



Original Research / Orijinal Araştırma

## Biyo-hidrometalurjik yöntemler ile kullanılmış vanadyum katalizörlerden vanadyumun geri kazanımı ve pilot ölçekli uygulamalar için tekno-ekonomik analiz

*Recovery of vanadium from spent vanadium catalysts by bio-hydrometallurgical methods and techno-economic analysis for pilot-scale applications*

Ceren Erüst<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup> Munzur Üniversitesi, Nadir Toprak Elementleri Uygulama ve Araştırma Merkezi, Tunceli, TÜRKİYE

**Geliş-Received:** 7 June - Haziran 2021 • **Kabul - Accepted:** 1 January - Ocak 2022

Ö Z

Sülfürik asit üretiminde katalitik indirgemeyi sağlayan vanadyum katalizörlerinin yaygın kullanımı, tehlikeli atık olarak kabul edilen kullanılmış katalizörlerin zamanla daha da artmasına neden olmaktadır. Kullanılmış vanadyum katalizörler (KVK), yüksek oranda SiO<sub>2</sub> ve ağır metal içeriğinin yanında kritik metal listesinde yer alan vanadyumu da içermektedir. Döngüsel ekonomi politikası uygulamalarına yönelik artan talep, bu atıklardan vanadyumun kazanımı için tekno-ekonomik açıdan uygun bir yol geliştirmeyi gerektirmektedir. Bu çalışmada, kimyasal liç (1 M sülfürik asit ve %1 h/h hidrojen peroksit) ve biyoliç (*Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans* ve *Leptospirillum ferrooxidans* içeren karışık bakteri kültürü) yöntemleri kullanılmış ve KVK'lardan vanadyum kazanımı değerlendirilmiştir. Katalizörlerde bulunan vanadyum, hidrometalurjik ve biyohidrometalurjik yöntemlerle yüksek verimle (%96,8 ve %97,1) kazanılmıştır. Geliştirilen modelleme de biyohidrometalurjik yöntemin yatırım maliyetinin 3,8 yılda geri karşılanacağı ve geri ödeme yüzdesi %89,32 olarak öngörülmüştür. Hidrometalurjik yöntemde ise, yatırım maliyetinin 1,2 yılda karşılanacağı ve geri ödeme yüzdesinin %80,3 olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar hidrometalurjik yaklaşımın daha hızlı, biyohidrometalurjik yaklaşımın ise daha ekonomik bir yöntem olduğunu göstermiştir.

**Anahtar Sözcükler:** Biyohidrometalurji, Hidrometalurji, Kazanım, Kullanılmış vanadyum katalizör, Vanadyum

A B S T R A C T

The widespread use of vanadium catalysts that provide catalytic reduction in sulfuric acid production causes the spent catalysts considered as hazardous waste to further increase in time. The spent vanadium catalysts (SVC) contain vanadium, which is on the critical metal list, as well as high SiO<sub>2</sub> and heavy metal content. Increasing demand for circular economic policy practices requires the development of a techno-economically feasible route for the recovery of vanadium from these wastes. In this study, chemical leaching (1 M sulfuric acid and 1% v/v hydrogen peroxide) and bioleaching (mixed bacteria culture including *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans*, and *Leptospirillum ferrooxidans*) methods were used and vanadium recovery from SVC was evaluated. The vanadium contained in the catalysts was recovered with high efficiency (96.8% and 97.1%) by hydrometallurgical and biohydrometallurgical methods. In the developed modeling, it is predicted that the investment cost of the biohydrometallurgical method will be covered in 3.8 years and the payback percentage is 89.32%. In hydrometallurgical method, it has been determined that the investment cost will be covered in 1.2 years and the repayment percentage is 80.3%. These results show that the hydrometallurgical approach is a faster method and the biohydrometallurgical approach is a more economical method.

**Keywords:** Biohydrometallurgy, Hydrometallurgy, Recovery, Spent vanadium catalyst, Vanadium

### Giriş

Sülfürik asit, birçok endüstriyel uygulamada kullanılan kimyasal bir üründür ve endüstriyel faaliyetlerin artması ile sülfürik asit üretim hacmi giderek artmaktadır. Günümüzde sülfürik asit üretiminde kükürt dioksit, reaksiyon hızlarının değiştirilmesi-

ne sağlayan vanadyum katalizörler (vanadyum pentoksit, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) kullanılarak kükürt trioksite oksitlenir (Ognyanova vd., 2009). Kullanılan katalizörler, sentetik veya doğal SiO<sub>2</sub>'den (kristobalit / tridimit) yapılır ve gözenek boşluklarında Co, Mo, V gibi başlıca metalleri veya potasyum piro-sülfo-vanadatlar gibi oksitler ol-

\* Corresponding author / Sorumlu yazar: [cerenerust@gmail.com](mailto:cerenerust@gmail.com) • <https://orcid.org/0000-0002-9459-3374>

mak üzere farklı aktif maddeleri içerir (Guerrero-Pérez, 2017). Ullmann'ın Encyclopedia of Industrial Chemistry (1994)'e göre, bu tür katalizörlerin ortalama ömrü yaklaşık 10 yıldır. Kullanımdan sonra, nispeten saf vanadyum tuzları karışımından (vanadyum sülfat ve eritilmiş bir alkali piro-sülfat karışımı içinde dağılmış  $V_2O_5$ ) oluşan kullanılmış katalizörlere dönüşür (Nikiforova vd., 2016).

Kullanılmış vanadyum katalizörler (KVK), oksitler veya sülfatlar formunda Cu, Ni, Mo ve Co gibi diğer değerli bileşenlerle birlikte ağırlıkça %5-10 vanadyum içerdiğinden, vanadyum kazanımı için en çok tercih edilen ikincil kaynaklardan birisidir (Erüst vd., 2016). KVK'lardan vanadyum kazanım maliyeti birincil kaynaklardan üretim ile karşılaştırıldığında daha düşüktür (Liu vd., 2019). Ayrıca, Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (USEPA, 2003)'nin kullanılmış katalizörleri tehlikeli atıklar olarak sınıflandırması bu materyallerin geri dönüşümlerini teşvik etmektedir. Kullanılmış katalizörlerden vanadyum kazanımının önemini arttıran bir diğer husus da, 2020 yılında Avrupa Komisyonu, birçok önemli teknoloji için kritik olan ve olası nedenler ile önemini vurguladığı kritik öneme sahip hammaddelerin bir listesini yayınlamasıdır. Yaklaşık 4,5 ekonomik önem ve 2 arz riski değeri ile vanadyumda bu listede yer almıştır (Avrupa Komisyonu, 2020).

İkincil kaynaklardan metal geri kazanımı için önerilen pirometalurjik (fiziksel), hidrometalurjik (kimyasal) veya biyohidrometalurjik (biyolojik) yöntemler KVK'lardan vanadyum kazanımı içinde kullanılmaktadır (Mikoda vd., 2020a; Ognyanova vd., 2009). Pirometalurjik yöntemlerin özel ekipman ihtiyacı ve yüksek enerji tüketimi gibi dezavantajları vardır. Dahası, konsantre metaller rafine edilmelidir (Ding vd. 2019; Pathak vd., 2020; Wiecka vd., 2020). Bu nedenle, yüksek sıcaklık işleminin uygulanması hem çevresel hem de ekonomik açıdan sınırlıdır (Mikado vd., 2020). Son zamanlarda, çok sayıda liksivalent ve bakteri suşu kullanılarak gerçekleştirilen kimyasal ve biyolojik yöntemler, dünya çapındaki araştırmacıların ilgisini çekmektedir (Le ve Lee 2020). Hidrometalurjik yöntemler, alkali (sodyum hidroksit, sodyum karbonat, amonyak) veya asidik (sülfürik, nitrik, hidroklorik, oksalik asitler) çözeltiler ile kimyasal liçi içermektedir (Peng, 2019). Cao vd. (2021), kullanılmış seçici katalitik redüksiyon (SKR) katalizörlerden vanadyum ve tungstenin geri kazanılması için hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ) ve amonyum karbonat ( $(NH_4)_2CO_3$ ) ile bir yaklaşım önermiştir. Hidrojen peroksit, sisteme diğer safsızlıkların girmesini önleyerek  $V^{4+}$ 'dan  $V^{5+}$ 'a oksitlemek için bir oksidan olarak kullanılmıştır. Ho ve arkadaşları (1994), alkali liçin demire karşı seçici olduğunu göstermiştir. Ancak, silikat bazının çözünmesine ve fazla reaktif tüketimine yol açtığı için vanadyum kazanımının ekonomik fizibilitesi önemli ölçüde kaybolduğunu da kaydetmiştir. Benzer şekilde, Ognyanova ve arkadaşları (2009) da alkali liç reaktifi (NaOH) kullanarak düşük konsantrasyonlarda metallerin seçici ekstraksiyonunu gerçekleştirememiş, ikinci aşama olarak uyguladıkları asidik liç ( $H_2SO_4$ ) ile %80 vanadyum verimi elde etmişlerdir.

Romanovskaia ve arkadaşları (2021), kontaminasyonu önlemek için KVK'nın bileşimine yakın bileşime sahip liç ( $H_2SO_4$ ,  $Na_2SO_3$ ) ve oksitleyici ( $(NH_4)_2S_2O_8$ ) reaktifleri kullanarak teknolojik ve ekonomik açıdan verimli iki aşamalı hidrometalurjik yöntem ile %85-87 saflıkta %98 verimle vanadyum kazanımı sağlamışlardır. Zeng ve Cheng (2009) hidrosülfürizasyon proseslerinde (HDS) kullanılmış katalizörden vanadyum bileşiklerinin seçici bir şekilde kazanımı için organik asitlerin (oksalik asit ve sitrik asit) etkilerini araştırmıştır. Özellikle okzalik asitin vanadyum liçi için daha seçici olduğu belirtilmiştir. Bu konu da organik asitler, çevresel güvenlikleri, doğal kökenleri ve yüksek parçalanabilirlikleri nedeniyle vanadyum ekstraksiyonu için alternatif teşkil etse de reaktif maliyetleri ve yüksek tüketim miktarları kullanımlarını sınırlandırmaktadır (Pathak vd., 2020).

Biyohidrometalurjik yöntemlerin ise, düşük enerji talebi nedeniyle daha çevre dostu bir yaklaşım olduğuna inanılmaktadır. Kullanılmış katalizörlerden metallerin biyolojide farklı mikroorganizmalar ile son yıllarda çalışılmaya başlanmış ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir (Mikoda vd., 2020b; Muddanna ve Baral, 2019). Hatta Mikoda ve arkadaşları (2020b), hidrometalurjik yöntemlerde sitrik asit ve biyohidrometalurjik yöntemlerde *Acidithiobacillus thiooxidans* kükürt oksitleyici bakterileri tezgah ölçekli araştırmalarda kullanmış ve katalizörlerden vanadyum kazanımında optimum koşulları tanımlamayı amaçlamıştır. Bu çalışma, katalizörde bulunan vanadyumun biyoliç ve organik asit liçine duyarlı olduğunu ve organik asit liçinin daha hızlı bir işlem olduğunu göstermiştir.

Fakat her ne kadar sonuçlar başarılı olsa da tekno-ekonomik açıdan bir değerlendirme yapılmadıkça kullanılmış vanadyum katalizörlerden vanadyum kazanımı için atılan adımlar çokta ileriye gidememektedir. Bu çalışmanın temel amacı; KVK'lardan vanadyum kazanımı için hidrometalurjik ve biyohidrometalurjik yöntemlerin değerlendirilmesi ve SuperPro dizayn programı ile geliştirilen modellerle ilgili teknik ve ekonomik analizlerinin yapılarak karşılaştırılmasıdır. Bu sayede laboratuvar ölçekli araştırmaların, pilot ölçeğe uygulanması için bir ön adım oluşturulması hedeflenmektedir.

## 1. Materyal ve Metot

### 1.1. Materyal

Kullanılmış vanadyum katalizörler, Bandırma'daki (Balıkesir, Türkiye) Eti Maden İşletmesi Sülfürik Asit Fabrikasının dönüştürücü ünitesinden temin edilmiştir. KVK numuneleri (ortalama çapı 4 mm ve uzunluğu 8 mm olan silindirik yapı), kazanım verimliliklerini için tungsten karbür kaplamalı bir çeneli kırıcıda (Retsch, BB100) kırılmış ve rotorlu öğütücü (Retsch, ZM200) kullanılarak -150  $\mu m$  tane boyutuna öğütülmüştür. Daha sonra etüde 100°C'de 2 saat kurutma işlemine tabi tutulmuştur.

KVK numunesi,  $LiBO_2$  füzyonu ardından ana oksitler ve kızdırma kaybının (Lost of Ignition, LOI) belirlenmesi işlemi ACME Analitik Laboratuvarları Ltd. (Kanada) tarafından X-Işınlı Floresans Spektrometresi (XRF) ile gerçekleştirilmiştir. Numunenin kimyasal içeriği %1,01  $Na_2O$ , %1,17  $Fe_2O_3$ , %1,89  $Al_2O_3$ , %7,5  $V_2O_5$ , %8,87  $K_2O$  ve %61,04  $SiO_2$ , %18,5 LOI olarak belirlenmiştir. Kimyasal liç ve biyoliç testleri süresince belirli zamanlarda alınan örneklerin kimyasal analizleri ise AAS (Agilent AA 240FS) cihazı ile yapılmıştır. Denklem 1'e göre verimler hesaplanmıştır.

$$Verim (\%) = \frac{c_1 \times V}{c_0 \times m} \times 100 \quad (1)$$

$c_1$ : Çözeltideki vanadyum içeriği (mg/L),

V: Çözelti hacmi (L),

$c_0$ : KVK numunesinin vanadyum içeriği (mg/kg),

m: Numune ağırlığı (kg)

Kullanılan tüm kimyasal reaktifler (%65 saflıkta  $HNO_3$ , %37 saflıkta HCl, %95-98 saflıkta  $H_2SO_4$ , %30 saflıkta  $H_2O_2$ , NaOH,  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ,  $(NH_4)_2SO_4$ ,  $K_2HPO_4$ ,  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ,  $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  ve  $S^\circ$ ) analitik derecedir ve Merck KGaA (Darmstadt, Almanya)'dan temin edilmiştir.

Mevcut çalışmada biyohidrometalurjik yöntem için, DSMZ (Braunschweig, Almanya)'den temin edilen *Acidithiobacillus ferrooxidans* (DSMZ 583), *Leptospirillum ferrooxidans* (DSMZ 2705) ve *Acidithiobacillus thiooxidans* (DSMZ 9463) suşlarından oluşan bir demir ve sülfür oksitleyici bakteri konsorsiyumu kullanılmıştır.

Karışık mezofilik bakteri kültürü (% 10 h/h), aşağıdaki kimyasal bileşime (g/L) sahip elementel sülfür ilaveli 9 K besiyerinde aktive edilmiştir: FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (9.0), (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (3.0), MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (0.5), K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (0.5), Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (0.1) ve S<sup>o</sup> (1.0). Kültür ortamının pH'ı 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanılarak 1,8'de sabit tutulmuş ve 150 dev/dk çalkalama hızı ve 30°C'de 1×10<sup>8</sup> hücre/ml hücre yoğunluğuna ulaşılan kadar inkübe edilmiştir.

### 1.2. Biyo-Hidrometalurjik yöntemler

Sülfürik asit-hidrojen peroksit ve karışık mezofilik bakteri kültürü kullanılan deneyler, KVK numunesinden vanadyumun kimyasal liç ve biyoliç potansiyelini değerlendirmek amacı ile yapılmıştır. Kimyasal liç ve biyoliç testleri 35°C'de 1 lt hacme sahip ceketli cam reaktörlerde gerçekleştirilmiştir. Reaktörlerdeki çalışma sıcaklıkları, ısıtma/soğutma sirkülatörleri (Labo D-300) kullanılarak reaktörlerin ceketlerinden su sirkülasyonu ile sağlanmıştır. Gerekli sıcaklığa ulaşıldığında, 1:5, 1:10, 1:25 a/h katı/sıvı (k/s) oranı değişkenleri ile KVK numunesi ilave edilmiş ve 150 dev/dk karıştırma hızında teflon kaplı pervane uçlu dijital karıştırıcı (Heidolph, RZR 2021) ile karıştırma işlemi başlatılmıştır.

KVK üreten tesislerin ana ürünü olan sülfürik asit liç reaktifi olarak kullanılmıştır. Hem yazarın önceki çalışmaları (Erüst vd. 2016) hem de diğer araştırmacılar (Ognyanova vd. 2009; Romanovskaia vd., 2021; Vegliö vd. 2006), KVK liç çözeltilerinin oksidasyonu için H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanımının V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>'in ekstraksiyon olasılığını artırdığını göstermiştir. 1 M sülfürik asit kullanılan liç deneylerinde oksidatif reaktif olarak H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> hacimce %1 oranında kullanılmış ve asidik liç sırasında vanadyum 15'er dakikalık aralıklarla örneklenilerek 60 dakika boyunca analiz edilmiş ve liç verimi Denklem 1'e göre hesaplanmıştır.

Biyoliç deneyi, mikrobiyal aktivitenin KVK'dan V'nin ekstraksiyonu üzerindeki etkisini incelemek için yapılmıştır. Tüm malzemeler (inokulum, reaktör aparatları, katalizör ve besiyeri) kullanımdan önce otoklavda 121°C'de 15 dakika sterilize edilmiştir. Reaktöre, %90'lık (h/h) taze elementel sülfür ilaveli 9K besiyeri (pH'ı 1,8'e ayarlanmış) ve %10'luk (h/h) karışık mezofilik bakteri kültürü içeren inokulum ilave edilmiştir. 35°C ortam sıcaklığı ve 1,8 ortam pH'ı sağlanan reaktöre değişken k/s oranları ile KVK numunesi eklenmiştir. Ortam, işlem kinetiğini araştırmak için 1, 7, 14, ve 21 gün sonra örneklenmiştir. Örneklenen sıvı kısımlar Millex HPF 0.45 µm sızınma filtrelerden süzülüş ve analiz edilmiştir.

Çöktürme saflaştırma yöntemi 25°C'de gerçekleştirilmiş ve 10 M NaOH kullanılmıştır. Artan pH değerlerinde (2,0; 3,0; 4,0; 5,0) sıvı numune örnekleri alınmıştır ve numuneler AAS cihazı ile analiz edilmiştir. pH 5'te oluşan çökelti filtre edilmiştir. Pulp 500°C'de kalsine edilerek V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> tozu elde edilmiştir. Son ürün taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile görüntülenmiş ve bir enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi (EDS) cihazı ile analiz edilerek saflık oranı belirlenmiştir.

### 1.3. Tekno-ekonomik analiz

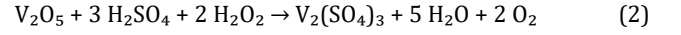
KVK'lardan kritik metallerin kazanımı için farklı reaktiflerin kullanımı yaygın olarak bildirilmesine rağmen, işlemin ticari uygulaması hala sınırlıdır. Biyo-hidrometalurjik yöntemler uygulanırken materyal özellikleri, ortam parametreleri, katkı maddelerinin/oksidanların eklenmesi gibi yeniliklerin kimyasal liç veya biyoliç verimliliğini ve dolayısıyla büyük ölçekli endüstriyel işlemlerin ekonomisini önemli ölçüde artırabileceği öngörülmektedir. Şu anda, biyo-hidrometalurjik yöntemler ile ilgili çalışmalar çoğunlukla laboratuvar ölçeğinde yürütülmektedir ve umut vaat etmektedir. Bu nedenle, kullanılan katalizörden kritik metallerin kazanılması

na yönelik orta (pilot) ve büyük ölçekli süreç etkinliğini bulmak için proses modelleme yöntemlerine ihtiyaç duyulmaktadır.

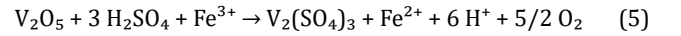
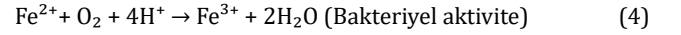
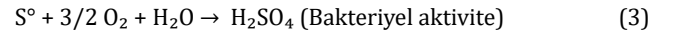
Bu çalışmada, pilot plan tasarımı ve ölçeklendirmeyi sağlayarak potansiyel endüstriyel uygulama için proses tasarımı ve tekno-ekonomik değerlendirme SuperPro Designer 9.0 Sürümü ile yapılmıştır. Entegre süreçlerde kullanılmak üzere her iki yöntemde de kesikli tesis işletme (batch design) modu seçilerek programa uygulanmıştır. Tesiste kullanılan kimyasallar, gerçekleşen tepkimeler programa girilmiş, tesis giriş ve çıkış bağlantıları yapılmış ve akım şemaları oluşturulmuştur.

KVK numunesinden vanadyumun kazanımı amacıyla liç, biyoliç, çöktürme ve kalsinasyon aşamalarında gerçekleşen kimyasal tepkimeler aşağıda sunulmuştur.

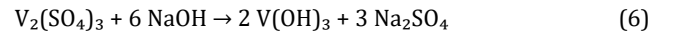
Liç;



Biyoliç;



Çöktürme;



Kalsinasyon;

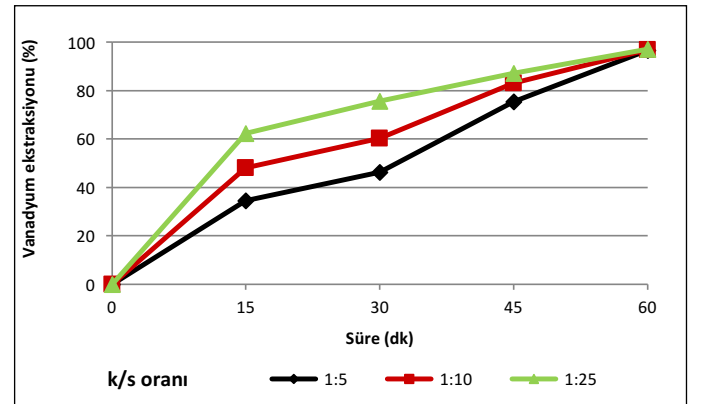


KVK numunesine uygulanan liç işleminde, numunenin ihtiva ettiği vanadyum kimyasal aktivite ile biyoliç işleminde ise bakteriyel aktivite ile çözeltiliye geçmiştir. Liç, biyoliç ve çöktürme tepkimelerinin kütle denklemleri, ayrıca liç, biyoliç, çöktürme ve kalsinasyon aşamalarındaki ortam sıcaklığı, reaktör hacmi, karıştırma hızı ve bekleme süresi gibi parametreler her proses için sistem verisi olarak girilmiştir. Programdan çıktı olarak alınan veriler bulgular kısmında verilmiştir.

## 2. Bulgular

### 2.1. Kimyasal liç

1 M sülfürik asit ve %1 h/h hidrojen peroksit kullanılarak vanadyum ekstraksiyonunun sonuçları Şekil 1'de sunulmuştur. Ekstraksiyon sonuçlarının analizinden elde edilen genel bulgular, k/s oranı değişkeninin, KVK'dan vanadyum kazanımı üzerinde liç yönteminin başında çok küçük bir etkiye sahip olduğudur.

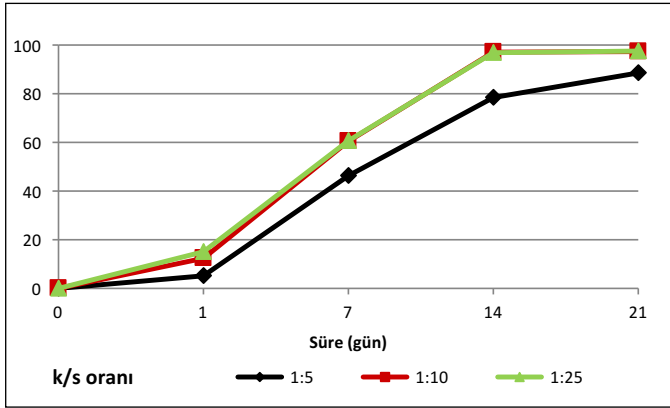


Şekil 1. Kimyasal liçte katı/sıvı oranının vanadyum ekstraksiyonu üzerine süreye bağlı etkisi

Uygulanan 1:5, 1:10 ve 1:25 k/s oranı için, V ekstraksiyonu ilk 15 dakikada sırası ile %34,5, %48,2 ve %62,4 seviyesine ulaşmıştır. V ekstraksiyon süresinin 60 dk'ya kadar uzatılması, %96,8 V verimi ile daha yüksek k/s oranı (1:5) kullanımının tercih edilebileceğini gösteren bulgular elde edilmesini sağlamıştır. Ekonomik olarak uygun ekstraksiyon işleminin muhtemelen yüksek k/s oranı kullanımını gerektirdiği ve aynı zamanda numunenin kg'ı başına tüketilen kimyasal miktarını azalttığı bilindiğinden (Niu vd., 2014) 1:5 k/s oranı optimum parametre olarak seçilmiştir.

## 2.2. Biyoliç

İkinci deney grubu olan karışık mezofilik bakteri kültürleri ile biyoliç yönteminde, sadece hamur yoğunluğunun değil, aynı zamanda biyoliç süresinin de vanadyum ekstraksiyonunda rol oynadığını ortaya çıkarmıştır (Şekil 2). 1:10 ve 1:25 k/s oranı için V ekstraksiyon verimi 7. günde %60 iken 14. günde %97'ye çıkmıştır. Deney 14. günden 21. güne ilerledikçe, V ekstraksiyonunda herhangi bir gelişme gözlenmemiştir (%97,5). En yüksek k/s oranında (1:5) 14. günde %78 olan V ekstraksiyon verimi 21. günde %86'ya çıkmıştır.



Şekil 2. Biyoliçte katı/sıvı oranının vanadyum ekstraksiyonu üzerine süreye bağlı etkisi

En yüksek k/s oranında (1:5), V ekstraksiyon veriminin diğer k/s oranlarına göre düşük olması ortamdaki bakteri konsantrasyonunun yeterli olmaması ile ilişkilendirilebilir. 1:10 ve 1:25 k/s oranı için birbirine yakın V ekstraksiyon verimi gözlemlendiğinden daha yüksek k/s oranı olan 1:10 optimum değer seçilmiştir. Bu değerde 14. ve 21. gün verilerinde büyük bir artış gözlenmediğinden 14 gün biyoliç süresi olarak kaydedilmiş ve teknik parametre olarak değerlendirilmiştir.

## 2.3. Çözelti saflaştırma

Yüklü liç çözeltisinin içerdiği %22,3 Fe ve yüklü biyoliç çözeltisinin içerdiği %24,5 Fe'in pH 3,0'da Fe(OH)<sub>2</sub> formunda çöktüğü belirlenmiştir. Oluşan çökeltinin vanadyum çöktürme verimi ve saflığını azaltacağı için ön filtrasyon işlemi uygulanmıştır. İşlemin son ürünü olarak vanadyumun saf formunu elde etmek için 10 M NaOH ile pH 5'te çökeltme ile çözelti saflaştırma yöntemlerinin uygulanması, biyohidrometalurjik sürece ek hidrometalurjik işlemlere olan ihtiyacı ortaya koymaktadır. Çöktürme verimleri Denklem 8'e göre hesaplanmış olup vanadyum çöktürme verimi %99 olarak belirlenmiştir.

$$Verim (\%) = \frac{[c_1 \times V_1] - [c_2 \times V_2]}{c_1 \times V_1} \times 100 \quad (8)$$

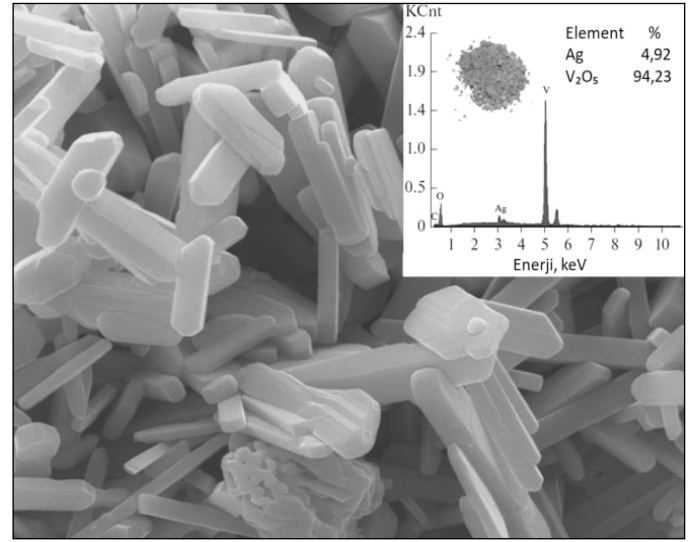
$c_1$ : Liç/biyoliç testleri sonrası yüklü çözeltinin vanadyum içeriği (mg/L),

$c_2$ : Çöktürme testi sonrası sıvı numunenin vanadyum içeriği (mg/L),

$V_1$ : Çöktürme testi öncesi sıvı numunenin hacmi (L),

$V_2$ : Çöktürme testi sonrası sıvı numunenin hacmi (L)

Filtrasyon ile elde edilen pulp 500°C'de kalsine edilerek V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> tozu elde edilmiştir. SEM-EDS (Şekil 3) çubuk şeklindeki vanadyum pentaoksit ürününün >%99,0 saflıkla elde edildiğini göstermektedir.



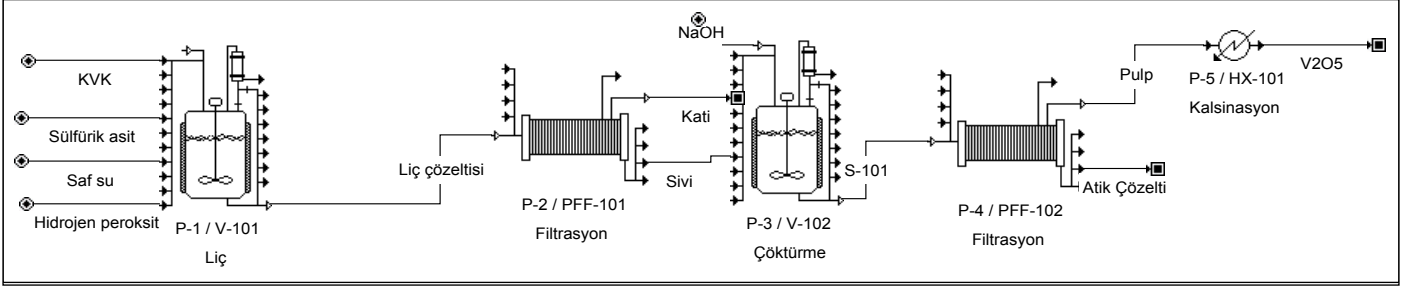
Şekil 3. Vanadyum pentaoksit ürününün Ag kaplaması ile SEM görüntüsü ve EDS analizi

## 2.4. Tekno-ekonomik analiz

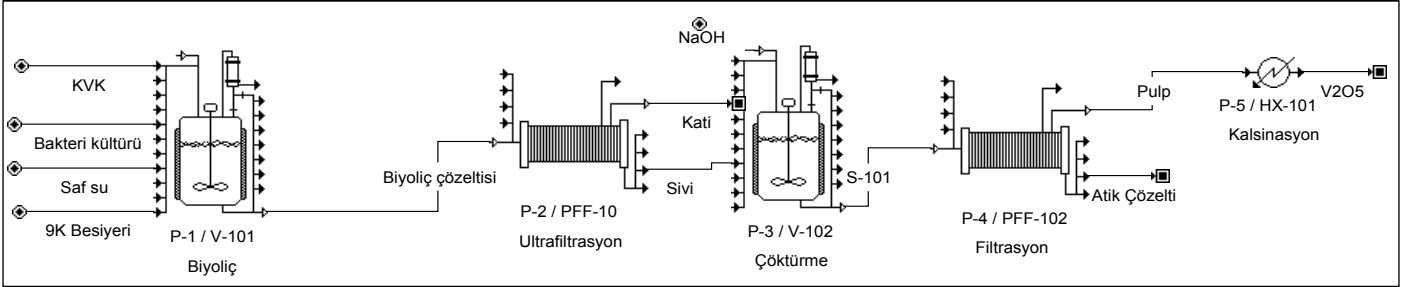
Ölçek büyütme ile pilot ölçekli uygulamalar için SuperPro Designer 9.0 Sürümü ile tasarlanan hidrometalurjik ve biyohidrometalurjik akım şemaları Şekil 4 ve 5'te sunulmuştur.

Yeni bir tesis tasarımı için sermaye yatırımı üç ana kalemi içerir: (1) doğrudan sabit sermaye (DSS), (2) işletme maliyeti (İM) ve (3) başlangıç maliyeti (BM). Ön tasarım amaçları için, DSS'nin çeşitli kalemleri, birkaç çarpan kullanılarak toplam ekipman satın alma maliyetine dayalı olarak tahmin edilir. Bir tesis için gereken İM miktarı genellikle DSS'nin %5-20'sidir. İM, bu yatırımları geçici giderler ve sarf malzemeler olarak hesaplar. Ayrıca bir tesis için BM önemli bir sermaye yatırımı temsil edebilir. DSS'nin %5-10'luk bir değeri oldukça yaygındır (Petrides, 2000).

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ürünün satış değerleri baz alınarak hesaplanan veriler ve ekonomik süreç analizi özet çizelgesi hem hidrometalurjik hem de biyohidrometalurjik süreçler için elde edilmiş ve Çizelge 1'de sunulmuştur. Ekonomik analizde, proje inşasına 2022 yılında başlandığı ve inşaatın 12 ay sürdüğü düşünülmüştür. Proje ömrü 10 yıl alınmıştır. Enflasyon oranı ise %10 olarak seçilmiştir. Çizelge'de İM ve BM'nin DSS'nin %5 alt sınırlarına yakın olduğu ve bunun da Toplam Yatırım (TY)'ı düşürdüğü görülmektedir.



Şekil 4. Vanadyumun kullanılmış vanadyum katalizöründen geri kazanılması için hidrometalurjik akım şeması



Şekil 5. Vanadyumun kullanılmış vanadyum katalizöründen geri kazanılması için biyohidrometalurjik akım şeması

#### Çizelge 1. KVK numunesi vanadyum ürünü ekonomik süreç analizi

Toplam yatırım (bin dolar)	Hidrometalurjik proses	Biyohidrometalurjik proses
Doğrudan Sabit Sermaye	2180	1970
İşletme Sermayesi	145	145
Başlangıç maliyeti	130	135
Toplam yatırım	2455	2250
Yıllık işletme maliyetleri (bin dolar/yıl)	Hidrometalurjik proses	Biyohidrometalurjik proses
Sabit	820	630
Değişken	555	505
Yıpranma	253	228
Toplam yıllık işletme maliyeti	1628	1363
Proje göstergeleri	Hidrometalurjik proses	Biyohidrometalurjik proses
Proje ömrü	10 yıl	10 yıl
Toplam gelirler (bin dolar/yıl)	2732	850
Yatırım geri ödeme yüzdesi	80,3	89,32
Geri ödeme zamanı	1,2 yıl	3,8

Kullanılmış vanadyum katalizörler için geliştirilen deneylerde laboratuvar protokolünü birebir izleyerek, teknik ve ekonomik analiz amacı doğrultusunda liç/biyoliç ve onu takip eden vanadyum çöktürme, kalsinasyon prosesleri modellenmiştir. İşlevsel üniteler için vanadyumun kazanım maliyeti 5,28 USD/ton olarak belirlenmiştir.

Avrupa'da  $V_2O_5$  fiyatları Kasım 2019'da 4,73 USD/ton iken Şubat 2020'nin sonu itibarıyla yaklaşık %40 artarak 6,75 USD/ton'a yükselmiştir. Fiyatlar 8 Haziran 2022 itibarıyla 9,9 USD/ton'a ulaşmıştır (<https://www.vanadiumprice.com/>). Bu artışın sebebinin kritik metaller için artan belirsizlikler ve esas olarak COVID-19 pandemisinin gelişen zorluklarıyla bağlantılı potansiyel aksaklıkların bir sonucu olduğu düşünülmektedir. Tekno-ekonomik analiz sonucuna göre sadece vanadyum geri kazanılan tesiste, geri kazanım prosesinin ana kaynaktan üretime göre daha kazançlı olduğu saptanmıştır.

Simülasyon ile tasarlanan hidrometalurjik yöntem uygulanan tesislerin 1,2 yılda, biyohidrometalurjik yöntem uygulanan tesislerin 3,8 yılda yatırım maliyetini karşılayacağı belirlenmiştir. Tesise yatırılan her 100 USD için yılda hidrometalurjik yöntem ile 80,3 USD, biyohidrometalurjik yöntem ile 89,32 USD kazanabilmenin mümkün olduğu görülmektedir.

#### Sonuçlar

Bu çalışmada, sülfürik asit tesisinde atığa ayrılan kullanılmış vanadyum katalizörlerden (KVK) kimyasal ( $1\text{ M H}_2\text{SO}_4$  ve  $\%1\text{ H}_2\text{O}_2$ ) ve biyolojik (*Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans* ve *Leptospirillum ferrooxidans* içeren karışık mezofilik bakteri kültürü) liç ile vanadyum ekstaksiyonunun fizibilitesi değerlendirilmiştir. Biyo-hidrometalurjik çalışmaya dayanarak; (1) incelenen katalizörler esas olarak silisyum oksit ( $\text{SiO}_2$ ) ile va-

nadyum pentoksit ( $V_2O_5$ ) başta olmak üzere birkaç inorganik fazı da içermekte, (2) 1 M sülfürik asit, %1 h/h hidrojen peroksit ve 1:5 k/s oranı kullanılarak gerçekleştirilen hidrometalurjik yöntem ile 60 dakika içinde KVK'dan vanadyumun %96,8 kadarının geri kazanımı sağlanmış, (3) biyohidrometalurjik süreç hidrometalurjik yöntemle kıyasla daha uzun sürse de, 1:10 k/s oranı ile 14 gün içinde KVK'dan tatmin edici derecede yüksek (%97,1) vanadyum ekstraksiyon verimi elde edilmiştir.

Tekno-ekonomik analize dayanarak, inorganik asit liçi ve karışık mezofilik bakteri kültürü ile biyoliçin, asit rafinerisinde kullanılmış vanadyum katalizörlerin geri dönüşümü için çevre dostu hidrometalurjik veya biyohidrometalurjik yöntemlerin geliştirilmesinde anahtar bir rol oynayabileceği sonucuna varılabilir. Ayrıca, inorganik asitler ve bakterilerin liç ajanları olarak kullanımıyla ilişkili temel tekno-ekonomik zorlukların (verimlilik, işlem ekonomisi ve güvenlik gibi) belirlenmesi, geleceğe yönelik perspektiflerin detaylandırılmasını sağlayabilir.

## Teşekkür

Kullanılmış vanadyum katalizör numunesinin temininde yardımları ve destekleri için Eti Maden İşletmeleri Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları İşletme Müdürlüğü (Balıkesir) yetkililerine ve çalışmaya olan katkılarından dolayı Mineral-Metal Kazanım ve Geri Dönüşüm Araştırma Grubu (Isparta)'na teşekkür ederim.

## Kaynaklar

Avrupa Komisyonu. 2020. Study on the EU's list of Critical Raw Materials. [https://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/specific-interest/critical\\_en](https://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/specific-interest/critical_en) [Erişim tarihi: 14 Mayıs 2021].

Cao, Y., Yuan, H., Du, H., Dreisinger, D., Li, M. 2021. A clean and efficient approach for recovery of vanadium and tungsten from spent SCR catalyst. *Minerals Engineering*. 165, 106857. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.106857>.

Ding, Y., Zhang, S., Liu, B., Zheng, H., Chang, C., Ekberg, C. 2019. Recovery of precious metals from electronic waste and spent catalysts: a review. *Resour Conserv Recycl*. 141, 284–298. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.10.041>.

EPA 3050B. 1996. Acid digestion of sediments, sludges, and soils. <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-06/documents/epa-3050b.pdf>. [Erişim tarihi: 10 Mart 2019].

Erüst, C., Akcil, A., Bedelova, Z., Anarbekov, K., Baikonurova, A., Tuncuk, A. 2016. Recovery of vanadium from spent catalysts of sulfuric acid plant by using inorganic and organic acids: laboratory and semi-pilot tests. *Waste Manag*. 49, 455–461. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.12.002>.

Guerrero-Pérez, M.O. 2017. Supported, bulk and bulk-supported vanadium oxide catalysts: a short review with an historical perspective. *Catal Today*. 285, 226–33. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.01.037>.

Ho, E.M., Kyle, J., Lallence, S., Muir, D.M. 1994. Recovery of vanadium from spent catalyst and alumina residues. *IMM Hydrometallurgy*. Chapman & Hall, London, pp. 1105–1121.

<https://www.vanadiumprice.com/>. [Erişim tarihi: 26 Aralık 2021].

Le, M.N., Lee, M.S. 2020. A review on hydrometallurgical processes for the recovery of valuable metals from spent catalysts and life cycle analysis perspective. *Miner Process Extr Metall Rev*. <https://doi.org/10.1080/08827508.2020.1726914>.

Liu, L., Wang, L., Su, S., Yang, T., Dai, Z., Qing, M., Xu, K., Hu, S., Wang, Y., Xiang, J. 2019. Leaching behavior of vanadium from spent SCR catalyst and

its immobilization in cement-based solidification/stabilization with sulfurizing agent. *Fuel* 243, 406–412. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.01.160>.

Mikoda, B., Potysz, A., Gruszecka-Kosowska, A., Kmiecik, E., Tomczyk, A. 2020a. Spent sulfuric acid plant catalyst: valuable resource of vanadium or risky residue? Process comparison for environmental implications. *Environmental Science and Pollution Research*. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-11349-z>.

Mikoda, B., Potysz, A., Kucha, H., Kmiecik, E. 2020b. Vanadium removal from spent sulfuric acid plant catalyst using citric acid and *Acidithiobacillus thiooxidans*. *Archives of Civil and Mechanical Engineering*. 20(4), 132. <https://doi.org/10.1007/s43452-020-00136-9>.

Muddanna, M.H., Baral, S.S. 2019. Leaching of nickel and vanadium from the spent fluid catalytic cracking catalyst by reconnoitering the potential of *Aspergillus niger* associating with chemical leaching. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 7(2), 103025. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103025>.

Nikiforova, A., Kozhura, O., Pasenko, O. 2016. Leaching of vanadium by sulfur dioxide from spent catalysts for sulfuric acid production. *Hydrometallurgy*. 164, 31–7. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.05.004>.

Niu, Z., Zou, Y., Xin, B., Chen, S., Liu, C., Li, Y. 2014. Process controls for improving bioleaching performance of both Li and Co from spent lithium ion batteries at high pulp density and its thermodynamics and kinetics exploration. *Chemosphere*. 109, 92–8. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.02.059>.

Ognyanova, A., Ozturk, A.T., Michelis, I. De, Ferella, F., Taglieri, G., Akcil, A., Vegliò, F. 2009. Metal extraction from spent sulfuric acid catalyst through alkaline and acidic leaching. *Hydrometallurgy*. 100, 20–28. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.09.009>.

Pathak, A., Vinoba, M., Kothari, R. 2020. Emerging role of organic acids in leaching of valuable metals from refinery-spent hydroprocessing catalysts, and potential techno-economic challenges: a review. *Crit Rev Environ Sci Technol*. 51 (1), 1-43. <https://doi.org/10.1080/10643389.2019.1709399>.

Peng, H. 2019. A literature review on leaching and recovery of vanadium. *J. Environ. Chem. Eng*. 7, 103313. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103313>.

Petrides, D. 2000. Bioprocess design and economics. <https://whvvtg.home.xs4all.nl/DrugDesign/BioprocessDesign.pdf>. [Erişim tarihi: 22 Temmuz 2020].

Romanovskaia, E., Romanovski, V., Kwapinski, V., Kurilo, I. 2021. Selective recovery of vanadium pentoxide from spent catalysts of sulfuric acid production: Sustainable approach. *Hydrometallurgy*. 200, 105568. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105568>.

Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 1994. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th edition, A25, 644–647.

USEPA (United States Environmental Protection Agency) 2003. Hazardous Waste Management System, Vol. 68. Federal Register.

Wiecka, Z., Rzelewska-Pielut, M., Cierpiszewski, R., Staszak, K., Regel-Rossocka, M. 2020. Hydrometallurgical recovery of cobalt(II) from spent industrial catalysts. *Catalysts*. 10 (1), 61. <https://doi.org/10.3390/catal10010061>.

Vegliò, F., Ferella, F., De Michelis, I., Furlani, G., Navarra, M., Pagnanelli, F., Toro, L., Beolchini, F. 2006. Recovery of zinc and manganese from spent batteries. In: Conference ECOMONDO, 8–11 November, 2006.

Zeng, L., Cheng, C.Y. 2009. A literature review of the recovery of molybdenum and vanadium from spent hydrodesulphurization catalysts. Part I: metallurgical processes. *Hydrometallurgy*. 98, 1–9. DOI: 10.1016/j.hydromet.2009.03.010.