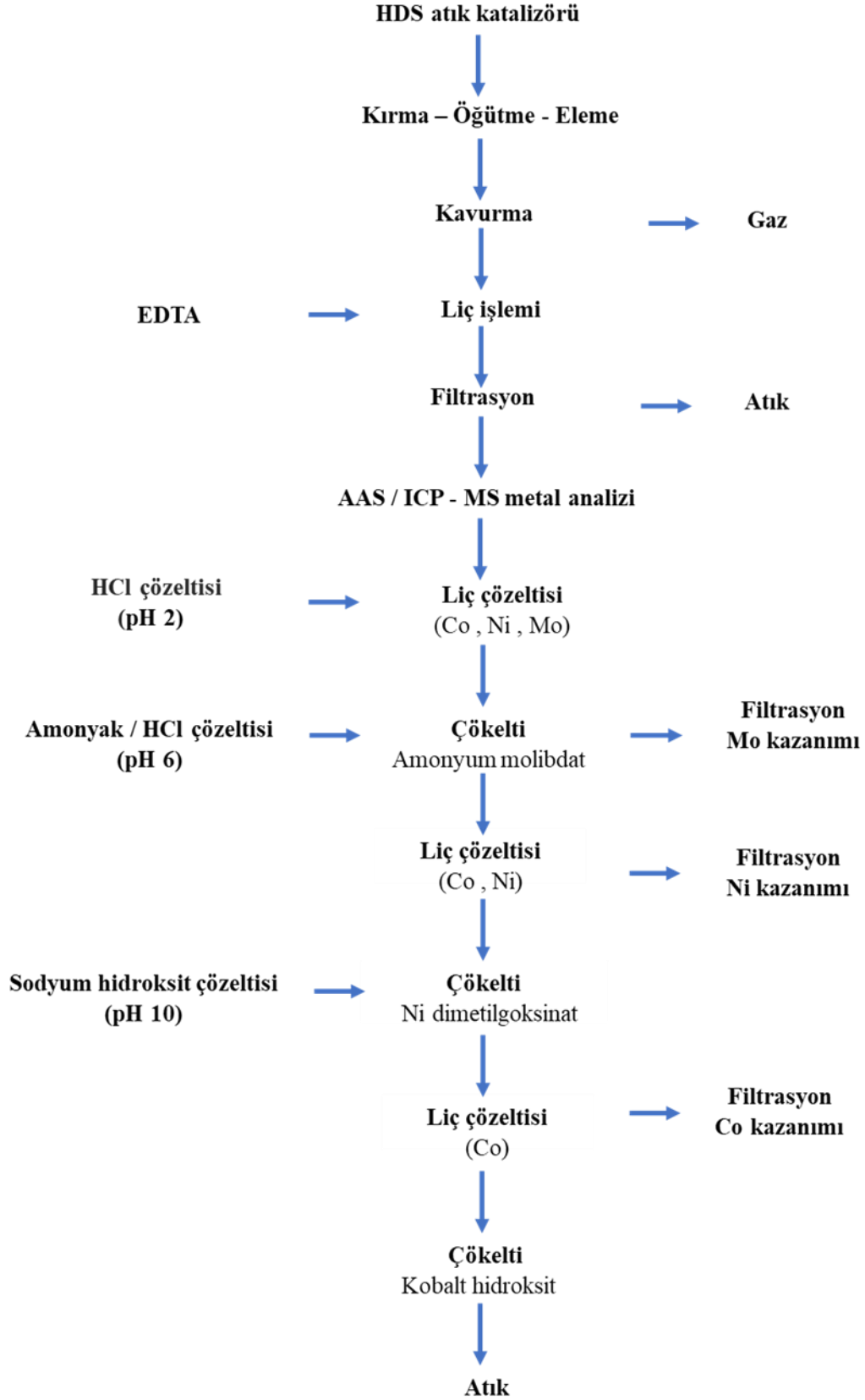
Liç deneyleri, ağzı kapaklı 250 ml'lik cam erlenlerde sıcaklığı ve karıştırma hızı kontrol edilebilen inkübatörde (ZCHENG 200D) gerçekleştirildi. Farklı konsantrasyonlarda (0.025, 0.05, 0.1, 0.15 ve 0.25 M) hazırlanan EDTA çözeltileri erlenlere ilave edildikten sonra çözeltilerin pH'ları ölçüldü. Erlenler inkübatöre konularak çözelti sıcaklığının istenilen sıcaklık değerine gelmesi sağlandı. Daha sonra hassas bir şekilde tartılmış kullanılmış katalizör numuneleri çözeltilere eklendi ve karıştırma işlemi başlatıldı. Öngörülen karıştırma süresi sonunda, alınan numune süzgeç kağıdı vasıtasıyla süzüldü. Elde edilen süzüntüler kapaklı plastik kaplara alınarak pH'ları ölçüldükten sonra çözeltilere geçen metallerin miktarı atomik absorpsiyon spektrofotometresi (Perkin Elmer AAnalyst-400) ve ICP-MS (Agilent 7500ce) kullanılarak tayin edildi. Liç deneyleri iki tekrarlı olarak gerçekleştirildi ve deney sonuçları arasındaki farkların  $\pm\%5$ 'i geçmediği durumlar için ortalama değerler alındı. Aksi durumlar için ise deneyler tekrarlandı.

Hazırlanan toz numunelere farklı sıcaklık (300, 400, 500, 600 ve 700°C) ve farklı sürelerde (15, 30, 60, 90, 120, 180 ve 240 dakika) kavurma işlemi uygulandı. Kavurulmuş katalizör yapısındaki Mo, Co, Ni ve Al metallerinin çözünme verimlerine EDTA konsantrasyonu, partikül boyutu, liç sıcaklığı, katı/sıvı oranı, liç süresi ve karıştırma hızının etkilerini incelemek amacıyla liç deneyleri Tablo 3.3'de belirtilen deney şartlarında gerçekleştirildi. Uygulanan liç prosesine ait akış diyagramı Şekil 3.3'de verilmiştir.

Tablo 3.3: Liç deney parametreleri

<b>Deney Parametreleri</b>	<b>Değerler</b>
Kavurma sıcaklığı (°C)	300, 400, 500, 600, 700
Partikül boyutu (µm)	16, 30, 50, 100, 200, 325
Sıvı/katı oranı (ml/g)	5, 7.5, 10, 12.5, 15, 17.5, 20
EDTA konsantrasyonu (M)	0.025, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25
Liç sıcaklığı (°C)	10, 20, 30, 40, 50, 60
Liç süresi (dk)	15, 30, 45, 60, 90, 120, 180
Karıştırma hızı (devir/dk)	50, 100, 200, 300, 400, 500, 600





Şekil 3.3: Proses akış diyagramı

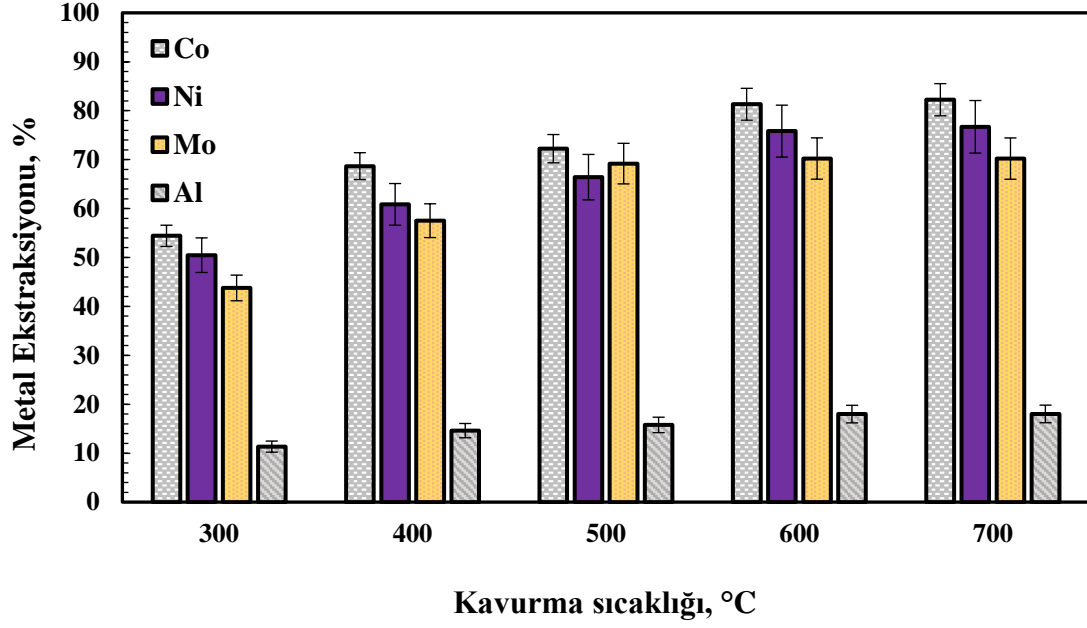
## BÖLÜM 4

### BULGULAR VE TARTIŞMA

#### 4.1 Kavurma Sıcaklığının ve Kavurma Süresinin Etkisi

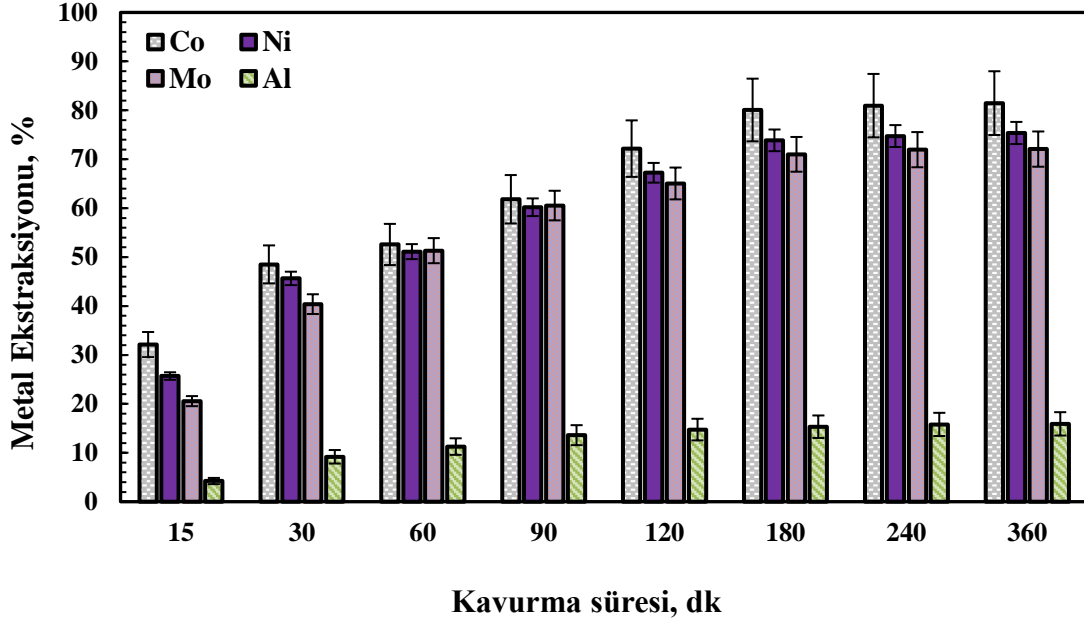
Petrol rafineri tesislerinde kükürt giderme işlemleri sırasında yüksek miktarda kükürt Mo-Co-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü üzerine birikmesi sonucunda katalizör bünyesinde metal sülfat bileşikleri oluşmakta ve bu durum katalitik aktivitenin azalmasına sebep olmaktadır. Oluşan metal sülfatlar, kavurma işlemi sırasında metal oksitlere dönüşmektedir. Bu nedenle numunelere kavurma ön işleminin uygulanmasındaki asıl amaç, sıcaklığın etkisiyle metal sülfat bileşiklerinde bulunan kükürdü SO<sub>2</sub> gazı şeklinde yapıdan uzaklaştırarak daha kolay çözünebilen metal oksitlere dönüştürmektir.

Kavurma sıcaklığı ve süresinin Mo, Co, Ni ve Al metallerinin çözünme verimlerine etkisini belirlemek amacıyla gerçekleştirilen deneylerin sonuçları Şekil 4.1’de verilmiştir. Sonuçlar; kavurma sıcaklığının artışıyla birlikte metallerin ekstraksiyon değerlerinde de artışın meydana geldiğini net bir şekilde göstermektedir. Mo, Al, Co ve Ni metalleri için en yüksek ekstraksiyon değerleri sırasıyla %70.22, %17.99, %81.32 ve %75.83 olarak 600°C kavurma sıcaklığında elde edildi. 700°C kavurma sıcaklığında ise metallerin çözünme oranlarında 600°C kavurma sıcaklığına kıyasla kayda değer bir artış gözlenmemiştir (Mo:%70.21, Al:18.03, Co:82.24 ve Ni:%76.71)



Şekil 4.1: Kavurma sıcaklığının metallerin çözünme oranlarına etkisi (Kavurma süresi 180 dakika, +75-30 µm partikül boyutu, 12.5 ml/g sıvı/katı oranı, 0.2 M EDTA konsantrasyonu, 20°C liç sıcaklığı, 60 dakika liç süresi ve 200 devir/dakika karıştırma hızı)

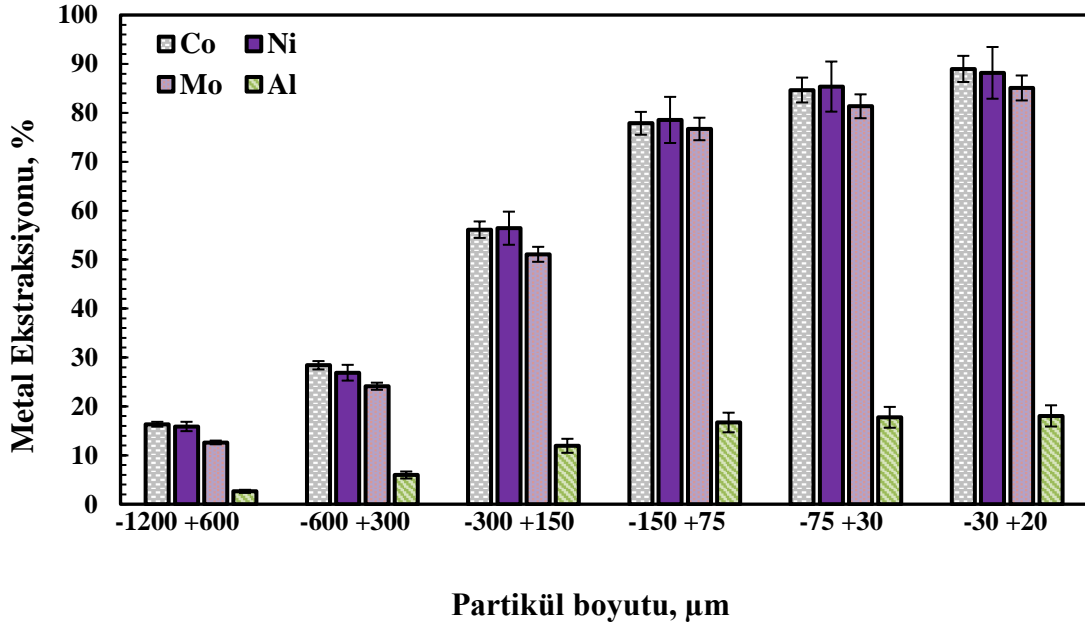
Şekil 4.2’de metallerin çözünme oranlarının kavurma süresiyle değişimine ait sonuçlar verilmiştir. Buna göre, 180 dakika kavurma süresine kadar metallerin ekstraksiyon değerlerinde dikkate değer bir artış gerçekleşmiştir. 180 dakika kavurma süresi sonunda Mo, Al, Co ve Ni metallerinin sırasıyla %71.0, %15.33, %80.06 ve %73.86 oranlarında çözeltiliye geçtikleri belirlenmiştir. Daha uzun kavurma sürelerinde çözeltiliye geçen metal miktarlarında önemli oranda bir artış meydana gelmemiştir (Mo:%72.07, Al:15.91, Co:81.46 ve Ni:%75.36). Kavurma işlemine ait sonuçlar incelendiğinde; kavurma prosesinin çözünen metal miktarı üzerinde pozitif etkiye sahip olduğu ve benzer sonuçların diğer araştırmacılar tarafından rapor edildiği görülmektedir (Arslanoğlu ve Yaraş, 2019). Bu nedenle sonraki liç deneylerine 600°C’de 180 dakika boyunca kavurma ön işlemi uygulanan toz numuneler varlığında devam edilmiştir.



Şekil 4.2: Kavurma süresinin metallerin çözünme oranlarına etkisi (600°C kavurma sıcaklığı; +75-30 µm partikül boyutu; 12.5 ml/g sıvı/katı oranı; 0.2 M EDTA konsantrasyonu, 20°C liç sıcaklığı, 60 dakika liç süresi ve 200 devir/dakika karıştırma hızı)

#### 4.2 Partikül Boyutunun Etkisi

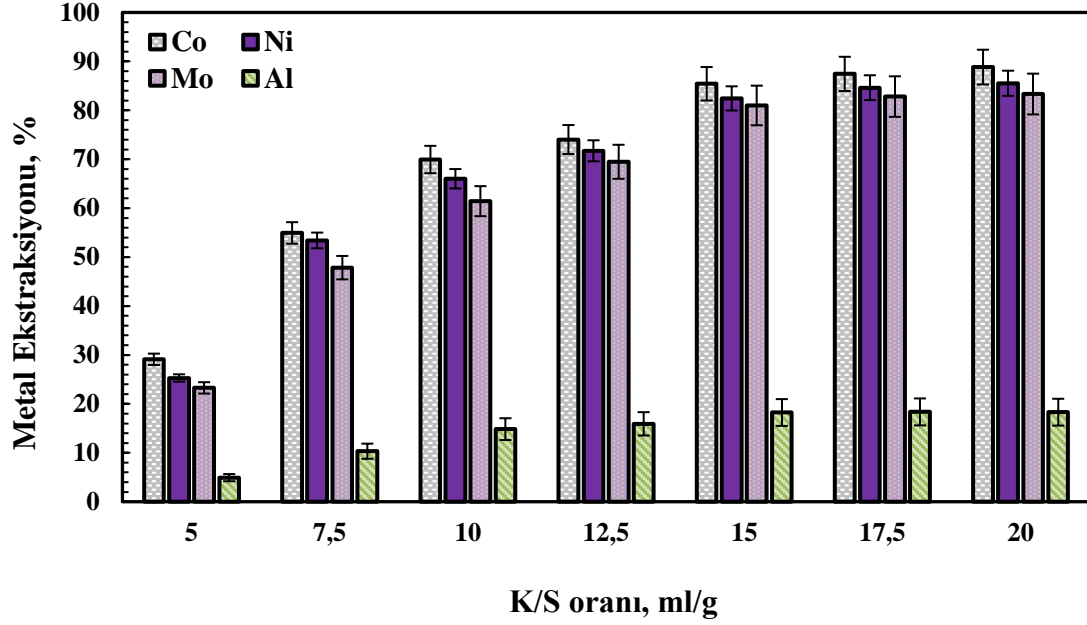
Metal çözünme verimi üzerine partikül boyutunun etkisini değerlendirmek amacıyla -1200 +600 µm ve -30 + 20 µm partikül boyutu aralığında gerçekleştirilen liç deneylerine ait sonuçlar Şekil 4.3'de verilmiştir. Beklendiği üzere elde edilen sonuçlar partikül boyutu küçüldükçe liç veriminin arttığını ortaya koymaktadır. Partikül boyutunun 150 µm'den 30 µm'ye azalması sonucunda Mo, Al, Co ve Ni metallerinin çözünme oranları sırasıyla %12.63, %2.63, %16.35 ve %15.89'dan %76.71, %16.70, %77.86 ve %78.55'e artış göstermiştir. Bu durum; daha küçük partikül boyutlarında katı partikül yüzeyindeki aktif bölgeler ile çözücünün hızlı ve etkin bir şekilde temas etmesi sonucunda kütle transfer hızının artmasına atfedilebilir (Barik vd., 2012). Diğer taraftan, partikül boyutunun 150 µm'den daha küçük olması metallerin çözünme oranlarında belirgin bir artışa neden olmamaktadır (Mo:%85.09, Al:18.05, Co:88.98 ve Ni:%88.17). Benzer sonuçlar, EDTA kullanılarak kullanılmış katalizörden nikelin liç edilmesiyle ilgili çalışmada da elde edilmiştir (Goel vd., 2009).



Şekil 4.3: Partikül boyutunun metallerin çözünme oranlarına etkisi (600°C kavurma sıcaklığı, 180 dakika kavurma süresi, 12.5 ml/g sıvı/katı oranı; 0.2 M EDTA konsantrasyonu, 20°C liç sıcaklığı, 60 dakika liç süresi ve 200 devir/dakika karıştırma hızı)

#### 4.3 Sıvı/Katı Oranının Etkisi

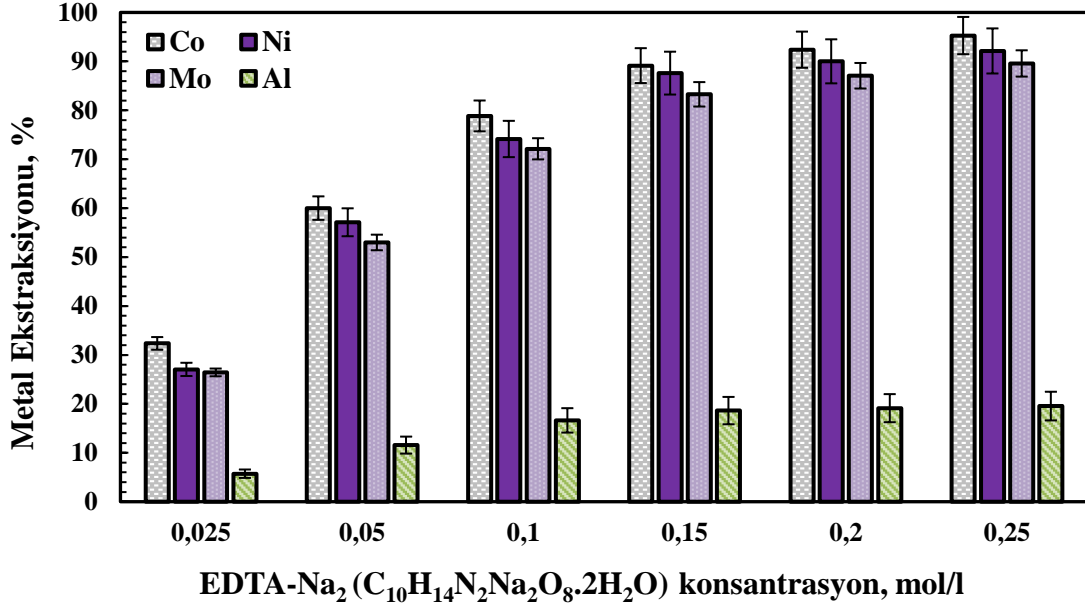
Şekil 4.4’de kullanılmış HDS katalizöründen Mo, Al, Co ve Ni metallerinin ekstraksiyon verimleri üzerine sıvı/katı oranının etkisini incelemek amacıyla farklı sıvı/katı oranlarında (5, 7.5, 10, 12.5, 15, 17.5 ve 20 ml/g) gerçekleştirilen deneylerin sonuçlarını göstermektedir. Şekil 5.4’deki verilere göre, sıvı/katı oranının artışına bağlı olarak metal çözünme oranlarında da artış meydana gelmiştir. 15 ml/g sıvı/katı oranında Mo, Al, Co ve Ni için metal ekstraksiyon değerleri sırasıyla %80.99, %18.24, %85.43 ve %82.43 olarak belirlenmiştir. Daha yüksek sıvı/katı oranlarında ise çözeltiliye geçen metal oranlarında önemli bir artış meydana gelmemiştir (Mo:%83.33, Al:18.30, Co:88.83 ve Ni:%85.53). Liç ortamında metalleri çözebilmek için yeterli miktarda çözücü bulunmaması ve buna bağlı olarak ortamdaki mevcut EDTA miktarının ekstraksiyon verimini sınırlamasından kaynaklandığı söylenebilir (Arslanoğlu ve Altundoğan, 2013). Deneysel veriler, El-Okazy ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmanın sonuçları ile benzerlik sergilemektedir (El-Okazy vd., 2018).



Şekil 4.4: Sıvı/katı oranının metallerin çözünme oranlarına etkisi (600°C kavurma sıcaklığı, 180 dakika kavurma süresi, +75-30 µm partikül boyutu; 0.2 M EDTA konsantrasyonu, 20°C liç sıcaklığı, 60 dakika liç süresi ve 200 devir/dakika karıştırma hızı)

#### 4.4 EDTA Konsantrasyonunun Etkisi

Kompleksleştirici olarak EDTA'nın farklı konsantrasyonlarının (0.025, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2 ve 0.25 M) kullanıldığı liç deneylerinin sonuçları Şekil 4.5'de verilmiştir. Reaksiyon hızı reaksiyona giren maddelerin bir fonksiyonu olduğundan EDTA konsantrasyonunun artması ile çözünme hızının da artması beklenmektedir. Bu manada; bütün metallerin çözünme oranlarının EDTA konsantrasyonundaki artış neticesinde arttığı Şekil 5.6'da net bir şekilde görülmektedir. Bununla birlikte, metal ekstraksiyon verimleri 0.15 M EDTA konsantrasyonuna kadar giderek artış göstererek Mo, Al, Co ve Ni'in liç verimleri 0.15 M EDTA konsantrasyonunda sırasıyla %83.26, %18.63, %89.13 ve %87.60 olarak bulunmuştur. Daha yüksek EDTA konsantrasyonlarında ise çözeltiliye geçen metal miktarlarında önemli oranda bir artış meydana gelmemiştir (Mo:%89.57, Al:19.54, Co:95.27 ve Ni:%92.13). Elde edilen deneysel veriler, EDTA konsantrasyonunun metal çözünme oranına etkisi açısından literatürdeki çalışmaların sonuçlarıyla benzerlik göstermektedir (Goel vd., 2009 ; Chauhan vd., 2013 ; El-Okazy vd., 2018 ; Arslanoğlu ve Yaraş, 2019).

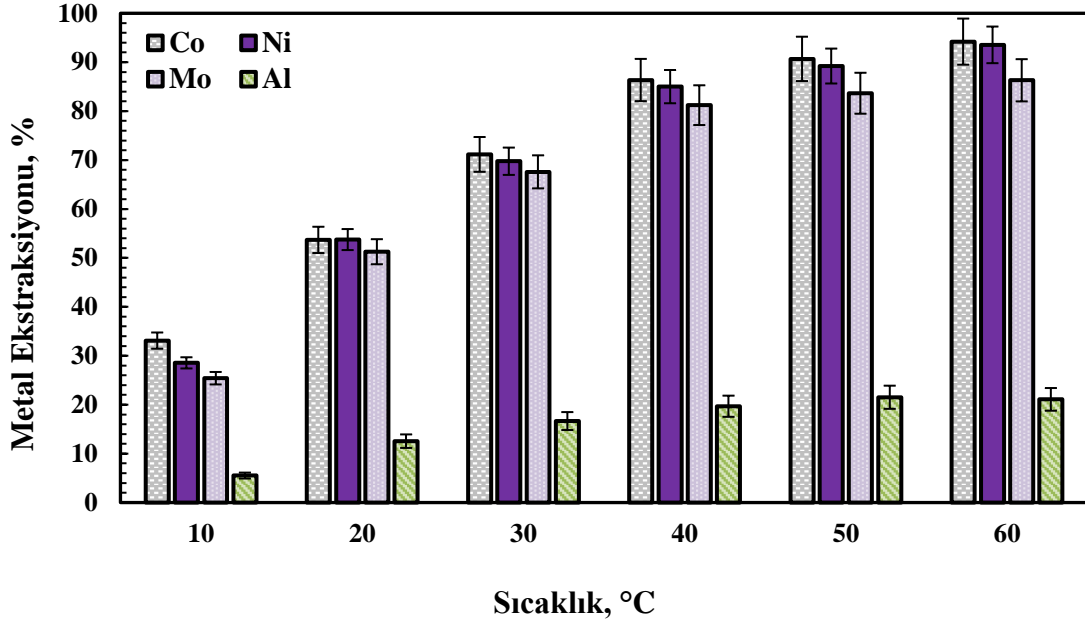


Şekil 4.5: EDTA konsantrasyonunun metallerin çözünme oranlarına etkisi (600°C kavurma sıcaklığı, 180 dakika kavurma süresi, +75-30 µm partikül boyutu; 15 ml/g sıvı/katı oranı, 20°C liç sıcaklığı, 60 dakika liç süresi ve 200 devir/dakika karıştırma hızı)

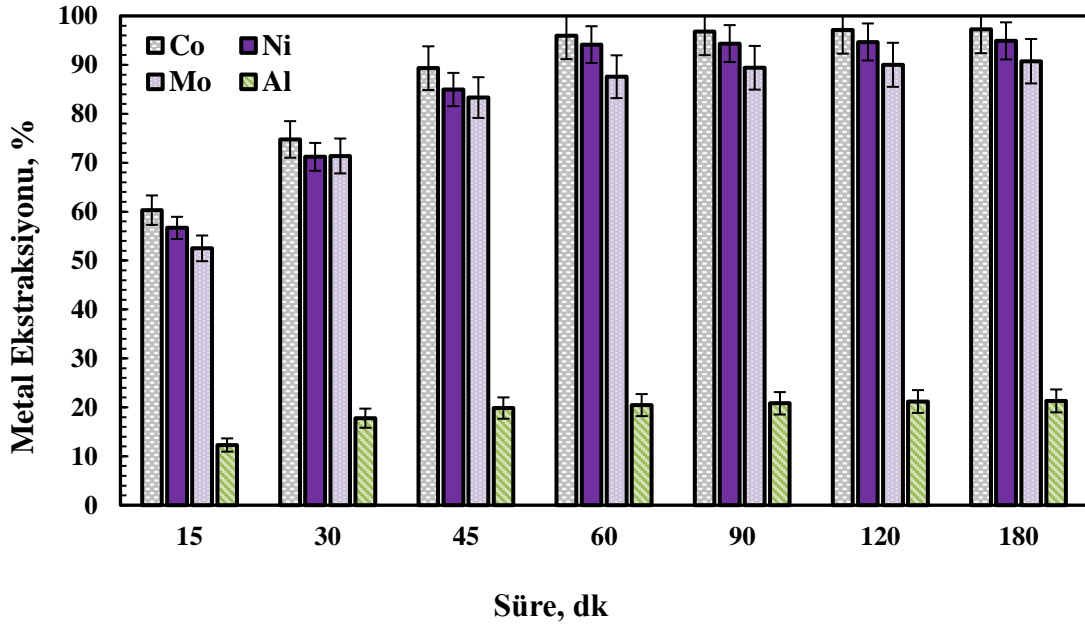
#### 4.5 Liç Sıcaklığının ve Liç Zamanının Etkisi

Liç proses verimi ve kinetiği açısından son derece önemli bir parametre olan sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla altı farklı liç sıcaklığında (10, 20, 30, 40, 50 ve 60°C) deneyler gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlar, liç sıcaklık ve süresindeki artışın metal ekstraksiyon değerlerinde de artışa neden olduğunu net bir şekilde göstermektedir. Şekil 4.7’de görüldüğü üzere, 60 dakikaya kadar Mo, Al, Co ve Ni’in çözünme yüzdeleri hızlı bir şekilde artmış ve sırasıyla %87.57, %20.46, %95.96 ve %94.13 oranlarına ulaşmıştır. Daha uzun liç sürelerinde ise metal ekstraksiyon oranlarında dikkate değer bir artış gözlenmemiştir (Mo:%90.74, Al:21.31, Co:97.24 ve Ni:%94.89). Bu bilgiler ışığında, metal kazanımının ilk 60 dakikada hızlı gerçekleşmesi katalizör bünyesindeki metal oksitlerin çözünmesine atfedilebilir. Diğer taraftan, 60 dakikadan sonraki sürelerde liç tepkime hızının daha yavaş gerçekleşmesi, katalizör içeriğindeki metal sülfidlerin ve kavurma ön işlemine rağmen yapıdan uzaklaşmayan elementel kükürtün varlığından kaynaklanmaktadır (Barik, Park, Parhi, Park, et al., 2012). Şekil 4.6’daki sonuçlar incelendiğinde 40°C liç sıcaklığında, Mo, Al, Co ve Ni metallerine ait çözünme oranlarının sırasıyla %81.22, %19.68, %86.35 ve %85 olduğu görülmektedir. 40°C üzerindeki liç sıcaklıklarında ise metal ekstraksiyon oranlarında kayda değer bir artış meydana gelmemiştir (Mo:%86.30, Al:21.09, Co:94.21 ve Ni:%93.54). Bu nedenle sonraki deneyler için liç sıcaklık ve süresi sırasıyla 40°C ve 60

dakika olarak seçilmiştir.



Şekil 4.6: Liç sıcaklığının metallerin çözünme oranlarına etkisi (600°C kavurma sıcaklığı, 180 dakika kavurma süresi, +75-30 µm partikül boyutu; 15 ml/g sıvı/katı oranı; 0.2 M EDTA konsantrasyonu, 60 dakika liç süresi ve 200 devir/dakika karıştırma hızı)

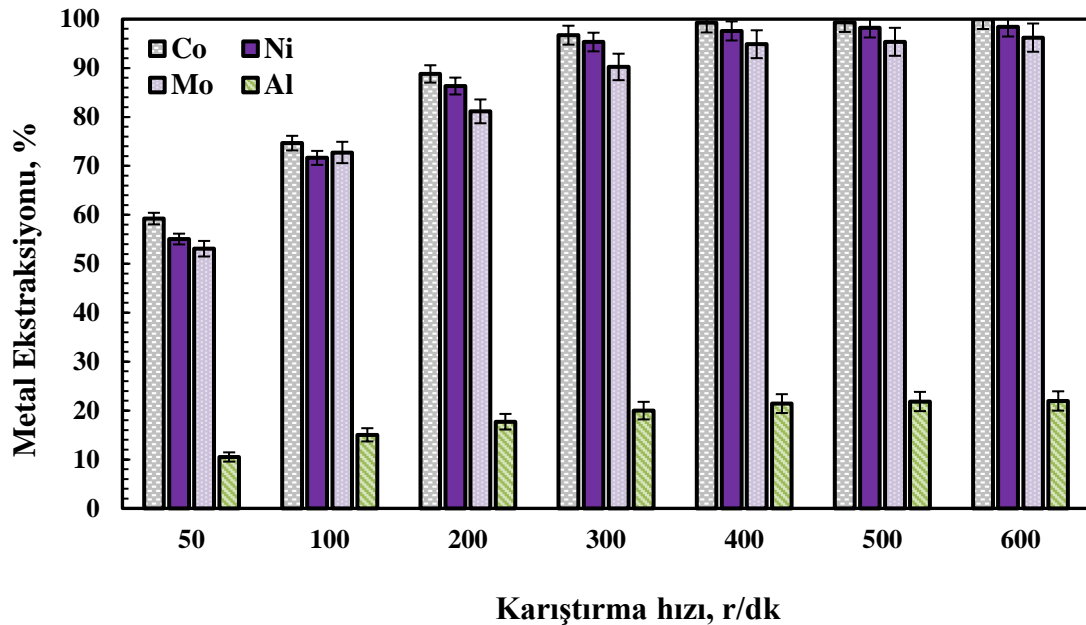


Şekil 4.7: Liç süresinin metallerin çözünme oranlarına etkisi (600°C kavurma sıcaklığı, 180 dakika kavurma süresi, +75-30 µm partikül boyutu; 15 ml/g sıvı/katı oranı; 0.2 M EDTA konsantrasyonu, 60°C liç sıcaklığı ve 200 devir/dakika karıştırma hızı)



#### 4.6 Karıştırma Hızının Etkisi

Metallerin çözünme verimlerine karıştırma hızının etkisinin incelendiği deneylere ait sonuçlar Şekil 4.8’de gösterilmektedir. Buna göre, karıştırma hızının 50 rpm’den 300 rpm’ye yükseltilmesiyle Mo (%90.22), Al (%19.98), Co (%96.71) ve Ni (%95.31) metallerine ait ekstraksiyon verimlerinin artırdığı net bir şekilde görülmektedir. 600 rpm karıştırma hızında ise Mo, Al, Co ve Ni ekstraksiyon verimlerinin sırasıyla %99, %98, %96 ve %20 seviyelerine ulaştığı belirlenmiştir. Bu durum, karıştırma hızının artışı sonucunda partikül etrafındaki sınır tabaka kalınlığının azalması ve buna bağlı olarak çözünen metal oranının artması şeklinde açıklanabilir. Sonuç olarak, 300 rpm’den daha yüksek karıştırma hızlarında metal ekstraksiyon verimlerinde önemli bir değişim olmadığı ve 300 rpm karıştırma hızının çözelti ortamındaki katı partiküllerin çözücüyle teması için yeterli olduğu düşünülmektedir. Benzer şekilde, literatürde H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanılarak HDS katalizöründen Mo ve Co’ın çözünürlüğünün incelendiği çalışmada 500 rpm’e kadar metal ekstraksiyon veriminin arttığı ve daha yüksek karıştırma hızlarında çözünen metal miktarında önemli bir artışın olmadığı ifade edilmiştir(Barik vd., 2012).



Şekil 4.8: Karıştırma hızının metallerin çözünme oranlarına etkisi (600°C kavurma sıcaklığı, 180 dakika kavurma süresi, +75-30 µm partikül boyutu; 15 ml/g sıvı/katı oranı; 0.2 M EDTA konsantrasyonu, 60°C liç sıcaklığı, 60 dakika liç süresi)

#### 4.7 Liç Kinetiği

Kullanılmış HDS katalizörü ve EDTA çözeltisi arasında gerçekleşen reaksiyon heterojen bir reaksiyondur. Bu tür reaksiyonların kinetik analizi yapılırken genellikle katı-sıvı heterojen reaksiyon modelleri tercih edilir. Liç reaksiyonlarının kinetik analizinde hız sınırlayıcı basamağı belirleyebilmek için küçülen çekirdek modeli kullanılır (Goto vd., 1996 ; Liddell, 2005). Reaksiyon esnasında partikül boyutu sabit kalabilir ya da partikül boyutunda azalma meydana gelebilir. Reaksiyon hızı, heterojen reaksiyon modellerinde difüzyon, akışkan film ve kimyasal reaksiyon olmak üzere bir ya da birden fazla basamak tarafından kontrol edilebilmektedir (Wen, 1968 ; Levenspiel, 1972) Homojen reaksiyona ait kinetik modelde ise liç reaktifinin katı partiküle tam olarak nüfuz ettiğini ve bu şekilde reaksiyonun gerçekleştiğini varsaymaktadır. Homojen reaksiyon şartlarında reaksiyon hızları, yalancı birinci veya yalancı ikinci homojen kinetik modeller ile temsil edilebilmektedir (Levenspiel, 1972). Yapılan deneysel sonuçların homojen ve heterojen kinetik modeller ile analizi, mevcut prosesin homojen model ile uyum içinde olduğunu ortaya koymaktadır. Kullanılmış HDS katalizörünün EDTA çözeltisi kullanılarak liç edilmesi sonucunda metal ekstraksiyonunun çözünme kinetiğini temsil eden en uygun modelin Denklem 51'deki birinci mertebeden yalancı homojen kinetik model olduğu belirlenmiştir.

$$-\ln(1 - x) = k \cdot t \quad (51)$$

Denklemden x dönüşüm kesrini, k reaksiyon hız sabitini, t reaksiyon süresini (dk) ifade etmektedir. Eşitlik 51 yardımıyla çizilen grafikler; EDTA konsantrasyonu, partikül büyüklüğü, katı-sıvı oranı, karıştırma hızı ve reaksiyon sıcaklığı alt başlıklar halinde verilmiştir.

Kullanılmış HDS katalizöründen metallerin kazanımına ait liç prosesinin; EDTA konsantrasyonu (C), partikül boyutu (D), karıştırma hızı (R), katı/sıvı oranı (K/S) ve reaksiyon sıcaklığı (T)'na bağlı olarak aşağıdaki fonksiyonla tanımlandığı kabul edilirse;

$$f(x) = k[(C)^a(D)^b(K/S)^c(v)^d \exp(-E_a/RT)] t \quad (52)$$

yazılabilir. Buradaki k değerlerinin de;

$$k_1 = k^*(C_A)^a \quad (53)$$

$$k^* = k^{**}(D)^b \quad (54)$$

$$k^{**} = k^{***}(K/S)^c \quad (55)$$

$$k^{***} = k^{****}(R)^d \quad (56)$$

$$k = A. e^{(-E_a/RT)} \quad (57)$$

şeklinde ifade edildiğini kabul ederek, bu eşitliklerin her iki tarafının logaritması alındığında,

$$\ln k_1 = \ln k^* + \ln C \quad (58)$$

$$\ln k^* = \ln k^{**} + \ln D \quad (59)$$

$$\ln k^{**} = \ln k^{***} + \ln(K/S) \quad (60)$$

$$\ln k^{***} = \ln k^{****} + \ln(R) \quad (61)$$

$$\ln k = \ln A - E_a/RT \quad (62)$$

Eşitlikleri elde edilir. Sonuç olarak; atık katalizörün EDTA varlığındaki liç kinetiği aşağıdaki şekilde tanımlanmış ve bu eşitliğe göre değişkenlerin etkileri incelenmiştir(Wen, 1968 ; Levenspiel, 1972).

$$1 + 2(1 - x) - 3(1 - x)^{2/3} = k [(C)^a(D)^b(K/S)^c(R)^d \exp(-E_a/RT)] t \quad (63)$$

#### 4.7.1 Konsantrasyonun Etkisi

Kullanılmış HDS katalizöründen metallerin kazanımına EDTA konsantrasyonunun etkisinin incelendiği deney verileri kullanılarak t'ye karşı  $-\ln(1-X)$  değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.9). Elde edilen her bir konsantrasyona ait doğrunun eğiminden hız sabitleri ( $k_1$ ) hesaplanmış olup, bulunan değerler ve bu değerlere karşılık gelen konsantrasyonlar Tablo 4.1' de verilmiştir. Başlangıç reaksiyon hızı ile EDTA konsantrasyonu arasındaki ilişki aşağıdaki eşitlikle ifade edilir;

$$k_1 = k \cdot C_A^a \quad (64)$$

$\ln k_1$ 'e karşı  $\ln C_A$  değerlerinin çizildiği grafiğin (Şekil 4.10) eğiminden her bir metal için  $\alpha$  değerleri hesaplanmıştır.

$$\text{Kobalt için} \quad k = k_1(C_A)^{0.9189} \quad (65)$$

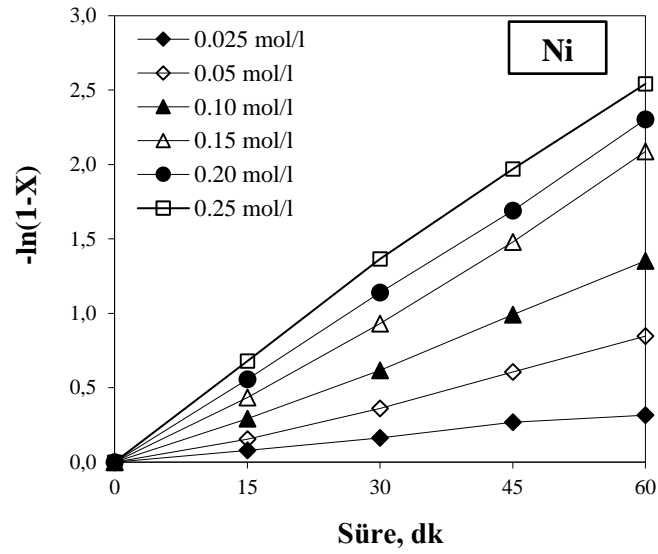
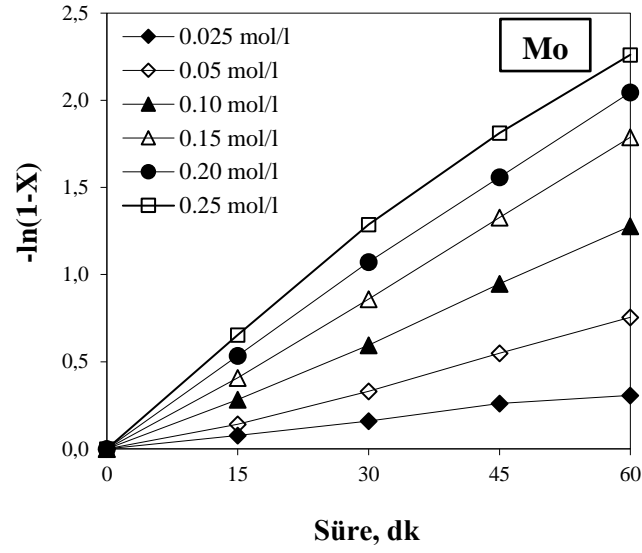
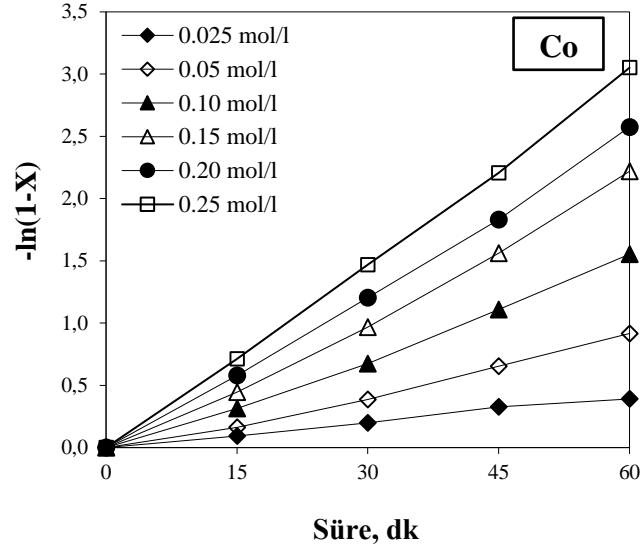
$$\text{Molibden için} \quad k = k_1(C_A)^{0.7673} \quad (66)$$

$$\text{Nikel için} \quad k = k_1(C_A)^{0.8749} \quad (67)$$

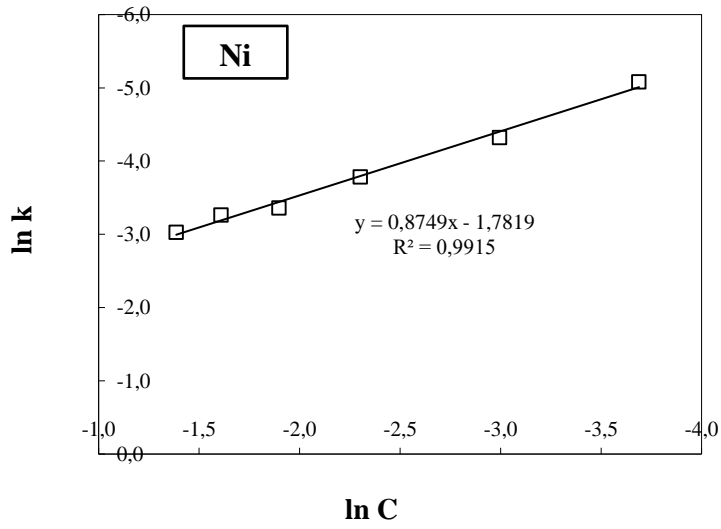
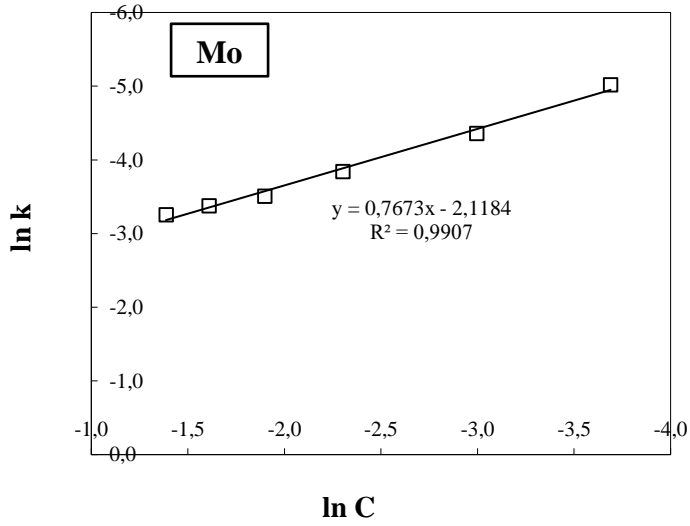
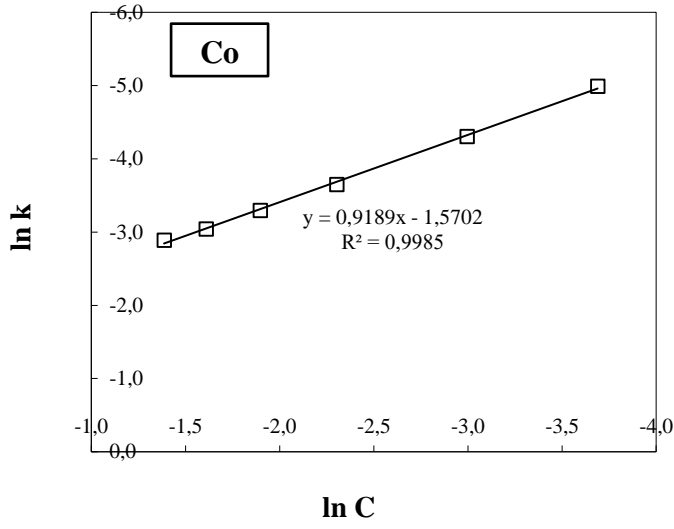
Farklı EDTA konsantrasyonları için metallerin teorik (hesaplanan) ve deneysel ekstraksiyon verimlerine ait grafikler Şekil 4.11'de görülmektedir(Wen, 1968 ; Levenspiel, 1972).

Tablo 4.1: Kullanılan farklı EDTA konsantrasyonlarına karşılık gelen değerler

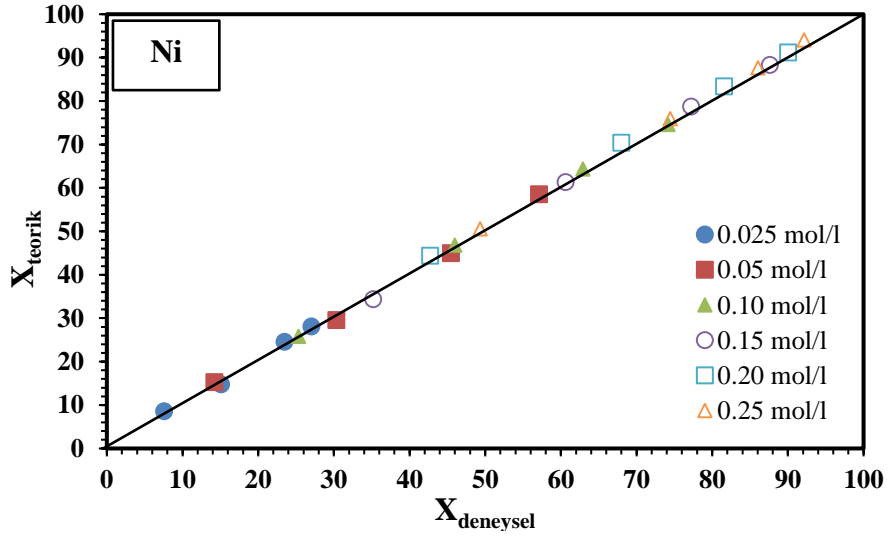
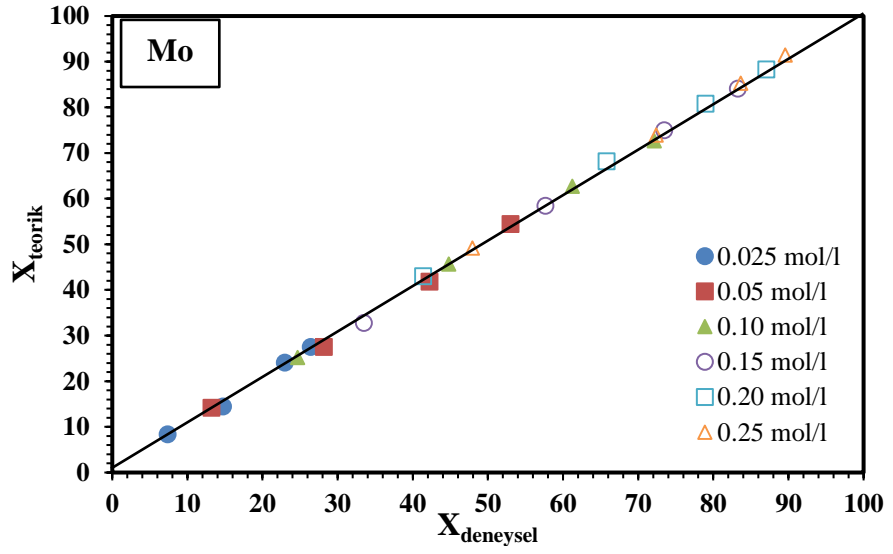
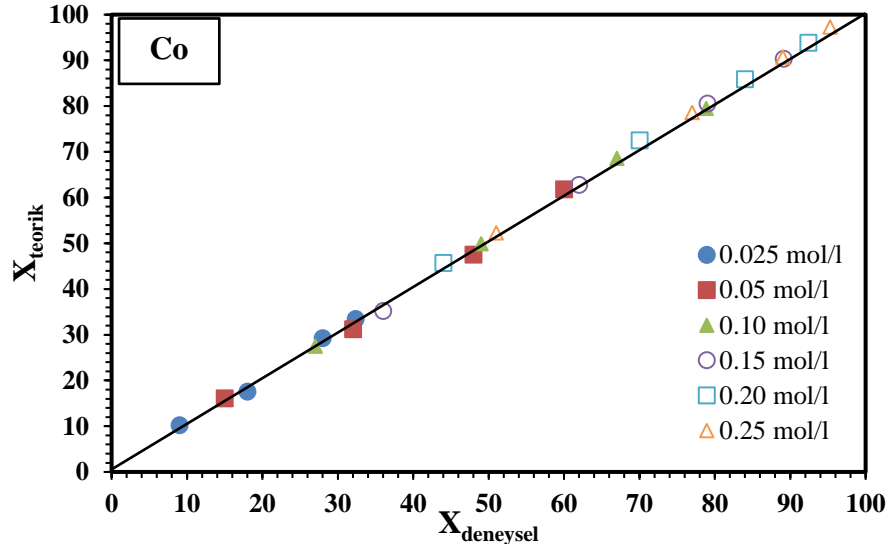
C <sub>0</sub> (mol/l)	t, dak	Co					Mo					Ni				
		-ln(1-X)	k <sub>1</sub>	R <sup>2</sup>	ln(C <sub>0</sub> )	ln(k <sub>1</sub> )	-ln(1-X)	k <sub>1</sub>	R <sup>2</sup>	ln(C <sub>0</sub> )	ln(k <sub>1</sub> )	-ln(1-X)	k <sub>1</sub>	R <sup>2</sup>	ln(C <sub>0</sub> )	ln(k <sub>1</sub> )
0.025	15	0.094	0.0068	0.9916	-3.69	-4.99	0.077	0.0066	0.9905	-3.69	-5.02	0.078	0.0062	0.9906	-3.69	-5.08
	30	0.198					0.160					0.164				
	45	0.329					0.261					0.268				
	60	0.391					0.307					0.315				
0.05	15	0.163	0.0135	0.9913	-3.00	-4.31	0.142	0.0128	0.9942	-3.00	-4.36	0.153	0.0133	0.9924	-3.00	-4.32
	30	0.386					0.331					0.361				
	45	0.654					0.549					0.607				
	60	0.917					0.755					0.847				
0.1	15	0.315	0.026	0.9945	-2.30	-3.65	0.283	0.0215	0.9984	-2.30	-3.84	0.292	0.0227	0.9975	-2.30	-3.79
	30	0.673					0.594					0.616				
	45	1.109					0.948					0.991				
	60	1.554					1.278					1.352				
0.15	15	0.446	0.037	0.9943	-1.90	-3.30	0.408	0.030	0.9993	-1.90	-3.51	0.434	0.0348	0.9958	-1.90	-3.36
	30	0.968					0.859					0.931				
	45	1.561					1.327					1.479				
	60	2.220					1.788					2.087				
0.2	15	0.580	0.0477	0.9979	-1.61	-3.04	0.534	0.0341	0.0998	-1.61	-3.38	0.557	0.0383	0.9997	-1.61	-3.26
	30	1.204					1.073					1.139				
	45	1.833					1.559					1.691				
	60	2.576					2.045					2.303				
0.25	15	0.713	0.0556	0.9985	-1.39	-2.89	0.653	0.0385	0.994	-1.39	-3.26	0.679	0.0485	0.9984	-1.39	-3.03
	30	1.470					1.287					1.364				
	45	2.207					1.812					1.969				
	60	3.052					2.261					2.542				



Şekil 4.9: Farklı EDTA konsantrasyonlarında  $t - \ln(1-X)$  grafiğinden hesaplanan değerler



Şekil 4.10: lnC'nin lnk ile değişimi



Şekil 4.11: Farklı EDTA konsantrasyonları için metallerin teorik ve deneysel ekstraksiyon değerleri arasındaki ilişki



#### 4.7.2 Partikül boyutunun Etkisi

Kullanılmış HDS katalizöründen metallerin kazanımına partikül boyutunun etkisinin incelendiği deney verileri kullanılarak  $t$ 'ye karşı  $-\ln(1-X)$  değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.12). Elde edilen her partikül boyutuna ait doğrunun eğiminden hız sabitleri ( $k^*$ ) hesaplanmış olup, bulunan değerler ve bu değerlere karşılık gelen partikül boyut değerleri Tablo 4.2' de verilmiştir. Başlangıç reaksiyon hızı ile partikül boyutu arasındaki ilişki aşağıdaki eşitlikle ifade edilirse;

$$k^* = k^{**} (D)^b \quad (68)$$

$$k^* = k_2 / [(C_A)^{1.068}] = k^{**} (C_A)^{1.068} (D)^b \quad (69)$$

Her bir metal için  $\ln D$ 'ye karşı  $\ln k^*$  değerleri grafiğe geçirilmiş (Şekil 4.13) ve elde edilen doğruların eğiminden her bir metal için  $b$  değerleri hesaplanmıştır.

$$\text{Kobalt için} \quad k = k_1 \cdot [(C)^{0.9189} \cdot (D)^{-0.5678}] \quad (70)$$

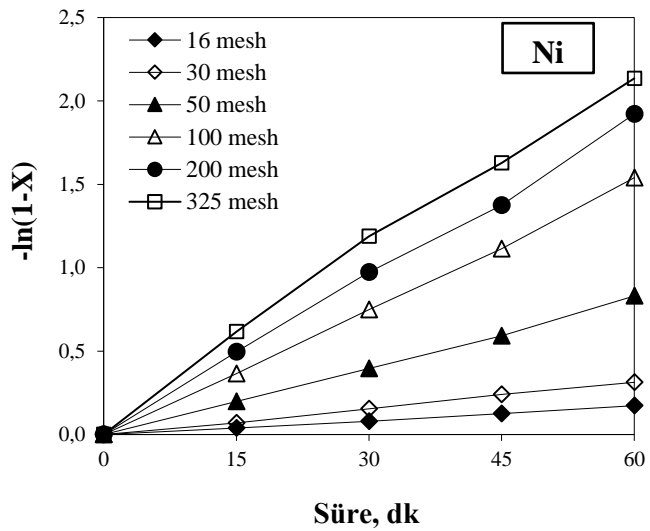
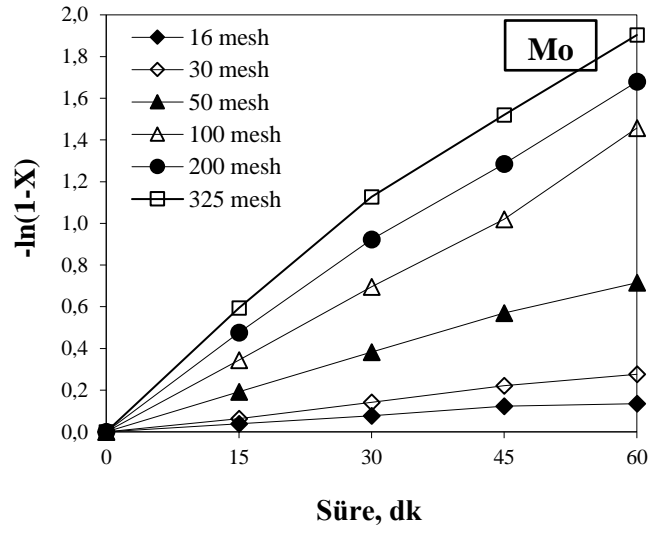
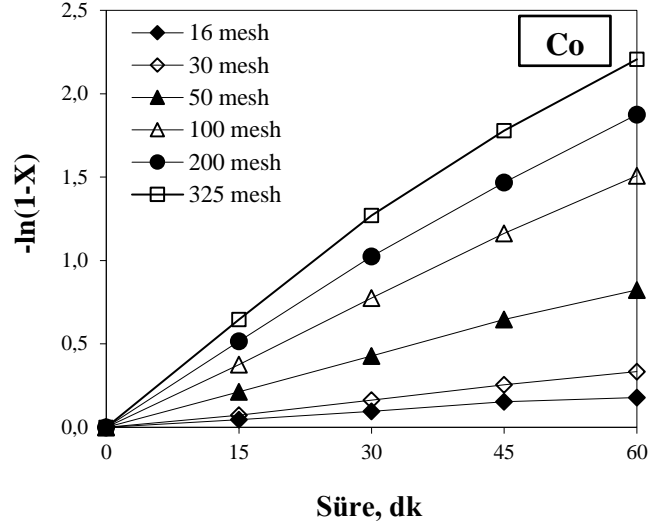
$$\text{Molibden için} \quad k = k_1 \cdot [(C)^{0.7673} \cdot (D)^{-0.5489}] \quad (71)$$

$$\text{Nikel için} \quad k = k_1 \cdot [(C)^{0.8749} \cdot (D)^{-0.5719}] \quad (72)$$

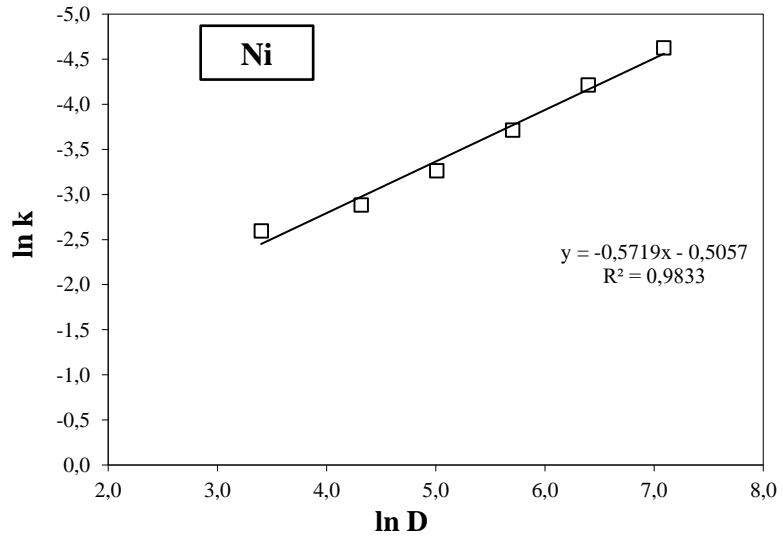
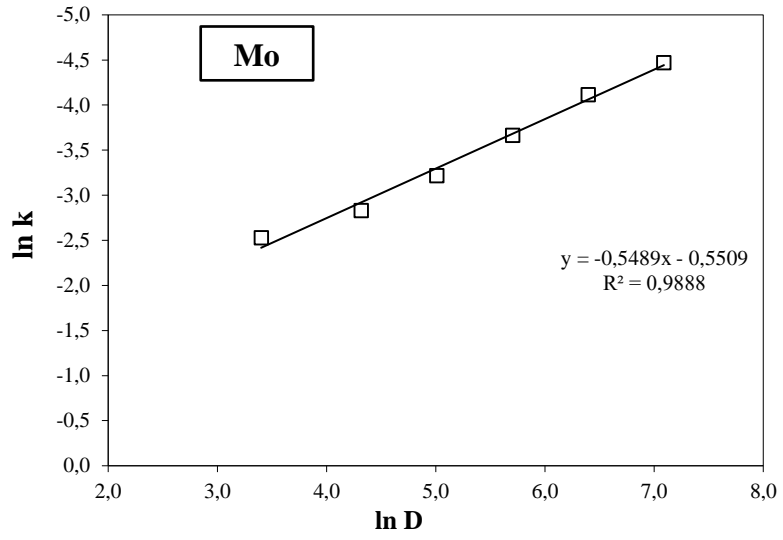
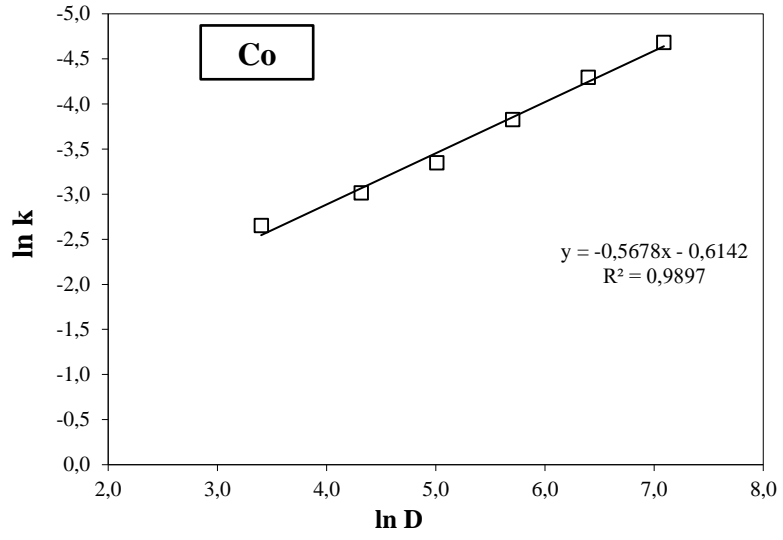
Farklı partikül boyutları için metallerin teorik (hesaplanan) ve deneysel ekstraksiyon verimlerine ait grafikler Şekil 4.14'de verilmiştir.

Tablo 4.2: Kullanılan farklı partikül boyutlarına karşılık gelen değerler

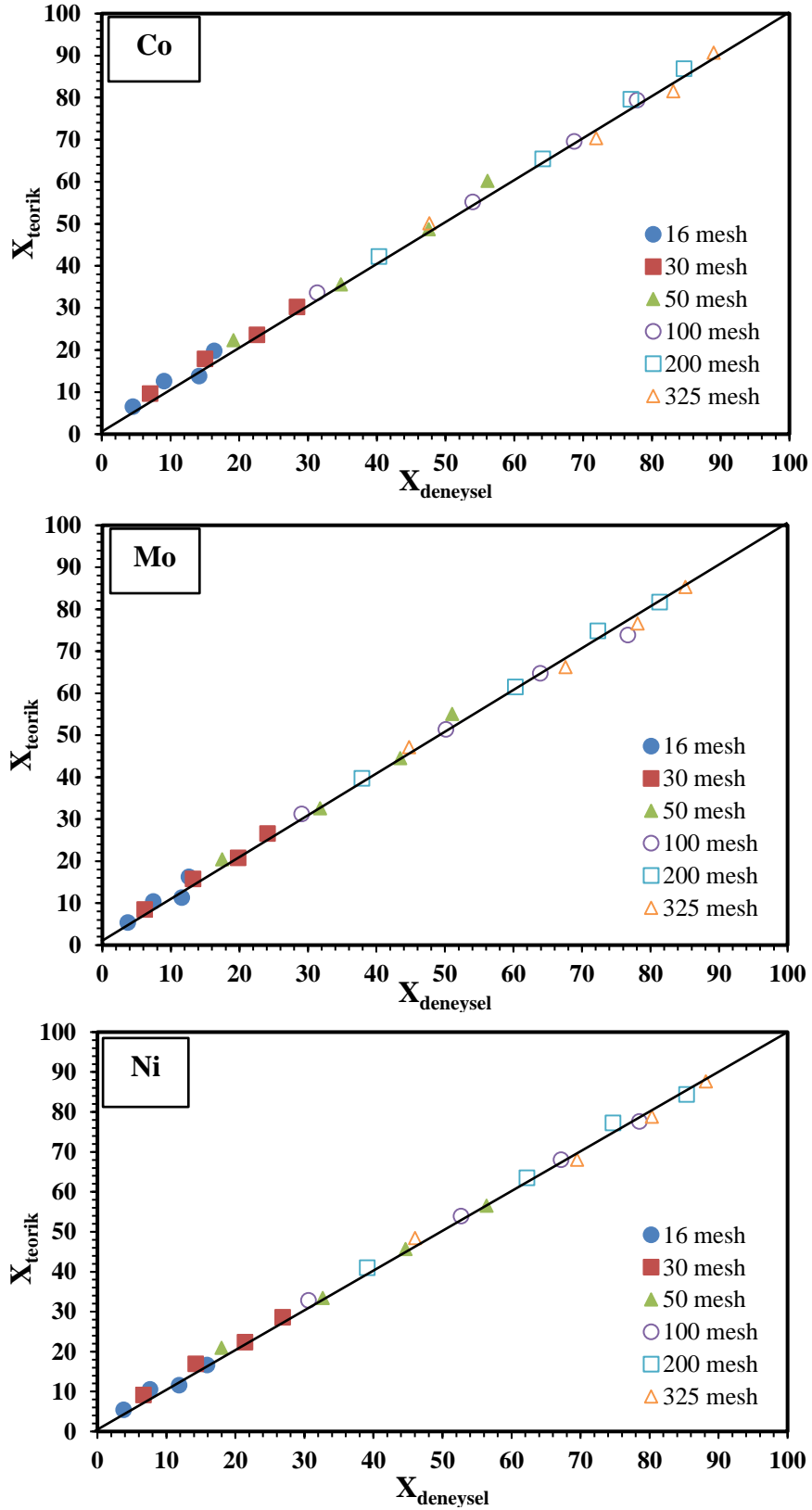
D ( $\mu\text{m}$ )	t, dak	Co					Mo					Ni				
		$-\ln(1-X)$	k	$R^2$	$\ln(D)$	$\ln(k)$	$-\ln(1-X)$	k	$R^2$	$\ln(D)$	$\ln(k)$	$-\ln(1-X)$	k	$R^2$	$\ln(D)$	$\ln(k)$
1200	15	0.047	0.0093	0.99	7.09	-4.68	0.038	0.0114	0.9763	7.09	-4.47	0.039	0.0098	0.998	7.09	-4.63
	30	0.095					0.077					0.079				
	45	0.152					0.123					0.126				
	60	0.179					0.135					0.173				
600	15	0.073	0.0137	0.9985	6.40	-4.29	0.064	0.0163	0.9966	6.40	-4.12	0.069	0.0148	0.9985	6.40	-4.21
	30	0.163					0.142					0.154				
	45	0.256					0.221					0.241				
	60	0.334					0.276					0.313				
300	15	0.213	0.0218	0.9988	5.70	-3.82	0.193	0.0257	0.9973	5.70	-3.66	0.198	0.0244	0.9984	5.70	-3.71
	30	0.428					0.383					0.395				
	45	0.646					0.571					0.592				
	60	0.824					0.715					0.831				
150	15	0.376	0.0352	0.9994	5.01	-3.35	0.344	0.0401	0.9974	5.01	-3.22	0.365	0.0383	0.9992	5.01	-3.26
	30	0.775					0.696					0.749				
	45	1.163					1.019					1.114				
	60	1.508					1.457					1.540				
75	15	0.516	0.0491	0.9973	4.32	-3.01	0.476	0.0589	0.997	4.32	-2.83	0.497	0.0561	0.982	4.32	-2.88
	30	1.025					0.923					0.974				
	45	1.467					1.285					1.375				
	60	1.875					1.679					1.922				
30	15	0.647	0.0707	0.9927	3.40	-2.65	0.594	0.0797	0.9897	3.40	-2.53	0.617	0.0747	0.996	3.40	-2.59
	30	1.270					1.127					1.188				
	45	1.779					1.520					1.628				
	60	2.206					1.903					2.135				



Şekil 4.12: Farklı partikül boyutlarında  $t - \ln(1-X)$  grafiğinden hesaplanan değerler



Şekil 4.13: lnD'nin ln k ile değişimi



Şekil 4.14: Farklı partikül boyutları için metallerin teorik ve deneysel ekstraksiyon değerleri arasındaki ilişki

### 4.7.3 Katı/Sıvı Oranının Etkisi

Katı/sıvı oranının etkisinin incelendiği deney sonuçlarına ait veriler kullanılarak  $t$ 'ye karşı  $-\ln(1-X)$  değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.15). Elde edilen katı/sıvı oranlarına ait doğrunun eğiminden hız sabitleri ( $k^{**}$ ) hesaplanmış olup, bulunan değerler ve bu değerlere karşılık gelen katı/sıvı değerleri Tablo 4.17'de verilmiştir. Başlangıç reaksiyon hızı ile katı/sıvı arasındaki ilişki aşağıdaki eşitlikle ifade edildiğinden;

$$k^{**} = k^{***}(K/S)^c \quad (73)$$

$$k^{**} = k^{**}(K/S)^c = k^{***} (C_A)^{1.068} (D)^{-0.929} \quad (74)$$

Her bir metal için  $\ln K/S$ 'ye karşı  $\ln k^{**}$  değerleri grafiğe geçirilmiş (Şekil 4.16) ve elde edilen doğruların eğiminden her bir metal için  $c$  değerleri hesaplanmıştır.

$$\text{Kobalt için} \quad k = k_1 \cdot [(C)^{0.9189} \cdot (D)^{-0.5678} \cdot (K/S)^{1.3334}] \quad (75)$$

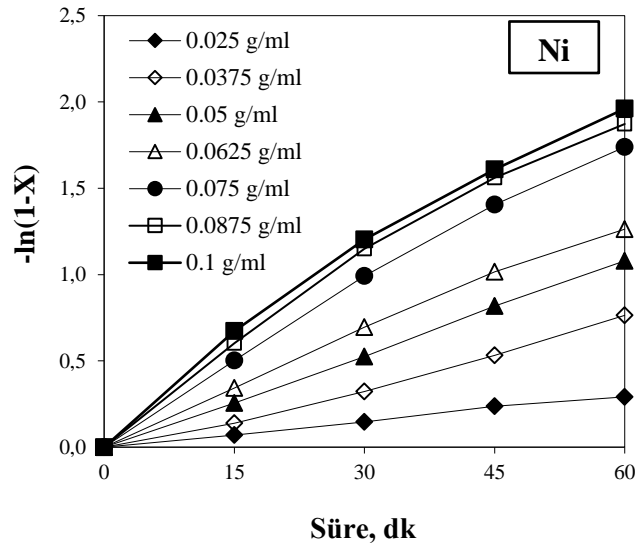
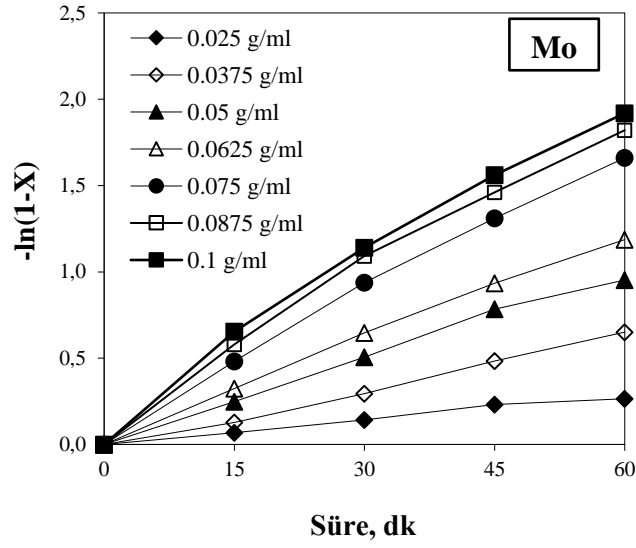
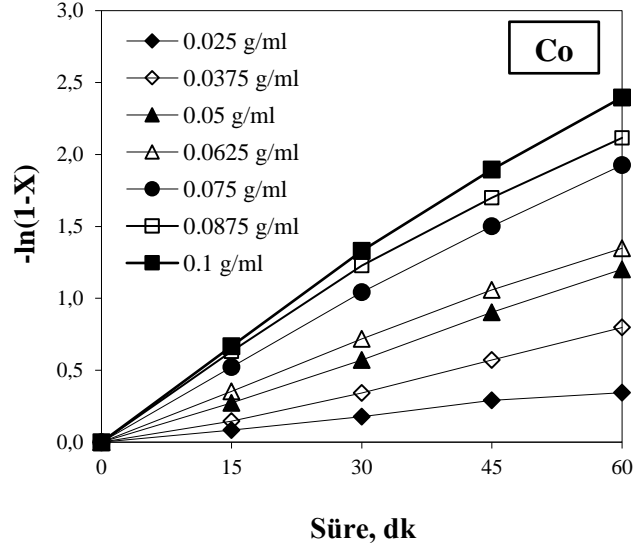
$$\text{Molibden için} \quad k = k_1 \cdot [(C)^{0.7673} \cdot (D)^{-0.5489} \cdot (K/S)^{1.4435}] \quad (76)$$

$$\text{Nikel için} \quad k = k_1 \cdot [(C)^{0.8749} \cdot (D)^{-0.5719} \cdot (K/S)^{1.3243}] \quad (77)$$

Şekil 4.17, farklı katı/sıvı oranları için metallerin teorik (hesaplanan) ve deneysel ekstraksiyon verimlerini göstermektedir.

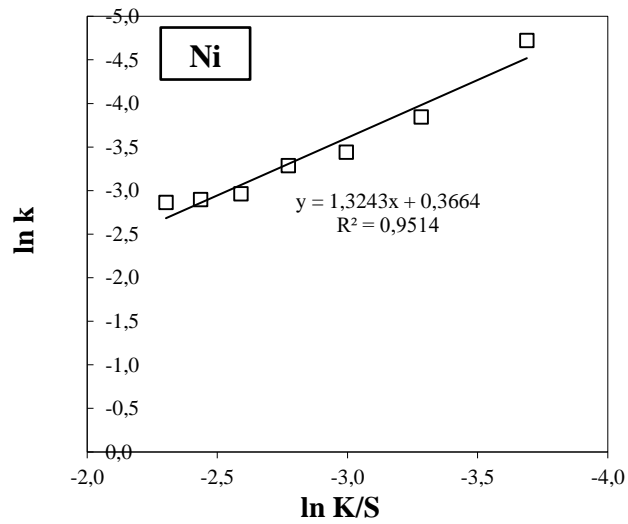
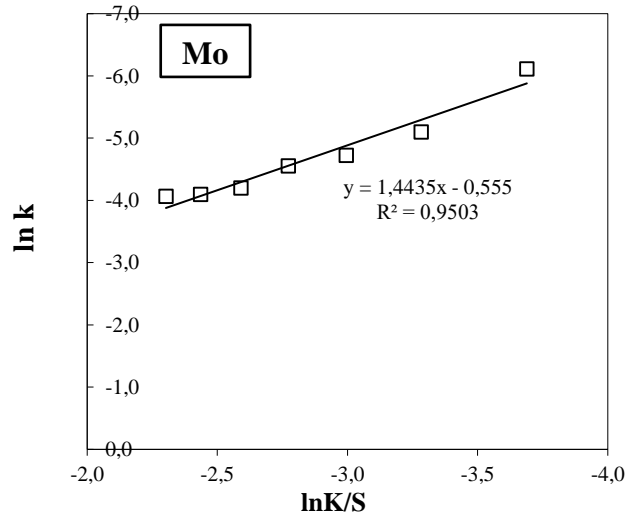
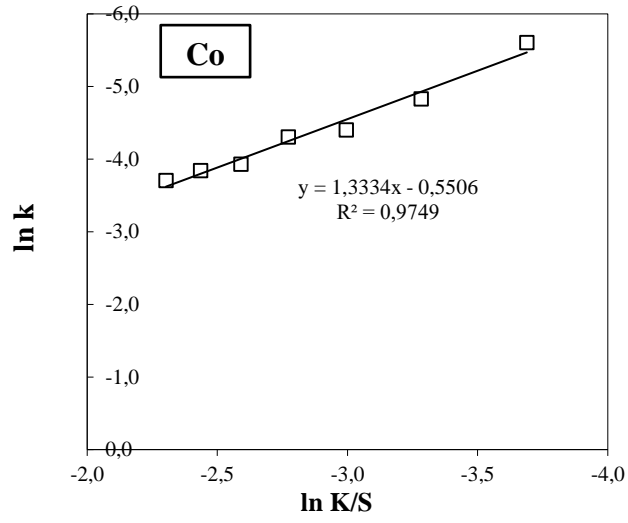
Tablo 4.3: Kullanılan farklı katı/sıvı oranlarına karşılık gelen değerler

K/S oranı (g/ml)	t, dak	Co					Mo					Ni				
		-ln(1-X)	k	R <sup>2</sup>	ln(K/S)	ln(k)	-ln(1-X)	k	R <sup>2</sup>	ln(K/S)	ln(k)	-ln(1-X)	k	R <sup>2</sup>	ln(K/S)	ln(k)
0.025	15	0.084	0.0037	0.991	-3.69	-5.60	0.069	0.0022	0.989	-3.69	-6.11	0.070	0.0089	0.995	-3.69	-4.72
	30	0.177					0.142					0.146				
	45	0.290					0.231					0.237				
	60	0.344					0.265					0.291				
0.0375	15	0.146	0.0080	0.993	-3.28	-4.83	0.128	0.0061	0.996	-3.28	-5.10	0.138	0.0214	0.991	-3.28	-3.85
	30	0.343					0.295					0.322				
	45	0.572					0.483					0.532				
	60	0.797					0.651					0.764				
0.05	15	0.274	0.0123	0.999	-3.00	-4.40	0.247	0.0089	0.994	-3.00	-4.73	0.255	0.0321	0.999	-3.00	-3.44
	30	0.571					0.507					0.525				
	45	0.903					0.784					0.817				
	60	1.202					0.953					1.079				
0.0625	15	0.353	0.0135	0.998	-2.77	-4.30	0.324	0.0105	0.997	-2.77	-4.55	0.344	0.0374	0.995	-2.77	-3.29
	30	0.718					0.647					0.695				
	45	1.058					0.935					1.017				
	60	1.348					1.187					1.263				
0.075	15	0.523	0.0196	0.997	-2.59	-3.93	0.482	0.0150	0.994	-2.59	-4.20	0.503	0.0517	0.993	-2.59	-2.96
	30	1.043					0.938					0.991				
	45	1.501					1.311					1.405				
	60	1.926					1.660					1.739				
0.0875	15	0.632	0.0215	0.992	-2.44	-3.84	0.580	0.0166	0.987	-2.44	-4.10	0.603	0.0552	0.983	-2.44	-2.90
	30	1.227					1.092					1.150				
	45	1.699					1.461					1.561				
	60	2.116					1.821					1.872				
0.1	15	0.667	0.0246	0.996	-2.30	-3.71	0.654	0.0172	0.986	-2.30	-4.06	0.673	0.0570	0.982	-2.30	-2.86
	30	1.329					1.139					1.204				
	45	1.896					1.561					1.609				
	60	2.397					1.919					1.961				

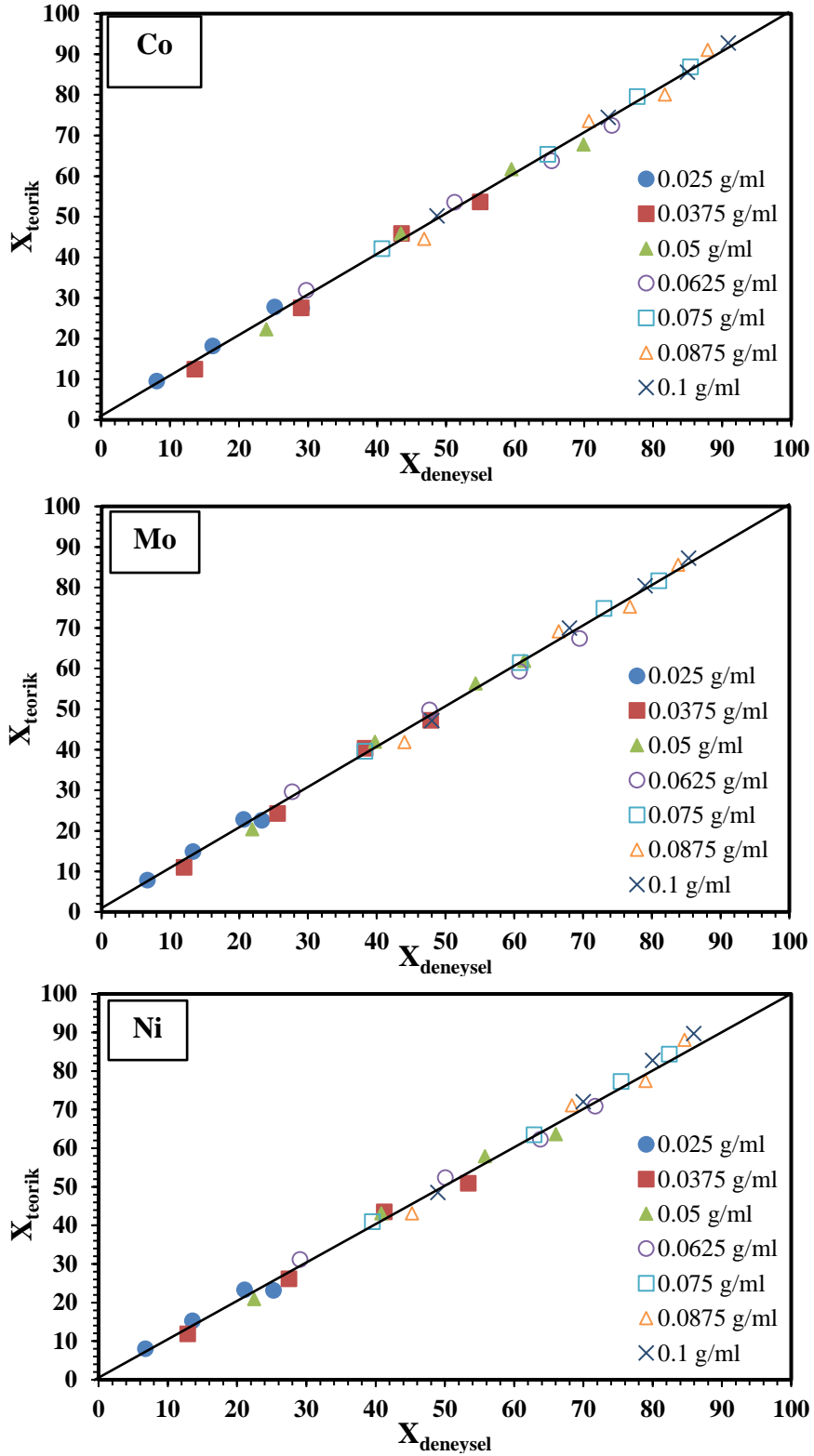


Şekil 4.15: Farklı katı/sıvı oranlarında  $t - \ln(1-X)$  grafiğinden hesaplanan değerler





Şekil 4.16: lnK/S'nin ln k ile değişimi



Şekil 4.17: Farklı katı/sıvı oranları için metallerin teorik ve deneysel ekstraksiyon değerleri arasındaki ilişki

#### 4.7.4 Karıştırma Hızının Etkisi

Karıştırma hızının etkisini incelemek amacıyla yapılan deneylere ait sonuçlar kullanılarak  $t$ 'ye karşı  $-\ln(1-X)$  değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.18). Elde edilen karıştırma hızlarına ait doğruların eğiminden hız sabitleri ( $k^{***}$ ) hesaplanmış olup, bulunan değerler ve bu değerlere karşılık gelen karıştırma hızı değerleri Tablo 4.4'de verilmiştir. Başlangıç reaksiyon hızı ile karıştırma hızı arasındaki ilişki aşağıdaki eşitlikle ifade edildiğinden;

$$k^{***} = k^{****} (R)^d \quad (78)$$

$$k^{***} = k_3 / [(C_A)^{1.068} (D)^{-0.929} (K/S)^{-0.850} (R)^{0.185}] \quad (79)$$

Her bir metal için  $\ln R$ 'ye karşı  $\ln k^{***}$  değerleri grafiğe geçirilmiş (Şekil 4.19) ve elde edilen doğruların eğiminden her bir metal için  $d$  değerleri hesaplanmıştır.

$$\text{Kobalt için} \quad k = k_1 \cdot [(C)^{0.9189} \cdot (D)^{-0.5678} \cdot (K/S)^{1.3334} \cdot (R)^{0.6126}] \quad (80)$$

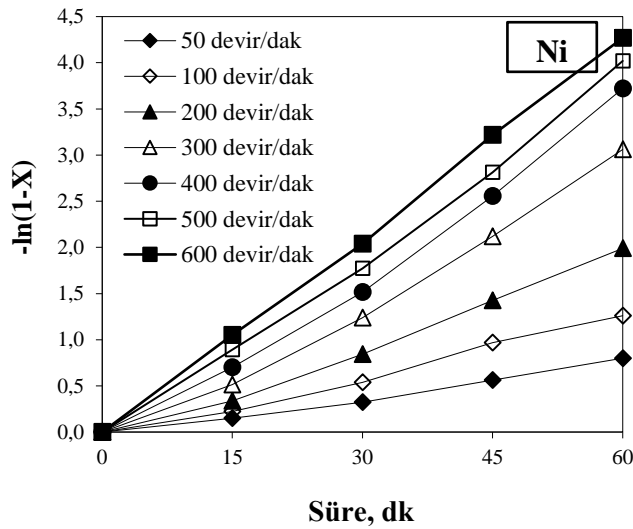
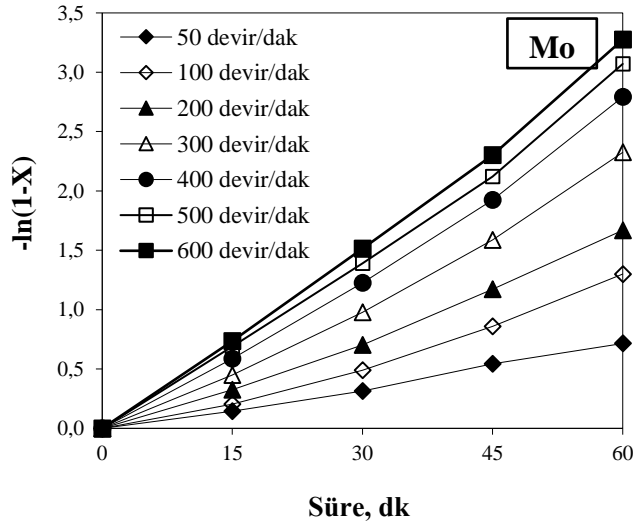
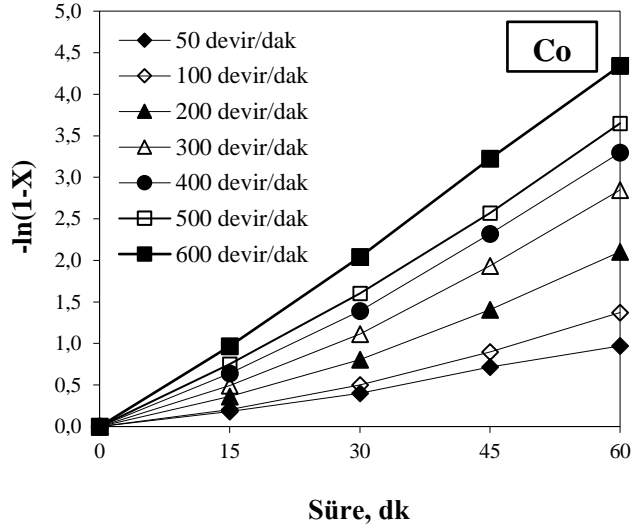
$$\text{Molibden için} \quad k = k_1 \cdot [(C)^{0.7673} \cdot (D)^{-0.5489} \cdot (K/S)^{1.4435} \cdot (R)^{0.5917}] \quad (81)$$

$$\text{Nikel için} \quad k = k_1 \cdot [(C)^{0.8749} \cdot (D)^{-0.5719} \cdot (K/S)^{1.3243} \cdot (R)^{0.6988}] \quad (82)$$

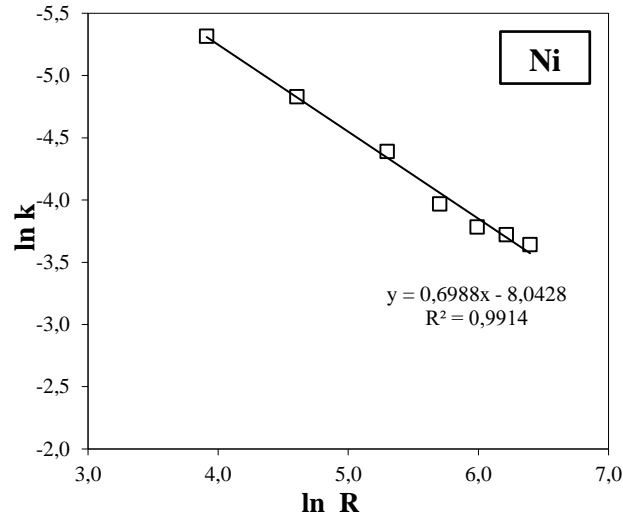
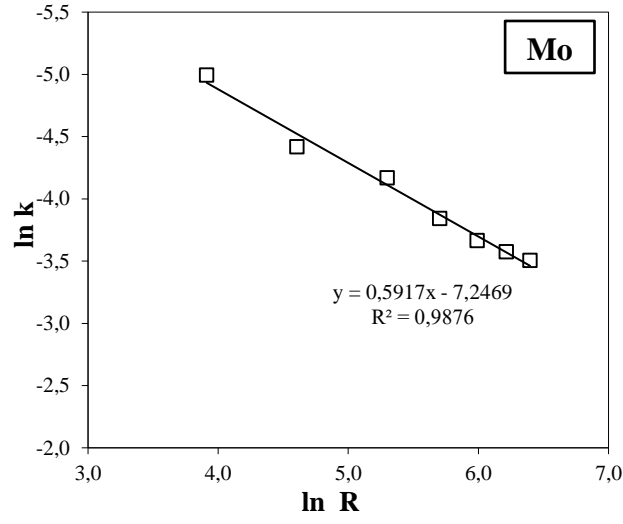
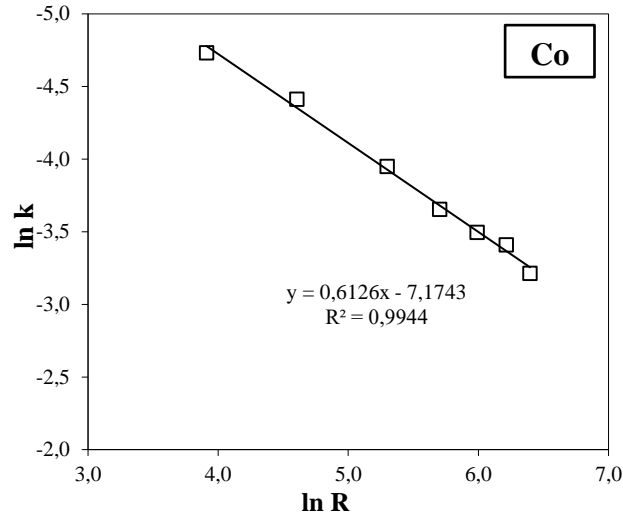
Farklı karıştırma hızları için metallerin teorik (hesaplanan) ve deneysel ekstraksiyon verimleri Şekil 4.20'de sunulmuştur.

Tablo 4.4: Kullanılan farklı karıştırma hızlarına karşılık gelen değerler

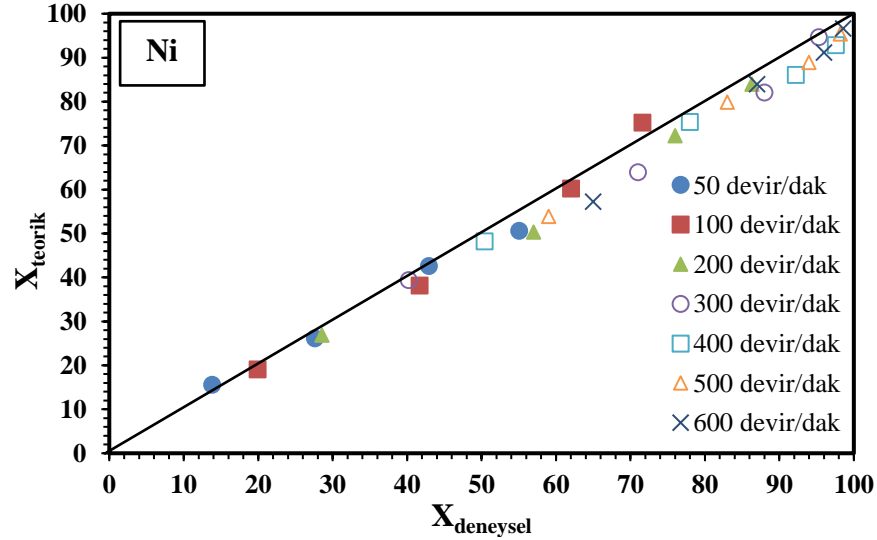
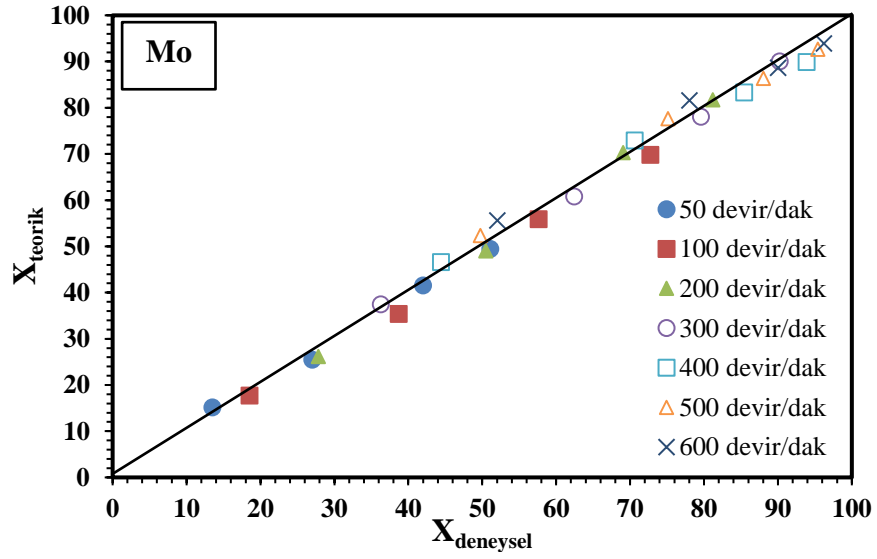
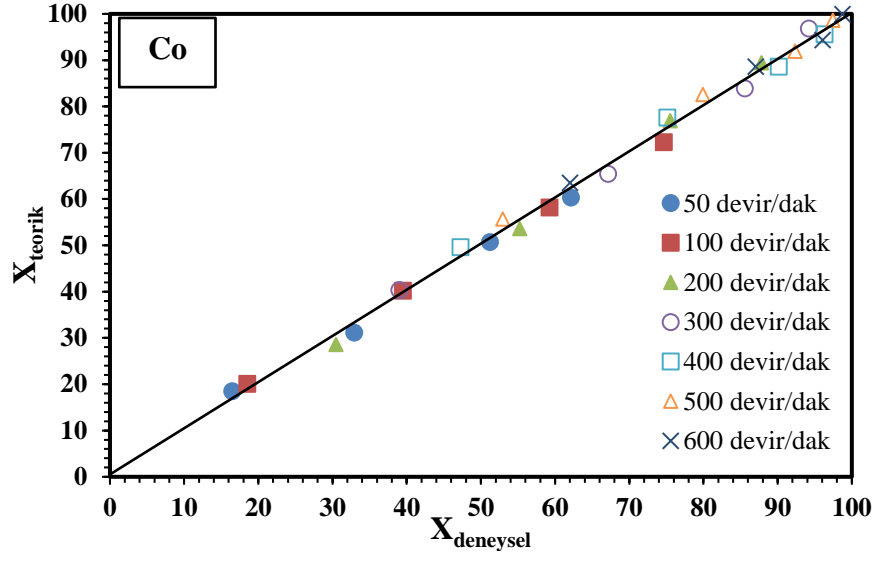
R (dev/dak)	t, dak	Co					Mo					Ni				
		-ln(1-X)	k	R <sup>2</sup>	ln(R)	ln(k)	-ln(1-X)	k	R <sup>2</sup>	ln(R)	ln(k)	-ln(1-X)	k	R <sup>2</sup>	ln(R)	ln(k)
50	15	0.180	0.0088	0.99	3.91	-4.73	0.145	0.0068	0.9942	3.91	-5.00	0.149	0.0049	0.9901	3.91	-5.32
	30	0.399					0.315					0.323				
	45	0.717					0.544					0.561				
	60	0.970					0.715					0.800				
100	15	0.205	0.0121	0.985	4.61	-4.41	0.205	0.0120	0.9894	4.61	-4.42	0.222	0.0080	0.9899	4.61	-4.83
	30	0.502					0.489					0.539				
	45	0.897					0.858					0.969				
	60	1.373					1.300					1.260				
200	15	0.363	0.0193	0.989	5.30	-3.95	0.326	0.0155	0.9923	5.30	-4.17	0.336	0.0124	0.9909	5.30	-4.39
	30	0.804					0.703					0.844				
	45	1.407					1.172					1.427				
	60	2.103					1.669					1.989				
300	15	0.494	0.0259	0.987	5.70	-3.65	0.450	0.0214	0.9908	5.70	-3.84	0.515	0.0189	0.9898	5.70	-3.97
	30	1.113					0.979					1.238				
	45	1.933					1.587					2.120				
	60	2.847					2.325					3.061				
400	15	0.639	0.0303	0.992	5.99	-3.50	0.587	0.0256	0.9939	5.99	-3.67	0.701	0.0227	0.9895	5.99	-3.78
	30	1.391					1.225					1.514				
	45	2.317					1.924					2.555				
	60	3.297					2.792					3.721				
500	15	0.753	0.0331	0.994	6.21	-3.41	0.688	0.0280	0.9954	6.21	-3.57	0.892	0.0242	0.9952	6.21	-3.72
	30	1.604					1.390					1.772				
	45	2.569					2.120					2.813				
	60	3.650					3.070					4.020				
600	15	0.968	0.0402	0.998	6.40	-3.21	0.734	0.0300	0.9971	6.40	-3.51	1.050	0.0262	0.9993	6.40	-3.64
	30	2.040					1.514					2.040				
	45	3.226					2.303					3.219				
	60	4.343					3.275					4.269				



Şekil 4.18: Farklı karıştırma hızlarında  $t - \ln(1-X)$  grafiğinden hesaplanan değerler



Şekil 4.19: lnR'nin ln k ile değişimi



Şekil 4.20 Farklı karıştırma hızları için metallerin teorik ve deneysel ekstraksiyon değerleri arasındaki ilişki

#### 4.7.5 Reaksiyon sıcaklığının etkisi

Metal ekstraksiyon verimi üzerine reaksiyon sıcaklığının etkisini incelemek için deneyler yapılmış ve elde edilen deneysel sonuçlar esas alınarak t'ye karşı  $-\ln(1-X)$  değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.21). Elde edilen reaksiyon sıcaklığına ait doğruların eğiminden hız sabitleri ( $k^{****}$ ) hesaplanmıştır. Hesaplanan değerler ve bu değerlere karşılık gelen reaksiyon sıcaklık değerleri Tablo 4.5' de verilmiştir. Başlangıç reaksiyon hızı ile reaksiyon sıcaklığı arasındaki ilişki aşağıdaki eşitlikle ifade edildiğinden;

$$k^{****} = k_5 / (C_A)^{1.068} (D)^{-0.929} (K/S)^{-0.850} (R)^{0.185} \quad (83)$$

$$k = A e^{(-E_a/RT)} \quad (84)$$

1/T değerlerine karşı  $\ln k$  değerleri grafiğe geçirilmiş (Şekil 4.22) ve grafiğin eğiminden her metal için aktivasyon enerji değerleri ( $E_a$ ) hesaplanmıştır. Farklı reaksiyon sıcaklıkları için metallerin teorik (hesaplanan) ve deneysel ekstraksiyon verimleri Şekil 4.23'de verilmiştir. Sonuç olarak; her bir metale ait liç kinetik eşitlikleri aşağıdaki şekilde elde edilmiştir.

$$\text{Kobalt için Aktivasyon Enerjisi } E_a = 14.36 \text{ kJ/mol} \quad (85)$$

$$\text{Molibden için Aktivasyon Enerjisi } E_a = 16.85 \text{ kJ/mol} \quad (86)$$

$$\text{Nikel için Aktivasyon Enerjisi } E_a = 15.93 \text{ kJ/mol} \quad (87)$$

$$\text{Kobalt için } \ln(1-X) = 9.4299 \cdot [(C)^{0.9189} \cdot (D)^{-0.5678} \cdot (K/S)^{1.3334} \cdot (R)^{0.6126} \cdot \exp^{(-1727.5/T)}] \quad (88)$$

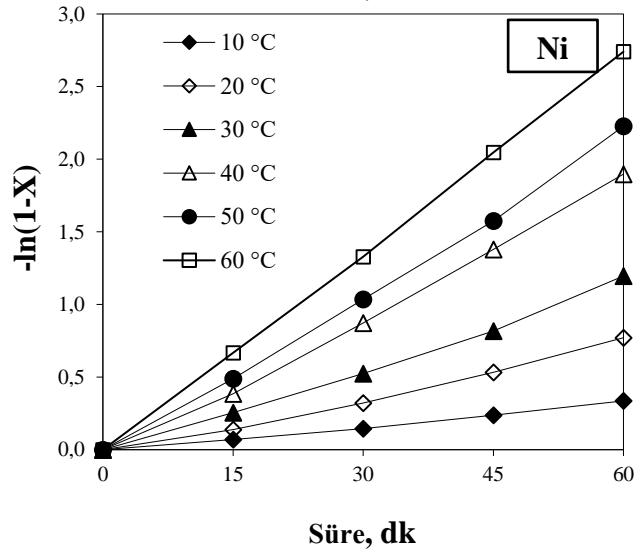
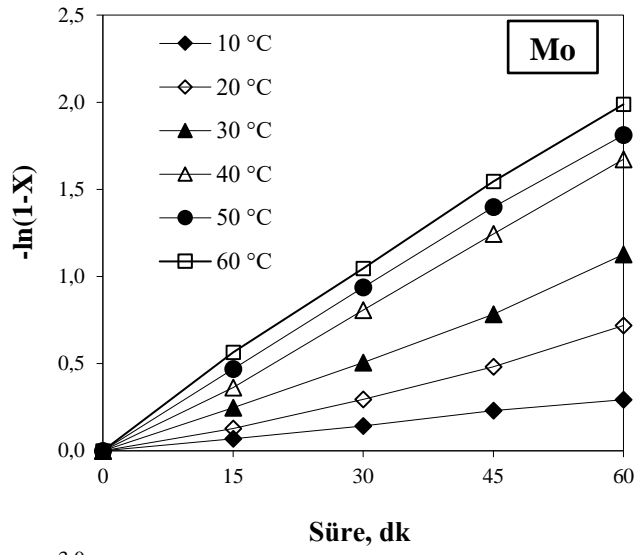
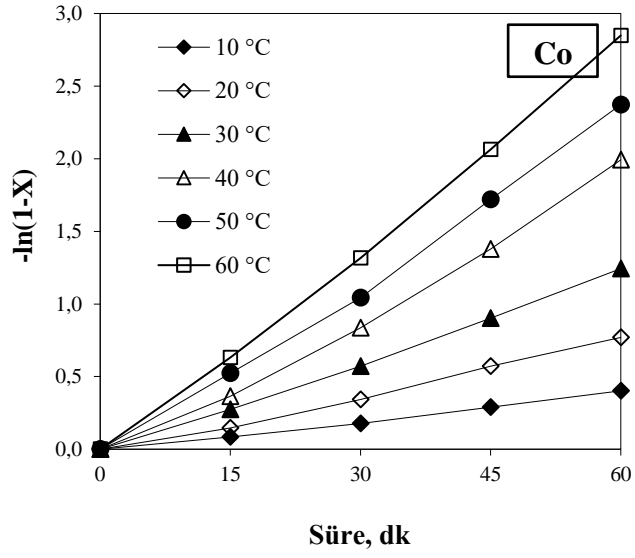
$$\text{Molibden için } \ln(1-X) = 10.799 \cdot [(C)^{0.7673} \cdot (D)^{-0.5489} \cdot (K/S)^{1.4435} \cdot (R)^{0.5917} \cdot \exp^{(-1916.6/T)}] \quad (89)$$

$$\text{Nikel için } \ln(1-X) = 11.424 \cdot [(C)^{0.8749} \cdot (D)^{-0.5719} \cdot (K/S)^{1.3243} \cdot (R)^{0.6988} \cdot \exp^{(-2027.1/T)}] \quad (90)$$

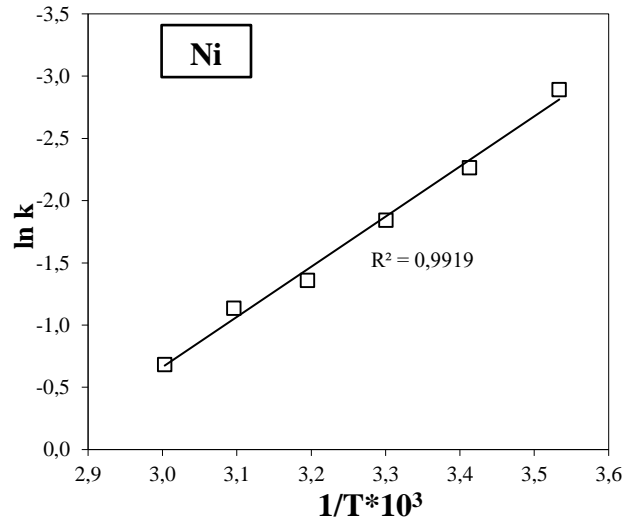
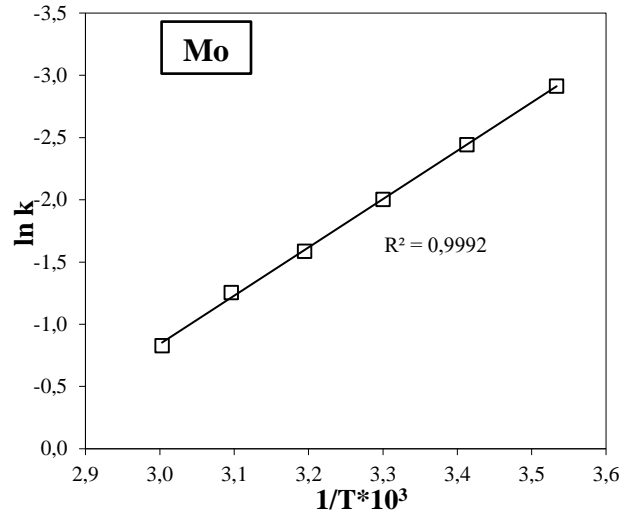
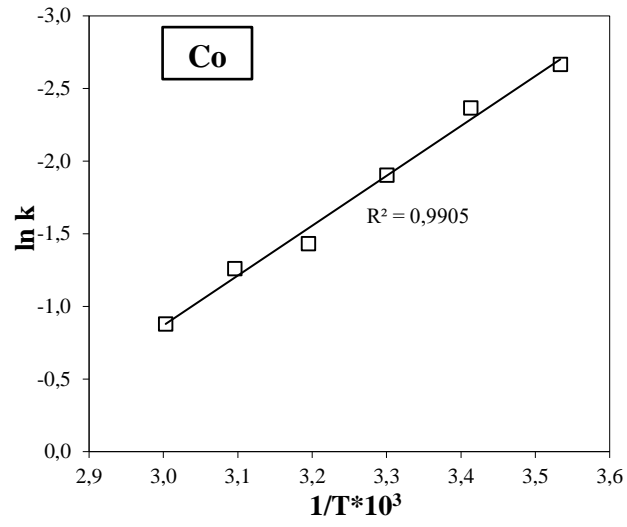


Tablo 4.5: Kullanılan farklı liç sıcaklıklarına karşılık gelen değerler

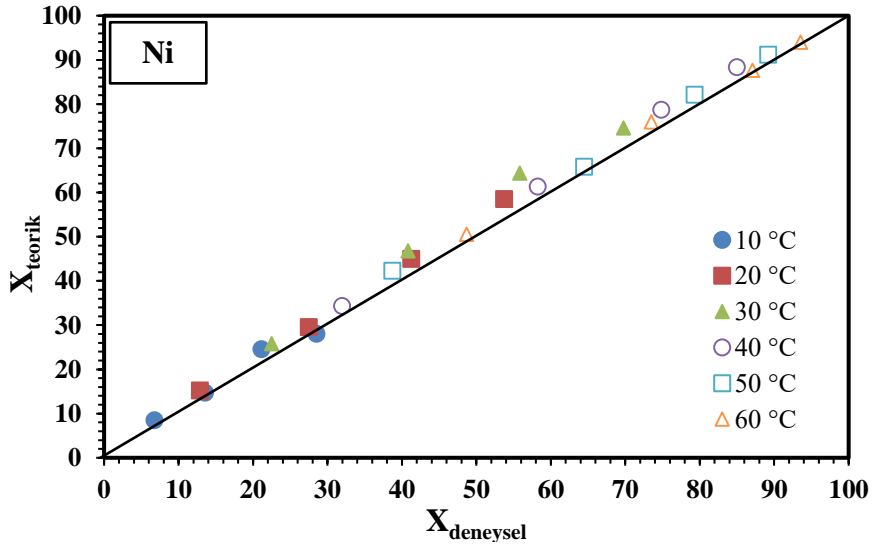
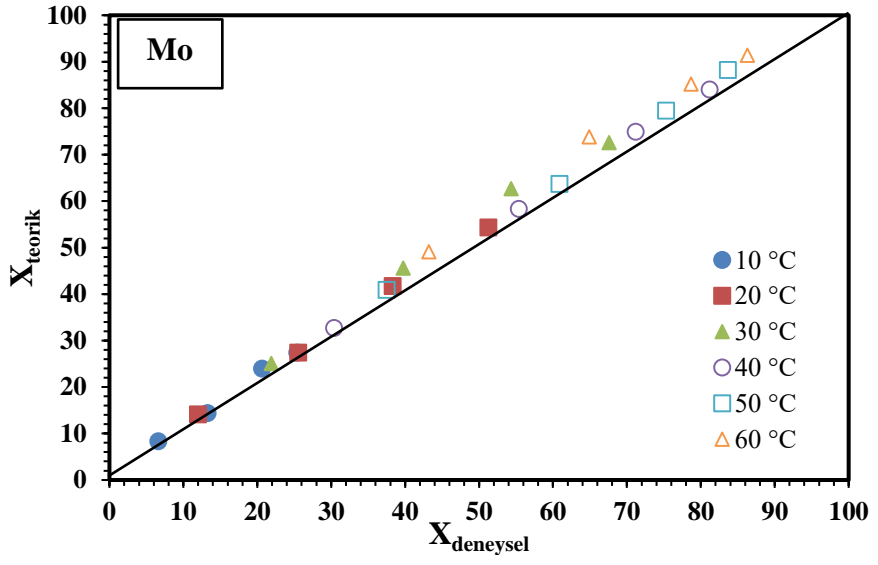
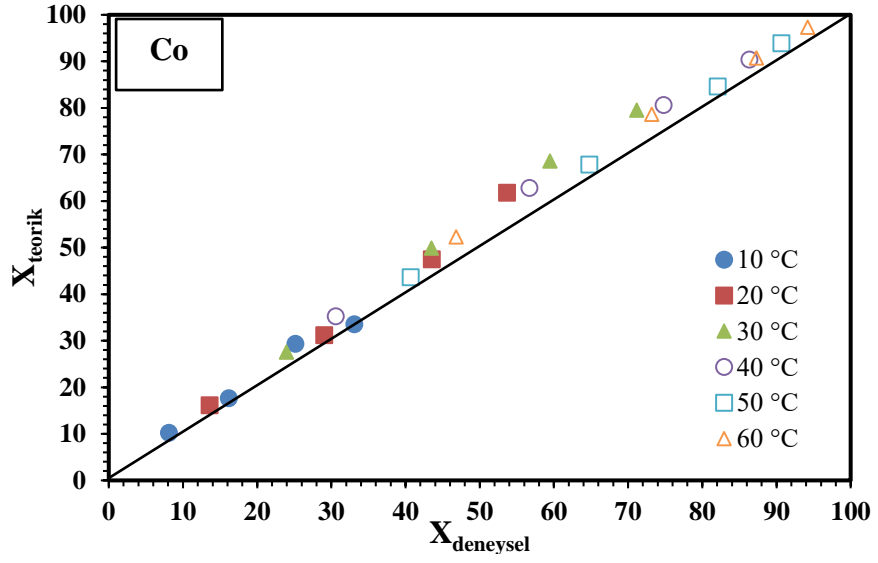
Sıcaklık (°C)	t, dak	Co					Mo					Ni				
		-ln(1-X)	k	R <sup>2</sup>	1/T ×10 <sup>3</sup>	ln(k)	-ln(1-X)	k	R <sup>2</sup>	1/T ×10 <sup>3</sup>	ln(k)	-ln(1-X)	k	R <sup>2</sup>	1/T ×10 <sup>3</sup>	ln(k)
10	15	0.084	0.0695	0.9956	3.5336	-2.67	0.069	0.0544	0.9975	3.5336	-2.91	0.070	0.0555	0.9945	3.5336	-2.89
	30	0.177					0.142					0.146				
	45	0.290					0.231					0.237				
	60	0.402					0.293					0.336				
20	15	0.146	0.0939	0.9948	3.4130	-2.37	0.128	0.0870	0.9898	3.4130	-2.44	0.138	0.1037	0.9901	3.4130	-2.27
	30	0.343					0.295					0.322				
	45	0.572					0.483					0.532				
	60	0.770					0.719					0.771				
30	15	0.274	0.1491	0.9979	3.3003	-1.90	0.247	0.1349	0.9956	3.3003	-2.00	0.255	0.1584	0.9934	3.3003	-1.84
	30	0.571					0.507					0.525				
	45	0.903					0.784					0.817				
	60	1.243					1.127					1.196				
40	15	0.365	0.2388	0.9909	3.1949	-1.43	0.362	0.2045	0.9989	3.1949	-1.59	0.385	0.2565	0.9971	3.1949	-1.36
	30	0.837					0.807					0.873				
	45	1.378					1.245					1.380				
	60	1.992					1.672					1.898				
50	15	0.523	0.2839	0.996	3.0960	-1.26	0.470	0.2849	0.9994	3.0960	-1.26	0.490	0.3208	0.9974	3.0960	-1.14
	30	1.043					0.938					1.036				
	45	1.720					1.398					1.575				
	60	2.373					1.811					2.227				
60	15	0.632	0.4159	0.9981	3.0030	-0.88	0.566	0.4372	0.9983	3.0030	-0.83	0.667	0.5041	0.9997	3.0030	-0.68
	30	1.317					1.047					1.328				
	45	2.064					1.546					2.048				
	60	2.849					1.988					2.740				



Şekil 4.21: Farklı reaksiyon sıcaklıklarında  $t - \ln(1-X)$  grafiğinden hesaplanan değerler



Şekil 4.22:  $1/T$ 'nin  $\ln k$  ile değişimi



Şekil 4.23: Farklı reaksiyon sıcaklıkları için metallerin teorik ve deneysel ekstraksiyon değerleri arasındaki ilişki

Her bir metal için hesaplanan bu değerler prosese ait genel denklemde yerine yazıldığında prosesin çözünme kinetiği aşağıdaki matematiksel bir eşitlikle ifade edilebilir.

$$t/t^* = 1 - 3(1 - x)^{(2/3)} + 2(1 - x) = 1.127 \times 10^{-4} [(C_A)^{1.068} (D)^{-0.929} (K/S)^{-0.850} (R)^{0.185} \exp(-6462.6/T)] t \quad (91)$$

Bu eşitlikte C, D, R, (K/S) ve T'nin birimleri sırasıyla mol/m<sup>3</sup>, μm, devir/dakika, g/ml ve °C'dir.

## BÖLÜM 5

### SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Kompleksleştirici reaktif olarak EDTA varlığında kullanılmış HDS katalizöründen Mo, Co, Ni ve Al metallerinin çözünme davranışına yönelik yapılan deneysel ve kinetik çalışmaların sonuçlarını sırasıyla aşağıdaki şekilde sıralamak mümkündür:

Kavurma ön işleminde kavurma sıcaklığı ve kavurma süresinin artışına bağlı olarak metallerin ekstraksiyon değerlerinde artışın meydana geldiği görülmüştür. En yüksek metal çözünme oranlarına (Mo:%72.07, Al:15.91, Co:81.46 ve Ni:%75.36) 600°C'de 180 dakika kavurma ön işlemi uygulanan toz numunelerde ulaşılmıştır.

Partikül boyutu küçüldükçe metallerin liç veriminde artış gözlenmiştir. Partikül boyutunun 150 µm'den 30 µm'ye azalması sonucunda Mo, Al, Co ve Ni metallerinin ekstraksiyon oranları sırasıyla %12.63, %2.63, %16.35 ve %15.89'dan %76.71, %16.70, %77.86 ve %78.55'e yükselmiştir.

0.15 M EDTA konsantrasyonunda Mo, Al, Co ve Ni'in çözeltiliye geçme oranları sırasıyla %83.26, %18.63, %89.13 ve %87.60 olarak bulunmuştur. Daha yüksek EDTA konsantrasyonlarında ise çözeltiliye geçen metal miktarlarında önemli oranda bir artış meydana gelmemiştir (Mo:%89.57, Al:19.54, Co:95.27 ve Ni:%92.13).

Liç sıcaklık ve süresinde meydana gelen artışın metal ekstraksiyon verimlerini de arttırdığı, 40°C liç sıcaklığı ve 60 dakika liç süresi sonunda Mo, Al, Co ve Ni metallerine ait çözünme oranlarının sırasıyla %81.22, %19.68, %86.35 ve %85 olduğu belirlenmiştir.

Karıştırma hızının 50 rpm'den 300 rpm'ye yükseltilmesiyle Mo (%90.22), Al (%19.98), Co (%96.71) ve Ni (%95.31) metallerine ait ekstraksiyon verimlerinin artırdığı, 300 rpm'den daha yüksek karıştırma hızlarında çözünme oranlarında önemli bir değişim olmadığı ve 300 rpm karıştırma hızının çözeltili ortamındaki katı partiküllerin çözücüyle teması için yeterli olduğu tespit edilmiştir.

Prosesle ait termodinamik verilere göre; Co, Mo ve Ni'in aktivasyon enerji değerleri ( $E_a$ )

sırasıyla 14.36 kJ/mol, 16.85 kJ/mol ve 15.93 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Diğer taraftan, liç kinetiğinin birinci derece yalancı homojen reaksiyon kinetik modeline uyduğu ve metallerin çözünme reaksiyonlarının difüzyon basamağı tarafından kontrol edildiği belirlenmiştir. Deney parametrelerinin bir fonksiyonu olarak prosese ait kinetik eşitlik aşağıdaki şekilde elde edildi.

$$\ln(1 - x) = 1.217 \times 10^{-4} [(C_A)^{1.068} (D)^{-0.929} (K/S)^{-0.850} (R)^{0.185} \exp(-6462.6/T)] t$$

(92)

Sonuçlar, hem petrokimya endüstrisinin katı atık yükünün azaltılması hem de EDTA kullanılarak kullanılmış katalizörden metallerin etkin bir şekilde geri kazanımı açısından yeni bir yaklaşım sunmaktadır.

Öneri olarak, EDTA veya farklı kompleks yapıcı reaktifler kullanılarak çeşitli kullanılmış endüstriyel metallerin ekstraksiyon şartları incelenebilir.

Ekstraksiyon işlemlerinde kullanılan EDTA geri kazanılıp tekrar liç işlemlerinde kullanılabilir.

## KAYNAKLAR

- Ackley, M. W., Rege, S. U., & Saxena, H. (2003). Application of natural zeolites in the purification and separation of gases. *Microporous and Mesoporous Materials*, 61(1–3), 25–42.
- Adachi, M., Contescu, C., & Schwarz, J. A. (1996). Catalyst Preparation Variables That Affect the Creation of Active Sites for HDS on Co/Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Catalytic Materials. *Journal of Catalysis*, 162(1), 66–75.
- Ağaçayak, T. (2008). Karaçam (Eskişehir) lateritik nikel cevherinin fiziksel ve kimyasal yöntemlerle zenginleştirilmesi. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Altav, Y. (1993). Bigadiç klinoptiloliti ile CO, H<sub>2</sub>S ve SO<sub>2</sub> gazlarının adsorpsiyonu.
- Arslanoğlu, H., & Altundoğan, H. S. (2013). Yüksek basınç reaktör sisteminde küre kalkopirit konsantresinden metallerin ekstraksiyonu üzerine bir araştırma. *Sakarya University Journal of Science*, 17(3), 447–455.
- Arslanoğlu, H., & Yaraş, A. (2019). Recovery of precious metals from spent Mo–Co–Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in organic acid medium: Process optimization and kinetic studies. *Petroleum Science and Technology*, 1–13.
- Atımtay, A. T. (1992). Desulfurization of Coal Gas at High Temperatures with Regenerable Sorbents. In *Clean Utilization of Coal* (pp. 221–237). Springer.
- Auty, R. (2002). *Sustaining development in mineral economies: the resource curse thesis*. Routledge.
- Bakker, M. L., Nikolic, S., & Mackey, P. J. (2011). ISASMELT™ TSL–Applications for nickel. *Minerals Engineering*, 24(7), 610–619.
- 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.
- Barik, S. P., Park, K.-H., Parhi, P. K., & Park, J. T. (2012). Direct leaching of molybdenum and cobalt from spent hydrodesulphurization catalyst with sulphuric acid. *Hydrometallurgy*, 111, 46–51.
- Barik, S. P., Park, K.-H., Parhi, P. K., Park, J. T., & Nam, C. W. (2012). Extraction of metal values from waste spent petroleum catalyst using acidic solutions. *Separation and Purification Technology*, 101, 85–90.
- Baş, A. D., Yazar, E. Y., & Celep, O. (2008). Geçmişten Günümüze Hidrometalurji Çeviri. *MT Bilimsel*, (5), 39–50.
- Bor, F. Y. (1989). *Ekstraktif metalürji prensipleri*. İTÜ.
- Butt, C. R. M. (2007). Nickel laterites: characteristics, classification and processing options. In *MINERALS EXPLORATION SEMINAR* (p. 10). Citeseer.



- Buyukakinci, E. (2008). Extraction of nickel from lateritic ores. *Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi*.
- Canbazoglu, M. (1986). Hidrometalurji. *TMMOB Maden Müh. Odası, Madencilik*, 39–52.
- Canbazoglu, M., & Girgin, G. (2001). Cevher Hazırlama El Kitabı. *İTÜ Yayınları, 1*, 18.
- Carberry, J. J. (2001). *Chemical and catalytic reaction engineering*. Courier Corporation.
- Çelik, O. H. (2015). Alüminyum Siyah Curuflarındaki Alüminyumun Ve Bileşiklerinin Hidro Ve Pirometalurjik Yöntemler İle Geri Kazanılması. Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Chauhan, G., Pant, K. K., & Nigam, K. D. P. (2013). Metal recovery from hydroprocessing spent catalyst: a green chemical engineering approach. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(47), 16724–16736.
- Chauhan, G., Pant, K. K., & Nigam, K. D. P. (2015). Conceptual mechanism and kinetic studies of chelating agent assisted metal extraction process from spent catalyst. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 27, 373–383.
- Chin, R. L., & Hercules, D. M. (1982). Surface spectroscopic characterization of cobalt-alumina catalysts. *The Journal of Physical Chemistry*, 86(3), 360–367.
- Crundwell, F., Moats, M., & Ramachandran, V. (2011). *Extractive metallurgy of nickel, cobalt and platinum group metals*. Elsevier.
- Ediz, Ç. (2012). Alüminyumun geri dönüşüm süreci ve süreçte kullanılan malzemelerin alüminyum bileşenlerine etkileri.
- Ekmekyapar, A., Oya, R., & Künkül, A. (2003). Dissolution kinetics of an oxidized copper ore in ammonium chloride solution. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 17(4), 261–266.
- El-Okazy, M. A., Zewail, T. M., & Farag, H. A.-M. (2018). Recovery of copper from spent catalyst using acid leaching followed by electrodeposition on square rotating cylinder. *Alexandria Engineering Journal*, 57(4), 3117–3126.
- Forward, F. A., & Peters, E. (1985). Leaching principles. *SME Mineral Processing Handbook*, 2, 13.
- Furimsky, E. (1996). Spent refinery catalysts: environment, safety and utilization. *Catalysis Today*, 30(4), 223–286.
- Goel, S., Pant, K. K., & Nigam, K. D. P. (2009). Extraction of nickel from spent catalyst using fresh and recovered EDTA. *Journal of Hazardous Materials*, 171(1–3), 253–261.
- Goto, M., Roy, B. C., & Hirose, T. (1996). Shrinking-core leaching model for supercritical-fluid extraction. *The Journal of Supercritical Fluids*, 9(2), 128–133.
- Habashi, F. (1978). *Chalcopyrite: Its chemistry and metallurgy*. McGraw-Hill New York.

- Habashi, F. (1997). Handbook of extractive metallurgy, volume. WILEY-VCH, Federal republic of Germany.
- Hayes, R. E., & Mmbaga, J. P. (2012). *Introduction to chemical reactor analysis*. CRC Press.
- Hill, C. G. (1977). *An introduction to chemical engineering kinetics & reactor design*. Рипол Классик.
- Huang, S., Zhao, Z., Chen, X., & Li, F. (2014). Alkali extraction of valuable metals from spent Mo–Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 46, 109–116.
- Ilhan, S. (2017). Leaching of Spent Ni–Mo Hydrodesulphurization (HDS) Catalyst in Oxalic Acid Solutions. In *Proceedings of the 3rd Pan American Materials Congress* (pp. 557–564). Springer.
- İzgi, N. (2011). Alüminyumun geri dönüştürülmesi ve özelliklerinin geliştirilmesi. Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Karahan, S. (1978). Bakır hidrometalurjisi ve flotasyonu. *TMMOB Maden Mühendisleri Odası, Metalurji Mühendisleri Odası, Şafak Matbası*.
- Kartun, A. (2016). Atık Fe-mo-co Ferro Alaşımının Liç Kinetiği Ve Ürün Kazanımı. Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Kingman, S. W., Jackson, K., Cumbane, A., Bradshaw, S. M., Rowson, N. A., & Greenwood, R. (2004). Recent developments in microwave-assisted comminution. *International Journal of Mineral Processing*, 74(1–4), 71–83.
- KUBAŞ, A., & SARAL, M. (n.d.). Alüminyum Sektör Analizi.
- Levenspiel, O. (1972). Experimental search for a simple rate equation to describe deactivating porous catalyst particles. *Journal of Catalysis*, 25(2), 265–272.
- Lewis, A. E., Braun, R. L., & Higgins, G. H. (1972). *NUCLEAR CHEMICAL MINING OF PRIMARY COPPER SULFIDES*. California Univ., Livermore. Lawrence Livermore Lab.
- Liddell, Kn. C. (2005). Shrinking core models in hydrometallurgy: What students are not being told about the pseudo-steady approximation. *Hydrometallurgy*, 79(1–2), 62–68.
- Liu, Q., Wang, W.-Q., Yang, Y., Liu, X.-G., & Xu, S.-M. (2019). Recovery and regeneration of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with a high specific surface area from spent hydrodesulfurization catalyst CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Rare Metals*, 38(1), 1–13.
- Malenga, E. N., Mulaba-Bafubiandi, A. F., & Nheta, W. (2015). Alkaline leaching of nickel bearing ammonium jarosite precipitate using KOH, NaOH and NH<sub>4</sub>OH in the presence of EDTA and Na<sub>2</sub>S. *Hydrometallurgy*, 155, 69–78.
- Marafi, M., & Rana, M. S. (2017). Refining waste spent hydroprocessing catalyst and their

- metal recovery. *International Journal of Energy and Environmental Engineering*, 11(10), 979–983.
- MARAFI, M., & RANA, M. S. (2019). ROLE OF EDTA ON METAL REMOVAL FROM REFINERY WASTE CATALYSTS. *WIT Transactions on Ecology and the Environment*, 231, 137–147.
- Marcilly, C. (2003). Present status and future trends in catalysis for refining and petrochemicals. *Journal of Catalysis*, 216(1–2), 47–62.
- Martell, A. E., Smith, R. M., & Motekaitis, R. J. (2004). Critically selected stability constants of metal complexes. *NIST Standard Reference Database*, 46.
- Martins, J. I. (2003). Leaching of synthetic scheelite by nitric acid without the formation of tungstic acid. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42(21), 5031–5036.
- Meng, X., & Han, K. N. (1996). The principles and applications of ammonia leaching of metals—a review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 16(1), 23–61.
- Mohammadi, Z., Shalavi, S., & Jafarzadeh, H. (2013). Ethylenediaminetetraacetic acid in endodontics. *European Journal of Dentistry*, 7(Suppl 1), S135.
- Mular, A. L. (1982). *Mining and mineral processing equipment costs and preliminary capital cost estimations*. Canadian Institute of Mining and Metallurgy Montreal.
- Nowack, B. (2002). Environmental chemistry of aminopolycarboxylate chelating agents. *Environmental Science & Technology*, 36(19), 4009–4016.
- Pankow, J. F. (2018). *Aquatic chemistry concepts*. CRC Press.
- Park, K.-H., Mohapatra, D., Reddy, B. R., & Nam, C.-W. (2007). A study on the oxidative ammonia/ammonium sulphate leaching of a complex (Cu–Ni–Co–Fe) matte. *Hydrometallurgy*, 86(3–4), 164–171.
- 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(2–4), 261–265.
- Pehlke, R. D. (1973). Unit processes of extractive metallurgy. *American Elsevier Publishing Co., New York*. 1973, 396.
- 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.
- Polettini, A., Pomi, R., Rolle, E., Ceremigna, D., De Propriis, L., Gabellini, M., & Tornato, A. (2006). A kinetic study of chelant-assisted remediation of contaminated dredged sediment. *Journal of Hazardous Materials*, 137(3), 1458–1465.
- Prins, R., De Beer, V. H. J., & Somorjai, G. A. (1989). Structure and function of the catalyst and the promoter in Co—Mo hydrodesulfurization catalysts. *Catalysis*

*Reviews—Science and Engineering*, 31(1–2), 1–41.

- Recycling, A. (2008). A Key Sustainability Element for the Primary Produces and The Alcoa Commitment/Greg Wittbecker–Alcoa. *Metal Bulletin*, 23.
- Ross, G. J. (1967). Kinetics of acid dissolution of an orthochlorite mineral. *Canadian Journal of Chemistry*, 45(24), 3031–3034.
- Satterfield, C. N. (1980). *Heterogeneous catalysis in practice* (Vol. 416). McGraw-Hill New York.
- Sauvage Gabriel, F. (2008). Overview The Future demand of Ferronickel Market. In *The Euronickel Conference, Moskova*.
- Sitesi, İ. (n.d.-a). Cobalt Development Institute. Retrieved from [www.thecdi.com](http://www.thecdi.com)
- Sitesi, İ. (n.d.-b). International Molybdenum Association. Retrieved from [www.imoa.info](http://www.imoa.info)
- Sitesi, İ. (n.d.-c). Mineral Information Institute. Retrieved from [www.mii.org](http://www.mii.org)
- Sohn, H. Y. (1979). Fundamentals of the kinetics of heterogeneous reaction systems in extractive metallurgy. In *Rate processes of extractive metallurgy* (pp. 1–51). Springer.
- Totten, G. E., & MacKenzie, D. S. (2003). *Handbook of Aluminum: Vol. 1: Physical Metallurgy and Processes* (Vol. 1). CRC press.
- Treybal, R. E. (1981). Mass transfer operations. McGrawHill Book Co. Singapore.
- TÜRKMEN, Y. (2011). Sülfürlü bakır flotasyon konsantrelerinden hidrometalurjik yöntemlerle bakır kazanımının araştırılması. DEÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- 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.
- Vasudevan, P. T., & Fierro, J. L. G. (1996). A review of deep hydrodesulfurization catalysis. *Catalysis Reviews*, 38(2), 161–188.
- Wadsworth, M. E., & Miller, J. D. (1979). Hydrometallurgical processes. In *Rate processes of extractive metallurgy* (pp. 133–244). Springer.
- Wang, M.-M., Zhang, C.-C., & Zhang, F.-S. (2016). An environmental benign process for cobalt and lithium recovery from spent lithium-ion batteries by mechanochemical approach. *Waste Management*, 51, 239–244.
- Weiss, N. L. (1985). SME mineral processing handbook.
- Wen, C. Y. (1968). Noncatalytic heterogeneous solid-fluid reaction models. *Industrial & Engineering Chemistry*, 60(9), 34–54.
- Wills, B. A., & Finch, J. (2015). *Wills' mineral processing technology: an introduction to*

*the practical aspects of ore treatment and mineral recovery.* Butterworth-Heinemann.

Xinfang, J. (2008). Ferro-nickel/NPI Production from Laterite Nickel Ore in China”. *Tsinghsan Holding Group, Wwww. Insg. Org/Presents/Mr\_Xinfang\_Oct08. Pdf.*

Y., E. E. ve S. (1984). Temel Universite Kimyası. *Hacettepe- Taş Kitapçılık Ltd. Sti, Cilt 1.*

Yip, T. C. M., Tsang, D. C. W., & Lo, I. M. C. (2010). Interactions of chelating agents with Pb-goethite at the solid–liquid interface: Pb extraction and re-adsorption. *Chemosphere, 81*(3), 415–421.

Zhang, C., Wang, S., Cao, Z., & Zhong, H. (2018). Kinetics and mechanism of one-step reductive leaching of manganese oxide ores by EDTA/EDTA-2Na. *Physicochemical Problems of Mineral Processing, 54*, 858–867.

Zhang, J., Yang, C., Chen, Y., & Wang, C. (2019). Efficient Phase Transformation of  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  to  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  in Spent Hydrodesulphurization Catalyst by Microwave Roasting Method. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Developme*

## BİBLİYOGRAFYA

- Ackley, M. W., Rege, S. U., & Saxena, H. (2003). Application of natural zeolites in the purification and separation of gases. *Microporous and Mesoporous Materials*, 61(1–3), 25–42.
- Adachi, M., Contescu, C., & Schwarz, J. A. (1996). Catalyst Preparation Variables That Affect the Creation of Active Sites for HDS on Co/Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Catalytic Materials. *Journal of Catalysis*, 162(1), 66–75.
- Ağaçayak, T. (2008). Karaçam (Eskişehir) lateritik nikel cevherinin fiziksel ve kimyasal yöntemlerle zenginleştirilmesi. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Altav, Y. (1993). Bigadiç klinoptiloliti ile CO, H<sub>2</sub>S ve SO<sub>2</sub> gazlarının adsorpsiyonu.
- Arslanoğlu, H., & Altundoğan, H. S. (2013). Yüksek basınç reaktör sisteminde küre kalkopirit konsantresinden metallerin ekstraksiyonu üzerine bir araştırma. *Sakarya University Journal of Science*, 17(3), 447–455.
- 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.
- Barik, S. P., Park, K.-H., Parhi, P. K., & Park, J. T. (2012). Direct leaching of molybdenum and cobalt from spent hydrodesulphurization catalyst with sulphuric acid. *Hydrometallurgy*, 111, 46–51.

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Orhon ALPASLAN  
Doğum Yeri ve Tarihi : Niğde, 17.08.1994

### Eğitim Durumu

Lisans Öğrenimi : Bartın Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü (2012-2016)  
Yüksek Lisans Öğrenimi : Bartın Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı (2016-2019)  
Bildiği Yabancı Diller : İngilizce(İyi),Çekçe(Temel)  
Bilimsel Faaliyet : Orhon ALPASLAN, Ali YARAŞ , Hasan ARSLANOĞLU, Komplexleştirici kullanılarak hidrodesulfürizasyon atık katalizöründen Mo,Co, Ni ve Al metallerinin seçimli liçi, kavurma süresi ve sıcaklığın etkisi  
Bartın Üniversitesi Mühendislik ve Teknoloji Bilimleri Dergisi (MÜTEB) 2019

### İletişim

E-Posta Adresi : alpaslanorhon@gmail.com

Tarih : 01/11/2019 (Tez Savunma Tarihi)