

**T.C.
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**VANADYUM VE NİKELİN
ATIK KÜL VE KULLANILMIŞ ENDÜSTRİYEL
KATALİZÖRLERDEN KAZANIMI**

Aslıhan Tuba ÖZTÜRK

Danışman: Doç. Dr. Ata Utku AKÇİL

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİMDALI
ISPARTA – 2008**

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER	i
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xviii
1. GİRİŞ	1
1.1. Motivasyon ve Amaç	1
1.2. Kapsam.....	3
2. KAYNAK ÖZETLERİ	6
2.1. Vanadyum	6
2.1.1. Tarihsel Gelişimi.....	6
2.1.2. Vanadyumun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	8
2.1.3. Vanadyum Kaynakları, Rezervleri ve Fiyat trendi	11
2.1.4. Ürünler ve Kullanım Alanları	16
2.1.4.1. VRB (Vanadyum Redoks Pilleri)	18
2.1.4.2. Vanadyum Metali.....	19
2.1.4.3. Anhidrit Vanadyum (Vanadyum Pentoksit) (V_2O_5)	20
2.1.4.4. Ferrovanadyum (FeV).....	21
2.1.4.5. Diğer Bileşikler	23
2.1.5. Çevresel Etkileri.....	23
2.2. Nikel.....	25
2.2.1. Tarihsel Gelişimi.....	25
2.2.2. Nikelin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	26
2.2.3. Nikel Kaynakları ve Rezervler.....	29
2.2.3.1. Sülfid Cevherleri	31
2.2.3.2. Oksit Cevherleri	31
2.2.4. Ürünler ve Kullanım Alanları	34
2.2.5. Çevresel Etkileri.....	37

2.3. Vanadyum ve Nikelin Çeşitli Atıklardan Kazanımına İlişkin Literatür	
Özetleri	39
2.3.1. Uçucu Küllerden Kazanım	39
2.3.2. Atık külden Kazanım	44
2.3.3. Kullanılmış Katalizör Atıklarından Kazanım	47
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	59
3.1. Materyal ve Karakteristik Özellikleri.....	59
3.2. Yöntemler.....	64
3.2.1. Analizler.....	65
3.2.1.1. Çözündürme ve Analiz.....	65
3.2.1.2. X-Işınları Kırınımı (XRD) Analizi	65
3.2.2. Nem Kaybı, Uçucu Madde Miktarı Analizleri ve Kavurma.....	66
3.2.3. Liçi Deneyleri.....	66
3.2.3.1. Asit liçi (H ₂ SO ₄) Deneyleri.....	69
3.2.3.2. Alkali Liçi (NaOH) Deneyleri	75
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	78
4.1. Ağırlıkça Nem Kaybı ve Uçucu Madde Miktarı Analiz Sonuçları.....	78
4.2. Asit Liçi (H ₂ SO ₄) Deney sonuçları	79
4.2.1. Kullanılmış Katalizör ile Yapılan Kısmi Faktöriyel Deney Sonuçları	79
4.2.2. Atık kül ile Yapılan Kısmi Faktöriyel Deney Sonuçları.....	93
4.2.3. Kullanılmış Katalizör ile Yapılan Tam Faktöriyel Deney Sonuçları.....	107
4.2.4. Atık kül ile Yapılan Tam Faktöriyel Deney Sonuçları	119
4.3. Alkali Liçi (NaOH) Deney Sonuçları	129
4.3.1. Atık kül ile Yapılan Alkali Liçi (NaOH) Deney Sonuçları.....	129
4.3.2. Kullanılmış Katalizör ile Yapılan Alkali Liçi (NaOH) Deney Sonuçları.....	139
4.4. Teknik ve Ekonomik Analiz Sonuçları	144
4.4.1. Akım Şemasının Oluşturulması	144
4.4.2. Ekonomik Süreç Analizi	147
4.4.2.1. Malzeme ve Enerji Bilançosu	150
4.4.2.2. Maliyet analizi.....	154
5. SONUÇ	161
6. KAYNAKLAR	165

TEŞEKKÜR

Bu araştırma konusu seçiminde ve Erasmus değişim programı için beni yönlendiren, karşılaştığım zorlukları bilgi ve tecrübesi ile aşmamda yardımcı olan değerli Danışmanım Doç. Dr. Ata Utku AKÇIL'a teşekkürlerimi sunarım. İtalya'da yürütmüş olduğum deneysel çalışmalarında ve araştırmalarında bana yardımcı olan değerli hocam Prof. Dr. Francesco VEGLIO'ya, laboratuvar çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen arkadaşlarım Ide DE MICHELIS, Martina GUARDIANI'ye teşekkürlerimi sunarım. Manevi olarak büyük desteğini gördüğüm Università Degli Studi Dell'Aquila Kimya Mühendisliği Bölümündeki laboratuvar teknisyeni Fabiola FERRANTE'ye, diğer tüm laboratuvar personeline ve XRD okumalarında yardımlarını esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Giuliana TAGLIERI'ye teşekkür ederim. Kullanılmış katalizör atıkları ile atık kül numunelerinin teminini sağlayan ORIM S.p.A. (İtalya) ve preparatların temininde yardımcı olan Francesco FERELLA'ya teşekkür ederim.

Bu araştırmayı yürütürken ve İtalya'da bulunduğum süre içerisinde hem maddi hem de manevi olarak büyük desteklerini benden esirgemeyen sevgili aileme ve yüksek lisans eğitimimin her aşamasında beni yalnız bırakmayarak manevi yönden bana destek olan değerli dostlarım Erkin Malkondu, Sibel Ergül, Gizem Öncü ve daha adını burada sayamadığım birçok meslektaşına ve arkadaşlarıma sonsuz sevgi ve saygılarımı sunarım.

1529-YL-07 No'lu Proje ile tezimi maddi olarak destekleyen Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi Başkanlığı'na teşekkürlerimi sunarım.

Maden Mühendisi
Aslıhan Tuba ÖZTÜRK
ISPARTA, 2008

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Vanadinit kristalleri (Anonim)	6
Şekil 2.2.	Vanadyum kristalleri (Mineral Information Institute, 2007)	9
Şekil 2.3.	a)Karnotit, b)Vanadit, c)Patronit, d)Boksit.....	11
Şekil 2.4.	Vanadyum ve diğer önemli metallerin yer kabuğundaki dağılımı (Mefos, 2006).....	12
Şekil 2.5.	Vanadyumun başlıca kaynakları (Mefos, 2006)	14
Şekil 2.6.	Ekim 2005-Şubat 2007 tarihleri arasında gözlenen vanadyum fiyat trendi (The Northern Miner, 2007)	15
Şekil 2.7.	Vanadyumun endüstrideki kullanım şekillerinin dağılımı (Mefos, 2006).....	16
Şekil 2.8.	Anhidrit vanadyum kristalleri (Mineral Information Institute, 2007)...	20
Şekil 2.9.	Garnerit, Milerit, Nikolit, Pentlandit, Laterit (soldan sağa sırasıyla) ...	29
Şekil 2.10.	Ekim 2005-Şubat 2007 tarihleri arasında gözlenen nikel fiyat trendi (London Metal Exchange, 2007)	34
Şekil 2.11.	Nikelin endüstrideki ilk kullanım alanları (Vale Inco, 2003)	35
Şekil 2.12.	Nikelin endüstrideki son kullanım alanları (The Weinberg Group LLC, 2003).....	36
Şekil 2.13.	Ağır petrol uçucu külü ve Orimulsion uçucu külünden vanadyumun kazanım süreci (Vitolo vd., 2000).....	41
Şekil 2.14.	Ön-yakma aşaması sonrasında vanadyumun ağır uçucu külden kazanım süreci (Vitolo vd., 2001).....	42
Şekil 2.15.	Asit liçi, alkali liç ve çözültiden metal kazanımı süreçlerini içeren iki aşamalı sürecin bütünleşmiş akım şeması (Navarro vd., 2007).....	44
Şekil 2.16.	a) Atık külün sülfürik asitli basınç liçi süreci ve b) Standart kavurma-liç sürecinin malzeme dengesini gösteren akım şeması (Amer, 2002).....	45
Şekil 2.17.	Mısır atık külünden vanadyum ve nikel kazanımı için geliştirilmiş sülfürik asit basınç liçi sürecinin akım şeması (Amer, 2002).....	46
Şekil 2.18.	Katalizörden NaOH liçi ile sülfat, sodyum vanadat ve sodyum molibdat kazanımı akım şeması (Villarreal vd., 1999).....	49
Şekil 2.19.	Katalizörden NH ₃ liçi ile vanadyum pentoksit ve alüminat	

kazanımı akım şeması (Villarreal vd., 1999)	50
Şekil 2.20. Kullanılmış katalizör numunesinden (NiO/Al ₂ O ₃) nikelin kazanım sürecini gösteren akım şeması (Al-Mansi ve Abdel Monem, 2001).....	52
Şekil 2.21. Kullanılmış katalizörün amonyak liçi atıklarından Mo ve V kazanım sürecini gösteren akım şeması (Chen ve arkadaşları, 2006)	55
Şekil 2.22. Kullanılmış nikel katalizörü numunesinin kazanım süreci akım şeması (Matkovic ve arkadaşları, 2006).....	56
Şekil 2.23. Sülfürik asit çözeltisine çeşitli oksitleyici reaktiflerin ilavesinin metal kazanımına olan etkisi (Mulak ve arkadaşları, 2006)	57
Şekil 2.24. Oksalik asit çözeltisine çeşitli oksitleyici reaktiflerin ilavesinin metal kazanımına olan etkisi (Mulak ve arkadaşları, 2006)	58
Şekil 3.1. Deneylerde kullanılan atık kül numunesinin görünümü	59
Şekil 3.2. Deneylerde kullanılan kullanılmış katalizör numunesinin görünümü ...	60
Şekil 3.3. Atık kül numunesinin içeriğinin belirlenebilmesi için uygulanan XRD analizi sonucu	62
Şekil 3.4. Kullanılmış katalizör numunesinin içeriğinin belirlenebilmesi için uygulanan XRD analizi sonucu.....	63
Şekil 3.5. ISCD BSD/D Dubnoff karıştırılmalı su banyosu içine yerleştirilmiş erlenler.....	67
Şekil 3.6. Santrifüj için numune alımı	67
Şekil 3.7. Santrifüj cihazına yerleştirilen numuneler	68
Şekil 3.8. Santrifüj (katı-sıvı ayrımı) sonrası örnekler.....	68
Şekil 3.9. AAS okumasına hazır numuneler	69
Şekil 4.1.a. Kullanılmış katalizör ile yapılan kısmi faktöriyel asit liçi süreci sonucunda belirlenen zamana göre Ni konsantrasyonundaki değişim..	83
Şekil 4.1.b. Kullanılmış katalizör ile yapılan kısmi faktöriyel asit liçi süreci sonucunda belirlenen zamana göre Ni kazanımındaki değişim	84
Şekil 4.2.a. Kullanılmış katalizör ile yapılan kısmi faktöriyel asit liçi süreci sonucunda belirlenen zamana göre V konsantrasyonundaki değişim...	85
Şekil 4.2.b. Kullanılmış katalizör ile yapılan kısmi faktöriyel asit liçi süreci sonucunda belirlenen zamana göre V kazanımındaki değişim	86
Şekil 4.3.a. Kullanılmış katalizör ile yapılan kısmi faktöriyel asit liçi süreci sonucunda belirlenen zamana göre Fe konsantrasyonundaki değişim..	87
Şekil 4.3.b. Kullanılmış katalizör ile yapılan kısmi faktöriyel asit liçi süreci	

	sonucunda belirlenen zamana göre Fe kazanımındaki değişim	88
Şekil 4.4.	Kullanılmış katalizör-asit liçi- kısmi faktöriyel deney sonuçları.....	92
Şekil 4.5.a.	Atık kül ile yapılan kısmi faktöriyel asit liçi süreci sonucunda elde edilen zamana göre Ni konsantrasyonundaki değişim	97
Şekil 4.5.b.	Atık kül ile yapılan kısmi faktöriyel asit liçi süreci sonucunda elde edilen zamana göre Ni kazanımındaki değişim.....	98
Şekil 4.6.a.	Atık kül ile yapılan kısmi faktöriyel asit liçi süreci sonucunda elde edilen zamana göre V konsantrasyonundaki değişim	99
Şekil 4.6.b.	Atık kül ile yapılan kısmi faktöriyel asit liçi süreci sonucunda elde edilen zamana göre V kazanımındaki değişim.....	100
Şekil 4.7.a.	Atık kül ile yapılan kısmi faktöriyel asit liçi süreci sonucunda elde edilen zamana göre Fe konsantrasyonundaki değişim	101
Şekil 4.7.b.	Atık kül ile yapılan kısmi faktöriyel asit liçi süreci sonucunda elde edilen zamana göre Fe kazanımındaki değişim.....	102
Şekil 4.8.	Atık kül-asit liçi- kısmi faktöriyel deney sonuçları	106
Şekil 4.9.a.	Kullanılmış katalizör ile yapılan tam faktöriyel asit liçi süreci sonucunda belirlenen zamana göre Ni konsantrasyonundaki değişim	110
Şekil 4.9.b.	Kullanılmış katalizör ile yapılan tam faktöriyel asit liçi süreci sonucunda belirlenen zamana göre Ni kazanımındaki değişim	111
Şekil 4.10.a.	Kullanılmış katalizör ile yapılan tam faktöriyel asit liçi süreci sonucunda belirlenen zamana göre V konsantrasyonundaki değişim	112
Şekil 4.10.b.	Kullanılmış katalizör ile yapılan tam faktöriyel asit liçi süreci sonucunda belirlenen zamana göre V kazanımındaki değişim	113
Şekil 4.11.a.	Kullanılmış katalizör ile yapılan tam faktöriyel asit liçi süreci sonucunda belirlenen zamana göre Fe konsantrasyonundaki değişim	114
Şekil 4.11.b.	Kullanılmış katalizör ile yapılan tam faktöriyel asit liçi süreci sonucunda belirlenen zamana göre Fe kazanımındaki değişim	115
Şekil 4.12.	Kullanılmış katalizör-asit liçi-tam faktöriyel deney sonuçları.....	118
Şekil 4.13.a.	Atık kül ile yapılan tam faktöriyel asit liçi süreci sonucunda belirlenen zamana göre Ni konsantrasyonundaki değişim.....	121
Şekil 4.13.b.	Atık kül ile yapılan tam faktöriyel asit liçi süreci sonucunda	

	belirlenen zamana göre Ni kazanımındaki değişim	122
Şekil 4.14.a.	Atık kül ile yapılan tam faktöriyel asit liçi süreci sonucunda belirlenen zamana göre V konsantrasyonundaki değişim.....	123
Şekil 4.14.b.	Atık kül ile yapılan tam faktöriyel asit liçi süreci sonucunda belirlenen zamana göre V kazanımındaki değişim	124
Şekil 4.15.a.	Atık kül ile yapılan tam faktöriyel asit liçi süreci sonucunda belirlenen zamana göre Fe konsantrasyonundaki değişim.....	125
Şekil 4.15.b.	Atık kül ile yapılan tam faktöriyel asit liçi süreci sonucunda belirlenen zamana göre Fe kazanımındaki değişim	126
Şekil 4.16.	Atık kül-asit liçi-tam faktöriyel deney sonuçları	129
Şekil 4.17.a.	Atık kül ile yapılan kısmi faktöriyel alkali liç süreci sonucunda belirlenen zamana göre V konsantrasyonundaki değişim	132
Şekil 4.17.b.	Atık kül ile yapılan kısmi faktöriyel alkali liç süreci sonucunda belirlenen zamana göre V kazanımındaki değişim	133
Şekil 4.18.a.	Atık kül ile yapılan kısmi faktöriyel alkali liç süreci sonucunda belirlenen zamana göre Ni konsantrasyonundaki değişim	134
Şekil 4.18.b.	Atık kül ile yapılan kısmi faktöriyel alkali liç süreci sonucunda belirlenen zamana göre Ni kazanımındaki değişim	135
Şekil 4.19.	Atık kül-alkali liçi-kısmi faktöriyel deney sonuçları	138
Şekil 4.20.a.	Kullanılmış katalizör ile yapılan tam faktöriyel alkali liç süreci sonucunda belirlenen zamana göre V konsantrasyonundaki değişim	140
Şekil 4.20.b.	Kullanılmış katalizör ile yapılan tam faktöriyel alkali liç süreci sonucunda belirlenen zamana göre V kazanımındaki değişim	141
Şekil 4.21.	Kullanılmış katalizör-alkali liçi-tam faktöriyel deney sonuçları	143
Şekil 4.22.	Vanadyum ve nikelin atık kül ve kullanılmış katalizör atıklarından kazanımı için geliştirilen sülfürik asit liçi süreci akım şeması.....	146
Şekil 4.23.	Kullanılmış katalizör ve atık külden metal kazanımı için geliştirilen asit liçi prosesinin simülasyonu	148
Şekil 4.24.	Reaktör ve ekipmanlara ait girdilerin oluşturulmasını gösteren program ekranı	150
Şekil 4.25.	Yatırım ve maliyet faktörlerini gösteren program ekranı	155
Şekil 4.26.	Üretim maliyet faktörlerini gösteren program ekranı	156
Şekil 4.27.	Simülasyonda görülen akımların tesis giriş ve çıkışlarına göre	

	sınıflandırılmasını gösteren program ekranı	157
Şekil 4.28.a.	Ekonomik parametreleri gösteren program ekranı.....	157
Şekil 4.28.b.	Ekonomik parametreleri gösteren program ekranı	158
Şekil 4.29.	Vanadyum ekonomik süreç analizi özet çizelgesini gösteren program ekranı	159
Şekil 4.30.	Nikel ekonomik süreç analizi özet çizelgesini gösteren program ekranı	160

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1.	Tez Kapsamı	4
Çizelge 2.1.	Vanadyumun karakteristik özellikleri (Wikipedia Enclopedia, 2007, Ullmann's Enclopedia of Industrial Chemistry, 2007a)	10
Çizelge 2.2.	Vanadyumun oluşturduğu en önemli mineraller (Habashi, 1997b)....	13
Çizelge 2.3.	Vanadyumun dünya çapındaki ekonomik rezervleri (t), Ullmann's Enclopedia of Industrial Chemistry, 2007a)	15
Çizelge 2.4.	Vanadyum uygulamaları (Mefos, 2006)	17
Çizelge 2.5.	Vanadyum bileşikleri için geçerli olan toksikolojik veriler (Habashi, 1997b)	24
Çizelge 2.6.	Nikelin karakteristik özellikleri (Wikipedia Enclopedia, 2007, Ullmann Enclopedia of Industrial Chemistry, 2007)	28
Çizelge 2.7.	Nikelin oluşturduğu en önemli mineraller (Habashi, 1997a).....	30
Çizelge 2.8.	Nikelin dünya çapındaki ekonomik rezervleri (t), (Ullmann's Enclopedia of Industrial Chemistry, 2007a)	33
Çizelge 2.9.	Nikelin ticari kullanım şekilleri (Habashi, 1997a).....	37
Çizelge 2.10.	Nikele ait akut zehirlilik verileri (Habashi, 1997a)	38
Çizelge 3.1.	Numunelerin kimyasal içerikleri.....	60
Çizelge 3.2.	Kısmi faktöriyel deneylerde araştırılan faktörler	69
Çizelge 3.3.	Yates işaretleme yöntemine göre kısmi faktöriyel deney tasarımı	70
Çizelge 3.4.	Tam faktöriyel deneylerde araştırılan faktörler	70
Çizelge 3.5.	Yates işaretleme yöntemine göre tam faktöriyel deney tasarımı	71
Çizelge 3.6.	Kullanılmış katalizör numunesinden vanadyum ve nikel kazanımı için yürütülen birinci asit liçi işleminde araştırılan faktörler ve faktör aralıkları	71
Çizelge 3.7.	Kullanılmış katalizör atığı numunesinden vanadyum ve nikel kazanımı için yürütülen birinci asit liçi işlemi için hazırlanan kısmi faktöriyel deney tasarımı	72
Çizelge 3.8.	Atık kül numunesinden vanadyum ve nikel kazanımı için yürütülen birinci asit liçi deneyleri prosesinde araştırılan faktörler ve faktör aralıkları	72
Çizelge 3.9.	Atık kül numunesinden vanadyum ve nikel kazanımı için yürütülen birinci asit liçi deneyleri için hazırlanan kısmi faktöriyel deney tasarımı	73

Çizelge 3.10.	Kullanılmış katalizör ile yapılan tam faktöriyel asit liçi deneylerinde araştırılan faktörler ve faktör aralıkları	74
Çizelge 3.11.	Kullanılmış katalizör numunesinden vanadyum ve nikel kazanımı için yürütülen ikinci asit liçi prosesi için hazırlanan tam faktöriyel deney tasarımı	74
Çizelge 3.12.	Atık kül ile yapılan tam faktöriyel asit liçi deneylerinde araştırılan faktörler ve faktör aralıkları	75
Çizelge 3.13.	Atık külden vanadyum ve nikel kazanımı için yürütülen ikinci asit liçi işlemi için hazırlanan tam faktöriyel deney tasarımı	75
Çizelge 3.14.	Atık kül ile yapılan alkalın liçi deneylerinde araştırılan faktörler ve faktör aralıkları	76
Çizelge 3.15.	Atık külden vanadyum ve nikel kazanımı için yürütülen alkalın liçi işlemi için hazırlanan deney tasarımı	76
Çizelge 3.16.	Kullanılmış katalizör ile yapılan alkalın liçi deneylerinde araştırılan faktörler ve faktör aralıkları	77
Çizelge 3.17.	Kullanılmış katalizörden vanadyum ve nikel kazanımı için yürütülen alkalın liçi işlemi için hazırlanan tam faktöriyel deney tasarımı	77
Çizelge 4.1.	105°C’de 24 saat süresince kurutulan katalizör ve atık kül numunelerinin hesaplanmış nem kaybı yüzdeleri	78
Çizelge 4.2.	200°C’de 4 saat süresince uygulanan kavurma süreci sonrasında katalizör ve atık kül numunelerinin hesaplanmış uçucu madde kaybı yüzdeleri	78
Çizelge 4.3.	400°C’de 4 saat süresince uygulanan kavurma süreci sonrasında katalizör ve atık kül numunelerinin hesaplanmış uçucu madde kaybı yüzdeleri	78
Çizelge 4.4.	600°C’de 4 saat süresince uygulanan kavurma süreci sonrasında katalizör ve atık kül numunelerinin hesaplanmış uçucu madde kaybı yüzdeleri	79
Çizelge 4.5.	Kısmi faktöriyel asit liçi süreci sonrasında kullanılmış katalizörden elde edilen nikel konsantrasyon ve kazanım değerleri	80
Çizelge 4.6.	Kısmi faktöriyel asit liçi süreci sonrasında kullanılmış katalizörden elde edilen vanadyum konsantrasyon ve kazanım değerleri	81
Çizelge 4.7.	Kısmi faktöriyel asit liçi süreci sonrasında kullanılmış katalizörden elde edilen demir konsantrasyon ve kazanım değerleri	82
Çizelge 4.8.a.	Ortalama nikel konsantrasyonu verilerine göre elde edilen ANOVA sonuçları	89

Çizelge 4.8.b. Ortalama vanadyum konsantrasyonu verilerine göre elde edilen ANOVA sonuçları.....	89
Çizelge 4.8.c. Ortalama demir konsantrasyonu verilerine göre elde edilen ANOVA sonuçları.....	90
Çizelge 4.9.a. Ortalama nikel kazanım verilerine göre elde edilen ANOVA sonuçları	90
Çizelge 4.9.b. Ortalama vanadyum kazanım verilerine göre elde edilen ANOVA sonuçları	91
Çizelge 4.9.c. Ortalama demir kazanım verilerine göre elde edilen ANOVA sonuçları	91
Çizelge 4.10. Kısmi faktöriyel asit liçi süreci sonrasında atık kül numunesinden elde edilen nikel konsantrasyon ve kazanım değerleri.....	94
Çizelge 4.11. Kısmi faktöriyel asit liçi süreci sonrasında atık kül numunesinden elde edilen vanadyum konsantrasyon ve kazanım değerleri.....	95
Çizelge 4.12. Kısmi faktöriyel asit liçi süreci sonrasında atık kül numunesinden elde edilen demir konsantrasyon ve kazanım değerleri.....	96
Çizelge 4.13.a. Ortalama nikel konsantrasyon verilerine göre elde edilen ANOVA analizi sonuçları	103
Çizelge 4.13.b. Ortalama vanadyum konsantrasyon verilerine göre elde edilen ANOVA analizi sonuçları	103
Çizelge 4.13.c. Ortalama demir konsantrasyon verilerine göre elde edilen ANOVA analizi sonuçları	104
Çizelge 4.14.a. Ortalama nikel kazanım verilerine göre elde edilen ANOVA analizi sonuçları	104
Çizelge 4.14.b. Ortalama vanadyum kazanım verilerine göre elde edilen ANOVA analizi sonuçları	105
Çizelge 4.14.c. Ortalama demir kazanım verilerine göre elde edilen ANOVA analizi sonuçları	105
Çizelge 4.15. Tam faktöriyel asit liçi sonrasında kullanılmış katalizör numunesinden elde edilen nikel konsantrasyon ve kazanım değerleri.....	108

Çizelge 4.16.	Tam faktöriyel asit liçi sonrasında kullanılmış katalizör numunesinden elde edilen vanadyum konsantrasyon ve kazanım değerleri.....	108
Çizelge 4.17.	Tam faktöriyel asit liçi sonrasında kullanılmış katalizör numunesinden elde edilen demir konsantrasyon ve kazanım değerleri.....	109
Çizelge 4.18.a.	Ortalama nikel konsantrasyon verilerine göre elde edilen ANOVA analizi sonuçları	116
Çizelge 4.18.b.	Ortalama vanadyum konsantrasyon verilerine göre elde edilen ANOVA analizi sonuçları	116
Çizelge 4.18.c.	Ortalama demir konsantrasyon verilerine göre elde edilen ANOVA analizi sonuçları	116
Çizelge 4.19.a.	Ortalama nikel kazanım verilerine göre elde edilen ANOVA analizi sonuçları	117
Çizelge 4.19.b.	Ortalama vanadyum kazanım verilerine göre elde edilen ANOVA analizi sonuçları	117
Çizelge 4.19.c.	Ortalama demir kazanım verilerine göre elde edilen ANOVA analizi sonuçları	117
Çizelge 4.20.	Tam faktöriyel asit liçi sonrasında atık kül numunesinden elde edilen nikel konsantrasyon ve kazanım değerleri.....	119
Çizelge 4.21.	Tam faktöriyel asit liçi sonrasında atık kül numunesinden elde edilen vanadyum konsantrasyon ve kazanım değerleri	120
Çizelge 4.22.	Tam faktöriyel asit liçi sonrasında atık kül numunesinden elde edilen demir konsantrasyon ve kazanım değerleri	120
Çizelge 4.23.a.	Ortalama nikel konsantrasyon verilerine göre elde edilen ANOVA analizi sonuçları	127
Çizelge 4.23.b.	Ortalama vanadyum konsantrasyon verilerine göre elde edilen ANOVA analizi sonuçları	127
Çizelge 4.23.c.	Ortalama demir konsantrasyon verilerine göre elde edilen ANOVA analizi sonuçları	127
Çizelge 4.24.a.	Ortalama nikel kazanım verilerine göre elde edilen ANOVA analizi sonuçları	128

Çizelge 4.24.b.	Ortalama vanadyum kazanım verilerine göre elde edilen ANOVA analizi sonuçları	128
Çizelge 4.24.c.	Ortalama demir kazanım verilerine göre elde edilen ANOVA analizi sonuçları	128
Çizelge 4.25.	Kısmi faktöriyel alkali liçi süreci sonrasında atık külden elde edilen nikel konsantrasyon ve kazanım değerleri.....	130
Çizelge 4.26.	Kısmi faktöriyel alkali liçi süreci sonrasında atık külden elde edilen vanadyum konsantrasyon ve kazanım değerleri	131
Çizelge 4.27.a.	Ortalama nikel konsantrasyon verilerine göre elde edilen ANOVA analizi sonuçları	136
Çizelge 4.27.b.	Ortalama vanadyum konsantrasyon verilerine göre elde edilen ANOVA analizi sonuçları	136
Çizelge 4.28.a.	Ortalama nikel kazanım verilerine göre elde edilen ANOVA analizi sonuçları	137
Çizelge 4.28.b.	Ortalama vanadyum kazanım verilerine göre elde edilen ANOVA analizi sonuçları	137
Çizelge 4.29.	Tam faktöriyel alkali liçi süreci sonrasında kullanılmış katalizörden elde edilen vanadyum konsantrasyon ve kazanım değerleri.....	139
Çizelge 4.30.a.	Ortalama vanadyum konsantrasyon verilerine göre elde edilen ANOVA analizi sonuçları	142
Çizelge 4.30.b.	Ortalama vanadyum kazanım verilerine göre elde edilen ANOVA analizi sonuçları	142
Çizelge 4.31.	Simülasyon akım şemasında gözlenen akım isimlerine göre malzeme ve akım miktarları girdileri.....	149
Çizelge 4.32.a.	Malzeme ve enerji bilançosu 1	151
Çizelge 4.32.b.	Malzeme ve enerji bilançosu 2	151
Çizelge 4.32.c.	Malzeme ve enerji bilançosu 3.....	152
Çizelge 4.32.d.	Malzeme ve enerji bilançosu 4	152
Çizelge 4.32.e.	Malzeme ve enerji bilançosu 5.....	153
Çizelge 4.32.f.	Malzeme ve enerji bilançosu 6	153
Çizelge 5.1.	Deneyler sonucunda elde edilen maksimum V ve Ni kazanımları ile bu deneylerde kullanılan çeşitli faktör değerleri.....	162

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

AAS	Atomik absorpsiyon spektrofotometresi
ANOVA	(Analysis of Variance) Varyans Analizleri
€/t	bir ton ürününün Euro cinsinden ederi
€/kg	bir kilogram ürününün Euro cinsinden ederi
g/L	konsantrasyon birimi
mg/L	konsantrasyon birimi
°C	kavurma sıcaklığı, liç sıcaklığı
K	liç sıcaklığı
M	molarite- asit, baz konsantrasyon birimi
N	normalite- asit, baz konsantrasyonu
HDS	Hidrosülfürizasyon
dev/dk	Dakikada dönen devir sayısı, karıştırma hızı
K/S	Katı/sıvı oranı
°C/sa	Kavurma esnasında saatteki sıcaklık artışı
bar	gaz basınç birimi
sa	(saat) zaman birimi
dk	(dakika) zaman birimi
CI^a	%95 güven aralığı
XRD	X-ışını kırınımı
S.E.	Spesifik Etki
M.S.	(Mean square) Aritmetik ortalamanın karesi
F.	İki farklı dizinin standart sapmasının karşılaştırılması için yapılan F- deneyi
T	Toplam

df	Değişken faktör sayısı
IRR	(Internal return) kazanımdan elde edilen kar yüzdesi
ROI	(Return on Investment) yatırım kazancı

1. GİRİŞ

1.1. Motivasyon ve Amaç

Dünya vanadyum rezervleri toplam $56,3 \times 10^6$ ton olarak tahmin edilmektedir (Mefos, 2006). Vanadyum'un yer kabuğundaki dağılımı ortalama 150g/t'dur. Bu orana göre vanadyum'un yer kabuğunda en fazla bulunan elementler arasında 22. sırada yer aldığı ve 50'den fazla vanadyum mineralinin bulunduğu bilinmektedir (Habashi, 2002).

Nikel metalinin değerli bulunmasının en önemli nedeni, oluşturduğu alaşımların geniş sıcaklık aralıklarında sertlik ve korozyon dayanımlarını artırmasıdır. Nikel, demir ve çelik endüstrisi için gerekli bir metaldir ve nikel alaşımları uzay endüstrisi için büyük öneme sahiptir (Habashi, 1997a).

Vanadyum ve nikel endüstriyel olarak geniş bir kullanım alanına sahiptir. Atık kül, güç istasyonlarında alev tabakasının altında bulunan atık deposunda ya da kaynatma tüpünün dışındaki atık deposunda depolanmakta olan bir petrol atığıdır (Mefos, 2006). Atık küller yüksek miktarda vanadyum ve nikel içermesinden dolayı oldukça önemli bir ekonomik potansiyele sahiptir.

Geçmişte vanadyum ve nikelin kullanılmış katalizör atıklarından ve petrol uçucu küllerinden kazanımı konusunda birçok çalışma yapılmış olmasına rağmen atık kül atıkları üzerinde sınırlı sayıda çalışma mevcuttur (Mulak vd., 2005; Vitolo vd., 2001; Abdel-latif, 2002)

Vanadyumun demire göre seçimli olarak kazanımında genellikle alkali liç yöntemi uygulanmaktadır ancak bu yöntem vanadyum ile bir miktar silikanın da çözünmesine neden olmaktadır. Ayrıca kullanılan reaktifler yönünden oldukça maliyetli ve masraflı bir yöntem olarak bilinmektedir (Ho, 1994). Sülfürik asit liçinde silikanın çözünmesi nispeten sınırlıdır ancak nikel ve vanadyumun birlikte kazanımları için

(seçimli kazanım mümkün değil) ucuz ve etkili bir yöntem olarak bilinmektedir (Ho, 1994).

Dünyada metaller için artan talep dğk tenörlü cevherlerden ve/veya kullanılmığ katalizör, uçucu kül ve atık kül gibi ikincil kaynaklardan metallerin kazanımını gerekli kılmaktadır.

Slfitli nikel cevherleri zenginleğtirilmeden fiziksel yöntemlerle kolay ve dğk maliyetli olarak değerlendirilir. Oksitli nikel cevherleri ise kimyasal bir zenginleğtirme süreci gerektirmektedir. Ancak son zamanlarda sülfürlü nikel cevherlerinin azaldığı ve madencilik maliyetlerinin gittikçe arttığı görülmektedir. Nikelin oksitli cevherlerden kazanımı, sülfürlü cevherlerden kazanımına göre 2 ya da 3 kat daha fazla enerji gerektirmektedir. Nikelin oksitli cevherden kazanımında enerji maliyetleri oldukça önemlidir. Çevresel ve ekonomik nedenlerden dolayı nikelin petrol uçucu kül, atık kl, kullanılmığ katalizör gibi yüksek nikel içerikli atıklardan kazanım süreçlerinin geliğtirilmesi büyük önem arz etmektedir.

Vanadyum ve nikelin atık kl, uçucu kül, kullanılmığ katalizör atıkları ve diğer atıklardan hidrometalurjik süreçler ile kazanımı önemli bir gerekliliktir. Bunun nedenleri kısaca şu şekilde sıralanabilmektedir:

1. Vanadyum ve nikel zehirlilik dereceleri yüksek olan ancak çevreye zararlı olduğu bilinen metallerdir (Habashi, 1997a,b)
2. Vanadyum ve nikel içerikli atıklar çevresel kirliliğin kontrol altına alınması açısından hidrometalurjik problemlere neden olmaktadır (Amer, 2001).
3. Piro-metalurjik süreçler boyunca kimyasal olarak SO₂, CO₂ ve diğer gaz emisyonları gerekleğmektedir.
4. Bu tür atıklar zehirlilik derecesi yüksek olan yapıya sahiptir (Marafi ve Stainlaus, 2003). Bu atıkların içeriğinde bulunan V, Ni, Mo ve Co gibi kimyasallar atık olarak bırakıldıkları bölgede akarsular tarafından doğal nedenlerle kendine kendine liç şeklinde kimyasal reaksiyona girerek çevreyi kirletmektedir (Furimsky, 1996).

5. V, Ni, Co ve Zn gibi temel metalleri içeren atıkların kazanımı bu atıkların değerlendirilmesinde ekonomik bir seçenek olarak düşünülebilir.

6. Ayrıca atık olarak bırakılan bu maddeler içerisinde yüksek oranlarda Ni, V, Mo, Co gibi metallerin varlığı tespit edilmiştir. Örneğin atık kül numunesinde vanadyum içeriği oldukça fazladır (Mefos, 2006). Bu nedenle bu metallerin kazanımı açısından önemli sayılabilecek kaynakları oluşturmaktadırlar.

Bir atık kül ve kullanılmış katalizör numunesinden vanadyum ve nikelin kazanılmasına yönelik olan bu araştırmanın yürütülmesindeki amaç:

- Atık kül ve kullanılmış katalizörlerden vanadyum ve nikelin sülfürik asit ve sodyum hidroksit liçi ile kazanımının araştırılması ve uygun bir hidrometalurjik sürecin geliştirilmesi,
- Kavurma işleminin, reaktif konsantrasyonunun (H_2SO_4 ya da NaOH), sıcaklığın, pulp konsantrasyonunun ve H_2O_2 eklentisinin liç işlemine, nikel ve vanadyum kazanımına etkilerinin deneysel tasarım yöntemleri (fraksiyonel ve tam faktöriyel deneyler) ile belirlenmesi,
- Araştırılan faktörlerin vanadyum ve nikel verimlerine ve konsantrasyonlarına etkilerinin Yates ve ANOVA yöntemleri ile belirlenmesi,
- Elde edilen veriler ışığında belirlenen hidrometalurjik sürecin simulasyonunun (Super Pro Designer programı ile) oluşturulması ve ekonomik olarak uygulanabilirliğinin araştırılmasıdır.

1.1. Kapsam

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında 5 farklı fazda çalışmalar yürütülmüştür ve çalışmaların kapsamı özet halinde Çizelge 1.1’de sunulmuştur.

Çizelge 1.1. Tez kapsamı

Faz No	Bulgular ve Tartışma Kısımında İlgili Başlık No	Amaç	Kapsam
1	4.2.1. 4.2.3.	Sülfürik asit üretiminde kullanılmış atık katalizörlerden sülfürik asit liçi ile vanadyum ve nikel kazanımının araştırılması. Farklı faktörlerin kazanım performansı üzerine etkilerinin belirlenmesi.	- Kullanılmış katalizörün minerolojik ve elementel içeriğinin belirlenebilmesi için kimyasal analizler ve XRD analizi yapılmıştır. - Kavurma sıcaklığının (200°C, 400°C, 600°C) kazanıma olan etkisinin araştırılmıştır. - Liç deneyleri 2 aşamada gerçekleştirilmiştir: - Kısmi faktöriyel liç süreci (Kavurma sıcaklığı: 25-600°C, pulp konsantrasyonu: %5-20, H₂SO₄ konsantrasyonu: 1-4M, liç sıcaklığı: 40-80°C, H₂O₂ konsantrasyonu: 0-10g/L) - Tam Faktöriyel liç süreci (Kavurma sıcaklığı: 200-400°C, pulp konsantrasyonu: %10-20, H₂SO₄ konsantrasyonu: 0,3-0,6M, liç sıcaklığı: 80°C) - Liç deneyleri sonucunda elde edilen verile ışığında ANOVA hesaplamaları yapılmış ve faktör etkileşimleri belirlenmiştir.
2	4.2.2. 4.2.4.	Petrol rafineri atığı olan atık külden sülfürik asit liçi ile vanadyum ve nikel kazanımının araştırılması. Farklı süreç faktörlerinin kazanım performansı üzerine etkilerinin belirlenmesi.	- Atık külin minerolojik ve elementel içeriğinin belirlenebilmesi için kimyasal analizler ve XRD analizi yapılmıştır. - Kavurma sıcaklığının (200°C, 400°C, 600°C) kazanıma olan etkisi araştırılmıştır. - Liç deneyleri 2 aşamada gerçekleştirilmiştir: - Kısmi faktöriyel liç süreci (Kavurma sıcaklığı: 25-600°C, pulp konsantrasyonu: %5-20, H₂SO₄ konsantrasyonu: 1-4M, liç sıcaklığı: 40-80°C, H₂O₂ konsantrasyonu: 0-10g/L) - Tam Faktöriyel liç süreci (Kavurma sıcaklığı: 200-400°C, pulp konsantrasyonu: %10-20, H₂SO₄ konsantrasyonu: 3-5M, liç sıcaklığı: 80°C) - Liç deneyleri sonucunda elde edilen verile ışığında ANOVA hesaplamaları yapılmış ve faktör etkileşimleri belirlenmiştir.

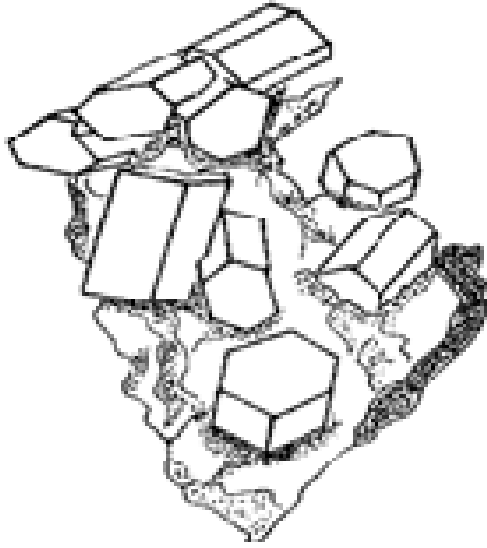
3	4.3.1.	Sülfürik asit üretiminde kullanılmış atık katalizörlerden sodyum hidroksit liçi ile vanadyum ve nikel kazanımının araştırılması. Farklı faktörlerin kazanım performansı üzerine etkilerinin belirlenmesi.	- Kavurma sıcaklığı faktörünün kazanıma olan etkisinin araştırılması için her deney için deney planlarında belirlenen sıcaklıklarda (200°C, 400°C, 600°C) elektronik fırında kavurma işlemi yapılmıştır. - Liç deneyleri tek aşamada gerçekleştirilmiştir: Tam faktöriyel liç süreci (Kavurma sıcaklığı: 25-600°C, pulp konsantrasyonu: %5-20, H₂SO₄ konsantrasyonu: 1-4M, liç sıcaklığı: 40-80°C, H₂O₂ konsantrasyonu: 0-10g/L) - Liç deneyleri sonucunda elde edilen verile ışığında ANOVA hesaplamaları yapılmış ve faktör etkileşimleri belirlenmiştir.
4	4.3.2.	Petrol rafineri atığı olan atık külden sodyum hidroksit liçi yöntemi kullanılarak vanadyum ve nikel kazanımının araştırılması. Farklı süreç faktörlerinin kazanım performansı üzerine etkilerinin belirlenmesi.	- Kavurma sıcaklığı faktörünün kazanıma olan etkisinin araştırılması için her deney için deney planlarında belirlenen sıcaklıklarda (200°C, 400°C, 600°C) elektronik fırında kavurma işlemi yapılmıştır. - Liç deneyleri tek aşamada gerçekleştirilmiştir: Tam faktöriyel liç süreci (Kavurma sıcaklığı: 25-600°C, pulp konsantrasyonu: %5-20, H₂SO₄ konsantrasyonu: 1-4M, liç sıcaklığı: 40-80°C, H₂O₂ konsantrasyonu: 0-10g/L) - Liç deneyleri sonucunda elde edilen verile ışığında ANOVA hesaplamaları yapılmış ve faktör etkileşimleri belirlenmiştir.
5	4.4.	Bütün süreçler göze alınarak teknik veriler doğrultusunda bir kazanım akım şeması oluşturulması ve bu şema doğrultusunda sürecin bilgisayar simülasyonun hazırlanması ile ekonomik bir uygulanabilirliğinin araştırılması.	Teknik ve ekonomik süreç analizleri: Bütün süreçlerden elde edilen veriler bir araya getirilerek vanadyum ve nikelin kullanılmış katalizör ve atık kül atığından birlikte ve ekonomik olarak kazanılması için en uygun süreç tespit edilmiş ve bu sürecin akım şeması oluşturulmuştur. İşletme koşulları da göz önünde bulundurularak Supe Pro Designer simülasyon programı kullanılarak sürecin simülasyon akım şeması oluşturulmuş ve günümüz piyasa koşulları da dikkate alınarak ekonomik bir süreç analizi uygulanmıştır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Vanadyum

2.1.1. Tarihsel Gelişimi

Vanadyumun varlığı ilk kez 1801 yılında, İspanyali mineralojist Manuel Del Rio tarafından Meksika’da, kurşun vanadat cevheri üzerinde yapılan araştırmalar sonucunda keşfedilmiştir. Manuel Del Rio’nun vanadyuma verdiği ilk isim “kahverengi kurşun (Brown lead)” olarak kayıtlara geçmiştir. Manuel Del Rio daha sonra bu elementin ısıtıldığında kırmızı bir renge dönüştüğünü keşfetmiş ve kahverengi kurşunu “kırmızı” anlamına gelen “eritronyum (erythronium)” olarak yeniden adlandırmıştır. Şekil 2.1’de vanadinit kristallerinin genel yapısı görülmektedir.



Şekil 2.1 Vanadinit kristalleri (Anonim)

1831 yılında İsveçli fizikokimyacı Nils Gabriel Sefstrom, demir çelik cüruflarında vanadyumun varlığını farketmiş ve İskandinavya mitolojisinde adı geçen güzellik ve bereket tanrıçası Vanadis’den esinlenerek bu metalin adını vanadyum (vanadium) olarak değiştirmiştir. Henry Roscoe, 1867-1869 yıllarında vanadyum di kloritden (VCl_3) hidrojen ile indirgeyerek toz vanadyum metali elde etmiştir. Metalik

vanadyumu diğer vanadyum türlerinden ayıran ve metalik vanadyumu keşfeden ilk kişi olması ile literatürde yerini almıştır.

Marden ve Rich vanadyum pentoksiti (V_2O_5), kalsiyum metaliyle indirgeyerek ilk düktil yapıdaki vanadyumu elde etmişlerdir.

Vanadyum-alaşımli çelik üretim ilk kez 1903 yılında İngiltere’de 18 ton kapasiteli bir tesiste gerçekleştirilmiştir (Sage, 1981).

1900’lü yılların başında vanadyum yalnızca peruva patronitinden elde edilmekteydi. Bu yataklar tüketildiğinde Güney Afrika’da, Namibya ve Zambiya’da bulunan deskloyizit yatakları işletilmeye başlanmıştır. 2. Dünya savaşından sonra Colorado Platosu’nda bulunan ve karnotit içeren karasal sedimanter uranyum yatakları ile denizel sedimanter vanadyum içerikli fosfat yatakları önem kazanmıştır. Ayrıca Yeellirie’de, Batı Avustralya’da ve Fergana Havzası’nda, Kırgızistan, Tacikistan ve Özbekistan’da uranyum ve vanadyum rezervleri bulunmaktadır. 1950’li yılların ortalarına doğru titanomagnetitlerin bulunarak işlenmeye başlaması ile vanadyum kazanımında büyük bir artış başlamıştır. Bu tür hammaddelerden vanadyum, doğrudan kazanım yöntemleriyle kazanılmakta, ya da vanadyum içeriği yüksek olan cürufklar, vanadyum içerikli pik demir üretimi için kullanılmaktaydı. Bu gelişme öncelikli olarak Finlandiya’da uygulanmaya başlanmış, daha sonra bunu Güney Afrika ile Norveç ve Şili gibi küçük üreticiler izlemiştir. 1960 ve 1970’li yılların başlarına kadar sırasıyla Sovyetler Birliği ve Çin gibi ülkelerde de büyük miktarlarda titanomagnetit üretimi gerçekleşmiştir. Vanadyum içerikli titanomagnetit yatakları mağmatojenik merkezli yataklardır ve dünyanın birçok bölgesinde oluşumları gözlenmektedir. Şu ana kadar işlenen en önemli yataklar Güney Afrika’daki Bushveld maden yatağı, Rusya’da Ural Dağları’nda bulunan Katschkanor yatağı, Çin’in Sichwan eyaletinde bulunan Lanshan ve Chienshan yatakları ve Yeni Zelanda’da bulunan bir yatak oluşturmaktadır. Ural dağlarındaki ve Sichwan’da bulunan titanomagnetitler paleozoik kompleks yapıdaki cevherlerdir (Ullmann’s, 2007a)

1905 yılında Henry Ford vanadyum çeliğinin avantajlarını araştırmış ve otomobil konstrüksiyon malzemesi olarak kullanımını teşvik etmiştir. Günümüzde vanadyum çelik ve titanyum alaşımlarında bir alaşım bileşeni ve kimyasal reaksiyonlarda katalizör olarak oldukça büyük bir öneme sahiptir.

1980’li yıllardan itibaren petrol üretimindeki mineral atıkları ikinci hammadde olarak önem kazanmaya başlamıştır. Ham petrolün 10 ppm (Orta doğu)-1400 ppm (Merkez Amerika) arasında değişen miktarlarda vanadyum içerdiği bilinmektedir. Petrokimya tesislerinde rafinasyon işlemi sırasında yakmadan sonra geride kalan atık küller ve uçucu külde %40’a varan oranlarda vanadyum biriktiği gözlenmiştir. Bu miktar günümüzdeki dünya vanadyum tüketim değerlerini karşılamaya fazlasıyla yetmektedir (Ullmann’s, 2007a).

2.1.2. Vanadyumun fiziksel ve kimyasal özellikleri

Vanadyum, V, atom numarası 23 olan 5 B grubunda yer alan bir elementtir. Doğal oluşan vanadyum 2 tane kararlı izotopa (^{51}V (99,76 %) ve ^{50}V (0,24 %)) sahiptir.

^{50}V yapısında olan, hafif radyoaktif ve $3,9 \times 10^{17}$ yıldan fazla yarılanma ömrüne sahiptir (Bauer, 2002). Relatif atomik ağırlığı 48,49 ve 52 olan kararsız izotoplarının yarılanma ömürleri 4 dakikadan 600 güne kadar değişiklik göstermektedir. Elektronik konfigürasyonu $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$ ’dir.

Vanadyum hafif mavimsi çelik grisi bir renge sahiptir. Kolay parçalanabilen bir yapıya sahiptir, dövülerek şekil verilebilmekte tel ve levha haline getirilebilmektedir. Yüksek ergime ısısına sahiptir ve korozyona karşı dayanımı yüksektir. 300°C nin üzerindeki sıcaklıklarda oksitlenme gözlenmektedir. Yüksek sıcaklıklarda (500°C ye kadar) hidrojen vanadyumun kafes yapıdaki boşluklarına sızarak absorbe olmaktadır. Bu nedenle metal kolayca parçalanabilen ve toz haline gelebilen bir yapıya dönüşmektedir. Ancak vakum içerisinde 600-700°C de ısıtılırsa, hidrojen kolayca uzaklaştırılabilmektedir. Vanadyum nitrat oluşumu için nitrojen ile 800°C de

reaksiyona girmektedir. 800-1000°C karbonla reaksiyona girerek karbitleri oluşturur. Hidroklorik, fosforik ve seyreltik sülfürik asite karşı dayanıklıdır. Ancak nitrik asitte ve hidroflorik asitte znebilmektedir. %10'luk sodyum hidroksit zltisine karşı dayanıklıdır ancak sıcak potasyum hidroksit zltisi ile etkileşim göstermektedir (Ullmann's, 2007a). şekil 2.2'de vanadyum kristallerinin yapısı görülmektedir ve izelge 2.1'de vanadyumun çeşitli karakteristik özellikleri sıralanmıştır.



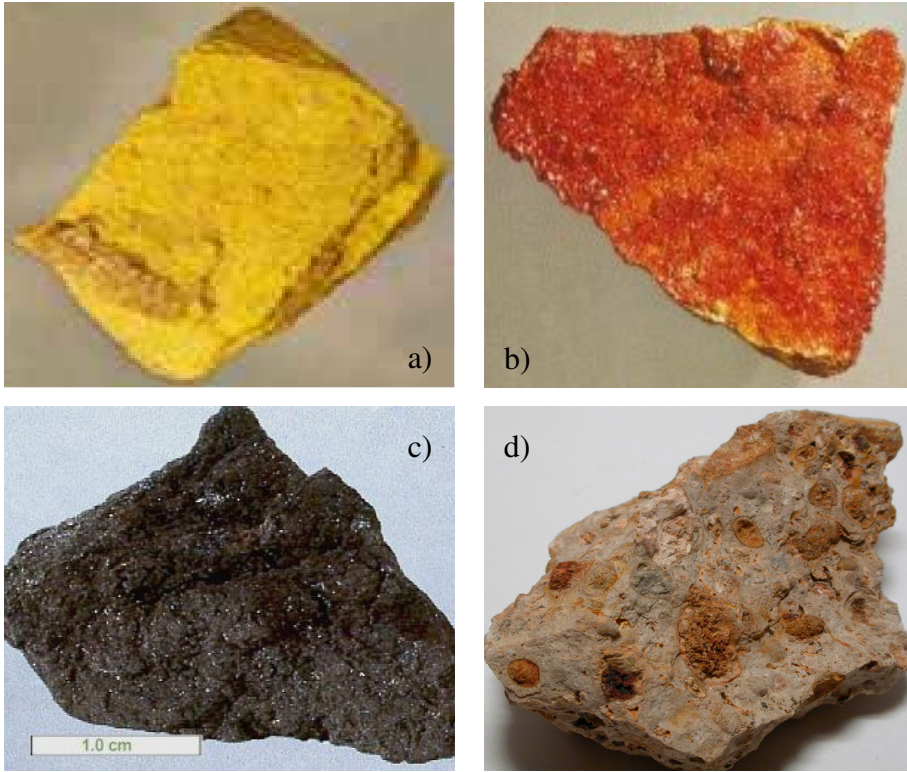
şekil 2.2. Vanadyum kristalleri (Mineral Information Institute, 2007)

Çizelge 2.1. Vanadyumun karakteristik özellikleri (Wikipedia, 2007, Ullmann's, 2007a)

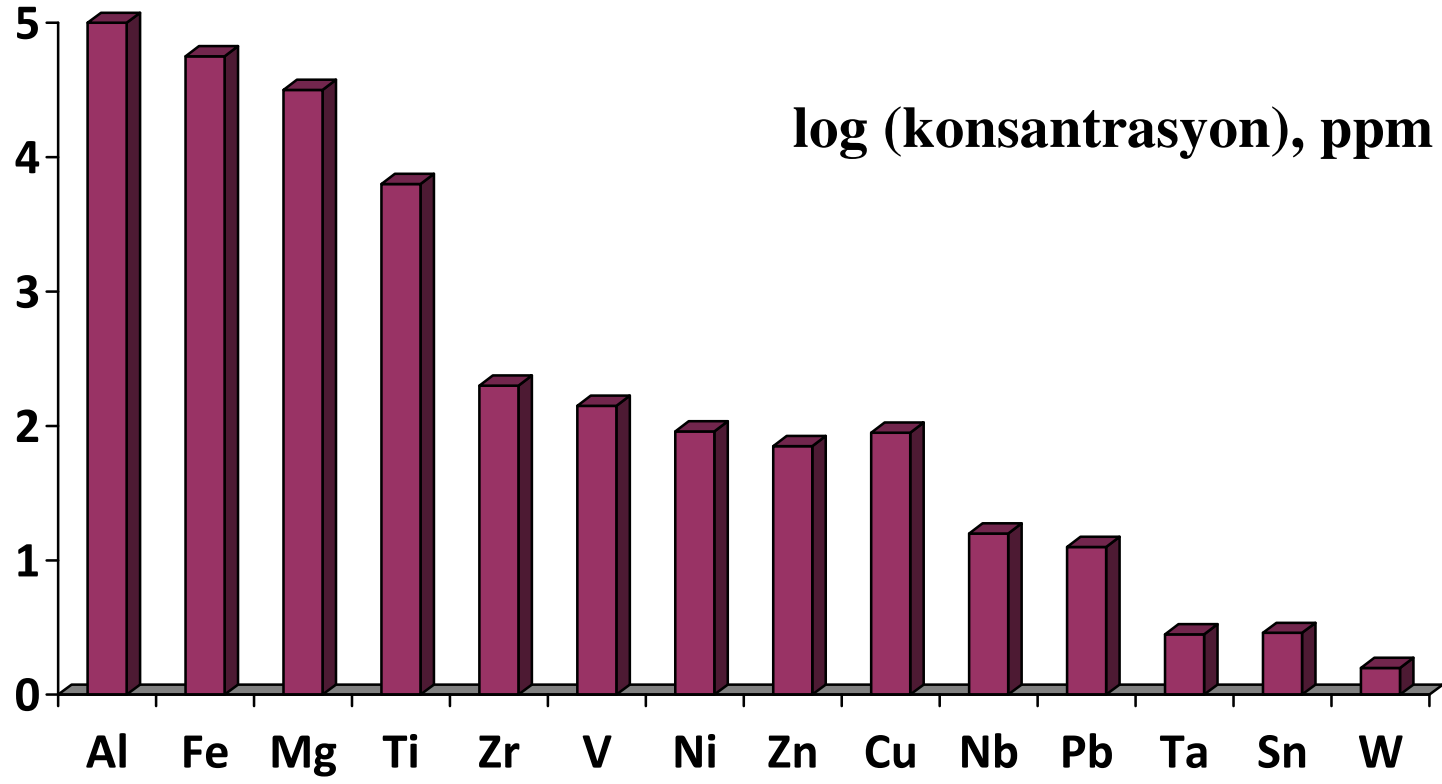
VANADYUM	
İsim, Sembol, Atom numarası	Vanadyum, V, 23
Kimyasal seri	Geçiş metalleri
Grup, Periyot, Blok	5, 4, B
Yoğunluk	6110 kg/m ³
Atom ağırlığı	50,9415 g.mol ⁻¹
Atomik çap (hes.)	135 (171) pm
Kovalent çap	125 pm
Van der Waals çapı	-
Elektronik konfigürasyonu	[Ar]3d ³ 4s ²
Enerji seviyelerindeki e⁻ dizilimi	2,8,11,2
Oksidasyon yapısı	5,3 (anfoterik oksit)
Kristal yapısı	Kübik kütle merkezli
Madde fazı	Katı (ferromagnetik)
Erime noktası	2175 K
Kaynama noktası	3682 K
Molar hacim	8,32*10 ⁻⁶ m ³ /mol
Buharlaşma ısısı	0,452 kJ/mol
Ergime ısısı	20,9 kJ/mol
Buhar gerilimi	3,06 Pa (2075 K'de)
Elektronegatiflik	1,63 (Pauling skalası)
Spesifik ısı	490 J/(kg/K)
Elektrik iletkenliği	4,89*10 ⁶ /(m*ohm)
Isı iletkenliği	30,7 W/(m*K)
Başlangıç iyonizasyon enerjisi	650,9 kJ/mol
Ses hızı geçirgenliği (ince çubuk)	(20°C) m/s
Young modülü	128 GPa
Shear modülü	47 GPa
Zehirlilik oranı	0,37
Mohs sertlik değeri	7,0
Vicker sertlik değeri	628 Mpa
Gerilme Dayanımı	245-450 (Orta Saf.), 180 (Yük. Saf.)

2.1.3. Vanadyum kaynakları, rezervleri ve fiyat trendi

Dünyadaki vanadyum rezervlerinin $56,3 \times 10^6$ ton olduğu bilinmektedir (Mefos, 2006). Vanadyumun yerkabuğundaki konsantrasyonu ortalama 150 g/t 'dur. Bu orana göre vanadyumun dünyada en fazla bulunan elementler arasında 22. sırada yer aldığı ve 50'den fazla mineral türünün içeriğinde bulunduğu bilinmektedir (Habashi, 2002). Yerkabuğunda Ni, Zn, Cu, ve Pb gibi ana metallerden daha fazla bulunmaktadır (Mefos, 2006). Şekil 2.4.' de Vanadyum ve diğer önemli metallerin dünya üzerindeki bulunma yüzdeleri görülmektedir. Çizelge 2.2.' de en önemli vanadyum mineralleri sıralanmaktadır. Vanadyum seyrek olarak geniş alanlara yayılmış olmasına rağmen doğada hiçbir zaman saf halde bulunmamakta; karnotit, roskolit, vanadinit, motramit, boksit ve patronit gibi vanadyum metalinin önemli kaynaklarından oluşan çeşitli mineral türleri ile bileşik halinde bulunmaktadır (Peron, 2001). Şekil 2.3.a,b,c,d'de vanadyum içeren en önemli mineraller görülmektedir.



Şekil 2.3. a)Karnotit, b)Vanadinit, c)Patronit, d)Boksit



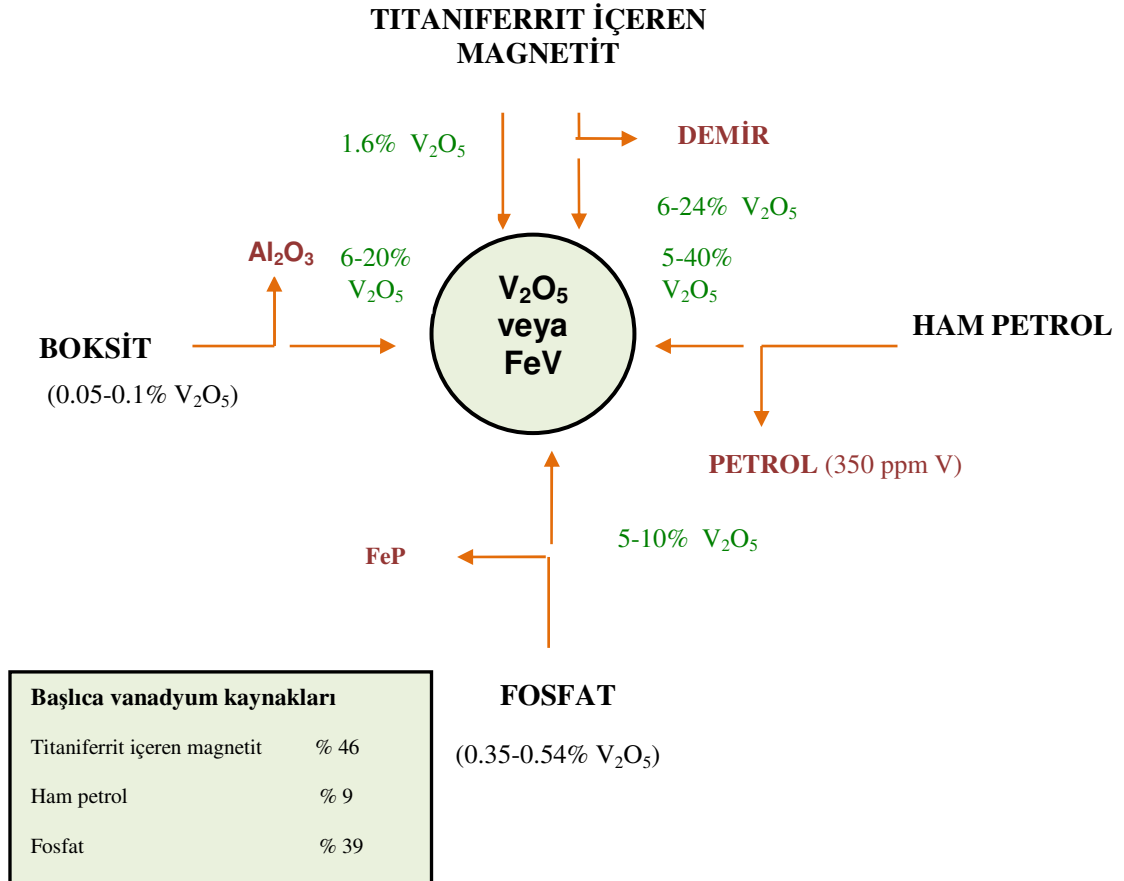
Şekil 2.4. Vanadyum ve diğer önemli metallerin yerkabuğundaki dağılımı (Mefos, 2006)

Çizelge 2.2. En önemli vanadyum mineralleri (Habashi, 1997b)

Mineral	Kimyasal Formül	Vanadyum içeriği (%)	V ₂ O ₅ içeriği (%)	Oluşum
Roscoelite (Roskolit)	[KV ₂ (OH) ₂ /AlSi ₃ O ₁₀]	11,2-14,0	20-25	Uranyum-vanadyum cevherlerinde; örn., Colorado Platosu, U.S.A.
Montroseite (Montroseyit)	(V,Fe)OOH	45,4	81,0	
Carnotite (karnotit)	K ₂ [(UO ₂) ₂ /V ₂ O ₈].3H ₂ O	10,3	18,3	
Tyuyamunit (Tyuyamunit)	Ca[(UO ₂) ₂ /V ₂ O ₈].5-8H ₂ O	11,1	19,8	
Francevillite (Fransvillit)	(Ba,Pb)[UO ₂) ₂ /V ₂ O ₈].5H ₂ O	9,9	17,7	
Corvusite (Korvusit)	V ₂ ⁺⁴ .V ₁₂ ⁺⁵ O ₃₄ .nH ₂ O	40,8	72,8	
Vanadinite (Vanadinit)	Pb ₂ [Cl/VO ₄) ₃]	10,2	18,2	Pb, Zn, Cu vanadat cevherlerinde; örn., Otavi Dağları, Namibya
Descloizite (Deskloizit)	Pb(Zn, Cu)[OH/VO ₄]	12,7	22,7	
Mottramite (Motramit)	Pb(Cu, Zn)[OH/VO ₄]	10,5	18,8	
Patronite (patronit)	VS ₄ ya da V ₂ O ₅	16,8	Hes. 30	Asfaltitlerde; örn., Mina Ragra, Peru.
Magnetite (Manyetit)	Fe ₂ ⁺² .Fe ⁺³ O ₄ Max. 2,8	<0,5-1,5 Max 5,0	<1,2- 2,7	Titanomagnetit cevherlerinde; örn., Bushveld, Güney Afrika Cumhuriyeti

Vanadyumun başlıca kaynakları cevher, konsantre, metalurjik cüruf ve petrokimya endüstrisi atıkları olarak sıralanabilir (Şekil 2.5) (Reese, 2001, Mefos 2006).

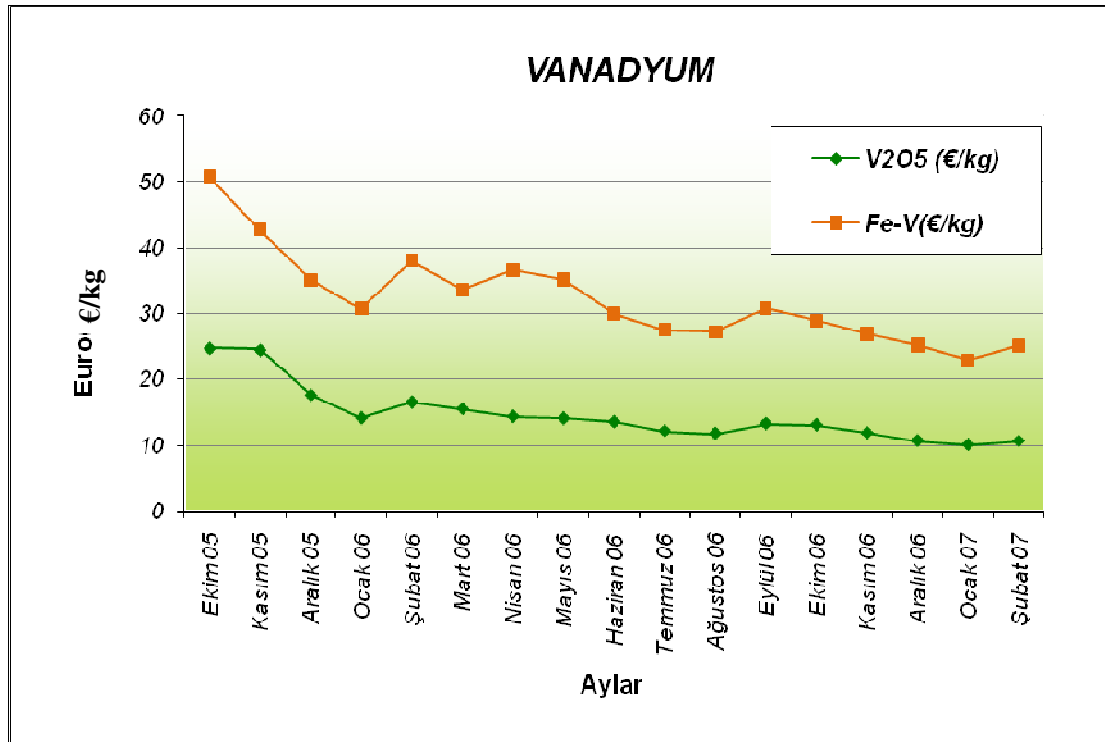
Çizelge 2.3.'de dünya rezervlerinin ülkelere göre dağılımı, Şekil 2.6'da ise Ekim 2005-Şubat 2007 arasındaki vanadyum fiyatları görülmektedir.



Şekil 2.5. Vanadyumun başlıca kaynakları (Mefos, 2006).

Çizelge 2.3. Vanadyumun dünya çapındaki ekonomik rezervleri (t), (Ulmann's, 2007a)

	İŞLETİLEBİLİR EKONOMİK REZERV (ton)	TOPLAM REZERV (ton)
AVUSTRALYA	170000	2400000
BREZİLYA	-	164000
KANADA	-	1100000
ŞİLİ	-	25000
ÇİN	2000000	3000000
FINLANDİYA	-	100000
YENİ ZELANDA	-	270000
RUSYA	5000000	7000000
GÜNEY AFRİKA	3000000	12500000
A.B.D.	45000	4000000
VENEZUELA	-	90000
DİĞER ÜLKELER	-	445000
TOPLAM	10215000	31094000



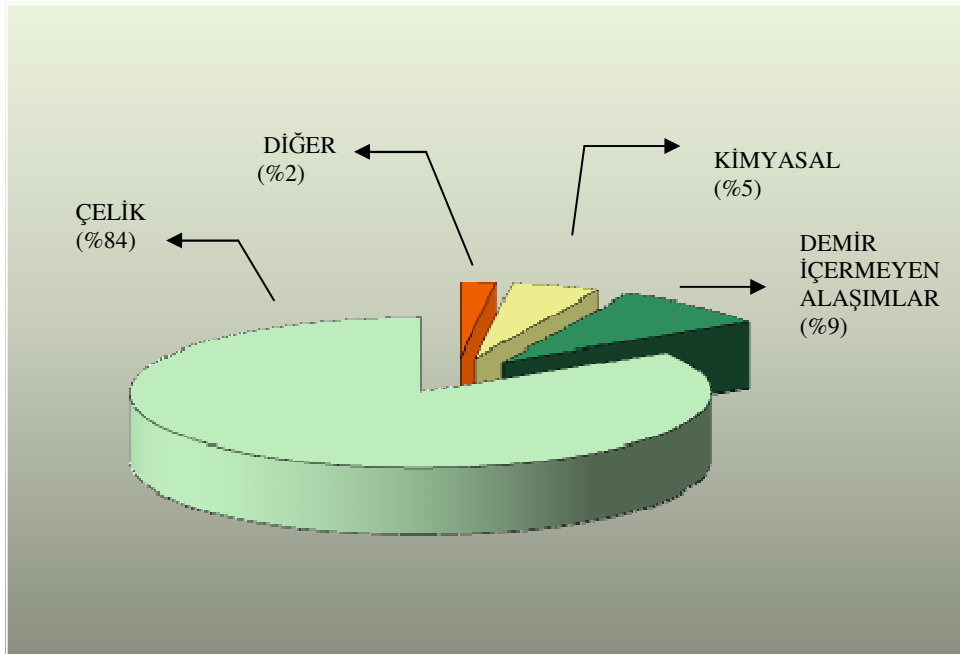
Şekil 2.6. Ekim 2005- Şubat 2007 tarihleri arasında gözlenen vanadyum fiyat trendi (The Northern Miner, 2007)

Şekil 2.6. 'deki grafik vanadyumun Ekim 2005-Şubat 2007 tarihleri arasındaki fiyat trendini göstermektedir. Grafik incelendiğinde V_2O_5 ve FeV fiyatlarının giderek azalan bir trend izlediği ve Şubat 2007'de V_2O_5 fiyatının 11 €/kg, FeV fiyatının ise 25€/kg olduğu görülmektedir (Deneysel kısımda yapılan ekonomik maliyet hesaplamalarında bu fiyatlar kullanılmıştır.

2.1.4. Ürünler ve Kullanım Alanları

Başlıca vanadyum ürünlerinin en önemli kullanım alanları Şekil 2.7'de görülmektedir. Ürünlere göre kullanım alanlarını kısaca özetlemek gerekirse:

- FeV-Alaşımı, öncelikle çelik endüstrisinde
- V_2O_5 , öncelikle katalizör olarak ve FeV-üretiminde
- V_2O_3 , özellikle FeV-üretiminde
- VN, V ve N'nin doğrudan alaşım maddesi olarak.
- V-Metali, Al-V-Ti için alaşım maddesi olarak kullanılmaktadır.



Şekil 2.7. Vanadyumun endüstrideki kullanım şekillerinin dağılımı (Mefos, 2006).

Çizelge 2.4’de başlıca uygulamalar ve kullanılan ürün bazında vanadyumun çeşitli kullanım alanları sıralanmıştır.

Çizelge 2.4. Vanadyum uygulamaları (Mefos, 2006).

Uygulama alanı	Başlıca uygulamalar	Kullanılan Ürün
Karbon çelik	Dayanıklı kolon	FeV
Yüksek dayanımlı, düşük alaşımlı çelikler	Konstruksiyon, petrol hattı ve gaz hattı	FeV
Yüksek alaşımlı çelikler	Petrol hatları için bağlayıcı parça	FeV
Çelik malzemeler	Parçaları kullanıma dayanıklı malzemeler	FeV (80%)
Titanyum kaplama	Uçaklar: Motor parçalarında vs.	Al-V
Kimya	Katalizatör	V ₂ O ₅

Vanadyumun en önemli ticari uygulamaları :

- Çeşitli alaşımlarda kullanılmaktadır:
 - Özel paslanmaz çelik, örn. Cerrahi malzemeler.
 - Paslanmaya ve yüksek hıza dayanıklı malzeme çeliği
 - Jet uçakları ve yüksek hızlı uçak malzemelerinde kullanılan titanyum alaşımları
- Vanadyum çelik alaşımları aks, krank mili, dişli(vites) ve diğer önemli malzemelerin üretiminde kullanılmaktadır.
- Çelik üretiminde karbit stabilizatörü olarak kullanılmaktadır.
- Çapraz nötron bölünmesinin düşük olması nedeniyle vanadyumun nükleer uygulamaları mevcuttur.
- Vanadyum folyolar titanyum çelik kaplamada kullanılmaktadır.
- Vanadyum-galyum manyetik bandı süper-iletken mıknatıs (175 000 gauss) üretiminde kullanılmaktadır.

- Vanadyum pentoksit (V_2O_5) sülfürik asit ve maleyik anhidrit üretiminde katalizör olarak kullanılmaktadır. Vanadyum pentoksit ayrıca seramik üretiminde de kullanılmaktadır.
- Vanadyum dioksit belirli bir sıcaklığa kadar kızılötesi ışınları engelleme(ve ışığı geçirmeme) özelliği nedeniyle cam kaplamada kullanılmaktadır.
- Vanadat elektrokimyasal dönüşüm kaplamalarında kullanılmaktadır.
- Elektrik santrallerinde ve vanadyum redoks bataryaları gibi depolama bataryalarının üretiminde kullanılmaktadır.

2.1.4.1. VRB (Vanadyum Redoks Pilleri)

Vanadyum redoks (ve redoks akım) pilleri (sülfürik asit elektroliti yapısında) 1986 yılında Avustralya'da New South Wales Üniversitesi'nde üretilmiş ve ilk patent hakkı elde edilmiştir (Skylas-Kazacos vd., 1986). Vanadyum redoks pilinde iki yerine yalnızca bir elektro-aktif element mevcuttur ve bu pilin üretiminde vanadyumun 4 farklı Oksidasyon değerliğinde bulunabilme özelliğinden yararlanılmaktadır.

a. Avantajları:

- 1) Geniş enerji depolama alanları ile çok uzun süreli kullanım imkanı sunar.
- 2) Deşarj edilerek doğaya bırakılmasının çevreye herhangi olumsuz bir etkisi bulunmamaktadır.
- 3) Uygun bir güç kaynağı bulunmadığı zamanlarda elektrolitin değiştirilmesi ile kolayca şarj edilebilmektedir.
- 4) Eğer elektrolitler yanlışlıkla karıştırılacak olursa batarya kalıcı bir hasara maruz kalmamaktadır.
- 5) Pil voltajı solar izolasyon farklılığına göre ortam koşullarının değişimini sağlayan yüklü hücreler tarafından kontrol edilmektedir.
- 6) Kapasite ve SOC açık-devre hücresi tarafından görüntülenmektedir.
- 7) Kapasitenin artmasıyla Maliyet/kWh değeri azalmaktadır (US \$ 15 gibi düşük bir değer)

b. Dezavantajları:

- 1) Oldukça düşük enerji/hacim oranına sahiptir.
- 2) Standart depolama pillerine göre sistemi oldukça karmaşıktır.

2.1.4.2. Vanadyum Metali (V)

Vanadyum metalinin diğer metallerle kolaylıkla bir arada bulunma durumu nedeniyle saf vanadyumun elde edilmesi oldukça zor gerçekleşmektedir. Saf metalin üretimi için gerekli süreçler kalsiyum indirgemesi, termal ayrışma, çözücü ile kazanım ve elektrolitik kazanım gibi çeşitli kazanım yöntemlerini içermektedir (Moskalyk ve Alfantazi, 2003). Çin’de, Rusya’da ve Güney Amerika’ nın bazı bölgelerinde titanyumdemir içerikli manyetit cevherleri (FeTiO_3 (ilmenit)) metalik vanadyum kazanımında en önemli besleme stoklarını oluşturmaktadır. Saf vanadyum metalinin üretimi için vanadyum pentoksit hem alüminyum hem de kalsiyum ile metalotermik olarak indirgenmektedir. Alüminyum tozu vanadyum pentoksit ile karıştırıldıktan sonra hem elektrik fırınına şarj edilmekte hem de baryum peroksitin reaksiyonu hızlandırıcı madde olarak kullanılması ile refrakter astarlı fırın içerisinde yakılmaktadır. Daha sonra elektron ışınli ergitme yöntemine göre saflaştırılarak yarı arıtılmış vanadyum külçesi elde edilmektedir. Deliksiz teknede ekzotermik reaksiyon içinde akı olarak CaCl_2 ’nin kullanıldığı alternatif bir yöntem de mevcuttur. Vanadyum metali damlacık ya da boncuk şeklinde aktarılmaktadır. Kalsiyum süreci yüksek miktarda indirgeyici gereksinimine neden olurken, %75-80 gibi düşük metal verimleri ile sonuçlanmaktadır. Masif yarı arıtılmış vanadyum külçesi (regulus) oluşturabilmek için hem akı hem de termal tutuşturucu olarak iyodin kullanımını içeren bir gelişme de mevcuttur (Moskalyk ve Alfantazi, 2003).

Vanadyum lityum iyon bataryaların ve yüksek iletken mıknatısların üretiminde katkı maddesi olarak kullanılmaktadır (Moskalyk ve Alfantazi, 2003).

2.1.4.3. Anhidrit Vanadyum (Vanadyum Pentoksit) (V_2O_5)

Vanadyum pentoksit (Şekil 2.8), vanadyumun oluşturduğu en önemli bileşik olarak bilinmektedir. Isıtıldığında havaya doğru tersinir olarak oksijen kaybetmektedir. Oksijenin havadan sülfür dioksit, benzen ve naftalin gibi bazı bileşiklere dağıtımını katalize etme özelliği; sülfürik asit, maleik anhidrit ve pitalik anhidritin üretiminde katalizör olarak endüstriyel amaçlı kullanılmasının temelini oluşturmaktadır. Yüksek oksidasyon derecesi nedeniyle hem amfoterik oksit hem de oksitleyici madde özelliği gösteren, zehirleyici ve turuncu renkli bir katıdır. Birçok metal oksite karşı suda hafif çözünme özelliğine sahiptir (Wikipedia Enclopedia, 2007).

Dünyanın vanadyum pentoksit üretimi 6×10^4 metrik tpa olarak hesaplanmıştır. Bunun %25'ini Çin, %20'sini Rusya ve %40'ını Güney Afrika oluşturmaktadır (ACTED Consultants, 2003).



Şekil 2.8. Anhidrit vanadyum kristalleri (Mineral Information Institute, 2007)

Ferrovanaat üretimi süresince hazırlanan çeşitli cevherler, iyodit termal ayrışma ürünleri, petrol atıkları ve metalurjik cüruflar ufalanmakta, kurutulmakta ve son olarak öğütülmekte ve sodyum tuzuyla karıştırılarak kavurma aşamasına gönderilmektedir. Sodyum metavanadat olarak adlandırılan, ara ürüne daha sonra

sülfürik asit ilave edilerek vanadyum pentoksitin çökmesi sağlanmakta ve ardından kurutulmaktadır (Moskalyk ve Alfantazi, 2003). Vanadyum pentoksit üretimi için karmaşık sodyum tuzuyla kavurma sürecinin detayları Bradbury tarafından açıklanmıştır (Bradbury, 2002). Güney Afrika’da manyetit cevherlerinden vanadyum pentoksit üretimi için cürufun bir kısmının ferrovanadyuma dönüştürülmesi sırasında bir kavurma-liç yöntemi uygulanmaktadır. Alkali kavurma vanadyum pentoksitin vanadyum cüruflarından kazanılmasında kullanılan başlıca süreçlerden biridir.

Vanadyum pentoksitin en önemli kullanım alanı sülfürik asit üretimidir. V_2O_5 havadaki oksijen ile etkileşimiyle sülfür dioksitin sülfür trioksite dönüşümünü ekzotermik bir reaksiyon ile hızlandırmaktadır (katalitik etki göstermektedir):



Bu basit reaksiyondaki V_2O_5 ’in en etkili katalizör olarak yer almasıyla ortaya çıkarılan bu buluş günümüzde sülfürik asitin ucuz ticari bir kimyasal olarak kabul görmesini önemli ölçüde etkilemiştir. Reaksiyonun 400°C - 620°C arasında gerçekleştirilmesi önerilmektedir. 400°C ’nin altında V_2O_5 katalizör olarak aktif olmamaktadır ve 620°C ’nin üzerinde parçalanmaya başlamaktadır.

2.1.4.4. Ferrovanadyum (FeV)

DIN 17 563 (1965)’ e göre ferrovanadyum uygun hammaddelerin ya da konsantrelerinin indirgenmesi ile üretilen en az %50 vanadyum içerikli en önemli vanadyum alaşımıdır (Moskalyk ve Alfantazi, 2003).

Demirin ortamdaki varlığı ile vanadyumun aktifliği azaltmakta böylece vanadyum oksitlerin indirgenmesi kontrol altına alınmaktadır. Ayrıca düşük erime noktasına sahip olması nedeniyle vanadyum-demir ortamındaki oksijenin çözünürlüğü saf vanadyum ortamındaki oksijenin çözünürlüğünden daha düşüktür (Schmidt, 1969). Bu nedenle vanadyum oksitler karbon, silikon ve alüminyum ile demirin bulunduğu ortamda indirgenmekte ve ferrovanadyum ürünü elde edilmektedir. Çelik

alaşımlarında ticari olarak %40, %60 ve %80 vanadyum içerikli ferrovanadyum elde edilmektedir. Düşük tenörlü olanları silikon indirgeme tekniği ile elde edilirken yüksek tenörlü olanları elektrik fırınlarında alüminotermik indirgeme yöntemi ile elde edilmektedir.

Vanadyumun karbon ile bileşik oluşturma eğilimi, karbit oluşumuna öncülük etmekte ve bu nedenle karbotermik indirgeme yalnızca, düşük karbon içerikli vanadyuma gereksinim duyulmadığı zamanlarda kullanılmaktadır. Union Carbide Corporation %10-13 C içeren, V_2/C -içerikli, Carvan (UCC,1962) adıyla bilinen bir alaşımı oluşturmak amacıyla farklı bir süreç geliştirmiştir (Roethe, 1974).

Bugünün koşullarında V_2O_5 üretimi için, silikotermik indirgeme, sürecin çok fazla aşamadan oluşması ve düşük-vanadyum ferrovanadyum yapısında düşük miktarlarda verim elde edilmesi nedeniyle genel olarak kazançlı bulunmamaktadır. Bu süreçteki vanadyum kayıpları %10-25 arasında değişmektedir (Smetana, 1972).

Vanadyum oksitlerin alüminotermik indirgenmesini takibeden vakumla arıtma yöntemi ile özel alaşımlar elde edilmektedir. Ekonomik zorunluluk gerektiren bazı durumlarda ferrovanadyumun yerine ferronyobiyum kullanılmaktadır. Elektrik güç santrallerinin buhar kazanlarında hidrokarbon içerikli yakıtlar kullanılmaktadır ve vanadyumun bu yakıtların uçucu ve atık kül atıklarında bulunduğu bilinmektedir. Konsantrasyondan sonra bu malzeme cürufun silikon ile indirgenmesi sonucunda ferrovanadyuma dönüştürüldüğü fırınlara gönderilmektedir (Moskalyk ve Alfantazi, 2003). Çelik rafinelelerdeki çelik matriksine %0,1-0,5 gibi düşük konsantrasyonlarda vanadyum ilave edilmekte ve vanadyum alaşım içerisinde bulunan karbon ile birleşerek karbitleri oluşturmaktadır. Ferrovanadyum üretimi için, çeşitli çelik türlerinin üretiminde katkı malzemesi olarak kullanılan vanadyumun %80-85'i tüketilmektedir (Moskalyk ve Alfantazi, 2003). Üretilen vanadyum pentoksitin (V_2O_5) büyük bir kısmı çelik alaşımlarında kullanılmak üzere ferrovanadyum (FeV) üretiminde kullanılmaktadır.

Alüminotermik süreç vanadyum oksidi, ferrovanadyumu oluşturmak amacıyla eriyik demir içerisinde çözünebilen metale indirgemektedir. İhmal edilebilir miktarlarda karbon içeren Ferrovanadyum üretimi için genel olarak kabul görmüş alüminotermik sürecin incelenmesini içeren bir çalışma mevcuttur (Gupta, 2002).

2.1.4.5. Diğer Bileşikler

Amonyum vanadat vanadyum kimyasallarının üretiminde kullanılan temel üründür. En önemli vanadyum-alüminyum alaşımları vanadyum-içerikli titanyum alaşımlarının üretimine kullanılmaktadır (Örn. $TiAl_6V_4$). Vanadyum içerikli katalizörler ve hidrokarbon atıklar (Örn. Petrol); genellikle indirgeyici koşullar altında sülfürdioksit enjeksiyonu yardımıyla, sülfürik asitle özümленmektedir. Elde edilen çözelti empüritelerin uzaklaştırılmasından sonra oksitlenmekte daha sonra parçalı nötralizasyon ile polivanadatlar ve/veya kalsiyum ve ya demir çöktürülmektedir (Bauer, 2002).

2.1.5. Çevresel etkileri

Bilinen antropolojik bir kirlenmenin bulunmadığı bölgeler dahil olmak üzere havada vanadyum bulunmaktadır (Hillard, 1994). Vanadyum insanların ve hayvanların vücuduna genellikle solunum yolu ile girmektedir. Kayaların doğal yollarla parçalanmasıyla havadaki toz miktarlarının artması ve diğer doğal nedenlerden dolayı kirlenmemiş hava içerisindeki vanadyum konsantrasyonları 1 ng/m^3 'e ulaşmaktadır (Habashi, 1997b). Yüksek konsantrasyonlar genellikle kentsel yerleşim alanlarında kaydedilmiştir. Bunun en önemli nedeni petrol yağlarının ve kömürün yakıt olarak kullanılmasıdır. Ancak günümüzde yüksek konsantrasyon miktarlarında kullanılan hava filtreleme sistemlerine bağlı olarak bir azalma gözlenmiştir. Endüstriyel aktiviteler vanadyum ile havanın kirlenmesinde önemsiz ve bölgesel bir neden olarak görülmektedir.

Vanadyum su içerisinde çoğunlukla pentavalent yapıda bulunmaktadır. Akarsuların vanadyum içerikleri $0,1-220 \mu\text{g/L}$ aralığında farklılık göstermektedir. Akarsu

yatakları kenarındaki kayalarda bulunan vanadyum, su içerisinde bulunan pentavalent yapıdaki vanadyum ile reaksiyona girmektedir. Deniz suyu 0,3-29µg/L vanadyum içermektedir (Habashi, 1997b). Akarsulardan denizlere vanadyum sızıntısının çökeltme ve biyokimyasal süreçler uygulanarak önlenmesi ile denizlerde vanadyum birikimi engellenmektedir. Vanadyum ile suların kirlenmesi önemsenmeyecek sıklıklarda gerçekleşmektedir. Vanadyumun kirli sudan uzaklaştırılması için demir ya da kireçle tek ya da çok aşamalı çökeltme yöntemleri uygulanmaktadır.

Bazı vanadyum bileşikleri için geçerli olan zehirlilik verileri Çizelge 2.5’de görülmektedir. Veriler oksitlenme derecelerine ve çözünürlük değerlerine göre bir zehirlenme korelasyonu göstermektedir. Zehirlilik oksitlenme derecesinin azalması ve çözünürlüğün azalması ile azalmaktadır.

Çizelge 2.5. Vanadyum bileşikleri için geçerli olan toksikolojik veriler (Habashi,1997b)

	Ağız yolu LD₅₀ (14gün), mg/kg vücut ağırlığı	İç etkileşim LC₅₀ (14gün), mg/L	Deri LD₅₀ (14d), mg/kg vücut ağırlığı
V ₂ O ₅ , analitik değer	470 (erkek) 467 (kadın)	11,09 (erkek) 4,3 (kadın)	>2500 (erkek) >2500 (kadın)
V ₂ O ₅ , teknik değer	8713 (erkek) 5639 (kadın)	>6,65 (erkek) >6,65 (kadın)	>2500 (erkek) >2500 (kadın)
Amonyum metavanadat	218 (erkek) 141 (kadın)	2,61 (erkek) 2,43 (kadın)	>2500 (erkek) >2500 (kadın)
Potasyum metavanadat	318 (erkek) 314 (kadın)	1,85 (erkek) 4,16 (kadın)	>2500 (erkek) >2500 (kadın)
BiVO ₄ -BiMo ₄	>5000	>5,15	

Çeşitli parametreler göz önünde bulundurularak bir endüstriyel tesiste çalışmakta olan ve işçiler arasında V₂O₅’in çeşitli konsantrasyonları ile toksikolojik araştırmalar yapılmış ve sonuç olarak kirli ortama maruz kalan ya da kalmayan işçiler arasında

tıbbi olarak bir farklılık gözlenmemiştir (Habashi, 1997b). Almanya’da gönüllüler üzerinde yapılan araştırmalar sonucunda vanadyum pentoksit için bir maksimum toz limit değeri ($0,5 \text{ mg/m}^3$) ve bir ince maksimum toz limit değeri ($0,05 \text{ mg/m}^3$) belirlenmiştir (Habashi, 1997b).

2.2. Nikel

2.2.1. Tarihsel Gelişimi

“Nikel” ya da “Kupfer Nickel” kelimesinin ilk kez ortaçağda Almanya’nın doğusunda yer alan Saxony bölgesinde yaşayan madencilerin bakır cevheri olduğuna inandıkları, gerçekte nikel arsenit cevheri olan Nikkolit’e (NiAs) verdikleri aykırı bir terimden türetildiğine inanılmaktadır. Saxony’li madenciler ilginç bir şekilde kötü ruhların ya da “Yaşlı Nick” in bütün sorunlarının nedeni olduğuna inanırlardı. Nikel, ilk kez 1751 yılında İsveçli minerolojist Axel Kronstedt tarafından İsveç’in Los kentinde gersdorfit (NiAsS) cevheri üzerinde yapılan araştırmalar sonucunda kimyasal olarak izole edilmiştir. Nikel’in bir element olarak varlığı 1775’de Bergmann ve arkadaşları tarafından ispatlanmıştır, saf metal haline dönüştürülmesi ve temel özelliklerinin belirlenmesi ise ancak 1804 yılında Richter tarafından gerçekleştirilmiştir. Kronstedt’in buluşundan önceki yıllarda nikel içerikli alaşımlar kullanılmaktaydı. Yüzyıllar boyunca Çinliler dış görünüşü gümüşe benzeyen “pai tung” ya da “beyaz bakır” (%40 Cu, %32 Ni, %25 Zn, ve %3 Fe) adını verdikleri bir alaşım üretmekteydiler. 1700’lü yılların sonuna doğru Avrupa’da da bu malzemenin üretimine başlandı. 1830’lu yılların başında bakır-nikel-çinko alaşımı Alman gümüşü olarak bilinmeye başlamış ve daha sonraları nikel-gümüş adı altında Almanya ve İngiltere’de önemli miktarlarda üretilen ve ticari olarak yaygın bir ürün durumuna gelmiştir (Ullmann’s, 2007a).

1800’lü yılların ortalarında nikel Almanya, Norveç, İsveç ve Rusya’daki sülfür cevherlerinden elde edilmekteydi (Ullmann’s, 2007a).

Parkes, Marbeau ve Riley’in, nikelin alaşımlı çeliklerde kullanımını keşfetmelerinin, Fleitmann’ın dövülebilir demiri oluşturmayı başarmasının ve elektrolitik nikel

kaplamanın başarılı bir şekilde gelişmesinin ardından 1870-1880 yılları arasında nikel olan talepte ani bir artış yaşanmıştır. İlk nikel-çelik zırlı kaplama 1885 yılında Fransa'da üretilmiş ve hemen arkasından İtalya'da, İngiltere'de ve A.B.D.'de üretimleri başlamıştır. 1863'de Garnier New Kaledonya'nın nikel oksit cevherlerini keşfetti ve 1875 yılından itibaren Fransa'ya ait olan bu ada dünyanın en önemli nikel üreticisi haline gelmiş ancak daha sonra 1905 yılında bu pozisyonu Kanada'ya bırakmak zorunda kalmıştır. Kanada, Ontorio, Sudbury Havzasında bulunan sülfürlü cevherlerin işletilmesi 1886 yılında başlamış ve bu cevher yatakları 20. yy boyunca dünyanın en önemli nikel cevher oluşumları olarak kalmıştır. 1980'den itibaren nikel 20 den fazla ülkede işletilir, zenginleştirilir ve rafine edilir hale gelmiştir (Ullmann's, 2007a).

I. Dünya savaşının sonuna kadar, nikel özel askeri amaçlar için kullanılmış ancak, dünya savaşları arasındaki süreçte endüstriyel olarak diğer alanlarda kullanımına yönelik yoğun araştırmalar, yeni uygulamalara ışık tutmuştur.

2.2.2. Nikelin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Nikel, Ni, gümüş beyazı renkte, periyodik tablonun VIII. Grubunda yer alan ve elektronik konfigürasyonu $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$ olan bir metaldir. Nikelin 5 kararlı izotopu ile karışımı şekildeki oluşum süreci doğal olarak gerçekleşmektedir. Kararlı izotoplarının atom numaraları 58 (%67,84), 60 (%26,23), 61 (%1,19), 62 (%3,66) ve 64 (%1,08)'tür.

Nikel metalinin değerli bulunmasının en önemli nedeni, oluşturduğu alaşımların geniş sıcaklık aralıklarında sertlik ve korozyon dayanımlarını artırmasıdır. Nikel, demir ve çelik endüstrisi için gerekli bir metaldir ve nikel alaşımları uzay endüstrisi için büyük öneme sahiptir (Habashi, 1997a).

Nikelin fiziksel özelliklerinin büyük bir kısmı nikelin saflık derecesine, metalin fiziksel haline ve kimyasal oluşum etkileşimlerine bağlı olmaktadır. İşlenmiş metal,

sertliği çok düşük ve kolayca şekil verilebilen bir yapıda ve birçok ortamda korozyona dayanımı yüksek olan bir yapıya sahiptir.

Nikel kimyasında nikelin +3 ve +4 oksitlenme derecelerine sahip olduğu bilinse de +2, nikelin bilinen en önemli oksitlenme derecesidir. Sulu alkali çözeltide nikel (II) tuzu çözeltilerinin klorin, bromin ya da persülfat ile oksitlenmesiyle, çözünmeyen nikel (III) oksit β -NiO(OH) oluşmaktadır. Nikel (IV) oksit $\text{NiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, nikel (II) hidroksitin persülfat ile oksitlenmesi sonucunda oluşmaktadır. Kobalt ve Demirden farklı olarak nikel normal olarak yalnızca sulu çözeltilerde +2 oksitlenme derecesinde kararlıdır. Nikel(II) iyonları çok kolay bileşik oluşturmaktadır. Maksimum koordinasyon numarası 6'dır. Nikel (II) tuzlarının ve bunların sulu çözeltilerinin yeşil renkli yapısı oktahedral $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{+2}$ katyonunun varlığıyla ilişkilidir. Nikel(II) iyonunun amonyak ile bileşikler $(\text{Ni}(\text{NH}_3)_6)^{+2}$ ya da $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4^{+2}$ gibi oluşturmadaki yüksek eğiliminden çeşitli kazanım süreçlerinde yararlanılmaktadır. Nikelin en farklı özelliği binary karbonil bileşiğini oluşturmak için karbonmonoksit ile doğrudan reaksiyona girebilme yeteneğidir. Karbonmonoksit metalik nikel ile 60°C'de reaksiyona girdiğinde (volatil) nikel tetrakarbonil, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ oluşmaktadır.



Bu reaksiyon, nikelin buharlaştırma ile rafinasyonunun temelini oluşturmaktadır. Ortalama sıcaklıklarda nikel havaya, deniz suyuna ve oksitleyici olmayan asitlere karşı yüksek korozyon dayanımına sahiptir. Nikelin bir diğer farklı özelliği de alkalilere karşı korozyon dayanımına sahip olmasıdır. Nikel metali bu nedenle kostik sodanın üretiminde ve elde edilmesinde kullanılmaktadır. Ancak buna karşılık nikel sulu amonyak çözeltileriyle reaksiyona girmektedir. Nikel ince öğütüldüğünde hidrojeni absorbe etmektedir ve hidrojen absorpsiyonu sıcaklığın yükselmesi ile artış göstermektedir (Ullmann's, 2007b). Çizelge 2.6'da nikelin bazı karakteristik özellikleri sıralanmıştır.

Çizelge 2.6. Nikelin karakteristik özellikleri (Wikipedia Encyclopedia, 2007, Ulmann Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2007)

NİKEL	
İsim, Sembol, Atom numarası	Nikel, Ni, 28
Kimyasal seri	Geçiş metali
Grup, Periyot, Blok	10, 4, d
Yoğunluk	8908 kg/m ³
Atom ağırlığı	58,71 g.mol ⁻¹
Atomik çap (hes.)	135 (149) pm
Kovalent çap	121 pm
Van der Waals çapı	163 pm
Elektronik konfigürasyonu	[Ar]3d ⁸ 4s ²
Enerji seviyelerindeki e⁻ dizilimi	2,8,16,2
Oksidasyon yapısı	2,3 (hafif bazik oksit)
Kristal yapısı	Yüzey merkezli kübik
Madde fazı	Katı (ferromagnetik)
Erime noktası	1728 K
Kaynama noktası	3186 K
Molar hacim	6,59*10 ⁻⁶ m ³ /mol
Buharlaştırma ısısı	370,4 kJ/mol
Ergime ısısı	17,47 kJ/mol
Buhar gerilimi	237 Pa (1726 K)
Elektronegatiflik	1,91 Pauling skalası
Spesifik ısı	440 J/(kg/K)
Elektrik iletkenliği	14,3*10 ⁶ /(m*ohm)
Isı iletkenliği	90,7 W/(m*K)
Başlangıç iyonizasyon enerjisi	737,1 kJ/mol
Ses hızı geçirgenliği (ince çubuk)	(r.t.) 4900 m.s ⁻¹
Young modülü	200 GPa
Shear modülü	76 GPa
Zehirlilik oranı	0,31
Mohs sertlik değeri	4,0
Vicker sertlik değeri	638 Mpa

2.2.3. Nikel Kaynakları ve Rezervler

Nikel dünya üzerinde %0,008 konsantrasyonda bulunduğundan elementlerin dünya üzerindeki bulunma sıralamasında 24. sırada yer almaktadır. Nikel yerkabuğunda birçok elementten daha fazla bulunmasına rağmen ticari olarak önemi olan nikel cevheri yatakları bu elementlerin yataklarından daha az bulunmaktadır. Ekonomik öneme sahip nikel cevherleri iki farklı gruba ayrılmaktadır: Sülfürlü cevherler ve oksitli cevherler (silikatlar). Nikel doğada saf metal halinde bulunmamaktadır.

Nikel yataklarında bulunan en önemli mineraller Çizelge 2.7.'de görülmektedir. Bazıları oldukça nadir bulunmaktadır ve sadece pentlandit, garnerit ve nikel içerikli limonit ekonomik olarak önem teşkil etmektedir. Şekil 2.9'da görülen Garnerit, çoğunlukla geniş kompleks yataklanmalarda nikel içeren silikat serilerine verilen genel bir isimdir. Bu seriler koloidal silika karışımları ve nikel hidroksit de içerebilmektedir. Nikel içerikli limonit, en önemli içeriği götit (α - FeO.OH) olan zayıf kristalin yapıda nikel yataklı ferik oksitlerin adlandırılmasında kullanılan bir terimdir.



Şekil 2.9. Garnerit, Milerit, Nikolit, Pentlandit, Laterit (soldan sağa sırasıyla)

Çizelge 2.7. Nikelin oluşturduğu en önemli mineraller (Habashi, 1997a)

Mineral	Kimyasal Formül	Nikel İçeriği (%)
Sülfidler (Sulphides)		
Pentlandit (Pentlandite)	$(\text{Ni,Fe})_9\text{S}_8$	34,22
Millerit (Millerite)	NiS	64,67
Hezlevodit (Heazlewoodite)	Ni_3S_2	73,30
Polidimit (Polydymite)	Ni_3S_4	57,86
Sigenit (Siegenite)	$(\text{Co,Ni})_3\text{S}_4$	28,89
Violarit (Violarite)	Ni_2FeS_4	38,94
Arsenitler (Arsenides)		
Nikkolit (Niccolite)	NiAs	43,92
Ramelsberjit (Rammelsbergite)	NiAs_2	28,15
Gersdorfit (Gersdorffite)	NiAsS	35,42
Antimonitler (Antimonides)		
Brathoptit (Breithauptite)	NiSb	32,53
Silikatlar ve Oksitler (Silicates and Oxides)		
Garnerit (Garnierite)	$(\text{Ni,Mg})_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	≤ 47
Nikel içerikli limonit (Nickeliferous Limonite)	$(\text{Fe,Ni})\text{O}(\text{OH}).n\text{H}_2\text{O}$	eser

2.2.3.1. Sulfürlü Cevherler

Sulfürlü nikel cevherleri, genel olarak nikel içerikli pirotin (Fe_7S_8), pentlandit ($\text{Ni, Fe}_9\text{S}_8$ ve kalkopirit (CuFeS_2) içermektedirler. Minör nikel içerikli ancak önemli miktarlarda oluşan diğer mineraller ise magnetit (Fe_3O_4), ilmonit (FeTiO_3), pirit (FeS_2), kübanit (CuFe_2S_3) ve volarit (Ni_2FeS_4)'den oluşmaktadır. Sulfürlü cevherler, tipik olarak %0,4-2,0 Ni, %0,2-2,0 Cu, %10-30 Fe ve %5-20 S içermektedir. Ayrıca silika (SiO_2), magnezya (MgO), alümina (Al_2O_3) ve kalsiyum oksit içermektedir. Pentlandit, en sık karşılaşılan nikel mineralidir ve nikel üretiminin ~%60'ını karşılamaktadır. Nikel içerikli pirotit bir nikel cevherinde en çok bulunan faz olarak bilinmektedir. Bazen az miktarda kübanit içermesine karşın kalkopirit en önemli bakır minerali olarak bilinmektedir. Bütün büyük sulfürlü nikel cevher yataklarının içeriğinde bulunan ana mineraller aynı olsa da pirotin, pentlandit ve kalkopirit miktarlarında değişiklik gözlenmektedir. Bu üç mineralin yatakta bulunma miktarları süreç seçiminde etkili olmaktadır. Nikel üretimine ilave olarak sulfürlü nikel cevherlerinden bakır, kobalt, platinyum grubu metaller, altın, gümüş, selenyum, tellür, sülfür ve demir içeren çok sayıda yan ürün de elde edilebilmektedir. En önemli sulfürlü nikel cevher yatakları Kanada'da, Güney Afrika'da, Avustralya'da, Zimbavi'de ve Finlandiya'da bulunmaktadır.

2.2.3.2. Oksitli Cevherler

Nikelin oksitli cevherleri peridotit kayacının lateritik iklimsel etkileşimine bağlı olarak oluşan bir kimyasal konsantrasyon süreci sonucunda meydana gelmektedir. Peridotit genellikle olivin ve % 0,3'e varan oranlarda nikel içeren magnezyum demir silikat içermektedir. Birçok kayacıkta peridotit, iklimsel etkileşimler sonucunda serpantin, hidratlı magnezyum silikata altere olmuş halde bulunmaktadır. Olivin ve serpantin, karbondioksit içeren yeraltı suyu ile etkileşerek çözülebilen magnezyum, demir ve nikel ve koloidal silikayı oluşturmaktadır. Demir hava ile oksitlenmekte ve hidroliz yolu ile çökerek cevher tabakasının yüzeye yakın yerlerinde kalan götit ve hematiti oluşturmaktadır. Çözünmüş nikel, magnezyum ve koloidal silika çözeltinin asidik olması nedeniyle çözelti içinde çok uzun süre kalarak laterit tabakasından

aşağıya doğru süzölmektedir. Çözelti kaya ve toprak ile girdiğı reaksiyon sonucu nötrale olduğıunda nikel, silika ve bir miktar magnezyum hidratlı silikat şeklinde çökelmektedir (Habashi, 1997a).

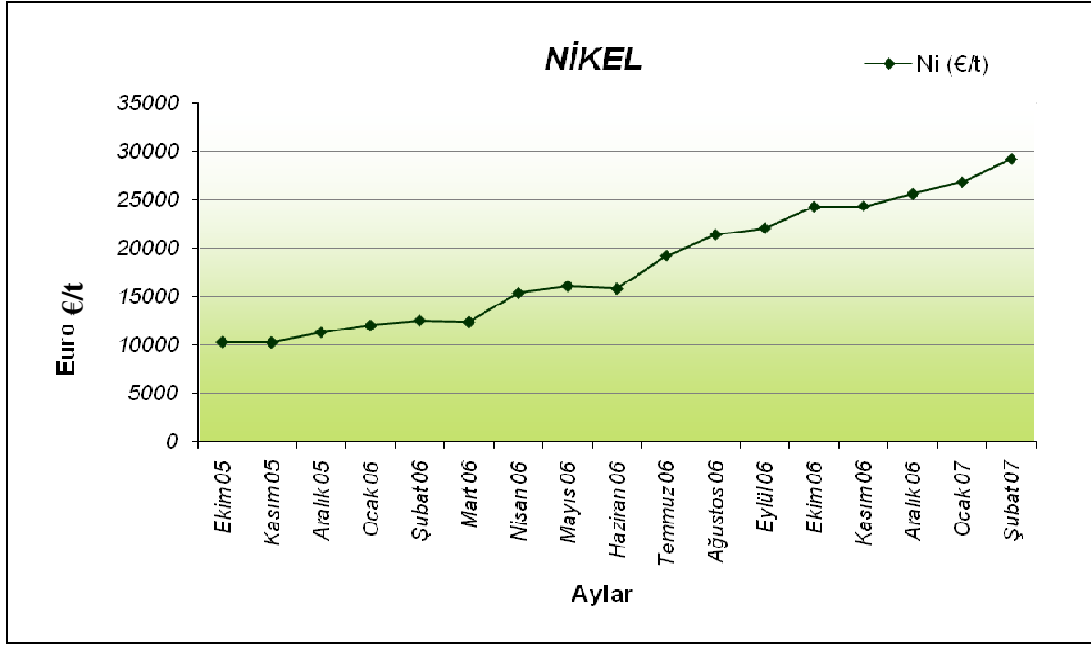
Demir ve nikelin farklı tabakalara doğru tamamen ayrışması mümkün değildir. Nikelin büyük bir kısmı üst tabakada kalmakta ve bu nedenle bu tabakanın demir ve nikel içeriğı zenginleşmekte ancak magnezya (MgO) ve silika (SiO₂) içeriğı tükenmektedir. Çoğunlukla demirli oksit mineralleri içeren böyle malzemeler limonitik olarak adlandırılmaktadır. Bu türdeki bir cevher tipik olarak diğer nikel içerikli cevher türlerine göre kobalt ve krom yönünden zengin olarak bilinmektedir. Buna karşın silikat minerallerinde demir ve nikelin tamamen ayrıştırılması mümkündür ve silikat mineralleri içinde nikel yüksek magnezya içerikli olarak bulunmaktadır. Limonit ve silikat mineralleri arasındaki farklılıklar nikel kazanımı için kullanılacak yöntem seçimini etkilemektedir. Kimyasal ve mineralojik olarak heterojen olan ve kazanım için çok esnek yöntemler gerektiren silikatların normalde pirometalurjik süreçler ile reaksiyona girmeleri sağlanmaktadır. Diğer bir yandan limonitler ise genellikle kimyasal oluşum ve mineraloji olarak homojen bir yapıda bulunmakta ve hidrometalurjik süreçlere daha uygun oldukları bilinmektedir. Oksitli nikel cevherleri genellikle Avustralya, Brezilya, Küba, Dominik Cumhuriyeti, Yunanistan, Endonezya, Filipinler, Yeni Kaledonya, Eski Yugoslavya ve ABD’de bulunmaktadır. Bilinen dünya nikel kaynaklarının %80’inin oksitli cevherlerden oluştuğıu bilirse de üretimin yalnızca %40’ı bu yataklardan karşılanmaktadır. Bu durum birçok politik, jeografik, teknik ve ekonomik faktörlerden kaynaklanmaktadır. Sülfür cevheri yatakları majör nikel marketlerine yakın olan ve politik olarak güçlü olan ölkelerde yer almaktadır. Oksitli cevherler kimyasal olarak bir etkileşim süreci gerektirmekte iken sülfürlü cevherlerin nikel içerikleri fiziksel yöntemlerle kolay ve düşük maliyetli olarak zenginleştirilmektedir. Ancak son zamanlarda nikelce zengin sülfür cevherlerinin azaldığı ve yeraltı madenciliğı maliyetinin (özellikle laboratuvar maliyetlerinin) gittikçe arttığı görölmektedir. Bu nedenle açık ocak şeklinde kazanımı mümkün olan oksitli cevher yataklarına olan ilgi gün geçtikçe artmaktadır. Nikelin oksitli cevherlerden kazanımı, sülfürlü cevherlerden kazanımına göre 2 ya da 3 kat daha fazla enerji gerektirmektedir. Nikelin oksitli cevherden kazanımında enerji

maliyetleri oldukça önemlidir. Çevresel ve ekonomik nedenlerden dolayı nikelin petrol uçucu kül, atık kül, kullanılmış katalizör gibi yüksek nikel içerikli atıklardan uygun kazanım süreçlerinin geliştirilmesi büyük önem arz etmektedir (Habashi, 1997a).

En önemli nikel kaynakları ve dünya rezervleri Çizelge 2.8.'de görülmektedir.

Çizelge 2.8. Nikelin dünya çapındaki ekonomik rezervleri (t), (Ulmann's, 2007a)

	İŞLETİLEBİLİR EKONOMİK REZERV	MÜMKÜN REZERV
BREZİLYA	670000	6000000
KOLOMBİYA	560000	1100000
DOMİNİK CUM.	1000000	1300000
AVUSTRALYA	3700000	7300000
YENİ KALEDONYA	4500000	15000000
KANADA	5300000	15000000
A.B.D.	43000	2500000
ÇİN	3700000	7900000
ENDONEZYA	3200000	13000000
FİLİPİNLER	410000	11000000
BOTSWANA	780000	830000
GÜNEY AFRİKA	2500000	11800000
ZİMBAVİ	240000	260000
YUNANİSTAN	450000	900000
RUSYA	6600000	7300000
KÜBA	5500000	23000000
DİĞER	450000	12000000
TOPLAM	39603000	1361900000



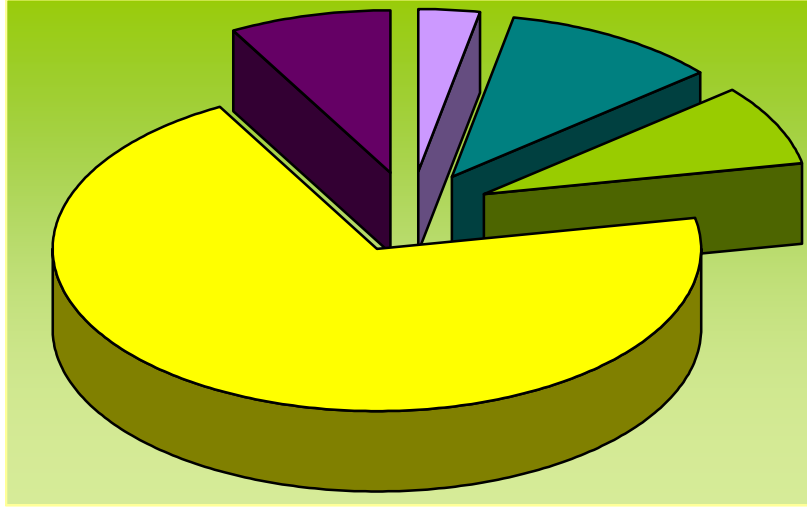
Şekil 2.10. Ekim 2005- Şubat 2007 tarihleri arasında gözlenen nikel fiyat trendi (London Metal Exchange, 2007)

Şekil 2.10’da nikelin Ekim 2005-Şubat 2007 tarihleri arasındaki fiyat trendini göstermektedir. Grafik incelendiğinde Ni fiyatlarının giderek artan bir trend izlediği ve Şubat 2007’deki Ni ürün fiyatının 28 €/kg olduğu görülmektedir. (Deneysel kısımda yapılan ekonomik maliyet hesaplamalarında bu fiyat göz önünde bulundurulmuştur.)

2.2.4. Ürünler ve Kullanım Alanları

Nikelin en önemli hammadde olarak kullanım alanları Şekil 2.11’de görülmektedir. Nikel hammaddelerinin kullanımının %70’lik büyük bir kısmını paslanmaz çelik üretimi, %8’lik kısmını demir içermeyen alaşımların üretimi oluşturmaktadır. %3’lük kısmı dökümhanede kullanılmaktadır. Elektro kaplama yalnızca %11’lik nikel tüketimini gerektirmektedir. Nikel kullanımının son kullanım şekilleri detaylı olarak Şekil 2.12’de görülmektedir. Paslanmaz çeliklerin yüksek dayanımı, ağırlığının az olması ve bakım giderlerinin düşük olması konstrüksiyon ve makinecilikte tramvay ve tank römorklarının gelişmekte olan kullanımlarına büyük katkı sağlamıştır (Habashi, 1997a). Özellikle paslanmaz çeliklerdeki çok sayıda uygulama için kimya

endüstrisi nikel için 4. büyük marketi oluşturmaktadır. Paslanmaz çeliğin çevresel bir kontrol ekipmanı ve yemek üretim malzemesi olarak kullanılmasından dolayı mimari uygulamalardaki paslanmaz çelik kullanımı giderek yaygınlaşmaktadır.

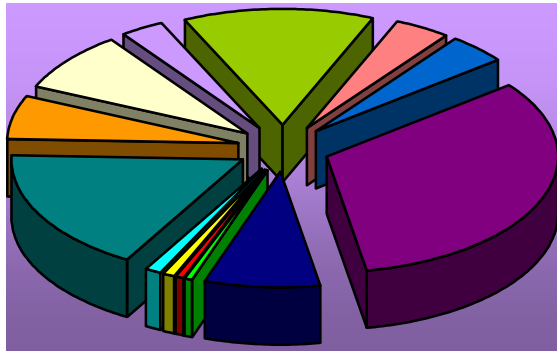


- Dökümhane (%3)
- Kaplama Malzemesi (%11)
- Demir içermeyen alaşımlar (%8)
- Paslanmaz Çelik ve Alaşım Çeliği (%70)
- Diğer (%8)

Şekil 2.11. Nikelin endüstrideki ilk kullanım alanları (Vale Inco, 2003)

Elektronik endüstrisindeki nikel kullanımı her yıl %10'dan fazla artış göstermektedir. Bakır-nikel-tin alaşımı, C72500, yay ve makas üretiminde kullanılmakta iken demir-nikel alaşımı, alaşım 42, kurşun çerçevelerde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Güç sanayisinde nikel içerikli paslanmaz çelikler yaygın bir şekilde nükleer güç istasyonlarında kullanılmaktadır ve petrol ve kömür yakma güç istasyonlarının uçucu gazlarından sülfür dioksitin uzaklaştırılması için kurulmuş fırçalama ünitelerinde kullanımı gittikçe artmaktadır. Nikel içerikli malzemeler petrol endüstrisinde kazıcı uçlardan borulara kadar değişen uygulamalarda petrokimyasal tesislerin süreç kanallarında ve üretim platformlarının konstrüksiyonunda kullanılmaktadır. Denizcilik ürünleri kategorisinde nikel içerikli malzemeler gemilerde ve tuz üretim tesislerinde kullanılmaktadır. Uzun

endüstrisinde nikel 1000°C ve üzerindeki sıcaklıklarda baskı ve korozyona dayanımı nedeniyle süper alaşımlar olarak adlandırılan malzemelerdeki anahtar element olarak bilinmektedir. Nikel kimyasalları sebze yağlarının hidrojenasyonunda, ağır yağ rafinerisinde elektro kaplamada nikel tuzları olarak kullanılması için nikel katalizörlerinin üretiminde kullanılmaktadır. Tarih öncesi devirlerden beri günümüze kadar gelen süre içerisinde ve günümüzde bile nikel içerikli bozuk para alaşımları kullanılmaktadır (Habashi, 1997a)



- Havacılık (%17)
- Otomotiv Endüstrisi (%6)
- CD ve DVD kaplama (%8)
- Tıbbi malzemeler, Dişçilik Malzemeleri ve hastane malzemeleri (%3)
- Ticari Mutfak Malzemeleri (%13)
- Eczacılık (%4)
- Kimya Endüstrisi (%4)
- Yiyecek ve İçecek endüstrisi (%32)
- Endüstriyel ve Denizcilik gaz türbinleri (%8)

Şekil 2.12. Nikelin endüstrideki son kullanım alanları (The Weinberg Group LLC, 2003)

Çizelge 2.9. Nikelin ticari kullanım şekilleri (Habashi, 1997a)

Ürün Türü	İçerik (%)						
	Ni	Co	Cu	Fe	C	S	O
Sınıf I:							
Katotlar	>99,90		0,005	0,002	0,01	0,001	
Pelet	>99,97	10-5	0,001	0,0015	<0,10	0,0003	
Toz	99,74			<0,10	<0,10	<0,010	<0,15
Briket	99,90	0,03	0,001	0,01	0,01	0,0035	
Rondel	99,25	0,37	0,046	0,022	0,022	0,004	0,042
Sınıf II							
Ferronikel	20-50	1-2		kalan	1,5-1,8	<0,3	
Nikel oksit	76,0	1,0	0,75	0,30		0,006	kalan

2.2.5. Çevresel Etkileri

Çevresel olarak zararlı olan bir diğer bileşik ise nikel oksit yapısında bulunan nikeldir. İkinci kategoride dere sularında bulunmasına izin verilen maksimum konsantrasyonu 0,05 mg/L'dir. Bu nedenle depolamada çevresel olarak önemli tedbirler alınmasını gerektirmektedir (Matkovic vd., 2006). Nikel belirli bitki çeşitleri legüm gibi.) için gerekli bir elementtir. %35 kuru ağırlığa kadar nikel içeren nikel toleranslı bitkiler bazı serpantin topraklarında bulunmaktadır. Nikel bitkisel hayat için aynı zamanda zehirleyici olarak da bilinen bir metaldir. M.E. Farago ve M.M. Cole' ye göre doğal büyümede %50'lik bir indirgemeye neden olan etkili doz türlere bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Örneğin, Rye çimi için etkili doz 0,18 ppm' dir ve alfalfa için 5 ppm'dir) (Habashi, 1997a). Yüksek seviyelerde nikel içeren gübreler toprağa serpildiklerinde zararlı olabilmektedir. Bunun nedeni metalin dayanıklılığı ve topraktan uzaklaştırılmasının güç olmasından kaynaklanmaktadır.

Çizelge 2.10. Nikele ait akut zehirlilik verileri (Habashi,1997a)

Kimyasal Yapısı	LD ₅₀ , erkek (mg/kg)	LD ₅₀ , kadın (mg/kg)	Birleşik Tepki	
			LD ₅₀ (mg/kg)	CI ^a (mg/kg)
NiCl ₂ .6H ₂ O	210	175	200	186-214
NiO, siyah, asitte çözülebilir	>5000	>5000	>5000	
NiO, yeşil, Yüksek sıcaklık	>5000	>5000	>5000	
Nikel Tozu	>5000	>9000	>9000	
Ni ₃ S ₂	>5000	>5000	>5000	
NiSO ₄ .6H ₂ O	325	275	300	201-399
Ferronikel (%30 Ni)	>5000	>5000	>5000	
Ni(OH) ₂	1500	1700	1600	1176-2024
NiS, amorf	>5000	>5000	>5000	
NiCO ₃ .xH ₂ O	1305	840	1044	822-1281
Ni(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂	440	400	420	340-1281
Ni ₅ As ₂	5840	6800	6300	5140-7470

Çözünmeyen nikel gastrointestinal sistemde çok az miktarlarda absorbe olmaktadır bu nedenle zehirliliği düşüktür. Çizelge 2.10. nikelin akut zehirlilik verilerini göstermektedir.

2.3. Vanadyum ve Nikelin Çeşitli Atıklardan Kazanımı

Vanadyum ve nikelin kazanılmasında hidrometalurjik ve piro+hidrometalurjik olarak çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. Bunlardan en çok uygulananları doğrudan asit liçi, doğrudan alkali liçi, kavurma sonrası asit liçi, kavurma sonrası alkali liçi ve kavurma sonrası su liçidir (Mefos, 2006).

Alkali liçi vanadyumun demirden seçimli olarak ayrılmasında oldukça etkili bir yöntem olarak bilinmektedir ancak, bir miktar silikanın çözünmesine neden olmaktadır. Kimyasal reaktifler bakımından oldukça maliyetli ve masraflı bir yöntemdir (Ho, 1994). Sülfürik asitte silikanın çözünmesi gibi bir durum söz konusu değildir ancak nikel ve vanadyumun birlikte kazanılmasında hem etkili hem de ucuz bir yöntemdir, seçimlilik için alkali liçe göre daha zayıftır (Ho, 1994).

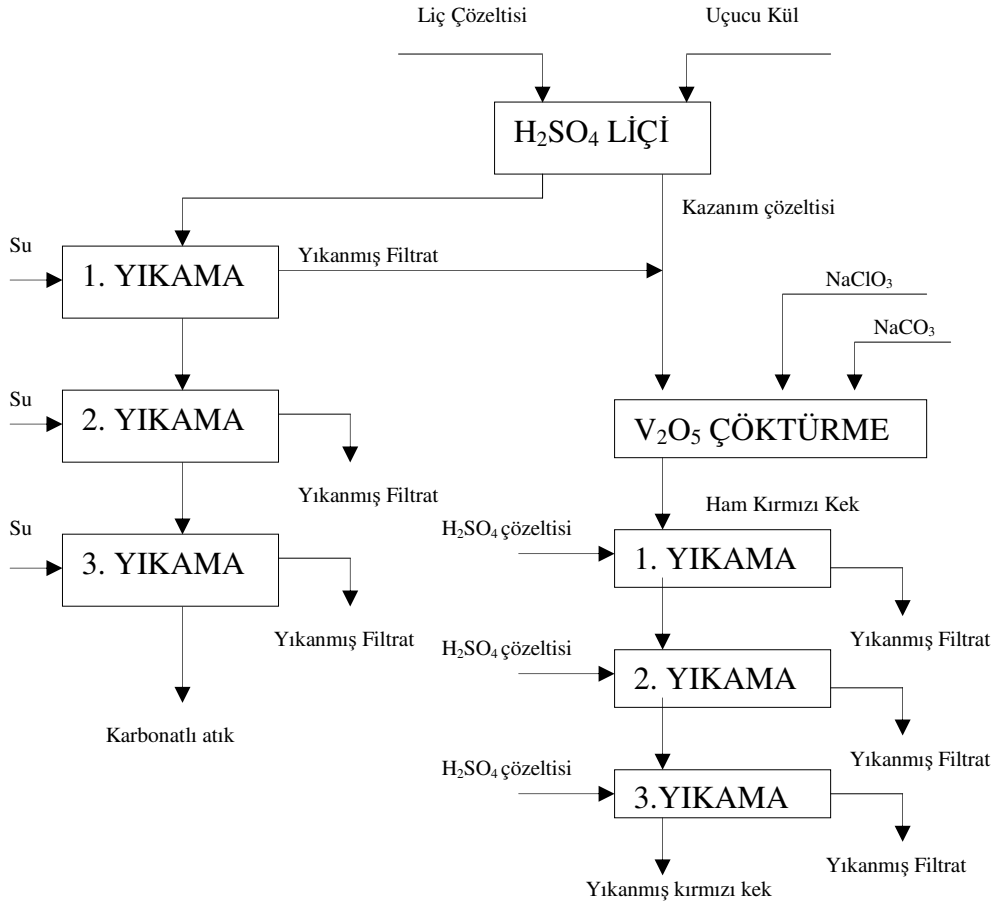
Aşağıda uçucu kül, atık kül, kullanılmış katalizör atıkları gibi çeşitli atık türleri üzerinde günümüze kadar yürütülmüş olan çalışmalara ait geniş çaplı bir literatür araştırmaları özetlenmiştir.

2.3.1. Uçucu Küllerden Kazanım

Tsai ve Tsai (1998) tarafından Taiwan’da gözenekli yanmamış karbon, vanadyum, nikel oksit ve suda çözünebilen sülfat içeren uçucu kül (oil-fired fly ash) numuneleri üzerinde 3 farklı liç reaktifi araştırılmıştır. Sülfürik asit, sodyum hidroksit ve amonyaklı su reaktifleri ile yürütülen deneyler sonucunda uçucu külün 0,5 N’lik sülfürik asit çözeltisinde liç sürecine tabii tutulması ile %65 vanadyum, %60 nikel ve %42 demir kazanımları elde edilmiştir. 2 N’lik sodyum hidroksit çözeltisi ile yapılan deneylerde %80 vanadyum kazanımı elde edilirken nikel kazanımı önemsiz miktarlarda kalmıştır. Amonyaklı su ile liç işlemine tabii tutulduğunda amonyakın sudaki konsantrasyonunun artması ile nikel kazanımında bir artış gerçekleştiği gözlenmiştir. 4N’lik amonyaklı su çözeltisinde nikel kazanımı %60 iken, vanadyum kazanımı sülfürik asit ya da sodyum hidroksit liçi sonucundaki kazanım değerinin oldukça altındaki bir değerde kazanılmıştır. Elektrostatik olarak

çöktürme işlemine tabii tutulmuş olan uçucu kül 0,25 N amonyaklı su çözeltisi ve 2N amonyum sülfat çözeltisinde liç işlemine tabii tutulduğunda nikelin seçimli kazanımı sağlanmış ve %60 nikel ile %8 vanadyum kazanımları elde edilmiştir.

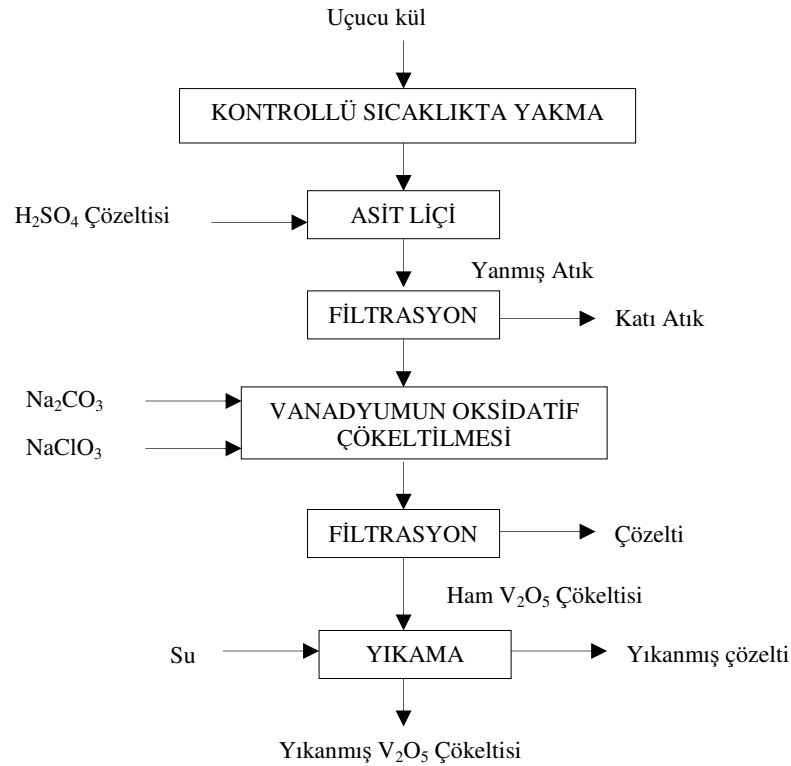
Vitolo ve arkadaşları (2000) tarafından Orimulsion yanmış uçucu küllerinden ve ağır petrol uçucu küllerinden vanadyumun kazanımı amacıyla 3-aşamalı bir süreç geliştirilmiştir. Bu süreç asit liç, oksidasyon ve vanadyum pentoksitin çökeltilmesi aşamalarından oluşmaktadır. Çökeltinin saflığı için çözücü ile kazanımdan kaçınılmış bunun yerine empüritelerin (tipik olarak Cu, Co, Na, K, S ve P) giderilmesi ve çökeltinin FeV-alaşımları üretiminde kullanımına uygun bir hale getirilmesi için farklı bir yıkama süreci uygulanmıştır (Şekil 2.13). Ağır petrol uçucu kül numunesi sıvı/katı oranı 3 mL/g olan 1M H₂SO₄ ile Orimulsion uçucu kül numuneleri ise sıvı/katı oranı 4 mL/g ve 3 mL/g olan (sırasıyla) 2M ve 3M'lık H₂SO₄ çözeltileri ile liç işlemi uygulanmıştır. Liç sürecinin ürünü karbonatlı atıktan filtrasyon sürecinden geçirilerek ayrıldıktan sonra atık malzeme içerisinde kalan kazanım çözeltisini kazanmak amacıyla atık; su (150 mL/aşama) ile 3 aşamalı bir yıkama sürecinden geçirilmektedir. Oksidatif çöktürme sonucunda çökelti çözeltiden filtrasyon ile ayrılarak pH'ı 2 olan (sıvı/katı=10 mL/g) H₂SO₄ çözeltisi ile 3 aşamalı bir yıkama sürecine tabii tutulmaktadır. Yıkama süreçleri sonrasında empürite kontrolü sağlanmış ve % 85'e varan V kazanımları elde edilmiştir. Yıkama sonrasında kabul edilebilir miktarda (% 6,6) V kayıpları gözlenmiştir.



Şekil 2.13. Ağır petrol uçucu külü ve Orimulsion uçucu külünden vanadyumun kazanım süreci (Vitolo vd., 2000)

Yine Vitolo vd. (2001) tarafından önceden yakılmış, yüksek karbon içerikli ağır petrol uçucu kül atıklarından vanadyumun kazanımı amacıyla 4 aşamalı bir süreç geliştirilmiştir. Bu süreç karbon içerikli kısmı azaltmak amacıyla bir ön-yakma aşaması, asit liçi ve vanadyum pentoksitin oksidatif çökeltmesi aşamalarından oluşmaktadır. Ön-yakma aşaması uçucu külün deformasyon başlangıç sıcaklığının (IDT) altındaki sıcaklık değerlerinde, 650-1150°C arasında, gerçekleştirilmiştir. 950°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda vanadyum kazanımını azaltıcı yönde etki eden çeşitli durumlar ortaya çıkmıştır (füzyon, vanadyumun buharlaşması, V-Ni refrakter bileşiklerinin oluşması). 850°C optimum sıcaklık olarak belirlenmiş ve bu sıcaklıkta %83 vanadyum kazanımı ile çökelti içerisinde ağırlıkça %84,8 V_2O_5 elde edilmiştir. Sürecin blok diyagramı Şekil 2.14'de görülmektedir. Ön-yakma aşaması kuru örneğin, farklı sıcaklıklarda (650, 750, 850, 950, 1150°C), karbon içerikli kısmın

ağırlıkça %90-95'inin yanması için geçen zaman kadar bir süre fırında tutulması ile gerçekleşmiştir. Asit liçi ve oksitleyici çökeltme aşamaları atmosferik basınç altında yürütülmüştür. Asit liçi sülfürik asit (2M) ile, çözeltinin kaynama noktasında (yaklaşık 100°C), 1 saat süresince, 7mL/g sıvı/katı oranı ve 50 g numune kullanımı ile gerçekleştirilmiştir. Liç çözeltisi katıdan vakum filtrasyonu yöntemi ile ayrılarak vanadyum pentoksitin çökelti olarak elde edildiği oksitleyici çökeltme aşamasına gönderilmektedir. En son aşama çözeltinin kaynama noktasında vanadyum oksitleyici kimyasal olarak NaClO₃'ün kullanılması ve pH'ın 2,1 civarında tutulması ile gerçekleştirilmektedir. V⁺⁴'ün H⁺'nın serbest kalması ile V⁺⁵'e oksitlenmesi nedeniyle çökeltme aşaması süresince uygun pH'ı elde edebilme ve pH'ı sabit tutmak amacıyla ortama Na₂CO₃ ilavesi yapılmaktadır. Vanadyumun çökmesi yaklaşık olarak 1 saat sonrasında tamamlanmaktadır.



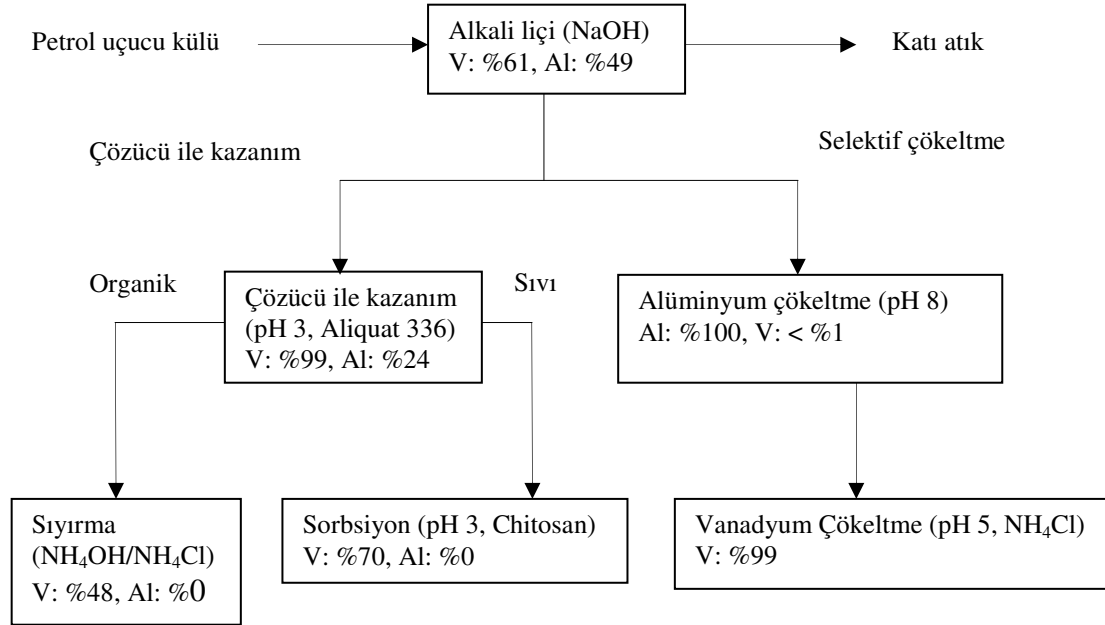
Şekil 2.14. Ön-yakma aşaması sonrasında vanadyumun ağır uçucu külden kazanım sürecini gösteren blok diyagram (Vitolo vd., 2001)

Mintek Kuruluşu Oxbow Carbon and Minerals kuruluşu işbirliği ile petrol uçucu külden vanadyum ve nikelin kazanımı ve bu malzemenin çevreye olan zararlarını

en aza indirmek için en uygun olan sürecin belirlenmesi amacıyla 2 yıl süren bir araştırmaya öncülük etmişlerdir (Abdel-Latif, 2002). Çeşitli alternatifler araştırıldıktan sonra basit bir akım şeması geliştirilmiştir ve bu akım şeması sürecin en önemli ünitelerinin geliştirilmesi için gerekli olan deneysel çalışmaların belirlenmesinde ve yürütülmesinde temel olarak ele alınmıştır. Süreç, pirometalurjik zenginleştirme olarak düşünülmüştür. Akım şeması 150°C gibi ortalama bir sıcaklıkta kurutma aşaması, de-karbürizasyon ve de-sülfürizasyon (ön zenginleştirme) aşaması ve DC ark fırınında eritme aşamasından oluşmaktadır. Bu araştırma sonucunda %89'dan fazla vanadyum kazanımları elde edilmiştir.

Güç santrallerinden çıkan petrol uçucu külünün, atık olarak doğaya bırakılmasına bağlı olarak ortaya çıkan çevresel sorunların azaltılması için ve bu atık malzemenin zararsız hale getirilmesi için vanadyumun atıktan ayrıştırılmasına yönelik iki aşamalı farklı bir süreç geliştirilmiştir (Navarro, vd., 2007). Bu süreç birinci aşamada liç işlemi (asidik ve alkali), ikinci aşama olarak çözeltiden metal kazanımını (çözücü ile kazanım ve selektif çökeltme) içermektedir. Düşük liç verimine rağmen (sülfürik aside göre) vanadyum için daha selektif olduğundan (diğer geçiş metallerine karşı) vanadyum liçi için sodyum hidroksit seçilmiştir. İkinci aşamanın gerçekleştirilmesinde (a) daha selektif olması, çözeltiden saf amonyum vanadat yapısında tam bir vanadat kazanımı elde edilmesini sağlaması (b) yüklü organik fazın sıyrılmasının (çözücü ile kazanım sürecinde) etkili olmaması durumunda çöktürme yöntemi tercih edilmiştir. Çöktürme iki aşamada gerçekleştirilmiştir (a) öncelikle alüminyum pH 8' de çökeltmiştir (b) daha sonra vanadyum çökeltmesinin gerçekleşmesi için pH 5'te amonyum klorit ilavesi gerçekleştirilmiştir. Malzemenin kimyasal analizler sonucunda belirlenmiş olan içeriği ağırlıkça %1,6 V, %0,01 Cu, %0,64 Al, %1,7 Fe, %0,85 Ni, %0,2 Ca ve %0,14 Mg'dir. Liç işlemi oda sıcaklığında, 200 dev/dk karıştırma hızında, 24 saatlik bir zaman dilimi içerisinde, sıvı/katı oranı 4mL/g alınarak ve H₂SO₄, NaOH ve Na₂CO₃ gibi çeşitli liç reaktifleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak vanadyum kazanımı nicel olarak beklenen değerlerde görünse de alüminyumun kazanımı yeterli bulunmamıştır. Vanadyum ve alüminyumun yüklü organik fazdan sıyrılması alkali ve asidik çözücülerin kimyasal etkileşimlerini yüksek derecede sınırlamaktadır. Bu nedenle

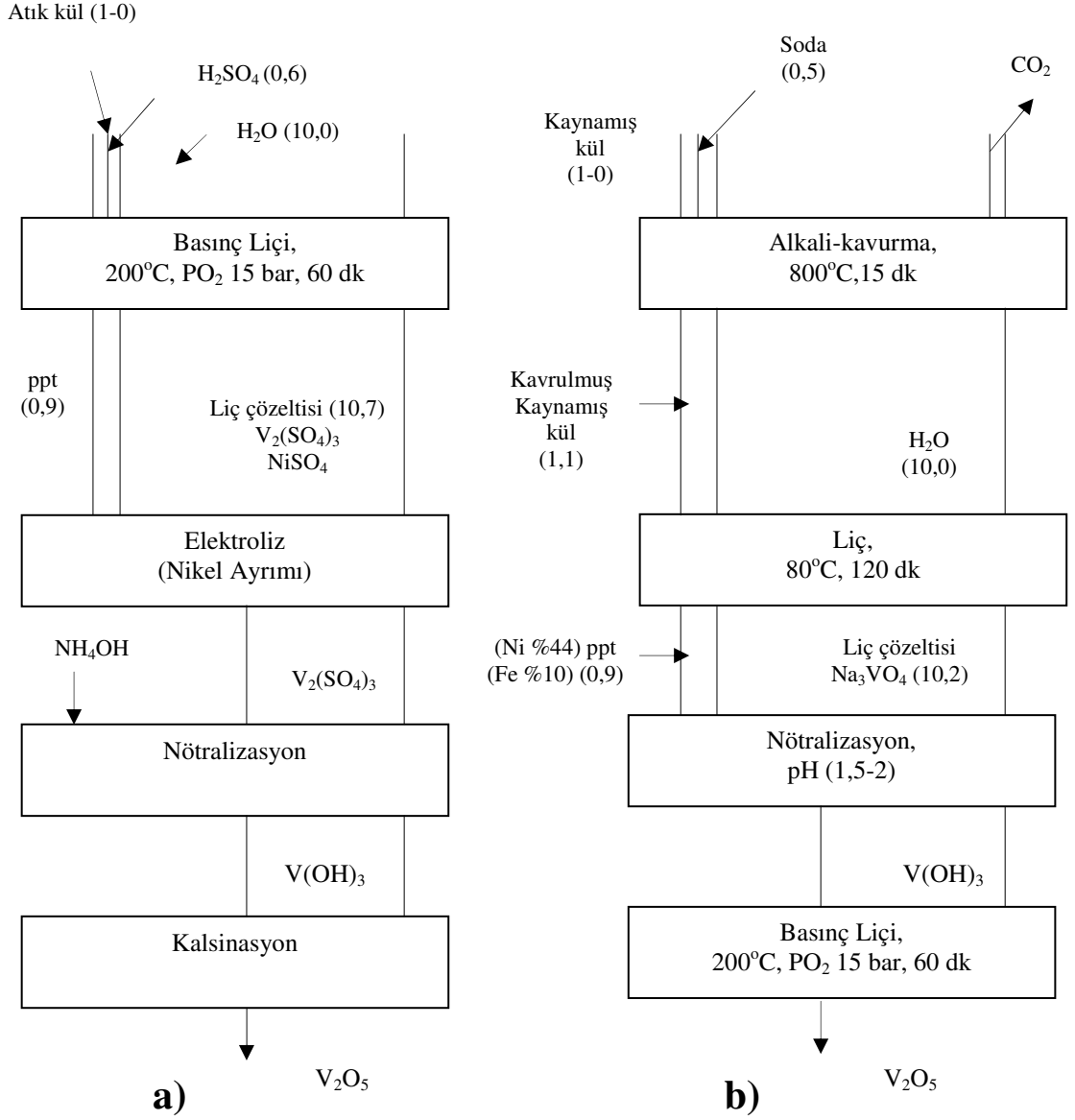
alkali liçinden sonra son etkileşim olarak selektif çökteltme süreci terci edilmiştir. Şekil 2.15’de sürecin bütünleşmiş akım şeması görölmektedir.



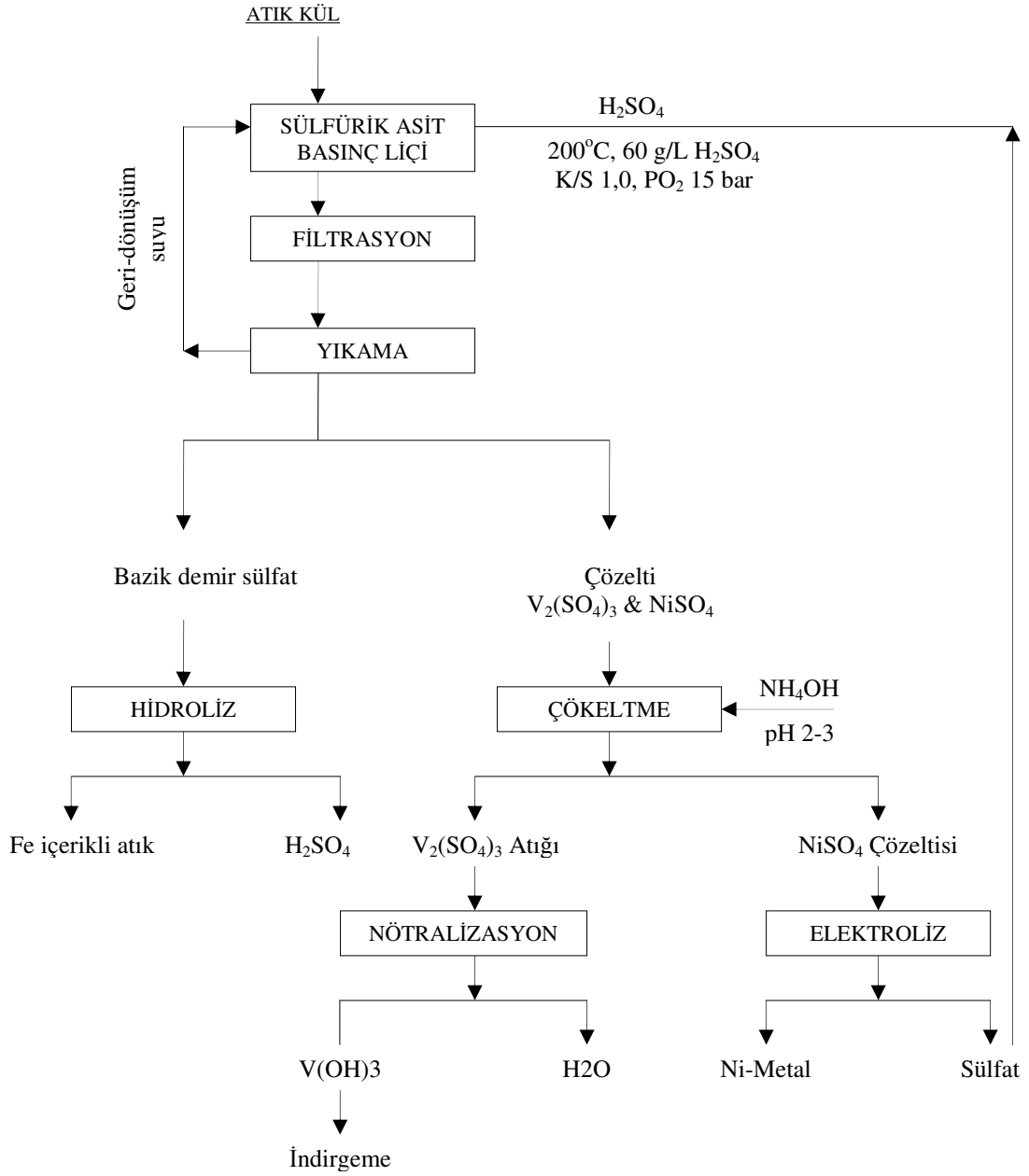
Şekil 2.15. Asit liçi, alkali liç ve çözeltiden metal kazanımı süreçlerini içeren iki aşamalı sürecin bütünleşmiş akım şeması. (Navarro vd., 2007).

2.3.2. Atık külden kazanım

Amer (2002) Mısır’da atık kül numunesi üzerinde yaptığı çeşitli deneyler sonucunda basınç liçinin geleneksel piro-hidrometalurjik yöntemlere alternatif olabileceğini ortaya çıkarmıştır. Deneylerini Şekil 2.16’da malzeme denge diyagramları görölen piro-hidrometalurjik deneyler ve basınç liçi deneyleri olarak 2 aşamada yürütmüştür. 1. aşama 800°C kavurma, H₂O liçi (80°C, 120dk), nötralizasyon ve kalsinasyon aşamalarını, 2. aşama ise basınç liçi (60 g/L H₂SO₄, 200°C, katı/sıvı 1.0, PO₂ 15 bar, 60 dk), nikelin elektrotillik ayrımı, nötralizasyon ve kalsinasyon aşamalarını içermektedir. Sülfürik asit ile yürütölen basınç liçi sürecinin akım şeması Şekil 2.17’de görölmektedir. Deneyler sonucunda optimum basınç liçi koşulları 200°C sıcaklık, 15 bar kısmi oksijen basıncı, 60 g/L sülfürik asit konsantrasyonu ve 15 dk liç süresi olarak belirlenmiş ve basınç liçinin ekonomik ve selektif kazanım açısından piro-hidrometalurjik yöntemle alternatif bir süreç olduğu belirlenmiştir.



Şekil 2.16. a) Atık külün sülfürik asitli basınç liçi süreci ve b) Standart kavurma-liç sürecinin malzeme dengesini gösteren akım şeması (Amer, 2002).



Şekil 2.17. Mısır atık külünden vanadyum ve nikel kazanımı için geliştirilmiş, sülfürik asit basınç liçi sürecinin akım şeması (Amer, 2002).

2.3.3. Kullanılmış Katalizör Atıklarından Kazanım

Ivascan ve Roman (1975) bir kullanılmış katalizörden sülfürik asit liçi ile nikelin kazanımı hakkında yaptıkları çalışmalarda NiSO_4 yapısında %99 nikel kazanımı elde edilmiştir.

Chaudhary ve arkadaşları (1993) tarafından, 80°C 'de %28,8 HCl ile yürütülen deneyler sonucunda %17,7 nikel içeren bir kullanılmış katalizör atığından, nikel oksit yapısında %73 maksimum nikel kazanımı elde edilmiştir.

İki farklı çeşit öğütülmemiş ve düşük sıcaklıkta kalsine edilmiş ($\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ve $\text{Mo-Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) HDS katalizörü numunesinden Ni, Mo ve Co metallerinin seçimli olarak kazanımı amacıyla iki aşamalı bir alkali-asit süreci ortaya atılmıştır (Angelidis vd., 1995). Araştırma süresince reaksiyon zamanı, liç reaktifleri konsantrasyonu ve reaksiyon sıcaklığı gibi sürecin kinetiğini belirlemeye yönelik çeşitli parametreler araştırılmıştır. Sonuç olarak sodyum hidroksit ve sülfürik asit gibi düşük maliyetli ve kolay elde edilebilen reaktiflerin kullanımı ile ayrı çözeltilerde %97 Mo ve %90-93 Ni ya da Co kazanımları elde edilmiştir.

Nikel kazanımını geliştirmek amacıyla klorin gazı yöntemi geliştirilmiştir ancak henüz kabul edilmiş bir uygulaması mevcut değildir. Klorin liçi haricinde kullanılmış katalizör atıklarından nikelin kazanımı için alternatif geliştirme amaçlı, çeşitli, farklı liç süreçleri ortaya atılmıştır (Furimsky, 1996).

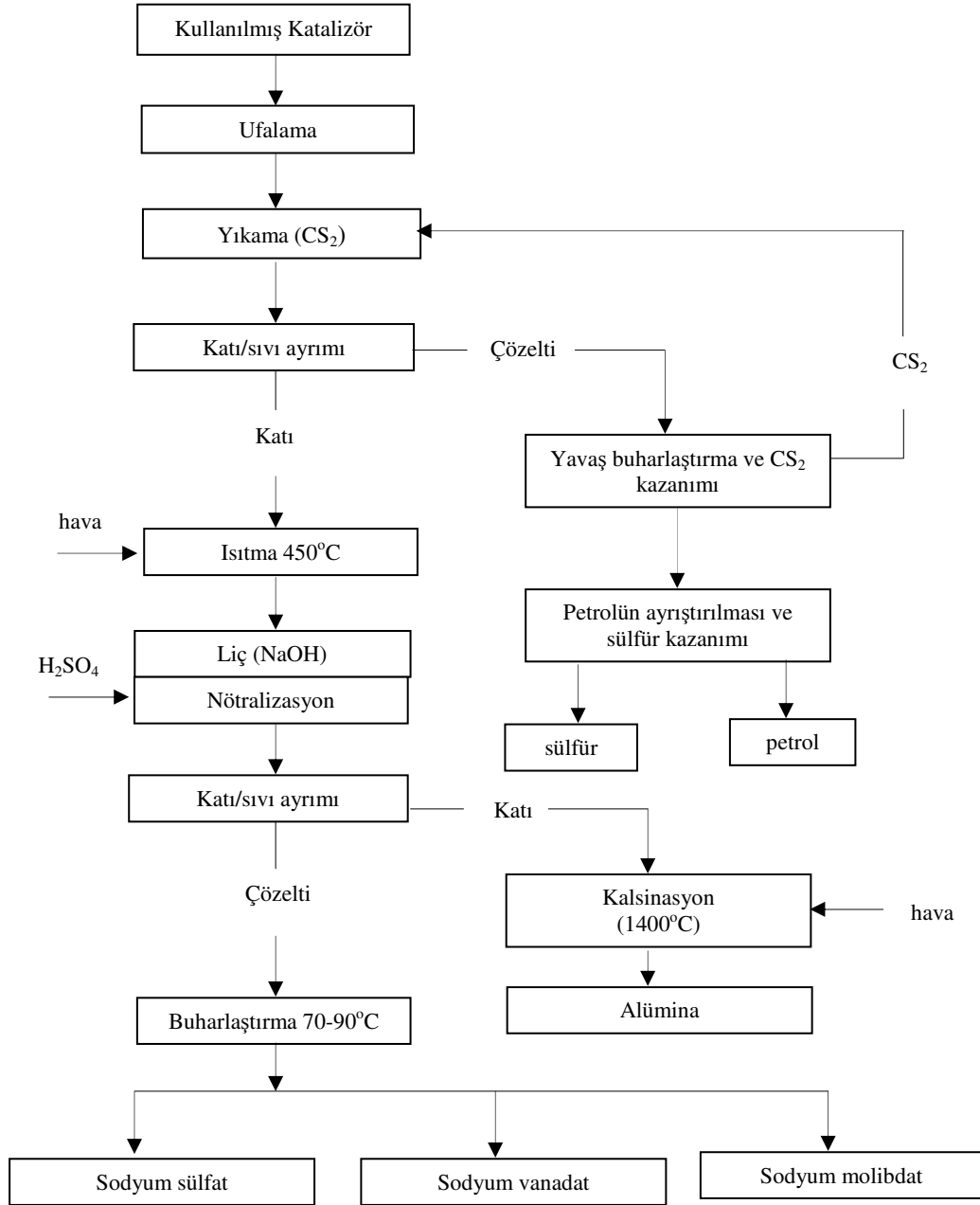
Villarreal ve arkadaşları (1999) kullanılmış PEMEX petrol katalizöründen katalizörün öncelikle CS_2 ya da organik çözücüler ile ön-zenginleştirmeye tabii tutulması ardından sulu NH_3 ve NaOH çözeltilerinin kullanıldığı liç süreci ile sodyum vanadat ve molibdat yapısında vanadyum ve molibden kazanımını içeren iki aşamalı bir süreç geliştirmişlerdir. NH_3 ve NaOH çözeltilerinin farklı konsantrasyonları ve süreç koşulları araştırılmıştır. Reaktiflerin kullanımı ile daha sonra yeniden kullanılabilen bileşikler şeklinde %88'den %99'a varan vanadyum ve molibden kazanımları elde edilmiştir. Bu metaller PEMEX için ekonomik olarak

avantajı olan kabul edilmiş farklı teknikler ile selektif olarak kazanılabilmektedir. X-Ray difraksiyonu sonuçlarına göre katalizör: %39,62 Al_2O_3 , %27,28 V_2O_5 , %3,17 NiO , %1,92 MoO_3 , %3,27 C , %6,55 SO_3 , %0,48 SiO_2 , %0,08 Fe_2O_3 , %0,07 MgO , %0,75 Na_2O , %0,36 K_2O , %0,13 P_2O_5 ve %0,01 TiO_2 içermektedir. Öncelikle katalizör etanol, benzen, ve CS_2 gibi farklı çözücüler ile yıkanmadan önce petrol içerikli malzeme katmanı ile kaplanmaktadır. Çözücü, katalizör içerisinde akümüle olmuş önemli miktarlardaki sülfürün kazanılmasını sağlamaktadır. Süfurlü çözücü daha sonra tekrar kullanılmak üzere distile edilmektedir. Öğütülmüş katalizörün (her çözücünden 100 mL/10 gr katalizör) kapalı bir tank içerisinde, oda sıcaklığında, 12 saat boyunca karıştırma ile kimyasal reaksiyona girmesi ve ürünün oda sıcaklığında filtrasyonu ve kurutulması sağlanmıştır. Yıkanan katalizör daha sonra elektrikli fırında farklı sıcaklıklarda ısıtılarak CO_2 ve SO_2 gaz çıkışı sonucunda sülfür ve karbon içeriklerinden tamamen arındırılmıştır. Sıcaklık 100°C 'den 300°C 'ye 50°C 'lik aralıklarla yükseltilmiştir. Daha sonra ürün 350°C 'de 1 saat tutulmuş ve ardından 25°C /sa'lık artışlarla 450°C 'ye ısıtılmıştır ve 450°C 'de 24 saat bekletilmiştir. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra sarı-yeşil toz şeklindeki ürün liç sürecine alınmıştır. Liç sürecinde 4 farklı yöntem kullanılmıştır:

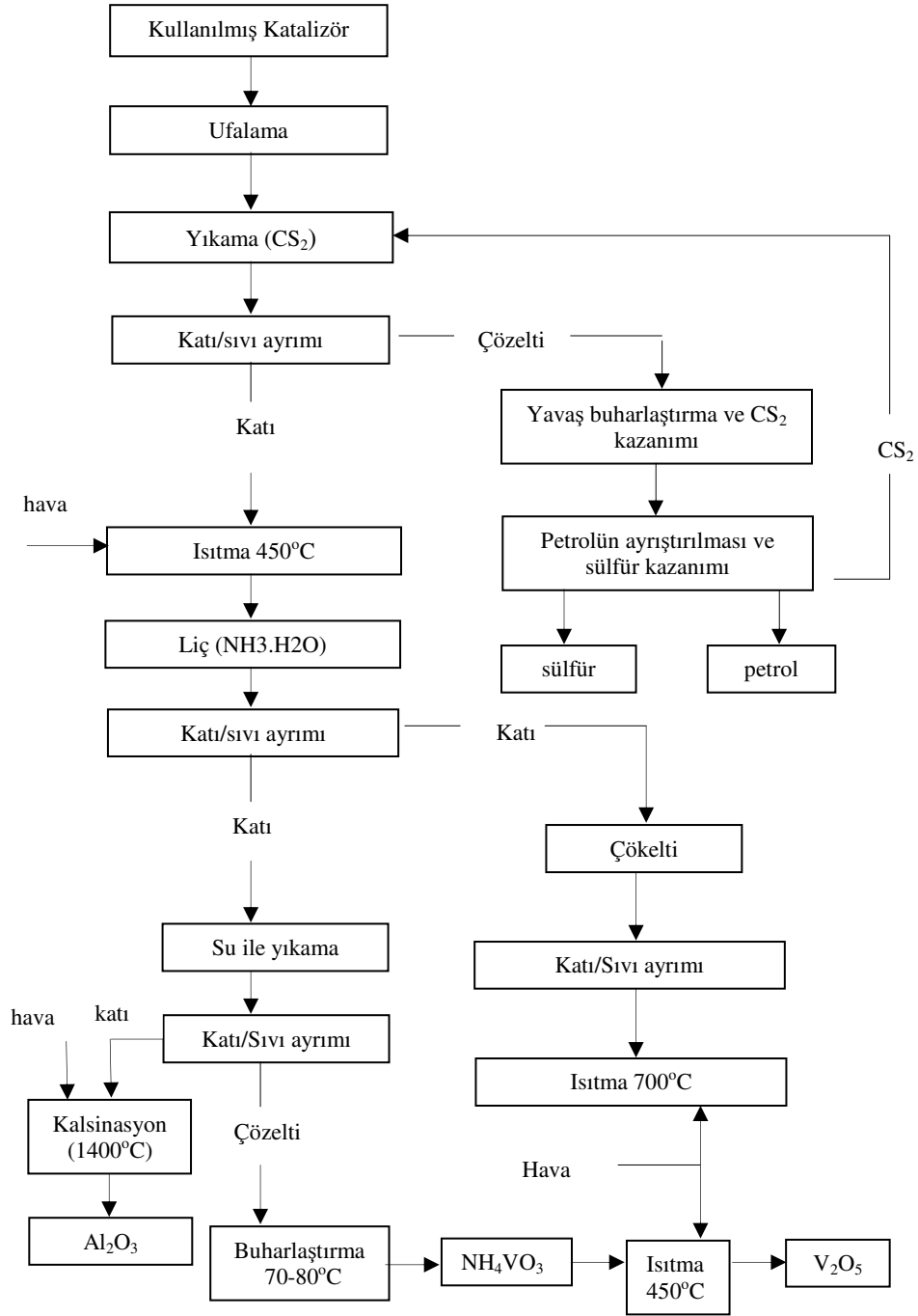
1. Stokiyometrik miktarda seyreltilmiş NaOH (%10) kullanılması
2. Basınç altında (23,8 atm); stokiyometrik miktarda seyreltilmiş NaOH kullanılması
3. Konsantre NaOH (%40) çözeltisinin kullanılması
4. Sulu çözeltide NH_3 (%28) kullanılması

NaOH ve NH_3 süreçlerini gösteren akım şemaları Şekil 2.18. ve 2.19'da görülmektedir. Deneyler sonucunda sulu NaOH (%10) etkili bir reaktif olduğu ve $\text{pH} \approx 8$ de uygulanması ile en iyi V ve Mo kazanımlarının elde edildiği belirlenmiştir. Ayrıca amonyağın sulu çözeltilerinin kullanılması vanadyumun kullanılmış katalizörden selektif olarak kazanılmasını sağlamıştır. Amaç molibden ve vanadyumun birlikte kazanılması ise NaOH çözeltisi tercih edilmelidir. NaOH çözeltisinin basınç altındaki optimizasyonu daha detaylı bir araştırma

gerektirmektedir. Farklı basınç, pH, sıcaklık ve zaman değerlerinde deneyler yapılmalıdır.



Şekil 2.18. Kullanılmış Katalizörden NaOH liçi ile sodyum sülfat, sodyum vanadat ve sodyum molibdat kazanımı akım şeması (Villarreal vd., 1999).

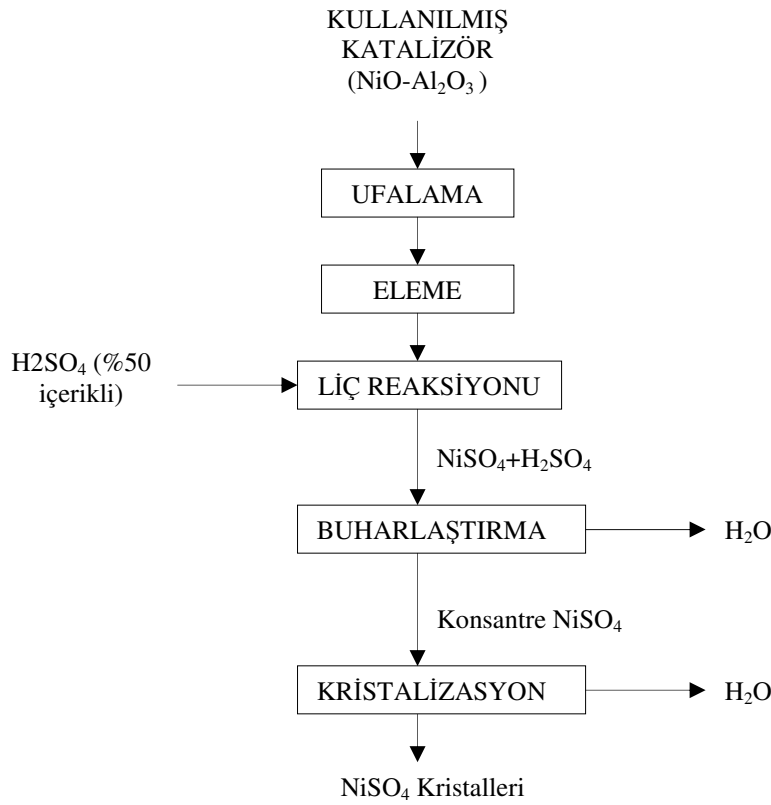


Şekil 2.19. Kullanılmış Katalizörden NH_3 liçi ile vanadyum pentoksit ve alüminat kazanım diyagramı (Villarreal vd., 1999).

Vanadyum içerikli sülfürik asit üretiminde kullanılan katalizörden doğrudan depolama ya da atık halinde doğaya bırakmadan kaçınılarak çok aşamalı bir endüstriyel süreç geliştirilmiştir (Lozano ve Juan, 2001). Süreç için liç sürecini etkileyen sülfürik asit konsantrasyonu, katı/sıvı oranı, karıştırma hızı ve sıcaklık gibi

çeşitli parametreler araştırılmış ve süreç difüzyon kontrollü olarak gerçekleştirilmiştir. Öncelikle tanelerin K_{80} boyutu 2-4 mm arasında liç reaksiyonlarına uygun olacak şekilde ufalanması sağlanmıştır. Optimum liç sıcaklığının belirlenmesi için 25°C - 65°C arasındaki sıcaklık aralığı esas alınmıştır. Sonuç olarak sülfürik asit katalizöründen vanadyum elde edebilmek için uygun sıcaklıkta H_2SO_4 kullanımı ile elde edilen aktivasyon enerjilerine göre difüzyon kontrolü sağlanmıştır. Başlangıçtaki kullanılmış katalizör kütesinden üç aşamalı ters akımlı süreç uygulaması ile %99 V kazanımı elde edilmiştir. Son atıklar test edilerek biyolojik değerler göz önünde bulundurularak atık sıvılarında genotoksik kimyasalların bulunmadığı tespit edilmiştir.

Al-Mansi ve Abdel Monem (2001) su buharının ($\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$) yeniden oluşumu için gerekli olan buhar geridönüşüm sürecinin ürünü olan kullanılmış katalizör ($\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$) numunesinden nikelin kazanımının mümkün olduğunu ortaya çıkarmıştır. Nikel kazanımında etkili olan parametreler asit konsantrasyonu, sıcaklık, öğütme süresi, K/S oranı, tanecik boyutu ve karıştırma hızı olarak belirlenmiştir. Nikel doğrudan kristalizasyon yöntemi ile sülfat tuzu şeklinde doğrudan kazanılmıştır. %50 sülfürik asit konsantrasyonunda, (ağırlıkça) 1:12 K/S oranında, -500µm tane boyutunda, 100°C 'de 800 dev/dak karıştırma hızında 5 saat sonucundaki dönüşüm %99 olarak gerçekleşmiştir. Sürecin akım şeması Şekil 2.20'de görülmektedir:



Şekil 2.20. Kullanılmış katalizör numunesinden (NiO/Al₂O₃) nikelin kazanım sürecini gösteren akım şeması (Al-Mansi ve Abdel Monem, 2001).

Khorfan vd. (2002) tarafından vanadyum pentoksitin kullanılmış sülfürik asit katalizör atıklarından kazanımını amaçlayan asit liçi, oksidasyon ve çöktürme süreçlerinden oluşan 3 aşamalı kazanım süreci ortaya çıkarılmıştır. Yüksek konsantrasyonlarda vanadyum kazanımı ve düşük asit tüketimi için K/S oranı yüksek tutulmuş, çöktürme sürecinde 1mol/L konsantrasyonunda sodyum karbonat çözeltisi kullanılmıştır. Deneyler sonucunda %70 V₂O₅ kazanımı elde edilmiştir.

Abdel-Aal ve Rashad (2004) kullanılmış nikel oksit katalizörünün sülfürik asit ile liçini kinetik olarak incelemiş ve nikel kazanım oranına kullanılmış katalizör tane boyutu, sülfürik asit konsantrasyonu ve reaksiyon sıcaklığı gibi çeşitli parametrelerin etkilerini araştırmışlardır. Sonuçlara göre -200+200 mesh tane boyutunda, 85°C reaksiyon sıcaklığında, 150 dakika reaksiyon süresince ve %50 sülfürik asit konsantrasyonu ile %94 Ni kazanımı elde edilmiştir. Katı/sıvı oranı 1:20g/ml olarak

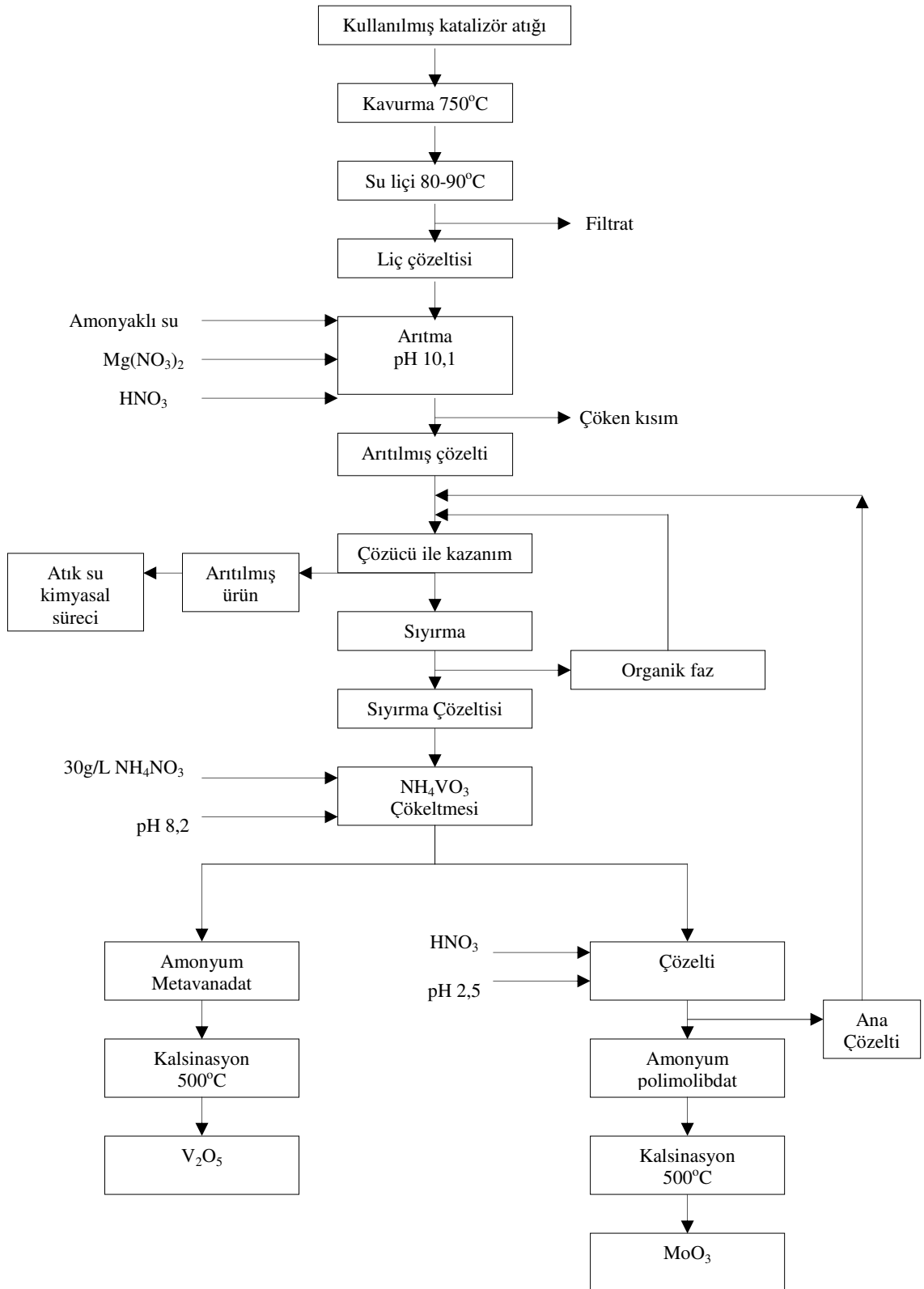
sabit tutulmuştur. Liç kinetiğine göre tanelerin yüzey alanında oluşan kimyasal tepkimenin reaksiyon süresince oran-kontrollü bir süreç olduğu anlaşılmıştır. Aktivasyon enerjisi yaklaşık 9,8 kcal/mol (yüzey kontrollü bir süreç için karakteristik bir özellik olan) olarak belirlenmiştir.

Petrol rafinerilerinde sülfürün uzaklaştırılması sürecinden elde edilen HDS katalizörlerinden nikelin kazanımı için bir amonyum sülfat $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$ liçi süreci önerilmiştir (Yoo vd., 2004). Bu çalışmada kullanılmış olan katalizörün yapısının alümina matrisine bağlı olan sülfid yapıda vanadyum ve nikelden oluştuğu belirlenmiştir. Kimyasal analizler sonucunda içeriğinde ağırlıkça %18,6 V, %1,36 Mo, %4,74 Ni, %0,88 Fe, %14,1 S, %5,0 C ve % 25,4 Al olduğu tespit edilmiştir. Deneyler 1,3-3,3 mol/dm³ lük $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ çözeltisi ve 298-368 K sıcaklık aralığı şeklinde uygun deney koşullarında ayarlanan karıştırmalı grup reaktörlerde yürütülmüştür. 90 dakika süren 368K’ de 2,6 mol/dm³ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ çözeltisi ile yürütülen liç deneyi sonucunda yaklaşık %94 nikel kazanımı elde edilmiştir. Nikel kazanımının açıklanmasında “Shrinking core” modeli kullanılmıştır. Bu modelin liç sistemlerinin kinetik olarak açıklanmasında kullanıldığı başka araştırmalar da mevcuttur Örneğin Vegliò ve arkadaşları (2001) mangan içerikli cevherler üzerinde yaptıkları araştırmaların açıklanmasında bu modeli kullanmışlardır. Lozano ve Juan (2001) katalizör numunesi ile yaptıkları sülfürik asit liçi ile vanadyum kazanımı çalışmalarının açıklanmasında, bu modeli kullanmışlardır. Nikel liçi kül tabakası difüzyonu nedeni ile engellenmiştir. Nikel liçinin aktivasyon enerjisi 16,2 kJ/mol olarak belirlenmiştir.

Mulak vd. (2005), sülfürik asit çözeltilerindeki nikel oksit katalizörünün $(\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3)$ kinetiği araştırılmıştır. Yapılan deneyler sırasında karıştırma hızı, sülfürik asit konsantrasyonu, sıcaklık, tane boyutu gibi çeşitli parametrelerin kazanıma etkisi araştırılmıştır. Çeşitli deneysel koşullar için elde edilen liç verilerinin kinetik analizleri sonucunda reaksiyonun $16,6 \pm 0,9 \text{ kJ/mol}$ ’lük aktivasyon enerjisi ile katalizör ağlarındaki difüzyon ile kontrol edilebildiği ortaya çıkarılmıştır. Ayrıca hız sabitinin başlangıç tane çapının karesi ile ters orantılı olduğu ve sıvı fazda reaksiyonun difüzyon ile kontrol edilmemesinden dolayı nikel kazanımı için

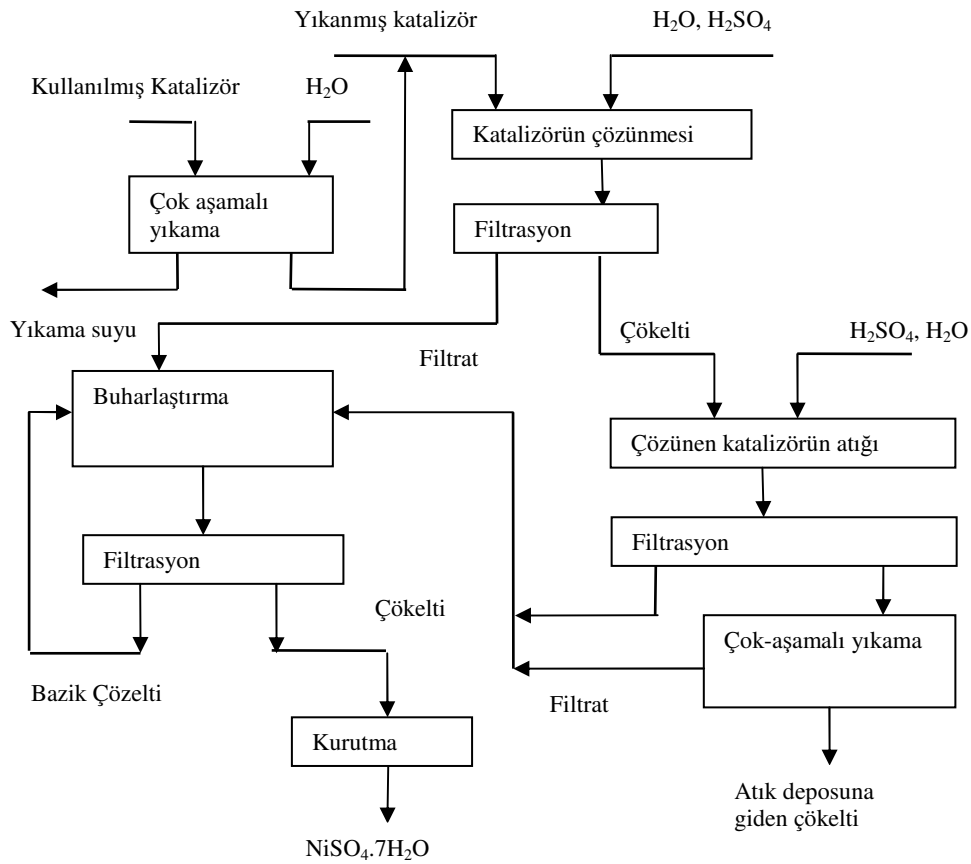
karıştırma hızının etkili bir parametre olmadığı ortaya çıkarılmıştır. Ayrıca 1-5 M sülfürik asit konsantrasyon değerleri ile yapılan liç deneyleri sonucunda bu aralıktaki sülfürik asit konsantrasyon farkının nikel kazanımına belirli bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir.

Chen vd. (2006); %2,05 Mo, %0,42 V, %65,6 Al₂O₃ ve %10,7 SiO₂ içeren kullanılmış bir katalizörün amonyaklı liç atığından molibden ve vanadyumun geri kazanılması için soda karbonat ile atığın kavrulması ve ardından kavrulan ürünün hidrometalurjik kimyasal süreçten geçirilmesini içeren alternatif bir süreç geliştirmişlerdir. Şekil 2.21’de sürecin aşamalarını gösteren akım şeması görülmektedir. Kavurma sürecinde yüklemenin 0,15 sodyum karbonat miktarı/ kullanılmış katalizör miktarı oranına uygun olarak yapılması ve 750°C’de 45 dk süren kavurma süreci sonrasında kavrulmuş kütlenin katı/sıvı oranı 2 alınarak 80-90°C’de 15 dakika süresine su liçine tabii tutulması sonrasında, %91,3 değerinin üzerinde molibden ve %90,1’den fazla vanadyum elde edilmiştir. Liç çözeltisinin arıtılmasından sonra molibdenin ve vanadyumun liç çözeltisinden kazanılması için hacimce %20 trialkilamin (N₂₃₅, Çin’de ticareti yapılmaktadır) ve sülfonatlı kerosende çözülmüş hacimce %10 ikincil oktil alkol (faz değiştirici) içeren kazanım çözeltisi kullanılmıştır. Sıyırma kimyasalı olarak ağırlıkça %10 amonyaklı su kullanılmıştır. Sıyırma çözeltisine 30 g/L NH₄NO₃ ilave edilmesi ve pH’ın 7-8,5 aralığına ayarlanması ile %99’dan fazla miktarda vanadyumun amonyum metavanadat olarak kristallendiği gözlenmiştir. Amonyum metavanadat ve 500-550°C’de kalsine edilmiş ve yaklaşık olarak %98,06 saflıkta V₂O₅ elde edilmiştir. Proses süresince %87,1 vanadyum kazanımı elde edilmiştir.



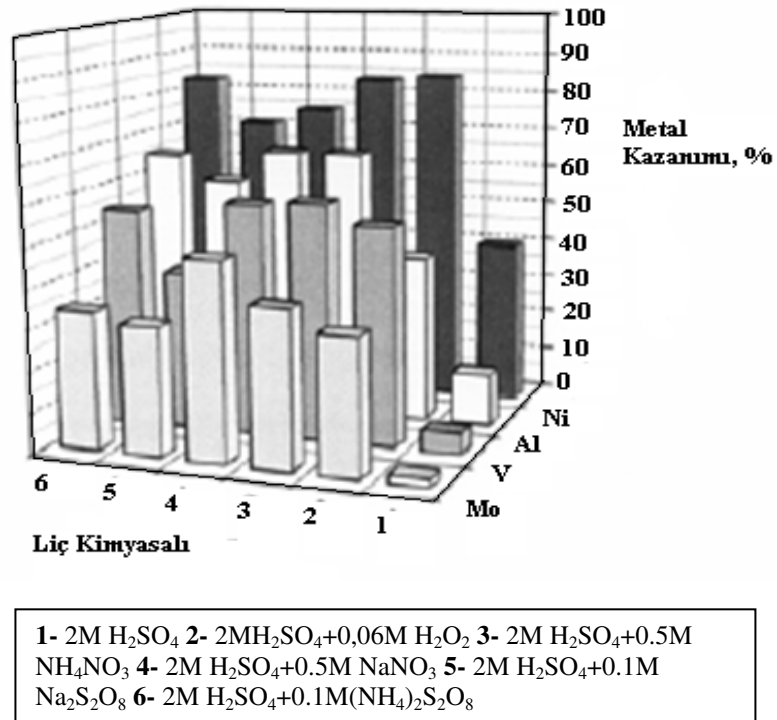
Şekil 2.21. Kullanılmış katalizörün amonyak liçi atıklarından Mo ve V kazanım sürecini gösteren akım şeması (Chen vd., 2006)

Matkovic vd. (2006) nikelin çevresel etkileşimini azaltacak şekilde kullanılmış nikel katalizör atığından nikel sülfat kazanımını amaçlayan farklı bir kazanım süreci öne sürmüşlerdir. Şekil 2.22’de sürecin akım şeması görülmektedir. İçerik olarak %42,3 Ni, %0,0024 Zn, %0,0428 Fe, % 0,0292 Cu, %0, 790 Ca, %0, 325 Al ve %44,7 çözünmeyen atıklardan oluşan katalizör numunesi öncelikle TDA atığından ayrılması için yıkama işlemine tabii tutulmuş daha sonra başlangıç konsantrasyonu 225 g/L olan iki aşamalı sülfürik asitle çözündürme bölümüne alınmıştır. Çözündürme ve filtrasyondan sonra numune $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ’ün kristallenmesi gerçekleşene kadar buharlaştırılmıştır. Sonuç olarak üretilen nikel sülfatın ticari içeriği %21,0-22,0 Ni, %0,005 Fe, %0,5 Co, %0,006 Zn, %0,002 Pb, %0,002 Cu, % 0,005 Cd ve %0,001 As olarak ölçülmüş ve bu değerlerin çevre için belirli bir zarar teşkil etmediği tespit edilmiştir. Ayrıca optimum liç parametreleri liç sıcaklığı 70-80°C ve liç süresi 3-5 saat olacak şekilde belirlenmiştir.

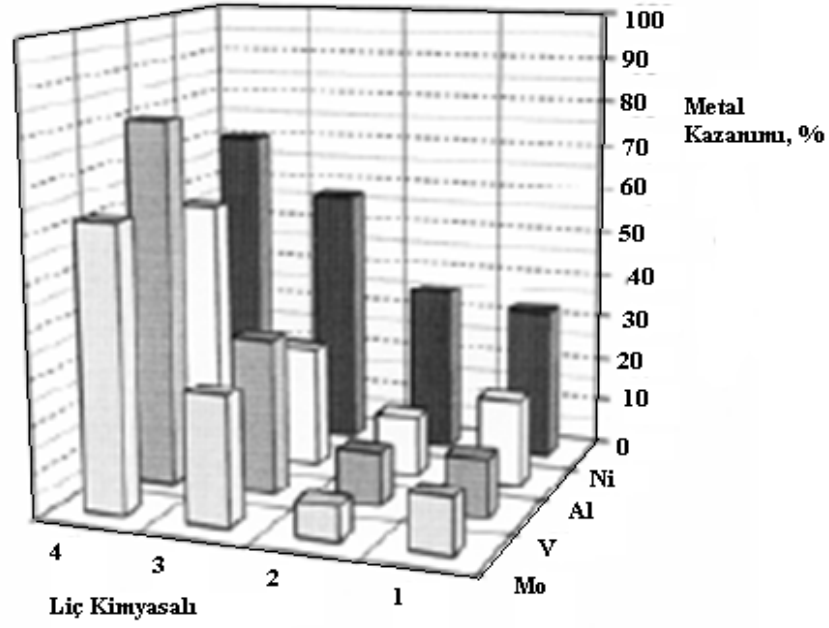


Şekil 2.22. Kullanılmış nikel katalizörü numunesinin kazanım süreci akım şeması (Matkovic vd., 2006).

Mulak ve arkadaşları (2006) içeriğinde bulunan sülfürün uzaklaştırılması için bir endüstriyel HDS katalizörü (Ni, Mo/ γ -Al₂O₃) üzerinde yaptıkları liç deneylerinde hidrojen peroksit ilavesi ile oksalik asitin Ni, Mo, V ve Al kazanımına olan etkileşimini araştırmışlardır. Katalizörün içeriği fiziksel ve kimyasal olarak uygulanan çeşitli analitik metotlarla belirlenmiştir (XRD, elektron mikroskobu analizi, elektron mikroprob analizi ve çeşitli kimyasal analizler). Kimyasal analizler sonucunda katalizör numunesinin %5,08 Mo, %5,26 Ni, %5,36 V ve %24,57 Al ve elektron mikroprob analizine göre %22,56 sülfür içerikli olduğu tespit edilmiştir. Deneyler süresince oksalik asit ve hidrojen peroksit konsantrasyonu ve karıştırma hızı gibi çeşitli parametrelerin metal liçi kazanımına etkileri araştırılmıştır. Uygun oksitleyici reaktifin bulunması için öncelikle H₂O₂, NaNO₃, NH₄NO₃ ve (NH₄)₂S₂O₈ gibi çeşitli kimyasallar sülfürik asit ve oksalik asite ilave ederek metal kazanımına etkileri araştırılmıştır. Bu deneyde liç sıcaklığı 70°C ve karıştırma hızı 600min⁻¹ olarak sabitlenmiştir.



Şekil 2.23. Sülfürik asit çözeltisine çeşitli oksitleyici reaktiflerin ilavesinin metal kazanımına olan etkisi (Mulak vd.,, 2006).



1- 0.5M H₂C₂O₄ 2- 0.5M H₂C₂O₄+0.5M NH₄NO₃ 3- 2M H₂SO₄+0.1M (NH₄)₂S₂O₈ 4- 0.4M H₂C₂O₄+0.66M H₂O₂

Şekil 2.24. Oksalik asit çözeltisine çeşitli oksitleyici reaktiflerin ilavesinin metal kazanımına olan etkisi (Mulak vd., 2006).

Üç saatlik liç işlemi sonrasında çeşitli kimyasalların kazanıma olan etkileri Şekil 2.23 ve 2.24’de olduğu gibi belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre oksalik aside ilave edilen 3M’a kadar H₂O₂ konsantrasyonları metal liçini önemli ölçüde hızlandırmıştır ancak daha sonraki ilavelerde kazanım hızında sabitleşme gözlenmiştir. 4 saat süren liç süreci sonucunda katalizörden elde edilen en yüksek metal kazanımları (3M H₂O₂ ilavesi ile 50°C’lik 0,5 M H₂C₂O₄ çözeltisinde) %90 Mo, %94 V, %65 Ni ve %33 Al olmuştur.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal ve Karakteristik Özellikleri

İtalya'nın Università Degli Studi Dell'Aquila biyo-hidrometalurji laboratuvarlarında yürütülen deneylerde iki farklı endüstriyel numune kullanılmıştır: Atık kül (boiler ash), ve kullanılmış sülfürik asit katalizör atığı (spent sulphuric acid catalyst). Her iki numune de, İtalya'nın Macerata bölgesinde kurulmuş olan ORIM S.p.A.'den temin edilmiştir. ORIM S.p.A. İtalya'da 22/97 numaralı kararname uyarınca enerji ve malzeme temini amacıyla atık malzemeleri ilk elde depolayan ve uygun kuruluşlara dağıtım işlemlerini yürüten bir kuruluştur. Katalizatör atığı, sülfürik asit üretimi yapan İtalya'nın Toscana bölgesinde kurulmuş Scarlino tesislerinin atık bölümünden elde edilmiştir. Atık kül numunesi ise İtalya'da bulunan bir petrol rafinerisinin petrol atıkları tesisinin gazifikasyon bölümünden elde edilmiştir. Numunelerin kimyasal içeriklerinin belirlenmesinde çeşitli analitik yöntemler kullanılmıştır.



Şekil 3.1. Deneylerde kullanılan atık kül numunesinin görünümü



Şekil 3.2. Deneylerde kullanılan kullanılmış katalizör numunesinin görünümü

Öncelikle numuneler belirlenen ağırlıklarda tartılarak 105°C’de 24 saat süreyle kurutulmuş ve ağırlıkça nem kayıpları belirlenmiştir. Daha sonra numuneler, liç işlemleri öncesinde öğütme ve eleme işlemlerine tabii tutulmuşlardır.

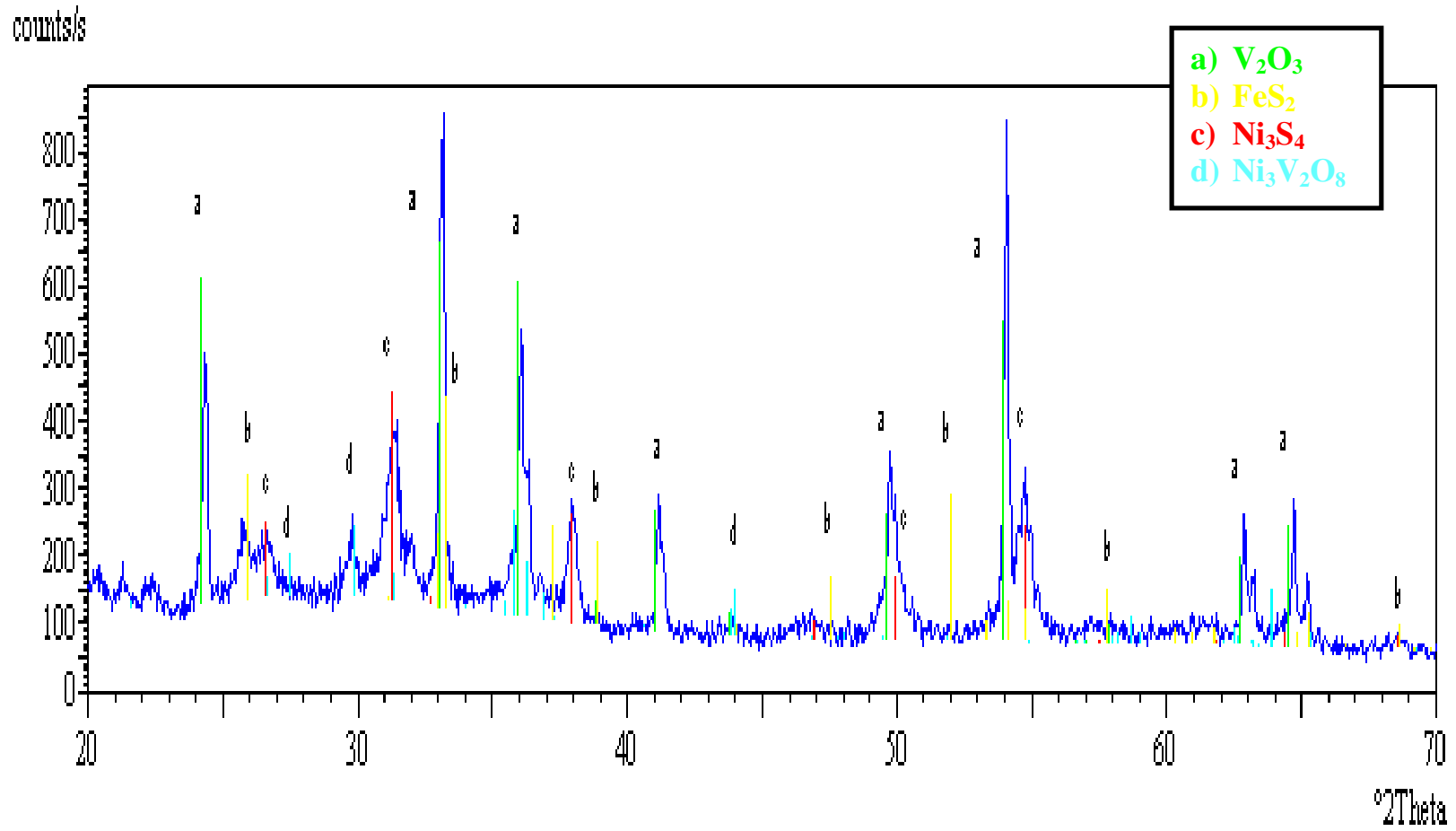
Numunelerin vanadyum, nikel ve demir içeriklerinin belirlenebilmesi için 3:1 oranında HNO₃ ve HCl içeren kral suyu (aqua regia) (10ml) ile çözündürme işlemi uygulanmış ve çözeltiler Varian SpektAA 200 marka AAS cihazı ile analiz edilmiştir (Çizelge 3.1).

Çizelge 3.1. Numunelerin kimyasal içerikleri

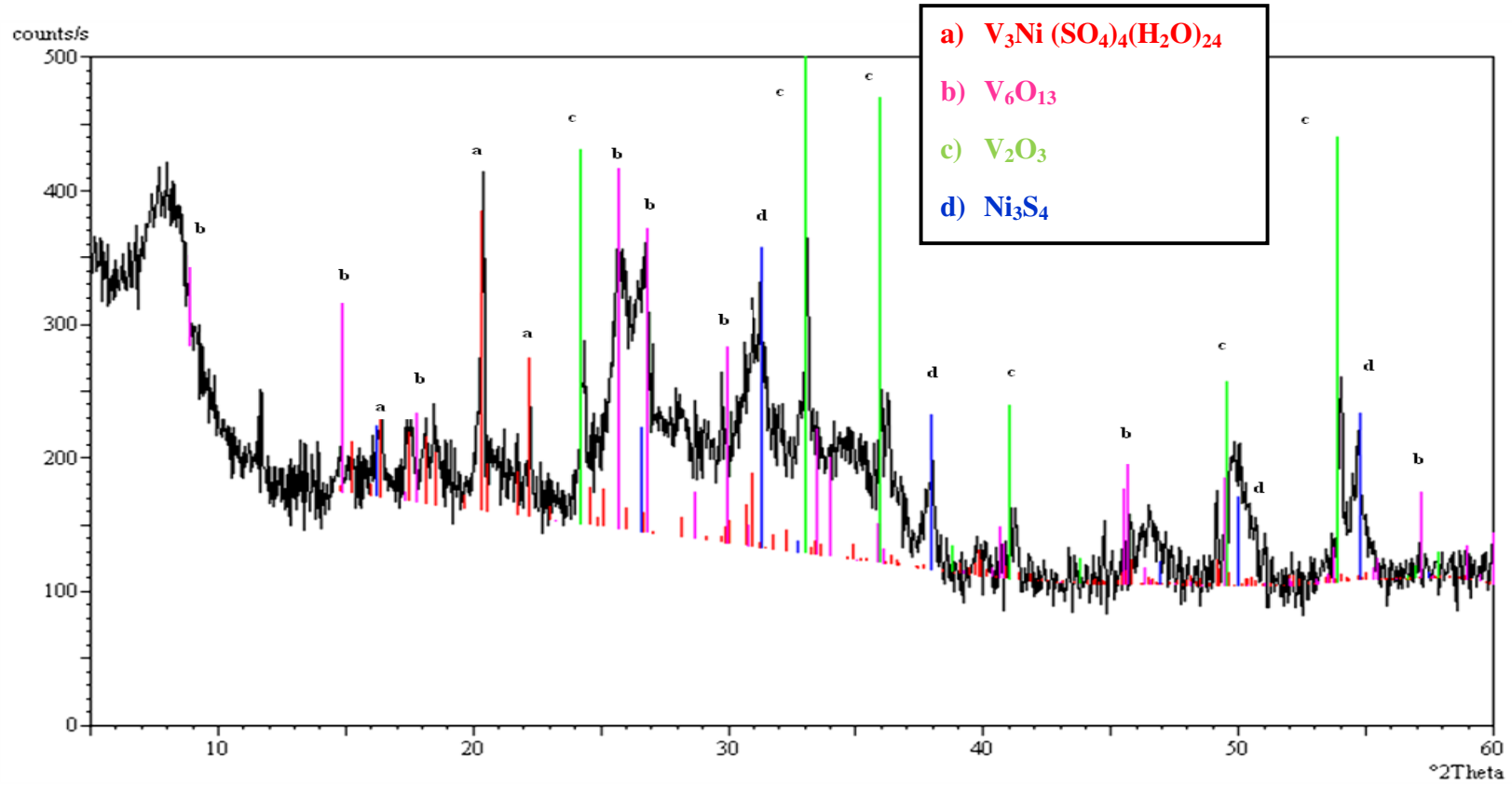
	%V	%Ni	%Fe
Katalizör numunesi	3.5	0.63	7.9
Atık kül numunesi	25	13	14.6

Numuneler üzerinde XRD analizleri yapılmıştır (Şekil 3.3. ve Şekil 3.4.). Bu sonuçlara göre katalizör numunesinin içeriğindeki en önemli faz V₂O₃ ve V₆O₁₃ olup, numune içerisinde ayrıca V₃Ni(SO₄)₄(H₂O)₂₄ ve Ni₃S₄ bileşiklerinin varlıkları da

tespit edilmiştir. Atık kül numunesinde ise en önemli faz V_2O_3 olup numune içerisinde Ni_3S_4 , $Ni_3V_2O_8$ ve FeS_2 bileşiklerinin varlıkları da tespit edilmiştir.



Şekil 3.3. Atık kül numunesinin içeriğinin belirlenebilmesi için uygulanan XRD sonucu



Şekil 3.4. Kullanılmış katalizör numunesinin içeriğinin belirlenebilmesi için uygulanan XRD sonucu

3.2. Yöntemler

Deneysel çalışmalarda kimyasal çözünürlük farkına göre zenginleştirme (liç) yöntemi seçilmiştir. Bu liç deneylerinin amacı FeV ve NiO'nun atık kül ve kullanılmış katalizör numunesinden kazanılması için ekonomik bir süreç geliştirmek ve metallerin kazanımına etki eden faktörlerin belirlenmesidir.

Katalizör numunesi ve atık kül numunesi üzerinde yürütülen deneysel çalışmalar iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Numunelere öncelikle kavurma, sonrasında asit liçi (H_2SO_4) ve alkali liç (NaOH) uygulanmış ve her bir faktörün metal kazanımına etkisi araştırılmıştır. H_2O_2 'nin oksitleyici olarak kavurmaya alternatif olarak kullanılabileceği düşünüldüğünden, hem asidik hem de bazik liç testlerinde H_2O_2 'nin etkisi araştırılmıştır.

Asit liç deneylerinde iki aşamalı deneysel tasarım yöntemi uygulanmış, birinci aşamada fraksiyonel faktöriyel tasarım, ikinci aşamada ise tam faktöriyel tasarım uygulanmıştır. Bazik liç deneyleri ise tek aşamada gerçekleştirilmiştir.

Deneysel koşulların etkilerinin belirlenebilmesi için Yates işaretleme yöntemi kullanılmıştır (Montgomery, 1991). Öncelikle faktörlerin metal kazanımına olan etkilerinin varyans analizleri ile belirlenebilmesi için Yates işaretleme yöntemi kullanımı ve literatür araştırması sonrasında belirlenen faktör aralıklarına göre her deneysel aşama için bir deney tasarımı hazırlanmıştır. Daha sonra numuneler kavurma ve liç aşaması için $105^{\circ}C$ de 24 saat kurutularak, değirmende öğütülmüştür. Numuneler kurutulmadan önce ve sonra tartılarak böylece her numune türünün içerdiği nem miktarı belirlenmiştir. Ayrıca numunelerin bir kısmı XRD analizleri ve kimyasal analizler için ayrılmış ve bu analizler sonucunda numunelerin kimyasal içerikleri ve karakterizasyonları belirlenmiştir.

3.2.1. Analizler

3.2.1.1. Çözündürme ve Analiz

İlk aşamada hacimce $\text{HNO}_3:\text{HCl}=3:1$ olacak şekilde 10 ml HCl ile 30 ml HNO_3 karıştırılarak ters kral suyu (aqua regia) çözeltisi hazırlandı. Daha sonra numuneler ağırlıkları yaklaşık 0,15 g olacak şekilde tartıldı ve çözelti ile numuneler 100 ml'lik erlenler içine aktarılarak, 100°C de ısıtılmaya bırakıldı. Kaynama esnasında kırmızı gaz (NO_2) çıkışı gözlemlendi ve NO_2 gazının çözeltiyi terk etmesinden sonra deney sonlandırıldı. Deneyler sırasında erlende çökelti gözlemlendiğinde 3 ml HF asit ilave edildi. Daha sonra çözeltiyi çökeltiden ayırmak için filtrasyon (hortum, filtre ve nüçe erleni) işlemi yapıldı. Filtrasyon bittikten sonra erlen içerisindeki sıvı 50 ml'lik balon jojeye aktarıldı. Erlen, saf su ile iyice yıkanarak balon jojeye ilave edildi. Balon joje çizgisine kadar saf su ile doldurulduktan sonra homojen hale gelmesi için karıştırıldı ve sonra çözelti, sıvı numune muhafaza kabına aktarıldı ve ağzı kapatılarak AAS ölçümüne hazır hale getirildi. Numunelerde Varian SpektrAA 200 marka AAS ile ayrı ayrı Ni, V, Fe ölçümleri yapıldı.

3.2.1.2. X-Işınları Kırınımı (XRD) Analizi

XRD analizi, mikroskopta optik özellikleri ile tanımlanamayacak kadar küçük olan minerallerin tanımlanabilmeleri için uygulanmaktadır. XRD analizi yapılacak olan numunenin mümkün mertebe öğütülerek toz haline getirilmiş olması gerekmektedir ancak her ne kadar öğütülerek toz haline getirilmiş olsa da toz haline getirilmemiş parçasının da analizler esnasında incelenmesi gerekmektedir. Bu nedenle numuneler kurutulduktan sonra öğütülerek toz boyutuna getirilmiş ($-1\ \mu\text{m}$) ve numuneler yaklaşık 2-4 g olacak şekilde tartılarak katı numune tüplerine aktarılmış, cihazın kullanımına hazır hale getirilmiştir. XRD cihazı ile numune monokromatik X-ışınlarına maruz bırakılarak, ışın radyasyonları kaydedildi ve bunlar otomatik olarak grafiğe aktarıldı. Analiz sonuçları Şekil 3.3. ve Şekil 3.4.'de verilmiştir.

3.2.2. Nem Kaybı, Uçucu Madde Miktarı Analizleri ve Kavurma

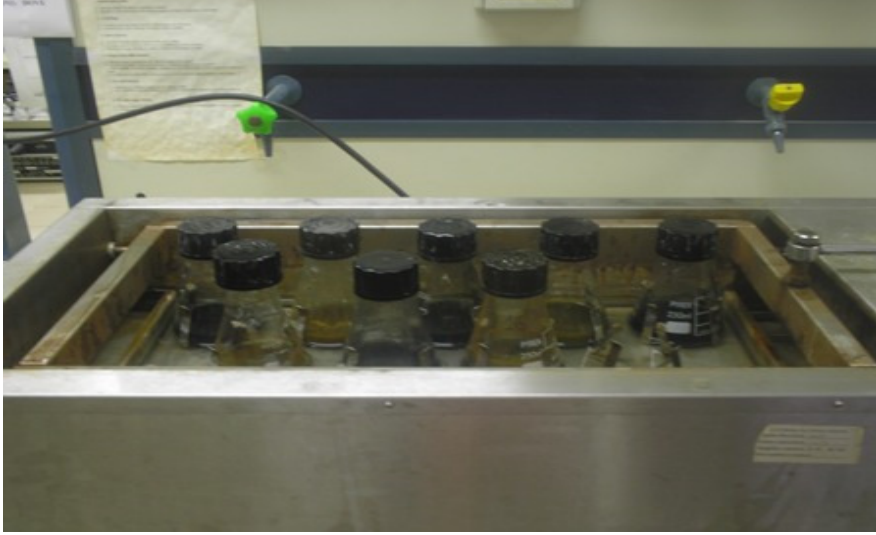
Nem kaybının belirlenmesi; numunenin nem içeriğinin bilinmesi açısından, uçucu madde miktarının belirlenmesi ise; kavurma sıcaklığının etkisinin daha iyi anlaşılması ve hem deneysel hem de endüstriyel çapta malzeme için ekipman seçiminde gerekli olan bir deneysel aşamalardır. Nem kaybının belirlenebilmesi için öncelikle numuneler krozelere aktarılmış ve ağırlıkları tartılarak belirlenmiştir. Daha sonra Termostabil K3 marka etüv içerisine yerleştirilerek, 105°C’de 24 saat süresince kurutulmaya bırakılmıştır. Numuneler 24 saat sonrasında etüvden alınarak tekrar tartılmış ve böylece her bir numune türünün içerdiği nem miktarı belirlenmiştir.

Kavurmanın yapılması ile çözünmeyen sülfür içerikli metaller oksitli yapılara dönüşerek liç çözeltisi içinde kolayca çözünür hale gelmektedir. Bu aşamada numuneler sıcaklığın homojen olarak dağılması için granülometrik boyuta öğütüldükten sonra deney tasarımında belirlenen sıcaklıklara ulaşmaya kadar 4 saat boyunca kavurma işlemine tabi tutulmuştur. Her süreç öncesinde numunelerin ağırlıkları Mettler PE 600 marka elektronik tartı ile tartılarak ısıya dayanıklı krozelere aktarıldı ve kavurma işlemi için Gefran 400 marka elektronik fırına yerleştirildi. Kavurma sonrasında krozeler tekrar tartıldı ve boş kroze daraları düşürülerek uçucu madde içerik kayıpları belirlendi. Burada numunelerin uçucu madde miktarlarının belirlenmesi kavurma sürecinin etkisinin belirlenebilmesi ve sinterleşme reaksiyonlarının oluşumunun tespit edilebilmesi için gerekli görülmüştür.

3.2.3 Liç Deneyleri

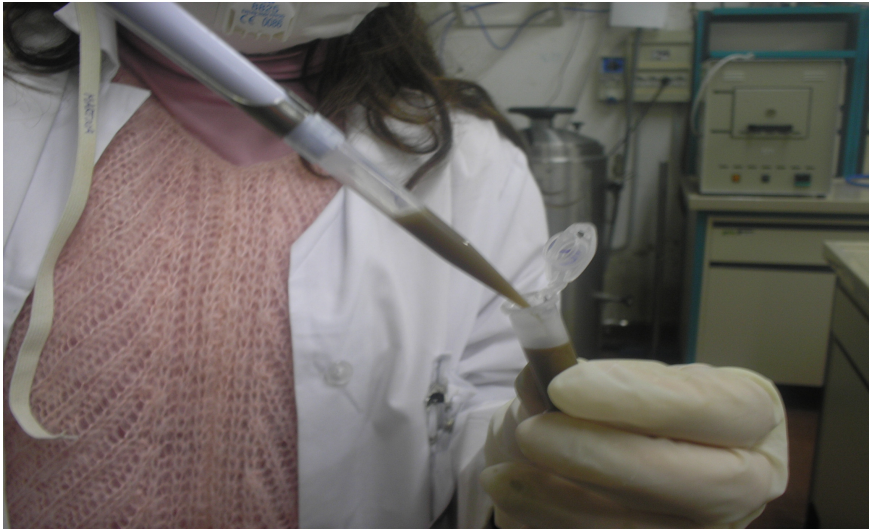
Öncelikle deneysel tasarım doğrultusunda belirlenen konsantrasyon değerlerinde (1, 2, 4, 0.3, 0.45, 0.6, 3, 4, 5M) H_2SO_4 ve (0.5, 1.5, 2.5, 2, 3, 4M) NaOH çözeltileri hazırlanmış, daha sonra yine deney tasarımı doğrultusunda belirlenen pulp konsantrasyonlarına göre (%5, %10, %20) numuneler belirli miktarlarda tartılarak Pyrex marka 250 ml’lik kapaklı erlenler içine aktarılmıştır. Gaz çıkışı ve buharlaşma kaybını kontrol altında tutabilmek için kapaklı erlenler kullanılmıştır. Erlenlerin içine 100 ml’lik çözeltiler ve ardından deney tasarımına göre belirlenen

miktarlarda (0, 10 g/L) H_2O_2 pipet ile ölçülerek aktarılmıştır. Daha sonra erlenler önceden uygun sıcaklığa getirilmiş olan Şekil 3.5’de görülen ISCD BSD/D Dubnoff karıştırma su banyosu içine yerleştirilmiş ve liç deneyleri başlatılmıştır.



Şekil 3.5. ISCD BSD/D Dubnoff karıştırma su banyosu içine yerleştirilmiş erlenler

Karıştırma hızı bütün liç süreçlerinde sabit değerde tutulmuştur (200 dev/dak). Liç deneyleri 6 saatlik bir süreç sonucunda tamamlanmıştır.



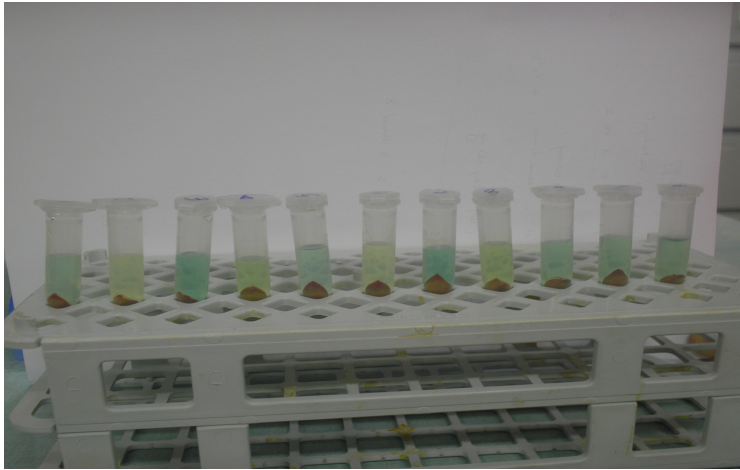
Şekil 3.6. Santrifüj için numune alımı

- Deney süresince belirlenen zaman aralıklarında (0,5 saat, 1saat, 2saat, 4saat, 6saat) erlenlerden 2 ml’lik numuneler alınarak katı sıvı ayrımı için OLE DITCH marka 157 MP mikrosantrifüj cihazına yerleştirilmiştir.



Şekil 3.7. Santrifüj cihazına yerleştirilen numuneler

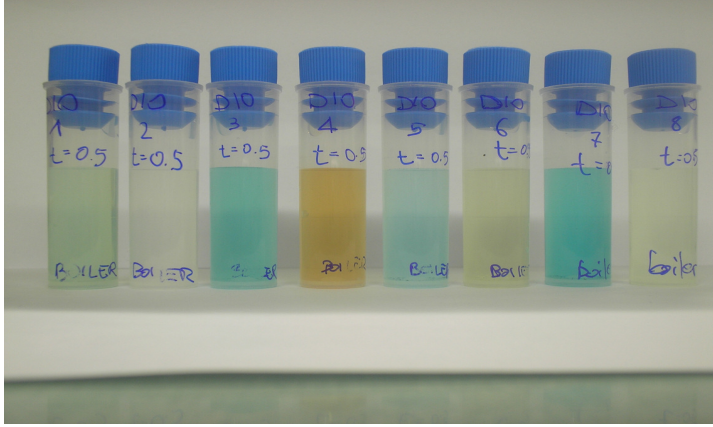
- Santrifüj cihazında 10000 dev/dak hızla 5 dakika (ayırma tamamlanmamışsa 8 dakika) boyunca ayırtırmaya tabii tutulan numuneler santrifüj sonrasındaki halleriyle Şekil 3.8’de verilmiştir.



Şekil 3.8. Santrifüj (katı-sıvı ayrımı) sonrası örnekler

- Sonraki aşamada ise numuneler 1:10 oranında seyreltilmek üzere sıvı kısımdan alınan 0,5 ml, daha önceden hazırlanmış 4,5 ml asitli saf su ((pH 2), HNO_3 +saf su)

ile karıştırılarak 5 ml lik deney tüplerine aktarılarak kimyasal analiz için hazır hale getirilmiştir. Daha önceden hazırlanan asitli saf suyun pH ölçümü, kalibre edilmiş Mettler Toledo MP220 marka pH metre ile yapılmıştır.



Şekil 3.9. AAS okumasına hazır numuneler

- Bütün AAS okumaları birlikte yapıldığından numuneler 4°C deki soğutucuda bekletilmiştir. Daha sonra Varian Spektre AA 200 marka AAS ile numunelerden V, Ni ve Fe okumaları yapılmıştır.

3.2.3.1. Asit Liçi (H₂SO₄) Deneyleri

Yates işaretleme yöntemine göre vanadyum ve nikel konsantrasyon ve kazanımlarına çeşitli faktörlerin (Çizelge 3.2) etkilerinin araştırılması için kısmi faktöriyel tasarımda toplam 19 deney (16 deney (e,a,b,ab...) + orta noktalar için (I,II,III) 3 adet tekrarlı kontrol deneyi) yapılmıştır (Çizelge 3.3).

Çizelge 3.2. Kısmi faktöriyel deneylerde araştırılan faktörler

Faktörler	Sembol
Kavurma sıcaklığı (°C)	A
Pulp konsantrasyonu (%)	B
H ₂ SO ₄ (ya da NaOH) konsantrasyonu (M)	C
Liç Sıcaklığı (°C)	D
H ₂ O ₂ konsantrasyonu (g/L)	E

Çizelge 3.3. Yates işaretleme yöntemine göre kısmi faktöriyel deney tasarımı

	A	B	C	D	ABCD=E
1	-1	-1	-1	-1	1
2	1	-1	-1	-1	-1
3	-1	1	-1	-1	-1
4	1	1	-1	-1	1
5	-1	-1	1	-1	-1
6	1	-1	1	-1	1
7	-1	1	1	-1	1
8	1	1	1	-1	-1
9	-1	-1	-1	1	-1
10	1	-1	-1	1	1
11	-1	1	-1	1	1
12	1	1	-1	1	-1
13	-1	-1	1	1	1
14	1	-1	1	1	-1
15	-1	1	1	1	-1
16	1	1	1	1	1
I	0	0	0	0	0
II	0	0	0	0	0
III	0	0	0	0	0

Tam faktöriyel tasarımda ise toplam 11 deney (8 deney ((1), a, b, ab...) + orta noktalar için (I, II, III) 3 adet replikasyon kontrol deneyi yapılmıştır (Çizelge 3.5.)

Çizelge 3.4’de tam faktöriyel deneylerde araştırılan faktörler yer almaktadır.

Çizelge 3.4. Tam faktöriyel deneylerde araştırılan faktörler

Faktörler	Sembol
Kavurma sıcaklığı (°C)	A
Pulp konsantrasyonu (%)	B
H ₂ SO ₄ konsantrasyonu (M)	C

Çizelge 3.5. Yates işaretleme yöntemine göre tam faktöriyel deney tasarımı

	A	B	C
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
I	0	0	0
II	0	0	0
III	0	0	0

Vanadyum ve nikel içerikli kullanılmış katalizör atığından metal kazanımını amaçlayan birinci aşama H_2SO_4 liçi işleminde araştırılan faktörler, deneylerde kullanılacak en yüksek, orta ve en düşük faktör değerleri ve bu süreç için belirlenen deneysel tasarım Çizelge 3.6 ve Çizelge 3.7’de verilmiştir. Her deneyde küçük harfle sembolize edilen faktörler için en yüksek aralık değerleri kullanılmıştır, düşük değerlerde kullanılan faktörler sembolize edilmemiştir (Örneğin; abe; 600°C kavurma sıcaklığı, %20 pulp konsantrasyonu, 10g/L H_2O_2 , 1 M H_2SO_4 ve 40°C liç sıcaklığının kullanıldığı deney koşullarını temsil etmektedir.

Çizelge 3.6. Kullanılmış katalizör numunesinden vanadyum ve nikel kazanımı için yürütülen birinci asit liçi işleminde araştırılan faktörler ve faktör aralıkları

Faktörler	Sembol	En düşük	Orta	En yüksek
Kavurma sıcaklığı (°C)	A	25	300	600
Pulp konsantrasyonu (%)	B	5	15	20
H_2SO_4 konsantrasyonu (M)	C	1	2	4
Liç Sıcaklığı (°C)	D	40	60	80
H_2O_2 konsantrasyonu (g/L)	E	0	5	10

Çizelge 3.7. Kullanılmış katalizör atığı numunesinden vanadyum ve nikel kazanımı için yürütülen birinci asit liçi işlemi için hazırlanan kısmi faktöriyel deney tasarımı

	A	B	C	D	ABCD=E
e	25	5	1	40	10
a	600	5	1	40	0
b	25	20	1	40	0
abe	600	20	1	40	10
c	25	5	4	40	0
ace	600	5	4	40	10
bce	25	20	4	40	10
abc	600	20	4	40	0
d	25	5	1	80	0
ade	600	5	1	80	10
bde	25	20	1	80	10
abd	600	20	1	80	0
cde	25	5	4	80	10
acd	600	5	4	80	0
bcd	25	20	4	80	0
abcde	600	20	4	80	10
I	300	15	2	60	5
II	300	15	2	60	5
III	300	15	2	60	5

Vanadyum ve nikel içerikli atık külden vanadyum ve nikel kazanımını amaçlayan birinci aşama H_2SO_4 liçi işleminde araştırılan faktörler, deneylerde kullanılacak en yüksek, orta ve en yüksek faktör değerleri ve bu süreç için belirlenen deneysel tasarım Çizelge 3.8 ve Çizelge 3.9’da verilmiştir.

Çizelge 3.8. Atık kül numunesinden vanadyum ve nikel kazanımı için yürütülen birinci asit liçi deneylerinde araştırılan faktörler ve faktör aralıkları

Faktörler	Sembol	En düşük	Orta	En yüksek
Kavurma sıcaklığı (°C)	A	25	300	600
Pulp Konsantrasyonu (%)	B	5	15	20
H_2SO_4 Konsantrasyonu (M)	C	1	2	4
Liç sıcaklığı (°C)	D	40	60	80
H_2O_2 Konsantrasyonu (g/L)	E	0	5	10

Çizelge 3.9. Atık kül numunesinden vanadyum ve nikel kazanımı için yürütülen birinci asit liçi deneyleri için hazırlanan kısmi faktöriyel deney tasarımı

	A	B	C	D	ABCD=E
e	25	5	1	40	10
a	600	5	1	40	0
b	25	20	1	40	0
abe	600	20	1	40	10
c	25	5	4	40	0
ace	600	5	4	40	10
bce	25	20	4	40	10
abc	600	20	4	40	0
d	25	5	1	80	0
ade	600	5	1	80	10
bde	25	20	1	80	10
abd	600	20	1	80	0
cde	25	5	4	80	10
acd	600	5	4	80	0
bcd	25	20	4	80	0
abcde	600	20	4	80	10
I	300	15	2	60	5
II	300	15	2	60	5
III	300	15	2	60	5

Vanadyum ve nikel içerikli kullanılmış katalizör atığından metal kazanımını amaçlayan ikinci aşama H_2SO_4 liçi işleminde araştırılan faktörler, deneylerde kullanılacak en düşük, orta ve en yüksek faktör değerleri ve bu süreç için belirlenen tam faktöriyel deneysel tasarım Çizelge 3.10 ve Çizelge 3.11’de verilmiştir. Bu deneysel tasarım birinci liç işleminden elde edilen veriler ışığında oluşturulmuştur. Çizelge 3.11’e bakıldığında kısmi faktöriyel süreç sonucunda elde edilen faktör etkileşimleri göz önünde bulundurularak liç sıcaklığının $80^{\circ}C$ ’de sabitlendiği, H_2O_2 konsantrasyonunun elimine edildiği ve H_2SO_4 konsantrasyon aralığının azaltıldığı gözlenmektedir.

Çizelge 3.10. Kullanılmış katalizör ile yapılan tam faktöriyel asit liçi deneylerinde araştırılan faktörler ve faktör aralıkları

Faktörler	Sembol	En düşük	Orta	En yüksek
Kavurma sıcaklığı (°C)	A	200	300	400
Pulp konsantrasyonu (%)	B	10	15	20
H ₂ SO ₄ konsantrasyonu (M)	C	0,3	0,45	0,6
Liç Sıcaklığı (°C)	D	80		
H ₂ O ₂ konsantrasyonu (g/L)	E	0		

Çizelge 3.11. Kullanılmış katalizör numunesinden vanadyum ve nikel kazanımı için yürütülen ikinci asit liçi prosesi için hazırlanan tam faktöriyel deney tasarımı

	A	B	C
(1)	200	10	0,3
a	400	10	0,3
b	200	20	0,3
ab	400	20	0,3
c	200	10	0,6
ac	400	10	0,6
bc	200	20	0,6
abc	400	20	0,6
I	300	15	0,45
II	300	15	0,45
III	300	15	0,45

Vanadyum ve nikel içerikli atık külden vanadyum ve nikel kazanımını amaçlayan ikinci aşama H₂SO₄ liçi işleminde araştırılan faktörler, deneylerde kullanılacak en düşük, orta ve en yüksek faktör değerleri ve bu süreç için belirlenen tam faktöriyel deneysel tasarım Çizelge 3.12 ve Çizelge 3.13’de verilmiştir. Bu deneysel tasarım birinci liç işleminden elde edilen veriler ışığında oluşturulmuştur. Çizelge 3.13’e bakıldığında kısmi faktöriyel süreç sonucunda elde edilen faktör etkileşimleri göz önünde bulundurularak liç sıcaklığının 80°C’de sabitlendiği, H₂O₂ konsantrasyonunun elimine edildiği ve H₂SO₄ konsantrasyon aralığının artırıldığı gözlenmektedir.

Çizelge 3.12. Atık kül ile yapılan tam faktöriyel asit liçi deneylerinde araştırılan faktörler ve faktör aralıkları

Faktörler	Sembol	En düşük	Orta	En yüksek
Kavurma sıcaklığı (°C)	A	200	300	400
Pulp konsantrasyonu (%)	B	10	15	20
H ₂ SO ₄ konsantrasyonu (M)	C	3	4	5
Liç Sıcaklığı (°C)	D	80		
H ₂ O ₂ konsantrasyonu (g/L)	E	0		

Çizelge 3.13. Atık külden vanadyum ve nikel kazanımı için yürütülen ikinci asit liçi işlemi için hazırlanan tam faktöriyel deney tasarımı

	A	B	C
(1)	200	10	3
a	400	10	3
b	200	20	3
ab	400	20	3
c	200	10	5
ac	400	10	5
bc	200	20	5
abc	400	20	5
I	300	15	4
II	300	15	4
III	300	15	4

3.2.3.2. Alkali (NaOH) Liçi Deneyleri

Bazık liç deneyleri tek aşamada gerçekleştirilmiştir. Yates işaretleme yöntemine göre vanadyum ve nikel konsantrasyon ve kazanımlarına çeşitli faktörlerin etkilerinin araştırılması için atık kül numunesinin faktöriyel tasarımında toplam 19 deney (16 deney (e,a,b,ab...) + orta noktalar için (I,II,III) 3 adet replikasyon kontrol deneyi) yapılmıştır. Ancak katalizör numunesi için toplam 11 deney (8 deney ((1), a, b, ab,...) + orta noktalar için (I, II, III) 3 adet replikasyon deneyi yapılmıştır. Katalizör numunesi için daha önceden Na₂CO₃ ve NaOH karşılaştırması amacıyla ön testler yapılmıştır. Ön testler sonucunda NaOH kullanımı tercih edilmiş, bu nedenle, NaOH için tam faktöriyel bir tasarım uygulanmıştır.

Vanadyum ve nikel içerikli atık külden metal kazanımını amaçlayan NaOH liçi işleminde araştırılan faktörler, deneylerde kullanılacak en yüksek, orta ve en yüksek faktör değerleri ve bu süreç için belirlenen deneysel tasarım Çizelge 3.14 ve Çizelge 3.15’de verilmiştir.

Çizelge 3.14. Atık kül ile yapılan alkali liçi deneylerinde araştırılan faktörler ve faktör aralıkları

Faktörler	Sembol	En düşük	Orta	En yüksek
Kavurma sıcaklığı (°C)	A	25	300	600
Pulp Konsantrasyonu (%)	B	5	15	20
NaOH Konsantrasyonu (M)	C	0,5	1,5	2,5
Liç sıcaklığı (°C)	D	40	60	80
H ₂ O ₂ Konsantrasyonu (g/L)	E	0	10	20

Çizelge 3.15. Atık külden vanadyum ve nikel kazanımı için yürütülen alkali liçi işlemi için hazırlanan deney tasarımı

	A	B	C	D	ABCD=E
e	25	5	0,5	40	20
a	600	5	0,5	40	0
b	25	20	0,5	40	0
abe	600	20	0,5	40	20
c	25	5	2,5	40	0
ace	600	5	2,5	40	20
bce	25	20	2,5	40	20
abc	600	20	2,5	40	0
d	25	5	0,5	80	0
ade	600	5	0,5	80	20
bde	25	20	0,5	80	20
abd	600	20	0,5	80	0
cde	25	5	2,5	80	20
acd	600	5	2,5	80	0
bcd	25	20	2,5	80	0
abcde	600	20	2,5	80	20
I	300	15	1,5	60	10
II	300	15	1,5	60	10
III	300	15	1,5	60	10

Vanadyum ve nikel içerikli kullanılmış katalizör atığından vanadyum ve nikel kazanımını amaçlayan NaOH liçi işleminde araştırılan faktörler, deneylerde kullanılacak en yüksek, orta ve en düşük faktör değerleri ve bu süreç için belirlenen deneysel tasarım Çizelge 3.16 ve Çizelge 3.17’de verilmiştir.

Çizelge 3.16. Kullanılmış katalizör ile yapılan alkali liçi deneylerinde araştırılan faktörler ve faktör aralıkları

Faktörler	Sembol	En düşük	Orta	En yüksek
Kavurma sıcaklığı (°C)	A	25	200	400
Pulp konsantrasyonu (%)	B	10	15	20
NaOH konsantrasyonu (M)	C	2	3	4
Liç Sıcaklığı (°C)	D	80		
H ₂ O ₂ konsantrasyonu (g/L)	E	0		

Çizelge 3.17. Kullanılmış katalizörden vanadyum ve nikel kazanımı için yürütülen alkali liçi işlemi için hazırlanan tam faktöriyel deney tasarımı

	A	B	C
(1)	25	10	2
a	400	10	2
b	25	20	2
ab	400	20	2
c	25	10	4
ac	400	10	4
bc	25	20	4
abc	400	20	4
I	200	15	3
II	200	15	3
III	200	15	3

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Ağırlıkça Nem Kaybı ve Uçucu Madde Miktarı Analiz Sonuçları

Nem kaybı analizleri, 105°C’de kurutulan, uçucu madde miktarı analizleri ise 200°C, 300°C, 400°C, 600°C’de kavrulan atık kül ve katalizör numuneleri için tartılarak hesaplandı.

Çizelge 4.1. 105°C’de 24 saat süresince kurutulan katalizör ve atık kül numunelerinin hesaplanmış ağırlıkça nem kaybı yüzdeleri

	ISIL İŞLEM ÖNCESİ (gr)	ISIL İŞLEM SONRASI (gr)	AĞIRLIKÇA KAYIP (%)
KATALİZÖR	100	80,26	19,74
ATIK KÜL	100	66,29	33,71

Çizelge 4.2. 200°C’de 4 saat süresince uygulanan kavurma işlemi sonrasında katalizör ve atık kül numunelerinin hesaplanmış ağırlıkça uçucu madde kaybı yüzdeleri

	ISIL İŞLEM ÖNCESİ (gr)	ISIL İŞLEM SONRASI (gr)	AĞIRLIKÇA KAYIP (%)
KATALİZÖR	50,32	48,1	4
ATIK KÜL	100	89,77	10,23

Çizelge 4.3. 400°C’de 4 saat süresince uygulanan kavurma işlemi sonrasında katalizör ve atık kül numunelerinin hesaplanmış ağırlıkça uçucu madde kaybı yüzdeleri

	ISIL İŞLEM ÖNCESİ (gr)	ISIL İŞLEM SONRASI (gr)	AĞIRLIKÇA KAYIP (%)
KATALİZÖR	50,9	48,49	4,73
ATIK KÜL	100	83,12	16,88

Çizelge 4.4. 600°C’de 4 saat süresince uygulanan kavurma işlemi sonrasında katalizör ve atık kül numunelerinin hesaplanmış ağırlıkça uçucu madde kaybı yüzdeleri

	ISIL İŞLEM ÖNCESİ (gr)	ISIL İŞLEM SONRASI (gr)	AĞIRLIKÇA KAYIP (%)
KATALİZÖR	51	48,12	5,65
ATIK KÜL	100	77,06	22,94

4.2. Asit Liçi (H₂SO₄) Deney Sonuçları

4.2.1. Kullanılmış Katalizör ile Yapılan Kısmi Faktöriyel Deney Sonuçları

Kısmi faktöriyel tasarım ile uygulanan birinci H₂SO₄ liç işlemi sonucunda kullanılmış katalizörden elde edilen nikel konsantrasyon ve kazanım değerleri Çizelge 4.5’de, vanadyum konsantrasyon ve kazanım değerleri ise Çizelge 4.6’ da gösterilmiştir.

Çizelge 4.5’e bakıldığında katalizör numunesi 600°C’de kavrulduktan sonra 80°C sıcaklıkta, %20 pulp konsantrasyonu ve 1M H₂SO₄ ile liç işlemine tabii tutulduktan sonra maksimum %96 Ni kazanımının elde edildiği görülmektedir.

Çizelge 4.5. Kısmi faktöriyel asit liçi prosesi sonrasında kullanılmış katalizörden elde edilen nikel konsantrasyon ve kazanım değerleri

	Ni konsantrasyonu (mg/L)					Ni kazanımı (%)				
	0,5	1	2	4	6	0,5	1	2	4	6
e	112	158	168	139	145	36	50	54	44	46
a	158	235	236	194	201	50	74	74	61	64
b	240	616	489	538	633	19	49	39	43	50
abe	716	828	865	718	702	57	66	69	57	56
c	103	156	168	151	173	32	49	53	48	54
ace	195	226	223	189	179	62	71	70	60	56
bce	499	426	501	508	555	40	34	40	40	44
abc	943	950	1005	832	784	75	75	80	66	62
d	203	221	246	194	198	64	70	77	61	62
ade	201	207	229	190	202	63	65	72	60	64
bde	643	460	655	730	785	51	37	52	58	62
abd	1207	868	941	787	768	96	69	75	62	61
cde	192	205	175	181	190	60	64	55	57	60
acd	248	233	210	215	229	78	74	66	68	72
bcd	696	455	509	598	656	55	36	40	47	52
abcde	903	768	742	772	818	72	61	59	61	65
I	557	405	393	406	398	59	43	42	43	42
II	659	425	428	457	448	70	45	45	48	47
III	622	454	410	443	441	66	48	43	47	47

Çizelge 4.6’da ise 80°C sıcaklıkta, %5 pulp konsantrasyonu ve 1M H₂SO₄ ile yürütülen 6 saat süren liç işlemi sonucunda maksimum %47 V kazanımının elde edildiği görülmektedir.

Çizelge 4.6. Kısmi faktöriyel asit liçi prosesi sonrasında kullanılmış katalizörden elde edilen vanadyum konsantrasyonu ve kazanım değerleri

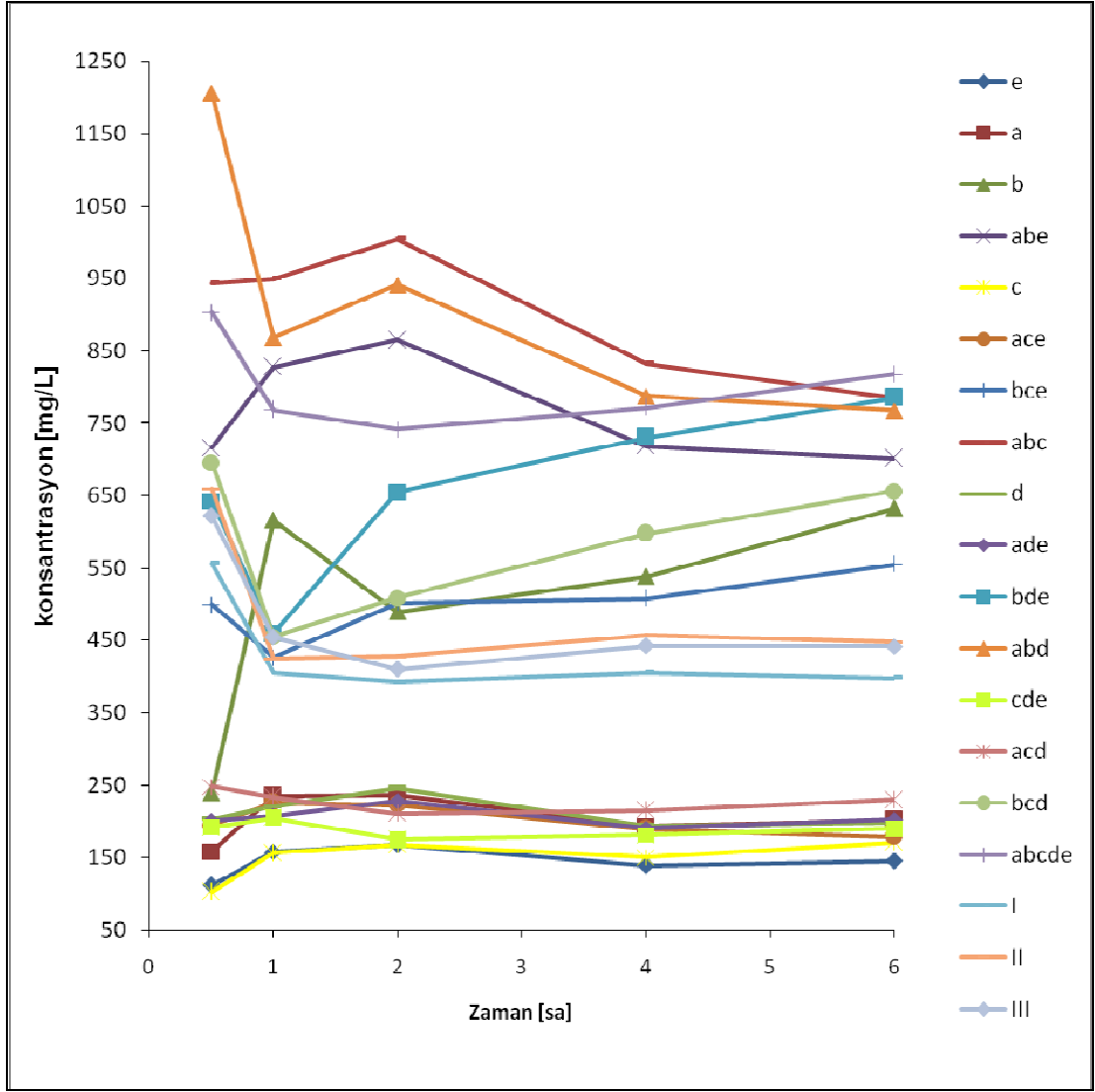
	V konsantrasyonu (mg/L)					V kazanımı (%)				
	0,5	1	2	4	6	0,5	1	2	4	6
e	541	523,5	498,5	594	672	31	30	29	34	39
a	400	365	368,5	507	574	23	21	21	29	33
b	1075	1954,5	1910,5	2588	2965	15	28	27	37	42
abe	1032	1688,5	1702,5	2329,5	1939,5	15	24	24	33	28
c	509	482,5	522	629,5	692,5	29	27	30	36	39
ace	423	409,5	441	542	581,5	24	23	25	31	33
bce	2141	1937,5	1987,5	2557,5	2845	31	28	28	36	41
abc	1196,5	1701,5	1613	1924	2219,5	17	24	23	27	32
d	582,5	597	653	749	826,5	33	34	37	42	47
ade	454	487	595	727	803,5	26	28	34	41	46
bde	1908	1722	2157,5	2800	3084	27	25	31	40	44
abd	1586	1738	1906,5	2631,5	2939	23	25	27	38	42
cde	548,5	580	672	736,5	781,5	31	33	38	42	44
acd	528,5	557,5	723	797,5	809,5	30	32	41	45	46
bcd	1646	1757,5	2378	2501,5	2729,5	23	25	34	36	39
abcde	1709	1815,5	2436,5	2616	2939,5	24	26	35	37	42
I	1800,5	1677	2245	2211,5	2496	34	32	43	42	48
II	2164,5	1752,5	2250	2355	2544	41	33	43	45	48
III	2049,5	1829	2254,5	2407,5	2538,5	39	35	43	46	48

Çizelge 4.7’de birinci asit liçi işlemi sonrasında elde edilen demir konsantrasyonu ve kazanım değerleri verilmiştir. Bu değerlere bakıldığında katalizör numunesi ile 600°C’de yürütülen kavurma işlemi sonrasında 80°C sıcaklıkta, %5 pulp konsantrasyonu ve 4 M H₂SO₄ ile yürütülen 6 saat süren bir liçi işleminin sonucunda maksimum %71 Fe kazanım değeri elde edilebilmiştir.

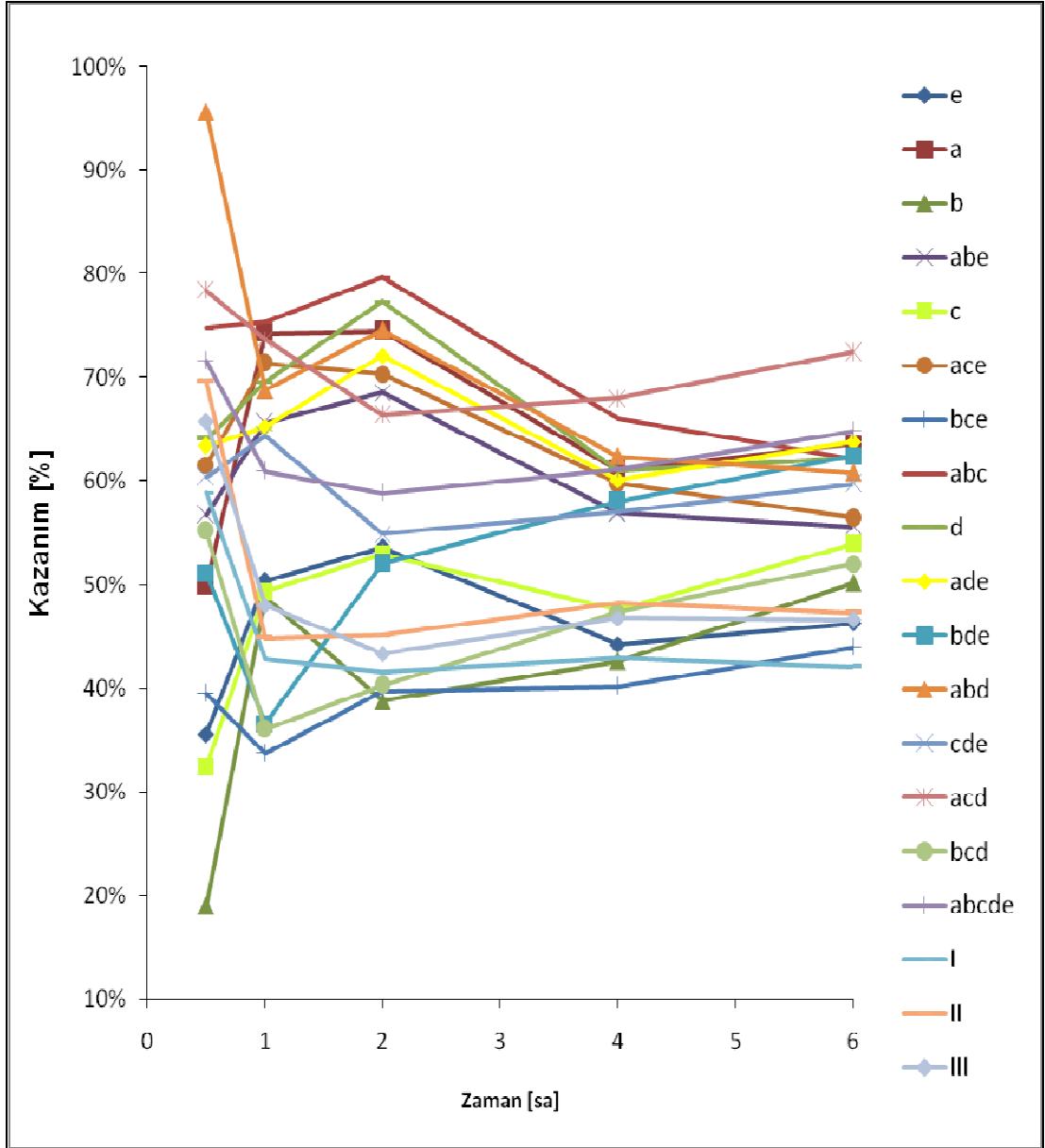
Çizelge 4.7. Kısmi faktöriyel asit liçi prosesi sonrasında kullanılmış katalizörden elde edilen demir konsantrasyon ve kazanım değerleri

	Fe konsantrasyonu (mg/L)					Fe kazanımı (%)				
	0,5	1	2	4	6	0,5	1	2	4	6
e	1375	1490	1625	1690	2020	35	38	41	43	51
a	585	650	800	1100	1375	15	16	20	28	35
b	2620	3635	5000	5900	7505	17	23	32	37	47
abe	1615	2360	2720	3250	3805	10	15	17	21	24
c	1245	1345	1660	1850	2095	31	34	42	47	53
ace	565	725	885	1125	1410	14	18	22	28	35
bce	3495	4630	5005	5590	6950	22	29	32	35	44
abc	2105	2565	2995	3320	4180	13	16	19	21	26
d	1930	2025	2220	2380	2650	48	51	56	60	67
ade	1375	1690	1985	2235	2425	35	43	50	56	61
bde	4555	5060	6170	7780	9340	29	32	39	49	59
abd	2905	4455	5420	7070	8580	18	28	34	45	54
cde	1925	2015	2160	2655	2840	48	51	54	67	71
acd	1215	1785	2045	2730	2815	31	45	51	69	71
bcd	4940	5270	5855	7155	8150	31	33	37	45	52
abcde	3375	3630	4415	6000	6535	21	23	28	38	41
I	3865	4810	4870	5855	6290	33	41	41	49	53
II	4685	5100	5605	6300	6640	39	43	47	53	56
III	4390	4940	5085	6395	6755	37	42	43	54	57

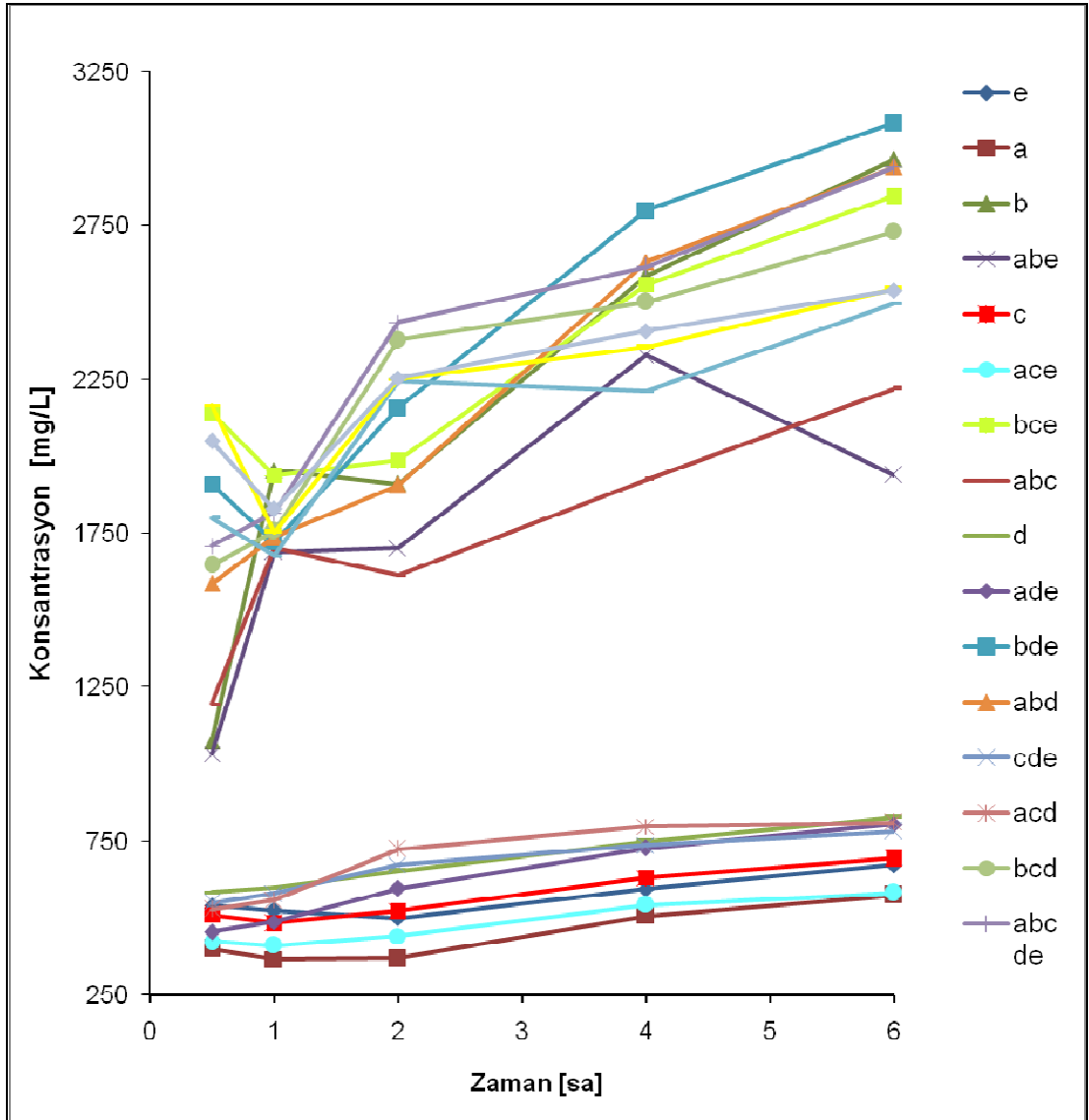
Şekil 4.1a,b; Şekil 4.2a,b ve Şekil 4.3a,b’de vanadyum ve nikelin kullanılmış katalizör atığından geri kazanımı için yürütülen birinci asit liçi işlemi sonucunda yukarıda görülen çizelgeler göze alınarak oluşturulmuş nikel, vanadyum ve demirin konsantrasyon ve kazanım grafikleri verilmiştir.



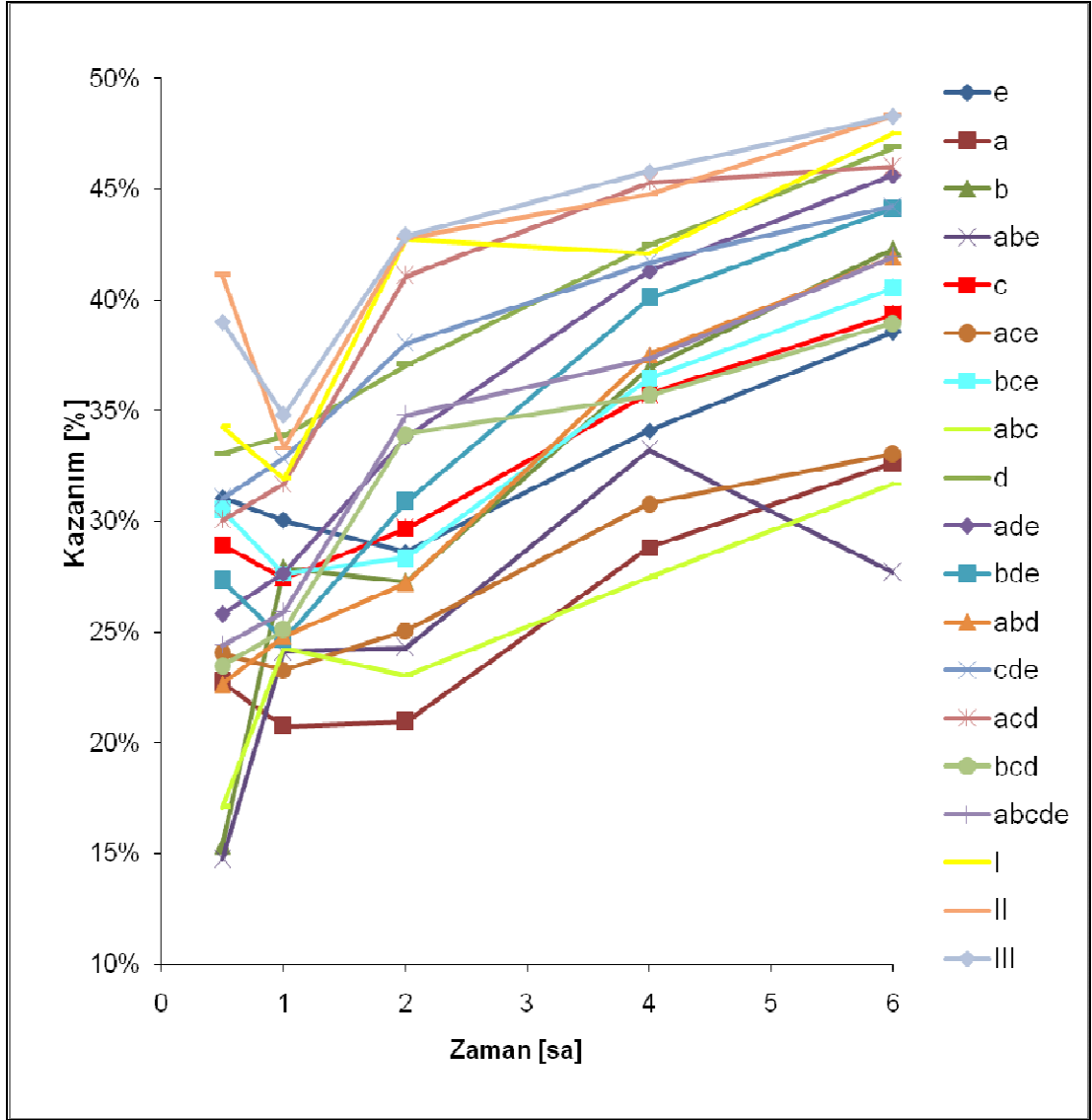
Şekil 4.1.a Kullanılmış katalizör ile yapılan kısmi faktöriyel asit liçi prosesi sonucunda belirlenen zamana göre Ni konsantrasyonundaki değişim



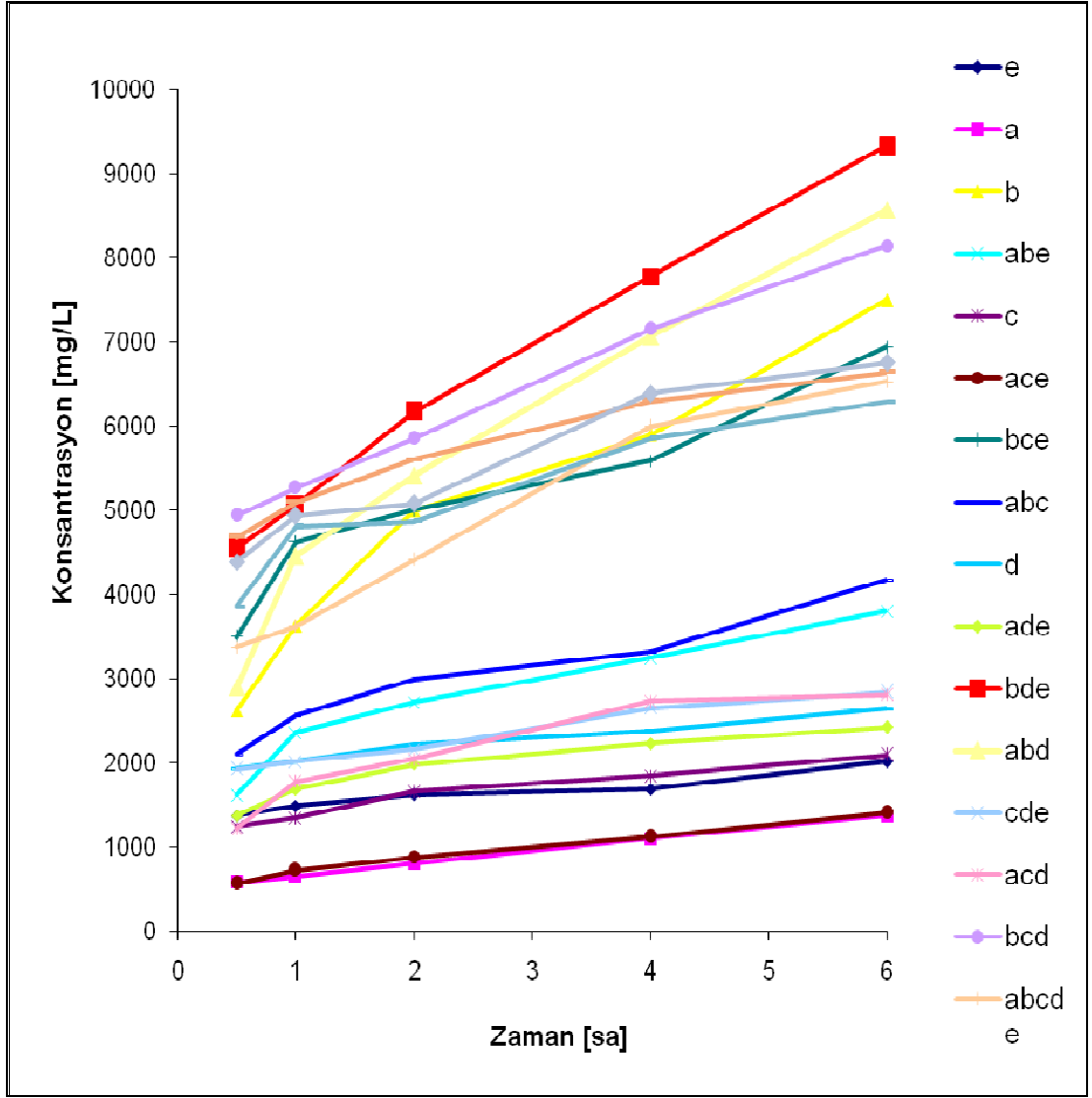
Şekil 4.1.b. Kullanılmış katalizör ile yapılan kısmi faktöriyel asit liçi prosesi sonucunda belirlenen zamana göre Ni kazanımındaki değişim



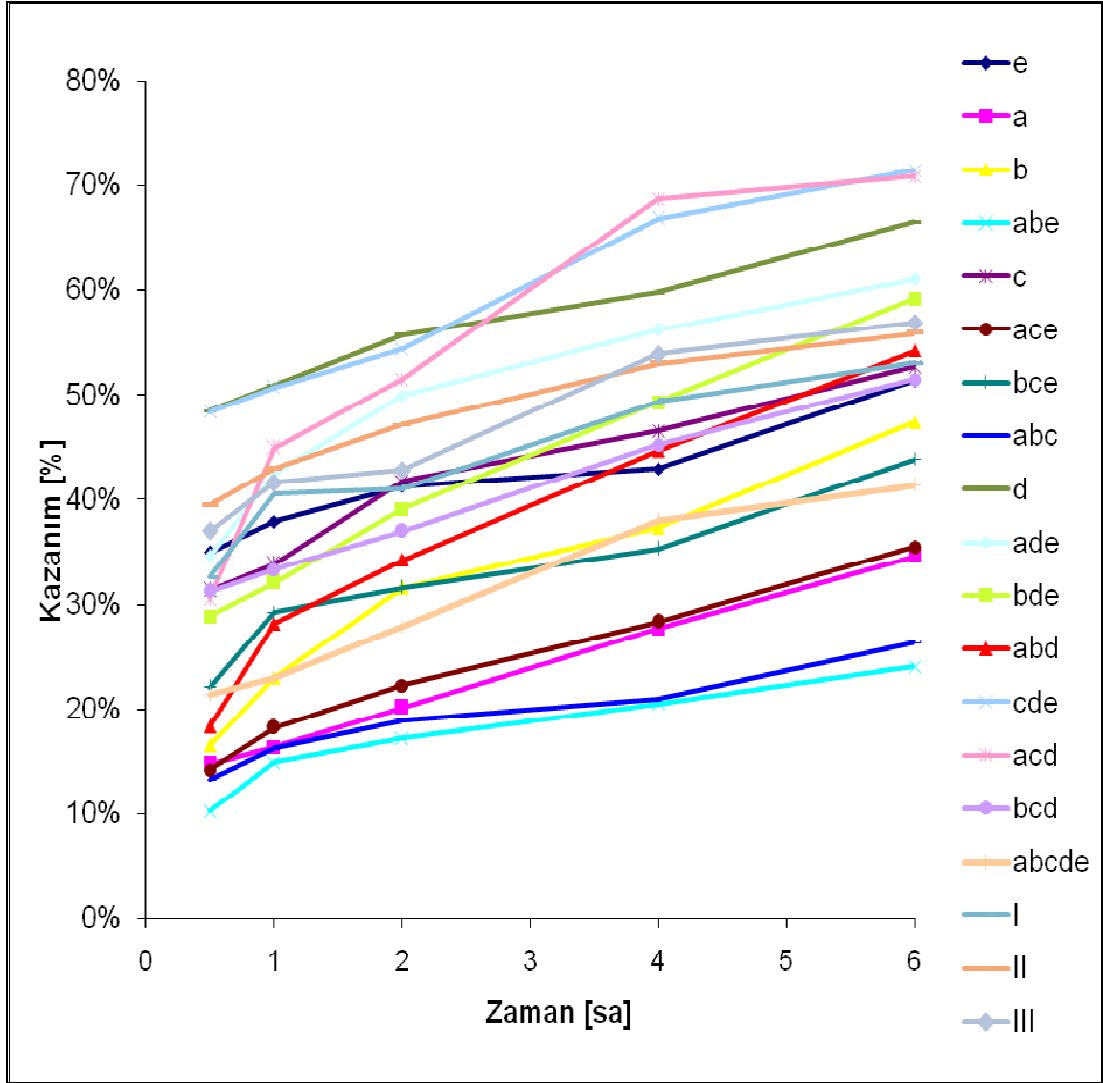
Şekil 4.2.a. Kullanılmış katalizör ile yapılan kısmi faktöriyel asit liçi prosesi sonucunda belirlenen zamana göre V konsantrasyonundaki değişim



Şekil 4.2.b. Kullanılmış katalizör ile yapılan kısmi faktöriyel asit liçi prosesi sonucunda belirlenen zamana göre V kazanımındaki değişim



Şekil 4.3.a. Kullanılmış katalizör ile yapılan kısmi faktöriyel asit liçi prosesi sonucunda belirlenen zamana göre Fe konsantrasyonundaki değişim



Şekil 4.3.b. Kullanılmış katalizör ile yapılan kısmi faktöriyel asit liçi prosesi sonucunda belirlenen zamana göre Fe kazanımındaki değişim

Araştırılan faktörlerin nikel ve vanadyum kazanımlarına oluşturdukları etkilerin belirlenmesi ve bu etkileşimlere göre faktör ve aralık tayininin gerçekleştirilmesi ve ardından optimizasyonun sağlanması için ANOVA yürütülmüştür. Çizelge 4.8a,b,c ve Çizelge 4.9a,b,c'de nikel, vanadyum ve demir konsantrasyonları ve kazanım verileri doğrultusunda ortalama kazanım ve ortalama konsantrasyon verilerine göre oluşturulmuş ANOVA sonuçları yer almaktadır. Çizelgelere bakıldığında %97'den fazla olan S.E. değerleri dikkate alınarak konsantrasyona ya da kazanıma en fazla etki eden faktör bileşimleri gözlenmekte ve bu faktörlerin konsantrasyona ya da kazanıma yaptıkları etkiler “Etki” değerleri olarak görülebilmektedir.

Çizelge 4.8.a. Ortalama Ni konsantrasyonu verilerine göre elde edilen ANOVA sonuçları

	Ni (mg/L)	I	II	III	IV		Etki	M.S.	F.	S.E. (%)
1	151	361	1676	3432	7172					
2	210	1315	1756	3740	982	A	123	60299	111	100
3	553	361	1975	653	4089	B	511	1044944	1924	100
4	762	1395	1765	329	734	AB	92	33712	62	100
5	164	419	268	1988	-130	C	-16	1054	2	74
6	197	1556	386	2100	241	AC	30	3622	7	92
7	521	400	103	468	-92	BC	-11	524	1	60
8	874	1365	226	267	210	ABC	26	2758	5	89
9	212	60	954	80	308	D	38	5923	11	95
10	207	208	1034	-210	-324	AD	-41	6565	12	96
11	724	33	1136	118	112	BD	14	784	1	68
12	832	352	964	123	-201	ABD	-25	2521	5	88
13	182	-5	149	80	-290	CD	-36	5254	10	95
14	218	108	319	-172	5	ACD	1	2	0	4
15	588	36	114	171	-253	BCD	-32	3988	7	93
16	777	190	153	39	-131	ABCD=E	-16	1076	2	75
T	7172	S2	543	3	df					

Çizelge 4.8.b. Ortalama V konsantrasyon verilerine göre elde edilen ANOVA sonuçları

	V (mg/L)	I	II	III	IV		Etki	M.S.	F.	S.E. (%)
1	633	1174	6085	12080	26316					
2	541	4911	5996	14236	-1436	A	-179	128836	237	100
3	2777	1223	7280	-1463	15293	B	1912	14616763	26908	100
4	2135	4773	6956	28	-1096	AB	-137	75110	138	100
5	661	1553	-735	7288	-413	C	-52	10673	20	98
6	562	5727	-729	8005	392	AC	49	9592	18	98
7	2701	1563	-179	-1080	-531	BC	-66	17606	32	99
8	2072	5393	207	-17	271	ABC	34	4599	8	94
9	788	-93	3738	-89	2156	D	269	290454	535	100
10	765	-642	3550	-325	1491	AD	186	138896	256	100
11	2942	-99	4174	6	717	BD	90	32153	59	100
12	2785	-630	3831	386	1063	ABD	133	70656	130	100
13	759	-23	-550	-187	-236	CD	-29	3474	6	91
14	804	-157	-530	-344	380	ACD	48	9037	17	97
15	2616	45	-134	19	-156	BCD	-20	1526	3	81
16	2778	162	118	252	233	ABCD=E	29	3386	6	91
T	26316	S2	3990	3	df					

Çizelge 4.8.c. Ortalama Fe konsantrasyon verilerine göre elde edilen ANOVA sonuçları.

	<i>Fe</i> (mg/L)	I	II	III	IV		Etki	M.S.	F.	S.E. (%)
1	1855	3093	13323	26583	67253					
2	1238	10230	13260	40670	-9298	A	-1162	5402719	77	100
3	6703	3240	21230	-7018	33858	B	4232	71645644	1020	100
4	3528	10020	19440	-2280	-6333	AB	-792	2506285	36	99
5	1973	4845	-3793	13918	-1853	C	-232	214485	3	82
6	1268	16385	-3225	19940	128	AC	16	1016	0	9
7	6270	5520	-920	-4373	-3498	BC	-437	764532	11	95
8	3750	13920	-1360	-1960	-118	ABC	-15	863	0	8
9	2515	-618	7138	-63	14088	D	1761	12403604	177	100
10	2330	-3175	6780	-1790	4738	AD	592	1402744	20	98
11	8560	-705	11540	568	6023	BD	753	2266907	32	99
12	7825	-2520	8400	-440	2413	ABD	302	363760	5	89
13	2748	-185	-2558	-358	-1728	CD	-216	186516	3	80
14	2773	-735	-1815	-3140	-1008	ACD	-126	63441	1	59
15	7653	25	-550	743	-2783	BCD	-348	483894	7	92
16	6268	-1385	-1410	-860	-1603	ABCD=E	-200	160500	2	77
T	67253	S2	70256	3	df					

Çizelge 4.9.a. Ortalama Ni kazanımı verilerine göre elde edilen ANOVA sonuçları.

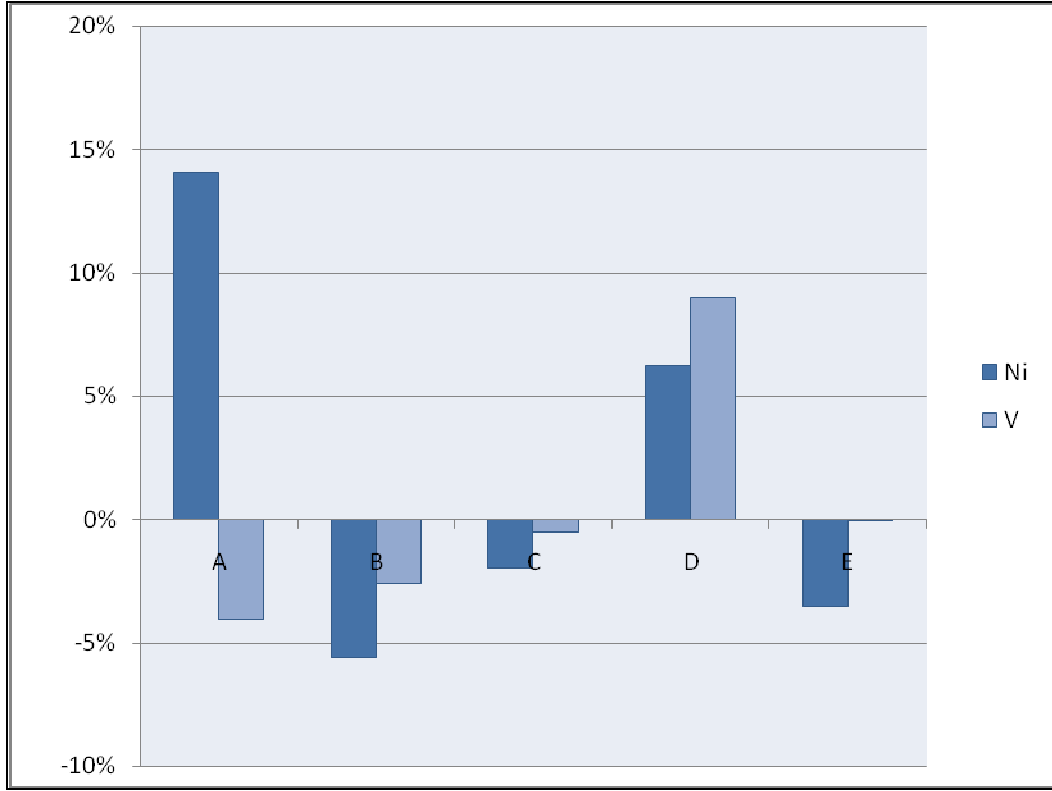
	<i>Ni</i> (%)	I	II	III	IV		Etki (%)	M.S.	F.	S.E. (%)
1	50	120	230	466	983					
2	70	110	237	517	113	A	14	8,0	118,6	100
3	46	120	269	78	-45	B	-6	1,2	18,6	98
4	63	116	247	35	30	AB	4	0,6	8,5	94
5	55	140	37	-15	-16	C	-2	0,2	2,3	77
6	66	130	40	-30	24	AC	3	0,4	5,3	90
7	43	133	7	16	-3	BC	0	0,0	0,1	20
8	73	114	28	14	14	ABC	2	0,1	1,7	72
9	71	20	-11	7	50	D	6	1,6	23,4	98
10	69	17	-4	-22	-42	AD	-5	1,1	16,8	97
11	60	11	-10	3	-15	BD	-2	0,1	2,1	76
12	69	29	-20	21	-1	ABD	0	0,0	0,0	9
13	61	-2	-3	7	-29	CD	-4	0,5	7,7	93
14	73	9	18	-10	17	ACD	2	0,2	2,8	81
15	49	12	11	21	-16	BCD	-2	0,2	2,5	79
16	65	16	4	-7	-28	ABCD=E	-3	0,5	7,3	93
T	983	S2	0,067%	3	df					

Çizelge 4.9.b. Ortalama V kazanımı verilerine göre elde edilen ANOVA sonuçları.

	V (%)	I	II	III	IV		Etki (%)	M.S.	F.	S.E. (%)
1	42	78	160	321	714					
2	36	82	161	393	-32	A	-4,05	0,66	33	99
3	46	82	199	-34	-21	B	-2,59	0,27	14	97
4	36	80	194	2	-10	AB	-1,22	0,06	3	82
5	44	104	-17	2	-4	C	-0,49	0,01	0	47
6	37	95	-17	-22	10	AC	1,19	0,06	3	81
7	45	104	-4	-8	-12	BC	-1,47	0,09	4	87
8	35	90	6	-1	2	ABC	0,19	0,00	0	19
9	53	-6	4	1	72	D	8,99	3,23	164	100
10	51	-11	-2	-5	36	AD	4,44	0,79	40	99
11	49	-7	-8	0	-24	BD	-3,00	0,36	18	98
12	46	-10	-14	10	7	ABD	0,88	0,03	2	70
13	51	-2	-5	-6	-6	CD	-0,74	0,02	1	63
14	54	-3	-4	-6	10	ACD	1,25	0,06	3	83
15	44	3	-1	1	-1	BCD	-0,08	0,00	0	8
16	46	3	0	1	0	ABCD=E	0,02	0,00	0	3
T	714	S2	0,020%	3	df					

Çizelge 4.9.c. Ortalama Fe kazanımı verilerine göre elde edilen ANOVA sonuçları.

	V (%)	I	II	III	IV		Etki (%)	M.S.	F.	S.E. (%)
1	47	78	143	288	743					
2	31	65	145	454	-87	A	-11	4,7	94,5	100
3	42	82	226	-70	-103	B	-13	6,6	131,9	100
4	22	63	228	-17	-12	AB	-1	0,1	1,8	73
5	50	123	-36	-32	4	C	0	0,0	0,2	31
6	32	104	-34	-71	3	AC	0	0,0	0,1	25
7	40	140	-9	-3	-38	BC	-5	0,9	17,8	98
8	24	88	-8	-9	-3	ABC	0	0,0	0,1	25
9	64	-16	-14	2	166	D	21	17,2	343,1	100
10	59	-20	-19	1	52	AD	7	1,7	33,9	99
11	54	-18	-19	2	-38	BD	-5	0,9	18,5	98
12	50	-16	-52	1	-7	ABD	-1	0,0	0,6	50
13	70	-5	-4	-5	-1	CD	0	0,0	0,0	8
14	70	-5	2	-33	-1	ACD	0	0,0	0,0	6
15	48	1	0	6	-28	BCD	-3	0,5	9,5	95
16	40	-9	-9	-9	-16	ABCD=E	-2	0,2	3,1	82
T	743	S2	0,050%	3	df					



Şekil 4.4. Kullanılmış katalizör-asit liçi-kısmi faktöriyel deney sonuçları

Şekil 4.21’de kullanılmış katalizör ile yapılan asit liçi kısmi faktöriyel süreç sonucunda elde edilen ANOVA verileri doğrultusunda faktörlerin kazanıma olan etki değerleri görülmektedir. Şekil 4.4’e göre:

- Faktör A’nın (kavurma sıcaklığı) V kazanımına negatif bir etki ettiği ancak Ni kazanımında pozitif bir etkisi olduğu gözlenmektedir. Bu durum liçi ortamında bulunan refrakter bileşiklerin varlığı ve nikelin stokiyometrik nedenlerden dolayı daha kolay oksitlenmesi ($\text{NiS}=\text{NiO}$) ile açıklanabilmektedir. Bu nedenle tam faktöriyel süreçte kavurma sıcaklığı azaltılmıştır.
- Faktör B’nin (pulp konsantrasyonu) her iki metalin de kazanımlarına negatif etki ettiği gözlenmektedir. Bu durum karıştırma hızının yetersiz kalmasına bağlı olarak oluştuğu düşünülmektedir.

- Faktör C (H_2SO_4 konsantrasyonu) kazanıma önemli bir etki etmediği görülmektedir. Bu nedenle tam faktöriyel tasarım dizaynında daha düşük konsantrasyonlarda H_2SO_4 kullanımına gidilmiştir.
- Faktör D'nin (liç sıcaklığı) V ve Ni kazanımına pozitif bir etki ettiği görülmektedir. Bunun nedeni asitlerin kaynama noktasının altındaki sıcaklıklarda çözünmeye etkisinin daha yüksek olması olarak açıklanabilmektedir. Bu nedenle tam faktöriyel deneylerde liç sıcaklığı en yüksek sıcaklıkta sabit tutulmuştur.
- Faktör E'nin (H_2O_2 konsantrasyonu) metal kazanımına herhangi bir etki etmediği görülmektedir. H_2O_2 'nin oksitleyici olarak kullanılmasının nedeni H_2O_2 'nin kavurmaya alternatif olarak düşünülmesi ve bunların kazanıma olan etkilerinin karşılaştırılmasıdır. Kavurmanın etkisinin pozitif olarak belirlenmesi nedenine de bağlı olarak tam faktöriyel tasarımda H_2O_2 kullanımı elimine edilmiştir.

4.2.2. Atık kül ile Yapılan Kısmi Faktöriyel Deney Sonuçları

Kısmi faktöriyel tasarım ile uygulanan birinci H_2SO_4 liç işlemi sonucunda atık külden elde edilen nikel konsantrasyon ve kazanım değerleri Çizelge 4.10'da, vanadyum konsantrasyon ve kazanım değerleri ise Çizelge 4.11' de gösterilmiştir.

Çizelge 4.10'a bakıldığında atık kül numunesi $600^\circ C$ 'de kavrulduktan sonra $80^\circ C$ sıcaklıkta, %5 pulp konsantrasyonu ve 4M H_2SO_4 ile liç işlemine tabii tutulduktan sonra maksimum %95 Ni kazanımının elde edildiği görülmektedir.

Çizelge 4.10. Kısmi faktöriyel asit liçi prosesi sonrasında atık kül numunesinden elde edilen nikel konsantrasyon ve kazanım değerleri

	Ni konsantrasyonu (mg/L)					Ni kazanımı (%)				
	0,5	1	2	4	6	0,5	1	2	4	6
e	3308	4064	4122	4289	4477	51	63	64	66	69
a	575	873	1504	2224	2670	9	13	23	34	41
b	10895	8472	8912	9656	9500	42	33	35	37	37
abe	1756	2883	3630	4625	5191	7	11	14	18	20
c	3490	4436	4509	4541	4556	54	69	70	70	70
ace	1474	2808	3674	4765	5135	23	43	57	73	79
bce	9687	8280	9496	10800	10348	37	32	37	42	40
abc	2417	5018	8000	11007	13395	9	19	31	43	52
d	3671	5178	5133	5273	5208	57	80	79	81	80
ade	1565	2566	3078	3357	3992	24	40	47	52	62
bde	11816	9244	9792	10040	9716	46	36	38	39	38
abd	2676	4389	5901	6908	7994	10	17	23	27	31
cde	3332	4303	4396	4386	4470	51	66	67	67	69
acd	3025	4891	5613	5922	6183	47	76	87	91	95
bcd	13948	11164	11840	11628	11608	54	43	46	45	45
abcde	6018	6644	8764	10976	12244	23	26	34	43	48
I	10895	9132	8836	9740	9664	56	47	46	50	50
II	11569	9528	8992	9860	9772	60	49	46	51	50
III	11778	9404	9488	10092	10384	61	48	49	52	53

Çizelge 4.11’de ise 600°C’de yürütülen kavurma işlemi sonrasında 80°C sıcaklıkta, %5 pulp konsantrasyonu ve 4M H₂SO₄ ile yürütülen 4 saat süren liç işlemi sonucunda maksimum %88 V kazanımının elde edildiği görülmektedir.

Çizelge 4.11. Kısmi faktöriyel asit liçi süreci sonrasında atık kül numunesinden elde edilen vanadyum konsantrasyon ve kazanım değerleri

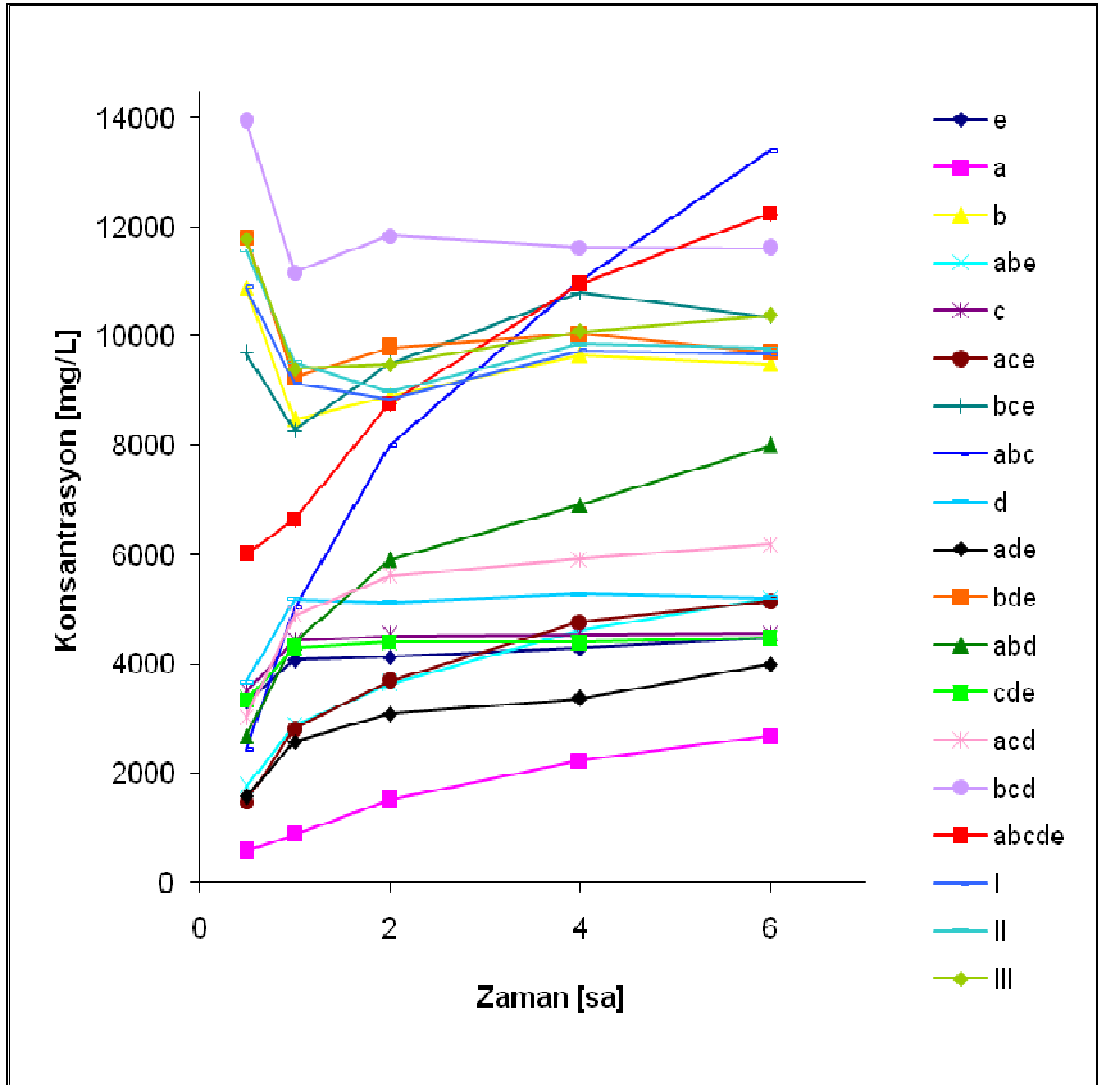
	V konsantrasyonu (mg/L)					V kazanımı (%)				
	0,5	1	2	4	6	0,5	1	2	4	6
e	7196	6310	6200	6140	7840	57	50	49	49	62
a	881	1282	1825	2410	3632	7	10	14	19	29
b	13157	10800	15110	16450	14990	26	22	30	33	30
abe	1928	2288	3177	5484	6108	4	5	6	11	12
c	8443	7830	8190	10290	9750	67	63	65	82	78
ace	3218	5274	5768	9234	8902	26	42	46	73	71
bce	18697	20120	16910	28370	23660	37	40	34	57	47
abc	2906	7454	8365	16071	18893	6	15	17	32	38
d	8093	8730	6690	9500	8700	64	70	53	76	69
ade	2827	2580	3918	6158	5399	22	21	31	49	43
bde	14561	12950	10840	15030	14880	29	26	22	30	30
abd	1953	2227	3828	5563	5192	4	4	8	11	10
cde	9027	7910	7170	9320	9040	72	63	57	74	72
acd	5437	7880	8100	11000	10680	43	63	65	88	85
bcd	23704	21710	22110	26260	27230	47	43	44	52	54
abcde	10679	11740	12980	17720		21	24	26	35	
I	16780	16940	14550	19000	15740	45	45	39	51	42
II	15384	15140	14490	20140	19270	41	40	39	54	51
III	15731	15610	14400	18920	18280	42	41	38	50	49

Çizelge 4.12’de birinci asit liçi prosesi sonrasında elde edilen demir konsantrasyon ve kazanım değerleri verilmiştir. Bu değerlere bakıldığında kullanılmış kül numunesi ile 600°C’de yürütülen kavurma işlemi sonrasında 80°C sıcaklıkta, %5 pulp konsantrasyonu ve 4 M H₂SO₄ ile yürütülen 4 saat süren bir liç işleminin sonucunda maksimum %100 Fe kazanım değeri elde edilebilmiştir.

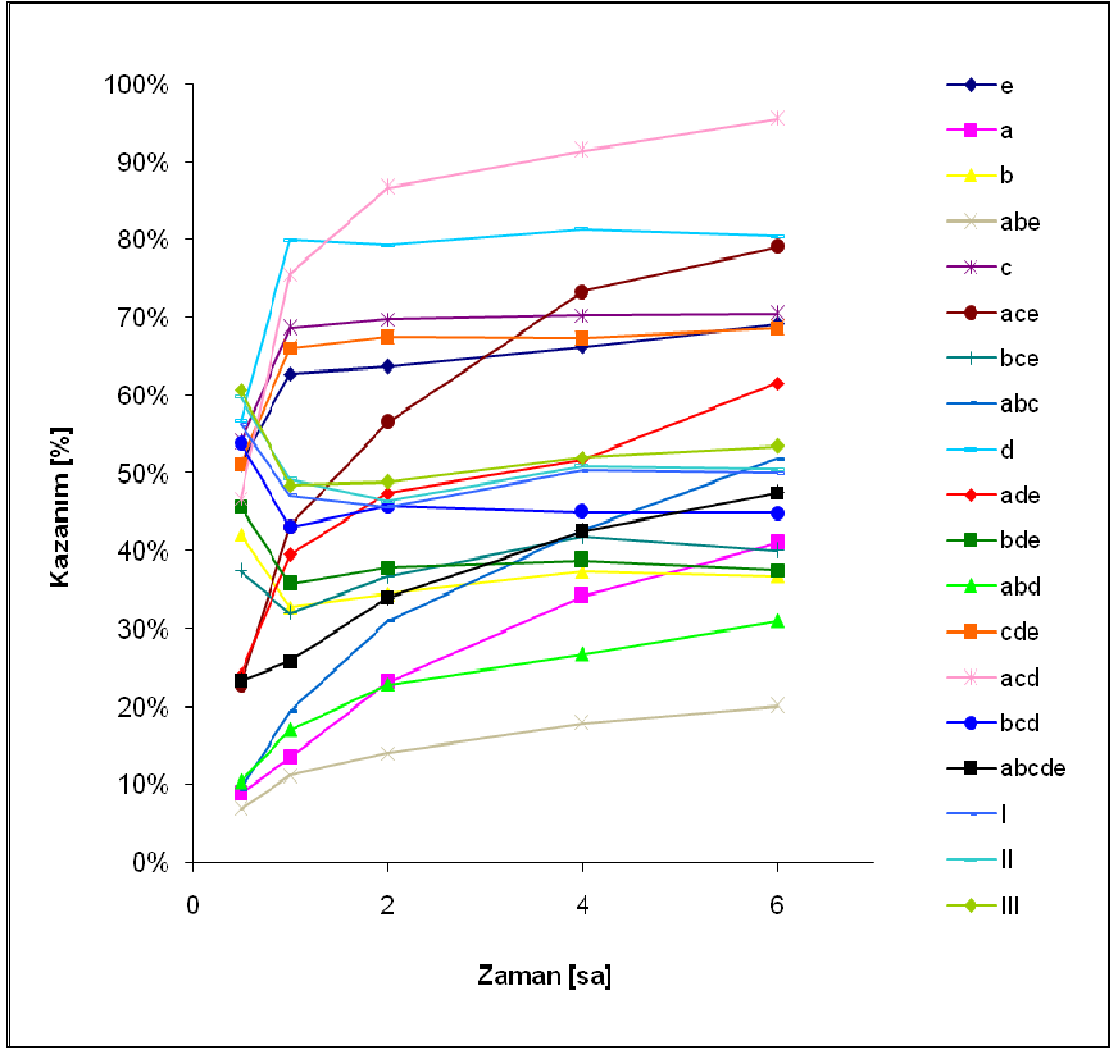
Çizelge 4.12. Kısmi faktöriyel asit liçi prosesi sonrasında atık kül numunesinden elde edilen demir konsantrasyon ve kazanım değerleri

	Fe konsantrasyonu (mg/L)					Fe kazanımı (%)				
	0,5	1	2	4	6	0,5	1	2	4	6
e	5100	4310	5675	5875	6050	69	59	77	80	82
a	385	695	1245	2280	2955	5	9	17	31	40
b	11015	12020		13000	13750	38	41		44	47
abe	1070	1600	2210	3330	3960	4	5	8	11	13
c	6320	6830	7125	6875	6825	86	93	97	94	93
ace	1865	3170	4580	6140	6985	25	43	62	83	94
bce	16210	20240	23050	26325	22475	55	69	78	90	76
abc	2460	4740	7650	11950	15025	8	16	26	41	51
d	6400	7710	7350	7550	7525	87	100	100	100	100
ade	2010	3095	3775	4950	5575	27	42	51	67	76
bde	12595	14110	13500	14250	14350	43	48	46	48	49
abd	2085	3215	4750	6350	7775	7	11	16	22	26
cde	6910	6670	6625	6625	6725	93	90	89	89	91
acd	5330	7405	7375	7825	8175	72	100	100	100	100
bcd	25700	25210	28600	30850	28000	87	86	97	100	95
abcde	10050	13810	18275	25800	29500	34	47	62	88	100
I	14995	19850	18850	20975	21575	68	90	86	95	98
II	14970	19340	17975	20850	21000	68	88	82	95	95
III	13635	19080	15675	19400	20950	62	86	71	88	95

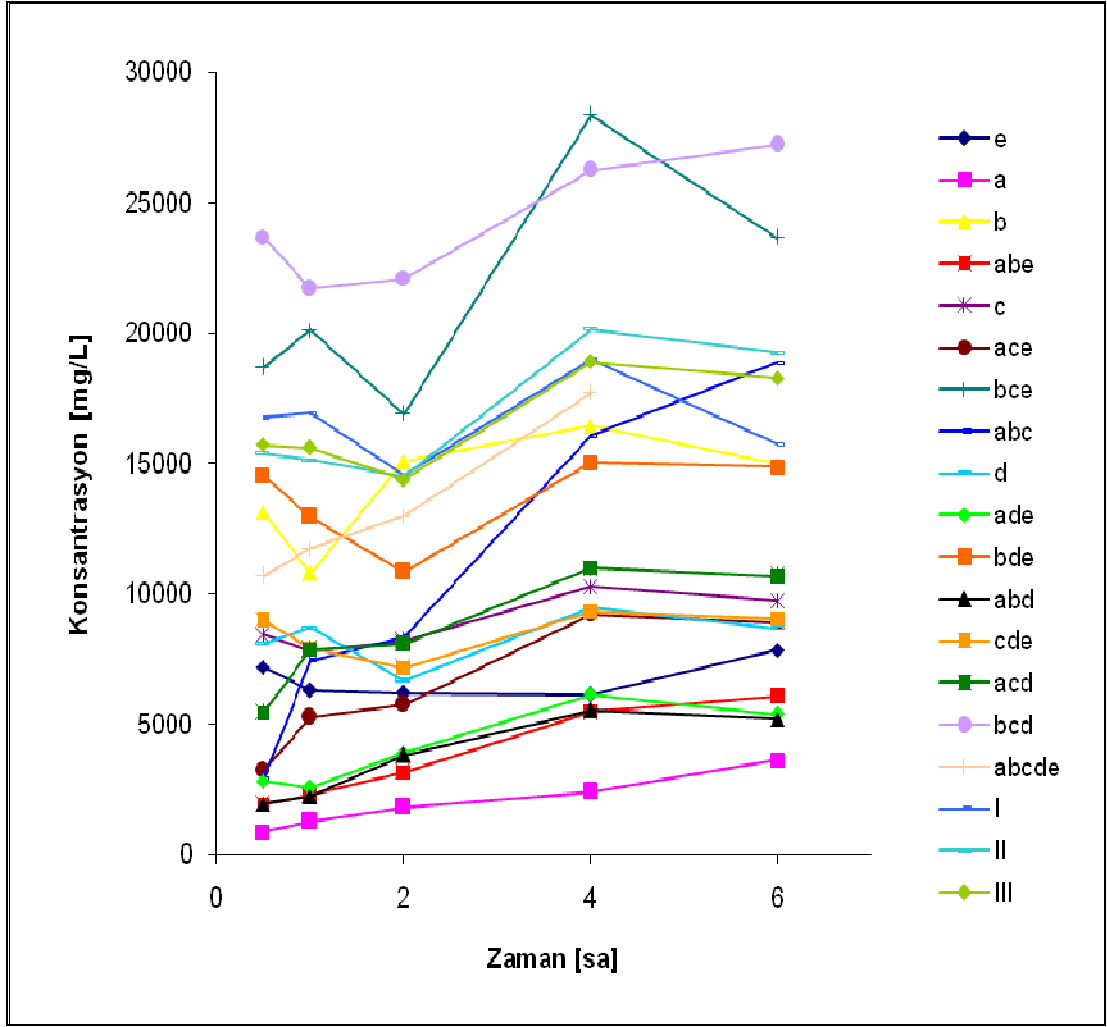
Şekil 4.5a,b; Şekil 4.6a,b ve Şekil 4.7a,b’de vanadyum ve nikelin atık külden geri kazanımı için yürütülen birinci asit liçi prosesi sonucunda yukarıda görülen çizelgeler göze alınarak oluşturulmuş nikel, vanadyum ve demirin konsantrasyon ve kazanım grafikleri verilmiştir.



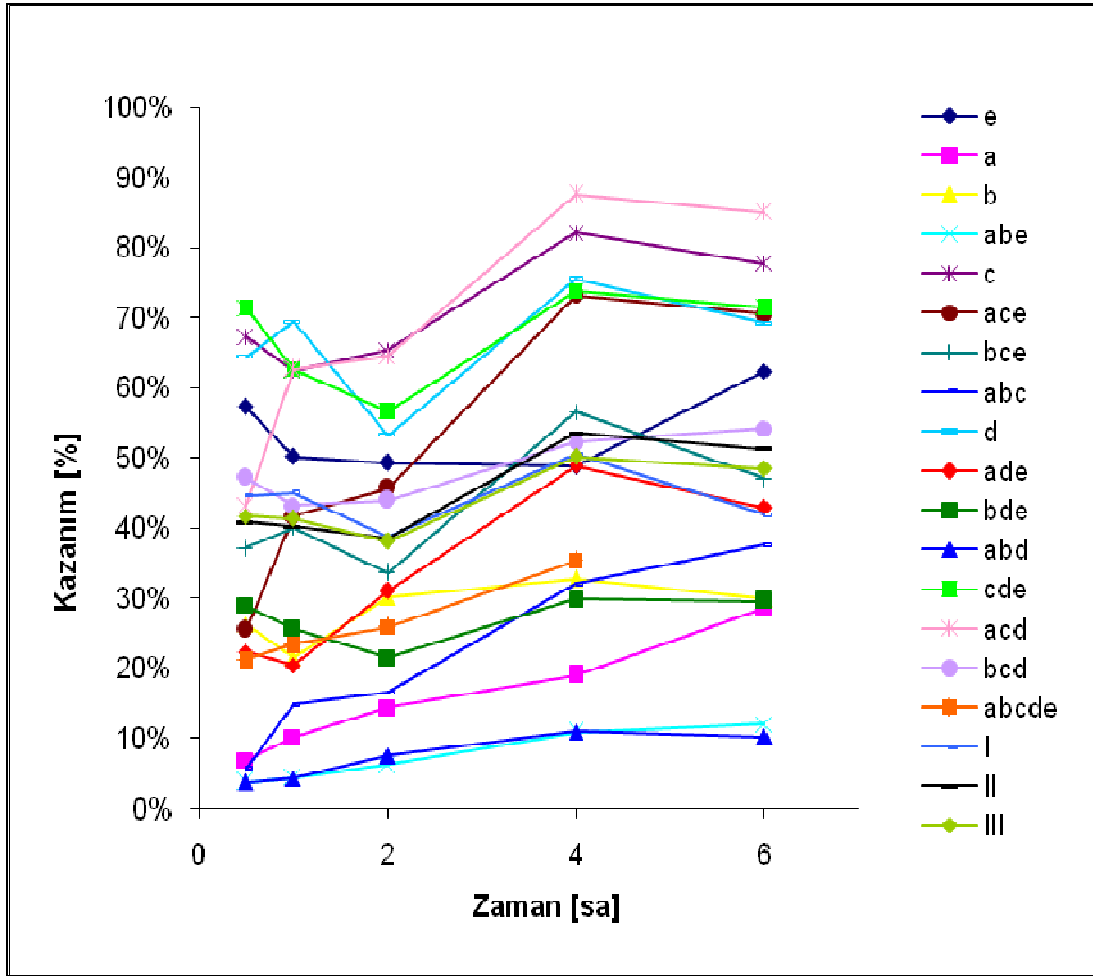
Şekil 4.5.a Atık kül ile yapılan kısmi faktöriyel asit liçi prosesi sonucunda elde edilen zamana göre Ni konsantrasyonundaki değişim



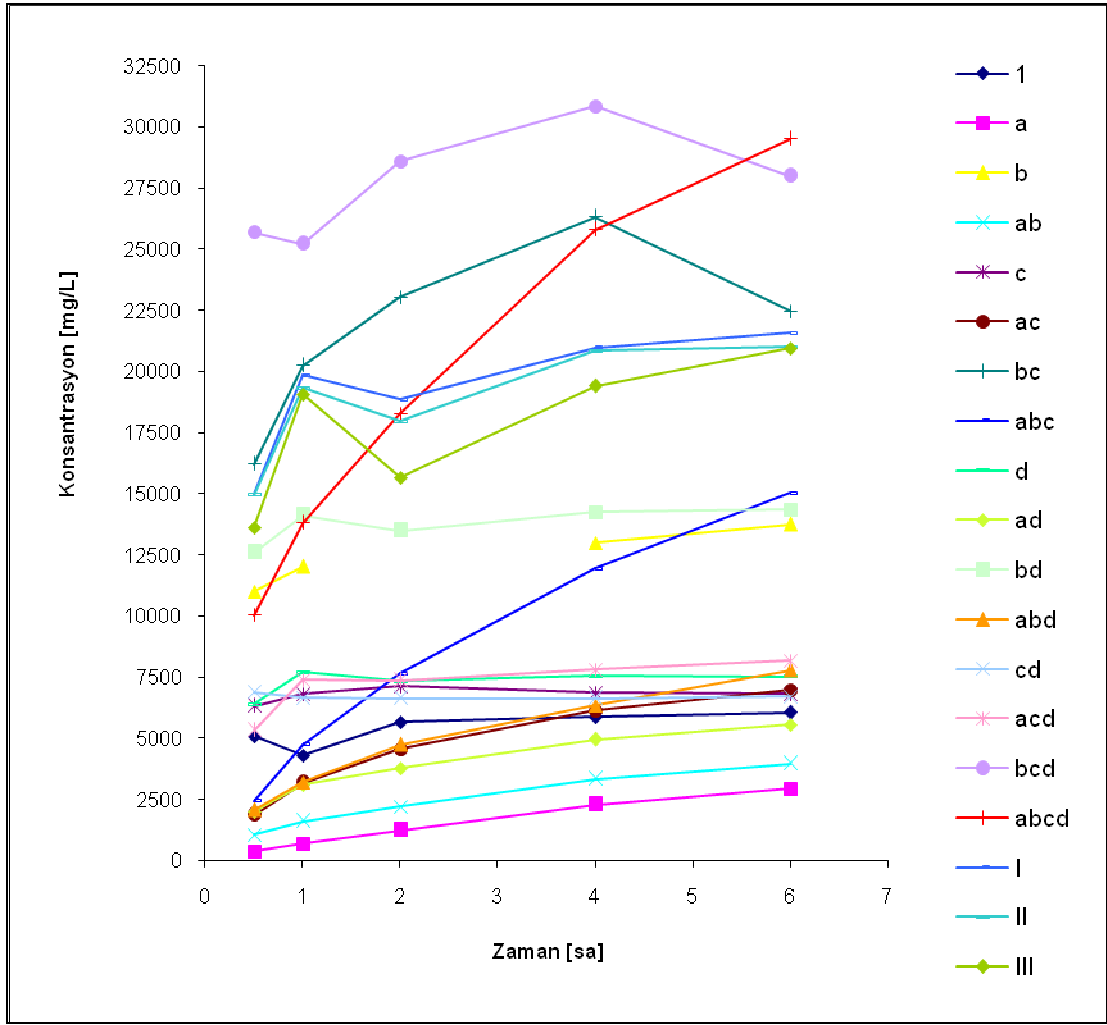
Şekil 4.5.b Atık kül ile yapılan kısmi faktöriyel asit liçi prosesi sonucunda elde edilen zamana göre Ni kazanımındaki değişim



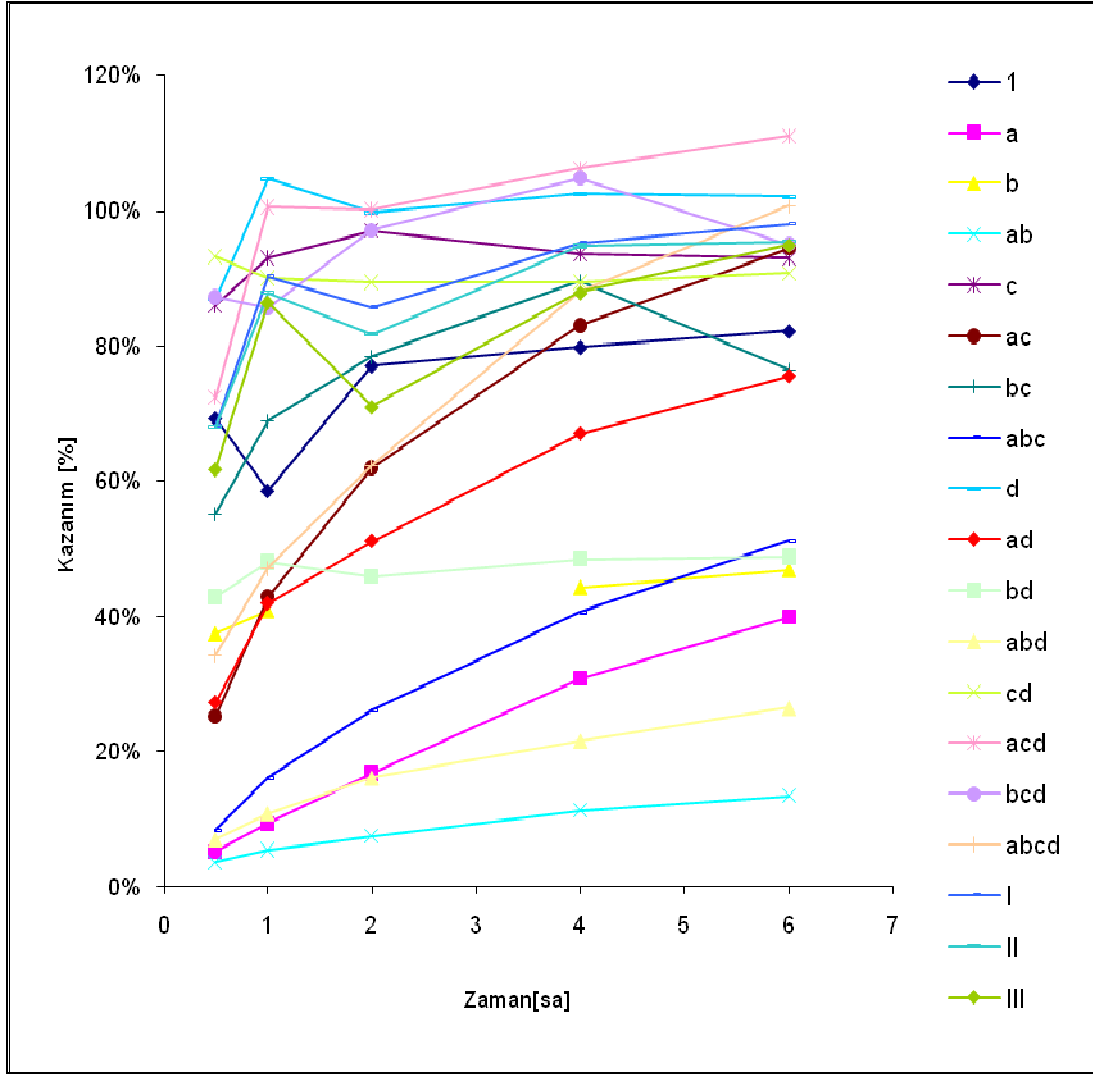
Şekil 4.6.a Atık kül ile yapılan kısmi faktöriyel asit liçi prosesi sonucunda elde edilen zamana göre V konsantrasyonundaki değişim



Şekil 4.6.b Atık kül ile yapılan kısmi faktöriyel asit liçi prosesi sonucunda elde edilen zamana göre V kazanımındaki değişim



Şekil 4.7.a Atık kül ile yapılan kısmi faktöriyel asit liçi prosesi sonucunda elde edilen zamana göre Fe konsantrasyonundaki değişim



Şekil 4.7.b. Atık kül ile yapılan kısmi faktöriyel asit liçi prosesi sonucunda elde edilen zamana göre Fe konsantrasyonundaki değişim

Çizelge 4.13.a,b,c ve Çizelge 4.14.a,b,c’de nikel ve vanadyum konsantrasyonları ve kazanım verileri doğrultusunda ortalama kazanım ve ortalama konsantrasyon verilerine göre oluşturulmuş ANOVA sonuçları yer almaktadır.

Çizelge 4.13.a. Ortalama Ni konsantrasyon verilerine göre elde edilen sonuçları.

	Ni (mg/L)	I	II	III	IV		Etki	M.S.	F.	S.E. (%)
1	4383	6830	21316	53590	113542					
2	2447	14486	32274	59953	-6954	A	-869	3022382	38	99
3	9578	9499	26244	-4578	42094	B	5262	110744052	1389	100
4	4908	22775	33709	-2377	-4002	AB	-500	1001000	13	96
5	4549	8915	-6606	20933	18422	C	2303	21210630	266	100
6	4950	17329	2029	21162	14244	AC	1781	12680721	159	100
7	10574	10481	-3993	-1509	9954	BC	1244	6192632	78	100
8	12201	23228	1617	-2494	3188	ABC	399	635209	8	93
9	5241	-1936	7656	10958	6363	D	795	2530486	32	99
10	3675	-4670	13277	7465	2201	AD	275	302775	4	85
11	9878	402	8414	8635	229	BD	29	3278	0	15
12	7451	1627	12748	5610	-985	ABD	-123	60639	1	55
13	4428	-1566	-2734	5621	-3493	CD	-437	762566	10	95
14	6053	-2427	1226	4334	-3025	ACD	-378	571914	7	92
15	11618	1625	-861	3960	-1287	BCD	-161	103523	1	66
16	11610	-8	-1633	-772	-4731	ABCD=E	-591	1398898	18	98
T	113542	S2	79729	3	df					

Çizelge 4.13.b. Ortalama V konsantrasyon verilerine göre elde edilen ANOVA sonuçları

	V (mg/L)	I	II	III	IV		Etki	M.S.	F.	S.E. (%)
1	6990	10011	31527	94112	194198					
2	3021	21516	62585	100086	-43252	A	-5407	116920969	1466	100
3	15720	19088	35211	-23378	66203	B	8275	273927326	3436	100
4	5796	43497	64875	-19874	-30087	AB	-3761	56576723	710	100
5	10020	14879	-13893	35914	60722	C	7590	230447580	2890	100
6	9068	20333	-9485	30289	10332	AC	1292	6671889	84	100
7	26015	20020	-12899	-13536	32285	BC	4036	65145077	817	100
8	17482	44855	-6975	-16551	-5665	ABC	-708	2005764	25	98
9	9100	-3969	11505	31058	5974	D	747	2230542	28	99
10	5779	-9924	24409	29664	3504	AD	438	767376	10	95
11	14955	-952	5454	4408	-5625	BD	-703	1977539	25	98
12	5378	-8533	24835	5924	-3015	ABD	-377	568139	7	92
13	9180	-3322	-5955	12904	-1394	CD	-174	121452	2	70
14	10840	-9578	-7581	19381	1516	ACD	190	143641	2	73
15	26745	1660	-6256	-1626	6477	BCD	810	2621971	33	99
16	18110	-8635	-10295	-4039	-2413	ABCD=E	-302	363911	5	88
T	194198	S2	1364358	3	df					

Çizelge 4.13.c. Ortalama Fe konsantrasyon verilerine göre elde edilen ANOVA sonuçları

	<i>Fe</i> (mg/L)	I	II	III	IV		Etki	M.S.	F.	S.E. (%)
1	5963	8580	25600	76900	182813					
2	2618	17020	51300	105913	-34238	A	-4280	73262900	232	100
3	13375	13413	34163	-24275	83878	B	10485	439714688	1392	100
4	3645	37888	71750	-9963	-25073	AB	-3134	39289391	124	100
5	6850	12800	-13075	32915	63288	C	7911	250331729	793	100
6	6563	21363	-11200	50963	10938	AC	1367	7476807	24	98
7	24400	14675	-9513	-17010	49873	BC	6234	155454141	492	100
8	13488	57075	-450	-8063	-2378	ABC	-297	353282	1	63
9	7538	-3345	8440	25700	29013	D	3627	52607822	167	100
10	5263	-9730	24475	37588	14313	AD	1789	12802979	41	99
11	14300	-288	8563	1875	18048	BD	2256	20357016	64	100
12	7063	-10913	42400	9063	8948	ABD	1118	5003610	16	97
13	6675	-2275	-6385	16035	11888	CD	1486	8832041	28	99
14	8000	-7238	-10625	33838	7188	ACD	898	3228760	10	95
15	29425	1325	-4963	-4240	17803	BCD	2225	19808063	63	100
16	27650	-1775	-3100	1863	6103	ABCD=E	763	2327532	7	93
T	182813	S2	315833	3	df					

Çizelge 4.14.a. Ortalama Ni kazanım verilerine göre elde edilen ANOVA sonuçları

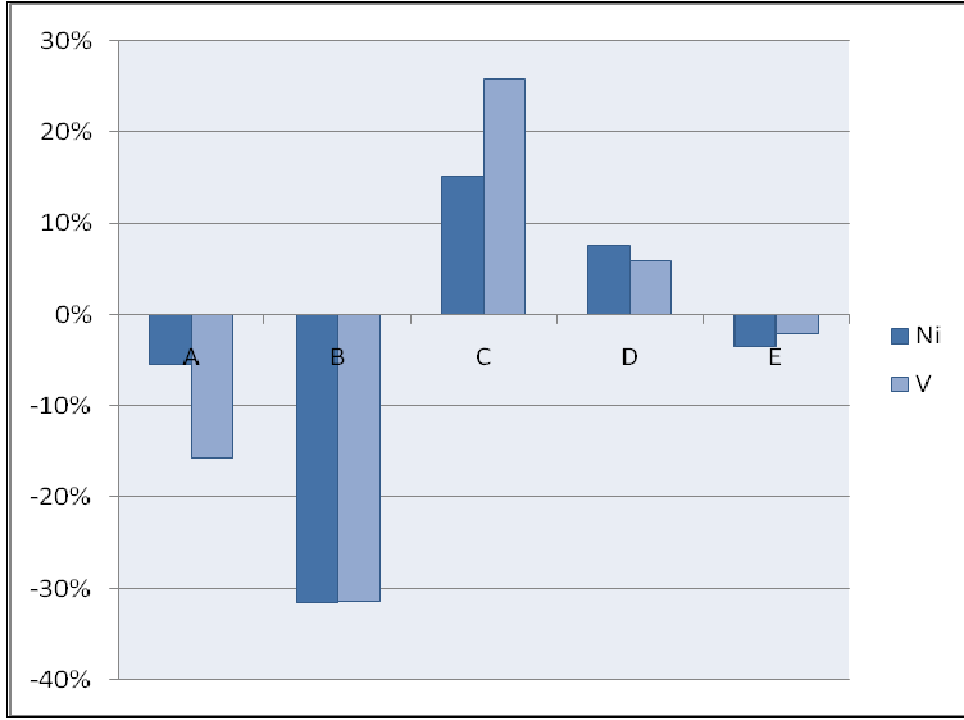
	<i>Ni</i> (%)	I	II	III	IV		Etki (%)	M.S.	F.	S.E. (%)
1	68	106	162	398	855					
2	38	56	236	458	-44	A	-6	1,2	57,1	100
3	37	147	205	-36	-252	B	-32	39,8	1867,5	100
4	19	88	253	-9	2	AB	0	0,0	0,1	20
5	71	138	-48	-109	121	C	15	9,1	427,1	100
6	77	67	13	-144	119	AC	15	8,9	419,1	100
7	41	162	-34	12	-11	BC	-1	0,1	3,3	83
8	47	90	25	-10	-52	ABC	-6	1,7	79,1	100
9	81	-30	-50	74	60	D	8	2,3	106,8	100
10	57	-18	-59	47	27	AD	3	0,5	21,5	98
11	38	6	-71	61	-35	BD	-4	0,8	35,5	99
12	29	6	-72	59	-22	ABD	-3	0,3	14,6	97
13	69	-24	12	-9	-26	CD	-3	0,4	20,4	98
14	94	-9	0	-1	-2	ACD	0	0,0	0,1	22
15	45	25	15	-12	8	BCD	1	0,0	1,8	73
16	45	0	-25	-40	-28	ABCD=E	-4	0,5	23,4	98
T	855	S2	0,021%	3	df					

Çizelge 4.14.b. Ortalama V kazanım verilerine göre elde edilen ANOVA sonuçları

	V (%)	I	II	III	IV		Etki (%)	M.S.	F.	S.E. (%)
1	56	80	123	363	772					
2	24	43	240	410	-126	A	-15,75	9,92	102	100
3	31	153	160	-76	-252	B	-31,45	39,56	408	100
4	12	87	250	-50	-21	AB	-2,58	0,27	3	80
5	80	119	-52	-103	207	C	25,84	26,72	275	100
6	73	41	-25	-149	69	AC	8,58	2,95	30	99
7	52	160	-46	2	-21	BC	-2,59	0,27	3	81
8	35	90	-4	-23	-59	ABC	-7,42	2,20	23	98
9	73	-32	-37	117	47	D	5,84	1,37	14	97
10	46	-20	-66	90	27	AD	3,32	0,44	5	88
11	30	-8	-78	27	-46	BD	-5,76	1,33	14	97
12	11	-17	-70	42	-26	ABD	-3,20	0,41	4	87
13	73	-27	12	-29	-26	CD	-3,30	0,44	4	88
14	87	-19	-9	8	15	ACD	1,85	0,14	1	68
15	53	13	7	-21	37	BCD	4,57	0,84	9	94
16	36	-17	-31	-38	-17	ABCD=E	-2,08	0,17	2	73
T	772%	S2	0,097%	3	df					

Çizelge 4.14.c. Ortalama Fe kazanım verilerine göre elde edilen ANOVA sonuçları

	Fe (%)	I	II	III	IV		Etki (%)	M.S.	F.	S.E. (%)
1	82	118	176	489	1134					
2	36	58	313	645	-164	A	-21	16,9	256,3	100
3	46	184	249	-120	-221	B	-28	30,5	463,4	100
4	12	130	396	-44	-39	AB	-5	0,9	14,3	97
5	94	175	-79	-113	286	C	36	51,0	774,4	100
6	90	73	-41	-108	106	AC	13	7,0	106,4	100
7	84	201	-56	-21	102	BC	13	6,5	98,5	100
8	46	195	12	-18	-77	ABC	-10	3,7	55,6	100
9	103	-46	-59	138	156	D	19	15,1	230,0	100
10	72	-33	-54	148	77	AD	10	3,7	55,7	100
11	49	-4	-102	38	5	BD	1	0,0	0,3	37
12	24	-37	-6	68	3	ABD	0	0,0	0,1	22
13	91	-31	13	5	10	CD	1	0,1	1,0	61
14	110	-25	-33	97	30	ACD	4	0,6	8,6	94
15	101	18	6	-46	91	BCD	11	5,2	79,2	100
16	95	-6	-24	-31	15	ABCD=E	2	0,1	2,2	77
T	%1134	S2	%0,066	3	df					



Şekil 4.8. Atık kül-asit liçi-kısmi faktöriyel deney sonuçları

Uygun koşulların belirlenebilmesi ve işletme koşullarının V, Ni ve Fe kazanımlarına etkilerinin tahmin edilebilmesi için yapılan ANOVA analiz sonuçları Şekil 4.8’de gösterilmiştir. Şekil 4.8’e göre:

- Kavurma sıcaklığının (Faktör A) hem V hem de Ni kazanımlarına negatif bir etkileşimde bulunduğu gözlenmektedir. Bu durum liç ortamında bulunan refrakter cevherlerin varlığı ve yüksek sıcaklıklarda meydana gelen sinterizasyon oluşumu ile açıklanabilmektedir. Bu nedenle tam faktöriyel süreçte daha düşük bir kavurma sıcaklığı tercih edilmiştir.

.

- Faktör B’nin (pulp konsantrasyonu) her iki metalin de kazanımlarına önemli ölçüde negatif bir etkileşimde bulunduğu gözlenmektedir. Bu durumun karıştırma hızının yetersiz kalmasına bağlı olarak oluştuğu düşünülmüştür.

- Faktör C’nin (H_2SO_4 konsantrasyonu) hem V hem de Ni kazanımları için pozitif yönde önemli bir etki oluşturduğu görülmektedir. Ancak V için bu etkinin önemli bir

ölçüde daha fazla olduğu görülmektedir bunun nedeninin ise sülfürik asitin vanadyum kazanımı için nikel göre daha yüksek bir stokiometrik molaritede kullanılması ile ilişkili olduğu düşünülmüştür. Bu durumda tam faktöriyel tasarımda daha yüksek konsantrasyonlarda H_2SO_4 kullanımına gidilmiştir.

- Faktör D'nin (liç sıcaklığı) V ve Ni kazanımına az da olsa pozitif bir etki ettiği görülmektedir. Bunun nedeni asitlerin kaynama noktasının altındaki sıcaklık derecelerinde sıcaklık arttıkça çözünürlükle ilgili kinetik aktivitelerinin artması olarak açıklanabilmektedir. Bu nedenle tam faktöriyel deneylerde liç sıcaklığı en yüksek sıcaklık derecesinde sabit tutulmuştur.

- Faktör E'nin (H_2O_2 konsantrasyonu) metal kazanımına herhangi bir etki etmediği görülmektedir. Kavurmanın etkisinin daha düşük sıcaklıklarda tekrar araştırılması için tam faktöriyel tasarımda H_2O_2 kullanımı elimine edilmiştir.

4.2.3. Kullanılmış Katalizör ile Yapılan Tam Faktöriyel Deney Sonuçları

Tam faktöriyel tasarım ile uygulanan birinci H_2SO_4 liç işlemi sonucunda kullanılmış katalizörden elde edilen nikel konsantrasyon ve kazanım değerleri Çizelge 4.15'de, vanadyum konsantrasyon ve kazanım değerleri ise Çizelge 4.16' da gösterilmiştir.

Çizelge 4.15'e bakıldığında kullanılmış katalizör numunesinin $400^{\circ}C$ 'de kavurma işlemi sonrasında 6 saat boyunca $80^{\circ}C$ sıcaklıkta, %10 pulp konsantrasyonu ve 0,6M H_2SO_4 ile liç işlemine tabii tutulmasıyla maksimum %86 Ni kazanımının elde edildiği görülmektedir.

Çizelge 4.15. Tam faktöriyel asit liçi prosesi sonrasında kullanılmış katalizör numunesinden elde edilen nikel konsantrasyon ve kazanım değerleri

	Ni konsantrasyonu (mg/L)					Ni kazanımı (%)				
	0,5	1	2	4	6	0,5	1	2	4	6
(1)	456	460	469	497	476	76	77	78	83	79
a	442	460	460	487	490	74	77	77	81	82
b	937	795	839	879	859	78	66	70	73	72
ab	863	801	842	881	893	72	67	70	73	74
c	454	457	468	502	484	76	76	78	84	81
ac	448	460	479	494	514	75	77	80	82	86
bc	977	838	869	882	849	81	70	72	74	71
abc	889	790	850	880	844	74	66	71	73	70
I	715	635	669	691	630	79	71	74	77	70
II	748	659	684	690	655	83	73	76	77	73
III	716	656	686	682	654	80	73	76	76	73

Çizelge 4.16’da ise 400°C’de yürütülen kavurma işlemi sonrasında 80°C sıcaklıkta, %10 pulp konsantrasyonu ve 0.3M H₂SO₄ ile yürütülen 6 saat süren liç işlemi sonucunda maksimum %69 V kazanımının elde edildiği görülmektedir.

Çizelge 4.16. Tam faktöriyel asit liçi prosesi sonrasında kullanılmış katalizör numunesinden elde edilen vanadyum konsantrasyon ve kazanım değerleri

	V konsantrasyonu (mg/L)					V kazanımı (%)				
	0,5	1	2	4	6	0,5	1	2	4	6
(1)	1437	1424	1451	1860	1645	48	47	48	62	55
a	1310	1496	1494	2023	2076	44	50	50	67	69
b	2258	2395	2530	3404	3179	38	40	42	57	53
ab	2051	2124	2227	2773	2962	34	35	37	46	49
c	1461	1412	1423	1853	1854	49	47	47	62	62
ac	1570	1578	1624	2093	2020	52	53	54	70	67
bc	2525	2647	2400	3344	3509	42	44	40	56	58
abc	2364	2600	2588	3796	4098	39	43	43	63	68
I	1804	2100	2123	1892	1981	40	47	47	42	44
II	1908	1835	2023	1917	1984	42	41	45	43	44
III	1854	1903	2072	1951	2016	41	42	46	43	45

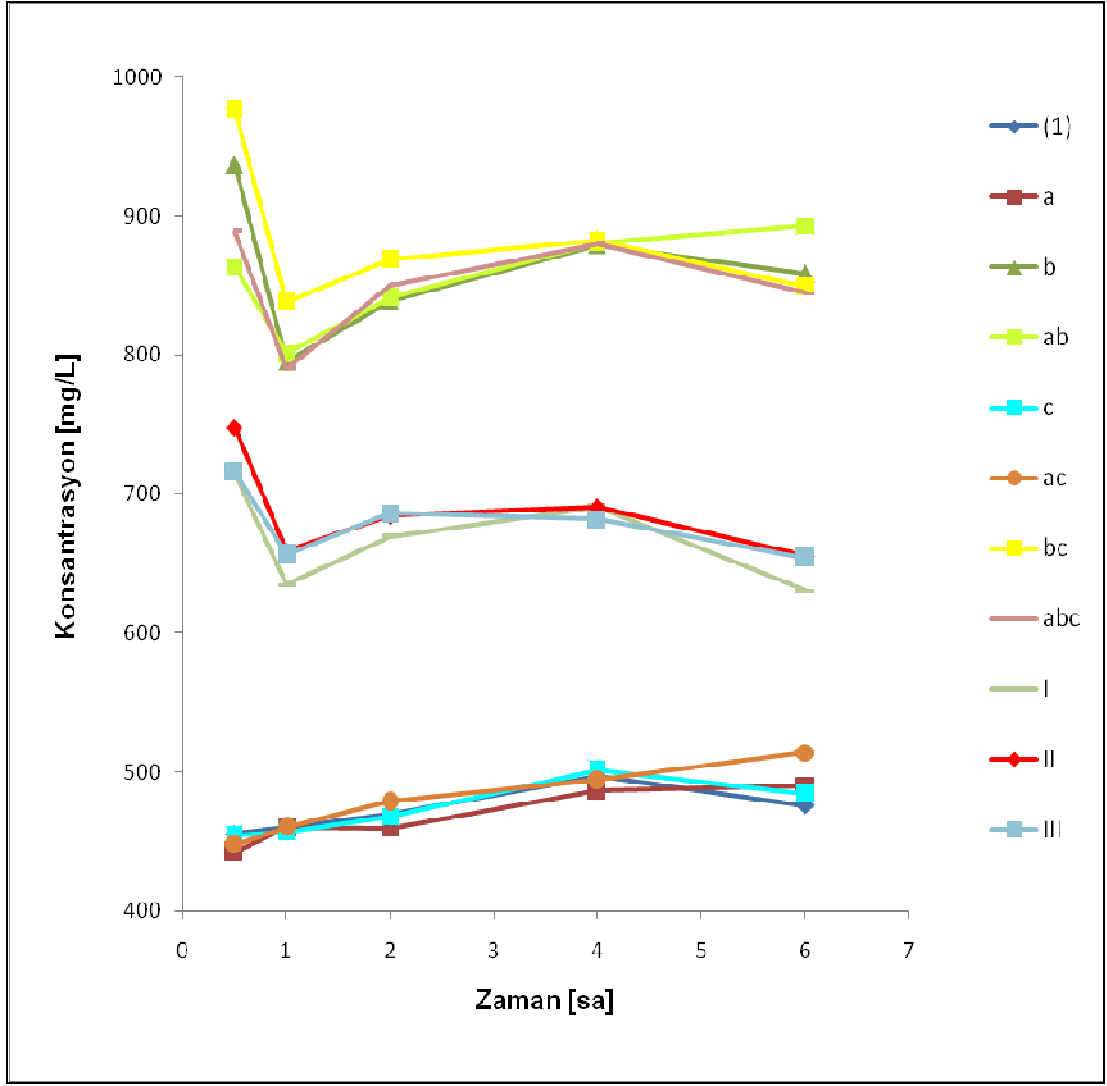
Çizelge 4.17’de tam faktöriyel asit liçi işlemi sonrasında elde edilen demir konsantrasyon ve kazanım değerleri verilmiştir. Bu değerlere bakıldığında kullanılmış katalizör numunesi ile 200°C’de yürütülen kavurma işlemi sonrasında

80°C sıcaklıkta, %20 pulp konsantrasyonu ve 0.6M H₂SO₄ ile yürütülen 6 saat süren bir liç işleminin sonucunda maksimum %84 Fe kazanım değeri elde edilebilmiştir

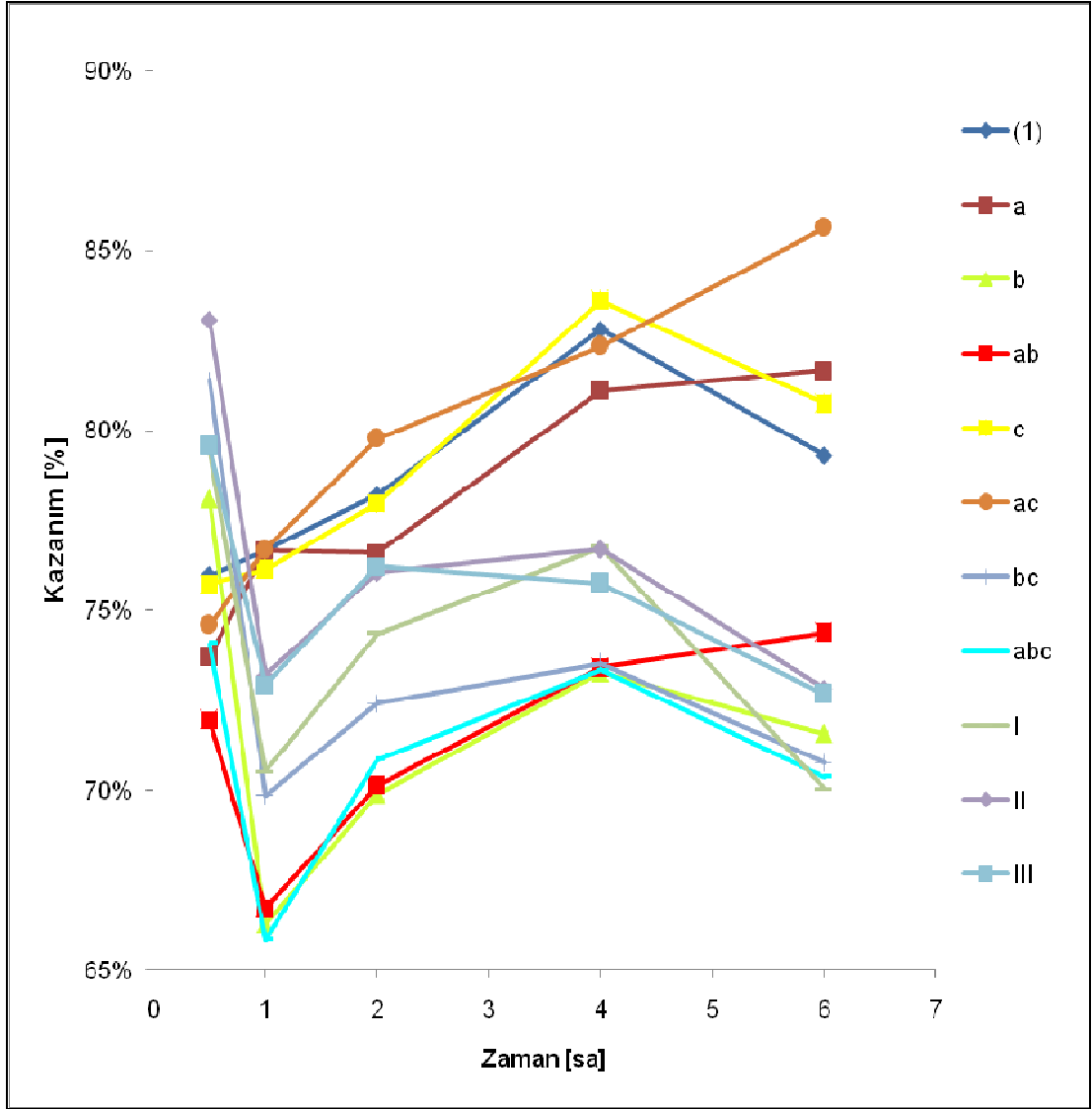
Çizelge 4.17. Tam faktöriyel asit liç prosesi sonrasında kullanılmış katalizör numunesinden elde edilen demir konsantrasyon ve kazanım değerleri

	Fe konsantrasyonu (mg/L)					Fe kazanımı (%)				
	0,5	1	2	4	6	0,5	1	2	4	6
(I)	5010	5340	5735	6110	6590	63	68	73	77	83
a	4720	5410	5855	6195	6675	60	68	74	78	84
b	7690	9835	10540	10860	10640	49	62	67	69	67
ab	7415	8935	9925	11540	11990	47	57	63	73	76
c	5050	5500	5895	6360	6645	64	69	74	80	84
ac	4760	5345	5815	5960	6615	60	68	74	75	84
bc	10190	10780	11710	12350	13220	64	68	74	78	84
abc	8340	9120	11260	12180	12850	53	58	71	77	81
I	6380	7430	8500	8900	9210	54	63	72	75	78
II	7230	7980	8780	9060	9290	61	67	74	76	78
III	8080	8100	8530	8770	9040	68	68	72	74	76

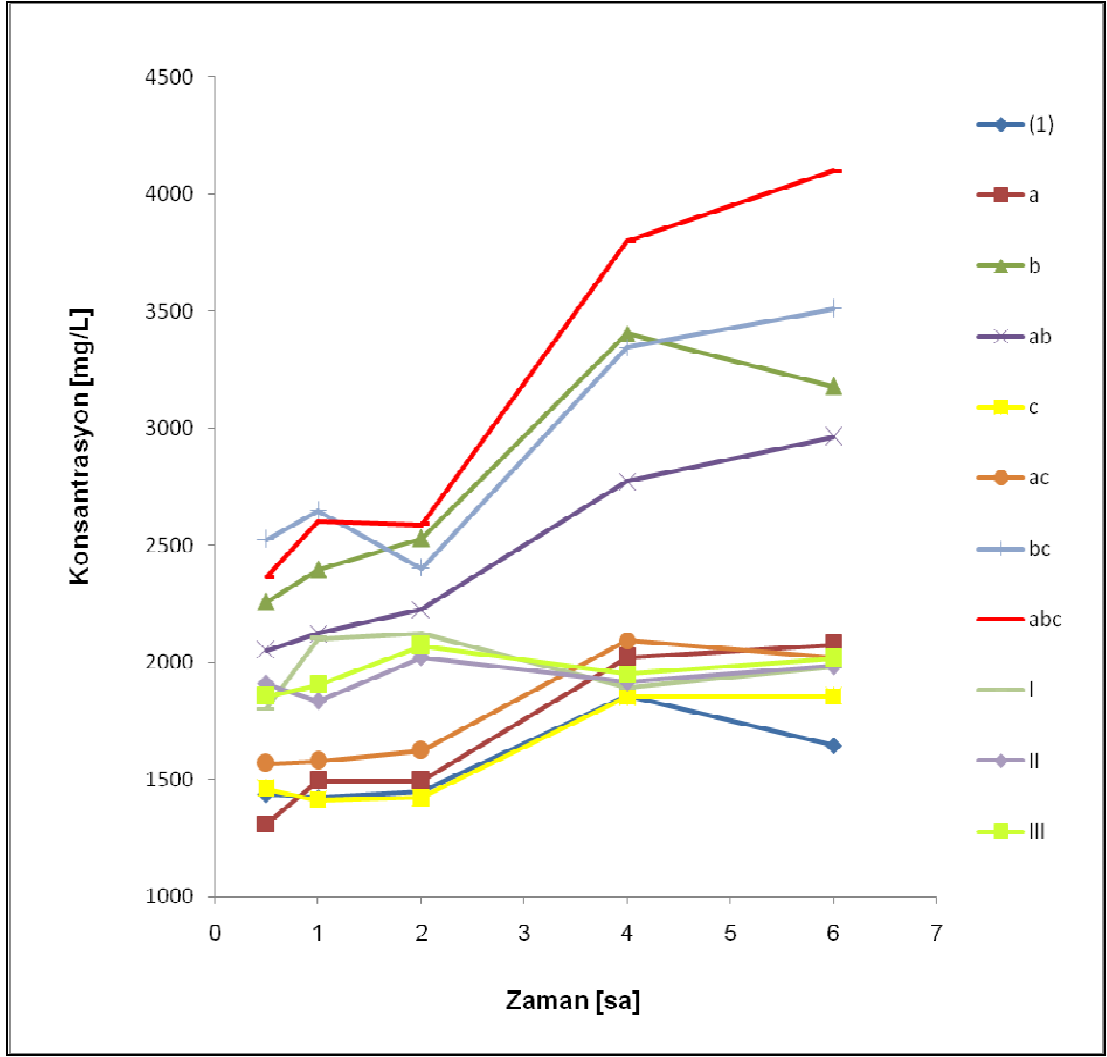
Şekil 4.9a,b; Şekil 4.10a,b ve Şekil 4.11a,b'de vanadyum ve nikelin kullanılmış katalizör atığından geri kazanımı için yürütülen tam faktöriyel asit liç işlemi sonucunda yukarıda görülen çizelgeler göze alınarak oluşturulmuş nikel, vanadyum ve demirin konsantrasyon ve kazanım grafikleri verilmiştir.



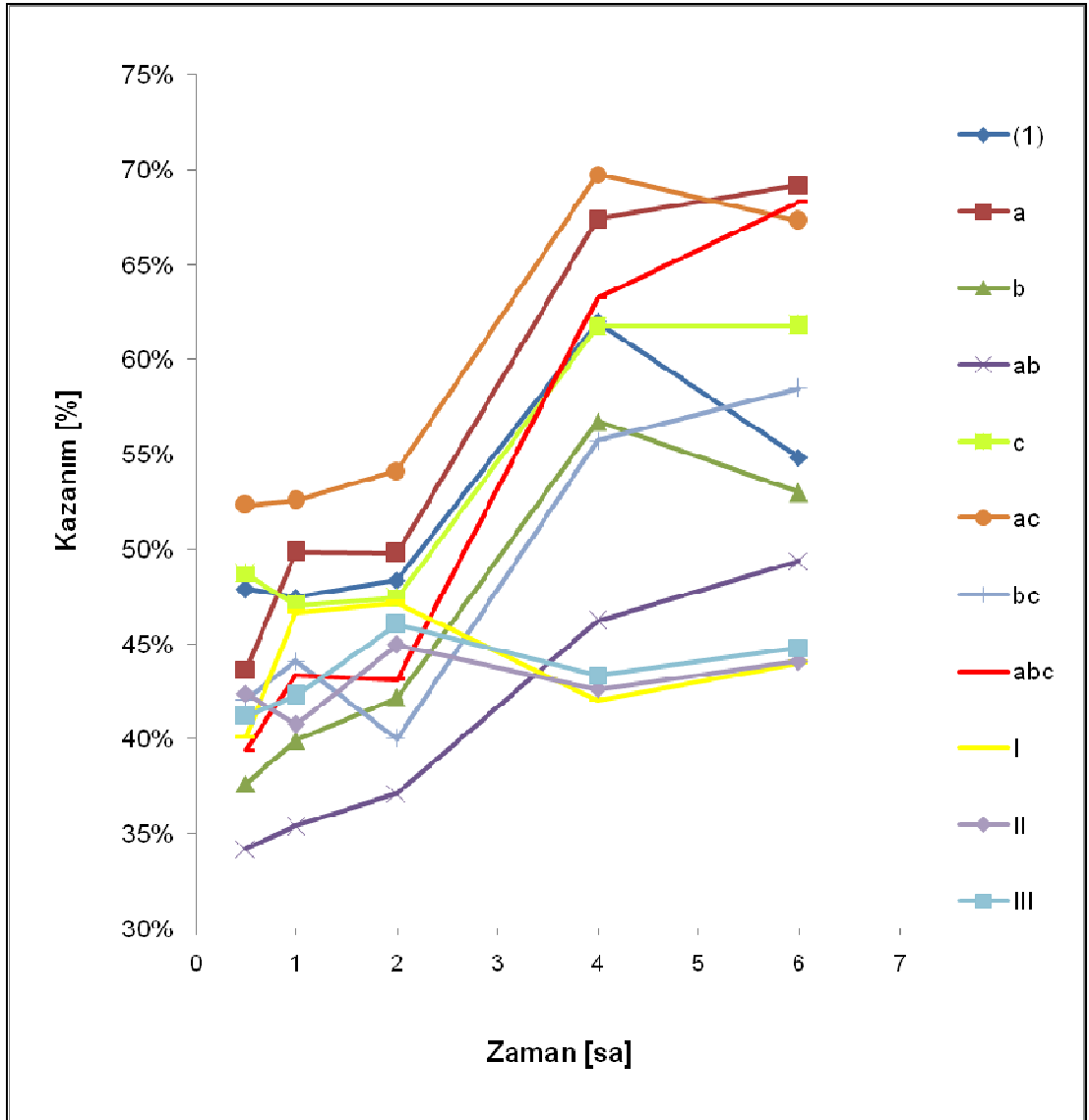
Şekil 4.9.a Kullanılmış katalizör ile yapılan tam faktöriyel asit liçi prosesi sonucunda belirlenen zamana göre Ni konsantrasyonundaki değişim



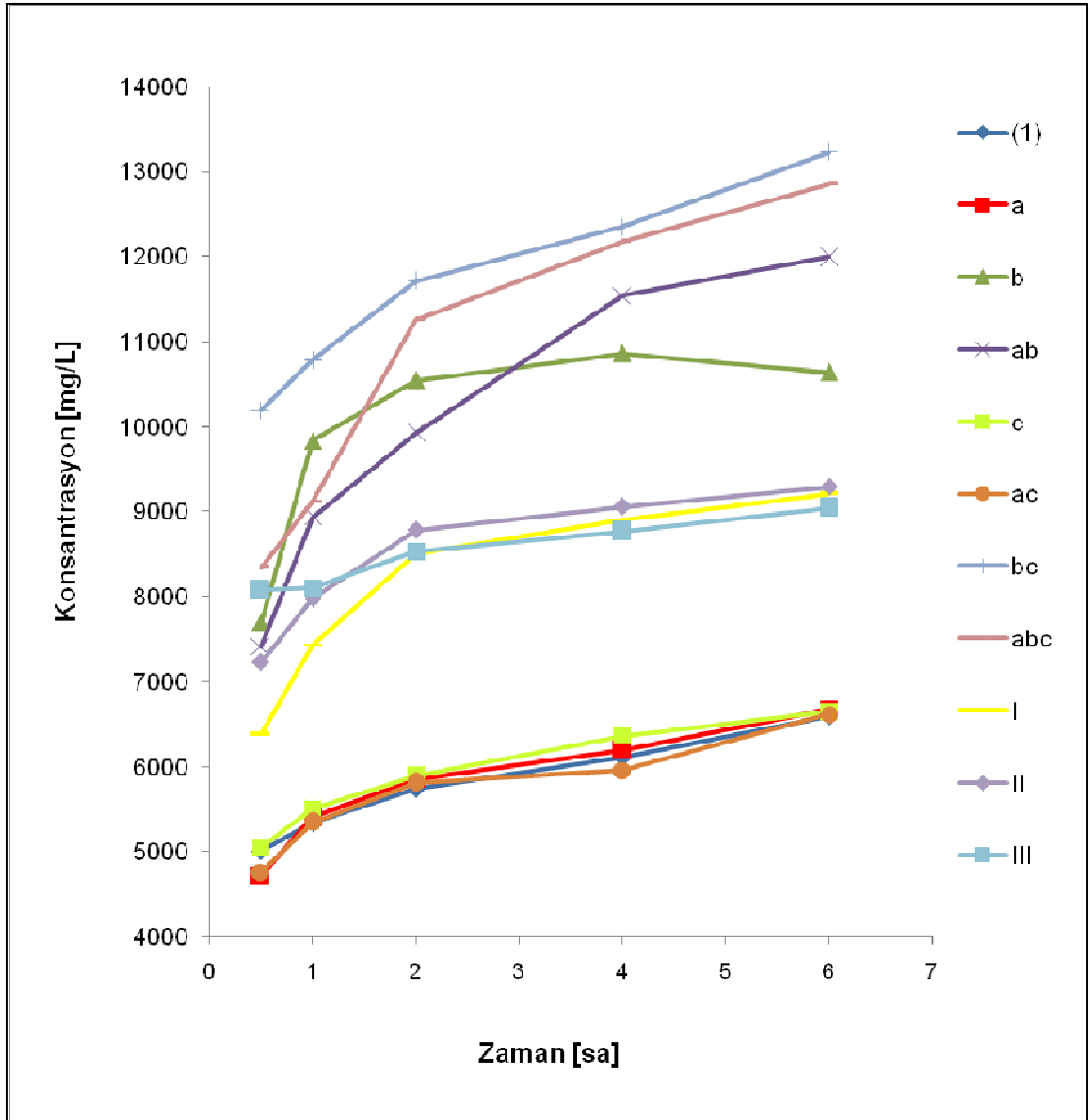
Şekil 4.9.b Kullanılmış katalizör ile yapılan tam faktöriyel asit liçi prosesi sonucunda belirlenen zamana göre Ni kazanımındaki değişim



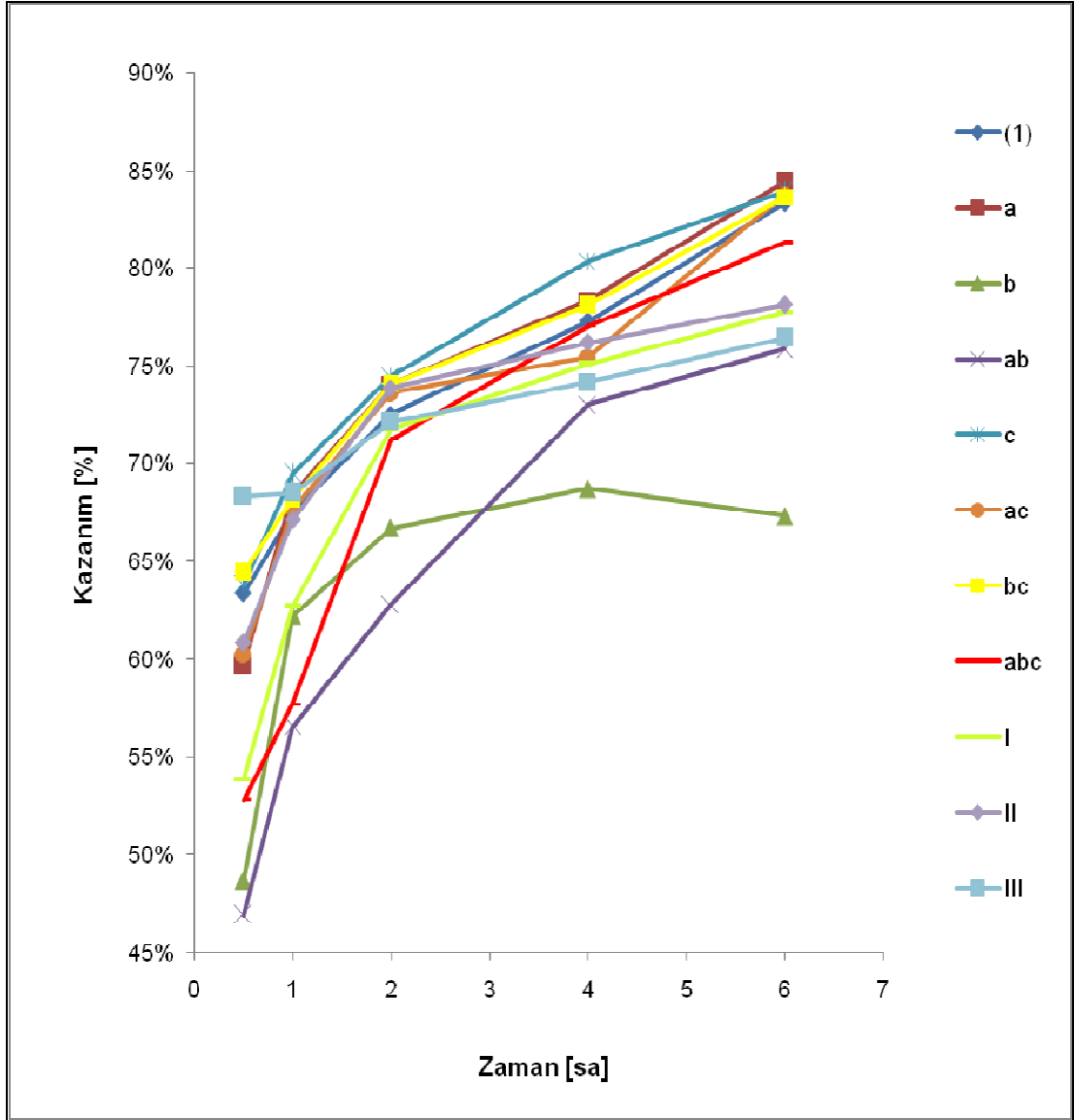
Şekil 4.10.a Kullanılmış katalizör ile yapılan tam faktöriyel asit liçi prosesi sonucunda belirlenen zamana göre V konsantrasyonundaki değişim



Şekil 4.10.b Kullanılmış katalizör ile yapılan tam faktöriyel asit liçi prosesi sonucunda belirlenen zamana göre V kazanımındaki değişim



Şekil 4.11.a Kullanılmış katalizör ile yapılan tam faktöriyel asit liçi prosesi sonucunda belirlenen zamana göre Fe konsantrasyonundaki değişim



Şekil 4.11.b Kullanılmış katalizör ile yapılan tam faktöriyel asit liçi prosesi sonucunda belirlenen zamana göre Fe kazanımındaki değişim

Çizelge 4.18.a,b,c ve Çizelge 4.19.a,b,c’de nikel, vanadyum ve demir konsantrasyonları ve kazanım verileri doğrultusunda ortalama kazanım ve ortalama konsantrasyon verilerine göre oluşturulmuş ANOVA sonuçları yer almaktadır.

Çizelge 4.18.a. Ortalama Ni konsantrasyon verilerine göre elde edilen ANOVA sonuçları

	Ni (mg/L)	I	II	III		Etki (%)	M.S.	F.	S.E. (%)
1	481	959	2690	5395					
2	479	1731	2705	13	A	3	21	0	45%
3	859	980	11	1516	B	379	287383	5920	100%
4	872	1725	2	-5	AB	-1	3	0	18%
5	485	-2	771	15	C	4	29	1	50%
6	495	13	745	-9	AC	-2	9	0	31%
7	867	11	15	-26	BC	-7	86	2	73%
8	858	-9	-20	-34	ABC	-9	146	3	82%
T	5395	S2	48,5437	sd	%6,967331				

Çizelge 4.18.b. Ortalama V konsantrasyon verilerine göre elde edilen ANOVA sonuçları

	V (mg/L)	I	II	III		Etki (%)	M.S.	F.	S.E. (%)
1	1652	3516	9208	19409					
2	1864	5692	10201	441	A	110	24273	65	100
3	3038	3622	-171	5131	B	1283	3291323	8773	100
4	2654	6578	612	-389	AB	-97	18883	50	99
5	1710	212	2175	993	C	248	123173	328	100
6	1912	-384	2956	783	AC	196	76701	204	100
7	3084	202	-596	781	BC	195	76180	203	100
8	3494	410	207	803	ABC	201	80668	215	100
T	19409	S2	375	sd	%19,37				

Çizelge 4.18.c. Ortalama Fe konsantrasyon verilerine göre elde edilen ANOVA sonuçları

	Fe (mg/L)	I	II	III		Etki (%)	M.S.	F.	S.E. (%)
1	6145	12387	34218	71172					
2	6242	21832	36953	68	A	17,0833333	584	0	13
3	10680	12430	568	21538	B	5384,58333	57987475	3237	100
4	11152	24523	-500	215	AB	53,75	5778	0	39
5	6300	97	9445	2735	C	683,75	935028	52	99
6	6130	472	12093	-1068	AC	-267,08333	142667	8	93
7	12427	-170	375	2648	BC	662,083333	876709	49	99
8	12097	-330	-160	-535	ABC	-133,75	35778	2	75
T	71172	S2	17914,8	sd	%133,8				

Çizelge 4.19.a. Ortalama Ni kazanım verilerine göre elde edilen ANOVA sonuçları.

	<i>Ni</i> (%)	I	II	III		Etki (%)	M.S.	F.	S.E. (%)
1	80	160	304	611					
2	80	144	307	2	A	0	0	1	54
3	72	163	1	-35	B	-9	2	259	100
4	73	144	1	-1	AB	0	0	0	37
5	81	0	-16	3	C	1	0	2	74
6	83	1	-20	0	AC	0	0	0	11
7	72	2	1	-4	BC	-1	0	3	83
8	72	-1	-3	-4	ABC	-1	0	3	83
T	%611	S2	0,00	sd	%0,01				

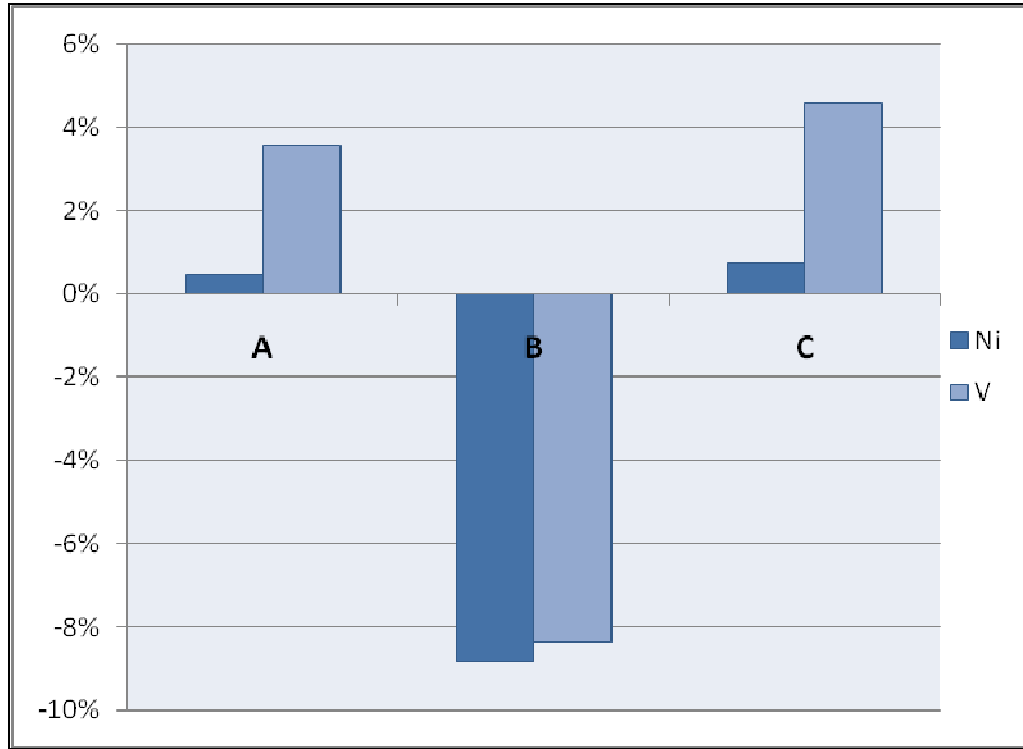
Çizelge 4.19.b. Ortalama V kazanım verilerine göre elde edilen ANOVA sonuçları

	<i>V</i> (%)	I	II	III		Etki (%)	M.S.	F.	S.E. (%)
1	55	117	212	442					
2	62	95	230	14	A	4	0	137	100
3	51	121	1	-33	B	-8	1	755	100
4	44	110	14	-13	AB	-3	0	121	100
5	57	7	-22	18	C	5	0	226	100
6	64	-6	-11	13	AC	3	0	112	100
7	51	7	-13	11	BC	3	0	85	100
8	58	7	0	14	ABC	3	0	124	100
T	%442	S2	0,00	sd	%0,00				

Çizelge 4.19.c. Ortalama Fe kazanım verilerine göre elde edilen ANOVA sonuçları.

	<i>Fe</i> (%)	I	II	III		Etki (%)	M.S.	F.	S.E. (%)
1	78	157	295	608					
2	79	138	313	0	A	0	0,0000000	0	1
3	68	157	4	-21	B	-5	0,0053815	42	99
4	71	155	-4	2	AB	0	0,0000416	0	39
5	80	1	-19	18	C	4	0,0038651	30	99
6	78	3	-2	-8	AC	-2	0,0008924	7	92
7	79	-2	2	16	BC	4	0,0033979	27	99
8	77	-2	0	-2	ABC	0	0,0000361	0	37
T	%608	S2	0,00013	sd	%0,01				

Şekil 4.12’de kullanılmış katalizör ile yapılan asit liçi tam faktöriyel süreç sonucunda elde edilen ANOVA verileri doğrultusunda faktörlerin kazanıma olan etki değerleri görülmektedir.



Şekil 4.12. Kullanılmış katalizör-asit liçi-tam faktöriyel deney sonuçları

Buna göre:

- Şekil 4.12.’ye bakıldığında Kavurma sıcaklığının (Faktör A) V kazanımı için pozitif etkili ancak Ni için önemli bir etkileşiminin olmadığı görülmektedir.
- Faktör B, Pulp konsantrasyonunun hem vanadyum hem de Ni kazanımında çok önemli negatif bir etkileşime neden olduğu görülmektedir. Bu durumun karışımın yetersiz kalmasından kaynaklandığı düşünülmüştür.
- Faktör C’nin (H_2SO_4 konsantrasyonu) V için pozitif etkili ancak Ni için önemli sayılabilecek bir etkiye neden olmadığı görülmektedir.

4.2.4. Atık kül ile Yapılan Tam Faktöriyel Deney Sonuçları

Tam faktöriyel tasarım ile uygulanan ikinci H₂SO₄ liç işlemi sonucunda atık külden elde edilen nikel konsantrasyon ve kazanım değerleri Çizelge 4.20’de, vanadyum konsantrasyon ve kazanım değerleri ise Çizelge 4.21’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.20’ye bakıldığında atık külün 400°C’de kavurma işlemi sonrasında 1 saat boyunca 80°C sıcaklıkta, %10 pulp konsantrasyonu ve 3M H₂SO₄ ile liç işlemine tabii tutulmasıyla maksimum %96 Ni kazanımının elde edildiği görülmektedir.

Çizelge 4.20. Tam faktöriyel asit liç prosesi sonrasında atık külden elde edilen nikel konsantrasyon ve kazanım değerleri

	Ni konsantrasyonu (mg/L)					Ni kazanımı (%)				
	0,5	1	2	4	6	0,5	1	2	4	6
(I)	8327	9200	9315	9410	8050	65	71	72	73	62
a	11831	12335	11595	11480	9980	92	96	90	89	77
b	19130	18560	17920	18520	17305	74	72	69	72	67
ab	19462	22900	22750	22160	20590	75	89	88	86	80
c	9265	9585	9385	9385	8605	72	74	73	73	67
ac	11954	12280	11785	11335	10280	93	95	91	88	80
bc	15299	17455	17570	16150	16660	59	68	68	63	65
abc	18920	23040	22955	19395	20090	73	89	89	75	78
I	16211	17450	17245	15440	15690	84	90	89	80	81
II	13973	16330	17035	13540	14895	72	84	88	70	77
III	17417	17615	17170	15610	14680	90	91	89	81	76

Çizelge 4.21’de ise 200°C’de yürütülen kavurma işlemi sonrasında 80°C sıcaklıkta, %10 pulp konsantrasyonu ve 5M H₂SO₄ ile yürütülen 0,5 saat süren liç işlemi sonucunda maksimum %79 V kazanımının elde edildiği görülmektedir.

Çizelge 4.21. Tam faktöriyel asit liçi prosesi sonrasında atık külden elde edilen vanadyum konsantrasyon ve kazanım değerleri

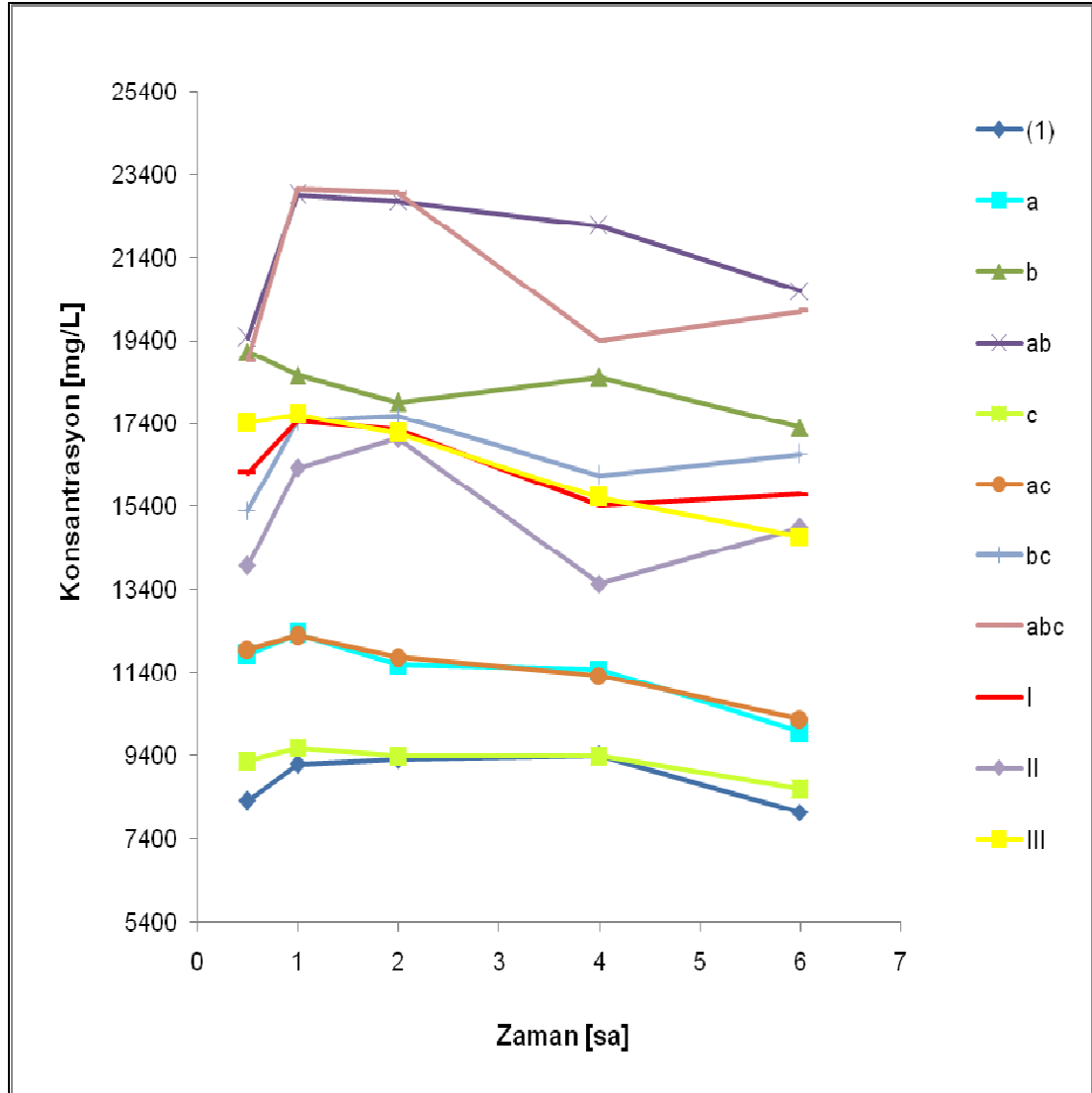
	V konsantrasyonu (mg/L)					V kazanımı (%)				
	0,5	1	2	4	6	0,5	1	2	4	6
(1)	17370	17870	15920	16750	16110	69	71	64	67	64
a	19500	17590	19200	16880	15130	78	70	77	68	61
b	24900	23520	25260	21770	29890	50	47	51	44	60
ab	25990	22850	22030	22350	28800	52	46	44	45	58
c	19780	17670	17710	16680	18280	79	71	71	67	73
ac	18220	17320	16920	19150	18450	73	69	68	77	74
bc	23600	24450	23740	22250	24410	47	49	47	45	49
abc	23110	23080	23460	24840	23760	46	46	47	50	48
I	18460	18770	18850	17910	17910	49	50	50	48	48
II	17210	21030	20600	19410	21780	46	56	55	52	58
III	19460	21180	19870	19360	21220	52	56	53	52	57

Çizelge 4.22’de tam faktöriyel asit liçi işlemi sonrasında elde edilen demir konsantrasyon ve kazanım değerleri verilmiştir. Bu değerlere bakıldığında atık kül ile 400°C’de yürütülen kavurma işlemi sonrasında 80°C sıcaklıkta, %20 pulp konsantrasyonu ve 3M H₂SO₄ ile yürütülen 4 saat süren bir liç işleminin sonucunda maksimum %75 Fe kazanım değeri elde edilebilmiştir

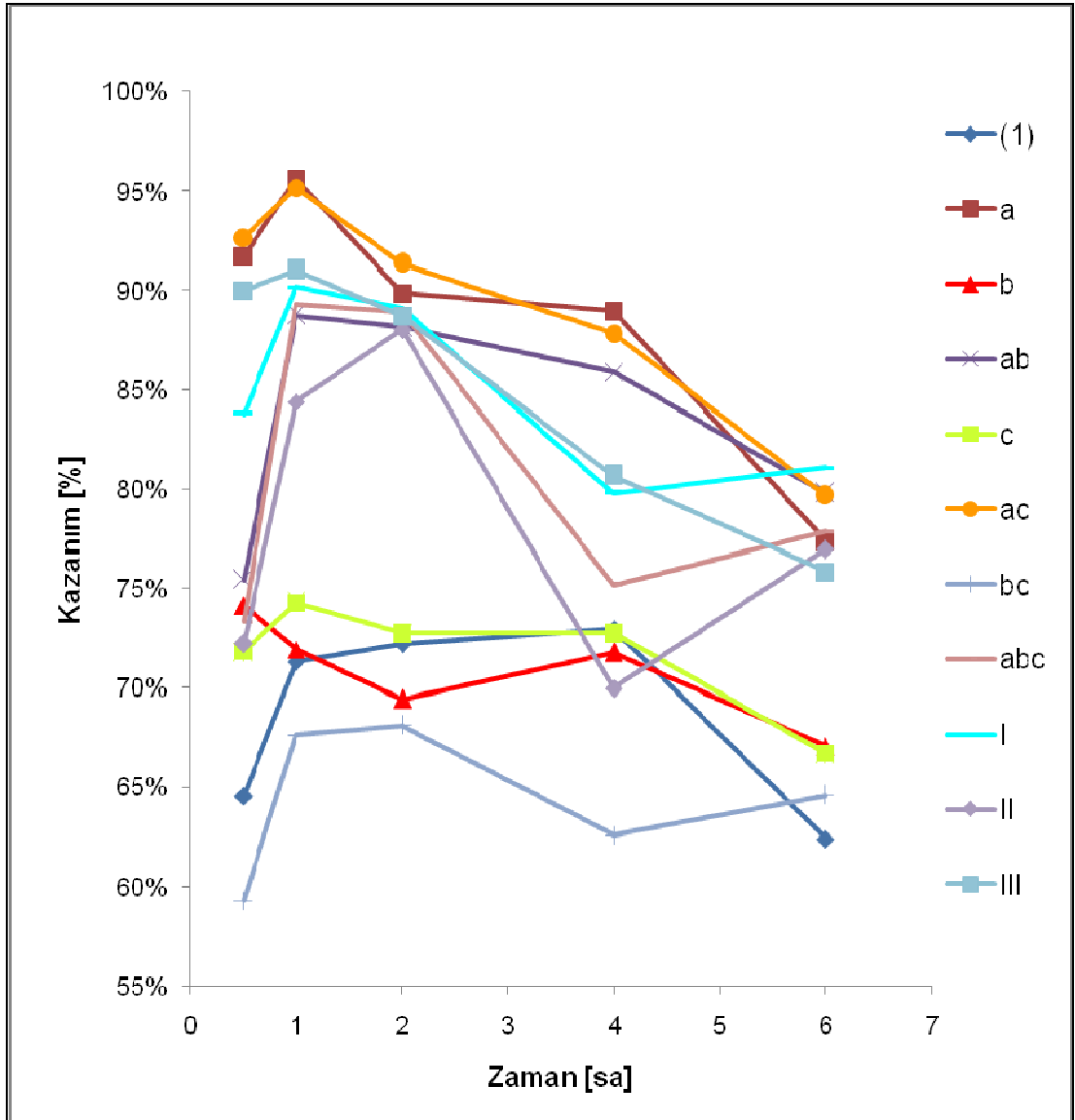
Çizelge 4.22. Tam faktöriyel asit liçi işlemi sonrasında atık külden elde edilen demir konsantrasyon ve kazanım değerleri

	Fe konsantrasyonu (mg/L)					Fe kazanımı (%)				
	0,5	1	2	4	6	0,5	1	2	4	6
(1)	7275	9100	9150	9400,0	8325	49	62	62	64	57
a	9775	10725	10500	10675,0	9750	66	73	71	73	66
b	14350	17750	18375	18950,0	17100	49	60	63	64	58
ab	15775	18725	21125	22125,0	20075	54	64	72	75	68
c	8775	9050	9125	9200,0	8375	60	62	62	63	57
ac	10450	10650	10450	10925,0	9950	71	72	71	74	68
bc	13625	16675	18200	16850,0	17025	46	57	62	57	58
abc	16950	20975	21550	19425,0	20025	58	71	73	66	68
I	13850	17250	17925	16250,0	15975	63	78	81	74	72
II	12175	15850	17725	16100,0	16550	55	72	80	73	75
III	14650	17750	17700	17175,0	16100	66	80	80	78	73

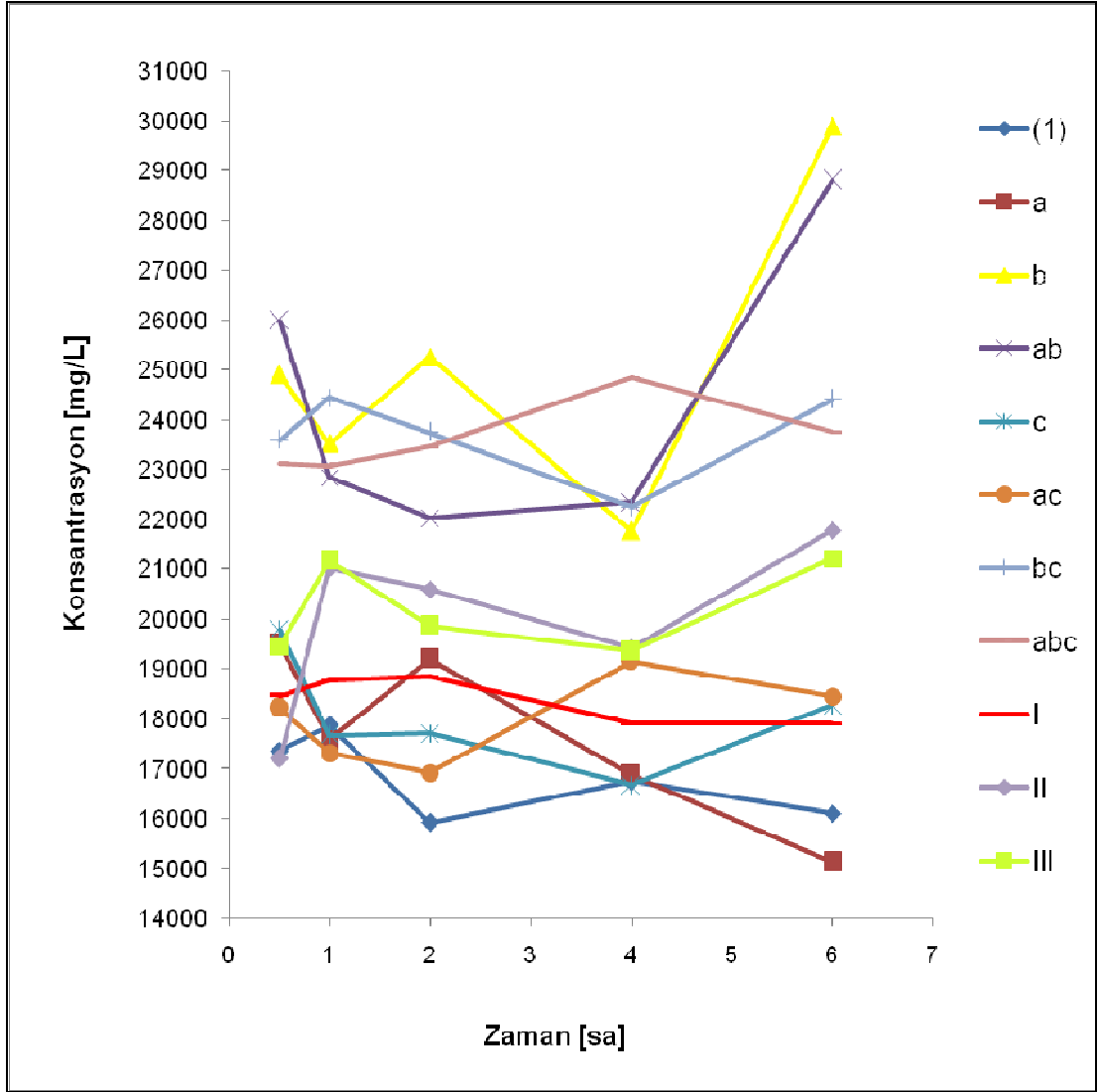
Şekil 4.13a,b; Şekil 4.14a,b ve Şekil 4.15a,b’de vanadyum ve nikelin atık külden geri kazanımı için yürütülen tam faktöriyel asit liçi prosesi sonucunda yukarıda görülen çizelgeler göze alınarak oluşturulmuş nikel, vanadyum ve demirin konsantrasyon ve kazanım grafikleri verilmiştir.



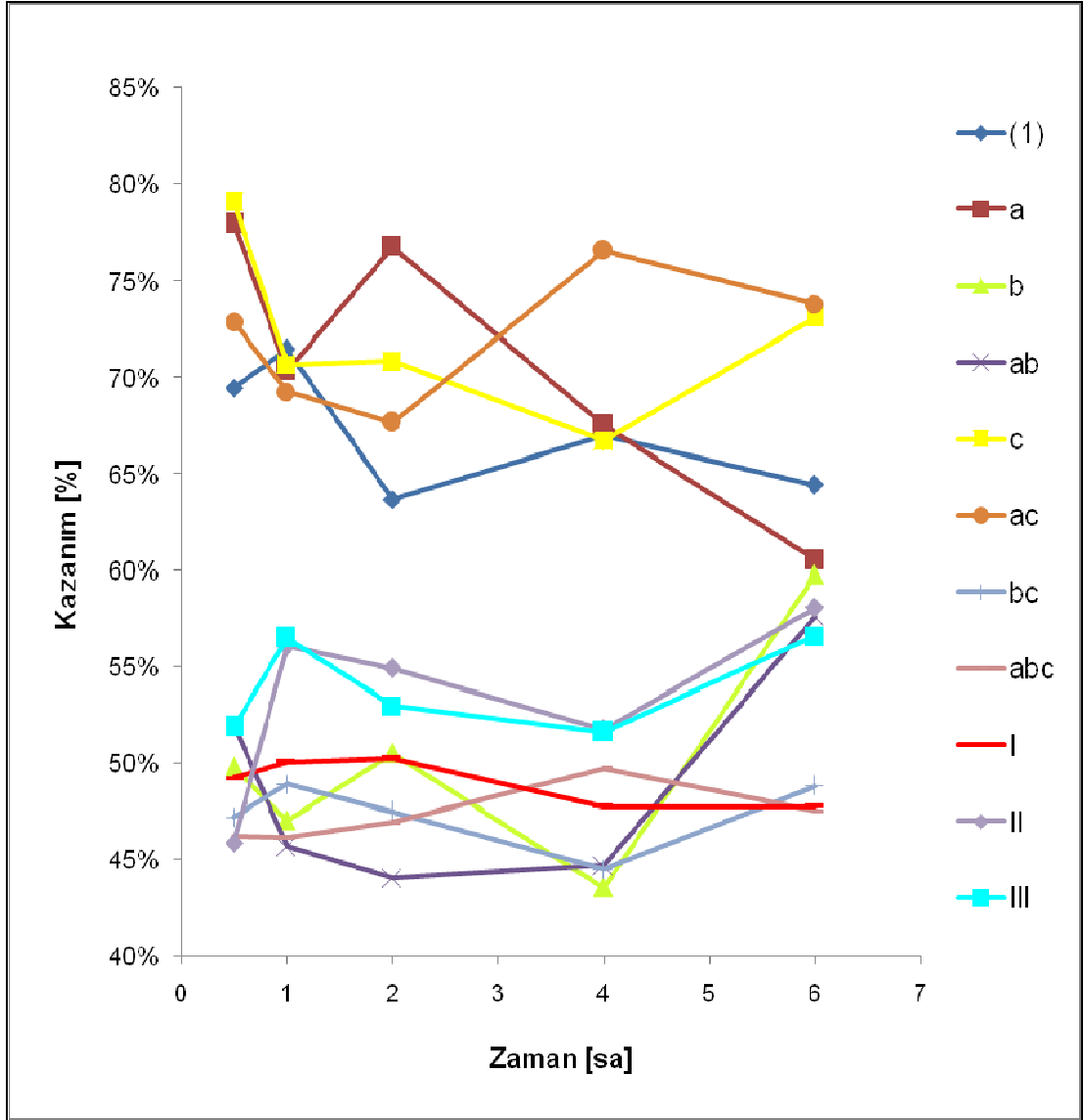
Şekil 4.13.a Atık kül ile yapılan tam faktöriyel asit liçi prosesi sonucunda belirlenen zamana göre Ni konsantrasyonundaki değişim



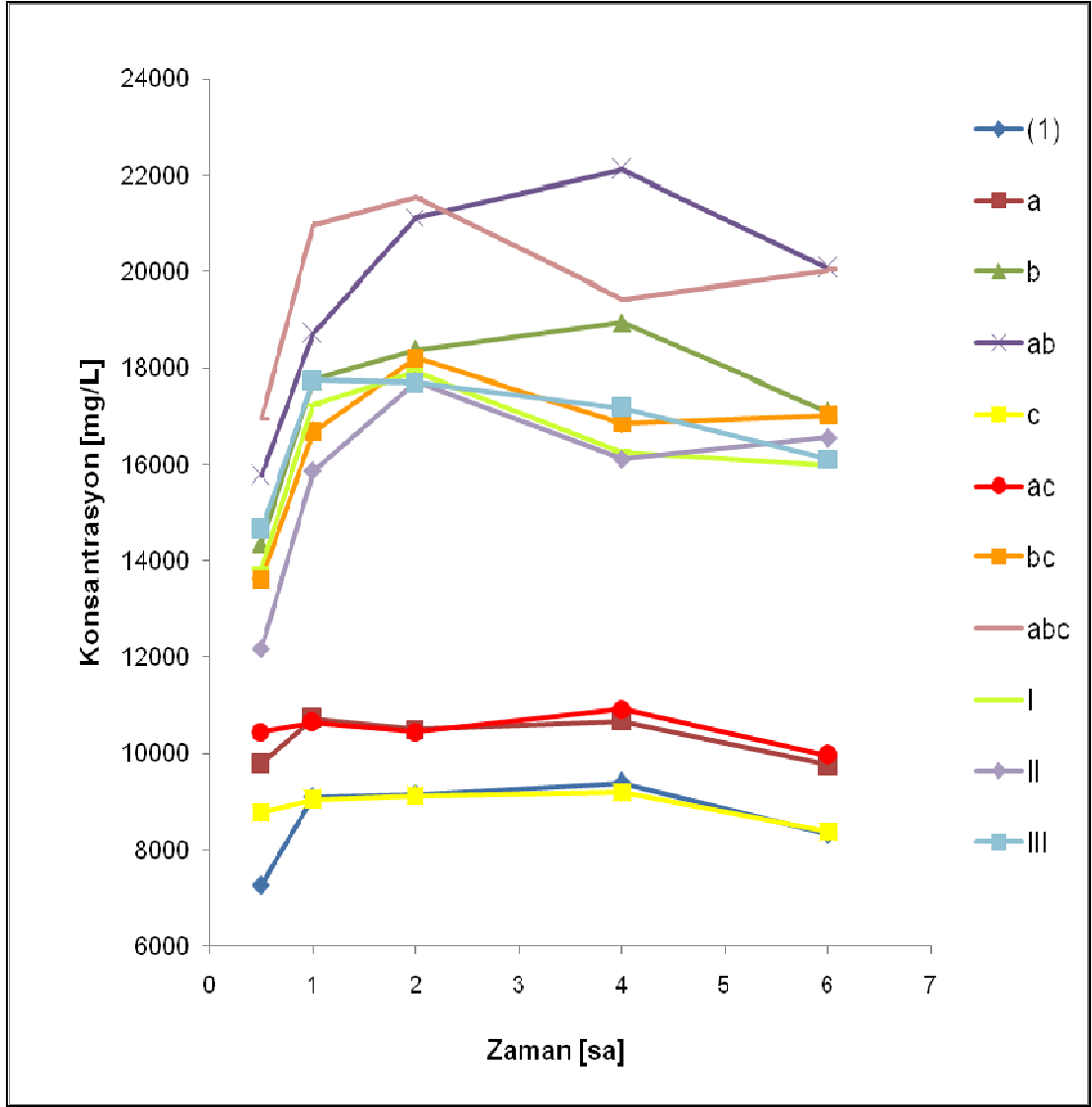
Şekil 4.13.b Atık kül ile yapılan tam faktöriyel asit liçi prosesi sonucunda belirlenen zamana göre Ni kazanımındaki değişim



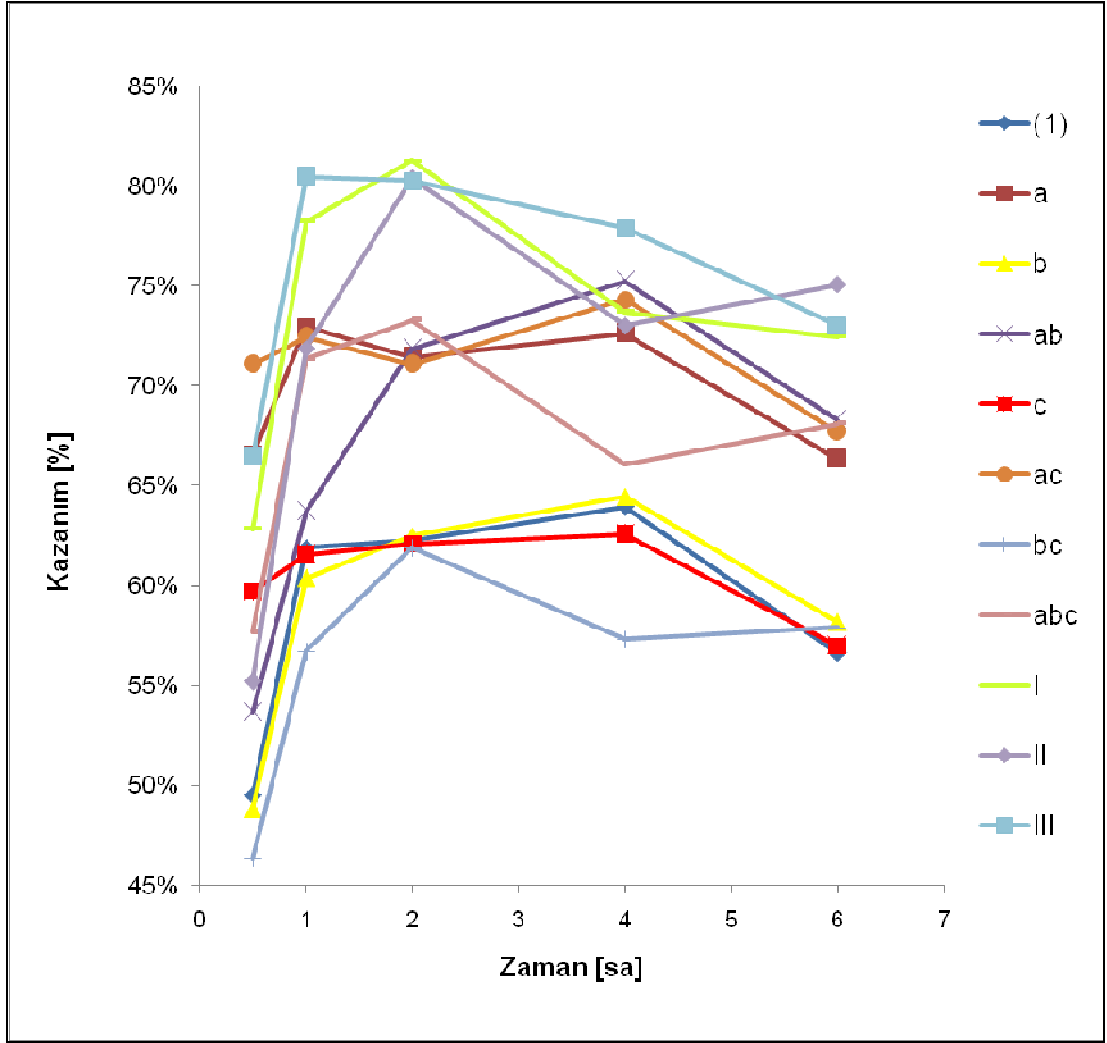
Şekil 4.14.a Atık kül ile yapılan tam faktöriyel asit liçi prosesi sonucunda belirlenen zamana göre V konsantrasyonundaki değişim



Şekil 4.14.b Atık kül ile yapılan tam faktöriyel asit liçi prosesi sonucunda belirlenen zamana göre V kazanımındaki değişim



Şekil 4.15.a Atık kül ile yapılan tam faktöriyel asit liçi prosesi sonucunda belirlenen zamana göre Fe konsantrasyonundaki değişim



Şekil 4.15.b Atık kül ile yapılan tam faktöriyel asit liçi prosesi sonucunda belirlenen zamana göre Fe kazanımındaki değişim

Çizelge 4.23.a,b,c ve Çizelge 4.24.a,b,c’de nikel, vanadyum ve demir konsantrasyonları ve kazanım verileri doğrultusunda ortalama kazanım ve ortalama konsantrasyon verilerine göre oluşturulmuş ANOVA sonuçları yer almaktadır.

Çizelge 4.23.a. Ortalama Ni konsantrasyon verilerine göre elde edilen ANOVA sonuçları

	<i>Ni</i> (mg/L)	I	II	III		Etki (%)	M.S.	F.	S.E. (%)
1	8925	19943	59692	117557					
2	11018	39748	57865	12040	A	3010	18120200	74	100
3	17915	20258	6012	37153	B	9288	172546272	704	100
4	21833	37607	6028	3837	AB	959	1840001	8	93
5	9125	2093	19805	-1827	C	-457	417089	2	72
6	11133	3918	17348	17	AC	4	35	0	1
7	16793	2008	1825	-2457	BC	-614	754401	3	82
8	20813	4020	2012	187	ABC	47	4356	0	10
T	117557	S2	245117,6	sd	%495,0935				

Çizelge 4.23.b. Ortalama V konsantrasyon verilerine göre elde edilen ANOVA sonuçları

	<i>V</i> (mg/L)	I	II	III		Etki (%)	M.S.	F.	S.E. (%)
1	16260	33330	83363	166580					
2	17070	50033	83217	733	A	183	67222	0	15
3	25640	35730	-437	28460	B	7115	101246450	64	100
4	24393	47487	1170	-2120	AB	-530	561800	0	41
5	17557	810	16703	-147	C	-37	2689	0	3
6	18173	-1247	11757	1607	AC	402	322672	0	32
7	23467	617	-2057	-4947	BC	-1237	3058689	2	74
8	24020	553	-63	1993	ABC	498	496672	0	38
T	166580	S2	1590711	sd	%1261,23				

Çizelge 4.23.c. Ortalama Fe konsantrasyon verilerine göre elde edilen ANOVA sonuçları

	<i>Fe</i> (mg/L)	I	II	III		Etki (%)	M.S.	F.	S.E. (%)
1	8958	19267	58517	115550					
2	10308	39250	57033	8833	A	2208,33333	9753472	483	100
3	18142	19342	4317	38333	B	9583,33333	183680556	9089	100
4	21108	37692	4517	3050	AB	762,5	1162813	58	100
5	8900	1350	19983	-1483	C	-370,83333	275035	14	97
6	10442	2967	18350	200	AC	50	5000	0	35
7	17358	1542	1617	-1633	BC	-408,33333	333472	17	97
8	20333	2975	1433	-183	ABC	-45,833333	4201	0	32
T	115550	S2	20208,3	sd	%142,1				

Çizelge 4.24.a. Ortalama Ni kazanım verilerine göre elde edilen ANOVA sonuçları

	Ni (%)	I	II	III		Etki (%)	M.S.	F.	S.E. (%)
1	69	155	309	611					
2	85	154	303	63	A	16	5	75	100
3	69	157	31	-12	B	-3	0	3	80
4	85	146	31	-1	AB	0	0	0	10
5	71	16	-1	-6	C	-1	0	1	52
6	86	15	-11	0	AC	0	0	0	3
7	65	16	-1	-11	BC	-3	0	2	77
8	81	16	0	1	ABC	0	0	0	11
T	%611	S2	0,00	sd	%0,03				

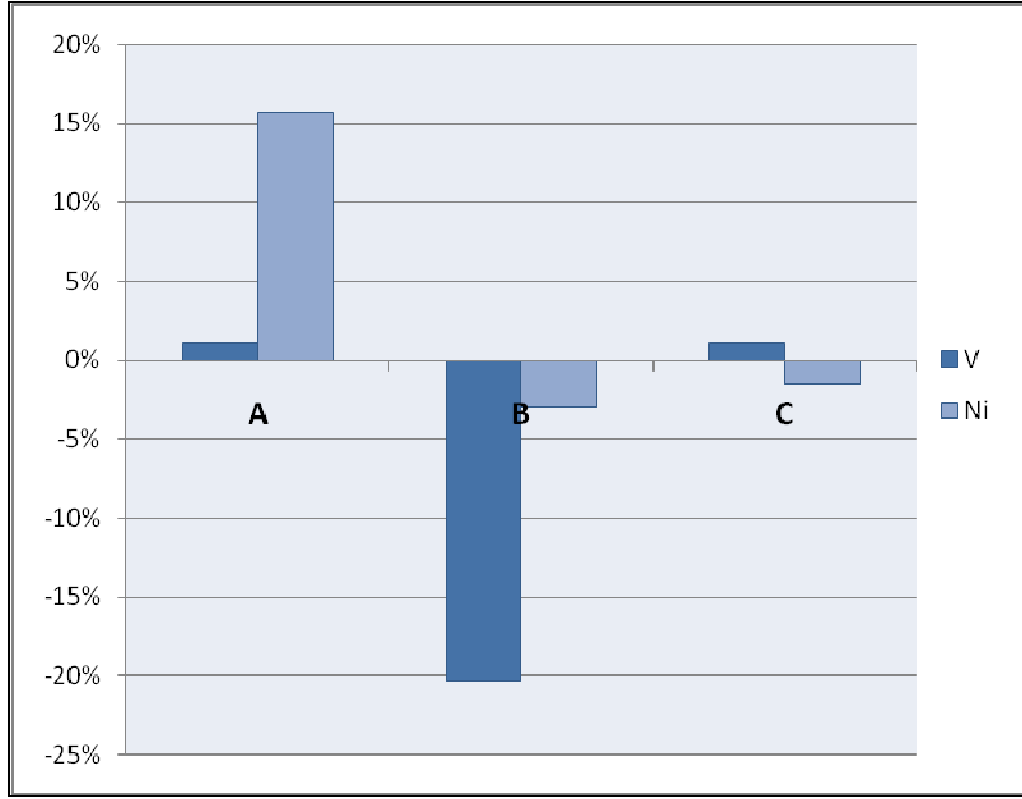
Çizelge 4.24.b. Ortalama V kazanım verilerine göre elde edilen ANOVA sonuçları

	V (%)	I	II	III		Etki (%)	M.S.	F.	S.E. (%)
1	65	133	233	471					
2	68	100	238	4	A	1	0	0	32
3	51	143	1	-81	B	-20	8	73	100
4	49	95	4	-7	AB	-2	0	1	49
5	70	3	-33	5	C	1	0	0	33
6	73	-2	-48	3	AC	1	0	0	21
7	47	2	-6	-15	BC	-4	0	2	78
8	48	1	-1	4	ABC	1	0	0	32
T	%471	S2	0,00	sd	%0,03				

Çizelge 4.24.c. Ortalama Fe kazanım verilerine göre elde edilen ANOVA sonuçları

	Fe (%)	I	II	III		Etki (%)	M.S.	F.	S.E. (%)
1	61	132	266	528					
2	71	134	262	40	A	10	0,0201544	478	100
3	62	132	19	-1	B	0	0,0000111	0	36
4	72	129	21	1	AB	0	0,0000037	0	21
5	61	9	2	-5	C	-1	0,0002908	7	92
6	72	10	-3	1	AC	0	0,0000225	1	48
7	59	11	1	-6	BC	-1	0,0004278	10	95
8	70	10	0	-1	ABC	0	0,0000206	0	47
T	%528	S2	0,00004	sd	%0,01				

Şekil 4.16’da atık kül ile yapılan asit liçi tam faktöriyel süreç sonucunda elde edilen ANOVA verileri doğrultusunda faktörlerin kazanıma olan etki değerleri görülmektedir.



Şekil 4.16. Atık kül-asit liçi-tam faktöriyel deney sonuçları

Buna göre:

- Şekil 4.16.’ya bakıldığında Ni kazanımı için sadece tek bir faktörün, Faktör A’nın (kavurma sıcaklığı), etkili olduğunu görülmektedir. Ancak V için herhangi önemli bir etkinin söz konusu olmadığı görülmektedir.
- Faktör B, Pulp konsantrasyonunun V kazanımında çok önemli negatif bir etkileşime neden olduğu ancak Ni kazanımında herhangi bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Bu durumun atık külün yüksek V ve Ni (%25 V ve %13 Ni) içeriğinden dolayı oluşan stokiyometrik nedenlerden kaynaklandığı düşünülmüştür.

4.3. Alkali Liçi (NaOH) Deney Sonuçları

4.3.1. Atık kül ile Yapılan Asit (NaOH) Liçi Deney Sonuçları

Kısmi faktöriyel tasarım ile uygulanan alkali liçi işlemi sonucunda atık külden elde edilen vanadyum konsantrasyon ve kazanım değerleri Çizelge 4.25’de, nikel konsantrasyon ve kazanım değerleri ise Çizelge 4.26’ da gösterilmiştir.

Çizelge 4.25’e bakıldığında atık külün 600°C’de kavurma işlemi sonrasında 6 saat boyunca 80°C sıcaklıkta, %5 pulp konsantrasyonu ve 2,5M NaOH ile liçi işlemine tabii tutulmasıyla maksimum %93 V kazanımının elde edildiği görülmektedir.

Çizelge 4.25. Kısmi faktöriyel alkali liçi prosesi sonrasında atık külden elde edilen vanadyum konsantrasyon ve kazanım değerleri

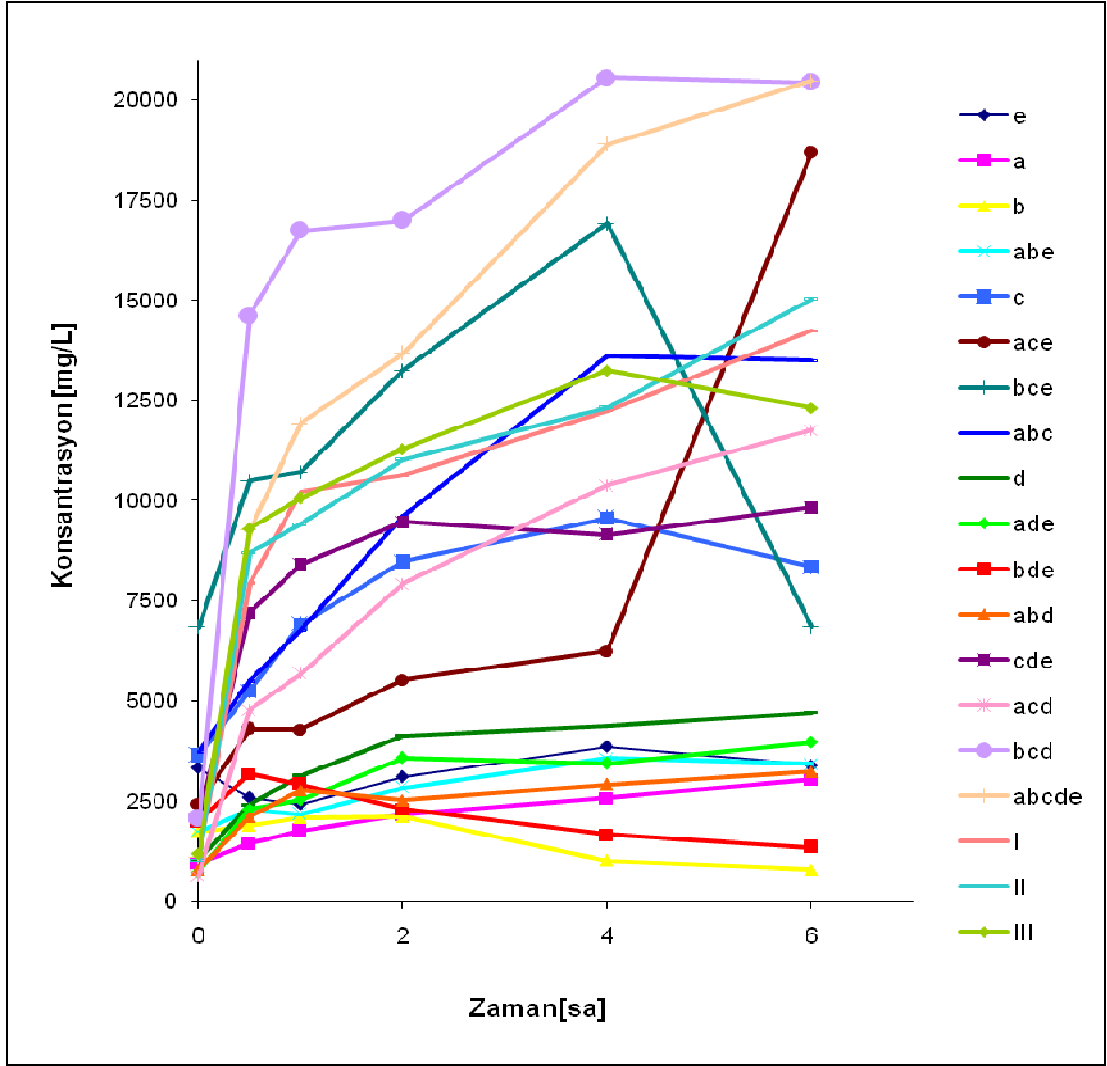
	V Konsantrasyonu (mg/L)						V Kazanımı (%)					
	0	0,5	1	2	4	6	0	0,5	1	2	4	6
e	3338	2588	2422	3109	3856	3411	27	21	19	25	27	27
a	945	1440	1758	2166	2573	3046	8	11	14	17	21	24
b	1734	1893	2087	2112	1016	788	3	4	4	4	2	2
abe	1741	2275	2172	2833	3565	3430	3	5	4	6	7	7
c	3643	5255	6921	8479	9564	8348	29	42	55	68	76	67
ace	2436	4302	4281	5528	6251	18709	19	34	34	44	50	-
bce	6838	10499	10709	13259	16916	6854	14	21	21	26	34	14
abc	3738	5505	6773	9611	13630	13505	7	11	14	19	27	27
d	1030	2407	3137	4140	4367	4708	8	19	25	33	35	37
ade	735	2304	2532	3578	3439	3969	6	18	20	29	27	32
bde	1997	3185	2916	2297	1665	1347	4	6	6	5	3	3
abd	781	2109	2770	2527	2919	3235	2	4	6	5	6	6
cde	2028	7209	8417	9468	9161	9827	16	57	67	75	73	78
acd	647	4780	5679	7928	10378	11768	5	38	45	63	82	93
bcd	2066	14633	16739	16994	20564	20435	4	29	33	34	41	41
abcde	1108	9262	11932	13675	18900	20481	2	19	24	27	38	41
I	1111	7949	10239	10629	12252	14240	4	25	33	34	39	45
II	1037	8706	9420	11027	12334	15034	3	28	30	35	39	48
III	1196	9303	10063	11297	13257	12311	4	30	32	36	42	39

Çizelge 4.26’da ise 80°C sıcaklıkta, %20 pulp konsantrasyonu, 0,5M NaOH ve 20g/L H₂O₂ ile yürütülen 6 saat süren liçi işlemi sonucunda maksimum %4,3 Ni kazanımının elde edildiği görülmektedir.

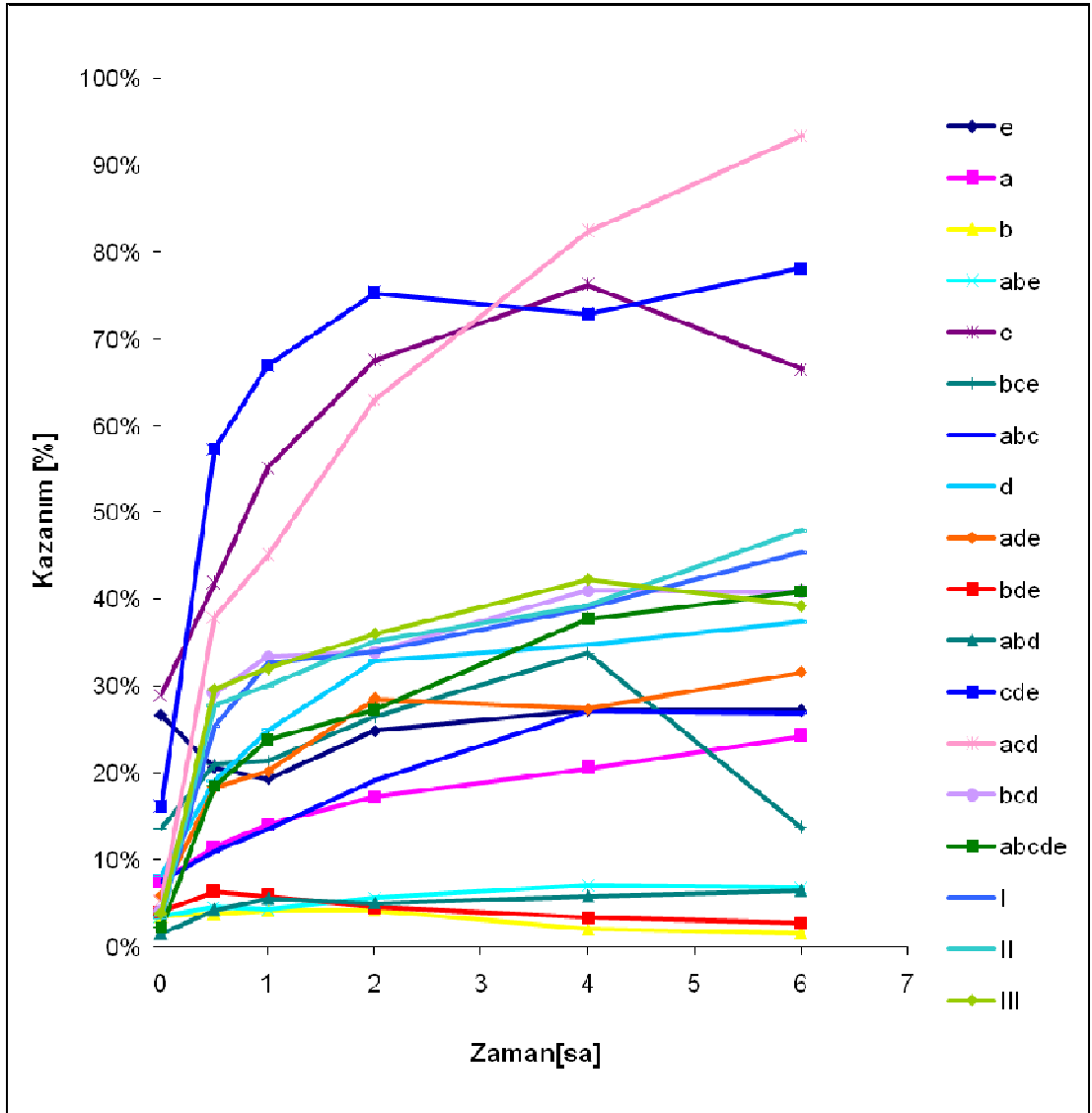
Çizelge 4.26. Kısmi faktöriyel alkali liçi prosesi sonrasında atık külden elde edilen nikel konsantrasyon ve kazanım değerleri

	Ni Konsantrasyonu (mg/L)						Ni Kazanımı (%)					
	0	0,5	1	2	4	6	0	0,5	1	2	4	6
e	4,09	3,81	6,28	5,27	8,46	12,54	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2
a	2,02	3,11	4,9	4,42	4,57	3,1	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,0
b	4,14	4,31	7,34	7,18		23,75	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1
abe	13,18	5,05	3,91	5,3	6,05	0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
c	5,47	7,08	7,69	9,39	13,35	1,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,0
ace	11,11	6,61	7,41	8,62	12,37	0,53	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,0
bce	7,78	9,41	10,27	10,06	16,12	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0
abc	6,21	7,55	7,94	7,9	16,13	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0
d	0,44	0,87	0	3,21	0	0,87	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ade	0	0	0	0	0	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
bde	0,76	6,8	28,3	281,6	965,5	1117	0,0	0,0	0,1	1,1	3,7	4,3
abd	0	0	0	0,12	0	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
cde	7,88	0	2,03	0	0,26	0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
acd	0	0	0	0	0	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
bcd	0	0	0	3,7	0	0,48	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
abcde	0,16	0	0	0	0	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
I	4,65	0	0	0	0	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
II	24,01	0	0	0	0	0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
III	21,68	0	0	0,14	0	0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

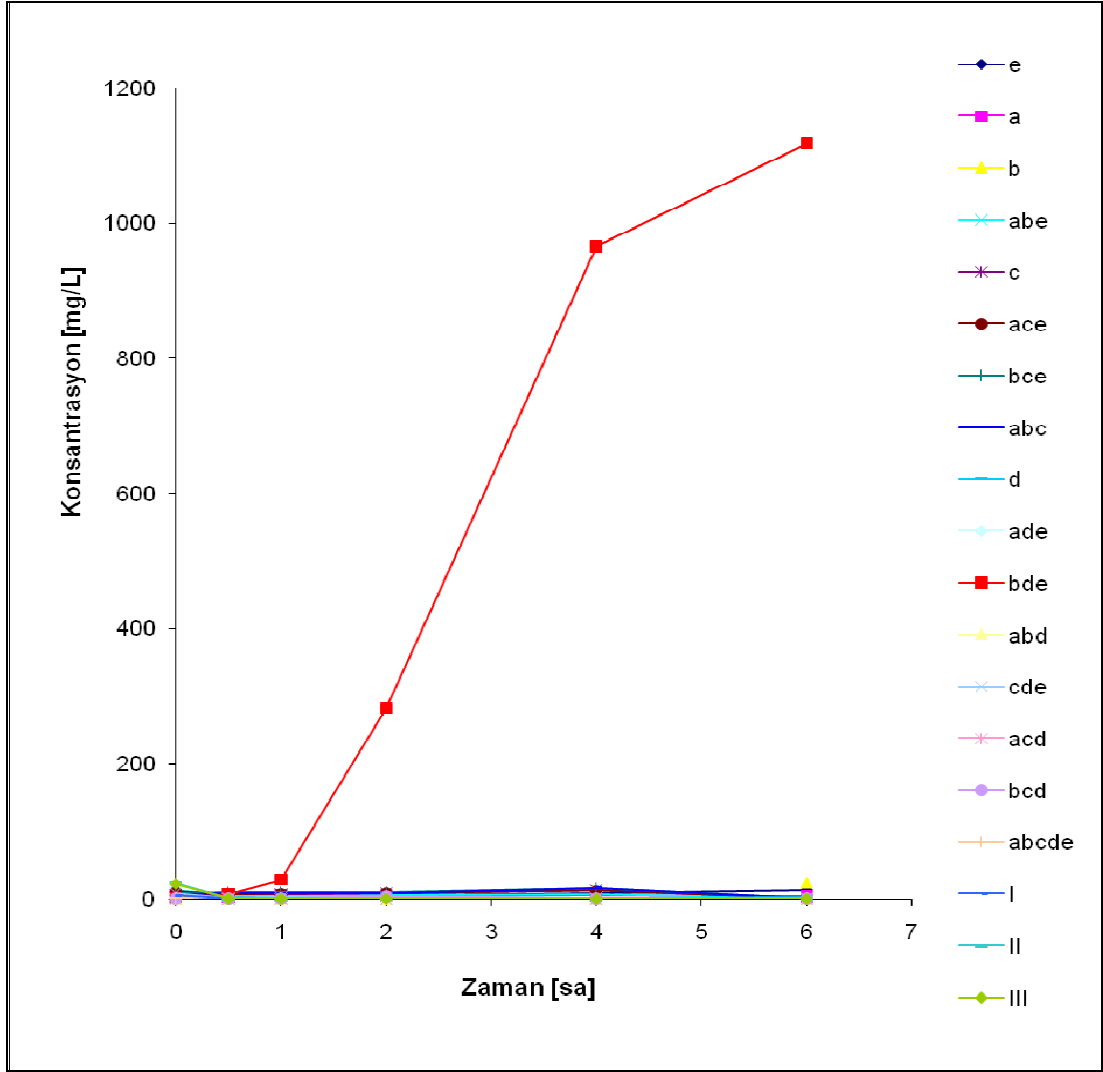
Şekil 4.17a,b ve Şekil 4.18a,b vanadyum ve nikelin atık külden geri kazanımı için yürütülen kısmi faktöriyel alkali liç işlemi sonucunda yukarıda görülen çizelgeler göze alınarak oluşturulmuş nikel ve vanadyumun konsantrasyon ve kazanım grafikleri verilmiştir.



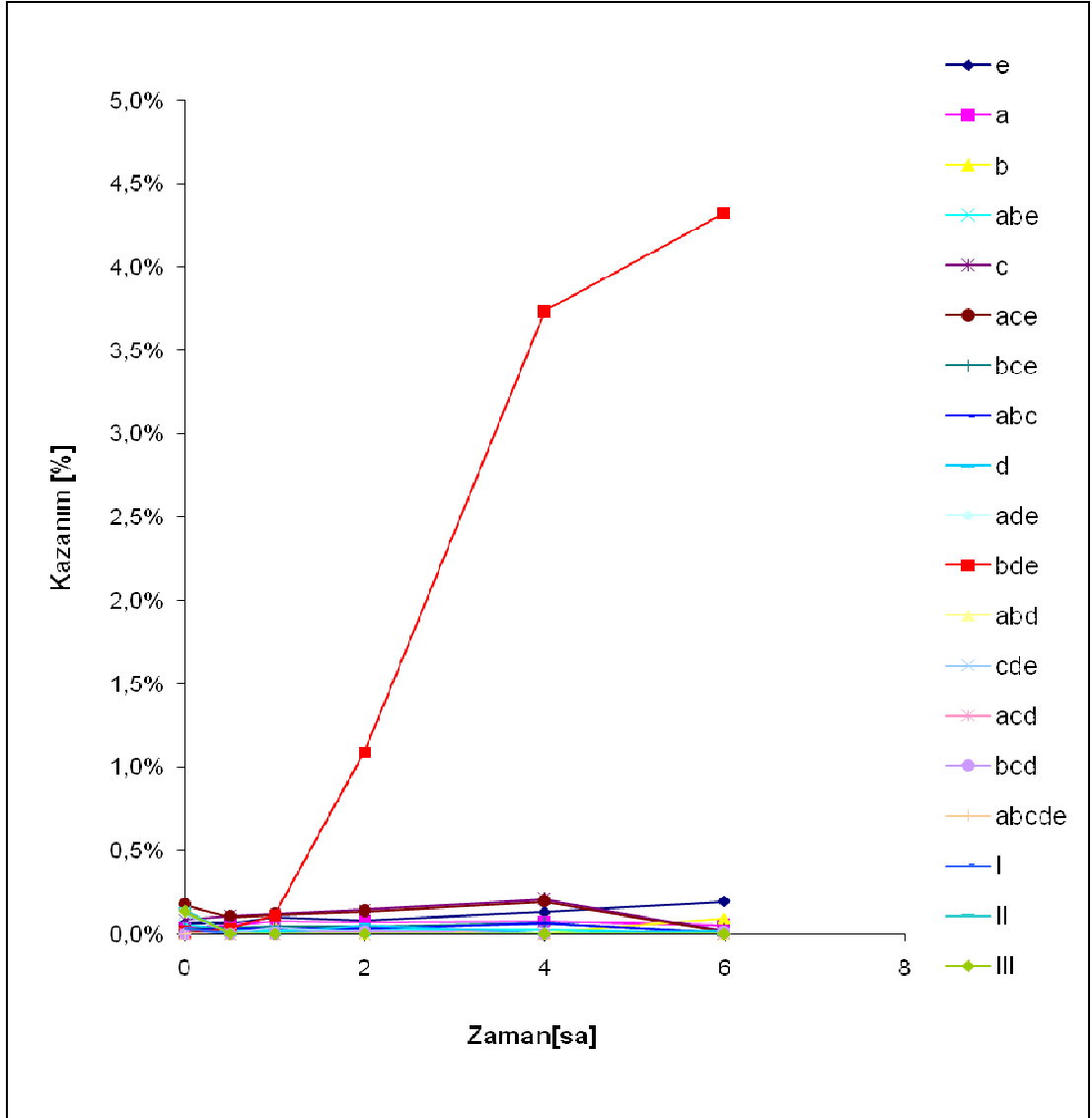
Şekil 4.17.a Atık kül ile yapılan kısmi faktöriyel alkali liç prosesi sonucunda elde edilen zamana göre V konsantrasyonundaki değişim



Şekil 4.17.b Atık kül ile yapılan kısmi faktöriyel alkali liç prosesi sonucunda elde edilen zamana göre V kazanımındaki değişim



Şekil 4.18.a Atık kül ile yapılan kısmi faktöriyel alkali liç prosesi sonucunda belirlenen zamana göre Ni konsantrasyonundaki değişim



Şekil 4.18.b Atık kül ile yapılan kısmi faktöriyel alkali liçi prosesi sonucunda belirlenen zamana göre Ni kazanımındaki değişim

Çizelge 4.27.a,b ve Çizelge 4.28.a,b’de nikel ve vanadyum konsantrasyonları ve kazanım verileri doğrultusunda ortalama kazanım ve ortalama konsantrasyon verilerine göre oluşturulmuş ANOVA sonuçları yer almaktadır.

Çizelge 4.27.a. Ortalama Ni konsantrasyon verilerine göre elde edilen ANOVA sonuçları

	Ni (mg/L)	I	II	III	IV		Etki	M.S.	F.	S.E. (%)
1	7	10	25	57	460					
2	4	15	32	403	-411	A	-51	10555	3380	100
3	9	15	401	-8	404	B	51	10205	3268	100
4	6	17	2	-403	-401	AB	-50	10025	3211	100
5	7	1	-7	6	-392	C	-49	9612	3079	100
6	8	400	-1	398	404	AC	51	10223	3274	100
7	9	2	-401	-2	-403	BC	-50	10158	3253	100
8	8	1	-2	-398	399	ABC	50	9953	3188	100
9	1	-3	4	6	346	D	43	7495	2400	100
10	0	-4	1	-398	-396	AD	-49	9778	3132	100
11	400	0	399	6	392	BD	49	9614	3079	100
12	0	-1	-1	399	-396	ABD	-49	9781	3133	100
13	2	-1	-1	-3	-405	CD	-51	10243	3280	100
14	0	-400	-2	-400	393	ACD	49	9632	3085	100
15	1	-2	-399	-1	-397	BCD	-50	9852	3155	100
16	0	-1	1	400	401	ABCD=E	50	10057	3221	100
T	460	S2	3	3	df					

Çizelge 4.27.b. Ortalama V konsantrasyon verilerine göre elde edilen ANOVA sonuçları

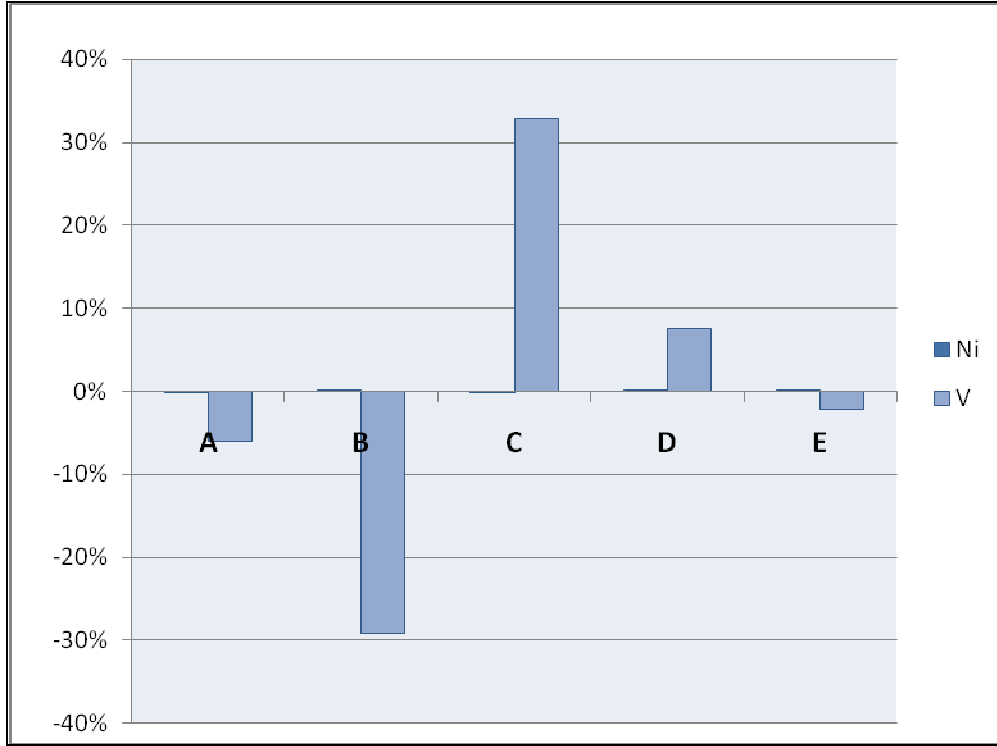
	V (mg/L)	I	II	III	IV		Etki	M.S.	F.	S.E. (%)
1	3483	5852	10615	52234	118234					
2	2370	4763	41619	66000	-8733	A	-1092	4766581	1526630	100
3	1564	14911	12466	-6077	24249	B	3031	36750875	11770488	100
4	3199	26708	53534	-2656	1570	AB	196	154056	49341	100
5	9022	7762	522	10708	72072	C	9009	324648324	103977639	100
6	5890	4704	-6599	13541	-9771	AC	-1221	5967028	1911106	100
7	15088	18468	-3	2413	32543	BC	4068	66190428	21199322	100
8	11621	35067	-2653	-843	-6900	ABC	-863	2975625	953027	100
9	4254	-1113	-1089	31004	13766	D	1721	11843922	3793345	100
10	3509	1635	11797	41068	3421	AD	428	731453	234268	100
11	1981	-3132	-3058	-7121	2833	BD	354	501618	160657	100
12	2723	-3467	16599	-2650	-3256	ABD	-407	662596	212215	100
13	9315	-745	2748	12886	10064	CD	1258	6330256	2027440	100
14	9153	742	-335	19657	4471	ACD	559	1249365	400144	100
15	18779	-162	1487	-3083	6771	BCD	846	2865403	917725	100
16	16288	-2492	-2330	-3817	-734	ABCD=E	-92	33672	10784	100
T	118234	S2	185524	3	df					

Çizelge 4.28.a. Ortalama Ni kazanım verilerine göre elde edilen ANOVA sonuçları

	Ni (%)	I	II	III	IV		Etki	M.S.	F.	S.E. (%)
I	0,10	0,2	0,2	0,5	2,1					
2	0,06	0,1	0,3	1,6	-1,7	A	-0,21	0,002	2049	100
3	0,04	0,2	1,6	-0,1	1,2	B	0,15	0,001	1150	100
4	0,02	0,1	0,0	-1,6	-1,5	AB	-0,19	0,001	1668	100
5	0,11	0,0	-0,1	-0,3	-1,5	C	-0,18	0,001	1589	100
6	0,12	1,6	0,0	1,5	1,6	AC	0,20	0,002	1916	100
7	0,03	0,0	-1,6	0,0	-1,6	BC	-0,20	0,002	1983	100
8	0,03	0,0	0,0	-1,5	1,5	ABC	0,19	0,001	1721	100
9	0,01	0,0	-0,1	0,1	1,1	D	0,13	0,001	867	100
10	0,00	0,0	-0,2	-1,5	-1,5	AD	-0,19	0,001	1761	100
11	1,55	0,0	1,5	0,1	1,8	BD	0,22	0,002	2394	100
12	0,00	0,0	0,0	1,5	-1,5	ABD	-0,19	0,001	1763	100
13	0,03	0,0	0,0	-0,1	-1,6	CD	-0,20	0,002	1953	100
14	0,00	-1,6	0,0	-1,6	1,5	ACD	0,18	0,001	1624	100
15	0,00	0,0	-1,5	0,0	-1,5	BCD	-0,19	0,001	1672	100
16	0,00	0,0	0,0	1,6	1,6	ABCD=E	0,20	0,002	1930	100
T	%2	S2	%0,00	3	df					

Çizelge 4.28.b. Ortalama V kazanım verilerine göre elde edilen ANOVA sonuçları

	V (%)	I	II	III	IV		Etki	M.S.	F.	S.E. (%)
I	28	47	56	229	518					
2	19	10	173	289	-48	A	-6,05	1,46	111	100
3	3	119	72	-38	-233	B	-29,18	34,06	2582	100
4	6	53	218	-11	34	AB	4,26	0,72	55	99
5	72	62	-6	-103	263	C	32,84	43,14	3270	100
6	47	9	-32	-130	-28	AC	-3,52	0,50	38	99
7	30	148	-4	30	-54	BC	-6,69	1,79	136	100
8	23	70	-6	4	-5	ABC	-0,65	0,02	1	66
9	34	-9	-37	116	60	D	7,54	2,27	172	100
10	28	3	-66	146	27	AD	3,36	0,45	34	99
11	4	-25	-53	-26	-27	BD	-3,39	0,46	35	99
12	5	-7	-78	-2	-27	ABD	-3,32	0,44	33	99
13	75	-6	12	-29	30	CD	3,75	0,56	43	99
14	73	1	18	-25	25	ACD	3,07	0,38	29	99
15	38	-1	7	6	4	BCD	0,46	0,01	1	52
16	33	-5	-4	-11	-17	ABCD=E	-2,14	0,18	14	97
T	518	S2	%0,013	3	df					



Şekil 4.19. Atık kül-alkali liçi-kısmi faktöriyel deney sonuçları

Uygun koşulların belirlenebilmesi ve işletme koşullarının V, Ni ve Fe kazanımlarına etkilerinin tahmin edilebilmesi için yapılan ANOVA sonuçları Şekil 19’da gösterilmiştir. Şekil 19’a göre:

- Ni için önemli sayılabilecek hiçbir faktör etkileşiminin bulunmadığı görülmektedir. Bu durum liç işleminin seçimliliğini ortaya koymaktadır. Bu deneyde Nikel kazanımı için uygun koşullar sağlanamamıştır. Vanadyum Nikele göre selektif olarak kazanılmıştır.
- Kavurma sıcaklığının (Faktör A) V kazanımına negatif bir etkisinin olduğu görülmektedir.
- Faktör B’nin (pulp konsantrasyonu) V kazanımı için önemli ölçüde negatif bir etkileşimde bulunduğu gözlenmektedir.

- Faktör C'nin (NaOH konsantrasyonu) V kazanımı için önemli bir pozitif etki oluşturduğu görülmektedir.
- Faktör D'nin (liç sıcaklığı) V kazanımına az da olsa pozitif bir etki ettiği görülmektedir.

4.3.2.Kullanılmış Katalizör ile Yapılan Alkali Liç (NaOH) Deney Sonuçları

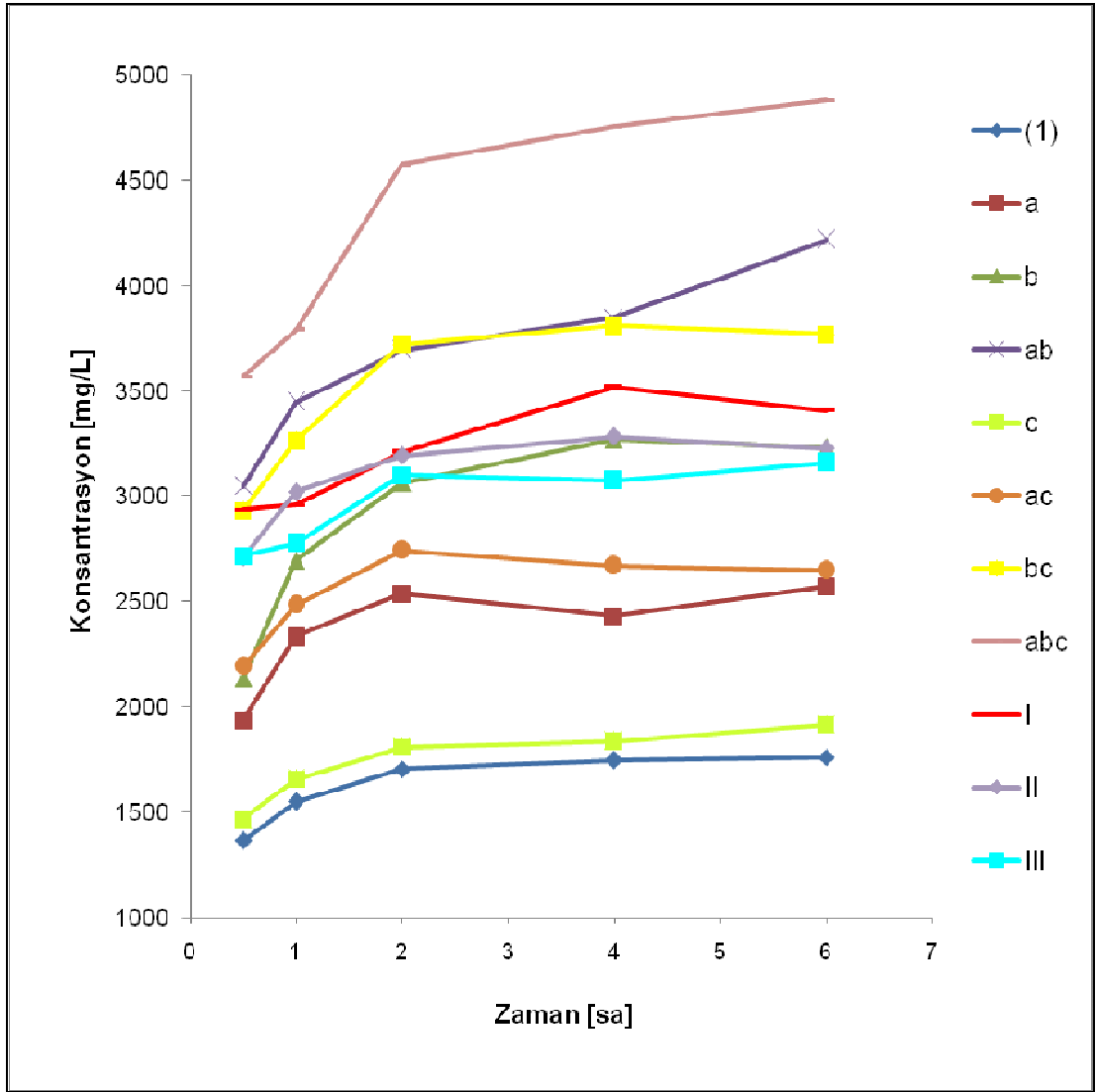
Tam faktöriyel tasarım ile uygulanan alkali liç işlemi sonucunda kullanılmış katalizörden elde edilen vanadyum konsantrasyon ve kazanım değerleri Çizelge 4.29'da gösterilmiştir.

Çizelge 4.29. Tam faktöriyel alkali liç prosesi sonrasında kullanılmış katalizörden elde edilen vanadyum konsantrasyon ve kazanım değerleri

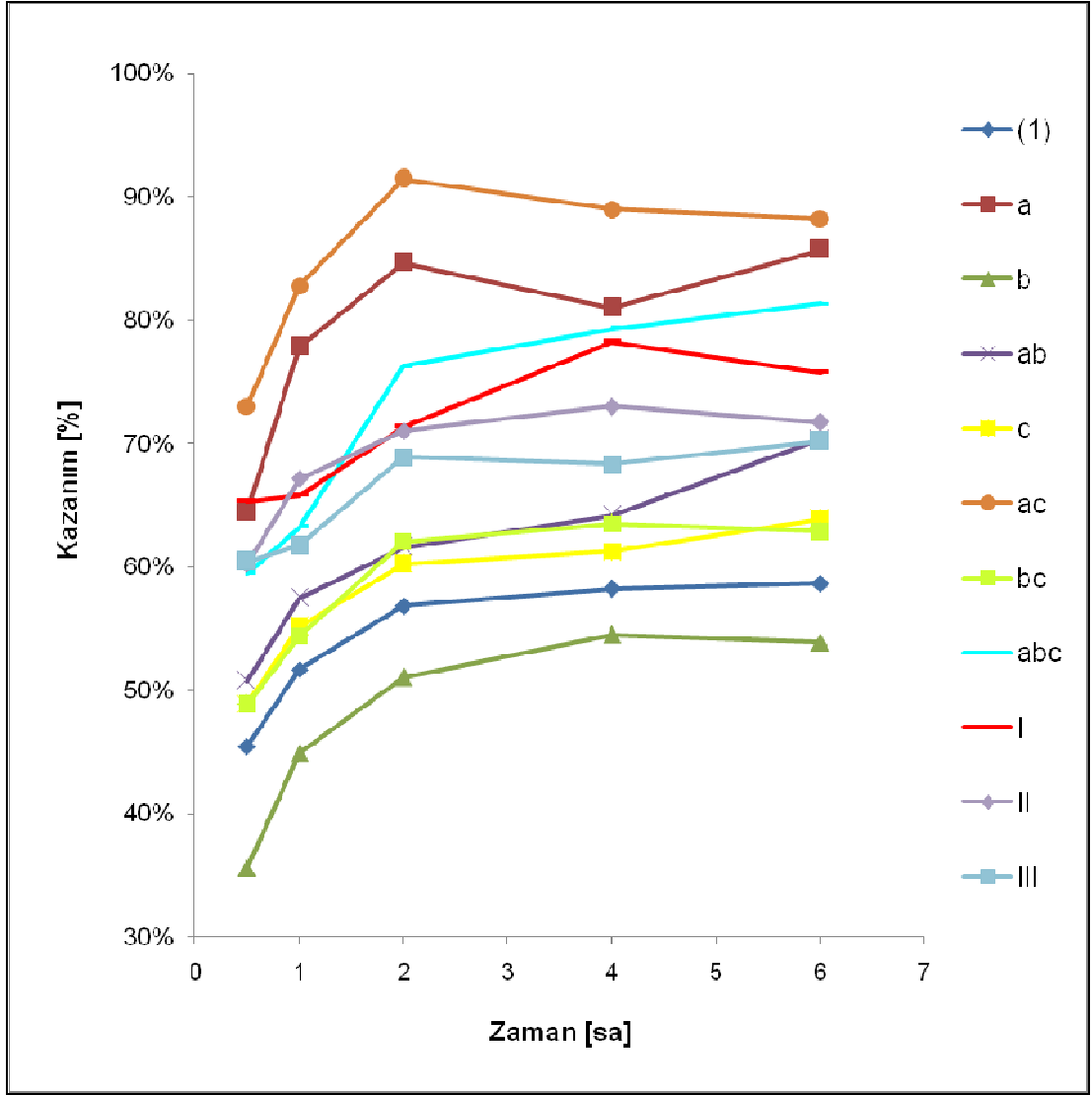
	V konsantrasyonu (mg/L)					V kazanımı (%)				
	0,5	1	2	3	4	0,5	1	2	4	6
(I)	1363	1550	1705	1747	1760	45	52	57	58	59
a	1934	2335	2538	2430	2570	64	78	85	81	86
b	2134	2695	3063	3269	3232	36	45	51	54	54
ab	3046	3446	3694	3848	4218	51	57	62	64	70
c	1467	1655	1807	1837	1916	49	55	60	61	64
ac	2190	2483	2742	2670	2646	73	83	91	89	88
bc	2930	3262	3720	3808	3770	49	54	62	63	63
abc	3568	3790	4576	4756	4880	59	63	76	79	81
I	2938	2960	3210	3520	3408	65	66	71	78	76
II	2710	3020	3194	3284	3226	60	67	71	73	72
III	2718	2776	3100	3074	3158	60	62	69	68	70

Çizelge 4.29'a bakıldığında kullanılmış katalizörün 400°C'de kavurma işlemi sonrasında 2 saat boyunca 80°C sıcaklıkta, %10 pulp konsantrasyonu ve 4M NaOH ile liç işlemine tabii tutulmasıyla maksimum %91 V kazanımının elde edildiği görülmektedir.

Şekil 4.20a,b vanadyumun kullanılmış katalizörden geri kazanımı için yürütülen tam faktöriyel alkali liç işlemi sonucunda yukarıda görülen çizelgeler göze alınarak oluşturulmuş vanadyumun konsantrasyon ve kazanım grafikleri verilmiştir.



Şekil 4.20.a Kullanılmış katalizör ile yapılan tam faktöriyel alkali liç prosesi sonucunda elde edilen zamana göre V konsantrasyonundaki değişim



Şekil 4.20.b Kullanılmış katalizör ile yapılan tam faktöriyel alkali liç prosesi sonucunda elde edilen zamana göre V kazanımındaki değişim

Çizelge 4.30.a,b’de vanadyum konsantrasyonları ve kazanım verileri doğrultusunda ortalama kazanım ve ortalama konsantrasyon verilerine göre oluşturulmuş ANOVA sonuçları yer almaktadır.

Çizelge 4.30.a. Ortalama V konsantrasyon verilerine göre elde edilen ANOVA sonuçları

	V (mg/L)	I	II	III		Etki (%)	M.S.	F.	S.E. (%)
1	1737	4250	11358	24401					
2	2513	7108	13043	3311	A	828	1370616	76	100
3	3188	4539	1507	6822	B	1706	5817461	322	100
4	3920	8503	1804	95	AB	24	1136	0	18
5	1853	775	2858	1685	C	421	354763	20	98
6	2686	732	3964	297	AC	74	11001	1	51
7	3766	833	-43	1106	BC	277	152905	8	94
8	4737	971	139	182	ABC	45	4140	0	34
T	24401	S2	18081	sd	%134,47				

Çizelge 4.30.b. Ortalama V kazanım verilerine göre elde edilen ANOVA sonuçları

	V (%)	I	II	III		Etki (%)	M.S.	F.	S.E. (%)
1	58	142	260	553					
2	84	118	293	82	A	20	8	94	100
3	53	151	38	-33	B	-8	1	15	97
4	65	142	44	-25	AB	-6	1	9	94
5	62	26	-23	33	C	8	1	15	97
6	90	12	-10	6	AC	1	0	0	46
7	63	28	-14	14	BC	3	0	3	79
8	79	16	-12	2	ABC	1	0	0	18
T	%553	S2	0,00	sd	%0,03				

Şekil 4.21’de kullanılmış katalizör ile yapılan alkali liçi tam faktöriyel süreç sonucunda elde edilen ANOVA verileri doğrultusunda faktörlerin kazanıma olan etki değerleri görülmektedir.



Şekil 4.21. Kullanılmış katalizör-alkali liçi-tam faktöriyel deney sonuçları

Buna göre:

- Şekil 4.21.'e bakıldığında V kazanımı için sadece tek bir faktörün, Faktör A'nın (kavurma sıcaklığı), önemli ölçüde pozitif bir etkileşim oluşturduğu görülmektedir.
- Faktör B' nin yani pulp konsantrasyonunun V kazanımında negatif bir etkileşime neden olduğu görülmektedir.
- (Faktör C) NaOH konsantrasyonunun, V kazanımına pozitif bir etki yaptığı görülmektedir.

4.4. Teknik ve Ekonomik Analiz Sonuçları

4.4.1. Akım şemasının oluşturulması

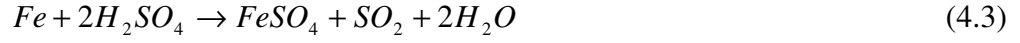
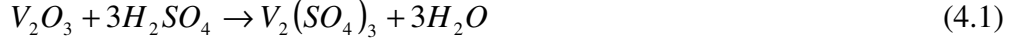
Bütün süreçler ve işletme koşulları göz önünde bulundurulduğunda elde edilen veriler sonucunda vanadyum ve nikelin atık kül ve kullanılmış katalizör atıklarından birlikte kazanımı teknik ve ekonomik olarak en uygun sürecin asit liçi süreci olduğu düşünülmüş ve bu süreç için 4 aşamalı bir asit liçi proses akım şeması geliştirilmiştir.

Asit liçi prosesinin tercih edilmesinin nedeni kullanılan reaktiflerin alkali liçe göre daha ekonomik olması, vanadyum ve nikelin teknik olarak beraber kazanımını mümkün kılmasıdır. Prosesin basit akım şeması ve prosesin her bir aşamasında gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar Şekil 4.22 ve öncesinde sunulmuştur.

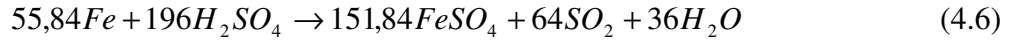
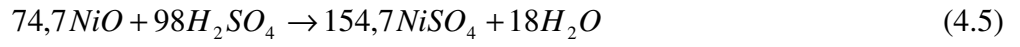
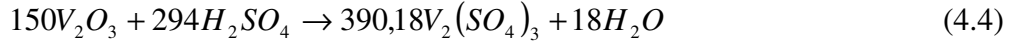
Akım şemasında da görüldüğü gibi atık kül ve kullanılmış katalizör atığı öncelikle kavurma sürecine gönderilmektedir. Kavurma ile malzeme içerisindeki sülfür ve diğer liç sürecini etkileyen maddeler uçucu gazlar (SO_2 , CO_2) ile uzaklaştırılmaktadır. Kavurma sonrasında çözünür hale getirilen metal içerikli malzeme liç reaktörüne gönderilmektedir. Burada H_2SO_4 ve su ilavesi ile metaller liç çözeltisine alınmakta ve süreç sırasında buharlaşma ile ortaya çıkan uçucu gazlar (SO_2) uzaklaştırılmaktadır. Liç süreci sonrasında birinci filtrasyon aşaması ile katı atık çözeltiden uzaklaştırılmaktadır. Daha sonra çözelti oksidasyon/çökeltme sürecine gönderilmektedir. Çökeltme sürecinde pH 3'te tutularak vanadyum ve demirin V_2O_5 ve $\text{Fe}(\text{OH})_3$ şeklinde çökeltmesi sağlanmaktadır. Sonraki ikinci filtrasyon aşaması ile V_2O_5 ve $\text{Fe}(\text{OH})_3$ çözeltiden ayrılmakta ve indirgeme aşamasına gönderilmektedir. Çözelti kısmı ise elektro-kazanım aşamasına gönderilmektedir. İndirgeme aşamasında indirgeyici olarak karbon kullanılmakta ve ürün Fe-V metali olarak kazanılmaktadır. Elektro-kazanım aşamasında Ni yüklü çözeltiden ayrılarak ikinci ürünü oluşturmaktadır ve yüklü çözelti tekrar liç sürecine kazandırılmaktadır.

Liç işlemi

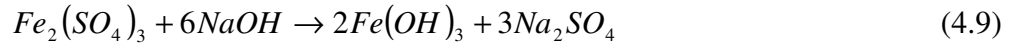
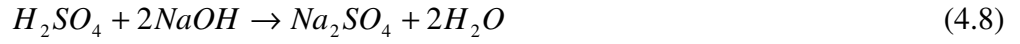
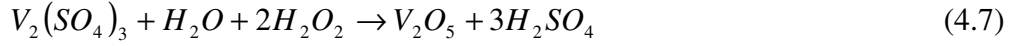
Liç Reaksiyonları



Kütle Reaksiyonları



Oksidasyon/Çökeltme işlemi

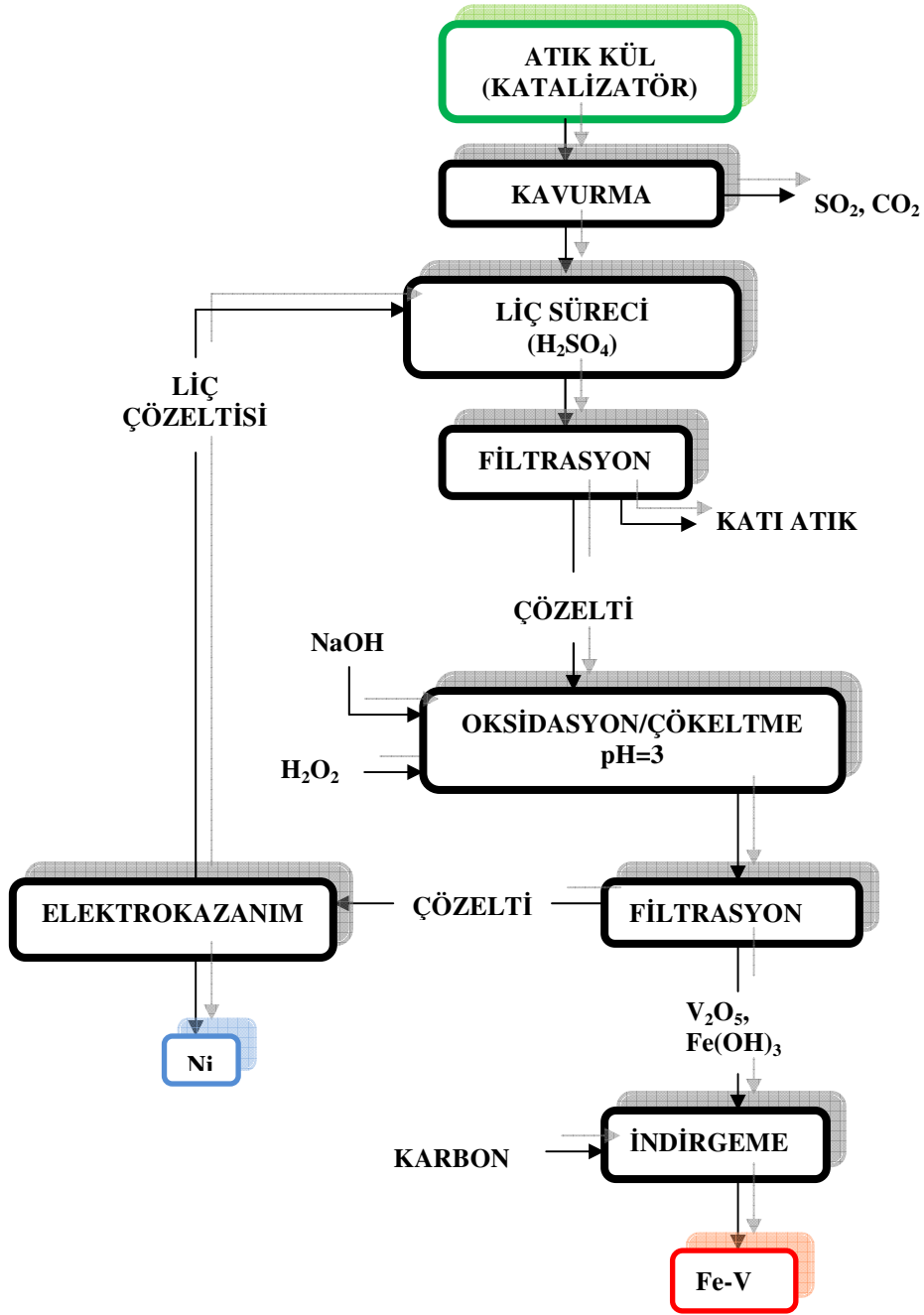


Elektro-kazanım işlemi



İndirgeme işlemi





Şekil 4.22. Vanadyum ve nikelin atık kül ve kullanılmış katalizör atıklarından kazanımı için geliştirilen sülfürik asit liçi prosesi akım şeması

4.4.2. Ekonomik Süreç Analizi

Simülasyonun oluşturulması için tesis dizaynı başlangıç sürecinde oluşturulan basit akım şeması dikkate alınmış ve Super Pro Designer simülasyon programından faydalanılmıştır. Super Pro Designer deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen veriler ışığında kurulacak yeni bir tesisin teknik ekipman kullanımı ve ekonomik uygulanabilirliğinin araştırılması için kullanılan farklı bir simülasyon programıdır. Öncelikle konsantrasyon-kazanım sonuçları ve kimyasal kütle reaksiyonları kullanılarak reaktör ve malzeme girdileri oluşturulmuş, simülasyon akım şeması oluşturulmuş, daha sonra tahmini kapasite hesaplamaları ve diğer girdiler ışığında sürecin ekonomik analizi oluşturulmuştur.

Kullanılmış katalizör ve atık külden metal kazanımı için tesis dizaynı simülasyonunun oluşturulmasında deneyler sonucunda elde edilen konsantrasyon ve kazanım değerleri ile ANOVA sonuçlarından elde edilen faktör etkileşimleri göz önünde bulundurulmuştur. Ayrıca her bir tesis aşamasında geçen reaksiyon bilgileri dikkate alınmıştır. Şekil 4.23’de Super Pro Designer Programı ile oluşturulan asit liçi süreç simülasyonu sunulmuştur. Ekipman seçimi esnasında sıcaklık, kullanılan kimyasal malzemeler bunların asit-baz etkileşimleri ve çevresel etkileri dikkate alınmış ekipmanlar bu değerlere göre korozyona, ısı transferine ve herhangi bir akıntıya karşı dayanımı yüksek olan ve ekonomik olan malzemelerden seçilmiştir.

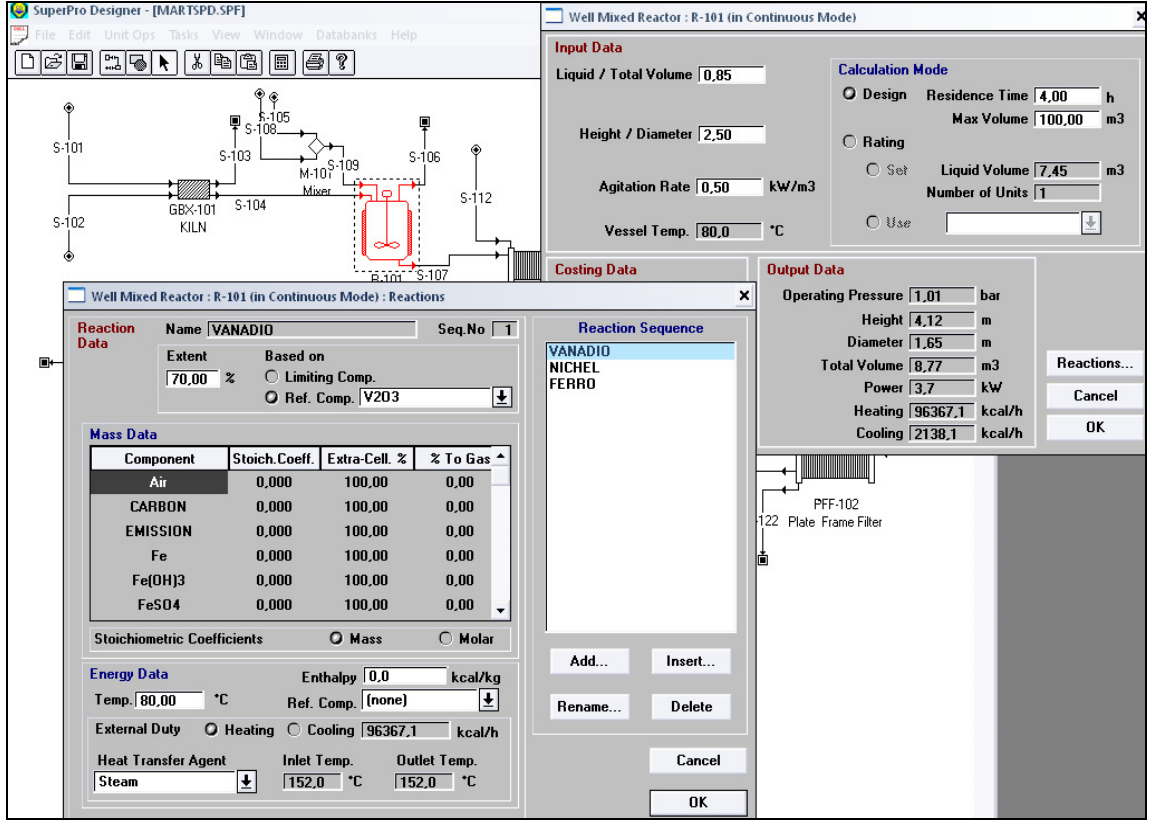
Şekil 4.23. Kullanılmış katalizör ve atık külden metal kazanımı için geliştirilen asit liçi prosesinin simülasyonu

Ekonomik analizler için literatür kısmında yer alan (Şekil 2.6. ve Şekil 2.10.) Ni ve V fiyat trendi grafiklerinde gösterilen 2007 fiyatları göz önünde bulundurulmuş ve hesaplamalar buna göre yapılmıştır. Çizelge 4.31. proste kullanılan en önemli kimyasal reaktiflerin ve malzemenin simulasyon akım şemasında gözlenen akım isimleri ve akım miktarları girdilerini göstermektedir.

Çizelge 4.31. Simulasyon akım şemasında gözlenen akım isimlerine göre malzeme ve akım miktarları girdileri

Akım	Bileşik	Akım miktarı (kg/h)
S-101	Atık madde (Atık Kül ya da Kullanılmış Katalizör)	260
S-102	Hava	1169
S-105	H ₂ SO ₄	290
S-114	NaOH	128
S-117	H ₂ O ₂	22
S-123	Karbon	10

Şekil 4.23’de liç reaktörü için simulasyon girdilerini oluşturulmasını gösteren pencere verilmiştir. Her bir proses aşaması için deneylerden elde edilen veriler doğrultusunda vanadyum, nikel ve demir kazanımı için uygun reaktörler ve ekipman seçilmiş ve reaksiyon girdileri oluşturulmuştur.



Şekil 4.24. Reaktör ve ekipmanlara ait girdilerin oluşturulmasını gösteren program ekranı

4.4.2.1. Malzeme ve Enerji Bilançosu

Daha sonra bu girdiler doğrultusunda malzeme ve enerji bilançosu verilerini gösteren akım raporu oluşturulmuştur. Akım raporuna göre Çizelge 4.32a,b,c,d ve e’de her bir akım için elde edilen malzeme ve enerji bilançosu gözlenmektedir.

Çizelge 4.32.a. Malzeme ve enerji bilançosu 1

Akım adı		S-102	S-103	S-104	S-106	S-105
Akışkan		Hava	Emisyon	V ₂ O ₃	SO ₂	H ₂ SO ₄
Sıcaklık	°C	25	25	25	80	25
Basınç	bar	1	1	1	1	1
Yoğunluk	g/L	1.4	1.4	1000	2.2	1771.7
Akım Miktarı (T)	kg/h	1169	1169	260	32.7868	290
Akım Miktarı	m ³ /h	843.9649	843.9649	0.26	14.8322	0.1637
Hava		1000	1000	0	0	0
Emisyon		169	169	0	0	0
Fe		0	0	38.142	0	0
NiO		0	0	42.666	0	0
Steril	kg/h	0	0	83.512	0	0
SO ₂		0	0	0	32.7868	0
H ₂ SO ₄		0	0	0	0	284.2
V ₂ O ₃		0	0	95.68	0	0
Su		0	0	0	0	5.8

Çizelge 4.32.b. Malzeme ve enerji bilançosu 2

Akım adı		S-108	S-109	S-101	S-107	S-111
Akışkan		Su	H ₂ SO ₄ +Su	Mineral	Yüklü çözelti	Katı atık
Sıcaklık	°C	25	25	25	80	80
Basınç	bar	1	1	1	1	1
Yoğunluk	g/L	1000	1078.8	1000	1001.8	1000.8
Akım Miktarı (T)	kg/h	1440	1730	260	1957.2132	217.3050
Akım Miktarı	m ³ /h	1.4400	1.6037	0.26	1.9538	0.2171
Fe		0	0	38.142	9.5355	9.5355
FeSO ₄		0	0	0	77.7867	3.7051
NiO		0	0	42.666	8.5332	8.5332
NiSO ₄		0	0	0	70.6873	3.367
Steril	kg/h	0	0	83.512	83.512	83.512
H ₂ SO ₄		0	284.2	0	7.7381	0.3686
V ₂ (SO ₄) ₃		0	0	0	174.1376	8.2945
V ₂ O ₃		0	0	95.68	28.704	28.704
Su		1440	1445.8	0	1496.5787	71.2851

Çizelge 4.32.c. Malzeme ve enerji bilançosu 3

Akım adı		S-110	S-114	S-117	S-118	S-116
Akışkan		1.Filtrasyon (Sıvı)	NaOH	H ₂ O ₂	NaOH +H ₂ O ₂	Çökeltme sonrası yüklü çözelti
Sıcaklık	°C	80	25	25	25	50
Basınç	bar	1	1	1	1	1
Yoğunluk	g/L	1001.9	2130	1000	1827.2	1000.2
Akım Miktarı (T)	kg/h	1739.9082	128	22	150	1889.9082
Akım Miktarı	m ³ /h	1.7366	0.0601	0.022	0.0821	1.8895
Fe(OH) ₃	kg/h	0	0	0	0	39.2857
FeSO ₄		74.0816	0	0	0	0
H ₂ O ₂		0	0	22	22	0.3128
Na ₂ SO ₄		0	0	0	0	226.0893
NiSO ₄		67.3204	0	0	0	67.3204
NaOH		0	128	0	128	0.6257
H ₂ SO ₄		7.3695	0	0	0	0.1011
V ₂ (SO ₄) ₃		165.8431	0	0	0	41.4608
V ₂ O ₅		0	0	0	0	58.0451
Su		1425.2937	0	0	0	1456.6673

Çizelge 4.32.d. Malzeme ve enerji bilançosu 4

Akım adı		S-121	S-122	S-123	S-124	S-119
Akışkan		Su	Katı atık	Karbon	Ürün Fe-V	2.Filtrasyon (katı)
Sıcaklık	°C	25	47.6	25	100	47.6
Basınç	bar	1	1	1	1	1
Yoğunluk	g/L	1000	1000.2	1000	1000	1000
Akım Miktarı (T)	kg/h	15	15	10	112.3314	139.0527
Akım Miktarı	m ³ /h	0.015	0.015	0.01	0.1123	0.139
Karbon		0	0	10	10	0
Fe(OH) ₃		0	0	0	0	39.2857
H ₂ O ₂		0	0.0026	0	0	0.0047
Ürün Fe-V		0	0	0	70.0101	0
Na ₂ SO ₄		0	1.8923	0	3.3699	3.3699
NiSO ₄		0	0.5634	0	1.0034	1.0034
Atık		0	0	0	27.284	0
NaOH		0	0.0052	0	0.0093	0.0093
H ₂ SO ₄		0	0.0008	0	0	0.0015
V ₂ (SO ₄) ₃		0	0.3470	0	0.618	0.618
V ₂ O ₅		0	0	0	0.0367	58.0451
Su		15	12.1886	0	0	36.7151

Çizelge 4.32.e. Malzeme ve enerji bilançosu 5

Akım adı		S-125	S-126	S-120	S-127	S-128
Akışkan		V ₂ O ₅ + Fe(OH) ₃	Atık Su	2.Filtrasyon (sıvı)	Katot çıkışı	Anot çıkışı
Sıcaklık	°C	47.6	47.6	50	50	50
Basınç	bar	1	1	1	1	1
Yoğunluk	g/L	1000	1000	1000.2	237.8	1010.9
Akım Miktarı (T)	kg/h	102.3314	36.7213	1750.8555	1750.8555	1744.0549
Akım Miktarı	m ³ /h	0.1023	0.0367	1.7505	7.3616	1.7252
Fe(OH) ₃	kg/h	39.2857	0	0	0	0
H ₂ O ₂		0	0.0047	0.3055	0.3055	0.3055
Na ₂ SO ₄		3.3699	0	220.8271	220.8271	220.8271
Ni		0	0	0	24.9498	24.9498
NiSO ₄		1.0034	0	65.7535	0	0
Oksijen		0	0	0	6.8006	0
NaOH		0.0093	0	0.6112	0.6112	0.6112
H ₂ SO ₄		0	0.0015	0.0988	41.7526	41.7526
V ₂ (SO ₄) ₃		0.618	0	40.4958	40.4958	40.4958
V ₂ O ₅		58.0451	0	0	0	0
Su		0	36.7151	1422.7636	1415.1129	1415.1129

Çizelge 4.32.f. Malzeme ve enerji bilançosu 6

Akım adı		S-129	S-131	S-130
Akışkan		Oksijen	Ni	Atık su
Sıcaklık	°C	50	50	50
Basınç	bar	1	1	1
Yoğunluk	g/L	1.2	2000	1011.1
Akım Miktarı (T)	kg/h	6.8006	24.9498	1719.1051
Akım Miktarı	m ³ /h	5.6364	0.0125	1.7002
H ₂ O ₂	kg/h	0	0	0.3055
Na ₂ SO ₄		0	0	220.8271
Ni		0	24.9498	0
Oksijen		6.8006	0	0
NaOH		0	0	0.6112
H ₂ SO ₄		0	0	41.7526
V ₂ (SO ₄) ₃		0	0	40.4958
Su		0	0	1422.7636

4.4.2.2. Maliyet Analizi

DFC tesisi olarak adlandırılan tesisin maliyet analizinin oluşturulması için Şekil 4.25’de verilen yatırım maliyet faktörlerinden satın alma maliyet faktörleri (listede yer almayan ekipman, boru tesisatı, alet, yalıtım, elektrik tesisatı, tesis yapıları, arsa genişletme, yardımcı tesisat giderleri), DFC faktörleri (Mühendislik, Konstrüksiyon) ile toplam maliyet faktörleri (müteahhit ücreti, olasılık) ve Şekil 4.26’da verilen üretim maliyet faktörlerinden işçi ve çalışma faktörleri (işçi sigortası, denetim, üretim kaynakları, laboratuvar giderleri), DFC faktörleri (sigorta, bölgesel vergiler, fabrika giderleri) gibi çeşitli faktörler değerleri tahmini olarak ayarlanmıştır. Daha sonra Şekil 4.27’de verilen simülasyonda görülen akımların tesis giriş ve çıkışlarına göre sınıflandırılmaları ile ayarları yapılmıştır. Son olarak projeye etki eden ekonomik faktörlerin Şekil 4.28.a’da verilen ilk kısmında zaman faktörleri (analiz yılı, konstrüksiyonun başlama yılı, konstrüksiyon periyodu, proje başlangıç periyodu, enflasyon), DFC harcamaları, başlangıç ve onay giderleri, amortisman ve NPV kar çeşitliliği değerleri ile Şekil 4.28.b’de verilen ikinci kısımda telif hakkı ödemeleri ve satış masrafları, borçlar, üretim seviyesi ve çalışılan anapara gibi değerler ayarlanmıştır. Bu ayarlamalar sonucunda Şekil 4.29’da sunulan vanadyum ve Şekil 4.30’da sunulan nikel için ayrı ayrı ekonomik süreç analizi özet çizelgeleri elde edilmiştir.

Adjustments to Plant 's DFC

Purchase Cost Factors

Unlisted Equipment

0,40

Piping

0,30

Instrumentation

0,30

Insulation

0,10

Electrical Facilities

0,25

Buildings

0,30

Yard Improvement

0,20

Auxiliary Facilities

0,40

DFC Factors

Engineering

0,30

Construction

0,35

Total Plant Cost Factors

Contractor's Fee

0,05

Contingency

0,10

Cost Allocation

☒ Plantwide

1,00

x Plant Equip. Cost

☐ Unit By Unit

Cost Allocation For Each Unit

Unit Name	Factor
GBX-101	1,00
R-101	1,00
M-101	1,00
PFF-101	1,00
R-102	1,00
M-102	1,00
PFF-102	1,00
GBX-102	1,00
GBX-103	1,00

Cancel

OK

Şekil 4.25. Yatırım maliyet faktörlerini gösteren program ekranı

Adjustments to Plant's Operating Cost

Labor

Labor Cost Factors

Fringe Benefits

0,05

Supervision

0,20

Operating Supplies

0,10

Laboratory

0,15

Labor Cost

30,00

\$/h

Labor Hours Demand

☒ Per Year
☐ Per Batch

Operator Hours

☒ Lumped Estimate

40000,0

hr/yr

☐ Itemized Estimate (on a step-by-step basis)

Additional Labor

Warehouse

2500,0

hr/yr

Packaging

2500,0

hr/yr

Quality Control

2500,0

hr/yr

Other

2500,0

hr/yr

DFC Factors

Insurance

0,01

Local Taxes

0,02

Factory Expense

0,05

Electricity Cost

Unit Cost

10,00

c/kWh

General Load

10,00

% Total

Electrical Power for Unlisted Equip.

30,00

% Total

Administration Overhead

0,60

Cancel

OK

Şekil 4.26. Üretim maliyet faktörlerini gösteren program ekranı

156

Revenue, Raw Material and Waste Streams

Classification of Output Streams

	Stream Name	Classification	Treatment/Disposal Cost or Selling Price (\$/kg)	Set By User	Hazardous?
1	S-103	(none)	0,000000	☐	☐
2	S-106	(none)	0,000000	☐	☐
3	S-111	Solid Waste	0,500000	☒	☐
4	S-113	(none)	0,000000	☐	☐
5	S-115	(none)	0,000000	☐	☐
6	S-122	Liquid Waste	0,500000	☒	☐
7	S-124	Revenue	25,000000	☒	☐

Classification of Input Streams

	Stream Name	Classification	Purchase Price or Revenues (\$/kg)	Set By User
1	S-102	(none)	0,000000	☐
2	S-105	Raw Material	0,250000	☒
3	S-108	(none)	0,000000	☐
4	S-101	Raw Material	0,300000	☒
5	S-112	(none)	0,000000	☐

Main Revenue (Product) Rate
for reporting production cost in \$/amount produced or processed

Stream: S-131

☐ Total Flow
☐ Component Flow

(none)

Cancel OK

Şekil 4.27. Simülasyonda görülen akımların tesis giriş ve çıkışlarına göre sınıflandırılmasını gösteren program ekranı

Project Economics

Time Parameters

Year of Analysis: 2007

Year Construction Starts: 2007

Construction Period: 30 months

Startup Period: 4 months

Project Lifetime: 5 years

Inflation: 4,00 %
(to update equip. cost)

DFC Outlay

Year	DFC
1st Year	30,00 % DFC
2nd Year	40,00 % DFC
3rd Year	30,00 % DFC
4th Year	0,00 % DFC
5th Year	0,00 % DFC

Startup and Validation Cost

☐ Set: 622450 \$

☒ Estimated As: 5,00 % DFC

Depreciation

☒ Straight Line
☐ Declining Balance
☐ Sum-Of-The-Years-Digit

Salvage Value: 5,00 % DFC

Depreciation Period: 3 years

Income Taxes: 50,00 %

NPV Interest

Year	Interest
1st	7,00 %
2nd	9,00 %
3rd	11,00 %

Cancel OK Next...

Şekil 4.28.a. Ekonomik Parametreleri gösteren program ekranı

Project Economics (part 2)

R&D, Royalties and Sales Cost

Up Front R&D thous.\$
Running R&D (variab.) \$/kg prod.
Running R&D (fixed) thous.\$/yr
Up Front Royalties thous.\$
Running Royalties \$/kg prod.
Sales Cost \$/kg prod.

Debt

	Debt Fraction %	Loan Period (Years)	Loan Interest %
DFC	0,00	10,0	9,00
Working Capital	0,00	6,0	12,00
Up Front R&D	0,00	6,0	12,00
Up Front Royalties	0,00	6,0	12,00

Production Level

Operating Capacity For Each Year

Year	Capacity %
2009	100,00
2010	100,00
2011	100,00

Product Failure Rate %
Disposal Cost \$/kg scrapped

Working Capital

☐ Set By User thous.\$
☒ Estimated to Cover Expenses For
 Days of Labor
 Days of Raw Materials
 Days of Utilities
 Days of Waste Treatment
 Miscellaneous (thous.\$)

Cancel

OK

Şekil 4.28.b. Ekonomik parametreleri gösteren program ekranı

Executive Summary

Total Investment (in thousand \$)

a.	Purchase Cost	2033
b.	Direct Cost	6216
c.	Indirect Cost	4041
d.	TPC (b+c)	10257
e.	DFC	11796
f.	Working Capital	982
g.	Startup Cost	590
Total Investment (e+f+g)		13368

Annual Operating Cost (in thousand \$/yr)

a.	Fixed	4665
b.	Variable	7415
c.	Depreciation	3735
Total AOC (a+b+c)		15815
Unit Production Cost		18,14 \$/kg proc.

Revenues

Main Source of Revenue: S-124

Rate: 871 kg/yr Price: 25,00 \$/kg

Other Revenue Sources

Stream Name	Rate (kg/yr)	Price (\$/kg)
S-131	193650,1	29,00

Total Revenues 27413 thousand \$/yr

Project Indicators

Lifetime: 5 years

NPV (7.0)% 8319 thousand \$

NPV (9.0)% 7374 thousand \$

NPV (11.0)% 6509 thousand \$

IRR (bef. tax) 61.33 %

IRR (after tax) 36.17 %

ROI 71.32 %

Payback Time 1.40 years

OK

Şekil 4.29. Vanadyum ekonomik süreç analizi özet çizelgesini gösteren program ekranı

- ➔ Yıllık birim üretim giderleri 18.14 \$/kg ürün olarak hesaplanmıştır.
- ➔ Ürün Fiyatı 25\$/kg olarak alınmıştır.
- ➔ Maliyetin geri ödeme zamanı 1.40 yıl olarak hesaplanmıştır. Proje zamanı 5 yıldır.

Toplam yatırım için 13368000 \$ gerekmektedir. Proje göstergelerine göre 3 farklı (%7.0, %9.0, %11.0) olumlu tutarlı kar değeri göz önüne alınarak NPV değerleri belirlenmiş ve hepsinden sonuç olarak pozitif değerler elde edilmiştir. Vergi öncesi ve sonrası IRR değerleri hesaplanmış ve bunların da pozitif oldukları gözlenmiştir. ROI değeri hesaplanmış ve pozitif olduğu gözlenmiştir. Geri ödeme zamanı kabul edilebilir değerdedir.

Executive Summary

Total Investment (in thousand \$)

a. Purchase Cost 2033

b. Direct Cost 6216

c. Indirect Cost 4041

d. TPC (b+c) 10257

e. DFC 11796

f. Working Capital 1525

g. Startup Cost 590

Total Investment (e+f+g) 13911

Annual Operating Cost (in thousand \$/yr)

a. Fixed 4665

b. Variable 13387

c. Depreciation 3735

Total AOC (a+b+c) 21787

Unit Production Cost 112.51 \$/kg proc.

Revenues

Main Source of Revenue S-131

Rate 193652.149 kg/yr Price 29.00 \$/kg

Other Revenue Sources

Stream Name	Rate (kg/yr)	Price (\$/kg)
S-124	871871.6	25.00

Total Revenues 27413 thousand \$/yr

Project Indicators

Lifetime 5 years

NPV (7.0)% 1634 thousand \$

NPV (9.0)% 1040 thousand \$

NPV (11.0)% 501 thousand \$

IRR (bef. tax) 27.27 %

IRR (after tax) 13.05 %

ROI 47.07 %

Payback Time 2.12 years

OK

Şekil 4.30. Nikel ekonomik süreç analizi özet çizelgesini gösteren program ekranı

- ➔ Birim üretim maliyeti 112.51 \$/kg ürün olarak hesaplanmıştır.
- ➔ Ürün Fiyatı 29\$/kg olarak alınmıştır.
- ➔ Maliyetin geri ödeme zamanı 2.12 yıl olarak hesaplanmıştır. Proje zamanı 5 yıldır.

Toplam yatırım için 13911000 \$ gerekmektedir. Proje göstergelerine göre 3 farklı (%7.0, %9.0, %11.0) olumlu tutarlı kar değeri göz önüne alınarak NPV değerleri belirlenmiş ve hepsinden sonuç olarak pozitif değerler elde edilmiştir. Vergi öncesi ve sonrası IRR değerleri hesaplanmış ve bunların da pozitif oldukları gözlenmiştir. ROI değeri hesaplanmış ve pozitif olduğu gözlenmiştir. Geri ödeme zamanı kabul edilebilir değerdedir. İtalya’da tehlikeli atık malzemelerin bertaraf edilmesi için gerekli olan ekonomik miktar Avrupa Birliği Tehlikeli Atık Yönetmeliği uyarınca atık malzeme üreten kuruluşlardan atık vergisi olarak temin edilmektedir. Bu nedenle atık malzeme içindeki zararlı bulunan her madde daha çok vergi ödenmesini

gerektirmektedir. Burada birim üretim maliyetinin fiyattan yüksek olduğu görölse de vergilerden elde edilen kar düşünöldüğünde Ni için de kazanımdan kar elde edilmektedir. Bu veriler yalnızca atık kül numunesi için geçerlidir. Kullanılmış katalizör numunesi ile yapılan ekonomik analiz sonuçları da yapılmış ve ekonomik uygulanabilir olduğu görölmüştür. Sonuç olarak kullanılmış katalizör ve atık kül numunesinden asit liçi ile vanadyum ve nikel kazanımı ekonomik ve teknik olarak uygulanabilir bir süreçtir.

5. SONUÇ

Yüksek lisans tezi çalışması birinci, ikinci, üçüncü ve dördüncü aşamasında elde edilen temel sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- Atık kül ve kullanılmış katalizör atıklarının kimyasal içeriklerinin ve mineralojik bileşimlerinin belirlenebilmesi için asit etkileşimi ve XRD analizleri yapılmıştır. Asit etkileşimi analiz sonuçlarına göre kullanılmış katalizör numunesinin %3.5 V, %0.63 Ni ve %7.9 Fe içerdiği belirlenmiştir. Atık kül numunesinin ise %25 V, % 13 Ni ve %14.6 Fe içerdiği belirlenmiştir. XRD analiz sonuçlarına göre katalizör numunesinin içeriğindeki en önemli faz V_2O_3 ve V_6O_{13} olup, numune içerisinde ayrıca $V_3Ni(SO_4)_4(H_2O)_{24}$ ve Ni_3S_4 bileşiklerinin varlıkları da tespit edilmiştir. Atık kül numunesinde ise en önemli faz V_2O_3 olup numune içerisinde NiS_4 , $Ni_3V_2O_8$ ve FeS_2 bileşiklerinin varlıkları da tespit edilmiştir.
- Deneyler sonucunda elde edilen maksimum V ve Ni kazanımları ile bu deneylerde kullanılan çeşitli faktör değerleri Çizelge 5.1’de sunulmuştur. Buna göre H_2SO_4 ile yapılan deneyler sonucunda katalizör numunesinden maksimum %69 V ve %96 Ni, atık kül numunesinden ise %88 V ve %96 Ni kazanımları elde edilmiştir. $NaOH$ ile yapılan deneyler sonucunda ise katalizör numunesinden maksimum %91 V, atık kül numunesinden ise %93 V ve %4.3 Ni kazanımları elde edilmiştir.

Çizelge 5.1. Deneyler sonucunda elde edilen maksimum V ve Ni kazanımları ile bu deneylerde kullanılan çeşitli faktör değerleri

Deney No	Metal	A (°C)	B (%)	C (M)	D (°C)	E (mg/L)	Maksimum Kazanım (%)
Asit Liçi							
Katalizör 1. Deney (Kısmi Faktör)	Ni	600	20	1	80	0	96
	V	25	5	1	80	0	47
Katalizör 2. Deney (Tam Faktör)	Ni	400	10	0.6	80	0	86
	V	400	10	0.3	80	0	69
Bazık Liç							
Kullanılmış Katalizör (Tam Faktör)	V	400	10	4	80	0	91

Deney No	Metal	A (°C)	B (%)	C (M)	D (°C)	E (mg/L)	Maksimum Kazanım (%)
Asit Liçi							
Atık kül 1. Deney (Kısmi Faktör)	Ni	600	5	4	80	0	95
	V	600	5	4	80	0	88
Atık kül 2. Deney (Tam Faktör)	Ni	400	10	3	80	0	96
	V	200	10	5	80	0	79
Bazık Liç							
Atık kül (Kısmi Faktör)	Ni	25	20	0.5	80	20	4.3
	V	600	5	2.5	80	0	93

- Deneysel sonuçlar ve ANOVA sonuçları doğrultusunda kullanılmış katalizör ve atık kül atıklarından vanadyum ve nikel metallerinin hidrometalurjik bir süreç olan liç yöntemi ile kazanımının mümkün olduğu ortaya çıkarılmıştır.

- Asit liçi (H_2SO_4 liçi) yönteminin her iki metalin de birlikte ve yüksek konsantrasyon ve kazanım değerlerinde kazanılabilmesi için hem etkili hem de ekonomik bir süreç olduğu belirlenmiştir. NaOH'in vanadyumun seçimli olarak kazanımında uygun bir liç reaktifi olduğu belirlenmiştir.

- H_2O_2 'nin belirlenen konsantrasyon aralığında kullanımının liç aşamasında hem Ni hem de V kazanımına önemli bir etkisinin varlığı gözlenmemiştir.

- Kavurma sıcaklığı en etkili faktör olarak belirlenmiş, V ve Ni kazanımında oldukça gerekli bir süreç olduğu ortaya çıkarılmıştır. Ancak atık kül için yüksek sıcaklıklarda refrakter bileşiklerin oluşumu ya da sinterleşme nedeniyle kazanıma negatif bir etki ettiği belirlenmiştir.

Yüksek lisans çalışması beşinci aşamasında bütün süreçler ve işletme koşulları göz önünde bulundurularak vanadyum ve nikelin atık kül ve kullanılmış katalizör atıklarından geri kazanımı için teknik ve ekonomik veriler doğrultusunda bir asit liçi süreci geliştirilmiş ve ekonomik uygulanabilirliği belirlenmiştir. Elde edilen temel sonuçlar şunlardır.

- Dört aşamalı bir asit liçi prosesi geliştirilmiştir. Bu prosesin Supe Pro Designer programı ile bilgisayar ortamına aktarılması ile simulasyon şeması oluşturulmuş ve yapılan ekonomik süreç analizleri sonucunda vanadyum ve nikelin birlikte kazanılması için oldukça ekonomik ve teknik olarak mümkün bir süreç olduğu ortaya çıkarılmıştır.

- Nikelin kazanımı için toplam 13911000 \$'lık bir yatırım gerekmektedir. Proje göstergelerine göre 3 farklı (%7.0, %9.0, %11.0) olumlu tutarlı kar değeri göz önüne alınarak NPV değerleri belirlenmiş ve hepsinden sonuç olarak pozitif değerler elde edilmiştir (1634, 1040, 501 bin \$). Vergi öncesi ve sonrası IRR değerleri hesaplanmış ve bunların da pozitif oldukları gözlenmiştir (%27.27, 13.05). ROI değeri hesaplanmış ve pozitif olduğu gözlenmiştir (%47.07). Proje zamanı 5 yıl olarak alınmıştır ve geri ödeme zamanı kabul edilebilir değerdedir (2.12 yıl).

- Vanadyum kazanımı için ise toplam 13368000 \$'lık bir yatırım gerekmektedir. Proje göstergelerine göre 3 farklı (%7.0, %9.0, %11.0) olumlu tutarlı kar değeri göz önüne alınarak NPV değerleri belirlenmiş ve hepsinden sonuç olarak pozitif değerler elde edilmiştir (8319, 7374, 6509 bin \$). Vergi öncesi ve sonrası IRR değerleri hesaplanmış ve bunların da pozitif oldukları gözlenmiştir(%61.33, 36.17). ROI değeri hesaplanmış ve pozitif olduğu gözlenmiştir (%71.32). Proje zamanı 5 yıl olarak alınmıştır ve geri ödeme zamanı kabul edilebilir değerdedir (1.40 yıl).

Elde edilen sonuçlar çerçevesinde bu araştırmanın eksik kalmış yanları ve daha sonraki araştırmalar için yapılması gerekenler aşağıda kısaca özetlenmiştir.

- Bu liç deneyleri bu numuneler için uygulanan başlangıç deneylerini oluşturmaktadır. Bu nedenle laboratuvar ortamında yapılmıştır ve kullanılan kimyasalların (H_2SO_4 , NaOH, H_2O_2) ve araştırılan faktörlerin başlangıç deneyleri için yeterli olduğu belirgin olsa da sürecin geliştirilmesi için farklı kimyasalların ve farklı işletme faktörlerinin de araştırılması gerekmektedir.

- Bu deneylerde bu numuneler için çözücü olarak kullanılan kimyasallar (H_2SO_4 ve NaOH) çözünmede etkili olmuşlardır ancak, hem asidik hem de bazik liç ile kullanılmış katalizör ve atık kül atıklarından metal kazanımı için diğer liç reaktiflerindeki davranışların belirlenebilmesi ve optimizasyonun sağlanması için bu türdeki atıklar ile daha detaylı araştırmaların yapılması gerekmektedir.

- Deneyler başlamadan H_2O_2 'nin kavurmaya alternatif olarak düşünülmesine karşın deneyler sonucunda bu numune için H_2O_2 'nin belirlenen aralıklarda kullanımı ile belirli bir etkileşime neden olmadığı gözlenmiştir. Ancak atık kül ve kullanılmış katalizörden V ve Ni kazanımında H_2O_2 kullanımının kavurma işlemine alternatif olarak düşülmesi için H_2O_2 aralığının değiştirilerek daha detaylı araştırmalar yapılabilir. Kavurmanın maliyet ve çevre açısından etkileri düşünüldüğünde H_2O_2 gibi kavurmaya alternatif olarak daha farklı kimyasalların da kullanılabilirliğinin araştırılması gerekmektedir.

- Kavurma sıcaklığının metal kazanımında oldukça etkili bir faktör olduğu görülmüştür. Ancak en optimum kavurma sıcaklığının tespiti için her bir numune üzerinde TG-DTA (Termo-gravimetrik diferansiyel termal analiz) yapılması gerekmektedir. Ayrıca kavurmanın oldukça maliyetli ve çevresel olarak zararlı bir işlem olduğu düşünülürse kullanılmış katalizör atıklarından ve atık külden metal kazanımı için bu işleme alternatif olabilecek yeni işlemlerin araştırılması ya da bu işlemin olumsuz etkilerinin en aza indirilmesi için çeşitli araştırmaların yapılması gerekmektedir.

6. KAYNAKLAR

- Abdel-latif, M.A., 2002. Recovery of vanadium and nickel from petroleum flyash. *Minerals Engineering*, 15, 953-961.
- Abdel-Aal, E.A., Rashad, M.M., 2004. Kinetics study on the leaching of spent nickel oxide catalyst with sulfuric acid. *Hydrometallurgy*, 74, 189-194.
- ACTED Consultants, 2003. Vanadium pentoxide and ferrovanadium. İnternet Sitesi. www.3p.chemlink.com. Erişim Tarihi: 08.03.2007.
- Amer, A.M., 2002. Processing of Egyptian boiler ash for extraction of vanadium and nickel. *Waste Management*, 22, 515-520.
- Angelidis, T.N., Tourasanidis, E., Marinou, E., Stalidis, G.A., 1995. Selective dissolution of critical metals from diesel and naphtha hydrodesulphurization catalysts. *Resources, Conservation and Recycling* 13, 269-282.
- Bauer, G., Güther, V., Hess, H., Otto, A., Roidl, O., Roller, H., Sattelberger, S., 2002. Vanadium and vanadium compounds. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany. Except from Ullmann's.
- Bradbury, S., 2002. The Production of vanadium pentoxide. In: Taner, M.F., Riveros, P.A., Dutrizac, J.E., Gattrell, M., Peron, L. (Eds.), *Vanadium, Geology, Processing and Applications*, Proceedings of the International Symposium on Vanadium, Conference of Metallurgists, Montréal, Canada, August 11-14, pp. 115-130.
- Chaudhary, A.J., Donaldson, J.D., Boddington, S.C., Grimes, S.M., 1993. Heavy metals in environment: Part II. A hydrochloric acid leaching process for the recovery of nickel value from a spent catalyst. *Hydrometallurgy* 34, 137-150.
- Gupta, C.K., 2002. The aluminothermic process for vanadium production. In: Tanner, M.F., Riveros, P.A., Dutrizac, J.E., Gattrell, M., Perron, L. (Eds.), *Vanadium Geology Processing and applications*, Proceedings of the International Symposium on Vanadium, Conference of Metallurgists, Montréal, Canada, August 11-14, pp. 205-225.
- Furimsky, E., 1996. Spent refinery catalysts: environment, safety and utilization. *Catalysis Today* 30, 223-286.
- Habashi, F., 1980. Principles of extractive metallurgy. Volume I. Gordon and Breach, New York.

- Habashi, F., 1997a. Handbook of extractive metallurgy. Vol. II: Primary metals, secondary metals, light metals. Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto. Wiley-VCH 716-791
- Habashi, F., 1997b. Handbook of extractive metallurgy. Vol. III: Precious metals, refractory metals, scattered metals, radioactive metals, rare earth metals. Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto. Wiley-VCH 1471-1489
- Habashi, F., 2002. Two hundred years of vanadium. In: Tanner, M.F., Riveros, P.A., Dutrizac, J.E., Gattrell, M., Perron, L. (Eds.), Vanadium, Geology, Processing and Applications, Proceedings of the International Symposium on Vanadium, Conference of Metallurgists, Montréal, Canada, August 11-14, pp. 3-15.
- Ho, E.M., Kyle, J., Lallence, S., and Muir, D.M., 1994. Recovery of vanadium from spent catalysts and alumina residues. In IMM. Hydrometallurgy. Chapman & Hall, London, 1994, pp 1105-1121.
- Hillard, H.E., 1994. The materials flow of vanadium in the United States. Bureau of Mines Information circular.
- Vale Inco, 2003. Social Responsibility Report, 2003. Internet Sitesi. www.inco.com. Erişim Tarihi: 08.03.2007.
- Ivascan, S., Roman, O., 1975. Nickel recovery from spent catalyst. Buletinul institutului Politehnic din Iași. Sect. Dia II 21, 47-51.
- Khorfan, S., Wahoud, A., Reda, Y., 2002. Recovery of Vanadium pentoxide from spent catalyst used in the manufacture of sulphuric acid. Periodica Polytechnica Ser. Chem. Eng. Vol. 45, No. 2, PP. 131-137
- London Metal Exchange, 2007. Nickel Price. Internet Sitesi. www.lme.co.uk. Erişim tarihi: 08.03.2007.
- Lozano, L.J., Juan, D., 2001. Technical note leaching of vanadium from spent sulphuric acid catalysts. Minerals Engineering, Vol. 14, No. 5, 543-546.
- Marafi, M., Stainlaus, A., 2003. Options and processes for spent catalyst handling and utilization. Journal of Hazardous Materials B101, 123-132
- Matković, V., Marković, B., Sokić, M., Vučković, N., 2006. Recycling of spent nickel based catalysts. Acta Metallurgica Slovaca 12, 284-288
- Mefos, Y.G., 2006. Recovery of Vanadium from LD slag, a state of the art report, Part 1-Facts and metallurgy of vanadium. Jernkontorets- (rapor)

Mineral Information Institute, İnternet sitesi. www.mii.org . Erişim Tarihi: 08.03.2007.

Montgomery, D.C., 1991. Design and Analysis of Experiments. 3rd. ed., Arizona State University, John Wiley & Sons.

Moskalyk, R.R., Alfantazi, A.M., 2003. Processing of vanadium: a review. Minerals Engineering, 16, 793-805.

Mulak, W., Miazga, B., Szymczycha, A., 2005. Kinetics of Nickel leaching From spent catalyst in sulphuric acid solution. Int. J. Miner. Process. 77, 231-235.

Mulak, W., Szymczycha, A., Leśniewicz, A., Żytnicki, W., 2006. Preliminary results of metals leaching from spent hydrosulphurization (HDS) catalyst. Physicochemical problems of Mineral Processing, 40, 69-76

Navarro, R., Guzman, J., Saucedo, I., Revilla, J., Guibal, ., 2007. Vanadium recovery from oil fly ash by leaching, precipitation and solvent extraction processes. Waste Management, 27, 425-438.

Nickel Institute, July, 2003. İnternet Sitesi. www.nickelinstitute.com. Erişim Tarihi: 08.03.2007.

Perron, L., 2001. Vanadium, Natural Resources Canada, Minerals & Resources Sector, Canada Minerals Yearbook, 59.1-59.7.

Reese, R.G., Jr., 2001. Vanadium, Domestic survey tables by A.A. Wario and world data by R.G. Coleman, 81.1-81.2.

Roethe, G., Gocht, W., 1974. Handbuch der Metallmärkte, Springer Verlag, Berlin

Sage, A.M., 1981. Discovery and History of Vanadium and its Contribution to Life in the Modern World, Metals Society.

Schmidt, W., 1969. Untersuchungen an Vanadiummetall und seinen aluminothermisch hergestellten Legierungen mit Aluminium und Eisen, Ph. D. Thesis, RWTH Aachen

Skyllas-Kazacos, M., Rychcik, M. ve Robins, R., 1986. in AU Patent 575247, Unisearch Ltd.

Smetana, O., 1972. Ferrovanadin und Vanadinmetall, in Durrer-Volkert : Metallurgie der Ferrolegierungen, 2nd ed., Springer Verlag, Berlin.

The Northern Miner, 2007. Vanadium Price. İnternet Sitesi. www.northernminer.com. Erişim Tarihi: 08.03.2007.

The Weinberg Group LLC, Socio-economic impact of nickel uses in the European Union, A baseline analysis prepared for the European Nickel Forum, Brussels, Belgium. December 12, 2003. İnternet Sitesi. www.inco.com. Erişim Tarihi: 08.03.2007.

Tsai, S.L., Tsai, M.S., 1998. A study of the extraction of vanadium and nickel in oil-fired fly ash. Resources, Conservation and recycling, 22, 163-176.

Union Carbide Corporation Patent, UCC, US 3 334 992, 1962.

Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2007a. Vanadium and vanadium compounds, fifth ed., John Wiley & Sons Canada LTD, 36 sayfa.

Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2007b. Nickel and nickel compounds, fifth ed., John Wiley & Sons Canada Ltd., 170 sayfa.

Vegliò, F., Trifoni, M., Pagnanelli, F., Toro, L., 2001. Shrinking core model with variable activation energy: a kinetic model of manganiferous ore leaching with sulphuric acid and lactose. Hydrometallurgy, 60, 167-179.

Villarreal, M.S., Kharisov, B.I., Torres-Martínez, L.M., Elizondo, V.N., 1999. Recovery of vanadium and molbdenum from spent petroleum catalyst of PEMEX. Ind. Eng. Chem. Res., 38, 4624-4628

Vitolo, S., Seggiani, M., Filippi, S., Brocchini, C., 2000. Recovery of vanadium from heavy oil and Orimulsion fly ashes. Hydrometallurgy, 57, 141-149

Vitolo, S., Seggiani, M., Falaschi, F., 2001. Recovery of vanadium from a previously burned heavy oil fly ash. Hydrometallurgy, 62, 145-150

Yoo, J.M., Lee, J.C., Kim, B.S., Lee, H.S., Jeong, J.K., 2004. Leaching of nickel from hydrodesulphurization spent catalyst with ammonium sulfate. Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol. 37, No. 9, 1129-1134

Wikipedia Encyclopedia, 2007. Free Encyclopedia on the internet. Wikimedia Foundation Inc.

EKLER

EK-1

MAJOR EQUIPMENT SPECIFICATION AND FOB COST (2007 prices)

=====			
Quantity/ Cost Stand-by (\$)	Description	Unit Cost (\$)	

1/0 250000	GBX-101	Separation GBX	250000
		Throughput = 0.26 m3/h	
1/0 50000	R-101	Well Mixed Reactor	50000
		Volume = 8.77 m ³	
		Power = 3.73 kW	
1/0 0	M-101	2-Stream Mixer	0
		Throughput = 0.16 m3/h	
1/0 60000	PFF-101	Plate & Frame Filter	60000
		Area = 6.95 m ²	
		Power = 0.11 kW	
1/0 50000	R-102	Well Mixed Reactor	50000
		Volume = 2.14 m ³	
		Power = 0.91 kW	
1/0 0	M-102	2-Stream Mixer	0
		Throughput = 0.06 m3/h	
1/0 60000	PFF-102	Plate & Frame Filter	60000
		Area = 7.00 m ²	
		Power = 0.16 kW	
1/0 0	GBX-102	Rxn GBX	0
		Throughput = 10.00 m3/h	
1/0 250000	GBX-103	Separation GBX	250000
		Throughput = 0.14 m3/h	
1/0 500000	GBX-104	Rxn GBX	500000
		Throughput = 1750.86 m3/h	
1/0 0	CS-101	Component Splitter	0
		Throughput = 1.73 m3/h	
1/0 0	CS-102	Component Splitter	0
		Throughput = 1.73 m3/h	
		Cost of Unlisted Equipment	

813000

40.0 % of Total

=====

=====

TOTAL EQUIPMENT PURCHASE COST

2033000

=====

=====

FIXED CAPITAL ESTIMATE SUMMARY (2007 prices)

=====

=====

A. TOTAL PLANT DIRECT COST (TPDC) (physical cost)

1. Equipment Purchase Cost	(PC)	\$
2033000		
2. Installation (summed over all units, inc. unlisted)		
767000		
3. Process Piping	(0.20 X PC)	
407000		
4. Instrumentation	(0.30 X PC)	
610000		
5. Insulation	(0.03 X PC)	
61000		
6. Electrical	(0.25 X PC)	
508000		
7. Buildings	(0.30 X PC)	
610000		
8. Yard Improvement	(0.20 X PC)	
407000		
9. Auxiliary Facilities	(0.40 X PC)	
813000		

TPDC =

6216000

B. TOTAL PLANT INDIRECT COST (TPIC)

10. Engineering	(0.30 X TPDC)
1865000	
11. Construction	(0.35 X TPDC)
2176000	

TPIC =

4041000

C. TOTAL PLANT COST (TPDC + TPIC)

10257000

TPC =

12. Contractor's fee	(0.05 X TPC)
513000	
13. Contingency	(0.10 X TPC)
1026000	

(12+13) =

1539000

```

=====
=====
D. DIRECT FIXED CAPITAL (DFC)                                TPC + 12 + 13 =
11796000
=====
=====

```

LABOR REQUIREMENT ESTIMATE SUMMARY

```

=====
Process          Number      Operator Hours
Step            of Units    Per Year
-----
Total operator hours per year were specified by the user

Warehouse                2500.0
Packaging                 2500.0
Quality Control           2500.0
Other                     3000.0
-----
TOTAL                     50500.0
=====

```

RAW MATERIALS (2007 prices)

```

=====
=====
Input Stream          Unit Cost      Annual Amount
Cost
Name                  ($/kg )        ( kg )        (
$/yr )
-----
S-105                2.500e-001    2296800.00
574000
S-101                3.000e-001    2059200.00
618000
S-114                6.000e-001    1013760.00
608000
S-117                1.000e+000    174240.00
174000
S-123                1.000e+000    79200.00
79000
-----
TOTAL
2053000
=====
=====

```

VARIOUS CONSUMABLES (2007 prices)

```

=====
=====
=====
TOTAL
0
=====
=====

```

WASTE TREATMENT / DISPOSAL (2007 prices)

a. SOLID WASTE

Stream Cost Name \$/yr)	Unit Cost (\$/kg)	Annual Amount (kg)	(
S-111 861000	5.000e-001	1721055.45	
a. Subtotal (Solid Waste)			
861000			

b. LIQUID WASTE

Stream Cost Name \$/yr)	Unit Cost (\$/kg)	Annual Amount (kg)	(
S-122 59000	5.000e-001	118800.00	
S-130 6808000	5.000e-001	13615312.24	
b. Subtotal (Liquid Waste)			
6867000			

c. EMISSIONS

Stream Cost Name \$/yr)	Unit Cost (\$/kg)	Annual Amount (kg)	(
S-103 2315000	2.500e-001	9258480.00	
c. Subtotal (Emissions)			
2315000			

WASTE TREATMENT/DISPOSAL TOTAL COST (a+b+c)
10043000

=====

UTILITY REQUIREMENTS (2007 prices)

=====

ELECTRICITY (10.0 ¢/kWh)

Process Step Cost Name \$/yr)	Power (kW)	Annual Amount (kWh)	(
---	-----------------	--------------------------	---

GBX-101	200.0	1584000	
---------	-------	---------	--

158000

R-101	3.7	29521	
-------	-----	-------	--

3000

PFF-101	0.1	860	
---------	-----	-----	--

0

R-102	0.9	7202	
-------	-----	------	--

1000

PFF-102	0.2	1257	
---------	-----	------	--

0

GBX-102	200.0	1584000	
---------	-------	---------	--

158000

GBX-104	550.0	4356000	
---------	-------	---------	--

436000

Unlisted Equipment (30.0% of total)

378000

General Load (10.0% of total)

126000

SUBTOTAL

1260000

HEAT TRANSFER AGENT : Cooling Water (25.00 \$/10⁶ kcal)

Process Step Cost Name \$/yr)	Duty (kcal/h)	Annual Amount (10 ⁶ kcal)	(
---	--------------------	--	---

R-102	47188.4	374	
-------	---------	-----	--

9000

GBX-104	43021.9	341	
---------	---------	-----	--

9000

SUBTOTAL

18000

HEAT TRANSFER AGENT : Steam (10.00 \$/10⁶ kcal)

Process Step Cost Name	Duty (kcal/h)	Annual Amount (10 ⁶ kcal)	(
------------------------------	--------------------	--	---

\$/yr)

```
-----
-----
R-101                94229.0                746
7000
GBX-102              79940.8                633
6000
-----
```

```
-----
SUBTOTAL
13000
```

```
=====
=====
TOTAL
1291000
=====
=====
```

ANNUAL OPERATING COST (2007 prices)

```
=====
=====
```

1. DFC-DEPENDENT ITEMS (DFC = \$ 11796000)

```

    Depreciation                                $
3735000
    Maintenance Material (summed over all units)
98000
    Insurance (0.01 X DFC)
118000
    Local Taxes (0.04 X DFC)
472000
    Factory Expense (0.05 X DFC)
590000
```

5013000

2. LABOR-DEPENDENT ITEMS

```

    a. Operating labor ( 50500 h X 30.0 $/h)
1515000
    b. Maintenance labor (summed over all units)
85000
    c. Fringe benefits (0.05 X (a+b))
80000
    d. Supervision (0.20 X (a+b))
320000
    e. Operating supplies (0.10 X a)
152000
    f. Laboratory (0.15 X a)
227000
```

2379000

3. ADMINISTRATION AND OVERHEAD EXPENSE (0.6 X (a+b+c))
1008000

4. RAW MATERIALS
2053000

5. OTHER CONSUMABLES
0

6. UTILITIES
1291000

7. WASTE TREATMENT/DISPOSAL
10043000

8. RUNNING R&D
0

9. RUNNING ROYALTIES
0

10. SALES COST
0

11. FAILED PROD. DISPOSAL COST
0

=====

=====

TOTAL ANNUAL OPERATING COST
Including Depreciation
21787000
Excluding Depreciation
18052000
=====

=====

PROFITABILITY ANALYSIS (2007 prices)

=====

=====

A. DIRECT FIXED CAPITAL \$
11796000

B. WORKING CAPITAL
1525000

C. STARTUP COST
589800

D. TOTAL INVESTMENT (A+B+C)
13911000

E. REVENUE STREAMS FLOWRATE (kg/year)

S-124
871871.56

S-131
193650.15

F. PRODUCTION (UNIT) COST (\$/kg)

S-131
112.51

G. SELLING PRICE (\$/kg)

S-124
25.00

S-131
29.00

H. REVENUE (\$/year)

S-124
21797000

S-131
5616000

I. ANNUAL OPERATING COST
21787000

J. GROSS PROFIT (H - I)
5626000

K. TAXES (50 %)
2813000

L. NET PROFIT (J - K + Depreciation)
6548000

=====

=====

GROSS MARGIN
0.21

RETURN ON INVESTMENT
47 %

PAYBACK TIME (years)
2.12

=====

=====

CASH FLOW ANALYSIS (thousand US \$)

=====

=====

YR	CAPITAL DEPREC.	DEBT TAXABLE INVESTM	SALES TAXES FINANCE PROFIT	OPERAT. NET COST CASH FLOW	GROSS NET PROFIT	LOAN PAYMENT
----	--------------------	----------------------------	-------------------------------------	-------------------------------------	------------------------	-----------------

=====

1	-3539	0	0	0	0	0
0	0	0	0	-3539		
2	-4718	0	0	0	0	0
0	0	0	0	-4718		
3	-5064	0	13707	11359	2348	0
3735	0	0	2348	-2716		
4	0	0	27413	18052	9361	0
3735	5626	2813	6548	6548		
5	2115	0	27413	18052	9361	0
3735	5626	2813	6548	8663		

IRR BEFORE TAXES = 27.266 %	INTEREST	7.0%
9.0%	11.0%	
IRR AFTER TAXES = 13.047 %	NPV	1634
1040	501	

Depreciation Method: Straight-Line
DFC Salvage Factor : 0.050

LOAN INFORMATION (thousand US \$)

=====

Direct Fixed	Working	Up Front	Up
--------------	---------	----------	----

Front			
Royalties	Capital	Capital	R&D
Amount	11796	1525	0
0			
Equity (%)	100.0	100.0	100.0
100.0			
Debt (%)	0.0	0.0	0.0
0.0			
Interest (%)	9.0	12.0	12.0
12.0			
Loan Time (yrs)	10.0	6.0	6.0
6.0			

=====

=====

BREAKDOWN OF CAPITAL OUTLAY (US \$)					
=====					
=====					
YEAR	DIRECT FIXED	WORKING	UP FRONT	UP FRONT	
TOTAL	CAPITAL	CAPITAL	R&D	ROYALTIES	
=====					
=====					
1	-3538800	0	0	0	-
3538800					
2	-4718400	0	0	0	-
4718400					
3	-3538800	-1525000	0	0	-
5063800					
4	0	0	0	0	
0					
5	589800	1525000	0	0	
2114800					

=====

=====

BREAKDOWN OF LOAN PAYMENT (US \$)					
=====					
=====					
YEAR	DIRECT FIXED	WORKING	UP FRONT	UP FRONT	
TOTAL	CAPITAL	CAPITAL	R&D	ROYALTIES	
=====					
=====					
1	0	0	0	0	
0					
2	0	0	0	0	
0					
3	0	0	0	0	
0					
4	0	0	0	0	
0					
5	0	0	0	0	
0					

=====

EK-2

ENVIRONMENTAL IMPACT REPORT

***** LUMPED ENVIRONMENTAL STREAM PROPERTIES Section *****

STREAM NAME	S-102	S-103	S-106	S-105
S-108				
SOURCE	INPUT	GBX-101	R-101	INPUT
INPUT				
DESTINATION	GBX-101	OUTPUT	OUTPUT	M-101
M-101				

STREAM PROPERTIES

ACTIVITY	U/ml	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
TEMP	°C	25.0	25.0	80.0	25.0
25.0					
PRES	bar	1.0	1.0	1.0	1.0
1.0					
TOC	mg C/l	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
COD	mg O/l	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
ThOD	mg O/l	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
BODu	mg O/l	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
BOD5	mg O/l	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
TKN	mg N/l	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
NH3	mg N/l	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
NO3/NO2	mg N/l	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
TP	mg P/l	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
TS	mg Slds/l	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
TSS	mg Slds/l	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
VSS	mg Slds/l	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
DVSS	mg Slds/l	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
TDS	mg Slds/l	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
VDS	mg Slds/l	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
DVDS	mg Slds/l	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					

DAILY THROUGHPUTS

TOC	kg C/d	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
COD	kg O/d	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					

ThOD	kg O/d	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
BODu	kg O/d	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
BOD5	kg O/d	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
TKN	kg N/d	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
NH3	kg N/d	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
NO3/NO2	kg N/d	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
TP	kg P/d	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
TS	kg Slds/d	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
TSS	kg Slds/d	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
VSS	kg Slds/d	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
DVSS	kg Slds/d	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
TDS	kg Slds/d	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
VDS	kg Slds/d	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
DVDS	kg Slds/d	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					

```

=====
=====
STREAM NAME          S-101          S-111          S-112          S-113
S-115
SOURCE              INPUT          PFF-101        INPUT          PFF-101
R-102
DESTINATION         GBX-101          OUTPUT          PFF-101        OUTPUT
OUTPUT
=====
=====

```

STREAM PROPERTIES

ACTIVITY	U/ml	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
TEMP	°C	25.0	80.0	25.0	80.0
50.0					
PRES	bar	1.0	1.0	1.0	1.0
1.0					
TOC	mg C/l	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
COD	mg O/l	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
ThOD	mg O/l	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
BODu	mg O/l	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
BOD5	mg O/l	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
TKN	mg N/l	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
NH3	mg N/l	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
NO3/NO2	mg N/l	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					

TP	mg P/l	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
TS	mg Slds/l	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
TSS	mg Slds/l	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
VSS	mg Slds/l	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
DVSS	mg Slds/l	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
TDS	mg Slds/l	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
VDS	mg Slds/l	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
DVDS	mg Slds/l	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					

DAILY THROUGHPUTS

TOC	kg C/d	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
COD	kg O/d	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
ThOD	kg O/d	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
BODu	kg O/d	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
BOD5	kg O/d	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
TKN	kg N/d	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
NH3	kg N/d	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
NO3/NO2	kg N/d	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
TP	kg P/d	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
TS	kg Slds/d	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
TSS	kg Slds/d	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
VSS	kg Slds/d	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
DVSS	kg Slds/d	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
TDS	kg Slds/d	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
VDS	kg Slds/d	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
DVDS	kg Slds/d	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					

```

=====
=====
STREAM NAME          S-114          S-117          S-121          S-122
S-123
SOURCE              INPUT          INPUT          INPUT          PFF-102
INPUT
DESTINATION         M-102          M-102          PFF-102          OUTPUT
GBX-102
=====
=====

```

STREAM PROPERTIES

ACTIVITY	U/ml	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
TEMP	°C	25.0	25.0	25.0	47.6
25.0					
PRES	bar	1.0	1.0	1.0	1.0
1.0					
TOC	mg C/l	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
COD	mg O/l	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
ThOD	mg O/l	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
BODu	mg O/l	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
BOD5	mg O/l	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
TKN	mg N/l	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
NH3	mg N/l	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
NO3/NO2	mg N/l	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
TP	mg P/l	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
TS	mg Slds/l	2130000.0	0.0	0.0	349.2
0.0					
TSS	mg Slds/l	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
VSS	mg Slds/l	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
DVSS	mg Slds/l	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
TDS	mg Slds/l	2130000.0	0.0	0.0	349.2
0.0					
VDS	mg Slds/l	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
DVDS	mg Slds/l	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					

DAILY THROUGHPUTS

TOC	kg C/d	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
COD	kg O/d	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
ThOD	kg O/d	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
BODu	kg O/d	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
BOD5	kg O/d	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
TKN	kg N/d	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
NH3	kg N/d	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
NO3/NO2	kg N/d	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
TP	kg P/d	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
TS	kg Slds/d	3072.0	0.0	0.0	0.1
0.0					
TSS	kg Slds/d	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
VSS	kg Slds/d	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					

DVSS kg Slds/d	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0				
TDS kg Slds/d	3072.0	0.0	0.0	0.1
0.0				
VDS kg Slds/d	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0				
DVDS kg Slds/d	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0				

```

=====
=====
STREAM NAME          S-124          S-126          S-129          S-131
S-130
SOURCE               GBX-102          GBX-103          CS-101          CS-102
CS-102
DESTINATION          OUTPUT          OUTPUT          OUTPUT          OUTPUT
OUTPUT
=====
=====

```

STREAM PROPERTIES

ACTIVITY U/ml	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0				
TEMP °C	100.0	47.6	50.0	50.0
50.0				
PRES bar	1.0	1.0	1.0	1.0
1.0				
TOC mg C/l	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0				
COD mg O/l	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0				
ThOD mg O/l	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0				
BODu mg O/l	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0				
BOD5 mg O/l	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0				
TKN mg N/l	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0				
NH3 mg N/l	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0				
NO3/NO2 mg N/l	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0				
TP mg P/l	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0				
TS mg Slds/l	83.0	0.0	0.0	0.0
359.5				
TSS mg Slds/l	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0				
VSS mg Slds/l	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0				
DVSS mg Slds/l	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0				
TDS mg Slds/l	83.0	0.0	0.0	0.0
359.5				
VDS mg Slds/l	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0				
DVDS mg Slds/l	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0				

DAILY THROUGHPUTS

TOC kg C/d	0.0	0.0	0.0	0.0
------------	-----	-----	-----	-----

0.0					
COD	kg O/d	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
ThOD	kg O/d	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
BODu	kg O/d	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
BOD5	kg O/d	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
TKN	kg N/d	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
NH3	kg N/d	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
NO3/NO2	kg N/d	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
TP	kg P/d	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
TS	kg Slds/d	0.2	0.0	0.0	0.0
14.7					
TSS	kg Slds/d	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
VSS	kg Slds/d	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
DVSS	kg Slds/d	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
TDS	kg Slds/d	0.2	0.0	0.0	0.0
14.7					
VDS	kg Slds/d	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
DVDS	kg Slds/d	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					

**** OVERALL BALANCE Section ****

ENVIRONMENTAL LOAD (per Hour)

=====		
=====		
Environmental Property (IN-OUT)	IN	OUT
(kg/h)	(kg/h)	(kg/h)
=====		
=====		
TOC	0.000000	0.000000
0.000000		
COD	0.000000	0.000000
0.000000		
ThOD	0.000000	0.000000
0.000000		
BODu	0.000000	0.000000
0.000000		
BOD5	0.000000	0.000000
0.000000		
TKN	0.000000	0.000000
0.000000		
NH3	0.000000	0.000000
0.000000		
NO3/NO2	0.000000	0.000000
0.000000		
TP	0.000000	0.000000
0.000000		
TS	128.000000	0.625736

127.374264		
TSS	0.000000	0.000000
0.000000		
VSS	0.000000	0.000000
0.000000		
DVSS	0.000000	0.000000
0.000000		
TDS	128.000000	0.625736
127.374264		
VDS	0.000000	0.000000
0.000000		
DVDS	0.000000	0.000000
0.000000		
=====		
=====		

ENVIRONMENTAL LOAD (per Year) Hours per Year =
7920.0

=====			
Component Name	IN	OUT	(IN-OUT) / IN
	(kg/year)	(kg/year)	(% Reduction)
=====			
TOC	0.000	0.000	
0.000			
COD	0.000	0.000	
0.000			
ThOD	0.000	0.000	
0.000			
BODu	0.000	0.000	
0.000			
BOD5	0.000	0.000	
0.000			
TKN	0.000	0.000	
0.000			
NH3	0.000	0.000	
0.000			
NO3/NO2	0.000	0.000	
0.000			
TP	0.000	0.000	
0.000			
TS	1013760.000	4955.833	
99.511			
TSS	0.000	0.000	
0.000			
VSS	0.000	0.000	
0.000			
DVSS	0.000	0.000	
0.000			
TDS	1013760.000	4955.833	
99.511			
VDS	0.000	0.000	
0.000			
DVDS	0.000	0.000	
0.000			
=====			
=====			

**** COMPONENT FATE Section ****

Component Allocation (Per Hour)

Component Name OUT AS	TOTAL IN (kg/h)	OUT AS SOLID WASTE (kg/h)	OUT AS LIQUID WASTE (kg/h)
EMISSION			
(kg/h)			
Air	1000.000000	0.000000	0.000000
1000.000000			
CARBON	10.000000	0.000000	0.000000
0.000000			
EMISSION	169.000000	0.000000	0.000000
169.000000			
Fe	38.142000	9.535500	0.000000
0.000000			
Fe (OH) 3	0.000000	0.000000	0.000000
0.000000			
FeSO4	0.000000	3.705138	0.000000
0.000000			
H2O2	22.000000	0.000000	0.308166
0.000000			
Lega Fe-V	0.000000	0.000000	0.000000
0.000000			
Na2SO4	0.000000	0.000000	222.719401
0.000000			
Ni	0.000000	0.000000	0.000000
0.000000			
NiO	42.666000	8.533200	0.000000
0.000000			
NiSO4	0.000000	3.366980	0.563444
0.000000			
Oxygen	0.000000	0.000000	0.000000
0.000000			
RES.	0.000000	0.000000	0.000000
0.000000			
Sodium Hydroxid	128.000000	0.000000	0.616410
0.000000			
STERILE	83.512000	83.512000	0.000000
0.000000			
Sulfur Dioxide	0.000000	0.000000	0.000000
0.000000			
Sulfuric Acid	284.200000	0.368581	41.753420
0.000000			
V	0.000000	0.000000	0.000000
0.000000			
V2 (SO4) 3	0.000000	8.294524	40.842786
0.000000			
V2O3	95.680000	28.704000	0.000000
0.000000			
V2O5	0.000000	0.000000	0.000000
0.000000			
Water	1460.800000	71.285056	1427.301454
0.000000			
Plant Totals	3334.000000	217.304980	1734.105081
1169.000000			

=====

Component Allocation (Per Year)
Year = 7920.0

Hours per

=====

Component Name OUT AS	TOTAL IN (kg/yr)	OUT AS SOLID WASTE (kg/yr)	OUT AS LIQUID WASTE (kg/yr)
--------------------------	------------------------	----------------------------------	-----------------------------------

EMISSION

(kg/yr)

=====

Air	7920000.000	0.000	0.000
7920000.000			
CARBON	79200.000	0.000	0.000
0.000			
EMISSION	1338480.000	0.000	0.000
1338480.000			
Fe	302084.640	75521.160	0.000
0.000			
Fe(OH)3	0.000	0.000	0.000
0.000			
FeSO4	0.000	29344.697	0.000
0.000			
H2O2	174240.000	0.000	2440.673
0.000			
Lega Fe-V	0.000	0.000	0.000
0.000			
Na2SO4	0.000	0.000	1763937.658
0.000			
Ni	0.000	0.000	0.000
0.000			
NiO	337914.720	67582.944	0.000
0.000			
NiSO4	0.000	26666.483	4462.480
0.000			
Oxygen	0.000	0.000	0.000
0.000			
RES.	0.000	0.000	0.000
0.000			
Sodium Hydroxid	1013760.000	0.000	4881.965
0.000			
STERILE	661415.040	661415.040	0.000
0.000			
Sulfur Dioxide	0.000	0.000	0.000
0.000			
Sulfuric Acid	2250864.000	2919.162	330687.086
0.000			
V	0.000	0.000	0.000
0.000			
V2(SO4)3	0.000	65692.633	323474.865
0.000			
V2O3	757785.600	227335.680	0.000
0.000			
V2O5	0.000	0.000	0.000
0.000			
Water	11569536.000	564577.646	11304227.517
0.000			

Plant Totals	26405280.000	1721055.445	13734112.244
9258480.000			

=====

=====

**** SARA 313 CHEMICALS Section ****

ENVIRONMENTAL LOAD (per Hour)

=====		
Component Name (IN-OUT)	IN	OUT AS WASTE
(kg/h)	(kg/h)	(kg/h)
=====		
Sulfuric Acid 242.077999	284.200000	42.122001

Plant Totals 242.077999	284.200000	42.122001
=====		
=====		

ENVIRONMENTAL LOAD (per Year)

Hours per Year =

7920.0

=====		
Component Name (IN-OUT)	IN	OUT AS WASTE
(kg/year)	(kg/year)	(kg/year)
=====		
Sulfuric Acid 1917257.751	2250864.000	333606.249

Plant Totals 1917257.751	2250864.000	333606.249
=====		
=====		

**** 33/50 CHEMICALS Section ****

ENVIRONMENTAL LOAD (per Hour)

=====		
Component Name (IN-OUT)	IN	OUT AS WASTE
(kg/h)	(kg/h)	(kg/h)
=====		
Water 37.786511	1460.800000	1498.586511

Plant Totals	1460.800000	1498.586511

37.786511

=====

ENVIRONMENTAL LOAD (per Year) Hours per Year =
7920.0

=====

Component Name (IN-OUT)	IN (kg/year)	OUT AS WASTE (kg/year)	
Water	11569536.000	11868805.164	-
299269.164			

Plant Totals	11569536.000	11868805.164	-
299269.164			

**** SOLID WASTE Section ****

Part 1 : Stream By Stream

=====

Comp.Flow (kg/year)	Composition %	Component Flow (kg/h)	Annual
S-111			

Air	0.000000	0.000000	
0.000			
CARBON	0.000000	0.000000	
0.000			
EMISSION	0.000000	0.000000	
0.000			
Fe	4.388072	9.535500	
75521.160			
Fe(OH)3	0.000000	0.000000	
0.000			
FeSO4	1.705041	3.705138	
29344.697			
H2O2	0.000000	0.000000	
0.000			
Lega Fe-V	0.000000	0.000000	
0.000			
Na2SO4	0.000000	0.000000	
0.000			
Ni	0.000000	0.000000	
0.000			
NiO	3.926831	8.533200	
67582.944			
NiSO4	1.549426	3.366980	
26666.483			
Oxygen	0.000000	0.000000	
0.000			
RES.	0.000000	0.000000	

0.000			
Sodium Hydroxid	0.000000	0.000000	
0.000			
STERILE	38.430780	83.512000	
661415.040			
Sulfur Dioxide	0.000000	0.000000	
0.000			
Sulfuric Acid	0.169615	0.368581	
2919.162			
V	0.000000	0.000000	
0.000			
V2(SO4)3	3.816997	8.294524	
65692.633			
V2O3	13.209085	28.704000	
227335.680			
V2O5	0.000000	0.000000	
0.000			
Water	32.804152	71.285056	
564577.646			
	-----	-----	
Totals	100.000000	217.304980	
1721055.445			

Plant Totals		217.304980	
1721055.445			
=====			
=====			

Part 2 : Component By Component

=====			
=====			
Prct	Stream	Component Flow	Annual Comp.Flow
		(kg/h)	(kg/year)
%			
Fe			

100.0000	S-111	9.535500	75521.160
		-----	-----

100.0000	Totals	9.535500	75521.160
FeSO4			

100.0000	S-111	3.705138	29344.697
		-----	-----

100.0000	Totals	3.705138	29344.697
NiO			

100.0000	S-111	8.533200	67582.944
		-----	-----

	Totals	8.533200	67582.944

100.0000			
NiSO4			

	S-111	3.366980	26666.483
100.0000			

	Totals	3.366980	26666.483
100.0000			
STERILE			

	S-111	83.512000	661415.040
100.0000			

	Totals	83.512000	661415.040
100.0000			
Sulfuric Acid			

	S-111	0.368581	2919.162
100.0000			

	Totals	0.368581	2919.162
100.0000			
V2(SO4)3			

	S-111	8.294524	65692.633
100.0000			

	Totals	8.294524	65692.633
100.0000			
V2O3			

	S-111	28.704000	227335.680
100.0000			

	Totals	28.704000	227335.680
100.0000			
Water			

	S-111	71.285056	564577.646
100.0000			

	Totals	71.285056	564577.646
100.0000			

Plant Totals		217.304980	1721055.445
=====			
=====			

**** LIQUID WASTE Section ****

Part 1 : Stream By Stream

=====			
=====			
Comp.Flow	Composition	Component Flow	Annual
(kg/year)	%	(kg/h)	
S-122			

Air	0.000000	0.000000	
0.000			
CARBON	0.000000	0.000000	
0.000			
EMISSION	0.000000	0.000000	
0.000			
Fe	0.000000	0.000000	
0.000			
Fe (OH) 3	0.000000	0.000000	
0.000			
FeSO4	0.000000	0.000000	
0.000			
H2O2	0.017455	0.002618	
20.737			
Lega Fe-V	0.000000	0.000000	
0.000			
Na2SO4	12.615180	1.892277	
14986.834			
Ni	0.000000	0.000000	
0.000			
NiO	0.000000	0.000000	
0.000			
NiSO4	3.756296	0.563444	
4462.480			
Oxygen	0.000000	0.000000	
0.000			
RES.	0.000000	0.000000	
0.000			
Sodium Hydroxid	0.034914	0.005237	
41.478			
STERILE	0.000000	0.000000	
0.000			
Sulfur Dioxide	0.000000	0.000000	
0.000			
Sulfuric Acid	0.005643	0.000846	
6.704			
V	0.000000	0.000000	
0.000			
V2(SO4)3	2.313400	0.347010	
2748.319			
V2O3	0.000000	0.000000	
0.000			
V2O5	0.000000	0.000000	
0.000			
Water	81.257112	12.188567	
96533.449			
-----	-----	-----	
Totals	100.000000	15.000000	
118800.000			
S-130			

Air	0.000000	0.000000	
0.000			
CARBON	0.000000	0.000000	
0.000			

EMISSION	0.000000	0.000000
0.000		
Fe	0.000000	0.000000
0.000		
Fe(OH)3	0.000000	0.000000
0.000		
FeSO4	0.000000	0.000000
0.000		
H2O2	0.017774	0.305548
2419.936		
Lega Fe-V	0.000000	0.000000
0.000		
Na2SO4	12.845470	220.827124
1748950.824		
Ni	0.000000	0.000000
0.000		
NiO	0.000000	0.000000
0.000		
NiSO4	0.000000	0.000000
0.000		
Oxygen	0.000000	0.000000
0.000		
RES.	0.000000	0.000000
0.000		
Sodium Hydroxid	0.035552	0.611173
4840.487		
STERILE	0.000000	0.000000
0.000		
Sulfur Dioxide	0.000000	0.000000
0.000		
Sulfuric Acid	2.428739	41.752574
330680.382		
V	0.000000	0.000000
0.000		
V2(SO4)3	2.355631	40.495776
320726.546		
V2O3	0.000000	0.000000
0.000		
V2O5	0.000000	0.000000
0.000		
Water	82.316835	1415.112887
11207694.069		
-----	-----	-----
Totals	100.000000	1719.105081
13615312.244		
-----		-----
Plant Totals		1734.105081
13734112.244		
=====		
=====		

Part 2 : Component By Component

=====			
=====			
Prct	Stream	Component Flow	Annual Comp.Flow
		(kg/h)	(kg/year)
%			
H2O2			

0.8496	S-122	0.002618	20.737
99.1504	S-130	0.305548	2419.936
-----		-----	-----
100.0000	Totals	0.308166	2440.673
Na2SO4			

0.8496	S-122	1.892277	14986.834
99.1504	S-130	220.827124	1748950.824
-----		-----	-----
100.0000	Totals	222.719401	1763937.658
NiSO4			

100.0000	S-122	0.563444	4462.480
0.0000	S-130	0.000000	0.000
-----		-----	-----
100.0000	Totals	0.563444	4462.480
Sodium Hydroxid			

0.8496	S-122	0.005237	41.478
99.1504	S-130	0.611173	4840.487
-----		-----	-----
100.0000	Totals	0.616410	4881.965
Sulfuric Acid			

0.0020	S-122	0.000846	6.704
99.9980	S-130	41.752574	330680.382
-----		-----	-----
100.0000	Totals	41.753420	330687.086
V2(SO4)3			

0.8496	S-122	0.347010	2748.319
99.1504	S-130	40.495776	320726.546
-----		-----	-----
100.0000	Totals	40.842786	323474.865
Water			

0.8540	S-122	12.188567	96533.449
99.1460	S-130	1415.112887	11207694.069
-----		-----	-----
100.0000	Totals	1427.301454	11304227.517
		-----	-----
Plant Totals		1734.105081	13734112.244
=====		=====	=====
=====			

**** EMISSIONS Section ****

Part 1 : Stream By Stream

Comp.Flow	Composition	Component Flow	Annual
(kg/year)	%	(kg/h)	
S-103			

Air	85.543199	1000.000000	
7920000.000			
CARBON	0.000000	0.000000	
0.000			
EMISSION	14.456801	169.000000	
1338480.000			
Fe	0.000000	0.000000	
0.000			
Fe(OH)3	0.000000	0.000000	
0.000			
FeSO4	0.000000	0.000000	
0.000			
H2O2	0.000000	0.000000	
0.000			
Lega Fe-V	0.000000	0.000000	
0.000			
Na2SO4	0.000000	0.000000	
0.000			
Ni	0.000000	0.000000	
0.000			
NiO	0.000000	0.000000	
0.000			
NiSO4	0.000000	0.000000	
0.000			
Oxygen	0.000000	0.000000	
0.000			
RES.	0.000000	0.000000	
0.000			
Sodium Hydroxid	0.000000	0.000000	
0.000			
STERILE	0.000000	0.000000	
0.000			
Sulfur Dioxide	0.000000	0.000000	
0.000			
Sulfuric Acid	0.000000	0.000000	
0.000			
V	0.000000	0.000000	
0.000			

V2 (SO4)3	0.000000	0.000000
0.000		
V2O3	0.000000	0.000000
0.000		
V2O5	0.000000	0.000000
0.000		
Water	0.000000	0.000000
0.000		

Totals	100.000000	1169.000000
9258480.000		

Plant Totals		1169.000000
9258480.000		
=====		
=====		

Part 2 : Component By Component

=====			
=====			
Prct	Stream	Component Flow	Annual Comp.Flow
		(kg/h)	(kg/year)
%			
Air			

100.0000	S-103	1000.000000	7920000.000

100.0000	Totals	1000.000000	7920000.000

EMISSION			

100.0000	S-103	169.000000	1338480.000

100.0000	Totals	169.000000	1338480.000

Plant Totals		1169.000000	9258480.000
=====			
=====			

**** HAZARDOUS STREAMS Section ****

Part 1 : Stream By Stream

=====			
=====			
Comp.Flow	Composition	Component Flow	Annual
(kg/year)	%	(kg/h)	

```

-----
Plant Totals                                0.000000
0.000
=====
=====

```

Part 2 : Component By Component

```

=====
=====
Stream          Component Flow   Annual Comp.Flow
Prct                                     (kg/h)         (kg/year)
%
-----
Plant Totals          0.000000         0.000
=====
=====

```

**** POLLUTION INDICES Section ****

```

*****
*                               *
* Waste-to-Main-Revenue-Stream Indices *
*                               *
*****

```

Main Revenue : S-131

```

Total Waste
----- = 127.620
Main Revenue Stream

```

```

Solid Waste
----- = 8.887
Main Revenue Stream

```

```

Liquid Waste
----- = 70.922
Main Revenue Stream

```

```

Emissions
----- = 47.810
Main Revenue Stream

```

```

*****
*                               *
* Waste-to-Raw-Materials Indices *
*                               *
*****

```

```

Total Waste
----- = 4.395
Raw Materials

```

$$\frac{\text{Solid Waste}}{\text{Raw Materials}} = 0.306$$

$$\frac{\text{Liquid Waste}}{\text{Raw Materials}} = 2.442$$

$$\frac{\text{Emissions}}{\text{Raw Materials}} = 1.646$$

EK-3

OPERATING COST PER PROCESS STEP (2007 prices)

```
=====
Product Amount (kg/year)   = 193650.1
Annual Oper. Time (hours)  = 7920
=====
```

GBX-101		Oper.Hours = 7920.0 (h/yr), Oper.Days = 330.0			
(d/yr)					

-					
Cost Item	\$/yr	\$/day	\$/h	\$/kg Prod	%

-					
Capital	1e+005	3.6e+002	1.5e+001	6.13e-001	7.68
Capital Overhd	8e+005	2.3e+003	9.6e+001	7.57e+005	48.96
Raw Materials	6e+005	1.9e+003	7.8e+001	3.19e+000	39.95
Consumables	0e+000	0.0e+000	0.0e+000	0.00e+000	0.00
Labor	0e+000	0.0e+000	0.0e+000	0.00e+000	0.00
Labor Overhead	2e+004	4.7e+001	1.9e+000	7.95e-002	1.00
Utilities	0e+000	0.0e+000	0.0e+000	0.00e+000	0.00
Maintenance	4e+004	1.1e+002	4.7e+000	1.94e-001	2.42
Waste Trtm/Disp	0e+000	0.0e+000	0.0e+000	0.00e+000	0.00

-					
Subtotal	2e+006	4.7e+003	2.0e+002	7.99e+000	100.00

-					

R-101 (d/yr)	Oper.Hours = 7920.0 (h/yr), Oper.Days = 330.0				

-					
Cost Item	\$/yr	\$/day	\$/h	\$/kg Prod	%

-					
Capital	1e+004	4.3e+001	1.8e+000	7.36e-002	10.68
Capital Overhd	9e+004	2.8e+002	1.1e+001	9.09e+004	68.11
Raw Materials	0e+000	0.0e+000	0.0e+000	0.00e+000	0.00
Consumables	0e+000	0.0e+000	0.0e+000	0.00e+000	0.00
Labor	0e+000	0.0e+000	0.0e+000	0.00e+000	0.00
Labor Overhead	2e+003	5.6e+000	2.3e-001	9.54e-003	1.39
Utilities	2e+004	6.6e+001	2.8e+000	1.13e-001	16.45
Maintenance	5e+003	1.4e+001	5.7e-001	2.32e-002	3.37
Waste Trtm/Disp	0e+000	0.0e+000	0.0e+000	0.00e+000	0.00

-					
Subtotal	1e+005	4.0e+002	1.7e+001	6.89e-001	100.00

-					

M-101	Oper.Hours = 7920.0 (h/yr), Oper.Days = 330.0				
(d/yr)					

-					
Cost Item	\$/yr	\$/day	\$/h	\$/kg Prod	%

-					
Capital	0e+000	0.0e+000	0.0e+000	0.00e+000	0.00
Capital Overhd	0e+000	0.0e+000	0.0e+000	0.00e+000	0.00

Raw Materials	3e+005	1.0e+003	4.3e+001	1.78e+000	100.00
Consumables	0e+000	0.0e+000	0.0e+000	0.00e+000	0.00
Labor	0e+000	0.0e+000	0.0e+000	0.00e+000	0.00
Labor Overhead	0e+000	0.0e+000	0.0e+000	0.00e+000	0.00
Utilities	0e+000	0.0e+000	0.0e+000	0.00e+000	0.00
Maintenance	0e+000	0.0e+000	0.0e+000	0.00e+000	0.00
Waste Trtm/Disp	0e+000	0.0e+000	0.0e+000	0.00e+000	0.00

Subtotal 3e+005 1.0e+003 4.3e+001 1.78e+000 100.00

PFF-101 Oper.Hours = 7920.0 (h/yr), Oper.Days = 330.0
(d/yr)

Cost Item	\$/yr	\$/day	\$/h	\$/kg Prod	%
Capital	2e+004	5.8e+001	2.4e+000	9.81e-002	1.88
Capital Overhd	1e+005	3.7e+002	1.5e+001	1.21e+005	12.00
Raw Materials	0e+000	0.0e+000	0.0e+000	0.00e+000	0.00
Consumables	0e+000	0.0e+000	0.0e+000	0.00e+000	0.00
Labor	0e+000	0.0e+000	0.0e+000	0.00e+000	0.00
Labor Overhead	2e+003	7.5e+000	3.1e-001	1.27e-002	0.24
Utilities	1e+002	2.9e-001	1.2e-002	4.93e-004	0.01
Maintenance	6e+003	1.8e+001	7.6e-001	3.10e-002	0.59
Waste Trtm/Disp	9e+005	2.6e+003	1.1e+002	4.44e+000	85.27
Subtotal	1e+006	3.1e+003	1.3e+002	5.21e+000	100.00

R-102 Oper.Hours = 7920.0 (h/yr), Oper.Days = 330.0
(d/yr)

Cost Item	\$/yr	\$/day	\$/h	\$/kg Prod	%
Capital	1e+004	4.3e+001	1.8e+000	7.36e-002	11.72
Capital Overhd	9e+004	2.8e+002	1.1e+001	9.09e+004	74.72
Raw Materials	0e+000	0.0e+000	0.0e+000	0.00e+000	0.00
Consumables	0e+000	0.0e+000	0.0e+000	0.00e+000	0.00
Labor	0e+000	0.0e+000	0.0e+000	0.00e+000	0.00
Labor Overhead	2e+003	5.6e+000	2.3e-001	9.54e-003	1.52
Utilities	1e+004	3.1e+001	1.3e+000	5.24e-002	8.34
Maintenance	5e+003	1.4e+001	5.7e-001	2.32e-002	3.70
Waste Trtm/Disp	0e+000	0.0e+000	0.0e+000	0.00e+000	0.00
Subtotal	1e+005	3.7e+002	1.5e+001	6.28e-001	100.00

M-102 Oper.Hours = 7920.0 (h/yr), Oper.Days = 330.0
(d/yr)

Cost Item	\$/yr	\$/day	\$/h	\$/kg Prod	%
-----------	-------	--------	------	------------	---

-					
Capital	0e+000	0.0e+000	0.0e+000	0.00e+000	0.00
Capital Overhd	0e+000	0.0e+000	0.0e+000	0.00e+000	0.00
Raw Materials	6e+005	1.8e+003	7.3e+001	2.99e+000	100.00
Consumables	0e+000	0.0e+000	0.0e+000	0.00e+000	0.00
Labor	0e+000	0.0e+000	0.0e+000	0.00e+000	0.00
Labor Overhead	0e+000	0.0e+000	0.0e+000	0.00e+000	0.00
Utilities	0e+000	0.0e+000	0.0e+000	0.00e+000	0.00
Maintenance	0e+000	0.0e+000	0.0e+000	0.00e+000	0.00
Waste Trtm/Disp	0e+000	0.0e+000	0.0e+000	0.00e+000	0.00

-

Subtotal	6e+005	1.8e+003	7.3e+001	2.99e+000	100.00
----------	--------	----------	----------	-----------	--------

-

PFF-102 Oper.Hours = 7920.0 (h/yr), Oper.Days = 330.0
(d/yr)

-					
Cost Item	\$/yr	\$/day	\$/h	\$/kg Prod	%
-					
Capital	1e+004	4.3e+001	1.8e+000	7.36e-002	8.33
Capital Overhd	9e+004	2.8e+002	1.1e+001	9.09e+004	53.13
Raw Materials	0e+000	0.0e+000	0.0e+000	0.00e+000	0.00
Consumables	0e+000	0.0e+000	0.0e+000	0.00e+000	0.00
Labor	0e+000	0.0e+000	0.0e+000	0.00e+000	0.00
Labor Overhead	2e+003	5.6e+000	2.3e-001	9.54e-003	1.08
Utilities	1e+002	4.2e-001	1.8e-002	7.21e-004	0.08
Maintenance	5e+003	1.4e+001	5.7e-001	2.32e-002	2.63
Waste Trtm/Disp	6e+004	1.8e+002	7.5e+000	3.07e-001	34.74

-

Subtotal	2e+005	5.2e+002	2.2e+001	8.83e-001	100.00
----------	--------	----------	----------	-----------	--------

-

GBX-102 Oper.Hours = 7920.0 (h/yr), Oper.Days = 330.0
(d/yr)

-					
Cost Item	\$/yr	\$/day	\$/h	\$/kg Prod	%
-					
Capital	0e+000	0.0e+000	0.0e+000	0.00e+000	0.00
Capital Overhd	0e+000	0.0e+000	0.0e+000	0.00e+000	0.00
Raw Materials	0e+000	0.0e+000	0.0e+000	0.00e+000	0.00
Consumables	0e+000	0.0e+000	0.0e+000	0.00e+000	0.00
Labor	0e+000	0.0e+000	0.0e+000	0.00e+000	0.00
Labor Overhead	0e+000	0.0e+000	0.0e+000	0.00e+000	0.00
Utilities	5e+002	1.5e+000	6.1e-002	2.50e-003	100.00
Maintenance	0e+000	0.0e+000	0.0e+000	0.00e+000	0.00
Waste Trtm/Disp	0e+000	0.0e+000	0.0e+000	0.00e+000	0.00

-

Subtotal	5e+002	1.5e+000	6.1e-002	2.50e-003	100.00
----------	--------	----------	----------	-----------	--------

-

GBX-103 Oper.Hours = 7920.0 (h/yr), Oper.Days = 330.0
(d/yr)

-					
Cost Item	\$/yr	\$/day	\$/h	\$/kg Prod	%
-					
Capital	1e+005	2.9e+002	1.2e+001	4.91e-001	12.79
Capital Overhd	6e+005	1.8e+003	7.6e+001	6.06e+005	81.52
Raw Materials	0e+000	0.0e+000	0.0e+000	0.00e+000	0.00
Consumables	0e+000	0.0e+000	0.0e+000	0.00e+000	0.00
Labor	0e+000	0.0e+000	0.0e+000	0.00e+000	0.00
Labor Overhead	1e+004	3.7e+001	1.6e+000	6.36e-002	1.66
Utilities	0e+000	0.0e+000	0.0e+000	0.00e+000	0.00
Maintenance	3e+004	9.1e+001	3.8e+000	1.55e-001	4.04
Waste Trtm/Disp	0e+000	0.0e+000	0.0e+000	0.00e+000	0.00
-					
Subtotal	7e+005	2.3e+003	9.4e+001	3.84e+000	100.00
-					

GBX-104 Oper.Hours = 7920.0 (h/yr), Oper.Days = 330.0
(d/yr)

-					
Cost Item	\$/yr	\$/day	\$/h	\$/kg Prod	%
-					
Capital	5e+004	1.4e+002	6.0e+000	2.45e-001	9.45
Capital Overhd	4e+005	1.3e+003	5.3e+001	4.23e+005	84.23
Raw Materials	0e+000	0.0e+000	0.0e+000	0.00e+000	0.00
Consumables	0e+000	0.0e+000	0.0e+000	0.00e+000	0.00
Labor	0e+000	0.0e+000	0.0e+000	0.00e+000	0.00
Labor Overhead	9e+003	2.8e+001	1.2e+000	4.77e-002	1.84
Utilities	0e+000	0.0e+000	0.0e+000	0.00e+000	0.00
Maintenance	2e+004	6.8e+001	2.8e+000	1.16e-001	4.48
Waste Trtm/Disp	0e+000	0.0e+000	0.0e+000	0.00e+000	0.00
-					
Subtotal	5e+005	1.5e+003	6.3e+001	2.59e+000	100.00
-					

CS-101 Oper.Hours = 7920.0 (h/yr), Oper.Days = 330.0
(d/yr)

-					
Cost Item	\$/yr	\$/day	\$/h	\$/kg Prod	%
-					
Capital	0e+000	0.0e+000	0.0e+000	0.00e+000	0.00
Capital Overhd	0e+000	0.0e+000	0.0e+000	0.00e+000	0.00
Raw Materials	0e+000	0.0e+000	0.0e+000	0.00e+000	0.00
Consumables	0e+000	0.0e+000	0.0e+000	0.00e+000	0.00
Labor	0e+000	0.0e+000	0.0e+000	0.00e+000	0.00
Labor Overhead	0e+000	0.0e+000	0.0e+000	0.00e+000	0.00
Utilities	0e+000	0.0e+000	0.0e+000	0.00e+000	0.00
Maintenance	0e+000	0.0e+000	0.0e+000	0.00e+000	0.00
Waste Trtm/Disp	0e+000	0.0e+000	0.0e+000	0.00e+000	0.00
-					
Subtotal	0e+000	0.0e+000	0.0e+000	0.00e+000	100.00
-					

CS-102 Oper.Hours = 7920.0 (h/yr), Oper.Days = 330.0
(d/yr)

Cost Item	\$/yr	\$/day	\$/h	\$/kg Prod	%
Capital	0e+000	0.0e+000	0.0e+000	0.00e+000	0.00
Capital Overhd	0e+000	0.0e+000	0.0e+000	0.00e+000	0.00
Raw Materials	0e+000	0.0e+000	0.0e+000	0.00e+000	0.00
Consumables	0e+000	0.0e+000	0.0e+000	0.00e+000	0.00
Labor	0e+000	0.0e+000	0.0e+000	0.00e+000	0.00
Labor Overhead	0e+000	0.0e+000	0.0e+000	0.00e+000	0.00
Utilities	0e+000	0.0e+000	0.0e+000	0.00e+000	0.00
Maintenance	0e+000	0.0e+000	0.0e+000	0.00e+000	0.00
Waste Trtm/Disp	7e+006	2.1e+004	8.6e+002	3.52e+001	100.00
Subtotal	7e+006	2.1e+004	8.6e+002	3.52e+001	100.00

OPERATING COST PER PROCESS STEP (\$/kg of Product, 2007 prices)

Unit	Annldz.	Capital	Raw	Other	Labor	Labor	Utilit.
Maint.	Waste	Sub.					
Name	Cap.Cost	Overhead	Material	Consum.		Ovehrd	
Treat.	Total						
GBX-101	0.61	3.91	3.19	0.00	0.00	0.08	0.00
0.19	0.00	7.99	12.93				
R-101	0.07	0.47	0.00	0.00	0.00	0.01	0.11
0.02	0.00	0.69	1.12				
M-101	0.00	0.00	1.78	0.00	0.00	0.00	0.00
0.00	0.00	1.78	2.88				
PFF-101	0.10	0.63	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
0.03	4.44	5.21	8.44				
R-102	0.07	0.47	0.00	0.00	0.00	0.01	0.05
0.02	0.00	0.63	1.02				
M-102	0.00	0.00	2.99	0.00	0.00	0.00	0.00
0.00	0.00	2.99	4.85				
PFF-102	0.07	0.47	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
0.02	0.31	0.88	1.43				
GBX-102	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.00	0.00	0.00	0.00				
GBX-103	0.49	3.13	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00
0.15	0.00	3.84	6.21				
GBX-104	0.25	2.19	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00
0.12	0.00	2.59	4.20				
CS-101	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.00	0.00	0.00	0.00				
CS-102	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.00	35.15	35.15	56.92				
TOTAL	1.67	11.26	7.96	0.00	0.00	0.23	0.17
0.57	39.90	61.76	100.00				

NOTE: The operating cost displayed in the above table does not include the following items:

LABOR COST FOR WAREHOUSING, PACKAGING, QC/QA, and OTHER;
 RUNNING R&D, RUNNING ROYALTIES, SALES COST, and FAILED PRODUCT DISPOSAL COST.

Those items are taken into account in the summary table below.

NOTE: The operating labor cost was not considered in the above table because the user

selected to specify the TOTAL OPERATOR HOURS FOR THE ENTIRE PLANT.

The operating labor cost is taken into account in the summary table below.

OPERATING COST SUMMARY (2007 prices)

=====

Product Amount (kg/year) = 193650.1
 Operating Hours Per Year = 7920
 Operating Days Per Year = 330

Operating Cost

 \$/Year = 13703820
 \$/Day = 41527
 \$/kg of Product = 70.766

Cost Item	\$/Year	%
Capital	323000	2.36
Capital Overhead	2179713	15.91
Raw Materials	1542024	11.25
Consumables	0	0.00
Labor	840000	6.13
Labor Overhead	949200	6.93
Utilities	32800	0.24
Maintenance	109500	0.80
Waste Trtm/Disp	7727584	56.39
Running R&D	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Sales Cost	0	0.00
Failed Prod. Disp.	0	0.00
TOTAL	13703820	100.00

=====

EXPLANATION OF OPERATING COST VARIABLES

Capital - It accounts for the depreciation of the installed equipment cost.

Capital Overhead - It accounts for the depreciation of the following capital items:

Piping, Instrumentation, Insulation, Electrical, Buildings, Yard Improvement, Auxiliary Facilities, Engineering, Construction, Contractor's Fee, and Congingency.

Labor - In the process step tables, it only includes the operating labor cost associated with the corresponding process step. The

maintenance labor cost is considered as
part of the maintenance cost for that process
step. In the summary table, it also
includes the cost for Warehousing, Packaging,
QC/QA, and Other. If the user decides to specify the TOTAL OPERATOR
HOURS FOR THE ENTIRE PLANT, then,
the labor cost is only considered in the summary
table above because its distribution
to process steps is not straightforward.

Labor Overhead - In the process step tables, it accounts for the
overhead on operating and
maintenance labor, which includes: fringe
benefits, supervision, operating supplies,
laboratory, and administration (plus general
overhead). In the summary table,
it also accounts for the overhead on labor for
warehousing, packaging, QC/QA, and other.

Maintenance - It accounts for materials and labor associated
with equipment maintenance. Please note
that the overhead associated with maintenance
labor is taken into account in Labor Overhead.

EK-4

THERMODYNAMIC AND OTHER PROPERTIES OF CHEMICAL COMPONENTS

Number of Components = 23

Component	Full Name	Formula

Air	Air	Air
CARBON	CARBON	CARBON
EMISSION	EMISSION	EMISSION
Fe	Iron	Fe
Fe(OH)3	Fe(OH)2	Fe(OH)3
FeSO4	FeSO4	FeSO4
H2O2	H2O2	H2O2
Lega Fe-V	Lega Fe-V	Lega Fe-V
Na2SO4	Na2SO4	Na2SO4
Ni	Nichel	Ni
NiO	NiO	NiO
NiSO4	NiSO4	NiSO4
Oxygen	Oxygen	O2
RES.	RES.	RES.
Sodium Hydroxid	Sodium Hydroxide	NaOH
STERILE	STERILE	STERILE
Sulfur Dioxide	Sulfur Dioxide	SO2
Sulfuric Acid	Sulfuric Acid	H2SO4
V	Vanadium	V
V2(SO4)3	V2(SO4)3	V2(SO4)3
V2O3	V2O3	V2O3
V2O5	V2O5	V2O5
Water	Water	H2O

Component (g/L)	MW (g/gmole)	Part.Size (microns)	Density

Air	29.0	0.0	
1000.00			
CARBON	18.0	0.0	
1000.00			
EMISSION	18.0	0.0	
1000.00			
Fe	18.0	0.0	
1000.00			
Fe(OH)3	18.0	0.0	
1000.00			
FeSO4	18.0	0.0	
1000.00			
H2O2	18.0	0.0	
1000.00			
Lega Fe-V	18.0	0.0	
1000.00			
Na2SO4	18.0	0.0	
1000.00			
Ni	18.0	0.0	
1000.00			
NiO	18.0	0.0	
1000.00			
NiSO4	18.0	0.0	
1000.00			
Oxygen	32.0	0.0	
1000.00			
RES.	18.0	0.0	
1000.00			
Sodium Hydroxid	40.0	0.0	

2130.00		
STERILE	18.0	0.0
1000.00		
Sulfur Dioxide	64.1	0.0
1000.00		
Sulfuric Acid	98.1	0.0
1800.00		
V	18.0	0.0
1000.00		
V2(SO4)3	18.0	0.0
1000.00		
V2O3	18.0	0.0
1000.00		
V2O5	18.0	0.0
1000.00		
Water	18.0	0.0
1000.00		

Heat Capacity Data (Gaseous Cp (J/gmol-K) = a+bT+cT^2+dT^3)

CompName	a	b*10^2	c*10^4	d*10^8
Liq/Sol Cp				

Air	31.150	-1.357	0.268	-1.168
100.000				
CARBON	32.240	0.192	0.105	0.360
75.240				
EMISSION	32.240	0.192	0.105	0.360
75.240				
Fe	32.240	0.192	0.105	0.360
75.240				
Fe(OH)3	32.240	0.192	0.105	0.360
75.240				
FeSO4	32.240	0.192	0.105	0.360
75.240				
H2O2	32.240	0.192	0.105	0.360
75.240				
Lega Fe-V	32.240	0.192	0.105	0.360
75.240				
Na2SO4	32.240	0.192	0.105	0.360
75.240				
Ni	32.240	0.192	0.105	0.360
75.240				
NiO	32.240	0.192	0.105	0.360
75.240				
NiSO4	32.240	0.192	0.105	0.360
75.240				
Oxygen	28.110	-0.000	0.175	-1.065
100.000				
RES.	32.240	0.192	0.105	0.360
75.240				
Sodium Hydroxid	32.240	0.192	0.105	0.360
75.240				
STERILE	32.240	0.192	0.105	0.360
75.240				
Sulfur Dioxide	30.000	0.000	0.000	0.000
100.000				
Sulfuric Acid	0.001	0.000	0.000	0.000
100.000				
V	32.240	0.192	0.105	0.360
75.240				
V2(SO4)3	32.240	0.192	0.105	0.360
75.240				
V2O3	32.240	0.192	0.105	0.360
75.240				

V2O5	32.240	0.192	0.105	0.360
75.240				
Water	32.240	0.192	0.106	-0.360
75.240				

CompName Omega	Tb (K)	Pc (bar)	Tc (K)	Zc

Air	77.400	34.650	126.250	0.2900
0.3440				
CARBON	373.200	221.200	647.340	0.2350
0.3440				
EMISSION	373.200	221.200	647.340	0.2350
0.3440				
Fe	373.200	221.200	647.340	0.2350
0.3440				
Fe(OH)3	373.200	221.200	647.340	0.2350
0.3440				
FeSO4	373.200	221.200	647.340	0.2350
0.3440				
H2O2	373.200	221.200	647.340	0.2350
0.3440				
Lega Fe-V	373.200	221.200	647.340	0.2350
0.3440				
Na2SO4	373.200	221.200	647.340	0.2350
0.3440				
Ni	373.200	221.200	647.340	0.2350
0.3440				
NiO	373.200	221.200	647.340	0.2350
0.3440				
NiSO4	373.200	221.200	647.340	0.2350
0.3440				
Oxygen	90.310	51.810	154.760	0.2880
0.0250				
RES.	373.200	221.200	647.340	0.2350
0.3440				
Sodium Hydroxid	1830.000	221.200	647.340	0.2350
0.3440				
STERILE	373.200	221.200	647.340	0.2350
0.3440				
Sulfur Dioxide	263.200	50.000	125.000	0.2290
0.0440				
Sulfuric Acid	553.200	50.000	647.300	0.2290
0.3440				
V	373.200	221.200	647.340	0.2350
0.3440				
V2(SO4)3	373.200	221.200	647.340	0.2350
0.3440				
V2O3	373.200	221.200	647.340	0.2350
0.3440				
V2O5	373.200	221.200	647.340	0.2350
0.3440				
Water	373.200	221.200	647.340	0.2350
0.3440				

ANTOINE's and HENRY's CONSTANT

ANTOINE's Eq : $\log_{10}(\text{Psat}) = a + b/(c+T)$, T in Kelvin

CompName	a	b	c	Henry C (10 ⁴ m3-atm/gmol)

Air	6.49450	255.680	-6.650	0.0000
CARBON	8.14371	1746.150	-42.350	0.0000
EMISSION	8.14371	1746.150	-42.350	0.0000

Fe	8.14371	1746.150	-42.350	0.0000
Fe(OH)3	8.14371	1746.150	-42.350	0.0000
FeSO4	8.14371	1746.150	-42.350	0.0000
H2O2	8.14371	1746.150	-42.350	0.0000
Lega Fe-V	8.14371	1746.150	-42.350	0.0000
Na2SO4	8.14371	1746.150	-42.350	0.0000
Ni	8.14371	1746.150	-42.350	0.0000
NiO	8.14371	1746.150	-42.350	0.0000
NiSO4	8.14371	1746.150	-42.350	0.0000
Oxygen	6.69140	319.013	-6.500	0.0000
RES.	8.14371	1746.150	-42.350	0.0000
Sodium Hydroxid	0.00000	0.000	0.000	0.0000
STERILE	8.14371	1746.150	-42.350	0.0000
Sulfur Dioxide	6.69170	255.000	-6.000	0.0000
Sulfuric Acid	0.00000	0.000	0.000	0.0000
V	8.14371	1746.150	-42.350	0.0000
V2(SO4)3	8.14371	1746.150	-42.350	0.0000
V2O3	8.14371	1746.150	-42.350	0.0000
V2O5	8.14371	1746.150	-42.350	0.0000
Water	8.14371	1746.150	-42.550	0.0000

ENVIRONMENTAL PROPERTIES

CompName		log10 (POW)	Water Diff.	Air Diff.
Kmax	Ks		(10**6 cm2/s)	(10**3 cm2/s)
(mg/g-h)	(mg/L)			

Air		1.0000	0.0000	0.0000
0.0000	0.0000			
CARBON		1.0000	0.0000	0.0000
0.0000	0.0000			
EMISSION		1.0000	0.0000	0.0000
0.0000	0.0000			
Fe		1.0000	0.0000	0.0000
0.0000	0.0000			
Fe(OH)3		1.0000	0.0000	0.0000
0.0000	0.0000			
FeSO4		1.0000	0.0000	0.0000
0.0000	0.0000			
H2O2		1.0000	0.0000	0.0000
0.0000	0.0000			
Lega Fe-V		1.0000	0.0000	0.0000
0.0000	0.0000			
Na2SO4		1.0000	0.0000	0.0000
0.0000	0.0000			
Ni		1.0000	0.0000	0.0000
0.0000	0.0000			
NiO		1.0000	0.0000	0.0000
0.0000	0.0000			
NiSO4		1.0000	0.0000	0.0000
0.0000	0.0000			
Oxygen		0.0000	0.0000	0.0000
0.0000	0.0000			
RES.		1.0000	0.0000	0.0000
0.0000	0.0000			
Sodium Hydroxid		1.0000	0.0000	0.0000
0.0000	0.0000			
STERILE		1.0000	0.0000	0.0000
0.0000	0.0000			
Sulfur Dioxide		0.0000	0.0000	0.0000
0.0000	0.0000			
Sulfuric Acid		0.0000	0.0000	0.0000
0.0000	0.0000			
V		1.0000	0.0000	0.0000

0.0000	0.0000			
V2(SO4)3		1.0000	0.0000	0.0000
0.0000	0.0000			
V2O3		1.0000	0.0000	0.0000
0.0000	0.0000			
V2O5		1.0000	0.0000	0.0000
0.0000	0.0000			
Water		0.0000	0.0000	0.0000
0.0000	0.0000			

CompName		TOC (gC/g)	COD (gO/g)	ThOD (gO/g)
BODu/COD	BOD5/BODu			

Air		0.0000	0.0000	0.0000
0.0000	0.0000			
CARBON		0.0000	0.0000	0.0000
0.0000	0.0000			
EMISSION		0.0000	0.0000	0.0000
0.0000	0.0000			
Fe		0.0000	0.0000	0.0000
0.0000	0.0000			
Fe(OH)3		0.0000	0.0000	0.0000
0.0000	0.0000			
FeSO4		0.0000	0.0000	0.0000
0.0000	0.0000			
H2O2		0.0000	0.0000	0.0000
0.0000	0.0000			
Lega Fe-V		0.0000	0.0000	0.0000
0.0000	0.0000			
Na2SO4		0.0000	0.0000	0.0000
0.0000	0.0000			
Ni		0.0000	0.0000	0.0000
0.0000	0.0000			
NiO		0.0000	0.0000	0.0000
0.0000	0.0000			
NiSO4		0.0000	0.0000	0.0000
0.0000	0.0000			
Oxygen		0.0000	0.0000	0.0000
0.0000	0.0000			
RES.		0.0000	0.0000	0.0000
0.0000	0.0000			
Sodium Hydroxid		0.0000	0.0000	0.0000
0.0000	0.0000			
STERILE		0.0000	0.0000	0.0000
0.0000	0.0000			
Sulfur Dioxide		0.0000	0.0000	0.0000
0.0000	0.0000			
Sulfuric Acid		0.0000	0.0000	0.0000
0.0000	0.0000			
V		0.0000	0.0000	0.0000
0.0000	0.0000			
V2(SO4)3		0.0000	0.0000	0.0000
0.0000	0.0000			
V2O3		0.0000	0.0000	0.0000
0.0000	0.0000			
V2O5		0.0000	0.0000	0.0000
0.0000	0.0000			
Water		0.0000	0.0000	0.0000
0.0000	0.0000			

CompName		TKN (gN/g)	NH3 (gN/g)	NO3-NO2 (gN/g)	TP
(gP/g)					

Air		0.0000	0.0000	0.0000	

0.0000			
CARBON	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000			
EMISSION	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000			
Fe	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000			
Fe(OH)3	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000			
FeSO4	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000			
H2O2	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000			
Lega Fe-V	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000			
Na2SO4	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000			
Ni	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000			
NiO	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000			
NiSO4	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000			
Oxygen	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000			
RES.	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000			
Sodium Hydroxid	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000			
STERILE	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000			
Sulfur Dioxide	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000			
Sulfuric Acid	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000			
V	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000			
V2(SO4)3	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000			
V2O3	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000			
V2O5	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000			
Water	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000			

CompName	Solid?	TS(gSolds/g)	TSS/TS	VSS/TSS	DVSS/VSS
VDS/TDS	DVDS/VDS				

Air	No	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000	0.0000				
CARBON	No	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000	0.0000				
EMISSION	No	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000	0.0000				
Fe	No	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000	0.0000				
Fe(OH)3	No	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000	0.0000				
FeSO4	No	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000	0.0000				
H2O2	No	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000	0.0000				
Lega Fe-V	No	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000	0.0000				

Na2SO4	No	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000	0.0000				
Ni	No	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000	0.0000				
NiO	No	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000	0.0000				
NiSO4	No	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000	0.0000				
Oxygen	No	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000	0.0000				
RES.	No	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000	0.0000				
Sodium Hydroxid	Yes	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000	0.0000				
STERILE	No	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000	0.0000				
Sulfur Dioxide	No	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000	0.0000				
Sulfuric Acid	No	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000	0.0000				
V	No	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000	0.0000				
V2(SO4)3	No	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000	0.0000				
V2O3	No	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000	0.0000				
V2O5	No	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000	0.0000				
Water	No	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000	0.0000				

BIOMASS DATA

Primary Biomass = (none)
 WaterComponent = (none)
 H2OInPrimBiomass= 0.000

STREAM ACTIVITY DATA

ActivityRefComp = (none)
 ActivityBasis = 0.000
 MainRevenueStrm = S-131
 (whole stream)

STREAM REPORT FORMAT

Material Balances = kg/h average
 Overall Material Balances = kg/h averaged
 OMIT STREAMS WITH ZERO FLOWRATE
 COMBINE INTRACELLULAR WITH EXTRACELLULAR FLOWRATES
 DO NOT DISPLAY MASS WEIGHT PERCENT OF VARIOUS COMPONENTS

INPUT STREAM DATA

StreamName	= S-102		
Temp	= 25.00	degC	
Press	= 1.01	bar	
Component	Mass Flow (kg/hr)	Mass %	Extracell. %
Air	1000.00000	85.54	100.00
EMISSION	169.00000	14.46	100.00

```

StreamName   = S-105
Temp         = 25.00 degC
Press       = 1.01 bar
Component    Mass Flow (kg/hr)    Mass %    Extracell. %
Sulfuric Acid      284.20000      98.00      100.00
Water              5.80000       2.00      100.00

```

```

StreamName   = S-108
Temp         = 25.00 degC
Press       = 1.01 bar
Component    Mass Flow (kg/hr)    Mass %    Extracell. %
Water        1440.00000      100.00      100.00

```

```

StreamName   = S-101
Temp         = 25.00 degC
Press       = 1.01 bar
Component    Mass Flow (kg/hr)    Mass %    Extracell. %
Fe           38.14200       14.67      100.00
NiO          42.66600       16.41      100.00
STERILE      83.51200       32.12      100.00
V2O3         95.68000       36.80      100.00

```

```

StreamName   = S-112
Temp         = 25.00 degC
Press       = 1.01 bar
Component    Mass Flow (kg/hr)    Mass %    Extracell. %

```

```

StreamName   = S-114
Temp         = 25.00 degC
Press       = 1.01 bar
Component    Mass Flow (kg/hr)    Mass %    Extracell. %
Sodium Hydroxid 128.00000      100.00      100.00

```

```

StreamName   = S-117
Temp         = 25.00 degC
Press       = 1.01 bar
Component    Mass Flow (kg/hr)    Mass %    Extracell. %
H2O2        22.00000      100.00      100.00

```

```

StreamName   = S-121
Temp         = 25.00 degC
Press       = 1.01 bar
Component    Mass Flow (kg/hr)    Mass %    Extracell. %
Water        15.00000      100.00      100.00

```

```

StreamName   = S-123
Temp         = 25.00 degC
Press       = 1.01 bar
Component    Mass Flow (kg/hr)    Mass %    Extracell. %
CARBON       10.00000      100.00      100.00

```

UNIT OPERATION DATA

Number of Process Steps = 12

```

Unit Name    = GBX-101
Unit Use     = KILN

```

```

-----
Calculation mode : Design
Operation mode   : Continuous
=====

```

Component Name	Prct to Top Strm
Air	100.00
CARBON	0.00
EMISSION	100.00
Fe	0.00
Fe(OH)3	0.00
FeSO4	0.00
H2O2	0.00
Lega Fe-V	0.00
Na2SO4	0.00
Ni	0.00
NiO	0.00
NiSO4	0.00
Oxygen	0.00
RES.	0.00
Sodium Hydroxid	0.00
STERILE	0.00
Sulfur Dioxide	0.00
Sulfuric Acid	0.00
V	0.00
V2(SO4)3	0.00
V2O3	0.00
V2O5	0.00
Water	0.00

=====
Cost was set by user to \$250000 (in 2007) per unit.

Unit Name = R-101
Unit Use = WM_Reactor

Calculation mode : Design
Operation mode : Continuous
Residence Time = 4.000
Max Tot Volume = 100.000
Liq / Total Vol = 0.85
Height / Diametr = 2.50
Agitation Rate = 0.50
Vessel Temperat = 80.00
Design Pressure = 1.50
Vessel is constructed according to ASME standards.

REACTION DATA

Reaction : VANADIO
Seq. No : 1
Extent (%) = 70.00
Rxn Temperat = 70.00
Enthalpy = 0.00
Enthalpy Comp = (none)
HX Agent = Cooling Water

Component Name	Stoich.Coeff.	ExtraCell %	% In Gas Outlet
Air	0.00	100.00	0.00
CARBON	0.00	100.00	0.00
EMISSION	0.00	100.00	0.00
Fe	0.00	100.00	0.00
Fe(OH)3	0.00	100.00	0.00
FeSO4	0.00	100.00	0.00
H2O2	0.00	100.00	0.00
Lega Fe-V	0.00	100.00	0.00
Na2SO4	0.00	100.00	0.00
Ni	0.00	100.00	0.00

NiO	0.00	100.00	0.00
NiSO4	0.00	100.00	0.00
Oxygen	0.00	100.00	0.00
RES.	0.00	100.00	0.00
Sodium Hydroxid	0.00	100.00	0.00
STERILE	0.00	100.00	0.00
Sulfur Dioxide	0.00	100.00	0.00
Sulfuric Acid	-294.00	100.00	0.00
V	0.00	100.00	0.00
V2(SO4)3	390.00	100.00	0.00
V2O3	-150.00	100.00	0.00
V2O5	0.00	100.00	0.00
Water	54.00	100.00	0.00

=====

Reaction : NICHEL
 Seq. No : 2
 Extent (%) = 80.00
 Rxn Temperat = 80.00
 Enthalpy = 0.00
 Enthalpy Comp = (none)
 HX Agent = Cooling Water

=====

Component Name	Stoich.Coeff.	ExtraCell %	% In Gas Outlet
Air	0.00	100.00	0.00
CARBON	0.00	100.00	0.00
EMISSION	0.00	100.00	0.00
Fe	0.00	100.00	0.00
Fe(OH)3	0.00	100.00	0.00
FeSO4	0.00	100.00	0.00
H2O2	0.00	100.00	0.00
Lega Fe-V	0.00	100.00	0.00
Na2SO4	0.00	100.00	0.00
Ni	0.00	100.00	0.00
NiO	-74.70	100.00	0.00
NiSO4	154.70	100.00	0.00
Oxygen	0.00	100.00	0.00
RES.	0.00	100.00	0.00
Sodium Hydroxid	0.00	100.00	0.00
STERILE	0.00	100.00	0.00
Sulfur Dioxide	0.00	100.00	0.00
Sulfuric Acid	-98.00	100.00	0.00
V	0.00	100.00	0.00
V2(SO4)3	0.00	100.00	0.00
V2O3	0.00	100.00	0.00
V2O5	0.00	100.00	0.00
Water	18.00	100.00	0.00

=====

Reaction : FERRO
 Seq. No : 3
 Extent (%) = 75.00
 Rxn Temperat = 75.00
 Enthalpy = 0.00
 Enthalpy Comp = (none)
 HX Agent = Cooling Water

=====

Component Name	Stoich.Coeff.	ExtraCell %	% In Gas Outlet
Air	0.00	100.00	0.00
CARBON	0.00	100.00	0.00
EMISSION	0.00	100.00	0.00
Fe	-55.84	100.00	0.00
Fe(OH)3	0.00	100.00	0.00
FeSO4	151.84	100.00	0.00
H2O2	0.00	100.00	0.00
Lega Fe-V	0.00	100.00	0.00

Na2SO4	0.00	100.00	0.00
Ni	0.00	100.00	0.00
NiO	0.00	100.00	0.00
NiSO4	0.00	100.00	0.00
Oxygen	0.00	100.00	0.00
RES.	0.00	100.00	0.00
Sodium Hydroxid	0.00	100.00	0.00
STERILE	0.00	100.00	0.00
Sulfur Dioxide	64.00	100.00	100.00
Sulfuric Acid	-196.00	100.00	0.00
V	0.00	100.00	0.00
V2(SO4)3	0.00	100.00	0.00
V2O3	0.00	100.00	0.00
V2O5	0.00	100.00	0.00
Water	36.00	100.00	0.00

=====
Cost was set by user to \$30000 (in 2007) per unit.

Unit Name = M-101
Unit Use = Mixer

Calculation mode : Design
Operation mode : Continuous
Cost was estimated using system model for 2-Stream Mixer

Unit Name = PFF-101
Unit Use = Plate & Frame F

Calculation mode : Design
Operation mode : Continuous
Pressure Drop = 2.00
Power = 0.11
Cake Porosity = 0.40
Filtrate Flux = 250.00
Max Filter Area = 80.00

=====

Component Name	Retention Coeff(%)
Air	0.00
CARBON	0.00
EMISSION	0.00
Fe	100.00
Fe(OH)3	0.00
FeSO4	0.00
H2O2	0.00
Lega Fe-V	0.00
Na2SO4	0.00
Ni	0.00
NiO	100.00
NiSO4	0.00
Oxygen	0.00
RES.	0.00
Sodium Hydroxid	0.00
STERILE	100.00
Sulfur Dioxide	0.00
Sulfuric Acid	0.00
V	0.00
V2(SO4)3	0.00
V2O3	100.00
V2O5	0.00
Water	0.00

=====

Cost was set by user to \$40000

(in 2007) per unit.

Unit Name = R-102
Unit Use = WM_Reactor

Calculation mode : Design
Operation mode : Continuous
Residence Time = 1.000
Max Tot Volume = 100.000
Liq / Total Vol = 0.85
Height / Diametr = 2.50
Agitation Rate = 0.50
Vessel Temperat = 50.00
Design Pressure = 1.50
Vessel is constructed according to ASME standards.

REACTION DATA

Reaction : Prec. V
Seq. No : 1
Extent (%) = 75.00
Rxn Temperat = 75.00
Enthalpy = 0.00
Enthalpy Comp = (none)
HX Agent = Cooling Water

Component Name	Stoich.Coeff.	ExtraCell %	% In Gas Outlet
Air	0.00	100.00	0.00
CARBON	0.00	100.00	0.00
EMISSION	0.00	100.00	0.00
Fe	0.00	100.00	0.00
Fe(OH)3	0.00	100.00	0.00
FeSO4	0.00	100.00	0.00
H2O2	-68.00	100.00	0.00
Lega Fe-V	0.00	100.00	0.00
Na2SO4	0.00	100.00	0.00
Ni	0.00	100.00	0.00
NiO	0.00	100.00	0.00
NiSO4	0.00	100.00	0.00
Oxygen	0.00	100.00	0.00
RES.	0.00	100.00	0.00
Sodium Hydroxid	0.00	100.00	0.00
STERILE	0.00	100.00	0.00
Sulfur Dioxide	0.00	100.00	0.00
Sulfuric Acid	294.00	100.00	0.00
V	0.00	100.00	0.00
V2(SO4)3	-390.00	100.00	0.00
V2O3	0.00	100.00	0.00
V2O5	182.00	100.00	0.00
Water	-18.00	100.00	0.00

=====

Reaction : Neutralizzazione
Seq. No : 2
Extent (%) = 99.90
Rxn Temperat = 99.90
Enthalpy = 0.00
Enthalpy Comp = (none)
HX Agent = Cooling Water

Component Name	Stoich.Coeff.	ExtraCell %	% In Gas Outlet
Air	0.00	100.00	0.00
CARBON	0.00	100.00	0.00

EMISSION	0.00	100.00	0.00
Fe	0.00	100.00	0.00
Fe(OH)3	0.00	100.00	0.00
FeSO4	0.00	100.00	0.00
H2O2	0.00	100.00	0.00
Lega Fe-V	0.00	100.00	0.00
Na2SO4	142.00	100.00	0.00
Ni	0.00	100.00	0.00
NiO	0.00	100.00	0.00
NiSO4	0.00	100.00	0.00
Oxygen	0.00	100.00	0.00
RES.	0.00	100.00	0.00
Sodium Hydroxid	-80.00	100.00	0.00
STERILE	0.00	100.00	0.00
Sulfur Dioxide	0.00	100.00	0.00
Sulfuric Acid	-98.00	100.00	0.00
V	0.00	100.00	0.00
V2(SO4)3	0.00	100.00	0.00
V2O3	0.00	100.00	0.00
V2O5	0.00	100.00	0.00
Water	36.00	100.00	0.00

=====

Reaction : Prec. Fe

Seq. No : 3

Extent (%) = 100.00

Rxn Temperat = 100.00

Enthalpy = 0.00

Enthalpy Comp = (none)

HX Agent = Cooling Water

=====

Component Name	Stoich.Coeff.	ExtraCell %	% In Gas Outlet
Air	0.00	100.00	0.00
CARBON	0.00	100.00	0.00
EMISSION	0.00	100.00	0.00
Fe	0.00	100.00	0.00
Fe(OH)3	210.00	100.00	0.00
FeSO4	-396.00	100.00	0.00
H2O2	0.00	100.00	0.00
Lega Fe-V	0.00	100.00	0.00
Na2SO4	426.00	100.00	0.00
Ni	0.00	100.00	0.00
NiO	0.00	100.00	0.00
NiSO4	0.00	100.00	0.00
Oxygen	0.00	100.00	0.00
RES.	0.00	100.00	0.00
Sodium Hydroxid	-240.00	100.00	0.00
STERILE	0.00	100.00	0.00
Sulfur Dioxide	0.00	100.00	0.00
Sulfuric Acid	0.00	100.00	0.00
V	0.00	100.00	0.00
V2(SO4)3	0.00	100.00	0.00
V2O3	0.00	100.00	0.00
V2O5	0.00	100.00	0.00
Water	0.00	100.00	0.00

=====

Cost was set by user to \$30000 (in 2007) per unit.

Unit Name = M-102

Unit Use = Mixer

Calculation mode : Design

Operation mode : Continuous

Cost was estimated using system model for 2-Stream Mixer

=====

=====

REACTION DATA

=====

[illegible]

Cost was estimated using system model for Rxn GBX

Calculation mode : Design	
Operation mode : Continuous	
=====	
Component Name	Prct to Bottom Strm

Air	100.00
CARBON	0.00
EMISSION	100.00
Fe	0.00
Fe(OH) 3	0.00
FeSO4	0.00
H2O2	100.00
Lega Fe-V	0.00
Na2SO4	0.00
Ni	0.00

Cost was set by user to \$200000 (in 2007) per unit.

```
Calculation mode : Design
Operation mode   : Continuous
Power           = 50.00
```

REACTION DATA

[illegible]

Cost was set by user to \$150000 (in 2007) per unit.

Unit Name = CS-101
Unit Use = Comp Splitter

Calculation mode : Design
Operation mode : Continuous

=====

Component Name	Prct to Top Strm
----------------	------------------

Air	0.00
CARBON	0.00
EMISSION	0.00
Fe	0.00
Fe(OH)3	0.00
FeSO4	0.00
H2O2	0.00
Lega Fe-V	0.00
Na2SO4	0.00
Ni	0.00
NiO	0.00
NiSO4	0.00
Oxygen	100.00
RES.	0.00
Sodium Hydroxid	0.00
STERILE	0.00
Sulfur Dioxide	0.00
Sulfuric Acid	0.00
V	0.00
V2(SO4)3	0.00
V2O3	0.00
V2O5	0.00
Water	0.00

=====

Cost was estimated using system model for Component Splitter

Unit Name = CS-102
Unit Use = Comp Splitter

Calculation mode : Design
Operation mode : Continuous

=====

Component Name	Prct to Bottom Strm
----------------	---------------------

Air	0.00
CARBON	0.00
EMISSION	0.00
Fe	0.00
Fe(OH)3	0.00
FeSO4	0.00
H2O2	0.00
Lega Fe-V	0.00
Na2SO4	0.00
Ni	100.00
NiO	0.00
NiSO4	0.00
Oxygen	0.00
RES.	0.00
Sodium Hydroxid	0.00
STERILE	0.00
Sulfur Dioxide	0.00
Sulfuric Acid	0.00
V	0.00
V2(SO4)3	0.00

V203	0.00
V205	0.00
Water	0.00

=====

Cost was estimated using system model for Component Splitter

PROCESS SCHEDULING DATA

Plant Mode of Operation = CONTINUOUS

Annual Operating Time = 7920.00 hours

OTHER UNIT OPERATION PARAMETERS

Unit Name	Number of Stand-By	Material of Construction	Material Factor
GBX-101	0	SS316	1.000
R-101	0	SS316	1.000
M-101	0	CS	1.000
PFF-101	0	CS	1.000
R-102	0	SS316	1.000
M-102	0	CS	1.000
PFF-102	0	CS	1.000
GBX-102	0	SS316	1.000
GBX-103	0	SS316	1.000
GBX-104	0	SS316	1.000
CS-101	0	SS316	1.000
CS-102	0	SS316	1.000

Unit Name	Installation	Batch	Coninuous	Maintenance.
Maintenance		Labor	Labor	
Factor	Factor	Factor	Factor	(materials)
(labor)				

GBX-101	0.50	0.001	0.001	0.080
0.070				
R-101	0.50	1.000	0.050	0.080
0.070				
M-101	0.50	0.001	0.001	0.080
0.070				
PFF-101	0.50	0.500	0.020	0.080
0.070				
R-102	0.50	1.000	0.050	0.080
0.070				
M-102	0.50	0.001	0.001	0.080
0.070				
PFF-102	0.50	0.500	0.020	0.080
0.070				
GBX-102	0.00	0.000	0.000	0.080
0.070				
GBX-103	0.50	0.001	0.001	0.080
0.070				
GBX-104	0.00	0.000	0.000	0.080
0.070				
CS-101	0.50	0.001	0.001	0.080
0.070				
CS-102	0.50	0.001	0.001	0.080

0.070

MULTIPLIERS FOR FIXED CAPITAL COST ESTIMATION

Piping = 0.20
Instrumentation = 0.20
Insulation = 0.03
Electrical = 0.10
Buildings = 0.30
Yard_Improvement = 0.15
Auxiliary = 0.40
Engineering = 0.25
Construction = 0.35
Contractor = 0.05
Contingency = 0.10

MULTIPLIERS FOR OPERATING COST ESTIMATION

Fringe Benefits = 0.05
Supervision = 0.20
Overhead & Supplies = 0.10
Laboratory = 0.15
Maintenance Material = 0.60
Insurance = 0.01
Local Taxes = 0.02
Factory Expense = 0.05

DATA FOR LABOR COST ESTIMATION

Labor Cost = 20.00 (\$/hr)
Operator Hours = 40000.00 (hr/year) (set by user)
Warehouse = 0.00 (hr/year)
Packaging = 0.00 (hr/year)
Quality Cntrl = 0.00 (hr/year)
OtherLabor = 2000.00 (hr/year)

UTILITY UNIT COSTS

Electricity = 0.10 (\$/kWhr)
Unlisted Utilities = 0.30 (x Total Electricity)
General Load = 0.05 (x Total Electricity)

HEAT TRANSFER AGENTS

Chilled Water = 35.00 (\$/million kcal)
Cooling Water = 25.00 (\$/million kcal)
Steam = 10.00 (\$/million kcal)

ECONOMIC PARAMETERS

Year of Analysis = 2007
Unlisted Equipment = 40.0 % of total PC
Project Life = 5 years
Construction Time (mo) = 24 months
Startup Time (mo) = 4 months
Construction Start Up = 2007
DFC Outlay
Year : 2007 DFC Fraction : 0.30
Year : 2008 DFC Fraction : 0.40
Year : 2009 DFC Fraction : 0.30

Loan Information DFC Working Cap.
UpFront R&D UpFront Royalties

Debt Fraction	=	0.00	0.00
0.00	0.00		
Loan Payment Time (yrs)	=	10.00	6.00
6.00	6.00		
Loan Interest (%)	=	9.00	12.00
12.00	12.00		

NPV Estimation Interest 1st: 7.00 %, 2nd: 9.00 %, 3rd: 11.00 %.

Salvage Fraction	=	0.05	x Total Purchase Cost
Tax Rate	=	50.00	%
Depreciation Type	=	Straight-line	
Depreciation Time	=	3	years
Up-Front R&D	=	0.00	
Running R&D (variable)	=	0.00	\$/kg-product
Running R&D (fixed)	=	0.00	\$/yr
Up-Front Royalties	=	0.00	
Running Royalties	=	0.00	\$/kg-product
Sales Cost	=	0.00	\$/kg-product

Capacity Profile	Year	Capacity Fraction
	2010	1.0
	2011	1.0
	2012	1.0

Failed Production Frac	=	2.0	%
Failed Prod. Disp.Cost	=	0.00	\$/kg-scrapped product

Equip. Inflation Factor = 4.0 %

PROFITABILITY ESTIMATION PARAMETERS

Working Capital Estimated to Cover Cost For:	30 days of labor.
material.	30 days of raw
utilities.	30 days of
treatment/disposal.	30 days of waste
miscalleneous expenses.	0.00 of

MAIN REVENUE AND OTHER REVENUE DATA

Main Revenue = S-131
Number of Other Revenue Streams = 1

Revenue Stream Name	Price (\$/kg)	Set By User
S-124	25.000	YES
S-131	30.000	YES

RAW MATERIALS

Input Stream Name	Purchasing Price (\$/kg)	Set By User
S-105	0.150	YES
S-101	0.300	YES
S-114	0.400	YES
S-117	1.000	YES

WASTE TREATMENT/DISPOSAL COSTS

a. SOLID WASTE

Waste Stream Name User	Waste Treat./Disp. Cost (\$/kg)	Set By
S-111	0.500	YES

b. LIQUID WASTE

Waste Stream Name User	Waste Treat./Disp. Cost (\$/kg)	Set By
S-122	0.500	YES
S-130	0.500	YES

c. EMISSIONS

Waste Stream Name User	Waste Treat./Disp. Cost (\$/kg)	Set By
---------------------------	---------------------------------	--------

EK-5

STREAM REPORT

=====				
=====				
STREAM NAME	S-102	S-103	S-104	S-106
S-105				
SOURCE	INPUT	GBX-101	GBX-101	R-101
INPUT				
DESTINATION	GBX-101	OUTPUT	R-101	OUTPUT
M-101				
=====				
=====				

STREAM PROPERTIES

ACTIVITY	U/ml	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
TEMP	°C	25.0	25.0	25.0	80.0
25.0					
PRES	bar	1.0	1.0	1.0	1.0
1.0					
DENSITY	g/l	1.4	1.4	1000.0	2.2
1771.7					

COMPONENT FLOWRATES (kg/h averaged)

Air	1000.0000	1000.0000	0.0000	0.0000
0.0000				
EMISSION	169.0000	169.0000	0.0000	0.0000
0.0000				
Fe	0.0000	0.0000	38.1420	0.0000
0.0000				
NiO	0.0000	0.0000	42.6660	0.0000
0.0000				
STERILE	0.0000	0.0000	83.5120	0.0000
0.0000				
Sulfur Dioxide	0.0000	0.0000	0.0000	32.7868
0.0000				
Sulfuric Acid	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
284.2000				
V2O3	0.0000	0.0000	95.6800	0.0000
0.0000				
Water	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
5.8000				

=====				
=====				
TOTAL (kg/h)	1169.0000	1169.0000	260.0000	32.7868
290.0000				
TOTAL (m3/h)	843.9649	843.9649	0.2600	14.8322
0.1637				
=====				
=====				

=====				
=====				
STREAM NAME	S-108	S-109	S-101	S-107
S-111				
SOURCE	INPUT	M-101	INPUT	R-101
PFF-101				
DESTINATION	M-101	R-101	GBX-101	PFF-101
OUTPUT				
=====				
=====				

=====

STREAM PROPERTIES

ACTIVITY	U/ml	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
TEMP	°C	25.0	25.0	25.0	80.0
80.0					
PRES	bar	1.0	1.0	1.0	1.0
1.0					
DENSITY	g/l	1000.0	1078.8	1000.0	1001.8
1000.8					

COMPONENT FLOWRATES (kg/h averaged)

Fe	0.0000	0.0000	38.1420	9.5355
9.5355				
FeSO4	0.0000	0.0000	0.0000	77.7867
3.7051				
NiO	0.0000	0.0000	42.6660	8.5332
8.5332				
NiSO4	0.0000	0.0000	0.0000	70.6873
3.3670				
STERILE	0.0000	0.0000	83.5120	83.5120
83.5120				
Sulfuric Acid	0.0000	284.2000	0.0000	7.7381
0.3686				
V2(SO4)3	0.0000	0.0000	0.0000	174.1376
8.2945				
V2O3	0.0000	0.0000	95.6800	28.7040
28.7040				
Water	1440.0000	1445.8000	0.0000	1496.5787
71.2851				

=====

=====

TOTAL (kg/h)	1440.0000	1730.0000	260.0000	1957.2132
217.3050				
TOTAL (m3/h)	1.4400	1.6037	0.2600	1.9538
0.2171				

=====

=====

=====

=====

STREAM NAME	S-110	S-114	S-117	S-118
S-116				
SOURCE	PFF-101	INPUT	INPUT	M-102
R-102				
DESTINATION	R-102	M-102	M-102	R-102
PFF-102				

=====

=====

STREAM PROPERTIES

ACTIVITY	U/ml	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
TEMP	°C	80.0	25.0	25.0	25.0
50.0					
PRES	bar	1.0	1.0	1.0	1.0
1.0					
DENSITY	g/l	1001.9	2130.0	1000.0	1827.2
1000.2					

COMPONENT FLOWRATES (kg/h averaged)

Fe(OH)3	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
39.2857				
FeSO4	74.0816	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000				
H2O2	0.0000	0.0000	22.0000	22.0000
0.3128				
Na2SO4	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
226.0893				
NiSO4	67.3204	0.0000	0.0000	0.0000
67.3204				
Sodium Hydroxid	0.0000	128.0000	0.0000	128.0000
0.6257				
Sulfuric Acid	7.3695	0.0000	0.0000	0.0000
0.1011				
V2(SO4)3	165.8431	0.0000	0.0000	0.0000
41.4608				
V2O5	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
58.0451				
Water	1425.2937	0.0000	0.0000	0.0000
1456.6673				

TOTAL (kg/h)	1739.9082	128.0000	22.0000	150.0000
1889.9082				
TOTAL (m3/h)	1.7366	0.0601	0.0220	0.0821
1.8895				

STREAM NAME	S-121	S-122	S-123	S-124
S-119				
SOURCE	INPUT	PFF-102	INPUT	GBX-102
PFF-102				
DESTINATION	PFF-102	OUTPUT	GBX-102	OUTPUT
GBX-103				

STREAM PROPERTIES

ACTIVITY	U/ml	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
TEMP	°C	25.0	47.6	25.0	100.0
47.6					
PRES	bar	1.0	1.0	1.0	1.0
1.0					
DENSITY	g/l	1000.0	1000.2	1000.0	1000.0
1000.0					

COMPONENT FLOWRATES (kg/h averaged)

CARBON	0.0000	0.0000	10.0000	10.0000
0.0000				
Fe(OH)3	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
39.2857				
H2O2	0.0000	0.0026	0.0000	0.0000
0.0047				
Lega Fe-V	0.0000	0.0000	0.0000	70.0101
0.0000				
Na2SO4	0.0000	1.8923	0.0000	3.3699

3.3699				
NiSO4	0.0000	0.5634	0.0000	1.0034
1.0034				
RES.	0.0000	0.0000	0.0000	27.2840
0.0000				
Sodium Hydroxid	0.0000	0.0052	0.0000	0.0093
0.0093				
Sulfuric Acid	0.0000	0.0008	0.0000	0.0000
0.0015				
V2(SO4)3	0.0000	0.3470	0.0000	0.6180
0.6180				
V2O5	0.0000	0.0000	0.0000	0.0367
58.0451				
Water	15.0000	12.1886	0.0000	0.0000
36.7151				

TOTAL (kg/h)	15.0000	15.0000	10.0000	112.3314
139.0527				
TOTAL (m3/h)	0.0150	0.0150	0.0100	0.1123
0.1390				

STREAM NAME	S-125	S-126	S-120	S-127
S-128				
SOURCE	GBX-103	GBX-103	PFF-102	GBX-104
CS-101				
DESTINATION	GBX-102	OUTPUT	GBX-104	CS-101
CS-102				

STREAM PROPERTIES

ACTIVITY	U/ml	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0					
TEMP	°C	47.6	47.6	50.0	50.0
50.0					
PRES	bar	1.0	1.0	1.0	1.0
1.0					
DENSITY	g/l	1000.0	1000.0	1000.2	237.8
1010.9					

COMPONENT FLOWRATES (kg/h averaged)

Fe(OH)3	39.2857	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000				
H2O2	0.0000	0.0047	0.3055	0.3055
0.3055				
Na2SO4	3.3699	0.0000	220.8271	220.8271
220.8271				
Ni	0.0000	0.0000	0.0000	24.9498
24.9498				
NiSO4	1.0034	0.0000	65.7535	0.0000
0.0000				
Oxygen	0.0000	0.0000	0.0000	6.8006
0.0000				
Sodium Hydroxid	0.0093	0.0000	0.6112	0.6112
0.6112				
Sulfuric Acid	0.0000	0.0015	0.0988	41.7526
41.7526				

V2 (SO4) 3	0.6180	0.0000	40.4958	40.4958
40.4958				
V2O5	58.0451	0.0000	0.0000	0.0000
0.0000				
Water	0.0000	36.7151	1422.7636	1415.1129
1415.1129				

```
=====
=====
TOTAL (kg/h)      102.3314    36.7213    1750.8555    1750.8555
1744.0549
TOTAL (m3/h)      0.1023     0.0367     1.7505     7.3616
1.7252
=====
=====
```

```
=====
STREAM NAME      S-129      S-131      S-130
SOURCE          CS-101    CS-102    CS-102
DESTINATION      OUTPUT    OUTPUT    OUTPUT
=====
```

STREAM PROPERTIES

ACTIVITY	U/ml	0.0	0.0	0.0
TEMP	°C	50.0	50.0	50.0
PRES	bar	1.0	1.0	1.0
DENSITY	g/l	1.2	2000.0	1011.1

COMPONENT FLOWRATES (kg/h averaged)

H2O2	0.0000	0.0000	0.3055
Na2SO4	0.0000	0.0000	220.8271
Ni	0.0000	24.9498	0.0000
Oxygen	6.8006	0.0000	0.0000
Sodium Hydroxid	0.0000	0.0000	0.6112
Sulfuric Acid	0.0000	0.0000	41.7526
V2 (SO4) 3	0.0000	0.0000	40.4958
Water	0.0000	0.0000	1415.1129

```
=====
TOTAL (kg/h)      6.8006    24.9498    1719.1051
TOTAL (m3/h)      5.6364     0.0125     1.7002
=====
```

OVERALL MATERIAL BALANCE (kg/h averaged)

```
=====
=====
COMPONENT          IN          OUT
(OUT-IN)
=====
=====
Air                1000.000000    1000.000000
0.000000
CARBON             10.000000     10.000000
0.000000
EMISSION           169.000000     169.000000
0.000000
Fe                 38.142000     9.535500      -
28.606500
```

FeSO4	0.000000	3.705138	
3.705138			
H2O2	22.000000	0.312829	-
21.687171			
Lega Fe-V	0.000000	70.010144	
70.010144			
Na2SO4	0.000000	226.089318	
226.089318			
Ni	0.000000	24.949772	
24.949772			
NiO	42.666000	8.533200	-
34.132800			
NiSO4	0.000000	4.933851	
4.933851			
Oxygen	0.000000	6.800619	
6.800619			
RES.	0.000000	27.283953	
27.283953			
Sodium Hydroxid	128.000000	0.625736	-
127.374264			
STERILE	83.512000	83.512000	
0.000000			
Sulfur Dioxide	0.000000	32.786819	
32.786819			
Sulfuric Acid	284.200000	42.123509	-
242.076491			
V2(SO4)3	0.000000	49.755293	
49.755293			
V2O3	95.680000	28.704000	-
66.976000			
V2O5	0.000000	0.036672	
0.036672			
Water	1460.800000	1535.301647	
74.501647			
=====			
=====			
TOTAL	3334.000000	3334.000000	-
0.000000			
=====			
=====			

ÖZGEÇMİŞ



Adı Soyadı: Aslıhan Tuba ÖZTÜRK

Doğum Yeri ve Yılı: Almanya/Grafelfing - 1983

Medeni Hali: Bekar

Yabancı Dili: İngilizce, İtalyanca, Almanca

Eğitim Durumu

İlkokul: Fevzi Atlioğlu İlkokulu, Keçiören, Ankara-1992

İlkokul: Atatürk İlkokulu, Dikili, İzmir-1994

Lise: Bergama Akif Ersezgin Anadolu Lisesi, Bergama, İzmir-2001

Lisans: Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta-2005

Yüksek Lisans: Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta-2008

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl:

Newmont Ltd. Normandy Altın Şirketi Ovacık Altın Madeni, Bergama, İzmir,
(Açık Ocak-Yeraltı), Temmuz-Eylül-2003

Eti-Madencilik Şirketi Genel Merkezi Kırka Boron Madeni, Kırka, Eskişehir,
(Cevher Hazırlama), Ağustos-Eylül-2004

Yayınları (SCI ve diğer makaleler)

1- Akçıl, A., Çiftçi, H., Öztürk., T., 2007. Altın kazanımında Tiyosülfat Liçi Uygulaması, Madencilik, TMMOB Maden Mühendisleri Odası Dergisi, Aralık, Cilt 46, Sayı 4, 31-45.

2- Guardiani, M., Ozturk, A.T., Ognyanova, A., De Michelis, I., Ferella, F., Veglio, F., 2007. Preliminary Results of Metal extraction from Spent sulphuric acid catalyst by acid Leaching, SGEM 2007, International Scientific Conference, Modern Management of Mine Producing, Geology and environmental Protection, Albena, BULGARİSTAN

3- Ozturk, A.T., Guardiani, M., Akcıl, A., De Michelis, I., Ferella, F., Taglieri, G., Veglio, F., 2007. Recovery of Vanadium and Nickel from Boiler-ash by Sulphuric Acid Leaching, VARIREI 2007, International Congress Valorization and Recycling of Industrial Waste, L'Aquila, ITALYA.