

BİTKİSEL YAĞ HİDROJENASYON KATALİZÖRÜ ATIKLARININ EMAYE ÜRETİMİNDE KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Yasemin ÖZ, İ. Ayhan ŞENGİL

Özet - Bugüne kadar yağ sertleştirilmesinde en yaygın kullanılan katalizörler nikel katalizörler olmuştur. Kullanılmış nikel katalizör atığının bir takım kimyasal işlemlerden sonra emaye üretiminde kullanılan fritlerde kullanılabilirliği araştırılmaya çalışılmıştır. Bu şekilde nikelin mümkün olduğu kadar geri kazanılması ile ekonomik açıdan yarar sağlanması ve atıkların çevreyi kirletmemesi amaçlanmıştır. Kimyasal analiz verilerinden atığın nikelce zengin olduğu ayrıca kızılgeçir (diatomit), ağartma toprağı, yağ ve bir takım safsızlıklar içerdiği tesbit edilmiştir. Bu atığın kimyasal analiz verilerinden faydalanılarak fritleştirilmiş bir emaye bileşimi hazırlayıp çelik saca uygulandığında, atığın bir takım kimyasal işlemlerden sonra kullanıldığında emaye tabakası üzerinde oluşabilecek etkileri incelenmeye çalışılmıştır.

Anahtar Kelimeler – Nikel katalizör atığı, frit, sac, emaye

Abstract - Nickel catalysts are the most commonly used catalysts that harden oil up to now. After some chemical processes, it is tried to research into the usability of the wastes of used nickel catalyst that can be applied on frits used in producing nickel. The main goal of this is to recycle nickel as much as possible and provide some profits from economic viewpoint and also this doesn't let the wastes contaminate the environment. The data of chemical analysis shows that the wastes are rich in nickel. In addition They are realized to have diatomit, oil and some impurities. Preparing fritted enamel compound under the light of the data chemical analysis, it was applied on steel sheet and the waste being used after some chemical processes, it's effects on enamel sheet were researched.

Keywords – a waste of a nickel catalyst, frit, sheet, enamel.

Sakarya Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü 54100
Sakarya - Türkiye. (e-mail: yaseminoz2001@hotmail.com,
ayhansengil@hotmail.com)

I. GİRİŞ

RAL 529'a göre emayenin tanımı şöyle: "Ergimeler veya cam harmanları (frit) vasıtasıyla meydana getirilen, özellikle cama benzeyen, katılaşan anorganik bir kütle olan, bir veya birkaç tabaka olarak metalik iş parçası üstüne ergitilerek kaplanabilen oksidik terkiptir" [1].

Lak ve plastik maddeye nispetle emaye, metallerin yüzey korumasında gerçek bir anlam kazanmıştır. Buna rağmen birçok yüzey korumasında metotlarından emayeleme iddialı imalatta kalite uygunluğu açısından en ön sırada yer aldığı unutulamaz [1].

Emaye, organik yüzey kaplamaların da özelliği olan sertlik, sıcaklığa dayanma, kimyasal dayanıklılık gibi özellikleri taşır [1].

Emayeleme üstünlüğü sıcaklığa dayanım, aşınmaya dayanım, sertlik hatta kimyasal dayanımda kendini gösterir. Şekil vermeye bağlılık yüzünden belli tehditler kullanıma tesir eder. O halde emayenin tamamıyla film teşkil eden anorganik plastik madde olduğu söylenebilir. Duruma göre kullanım maksadına en iyi uyan plastik maddenin tercih edilmesiyle metal üstüne organik kaplamalara nispetle ehemmiyeti azalır [1].

Co, Ni, Mo oksitleri gibi bileşikler astar emaye ile sac arasında istenilen kalitede bir yapışma sağlarlar. Emaye fritindeki gerekli oksitler ve miktarları; (0.5-1.0) % Co ve Ni oksitleri, %3.0 MoO₃'dür [2].

Hidrojenasyon işleminde kullanılan katalizörlerin büyük bir kısmı metal ve metal oksitlerden meydana gelen katı maddelerdir. Bunlardan nikel katalizörler nikel oksit, nikel hidroksit, nikel karbonat, nikel formiyat ve Ni- Al alaşımının nikel indirgenmesiyle hazırlanırlar. Bu tip katalizörlerde nikel miktarı yaklaşık %20 kadardır. Kullanılmış nikel katalizörün ana bileşeni olan çözünmeyen yağ ve asitler en fazla % 94 civarına çıkmaktadır. Metalik nikel miktarı ise % 4-18 oranları arasında değişir. Atık katalizör içindeki silis, demir ve alüminyum gibi metalik safsızlıklar, fosfor ve kükürt gibi katalizör zehirleri uzaklaştırılır. Ancak, nikelli atıkların biriktirilmesinin yarattığı çevresel tehlike ve önemli miktardaki nikel kaybı ciddi sorunlar doğurur [3].

Literatürde nikelin kullanılmış katalizörden ayrılması için organik ya da anorganik asitler kullanılmıştır. Kullanılan organik asitler formik asit ve asetik asit, kullanılan anorganik asitler hidroklorik asit, nitrik asit ve sülfürik asittir. Bunlar ekonomik ve endüstriyel açıdan fazla çekici prosesler değildir. Organik asitlerle nikelin geri kazanımında elde edilen sonuçlar optimal değildir. Aşırı korozyon, safsızlıklar ve kullanım problemleri sebebiyle anorganik asitlerin derişik çözeltileri yerine , seyreltik anorganik asit çözeltileri ve bu asitlerin karışımları kullanılarak kısa süreli bir liçing işlemi ile katalizörden mümkün olduğunca fazla miktarda nikelin geri kazanılması amaçlanmıştır[3].

Yağ sanayiinde hidrojenasyon işlemi yaygın olarak uygulanmaktadır. Bitkisel yağların hidrojenasyonu katalizörün var olduğu bir ortamda gerçekleşir. Bugüne kadar yağ sertleştirilmesinde en yaygın kullanılan katalizörler nikel katalizörler olmuştur. Bu çalışmada kullanılmış Gur-nikel katalizör atığının bir takım kimyasal işlemlerden sonra emaye üretiminde kullanılan fritlerde kullanılabilirliği araştırılmaya çalışılmıştır. Bu şekilde nikelin mümkün olduğu kadar geri kazanılması ile ekonomik açıdan yarar sağlanması ve atıkların çevreyi kirletmemesi amaçlanmıştır.

II. MATERYAL VE METOD

II.1. Materyal Temini ve Çalışmalar İçin Hazırlanması

Nikel katalizör atığı mikserde öğütülerek inceltirilmiştir. Etüvde 110 °C'de 2 saat kurutulduğunda nem oranının %0.5 olduğu hesaplanmıştır.

Nikel katalizör atığı belli bir süre mikserde öğütülerek çalışmalarda kullanıma hazır hale getirilmiştir. Nikel katalizör atığı içindeki yağ ekstraksiyon ile ayrıldıktan sonra frit denemesi yapıldığında olumlu sonuç alınmıştır.

II.2. Gur- Nikel Katalizör Atığının Kimyasal Analizi

Nikel katalizör atığının kimyasal analizi atığı temin ettiğimiz firma tarafından bize gönderilmiştir. Ayrıca Gizem Frit A.Ş. tarafından numune gönderilerek Japonya'da bir firmaya kimyasal analizi yaptırılmıştır.

II.3. Gur Nikel Katalizör Atığı Kullanılarak Frit ve Emaye Üretimi

Denemeler için kullanılan nikel katalizör atığı 110 °C'de 2saat kurutulup homojen bir şekilde öğütüldükten sonra kullanıldı. Yağın ekstraksiyonu için yoğunluğu 0.78 g/cm³ olan %99.5 saflıkta isopropil alkol (2 propanol) kullanıldı. Nikel katalizör atığı kaynama noktası 81.8 – 82.8 °C olan isopropil alkol (2 propanol) ile sokslet

aparatında belirli bir süre geri soğutucu altında kaynatıldı.

İçinde bulunan yağ miktarı ekstrakte edilen nikel katalizör atığı içerisinde %Ni miktarı hesaplanarak mevcut astar frit reçetesinde denendi. Karşılaştırmak olarak sonuçlar incelendi.

Mevcut yumuşak astar frit reçetesine göre tartılan hammaddeler iyice karıştırılarak Gizem Frit A.Ş. araştırma laboratuvarında bulunan döner fırında (LPG bekinin oksijen alevi ile) 1100 °C'de ergitilmiştir. Ergimenin kontrolü ip çekme denemesi ile sağlanmış ve ergiyik kararlı hale geldiğinde soğuk su içerisine ağır ağır dökülerek küçük cam sırcaları halinde frit elde edilmiştir.

Elde edilen fritten 100 gr tartılmış ve değirmen ilavesi olarak

0.150	Boraks
0.150	Sodyum Nitrit
7	Kil
10	Kuarts
50 gr	Su

katılarak elde edilen karışımı bilyalı değirmende öğütülmüştür (6 dakika). Elde edilen emaye daldırma yöntemiyle banyo yapılmış çelik saca homojen kalınlıkta çekilmiştir. (120-150 mikron). Etüvde kurutulduktan sonra 800 °C'de 4 dakika kül fırınında pişirilmiştir.

Elde edilen emaye plakaların yüzeyi ve yapışması karşılaştırmalı olarak gözlenmiştir Her iki denemede de yüzey iyi ve yapışma hemen hemen aynı şekilde gerçekleşmiştir. Sonuçta katalizör atığı kullanılarak yüzeyi ve yapışması iyi astar emaye elde edilmiştir.

Tablo.1. Yumuşak astar emaye fritinin mevcut reçetesi

BİLEŞİK		%
Borakspentahidrat	Na ₂ B ₄ O ₇ ·5H ₂ O	33.023
Kuarts	SiO ₂	18.730
Feldspat	K ₂ O·Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂	13.006
Soda (Sodyum Karbonat)	Na ₂ CO ₃	15.844
Kalsiyum Florür	CaF ₂	12.175
Potasyum Nitrat	KNO ₃	0.934
Nikel Oksit	NiO	0.517
Mangan Dioksit	MnO ₂	0.617
Kobalt Oksit	CoO	0.146
Bakır (II) Oksit	CuO	0.249
Demir (III) Oksit	Fe ₂ O ₃	0.415
DAP (Diamonyum Fosfat)	(NH ₄) ₂ HPO ₄	1.234
Baryum Karbonat	BaCO ₃	2.810
Antimon Trioksit	Sb ₂ O ₃	0.300

Deneme harmanı oluşturulurken mevcut harmandaki NiO oranı baz alınmış nikel katalizör atığından gelen

NiO miktarı, mevcut harmandaki miktarı karşılayacak miktarda yağdan ayrılmış nikel katalizör atığı miktarı hesaplanmış ve %1.146 olarak bulunmuştur.

III. DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRME

III.1. Kimyasal Analiz Sonuçları

Ni Katalizör Atığının Analiz Sonuçları [4]

Ni: 19,5 %
Nem+yağ: 45.2 %
SiO₂: 2%
Al, Ca, Fe, Na : 1-2 %
P : 0.15 %

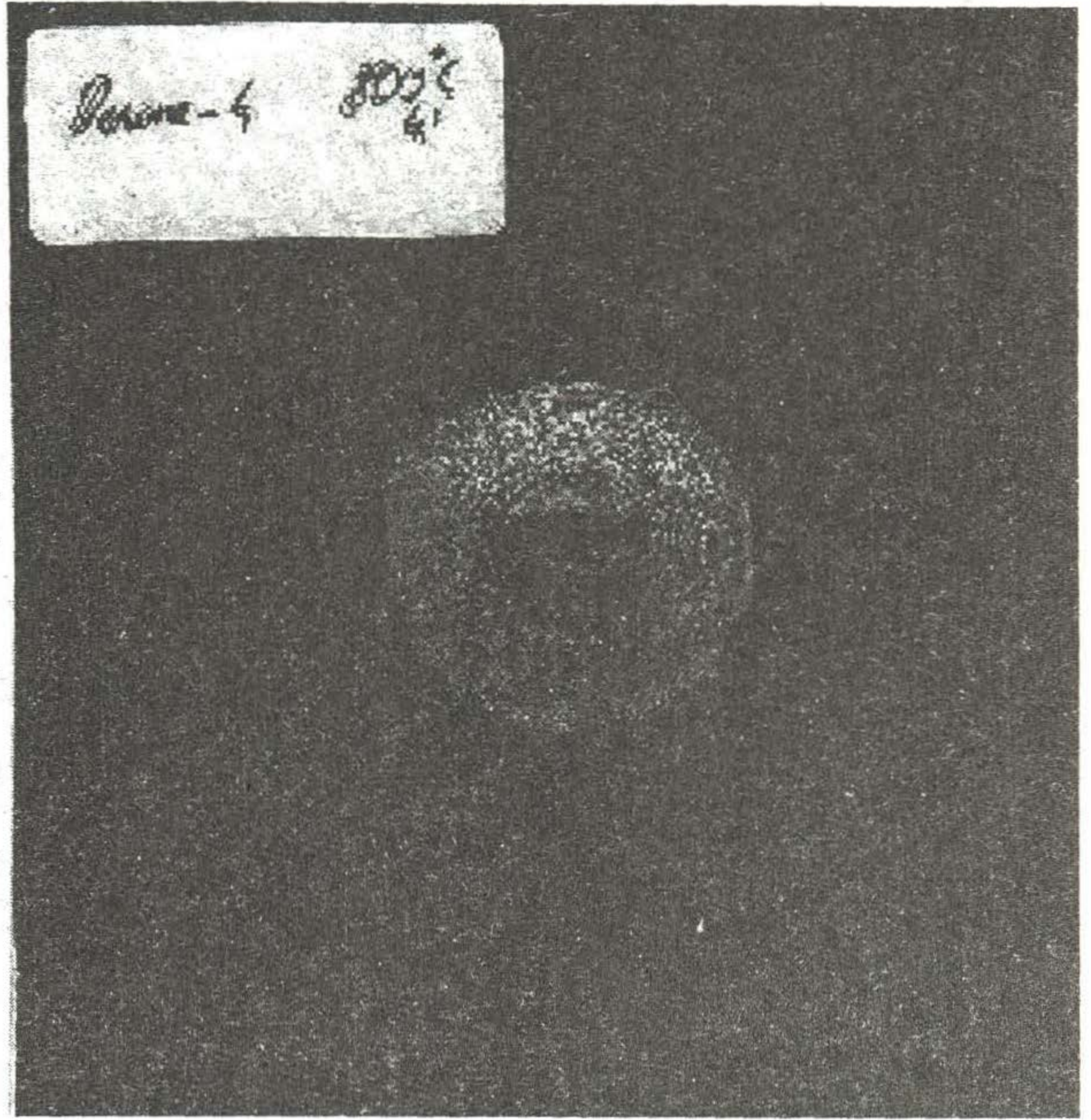
MARSA'dan istemiş olduğumuz analizler daha önce iki farklı metod ile yapılmış, sonuçları aşağıda verilmiştir.

Hidrojenasyon prosesi aşamasında kullanılan, Nikel katalizörü atıklarından yapılan analizler sonucunda Pye Unicam firmasından alınan analiz metodu (Spektrofotometrik Metod) ve Engelhard firmasından alınan analiz metodu (Titrimetrik Metod) kullanılarak iki çalışma yapılmıştır. Analiz metodu (Titrimetrik Metod) kullanılarak iki çalışma yapılmıştır. Analiz sonucunda bulunan değerler aşağıda sunulmuştur.

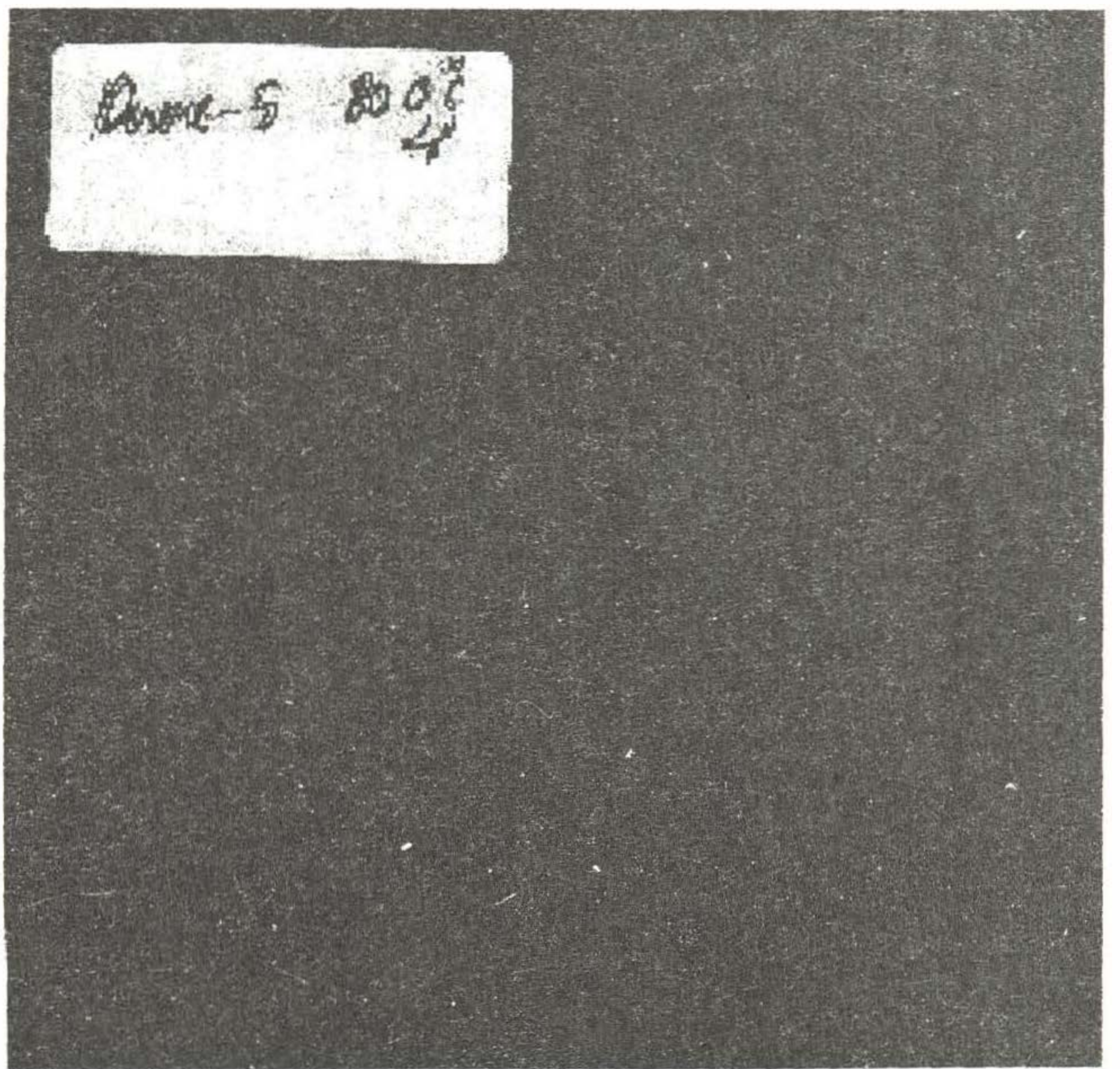
	Spektrofotometrik Metod	Titrimetrik Metod
1. Numune	12.98 %	17.80 %
2. Numune	15.17%	18.91%
3. Numune	16.75 %	19.96%

III.2. Emaye Üretim Sonuçları

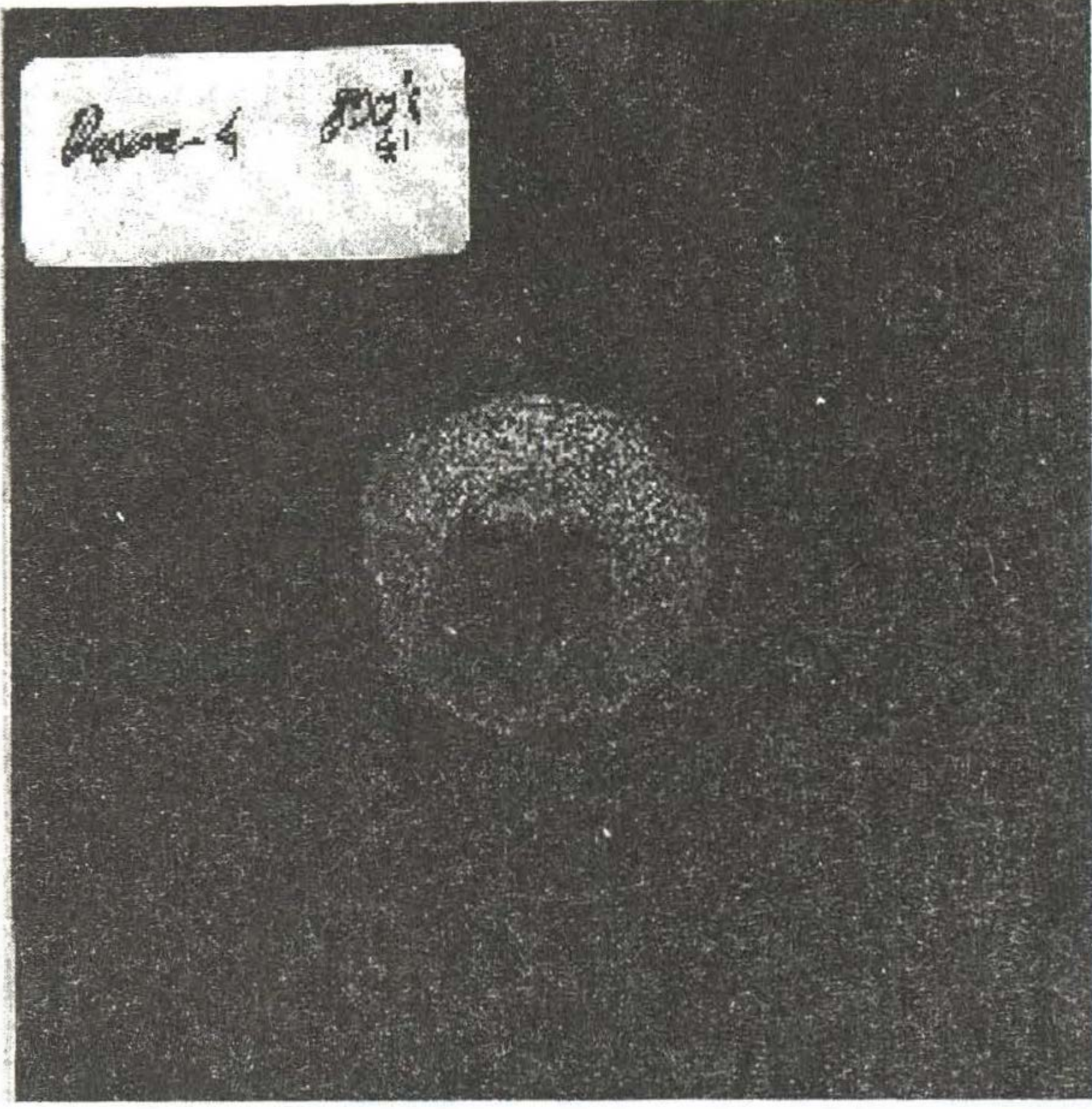
Nikel katalizör atığı yağdan ayrılarak frit reçetesine göre katıldığında elde edilen frit kullanılarak emaye üretim çalışmaları uygulanmış ve sonuçta emayelenmiş malzemenin fırında pişirilmesinden sonra yüzey ve yapışması iyi olan yumuşak astar emaye elde edilmiştir.



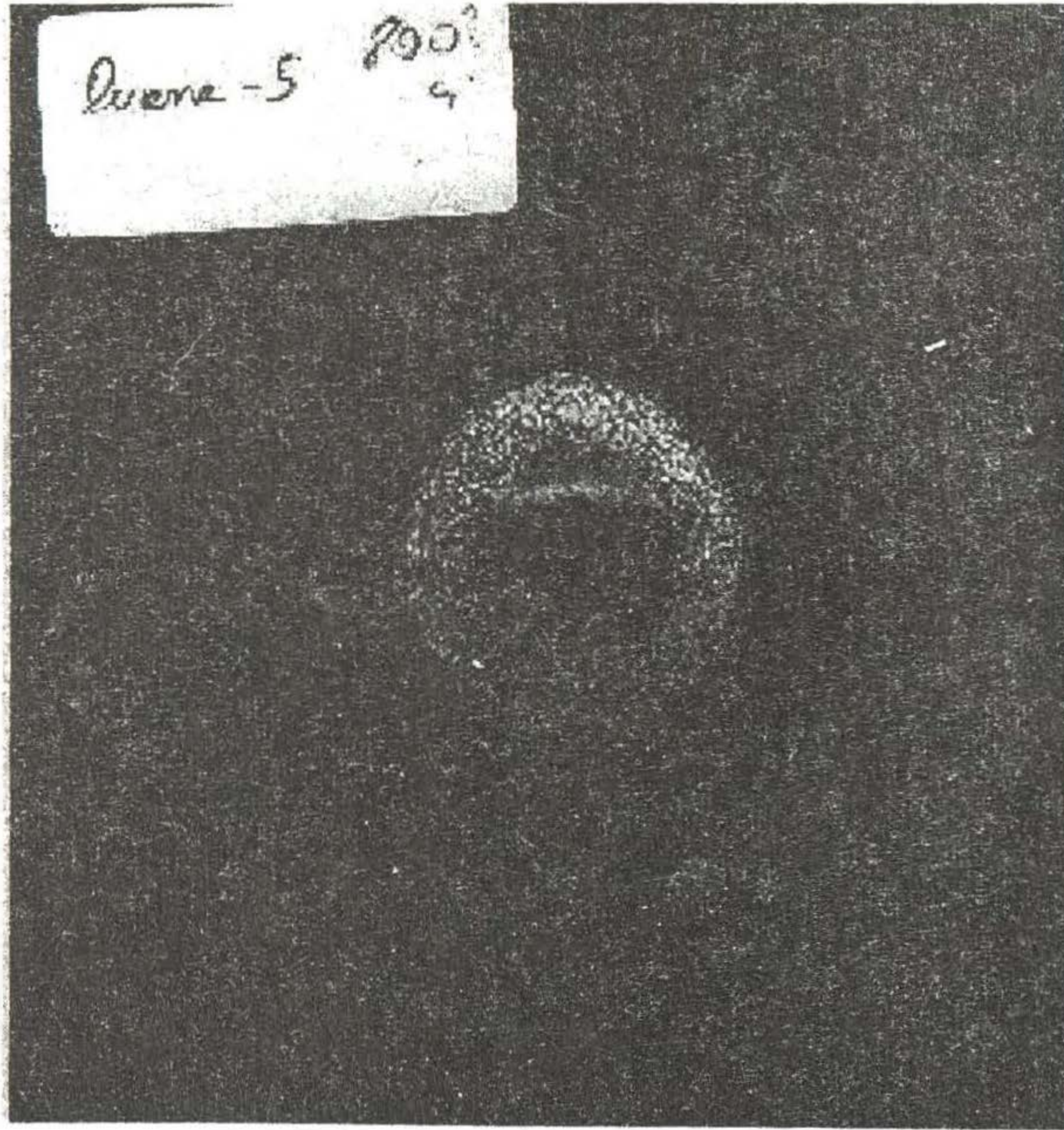
Şekil.1. Mevcut frit reçetesi ile elde edilen emaye resimleri



Şekil .2 Yağdan ayrılmış nikel katalizör atığı kullanılarak elde edilen emaye resimleri.



Şekil .3 Mevcut frit reçetesi ile elde edilen emayenin yapışması



Şekil .4. Yağdan ayrılmış nikel katalizör atığı kullanılarak elde edilen emayenin yapışması

IV.SONUÇ

Yapılan çalışma , Margarin firmasında kullanılan nikel katalizör atıklarının emaye friti yapımında kullanılabilceğini göstermiştir. Bu çalışma işletmede çevreye zarar vermeden bertaraf edilmesi gereken atıkların böyle bir kullanım alanı çıkardığından yararlı olmuştur.

Frit üretiminde hammaddeyi (NiO) daha ucuza temin etme olanağı da sağlayabilir

Emayenin insan hayatındaki kullanım alanının genişliği, tecrübeli elemanların yanında çok dikkatli bir çalışmayı zorunlu kılmaktadır. Bir tür kompozit malzeme olan emayelerin, istenen özellikte üretimi için bu üretim dalında çalışan teknik elemanların:

Emayelenecek malzemelerin özellikleri,
Emaye hammadresi fritin özellikleri,
Metal yüzeyine bağlanmanın en iyi nasıl olacağı,
Kalite ile maliyet arasındaki en iyi dengenin bulunmasını,
Emaye pişme sıcaklığı ve zamanın optimizasyonu,
Katkı maddeleri ve miktarlarını ve bunlarla ilgili ayrıntıları çok iyi bilmesi gerekir.

Emaye endüstrisi üzerine yapılan çalışmalarda Sanayi-Üniversite işbirliğinin gelişmesinin yaygınlaşmasını emaye endüstrisinin teknolojik gelişmesine katkıda bulunacağı bir gerçek olarak gözlenmektedir.

Sonuç olarak söz konusu atığın miktarı ve atıktaki %Ni miktarı göz önüne alınırsa bu konu üzerinde daha ileri safhalarda araştırma yapılması gereği ortaya çıkmaktadır [4].

KAYNAKLAR

- [1] KYRİ, H., "Handbuch Für Bayer Email", Band 1, Bayer Rickmann GmbH, Köln, 1974.
- [2] TULİN, S., "Etibank Kırka Boraks İşletmesi Atıklarının Emaye Üretiminde Kullanılabilirliğinin Araştırılması", Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 1998.
- [3] GÜÇLÜ, K., SANIGÖK Ü., "Bitkisel Yağ Hidrojenasyonunda Kullanılan Nikel Katalizör Atıklarından Nikelin Geri Kazanımı", Yıldız Teknik Üniversitesi Dergisi (YTÜD), Sayı 2, 1999.
- [4] ÖZ, Y. "Bitkisel Yağ Hidrojenasyon Katalizörü Atıklarının Emaye Üretiminde Kullanılabilirliğinin Araştırılması", Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2001.