

Potasyum Persülfat Varlığında Kullanılmış Hidrodesülfürizasyon Katalizöründen Kobalt ve Nikel Ekstraksiyonu

Ali YARAŞ*¹

*¹Bartın Üniversitesi Mühendislik Mimarlık ve Tasarım Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, BARTIN

(Alınış / Received: 19.12.2018, Kabul / Accepted: 29.07.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 02.09.2019)

Anahtar Kelimeler
Kullanılmış Katalizör,
Kobalt,
Nikel,
Liç,
Kinetik

Öz: Bu çalışmada, potasyum persülfat ($K_2S_2O_8$) varlığında kullanılmış hidrodesülfürizasyon katalizöründen kobalt (Co) ve nikel (Ni) metallerinin ekstraksiyon verimine kavurma sıcaklığı ve süresi, partikül boyutu, sıvı/katı oranı, $K_2S_2O_8$ konsantrasyonu, liç sıcaklığı, liç süresi ve karıştırma hızı gibi parametrelerinin kobalt (Co) ve nikel (Ni) metallerinin ekstraksiyonuna etkileri incelendi. Deneysel veriler, kavurma sıcaklığı ve süresi ile liç sıcaklığı ve süresinin metallerin çözünme verimleri üzerinde oldukça etkili olduğunu göstermektedir. En yüksek Co (% 98.05) ve Ni (% 96.63) çözünme değerlerine optimum deney şartlarında (kavurma sıcaklığı 600°C, kavurma süresi 120 dakika, partikül boyutu +75-30, sıvı/katı oranı 12.5, $K_2S_2O_8$ konsantrasyonu 0.4 M, liç sıcaklığı 50°C, liç süresi 60 dakika ve karıştırma hızı 400 devir/dakika) ulaşılmıştır. Kinetik sonuçlar Co ve Ni metallerinin çözünme tepkimelerinin sıvı film difüzyon mekanizması tarafından kontrol edildiğini ortaya koymaktadır. Co ve Ni metalleri için aktivasyon enerji değerleri sırasıyla 9.85 kJ/mol ve 12.24 kJ/mol olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar kullanılmış katalizörlerden Co ve Ni'in liç edilmesinde $K_2S_2O_8$ bileşiğinin çözücü olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

Extraction of Cobalt and Nickel From Spent Hydrodesulfurization Catalyst in the Presence of Potassium Persulphate

Keywords
Spent catalyst,
Cobalt,
Nickel,
Leaching,
Kinetic

Abstract: The effects of process parameters such as roasting temperature and time, particle size, liquid/solid ratio, $K_2S_2O_8$ concentration, leaching temperature, leaching time and stirring speed of extraction yields of cobalt (Co) and nickel (Ni) metals from the spent hydrodesulfurization catalyst the presence of potassium persulfate ($K_2S_2O_8$) were investigated in this study. The experimental data indicate that the roasting temperature and time, leaching temperature and time are highly effective on the dissolution yields of both metals. The maximum dissolution rates of Co (98.05%) and Ni (96.63%) were reached under optimum leaching conditions; roasting temperature, 600°C; roasting time, 120 min; particle size, +75-30 μ m; liquid/solid ratio, 12.5 ml/g; $K_2S_2O_8$ concentration, 0.4 M; leaching temperature, 50°C; leaching time, 60 min and stirring speed, 400 r/min. Kinetic results show that the dissolution reactions of Co and Ni metals are controlled by the liquid film diffusion mechanism. Activation energy values (E_a) of Co and Ni metals were found as 9.85 kJ/mol and 12.24 kJ/mol, respectively. As a result, the results show that $K_2S_2O_8$ compound can be used as a leaching agent in extraction of Co and Ni metals.

1. Giriş

Petrol rafinerilerinde çeşitli katalitik proseslerde meydana gelen kimyasal tepkimeleri hızlandırmak amacıyla büyük miktarda inorganik katı katalizörler kullanılmaktadır [1]. Petrol rafinasyon işlemi sırasında ham petrol yapısındaki kükürt, azot ve diğer safsızlıkları uzaklaştırmak amacıyla kullanılan bu katalizörler genellikle alümina esaslı olup molibden, kobalt ve nikel gibi metalleri içermektedir [2]. Bu katalizörler farklı katalitik süreçler sırasında petrol bünyesindeki safsızlıkların katalizör yüzeyinde birikmesinden dolayı zamanla katalitik aktivitelerini kaybederler [3],[4].

Dünyada petrol endüstrisi tarafından tüketilen katalizör miktarının yılda 170×10^3 ton olduğu tahmin edilmektedir [5]. Petrol rafinerilerinde açığa çıkan kullanılmış katalizörler toplam rafineri atıklarının sadece %4'ünü oluştursa da çeşitli kuruluşlar tarafından çevre ve insan sağlığına zararlı tehlikeli katı atık olarak sınıflandırılmaktadır [1],[6]. Günümüzde kullanılmış bu katalizörlerin depolanması, bertarafı, rejenerasyonu ve bünyesindeki değerli metallerin geri kazanılmasına yönelik farklı uygulamalar mevcuttur [7]. Çevre ile ilgili yasa ve yönetmeliklerin oldukça sıkı olması ve geniş alan ihtiyacından dolayı depolama işlemi tercih edilmemektedir [3],[8]. Rejenerasyon cazip bir yöntem olmasına rağmen rejenerasyon teknolojsinin petrol rafinerileri için mevcut olmaması ve sınırlı sayıda döngü için gerçekleştirilebilir olması nedeniyle çok fazla tercih edilmemektedir [9]. Bununla birlikte özellikle termal bozunma ve faz ayrımının gerçekleştiği proseslerde aktivitesini kaybetmiş katalizörleri rejenere etmek mümkün değildir [10].

Kullanılmış katalizörlerden metallerin geri kazanımı; çevre kirliliğini azaltmak, depolama alan ihtiyacını en aza indirmek ve piyasanın metal ihtiyacını karşılamak için oldukça uygun bir yöntemdir. Ayrıca, kullanılmış katalizörler Co, Mo, Ni ve Al gibi değerli metalleri içerdiğinden dolayı önemli bir ikincil metal kaynağı olarak değerlendirilmektedir [11],[12]. Diğer taraftan, katalitik aktivitesini kaybetmiş katalizörlerden metal kazanımı, katalizörlerin daha kolay rejenere edilmesine imkan sağlayabilir [2]. Günümüzde kullanılmış katalizörlerden metallerin geri kazanımı için hidrometalurjik ve pirometalurjik olmak üzere iki farklı yöntem uygulanmaktadır [13],[14]. Hidrometalurjik prosesler enerji tüketimi ve gaz emisyonunun düşük olması ve metallerin yüksek verimle geri kazanılması nedeniyle pirometalurjik yöntemle kıyasla daha fazla tercih edilmektedir [15]. Metallerin yüksek verimde çözeltiye geçmesini sağlamak amacıyla hidrometalurjik proseslerde bazı durumlarda oksidasyon ve kavurma gibi ön işlemler uygulanabilmektedir [16],[17]. Bununla birlikte kullanılmış katalizörün doğrudan asidik ya da alkali çözücüler varlığında liç işlemi gerçekleştirilebilmektedir [15].

Persülfatlı bileşikler, yükseltgeme özelliği yüksek olan ve kimyasal tepkimelerde oksitleyici olarak kullanılan kimyasallardır [18]. Persülfatlar, çözelti ortamında asidik özellik göstermekle birlikte ortam şartlarına bağlı olarak kimyasal tepkimelerde oksijen ve/veya hidrojen peroksit vererek bozunabilirler [19]. Yükseltme kabiliyetinin yüksek olması sebebiyle persülfatlı bileşiklerin metal ekstraksiyon işlemlerinde kullanıldığı bilinmektedir. Son yıllarda çinko, gümüş, bakır, demir ve lityum gibi metallerin persülfatlı bileşikler kullanılarak liç edilmesine yönelik çalışmalar dikkat çekmektedir [20],[21],[22],[23][19]. Literatür bilgilerine göre, potasyum persülfatın kullanılmış katalizörlerden metallerin ekstraksiyonunda alternatif bir reaktif olarak kullanılması mümkün görünmektedir.

Kullanılmış katalizörlerden metallerin geri kazanılmasına yönelik literatürde liç reaktifi olarak farklı asit ve alkali çözücülerin doğrudan kullanıldığı araştırmalar bulunmakla birlikte, önce kavurma sonrasında ise liç prosesinin uygulandığı çalışmalar da mevcuttur [1],[3],[4],[24]. Bununla birlikte, literatürde kavurma işlemi sonrasında potasyum persülfat ($K_2S_2O_8$) çözücü varlığında kullanılmış katalizörden Co ve Ni metallerinin geri kazanımına yönelik bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Bu çalışmanın amacı kavurma ön işlemi uygulanan kullanılmış hidrodesülfürizasyon katalizöründen Co ve Ni metallerinin geri kazanımını $K_2S_2O_8$ çözücüsü kullanarak gerçekleştirmek; kavurma sıcaklığı, kavurma süresi, partikül boyutu, sıvı/katı oranı, çözücü konsantrasyonu, liç sıcaklığı, liç süresi ve karıştırma hızının metallerin çözünme verimi üzerine etkilerini incelemek ve maksimum Co, Ni geri kazanımı için optimum deney şartlarını belirlemektir.

2. Materyal ve Metot

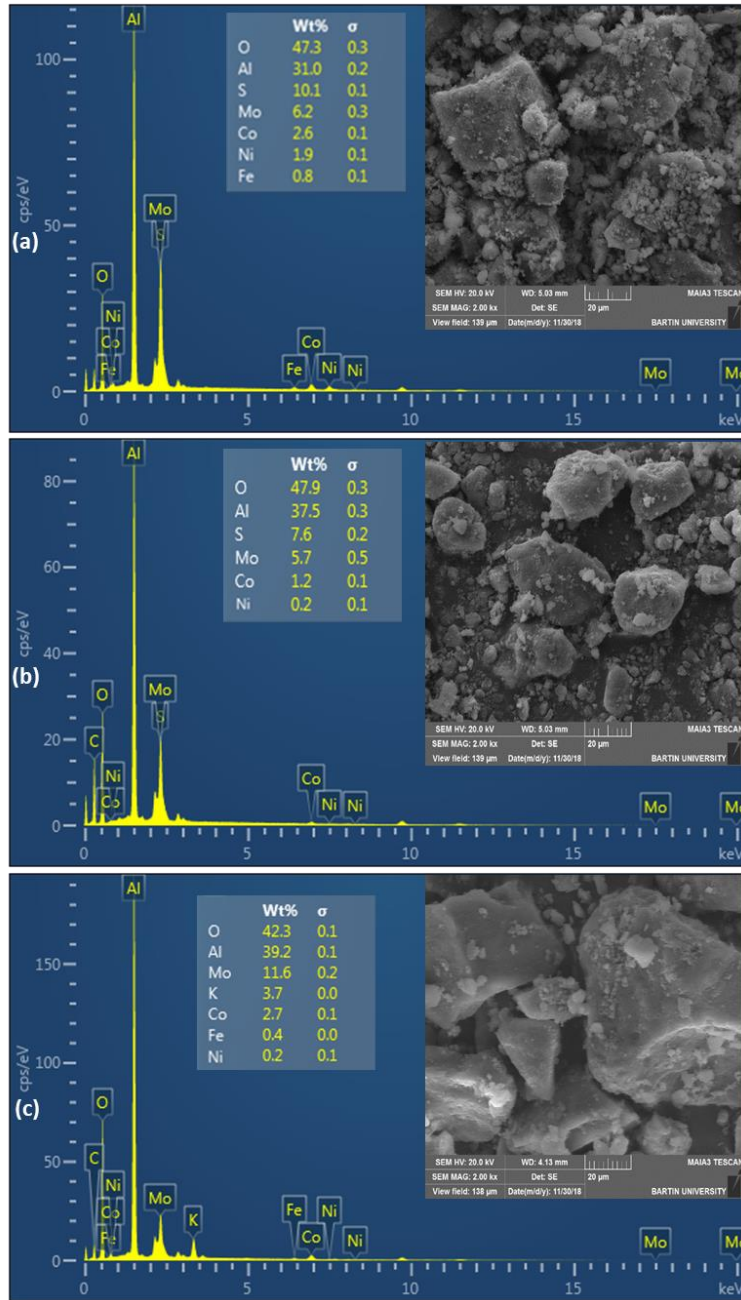
Deneylerde Romanya'daki bir petrol rafineri endüstrisinden temin edilen hidrodesülfürizasyon katalizörü (HDS) kullanılmıştır. Liç reaktifi olarak kullanılan $K_2S_2O_8$ analitik saflıkta olup Merck firmasından satın alındı. Kullanılmış katalizöre sırasıyla kırma, öğütme ve eleme işlemleri uygulanarak istenilen partikül boyutuna getirildi. Hazırlanan toz numuneler $105^\circ C$ 'de 2 saat kurutulduktan sonra deneylerde kullanılmak üzere ağzı kapalı plastik kaplarda muhafaza edildi. Katalizör bünyesindeki metalik bileşenlerin kimyasal analizi, mikrodalga

çözünürlendirme yöntemiyle (1 ml HF+3 ml HNO₃+ 5 ml HCl) numunenin tamamının çözeltiye alınmasından sonra atomik absorpsiyon spektroskopisi (Perkin Elmer AAnalyst-400) kullanılarak gerçekleştirildi. Numunenin kimyasal analizi Tablo 1'de verilmiştir. Kavurma işlemi 10°C/dakika ısıtma hızında atmosfer kontrollü fırında farklı süre (10-360 dakika) ve sıcaklıklarda (200-700°C) gerçekleştirildi ve kavurulmuş numuneler oda sıcaklığına soğutuldu.

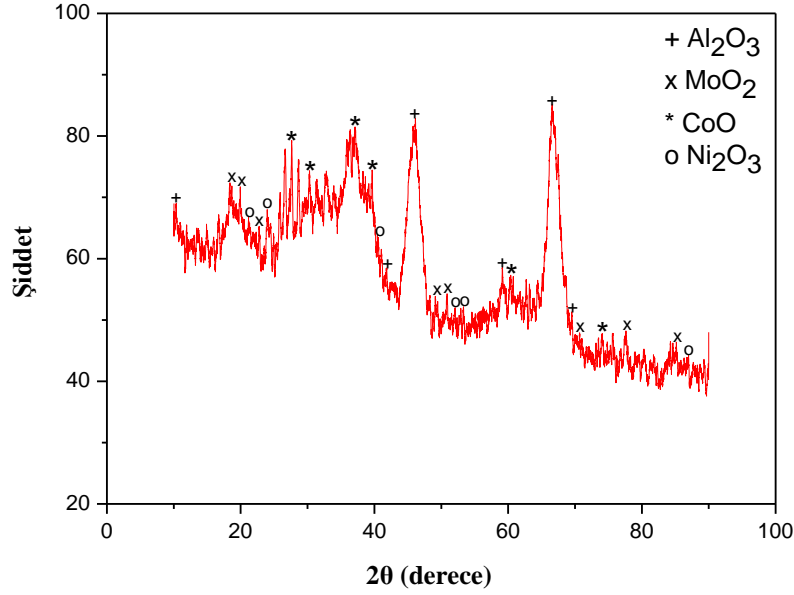
Tablo 1. Kullanılmış katalizörün elementel bileşimi [25]

Bileşen (kütlece, %)													
Al	Mo	Co	Ni	Ca	Fe	Zn	Cr	Cu	Cd	Pb	C	S	P
37.42	9.35	2.18	1.72	0.34	0.019	0.008	0.005	0.003	0.015	0.001	13.71	0.73	0.28

Kullanılmış katalizörün kavurma işlemi öncesi, kavurma sonrası ve K₂S₂O₈ çözeltisi varlığında liç edilmesi sonrasında geride kalan katı bakiyelere ait SEM-EDS görüntüleri Şekil 1'de verilmiştir. Şekil 2'deki XRD sonuçlarına göre kavurulmuş katalizör yapısında Co, Ni, Mo ve Al metallerine ait oksitli yapıların bulunduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 1. Liç öncesi (a), kavurulmuş (b) ve liç sonrası (c) katı bakiyenin SEM-EDS sonuçları



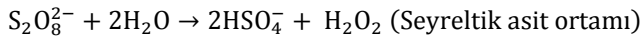
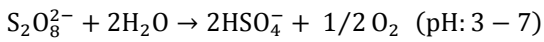
Şekil 2. Kavrulmuş katalizöre ait XRD grafiği

2.1. Liç deneyleri

Liç deneyleri 500 ml'lik kapaklı erlenlerde sıcaklık ve karıştırma hızı ayarlanabilen çalkalayıcı (Zhcheng ZHWY-200D) kullanılarak gerçekleştirildi. Farklı konsantrasyonlarda (0.05 M - 0.5 M) hazırlanan $K_2S_2O_8$ çözeltilerin sıcaklıkları istenilen değerlere ayarlandı. Ardından kavrulmuş toz numuneler hazırlanan çözeltilere ilave edilerek karıştırıldı. Belirli sürelerde alınan numuneler süzildükten sonra süzüntüdeki çözeltilere geçen metal miktarı atomik absorpsiyon spektroskopisi (Perkin Elmer AAAnalyst-400) ile 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. Bu çalışmada metal kazanımına yönelik uygulanan prosesinin akış diyagramı Şekil 3'de özetlenmiştir.

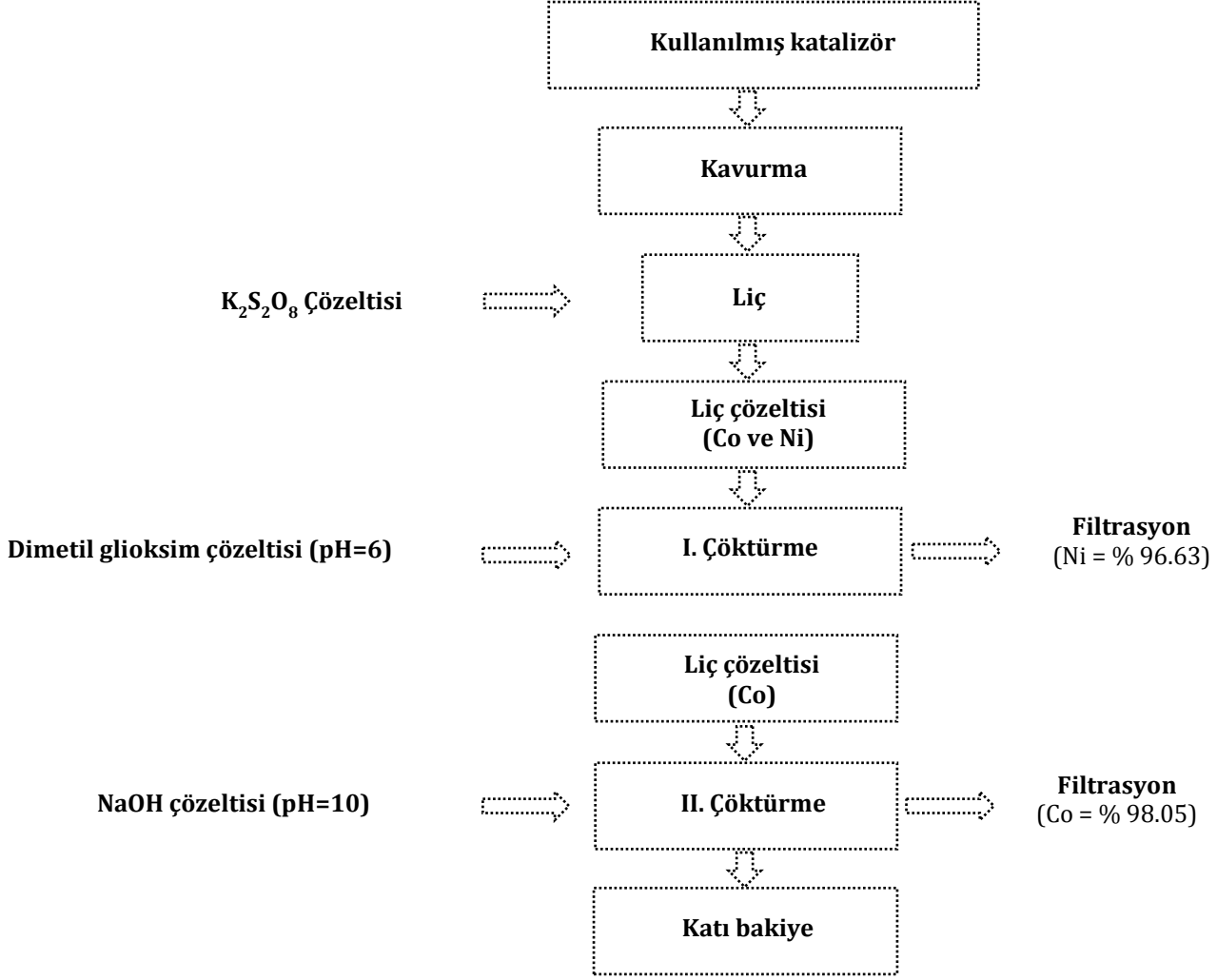
2.2. Çözünme tepkimeleri

Çeşitli $K_2S_2O_8$ konsantrasyonlarında hazırlanan liç ortamının pH değeri 6.1 olarak ölçülmüştür. Sulu çözelti ortamının pH değerine bağlı olarak meydana gelebilecek muhtemel reaksiyonlar şu şekilde verilebilir;



Co ve Ni metalleri, kavurma işlemi uygulanan katalizör partikülleri ile $K_2S_2O_8$ çözücüsü arasında gerçekleşen aşağıdaki reaksiyonlara göre çözünebilir formdaki sülfat tuzlarına dönüşür.





Şekil 3. Proses akış diyagramı

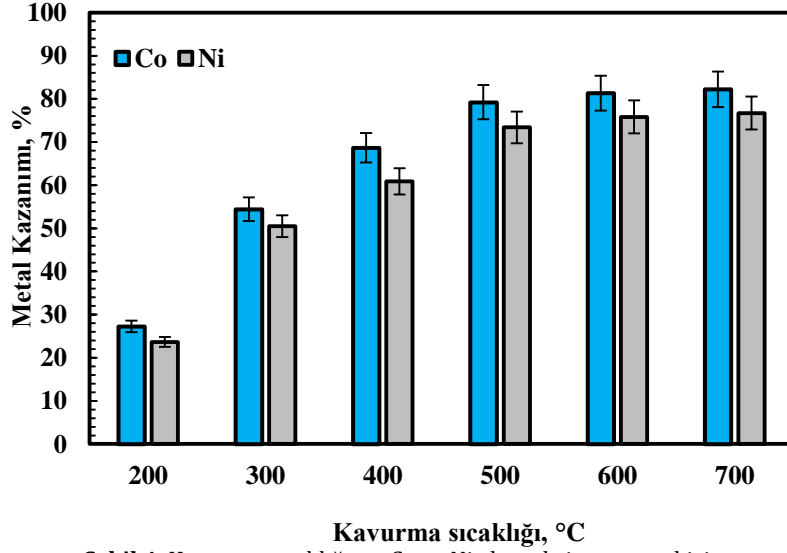
3. Bulgular

3.1. Kavurma sıcaklığı ve kavurma süresinin etkisi

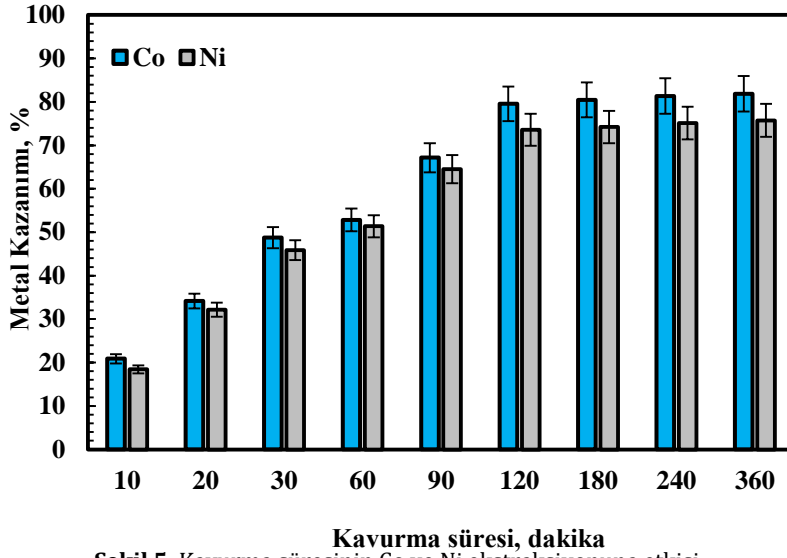
Farklı kavurma sıcaklığı ve sürelerinde yapılan deneylere ait sonuçlar sırasıyla Şekil 4 ve Şekil 5'de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, Co ve Ni ekstraksiyon değerlerinin genel olarak kavurma sıcaklığı ve kavurma süresinin artmasına bağlı olarak arttığı görülmektedir. Co ve Ni'nin çözünme oranları 120 dakika sonunda 600°C kavurma sıcaklığında sırasıyla % 79.55 ve % 73.58 olarak bulunmuştur. Bu çalışmada kavurma ön işlemini uygulama nedeni katalizör bünyesindeki kompleks yapıda olan metal oksitleri daha kolay çözünebilir hale dönüştürmek ve bu sayede çözeltiliye geçen metal miktarını arttırmaktır. Deney sonuçları incelendiğinde; kavurma prosesinin çözünen metal miktarı üzerinde pozitif etkiye sahip olduğu ve benzer sonuçların diğer araştırmacılar tarafından rapor edildiği görülmektedir [25]. Sonuç olarak, 120 dakika sonrasında metal ekstraksiyon verimlerinde önemli bir artış söz konusu olmadığından sonraki deneyler bu kavurma sıcaklık ve süresinde gerçekleştirilmiştir.

3.2. Partikül boyutunun etkisi

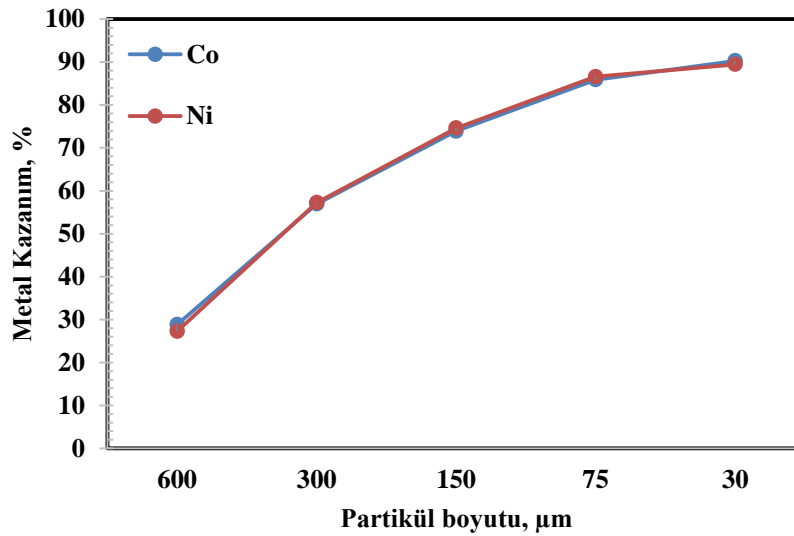
Partikül boyutunun Co ve Ni'nin liçi üzerine etkisini incelemek amacıyla +30-20 µm ve +600-300 µm aralığındaki farklı partikül boyutlarında yapılan deneylere ait sonuçlar Şekil 6'de verilmiştir. Buna göre, partikül boyutundaki artışın metallerin çözünme verimlerini olumsuz etkilediği ve daha küçük partikül boyutlarının metal ekstraksiyon verimlerinde artışa neden olduğu açıktır. Beklendiği üzere, partikül boyutunun küçülmesine bağlı olarak çözünme oranında artış gözlenmiştir. Bu durum; daha küçük partikül boyutlarında katı partikül yüzeyindeki aktif bölgelerin ortaya çıkması ve çözücü ile katı partikülün hızlı ve etkin bir şekilde temas etmesi sonucunda kütle transfer hızının artmasına atfedilebilir [26]. Benzer gözlem, okzalik asit ve hidrojen peroksit kullanılarak kullanılan katalizörden metallerin liç edilmesiyle ilgili çalışmada elde edilmiştir [27].



Şekil 4. Kavurma sıcaklığının Co ve Ni ekstraksiyonuna etkisi



Şekil 5. Kavurma süresinin Co ve Ni ekstraksiyonuna etkisi

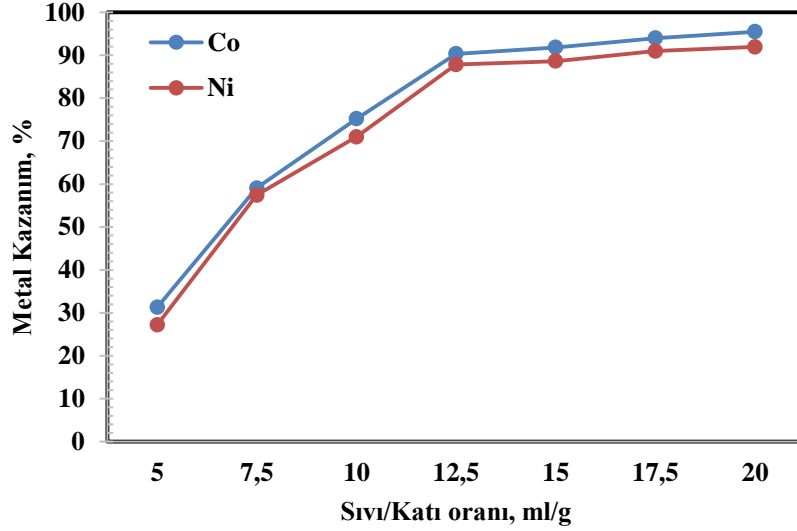


Şekil 6. Partikül boyutunun Co ve Ni ekstraksiyonuna etkisi

+75-30 μm partikül boyutunda Co ve Ni'e ait metal çözünme değerleri sırasıyla % 85.87 ve % 86.58 olarak elde edilmiştir. +75-30 μm 'den daha küçük partikül boyutlarında ise metallerin ekstraksiyon verimlerinde belirgin bir artış olmadığından sonraki çalışmalara +75-30 μm partikül boyutunda devam edilmiştir.

3.3. Sıvı/katı oranının etkisi

Şekil 7, metal ekstraksiyon verimlerinin sıvı/katı oranıyla değişimini göstermektedir. Şekil 7'deki verilere göre, metallerin çözünme verimleri genel olarak 12.5 ml/g oranına kadar artış gösterirken, daha yüksek sıvı/katı oranlarında metal ekstraksiyon değerlerinde dikkate değer bir artış gözlenmemiştir. Bu durumun, ortamda metalleri çözmek için yeterli oranda çözücü bulunmamasına bağlı olarak $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ miktarının ekstraksiyon verimini sınırlamasından kaynaklandığı söylenebilir [19]. Sonuçlar, El-Okazy ve arkadaşları tarafından yürütülen çalışmanın sonuçları ile tutarlılık göstermektedir [28]. Sonraki deneylere 12.5 sıvı/katı oranında devam edilmiştir.



Şekil 7. Sıvı/katı oranının Co ve Ni ekstraksiyonuna etkisi

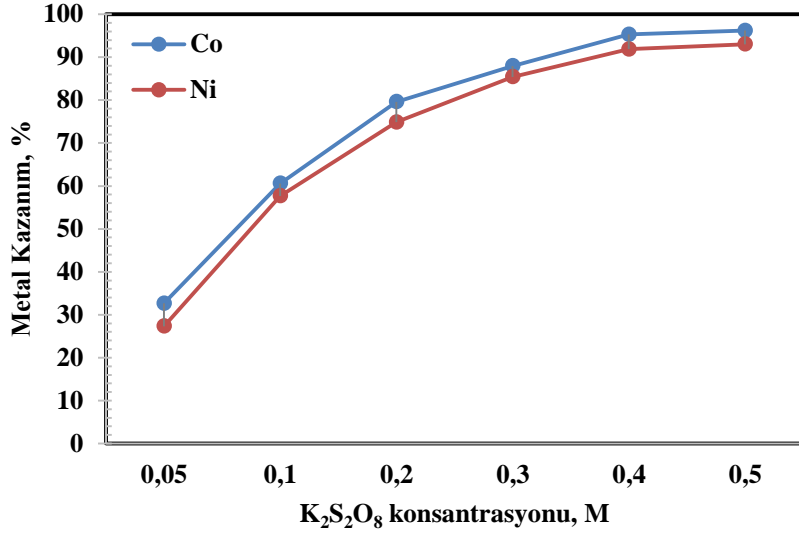
3.4. $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ konsantrasyonunun etkisi

Farklı $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ konsantrasyonlarında (0.1 M-0.6 M) gerçekleştirilen liç deneylerinden elde edilen sonuçlar Şekil 8'de verilmiştir. Sonuçlar, 0.5 M $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ konsantrasyonuna kadar her iki metale ait çözünme verimlerinin arttığını, 0.5 M $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ konsantrasyonunda Co ve Ni'in en yüksek ekstraksiyon değerlerinin sırasıyla % 96.18 ve %93 olduğunu ifade etmektedir. 0.4 M'dan daha yüksek $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ konsantrasyonlarında ise metal ekstraksiyon verimlerinde kayda değer bir artış meydana gelmemiştir. Herhangi bir liç işleminde çözücü konsantrasyonundaki artışın tepkime verimini arttırdığı bilindiğinden $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ konsantrasyonunda meydana gelen artışın metallerin çözünme hızını artıracaklarını söylemek mümkündür. Elde edilen bulgular, çözücü konsantrasyonunun metal çözünme oranına etkisi açısından literatürdeki çalışmaların sonuçlarıyla örtüşmektedir [25],[28]. Sonraki deneyler 0.4 M $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ konsantrasyonunda gerçekleştirilmiştir.

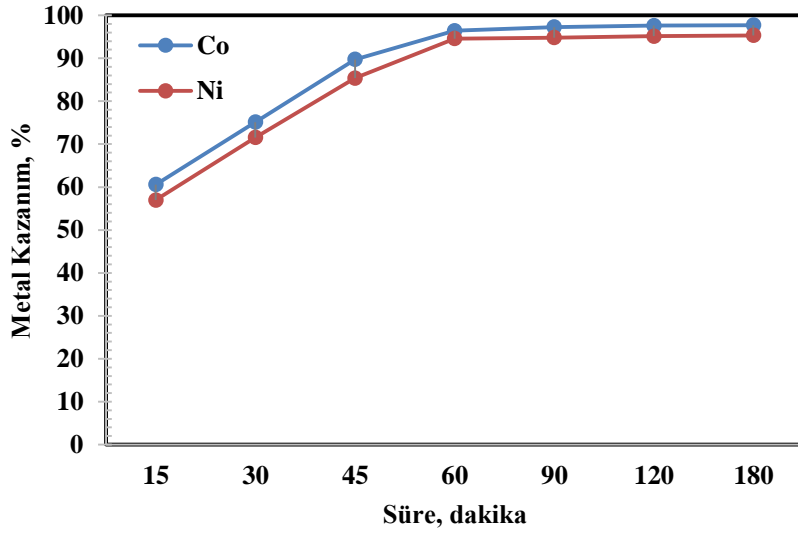
3.5. Liç sıcaklık ve süresinin etkisi

Liç sıcaklığı ve süresinin metallerin çözünme verimlerine etkisini incelemek amacıyla farklı sıcaklık (10-60°C) ve sürelerde (15-180 dakika) deneyler gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Şekil 9 ve Şekil 10'da verilmiştir. Elde edilen sonuçlar, sıcaklıktaki artışın metal ekstraksiyon verimlerinde artışa neden olduğunu göstermektedir. Şekil 9'daki sonuçlara göre, her iki metalin liç veriminin başlangıçta hızlı (60 dakikaya kadar) bir şekilde artmasına rağmen ilerleyen sürelerde metallerin çözülmeye geçme hızının yavaşladığı görülmektedir. Metal kazanımının ilk 60 dakikada hızlı gerçekleşmesi kullanılan katalizör bünyesindeki metal oksitlerin çözünmesinden kaynaklı olabilir. Diğer taraftan, 60 dakikadan sonraki sürelerde liç tepkime hızının daha yavaş gerçekleşmesi, katalizör içeriğindeki metal sülfürlerin ve kavurma ön işlemine rağmen yapıdan uzaklaşmayan elementel kükürtün varlığından kaynaklanmaktadır [26]. Liç sıcaklığı 10°C'den 60°C'ye çıktığında, her iki metalin çözünme yüzdelilerinin önemli ölçüde arttığı ve 60 dakika sonunda Co ve Ni'in sırasıyla % 96.41 ve % 94.57 oranında çözülmeye geçtiği görülmektedir. Ayrıca 50 °C'den daha yüksek sıcaklıklar Co ve Ni metal ekstraksiyon

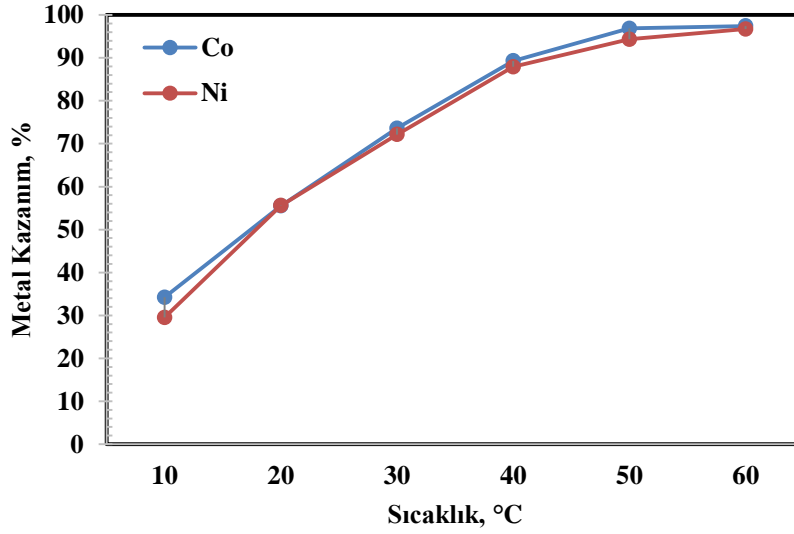
verimlerinde kısmi bir artışa neden olmuştur. Bu nedenle sonraki deneyler için liç sıcaklık ve süresi sırasıyla 50°C ve 60 dakika olarak seçilmiştir.



Şekil 8. Potasyum persülfat konsantrasyonunun Co ve Ni ekstraksiyonuna etkisi



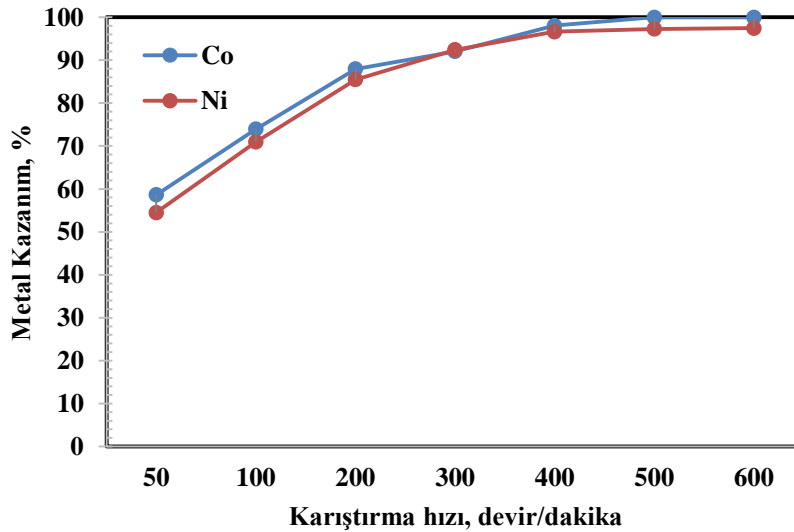
Şekil 9. Liç süresinin Co ve Ni ekstraksiyonuna etkisi



Şekil 10. Liç sıcaklığının Co ve Ni ekstraksiyonuna etkisi

3.6. Karıştırma hızının etkisi

50 ila 600 rpm karıştırma hız aralığında liç deneyleri gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Şekil 11'de verilmiştir. Deneysel sonuçlara göre, karıştırma hızının 50 rpm'den 400 rpm'ye yükseltilmesiyle Co (%98.05) ve Ni (%96.63) metallerinin çözünme verimlerinin artırdığı net bir şekilde görülmektedir. 500 rpm karıştırma hızında ise Co ve Ni ekstraksiyon verimlerinin sırasıyla %100 ve %97.25 seviyelerine ulaştığı belirlenmiştir. Bu durum, karıştırma hızının artışına bağlı olarak partikül etrafındaki sınır tabaka kalınlığının azalmasına ve çözeltilmeye geçen metal miktarının artmasına atfedilebilir. Sonuç olarak, 400 rpm'den daha yüksek karıştırma hızlarında metal ekstraksiyon verimlerinde önemli bir değişim olmadığı ve 400 rpm karıştırma hızının çözelti ortamındaki katı partiküllerin çözücüyle teması için yeterli olduğu düşünülmektedir. Benzer şekilde, Barik ve arkadaşları tarafından H_2SO_4 varlığında HDS katalizöründen Mo ve Co metallerinin ekstraksiyonunun incelendiği çalışmada 500 rpm'e kadar çözeltilmeye geçen metal miktarının arttığı ve daha yüksek karıştırma hızlarında ise metal kazanım oranında önemli bir artışın olmadığı ifade edilmiştir [26].



Şekil 11. Karıştırma hızının Co ve Ni ekstraksiyonuna etkisi

3.7. Kinetik çalışmalar

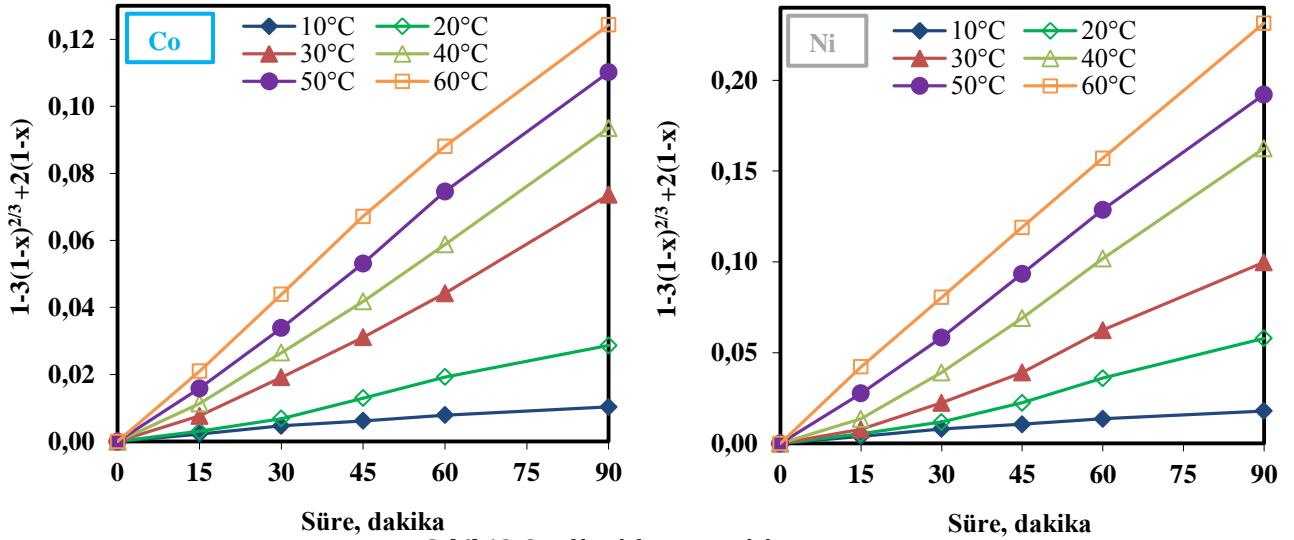
Katı ve sıvı fazlardan oluşan liç proseslerinin kinetiği heterojen tepkime modelleri tarafından açıklanmaktadır [20], [21]. $K_2S_2O_8$ liç reaktifi varlığında gerçekleştirilen bu çalışmada liç kinetiğini belirlemek amacıyla küçülen çekirdek modeli kullanılmıştır. Bu modele göre çözünme tepkimesi sırasında, katı partikül etrafındaki difüzyon tabaka kalınlığının artması, çözünme oranını önemli ölçüde azaltmaktadır. Küçülen çekirdek modelinde tepkime hızı aşağıda eşitlikleri verilen sıvı film difüzyon (eşitlik 1), ürün tabakası boyunca film difüzyon (eşitlik 2) ve yüzey kimyasal tepkime (eşitlik 3) şeklinde farklı mekanizmalar tarafından kontrol edilebilmektedir. Buna göre, tepkime hızı, liç tepkimelerindeki en yavaş basamak tarafından kontrol edilmektedir.

$$t = [1 - (1 - x)] \quad (1)$$

$$t = k[1 - 3(1 - x)^{2/3} + 2(1 - x)] \quad (2)$$

$$t = k[1 - (1 - x)^{1/3}] \quad (3)$$

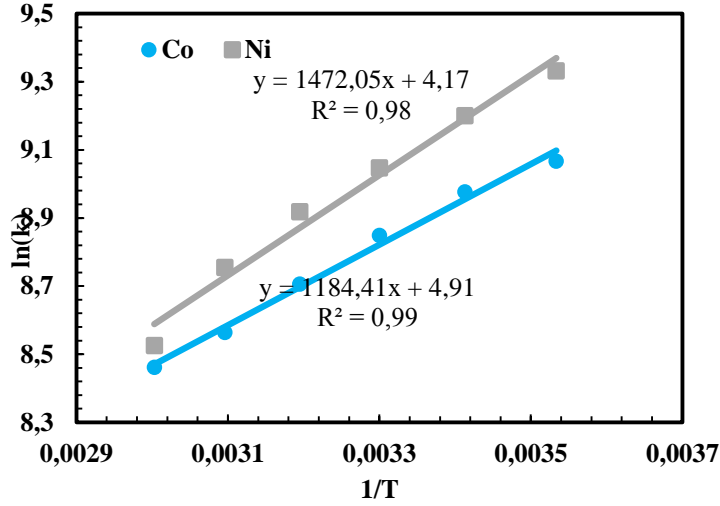
Yukarıdaki eşitliklerde k tepkime hız sabiti (dakika^{-1}), t tepkime süresi (dakika) ve x ise çözültüye geçen metal oranını ifade etmektedir. Ayrıca, çözünme tepkimelerine ait korelasyon katsayı değerleri (R^2) bu eşitlikler dikkate alınarak hesaplanmaktadır. Deneysel sonuçların 2 nolu eşitlikle daha uyumlu olduğu ($R^2=0.99$) hesaplanan korelasyon katsayı değerlerinden anlaşılmaktadır. Buna göre, metallerin çözünme tepkimesi küçülen çekirdek modelindeki sıvı film difüzyon mekanizması tarafından kontrol edildiği görülmektedir (Şekil 12).



Şekil 12. Sıvı film difüzyon modeli

Liç prosesine ait aktivasyon enerjisi (E_a), farklı sıcaklıklarda (10-60°C) gerçekleştirilen deneysel sonuçlar kullanılarak Arrhenius eşitliği (eşitlik 4) yardımıyla Şekil 13'deki gibi grafik çizilerek hesaplanabilir.

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{Eşitlik 4})$$



Şekil 13. 1/T'ye karşı lnk grafiği

Arrhenius eşitliğinde k tepkime hız sabitini (dakika^{-1}), A frekans faktörünü, E_a tepkimenin aktivasyon enerjisini (J/mol), R ideal gaz sabitini (J/mol.K) ve T sıcaklığı (K) ifade etmektedir. E_a değerinin büyüklüğü heterojen tepkimelerin hangi mekanizma tarafından kontrol edildiği hakkında bilgi vermektedir. Şöyle ki; meydana gelen heterojen tepkimeler $E_a > 40$ kJ/mol olması durumunda yüzey kimyasal tepkime, $E_a < 20$ kJ/mol olması halinde ise sıvı film difüzyon mekanizması tarafından kontrol edilmektedir [20][21]. Bu çalışmada Co ve Ni metalleri için aktivasyon enerji değerleri sırasıyla 9.85 kJ/mol ve 12.24 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Sonuçlar, liç prosesinin sıvı film difüzyon tepkime mekanizması tarafından kontrol edildiğini ortaya koymaktadır.

Literatürde kullanılan katalizörlerden metallerin ekstraksiyonuna yönelik çok sayıda çalışma yer almaktadır. Bu çalışmalar kullanılan liç reaktiflerinin etkinliği ve proses şartlarının optimizasyonu ile ilgilidir. Liç reaktifleri, metal ekstraksiyon yöntemleri ve metal çözünme oranları açısından Tablo 2'de bu çalışma ve literatürdeki bazı çalışmalar ile birlikte karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Tablo 2. Kullanılmış katalizörlerden metal kazanımına yönelik bazı çalışmaların karşılaştırılması

Reaktif	Metal ekstraksiyon yöntemi	Metal verimi (%)				Referans
		Mo	Co	Ni	Al	
CH_2O_2	Kavurma ve liç	76.42	97.15	94.46	19.56	[25]
Na_2CO_3 H_2SO_4 Cyanex 272	Kavurma, liç ve çözücü ekstraksiyonu	93	90	98	-	[29]
H_2SO_4	Kavurma ve liç	97	87	-	38	[14]
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	Kavurma ve liç	94	-	85	-	[30]
H_2SO_4	Kavurma, liç, çözücü ekstraksiyon ve iyon değişimi	99	-	98	98	[31]
EDTA	Kavurma, liç	84.9	80.4	-	-	[32]
<i>Aspergillus niger</i>	Biyoliç	82.3	-	78.5	65.2	[33]
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	Kavurma ve liç	-	98.05	96.63	-	Bu çalışma

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada kullanılmış katalizör bünyesindeki Co ve Ni metallerinin çözünme prosesine etki eden kavurma sıcaklığı, kavurma süresi, partikül boyutu, sıvı/katı oranı, $K_2S_2O_8$ konsantrasyonu, liç sıcaklığı, liç süresi ve karıştırma hızı parametrelerinin etkileri araştırıldı. Deneysel sonuçlar, kavurma sıcaklığı ve süresinin metallerin çözeltiye alınmasında oldukça etkin olduğunu göstermektedir. En yüksek Co (%79.55) ve Ni (%73.58) ekstraksiyon değerlerine $500^\circ C$ kavurma sıcaklığı ve 120 dakika kavurma süresinde ulaşılmıştır. Diğer taraftan, deneysel bulgulardan liç süresi ve sıcaklığının metal ekstraksiyon verimlerini önemli ölçüde etkilediği görülmektedir. En yüksek Co (% 98.05) ve Ni (% 96.63) çözünme değerlerine optimum deney şartlarında (kavurma sıcaklığı $500^\circ C$, kavurma süresi 120 dakika, partikül boyutu $+75-30 \mu m$, sıvı/katı oranı 12.5 ml/g, $K_2S_2O_8$ konsantrasyonu 0.4 M, liç sıcaklığı $50^\circ C$, liç süresi 60 dakika ve karıştırma hızı 400 devir/dakika) ulaşılmıştır. Kinetik sonuçlar Co ve Ni metallerine ait $K_2S_2O_8$ varlığında gerçekleşen çözünme tepkimelerinin sıvı film difüzyon mekanizması tarafından kontrol edildiğini ortaya koymaktadır. Co ve Ni metalleri için aktivasyon enerji değerleri sırasıyla 9.85 kJ/mol ve 12.24 kJ/mol olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar kullanılmış katalizörlerden Co ve Ni'in liç edilmesinde $K_2S_2O_8$ bileşiğinin çözücü olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

Kaynakça

- [1] Akcil, A. , Vegliò, F. , Ferella, F. , Okudan, M. D. , and Tuncuk, A. 2015. A review of metal recovery from spent petroleum catalysts and ash, *Waste management* 45 (2015), 420-433.
- [2] Marafi, M. and Stanislaus, A. 2003. Options and processes for spent catalyst handling and utilization. *Journal of hazardous materials*, 101 (2003), 123-132.
- [3] Marafi, M. and Stanislaus, A. 2008. Spent catalyst waste management: A review: Part I—Developments in hydroprocessing catalyst waste reduction and use. *Resources, Conservation and Recycling*, 52(2008), 859-873.
- [4] Marafi, M. and Stanislaus, A. 2008. Spent hydroprocessing catalyst management: A review: Part II. Advances in metal recovery and safe disposal methods. *Resources, Conservation and Recycling*, 53(2008), 1-26.
- [5] Dufresne, P. 2007. Hydroprocessing catalysts regeneration and recycling. *Applied Catalysis A: General*, 322(2007), 67-75.
- [6] Liu, C. , Yu, Y. , and Zhao, H. 2005. Hydrodenitrogenation of quinoline over Ni-Mo/Al₂O₃ catalyst modified with fluorine and phosphorus. *Fuel processing technology*, 86(2005), 449-460.
- [7] Asghari, I. , Mousavi, S. M. , Amiri, F. , and Tavassoli, S. 2013. Bioleaching of spent refinery catalysts: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(2013), 1069-1081.
- [8] Macaskie, L. E. , Mikheenko, I. P. , Yong, P. , Deplanche, K. , Murray, A. J. , Paterson-Beedle, M. , Coker, V. S. , Pearce, C. I. , Cutting, R. , and Patrick, R. A. D. 2010. Today's wastes, tomorrow's materials for environmental protection. *Hydrometallurgy*, 104(2010), 483-487.
- [9] Pradhan, J. K. and Kumar, S. 2012. Metals bioleaching from electronic waste by *Chromobacterium violaceum* and *Pseudomonads* sp. *Waste management & research*, 30(2012), 1151-1159.
- [10] Marafi, A. , Fukase, S. , Al-Marri, M. , and Stanislaus, A. 2003. A comparative study of the effect of catalyst type on hydrotreating kinetics of Kuwaiti atmospheric residue. *Energy & fuels*, 17(2003), 661-668.
- [11] Srichandan, H. , Singh, S. , Blight, K. , Pathak, A. , Kim, D. J. , Lee, S. , and Lee, S. W. 2015. An integrated sequential biological leaching process for enhanced recovery of metals from decoked spent petroleum refinery catalyst: a comparative study. *International Journal of Mineral Processing*, 134(2015), 66-73.
- [12] Motaghd, M. , Mousavi, S. M. , Rastegar, S. O. , and Shojaosadati, S. A. 2014. Platinum and rhenium extraction from a spent refinery catalyst using *Bacillus megaterium* as a cyanogenic bacterium: Statistical modeling and process optimization. *Bioresource technology*, 171(2014), 401-409.

- [13] Mishra, D. , Chaudhury, G. R. , Kim, D. J. , and Ahn, J. G. 2010. Recovery of metal values from spent petroleum catalyst using leaching-solvent extraction technique. *Hydrometallurgy*, 101(2010), 35–40.
- [14] Mohapatra, D. and Park, K. H. 2007. Selective recovery of Mo, Co and Al from spent Co/Mo/ γ -Al₂O₃ catalyst: Effect of calcination temperature. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 42(2007), 507–515.
- [15] Chaudhary, A. J. , Donaldson, J. D. , Boddington, S. C. , and Grimes, S. M. 1993. Heavy metals in the environment. Part II: a hydrochloric acid leaching process for the recovery of nickel value from a spent catalyst. *Hydrometallurgy*, 34(1993), 137–150.
- [16] Ognyanova, A. , Ozturk, A. T. , Michelis, I. De , Ferella, F. , Taglieri, G. , Akcil, A. , and Veglio, F. 2009. Metal extraction from spent sulfuric acid catalyst through alkaline and acidic leaching. *Hydrometallurgy*, 100(2009), 20–28.
- [17] Kim, H.-I. , Park, K.-H. , and Mishra, D. 2009. Influence of sulfuric acid baking on leaching of spent Ni–Mo/Al₂O₃ hydro-processing catalyst. *Hydrometallurgy*, 98(2009), 192–195.
- [18] Dakubo, F. , Baygents, J. C. , and Farrell, J. 2012. Peroxodisulfate assisted leaching of chalcopyrite. *Hydrometallurgy*, 121(2012), 68–73.
- [19] Arslanoğlu, H. and Altundoğan, H. S. 2013. Yüksek basınç reaktör sisteminde küre kalkopirit konsantrasyonundan metallerin ekstraksiyonu üzerine bir araştırma. *Sakarya University Journal of Science*, 17(2013), 447–455.
- [20] Babu, M. N. , Sahu, K. K. , and Pandey, B. D. 2002. Zinc recovery from sphalerite concentrate by direct oxidative leaching with ammonium, sodium and potassium persulphates. *Hydrometallurgy*, 64(2002), 119–129.
- [21] Hyk, W. and Kitka, K. 2017. Highly efficient and selective leaching of silver from electronic scrap in the base-activated persulfate–ammonia system. *Waste management*, 60(2017), 601–608.
- [22] Ji, Z.-Y. , Zhao, M.-Y. , Zhao, Y.-Y. , Liu, J. , Peng, J.-L. , and Yuan, J.-S. 2017. Lithium extraction process on spinel-type LiMn₂O₄ and characterization based on the hydrolysis of sodium persulfate. *Solid State Ionics*, 301(2017), 116–124.
- [23] Zhang, Y. , Liu, S. , Xie, H. , Zeng, X. , and Li, J. 2012. Current status on leaching precious metals from waste printed circuit boards. *Procedia Environmental Sciences*, 16(2012), 560–568.
- [24] Ferella, F. , Ognyanova, A. , Michelis, I. De , Taglieri, G. , and Vegliò, F. 2011. Extraction of metals from spent hydrotreating catalysts: Physico-mechanical pre-treatments and leaching stage. *Journal of hazardous materials*, 192(2011), 176–185.
- [25] Arslanoğlu, H. and Yaraş, A. 2019. Recovery of precious metals from spent Mo–Co–Ni/Al₂O₃ catalyst in organic acid medium: Process optimization and kinetic studies. *Petroleum Science and Technology*, 37(2019), 2081–2093.
- [26] Barik, S. P. , Park, K.-H. , Parhi, P. K. , and Park, J. T. 2012. Direct leaching of molybdenum and cobalt from spent hydrodesulphurization catalyst with sulphuric acid. *Hydrometallurgy*, 111(2012), 46–51.
- [27] Szymczycha-Madeja, A. 2011. Kinetics of Mo, Ni, V and Al leaching from a spent hydrodesulphurization catalyst in a solution containing oxalic acid and hydrogen peroxide. *Journal of hazardous materials*, 186(2011), 2157–2161.
- [28] El-Okazy, M. A. , Zewail, T. M. , and 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(2018), 3117–3126.
- [29] Park, K. H. , Mohapatra, D. , and Nam, C.-W. 2007. Two stage leaching of activated spent HDS catalyst and solvent extraction of aluminium using organo-phosphinic extractant, Cyanex 272. *Journal of*

hazardous materials, 148(2007), 287–295.

[30] Marafi, M. and Furimsky, E. 2005. Selection of organic agents for reclamation of metals from spent hydroprocessing catalysts. *Erdoel, Erdgas, Kohle*, 121(2005), 93–96.

[31] Valverde Jr, I. M. , Paulino, J. F. , and 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(2008), 310–317.

[32] Chauhan, G. , Pant, K. K. , and Nigam, K. D. P. 2013. Metal recovery from hydroprocessing spent catalyst: a green chemical engineering approach. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(2013), 16724–16736.

[33] Santhiya, D. and Ting, Y.-P. 2006. Use of adapted *Aspergillus niger* in the bioleaching of spent refinery processing catalyst. *Journal of biotechnology*, 121(2006), 62–74.