



Bartın Üniversitesi Mühendislik ve Teknoloji Bilimleri Dergisi



Pamuklu Kumaşın Bentonit ile Ağartma Proses Parametrelerinin Taguchi Yöntemiyle Optimizasyonu

Göknur ÖZBEY^{1*}, Burcu YILMAZ ŞAHİNBAŞKAN², Ertuğrul ERDOĞMUŞ³

¹Bartın Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, Bartın / TÜRKİYE

²Marmara Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, İstanbul / TÜRKİYE

³Bartın Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Bartın / TÜRKİYE

Geliş Tarihi: 13.06.2019 Düzeltme Tarihi: 05.08.2019 Kabul Tarihi: 09.08.2019

Özet

Bu çalışma, sürdürülebilir ve temiz üretime imkan sağlayacak doğal bir madde olan bentonit ile pamuklu kumaşın ağartılması üzerinedir. Bu amaçla Taguchi Yöntemi ile optimum ağartma şartları belirlenmeye çalışılmıştır. Gerçekleştirilen bir dizi deney sonrası kumaş numunelerinin beyazlık-sarılık indeksleri ve patlama mukavemetleri incelenmiştir. Kullanılan Ca-Bentonit miktarındaki artış pamuklu kumaşın sararmasına neden olmazken, mukavemetini ise arttırmıştır.

Anahtar Kelimeler: Ca-Bentonit, Taguchi metodu, Ağartma, Pamuklu kumaş

Optimization of Bleaching Process Parameters of Cotton Fabric with Bentonite by Taguchi Method

Abstract

This study is about bleaching of cotton fabric with bentonite, a natural material that will enable sustainable and cleaner production. For this purpose, optimum bleaching conditions were tried to be determined with Taguchi Method. The whiteness-yellowness indexes and bursting strength of the fabric samples were investigated after a series of experiments. The increase in the amount of Ca-Bentonite used did not cause yellowing of the cotton fabric but increased its bursting strength.

Keywords: Ca-Bentonite, Taguchi method, Bleaching, Cotton fabric

1. Giriş

Tekstil materyallerinin çeşitli çevre dostu prosesler ile ön terbiyesi günümüzde sürdürülebilir ve temiz üretimle ilgili araştırmalarda önemli yer tutmaktadır.

Son zamanlarda enzimatik terbiye işlemleri gerek bilimsel araştırmalarda gerekse endüstriyel üretim aşamalarında yaygın çevre dostu işlemler olarak karşımıza çıkmaktadır. Bununla beraber farklı doğal esaslı terbiye ve bitim işlem maddesi arayışı günümüz teknolojisi ile geçmişte kullanılan maddelerin ve yöntemlerin bir araya getirilmesi ile temiz üretime yeni kaynaklar oluşturmaktadır [1-8].

Bentonit geçmişten günümüze tekstil, gıda, kozmetik vb alanlarda çeşitli malzemelere renk açıcı olarak uygulanmaktadır. Bunlara ek olarak tekstilde atık suların renginin giderilmesi ve baskı ile renklendirme esnasında kıvamlaştırıcı olarak kullanım olanaklarının araştırılması ile ilgili ciddi çalışmalar gerçekleştirilmektedir [9-13]. Ancak bentonitin pamuklu kumaşların ağartma banyolarında kullanım performansının araştırılması ile ilgili güncel bir araştırma bulunmamaktadır.

Taguchi yıllar boyunca yaptığı çeşitli çalışmalar sonrasında, çok az deneyleme ile çok iyi sonuçlar veren ortogonal diziler geliştirmiştir. Ortogonal diziler, faktör seviyelerini, teker teker değiştirmek yerine eş zamanlı değiştirmeyi önermektedir. Böylece deney tasarımında Taguchi yaklaşımı kimya, tekstil, makine ve elektronik sektöründe olduğu gibi çeşitli üretim sektörlerinde de kabul görmüştür. Mühendisliğin pek çok dalında bu metot çalışma parametrelerinin tespitinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Taguchi yaklaşımında temel nokta, ürünün hedeften olası sapsmalarını etkileyecek ve sürecin ya da ürünün tasarımında etkili olan kontrol edilebilir faktörlerin ve bunların seviyelerinin tanımlanmasıdır. Tüm bunlara ek olarak Taguchi kötü etkileri ortadan kaldırmak yerine

bunlara sebep olan faktörlerin üzerinde çalışmayı tercih ederek yüksek kaliteye ulaşmayı hedeflemiştir [14].

Bu çalışmada pamuklu örme kumaşın bentonit ile ağartılması olanağının tespiti ve optimum ağartma şartlarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla Taguchi Yöntemi'ne göre deney tasarımı yapılarak işlem gören kumaş numunelerinin beyazlık-sarılık indeksleri ile patlama mukavemeti sonuçları incelenmiştir. Doğal bir malzeme olan bentonit ile kabul edilebilir derecede ağartma proses sonuçları elde edilmesi ile çevre dostu, sürdürülebilir yeni yöntemlerin geliştirilebileceği açıklar.

2. Materyal ve Metotlar

2.1. Materyal

Deneysel çalışmada Ne 30/1 incelikte %100 pamuk ipliğinden örülmüş, 145 g/m² gramajda kumaş numuneleri kullanılmıştır.

2.2. Kimyasal Maddeler

Gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda, Alfa Kimya'dan temin edilen Uniwet HGA ticari isimli ıslatıcı, Merck'den temin edilen sodyum hidroksit (NaOH) ve hidrojen peroksit (H₂O₂) ile ESSAN/Eczacıbaşı firmasından temin edilen Kütahya yöresine ait Ca-bentonit cevheri kullanılmıştır. Ca-bentonitin ortalama partikül boyutu 120,22 µm'dir. Kimyasal bileşimi % 66,40 silisyum dioksit (SiO₂), 13,15 alüminyum oksit (Al₂O₃), 0,69 demir (III) oksit (Fe₂O₃), 0,02 titanyum dioksit (TiO₂), 4,18 kalsiyum oksit (CaO), 3,5 magnezyum oksit (MgO), 0,13 sodyum oksit (Na₂O) ve 11,24 ateş yası (AZ.(LOI))'dan oluşmaktadır [15].

Tüm deneysel çalışmalar ve testler Marmara Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Tekstil Mühendisliği Laboratuvarları'nda gerçekleştirilmiştir.

2.3. Metotlar

Hidrofilleştirme: 15 g'lık örme kumaş örnekleri, 1/40 banyo oranında, 1 mL/L ısıtıcı ve 10 g/L NaOH ile 95 °C de 60 dakika hidrofilleştirme işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlemin ardından kumaşlar her biri 10'ar dakika olmak üzere, üç adımda sıcak (80 °C), ılık (50 °C) ve soğuk (30 °C) olarak durulanmıştır.

Ağartma: Hidrofilleştirilen kumaş numunelerinin ağartma işleminin Taguchi Yöntemi'ne göre optimizasyonu için Minitab 18 Release deney tasarım programı kullanılmıştır. Bu amaçla Tablo 1'de görülmekte olan 3 faktör ve 3 seviye seçilmiştir.

Tablo 1. Deneysel tasarımı için kontrol faktörleri ve seviyeleri

Sembo l	Faktörler	Birim	Seviyeler		
			1	2	3
A	Ca-Bentonit Miktarı	%	0	10	30
B	Hidrojen Peroksit Miktarı	g/L	0	3	9
C	pH	-	4	7	10

Taguchi Yöntemi'ne göre optimum ağartma parametreleri hakkında bilgi sahibi olunabilmesi için 3 seviyeli, 3 faktörlü Ortogonal Sıralamayla Deney Planı (L9) Tablo 2'de verilmekte olduğu gibi oluşturulmuştur. Faktör olarak Ca-bentonit ve H2O2 konsantrasyonu ve pH seçilmiş, her bir faktör için Tablo 2'de görülmekte olan üçer seviye belirlenmiştir.

Tablo 2. Ağartma işlemi uygulama parametreleri

Deney No	Faktörler		
	A Ca-Bentonit Miktarı (%)	B Hidrojen Peroksit Miktarı (g/L)	C pH
1	0	0	4
2	0	3	7
3	0	9	10
4	10	0	7
5	10	3	10
6	10	9	4
7	30	0	10
8	30	3	4
9	30	9	7

Tablo 2'de yer almakta olan dokuz farklı ağartma işleminin her biri 90°C'de 90 dakika gerçekleştirilmiştir. Ağartma işlemi sonrası numuneler 10'ar dakika olmak üzere, üç adımda sıcak (80 °C), ılık (50 °C) ve soğuk (30 °C) olarak durulanmıştır. Hidrojen peroksit içeren reçetelere göre ağartılan numunelere ayrıca ılık durulama sonrası kaynar sabunlama işlemi uygulanmıştır.

2.4. Kullanılan Teçhizatlar ve Uygulanan Standartlar

Deneysel çalışmalar sonrasında kumaş numunelerinin beyazlık ve sarılık indekslerinin ölçümü Datacolor SF 600+ reflektans spektrofotometresinde, patlama mukavemeti testleri ise, James Heal model 810/610/1440/, Truburst test cihazında gerçekleştirilmiştir.

Beyazlık indeksi ölçümleri için AATCC 110-2005, sarılık indeksi ölçümleri için ASTM D 1925-70, patlama mukavemeti testleri için ise ISO 13938-2:1999 standartları kullanılmıştır. Patlama mukavemet testlerinde patlama değerine diyafram basıncı dahil edilmemiştir.

3. Bulgular ve Tartışma

Endüstriyel şartlar altında klasik deney tasarım yöntemleri verimli olarak kullanılamamaktadır. Bunun nedeni sistemi etkileyen faktörlerin sayısının artması ile gerekli olan deney sayısının da hızlı bir şekilde artarak uygulamaların zorlaşması ve maliyetlerinin artmasıdır. Bu gibi durumlarda Taguchi Yöntemi'nin uygulanması yüksek maliyetli çalışmalarda deney tekrarını engelleyerek, asgari deney sayısı ile daha verimli ve kolay analiz sonuçları elde

edilmesini sağlamaktır. Tablo 1'de görülmekte olan 3 deney parametresi ile 33=27 adet deney yapmak gerekirken, Tablo 2'de sunulmakta olan 9 adet deney (L9 Ortogonal Sıralamayla Deney Planı) ile optimum kaynak parametreleri hakkında bilgi sahibi olunabilmektedir.

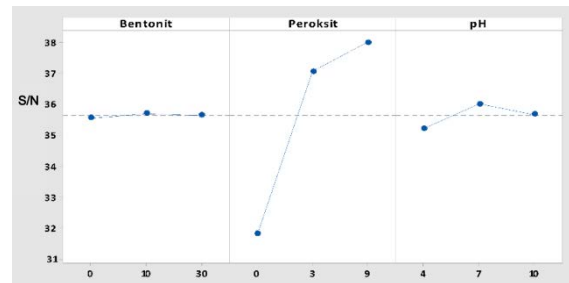
Taguchi Yöntemi optimum ağartma koşullarının tespit edilmesi ve kumaş kalite parametrelerine etkisini açıklamak için Minitab 18 istatistiksel deney tasarım programı kullanılarak gerçekleştirilen 9 adet deneyden elde edilen kumaş numunelerinin her birinin beyazlık, sarılık ve patlama mukavemeti sonuçları için Taguchi Yöntemi ile Sinyal/Gürültü (S/N) oranı bulunmuştur. Hedef değere göre S/N değeri farklı şekillerde hesaplanabilmekte ve analiz edilebilmektedir. Gerçekleştirilen bu deneysel çalışmada beyazlık ve patlama mukavemet test sonuçları için S/N oranı büyük olan değer en iyi değer, sarılık indeksi için ise S/N oranı küçük olan değer en iyi olarak alınıp analiz edilmiştir.

Deneyleerin gerçekleştirilmesi sonrası beyazlık indeksi, sarılık indeksi ve patlama mukavemet test sonuçları Tablo 3'de sunulmuştur.

Tablo 3. Deney sonuçları

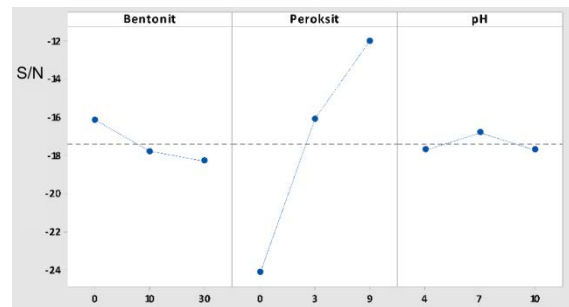
Deney No	Beyazlık İndeksi	Sarılık İndeksi	Patlama Mukavemeti (kPa)
1	33,90	17,41	223,20
2	78,30	4,34	226,98
3	81,10	3,50	222,70
4	42,10	15,48	242,90
5	66,40	8,34	241,00
6	81,20	3,63	204,40
7	41,60	15,57	234,70
8	69,90	7,20	232,50
9	76,40	4,95	229,40

Tablo 3'de yer alan sonuçlar deney tasarım programında analiz edildiğinde Şekil 1-3'de yer almakta olan S/N oranlarının elde edildiği görülmüştür.



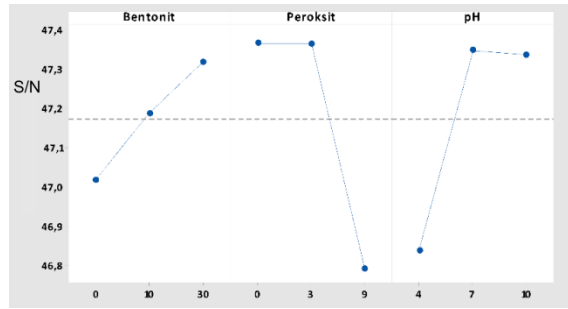
Şekil 1. Beyazlık indeksi sonuçları için hesaplanan S/N oranları

Gerçekleştirilen deneysel çalışma ile bentonitin işlem banyosunda varlığı ile kumaş beyazlığını bir miktar arttırdığı, hidrojen peroksit miktarının artması ile yine beyazlığın arttığı Şekil 1'de açıkça görülmektedir. Bu sonuçlara göre pH'ın 7 ve üzeri olmasının yüksek beyazlık indeksi eldesi için önemli olduğu açıktır.



Şekil 2. Sarılık indeksi sonuçları için hesaplanan S/N oranları

Şekil 2'deki sonuçlara göre hem bentonit miktarındaki artış, hem de hidrojen peroksit miktarındaki artış sarılık indeksini düşürmektedir. Bentonit miktarındaki artışın pamuklu materyalde sararmaya sebebiyet vermemesi önemli bir bulgudur. pH'ın ise nötre yaklaşması sarılık indeksini arttırırken, asidik ya da bazik olması azaltmaktadır.



Şekil 3. Patlama mukavemet sonuçları için hesaplanan S/N oranları

Şekil 3' deki sonuçlar incelendiğinde, bentonit miktarı arttıkça, hidrojen peroksit miktarı azaldıkça ve pH ise nötr yaklaştıkça patlama mukavemet değerlerinde artma görülmektedir. Patlama mukavemeti için üç parametrenin de oldukça etkili olduğu Şekil 3' deki grafiklerde açıkça görülmektedir.

İstatiksel bir yöntem olan varyans analizi (ANOVA) iki veya daha fazla parametre arasındaki etkileri belirlemek için kullanılmaktadır. Tablo 4'de beyazlık-sarılık indeksleri için varyans analiz sonuçları görülmektedir.

Tablo 4. Beyazlık indeksi, sarılık indeksi ve patlama mukavemeti için varyans analiz sonuçları

Sonuç	Faktör	F Değeri	P Değeri	Sonuç
Beyazlık indeksi	A	0.01	0.994	Anlamsız
	B	26.91	0.036	Anlamlı
	C	0.29	0.776	Anlamsız
Sarılık indeksi	A	0.33	0.753	Anlamsız
	B	21.22	0.045	Anlamlı
	C	0.18	0.851	Anlamsız
Patlama mukavemeti	A	0.46	0.684	Anlamsız
	B	2.14	0.318	Anlamsız
	C	1.66	0.337	Anlamsız

Tablo 4 'de varyans analiz sonuçlarına göre kurulan modelde sadece hidrojen peroksitin varlığı anlamlı gözükse de, elde edilen tüm veriler göz önünde bulundurulduğunda bentonit yeni, çevre dostu bir ağartma maddesi olarak umut vaat etmekte, üstelik kumaş mukavemetine olumsuz etki etmemektedir.

4. Sonuç

Bu çalışmada, optimum bentonit ile ağartma şartlarının beyazlık-sarılık indeksi ve patlama mukavemetine etkisi Taguchi Yöntemi yardımıyla araştırılmıştır. S/N ve ANOVA analizleri ile pamuklu kumaşın bentonitle ağartılmasındaki en etkili parametre ve en iyi proses parametre kombinasyonları belirlenmeye çalışılmıştır.

Bentonitin pamuklu kumaşa ağartma etkisi bulunduğu tespit edilmiş olup, mevcut durumda iyi beyazlık eldesi için sadece bentonit kullanımı mümkün gözükmemektedir. Ancak ağartma prosesi için kullanılan bentonit miktarı arttıkça beyazlık indeksi ve patlama mukavemeti sonucundaki iyileşme oldukça umut vericidir. Sadece bentonit kullanımı ile pamuklu kumaşın iyi beyazlık seviyesinde ağartılması sonrası kumaş mukavemetinde önemli artışların da beraberinde geleceği açıktır. Bu amaçla optimum proses tespit çalışmalarına devam edilecektir. Pamuklu tekstil materyalleri için en önemli terbiye işlemlerinden biri olan

ağartmada çevre dostu maddelerin kullanımının sürdürülebilir ve temiz üretime önemli katkıları olacaktır.

Açıklama

Bu çalışma kapsamında sunulan verilerden bir kısmı Gökür ÖZBEY tarafından gerçekleştirilen Yüksek Lisans Tez çalışmasına aittir.

Kaynaklar

- Basto, C., Tzanov, T. And Cavaco-Paulo, A. (2007). Combined Ultrasound-Laccesse Assisted Bleaching of Cotton, Ultrasonics Sonochemistry, 14: 350-354.
- Duran, K. & Toloui, A. (1998). The Bleaching and Dyeing of Cotton Knitted Fabrics in The Same Bath Using Antiperoxide Agents, Tekstil ve Konfeksiyon, 5: 324-327.
- Öner, E. & Yılmaz, B. (2005). New Approach to Single-Bath Combined Dyeing, 5th International Istanbul Textile Conference, pp.19-21 May, Lecture No: DFT-17, Swissotel The Bosphorus, Istanbul.
- Öner, E. & Yılmaz Şahinbaşkan, B. (2011). A New Process of Combined Pretreatment and Dyeing: REST, Journal of Cleaner Production, 19(14): 1668-1675.
- Quandt, C., Kulh, B. (2000). Operational Possibilities and Optimisation of Enzymatic Processes in Textile Finishing Industry, Melliand English, 10, E1 98-200s.
- Tzanov, T., Calefell, M., Guebitz, G.B. & Cavaco-Paulo, A. (2001). Bio-Preparation of Cotton Fabrics, Enzyme and Microbial Technology, 29: 357-362.
- Tzanov, T., Costa, S., Guebitz, G.B. & Cavaco-Paulo, A. (2001). Dyeing in Catalase-Treated Bleaching Baths, Coloration Technology, 117: 1-5.
- Tzanov, T., Costa, S., Cavaco-Paulo, A. & Guebitz, G.B. (2011). Dyeing With Enzymatically Treated Bleaching Effluents, AATCC Review, October, 25-28.
- Foletto, E.L., Paz, D.S., Gündel, A. (2013). Acid-activation Assisted by Microwave of A Brazilian Bentonite and Its Activity in The Bleaching of Soybean Oil, Applied Clay Science, 83 (84), 63-67.
- Kirali, E.G., Laçin, O. (2006). Statistical Modelling of Acid Activation on Cotton Oil Bleaching By Turkish Bentonite, Journal of Food Engineering, 75(1), 137-14.
- Özcan, A., Ömeroğlu, Ç., Erdoğan, Y., Özcan, A.S. (2007). Modification of Bentonite With Cationic Surfactant: An Adsorption Study of Textile Dye Reactive Blue 19, Journal of Hazardous Materials, 140 (1-2), 173-179.
- Eleman, S., Akçakoca Kumbasar, E.P., Yapar, S. (2012). Modelling The Absorption of Textile Dye On Organoclay Using An Artificial Neural Network, Dyes and Pigments, 95 (1), 102-111.
- Hojjiyev, R., Boylu, F., Kanık, M., Benli, B., Erseven, G., Çelik, M.S., Ulçay, Y. (2011). Bentonit Tipi Killerin Tekstil Baskıcılığında Kıvamlştırıcı Olarak Kullanımı, III. Uluslararası Ar-Ge Proje Pazarı, Bursa, 279-280
- Şirvancı, M. (1997). Kalite İçin Deney Tasarımı 'Taguchi Yaklaşımı', Literatür Yayınları:23, ISBN: 975-7860-87-5.
- Kalpakkı, Y. (2018). İşlem Görmemiş Ca-Bentonit Üzerine Çinko Adsorpsiyonunun Reaksiyon Koşullarının Belirlenmesi, Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 7(2), 1004-1012.



Bartın Üniversitesi Mühendislik ve Teknoloji Bilimleri Dergisi



Kompleksleştirici Kullanılarak Hidrodesülfrizasyon Atık Katalizöründen Mo, Co, Ni ve Al Metallerinin Seçimli Liçi: Kavrma Süresi ve Sıcaklığının Etkisi

Orhon ALPARSLAN¹, Ali YARAŞ^{2*}, Hasan ARSLANOĞLU³

¹ Bartın Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bartın / Türkiye

² Bartın Üniversitesi, Mühendislik, Mimarlık ve Tasarım Fakültesi, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Bartın / TÜRKİYE

³ Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Elazığ / TÜRKİYE

Geliş Tarihi: 17.06.2019 Düzeltme Tarihi: 01.07.2019 Kabul Tarihi: 10.10.2019

Özet

Alümina esaslı hidrodesülfrizasyon (HDS) atık katalizöründen kobalt (Co), nikel (Ni), molibden (Mo) ve alüminyum (Al) metallerinin seçimli liçi kompleksleştirici reaktif olarak etilen diamin tetra asetik asit (EDTA) varlığında gerçekleştirildi. Metallerin ekstraksiyon verimlerine etkisini incelemek amacıyla hazırlanan toz halindeki numunelere farklı sıcaklık (300-700°C) ve sürelerde (15-360 dakika) kavrma ön işlemi uygulandı. Kavrma işlemi ve öncesi ve sonrasındaki numunelerin yüzey özellikleri, yüzey alanları ve gözenek hacimleri sırasıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve BET cihazları ile karakterize edildi. Optimum kavrma süresi ve kavrma sıcaklığı sırasıyla 600°C ve 180 dakika olarak belirlendi. Mo (%71), Co (%80.06), Ni (%73.86) ve Al (%15.33) için en yüksek metal ekstraksiyon değerlerine 600°C kavrma 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 deney şartlarında ulaşıldı. Deneysel sonuçlar atık katalizörden metallerin liç performansı üzerinde kavrma sıcaklığı ve kavrma süresinin etkili olduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Atık HDS katalizörü, kavrma ön işlemi, liç, EDTA

Selective Leaching of MO, Co, Ni and Al Metals From Spent Hydrodesulfurization Catalyst Using Complexing Agent: Effect of Roasting Time and Temperature

Abstract

The selective leaching Co, Ni, Mo and Al metals from the alumina-based spent hydrodesulfurization (HDS) catalyst was carried out in the presence of ethylene diamine tetra acetic acid (EDTA) as complexing reagent. The pre-roasting treatment was applied to the prepared powder samples at different temperatures (300-700°C) and time (15-360 min.) to investigate the influence on extraction yields of metals. Surface characteristics, surface areas and pore volumes of the unroasted and roasted samples were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and BET, respectively. Optimum roasting temperature and time were found to be 600°C and 180 min. The highest metal extraction values for Mo (71%), Co (80.06%), Ni (73.86%) and Al (15.33%) were reached under following experimental conditions; roasting temperature: 600°C; particle size: -75+30 µm; liquid/solid ratio: 12.5 ml/g; EDTA concentration: 0.2 M; leaching temperature: 20°C; leaching time: 60 min; stirring speed, 200 r/min. The experimental data indicate that the roasting temperature and roasting time quite effective on metal extractions.

Keywords: Spent HDS catalyst, roasting pre-treatment, leaching, EDTA

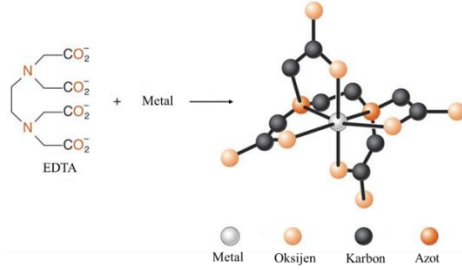
1. Giriş

Petrol rafineri tesislerinde kaliteli ve temiz ürün elde etmek için yüksek seçiciliğe sahip katı katalizörler yaygın olarak kullanılmaktadır [1]. Bu katalizörler proses sırasında yüzeylerinde çeşitli kirleticiler (safsızlıkların) birikmesi sonucu katalitik aktivitesini kaybeder ve bir süre sonra kullanılmaz hale gelirler [2]. Her yıl dünya üzerinde yaklaşık 170x10³ kg katalizörün atık olarak açığa çıktığı tahmin edilmektedir [3]. Hem bünyesindeki metal içeriğinden hem de rafinasyon işlemleri esnasında başta kükürt olmak üzere diğer kirleticilerin katalizör yüzeyinde birikmesinden dolayı açığa çıkan yüksek miktardaki bu atık katalizörler günümüzde çevre ve insan sağlığı açısından tehlike arz etmektedir. Bu nedenle tehlikeli atık sınıfına giren atık katalizörlerin depolanması ve yapısındaki metallerin yeniden kazanılması oldukça önemlidir [4]. Hacimce fazla alana ihtiyaç duyulması ve çevreye verebileceği zararlar sebebiyle atık katalizörlerin depolanması genellikle tercih edilmemektedir. Diğer taraftan, bünyesindeki metaller nedeniyle atık katalizörler ikincil metal kaynakları olarak kabul edilebilmektedir. Çevre kirliliğinin ve depolama alanı gereksiniminin en aza indirilmesi, piyasanın da metal talebini karşılayabilmesi açısından atık katalizörlerden metallerin geri kazanılmasına yönelik yapılan çalışmaların sayısı her geçen gün giderek artmaktadır [5-9].

Literatürde atık katalizörlerden değerli metallerin kazanımında pirometalürji, hidrometalürji ve bu iki yöntemin kombinasyonunun birlikte uygulandığı çalışmalar yer almaktadır [10-12]. Bu iki yöntem karşılaştırıldığında pirometalürjik yöntem nazaran enerji sarfiyatının az ve düşük gaz emisyonuna sahip olması nedeniyle hidrometalürjik proseslerin uygulama alanı çok daha geniştir [13]. Bundan dolayı atık katalizörün nitrik asit, hidroklorik asit, sülfürik asit gibi çeşitli inorganik asit ya da alkali çözücülerin doğrudan kullanılmasıyla liç işlemleri gerçekleştirilmiştir. [1, 2, 14]. Diğer taraftan, özellikle kompleks yapıdaki atık katalizör bünyesindeki metal oksitleri daha kolay çözünebilir forma dönüştürerek metallerin yüksek verimde çözülmeye geçmesini sağlamak amacıyla oksidasyon, kavrma gibi ön işlemler uygulanabilmektedir [15, 16].

Yukarıda ifade edilen asit ya da bazların yanı sıra metalürjik işlemlerde liç reaktif olarak kompleksleştirici ajanların kullanımı da söz konusudur. Şekil 1'de de görüldüğü gibi, özellikle dört karboksilat ve iki amino grubu içeren, metal iyonlarıyla kompleks yapılı oluşturabilen ve organik bir bileşik olan etilendiamintetrasetik asitin (EDTA) liç işlemlerinde kompleks yapıcı madde olarak kullanıldığı bilinmektedir [17-20]. EDTA'nın metallerle karşı affinitesinin farklı olması nedeniyle her metalin kendine özgü pH değerlerinde çöktürülerek seçici bir şekilde

metaller liç edilebilmektedir. Yapılan çalışmalar, EDTA-metal kompleks yapılarının termodinamik açıdan kararlı olduğunu ve EDTA'nın özellikle kationik karakterli metallere kompleks oluşturma eğiliminin daha yüksek olduğunu ortaya koymaktadır [21, 22]. Bu nedenle, alümina esaslı atık katalizörden Mo, Co, Ni ve Al metallerinin EDTA kullanılarak liç edilebilmesi mümkündür [23].

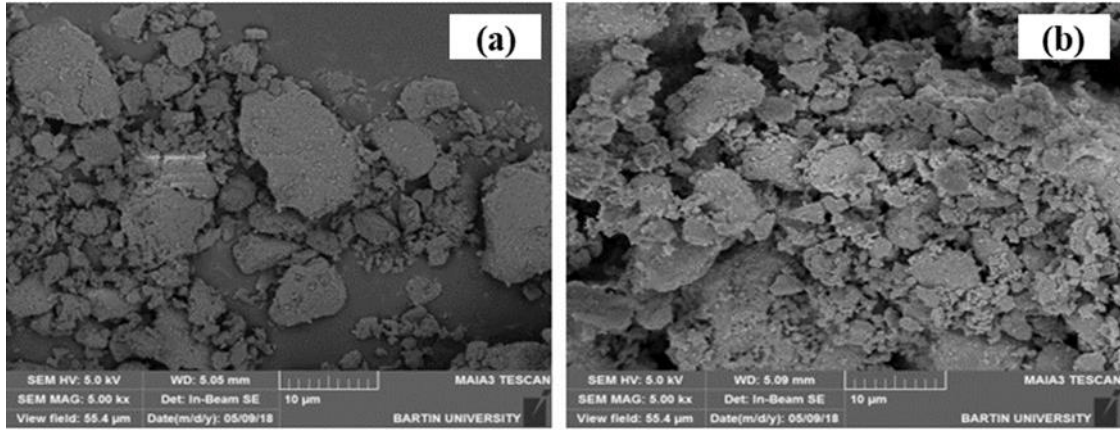


Şekil 1. EDTA-metal kompleks oluşumu

Bu çalışmada EDTA kullanılarak hidrosülfürizasyon (HDS) atık katalizöründen Mo, Co, Ni ve Al metallerinin ekstraksiyonuna

Tablo 1. Atık HDS katalizörünün kimyasal analizi

Bileşen (%)									
Al	Mo	Co	Ni	Ca	C	S	P	Diğer Elementler	Kızdırma Kaybı
37,94	9,35	2,18	1,72	0,34	13,7	0,73	0,28	0,051	33,709



Şekil 2. Kavrma öncesi (a) ve kavrma sonrası (b) atık katalizöre ait SEM görüntüleri

Kavrma öncesi ve sonrasındaki toz numunelerin yüzey alanı ve gözenek hacmi BET cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Kavrma işlemi uygulanmamış ve kavrulmuş numunelerin yüzey alanları sırasıyla 131.9 m²/g ve 198.3 m²/g olarak belirlenmiştir. Diğer taraftan kavrulmuş ve kavrulmamış numunelerin gözenek hacim değerleri sırasıyla 0.876 ml/g ve 0.614 ml/g olarak tayin edilmiştir. Sonuçlara göre, kavrma işlemiyle yüzey alanı artarken gözenek hacminde azalma meydana gelmektedir.

2.2. Liç Deneylerinin Yapılışı

Kavrma sıcaklığı ve kavrma süresinin Mo, Co, Ni ve Al metallerinin çözünme verimlerine etkisini incelemek amacıyla hazırlanan toz numunelere farklı sıcaklık ve sürelerde kavrma işlemi uygulandı. Liç deneyleri, ağzı kapaklı 250 ml'lik cam erlenlerde sıcaklığı ve karıştırma hızı kontrol edilebilen inkübatörde (ZCHENG 200D) Şekil 3'deki akış diyagramına göre gerçekleştirildi. 0.2 M konsantrasyonunda hazırlanan EDTA çözeltisi erlenlere eklendikten sonra çözeltilerin pH'ları ölçüldü. Erlenler inkübatöre konularak çözelti sıcaklığının istenilen sıcaklık değerine ulaşması sağlandı. Daha sonra hassas bir şekilde tartılmış toz numuneler çözeltiye ilave edildi ve karıştırma işlemi başlatıldı. Öngörülen karıştırma süresi sonunda, alınan karışımlar süzgeç

kavrma sıcaklığı (300°C, 400°C, 500°C, 600°C ve 700°C) ve kavrma süresinin (15, 30, 60, 90, 120, 180, 240 ve 360 dakika) etkileri incelenmiştir.

2. Materyal ve Metotlar

2.1. Malzeme Temini ve Karakterizasyonu

Deneylerde kullanılan atık HDS katalizör (Mo-Co-Ni/Al₂O₃) Romanya'da bulunan bir petrokimya tesisinden 2018 yılında temin edildi. Deneylerde kompleksleştirici olarak kullanılan analitik saflıktaki EDTA (C₁₀H₁₄N₂Na₂O₈.2H₂O, etilen diamin tetra asetik asit) Merck firmasından satın alındı. Atık katalizör, çeneli bir kırıcı vasıtasıyla kırıldı ve bilyalı değirmende öğütüldü. Elde edilen toz halindeki atık katalizör numunesi bir seri elekten geçirilerek 20, 30, 75, 150, 300 ve 600 µm olmak üzere farklı partikül boyutlarına ayırıldı. Hazırlanan toz halindeki numuneler 105°C'de kurutuldu ve deneylerde kullanılmak üzere ağzı kapalı plastik kaplarda muhafaza edildi. Toz halindeki numunelerin kavrma işlemi farklı sıcaklık ve sürelerde 10°C/dakika ısıtma hızına sahip atmosfer kontrollü fırında gerçekleştirildi.

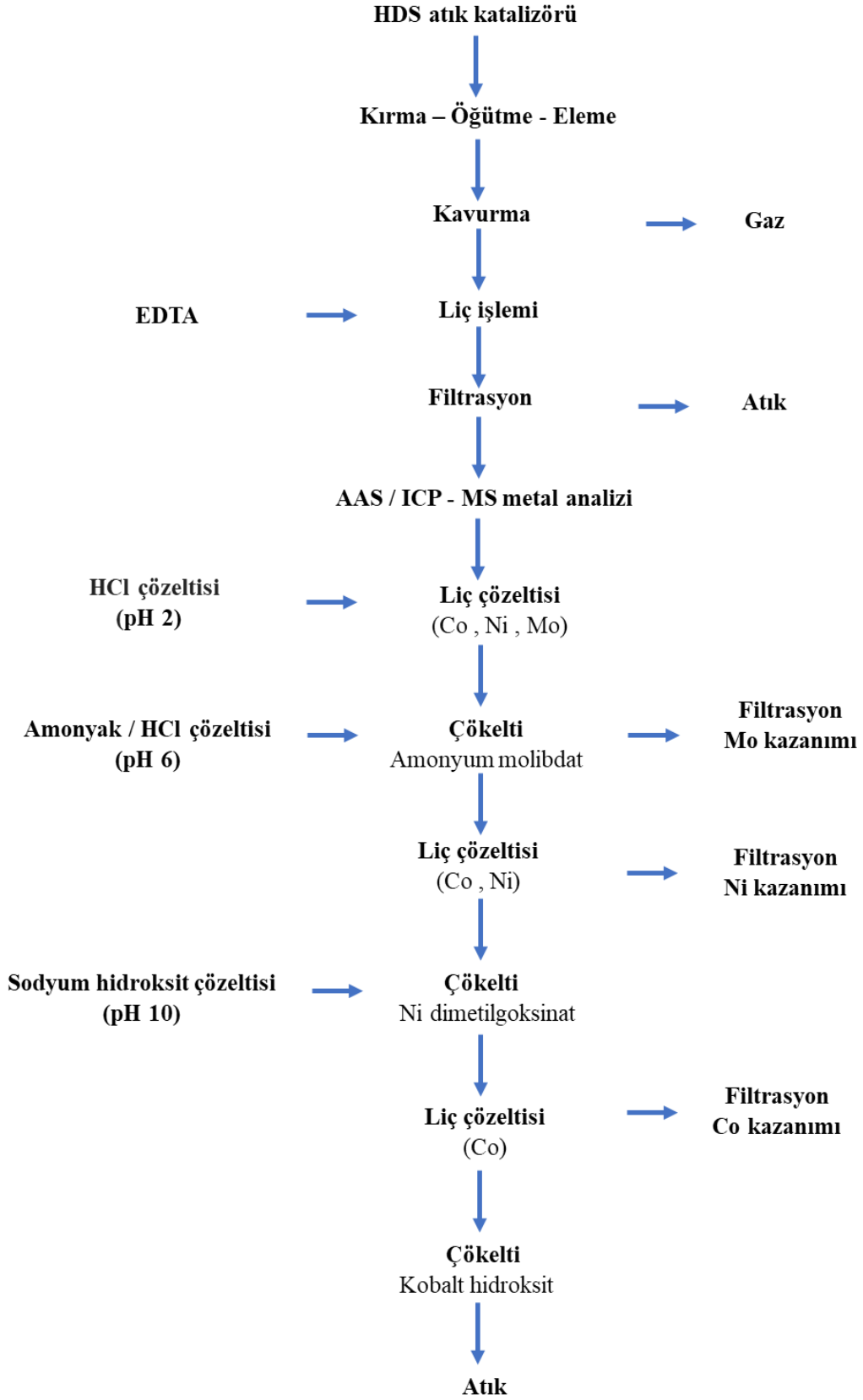
Aşağıda bulunan Tablo 1'de gösterilmekte olan kavrulmamış atık HDS katalizör numunelerinin kimyasal analizi mikrodalga enerjisi kullanılarak belirlendi.

kağıdı ile süzüldü. Elde edilen süzüntüler kapaklı plastik kaplara alınarak pH'ları ölçüldükten sonra çözeltiye geçen metallerin miktarı atomik absorpsiyon spektrofotometresi (Perkin Elmer AAnalyst-400) ve ICP-MS (Agilent 7500ce) kullanılarak tayin edildi. Liç deneyleri; EDTA konsantrasyonu (0.2 M), partikül boyutu (-75+30 µm), liç sıcaklığı (20°C), sıvı/katı oranı (12.5 ml/g), liç süresi (60 dakika) ve karıştırma hızı (200 devir/dakika) deney şartlarında gerçekleştirildi.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Kavrma Sıcaklığının Etkisi

Petrol rafineri tesislerinde kükürt giderme işlemleri sırasında yüksek miktarda kükürt Mo-Co-Ni/Al₂O₃ katalizörü üzerine birikmesi sonucunda katalizör bünyesinde metal sülfat bileşiklerinin oluşmakta ve bu durum katalitik aktivitenin azalmasına sebep olmaktadır. Oluşan metal sülfatlar, kavrma işlemi sırasında metal oksitlere dönüşmektedir. Bu nedenle numunelere kavrma ön işleminin uygulanmasındaki asıl amaç, sıcaklığın etkisiyle metal sülfat bileşiklerinde bulunan kükürdü kükürt dioksit (SO₂) gazı şeklinde yapıdan uzaklaştırarak metal sülfatları daha kolay çözünebilen metal oksitlere dönüştürmektir.

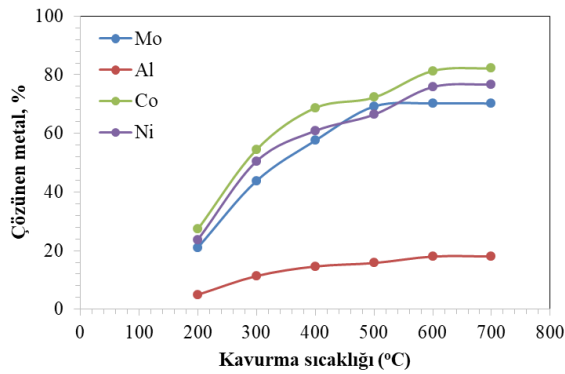


Şekil 3. Deneysel akış diyagramı

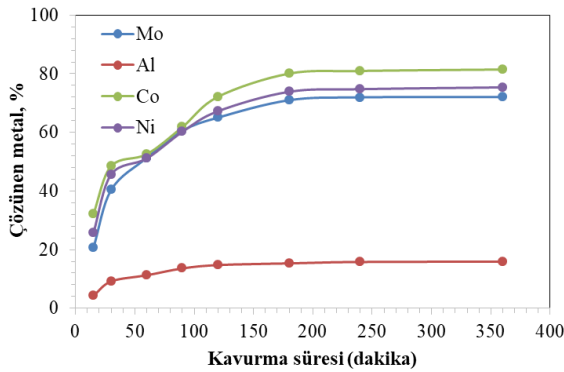
Metallerin çözünme oranlarının kavurma sıcaklığıyla olan değişimi Şekil 4'de verilmiştir. Sonuçlar kavurma sıcaklığının artışıyla bütün metallerin ekstraksiyon değerlerinde de artışın meydana geldiği net bir şekilde göstermektedir. Mo, Al, Co ve Ni metalleri için en yüksek ekstraksiyon değerleri sırasıyla %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).

3.2. Kavurma Süresinin Etkisi

Şekil 5'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 çözeltilmeye geçtikleri belirlenmiştir. Daha uzun kavurma sürelerinde çözeltilmeye geçen metal miktarlarında önemli oranda bir artış meydana gelmemiştir (Mo:%72.07, Al:15.91, Co:81.46 ve Ni:%75.36). Bu nedenle optimum kavurma sıcaklığı ve kavurma süresi sırasıyla 600°C ve 180 dakika olarak belirlenmiştir.



Şekil 4. Kavurma sıcaklığının metal çözünmesi üzerine etkisi (Kavurma süresi: 180 dakika; partikül boyutu: -75+30 µm; sıvı/katı oran: 12.5 ml/g; EDTA konsantrasyonu: 0.2 M; liç sıcaklığı: 20°C; liç süresi: 60 dakika; karıştırma hızı, 200 devir/dakika)



Şekil 5. Kavurma süresinin metal çözünmesi üzerine etkisi (Kavurma sıcaklığı: 600°C; partikül boyutu: -75+30 µm; sıvı/katı ratio: 12.5 ml/g; EDTA konsantrasyonu: 0.2 M; liç sıcaklığı: 20°C; liç süresi: 60 dakika; karıştırma hızı: 200 devir/dakika)

4. Sonuç

Bu çalışmada, HDS atık katalizöründen Mo, Co, Ni ve Al'un seçimli liç işlemi kompleksleştirici reaktif olarak EDTA kullanılarak farklı kavurma sıcaklıkları ve kavurma sürelerinin etkileri incelenmiştir. Seçimli liç işlemi her metalin çökelti oluşturabileceği uygun pH değerlerinde gerçekleştirildi. Mo, Ni ve Co sırasıyla pH: 2, pH: 6 ve pH: 10'da çökeltildi. Optimum kavurma süresi ve kavurma sıcaklığı sırasıyla 600°C ve 180 dakika olarak belirlendi. Mo (%71), Co (%80.06), Ni (%73.86) ve Al (%15.33) için en yüksek metal ekstraksiyon değerlerine 600°C kavurma sıcaklığı; 180 dakika kavurma süresi; -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 deney şartlarında ulaşıldı. Sonuçlar, kavurma sıcaklığı ve kavurma süresinin metal ekstraksiyon verimleri üzerinde oldukça etkili olduğunu göstermektedir.

Kaynaklar

1. A. Akcil, F. Vegliò, F. Ferella, M.D. Okudan, A. Tuncuk, A review of metal recovery from spent petroleum catalysts and ash, Waste Manag. 45 (2015) 420–433.
2. M. Marafi, A. Stanislaus, Spent catalyst waste management: A review: Part I—Developments in hydroprocessing catalyst waste reduction and use, Resour. Conserv. Recycl. 52 (2008) 859–873.
3. P. Dufresne, Hydroprocessing catalysts regeneration and recycling, Appl. Catal. A Gen. 322 (2007) 67–75.
4. S. Rao, D. Zhang, T. Yang, W. Liu, L. Chen, H. Ling, X. Zhang, Selective Extraction of Zinc from Refractory Hemimorphite Using Iminodiacetic Acid as a Complexing Agent, JOM. 69 (2017) 1909–1913.
5. V. Ruiz, E. Meux, S. Diliberto, M. Schneider, Hydrometallurgical treatment for valuable metals recovery from spent CoMo/Al₂O₃ catalyst. 1. Improvement of soda leaching of an industrially roasted catalyst, Ind. Eng. Chem. Res. 50 (2011) 5295–5306.
6. C. Liu, Y. Yu, H. Zhao, Hydrodenitrogenation of quinoline over Ni–Mo/Al₂O₃ catalyst modified with fluorine and phosphorus, Fuel Process. Technol. 86 (2005) 449–460.
7. G.L. Hubred, D.A. Van Leirsburg, Recovering metals from spent hydroprocessing catalysts, (1985).
8. Q.Z. Yang, G.J. Qi, H.C. Low, B. Song, Sustainable recovery of nickel from spent hydrogenation catalyst: economics, emissions and wastes assessment, J. Clean. Prod. 19 (2011) 365–375.
9. G. Chauhan, K.K. Pant, K.D.P. Nigam, Metal recovery from hydroprocessing spent catalyst: a green chemical engineering approach, Ind. Eng. Chem. Res. 52 (2013) 16724–16736.
10. M.A. Rabah, I.F. Hewaidy, F.E. Farghaly, Recovery of molybdenum and cobalt powders from spent hydrogenation catalyst, Powder Metall. 40 (1997) 283–288.
11. B.B. Kar, P. Datta, V.N. Misra, Spent catalyst: secondary source for molybdenum recovery, Hydrometallurgy. 72 (2004) 87–92.
12. I.M. Valverde Jr, J.F. Paulino, J.C. Afonso, Hydrometallurgical route to recover molybdenum, nickel, cobalt and aluminum from spent hydrotreating catalysts in sulphuric acid medium, J. Hazard. Mater. 160 (2008) 310–317.
13. A.J. Chaudhary, J.D. Donaldson, S.C. Boddington, S.M. Grimes, 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.
14. M. Marafi, A. Stanislaus, Spent hydroprocessing catalyst management: A review: Part II. Advances in metal recovery and safe disposal methods, Resour. Conserv. Recycl. 53 (2008) 1–26.
15. A. Ognyanova, A.T. Ozturk, I. De Michelis, F. Ferella, G. Taglieri, A. Akcil, F. Vegliò, Metal extraction from spent sulfuric acid catalyst through alkaline and acidic leaching, Hydrometallurgy. 100 (2009) 20–28.
16. H.-I. Kim, K.-H. Park, D. Mishra, Influence of sulfuric acid baking on leaching of spent Ni–Mo/Al₂O₃ hydro-processing catalyst, Hydrometallurgy. 98 (2009) 192–195.

17. C. Zhang, S. Wang, Z.-F. Cao, H. Zhong, A novel process for the separation and recovery of value-added metals from manganese-silver ores by EDTA/EDTA-2Na and thiosulfate, *Hydrometallurgy*. 178 (2018) 256–263.
18. S. Zhang, Z. Yang, B. Wu, Y. Wang, R. Wu, Y. Liao, Removal of Cd and Pb in Calcareous Soils by Using Na₂ EDTA Recycling Washing, *CLEAN–Soil, Air, Water*. 42 (2014) 641–647.
19. A.C. Garrabrants, D.S. Kosson, Use of a chelating agent to determine the metal availability for leaching from soils and wastes, *Waste Manag.* 20 (2000) 155–165.
20. J. Sumalatha, B.P. Naveen, R.K. Malik, Toxic Metals Removal from Industrial Sludge by Using Different Leaching Solutions, *J. Inst. Eng. Ser. A.* (2019) 1–9.
21. M. Bilgin, S. Tulun, Removal of heavy metals (Cu, Cd and Zn) from contaminated soils using EDTA and FeCl₃, *Glob Nest J.* 18 (2016) 98–107.
22. K. Tian, Z. Xing, G. Liu, H. Wang, M. Jia, W. Hu, B. Huang, Cadmium phytoavailability under greenhouse vegetable production system measured by diffusive gradients in thin films (DGT) and its implications for the soil threshold, *Environ. Pollut.* 241 (2018) 412–421.
23. I.S.S. Pinto, H.M.V.M. Soares, Microwave-assisted selective leaching of nickel from spent hydrodesulphurization catalyst: A comparative study between sulphuric and organic acids, *Hydrometallurgy*. 140 (2013) 20–27.