



POLİTEKNİK DERGİSİ

JOURNAL of POLYTECHNIC

ISSN: 1302-0900 (PRINT), ISSN: 2147-9429 (ONLINE)

URL: <http://dergipark.gov.tr/politeknik>



Kullanılmış Ni-Mo hidrosülfürizasyon katalizöründen nikel okzalat dihidrat üretimi

Production of nickel oxalate dihydrate from spent Ni-Mo hydrodesulfurization catalyst

Yazar(lar) (Author(s)): Sedat İLHAN

ORCID: 0000-00001-9976-0955

Bu makaleye şu şekilde atıfta bulunabilirsiniz (To cite to this article): İlhan S., “Kullanılmış Ni-Mo hidrosülfürizasyon katalizöründen nikel okzalat dihidrat üretimi”, *Politeknik Dergisi*, 23(1): 105-110, (2020).

Erişim linki (To link to this article): <http://dergipark.gov.tr/politeknik/archive>

DOI: 10.2339/politeknik.523668

Kullanılmış Ni-Mo Hidrodesülfürizasyon Katalizöründen Nikel Okzalat Dihidrat Üretimi

Araştırma Makalesi / Research Article

Sedat İLHAN*

Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, Türkiye

(Geliş/Received : 07.02.2019 ; Kabul/Accepted : 04.03.2019)

ÖZ

Kullanılmış Ni-Mo HDS katalizörü, değerli metallerin geri kazanımı için önemli ikincil kaynaklardan biridir. Geri kazanım prosesleri hem çevresel hem de ekonomik açıdan önem arz etmektedir. Oksitleyici kavurma sonrasında Ni-Mo HDS katalizörünün % 5.27 Ni içerdiği belirlenmiştir. Bu çalışmada oksitleyici kavurmaya tabi tutulan Ni-Mo HDS katalizöründen okzalik asitli çözeltilerde $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ üretimi incelenmiştir. ICP-OES analizinden çözeltideki nikel konsantrasyonunun deneyin başında arttığı, bir maksimum değere ulaştıktan sonra azalmaya başladığı görülmüştür. $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'ın iki adımda konsekütif reaksiyon sonucunda oluştuğu tespit edilmiştir. 1/10 katı/sıvı oranı ile 40 °C sıcaklık, 1 M okzalik asit çözeltisi, 300 rpm karıştırma hızı kullanılarak 480 dakika süre ile gerçekleştirilen deney sonucunda % 99.1 verimle $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ üretilmiştir. Kuru hava atmosferinde gerçekleştirilen TG-DTA analizi, üretilen $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'ın iki kademede bozunduğunu ve 350 °C civarında tamamlanan ikinci bozunma kademesinden sonra tamamen NiO'e dönüştüğünü göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Nikel okzalat, hidrodesülfürizasyon katalizörü, geri kazanım, nikel oksit.

Production of Nickel Oxalate Dihydrate from Spent Ni-Mo Hydrodesulfurization Catalyst

ABSTRACT

Spent Ni-Mo HDS catalyst is one of the most important secondary resources for the recovery of valuable metals. Recovery processes are important from the economical and environmental point of view. Ni content of Ni-Mo HDS catalyst was determined as 5.27 % after oxidative roasting. Production of $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ from roasted HDS catalyst was investigated in this work. It is seen from the ICP-OES analysis that nickel concentration in the solution was increased to a maximum value at the beginning of the experiment and then decreased. $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ was formed in a consecutive reaction in two steps. $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ was produced with efficiency of 99.1 % from the experiment carried out using 1/10 solid/liquid ratio, 40 °C temperature, 1 M oxalic acid, 300 rpm stirring speed and 480 minutes reaction duration. TG-DTA analysis performed in dry air atmosphere showed that $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ produced decomposed in two steps and formed NiO after second decomposition step at about 350 °C.

Keywords: Nickel oxalate, hydrodesulfurization catalyst, recovery, nickel oxide

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Ni – Mo Hidrodesülfürizasyon (HDS) katalizörleri rafine petroldeki sülfürlü bileşiklerin uzaklaştırılması için yaygın olarak kullanılmaktadır. HDS katalizörleri Al_2O_3 ana yapı üzerine farklı oranlarda Ni ve Mo bileşiklerinin ilave edilmesi ile elde edilmektedir. Katalizörlerin petrokimya rafinerilerinde kullanımı sırasında, yüzeylerinde karbon, kükürt ve metaller (V, Fe, Zn ve As) birirmektedir. Zamanla yüzeyde biriken bu bileşikler katalizörün özelliklerini kötü yönde etkilemekte ve katalitik etkisini kaybetmesine yol açmaktadır. Rejenerasyon işlemleri ile katalizörlerin tekrar kullanımı mümkün olmaktadır. Ancak çok sayıda rejenerasyon işlemine tabi tutulmuş katalizörler artık tekrar kullanıma sunulamamakta ve atık haline gelmektedir [1]. Kullanılmış katalizörler tehlikeli atık olarak tanımlanmakta ve doğaya atılmaları çevresel problemlere yol açmaktadır.

Bu tür atıkların depolanması da çevre yasaları ile ciddi

şekilde kontrol altında tutulmaktadır [2]. Bu tür atıkların depolanması da çevre yasaları ile ciddi şekilde kontrol altında tutulmaktadır [2]. Kullanılmış Ni – Mo HDS katalizörleri Al (% 15–30), Mo (% 4–12), Ni (% 1–5), Co (% 0–4), karbon ve sülfür içermektedir [3]. Buna bağlı olarak kullanılan katalizörün bileşimi katalizör ve petrolün türüne göre farklılık göstermektedir. Kullanılmış katalizörler önemli miktarda değerli elementleri içermektedir. Bu elementlerin ikincil kaynaklardan geri kazanılması artan ihtiyacı karşılamak bakımından önemli olmakla birlikte aynı zamanda birincil kaynaklardan yapılan üretimin daha maliyetli, uzun süren, zahmetli ve çevreye karşı zararlı etkilerinin olmasından dolayı da önem arz etmektedir.

Gerici kazanım proseslerinde genellikle hidrometalurjik yöntemler kullanılmaktadır. Kullanılmış Ni-Mo HDS katalizör atıkları asidik ya da bazik çözeltiler kullanılarak çözümlenmekte ve elde edilen liç çözeltilerinden değerli metaller kazanılabilmektedir [4-9]. Hem liç veriminin artırılması hem de oluşabilecek yan reaksiyonların önlenmesi sebebiyle liç işlemine

*Sorumlu Yazar (Corresponding Author)
e-posta : ilhans@istanbul.edu.tr

geçilmeden önce katalizör artıklarında bulunan karbon ve sülfürlü bileşiklerin uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu sayede liç işlemi sırasında kullanılan reaktan miktarı da azaltılabilmektedir.

Karbon ve sülfürlü bileşiklerin uzaklaştırılması iki şekilde yapılmaktadır. Birinci yöntemde organik çözücüler (aseton, toluen, CS₂ vb.) yardımıyla karbon ve sülfür uzaklaştırılabilmektedir [10]. Kullanılan organik çözücüler genellikle sağlığa zararlıdır ve kullanımları özel ekipman gerektirmektedir. Ayrıca maliyetleri daha fazladır [11]. İkinci yöntemde karbon ve kükürtlü bileşikler pirometalurjik yöntemle uzaklaştırılmaktadır. Bunun için oksitleyici atmosferde kavurma işlemi yapılmakta; karbon ve sülfürlü bileşikler liç kademesinde daha kolay çözünebilir oksitli bileşiklere dönüştürülmektedir [12-15]. Ancak oksitleyici kavurma işleminde en önemli parametre oksitleyici kavurma sıcaklığı ve ısıtma hızının iyi belirlenmesidir. Uygun olmayan şartlarda gerçekleştirilen oksitleyici kavurma işlemi istenmeyen fazların oluşumuna yol açabilmektedir. Düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilen oksitleyici kavurma işlemi karbon ve kükürtlü bileşiklerin tamamen uzaklaştırılabilmesini sağlayamazken, yüksek sıcaklıklarda ya da yüksek ısıtma hızlarında gerçekleştirilen oksitleyici kavurma işlemi sonucunda liç çözeltilerinde zor çözünen bileşikler oluşabilmektedir.

Kullanılmış HDS katalizörü; endüstriyel atık çözeltiler [16-23], kullanılmış piller [24-27], katalizörler [28], elektronik atıklar ve paslamaz çelik üretimi sırasında oluşan tozlar ile birlikte önemli ikincil nikel kaynaklarını oluşturmaktadır [16]. Chaudhary ve diğerleri [29]; düşük oranda nikel içeren kullanılmış katalizörün hidroklorik asit içeren çözeltilerde liçini takip eden nikel hidroksit çöktürme ve kalsinasyon işlemi sonucunda nikeli nikel oksit şeklinde elde etmiştir. Alex ve Suri [30]; nikel içeren katalizörün çözündürülmesi için klorürlü çözeltilerde liç için iyi bir yöntem olduğunu belirtmiştir. Alex ve diğerleri [31]; indirgeyici kavurma işlemi takip eden sülfürik asit liçi ile kullanılmış katalizöründeki nikelin % 83' ünü geri kazanmıştır. Tilley [32]; kullanılmış katalizörün 921 K sıcaklıkta hava atmosferinde kavrulmasını takiben % 20 H₂SO₄ çözeltilinde liçi ile nikelin geri kazanımını incelemiştir. Al-Mansi [33]; alümina bazlı kullanılmış katalizörden nikelin liçi ile ilgili yaptığı çalışmada yüksek konsantrasyonlu sülfürik asit çözeltisi (% 50) kullanmış ve nikel sülfat kristalleri elde etmiştir.

Valverde ve diğerleri [14]; kullanılmış Ni-Mo katalizörünü 500 °C' de kavurduktan sonra 90 °C' de 9 M H₂SO₄ çözeltisi içerisinde çözündürmüştür. Molibden solvent ekstraksiyonu ile geri kazanıldıktan sonra çözeltiye amonyum okzalit ilave edilerek nikeli % 98 verimle nikel okzalit olarak çöktürmüştür.

Bu çalışmada kullanılmış Ni-Mo HDS katalizörüne oksitleyici kavurma işlemi uygulanmış ve elde edilen kavrulmuş katalizör dört farklı katı/sıvı oranı kullanılarak okzalik asit çözeltisinde çözündürülmüştür. Çözünmüş

nikelden, nikel okzalit dihidrat oluşumu ve reaksiyon mekanizması belirlenmiştir. Nikel okzalit dihidrat çöktürülmesi için en uygun katı/sıvı oranı belirlenmiştir. Ayrıca XRD, SEM – EDS, TG-DTA analiz teknikleri ile üretilen nikel okzalit dihidratın karakterizasyonu yapılmıştır ve termal bozunma davranışı incelenmiştir.

2. MATERYAL VE METOD (MATERIALS and METHODS)

Kullanılmış Ni-Mo HDS katalizörü hava atmosferinde yatay tip tüp fırında (Lenton) 500 °C sıcaklıkta 4 saat süre ile kavrulmuş ve yapısında bulunan kükürt ve karbon içeren bileşikler uzaklaştırılmıştır. Okzalik asit çözeltileri susuz okzalik asit (Fluka) kullanılarak hazırlanmıştır. Karbon-kükürt analizi (Thermo Finnigan Flash EA 1112) yapılarak katalizörün içerdiği uçucu madde miktarı belirlenmiştir. Kimyasal bileşiminin kantitatif olarak belirlenmesi için XRF analizi (PA Nalytical Axios Minerals), içerdiği fazların belirlenmesi için XRD analizi (Rigaku D/Max-2200, Cu-K_α monokromatik X-Işını) yapılmıştır. Kavrulmuş Ni-Mo HDS katalizöründen nikel okzalit üretimi için yapılan deneyler 1 L hacme sahip su ısıtmalı borosilikat çift cidarlı cam reaktörde (HWS DN 100) gerçekleştirilmiştir. Deneylerde 1 L, 1 M okzalik asit çözeltisi, 1/4, 1/10, 1/20 ve 1/40 katı/sıvı oranı, 40 °C deney sıcaklığı ve 300 rpm karıştırma hızı kullanılmıştır. Deney sistemine ait detaylı bilgiler daha önce gerçekleştirilen çalışmada mevcuttur [34]. 1 L çözelti reaktörde deney sıcaklığına ısıtıldıktan sonra tartılan numune reaktöre ilave edilerek deneyler başlatılmıştır. Deney sırasında belli sürelerde (5, 15, 30, 60, 120, 240, 360 ve 480 dakika) reaktörden sıvı numune alınmış ve ICP-OES cihazında analiz edilmiştir. Böylece çözünen nikel miktarı süreye bağlı olarak belirlenmiştir. Deney sonucunda reaktördeki çözelti G-4 Gooch krozesinden süzülerek katı madde ayrılmış ve etüvde 105 °C sıcaklıkta kurutulmuştur. Katı maddenin içerdiği fazlar için XRD, termal bozunma davranışını belirlemek için TGA-DTA-MS (TA SDT Q600), morfolojisi incelemek için SEM (Jeol JSM 5600, Japan) ve kimyasal bileşiminin belirlenmesi için yarı kantitatif EDS analizleri (iXRF 500, USA) yapılmıştır.

3. BULGULAR ve TARTIŞMA (RESULTS and DISCUSSION)

Kullanılmış Ni-Mo HDS katalizörüne ait karbon kükürt analizi sonuçları Çizelge 1'de gösterilmiştir. Buna göre toplam uçucu madde miktarının % 25,71 olduğu görülmektedir.

Çizelge 1. Kullanılmış Ni-Mo HDS katalizörünün CHSN analizi.

Element	C	H	S	N
(Ağ. %)	10.43	0.8	14.13	0.35

500 °C sıcaklıkta hava atmosferinde 4 saat süre ile kavrulmuş Ni-Mo HDS katalizörüne ait XRF analizi sonuçları da Çizelge 2'de gösterilmiştir. Katalizör % 5,27

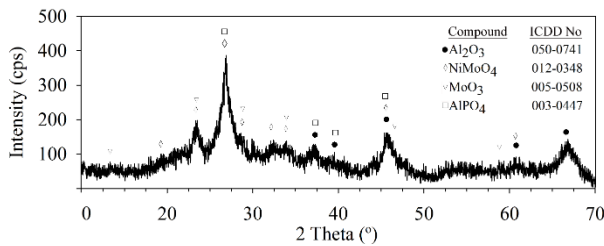
Ni içermekteyken çok az miktarda (% 0,005) S içermektedir. S miktarının bu seviyede olması kavurma işleminin

nikel konsantrasyonunda meydana gelen azalma diğer katı/sıvı oranlarında meydana gelen azalmaya göre

Çizelge 2. Kavrulmuş Ni-Mo HDS katalizörüne ait elementel analizi.
(Elemental Analysis of Roasted Ni-Mo HDS Catalyst)

Element	Al	Mo	Ni	P	Si	Fe	Ca	Na	S
(Ağ. %)	27.70	20.24	5.27	4.33	0.16	0.08	0.12	0.007	0.005

başarılı şekilde yapıldığını ortaya koymaktadır. Şekil 1’de gösterilen XRD analizi sonuçlarından kavrulmuş Ni-Mo HDS katalizörünün Al₂O₃ (ICDD Card No: 050-0741), NiMoO₄ (ICDD Card No: 012-0348), MoO₃ (ICDD Card No: 005-0508) ve AlPO₄ (ICDD Card No: 003-025-0581) fazlarını içerdiği görülmektedir.



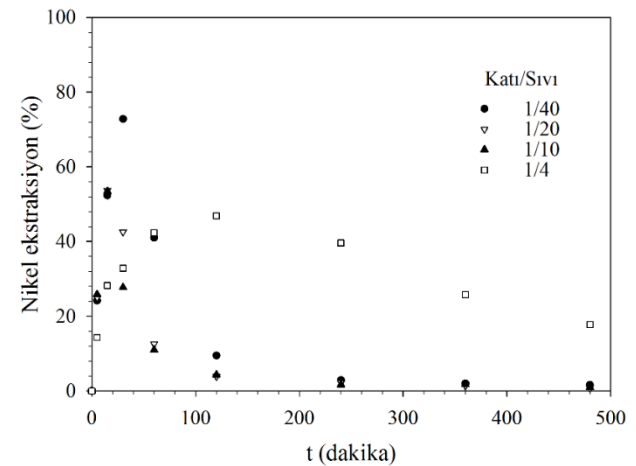
Şekil 1. Kavrulmuş Ni-Mo HDS katalizörüne ait XRD diyagramı. (XRD diagram of roasted Ni-Mo HDS Catalyst)

3.2. Nikel Okzalat Dihidrat Üretimi ve Kimyasal Reaksiyon Mekanizmasının İncelenmesi (Production of Nickel Oxalate Dihydrate and Investigation of Chemical Reaction Mechanism)

Farklı sıcaklık, okzalik asit konsantrasyonu ve karıştırma hızı kullanılarak gerçekleştirilen deneyler sonucunda optimum deney şartlarının 1 M okzalik asit çözeltisi, 40 °C deney sıcaklığı ve 300 rpm karıştırma hızı olduğu belirlenmiştir. Artan sıcaklıkla birlikte katalizörün bileşiminde bulunan alüminyum ve fosfor da artan miktarda çözünerek çözeltiliye geçmekte ve okzalik asit sarfiyatını önemli oranda artırmaktadır [35]. 1 L, 1 M okzalik asit çözeltisi içerisinde 40 °C sıcaklık ve 300 rpm karıştırma hızında dört farklı katı/sıvı oranı kullanılarak gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen çözeltilerde çözülmüş olan nikel miktarı ICP-OES cihazı ile belirlenmiştir. Analiz sonuçlarına göre nikel ekstraksiyon (%) – süre (dakika) diyagramları çizilmiş ve Şekil 2’de gösterilmiştir.

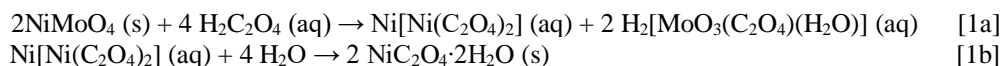
1/40, 1/20 ve 1/10 katı/sıvı oranı ile gerçekleştirilen deneylere ait nikel ekstraksiyon (%) – süre grafikleri incelendiğinde, çözeltideki nikel konsantrasyonunun deney başlangıcında hızlı bir şekilde arttığı (1/40 için % 70, 1/20 için % 54 ve 1/10 için % 53) ve sonra azalarak deney sonuna doğru sıfıra yaklaştığı görülmektedir (1/40 için % 1,5, 1/20 için % 0,8 ve 1/10 için % 0,9). 1/4 katı/sıvı oranı ile yapılan deneye ait diyagramda ise diğerlerinden farklı olarak nikel konsantrasyonu yavaş yavaş artmış ve maksimum değere ulaştıktan (% 46) sonra azalmaya başlamıştır. Fakat bu katı/sıvı oranında

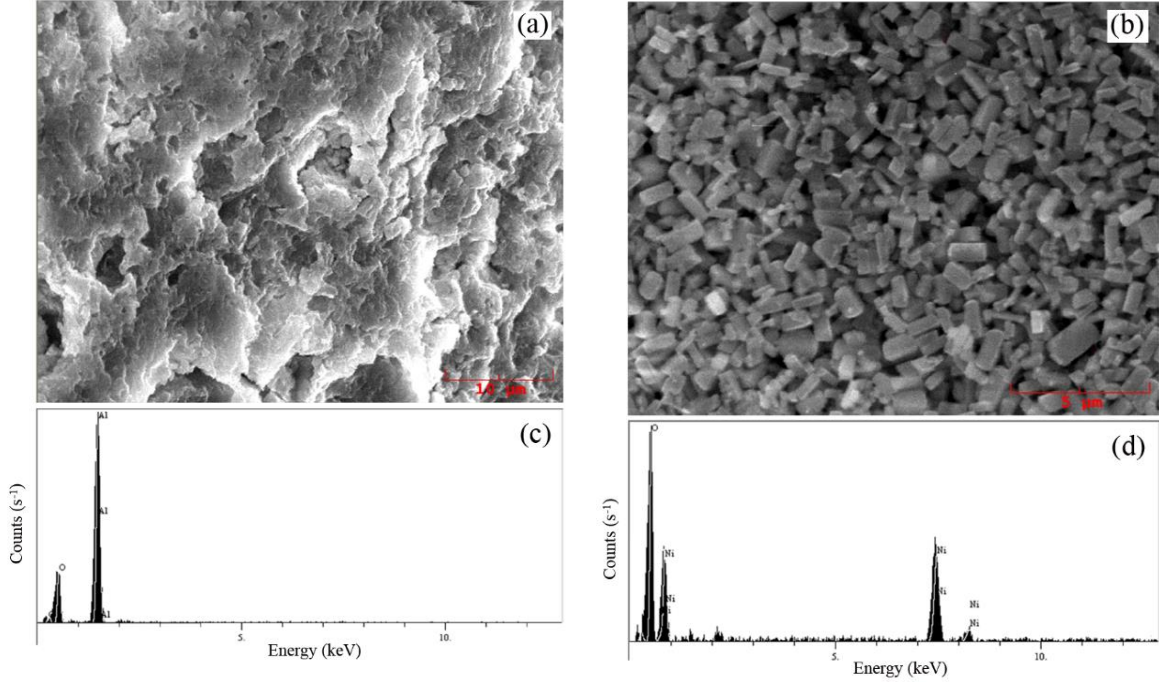
oldukça düşüktür (% 18). Bu durum 1/4 katı/sıvı oranı ile yapılan deneyde stokiometrik orandan daha fazla katı kullanılması nedeniyle okzalik asit miktarının yetersiz kalmasından kaynaklanmaktadır. Okzalik asit miktarı yetersiz olduğu için çözünmüş halde bulunan nikel, nikel okzalat olarak çökmemektedir. Çözeltideki nikel konsantrasyonunun azalması kavrulmuş Ni-Mo HDS katalizörünün bileşiminde bulunan nikelin çözünerek okzalat iyonları ile reaksiyona girmesi ve nikel okzalat bileşiği şeklinde çökmesinden dolayıdır. 1/10 katı/sıvı oranı ile gerçekleştirilen deney stokiometrik olarak yeterli miktarda okzalit asitin kullanıldığı en yüksek katı miktarı ile yapılan deney olduğu için bu katı/sıvı oranı ile yapılan deneyden elde edilen numune karakterizasyon analizlerinde kullanılmıştır.



Şekil 2. Kavrulmuş Ni-Mo HDS katalizörünün dört farklı katı/sıvı oranı kullanılarak okzalik asit çözeltisi içerisinde çözüldürülmesi ile elde edilen nikel ekstraksiyon (%) - süre diyagramı. (Nickel extraction (%) – time diagrams obtained from the dissolution of roasted Ni-Mo HDS catalyst in oxalic acid solution using four different solid/liquid ratios.)

NiC₂O₄·2H₂O çöktürülmesi ile ilgili literatürde iki ayrı durum söz konusudur. İlk duruma göre NiC₂O₄·2H₂O ilk adımda nikelin okzalat iyonları ile reaksiyon girmesi ile oluşan NiC₂O₄’ın hidroliziyle çöktürülmektedir [36]. Nikel okzalatların oluşumları ve özellikleri ile ilgili yapılan çalışmalar NiC₂O₄’ın çözünlülüğünün geniş bir aralıkta değiştiğini göstermektedir [37]. Belli miktardaki NiC₂O₄·2H₂O’ın NiC₂O₄ (aq) oluşumuyla çöktürülmüş olsa bile, bu çalışmada elde edilen çözeltideki yüksek



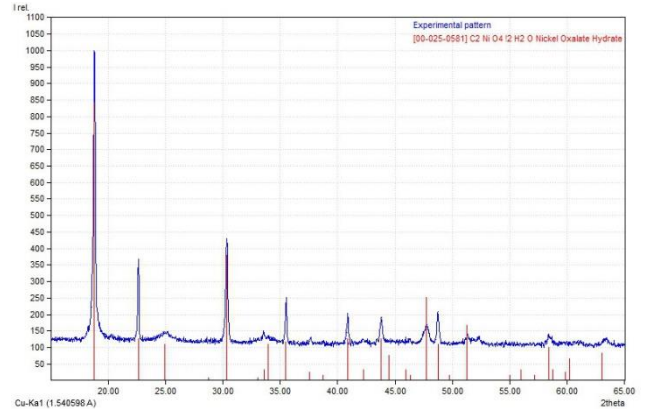


Şekil 3. Kavrulmuş Ni-Mo HDS katalizörünün 1/10 katı/sıvı oranı kullanılarak okzalik asit çözeltisi içerisinde çözündürülmesi sonucunda reaktörün dibinde kalan katı maddenin SEM – EDS analizi. (SEM-EDS analysis of solid obtained from the dissolution of roasted Ni-Mo HDS catalyst in oxalic acid solution using 1/10 solid/liquid ratio)

nikel konsantrasyonunu NiC_2O_4 'ın çözünürlüğü ile açıklamak mümkün değildir. $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'ın ikinci durumda belirtildiği gibi konsekutif reaksiyon sonucu oluşması daha uygundur [38]. İlk adımda NiMoO_4 çözünmekte ve nikel iyonları nikel okzalat şelat bileşiği şeklinde çözeltiye geçmektedir (Reaksiyon 1a). Bu şelat bileşiği daha sonra bozunmakta ve $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'ı oluşturmaktadır (Reaksiyon 1b).

Deney sonucunda reaktörde kalan katı maddenin SEM analizi, farklı boyut ve morfolojiye sahip iki bileşenden oluştuğunu ortaya koymuştur (Şekil 3). İki bileşenin tane boyut farkı oldukça fazla olduğunda birbirlerinden kolaylıkla ayrılabilir. Şekil 3a' da silindirik şekilli katalizörün ana yapısını oluşturan ve okzalik asit çözeltisinde çözünmeden kalan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'ün yüzeyi, Şekil 3c' de ise yarı kantitatif EDS analizi görülmekte ve Al ve O' e ait pikleri içermektedir. Şekil 3b' de ise silindirik şekilli katalizör partiküllerine göre oldukça küçük boyutlu (1 μm civarında) nikel okzalat partiküllerinin yapısı görülmektedir. Bu partiküllere ait EDS analizinde Ni ve O' e ait pikler bulunmaktadır (Şekil 3d).

Nikel okzalat partiküllerinin faz yapısının kesin olarak belirlenmesi için XRD analizi yapılmış ve Şekil 4'te gösterilmiştir. XRD analizi sonucunda elde edilen numunenin $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'a (ICDD 025-0581) ait olduğu belirlenmiştir. Elde edilen ürün sadece $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ' a ait pikleri içermekte olup başka herhangi bir maddeye ait pikler görülmemektedir.

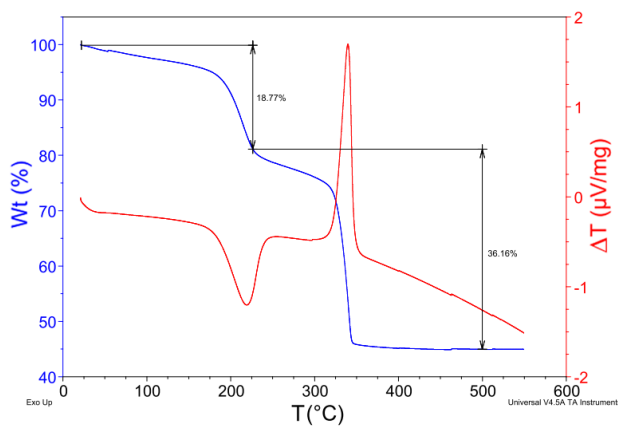


Şekil 4. Kavrulmuş Ni-Mo HDS katalizörünün 1/10 katı/sıvı oranı kullanılarak okzalik asit çözeltisi içerisinde çözündürülmesi sırasında oluşan tanelerin XRD analizi. (XRD analysis of particles obtained from the dissolution of roasted Ni-Mo HDS catalyst in oxalic acid solution using 1/10 solid/liquid ratio).

3.3. TG-DTA Analizi (TG-DTA Analysis)

1/10 katı/sıvı oranı ile gerçekleştirilen deneyden elde edilen maddenin termal bozunma davranışını ve bozunma reaksiyonlarının belirlenmesi için 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. ısıtma hızı, 100 mL/min. gaz geçiş hızı kullanılarak 550 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklığa kadar kuru hava atmosferinde termogravimetrik analiz gerçekleştirilmiştir (Şekil 5). TG-DTA diyagramından maddenin iki adımda bozunduğu görülmektedir. 160-228 $^{\circ}\text{C}$ arasında meydana gelen birinci adımda % 18,77 lik ağırlık azalması

olmakta ve yapıya bağlı kristal su uzaklaşmaktadır. Bu durum DTA diyagramında maksimumu 220 °C civarında olan endotermik pik olarak görülmektedir. 308 – 350 °C arasında meydana gelen ikinci bozunma adımında ise % 36,16 ağırlık kaybı meydana gelmekte ve okzalatlardan yapıdan uzaklaşmaktadır. Bu esnada oluşan CO₂'nin havadaki oksijenle reaksiyona girerek CO₂'ye dönüşmekte ve bu etki DTA diyagramında maksimumu 340 °C civarında olan ekzotermik pik olarak görülmektedir. Rakshit ve diğerlerinin [39] yaptıkları çalışmada 165-225 °C arasında meydana gelen birinci ve 310-355 °C arasında meydana gelen ikinci bozunma adımlarında sırasıyla % 18,3 ve 36,7 ağırlık azalması meydana geldiğini belirtmişlerdir. Bu sonuçlar bu çalışmada elde edilen sonuçlarla uyum içerisindedir.



Şekil 5. Kavrulmuş Ni-Mo HDS katalizörünün 1/10 katı/sıvı oranı kullanılarak okzalik asit çözeltisi içerisinde çözündürülmesi sırasında oluşan tanelerin TG-DTA analizi. (Gaz: kuru hava, gaz akış hızı: 100 mL/min. ve ısıtma hızı: 5 °C/min.) (TG-DTA analysis of particles obtained from the dissolution of roasted Ni-Mo HDS catalyst in oxalic acid solution using 1/10 solid/liquid ratio. (Gas: dry air, gas flow rate: 100 mL/min., and heating rate: 5 °C/min.)

SONUÇ (CONCLUSION)

Kavrulmuş Ni-Mo HDS katalizör ile farklı katı/sıvı oranları kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde çözeltideki nikel konsantrasyonunun deney başlangıcında hızlı şekilde arttığı daha sonra ise azaldığı belirlenmiştir. Bu azalma 1/40, 1/20 ve 1/10 katı/sıvı oranında gerçekleştirilen deneylerde nikel ekstraksiyon (%) sırasıyla % 1.5, 0.8 ve 0.9'a düşene kadar sürmüştür. 1/4 katı/sıvı oranında ise 480 dakika sonrasında % 18'e düşmüştür.

NiC₂O₄·2H₂O'nun oluşum mekanizmasının ilk adımda oluşan nikel okzalik şelat bileşiğinin ikinci adımda bozularak NiC₂O₄·2H₂O'yu oluşturması şeklinde olduğu belirlenmiştir

1/10 katı/sıvı oranı 1M okzalik asit konsantrasyonu, 40 °C sıcaklık, 300 rpm karıştırma hızı ve 480 dakika süre ile gerçekleştirilen deneyde tek adımda Ni-Mo HDS katalizöründen % 99.1 verimle NiC₂O₄·2H₂O üretilmiştir.

Üretilen NiC₂O₄·2H₂O'nun TG-DTA analizi endotermik olan ilk bozunma adımının 160-228 °C arasında tamamlandığı ve % 18,77'lik ağırlık azalması meydana geldiği; ekzotermik olan ikinci bozunma adımının ise 308-350 °C arasında tamamlandığı ve % 36,16'lık ağırlık azalması meydana geldiğini göstermiştir.

NiC₂O₄·2H₂O'nun bozunması ile elde edilen NiO bileşiğinin özelliklerinin incelenmesinin ve NiO bileşiğinden hareketle elementel Ni üretim şartlarının belirlenmesinin bundan sonraki çalışmalar için potansiyel araştırma konuları oluşturduğu düşünülmektedir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Dufresne, P., "Hydroprocessing catalysts regeneration and recycling", *Applied Catalysis A: General*, 322: 67-75, (2007)
2. EPA, U., "Hazardous waste management system; identification and listing of hazardous waste: Spent catalysts from dual-purpose petroleum hydroprocessing reactors", *Federal register*, 35379-35384, (2001)
3. Park, K.H., D. Mohapatra, and B.R. Reddy, "Selective recovery of molybdenum from spent HDS catalyst using oxidative soda ash leach/carbon adsorption method", *Journal of Hazardous Materials*, 138 (2): 311-316, (2006)
4. Siemens, R.E., B.W. Jong, and J.H. Russell, "Potential of spent catalysts as a source of critical metals", *Conservation & Recycling*, 9 (2): 189-196, (1986)
5. Hyatt, D.E., "Value recovery from spent alumina-base catalyst", *Google Patents*, (1987)
6. Lai, Y.-C., et al., "Metal recovery from spent hydrodesulfurization catalysts using a combined acid-leaching and electrolysis process", *Journal of Hazardous Materials*, 154 (1-3): 588-594, (2008)
7. Rabah, M.A., I.F. Hewaidy, and F.E. Farghaly, "Recovery of Molybdenum and Cobalt Powders from Spent Hydrogenation Catalyst", *Powder Metallurgy*, 40 (4): 283-288, (1997)
8. Mulak, W., et al., "Preliminary results of metals leaching from a spent hydrodesulphurization (HDS) catalyst", *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 40: 69-76, (2006)
9. Szymczycha-Madeja, A., "Kinetics of Mo, Ni, V and Al leaching from a spent hydrodesulphurization catalyst in a solution containing oxalic acid and hydrogen peroxide", *Journal of Hazardous Materials*, 186 (2-3): 2157-2161, (2011)
10. Villarreal, M.S., et al., "Recovery of Vanadium and Molybdenum from Spent Petroleum Catalyst of PEMEX", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38 (12): 4624-4628, (1999)
11. Kim, H.-I., K.-H. Park, and D. Mishra, "Sulfuric acid baking and leaching of spent Co-Mo/Al₂O₃ catalyst", *Journal of Hazardous Materials*, 166 (2-3): 1540-1544, (2009)
12. Park, K.H., D. Mohapatra, and C.-W. Nam, "Two stage leaching of activated spent HDS catalyst and solvent extraction of aluminium using organo-phosphinic extractant, Cyanex 272", *Journal of Hazardous Materials*, 148 (1-2): 287-295, (2007)
13. Toyabe, K., et al., "Process for recovering valuable metal from waste catalyst", *Google Patents*, (1995)

14. Valverde, I.M., J.F. Paulino, and J.C. Afonso, "Hydrometallurgical route to recover molybdenum, nickel, cobalt and aluminum from spent hydrotreating catalysts in sulphuric acid medium", *Journal of Hazardous Materials*, 160 (2): 310-317, (2008)
15. Sun, D.D., et al., "Recovery of heavy metals and stabilization of spent hydrotreating catalyst using a glass-ceramic matrix", *Journal of Hazardous Materials*, 87 (1-3): 213-223, (2001)
16. Coman, V., B. Robotin, and P. Ilea, "Nickel recovery/removal from industrial wastes: A review", *Resources, Conservation and Recycling*, 73: 229-238, (2013)
17. Giannopoulou, I. and D. Panias, "Copper and nickel recovery from acidic polymetallic aqueous solutions", *Minerals Engineering*, 20 (8): 753-760, (2007)
18. Giannopoulou, I. and D. Panias, "Differential precipitation of copper and nickel from acidic polymetallic aqueous solutions", *Hydrometallurgy*, 90 (2): 137-146, (2008)
19. Sist, C. and G.P. Demopoulos, "Nickel hydroxide precipitation from aqueous sulfate media", *JOM*, 55 (8): 42-46, (2003)
20. Subbaiah, T., et al., "Electrochemical precipitation of nickel hydroxide", *Journal of Power Sources*, 112 (2): 562-569, (2002)
21. Agrawal, A., et al., "Recovery of nickel powder from copper bleed electrolyte of an Indian copper smelter by electrolysis", *Powder Technology*, 177 (3): 133-139, (2007)
22. Agrawal, A., et al., "Extractive separation of copper and nickel from copper bleed stream by solvent extraction route", *Minerals Engineering*, 21 (15): 1126-1130, (2008)
23. Nyirenda, R.L. and W.S. Phiri, "The removal of nickel from copper electrorefining bleed-off electrolyte", *Minerals Engineering*, 11 (1): 23-37, (1998)
24. Zhang, P., et al., "Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent nickel-metal hydride secondary batteries", *Hydrometallurgy*, 50(1): 61-75, (1998)
25. Zhang, P., et al., "Recovery of metal values from spent nickel-metal hydride rechargeable batteries", *Journal of Power Sources*, 77(2): 116-122, (1999)
26. Rydh, C.J. and M. Karlström, "Life cycle inventory of recycling portable nickel-cadmium batteries", *Resources, Conservation and Recycling*, 34(4): 289-309, (2002)
27. Bernardes, A.M., D.C.R. Espinosa, and J.A.S. Tenório, "Recycling of batteries: a review of current processes and technologies", *Journal of Power Sources*, 130 (1): 291-298, (2004)
28. Sahu, K.K., A. Agarwal, and B.D. Pandey, "Nickel recovery from spent nickel catalyst", *Waste Management & Research*, 23 (2): 148-154, (2005)
29. Chaudhary, A.J., et al., "Heavy metals in the environment. Part II: a hydrochloric acid leaching process for the recovery of nickel value from a spent catalyst", *Hydrometallurgy*, 34 (2): 137-150, (1993)
30. Alex, P. and A. Suri, "Processing of spent nickel catalyst", *Transactions of the Indian Institute of Metals (India)*, 51 (1): 55-67, (1998)
31. Alex, P., T. Mukherjee, and M. Sundaresan, "Reduction Roasting-Sulphuric Acid Leaching of Nickel From a Spent Catalyst", *Metals Materials and Processess (India)*, 3 (2): 81-91, (1991)
32. Tilley, G.L., "Recovery of metal values from spent catalysts", *Google Patents*, (1988)
33. Al-Mansi, N.M. and N.M. Abdel Monem, "Recovery of nickel oxide from spent catalyst", *Waste Management*, 22 (1): 85-90, (2002)
34. İlhan, S., et al., "The Use of Oxalic Acid as a Chelating Agent in the Dissolution Reaction of Calcium Molybdate", *Metallurgical and Materials Transactions B*, 44 (3): 495-505, (2013)
35. İlhan, S. "Leaching of Spent Ni-Mo Hydrodesulphurization (HDS) Catalyst in Oxalic Acid Solutions", *Cham: Springer International Publishing*, (2017)
36. Yao, Y.-I., et al., "Thermodynamics analysis of Ni₂+C₂H₈N₂-C₂O₄²⁻-H₂O system and preparation of Ni microfiber", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 23 (11): 3456-3461, (2013)
37. Mompean, F.J., M. Illemassène, and J. Perrone, "Chemical thermodynamics of compounds and complexes of U, Np, Pu, Am, Tc, Se, Ni and Zr with selected organic ligands", Vol. 9, *Elsevier*, (2005)
38. Allen, J.A., "The Precipitation of Nickel Oxalate", *The Journal of Physical Chemistry*, 57 (7): 715-716, (1953)
39. Rakshit, S., et al., "Morphology control of nickel oxalate by soft chemistry and conversion to nickel oxide for application in photocatalysis", *RSC Advances*, 3(17): 6106-6116, (2013)