

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Petrokok Külünden Vanadyum ve Nikel Kazanımı

Özgün YURTSEVEN

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Ağustos, 2024

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZ ONAYI

Petrokok Külünden Vanadyum ve Nikel Kazanımı

Özgün YURTSEVEN

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu Yüksek Lisans Tezi 22/08/2024 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Değerlendirilmiş ve Oy Birliği / Oy Çokluğu ile Kabul Edilmiştir.

Jüri : Doç. Dr. Mahmut ALTINER (Danışman)
: Doç. Dr. Onur GÜVEN
: Dr.Öğr.Üyesi Arman EHSANİ

Bu Tez Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Anabilim Dalında Hazırlanmıştır.

Tez No:

Prof. Dr. Sadık DİNÇER
Enstitü Müdürü

Bu çalışma Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: FYL-2022-14905

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

İÇİNDEKİLER

ÖZ	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR	III
ÇİZELGELER DİZİNİ	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ	V
SİMGELER VE KISALTMALAR	VI
1. GİRİŞ	1
1.1. Nikel	1
1.1.1. Tarihsel gelişimi	1
1.1.2. Fiziksel ve kimyasal özellikleri	1
1.1.3. Ürünler ve kullanım alanları	2
1.2. Vanadyum	2
1.2.1. Tarihsel gelişimi	2
1.2.2. Fiziksel ve kimyasal özellikleri	3
1.2.3. Ürünler ve kullanım alanları	3
1.3. Nikel ve Vanadyum Metallerinin Önemi	4
1.4. Çalışmanın amacı	5
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	9
3. MATERYAL VE METOT	13
3.1. Materyal	13
3.2. Metot	15
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	19
4.1. Karakterizasyon Test Sonuçları	19
4.2. Sülfürik Asit (H ₂ SO ₄) ile Liç İşlemleri	21
4.3. Çözeltiden Vanadyum ve Nikel Kazanımı	31
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	33
KAYNAKLAR	35
ÖZGEÇMİŞ	41
Ek1. Elde edilen veriler kullanılarak yayımlanan makalenin ilk sayfası	45

Petrokok Külünden Vanadyum ve Nikel Kazanımı

Özgün YURTSEVEN

Danışman: Doç. Dr. Mahmut ALTINER

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

ÖZ

Bu tez çalışmasında, katkı maddesi kullanılmadan kavurma işlemi ve ardından sülfürik asit (H_2SO_4) ile liç işlemi kullanılarak bir petrol koku külünden (PK) vanadyum (V) ve nikel (Ni) çözünmesi amaçlanmıştır. Deneyler, sıcaklık, asit konsantrasyonu, süre ve katı oranı parametrelerini dikkate alarak Taguchi yaklaşımına göre tasarlanmıştır. Kavurmanın V ve Ni ekstraksiyonlarına etkisini değerlendirmek için kavrulmamış PK üzerinde de ek liç testleri yapılmıştır. Sonuçlar, PK'nın yüksek seviyede $CaCO_3$ içerdiği için ekstra bir indirgeme ajanına ihtiyaç duyulmadığını göstermiştir. Kavurma işleminin, yüksek Ni çözünme verimi için gerekli olduğu, ancak V ekstraksiyonları üzerinde güçlü bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir. Kavurma işlemine tabi tutulmamış PK için Ni ekstraksiyonu %13,3 ile %80,8 arasında ve kavrulmuş PK için %43,6 ile %99,3 arasında bulunmuştur. V ekstraksiyonu ise kavrulmamış PK için %36 ile %97,9 arasında ve kavrulmuş PK için %45,4 ile %99,9 arasında değişmiştir. Optimal liç koşulları, 4,5M sülfürik asit, %10 katı oranı, 75°C sıcaklık ve 75 dakika süre olarak belirlenmiştir. Ayrıca, liç koşullarının V iyonlarının oksidasyon durumu üzerinde büyük etkisi olduğu ve asit konsantrasyonundaki artışın, yüklü liç çözeltisinde VO^{2+} iyonları (mavi renk) yerine V^{3+} iyonlarının (yeşil renk) oluşumuna yol açtığı belirlenmiştir. Nihai yüklü liç çözeltisi, >%98 ekstraksiyon verimi ile 1056,50 mg/L V ve 251,85 mg/L Ni içermektedir. Deneysel sonuçlar, küçülen çekirdek modeline büyük ölçüde uymuş ve V ve Ni için aktivasyon enerjisi (E_a) sırasıyla 3,60 ve 4,01 kJ/mol olarak hesaplanmıştır; bu da liç mekanizmasının difüzyon kontrol modeli ile açıklanabileceğini göstermektedir. Farklı pH değerlerinde çöktürme işlemleri de gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Vanadyum, Nikel, Petrokok, Kavurma, Asit Liç, Çöktürme.

CUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

MSc THESIS

Recovery of Vanadium and Nickel from Petroleum Coke Ash

Özgün YURTSEVEN

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Mahmut ALTINER

Department of Mining Engineering

ABSTRACT

In this thesis, it was aimed to extract vanadium (V) and nickel (Ni) from a petroleum coke ash (PCA) using a roasting process without additives, followed by leaching with sulfuric acid (H_2SO_4). The experiments were designed based on the Taguchi approach, taking into account the parameters of temperature, acid concentration, time, and solid ratio. Additional leaching tests were conducted on the non-roasted PCA for comparison, to assess the effect of roasting on the extractions of V and Ni. The results showed that no extra reducing agent was needed as the PCA contained high levels of $CaCO_3$, which could be used as a reducing agent during roasting. It was found that roasting was essential for high Ni extractions, but had no strong effects on V extractions. The Ni extraction was found to be between 13.3% and 80.8% for the non-roasted PCA and between 43.6% and 99.3% for the roasted PCA. The V extraction was between 36% and 97.9% for the non-roasted PCA and between 45.4% and 99.9% for the roasted PCA. The optimal leaching conditions were determined to be a sulfuric acid of 4.5M, a solid ratio of 10%, a temperature of 75°C, and a time of 75 min. In addition, it was determined that the leaching conditions had a great effect on the oxidation state of vanadium ions, and an increase in the acid concentration led to the formation of V^{3+} ions (green color) instead of VO^{2+} ions (blue color) in the pregnant leach solution. The final pregnant leach solution containing 1056.50 mg/L V, and 251.85 mg/L Ni was achieved with an extraction yields of >98%. The experimental results were greatly fitted by the shrinking core model and the activation energy (E_a) for V and Ni was calculated as 3.60 and 4.01 kJ/mol, indicating that the leaching mechanism can be explained by the diffusion control model. Precipitation experiments were further carried out at different pH values.

Keywords: Vanadium, Nickel, Petroleum Coke, Roasting, Acidic, Extraction, Precipitation.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Cevher Hazırlama Anabilim Dalı'nda Doç. Dr. Mahmut ALTINER yönetiminde “YÜKSEK LİSANS TEZİ” olarak hazırlanmıştır.

Yüksek lisans eğitimimin her aşamasında bilgi ve deneyimleri ile bana yol gösteren danışman hocam Sn. Mahmut ALTINER' e,

Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne, çalışmayı destekleyen Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğüne,

Beni yetiştiren, ilgi, sabır ve sevgileriyle hep yanımda olan, her koşulda ve zorlukta destekleyen aileme,

Varlıkları ile bana güç veren desteğini hiçbir zaman eksik etmeyen, bilime olan inancı ile beni motive eden, sevgili eşim Şeyma YURTSEVEN'e ve enerji kaynağım canım oğlum Eren'e

Çalışmada ki deneylerin uygulanması sırasında destek veren KAKSAN A.Ş. yöneticilerine ve çalışanlarına desteklerinden dolayı sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. Ön liç deney şartları	15
Çizelge 3.2. Liç deneylerinde araştırılan parametreler ve Taguchi yaklaşımına göre deneysel koşullar (L32, 2 ¹ , 4 ³).	17
Çizelge 4.1. Taguchi yaklaşımı ile yapılan deneylerde elde edilen sonuçlar	23
Çizelge 4.2. Nihai YLÇ'deki elementlerin konsantrasyonu.	29
Çizelge 4.3. Farklı sıcaklık ve sürelerde V ve Ni çözünme verimleri ve kinetik model dönüşümleri	29
Çizelge 4.4. Difüzyon kontrollü modele göre hesaplanan reaksiyon hız sabiti değerleri	30



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. AB tarafından belirlenen kritik hammaddeler (European Commission, 2023)	4
Şekil 3.1. Kireç fırını genel görünümü.....	13
Şekil 3.2. Çalışmada kullanılan numunelerin alındığı saha	14
Şekil 3.3 Çalışmada kullanılan numunenin alındığı noktalar (kırmızı ok ile gösterilen yerler)	14
Şekil 3.4 Kavrulmuş liç çözeltisi(solda), Kavrulmamış liç çözeltisi(sağda).....	16
Şekil 4.1. PK'ya ait (a) TGA-DTA grafiği, (b) XRD pattern grafiği (L: kireç “96-900-6695”, C: kalsiyum karbonat “01-086-0174”, A: Anhidrit “96-500-0041”, CV: Kalsiyum-vanadyum oksit “00-028-0251”), (c) SEM görüntüleri, (d), (e) ve (f) haritalama görselleri (yeşil: vanadyum, sarı: nikel).....	20
Şekil 4.2. Kavurma sonrası PK numunesinin (a) XRD grafiği ve (b) TGA grafiği (L: kireç “01-077-2376”, CS: kalsiyum sülfat “01-080-0787”, CV: Kalsiyum-vanadyum oksit “01-072-2312”, CH: Kalsiyum hidroksit “01-084-1271”]	21
Şekil 4.3. Ön liç deneyleri neticesinde elde edilen sonuçlar	22
Şekil 4.4. Farklı deneysel koşullara bağlı olarak elde edilen YLÇ renkleri.....	22
Şekil 4.5. Taguchi yaklaşımı ile yapılan deneylerde elde edilen V ve Ni çözünme verimleri.....	24
Şekil 4.6. Liç artığına ait XRD patern grafiği.....	24
Şekil 4.7. S/N grafikleri	25
Şekil 4.8. Kavrulmuş PK'dan (a) V ve (b) Ni ekstraksiyonu, kavrulmamış PK'dan ise (c) V ve (d) Ni ekstraksiyonu.....	26
Şekil 4.9. Kavrulmuş PK'dan (a) Ni ve (b) V ekstraksiyon davranışlarını gösteren etkileşim grafikleri.....	27
Şekil 4.10. Kavrulmamış PK'dan (a) Ni ve (b) V ekstraksiyon davranışlarını gösteren etkileşim grafikleri.....	28
Şekil 4.11 Difüzyon kontrolü ile liç işleminin uyum sonuçları. (a) vanadyum liçi, (b) nikel liçi (mavi; 40 °C, turuncu: 60 °C, gri: 75 °C ve sarı: 90 °C)	30
Şekil 4.12. Arrhenius aktivasyon enerji değerinin hesaplanması a) Vanadyum, b) Nikel.....	31
Şekil 4.13. Farklı pH değerlerinde metallerin çöktürme verimleri (sıcaklık, 70 °C)	32
Şekil 4.14. Elde edilen çökeltinin SEM görüntüsü ve EDX analizi.....	32

SİMGELER VE KISALTMALAR

AAS	: Atomik absorpsiyon spektroskopisi
Al	: Alüminyum
Al ₂ O ₃	: Alüminyum Oksit
B	: Bor
Ba	: Baryum
Ca	: Kalsiyum
CaCO ₃	: Kalsiyum karbonat
CaO	: Kalsiyum Oksit
CaSO ₄	: Anhidrit
Ce	: Seryum
Cl	: Klor
Co	: Kobalt
Cu	: Bakır
E _a	: Aktivasyon Enerjisi
Fe	: Demir
Fe ₂ O ₃	: Demir Oksit
Ga	: Galyum
H ₂ SO ₄	: Sülfürik Asit
Hg	: Civa
YMDA	: Yüksek Mukavemetli Düşük Alaşımli Çelik
ICP-OES	: İndüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma - Optik Emisyon Spektrometrisi
K	: Potasyum
K ₂ O	: Potasyum Oksit
Mg	: Magnezyum
MgO	: Magnezyum Oksit
MnO	: Mangan Oksit
Na	: Sodyum
Na ₂ CO ₃	: Sodyum Karbonat
Na ₂ O	: Sodyum Oksit
Na ₂ SO ₄	: Sodyum Sülfat
NaCl	: Sodyum Klorür
Ni	: Nikel
NiO	: Nikel Oksit
PAH	: Polisiklik Aromatik Hidrokarbon
Pb	: Kurşun

PCA	: Petroleum Coke Ash
PK	: Petrokok külü
S/N	: Sinyal/Gürültü
Si	: Silisyum
Sn	: Kalay
SO ₃	: Kükürt Trioksit
Sr	: Stronsiyum
TG	: Termogravimetrik Analiz
Ti	: Titanyum
TiO ₂	: Titanyum dioksit
V	: Vanadyum
V ₂ O ₅	: Vanadyum pentoksit
VRAB	: Vanadyum Redoks Akış Bataryaları
XRD	: X-ışını kırınım difraktometre
XRF	: X-ışınları floresans analizi
YLÇ	: Yüklü Liç Çözeltisi
Zn	: Çinko
Zr	: Zirkonyum

1. GİRİŞ

1.1. Nikel

1.1.1. Tarihsel gelişimi

Nikel, tarihin önemli metallerinden biridir ve keşfi 1751 yılına dayanmaktadır. İsveçli kimyager Axel Fredrik Cronstedt, bakır madeni ararken nikel cevherini keşfetmiş ve izole etmeyi başarmıştır (Crundwell ve ark., 2018). İlk başlarda "bakır şeytanı" olarak adlandırılan nikel, zamanla değerli bir metal olarak kabul edilmiştir (McCarthy ve ark., 2019). 19.yüzyılda, nikelin paslanmaz çelik üretimindeki rolü keşfedilmiş ve önemi artmıştır. Paslanmaz çelik; demir, krom ve nikel alaşımıdır ve yüksek mukavemet ile korozyon direnci sağlar (Habashi ve ark., 2017). Bu özellikleri sayesinde birçok alanda kullanılmaya başlanmıştır. 20. yüzyılda ise sanayi devrimi ve savaş endüstrisi ile birlikte nikelin stratejik önemi daha da artmıştır (Lewis, 2021). I. ve II. Dünya Savaşları sırasında, nikel çelik zırhlar, silahlar ve askeri donanımlarda yaygın olarak kullanılmıştır. Günümüzde nikel, özellikle enerji depolama teknolojilerinde ve çevre dostu uygulamalarda önemli bir rol oynamaktadır. Elektrikli araç bataryaları ve yenilenebilir enerji sistemlerinde kullanılan nikel bazlı malzemeler, sürdürülebilir enerji çözümlerinde kritik bir bileşendir. Ayrıca, nikelin geri dönüştürülebilir olması çevresel etkilerin azaltılmasında önemli bir faktördür (Smith, 2020).

1.1.2. Fiziksel ve kimyasal özellikleri

Nikel, gümüş beyazı renginde, parlak ve dayanıklı bir metaldir. Periyodik tabloda atom numarası 28 olan nikelin atom ağırlığı 58.69 g/mol'dür. Erime noktası 1455°C ve kaynama noktası 2913°C'dir, bu da onu yüksek sıcaklıklara dayanıklı yapar (Gonzalez-Dominguez ve ark., 2019). Ayrıca manyetik özelliklere sahiptir ve ferromanyetik malzemelerle alaşımlarında bu özelliklerini korur (Lewis, 2021). Kimyasal olarak, nikel genellikle +2 oksidasyon durumunda bulunur ve çeşitli bileşikler oluşturabilir. Hava ve suya karşı oldukça dirençlidir ve oksitlenme veya paslanma eğilimi düşüktür (Habashi ve ark., 2017). Bu özellikler, nikelin paslanmaz çelik üretiminde ve korozif ortamlarda kullanılmasını sağlar (Gonzalez-Dominguez ve ark., 2019). Nikel, yüksek elektrik ve ısı iletkenliğine de sahiptir. Elektrik iletkenliği bakır kadar yüksek olmasa da, dayanıklılığı ve korozyon direnci nedeniyle elektrik ve elektronik uygulamalarda değerli bir malzemedir (Smith, 2020). Nikel kaplamalar, elektronik bileşenlerin ve bağlantıların korozyondan korunmasında yaygın olarak kullanılır. Nikel alaşımları, mekanik özelliklerini daha da artırır. Örneğin, nikel ve demir alaşımları, yüksek sıcaklıklarda bile mükemmel mekanik dayanıklılık ve manyetik özellikler sergiler. Bu alaşımlar, jet motorları ve gaz türbinleri gibi yüksek performans gerektiren uygulamalarda yaygın olarak kullanılır (Lewis, 2021).

1.1.3. Ürünler ve kullanım alanları

Nikel, çok çeşitli alaşımların üretiminde kritik bir bileşen olarak kullanılır. Paslanmaz çelik üretimi, nikelin en yaygın kullanım alanıdır. Paslanmaz çelik, demir, krom ve nikel alaşımından oluşur ve yüksek mukavemet, korozyon direnci ve uzun ömürlülük sağlar (Smith, 2020). Bu nedenle, inşaat, otomotiv, gıda işleme, tıbbi cihazlar ve ev eşyaları gibi pek çok alanda geniş bir kullanım alanı bulur.

Paslanmaz çelik dışında, nikel alaşımları da birçok endüstride yaygın olarak kullanılır. Nikel-demir, nikel-bakır ve nikel-krom alaşımları, özellikle yüksek sıcaklık ve korozif ortamlarda üstün performans gösterir (Lewis, 2021). Bu alaşımlar, jet motorları, gaz türbinleri, petrol ve gaz endüstrisi ekipmanları, kimyasal işleme tesisleri ve denizcilik uygulamalarında tercih edilir (Gonzalez-Dominguez ve ark., 2019).

Nikelin bir diğer önemli kullanım alanı ise bataryalardır. Özellikle elektrikli araçlarda kullanılan lityum-iyon bataryalar, yüksek enerji yoğunluğu ve uzun ömür için nikel bazlı katot malzemelerine dayanır. Nikel-kadmiyum ve nikel-metal hidrit bataryalar ise taşınabilir elektronik cihazlarda ve acil durum enerji kaynaklarında yaygın olarak kullanılır (Smith, 2020).

Nikel kaplamalar, korozif ortamlarda dayanıklılık sağlamak ve estetik amaçlar için yaygın olarak uygulanır. Elektro kaplama yöntemleriyle nikel, otomotiv parçaları, madeni paralar, elektronik bileşenler ve dekoratif eşyalar üzerinde kullanılır (Lewis, 2021). Ayrıca, nikelin yüksek kimyasal direnci, kimyasal işleme ekipmanlarında ve korozyon direncinin kritik olduğu diğer endüstriyel uygulamalarda tercih edilmesini sağlar (Smith, 2020).

Nikelin son kullanımı arasında, nikel sülfat gibi kimyasal bileşiklerin üretimi de bulunur. Bu bileşikler, elektrolitik kaplama, batarya üretimi ve katalizörler için önemli hammaddelerdir (Gonzalez-Dominguez ve ark., 2019). Nikel ayrıca, manyetik malzemelerde ve özel cam ve seramiklerde de kullanılır (Habashi ve ark., 2017).

1.2. Vanadyum

1.2.1. Tarihsel gelişimi

Vanadyum, 1801 yılında İspanyol mineralog Andrés Manuel del Río tarafından keşfedilmiştir. Del Río, Meksika'da bulunduğu kurşun cevheri üzerinde çalışırken yeni bir element keşfettiğini fark etmiştir. İlk başta "erithronium" olarak adlandırılan bu element, daha sonra kimyagerler tarafından V olarak yeniden adlandırılmıştır. Vanadyumun endüstriyel önemi, 20. yüzyılın başlarında çelik üretiminde kullanılmaya başlanmasıyla artmıştır. Vanadyum, çelik alaşımlarında mukavemeti ve dayanıklılığı artıran önemli bir elementtir (Habashi ve ark., 2017). Özellikle yüksek mukavemetli düşük alaşımlı (YMDA) çeliklerde V, otomotiv, havacılık ve inşaat gibi sektörlerde geniş bir kullanım alanı bulmuştur (Reuter ve Van Schaik, 2012).

Günümüzde V, enerji depolama sistemlerinde, özellikle vanadyum redoks akış bataryalarında (VRAB) önemli bir bileşen olarak kullanılmaktadır. Bu bataryalar, yenilenebilir

enerji kaynaklarının depolanmasında ve şebeke stabilizasyonunda kritik bir rol oynamaktadır. Ayrıca, vanadyumun kimyasal katalizörlerde ve seramiklerde de kullanımı yaygındır (Smith, 2020).

1.2.2. Fiziksel ve kimyasal özellikleri

Vanadyum, gümüşü gri renkte, sert ve sünek bir metaldir. Periyodik tabloda atom numarası 23 olan vanadyumun atom ağırlığı 50.94 g/mol'dür. Erime noktası 1910°C ve kaynama noktası 3407°C'dir, bu da onu yüksek sıcaklıklara dayanıklı yapar. Vanadyum, oda sıcaklığında havaya karşı kararlıdır ve korozyon direnci yüksektir (Habashi ve ark., 2017).

Kimyasal olarak, vanadyum çeşitli oksidasyon durumlarına sahip olabilir, ancak en yaygın oksidasyon durumu +5'tir. V, özellikle oksijen, flor ve klor ile kolayca bileşikler oluşturur (Reuter ve Van Schaik, 2012). Vanadyum pentoksit (V_2O_5), vanadyumun en önemli bileşiklerinden biridir ve katalizör olarak geniş bir kullanım alanına sahiptir. Vanadyumun alaşımları, özellikle çelik ile oluşturduğu alaşımlar, mekanik özelliklerini önemli ölçüde artırır. Vanadyum alaşımlı çelikler, yüksek mukavemet, sertlik ve aşınma direnci sergiler. Bu özellikler, otomotiv parçaları, inşaat malzemeleri ve havacılık bileşenlerinde vanadyumun kullanılmasını sağlar (Smith, 2020).

1.2.3. Ürünler ve kullanım alanları

Vanadyum, çeşitli alaşımların ve kimyasal bileşiklerin üretiminde kullanılır. Vanadyum alaşımlı çelikler, otomotiv, havacılık ve inşaat sektörlerinde yaygın olarak kullanılır (Smith, 2020). V_2O_5 , kimyasal katalizörlerde ve seramiklerde önemli bir bileşendir (Reuter ve Van Schaik, 2012).

Vanadyumun en önemli kullanım alanlarından biri, YMDA çeliklerin üretimidir. Bu çelikler, otomotiv endüstrisinde araç şasileri ve motor parçaları gibi kritik bileşenlerde kullanılır (Smith, 2020). YMDA çelikler, yüksek mukavemet ve düşük ağırlık kombinasyonu sayesinde yakıt verimliliğini artırır ve çevresel etkileri azaltır (Reuter ve Van Schaik, 2012).

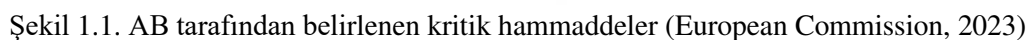
Havacılık sektöründe ise vanadyum alaşımlı titanyum kullanımı yaygındır. Vanadyum, titanyumun mukavemetini ve ısı direncini artırarak jet motorları, iniş takımları ve yapısal bileşenler gibi kritik parçalarda kullanılmasını sağlar. Bu alaşımlar, havacılıkta güvenliği ve performansı artırırken, yakıt verimliliğini de sağlar (Habashi ve ark., 2017).

Enerji depolama sistemlerinde vanadyumun kullanımı ise oldukça yenilikçidir. VRAB, büyük ölçekli enerji depolama çözümleri sunar ve yenilenebilir enerji kaynaklarının entegrasyonunu destekler. Bu bataryalar, şebeke stabilizasyonu, yük dengeleme ve acil durum güç kaynakları için idealdir (Smith ve ark., 2020).

Vanadyumun bir diğer önemli kullanım alanı ise kimyasal katalizörlerdir. V_2O_5 , sülfürik asit üretiminde ve organik sentezlerde katalizör olarak yaygın bir şekilde kullanılır. Ayrıca, cam ve seramik endüstrisinde de vanadyum bileşikleri renk verici ve opaklaştırıcı olarak kullanılır (Reuter ve Van Schaik, 2012).

Nikel ve Vanadyum endüstriyel ve teknolojik uygulamalarda yaygın olarak kullanılan kritik hammaddelerdir (Crundwell ve ark., 2018). Nikel, özellikle paslanmaz çelik üretimi ve batarya teknolojilerinde önemli bir rol oynar (Smith ve ark., 2020). Vanadyum ise yüksek mukavemetli alaşımlar ve enerji depolama sistemlerinde kritik bir bileşendir (Reuter ve Van Schaik, 2012).

Avrupa Komisyonu, 2023 yılında yayımladığı raporda kritik hammaddeleri belirlemiştir. Bu liste, ekonomik önem ve arz riski kriterlerine göre oluşturulmuştur (European Commission, 2023). ABD Enerji Bakanlığı tarafından hazırlanan 2023 Kritik Malzemeler Stratejisi, temiz enerji teknolojileri için hayati öneme sahip hammaddeleri değerlendirmiştir (US Department of Energy, 2023). Bu raporlarda, Ni ve V kritik hammaddeler arasında yer alır. Ayrıca Japonya Ekonomi, Ticaret ve Sanayi Bakanlığı tarafından yayımlanan raporda, Nikel ve Vanadyum kritik hammaddeler olarak tanımlanmıştır ve bu hammaddeler, Japonya'nın sanayi ve teknolojik ihtiyaçları açısından stratejik öneme sahiptir (METI, 2023).



Sürdürülebilirlik ve tedarik güvenliği açısından kritik hammaddelerin ikincil kaynaklardan kazanımı büyük önem taşır (European Commission, 2023). Bu süreç, hammadde tedarik zincirindeki riskleri azaltarak ekonomik istikrar sağlar (US Department of Energy, 2023). Ayrıca, geri dönüşüm, doğal kaynakların korunmasına katkıda bulunur ve çevresel etkileri minimize eder (Gonzalez-Dominguez ve ark., 2019). Yeniden kazanım teknolojileri, malzemelerin yeniden kullanılmasını teşvik eder ve döngüsel ekonomi ilkelerine uygun olarak atık miktarını azaltır. Bu bağlamda, kritik hammaddelerin ikincil kaynaklardan kazanımı hem ekonomik hem de çevresel sürdürülebilirlik için stratejik bir öneme sahiptir (Smith, 2020).

1.4. Çalışmanın amacı

Petrokokun kireç kalsinasyonunda yakıt olarak kullanımı sonrası oluşan külünden değerli vanadyum ve nikel elementlerinin kazanımıdır. Bilindiği gibi petrokok ham petrolün rafinasyonu sonucu açığa çıkan petrol endüstrisinin katı yan ürünüdür. Ham petrol rafinasyonunda; benzin, dizel yakıtı, jet yakıtı, yağlama yağları ve mumlar gibi petrol ürünlerinin oluşumu sonrası en son ortaya çıkan ürün petrokoktur (Toprak ve ark., 2013).

Başlarda atık olarak değerlendirilen petrokok günümüzde, yüksek karbon ve ısı değeri ile oldukça düşük kül içeriğinden ayrıca nispeten diğer yakıtlara göre ucuz olması, hidrofobik özellik göstermeleri, temin, nakliye, depolanma ve öğütülebilme avantajlarından dolayı yakıt olarak tercih edilir olmuştur. Ancak petrokokların yakılmasında uygun olmayan ortamların kullanılması genellikle yağ, kömür ve katran gibi fosil yakıtların yakılması sırasında ortaya çıkan karbonlu maddelerin eksik yanması ile oluşan organik bileşiklerin yan ürünü olan Polisiklik Aromatik Hidrokarbon'ların (PAH) tam olarak parçalanmamasına yol açar. Bu durum ise çevre ve insan sağlığına oldukça zararlı sonuçları ortaya çıkarmaktadır. Bu nedenle petrokok kullanımı belli şartlara bağlanmış ve yalnızca özel izin ile kullanımına müsaade edilmiştir (Bahar ve Uysal, 2018; Topal ve ark., 2003).

Petrokok, koyu gri veya siyah renkli bir katı yakıt olup ergime sıcaklığı yüksektir (1500 °C). Üretimdeki işlem şartlarına bağlı olarak uçucu madde içeriği çok düşük değerlerden %15 değerine kadar değişebilir. Standart bir petrokok kuru bazda, %85,5 karbon, %12,9 uçucu madde ve %1,6 kül içermektedir. Petrokok kükürt içeriği ortalama %1-6 değerleri arasında değişmektedir. Ancak artan petrol üretimi nedeniyle ham petrolerin kalitesindeki bozulma sonucu petrokok bu oranlardan daha fazla kükürt içermektedir. Aynı nedenlerle daha fazla vanadyum da içermektedir. Petrokokun kül içeriği tipik olarak çok düşük olup genellikle %1-2'den daha düşüktür ve içinde vanadyum ve nikel mevcuttur. Petrokokun doğal nem oranı düşük olup, içeriğindeki suyun büyük bir bölümü yüzey nemi olarak bulunmaktadır (Arın ve ark., 2011; Bahar ve Uysal, 2018).

Petrokok gerek yakıt gerekse hammadde olarak, sanayi sektörlerinde geniş kullanım alanları bulmaktadır. Düşük kaliteli olan kalsine edilmemiş petrol koku; çimento fabrikaları, manyezit ve kireç işletmeleri ile elektrik üretim santrallerinde yakıt olarak tüketilirken, orta

kalitedeki petrol koku ise demir-çelik endüstrisinde girdi olarak kullanılmaktadır. Kükürt ve metal içeriği daha düşük olan yüksek kaliteli kalsine edilmiş petrol koku ise alüminyum endüstrisinde karbon anot yapımında kullanılmaktadır (Satiya ve ark., 2021).

Dünya’da üretilen petrol kokunun yaklaşık %55 oranındaki kısmı çimento fabrikaları ve kireç işletmelerinde, %20’ye yakını elektrik santrallerinde, %5’i demir-çelik endüstrisinde ve kalanı da diğer sektörlerde tüketilmektedir. Petrol kokunun ısınma amaçlı kullanımı ise Kazakistan, Suriye ve Tacikistan gibi az sayıda ülkelerde ve son derece sınırlı miktarlardadır. Petrol koku pazarının, günümüzde özellikle elektrik santrallerine yönelik olarak geliştiği gözlenmektedir (Tamzok ve ark., 2014).

Petrokok kireç üretiminde yakıt olarak geniş bir kullanım alanı bulmaktadır. Bunun başlıca sebepleri arasında petrokokun yüksek ısı değeri ve düşük kül içeriğidir. Çalışmanın yapılacağı kireç üretim prosesinde maliyetin yaklaşık %60 ını kullanan yakıt oluşturmaktadır. Son yıllarda petrokoka artan talep ve özellikle pandemi ile birlikte üretim azalmaları ve lojistik sıkıntıları petrokok fiyatlarını ciddi oranda arttırmış olsa da petrokok hala diğer yakıtlara göre (doğalgaz fuel-oil vb) nispeten daha ucuzdur. Petrokokun depolanması ve öğütülebilirliğinin de kolay olması kireç üretiminde avantaj sağlamaktadır. Bunun yanında içerdiği PAH’lar kireç üretim prosesi içerisinde kolay parçalanmakta ve belirlenen emisyon limit değerlerinin oldukça altında kalarak çevreye olan zararını azaltmaktadır. Ayrıca kireç, petrokok içerisindeki kükürdü absorbe ederek kükürdün emisyon salınımını ciddi oranda engellemektedir (Bahar ve Uysal, 2018).

Kireç üretiminde petrokokun gerek yüksek ısı değerleri ile ton başı yakıt miktarını düşürmesi gerekse kireç ile etkileşimi sonucu çevreye verdiği zararın azaltılması, uygun depolama koşullarında saklanması ve modern proseslerde yakılması şartı ile petrokok kireç sektörü için en uygun yakıtlardan birisi haline gelip bahsetmiş olduğumuz petrokok-kireç etkileşimi sonrası yanma esnasında çevreye olan zarar en aza indirilmiş olsa dahi yanma sonrası meydana gelen külün depolanması ve bertarafı zor olduğundan çevre için kirleticidir. Kül içerisinde V, Ni, Si, Al ve Ca gibi elementler bulunmaktadır. Yapılan çalışmalarda petrokok külündeki V’un ağırlıkça yüzdesi %20’ye vardığı ve bazen de daha fazlasını gösterdiğini ortaya koymaktadır (Li ve ark., 2018).

Bu çalışmada, kireç işleme tesisinde üretilen bir petrol koku külünden (PK) V ve Ni’in, katkı maddesi içermeyen kavurma ve H_2SO_4 liç işlemleri ile çıkarılması amaçlanmıştır. PK, ekonomik açıdan önemli olan yüksek ve dikkat çekici konsantrasyonlarda nikel (NiO : %0.32) ve V (V_2O_5 : %1.96) içermektedir (Peng ve ark., 2022a). Ni bataryalarda artan kullanım ile stratejik bir metaldir ve yapay sinir ağı yöntemleri kullanılarak Ni fiyatını öngören önceki bir çalışmaya göre fiyatının sabit kalması beklenmektedir (Peng ve ark., 2022b). Bu çalışmada kullanılan kavurma süreci, herhangi bir kavurma katkı maddesi kullanılmadığı için benzersizdir ve su liç işlemlerinin ardından Na_2CO_3 kavurma kullanan önceki çalışmalardan ayrılmaktadır (Goncharov, 2020). Bu çalışmada kavurma ajanı olarak Na_2CO_3 kullanılsaydı, kavrulmuş ürün, yüksek CaO ve $CaCO_3$ içeriği nedeniyle Ca- ve Na-vanadat karışımı içermesi kaçınılmazdı. Bu nedenle; Ca- ve Na-

vanadatların H_2SO_4 çözeltisindeki liç davranışı karmaşık hale geleceğinden, kavurmadan sonra üründe Ca- ve Na-vanadat oluşumunu önlemek için hiçbir kavurma ajanı eklenmemiştir. Kavrulmuş PK'dan V ve Ni ekstraksiyonu, Taguchi yaklaşımı temel alınarak sıcaklık, asit konsantrasyonu, süre ve katı oranı gibi parametrelerin liç deneylerindeki olan etkilerini anlamak için uygulanmıştır; Kavurma işleminin etkisinin belirlenebilmesi için PK üzerinde aynı şartlarda deneyler gerçekleştirilmiştir.





2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Petrokok külünden metal geri kazanımının çevresel etkileri üzerine yapılan son araştırmalar, öncelikle kaynak geri kazanımını arttırırken olumsuz etkilerin azaltılması konusuna odaklanmaktadır. Silva ve ark. (2013) yaptıkları çalışmada kömür ve petrokok karışımının yakılması sonucu oluşan uçucu küldeki vanadyum ve nikelin dağılımını incelemişlerdir. Çalışma, 500 MW'lık bir santralde %70 kömür ve %30 petrokok karışımının yakılması sonucu oluşan küldeki vanadyum ve nikelin toksit etkiler gösterebileceğini ve çevresel kirliliğe neden olabilecek etkilerini ele almaktadır. Sahoo ve ark. (2016), yaptıkları çalışmada metallerin uçucu kömür külünden geri kazanılmasına yönelik sürdürülebilir yaklaşımları gözden geçirerek çevresel yükün azaltılması ve maden kaynaklarının korunmasının ikili faydalarını vurgulamaktadır. Sun ve ark.'nın (2021) yaptıkları çalışmada, harcanmış petrol katalizöründen nikel geri kazanımı ve ferronikel alaşımlarının hazırlanması için kömür uçucu külünü kullanarak ortak eritme-nitrifikasyon süreci üzerine odaklanmaktadır. Deneyler, %98'e kadar nikel geri kazanımı sağlamıştır. Li ve ark.'ları (2018) yaptıkları çalışma da, yüksek kükürt içeriğine sahip petrokokun, buhar ve karbondioksit gazlaştırma işlemleri sırasında vanadyum ve nikelin uçucu özelliklerini ve oluşum formlarını incelemişlerdir. Ayrıca gazlaştırma atmosferinin bu metallerin dönüşümüne etkisi araştırılmıştır. Liu (2017) yaptığı araştırmada, petrol uçucu külünden nikel ve vanadyum geri kazanımını incelemiştir. İnceleme sonucunda güçlü asit (sülfürik asit) ve güçlü baz (sodyum hidroksit) kullanılarak nikel ve vanadyumun petrol uçucu külünden etkili bir şekilde çıkarılabileceği, sülfürik asit kullanılarak %89,7 nikel ve %59,2 vanadyum geri kazanımı sağlanabildiği, solvent ekstraksiyon yöntemi, nikel ve vanadyum için en yüksek geri kazanım verimini gösterdiğini saptamışlardır. Genellikle kimyasal sentezlerde kullanılan ve organik bir çözücü olan Trioctylamine($C_{24}H_{51}N$) çözücüsü, yüksek demir içeriğine sahip petrol uçucu külünde sadece vanadyumu (V) ekstrakte ederken, Di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid hem vanadyumu hem de demiri birlikte ekstrakte etmiştir. petrol uçucu külü, ağır metaller içerdiği için çevresel açıdan tehlikeli bir atıktır. Yapılan çalışmada petrol uçucu külünden, nikel ve vanadyumun geri kazanımı için çeşitli liç yöntemleri ve metal geri kazanım teknikleri (kimyasal çöktürme, iyon değişim reçinesi ve çözücü ekstraksiyonu) değerlendirilmiştir. Ziyadanoğulları ve Aydın (2004), yaptıkları araştırmada, asfaltitten elde edilen külün otoklav koşulları altında sülfürize edilmesi ve iki farklı ksantat ile flotasyon işlemi yapmışlardır. Çalışmanın sonucunda orijinal asfaltit külündeki konsantrasyonları; %0,005 uranyum, %0,45 nikel, %0,33 molibden ve %0,60 vanadyum iken zenginleştirme sonucu %0,62 uranyum, %5,42 nikel, %3,73 molibden ve %6,90 vanadyum konsantre değerleri ile yaklaşık 12 kat konsantre etmişlerdir. $(NH_4)_2CO_3$ ile liç edilerek uranyum ve alüminyum geri kazanılmış, ardından organik maddelerin oksijensiz veya çok az oksijenli ortamda yüksek sıcaklıklarda ısıtılarak kimyasal olarak ayrışma işlemi olan piroliz yöntemi ile pirit ile karıştırılarak kavrulmuş ve nikel bileşikleri elde edilmiştir. 15M H_2SO_4 ile liç edilerek molibden,

titanyum ve demir bileşikleri çözündürülmüştür. Vanadyum, molibden, titanyum ve demir bileşiklerinden ayrılmıştır. Asfaltit külünden metal geri kazanımı için çok aşamalı bir sürecin etkili olabildiği, farklı kimyasal liç işlemlerinin, çeşitli metallerin geri kazanımında kullanılabileceği saptanmıştır. Mahandra ve ark. (2021), nadir toprak elementlerinin ve diğer metallerin uçucu kömür külünden geri kazanılması ile ilgili yaptıkları çalışmalarında, işlenmemiş uçucu külün çevresel risklerini ve alternatif kaynak tedariki potansiyelinin önemini vurgulamaktadırlar. Kumar ve ark. (2016), çevresel açıdan güvenli kullanım sağlamayı amaçladıkları çalışmalarında, kömür yanma artıklarından eser miktardaki ve ağır metallerin çıkarılmasına yönelik yeni bir yöntem önermektedir. Pujlestari ve ark. (2017), metal sızıntısı ve bunun ekolojik sonuçlarına odaklanarak kömür külü bertarafının uzun vadeli çevresel etkisini incelemişlerdir. Ghalekhond ve ark. (2022) harcanmış desülfürizasyon katalizörlerinden (Ni-Mo-V/Al₂O₃) nikel ve vanadyumun elektrometalurjik geri kazanımını inceledikleri çalışmada asidik çözeltide (HNO₃/H₂SO₄) elektro-kimyasal depozisyon yöntemini kullanmışlardır. Optimum koşullarda, nikel ve vanadyumun geri kazanım verimlilikleri sırasıyla %81,96 ve %93,07 olduğu, elektrokimyasal depozisyon sonucu elde edilen nikel ve vanadyum nanopartikülleri sırasıyla %84,39 ve %90,76 saflıkta olup küresel forma sahip oldukları, ideal reaksiyon koşulları: 84.0°C ve 42.0°C sıcaklıklar, 5,6 ve 4,4 saat elektroliz süreleri, 22,7 ve 15,4 ml/g sıvı/katı oranları ve 229.0 ve 255.6 A/m² akım yoğunlukları olduğu bulunmuştur (Ghalekhond ve ark., 2023). Vishnyakov (2023) Yüksek basınçlı filtrasyon işleminden elde edilen metal açısından zengin yan ürünleri (petrol kok, kül ve cüruf) incelemiştir. Bu çalışmada elektro-kimyasal geri kazanım ve ön yakma metal geri kazanımı gibi çeşitli yollar tanımlanmıştır. Biyomühendislik yaklaşımları, kül ve cüruflardan vanadyum geri kazanımı için gelecekte ticari olarak uygulanabilir olacağı sonucuna ulaşmışlardır. Sonuç olarak pirometalurjik yöntemlerin, yüksek verimlilik sağlamış ve büyük ölçekli endüstriyel uygulamalara uygun olduğu bulunmuştur. Ancak enerji tüketimi ve maliyetler dikkate alınmalısının önemi vurgulanmaktadır.

Vanadyum (V) ve bileşikleri, mekanik, elektrokimya ve manyetizma gibi olağanüstü fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle metalurji, petrokimya, elektronik, savunma, boya ve kaplamalar dahil olmak üzere çeşitli endüstrilerde yıllardır büyük ilgi görmüştür (Wang ve ark., 2014). Avustralya, Güney Kore, Kanada, Amerika Birleşik Devletleri ve Japonya da dahil olmak üzere birçok hükümetin yanı sıra Avrupa topluluğu, V'yi ekonomik önemi ve tedarik riski nedeniyle kritik bir ham madde olarak ilan etmiştir. Literatür, V'nin neredeyse %88'inin titano-manyetit cevherinden çıkarıldığını ve bunun bu elementin en önemli kaynağı olduğunu göstermiştir (Chen ve ark., 2015; Li ve ark., 2022). Ek olarak, V çeşitli ham maddelerden ve ikincil kalıntılardan, örneğin vanadyum cürufu (Zhang ve ark., 2018; Mirazimi ve ark., 2015), taş kömürü (Yuan ve ark., 2022; Tang ve ark., 2022), petrokok (Litvinenko ve ark., 2021), uçucu kül (Rahimi ve ark., 2020), siyah şist (Li ve ark., 2010a) ve kullanılmış katalizörden (Erust ve ark., 2016; Liu ve ark., 2022) üretilir.

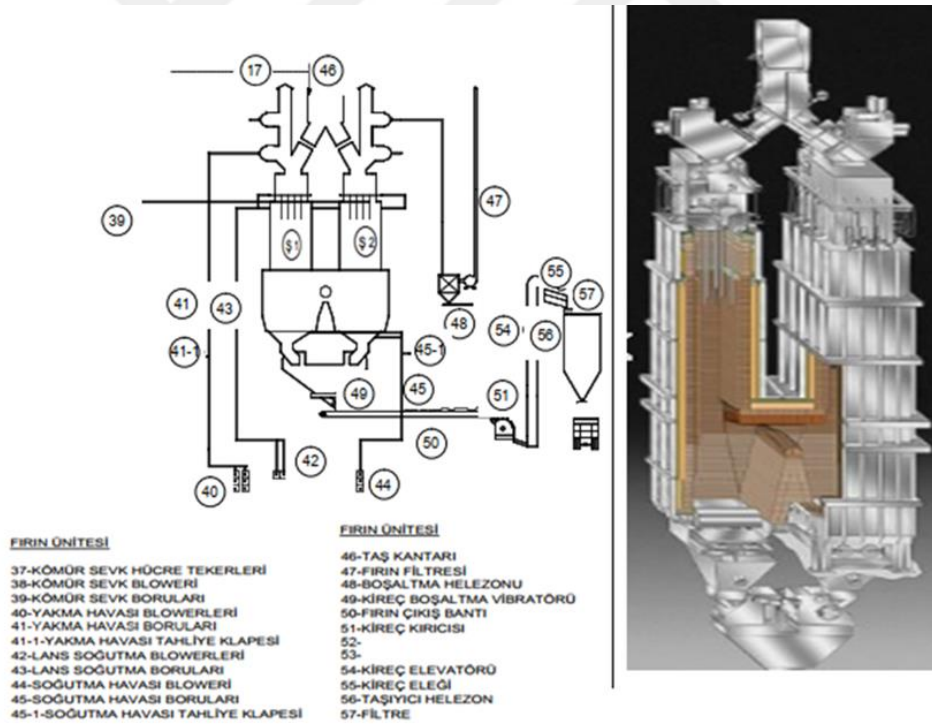
Çeşitli yöntemler uygulayan V kazanımı ile ilgili birçok çalışma vardır. Bu yöntemler arasında NaCl tuz kavurma (Armas ve ark., 1980), klor (Cl) gazı (Ozdemir ve ark., 2022), Cl₂-N₂ gazları (Shlewit ve ark., 2006), alkali liç (NaOH) (Murase ve ark., 1998), Na₂CO₃ kavurma + su liçi (Du ve ark., 2019), kavurma + NH₄HCO₃ liçi (Zhang ve ark., 2015), amonyum sülfat kavurma + seyreltilmiş H₂SO₄ liçi (Jung ve ark., 2017), CaO kavurma + H₂SO₄ liçi (Li ve ark., 2017; Yang ve ark., 2015), CaO kavurma + NH₄HCO₃ liçi (Li ve ark., 2017; Yang ve ark., 2014), iki aşamalı liç (NH₄Cl + Na₂CO₃) (Hui ve ark., 2022), asit karışımı (H₂SO₄ + HF + NaClO) (Li ve ark., 2010a), amonyum sülfat liçi (Li, 2016), H₂SO₄ basınçlı liç (Akita, 1995) bulunur. Ayrıca, organik veya inorganik asit varlığında ultrasonik güç (Rahimi ve ark., 2020) veya mikrodalga gücünün (Muthukumar, 2020) kullanılması, V ekstraksiyonunda artışa yol açmıştır. Bu güçler birlikte kullanıldığında, NaOH çözeltisinde V, yalnızca mikrodalga gücü kullanılarak elde edilen V ekstraksiyonundan (yaklaşık %60) daha yüksek olan %80'in üzerinde bir ekstraksiyonla çözülmüştür (Li, ve ark., 2010b). Na tuzlarının (NaCl veya Na₂SO₄) varlığında, kavurma işlemi atmosferde korozyon gazların (Cl₂, SO₂ veya HCl) salınmasına neden olabilir (Zhang ve ark., 2015). Ancak, su liçi süreci ile takip edilen Na₂CO₃ kavurma işlemi, diğer işlemlere kıyasla daha çevre dostu ve ekonomik olarak sınıflandırılabilir (Wang ve ark., 2019). CaO veya CaCO₃ ile kalsifikasyon kavurması, suya çözünmeyen ve asit veya alkali yöntemlerle çözülebilen Ca-vanadat üretmek için başka bir seçenektir (Zhang ve ark., 2011). Liç çözeltisinden yüksek geri kazanımla V, üre (Chen, ve ark., 2013), oksalik asit (Li ve ark., 2012; Peng ve ark., 2019; Kang ve ark., 2019), amonyum klorür (Chen ve ark., 2021a), glutamik asit (Chen ve ark., 2021b), lizin (C₆H₁₄N₂O₂) (Akbari ve ark., 2021), glisin (C₂H₅NO₂) (Peng ve ark., 2021) gibi farklı kimyasallar kullanılarak çökelti olarak elde edilmiştir. Bu çalışmalar, V çökeltisini etkileyen temel faktörlerin çözeltinin pH'si, sıcaklığı, zamanı ve kimyasal içeriğinin molar oranı olduğunu göstermektedir.



3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

Bu çalışmada kullanılan petrokok külü (PK) Adana İli, Karaisalı ilçesinde bulunan özel bir şirketin kireç üretim prosesinden temin edilmiştir. Çalışmanın yapıldığı kireç fabrikasında kireç üretimi 160 ton/gün kapasiteli paralel şaftlı rejeneratif maerz fırın ile gerçekleştirilmektedir. Stok sahasına getirilen 30-90mm kalker konveyör bant vasıtasıyla fırına beslenir. Yakıt olarak petrokok kullanılan fırında, petrokok 90mikrona öğütülerek fırına lans boruları vasıtasıyla pülverize şekilde hava ile beraber transfer edilir. Maerz fırını paralel iki dikey şaft ve bir geçiş kanalından oluşur iki şaft birbiriyle senkronize bir şekilde çalışır (Şekil 3.1). Fırında kalsinasyon 3 aşamada gerçekleşir; Ön ısıtma bölgesi, kalsinasyon bölgesi, soğutma bölgesi. Şaftlarda yaklaşık 900-1100 °C paralel akış ile kalsinasyon gerçekleşirken sıcak yanma gazları geçiş kanalından diğer şafta aktarılır ve burada kireçtaşını şaftın üst alanındaki karşı akışta ön ısıtmaya tabi tutar ve böylece kireçtaşının rejeneratif ile ön ısıtması gerçekleştirilir. Yakıt ve gazların akış yönü düzenli periyotlarla şaftlar arasında çevrilir. Fırın kontrolü ise otomasyon ile gerçekleştirilir (Şekil 3.1).

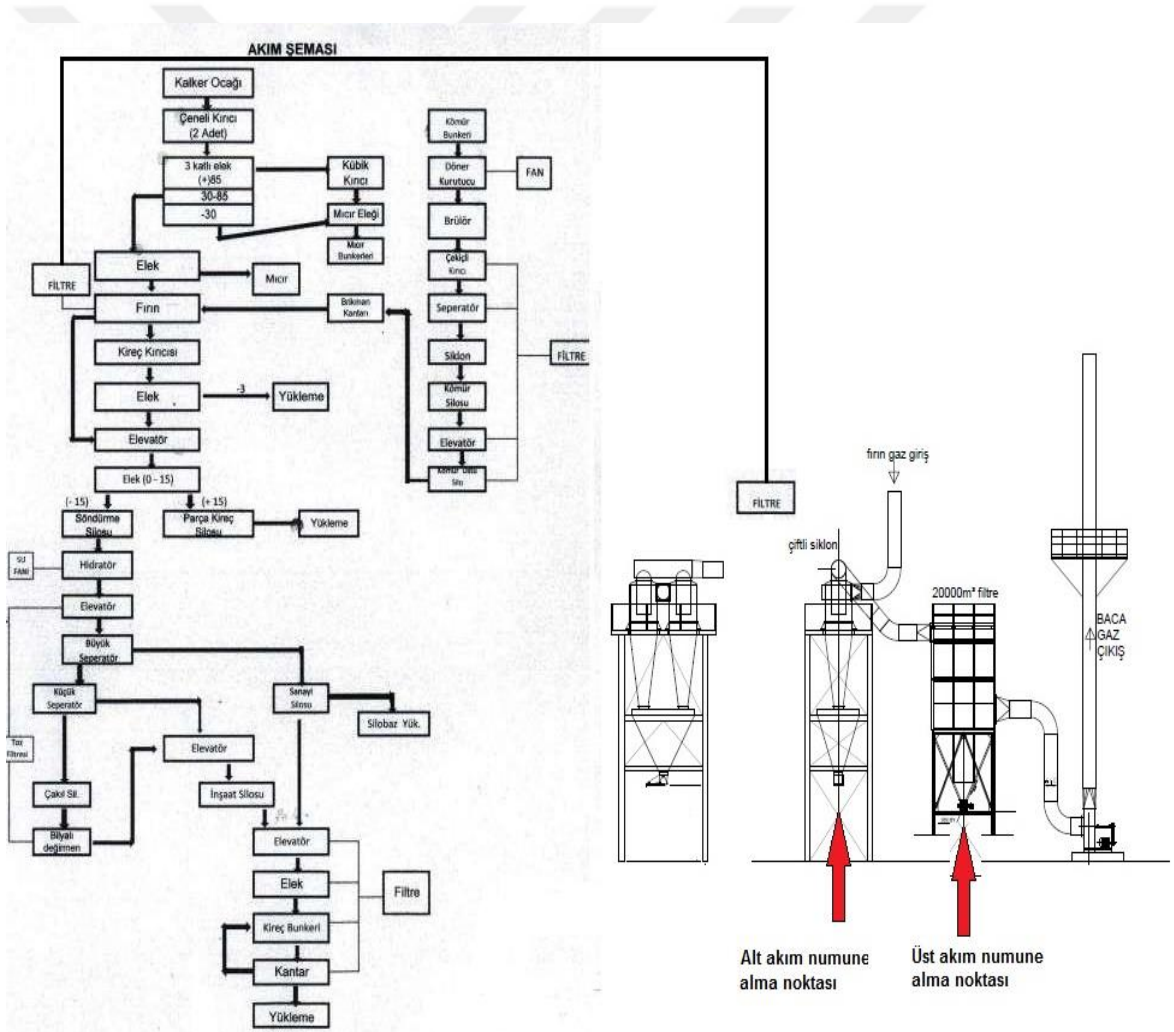


Şekil 3.1. Kireç fırını genel görünümü

Yanma sonrası oluşan gazlar ve katı maddeler (kül ve çok ince boyutta taş ve kireç tozu) önce bir çiftli siklondan daha sonrada toz torbalı filtreden geçirilerek katı maddeler tutulmakta ve gaz atmosfere bu şekilde verilmektedir. Havalı siklonun üst akımından alınan numune çalışmalarda kullanılmak üzere stoklanmıştır. Kireç üretim prosesi ve çalışmada kullanılan numunelerin alışı noktaları detaylı bir akım şeması ile belirtilmiştir (Şekil 3.2 ve Şekil 3.3).



Şekil 3.2. Çalışmada kullanılan numunelerin alındığı saha



Şekil 3.3 Çalışmada kullanılan numunenin alındığı noktalar (kırmızı ok ile gösterilen yerler)

Çalışmada kullanılan kimyasallar (H_2SO_4) analitik saflıktadır ve herhangi bir işlem uygulanmadan kullanılmışlardır.

3.2. Metot

İlk aşamada, PK'ünün kimyasal içeriği X-ışını floresans (XRF, Panalytical MiniPal) ve Atomik Absorption Spektrometre (AAS, Perkin Elmer 900H) ile belirlenmiştir. Daha sonra PK'ünün içerdiği V ve Ni elementlerinin H₂SO₄ ile kazanımı için ön liç deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde hem kavurma işlemine tabi tutulmuş hem de orijinal PK numuneleri üzerinde çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Kavurma işleminde herhangi bir ilave kullanılmamıştır. Kavurma işleminin etkisinin belirlenebilmesi için X-ışını kırınım (XRD, Panalytical EMPYREAN XRD) difraktometre analizi gerçekleştirilmiştir. Analizler, Cu-K α 1 radyasyonu ($\lambda = 1,54049 \text{ \AA}$) kullanılarak tarama işlemi 2 θ için 5–85 aralığında ve dakikada 0,5° tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Aynı zamanda termogravimetrik analiz (TGA-DTA, Mettler Toledo DSC 3) de gerçekleştirilmiş ve sıcaklık artışında numunenin davranışı da tespit edilmiştir. Taramalı elektron mikroskopu (SEM, FEI Quanta 650 Field Emission) ile PK'ın V ve Ni varlığı tespit edilmiş ve haritalama yapılmıştır.

PK'ın içerdiği CaCO₃ içeriğinin V ekstraksiyonun için doğal bir indirgeme aracı olarak kullanılabileceği literatürde de önerilmektedir. Kavurma sıcaklığı 1000 °C ve süresi 1 saat olarak sabit tutulmuştur (Li, 2012; Li 2016; Peng H, 2022). Elde edilen XRD patterni Highscore yazılımı ile değerlendirilmiştir. Çizelge 3.1'de ön liç deney test şartları görülmektedir.

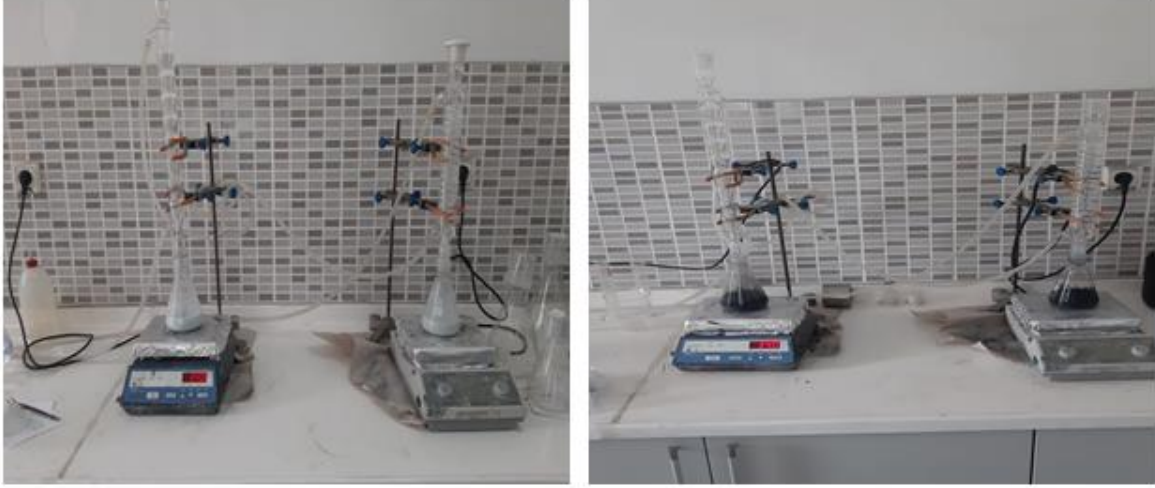
Çizelge 3.1. Ön liç deney şartları

Deney No	Kavurma	Sıcaklık (°C)	Asit konsantrasyonu (M)	Katı oranı (%)	süre (dk)
Pre-1	VAR	60	5	6,67	30
Pre-2	VAR	45	12	5	30
Pre-3	VAR	45	3,76	5	75
Pre-4	YOK	30	0,9	20	30
Pre-5	YOK	60	3,76	10	75
Pre-6	YOK	60	5	6,67	30

Liç testleri, cam spiral tipi geri akış kondansatörlü, düz tabanlı, erlende gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.4). Liç işlemi sırasında, manyetik karıştırıcı (MTOPS, MS300HS) kullanılarak çözeltinin karıştırılması sağlanmıştır. İstenen sıcaklık, dolaşım su banyosu (JSR-22T) ile kontrol edilmiştir. Reaksiyon süresinin sonunda, karıştırma durdurulmuş ve bulamaç santrifüj edilmiştir (ELEKTRO-MAG M415 M). Yüklü liç çözeltisindeki (YLÇ) V ve Ni konsantrasyonları ICP-OES ve AAS kullanılarak ölçülmüştür ve metal ekstraksiyon değerleri Eşitlik 3.1 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$E (\%) = \frac{C_t \times V_f}{W_o \times H_o} \times 100 \quad (3.1)$$

Burada; E: çözünme verimidir (%), c_i : YLÇ'deki metal konsantrasyonudur (mg/L), V_f : YLÇ hacmidir (L), W_o : başlangıçtaki numune miktarıdır (kg), H_o : başlangıç numunesindeki metal konsantrasyonudur (mg/kg)



Şekil 3.4 Kavrulmuş liç çözeltisi(solda), Kavrulmamış liç çözeltisi(sağda)

Ön deney sonuçlarına göre Taguchi yaklaşımı kullanılarak ($L_{32}, 2^1, 4^3$) kullanılarak bir dizi deney tasarlanmıştır. Hem kavrulmuş hem de kavrulmamış PK'dan V ve Ni elementlerinin çözeltiye alınmasında sıcaklık, asit konsantrasyonu, süre ve katı oranının etkileri incelenmiştir. Çizelge 3.2'de deneysel şartlar görülmektedir.

Bu çalışmada V ve Ni çözünme verimleri Taguchi sisteminde “çıkıtı” olarak kabul edilmiş olup elde edilen sonuçlar bu yöntemle göre değerlendirilmiştir. Bu ekstraksiyon değerleri çıkıtı parametreleri olarak kabul edilirken, deney koşulları Taguchi yaklaşımında giriş değerleri olarak kullanılmıştır. "Daha büyük daha iyi" seçeneği tercih edilmiştir. Sonuçlar, Eşitlik 3.2 kullanılarak Sinyal/Gürültü (S/N) oranlarına dönüştürülmüştür. Sinyal, analiz edilen bileşiğin veya maddenin cihaza verdiği spesifik tepkiyi temsil ederken, gürültü bu sinyalin üzerine binen istenmeyen ve rastgele dalgalanmaları ifade etmektedir.

$$S/N = -10 \log_{10} \left(\frac{1}{n} \sum \frac{1}{h^2} \right) \quad (3.2)$$

Bu çalışmada elde edilen tüm deneysel sonuçlar göz önüne alındığında, optimum koşullarda cürufdan V ve Ni ekstraksiyon mekanizması, küçülen çekirdek modellerinden biri olan difüzyon kontrol modeli ile 40 - 90 °C aralığında çeşitli sürelerde değerlendirilmiştir (Eşitlik 3.3). Aşağıdaki denklem bu mekanizmayı temsil etmektedir. Daha sonra, V ve Ni için aktivasyon enerjisi (E_a) hesaplanmıştır.

$$1 - (1 - \alpha)^{2/3} = k \times t \quad (3.3)$$

Burada, α reaksiyona giren fraksiyon (%), t reaksiyon süresi (dakika) ve k reaksiyon hız sabiti (dakika⁻¹) anlamına gelmektedir.

Çizelge 3.2. Liç deneylerinde araştırılan parametreler ve Taguchi yaklaşımına göre deneysel koşullar (L32, 2¹, 4³).

Parametre			Seviye 1	Seviye 2	Seviye 3		Seviye 4		
Sıcaklık (°C)			< 50 °C	> 75 °C					
Asit konsantrasyonu (M)			1	2,5		4,5		6	
Süre (min)			15	45		75		90	
Katı oranı (%)			20	10		6,67		5	
Deneysel koşullar (L32, 2^1, 4^3)									
Deney No	Sıcaklık	Asit con,	Süre	Katı oranı	Deney No	Sıcaklık	Asit con,	Süre	Katı oranı
1	1	1	15	20	17	2	1	15	5
2	1	1	45	10	18	2	1	45	6,67
3	1	1	75	6,67	19	2	1	75	10
4	1	1	90	5	20	2	1	90	20
5	1	2,5	15	20	21	2	2,5	15	5
6	1	2,5	45	10	22	2	2,5	45	6,67
7	1	2,5	75	6,67	23	2	2,5	75	10
8	1	2,5	90	5	24	2	2,5	90	20
9	1	4,5	15	10	25	2	4,5	15	6,67
10	1	4,5	45	20	26	2	4,5	45	5
11	1	4,5	75	5	27	2	4,5	75	20
12	1	4,5	90	6,67	28	2	4,5	90	10
13	1	6	15	10	29	2	6	15	6,67
14	1	6	45	20	30	2	6	45	5
15	1	6	75	5	31	2	6	75	20
16	1	6	90	6,67	32	2	6	90	10

Elde edilen YLÇ çözeltisinden V ve Ni kazanımı için de farklı pH değerlerinde çöktürme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde sıcaklık 70 °C olarak sabit tutulmuştur. Elde edilen çökelti 500 °C ve 1 saatlik sürede kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Seçilen ürünün SEM ve EDX analizleri de gerçekleştirilmiştir.

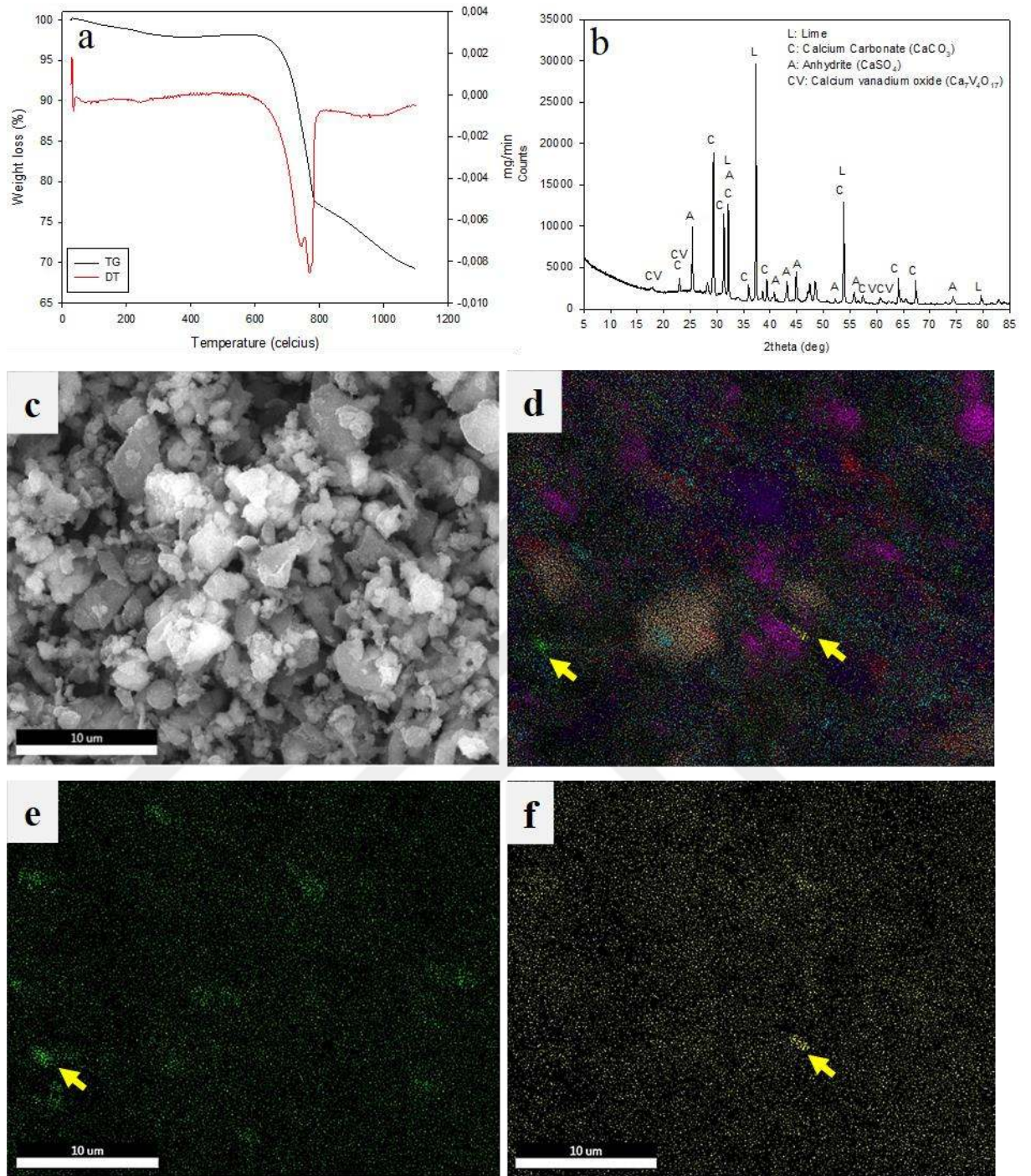


4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Karakterizasyon Test Sonuçları

PK'ün kimyasal bileşimi XRF ve AAS ile yapılan analizler sonucunda belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre; PK, %15.60 SO₃, %48,35 CaO, %0,55 Fe₂O₃, %0,05 TiO₂, %0,95 K₂O, %0,01 MnO, %0,75 Al₂O₃, %0,18 Na₂O, %1,19 MgO, %1,96 V₂O₅ ve %0,32 NiO içermektedir. Kızdırma kaybı değeri TG analizine göre %31 olarak belirlenmiştir (Şekil 4.1 a). XRD analizi sonuçlarına göre ise PK numunesinin kireç (CaO), kalsit (CaCO₃) ve anhidrit (CaSO₄) minerallerinin ana mineral olarak varlığı tespit edilirken, oldukça düşük seviyede kalsiyum-vanadyum oksit mineralini temsil eden piklere de rastlanılmıştır (Şekil 4.1 b). SEM analizi ile yapılan haritalama ile de V ve Ni varlığı tespit edilmiştir (Şekil 4.1 c-f).

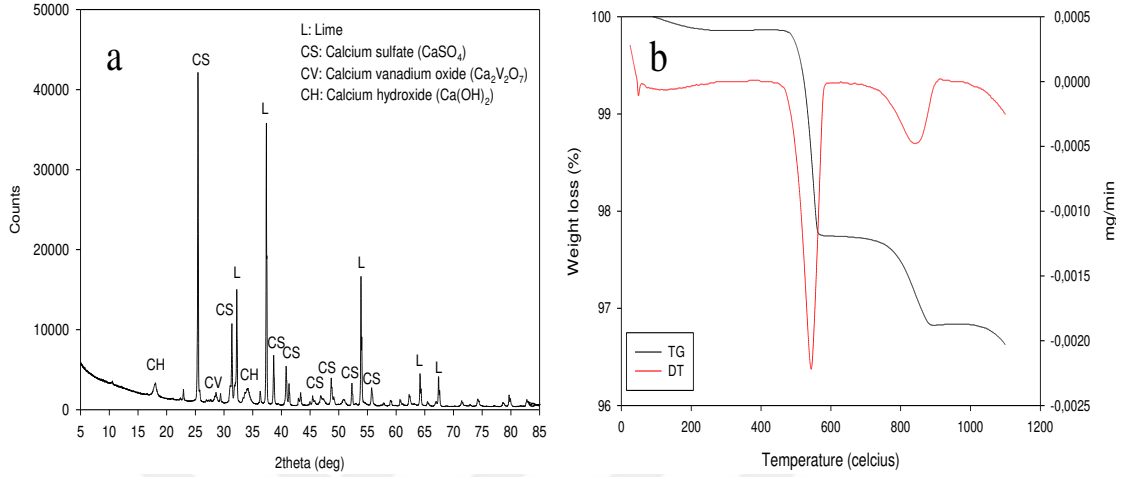
PK üzerinde 1000 °C ve 1 saatlik sürede uygulanan kavurma işlemi neticesinde oluşabilecek polimorf değişimi XRD analizi ile tespit edilmiştir. Beklendiği gibi, CaCO₃ mineralini tespit eden pik değerinin düştüğü gözlemlenirken, CaO mineralini temsil eden pik şiddetinin arttığı açık bir şekilde görülmektedir. Sonuç olarak; kavurma işlemi neticesinde elde edilen PK numunesinin kalsiyum sülfat (CaSO₄, %74), kalsiyum hidroksit (Ca(OH)₂, %2), kireç (CaO, %17) ve kalsiyum-vanadyum oksit (Ca₂V₂O₇, 7%) minerallerinden oluştuğu görülmüştür (Şekil 4.2). Ancak, Ni içeren herhangi bir mineral varlığı tespit edilememiştir. Bu durum XRD ölçüm limitlerinin sınırlılığı ile açıklanabilmektedir. Ağırlık kaybı değeri açısından incelendiğinde ise kavurma işlemi neticesinde elde edilen PK'ın %3 ağırlık kaybı değerine sahip olduğunu göstermektedir. Bu değer ise XRD analizi ile belirlenen Ca(OH)₂ mineralinin varlığını doğrulamaktadır.



Şekil 4.1. PK'ya ait (a) TGA-DTA grafiği, (b) XRD pattern grafiği (L: kireç “96-900-6695”, C: kalsiyum karbonat “01-086-0174”, A: Anhidrit “96-500-0041”, CV: Kalsiyum-vanadyum oksit “00-028-0251”), (c) SEM görüntüleri, (d), (e) ve (f) haritalama görselleri (yeşil: vanadyum, sarı: nikel).

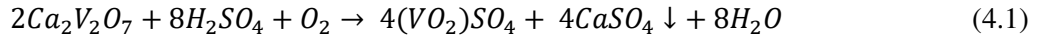
4.2. Sülfürik Asit (H₂SO₄) ile Liç İşlemleri

Bu aşamada, deneysel çalışmalarda PK'dan V ve Ni kazanımında etkili olabilecek parametre ve parametre aralıklarının belirlenmesi için çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar ön deneysel sonuçlar olarak değerlendirilmiştir.



Şekil 4.2. Kavurma sonrası PK numunesinin (a) XRD grafiği ve (b) TGA grafiği (L: kireç “01-077-2376”, CS: kalsiyum sülfat “01-080-0787”, CV: Kalsiyum-vanadyum oksit “01-072-2312”, CH: Kalsiyum hidroksit “01-084-1271”]

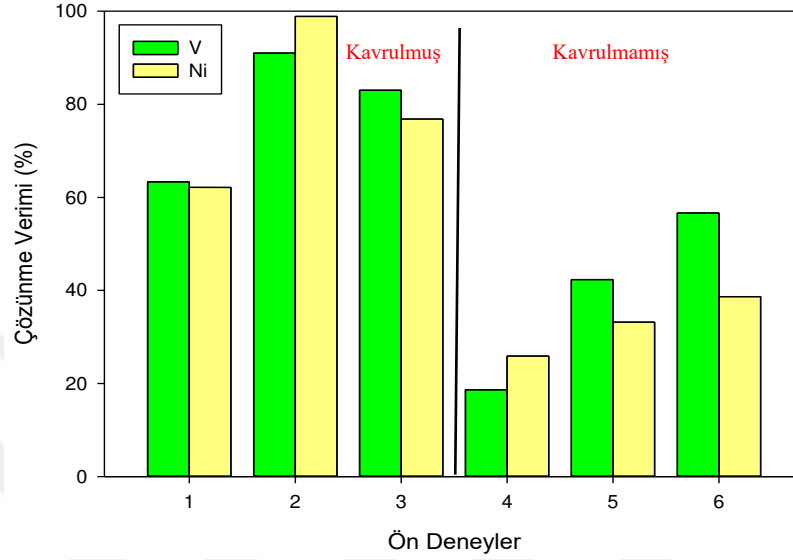
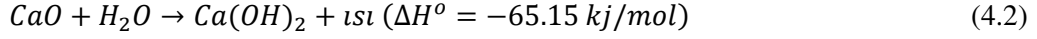
Şekil 4.2a’da tespit edilen kalsiyum-vanadyum oksit mineralinin H₂SO₄ ile temsili reaksiyon denklemi aşağı görülmektedir (Eşitlik 4.1).



Liç işlemi öncesinde kavurma işleminin çalışılan numuneden metal kazanımında önemli bir etkiye sahip olduğu yapılan ön testlerde belirlenmiştir. Özellikle Ni metalinin çözünmesinde bu etkinin daha fazla olduğu görülmektedir. Şekil 4.3’de görülen 1, 2 ve 3 nolu numuneler kavurma işlemine tabi tutulan PK üzerinde yapılırken; 4, 5 ve 6 nolu numuneler üzerinde liç işlemi kavurma işlemi uygulanmadan gerçekleştirilmiştir. PK’dan V ve Ni çözünme verimleri deney şartlarına da bağlı olarak sırasıyla %18,65 - %91,02 ve %25,90 - %98,88 aralığında değişmiştir.

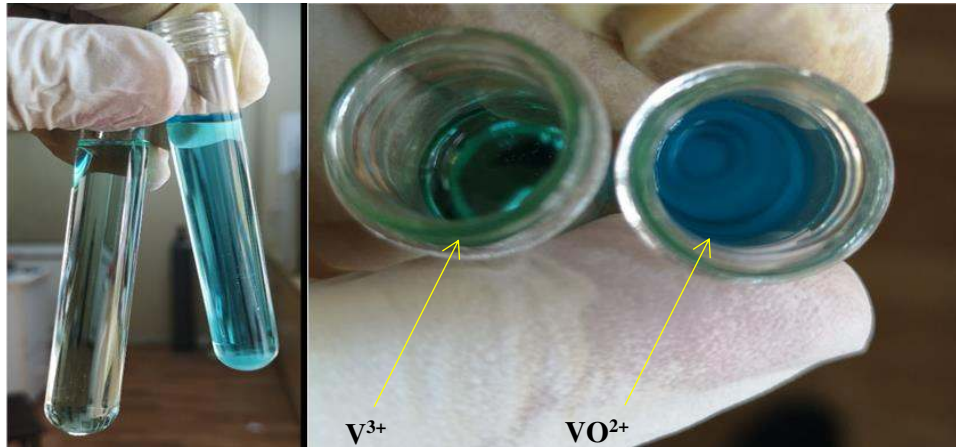
Örneğin; Pre-1 kodlu deney şartlarında kavurma işlemi neticesinde elde edilen PK’dan 5 M H₂SO₄ varlığında yapılan liç işlemlerinde Ni çözünme verimi %62,16 olarak belirlenirken, kavurma işlemi yapılmadan gerçekleşen liç deneylerinde Ni çözünme verimi aynı şartlarda %38 seviyesindedir (Pre-6). Buna karşın, V çözünme değerleri açısından kavurma işlemlerinin etkinliğinin çok fazla olmadığı görülmektedir. Pre-1 deneyinde V çözünme verimi %63,34 iken, Pre-6 deneyinde V çözünme değeri %56,65 seviyesindedir. Her bir liç deneyinde çözeltinin sıcaklığı hedeflenen sıcak değerinden ortalama +10 °C daha yükseğe çıkmıştır. Bu durum, numune içinde bulunan kirecin (CaO) aktifliği ile açıklanabilmektedir. Kavurma işleminden bağımsız

reaksiyona başlandığı andan itibaren numunenin içindeki CaO ile asidik su reaksiyona girmekte ve Ca(OH)_2 dönüşümü gerçekleşmektedir. Açığa çıkan enerjide çözeltinin sıcaklığını artırmaktadır (Eşitlik 4.2).

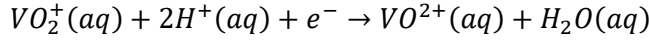


Şekil 4.3. Ön liç deneyleri neticesinde elde edilen sonuçlar

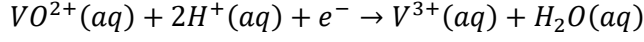
Literatür incelendiğinde; (Hui ve ark., 2022; Xiang ve ark., 2017). Çözelti içinde dört farklı oksidasyon derecesinde V elementinin olduğu görülmektedir. Bunlar sırasıyla; V^{2+} (mor renkli), V^{3+} (yeşil), VO_2^{+} (mavi), ve VO_2^{+} (sarı) iyonlarıdır. Önceki çalışmalar çözeltinin pH değerinin V iyonlarının oksidasyon derecesine etki ettiğini belirtmektedir. Bu çalışmada da H_2SO_4 konsantrasyonunun artışına bağlı olarak elde edilen çözelti rengi farklı olmuştur (Şekil 4.4). Bu durum aşağıda verilen Eşitlik 4.3 ve Eşitlik 4.4 ile açıklanmaktadır.



Şekil 4.4. Farklı deneysel koşullara bağlı olarak elde edilen YLÇ renkleri



$$\Delta G_{298}^\circ = -96.709 \text{ kJ/mol (mavi renk)} \quad (4.3)$$



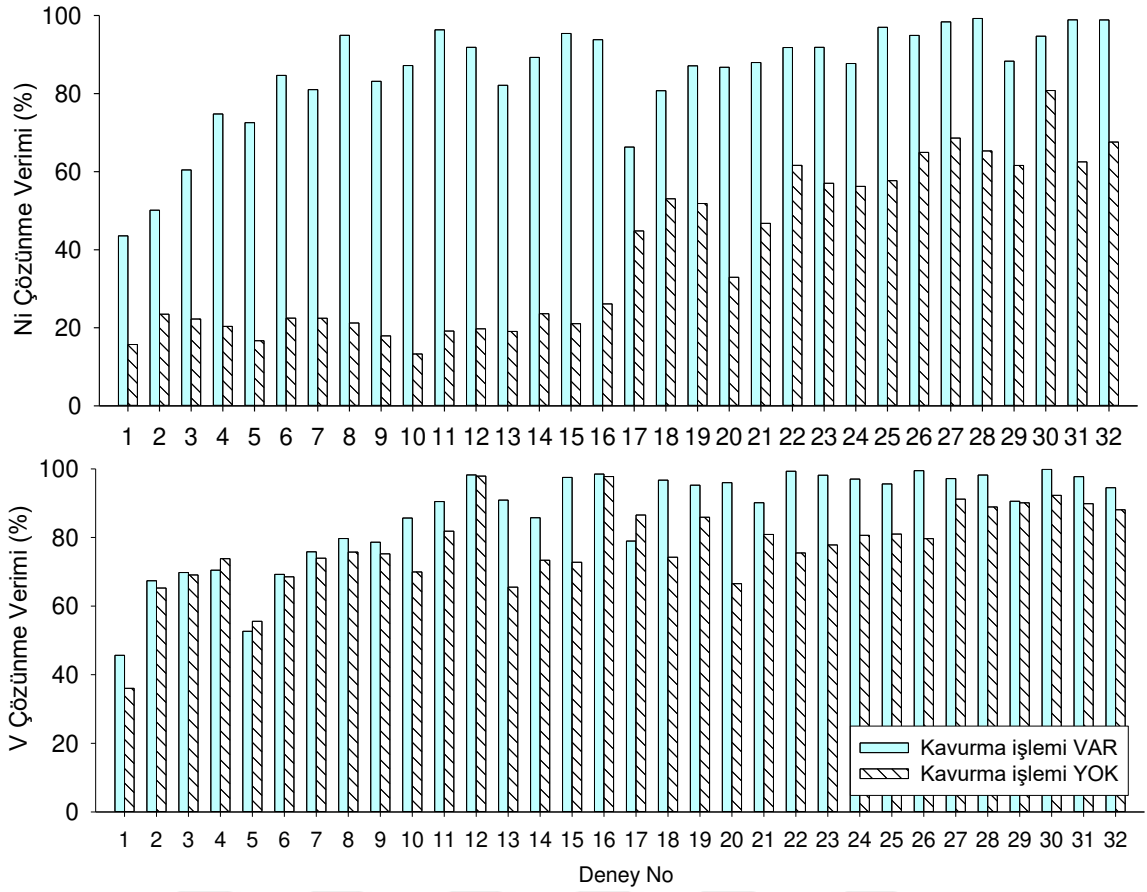
$$\Delta G_{298}^\circ = -91.621 \text{ kJ/mol (yeşil renk)} \quad (4.4)$$

Taguchi yöntemi ile gerçekleştirilen deneylerde elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Taguchi yaklaşımı ile yapılan deneylerde elde edilen sonuçlar

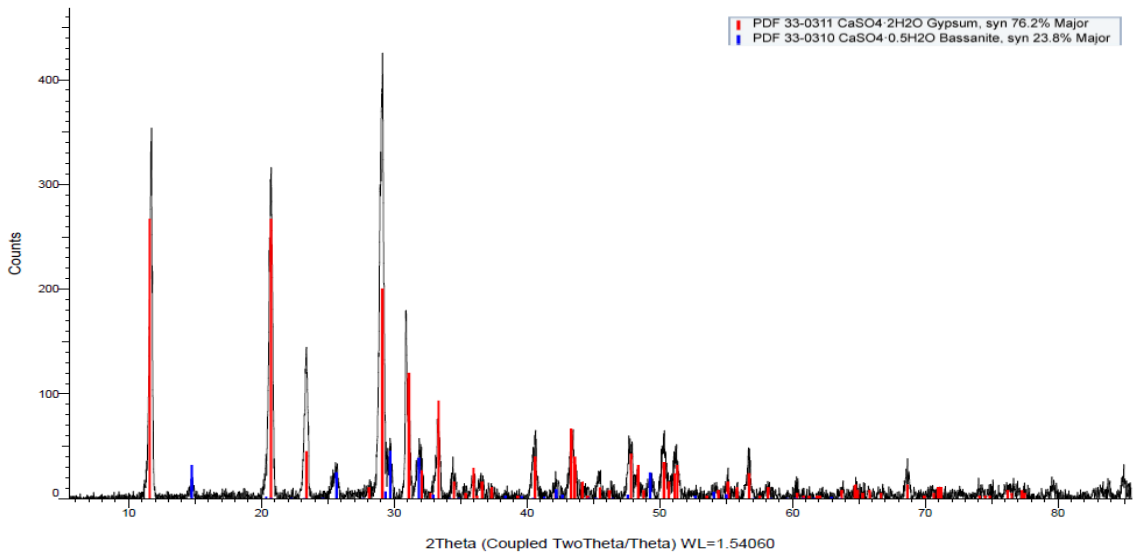
Deney No	Sıcaklık	Kavurma İşlemi VAR		Kavurma İşlemi YOK		Deney No	Sıcaklık	Kavurma İşlemi VAR		Kavurma İşlemi YOK	
		V (%)	Ni (%)	V (%)	Ni (%)			V (%)	Ni (%)	V (%)	Ni (%)
1	Sıcaklık: 50 °C	45,65	43,56	36,04	15,72	17	Sıcaklık: 75 °C	78,96	66,30	86,55	44,81
2		67,39	50,13	65,26	23,46	18		96,70	80,75	74,23	53,06
3		69,80	60,46	69,09	22,23	19		95,25	87,12	85,89	51,84
4		70,47	74,78	73,83	20,33	20		95,99	86,75	66,53	32,92
5		52,65	72,56	55,55	16,68	21		90,15	87,96	80,88	46,77
6		69,26	84,66	68,54	22,45	22		99,30	91,81	75,47	61,61
7		75,83	81,01	73,97	22,42	23		98,14	91,85	77,82	57,02
8		79,71	94,93	75,73	21,21	24		97,03	87,71	80,60	56,23
9		78,63	83,16	75,23	17,91	25		95,61	96,98	80,98	57,70
10		85,68	87,20	69,96	13,28	26		99,49	94,91	79,67	64,94
11		90,48	96,34	81,85	19,15	27		97,18	98,37	91,16	68,61
12		98,23	91,85	97,89	19,72	28		98,20	99,25	88,88	65,31
13		90,91	82,13	65,53	19,06	29		90,55	88,32	90,11	61,59
14		85,77	89,28	73,36	23,59	30		99,98	94,72	92,27	80,78
15		97,51	95,40	72,76	21,05	31		97,73	98,89	89,84	62,51
16		98,48	93,81	97,74	26,09	32		94,51	98,88	88,07	67,59

Ön deney sonuçlarından da belirlendiği gibi, kavurma işleminin Ni çözünme verimine etkisinin oldukça fazla olduğu yapılan bir dizi deneyde de tespit edilmiştir. Kavurma işlemi yapılmadan gerçekleşen liç işlemlerinde Ni çözünme verimi %13,3 - %80,8 arasında değişirken, V çözünme verimi %36 ile %97,9 arasında değişmiştir. Ni elementinin de yüksek verimlerde çözeltiye alınabilmesi için liç işlemi öncesinde kavurma işleminin yapma gerekliliği ortaya çıkmıştır. Yapılan kavurma işlemi neticesinde, aynı şartlarda Ni çözünme verimi değerleri %43,6 ile %99,3 arasında değişirken, V çözünme değeri de %45,4 ile %99,9 arasında olmuştur (Şekil 4.5).



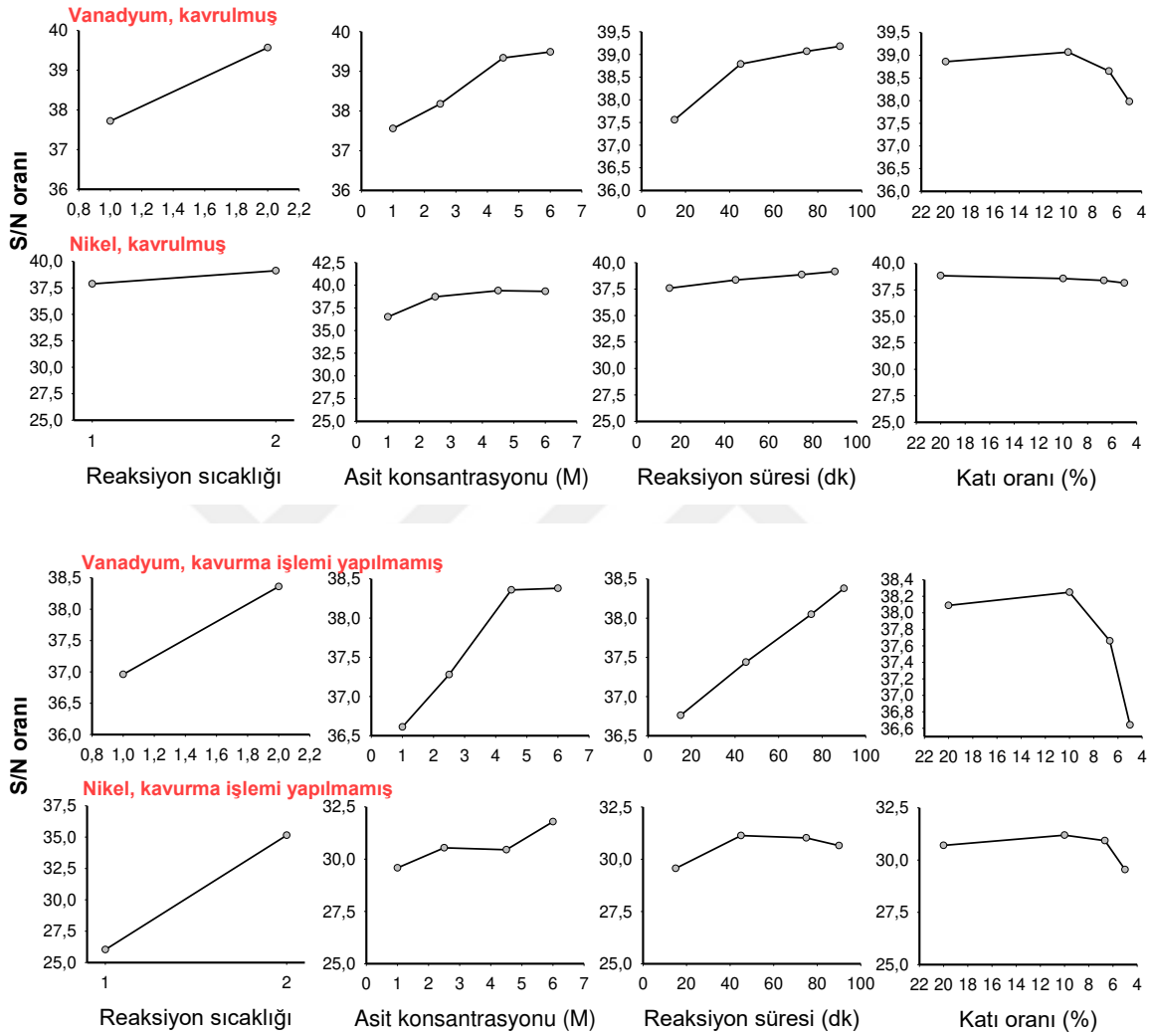
Şekil 4.5. Taguchi yaklaşımı ile yapılan deneylerde elde edilen V ve Ni çözünme verimleri

Liç işlemi sırasında nispeten yüksek katı oranı (>%10) ve düşük asit konsantrasyonlarında (2.5M) H_2SO_4 ile numunedeki CaO 'un reaksiyona girerek anhidrit mineralinin oluşması pulp çözeltinin vizkosite değerlerini yükseltmiş ve karıştırma işlemlerinde problemlerle karşılaşmıştır. Şekil 4.6'da liç artığının XRD patern grafiği görülmektedir.



Şekil 4.6. Liç artığının XRD patern grafiği

Ancak, asit konsantrasyonundaki artış (buna bağlı olarak çözelti sıcaklığı) anhidrit oluşumuna rağmen çözeltinin doğru bir şekilde karışımını sağlamıştır. Asit konsantrasyonunun artması reaksiyonu da hızlandırmıştır. Şekil 4.7’de elde edilen deneysel sonuçların S/N oranına dönüşümü sonucunda elde edilen grafikler görülmektedir.

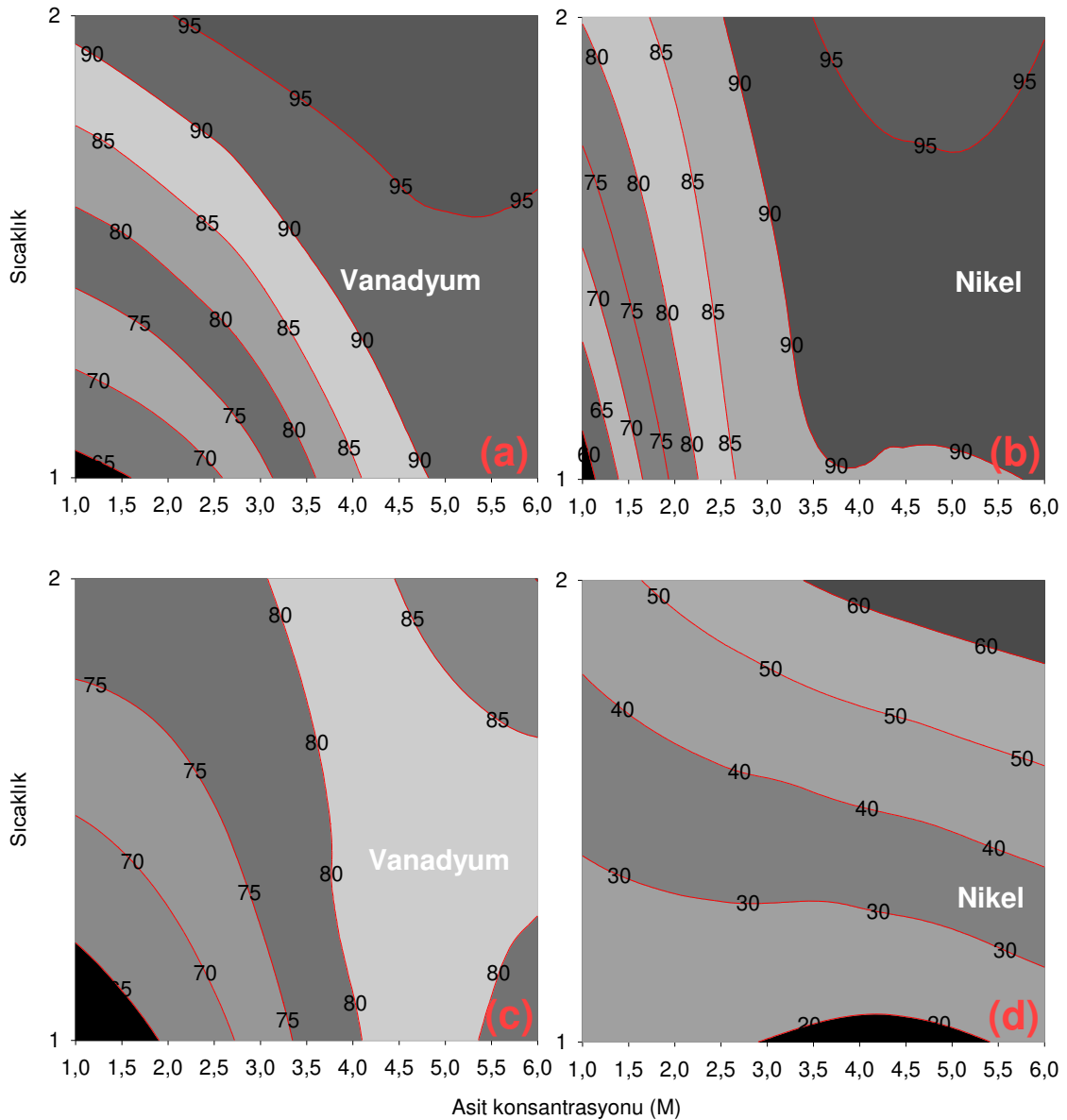


Şekil 4.7. S/N grafikleri

Çözelti koşullarının etkileri, en yüksek S/N oranına dayalı olarak bu grafiklerden açıkça değerlendirilebilir. Bu nedenle, kavrulmuş PK'dan Ni ekstraksiyonu üzerinde çözelti koşullarının etkisinin sırası (en yüksekinden en düşüğe doğru) şu şekildedir: (1) asit konsantrasyonu, (2) reaksiyon süresi, (3) sıcaklık ve (4) katı oranı. Kavrulmuş PK'dan V ekstraksiyonu üzerindeki çözünme koşullarının etkisi ise şu sıralama ile olmuştur (en yüksekinden en düşüğe doğru): (1) sıcaklık, (2) asit konsantrasyonu, (3) reaksiyon süresi ve (4) katı oranı. Şeklinde sıralanmıştır.

Katı oranı, kavrulmuş PK'dan V ve Ni çözünmesinde herhangi bir etkiye sahip olmamasına rağmen, çözelti sırasında CaSO_4 oluşumunun neden olduğu karıştırma zorluklarından kaçınmak için optimum katı oranı %10 olarak seçilmiştir.

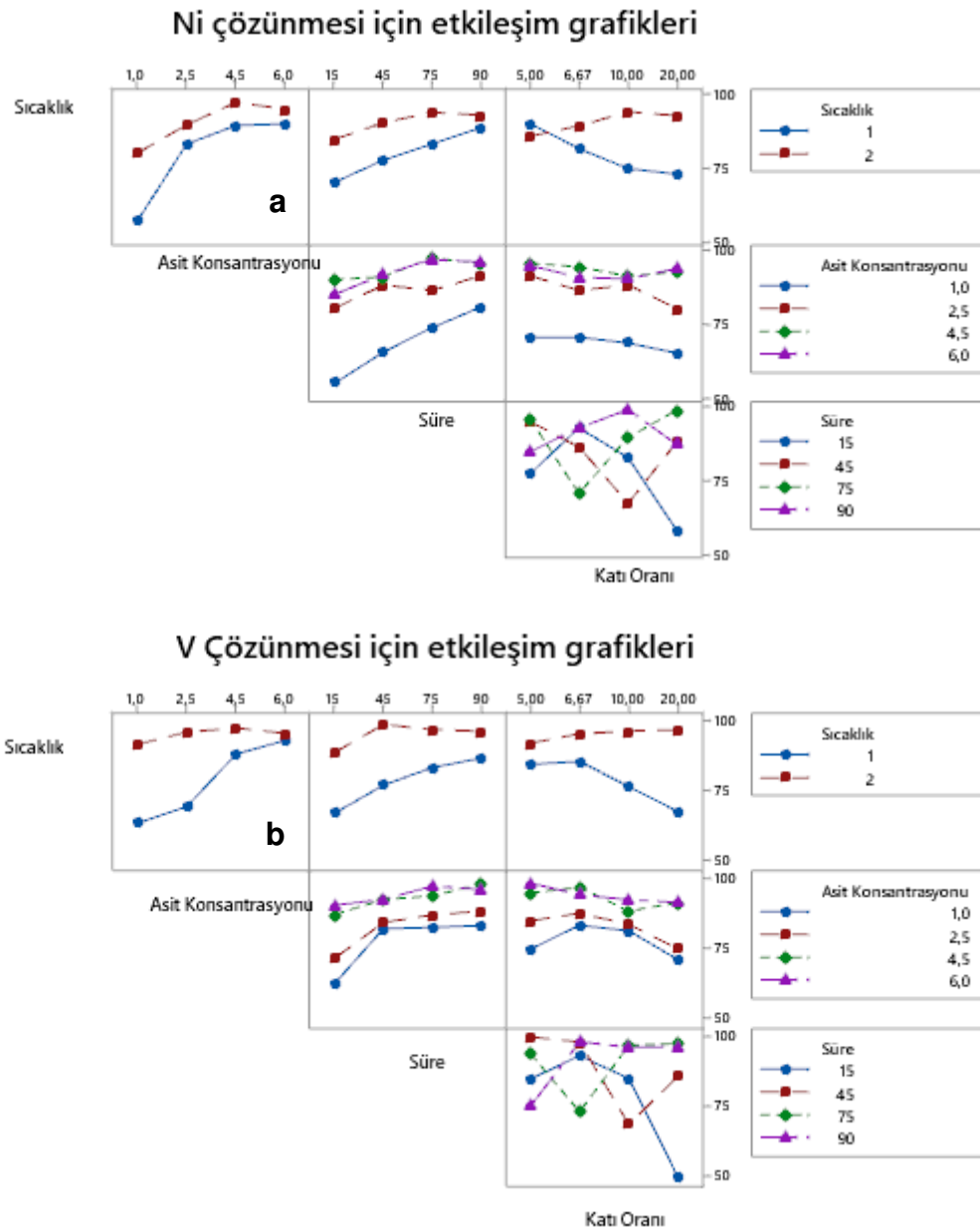
Şekil 4.8'de gösterilen kontur grafikleri, kavurma işleminin PK'den V ekstraksiyonu üzerinde çok az etkisi olduğunu göstermektedir. Kavurma öncesi ve sonrası V ekstraksiyonunda ihmal edilebilir bir fark vardır. Hem kavrulmamış PK'de (Şekil 4.8a) hem de kavrulmuş PK'de (Şekil 4.8c) V ekstraksiyonları yüksektir. (Şekil 4.8b) ve (Şekil 4.8d) Ni'in çözünme davranışının kavurma işleminden güçlü bir şekilde etkilendiğini göstermektedir. Kavurma işleminin kullanılması, Ni çözünmesini yüksek ekstraksiyonlarla sağlamaktadır. Örneğin, %90'ın üzerinde ekstraksiyonla Ni, kavrulmuş PK'dan tüm reaksiyon sıcaklıkları altında 3M H₂SO₄ çözeltisinde çözülürken, kavrulmamış PK'dan Ni ekstraksiyonu tüm koşullar altında %70'in altında kalmıştır.



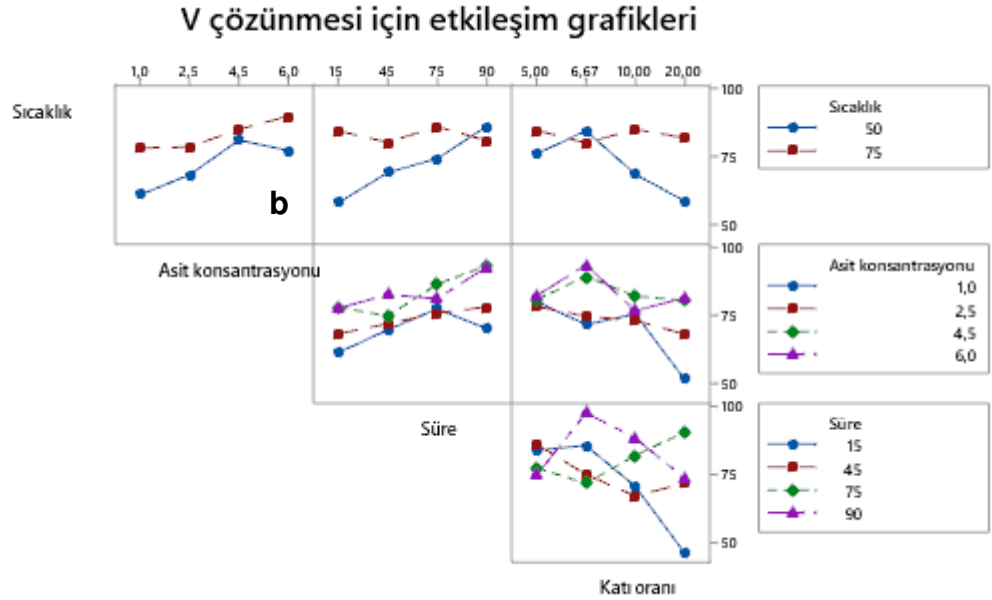
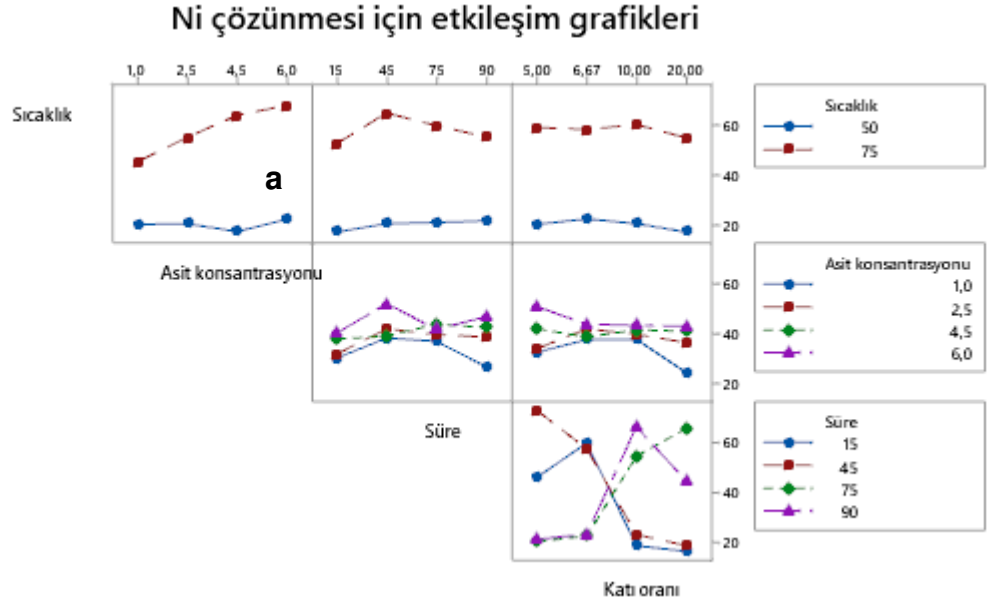
Şekil 4.8. Kavrulmuş PK'dan (a) V ve (b) Ni ekstraksiyonu, kavrulmamış PK'dan ise (c) V ve (d) Ni ekstraksiyonu.

Şekil 4.9'daki etkileşim grafiği, parametreler ile V ve Ni ekstraksiyon verimleri arasındaki ilişkiyi ortaya koymaktadır. Önceki araştırmalara göre (Kurnia ve ark., 2022), paralel grafikler

parametreler arasında daha zayıf bir etkileşimi gösterirken, kesişen grafikler etkileşimlerin var olduğunu belirtir. Şekil 4.9'da açıkça görülmektedir ki etkileşim grafiği, sıcaklık ile diğer parametreler (asit konsantrasyonu, reaksiyon süresi ve katı oranı) arasında olumlu etkileşimler sergilemektedir. Ancak, reaksiyon süresi ve katı oranı arasında belirgin bir etkileşim yoktur, çünkü çizgi x-eksenine paraleldir. Kavrulmuş PK'nın V ve Ni çözünme davranışları değerlendirildiğinde benzer çizgi eğilimleri gözlemlenmiştir. Kavrulmamış PK için etkileşim grafiklerine Şekil 4.10'da yer verilmiştir.



Şekil 4.9. Kavrulmuş PK'dan (a) Ni ve (b) V ekstraksiyon davranışlarını gösteren etkileşim grafikleri.



Şekil 4.10. Kavrulmamış PK'dan (a) Ni ve (b) V ekstraksiyon davranışlarını gösteren etkileşim grafikleri.

Son olarak, kavrulmuş PK'dan V ve Ni iyonları, optimum liç koşulları altında >%99 ekstraksiyon ile geri kazanılmıştır. Bu koşullar: 4.5M sülfürik asit, %10 katı oranı, 75°C sıcaklık ve 75 dakikalık süre, olarak belirlenmiştir. Nihai YLÇ'deki element konsantrasyonları Çizelge 4.2'de özetlenmiştir. YLÇ, yüksek miktarda istenmeyen elementler (Fe, Al, Mg ve K) içermektedir, ancak bunların farklı pH seviyelerinde çökelme davranışları farklıdır ve farklı bazların eklenmesiyle istenilen elementlerin hidroksit formunda çökmesi mümkündür.

Çizelge 4.2. Nihai YLÇ'deki elementlerin konsantrasyonu.

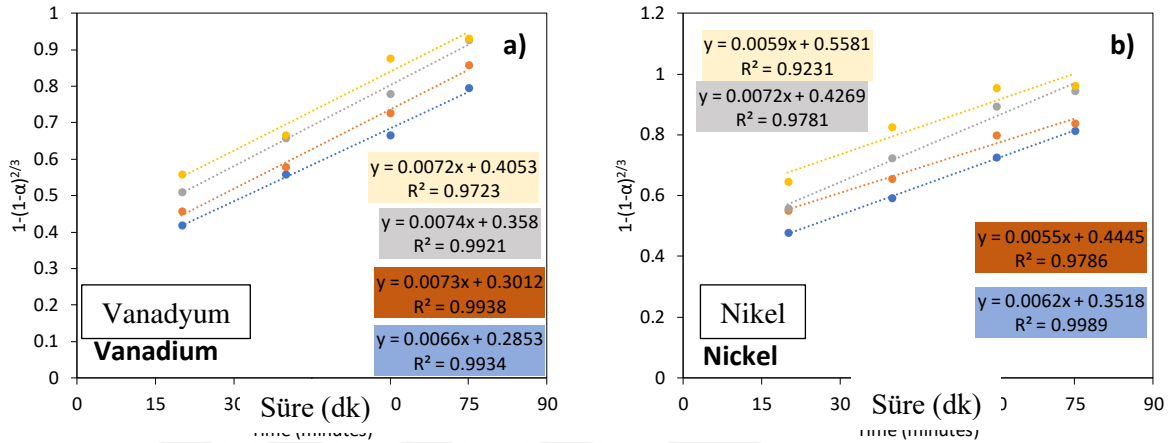
Element	Konsantrasyon (mg/L)	Ekstraksiyon (%)
V	1056.50	>98
Ni	251.85	>99
Al	354.34	89.18
Fe	366.16	95.06
K	739.50	93.72
Mg	706.52	98.39
Ca	433.51	1.25

V ve Ni'nin cüruftan ekstraksiyon davranışı, 40 – 90 °C aralığında daha ayrıntılı bir şekilde araştırılmıştır. Matematiksel modelleme yöntemleri reaksiyon türünü ve reaksiyon mekanizmasının incelenmesinde en uygun yöntem olarak kullanılmaktadır. Shrinking core (küçülen çekirdek) modeli ise en yaygın olarak kullanılan yöntemdir. Optimum liç şartlarında ve farklı sürelerde yapılan liç işlemlerinde elde edilen Ni ve V çözünme verimleri ve değerlerin küçülen çekirdek modeline göre dönüşümleri verilmiştir (Çizelge 4.3).

Çizelge 4.3. Farklı sıcaklık ve sürelerde V ve Ni çözünme verimleri ve kinetik model dönüşümleri

Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	V Çözünme Verimi (%)	Ni Çözünme Verimi (%)	Kinetik Model (Vanadyum için)	Kinetik Model (Nikel için)
40 °C	20	55,65	62,24	0,418	0,478
	40	70,65	73,89	0,558	0,591
	60	80,65	85,65	0,665	0,726
	75	90,65	91,85	0,794	0,812
60 °C	20	60,04	69,98	0,457	0,552
	40	72,65	79,65	0,579	0,654
	60	85,65	91,01	0,726	0,799
	75	94,65	93,41	0,858	0,837
75 °C	20	65,65	70,65	0,510	0,558
	40	79,98	85,44	0,658	0,723
	60	89,64	96,56	0,779	0,894
	75	98,05	98,65	0,928	0,943
90 °C	20	70,65	78,98	0,558	0,646
	40	80,65	92,65	0,665	0,825
	60	95,65	98,99	0,876	0,953
	75	98,20	99,25	0,931	0,962

Çizelge 4.3’de görülen küçülen çekirdek modeline dönüştürülen sonuçlar kullanılarak zamana bağlı olarak V ve Ni çözünme verimi değerleri Şekil 11’de verilmiştir. Bu modelde R2 değeri ne kadar yüksekse reaksiyonun daha kolay bir şekilde seçilen model ile açıklanabileceği bilinmektedir. Difüzyon kontrol modelinin elde edilen deneysel sonuçlara oldukça iyi uyduğu açıktır.



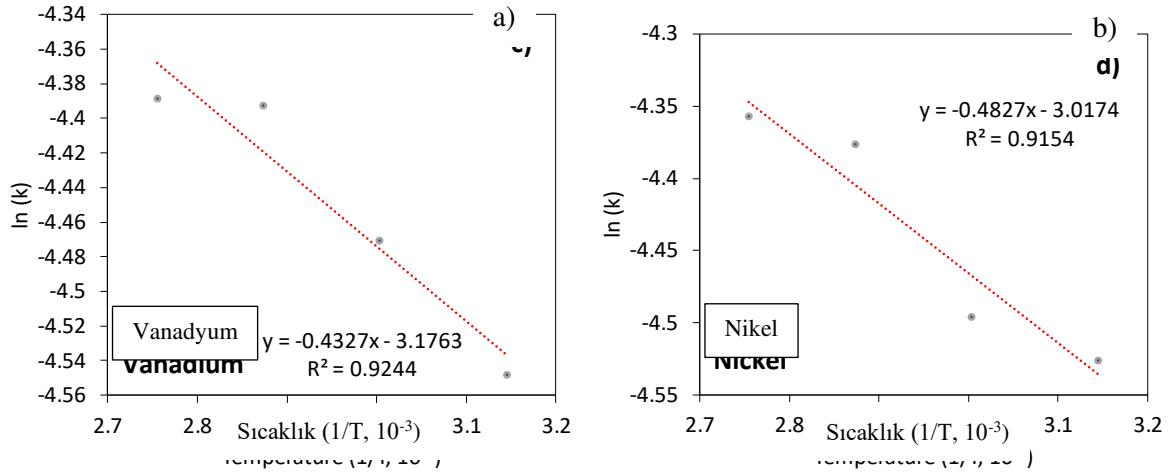
Şekil 4.11 Difüzyon kontrolü ile liç işleminin uyum sonuçları. (a) vanadyum liçi, (b) nikel liçi (mavi; 40 °C, turuncu: 60 °C, gri: 75 °C ve sarı: 90 °C)

Farklı sıcaklıklardaki reaksiyon hız sabitleri Şekil 11.a ve 11.b’de görülen grafiklerin eğimlerinden hesaplanabilmektedir. V ve Ni elementlerinin çözünmesinde reaksiyon hız sabiti değerleri difüzyon kontrollü model için Çizelge 4.4’de verilmiştir.

Çizelge 4.4. Difüzyon kontrollü modele göre hesaplanan reaksiyon hız sabiti değerleri

Nikel Çözünmesi			
Sıcaklık (°C)	Sıcaklık (1/T, K) x 10 ⁻³	Reaksiyon hız sabiti (dk ⁻¹)	ln K
40	3,144	0,0108	-4,5257
60	3,003	0,0112	-4,4956
75	2,873	0,0126	-4,3759
90	2,754	0,0128	-4,3566
Vanadyum Çözünmesi			
Sıcaklık (°C)	Sıcaklık (1/T, K) x 10 ⁻³	Reaksiyon hız sabiti (dk ⁻¹)	ln K
40	3,144	0,0106	-4,5482
60	3,003	0,0114	-4,4706
75	2,873	0,0124	-4,3927
90	2,754	0,0124	-4,3886

Çizelge 4.4’de verilen değerler kullanılarak her iki element için de ayrı ayrı Arrhenius grafiği çizilmiştir (Şekil 4.12).

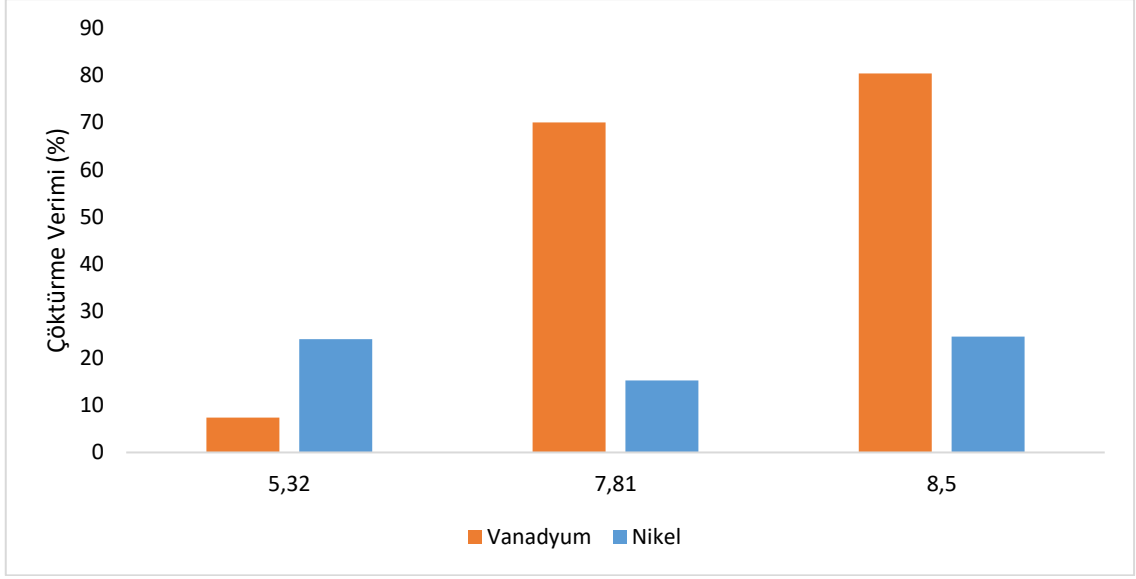


Şekil 4.12. Arrhenius aktivasyon enerji değerinin hesaplanması a) Vanadyum, b) Nikel

Reaksiyon mekanizmasının sınıflandırılması, sıcaklık ve aktivasyon enerjisi (E_a) değerine güçlü bir şekilde bağlıdır (Brahim ve ark., 2022). Liç işleminin mekanizması şu şekilde tanımlanmıştır: (i) E_a 20 kJ/mol'den düşükse difüzyon kontrolü, (ii) E_a 20 – 42 kJ/mol aralığındaysa karışık kontrol, ve (iii) E_a 42 kJ/mol'den yüksekse kimyasal kontrol. V ve Ni liçi için E_a değeri sırasıyla 3.60 ve 4.01 kJ/mol olarak bulunmuştur (R değeri: 8,3143 kJ/kmolK). Bu değerler, atık katalizörler, sinterlenmiş nikel alaşımları, nikel matı ve laterit cevherlerinin farklı reaktiflerle liç edildiği önceki çalışmalardakilere göre çok daha düşüktür (Nikiforova ve ark., 2016; Feng ve ark., 2009; Wang ve ark., 2023; Liu, ve ark., 2023; Borda ve ark., 2023; Yunita ve ark., 2021). Başka bir çalışmada, atık katalizörlerden V ve Ni'yi eşzamanlı olarak geri kazanmak için mikrodalga destekli liç uygulanmıştır. V ve Ni'nin aktivasyon enerjisi sırasıyla 3,28 ve 34,41 kJ/mol olarak hesaplanmıştır (Zheng ve ark., 2022). Bu çalışmalardan, Ni veya V kaynağı olarak kullanılan malzemenin kimyasal içeriği ve mineralojik bileşiminin liç mekanizmasında önemli bir rol oynadığı anlaşılmaktadır. Bu nedenle, E_a değerleri, ham maddenin özelliklerine bağlı olarak 3 – 50 kJ/mol aralığında hesaplanabilir.

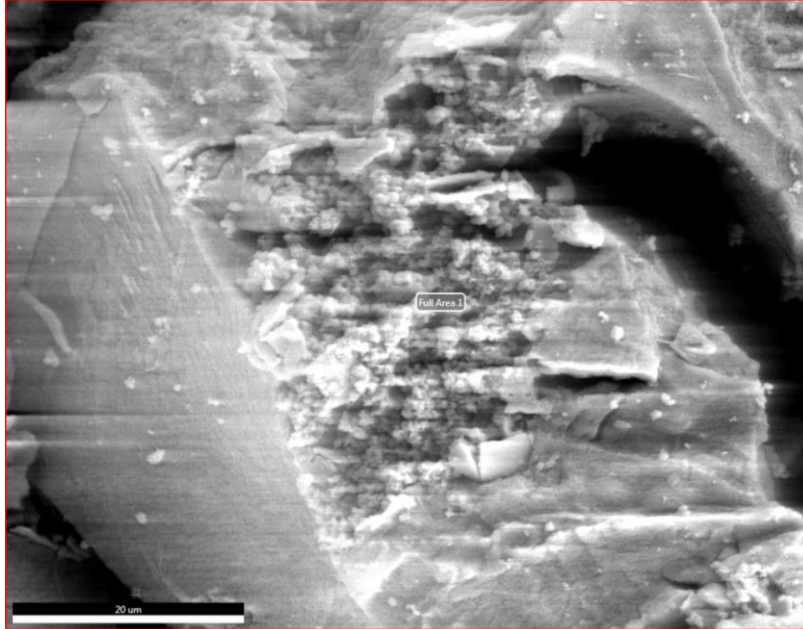
4.3. Çözeltiden Vanadyum ve Nikel Kazanımı

Elde edilen YLC'den V ve Ni kazanımı için farklı pH değerlerinde çöktürme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.13'de V ve Ni elementlerinin çöktürme verimleri görülmektedir.



Şekil 4.13. Farklı pH değerlerinde metallerin çöktürme verimleri (sıcaklık, 70 °C)

Görüldüğü gibi, pH değerinin yükselmesine bağlı olarak V ve Ni çöktürme verimlerinde artış olmuştur. Beklendiği gibi, V daha düşük pH değerlerinde hidroksit formunda çökelmektedir. Çöktürme işlemi pH 5,32 seviyelerinde elde edilen çökeltiler 500 °C’de 1 saatlik süre ile kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Kalsine olan taneciklere ait SEM görüntüleri de Şekil 4.14’de verilmiştir.



EDX Analizi

O : %24,70

V: %53,45

Al: %12,59

Ni: %0,3

S: %2,39

Şekil 4.14. Elde edilen çökeltilerin SEM görüntüsü ve EDX analizi

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

PK, V ve Ni ekstraksiyonu, katkı maddesi olmadan kavurma ve H_2SO_4 liç işlemleri de dahil olmak üzere piro- ve hidro-metalurjik yöntemlerle araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar ayrıca küçülen çekirdek modeli ile uyumlu hale getirilmiştir. Sonuçlar, PK'daki $CaCO_3$ 'ün kavurma ajanı olarak görev yaptığını ve ek ajanlara olan ihtiyacı ortadan kaldırdığını göstermiştir. Ayrıca, karşılaştırma için kavrulmamış PK üzerinde ek liç testleri yapılmıştır. Sonuçlar, kavrulmuş ve kavrulmamış PK arasında V ekstraksiyonlarının benzer olduğunu göstermiştir. Ancak Ni'nin, kavurma işleminden sonra H_2SO_4 çözeltisinde yüksek ekstraksiyonla ($> \%99$) çözünmesi mümkün olmuştur. Liç işlemi, Taguchi yaklaşımına dayalı olarak tasarlanmış olup, parametrelerin sırasıyla Ni için; asit konsantrasyonu> reaksiyon süresi> sıcaklık> katı oranı V için; sıcaklık> asit konsantrasyonu> reaksiyon süresi> katı oranı şeklinde sıralanabileceğini göstermiştir. Asit konsantrasyonundaki artışların, farklı oksidasyon durumlarına sahip V iyonlarının oluşumu nedeniyle YLÇ'nin rengini değiştirdiği gözlemlenmiştir. Optimum liç koşulları, kavrulmuş PK'dan $> \%98$ V ve Ni ekstraksiyonu elde edilmesi için 4.5M sülfürik asit, $\%10$ katı oranı, $75^\circ C$ sıcaklık ve 75 dakika süre olarak bulunmuştur. Nihai YLÇ 1056.56 mg/L V ve 251.85 mg/L Ni içermektedir. Ayrıca, V için 3.60 kJ/mol ve Ni için 4.01 kJ/mol olarak bulunan E_a değeri, liç mekanizmasının difüzyon kontrol modeli ile açıklanabileceğini göstermiştir. Yapılan çöktürme deneylerinde pH seviyesinin önemli olduğu ortaya konmuştur. V ve Ni'nin YLÇ'den daha selektif bir şekilde ayrılması ve saflaştırılması solvent ekstraksiyonu ve çöktürme yöntemleri ile araştırılacaktır.

Sonuç olarak, burada birçok endüstride yüksek talep gören Ni ve V için iyi bir potansiyele sahip olan bu tür atıkların, ham madde olarak kullanılabileceğini göstermek amaçlanmıştır. Atıklardaki Ni içeriği, mevcut Ni fiyatına göre zenginleştirme sürecini uygulamak için çok düşük olabilir, ancak Ni'nin lityum bazlı pillerin üretiminde kullanılması nedeniyle talebinin artmaya devam edeceğine inanıyoruz. Önceki çalışmalar, pil üretimindeki Ni tüketiminin 2030 sonunda $\%37$ 'ye çıkacağını ve 2040'ta paslanmaz çeliğin pil üretiminde yerini alacağını göstermiştir (Bai ve ark., 2022; Xiao ve ark., 2021). Ayrıca, atıklardaki V varlığı, bu çalışmayı değerli kılmaktadır. Liç işleminden sonra kalan kalıntı esas olarak alçı, anhidrit veya $CaSO_4 \cdot 0.5 H_2O$ 'dan oluşmaktadır (Şekil 4.6.'da gösterildiği gibi) ve bu, beton üretiminde katkı maddesi olarak kullanılabilir (Xue ve ark., 2023), Ayrıca, kavurma sırasında salınan karbondioksit gazı yakalanarak, çeşitli alkali kaynakların varlığında alçı atıklarından çöktürülmüş kalsiyum karbonat (PCC) partiküllerinin üretiminde kullanılabilir (Altiner ve ark., 2021). böylece bu çalışmada gerçekleştirilen süreç sonrasında sıfır atık elde edilmiştir.



KAYNAKLAR

- Akbari, N., Pourmatin, A., Niknafs, D., Almasian, MR., Mosavi, SE., Ghorbanian, SA et al., 2021. Recovery of vanadium by ammonium chloride precipitation method using response surface methodology. *Analy Methods Environ Chem J* 4(04):64–77
- Akita, S., Maeda, T., & Takeuchi, H., 1995. Maeda, and H. Takeuchi, Recovery of vanadium and nickel in fly ash from heavy oil. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 62: p. 345-350.
- Altiner, M, Top, S, Kaymakoglu, B., 2021. Ultrasonic-assisted production of precipitated calcium carbonate particles from desulfurization gypsum. *Ultrason Sonochem* 72:105421.
- Armas, C.E.D., 1980. The extraction of vanadium and nickel from petroleum cokes, in Doctor of Philosophy of the University of London. p. 258.
- Arın, S., 2011. Modifiye Edilmiş Klasik Eberhart Tipi Fırınlarda Kireç Üretiminin İncelenmesi: Yılkale’de Örnek Uygulama. Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü, Adana.
- Bahar, S., & Uysal, F. F., 2018. Endüstriyel yakıt türü petrokok’un insan sağlığı ve çevreye etkileri. *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 26(3), 100-106.
- Bai, Y., Zhang, T., Zhai, Y., Jia, Y., Ren, K., Hong, J., 2022. Strategies for improving the environmental performance of nickel production in China: insight into a life cycle assessment. *J Environ Manage*, 312:114949.
- Borda, J., Torres, R., 2023. Effect of pretreatments to improve nickel leaching from laterites in carboxylic media: mechanism and kinetic model. *S Afr J Chem Eng*, 46:12–21
- Brahim, JA., Hak, SA., Achiou, B., Boulif, R., Beniazza, R., Benhida, R., 2022. Kinetics and mechanisms of leaching of rare earth elements from secondary resources. *Miner Eng* 177:107351.
- Chen, D., Zhao, L., Liu, Y., Qi, T., Wang, J., & Wang, L., 2013. A novel process for recovery of iron, titanium, and vanadium from titanomagnetite concentrates: NaOH molten salt roasting and water leaching processes. *Journal of hazardous materials*, 244: p. 588-595.
- Chen, D., Zhao, H., Hu, G., Qi, T., Yu, H., Zhang, G., ... & Wang, W., 2015. An extraction process to recover vanadium from low-grade vanadium-bearing titanomagnetite. *Journal of hazardous materials*, 294, 35-40.
- Chen, X., J. Zhang, & B. Yan, 2021a. Hydrothermal precipitation of V³⁺ ions in V-bearing oxalic acid leachate to prepare V₂O₃. *Hydrometallurgy*, 205.
- Chen, X., J. Zhang, and B. Yan, 2021b. A clean method of precipitation vanadium from the vanadium bearing oxalic acid leaching solution. *Minerals Engineering*, 165.
- Crundwell, F. K., Moats, M. S., Ramachandran, V., Robinson, T. G., & Davenport, W. G., 2018. *Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals*, 12-15.

- Du, G., Fan, C., Yang, H., Zhu, Q., 2019. Selective extraction of vanadium from pre-oxidized vanadium slag by carbochlorination in fluidized bed reactor. *J Clean Prod* 237:117765
- Erust C, Akcil A, Bedelova Z, Anarbekov K, Baikonurova A, Tuncuk A (2016) Recovery of vanadium from spent catalysts of sulfuric acid plant by using inorganic and organic acids: laboratory and semi-pilot tests. *Waste Manag*, 49:455–461
- European Commission., 2023. Study on the Critical Raw Materials for the EU 2023 - Final Report. (s. 45-47).
- Feng QM, Shao YH, Le-min O, Zhang GF, Lu YP., 2009. Kinetics of nickel leaching from roasting-dissolving residue of spent catalyst with sulfuric acid. *J Cent South Univ Technol* 16:410–415.
- Ghalekhondabi, V., Fazlali, A., & Ghasemi, F., 2023. Electrometallurgical recovery of nickel and vanadium from spent desulphurization catalysts using an acidic leaching–electrolysis technique. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 101(7), 4184-4199.
- Goncharov KV, Kashekov DY, Sadykhov GB, Olyunina TV., 2020. Processing of fuel oil ash from thermal power plant with extraction of vanadium and nickel. *Non-ferrous Metals*. <https://doi.org/10.17580/nfm.2020.01.01>.
- Gonzalez-Dominguez, J. A., Lewis, A. E., & Smith, M., 2019. Nickel: Chemistry and Applications. Springer. s. 56-58.
- Habashi, F. 2017. Principles of Extractive Metallurgy. McGraw-Hill. (s. 67-69, 142-145, 200-203, 300-303).
- Hui X, Zhang J, Liang Y, Chang Y, Zhang W, Zhang G., 2022. Comparison and evaluation of vanadium extraction from the calcification roasted vanadium slag with carbonation leaching and sulfuric acid leaching. *Separation Purif Technol* 297:121466
- Jung M, Mishra B., 2017. Vanadium recovery from oil fly ash by carbon removal and roast-leach process. *JOM* 70(2):168–172.
- Kang Q, Zhang Y, Bao S., 2019. An environmentally friendly hydrothermal method of vanadium precipitation with the application of oxalic acid. *Hydrometallurgy* 185:125–132
- Kumar, A., Samadder, S. R., & Elumalai, S. P., 2016. Recovery of trace and heavy metals from coal combustion residues for reuse and safe disposal: A review. *Jom*, 68, 2413-2417.
- Kurnia, JC, Haryoko, LAF, Taufiqurrahman, I, Chen, L, Jiang, L, Sasmito, AP., 2022. Optimization of an innovative hybrid thermal energy storage with phase change material (PCM) wall insulator utilizing Taguchi method. *J Energy Storage* 49:104067
- Lewis, A. E. (2021). The Role of Nickel in Modern Industry. *Industrial Metals Journal*. (s. 98-100, 132-135, 140-143, 152-154, 158-160, 250-253).
- Li, H-Y, Wang, K, Hua, W-H, Yang, Z, Zhou, W, Xie, B., 2016. Selective leaching of vanadium in calcification-roasted vanadium slag by ammonium carbonate. *Hydrometallurgy* 160:18–25.

- Li, J., Shan, J., Zhao, J., & Fang, Y., 2018. Investigating a high vanadium petroleum coke ash fusibility and its modification. *Fuel*, 211, 767-774.
- Li M, Wei C, Fan G, Wu H, Li C, Li X., 2010a. Acid leaching of black shale for the extraction of vanadium. *Int J Miner Process*, 95(1-4):62-67.
- Li, M., Wei, C., Qiu, S., Zhou, X., Li, C., & Deng, Z., 2010b. Kinetics of vanadium dissolution from black shale in pressure acid leaching. *Hydrometallurgy*, 104(2), 193-200.
- Li, M., Liu, B., Zheng, S., Wang, S., Du, H., Dreisinger, D. B., & Zhang, Y., 2017. A cleaner vanadium extraction method featuring non-salt roasting and ammonium bicarbonate leaching. *Journal of cleaner production*, 149, 206-217.
- Li, W., Guo, R., Li, Y., & Dong, Z., 2022. Recovery of vanadium from direct acid leaching solutions of weathered crust vanadium-titanium magnetite via solvent extraction with N235. *Hydrometallurgy*, 213, 105913.
- Li, X. S., & Xie, B., 2012. Extraction of vanadium from high calcium vanadium slag using direct roasting and soda leaching. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 19(7), 595-601.
- Litvinenko, VS, Kudinova, AA, Kondrasheva, NK, Rudko, VA., 2021. Influence of leaching parameters on the vanadium extraction from petroleum coke. *E3S Web Conf* 266:08002
- Liu, J., 2017. Recovery of vanadium and nickel from oil fly ash (Doctoral dissertation, Memorial University of Newfoundland).
- Liu, Q., Quan, S., Liu, Z., & Liu, Q., 2022. Leaching of vanadium and tungsten from spent V2O5-WO3/TiO2 catalyst by ionic liquids. *Hydrometallurgy*, 213, 105938.
- Liu X, Huang J, Zhao Z, Chen X, Li J, He L, Sun F., 2023. Nickel leaching kinetics of high-grade nickel matte with sulfuric acid under atmospheric pressure. *Hydrometallurgy* 215:105987
- McCarthy, T., 2019. Nickel: A Historical Overview. *Journal of Industrial History*. (s. 78-80, 85-87, 95-97).
- Ministry of Economy, Trade and Industry (METI)., 2023. Strategic and Critical Materials Report. (s. 45-47)
- Mirazimi, S. M. J., Rashchi, F., & Saba, M., 2015. A new approach for direct leaching of vanadium from LD converter slag. *Chemical Engineering Research and Design*, 94, 131-140.
- Murase, K., Nishikawa, K. I., Ozaki, T., Machida, K. I., Adachi, G. Y., & Suda, T., 1998. Recovery of vanadium, nickel and magnesium from a fly ash of bitumen-in-water emulsion by chlorination and chemical transport. *Journal of Alloys and Compounds*, 264(1-2), 151-156.
- Muthukumar, K., Patel, K. M., Mohapatra, D., Padh, B., & Reddy, B. R., 2020. Selective recovery of vanadium as AMV from calcium vanadate sludge by direct AS leaching process: an industrial approach. *Waste Management*, 102, 815-822.
- Nikiforova A, Kozhura O, Pasenko O., 2016. Leaching of vanadium by sulfur dioxide from spent catalysts for sulfuric acid production. *Hydrometallurgy* 164:31-37.

- Ozdemir, A.C., K. Buluş, and K. Zor., 2022. Medium-to long-term nickel price forecasting using LSTM and GRU networks. *Resources Policy*, 78: p. 102906.
- Peng, H., Yang, L., Wang, L., Guo, J., & Li, B., 2019. Recovery of vanadium with urea in acidic medium. *Environmental Chemistry Letters*, 17, 1867-1871.
- Peng, H., Qiu, H., Wang, C., Yuan, B., Huang, H., & Li, B., 2021. Thermodynamic and kinetic studies on adsorption of vanadium with glutamic acid. *ACS omega*, 6(33), 21563-21570.
- Peng, H., Tang, D., Liao, M., Wu, B., Wu, Y., Fan, X., & Lin, Y., 2022a. Efficient recovery of vanadium using lysine. *Journal of Water Process Engineering*, 49, 103030.
- Peng, H., Zhang, C., Hao, Z., Jiang, S., Guo, J., Huang, H., & Li, B., 2022b. Vanadium recovery by glycine precipitation. *Environmental Chemistry Letters*, 20(3), 1569-1575.
- Pujlestari, E. S., Hudiyono, S., & Moersidik, S. S., 2017. Environmental impact of metals leaching generated from long term coal ash disposal placement of more than 10 years periods. *Asian Journal of Applied Sciences*, 5(6).
- Rahimi, G., Rastegar, S. O., Chianeh, F. R., & Gu, T., 2020. Ultrasound-assisted leaching of vanadium from fly ash using lemon juice organic acids. *RSC advances*, 10(3), 1685-1696.
- Reuter, M. A., & Van Schaik, A., 2012. Metal recycling: Opportunities, limits, infrastructure. UNEP. (s. 60-63).
- Sahoo, P. K., Kim, K., Powell, M. A., & Equeenuddin, S. M., 2016. Recovery of metals and other beneficial products from coal fly ash: A sustainable approach for fly ash management. *International Journal of Coal Science & Technology*, 3(3), 267-283.
- Satiya, P. S. P., Swaminathan, G., & Joshi, V. V., 2021. Thermogravimetric analysis of hazardous waste: Pet-coke, by kinetic models and Artificial neural network modeling. *Fuel*, 287, 119470.
- Shlewit, H. and M. Alibrahim., 2006. Extraction of sulfur and vanadium from petroleum coke by means of salt-roasting treatment. *Fuel*, 85(5-6): p. 878-880.
- Silva, L. F., Oliveira, M. L., Sampaio, C. H., De Brum, I. A., & Hower, J. C., 2013. Vanadium and nickel speciation in pulverized coal and petroleum coke co-combustion. *Energy & fuels*, 27(3), 1194-1203.
- Smith, M., 2020. Nickel: Properties, Production and Applications. Elsevier. (s. 89-91, 112-115, 120-123, 128-130, 130-132, 145-148, 153-155, 158-160, 170-173, 175-178, 180-183).
- Sun, P., Huang, K., & Liu, H. , 2016. Separation of V and Cr in alkaline aqueous solution using acidified primary amine N1923. *Hydrometallurgy*, 165, 370-380.
- Tamzok, N., 2014. Petrol koku ithalatındaki yükseliş durdurulabilir mi?. Erişim adresi: <https://www.enerjigunlugu.net/petrokok-ithalat-artisi-nasil-durur-10006yy.htm> Erişim tarihi:23.04.2022.
- Tang, Z., Zhou, Z., Jin, J., Sun, Y., Han, Y., & Zhang, Y., 2022. Vanadium extraction from stone coal using a novel two-stage roasting technology. *Fuel*, 321, 124031.

- Topal, H., Durmaz, A., & Atımtay, A. T., 2003. Petrokok ve linyit karışımlarının dolaşımli akışkan yatakta yakılması ve emisyonları. yanma ve hava kirliliği kontrolü. VI. Ulusal Sempozyumu.
- Toprak, S., Sütçü, E. C., Ulaş, A., Oğuz, N., & Gülen, J., 2013. Petrokok, kullanımı, tanınması ve düşündürdükleri. In 19th International Petroleum and Natural Gas Congress and Exhibition of Turkey (pp. cp-380). European Association of Geoscientists & Engineers.
- US Department of Energy., 2023. Critical Materials Strategy, 60-62.
- Vishnyakov, A., 2023. Vanadium and nickel recovery from the products of heavy petroleum feedstock processing: A review. *Metals*, 13(6), 1031.
- Wang Y, Chang X, Chen M, Qin W, Han J., 2023. Effective extraction of nickel and cobalt from sintered nickel alloy via reduction roasting and leaching. *Miner Eng* 203:108336
- Wang, Z. H., Zheng, S. L., Wang, S. N., Biao, L. I. U., Wang, D. W., Hao, D. U., & Zhang, Y., 2014. Research and prospect on extraction of vanadium from vanadium slag by liquid oxidation technologies. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 24(5), 1273-1288.
- Wang, Z., Chen, X., Chu, W., & Zhang, Y. L., 2019. Microwave-ultrasonication method for leaching vanadium from petroleum coke. *Petroleum Science and Technology*, 37(14), 1634-1639.
- Xiang J, Huang Q, Lv X, Bai C., 2017. Kinetic study on the leaching of vanadium-bearing converter slag with dilute sulfuric acid. *Proceedings of the Pan American Materials Congress*. Springer, 547–556.
- Xiao T, Mu W, Shi S, Xin H, Xu X, Cheng H, Luo S, Zhai Y., 2021. Simultaneous extraction of nickel, copper, and cobalt from low-grade nickel matte by oxidative sulfation roasting-water leaching process. *Miner Eng*, 174:107254.
- Xue W, Twenda C, Alam MS, Xu L, Wang Z., 2023. Experimental study on seepage characteristics and stress sensitivity of desulfurization gypsum based concrete under triaxial stress. *J Market Res* 24:6425–6437.
- Yang, Z., Li, H. Y., Yin, X. C., Yan, Z. M., Yan, X. M., & Xie, B., 2014. Leaching kinetics of calcification roasted vanadium slag with high CaO content by sulfuric acid. *International Journal of Mineral Processing*, 133, 105-111.
- Yuan, S., He, M., Wang, R., Jin, Y., & Li, Y., 2022. Multistage suspension roasting of refractory stone coal: enhanced extraction based on decarburization and vanadium oxidation. *Powder Technology*, 405, 117532.
- Yunita FE Mubarak MZ, 2021. Nickel leaching from laterite ores by combination of organic and sulfuric acid. In *AIP Conference Proceedings*, Vol. 2382, No. 1. AIP Publishing

- Zhang, G., Luo, D., Deng, C., Lv, L., Liang, B., & Li, C., 2018. Simultaneous extraction of vanadium and titanium from vanadium slag using ammonium sulfate roasting-leaching process. *Journal of Alloys and Compounds*, 742, 504-511.
- Zhang, Y. and L. Yang, 2015. Alkali leaching of vanadium from petroleum coke and kinetics analysis. *Int. J. Environmental Engineering*, 7(1): p. 90-100.
- Zhang, Y. M., Bao, S. X., Liu, T., Chen, T. J., & Huang, J., 2011. The technology of extracting vanadium from stone coal in China: History, current status and future prospects. *Hydrometallurgy*, 109(1-2), 116-124.
- Zhang, Y.L., X.G. Tian, and W.Q., 2015. Huang, Physical Chemical Properties of Leachate in the Process of Improving Vanadium Leaching From Petroleum Coke: Part I. *Petroleum Science and Technology*, 33(20): p. 1728-1734.
- Zheng, D., Zhang, Y., Liu, T., Huang, J, Cai, Z., Zhang, R., 2022. Research on leaching of V and Ni in spent FCC catalyst using oxalic acid/H₂O₂ under microwave-assisted conditions. *Minerals* 12:834.
- Ziyadanoğullari, R., & Aydın, I., 2004. Recovery of uranium, nickel, molybdenum, and vanadium from floated asphaltite ash. *Separation SCIENCE AND TECHNOLOGY*, 39(13), 3113-3125.

ÖZGEÇMİŞ

Özgün YURTSEVEN, ilk, orta ve lise öğrenimini Ankara’da tamamladı. 2005 yılında başladığı Çukurova Üniversitesi, Müh. Mim. Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü’nden 2009 yılında mezun oldu. Lisans eğitiminden sonra çeşitli kurumlarda görev yaptı, 2013 yılından itibaren KAKSAN A.Ş ‘de çalışmaktadır.







EKLER



Ek1. Elde edilen veriler kullanılarak yayımlanan makalenin ilk sayfası

Journal of Sustainable Metallurgy (2023) 9:1744–1758
<https://doi.org/10.1007/s40831-023-00762-6>

RESEARCH ARTICLE



Recovery of Vanadium and Nickel from a High CaCO_3 Containing Petroleum Coke Ash by Roasting and Acidic Leaching

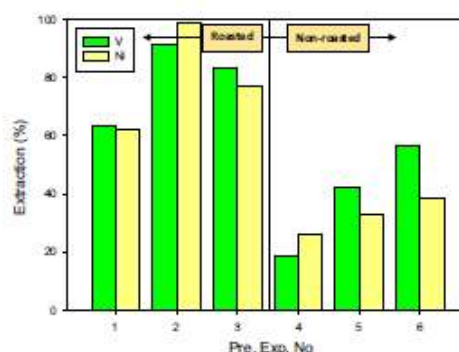
Ozgün Yurtseven¹ · Ahmedaljaali Ibrahim Idrees Ibrahim¹ · Soner Top² · Salt Kursunoglu³ · Mahmut Altiner¹

Received: 10 May 2023 / Accepted: 18 October 2023 / Published online: 8 November 2023
© The Minerals, Metals & Materials Society 2023

Abstract

In this study, it was aimed to extract vanadium (V) and nickel (Ni) from a petroleum coke ash (PCA) using a roasting process without additives, followed by leaching with sulfuric acid (H_2SO_4). The experiments were designed based on the Taguchi approach, taking into account the parameters of temperature, acid concentration, time, and solid ratio. Additional leaching tests were conducted on the non-roasted PCA for comparison, to assess the effect of roasting on the extractions of V and Ni. The results showed that no extra reducing agent was needed as the PCA contained high levels of CaCO_3 , which could be used as a reducing agent during roasting. It was found that roasting was essential for high Ni extractions, but had no strong effects on V extractions. The Ni extraction was found to be between 13.3 and 80.8% for the non-roasted PCA and between 43.6 and 99.3% for the roasted PCA. The V extraction was between 36 and 97.9% for the non-roasted PCA and between 45.4 and 99.9% for the roasted PCA. The optimal leaching conditions were determined to be a sulfuric acid of 4.5 M, a solid ratio of 10%, a temperature of 75 °C, and a time of 75 min. In addition, it was determined that the leaching conditions had a great effect on the oxidation state of vanadium ions, and an increase in the acid concentration led to the formation of V^{3+} ions (green color) instead of VO^{2+} ions (blue color) in the pregnant leach solution. The final pregnant leach solution containing 1056.50 mg/L V, and 251.85 mg/L Ni was achieved with an extraction yields of > 98%. The experimental results were greatly fitted by the shrinking core model and the activation energy (E_a) for V and Ni was calculated as 3.60 and 4.01 kJ/mol, indicating that the leaching mechanism can be explained by the diffusion control model.

Graphical Abstract



Keywords Extraction · Vanadium · Nickel · Petroleum coke · Roasting · Acidic leaching

The contributing editor for this article was Uday Pal.

Extended author information available on the last page of the article

Springer