GAZİ ÜNİVERSİTESİ
Gazi
1926

LATERİTİK CEVHERLERDE ATMOSFERİK LİÇ VERİMİNİ ARTIRMAYA YÖNELİK YÖNTEM GELİŞTİRİLMESİ

Nuray DEMİREL

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

EYLÜL 2020

Nuray DEMİREL tarafından hazırlanan "LATERİTİK CEVHERLERDE ATMOSFERİK LİÇ VERİMİNİ ARTIRMAYA YÖNELİK YÖNTEM GELİŞTİRİLMESİ" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Özkan Murat DOĞAN

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi ……..……..

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

Başkan: Doç. Dr. Suna ERTUNÇ

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Ankara Üniversitesi ...……

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

Üye: Dr. Öğr. Gör. Duygu UYSAL ZIRAMAN

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi ...……

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

Tez Savunma Tarihi: 07/09/2020

Jüri tarafından kabul edilen bu çalışmanın Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum

...……

Prof. Dr. Cevriye GENCER

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

.

Nuray DEMİREL

07/09/2020

LATERİTİK CEVHERLERDE ATMOSFERİK LİÇ VERİMİNİ ARTIRMAYA YÖNELİK YÖNTEM GELİŞTİRİLMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Nuray DEMİREL

GAZİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Eylül 2020

ÖZET

Son zamanlarda sülfürlü yataklardaki rezervlerin azalmış olması dolayısıyla nikelin lateritik yataklardan kazanım yöntemlerinin teknolojik ve ekonomik olarak geliştirilmesi ile ilgili çalışmalara yönelimi artırmıştır. Ülkemizde ise tek hidrometalürjik nikel işletmeciliği Manisa'nın Gördes ilçesinde bulunan lateritik cevherlerden gerçekleştirilmektedir. Bu tez kapsamında %70 limonit - %30 nontronit karışımı Gördes lateriti üzerinde klasik atmosferik liç ve kavurma liçi yöntemlerinin etkileri incelenmiş, mevcut yüksek basınçlı liç ile karşılaştırılmıştır. Liç yöntemleri incelenirken cevherin tane boyutu, kavrulma süresi, cevher/asit oranı, katı-sıvı oranı ve liç süresi parametreleri dikkate alınmıştır. Sıcaklık 90°C olarak sabit tutulmuştur. Klasik liç yönteminde 50 mikrometre boyutundaki cevherin 1/1 cevher/asit oranında, % 15 katı içerecek şekilde iki saat sülfürik asit ile liç edilmesi sonucu % 65 Ni, % 62 Co ve % 31 Fe verimleri elde edilmiştir. Kavurma liçi yönteminde ise 50 mikrometre cevher 10 dakika boyunca konsantre sülfürik asit ile kavrulduktan sonra katı oranı % 15 olacak şekilde su ilavesi ile 1/1 cevher/asit oranında 30 dakika liç edildiğinde % 92 Ni, % 86 Co ve % 64 Fe verimleri elde edilmiştir. Kavurma liçi ile mevcut tesiste 45 bar basınç ve yaklaşık 250 °C sıcaklıkta elde edilen % 85 Ni, % 84 Co ve % 14 Fe verimlerinin dahi üzerinde değerler elde edilebilmiştir. Bu durum mevcut prosese kıyasla yüksek basınç ve sıcaklık etkisini ortadan kaldırarak hem işletim kolaylığı sağlayan hem de kısa sürede benzer verimlerin elde edilebildiği alternatif bir yöntem olarak görülmüştür. Düşük yatırım, kurulum kolaylığı ve düşük işletme maliyeti gerektirecek bu yöntem ile düşük tenördeki cevherlerin ekonomik olarak işlenebileceği düşünülmüştür.

Bilim Kodu	:	91202
Anahtar Kelimeler	:	Lateritik cevher, nikel, kobalt, atmosferik liç
Sayfa Adedi	:	84
Danışman	:	Prof. Dr. Özkan Murat DOĞAN

DEVELOPMENT OF ATMOSPHERIC LEACHING METHODS TO INCREASE LEACHING YIELD IN LATERITIC ORES

(M. Sc. Thesis)

Nuray DEMİREL

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

September 2020

ABSTRACT

Because of the recent decrease in sulphide ores has increased the trend towards studies on the technological and economical development of the recovery methods of nickel from lateritic ores. In our country, only hydrometallurgical nickel production is carried out from lateritic ores located in Gördes district of Manisa. In this thesis, the effects of classical atmospheric leaching and roasting leaching methods on 70% limonite - 30% nontronite blend Gördes laterite were examined and compared with the existing high pressure leaching. Ore size, roasting time, ore/acid ratio, solid/liquid ratio and leaching time parameters were taken into consideration. The temperature was kept constant at 90°C. With classical leaching method, 65% Ni, 62% Co and 31% Fe yields were obtained by leaching 50 micrometerers ore with 1/1 ore/acid ratio, containing 15% solid, for 2 hours with sulfuric acid. With roasting method, after 50 micrometres ore was roasted with concentrated sulfuric acid for 10 minutes, the yield of 92% Ni, 86% Co and 64% Fe were obtained by leaching for 30 minutes in 1/1 ore/acid ratio with the addition of water containing 15% solid. It was possible to achieve values above 85% Ni, 84% Co and 14% Fe, which were obtained at 45 bar and 250°C in the existing facility. This situation has been seen as an alternative method eliminating the effect of high pressure and temperature, providing operation simplicity and similar yields can be obtained at short time. With less investment, ease of installation and low operating costs, it is thought that low grade ore can be processed economically.

Science Code : 91202
Key Words : lateritic ore, nickel, cobalt, atmospheric leach.
Page Number : 84
Supervisor : Prof. Dr. Özkan Murat DOĞAN

TEŞEKKÜR

Bu tez kapsamındaki deneysel çalışmalar okulumuz laboratuvarlarında ve Meta Nikel Kobalt A.Ş. Ar-Ge Merkezi laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Başta Meta Nikel Kobalt A.Ş. olmak üzere, fikir ve görüşleri, çalışma gayretleri ile meslek hayatımda öncü olan, beraber bir çok projede yer almış olduğumuz Zorlu Holding Maden Sektör Başkanı Dr. Orhan YILMAZ'a; Meta Nikel Kobalt A.Ş. Ar-Ge Müdürlüğü ve Analiz Laboratuvarı Müdürlüğü çalışma arkadaşlarıma; fikir ve görüşleri ile tezin olgunlaşmasının yanı sıra manevi desteğini de esirgemeyen, okulumuz değerli öğretim üyelerinden danışmanım Prof. Dr. Özkan Murat DOĞAN'a ve Orta Doğu Teknik Üniversitesi Metalürji Malzeme Bölümü değerli emekli öğretim üyesi Prof. Dr. Yavuz Ali TOPKAYA'ya en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu uzun yüksek lisans yolculuğumda motivasyonumu kaybetmeme izin vermeyen ve daima destekleyen biricik kızım Hilal Seda DEMİREL'e, canım kızım Nur Tuba DEMİREL'e, sevgili eşim Ergin Uğur DEMİREL'e, 33 yıldır azimle bugünü bekleyen sevgili anneme ve bugünü göremeyen rahmetli babama sonsuz saygı ve sevgilerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET....iv

ABSTRACT.... v

TEŞEKKÜR....vi

İÇİNDEKİLER.... vii

ŞEKİLLERİN LİSTESİ.... x

RESİMLERİN LİSTESİ.... xii

SİMGELER VE KISALTMALAR....xiii

1. GİRİŞ....1

2. LATERİTİK NİKEL VE KOBALT CEVHERLERİ....3

2.1. Dünyada Lateritik Nikel ve Kobalt Cevherleri....4

2.2. Türkiye'de Lateritik Nikel ve Kobalt Cevherleri....11

2.3. Nikelin Genel Özellikleri ve Kullanım Alanları....12

2.4. Kobaltın Genel Özellikleri ve Kullanım Alanları....13

3. LATERİTİK NİKEL CEVHERLERİNİN İŞLEME YÖNTEMLERİ....17

3.1. Pirometalürjik Yöntemler....17

3.2. Hidrometalürjik Yöntemler....18

3.2.1. Basınçlı liç....19

3.2.2. Atmosferik liç....20

3.3. Piro-Hidrometalürjik Yöntemler....24

3.4. Biyolojik Yöntemler....25

4. LİÇ ÇÖZELTİLERİNDEN METALLERİN KAZANIMI VE SAFLAŞTIRMA YÖNTEMİ....27

4.1. Kristalizasyon ve Çöktürme Yöntemi....27

4.2. Elektroliz Yöntemi....28

4.3. Solvent Ekstraksiyonu Yöntemi....28

Sayfa

4.4. İyon Değişimi Yöntemi 29
5. KAYNAK ARAŞTIRMASI DEĞERLENDİRMESİ 33
5.1. Meta Nikel Kobalt A.Ş. Hakkında Bilgiler 41
6. KULLANILAN YÖNTEM VE MALZEMELER 45
6.1. Tez Çalışmasının Yöntemi 45
6.2. Kullanılan Kimyasallar 46
6.3. Analizlerde Kullanılan Cihaz ve Malzemeler 49
6.4. Analiz Yöntemleri 51
7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR 53
7.1. Kullanılan Cevherin Tane Boyutu 55
7.2. Cevher ile Asitin Kavrulma Süresi 56
7.3. Liç Süresi 57
7.4. Cevher/Asit Kütlesel Oranı 57
7.5. Katı/Sıvı Oranı 57
8. BULGULAR VE TARTIŞMA 59
8.1. Kullanılan Cevherin Tane Boyutunun Etkisi 59
8.2. Cevher ile Asitin Kavrulma Süresinin Etkisi 60
8.3. Liç Süresinin Etkisi 64
8.4. Cevher/Asit Kütlesel Oranının Etkisi 67
8.5. Liç Süresinin Etkisi 69
9. SONUÇ VE ÖNERİLER 73
KAYNAKLAR 77
ÖZGEÇMİŞ 83

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 2.1. Dünyadaki nikel rezervinin metal bazında ülkelere göre dağılımı.....5

Çizelge 2.2. Dünyadaki kobalt rezervinin metal bazında ülkelere göre dağılımı.....8

Çizelge 2.3. Başlıca nikel mineralleri.....13

Çizelge 2.4. Başlıca kobalt mineralleri.....14

Çizelge 3.1. Dünyadaki nikel ferronikel ve nikel matı üreticileri.....18

Çizelge 5.1. Atmosferik liç yöntemi avantaj ve dezavantajarı.....34

Çizelge 6.1. Limonit-nontronit karışımına ait elementel analiz sonuçları.....48

Çizelge 7.1. Parametreler tablosu.....53

Çizelge 8.1. Farklı tane boyutlarına göre metallerin sıvıya geçme verimleri (Cevher/Asit 1/1, 2 saat, %10 katı, 90°C).....59

Çizelge 8.2. Farklı kavurma sürelerine göre metallerin sıvıya geçme verimleri.....61

Çizelge 8.3. Farklı katı/sıvı oranlarına göre sıvıya geçme verimleri.....65

Çizelge 8.4. Farklı cevher/asit kütlesel oranlarına göre sıvıya geçme verimleri (-50 µm, 2 saat,%15 katı, 90 °C).....67

Çizelge 8.5. Farklı liç sürelerine göre liç verimleri.....70

Çizelge 9.1. Liç verimleri karşılaştırma tablosu.....73

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil **Sayfa**

Şekil 2.1. Lateritik cevher sınıflar.....3

Şekil 2.2. Nikel fiyat tarihçesi.....10

Şekil 2.3. Kobalt fiyat tarihçesi.....11

Şekil 3.1. Basınçlı liç yöntemi.....20

Şekil 3.2. Çeşitli Yığın Liçi Yöntemleri (a) tepe yamacında yığın liçi (b) çukurda yığın liçi (c) düz zeminde yığın liçi.....22

Şekil 3.3. Kolon liçi yöntemi.....23

Şekil 3.4. Yerinde liç yöntemi.....23

Şekil 3.5. Karıştırmalı tank prosesi a) mekanik karıştırmalı b) pnömatik karıştırmalı.....24

Şekil 5.1. Atmosferik basınçta limonitik lateritin farklı minerallerinin HCl ile liç davranışları (katı sıvı oranı:4, liç sıcaklığı 100 °C, liç süresi 4 saat).....35

Şekil 5.2. Proses temel akım şeması.....41

Şekil 5.3. Hidroksit çökme diyagramı.....42

Şekil 6.1. Çalışma blok akım şeması.....45

Şekil 6.2. Limonit-nontronit karışımı cevhere ait XRD grafiği.....46

Şekil 6.3. Cevherin QemScan analizleri a) limonit cevheri b) nontronit cevheri.....47

Şekil 7.1. Deneysel çalışmaların akışı-klasik atmosferik liç.....54

Şekil 7.2. Deneysel çalışmaların akışı-kavurma liçi.....54

Şekil 7.3. Cevher tane boyutu analizi a) -300 µm b) -106 µm c) -50 µm d) -20 µm.....56

Şekil 8.1. Nikel-kobalt-demir bakımından farklı tane boyutlarında liç verimleri, klasik atmosferik liç.....60

Şekil 8.2. Nikel-kobalt-demir bakımından farklı kavurma sürelerinde liç verimleri, kavurma liçi.....62

Şekil 8.3. Kavurma işlemi sonrası cevherin XRD analizi.....64

Şekil 8.4. Kavurma işlemi sonrası liç edilen cevherin XRD analizi.....64

Şekil **Sayfa**

Şekil 8.5. Nikel-kobalt-demir bakımından farklı sürelerde sıvıya geçme verimleri, klasik atmosferik liç.....66

Şekil 8.6. Nikel-kobalt-demir bakimindan farklı sürelerde sıvıya geçme verimleri, kavurma liçi.....66

Şekil 8.7. Nikel-kobalt-demir bakımından farklı cevher/asit oranlarında sıvıya geçme verimleri, klasik atmosferik liç.....68

Şekil 8.8. Nikel-kobalt-demir bakımından farklı cevher/asit oranlarında sıvıya geçme verimleri, kavurma liçi.....69

Şekil 8.9. Nikel-kobalt-demir bakımından farklı liç sürelerinde sıvıya geçme verimleri, klasik atmosferik liç.....70

Şekil 8.10. Nikel-kobalt-demir bakımından farklı liç sürelerinde sıvıya geçme verimleri, kavurma liçi.....71

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim **Sayfa**

Resim 8.1. Kavurma liçi aşamaları.....63

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	**Açıklamalar**
cm^3	Santimetreküp
g	Gram
GJ	Gigajoule
kg	Kilogram
L	Litre
m	Metre
m^3	Metreküp
T	Sıcaklık
^oC	Derece santigrat
%	Yüzde
µm	Mikrometre(mikron)

Kısaltmalar	**Açıklamalar**
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
Fe_2O_3	Hematit
FeOOH	Götit
H_2SO_4	Sülfürik asit
ICP-MS	Endüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi
ICP-OES	İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi
MHP	Mixed Hydroxide Precipitate (Karışık Hidroksit Çökeleği)
ppm	Part per million (milyonda bir)
XRD	X-Ray Difraktometresi

1. GİRİŞ

Dünyadaki nikel kaynaklarının %60'ını lateritik, %40'ını sülfürlü cevherler oluşturmaktadır. Buna karşılık, nikel üretiminin %58'i sülfürlü, %42'si ise lateritik cevherlerden yapılmaktadır. Bunun başlıca sebebi sülfürlü nikel cevherleri için madencilik ve işletme faaliyetlerinin görece daha kolay ve az maliyetli olmasıdır. Ancak sülfürlü yataklardaki rezerv miktarının giderek azalması sebebiyle lateritik cevherlerden nikel eldesine yönelik faaliyetler önem kazanmış, bu konudaki çalışmalara yoğunluk verilmeye başlanmıştır [1]. Lateritik cevherlerden nikelin kazanımı endüstride magnezyum içeriği ve nikel/demir oranına bağlı olarak, hidrometalurjik, pirometalurjik ve hidrometalurjik - pirometalurjik yöntemlerin birlikte uygulanması olmak üzere üç farklı yöntem ile gerçekleştirilmektedir.

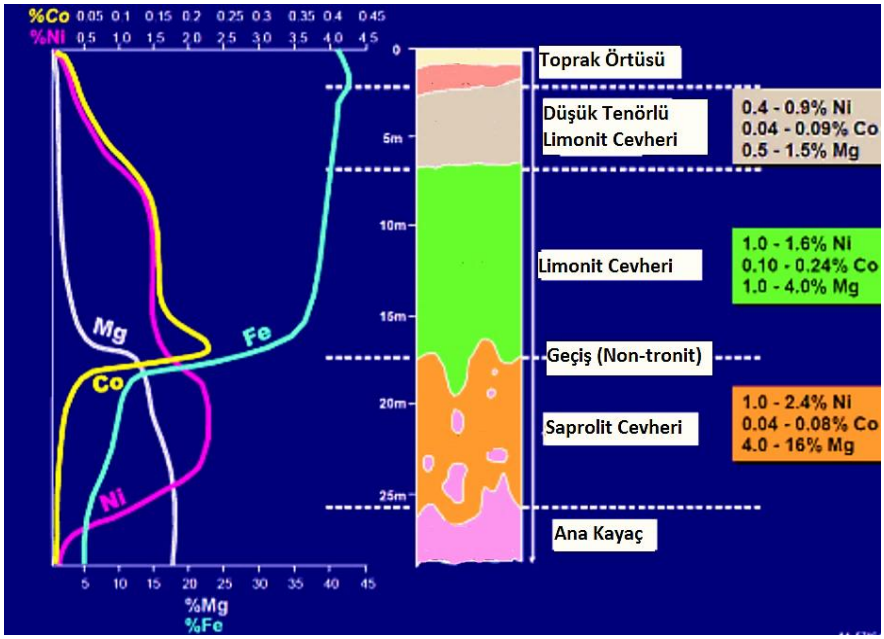
Ülkemizde ise tek hidrometalürjik nikel işletmeciliği Manisa' nın Gördes ilçesinde bulunan yüksek basınçlı asit liçi prosesi ile gerçekleştirilmektedir. Liç işlemi kırma, eleme ve öğütme işlemlerinden geçen cevherin %38 katı ihtiva eden çamur haline getirildikten sonra otoklavda yaklaşık 45 bar basınç ve 250 ℃ sıcaklıkta 1 saat boyunca konsantre sülfürik asit ile muamelesiyle gerçekleşmektedir. Otoklav çıkışındaki metal yüklü çözetli kademeli olarak pH' a dayalı çöktürme işlemlerine tabi tutularak demir, alüminyum, krom gibi safsızlıkların uzalaştırılması sonrasında karışık hidroksit çökeleği (MHP) elde edilmektedir. Bu konsantre ürün %37-40 nikel, %1,5-2 kobalt ihtiva etmekte olup paslanmaz çelik, batarya, elektrokaplama gibi sektörlerde kullanılmak üzere tamamen yurtdışına ihraç edilmektedir.

Bu tez çalışmasında mevcut sisteme alternatif olarak Gördes ve Eskişehir lateritlerinin atmosferik şartlarda asit ile kavurma ve ardıdan su ile liç yöntemi kullanılarak otoklavda elde edilen verimlere yakın verimler elde etmesi amaçlanmıştır. Cevherin çamurlaştırılmadan önce direk olarak sülfürik asit ile muamelesi, bunun ardından su ilavesi ile atmosferik basınçta liç işlemi yapılarak liç verimleri kütlece farklı asit/cevher oranları ve işlem süreleri parametrelerine göre incelenmiştir. Bu çalışma yöntemi ile otoklavda yüksek basınç ve sıcaklıkta bir saatlik işlem süresinde elde edilen liç verimlerinin üzerine çıkılabilmiştir. Bu yöntemin mevcut prosese kıyasla yüksek basınç etkisini ortadan kaldırarak hem işletim kolaylığı sağlayan hem de kısa sürede benzer verimlerin elde edilebildiği alternatif bir yöntem olarak görülmüştür.

Böylece azalan sülfürlü cevher rezervleri dolayısıyla lateritik cevherlerden üretim yöntemlerinin önem kazanması dolayısıyla lateritik cevherlerin işlenmesi için geliştirilecek bir yöntem literatüre kazandırılmış olacaktır. Aynı zamanda Gördes'te bulunan ve dünyadaki sayılı yüksek basınçlı asit liçi teknolojisine sahip nikel-kobalt hidroksit konsantresi üretim tesisi için alternatif bir yöntem önerilmiş olacaktır. Yüksek basınçlı asit liçi ile kısa sürelerde yüksek verimler ile nikel ve kobalt kazanımı sağlanıyor olsa da mali açıdan getirdiği yük fazladır. Özellikle cevher karakteristiğinde meydana gelen dalgalanmalar tasarım kriterleri dışına çıktığında hem teknik hem de mali problemlere yol açmaktadır. Ancak atmosferik liç hem düşük kurulum ve işletme maliyetlerine sahip hem de yüksek basınçlı liç kadar karmaşık olmayan bir sistemdir. Bu sebeple özellikle de tenörü düşük lateritik cevherlerden atmosferik liç ile yüksek verimlerde nikel-kobalt kazanımı sağlayabilmek son derece önemlidir. Dolayısıyla bu çalışma ile hem akademik hem de endüstriyel açıdan önemli katkılar sağlanabileceği düşünülmektedir.

2. LATERİTİK NİKEL VE KOBALT CEVHERLERİ

Sıcaklığın yüksek, yağışın bol olduğu tropikal hava koşullarının hâkim olduğu bölgelerde kuvvetli kimyasal çözünme sonucu oluşmuş alüminyum, magnezyum, demir, nikel bakımından zengin oksitli yapılara lateritik cevherler denir. Bu cevherlerde genellikle demir oranı %25 ve üzeri, nikel %1-2 ve kobalt %0,1 civarındadır. Demir içeriğinin yüksek olması dolayısıyla rengi kırmızımsıdır [2]. Bu oluşumun içeriği kayaç kompozisyonuna, iklime, suyun ve atmosferin asitliğine bağlı olmak üzere fiziksel, kimyasal ve mineralojik yapılarına bağlı olarak Şekil 2.1' de görüldüğü gibi limonit, geçiş(non-tronit) ve saprolit olmak üzere temelde üç sınıfa ayrılırlar.



Şekil 2.1. Lateritik cevher sınıfları

Fiziksel, kimyasal ve mineralojik özellikleri farklılık gösteren bu tabakaların işlenme yöntemleri de farklılık gösterir ve genellikle magnezyum içeriği ve nikel/demir oranına bağlı olarak pirometalurjik, hidrometalurjik ve piro/hidro kombinasyonu adı verilen üç farklı yöntem ile işlenir. Yüksek magnezyum, silis ve yüksek nikel (% 1,8-3,0 Ni) içeren saprolitik bölgeler, iyi cüruf oluşturma ve fazla asit tüketme özelliklerinden dolayı pirometalurjik yöntemler ile işlenmeye uygundur. Bu yöntem düşük demir yüksek nikel içeren bölgelerden de ferronikel üretimi için elverişlidir. Pirometalürjik yöntemler enerji yoğun proseslerdir. Nikelin düşük, demirin yüksek olduğu cevherler pirometalürjik yöntemler ile işlenmeye uygun değildir. Görece daha düşük nikel içeriğine sahip (% 0,6-1,5 Ni) ve yüksek demir içeriği ile düşük asit tüketen limonitik veya non-tronitik bölgeler için ise hidrometalürjik

yöntemler tercih edilir. Limonitik cevherlere ya da limonitik ve saprolitik cevherlerin uygun oranlarda karışımlarına piro/hidro kombinasyonları (Caron prosesi) uygulanabilmektedir [3].

Tipik bir lateritik nikel cevheri % 25-30 neme sahiptir. Topoğrafya ve mevsimsel hava koşullarına bağlı olarak %40 veya daha fazla içerebildiği de görülmektedir. Fiziksel olarak mevcut neme ek olarak, bazı minerallerinde kimyasal olarak bağlanmış kristal suyu bile bulunabilmektedir. Bu nedenle; bu tür bölgelerin pirometalurjik işleme teknikleriyle işlenmesi için büyük miktarda enerji gereksinimi doğar. Ayrıca, pirometalurjik işlemlerdeki son ürün genellikle ferronikel şeklindedir ve cevherdeki değerli kobalt içeriği, pirometalurjik işlem sırasında geri kazanılamaz. Bu nedenle; hidrometalurjik işlemler yüksek tenörlü lateritik nikel yataklarının tükenmesi ve kobaltın da işlem sırasında kazanılabilirliği dolayısıyla giderek daha da önem kazanmaktadır [4].

2.1. Dünyada Lateritik Nikel ve Kobalt Cevherleri

Dünyada denizlerdeki nikel kaynakları da dâhil olmak üzere nikel tenörü %1 ve üzeri olan yaklaşık 130 milyon ton nikel kaynağı bulunmaktadır. Bu kaynakların %60'ı lateritik %40' ı ise sülfürlü yataklardan oluşmaktadır. Maden rezervi olarak ise bu değer yaklaşık 90 milyon ton olduğu bilinmektedir [5]. Her ne kadar dünyadaki nikel rezervlerinin yaklaşık üçte ikisini lateritik nikel yatakları oluştursa da, sülfürlü nikel cevherlerinin madenciliği ve işletimi nispeten daha kolay ve ucuz olduğundan uzun yıllardır nikel üretiminin %58'i sülfürlü, %42'si ise lateritik cevherlerden yapılmaktadır. Inco ve WMC firmaları tarafından işletilmekte olan sülfürlü cevherlerde bir ton metal için birim enerji maliyeti 100 GJ iken lateritik cevherlerde bu değerin 252 - 572 GJ arasında olduğu bilgisi verilmiştir [6]. Ancak sülfürlü yataklardaki rezervlerin azalmaya başlaması dolayısıyla lateritik cevherlere yönelimin artacağı ve 1950'lerde %10 olan lateritik cevherlerden nikel üretiminin, 2020 yılında %60'ları bulacağı öngörülmektedir [7]. Dolayısıyla lateritik cevherlerden nikel üretiminin hem ekonomik hem de teknolojik bakımdan avantajlı hale getirilmesi için çalışmaların yapılması gerekliliği doğmuştur.

Lateritik cevherler genellikle yüzeyde ya da yüzeye yakın seviyelerde bulunduğundan ve geniş alana yayıldıklarından açık işletme yöntemiyle üretilmektedir. İşletme maliyetlerinin aşağı çekilmesiyle de düşük tenörlü cevherlerin işletilmesi mümkün olmaktadır. Nikel lateritler genellikle 60 m derinliğe kadar açık işletme yöntemiyle üretilmektedir. Bu gidişatın

sebebi, yeni aramalar sonucu lateritik rezervlerin bollaşmasına ve metal kazanımında hidrometalurjinin artan kullanımına dayandırılmaktadır. Büyük lateritik nikel yatakları sayesinde, lateritlerin geleceğinin parlak olduğunu ve baskın kaynağa dönüşeceği vurgulanmaktadır [2].

Yaklaşık 90 milyon tonluk nikelin metal bazında ülkelere göre rezerv dağılımları Çizelge 2.1' de verilmiştir [5].

Çizelge 2.1. Dünyadaki nikel rezervinin metal bazında ülkelere göre dağılımı

Ülke	Rezervler, ton	2018 yılı üretim miktarları, ton
Endonezya	21.000.000	560.000
Avustralya	19.000.000	170.000
Brezilya	11.000.000	80.000
Rusya	7.600.000	210.000
Yeni Kaledonya	-	210.000
Küba	5.500.000	53.000
Filipinler	4.800.000	340.000
Güney Afrika	3.700.000	44.000
Çin	2.800.000	110.000
Kanada	2.700.000	160.000
Guatemala	1.800.000	49.000
Madagaskar	1.600.000	39.000
Kolombiya	440.000	43.000
Finlandiya	-	46.000
Diğer	6.500.000	18.000
TOPLAM	88.550.000	2.300.000

USGS (United States Geological Survey) Maden Araştırma 2019 raporundan alınan verilerden de görüldüğü üzere Endonezya 21 milyon ton ile dünyanın en yüksek nikel rezervine sahiptir ve bu oran olarak %15'e tekabül etmektedir. Her geçen yıl nikel üretimini artıran bu ülkede 2018 verilerine göre 560 bin ton nikel üretimi gerçekleştirilmiştir. Ülkede bulunan ve ANTAM tarafından işletilen başlıca nikel madenleri Sorowako, Pomalaa, Pakal Adası ve Tanjung Buli madenleridir [8]. Hem en yüksek rezerv hem de en yüksek üretim değerlerine sahip olan bu ülkenin Enerji ve Maden Kaynakları Bakanlığı 2020 yılı Ocak ayından itibaren nikel cevherinin ihracatını tamamen yasaklayacağını açıklamıştı. Bu durumun özellikle Endonezya'nın en büyük nikel ithalatçılarından Çin'in nikel üretim-tüketim piyasasını oldukça etkileyeceği ve nikel fiyatlarında artış olacağı öngörülmektedir. Çin'in Endonezya'dan aylık nikel cevheri ithalatı 2019 yılı kasım ayında son 6 yılın en yüksek seviyesine yükselmiş, alıcılar 2020 Ocak ayında başlayacak yasaktan önce mümkün olduğunca fazla malzeme temin etmeye çalışmaktadır. Endonezya'dan nikel cevheri sevkiyatı, Ekim ayında 3,11 milyon ton iken %7 artışla Kasım ayında 3,33 milyon tona yükselmiştir. Bu değer bir önceki yıla göre %143 artış göstermiştir. Nikel cevheri Çin'de çoğunlukla paslanmaz çelik üretimi için bir hammadde olan nikel pik demir eldesinde kullanılmaktadır [9].

Endonezya'dan sonraki en yüksek nikel rezervine sahip ülke ise Avustralya'dır. Avustralya'da nikelinin önemli bir kısmı Batı Avustralya'da nikel sülfür ve lateritik nikel yataklarından üretilmektedir. Queensland ve Tazmanya'da nikel rezervinin bulunduğu diğer Avustralya eyaletleridir. Ülkedeki bazı nikel madenleri arasında önceki yıl 90.600 ton nikel üreten BHP Billiton ve önceki yıl 25.000 ton ihracı ile First Quantum Minerals Ravensthorpe madeni bulunmaktadır. Ravensthorpe madeni Ekim 2017'de bakıma alınmıştır [10].

11 milyon ton nikel rezervi ile dünya rezerv sırasında üçüncü sırada yer alan Brezilya' da ise en büyük nikel üreticisi firma Vale'dir. Temel metaller için arama faaliyetleri gerçekleştiren diğer firmalar ise Anglo American ve Horizonra Madencilik firmalarıdır. Brezilya'da nikel üretim miktarı bir önceki yıla göre düşüş göstermiş olsa da hala dünya nikel üreticileri arasında yedinci sırada yer almaktadır [10].

7.6 milyon ton nikel rezervi ile dünya rezerv sıralamasında dördüncü sırayı alan Rusya'da dünyanın en büyük nikel ve paladyum üreticisi olan Norilsk Nikel firması bulunmaktadır. Firma 2018 yılında 104.000 ton nikel üretimi gerçekleştiridiğini açıklamıştır [10].

Nikel rezervine sahip ülkeler arasında önemli oranda nikel üretim değerine sahip Filipinler'de üretim miktarı bir önceki yıla göre yaklaşık %35 oranında düşüş göstermiştir. Bu durumun en büyük sebebi ülkedei çevresel düzenlemeler dolayısıyla çalışması durdurulan veya kapatılan maden ocaklarıdır. Yönetimin madenciliğe karşı olumsuz tutumu dolayısıyla ülkede hali hazırda belirsizlik mevcuttur. Filipinler'de lateritik nikel cevherinin en önemli üreticisi Nickel Asia'dır. Şirket Rio Tuba, Taganito, Cagdianao, Hinatuan ve Dinapigue gibi madenleri işletmektedir. Rio Tuba'daki Coral Bay tesisi ülkenin ilk, Taganito tesisi ise ikinci hidrometalürjik nikel-kobalt işleme tesisisidir. Her iki tesiste de dünyada sayılı olan yüksek basınçlı asit liçi teknolojisini mevcuttur [11].

Rezerv miktarı ile ilgili net bir bilgiye sahip olunmaması beraber lateritik cevherler arasında dünyanın en iyi bilinen rezervlerine sahip olduğu bilinen Yeni Kaledonya'da Kouaoua, Moneo, Nakety madenleri bulunmaktadır. Vale firması tarafından işletilen Goro Nikel-Kobalt tesisinde de üç adet otoklav bulunmaktadır. Brezilya firması olan Vale'nin Endonezya Sorowako'da da lateritik nikel işleme tesisi bulunmaktadır [12].

Bunlara ek olarak büyüyen endüstrisi ile azalmakta olan kaynakları dolayısıyla nikel, geri dönüşümü en çok yapılan metaldir. Yılda yaklaşık 4,5 milyon ton nikel içeren hurdanın toplanmakta ve geri dönüştürülmekte olduğu söylenmektedir. Bu hurdanın ise paslanmaz çelik sektörü tarafından kullanılmakta olan kısmının ise yaklaşık olarak 350.000 ton olduğu düşünülmektedir [1].

Madencilikte genellikle Co/Ni oranının 1/30 ve üzeri olduğu durumlarda nikel ile birlikte kobaltın da aynı yataktan üretimi yapılabildiği bilinmektedir. Çoğu nikel tesisinde de nikel ile birlikte kobalt üretimi gerçekleştirilmektedir. Normalde bakır veya nikel madenciliği işlemlerinin bir yan ürünü olarak elde edilmektedir. Dünya kobalt üretiminin yaklaşık %55'ini nikel cevherleri oluşturmaktadır. Kobaltın tek başına çıkarıldığı yer yalnızca Fas ve bazı Kanada arsenit cevherleridir [13]. Dünyada okyanus ve karasal kaynaklar da dahil olmak üzere toplamda 120 milyon ton kobalt kaynağı olduğu söylenmektedir. USGS 2019 raporunda verilmiş olan değerlere göre kullanılabilir durumda yaklaşık 7 milyon ton kobalt rezervi ve üretim bilgileri Çizelge 2.2'de ülkere göre verilmiştir [14]. Ayrıca hammadddesini çoğunlukla ülke dışından temin eden Çin, maden rezervi olan ancak kobalt üretiminin gerçekleşmediği Belçika, Fransa, Hindistan gibi ülkelerden cevher ihraç ederek de kobalt üretimi gerçekleştirmektedir.

Hem rezerv hem de üretimde oldukça büyük bir paya sahip olan Demokratik Kongo Cumuhuriyeti'nde kobalt madenciliğinin çoğu İsviçreli firma Glencore ve yerli firma Katanga tarafından gerçekleştirilmektedir. Ancak madendeki sağlıksız çalışma koşulları, düşük fiyatlara çocuk işçilerin çalıştırılması gibi durumlardan ötürü son zamanlarda oldukça tepki çekmektedir. Özellikle elektrikli otomobillerin yaygınlaşmaya başlaması ve kobaltın başlıca batarya kimyasalları arasında yer alması dolayısıyla arzında artış öngörülmektedir.

Çizelge 2.2. Dünyadaki kobalt rezervinin metal bazında ülkelere göre dağılımı

Ülke	Rezervler, ton	2018 yılı üretim miktarları, ton
Demokratik Kongo Cumhuriyeti	3.400.000	90.000
Avustralya	1.200.000	4.700
Küba	500.000	4.900
Filipinler	280.000	4.600
Rusya	250.000	5.900
Kanada	250.000	3.800
Madagaskar	140.00	3.500
Çin	80.000	3.100
Papua Yeni Gine	56.000	3.200
Amerika	38.000	500
Güney Afrika	24.000	2.200
Fas	17.000	2.300
Diğer	640.000	7.000
TOPLAM	6.875.000	135.700

Bu da elektrikli otombil üreticilerinin bu konuda bir yaptırım uygulamaları isteğini doğurmuştur. Bunun üzerine BMC firması yaptığı bir açıklamada bu durumun tespiti ile üzerlerine düşen yükümlülüğü yerine getirmek için Kongo'daki bu durum düzelmedikçe

bundan sonraki pil hücresi üretimi için gerekli olan kobaltı sürdürülebilirlik standartlarına uygun ve çocuk işçi probleminin bulunmadığı Avustralya ve Fas'tan tedarik etmeye karar verdiklerinden bahsetmiştir [15]. Hatta çoğu batarya üreticisi ve araştırmacısı güvenli seviyenin altına inmeden batarya içeriğindeki kobalt miktarının azaltılması yönünde bir çok çalışma yapmaktadır. Buna bağlı olarak özellikle 2018 yılında ton fiyatı oldukça yüksek olan kobaltın fiyatında düşüşler yaşanmıştır.

Kongo Cumhuriyeti'nden sonra 5.900 ton kobalt/yıl üretim değeri ile ikinci sırada yer alan Rusya'da buluannmadencilik ve metalürji şirketi Norilsk Nickel'in ülkenin lider kobalt üreticisi olduğu söylenmektedir. Şirketin üretim birimi Kola Madencilik ve Metalürji şirketi, stratejik kobalt üretim yatırım projesi kapsamında 2015 yılında ilk elektrolitik kobaltı üretmiştir [16].

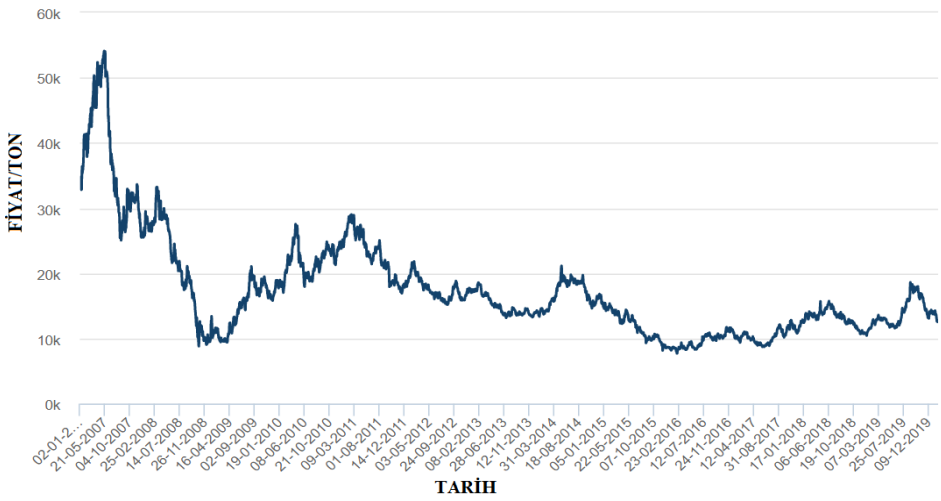
4.900 ton kobalt/yıl üretim gerçekleştirmekte olan Küba'da ise kobalt yataklarının çoğu Sheritt Nikel firması tarafından kullanılmaktadır. Ayrıca Küba hükümetinin Ernesto Che Guavera ve Punta Gorda adlı iki madenden kobalt üretimi projeleri bulunmaktadır [16].

Glencore'a ait Murrin Murrin Madeni, yıllık 4700 ton kobalt üretimin gerçekleştiği Avustralya'nın en büyük kobalt madenlerinden biridir. Glencore nikel madenciliğinin bir yan ürünü olarak kobaltı üretmekte olup 2018 üretim verilerine göre 3600 ton kobalt üretmiştir. Ülkedeki diğer kobalt madenleri arasında Batı Avustralya'da Metallica Minerals'e ait Lucky Break Projesi kapsamında Charters Towers, Queensland ve Wannaway madenleri ile güneydoğu Avustralya bölgesinde yer alan Nico Young madeni bulunmaktadır. Şu anda ülkede 100'den fazla kobalt projesi araştırma aşamasındayken, 18'i de fizibilite aşamasına ulaştı. Quicksilver Nikel Kobalt Projesi, Midas Projesi, Copperado Projesi ve Kaynak Aralığı Kompleks Projesi keşif projelerinden bazılarıdır [16].

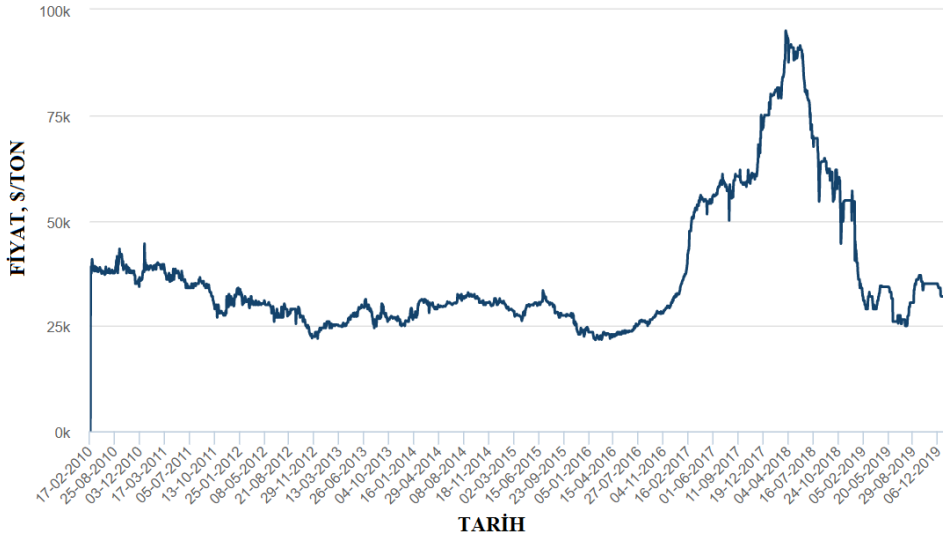
Bunlar dışında Filipinler'de CTP Construction and Mining; Kanada'da Vale, Glencore, Jilin Jien Nickel Industry; Madagaskar'da Sherritt, Sumitomo ve Korea Resources; Papua Yeni Gine'de Ramu, Highland Pacific; Çin'de Xinjiang Xinxin Mining; Fas'ta Managem International firmaları ülkelerin başlıca kobalt üreticisi firmalardandır. Bir Brüksel firması olan Umicore ise madencilikten ziyade yalnıza işleyici pozisyonundadır [16, 17].

Londra Metal Borsası (LME) baz alınarak yapılan incelemeler doğrultusunda son bir senedir özellikle paslanmaz çelik ve batarya sektöründen gelen nikel talepleri sebebiyle stoklarda ciddi düşüşler yaşanmıştır. 260 bin tonlarda olan stok değerleri 70 bin tonlara kadar düşmüş

şuanda ise 140 bin ton civarlarındadır [18]. Buna en büyük etken olarak Çin'in artan paslanmaz çelik ihtiyacını karşılamak için yüksek tenörlü-yüksek maliyetli ferro-nikel ürünlerin yerine daha düşük tenörlü-düşük maliyetli nikel pik demir kullanımının gündeme gelmesi olarak görülmektedir. Çin'de kullanım dışı kalmış eski yüksek fırınların devreye girmesiyle, paslanmaz çelik sektörü için nikel pik demir üretimi hızla artmaya başlamıştır [19]. Ekonomik öngörülere göre ise Çin'deki üretimin sabit kalıp yeni üretim tesislerinin başlıca Endonezya'da devreye alınmasıyla yıllık 1,3 milyon ton nikel eşdeğerinde nikel pik demir formunda ürün elde edileceği ve bu üretimin dünyadaki toplam nikel üretiminin %45-50'sine tekabül edeceği öngörülmektedir [20]. Bununla birlikte elektrikli araçlarda kullanılan nikel sülfat miktarının artması ve gelecekte de artacağı yönündeki tahminler doğrultusunda stoklardaki düşüş ile de birlikte nikel fiyatlarını da artıracağı tahmin edilmektedir. Moores Testimony istatistiksel araştırma raporuna göre bataryalarda kullanılan ve 2017'de 48 bin ton olan nikel miktarının 2028 yılında 900 bin tonlara kadar ulaşacağı öngörmektedir [21]. Yine LME' ye göre geçtiğimiz yıl 10 bin dolar/ton olan nikel fiyatları bugün yaklaşık 15 bin dolar/ton değerlerine kadar ulaşmıştır. Son 15 yıla ait nikel ve kobalt fiyatları sırasıyla Şekil 2.2. ve Şekil 2.3' te verilmiştir. [22, 23].



Şekil 2.2. Nikel fiyat tarihçesi



Şekil 2.3. Kobalt fiyat tarihçesi

2.2. Türkiye'de Lateritik Nikel ve Kobalt Cevherleri

Ülkemizde hem lateritik hem de sülfitli nikel cevherleri bulunmaktadır. Başlıca nikel-kobalt yatakları Manisa-Turgutlu-Çaldağ, Manisa-Gördes, Eskişehir-Mihalıççık-Yunusemre, Uşak-Banaz, Bursa-Orhaneli, Bolu-Mudurunu-Akçaalan, Sivas-Divriği-Gümüş, Hatay-Payas-Dörtyol ve Bitlis-Pancarlı olmak üzere farklı bölgelerde mevcuttur. Bunların arasında Çaldağ, Gördes, Yunusemre, Banaz, Akçaalan ve Dörtyol maden sahalarında lateritik yataklar bulunurken; Pancarlı, Orhaneli ve Gümüş bölgelerinde sülfitli yataklar bulunmaktadır [1].

Bu yataklardan ticari olarak değerlendirilebilirliği olan yataklar tenör aralığı ortalama 0,9-1,9 aralığında bulunan Eskişehir-Mihalıççık-Yunusemre, Manisa-Gördes ve Manisa-Çaldağ'dır. Ülkemizde bilinen 40 milyon tonluk nikel-kobalt kaynağının yaklaşık 30 milyon tonu da Çaldağ ve Gördes bölgelerinde bulunmaktadır. Şekil 2.2'de de görüleceği üzere 2000'li yılların başlarında yükselmeye başlayan nikel fiyatları ile mevcut nikel rezervlerinin değerlendirilmesi amacıyla bazı özel firmalar tarafından cevher arama ve yatırım kararı hareketleri hızlanmıştır. Çaldağ'da European Nickel firması tarafından 2004 yıllarında kurulmuş olan bir yığın liçi pilot tesisi bulunmaktadır. Ancak şuanda çevresel bazı izinlerin alınanamaması dolayısıyla ticarileşememiş ve proje durmuştur [24]. Gördes bölgesinde ise Zorlu Holding bünyesinde bulunan ve 2006 yılından beri faaliyet göstermekte olan Meta Nikel Kobalt Madencilik firmasının yüksek basınçlı asit liçi teknolojisi ile çalışan bir tesisi

bulunmaktadır. Bu tesiste mevcut durumda nikel-kobalt hidroksit konsantresi üretimi gerçekleştirilmektedir [25].

2.3. Nikelin Genel Özellikleri ve Kullanım Alanları

1751 yılında A.F. Cronstedt tarafından İsveç'in Stockholm kentinde keşfedilmiş olan nikel, günümüz teknolojisinde endüstride önemli yeri olan bir metaldir. Yüksek termal ve elektriksel iletkenliğe sahip olması, yüksek sıcaklıklarda iyi mukavemet ve kararlılık sağlaması, korozyon ve oksidasyona karşı yüksek direncinin bulunması, son derece ince tabakalar halinde dövülebilir olması gibi üstünlük veren özellikleri sayesinde bir çok sektörde kullanılmaktadır. Esas olarak arsenik ve sülfür cevherlerinde bulunan gümüş-beyaz bir metaldir. Yer kabuğunda 80 ppm değerinde bulunmaktadır [26, 27].

Atom numarası 28, molekül ağırlığı ise 58,71 gram olan nikel periyodik tabloda 8B grubunda geçiş metalleri arasında demir ve kobalttan sonra gelir. 1455°C ergime noktası, 2730°C kaynama noktasına sahiptir. Nikel, demir kadar güçlü olmasa da, normal sıcaklıklarda ferromanyetiktir ve demirden daha az elektropozitiftir, ancak seyreltik mineral asitlerde kolayca çözünür. Çoğunlukla +2 değerlikli yükseltgenme basamağına sahip olan nikelin +3 ve +4 değerlikli durumlarına da rastlanır. Ancak sulu çözeltilerde genellikle demir ve kobaltın aksine +2 değerliğinde bulunmaktadır [28].

1800'lerin ortalarında nikel, Almanya, Norveç, İsveç ve Rusya'da çıkarılan sülfür cevherlerinden küçük miktarlarda üretilmiştir. Rafine metalik nikel ilk olarak 1838'de Almanya'da üretilmeye başlanmasına rağmen, dünyadaki nikel üretimi 1876'ya kadar 1000 ton/yıl değerinin altında kalmıştır. Birinci Dünya Savaşı'nın sonuna kadar nikel neredeyse tümüyle askeri amaçlara hizmet etmek için kullanılmış, ancak bu sırada yapılan yoğun araştırmalar sonunda endüstriye yönelik kullanım alanlarının da olduğu tespit edilmiş ve çeşitli yeni uygulamaların önü açılmıştır. 1990'larda, alaşımlara sertleştirici katkı maddesi olarak kullanılan nikelin muhteviyatı %1'den %99'a kadar değişen binlerce çeşitli alaşım da yapılmıştır. Doğada nikel içeren başlıca mineraller Çizelge 2.3'te verilmiştir [29].

Üretilen nikelin yaklaşık % 69'u paslanmaz çelik eldesinde, %15'lik kısmı ise diğer çelik malzemeler, süper alaşımlar ve demir dışı alaşımlarda genellikle havacılık ve askeri uygulamalar için kullanılmaktadır. %8'i kaplamalarda, %3'ü dökümcülükte, %3'ü ise elektroniklerin bataryalarında, bataryaların taşınabilir ekipmanlarında ve hibrid otomobil

bataryalarında kullanılmaktadır. Yaklaşık % 2'lik kısım ise kimyasallarda, katalizörlerde ve boyalarda kullanılmaktadır [30].

Çizelge 2.3. Başlıca nikel mineralleri

Mineral	Formül	Nikel içeriği, %
Arsenitler		
Nikel arsenit	NiAs	43,92
Rammelsbergit	$NiAs_2$	28,15
Gersdorfit	NiAsS	35,42
Antimonitler		
Breyithoptit	NiSb	32,53
Silikat ve oksitler		
Garnierit	$(Ni,Mg)_6Si_4O_{10}(OH)_8$	< 47
Nikelli limonit	$(Fe,Ni)O(OH).nH_2O$	düşük
Sülfitler		
Pentlandit	$(Ni,Fe)_9S_8$	34,22
Millerit	NiS	64,67
Heazlevudit	Ni_3S_2	73,30
Polidimit	Ni_3S_4	57,86
Siegenit	$(Co,Ni)_3S_4$	28,89
Violarit	Ni_2FeS_4	38,94

Ayrıca lateritik nikel cevherlerinde Co, Fe, ve Mn oksitleri ile silis ve alüminyumun bileşimi olarak tanımlanan $(Co,Ni)_{1y}(MnO_2)_{2x}(OH)_{22y+2x}nH_2O$ veya $(Ni,Co)_x(Mn(O,OH)_4.nH_2O)$ gibi farklı formülleri bulunan asbolan ile $(Al,Li)MnO_2(OH)_2$) formüllü litiyofanit minerallerine de rastlanır [31].

2.4. Kobaltın Genel Özellikleri ve Kullanım Alanları

1739'da İsveçli bir kimyager Georg Brandt tarafından camlardaki bazı minerallerin vermiş olduğu mavimsi rengin yalnızca bizmuttan kaynaklanmadığını ispatlamaya çalışırken kobaltı keşfettiği bilinmektedir. Aslında kobaltı seramiklere renk vermesi için Mısırlı ve Perslilerin 2600 yıldır kullandıkları söylenmektedir. 1900'lü yıllarda bile dünyada yalnıza

554 ton olan kobalt üretiminin 400 tonu renklendirici olarak kullanılmak üzere oksit olarak üretilirdi. Sert ancak kırılgan yapıya sahip bir malzeme olan kobaltın aynı zamanda ferromanyetik özelliği de vardır. Yüksek sıcaklıklarda zor aşınır, yüksek mukavemete ve iyi iletim özelliklerine sahiptir. Çizelge 2.4'te verilmiş olan başlıca kobalt mineralleri arasında birincil olarak kobaltit (CoAsS) ve eritrit ($Co_3(AsO_4)_2$) gelir. Genellikle nikel, gümüş, kurşun, bakır ve demirin madenciliklerinde yan ürün olarak kazanılmaktadır [32, 33, 36].

Atom numarası 27, molekül ağırlığı ise 58,93 gram olan kobalt periyodik tabloda 8B grubunda geçiş metalleri arasında demirden sonra nikelden ise önce gelir. 1493°C ergime noktası, 2870°C kaynama noktasına sahiptir. Çoğunlukla +2 değerlikli yükseltgenme basamağına sahip olan kobaltın +3 değerlikli durumları da mevcuttur. Yer kabuğunda ise yaklaşık 10 ppm bulunmaktadır [34].

Üretilen kobaltın yaklaşık % 51'i lityum-iyon bataryalarda, %20'si super alaşımlarda, %8'i seramik ve pigmentlerde, %8'i karbür gibi sert malzemelerde, %13'lük kısmı ise mıknatıs, çelik alaşım, katalizör gibi diğer alanlarda kullanılmaktadır. Hatta Co^{60} izotopunun güçlü bir gama ışını kaynağı olduğu ve doku bozukluğuna yol açmadan ura ulaşabilme özelliği dolayısıyla kanser tedavilerinde de kullanıldığı söylenmektedir [35].

Çizelge 2.4. Başlıca kobalt mineralleri

Mineral	Formül	Kobalt içeriği, %
Sülfitler		
Karolit	$Cu(Co,Ni)_2S_4$	11-53
Linaeit	$Co^{+2}Co_2{}^{+3}S_4$	-
Arsenitler		
Skutterudit	$(Co,Ni)As_2$	28
Safflorit	$CoAs_2$	28
Arsenatlar		
Eritrit	$Co_3(AsO_4)_2.8H2O$	-
Sülfotuzlar		
Kobaltit	CoAsS	35
Glaukodot	(Co,Fe)AsS	-
Oksitler		
Asbolan	$(Ni,Co)_{2-x}Mn^{+4}(O,OH)_4.nH_2O$	-

Kobalt ayrıca tütün dumanının da bir bileşeni olduğu söylenmektedir. Tütün bitkisi, topraktan kobalt gibi ağır metalleri kolayca emer ve yapraklarında biriktirir. Bunlar daha sonra tütün içimi sırasında solunur [37].

3. LATERİTİK NİKEL CEVHERLERİNİN İŞLEME YÖNTEMLERİ

Cevherlerin oluşum süreçlerindeki farklılıklar, yatakların mineralojik bileşim ve yapısını bütünüyle değiştirebilmekte, dolayısıyla cevher hazırlama ve zenginleştirme aşamalarında uygulanacak yöntemler bakımından etkin rol oynamaktadır. Cevherin başlıca magnezyum içeriği ve nikel/demir oranı dikkate alınarak lateritik cevherlerden nikel-kobalt kazanımı hidrometalurjik, pirometalurjik ve piro-hidrometalürjik yöntemlerin birlikte uygulanması olmak üzere başlıca üç farklı yöntemle gerçekleştirilmektedir. Son zamanlarda bu geleneksel yöntemlere alternatif olarak hem daha basit hem de düşük maliyetli ve çevre dostu bir yöntem olan biyolojik (bakteriyel) liç uygulamaları yapılmaktadır [31].

3.1. Pirometalürjik Yöntemler

Pirometalurjik yöntemler, genellikle düşük demir/nikel oranlı ve düşük rutubetli cevherler için (saprolit ve garnierit) nikelt matı veya ferronikel üretimi için tercih edilen yöntemlerdir. Geleneksel pirometalurjik yöntemlerde cevher önce kurutulur, döner fırında kalsine edilir (bazen indirgenir) ve bir elektrik fırınında karbon varlığında ergitilir. Eğer istenen ürün mat ise fırına sülfür eklenir. Ham metal/mat daha sonra nihai ürünü elde etmek için işlenir ve rafine edilir. Bu proses kapsamında toplam nemin uzaklaştırılması, kalsinasyon ve yaklaşık 1600 °C'de ergitme uygulandığından pirometalurjik yöntemlerin enerji tüketimi yüksek prosesler olduğu söylenebilir. Bu yöntem, genel olarak düşük nikel içerikli ve demir içeriği % 25'den yüksek cevherler için kullanılmamaktadır. Klasik bir pirometalürji tesisinde, cevher tipine bağlı olarak genelde %15-25 Ni içeren bir ferronikel elde edilebilir. Bu koşullar altında cüruf yaklaşık % 0,1 nikel içerir [5]. Nikel %90-95 arası kazanılırken kobalt kazanımı %50'lerde kalır. Yani bu yöntem ile kobaltın kazanımı pek mümkün değildir. Ferronikelin nikel derecesi arttıkça cürufta kalan nikel miktarı da artmaktadır [38]. Çizelge 3.1'de dünyadaki başlıca nikel laterit izabe tesisleri listelenmiştir [39]. Ülkemizde nikelin pirometalürjik yöntemlerle kazanımı ile ilgili endüstriyel bir uygulama bulunmamaktadır.

Çizelge 3.1. Dünyadaki nikel ferronikel ve nikel matı üreticileri

İzabe Tesisi	Cevher tenörü, %Ni	Ürün	
		Tipi	Nikel değeri,%
SLN, Yeni Kaledonya	2,70	Fe-Ni	25
		mat	78
P.T. Inco, Endonezya	1,97	mat	79
Pasific Metals, Japonya	2,40	Fe-Ni	14-22
Falconbridge, Dominik Cumhuriyeti	1,75	Fe-Ni	38
Cerro Matoso, Kolombiya	2,90	Fe-Ni	45
Larco, Yunanistan	1,25	Fe-Ni	24-30
Hyuga Smelter, Japonya	2,40	Fe-Ni	20-25
Orsk, Rusya	1,02	mat	77
Nippon Mining, Japonya	2,40	Fe-Ni	20
Glogovac, Kosova	1,32	Fe-Ni	24
P.T. Aneka Tambang, Endonezya	2,25	Fe-Ni	25

3.2. Hidrometalürjik Yöntemler

Pirometalurjik yöntemler için uygun olmayan lateritik nikel cevherleri (limonit, nontronit/smektit) için hidrometalurjik yöntemler tercih edilmektedir. Dünyadaki lateritik cevherlerin neredeyse %60'ı bu yöntemler ile işlenmektedir [40]. Caron prosesi hidrometalürjik işlemlerin yanı sıra pirometalürjik işlemleri de içerdiğinden bu prosesten bir sonraki başlıkta bahsedilmiştir.

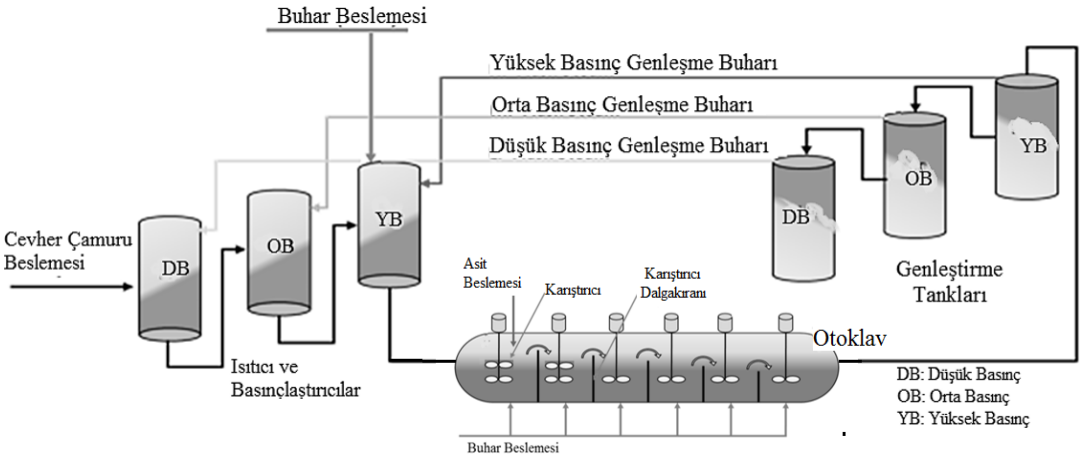
Özellikle kimyasal ve mineralojik bakımdan homojen olan limonitik nikel cevherleri kobalt, krom ve demir gibi yan ürünlerin elde edilebilme potansiyellerinin de bulunması dolayısıyla

hidrometalürjik yöntemler için ideal cevherler olarak görülmektedirler. Demir oranı yüksek lateritlerinde nikel çoğunlukla götit bakımından zengin laterit cevherlerindeki nikelin çoğu, götit (α-FeOOH) formda demirin içine hapsolmuş halde bulunurken, kobaltın ise neredeyse tamamı mangan oksitler ile beraberdir. Nikel ve kobaltın kazanımı aslında bu metallerin demir ve mangandan ayrıştırılması üzerine dayanmaktadır.

Hidrometalürjik zenginleştirme yöntemlerinin temeli liç işlemleridir. Liç işlemi kimyasal bir cevher zenginleştirme yöntemidir. Çoğunlukla asidik olmak üzere bazik reaktiflerin de kullanılmasıyla, cevherdeki metallerin çözülerek sıvı ortama alınması prensibine dayanmaktadır. Liç işlemleri basınçlı ve atmosferik liç olmak üzere başlıca iki tiptir. Atmosferik liç işlemlerinin de kendi içerisinde yığın liçi, kolon liçi, yerinde liç, karıştırmalı tank liçi ve bakteri liçi gibi çeşitleri vardır [39]. Liç edilecek malzeme, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin gerektirdiği durumlarda kırma, öğütme, kavurma gibi ön hazırlıklara tabi tutulabilir.

3.2.1. Basınçlı liç

Bu yöntemde öncelikle belirli bir katı/sıvı oranında hazırlanmış cevher çamuru kademeli ısıtıcı ve basınçlaştırıcılarda yaklaşık 45 bar, 245-270 °C'ye getirildikten sonra sülfürik asit ile Şekil 3.1'de görüldüğü gibi otoklav kazanında liç edilir. Liç sırasında çözünen demirin hematit şeklinde (Fe^{+2} formunda) çökmesi ile demir tüketmiş olduğu asitin büyük kısmını geri verir ve asit tüketimi kontrol altında tutulur. Bu durum, basınçlı asit liçinin önemli avantajlarından biridir. Dolayısıyla asit tüketiminin fazla olacağı cevherler için daha çok tercih edilir. Liç işlemi sonrası katı-sıvı ayrımı ters akımlı yıkama (CCD:Counter Current Decantation) ile yapılır. Çoğu zaman bu bölgelerde katı-sıvı ayrımını kolaylaştırıcı flokulant gibi kimyasallar kullanılır. Sıvı ortamdaki metallerden oluşan yüklü çözelti pH kontrollü olarak demir, alüminyum ve krom gibi safsızlıkların kademeli olarak çöktürülmesi ile temizleme işlemine tabi tutulur. Temizlenmiş çözeltiye magnezyum oksit ilavesi ile nikel ve kobalt hidroksit konsantresi olarak karışık hidroksit çökeleği (MHP) elde edilir. Şayet bu çöktürme işlemi hidrojen sülfür gazı ile yapılacak olursa nihai konsantre ürün olarak nikel kobalt sülfür (MSP) elde edilmiş olur [41].



Şekil 3.1. Basınçlı liç yöntemi

Magnezyum içeriği yaklaşık %15 olan saprolitik cevherler için yaklaşık 160°C sıcaklıklarda sülfürik asit kullanılarak 25 bar gibi orta basınçlarda liç işlemleri yapılmaktadır. Robinson ve ark. (2017) orta basınçta yapmış oldukları bir çalışmada asit tüketiminin 1 ton kuru cevher başına 580 kg olarak tespit etmişlerdir. Bu değer yüksek baısnçlı asit liçine göre bir miktar daha yüksek bir değerdir. Liç artığı katının ise çoğunlukla demir içeren jarosit bileşiği olduğu bulunmuştur. Ayrıca liç kinetiğinin yavaş olduğunun bu durumun da bazı serpantin minerallerinin refrakter özellikte olmasından kaynaklandığından bahsedilmiştir [42].

3.2.2. Atmosferik liç

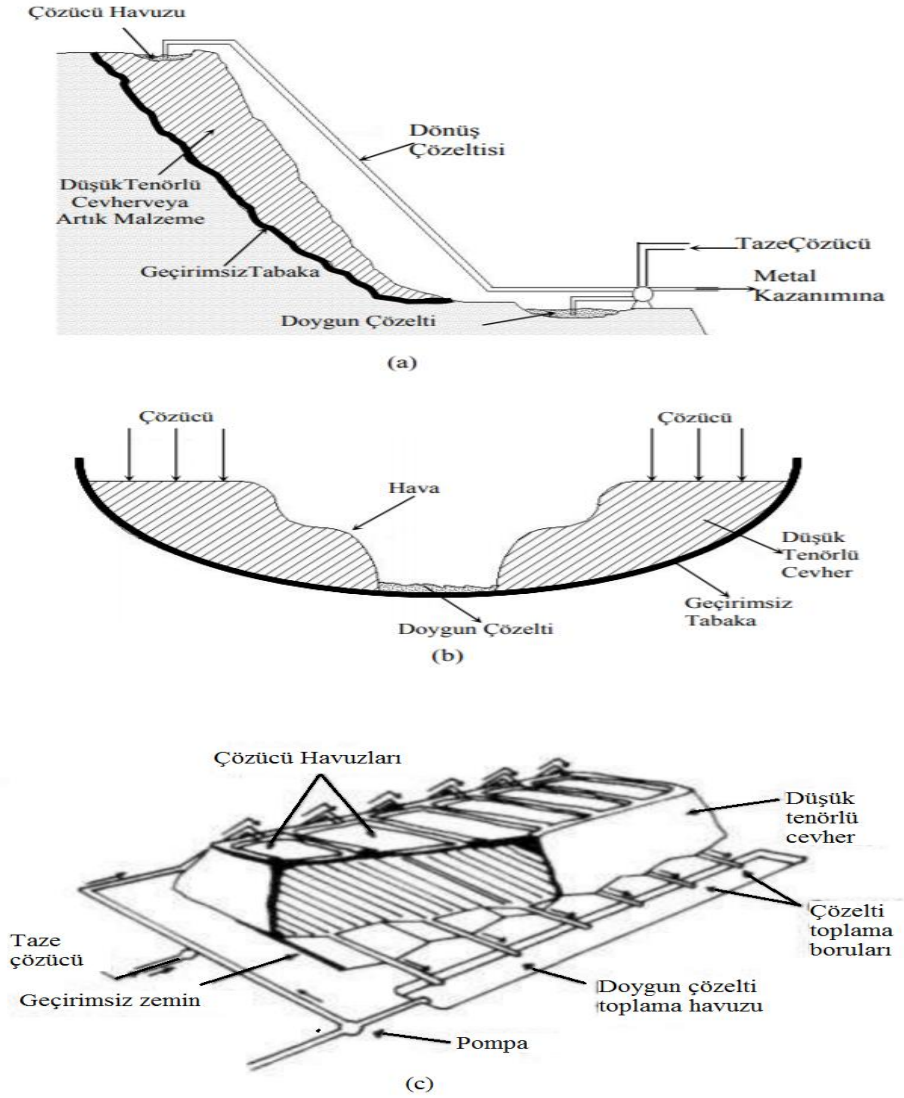
Basınçlı liçe alternatif olarak önerilmekte olan ve genelde limonitik veya saprolitik cevherler için kullanılan bu yöntem enerji bakımından basınçlı liçe kıyasla işletimi daha düşük maliyetli bir yöntemdir. Ancak basınçlı liç yöntemi ile elde edilen liç verimlerine ulaşabilmek için daha uzun liç süreleri ve daha yüksek asit tüketimi gerekmektedir. Cevherin karakteristik özelliklerine göre değişiklik göstermekle beraber 1 ton cevher başına 700-1000 kg aralığında olmaktadır. Bu tüketim miktarı cevherde asit tüketen mineraller arttıkça artmaktadır.

<u>Yığın liçi</u>

Düşük tenörlü cevherlerin veya işletim sırasında artık olarak ayrılan cevher kısımlarının değerlendirilmesinde kullanılan yöntemdir. Yatırım maliyetinin ve işçilik giderlerinin düşük olması ve klasik basınçlı veya atmosferik liç uygulamalarına kıyasla büyük tanklar ve hareketli parçalar gerektirmeyen bir proses olması bu yöntemi düşük tenörlü cevherler için

cazip kılmaktadır. Yığın liçi, geçirimsiz bir taban üzerinde sızdırmazlık sağlandıktan sonra, kırılarak boyutu yaklaşık 10 cm ve altına indirilmiş olan cevher yığının üzerinden çözücü kimyasalın püskürtme veya damlatma yöntemiyle verilmesiyle gerçekleştirilmektedir. Çözücü, yığındaki boşluklar ve gözeneklerden süzülerek gelen metal yüklü çözelti sızdırmaz tabanda toplanır ve drenaj kanalları ile toplandığı yerden alınır. Tane boyutunun 1 mm'den büyük olması istenir aksi takdirde çözelti gerekli boşluk ve gözenekli yapıyı arasından aşağı doğru süzülemez. Bu yöntem diğer hidrometalürjik yöntemler ile karşılaştırıldığında aylar sürebilen bir prosestir. Genellikle altın, gümüş, bakır ve uranyum gibi metallerin üretiminde uygulanmaktadır, son zamanlarda nikel ve çinko için de kullanım alanı bulmuştur. Şekil 3.2'de çeşitli yığın liçi uygulamalarına ait şematik gösterimler mevcuttur [3, 43]. Yüksek konsantrasyonda bir liç çözeltisi elde edebilmek için hem yığının çok özenle hazırlanmış hem de kaçakların en az seviyeye indirilebilmiş olması gerekmektedir. Ancak koşullar en iyi seviyede de tutulsa metal kazanım verimlerinin klasik yöntemler ile yapılan liç verimlerine ulaşamadığı söylenmektedir. Dolayısıyla her ne kadar ilk yatırım maliyeti düşük de olsa çözeltiye alma sürelerinin uzunluğu da düşünüldüğünde bu durumlar göz önünde bulundurulmalıdır.

Ülkemizde Manisa' nın Turgutlu ilçesinde bulunan Çaldağ bölgesinde Çaldağ Nikel Madencilik firmasının İngiliz menşeili European Nickel firması ile beraber 2004 yılında yapmış oldukları çalışmalar sonucu yığın liçi pilot tesisi kurulmuştur. Projenin faaliyete geçmesi ile beraber 16.00 ton/yıl nikel, 900 ton/yıl kobalt üretilmesi hedeflenmekteydi. Nikel tenörü %1,16 olan ve üç farklı açık ocaktan toplam 29 milyon ton kadar cevher rezervinin bulunduğu bu bölge için planlanan proje kapsamında 1.000.000 ton/yıl sülfürik asit üretim kapasitesine sahip bir asit tesisi kurulması da mevcut idi. Ancak bölgede yapılan geniş kapsamlı araştırmalar doğrultusunda, hem kritik bir fay hattı üzerinde bulunduğu hem de yer altı sularının ve verimli tarım arazilerinin uzun vadede zarar göreceği gerekçesi ile tesis kurulumu ve işletimi için gerekli çevresel izinler alınamadığından faaliyete geçememiştir [44]. Şuanda cevherin işletme hakkının Nata Holding'e ait olduğu bilinmekte ancak bölgede herhangi bir ticari faaliyet yapılmamaktadır [45].

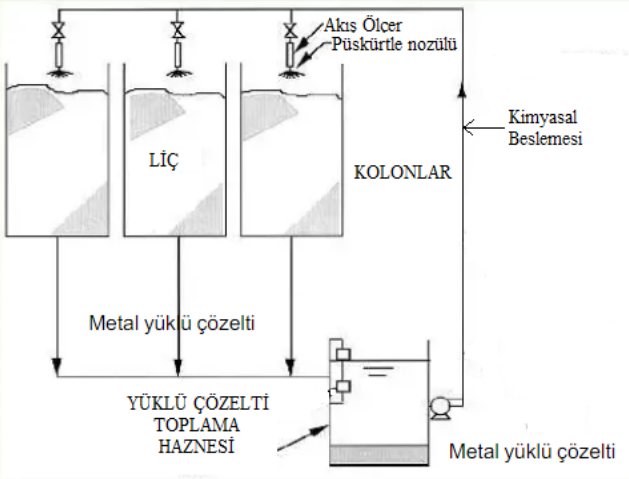


Şekil 3.2. Çeşitli Yığın Liçi Yöntemleri (a) tepe yamacında yığın liçi (b) çukurda yığın liçi (c) düz zeminde yığın liçi

Kolon liçi

Bu yöntem ile çoğunlukla yığın liçi prosesinin laboratuvar ölçekli çalışmaları yapılmaktadır. Ancak düşük kapasiteli bazı endüstriyel uygulamlarda da kullanılabilmektedir. Perkolasyon ve süzülme yöntemi olarak da bilinen bu yöntemde Şekil 3.3' te görüldüğü gibi malzemesi cam, porselen, polipropilen veya paslanmaz çelikten yapılmış olan ve altında liç edilecek cevherin geçemeyeceği gözenekliliğe sahip bir filtre ile kapatılmış kolonlar kullanılmaktadır. Cevher kolona doldurulduktan sonra, kolonun üzerinden verilen çözücü kimyasal, metalleri çözeltiye alarak aşağıya doğru süzülür. Kolonun altında yüklü çözelti

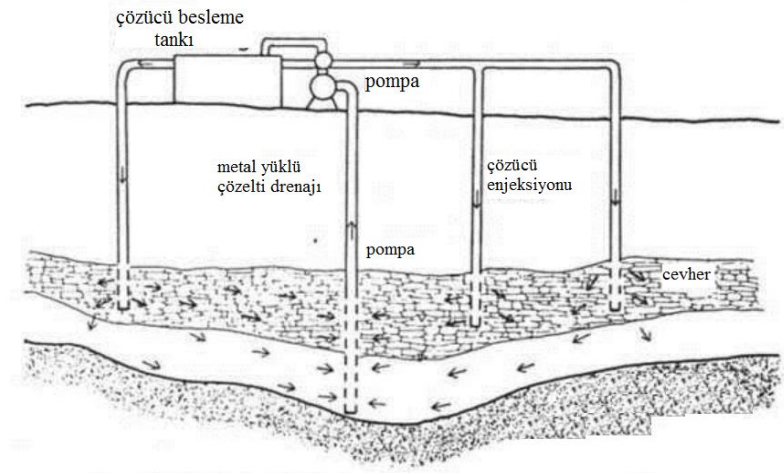
toplama tankında biriken çözelti, gerekli görüldüğü durumlarda kolonun üstünden tekrar geri beslenebilir ve hedeflenen değere ulaşıncaya kadar bu işlem sürebilir [46, 47].



Şekil 3.3. Kolon liçi yöntemi

Yerinde liç

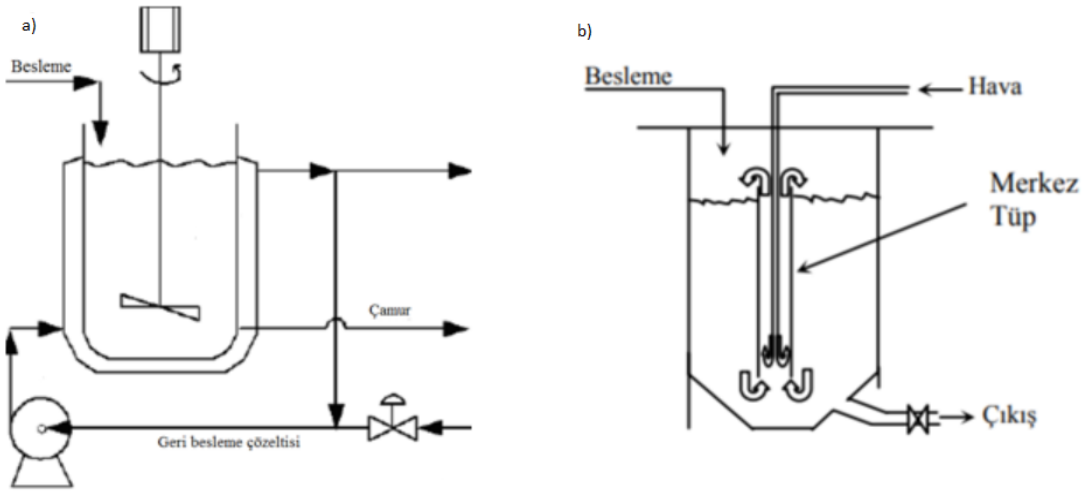
Bu liç yöntemi, cevherin bulunduğu yerde cevher yatağına açılan deliklerden enjeksiyon yolu ile verilen çözücü, cevher tanecikleri arasından geçerek cevherdeki metallerin çözeltiye alınmasını sağlar. Genellikle diğer hidrometalürjik yöntemler ile işlenmesi ekonomik olmayan cevherler için kullanılır. Şekil 3.4'te görüldüğü üzere, cevher alanına açılan deliklerden enjekte edilen ve zeminde biriken çözelti drenaj yoluyla alınır. Diğer liç yöntemleri arasında işletme maliyeti en düşük olan bu yöntemin cevherin geçirgenliği dolayısıyla yer altı sularının kirletme riski ise daha yüksektir [48].



Şekil 3.4. Yerinde liç yöntemi

Karıştırmalı tank liçi

Cevherin 0,5 mm ve altı gibi küçük tane boyutlarına öğütüldükten sonra kullanılacak çözücüye uygun seçilmiş bir malzemeden yapılmış tank içerisinde karıştırılarak liç edilmesi yöntemidir. Bu karıştırma işlemi Şekil 3.5'te görüldüğü üzere mekanik veya pnömatik olabilir. Basınçlı liç yöntemlerine kıyasla liç süreleri daha uzun olup saat mertebelerindedir. Karıştırma işleminin etkin gerçekleşebilmesi ve cevherden çözücüye en verimli şekilde metallerin alınabilmesi için tank içerisindeki katı/sıvı oranına dikkatli karar verilmelidir. Belirlenen işlem süresi sonunda tanktaki çamurda katı/sıvı ayrımı filtrasyon yöntemi ile yapılır. Metal yüklü sıvı kısım saflaştırılmak ve ürün elde edilmek üzere toplanır. Tank liçi prosesleri kesikli veya sürekli prosesler olabilir [49, 50].



Şekil 3.5. Karıştırmalı tank prosesi a) mekanik karıştırmalı b) pnömatik karıştırmalı

3.3. Piro-Hidrometalürjik Yöntemler

Caron prosesi olarak da bilinen pirometalürji ve hidrometalürjinin kombinasyonundan oluşan bu proses limonitik cevherlere ya da limonitik ve saprolitik cevherlerin karışımına uygulanabilir. Cevher nemi %2-3 mertebelerine ininceye dek kurutulup, kobalt ve az miktarda demir ile birlikte nikel seçimli olarak 700°C'de metalik forma indirgenir. Kurutulmuş olan cevher amonyak-amonyum karbonat ile düşük sıcaklıkta liç edilerek metaller çözeltiye alınır. Amonyağın uzaklaştırılması ile çökelen nikel karbonat kalsine edilerek nikel oksit üretilir. Nikel oksit ise ısıl işlem ile indirgendirgenerek % 99,5 saflıkta nikel metali elde edilir. Nikel ve kobalt kazanım verimi beslenen cevherde saprolit oranı arttıkça düşer. Çünkü saprolitlerin yapısındaki nikel ve kobalt, silikat matriksi içinde

hapsolmuş durumdadır ve bu yöntem ile serbestleşme zorlaşmaktadır. Bu yöntem kurutma, kalsinasyon ve indirgeme gibi enerji yoğun pirometalurjik işlemleri kapsamaktadır, gaz emisyonu yüksetir. Son kısmında ise hidrometalurjik işlemler icin çeşitli reaktifler gerekmektedir. Ayrıca, nikel ve kobalt kazanım verimleri ergitme ve yüksek basınçlı asit liçi verimlerine gore daha düşüktür. Dolayısıyla pek ekonomik değildir [51].

3.4. Biyolojik Yöntemler

1950'li yıllardan beri üzerinde çalışılan biyolojik liç yöntemleri son zamanlarda yüksek tenörlü cevherlerin giderek azalması ile hem çevre dostu hem de düşük maliyetli proses arayışları dolayısıyla önem kazanmıştır. Bu yöntemi de en cazip kılan başlıca özelliği yatırım maliyeti ve işletme giderlerinin düşük olmasıdır. Doğada bulunan hava, su ve canlı mikroorganizmaların kullanılması, gaz salınımı oluşmaması atmosferik basınç ve oda koşullarında işletilebilir olması da diğer avantajlarıdır. Ancak bunların yanı sıra uzun süren bir proses olması ve kontrol mekanizmasının zoluğu gibi dezavantajları mevcuttur. Çoğunlukla sülfürlü olmak üzere oksitli cevherlerde de kullanılan çalışmaların mevcut olduğu, genellikle *Acidithiobacillus ferrooxidans, Leptospirillum ferrooxidans ve Acidithiobacillus thiooxidans* bakterileri kullanılarak demir, mangan gibi metallerin indirgenmesi ve çözelti ortamında geçmeleri prensibine dayanmaktadır. Dolayısıyla bir nevi katalizör görevi görürler. Lateritik yani oksitli cevherlerde bakterilerin temel besin maddesi sülfür bulunmadığından bu cevherlerde mantarlar kullanılabilmektedir. Mantarlar ürettikleri organik asitler ve şelat yapılar ile metal kazanımı sağlamaktadır. Lateritik cevherlerin biyoliçi bakteri ortamına elementel sülfür veya pirit eklenmesi yapılarak da gerçekleştirilebilir. Eşitlik 3.1' e göre bakteri bu ortamdaki sülfür kaynağını kullanarak H_2SO_4 oluşumu gerçekleştirir ve bu da metalin (M) çözünerek sıvı ortamına geçmesini sağlar. Henüz endüstriyel boyutta uygulaması bulunmamaktadır [52, 53].

$$MS_x+(2X-0,5)O_2+H_2O \xrightarrow{bakteri} M^{+x}+XSO_4^{-2}+2H^+ \qquad \text{Eş. 3.1}$$

4. LİÇ ÇÖZELTİLERİNDEN METALLERİN KAZANIMI VE SAFLAŞTIRMA YÖNTEMİ

4.1. Kristalizasyon ve Çöktürme Yöntemi

Kimya endüstrisi tarafından üretilen katı maddelerin yaklaşık %70'i ayırma ve saflaştırma teknikleri arasında kullanım alanları oldukça yaygın olan kristalizasyon ve çöktürme yöntemleri kullanılarak elde edilir. Düşük enerji tüketimi, düşük çalışma sıcaklığı ve çoğunlukla tek adımda yüksek saflıkta bileşik eldesi gibi birçok avantajları vardır. Çalışma koşulları, ürünün safiyeti, kolay filtrelenebilirliği ve reaktivitesi bakımından ürünün kalitesini belirleyici unsurlardır.

Kristalizasyonda istenilen ürün kalitesinin yakalanabilmesi için kristalize edilecek çözeletinin doygunluk seviyesi, çekirdeklenme davranışı, kristallerin büyümesi ve kümeleşmesi gibi unsurlar son derece önemlidir. Aşırı doygun çözeltilerde uygun koşullarda yalnızca çözeltiye soğutma uygulanarak kristal oluşumu sağlanabilirken, görece daha az doygun çözeltilerde evaporasyon işlemine gerek duyulabilir. Kristalizasyon sonucu elde edilen ürünün formu (sülfat, hidroksit, fosfat gibi) çözeltide hangi iyonlar ile beraber bulunduğuna bağlıdır [54].

Çöktürme işlemlerinde ise ürün kalitesindeki değişkenliği en düşük seviyede tutabilmek için çöktürücü reaktifin eklendiği yerde etkin bir karışım sağlanmalıdır. Esas olarak, çözünebilir bir bileşiğin çeşitli kimyasalların ilavesi ile oluşan reaksiyon sonucunda çözünmeyen bir forma dönüştürülmesi prensibine dayanan çöktürme işleminde hidroksit, sülfür, sülfat, fosfat gibi elde edilmek istenilen ürün formuna göre kullanılan çöktürme reaktifi farklılık gösterebilir. Çöktürme işleminin etkinliği, çözeltide bulunan iyonik metallerin tipi ve konsantrasyonu, kullanılan çöktürücü reaktif, sıcaklık, pH ve ortamda çökelek ile kompleks oluşturacak bir iyonun olması gibi çeşitli faktörlere bağlıdır. Ayrıca ortamda yükseltgeyici veya indirgeyici bir etkenin olması da bazı durumlarda çöktürme işleminde verim artışı sağlayabilir. Çöktürme işlemleri katı, sıvı ve gaz maddeler ile yapılabilir. Örneğin, lateritik nikel cevherlerinin yüklü çözeltilerinde hidroksit formda nikel kobalt bileşiği elde edilen proseslerde çöktürme işlemi magnezyum oksit ile yapılırken; sülfit formda nikel kobalt bileşiği elde edilen proseslerde bu işlem hidrojen sülfür gazı ile yapılır. Dünyadaki lateritik cevherler nikel üretimi yapılan Cawse, Murrin-Murrin ve Bulong tesislerinde sülfürlü çöktürme, Goro'da karbonatlı, Ravensthorpe ve Meta Nikel'de hidroksit çöktürme uygulanmaktadır [54,55].

4.2. Elektroliz Yöntemi

Bu yöntem genellikle yüksek konsantrasyonda ve safsızlıkların az bulunduğu çözeltilerden %99 ve üzerinde saf metalik ürün eldesi için kullanılabilir. Uygun elektrotlara dışardan elektrik akımı verilmesiyle, bir sıvı içinde çözünmüş halde bulunan kimyasal bileşiklerin ayrıştırılması sağlanır. Elektroliz işleminin gerçekleştirilmesi için bu elektrotlar bir doğru akım kaynağına bağlanır ve elektrotlar arasında meydana gelen gerilim (elektrik alan), iyonları karşıt yüklü elektroda (kutup) doğru hareket ettirir. Dolayısıyla, (+) yüklü iyonlar katoda giderken, (-) yüklü iyonlar anoda doğru akarlar. Elektrik akımının sulu veya eriyik elektrolitlerden geçmesiyle meydana gelen kimyasal ayrışma neticesi katotta metal iyonlarının ve anotta ise metalik olmayan iyonların serbest hale geçmesi olayıdır. Karşıt kutupta yükünü dengeleyen atom veya moleküller elektrotta çökelir ve elektrolit içindeki moleküllerle yeni reaksiyonlar meydana gelir. Elektrolize etki eden en önemli parametreler akım yoğunluğu, elektrolit konsantrasyonu, sıcaklık ve karıştırma hızıdır. Endüstride ise elektroliz iki amaç için kullanılmaktadır. İlki olan elektrokazanım yöntemi sulu ortamda saf metallerin kazanımı, ikincisi ise elektrorafinasyon yöntemi olan saf olmayan metallerin safsızlıklardan ayrılarak katotta saf halde toplanmasıdır. Elektrokazanıma alüminyum, magnezyum ve potasyum örnek verilebilirken; elektrorafinasyona da başta bakır olmak üzere nikel, altın, gümüş, çinko gibi saf metal üretimleri örnek verilebilir. Dünyada başlıca metalik nikel üreticisi olarak Falconbridge, Sumitomo, Inco Limited firmaları bilinmektedir [56]. Ancak maliyetli olması bakımından ülkemizde henüz çok yaygınlaşamamış olan bu yöntem ile nikel elektrolizi ile ilgili laboratuvar ölçekli çalışmalar bulunmaktadır. Tesis boyutlarında ise Cengiz Holding bünyesindeki Eti Bakır Mardin ve Samsun işletmelerinde; Saykuysan firması tarafından ise Gebze ve Darıca işletmelerinde elektroliz yöntemi ile katot bakır üretimi gerçekleştirildiği bilinmektedir [57, 58].

4.3. Solvent Ekstraksiyonu Yöntemi

Solvent ekstraksiyonu ise çözeltide metal iyonlarının birbiriyle karışmayan ve aralarında yoğunluk farkı bulunan çözelti-organik faz arasında belirli oranda dağılması esasına dayanır. Genellikle sıvılardan biri sulu faz, diğeri organik fazdır. Kullanılan organikler katyon değiştirici (asidik), nötr, anyonik değiştirici (bazik) ve şelatlayıcı olmak üzere başlıca dört gruba ayrılamaktadır. Asidik organikler genelde fosforik asit ve karboksilik asit türevi fonksiyonel gruplara sahip iken nötr organikler ester, bazik organikler amin, şelatlayıcı organikler ise keton fonksiyonel gruplarına sahiptir [59]. Sulu fazdan organik faza hedef

metalin seçimli olarak ekstraksiyonu uygun sıcaklık, pH, organik/sulu faz oranı gibi parametrelerin sağlanması ile gerçekleştirilebilir. Her ölçekteki saflaştırma, zenginleştirme, ayırma gibi işlemlerde bu teknikten yararlanılabilir. Nikel, kobalt, bakır, uranyum, skandiyum gibi metallerin bileşiklerinde bu yöntem önemli bir yere sahiptir [60]. Organik faza yüklenen hedef metal uygun bir çözelti ile muamele edilerek organiğin üzerinden metali sıyırma işlemi gerçekleştirilir. Bu işlem sonrası konsantre haldeki metal yüklü çözeltiden metal bileşiğinin eldesi için son olarak kristalizasyon/evaporasyon, çöktürme, elektroliz gibi yöntemler ile devam edilebilir. 1940 ve 1950'li yıllarda başlayan nükleer ve nadir toprak elementlerinin solvent ekstraksiyonuyla ayrılması çalışmaları için prosesler geliştirilmeye çalışılmıştır. Optimum proses şartlarının sağlanabilmesi için bazen sisteme kimyasal ilave edilmesi gerekebilir [61]. Fakat bu işlem yapıldığı zaman maliyet artışı ve ilave atık oluşumu gibi problemler ile karşılaşılmaktadır. Organik faz olarak saf ekstraktantların kullanılmasının bazı avantajları olmasına rağmen, viskozitenin çok yüksek olması nedeniyle pek tercih edilmez. Bu nedenle ekstraktantlar uygun bir organik çözücüde çözündürülür. Bu çözündürme işlemi kütle transferinin düşmesine, bazen de metal komplekslerin çökelmesine yol açabilir. Bu kompleksler bazı sistemlerde, organik ve sulu fazın haricinde, üçüncü bir fazın oluşumuna da neden olabilir.

Solvent ekstraksiyonu yöntemi ile yüksek metal ayırma verimleri elde edilebilmektedir. Ancak bu proseslerde üçüncü bir faz oluşumu, organiğin bozulmadan geri kazanılması gerekliliği aksi takdirde maliyeti oldukça artırıcı bir unsur olması, sıvı-sıvı ekstraksiyonu işleminin işletme zorlukları, organiklerin çevreye ve insan sağlığına olan zararları dolayısıyla daha temiz ve kolay bir proses olan iyon değişimine yönelim başlamıştır. İyon değişimi işlemi solvent ekstraksiyonu ile kıyaslandığında büyük ölçekli ve çok yüksek konsantrasyona sahip çözeltiler için mevcut şartlarda pek kullanılmasa da solvent ekstraksiyonu ile bağlantılı olarak uygulandığında, solvent ekstraksiyonu sistemindeki çözelti yükünü hafifleteceği ve kullanılması gereken organik reaktif miktarını azaltacağı açıkça bellidir [62].

4.4. İyon Değişimi Yöntemi

İyon değişimi, bir çözeltideki iyonların, iyon değiştiricinin yüzeyindeki fonksiyonel gruplara elektrostatik kuvvetler vasıtasıyla tutunması olayıdır. İyon değiştirici ile çözelti fazındaki iyonlar arasında yer değişimi gerçekleşir. Bu yöntem özellikle su ve atık su arıtımında, sulardan sertlik gidermede, yer altı sularından demir ve manganın alınmasında yaygın olarak

kullanılmaktadır. Son zamanlarda solvent ekstraksiyonuna hem işletim kolaylığı hem de işletme maliyeti bakımından alternatif daha çevreci bir proses olarak görülen iyon değişimi yöntemi için 1900'lü yıllarda zeolit, toprak, selüloz, yün, aktif karbon gibi malzemelerin doğal iyon değiştirici/iyon tutucu olarak kullanılmaya başlanmıştır. Günümüzde ise ekonomik katma değere sahip bileşiklerin eldesinde madencilik/hidrometalürji alanlarında da kendine yer edinmeye başlayan iyon değiştiricilerin kazanılması istenilen hedef metale yönelik, farklı pH ve sıcaklık aralıklarında, farklı iyon ortamlarında (anyonik, katyonik) çalışabilen sentetik reçineler geliştirilmektedir. Sentetik iyon değiştirici reçineler genelde hidrokarbon radikallerinden meydana gelir ve iyonik fonksiyonel gruplar ihtiva eder. Bu gruplar, reçinenin davranışını belirler ve hedef iyonlara karşı seçicilik göstermesini sağlar. Reçinelerin birim başına sahip olduğu toplam grup sayısı reçinenin iyon değiştirme kapasitesini belirler. Anyon ve katyon değiştiriciler olmak üzere temelde iki grup reçine tipi mevcuttur. Katyon değiştiricinin fonksiyonel grubu sülfürik asit gibi kuvvetli bir asitten türetilmişse bu reçine kuvvetli asidik reçine; karbonik asit gbi zayıf bir asitten türetilmişse de zayıf asidik reçine adını alır. Benzer şekilde türetildikleri fonksiyonel grubun zayıf veya kuvvetli olmasına göre anyon değiştirici reçineler kuvvetli bazik veya zayıf bazik reçine adını alır. Asidik bir katyon değiştirici reçinenin değişim yapabileceği karşı iyon hidrojen veya sodyumdur. Bazik bir anyon değiştiricinin değişim yapabileceği karşı iyon ise hidroksit veya tek değerli diğer anyonlardır. Reçinelerin rejenrasyonu karşılığı olan asit, baz veya tuz ile yapılmaktadır. İyon değişim proseslerinin uygulanmasında genellikle kolon ile süreklı akış sağlanan iyon değişim sistemleri kullanılır. Ancak kesikli sistemler de ön denemelerde oldukça önemli yere sahip sistemlerdir. Belirli bir hacimde reçine ve çözeltinin denge kuruluncaya kadar karıştırılması veya çalkalanması ile gerçekleştirilir [63].

İyon değişimi temel olarak üç adımda meydana gelir. Birincisi, değişecek iyonun iyon değiştiriciyi çevreleyen sıvı filmin içinden geçmesidir, İkinci adım, iyonların reçine gözeneklerine difüzlenmesi ve üçüncü adım da fonksiyonel grup üzerinde değişim olayının gerçekleşmesidir. Genellikle son adım çok hızlı gerçekleşmektedir. İyon değişimi gerçekleştikten ve hedef metal reçine üzerine yüklendikten sonra bu işlemi metalin reçine üzerinden desorplanması (elüsyon) ve sonrasında reçinenin rejenerasyonu takip eder. İyon değişimi işleminin çözelti içinde reçine (RIS) veya pulp içinde reçine (RIP) yöntemleri ile gerçekleştirilmesi mümkündür. Pulp içinde reçine çalışmaları sırasında reçinelerin tanecikler ile temasından kaynaklı olarak fiziksel hasara uğramaları ve kullanım ömürlerinin azalması dolayısıyla genellikle çözelti içinde reçine yöntemi tercih edilmektedir [64].

Yakın zamanda benzer bir yöntem Filipinlerde bulunan Taganito Ni-Co üretim tesisinde uygulanmıştır. Otoklavda sülfürik asit ile liç işlemi sonrası çözeltiye alınan nikel ve kobalt iyonlarının hidrojen sülfür gazı kullanılarak basınçlı bir kap içerisinde karışık Ni-Co sülfür çökeleği formunda çöktürülmesinin ardından çözeltide çökmeden kalan seyreltik Sc iyonlarının kazanımı için iyon değiştirici reçinelerin kullanıldığı bilgisine ulaşılmıştır. Bu teknoloji ile yurt dışında fizibilite aşamasında olan küçük ölçekli tesis kurulumu projeleri de mevcuttur [65].

5. KAYNAK ARAŞTIRMASI DEĞERLENDİRMESİ

Basınçlı asit liçi teknolojisi ile atmosferik liçe kıyasla daha düşük asit tüketimi ile daha kısa sürede yüksek nikel ve kobalt liç verimlerine ulaşılsa da liç sonrası çözeltide sisteme yük getirici safsızlıkların da sıvıya geçme oranı yüksek olmaktadır. Bu safsızlıkların bertarafı sırasında hem kimyasal maliyeti artmakta hem de nikel-kobalt kayıpları yaşanmaktadır. Ancak basınçlı liç sırasında asitin büyük bir kısmını tüketen demir mineralleri, basıncın etkisi ile hidrolize oldukları için tüketilen asitin ortama geri verilmesini sağlamaktadır. Bu durum yüksek basınçlı asit liçinin en önemli avantajlarından biridir. Yüksek sıcaklık ve basıncın etkisi ile götit formda (FeOOH) bulunan demir Eş.5.1, Eş.5.2 ve Eş.5.3'te görüldüğü gibi hematit formda (Fe_2O_3) çöker ve sülfat formunda tükettiği asidin büyük bir kısmının geri kazanımını mümkün kılar [66].

$$2FeOOH + 3H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 4H_2O \quad (5.1)$$

$$Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O \rightarrow 2FeOHSO_4 + H_2SO_4 \quad (5.2)$$

$$2FeOHSO_4 + H_2O \rightarrow Fe_2O_3 + 2H_2SO_4 \quad (5.3)$$

Tipik bir yüksek basınçlı asit liçinde asit tüketimi 1 ton cevher başına 250-350 kg olmaktadır. Tablo 5.1'de basınçlı liçe göre başlıca avantaj ve dezavantajları verilmiş olan atmosferik liç proseslerinde daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşen liç işlemlerinde oluşan demir sülfat hidrolize olamadığından asit tüketimi basınçlı liçe nazaran daha yüksek olmakta, benzer nikel ve kobalt liç verimleri daha uzun sürelerde elde edilmektedir. Bu sebeple atmosferik liçte asit tüketim değeri 1 ton cevher başına 1 ton asit miktarlarını bulabilmektedir.

Basınçlı liç işlemlerinde yüksek sıcaklık ve basınçlarda nikel ile kobaltın %90'ın üzerinde çözünürlük göstermesi, demirin tüketmiş olduğu asiti geri vermesi dolayısıyla atmosferik koşullardaki liç işlemlerine göre daha az asit tüketimi gibi birçok avantajı olsa da yüksek basınç ve sıcaklık korozyona daynıklı ve genellikle titanyum malzemelerin kullanıldığı otoklavlar gerektirmektedir. Bu teknolojinim getirmiş olduğu enerji maliyeti cevher tenörü düştükçe prosesi ekonomiklikten uzaklaştırmakta ve bu durum çoğu tesisin ayakta kalmasını zorlaştırmaktadır. İlk yatırım maliyeti yüksek, işletimi zor ve karmaşık bir proses kimyasına sahip bu otoklavlarda, cevherdeki karbonat miktarının artması ile de asit tüketimi artabilmekte ve proses yine ekonomiklikten uzaklaşmaktadır. Mevcut rezerv ve tenörlerdeki düşüş dolayısıyla son dönemlerde basınçlı liçe alternatif oluşturabilecek nitelikte atmosferik

liç yöntemleri geliştirilmesi ile ilgili çalışmalar yoğunlaşmıştır. Atmosferik liç prosesleri düşük enerji tüketimine ve işletme kolaylığına sahiptir. Sermaye yatırım maliyetleri daha düşüktür. Şayet yüksek asit tüketimi, metal yüklü liç çözeltisinde yüksek demir konsantrasyonu gibi problemlere çözüm getirilebilirse, bu prosesler basınçlı liç yöntemleri ile rekabet edebilir.

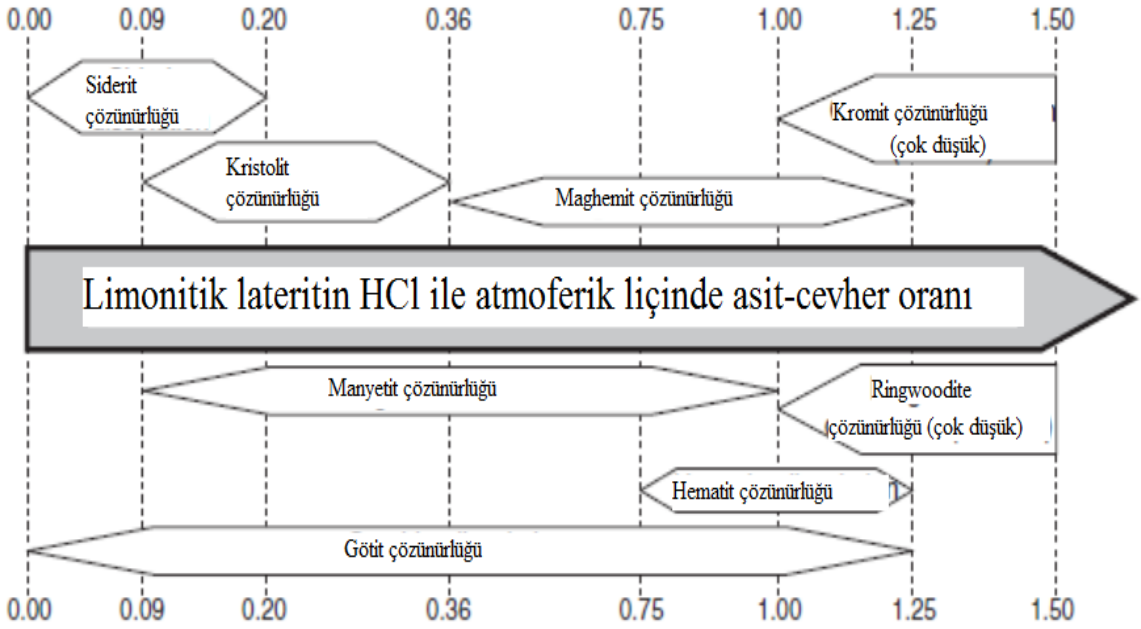
Literatürde nikel-kobalt cevherlerinin atmosferik liç yöntemi ile kazanımı ile ilgili yol gösterici nitelikte yapılmış olan çalışmalar incelenirken liç yöntemi seçiminde ve liç verimlerindeki en önemli etkenin cevher mineralojisi olduğu görülmüştür. Genel olarak, götit, kil ve saprolit kafes yapıları içinde bulunan nikel ve kobalt, hidrometalurjik olarak işlenirken, silikat bakımından zengin garnierit cevherleri, yüksek karbonlu ferro-nikel üretmek için pirometalurjik işlemlere uygundur.

Çizelge 5.1. Atmosferik liç yöntemi avantaj ve dezavantajları

Avantajlar	Dezavantajlar
Düşük yatırım maliyeti	Yüksek asit tüketimi
Yatırım için daha ucuz ekipman gereksinimi	Liç çözeltisinde yüksek demir ve magnezyum
Düşük bakım-onarım maliyeti	Yüksek nötrleştirme reaktifi tüketimi
Devreye alım ve devreden çıkış kolaylığı	Uzun liç süreşleri
Düşük enerji tüketimi	
Düşük tenörde cevherlere de uygulanabilirlik	

Atmosferik koşullarda lateritik cevherler için Çizelge 5.1'de de görülen dezavantajları minimize etmek ve hem çevreci hem de ekonomik prosesler geliştirebilmek için farklı konsantrasyonlarda HNO_3, HCl, H_3PO_4, H_2SO_4 gibi liç reaktifleri ile yapılmış ve yapılmakta olan bir çok çalışma mevcuttur [67]. Bu liç reakrifleri arasından atmosferik koşullarda nikeli en yüksek verim ile sıvıya alınması HCl ile sağlanabilmiş ancak HCl' in yüksek aşındırıcılığı dolayısıyla ticarileşememiştir. Fiyatının ucuz olması, tedarik kolaylığı ve görece daha az aşındırıcı olması dolayısıla çoğunlukla ticari faaliyetlerde sülfirik asit kullanılmaktadır.

Wang ve ark.(2012) çoğunlukla götit (FeOOH), siderit (FeCO3), krizotil ($Mg_3Si_2O_5(OH)_4$) ve manyetit (Fe_3O_4) mineralleri içermekte olan Endonezya limonit lateritleri ile yapmış oldukları bir çalışmada atmosferik koşullarda hidroklorik asit kullanılarak, cevherin liç davranışı üzerinde cevher-asit oranı, katı-sıvı oranı, liç sıcaklığı ve liç süresi gibi parametrelerin etkilerini incelemişlerdir. Cevher yapısındaki siderit ve krizotilin yüksek oranda liç edilebildiği, götitin cevher-asit oranına göre geniş bir aralıkta çözünebildiği, manyetitin ise orta derecede çözünebildiği görülmüştür. Cevherdeki nikelin ise büyük çoğunluğu götit (%0,58 Ni) ve manyetit (%0,88 Ni) içerisindedir. Az bir miktar da serpantin ve siderit içerisinde bulunur. Bu çalışmada asit-cevher oranı 1,25, katı-sıvı oranı 4, liç sıcaklığı 80 °C, liç süresinin ise iki saat olduğu optimum çalışma koşulları olarak belirtilen koşullarda %95,1 Ni, %99,0 Co ve %94,6 Fe liçlenebilmiştir.



Şekil 5.1. Atmosferik basınçta limonitik lateritin farklı minerallerinin HCl ile liç davranışları (katı:sıvı oranı 4:1, liç sıcaklığı 100 °C, liç süresi 4 saat)

Şekil 5.1'de görüldüğü gibi, cevherdeki hematit mineralinin çözünme davranışı götite kıyasla daha düşüktür. Götit oranı hematitten yüksek olan Yunan lateritleri ile yapılan çalışmalarda, nikelin liçlenirken asit tüketiminin artmasında büyük rolü olan demirin çözünürlüğünün düşük olması dolayısıyla liç veriminin düşük olduğu görülmektedir. Asit konsantrasyonu ve katı-sıvı oranının ayarlanması ile nikel ve kobalt kazanımları optimize

edilirken demir liç verimleri ve asit tüketimi düşürülebilmektedir. Cevherdeki hematit oranına göre tüketilen asitin 500 kg/ton cevher değerlerine kadar indiği görülmüştür [67].

Demirin hematit formundayken, asit tüketiminin daha düşük olduğu, demirin liç katısında kalırken nikel ile kobaltın demire karşı seçimli olarak liç sıvısına alınabilmesi amaçlanarak Keskinkılıç ve ark.(2012)'nın Sivrihisar lateritleri ile yapmış oldukları bir çalışmada, götit-hematit dönüşümü cevhere kalsinasyon işlemi uygulanarak yapılmıştır. Nikel, çoğunlukla götit formdaki demir minerallerinin kafes yapısı içerisinde bulunduğundan bu yapı içerisinden atmosferik koşullarda nikeli liçlemek hem teknik hem de ekonomik açıdan kolay değildir. Bu yüzden nikelin serbestleşmesini sağlamak amacıyla bazı fiziksel veya kimyasal işlemler gerekmektedir. Bunlardan biri liç öncesinde liç edilecek cevhere ısıl işlem uygulanarak götit formdaki demirin hematit formunda döndürülmesidir. Basınçlı asit liçinde gerçekleşen demirin götitten hematite dönüşümünü atmosferik liç işleminde sağlamak amacıyla cevhere ön kalsinasyon işlemi uygulanmaktadır. 250-800°C arasında farklı sıcaklıklarda -50 mikrometre boyutunda cevherdeki faz değişimleri incelenmiştir. Götitin hematite neredeyse tamamen dönüşümü için 300°C' nin yeterli olduğu, cevherdeki tüm uçucuların -özellikle kalsit ($CaCO_3$)- etkili bir şekilde uzaklaştırılması için ise 700°C sıcaklığın gerekli olduğu tespit edilmiştir [69].

Javanshir ve ark. (2018) İran-Güney Horasan bölgesi düşük tenörlü lateritik nikel cevherine uyguladıkları kalsinasyonun cevherin sülfirik asit ve hidroklorik asit ile liç verimleri üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. 30-180 dakika arasında ve 180-540°C sıcaklık aralığında cevhere ısıl işlem uygulanmıştır. 280°C'den sonra götit-hematit dönüşümünün tamamlanabildiği, ısıl işlem uygulanan cevherde kalsinasyon sıcaklığı arttıkça serbestleşen nikel miktarının arttığı ve nikel liç veriminin %70' ten %95 değerlerine kadar çıkabildiği görülmüştür. En yüksek nikel verimi iki saat 540°C' de kalsine edilen cevherin %25 katı oranında 5 M H_2SO_4 ile 90°C'de iki saat liçlenmesi sonucu %95 olarak elde edilmiştir. Bu durumda demir ise %40 civarında liç sıvısına geçmiştir [70]. Büyükakıncı ve Topkaya'nın Gördes lateritleri ile cevhere herhangi bir ön ısıl işlem uygulamadan yapmış oldukları çalışmada %96 nikel verimi 95°C'de ancak 24 saat süren bir liç sonucunda elde edilebilmiş ve bunun yanı sıra demir de %82 oranında liçlenmiştir [41].

Li ve ark. (2018) ise limonitik laterit cevherin kalsinasyon sonrası fosforik asit ile liç davranışlarını incelemişlerdir. Cevherin -50 mikrometre boyutlarında bir saat boyunca 400°C sıcaklıkta kalsine edilmesi sonrasında % 10 katı oranında 3 M H_3PO_4 ile 90°C'de 3

saat liçlenmesi ile nikel ve kobaltın sırasıyla %98,7 ve %89,8 liç verimleri ile demire karşı seçimli olarak liçlenebildiğini görülmüştür. Demir ise %1,3 liç verimi göstererek %98,7 oranında katıda kalmıştır. Laterit içerisindeki demir oksitlerden öncelikle fosforik asit liç çözeltisinde Fe^{+3} iyonları oluşmuş, sonrasında bu iyonlar PO_4^{-3} iyonları ile bileşerek $FePO_4.2H_2O$ şeklinde çökmüşlerdir. Bu durum da demirin çökelti oluşturuken nikel ve kobaltın seçimli olarak liçlenmesini sağlamıştır. Bu çalışmada liç katısında oluşan yaklaşık % 94 saflıktaki $FePO_4.2H_2O$' ın çeşitli saflaştırma çalışmaları yapılarak lityum-iyon pillerinde katot malzemesi olarak veya metal imalat proseslerinde kullanılabileceği belirtilmiştir [71].

Kimi araştırmacılar ise liç ortamına çeşitli kimyasal ajan ilaveleri ile demirin atmosferik koşullarda liçlenmesinin engellenmesi için çalışmaktadır. Miettinen ve ark. (2019) 'nın atmosferik koşullarda sülfürik asit liçi ortamında Na_2SO_4 ilave ettikleri çalışma buna örnek gösterilebilir. Çalışmada Na_2SO_4 ilavesi ile demirin jarosit ($NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$) formunda çöktürülmesi sağlanmıştır. Böylece hem demir liç çözeltisine geçmemiş hem de tüketmiş olduğu asiti ortama geri vermiştir. Üç farklı tipte Yunanistan lateriti kullanılan bu çalışmada elde edilen nikel verimleri sırasıyla %100, %54 ve %96,8 iken demir verimleri %16,2, %17 ve %78,9'dur. Bu durum cevher mineralojisinin, kullanılan yöntem benzer dahi olsa liç verimleri üzerinde son derece önemli bir etkisi olduğunu göstermektedir. Silika bazlı lateritlerde nikel liç verimlerinin yüksek olduğu görülmüştür. Cevherlerin farklı oranlarda karıştırılarak kullanılabileceği önerilmiştir. 8 saat süren liç işlemlerinde 1 kg cevher başına 600-800 gram arası asit tüketilirken, ortama Na_2SO_4 ilavesi ile bu tüketim değeri 370-420 grama kadar indirilmiştir. Neredeyse basınçlı asit liçi sırasında tüketilen asit miktarına benzer bir değere ulaşılmıştır. Liç çözeltisindeki demir konsantrasyonu da 10 g/L'den 2 g/L'ye indirilebilmiştir ve bu durumun konvansiyonel prosesin demir giderme maliyetlerinde tasarruf sağlanabileceğini göstermiştir [72].

Basınçlı liçin atmosferik liçe kıyasla en önemli iki avantajı düşük asit tüketimi ile bir saat gibi oldukça kısa sürelerde %90 üzeri nikel-kobalt liç verimleri elde edilebilmesidir. Dolayısıyla basınçlı liçe alternatif olabilecek bir atmosferik liç yöntemi geliştirebilmek için bu iki noktadan birinin atmosferik liçte de sağlanabilmesi gerekmektedir. Asit tüketiminde rol oynayan en önemli metal demirdir. Demirin atmosferik koşullarda liçlenmeden katıda kalması ve böylece asit tüketiminin basınçlı liç ile rekabet edebilir değerlerde olması için yapılan birçok çalışma incelenmiştir.

Bunların yanı sıra liç süresinin kısaltılabilmesi için yapılan araştırmalara bakılacak olursa Xu ve ark. (2005)'nın sülfirik asit asidoliz ve su liçi (sulphuric acid acidolysis and water leach, SAWL) de denilen cevherin asit ile kavrulması yöntem ile düşük nikel tenörüne sahip bir lateritik cevher üzerinde yaptıkları çalışmada; %0.45 Ni ve 190 ppm Co içeriğine sahip cevherde farklı kütlesel oranlarda cevher ile asidi muamele edip, bu katının farklı sıcaklıklarda ve farklı sürelerde ısıtılması sonrasında su ile liçlenmesi ile nikel, kobalt ve demir ve bakır metallerinin liç davranışlarını incelemişlerdir. Düşük tenörlü lateritik cevher mineralojik açıdan incelendiğinde, temel olarak nikel içeren minerallerin serpantin, dolomit ve götit olduğu, dolayısıyla cevherin limonitik özelliklere sahip olduğu tespit edilmiştir. Testler öncesi, gerekli serbestleşmenin ve liç kinetiğinin sağlanabilmesi adına -170 μm tane boyuna öğütülen cevher, saf sülfürik asit ile doğrudan muamele edilmiştir. Çalışma üç temel işlemden oluşmaktadır; bunlar doğrudan konsantre sülfürik asit ile cevherin kavrulması, kavrulan cevherin ısı altında veya normal şartlarda kurutulması ve kurutulan katının nikel-kobalt içeriklerinin kazanılması amacıyla liçe tabi tutulmasıdır. Cevherin sülfürik asit ile muamele edilmesi sonucunda ekzotermik reaksiyon olduğu ve yüksek miktarda ısı açığa çıktığı, açığa çıkan ısının ise cevherin liç işlemini (Ni-Co gibi değerli elementlerin çözünmesini) hızlandırdığı ortaya koyulmuştur. Dolayısıyla kavurma işlemi sonrasında cevherin kurutma sıcaklığı, kurutma süresi ve kullanılan sülfürik asit miktarının son derece önemli olduğu vurgulanmıştır. Kurutma sıcaklığındaki artışın liç kinetiğini hızlandırdığı, kurutma süresinin ise 72 saati aşması durumunda pH değerleriyle de bağlantılı olarak nikel ve kobalt içeriğinin Fe^{+3} ile birlikte çökme eğilimi gösterdiği tespit edilmiştir. Kurutma sonrası katı, su ile liç edilerek katının içerdiği nikel ve kobalt sıvı faza geçirilmiştir. Tüm bunlar ışığında gerçekleştirilen çalışma sonucunda, cevher kütlesinin yarısı kadar asit ile kavurma işlemi ardından katının 120°C'de kurutulması sonrası su ile liçlenmesi ile %91,3 Ni, %92,6 Co, %92,6 Cu ve %59,4 Fe liç sıvısına geçmiştir. Sonuçlardan da anlaşılacağı üzere, düşük nikel-kobalt içeriğine sahip lateritik cevher, uygulanan sülfürik asit ile kavurma prosesine olumlu tepki vermiş, dolayısıyla uygulanan proses başarıya ulaşmıştır. Bunlara ek olarak, uygulanan metot gerek enerji tüketimi, gerekse operasyonel koşullar açısından konvansiyonel nikel-kobalt kazanım proseslerine göre oldukça avantajlıdır [73].

Çoban ve ark. (2018) Çaldağ limonitik lateritleri ile yapmış oldukları çalışmalarında birincisi atmosferik basınçta sülfürik asit liçi, ikincisi ise asit ile cevherin muamelesi, kavrulması ve sonrasında liç edilmesi olmak üzere iki farklı yöntem karşılaştırmışlardır. Çalışmada cevherin öncelikle asit kavurmasına tabi tutulması ile daha kısa sürelerde yüksek nikel ve

kobalt verimleri elde edebilmek amaçlanmıştır. Klasik atmosferik liç yöntemi ile 150 g/lt konsantrasyonunda sülfürik asit kullanarak %10 katı oranında 0,074 mm tane boyutlarına öğütülmüş cevherin 80°C'de iki saatlik liçi sonunda %69,89 Ni, %62,80 Co ve %47,5 Fe sıvıya alındığı görülmüştür. Bu sonuçlar ile kıyaslama yapmak amacıyla benzer tane boyutlarınki cevherin öncelikle konsantre asit ile muamelesi sonrası cevherin yüksek sıcaklıkta kavurularak kurutulması ve sonrasın su ile liç edilmesi yöntemi uygulanmıştır. Cevherin kütlesinin 1,5 katı kadar asit ile muamelesi sonrasında, 300°C'de 60 dakika kavrulması ve kavrulma sonrası 30 dakika boyunca katı yoğunluğu 0,125 g/lt olacak şekilde su ile liç edilmesi sonucu %76,80 Ni, %45,75 Co ve %42,45 Fe liç verimleri elde edilmiştir. Kavurma sıcaklığı artıldığında demirin liç verimlerinin düşürülebildiği nikelin ise artırılabildiği görülmüştür. Ancak bu durumda SO_4'ların parçalanması ile SO_2 gazı oluşumu başlaması dolayısıyla bu gazın bertarafı için ayrı bir sistem gerekeceği bu sebeple 300°C'nin bu cevher ekonomisi için yeterli bulunmuştur. Elde edilen sonuçlara göre; ikinci yöntemin kullanımı ile nikel liç verimlerinin artırılabileceği demirin ise bir miktar azaltılabileceği görülmüştür [74]. Ancak kobaltın liç verimlerindeki düşüklük ve yüksek sıcaklıkta kavurma işlemlerinin getireceği enerji maliyeti bu prosesin endüstriye uygulanabilirliği konusunda düşündürücü olmakla beraber cevherin mineralojisine bağlı olarak önemli bir hal almaktadır. Sahip olunan cevherin yüksek basınçlı asit liçi bir ton cevherin liçlenme maliyeti kavurma liçindeki maliyet ile karşılaştırılması proses kurgusu tercihi ona göre yapılmalıdır.

Papua Yeni Gine'deki Ramu tesisine ait yaklaşık %1 nikel tenörüne sahip lateritik cevher ile Wang ve ark.(2017) yapmış oldukları bir çalışmada da yine cevherin öncelikle konsantre sülfürik asit ile sülfatlanması sonrasında kavrulması ve ardından su ile liç edilmesi davranışı incelenmiştir. Cevher kütlesinin 0,45 katı kadar asit ilavesi sonrası cevher 650°C'de kavrulup 80°C'de dört saat sıvı:katı oranı 7:1 olacak şekilde su ile liç edilmiştir. %100'e yakın nikel liç edilirken demirin liç verimi %2 olarak görülmüştür. Çalışmanın temelini oluşturan reaksiyonlar Eş.5.4, Eş.5.5 ve Eş.5.6'da verilmiştir.

$$2FeOOH(\text{götit}) + 3H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 4H_2O \quad 5.4$$

$$Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow Fe_2O(SO_4)_2 + SO_3 \quad 5.5$$

$$Fe_2O(SO_4)_2 \rightarrow Fe_2O_3\ (\text{hematit}) + 2SO_2 + O_2 \quad 5.6$$

Eş.5.4' te cevherin doğrudan sülfürik asit ile muamelesinde götit minerallerinin sülfatlanarak demir sülfat formuna dönüştüğü görülmektedir. Sonrasında bu katının yüksek sıcaklıklarda

(700 °C'ye kadar) kavrulması ile SO_2 gazının ortamdan uzaklaşması ile demirin hematit formuna dönüştürülmesi sağlanmışıtr. Bu da cevherin su ile liç işlemine tabi tutulduğunda demirin katıda kalırken serbestleşen nikel ve kobaltın liç sıvısına geçişini sağlamaktadır. Cevherin sülfatlanması için gereken asit miktarını doğru eklemek oldukça önemlidir. Cevherde alüminyum, kalsiyum ve magnezyum gibi asit tüketiminde önemli rol oynayan metalleri ihtiva etmesi dolayısıyla asit miktarı fazla koyulduğunda bu metaller asiti hızla tüketirken nikelin liç sıvısına istenen ölçüde alınamamasına sebep olmaktadır. Dolayısıyla bu çalışmadaki kütlesel asit:cevher oranının 0,45 olduğu durumun hem demirlerin Eş.5.4'teki gibi sülfatlanması için hem de nikelin verimli liçi bakımından en uygun değer olduğu görülmüştür.

$$H_2SO_4 \leftrightarrow SO_3 + H_2O \qquad 5.7$$

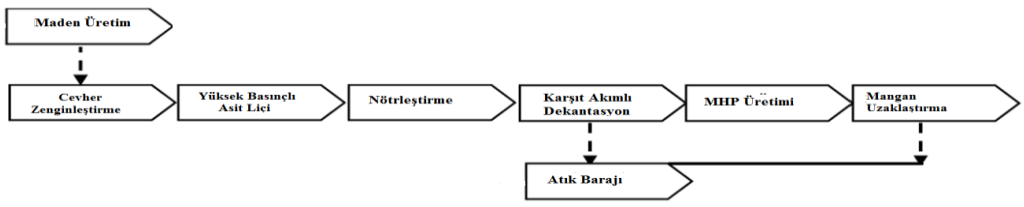
Kavurma sonrası cevhere eklenecek suyun miktarının da önemli olduğu vurgulanmıştır. SO_3'ün tamamen SO_2'ye dönüşümününün sağlanamadığı durumlarda Eş.5.7'deki reaksiyona göre kavrulan cevhere eklenen suyun SO_3 iyonları ile birleşerek sülfürik asit oluşumunu destekleyici yönde etkisi olabilmektedir. Bu durum da kullanılan ekipmanların aşınmasına sebep olabilmektedir [75].

Atmosferik liç sırasında demiri indirgeyici rol oynayan Na_2SO_4'ın cevherin kavrulması aşamasında cevhere ilavesi ile de demirin liç katısında kalmasının sağlandığı çalışmalar mevcuttur. Guo ve ark.(2009) %20 katı oranında çamurlaştırdıkları limonitik laterit cevherin sülfürik asit ile sülfatlanması sonrası cevheri kavurmuşlardır. Kavurma sonrası 80°C'de su ile liç işlemi gerçekleştirmişlerdir. Sodyum sülfatın cevher kavurma aşamasında Na_2SO_4'ın kütlece % 4 oranı olacak şekilde eklemesi ve 700 °C'de kavurma işlemi sonrası liç verimleri Na_2SO_4 kullanılmadığı durum ile kıyaslanmıştır. Nikel verimleri %73'ten %88'e; kobalt verimleri %83'ten %93'e artmıştır. Demir ise %15 değerlerinden %4'e kadar indirilebilmiştir. Yüksek basınçlı asit liçi ile kıyaslandığında düşük tenörde cevherler için hem düşük asit tüketimi hem de düşük demir çözünürlüğü dolayısıyla bu yöntemin kullanılabileceği önerilmiştir. Bu çalışmada kullanılan cevhere ait nikel tenörü ortalama %1,1'dir. Ayrıca bu prosesin bir avantajı da liç sonu pH değerinin 2 civarında olması ve yüksek basınçlı asit liçi çıkış pH'ına göre çok daha yüksek bir değer olmasıdır. Ancak cevherin kavrulması sırasında gelen enerji maliyeti, kobalt ile beraber mangan çözünmesinin de yüksek olması dolayısıyla manganın bertarafı için yapılması gerekenler gibi dezavantajları da vardır [76].

Çalışmalara ışık tutacak nitelikteki literatür araştırmalarından görüldüğü üzere özellikle yüksek basınçlı asit liçinin ekonomik olmaktan çıktığı proseslerde atmosferik basınçta nikel-kobalt liçi işlemlerinin avantajlı hale gelmesi için çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. Bu tez çalışmasında ise incelenen çalışmalarda görülen hem yüksek sıcaklıkta fırınlarda yapılan kavurma işleminin gerektirdiği yüksek enerji maliyetini ortadan kaldırmak hem de daha kısa sürede yüksek nikel-kobalt liç verimleri elde edebilmek adına literatüre katkı sağlamak amaçlanmıştır. Bu doğrultuda Meta Nikel Kobalt A.Ş.' nin sahip olduğu lateritik nikel yataklarından Gördes bölgesinden alınan ve %70 limonit - %30 nontronit olmak üzere karışım yapılan lateritik cevherin doğrudan konsantre asit ile buluşması, sonrasında üzerine direk olarak su ilavesi ile herhangi bir ısıtma yapılmaksızın liç edilmesi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca bu tez çalışması ile endüstriyel çalışma yöntemine ait detaylar Kullanılan Yöntem ve Malzemeler bölümünde verilmiştir.

5.1. Meta Nikel Kobalt A.Ş. Hakkında Bilgiler

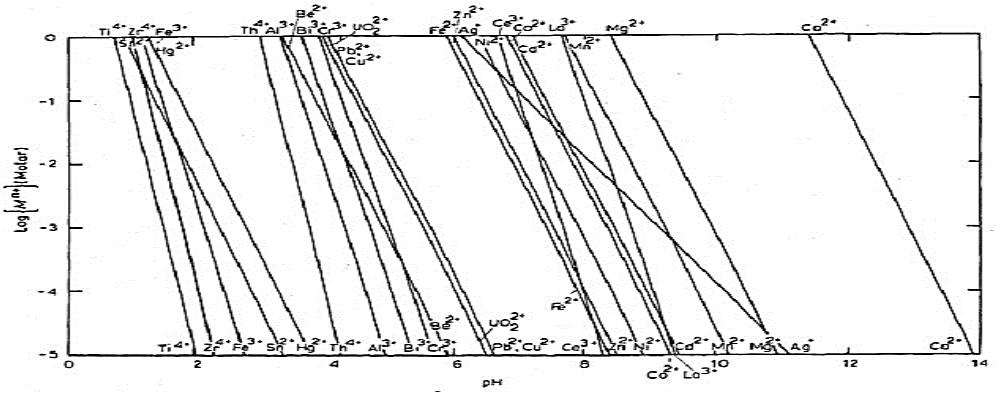
Zorlu Holding Madencilik Sektörü bünyesinde faaliyet gösteren Meta Nikel Kobalt A.Ş 2000 yılında cevher ihracatları yaparak ticari faaliyetlerine başlamıştır. Uşak, Eskişehir-Yunusemre ve Manisa-Gördes bölgelerinde cevher sahalarına sahiptir. Başlarda yalnızca yurtdışına cevher sevkiyatı yapmakta olan firma toplamda 403.411 ton nikel, 15.025 ton kobalt rezervinden 320.000 ton nikel, 10.500 ton kobaltın bulunduğu Gördes bölgesinde 2013 yılında hidrometalurjik yöntemler ile nikel-kobalt hidroksit konsantresi üretimi yapılmak üzere tesis yatırımı başlamıştır. Bu kapsamda 10 bin ton/yıl nikel, 500 ton/yıl kobalt kapasiteli bir yüksek basınçlı asit liçi tesisi kurulmuştur. Prosese ait temel akım şeması Şekil 5.2' de verilmiştir.



Şekil 5.2. Proses temel akım şeması

Ortalama % 0,65 nikel ve % 0,06 kobalt tenörüne sahip tüvenan cevher, cevher hazırlama bölgesinde kırma, öğütme ve eleme işlemlerinden sonra ortalama 0,65 mm boyutlarına getirilip tikinerde %20 katı oranı olacak şekilde çamur haline getirilmektedir. Bu çamur liç

besleme tanklarına alınmaktadır. Çamur hazırlanırken ise proses suyu kullanılmaktadır. Yüksek basınçlı asit liçi bölgesine ilerleyen çamur otoklava beslenmeden önce üç kademede ısıtma ve basınçlandırma aşamalarından geçer. Cevher çamuru altı kompartımandan oluşan ve yatay olarak konumlandırılmış titanyum kaplı 600 m^3 hacme sahip otoklava beslenir. 45 bar, 250 °C sıcaklıkta çalışma koşullarına sahiptir otoklava ilk kompartımanından buhar ve konsantre sülfürik asit beslemesi yapılarak liç işlemi başlatılır. Cevher 1 saatlik liçleme sonunda otoklavdan çıkar ve yine üç kademede basınçsızlaştırır ve soğutulur. Bu soğutuculardan çıkan enerji otoklav öncesinde cevherin ısıtılmasında kullanılır. Otoklavdan çıkan düşük pH değerindeki nikel ve kobaltça zengin liç çözeltisi içerdiği demir, krom, alüminyum gibi safsızlıklardan arındırılmak adına Şekil 5.3' teki hidroksit çökme diyagramı uyarınca pH'a dayalı olarak kademeli nötrleştirme işlemlerine tabi tutulur [77, 78]. Birinci nötrleştirme bölgesinde pH değeri kireç taşı ile 3-3,5 aralığına getirilir, Nikel kayıplarını önlemek adına karşıt akımlı dekantasyon metodu ile çamur yıkanarak çözeltisi ile beraber ikinci nötrleştirme bölgesine gönderilir. Bu bölgede ise pH değeri kireç taşı ile 4,5-5 aralığına getirilir.



Şekil 5.3. Hidroksit çökme diyagramı

İkinci nötrleştirme bölgesi sonrasında akış MHP denilen ürünün elde edilceği bölgeye gönderilmiştir. Burada magnesyum oksit ilavesi ile pH değeri 7-7,5 aralığında çöktürme işlemi gerçekleştirilir. Filtre pressler yardımıyla katı-sıvı ayrımı yapılarak kütlece %37-40, %1,8-2 arası kobalt içeren %45-50 arası nem değeri olan nikel-kobalt konsantresi elde edilmiş olur. Sıvı kısımda çökmeden kalan nikel ve kobaltın kayıp olmaması amacıyla MHP-2 bölgesinde çözelti pH değeri 8,5'a getirilir ve çöktürülür. Bu çökelti sisteme geri beslenir. Kalan çöeltide ise mangan ve magnezyum uzaklaştırma işlemleri için pH değeri 10'a getirilir. Sonrasında atık mevzuatına uygun hale getirilen akım atık barajına pompalanır.

Tez çalışmasının yönteminin belirlenmesindeki en önemli durumlardan biri de tesiste bir adet otoklavın bulunması ve olası arıza durumlarında üretimde yaşanan aksaklıklar, yüksek sıcaklık ve basınç dolayısıyla tesisin devreden çıkarma/devreye alma süreçlerinin uzun sürmesidir. Bu gibi durumlardan dolayı üretimdeki aksaklıkları önlemek adına alternatif atmosferik liç yöntemi geliştirilmesi planlanmıştır.

6. KULLANILAN YÖNTEM VE MALZEMELER

6.1. Tez Çalışmasının Yöntemi

Gördes bölgesine ait limonit ve nontronit özellikteki lateritik yataklardan alınan cevher numuneleri %70 limonit - %30 nontronit oranında karışım olarak hazırlanmış ve karışım öncelikle belirlenen tane boyutuna öğütülmüştür. Cevherin bu oranda kullanılmasının sebebi sahip olunan rezervin tenör dağılımına göre uzun vadede etkili şekilde değerlendirilebilmesi için mevcut tesiste de bu şekilde beslenmekte olmasıdır. Dolayısıyla tez çalışmasının tesise uygulanabilir ve gerçekçi bir yaklaşım ile sonuçlandırılabilmesi için çalışma yönteminin bu cevher oranı üzerindeki davranışlarını incelemek tercih edilmiştir.

Şekil 6.1. Çalışma blok akım şeması

Tekrarlanabilir ve güvenilir sonuçlar elde edebilmek adına tüm çalışmalar boyunca aynı cevher karışımı kullanılmıştır. Şekil 6.1'deki blok akım şemasında da görüleceği üzere, öğütülen cevherin doğrudan %98'lik sülfürik asit ile tamamen muamele olması sağlanmıştır [79]. Bu işlem sırasında ortama herhangi bir ısı verilmemiştir. Cevher-asit muamelesi sonrası ortama su eklenerek liç işlemi başlatılmıştır. Belirlenen süre sonunda katı-sıvı ayrımı gerçekleşmiştir. Katı ve sıvı fazların elementel analiz sonuçlarına göre kütle denklikleri kurularak verim hesaplamaları yapılmıştır. Bu yöntemde cevher tane boyutu, kütlesel asit-cevher-su oranı, liç süresi parametrelerinin liç verimleri üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Mevcut tesise ait cevher rezervlerinin tenörlerinde dalgalanmalar meydana gelmesi özellikle cevherdeki nikel ve kobalt oranı düşerken, kalsiyum, magnezyum gibi asit tüketimini artıran minerallerin oranında artışlar olması hali hazırda pahalı bir teknoloji olan yüksek basınçlı asit liçi teknolojisinin maliyetini artırıcı yönde rol oynamaktadır. Maliyet artışının yanı sıra otoklavda, cevherdeki karbonatların aşırı basınç oluşturması dolayısıyla plansız duruşlar, otoklavın iç çeperlerinde taşlaşma problemleri gibi teknik zorluklar da yaşanmaktadır. Dolayısıyla yüksek basınç ve sıcaklık etkisini azaltabilmek amacıyla geliştirilmesi planlanan bu atmosferik liç yöntemi ile otoklavda kısa sürelerde elde edilen liç verimleri de

sağlanabilecektir. Böylece hem teknik hem de ekonomik bakımdan faydalı bir yöntem geliştirilecektir.

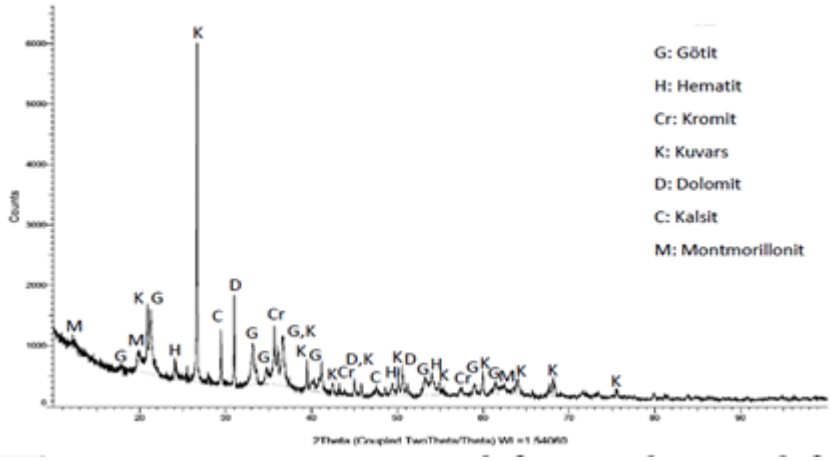
6.2. Kullanılan Kimyasallar

Çalışmada kullanılan hammadde ile Şekil 6.1'de verilen akım şeması dahilindeki deneylerde ve numunelerin analizlerinde kullanılmış olan kimyasallara ait genel özellikler aşağıda verilmiştir.

Gördes Bölgesi %70 Limonit-%30 Nontronit Lateritik Cevheri

Çalışmalarda kullanılan lateritik cevher Manisa-Gördes bölgesinde Meta Nikel Kobalt A.Ş.' ye ait cevher sahasından temin edilmiştir. Cevher %70 limonit-%30 nontronit karışımıdır.

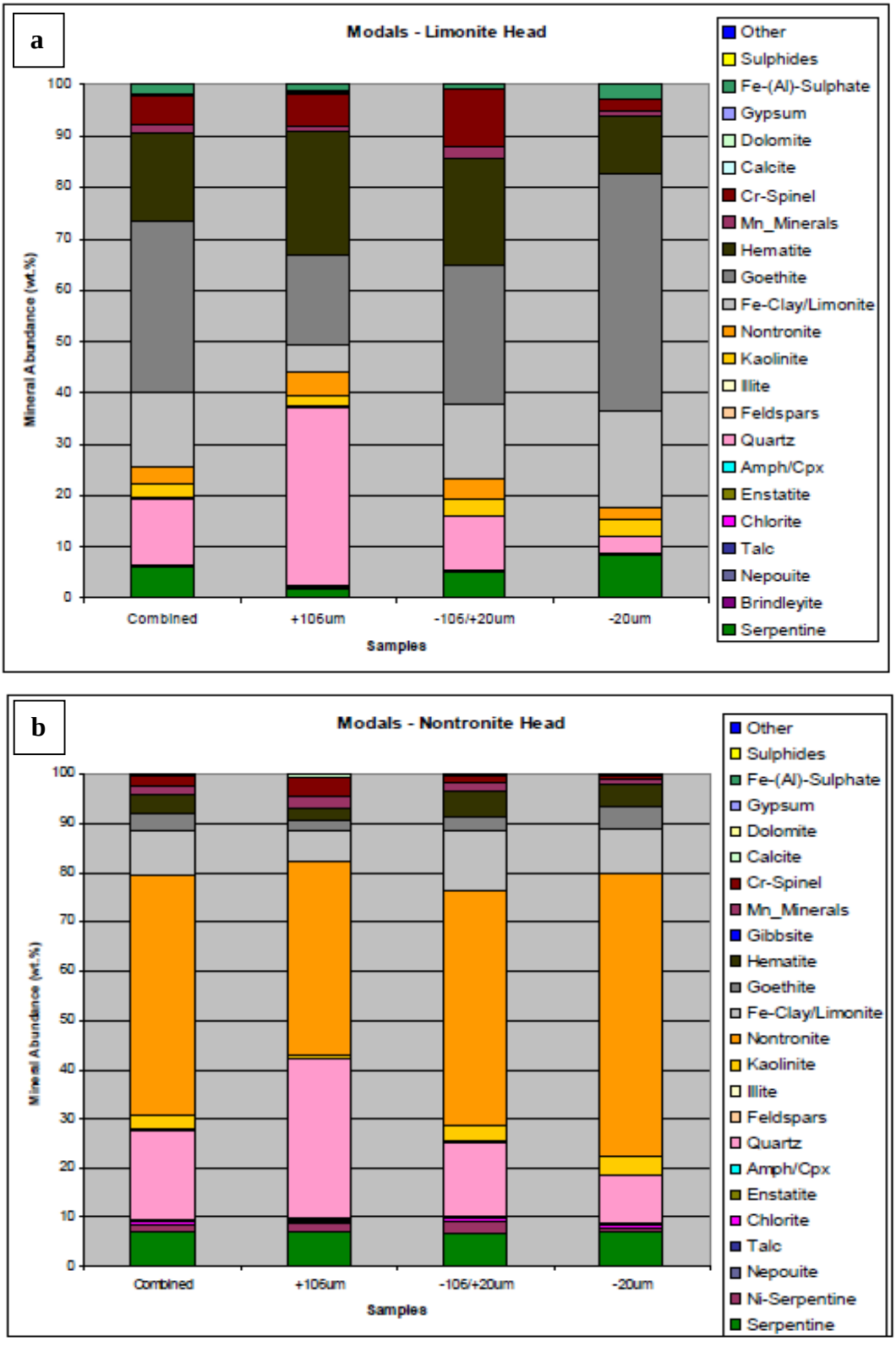
Tüvenan cevhere ait XRD profili Şekil 6.2'de verilmiştir.



Şekil 6.2. Limonit-nontronit karışımı cevhere ait XRD grafiği

Grafikteki piklerden görüldüğü üzere baskın olan fazlar götit (FeOOH) ve kuvars (SiO_2) fazlarıdır. Bu durum limonit cevherlerde genellikle kuvars ve götit içerisine hapsolan nikel minerallerinin liç verimlerini etkileyen en önemli etken olduğunu belirtmektedir.

Limonit ve nontronit cevherlerinin mineralojik yapılarına ait detaylı inceleme QemScan analizleri ile Şekil 6.3'te verilmiştir.



Şekil 6.3. Cevherin QemScan analizleri a) limonit cevheri b) nontronit cevheri

QemScan analizlerinden de görüleceği üzere limonit özellikteki cevherin hem götit hem de hematit formdaki demir miktarı nontronite kıyasla daha yüksektir. Nontronit cevheri ise nikelce daha zengin bir mineral olduğundan daha önce de bahsedildiği gibi verimli kaynak yönetimi bakımından cevher karışım yapılarak kullanılmaktadır.

Cevherin ICP-OES cihazı ile yapılmış olan elementel analiz sonuçları ise Tablo 6.1'de mevcuttur.

Çizelge 6.1. Limonit-nontronit karışımına ait elementel analiz sonuçları

Metaller	Al	As	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Sc	Zn
Konsantrasyon	27538	5279	44574	430	6937	55	193646	30778	2480	7418	29	186

Ultra Saf Su

Çalışmalarda kullanılan saf su, Meta Nikel Kobalt A.Ş. Analiz Laboratuvarından temin edilmiş olup, iletkenliği 0,25 µSiemens/cm altındadır.

Teknik Kalite Sülfürik Asit

Cevherin sülfatlanarak kavrulması aşamasında kullanılan teknik kalitede sülfürik asit Meta Nikel Kobalt A.Ş.'nin üretim faaliyetlerinde kullanmak üzere Hicri Ercili Kimyevi Madde ve Lojistik firmasından temin edilmektedir. 1,81 g/L yoğunluğa, kütlece %98 konsantrasyona sahiptir.

Hidroklorik Asit

Katı numunelerin elementel analiz için çözündürülmesi sırasında Merck kalite kütlece %37'lik hidroklorik asit kullanılmıştır.

Perklorik Asit

Katı numunelerin elementel analiz için çözündürülmesi sırasında Merck kalite kütlece %70-72'lik perklorik asit kullanılmıştır.

Hidroflorik Asit

Katı numunelerin elementel analiz için çözündürülmesi sırasında Merck kalite %38-40'lık hidroflorik asit kullanılmıştır.

6.3. Analizlerde Kullanılan Cihaz ve Malzemeler

X Işını Difraktometresi (XRD) Cihazı

Cevher numunesinin ihtiva ettiği her bir kristalin kırınım profillerinin incelenmesi ile numune karakterizasyonu Rigaku markasının Ultima IV model XRD cihazı kullanılarak yapılmıştır.

Elektron Mikroskobu Taramasıyla Minerallerin Miktar Analizi (QEMSCAN) Cihazı

Cevher numunelerinin mikrometre ölçekte mineralojik ve petografik ölçümleri ve parçacık haritasının incelenmesinde SGS firması bünyesindeki QEMSCAN 4300 cihazından faydalanılmıştır. Bu cihaz Zeiss EVO 50 taramalı elektron mikroskobu (SEM), dört hafif elementli X-ışını enerji dağıtıcı spektrometresi (EDS) dedektörü ve bir elektron geri saçılma detektöründen oluşur.

İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES) Ölçüm Cihazı

Deney numunelerinin elementel optik emisyon spektroskopisi analizleri Agilent markasının A-G8462AA model ICP-OES cihazı ile 180-766 nm dalga boyu aralığında yüksek saflıkta argon gazı kullanılarak yapılmıştır.

İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP-MS) Ölçüm Cihazı

Deney numunelerinin elementel kütle spektroskopisi analizleri Perkin Elmer markasının Nexion 350X model ICP-MS cihazı ile yüksek saflıkta argon gazı kullanılarak yapılmıştır.

Karbon-Kükürt Ölçüm Cihazı

Liç öncesi ve sonrası cevher numunelerindeki karbon ve kükürt ihtivası Leco markasının Sc 144 Dr model cihazı kullanılarak yapılmıştır.

Tanecik Boyutu Ölçüm Cihazı

Liç işlemleri için farklı boyutlara öğütülen cevher numunelerinin tanecik boyutlarının ölçümü Malvern markasının Mastersizer 3000 model cihazı ile yapılmıştır.

Halkalı Öğütücü

Liç işlemleri için cevherlerin farklı boyutlara öğütülmesi Ünal Mühendislik firmasının HO-1000 model halkalı öğütücüsü ile gerçekleştirilmiştir. 38 mikrona kadar boyut küçültebilme özelliği mevcuttur.

pH metre

Deneylerde pH ölçümleri WTW markasının 3110 Set2 model portatif pH metresi ile yapılmıştır. pH metre probu Sentix 41 model epoksi malzemedir. 0-14 aralığında pH; 0-80°C aralığında sıcaklık ölçüm hassasiyet mevcuttur.

Lazer termometre

Deneylerde liç ortamı sıcaklığını herhangi bir temas sağlamadan kızılötesi ışınlar ile ölçme işlemi için TFA markasının ScanTemp 410 model lazer termometresi kullanılmıştır. Maksimum 500°C ölçüm kapasitesine sahiptir.

Terazi

Deneylerde kütle ölçümleri Precisa markasının XB 220A model hassas terazisi ile yapılmıştır. Terazinin hassasiyeti 0,1 mg olup doğrusallığı ±0,2 mg'dır. Maksimum ölçüm kapasitesi ise 220 g'dır.

Etüv

Numunelerin kurutulması için Binder markasının ED400 model etüvü kullanılmıştır. 400 L hacme sahip bu etüvün maksimum sıcaklık değeri 300°C'dir.

Ultra Saf Su Cihazı

Deneylerde kullanılan saf su Merck markasının Milli-Q Direct 8/16 System model ultra saf su cihazından elde edilerek kullanılmıştır.

Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı

Deneysel çalışmalar Mtops markasının HS12-06P model altılı ısıtıcılı manyetik karıştırıcısı üzerinde yapılmıştır. Seramik kaplı alüminyum tablalı bu karıştırıcıların maksimum karıştırma hızı 1500 rpm maksimum sıcaklığı ise 380°C'dir.

Vakum Pompası

Deneysel çalışmalarda katı-sıvı ayrımı düzeneğinde Vacuubrand markasının MZ 2C NT model vakum pompası kulanılmıştır. Aside dayanıklı malzemeden yapılmış bu pompa, 2 m^3/h pompalama kapasitesine, minimum 7 mbar vakum basıncına ve 0,18 kW motor gücüne sahiptir.

Cam malzemeler

Deneysel çalışmalar için 250, 400 ve 600 ml'lik beher, 500 ml ve 1000 ml'lik nuçe erleni, 120 cm saat camı, 5x200 mm baget, huni, 130°C'lik 76mmHg termometre, 5 ve 10 ml'lik pipet, 500 ve 1000 ml'lik balon joje, 500 ve 1000 mL'lik balon ve desikatör kullanılmıştır.

Porselen ve plastik malzemeler

Deneysel çalışmalar için 125 mm porselen buhner hunisi, 1 ml' lik plastik pastör pipeti, 10 ml'lik yuvarlak dipli plastik numune tüpü, 50 mL'lik falcon tipi plastik numune tüpü, 6x30 mm teflon kaplı silindirik manyetik balık ve 30 cm teflon kaplı manyetik balık tutucu kullanılmıştır.

Süzgeç kağıtları

Süzme işlemlerinde, Sartorius markasının 125 mm çapında 388 kodlu 12-15 µm geçirgenliğe sahip siyah bant, 389 kodlu 8-12 µm geçirgenliğe sahip beyaz bant ve 391 kodlu 2-3 µm geçirgenliğe sahip mavi bant süzgeç kağıtları kullanılmıştır.

6.4. Analiz Yöntemleri

Sıvıya geçme verimi hesaplama yöntemi

Verim hesabı katı numuneler temel alınarak yapılmıştır. Sıvıya geçme verimleri hesaplanırken ICP-OES cihazından alınan ppm cinsinden elementel analiz sonuçlarından

analizi yapılan numunenin kütlesi ile numunede bulunan her metalin kütlesi Eş.6.1 ile hesaplanmıştır.

$$\text{Metal kütlesi (g)} = \frac{Metal\ konsantrasyonu\ (ppm)}{1\ 000\ 000}\ x\ \text{numune kütlesi (g)} \qquad 6.1$$

Sıvıya geçme verimi hesaplanacak metalin liç öncesi ve sonrası kütleleri Eş.6.1'e göre hesaplandıktan sonra Eş.6.2'deki denkleme göre liç sırasında sıvıya geçme verimleri hesaplanmıştır.

$$\text{Verim (\%)} = \frac{metalin\ liç\ öncesi\ cevherdeki\ kütlesi - metalin\ liç\ sonrası\ katıdaki\ kütlesi}{metalin\ liç\ öncesi\ cevherdeki\ kütlesi} \text{ x } 100 \qquad 6.2$$

Elementel Analizler ve Numune Hazırlama

Katı numuneler 80 mikron altı (D_{90}) boyuta öğütüldükten sonra 0,1 gram tartılarak 4 asit yöntemiyle (HNO_3, HCl, $HClO_4$, HF) çözündürülür ve ICP-OES cihazında analiz edilmiştir.

Sıvı numuneler hacimce 1/100 oranında % 4'lük hazırlanmış HNO_3 çözeltisi ile seyreltilerek ICP-OES cihazında analiz edilmiştir.

7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Yüksek basınçlı otoklav liçine alternatif olarak atmosferik basınç altında cevherin asit ile kavrulması tekniği sonrası su ile liçlenmesi ile Gördes lateritik cevherleri için liç yöntemi geliştirilmesi kapsamında deneysel çalıştılmalar yürütülmüştür. Geliştirilmesi planlanan kavurma liçi yönteminin verimlerinin kıyaslanabilmesi amacıyla hem klasik atmosferik liç hem de kavurma liçi ile parametrik çalışmalar yapılmıştır. Çalışmalarda liç verimlerine etki eden;

-kullanılan cevherin tane boyutu (klasik atmosferik liç)

-cevher ile asitin kavrulma süresi (kavurma liçi)

-liç süresi (klasik atmosferik liç ve kavurma liçi)

-cevher-asit kütlesel oranı (klasik atmosferik liç ve kavurma liçi)

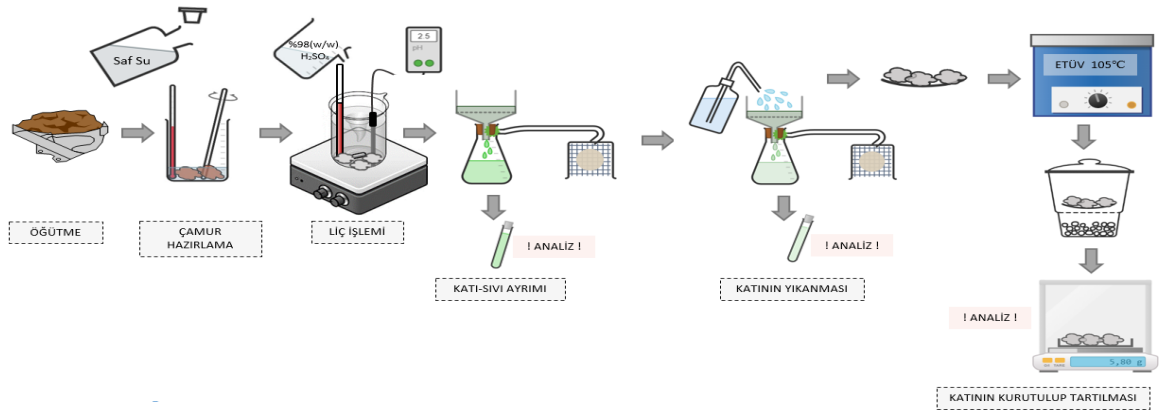
-liç işleminde katı/sıvı oranı (klasik atmosferik liç ve kavurma liçi)

parametrelerinin etkileri özellikle nikel, kobalt ve demir bakımından incelenmiştir. Her yöntem için kullanılan parametre değerleri ise Çizelge 7.1'de verilmiştir.

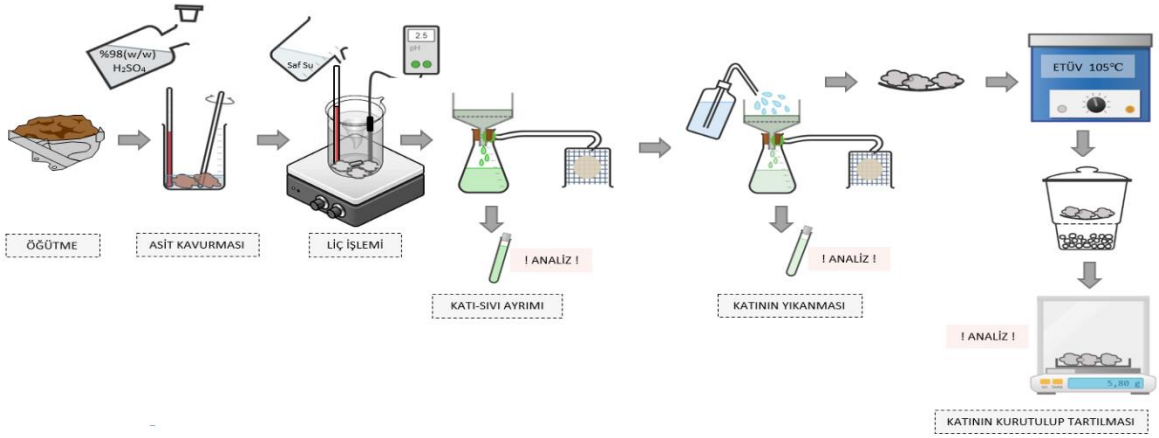
Çizelge 7.1. Parametreler tablosu

Parametreler	Klasik Atmosferik Liç	Kavurma Liçi
Cevherin tane boyutu	-20 µm -50 µm -106 µm -300 µm	-50 µm
Cevher-asit kavurma süresi	-	3 dk 5 dk 10dk
Liç süresi	30 dk 1 saat 2 saat 4 saat 6 saat 24 saat	30 dk 1 saat 2 saat
Cevher/asit oranı (kütlece)	1/0,5 1/1 1/1,5 1/2	1/0,5 1/1 1/1,5 1/2
Katı/sıvı oranı (kütlece %)	10 15 20 25	10 15 20

Şekil 7.1 ve Şekil 7.2'de deneysel çalışma akışlarının detaylandırılmış görsel şemaları mevcuttur. Her bir parametre için bu deneysel çalışma akışı uygulanmıştır. Öncelikle kuru cevher istenilen tane boyutuna halkalı öğütücü ile öğütülmüştür. Sonrasında farklı kütlesel oranlarda klasik atmosferik liçte su ile cevherin çamur hale getirilmesinden sonra konsantre asit ilavesi yapılmış; kavurma liçinde ise cevher öncelikle konsantre sülfürik asit ilave edilerek cam baget yardımıyla iyice karıştırıldıktan sonra su ilavesi yapılmıştır. Cevher ile asit farklı süreler boyunca muamele edilmiştir. Kavurma liçinde bu sırada karışıma herhangi bir ısıtma uygulanmayıp ekzotermik reaksiyon sonucu ortaya çıkan ısı ile kavurma gerçekleştirilmiştir. Tüm liç çalışmalarında liç sıcaklığı 90°C olarak sabit tutulmuştur.



Şekil 7.1. Deneysel çalışmaların akışı-klasik atmosferik liç



Şekil 7.2. Deneysel çalışmaların akışı-kavurma liçi

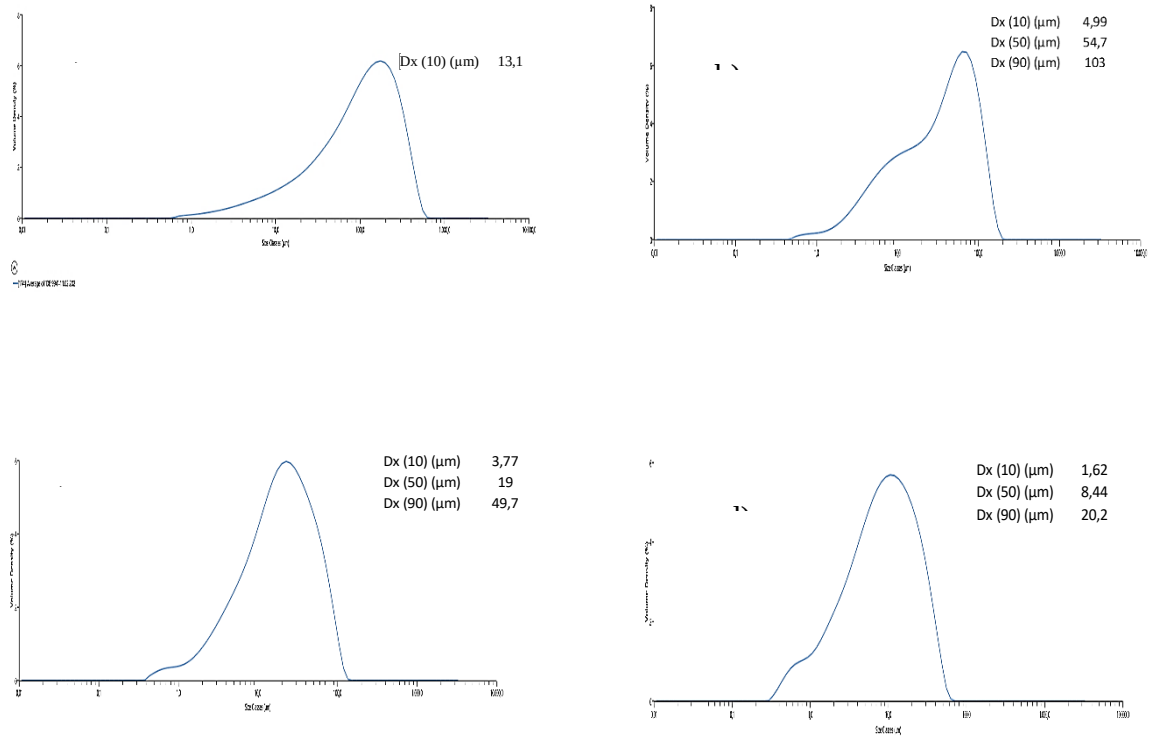
Liç işlemi sonrası katı-sıvı ayrımı vakum pompasına bağlı nuçe erleni ve buhner hunisi düzeneğinde 388 kodlu 12-15 µm geçirgenliğe sahip siyah bant süzgeç kağıdı kullanılarak

yapılmıştır. Sıvı kısımdan elementel analiz için numune alınmıştır. Katı kısım ise faz ayrımı sırasında gözenekler arasında liç sıvısı kalmış olma ihtimaline karşın numune kuruduğunda kütle denkliklerinde hataya sebebiyet vermemek adına kurutulmadan önce saf su ile yıkanarak tekrar süzülmüş, yıkama suyundan numune alınmıştır. Yıkanan katı 105 °C etüvde 5 saat kurutulmuş ve kurutma işlemi sonrasında liç katısı tartılarak karakteristik analiz için numune alınmıştır. Bu analizler sonucu kütle denklikleri kurularak verim hesaplamaları yapılmıştır.

Bu yöntemin en büyük avantajı atmosferik basınçta gerçekleştirilecek olmasıdır. Böylece mevcut tesisteki yüksek basınç ve sıcaklıktan kaynaklanan problemlerin önüne geçilecek hem daha ekonomik hem de teknik açıdan işletilmesi daha kolay bir yöntem geliştirilecektir. Ayrıca klasik atmosferik liç yöntemlerinde uzun sürelerde ulaşılabilen liç verimlerine liç öncesi cevherin bir kaç dakika gibi kısa süreler asit ile muamele edilmesi sayesinde yüksek basınçlı asit liçi ile benzer sürelerde benzer liç verimleri elde edilebilecektir.

7.1. Kullanılan Cevherin Tane Boyutu

Deneysel çalışmalarda kullanılacak cevherin tane boyutunun nikel ve kobaltın serbestleşmesi üzerindeki etkileri ile bu etkilerin liç verimlerine yansıması incelenirken aynı zamanda demirin davranışı da göz önünde bulundurulmuştur. Bu doğrultuda D90 değerleri -20 mikron, -50 mikron, -106 mikron ve -300 mikron olacak şekilde öğütülen cevherler ile kavurma işlemleri yapılmıştır. Cevherlere ait Mastersizer cihazında yapılan tanecik boyutu analizleri Şekil 7.3'te verilmiştir. Tüm çalışmalarda kullanılacak tane boyutuna klasik atmosferik liç yöntemi uygulamasına göre karar verilmiştir. Farklı tane boyutları için cevher/asit oranı 1/1, liç süresi iki saat, katı/sıvı oranı ise %10 olarak sabit tutulmuştur.



Şekil 7.3. Cevher Tane Boyutu Analizi a) -300 µm b) -106 µm c) -50 µm d) -20 µm

Çalışma parametreleri seçilirken hem literatür araştırmalarından elde edilen bilgiler hem de mevcut tesisteki tasarım kriterleri göz önünde bulundurulmuştur. Bu seçimler benzer koşullarda daha etkili bir liç yöntemi geliştirilmesi sırasında kıyaslama yapılabilmesi açısından önemlidir.

7.2. Cevher ile Asitin Kavrulma Süresi

Bu parametre de çalışmanın ekonomisini, cevherin asile muamele sırasında tankta kalma süresini ve dolaylı olarak belirlenen üretim kapasitesine göre tasarlanacak ekipman boyutu bakımından etkileyecek bir parametredir. Cevherin asit ile mümkün olan en kısa sürede hedeflenen demir sülfatlama işlemini sağlayabilmesi ve sonrasındaki su liçinde yüksek nikel-kobalt sıvıya geçme verimleri alınırken, demirin görece daha az liçlenerek katıda kalması beklentisi ile 3, 5 ve 10 dakikalık kavurma sürelerinin etkileri incelenmiştir. Aslında bu prosesin en büyük avantajı cevherin doğrudan konsantre asit ile muamele edilmesi dolayısıyla beklenen dönüşümün kısa sürede gerçekleşebilir olmasıdır. Konsantre asit dolayısıyla kullanılacak ekipmanda aşınmalar olabilme ihtimali düşünülse de bu sürenin kısa olması ve herhangi bir ilave ısıtma olmaksızın akabinde ortama su ilave edilmesi bu

ihtimalin oranını düşürmektedir. Tane boyutu -50 mikron olan cevher kütlesel oranı 1:1 olacak şekilde asit ile farklı sürelerde muamele edildikten sonra su ile liç işlemlerinde katı oranı %15, sıcaklık 90°C ve liç süresi 30 dakika olacak şekilde sabit tutulmuştur.

7.3. Liç Süresi

Nikel ve kobalt bakımından en önemli aşama cevherden sıvı ortamında geçişin gerçekleştiği liç işlemi aşamasıdır. Cevherden nikel ve kobaltın liç sıvısına mümkün olan en yüksek verim ile alınırken diğer safsızlıkların liç sıvısına geçişini kontrol altında tutabilmek önemlidir.

Klasik atmosferik liç çalışmalarında tane boyutu -50 mikron olan cevher, 1/1 cevher/asit oranında, katı/sıvı oranı ise %15 olarak sabit tutulmak suretiyle 30 dakika, 1 saat, 2 saat, 4 saat, 6 saat ve 24 saat süreyle liç edilmiştir.

Kavurma liçi çalışmaları için ise tane boyutu -50 mikron olan cevher, 1/1 cevher/asit oranında asit ile 10 dakika muamele edildikten sonra katı oranı %15 olacak şekilde cevhere su ilavesi ile 30 dakika, 1 saat ve 2 saat süreyle liç işlemleri gerçekleştirilmiştir.

7.4. Cevher/Asit Kütlesel Oranı

Cevher ile asitin kütlesel oranının sıvıya geçme verimleri üzerindeki etkisinin incelenmesi için cevher/asit oranı 1/0,5 – 1/1 – 1/1,5 – 1/2 olacak şekilde çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Klasik atmosferik liç çalışmalarında tane boyutu -50 mikron olan cevher farklı cevher/asit oranlarında, liç süresi 2 saat, katı oranı ise %15 olarak sabit tutulmuştur.

Kavurma liçi çalışmalarında ise tane boyutu -50 mikron olan cevher farklı kütlesel oranlarda asit ile 10 dakika kavrulduktan sonra su ile liç işlemlerinde katı oranı %15 ve liç süresi 30 dakika olarak sabit tutulmuştur. Bu parametre liç yönteminin ekonomisi etkileyecek önemli parametrelerden biridir. Kullanılan asit miktarının artışı ile nikel ve kobalt verimi artarken cevherde liç sıvısına geçmesi istenmeyen safsızlıkların da verimi artabilir. Sonuçlar hem teknik hem de ekonomik açıdan en uygun oranın tercih edilebilmesi bakış açısı ile incelenmiştir.

7.5. Katı/Sıvı Oranı

Liç işlemlerinde katı/sıvı oranı belirli bir üretim kapasitesinde dolaylı olarak ekipman boyutlarını belirleyici önemli unsurlardan biridir. Birim zamanda beslenebilen cevher

miktarı arttıkça tesisin üretim kapasitesi artırılabilmektedir. Ancak katı/sıvı oranı arttıkça elde edilen liç verimlerinin ekonomik açıdan kabul edilebilir seviyede olması lazımdır aksi takdirde beslenen cevher bakımından kaynağın etkin değerlendirilememesi dolayısıyla birim zamanda yüksek kütleler beslenirken cevherin verimsiz kullanımına sebep olunabilir. Bu liç yöntemi için %10, %15 ve %20 katı/sıvı oranlarının verimler üzerindeki etkileri incelenmiştir. %25 katı oranı ile başlatılan çalışmada cevherin lapalaşması ve süzülemez duruma gelmesi dolayısıyla deney tamamalanamamış olup teknik açıdan bu oran uygun görülmemiştir.

Klasik atmosferik liç çalışmaları tane boyutu -50 mikron olan cevherin farklı katı/sıvı oranlarında liç süresi 2 saat, cevher/asit oranı kütlesel olarak 1/1 olacak şekilde sabit tutularak gerçekleştirilmiştir.

Kavurma liçi çalışmaları ise tane boyutu -50 mikron olan cevher/asit oranı kütlesel olarak 1/1 olacak şekilde asit ile 10 dakika muamele edildikten sonra liç süresi 30 dakika olarak sabit tutularak farklı katı/sıvı oranları olacak şekilde su ilavesi ile gerçekleştirilmiştir.

Tüm bu parametrik çalışmalar sonucu elde edilen veriler klasik atmosferik liç ve kavurma liçi için birbiri ile karşılaştırılmıştır.

8. BULGULAR VE TARTIŞMA

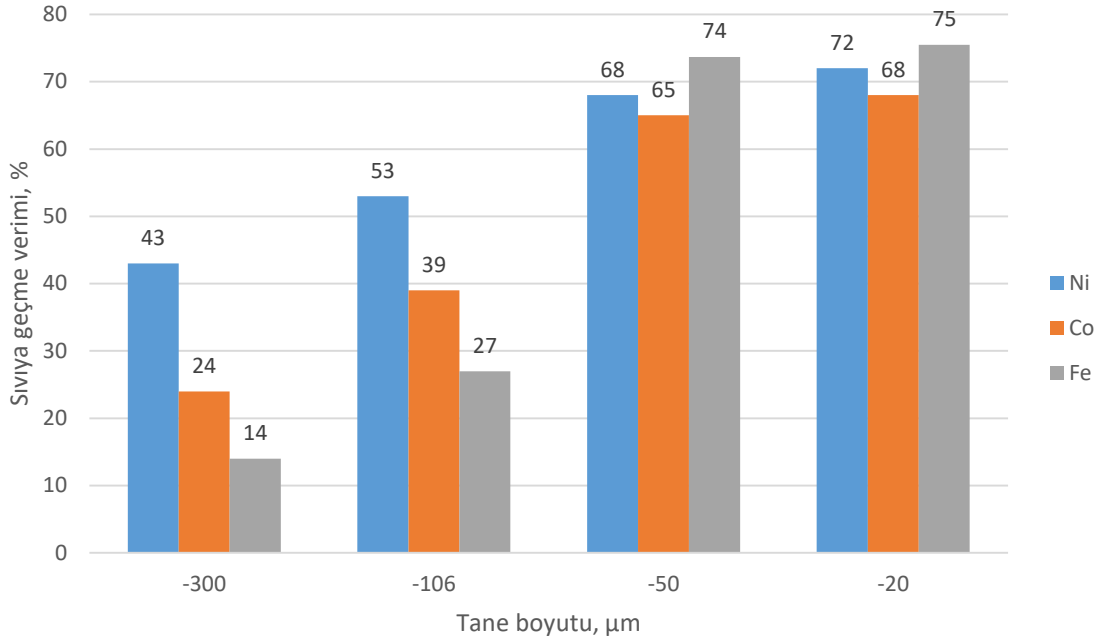
Tez çalışması kapsamında Gördes lateritik cevheri için alternatif olarak geliştirilmesi hedeflenen kavurma liçi prosesinin en uygun koşullarının tespiti için tane boyutu, cevher/asit oranı, kavrulma süresi, liç süresi ve liç katı/sıvı oranı gibi parametrelerin etkileri incelenmiş, klasik atmosferik liç ile karşılaştırılmıştır.

8.1. Kullanılan Cevherin Tane Boyutunun Etkisi

Çizelge 8.1'deki sonuçlardan görüleceği gibi cevherin tane boyutu küçüldükçe cevherdeki metallerin liç sıvısına alınma oranları artmış ve boyut küçültmenin olumlu etkisi gözlenmiştir. Tane boyutu küçüldükçe liçlenebilir metallerin serbestleştiği görülmüştür ve en yüksek liç verimleri -20 µm'de elde edilmiştir. Ancak -50 µm ile -20 µm liç verimleri kıyaslandığında öğütme maliyetini göz ardı edecek derecede bir verim artışının olmadığı görülmüştür. Bundan dolayı tane boyutunu düşürmenin getireceği maliyet göz önünde bulundurulduğunda -50 µm cevher tane boyut optimum olarak kabul edilmiş ve bundan sonraki tüm çalışmalar bu tane boyutu üzerinden yürütülmüştür.

Çizelge 8.1. Farklı tane boyutlarına göre metallerin sıvıya geçme verimleri (Cevher/Asit : 1/1, 2 saat, %10 katı/sıvı oranı, 90°C)

		Metallerin sıvıya geçme verimleri, %											
Tane boyutu, µm	pH	Al	As	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Sc	Zn
-300	0,93	25	18	0	24	17	39	14	73	50	43	52	31
-106	0,94	26	27	10	39	15	42	27	81	59	53	57	36
-50	0,92	61	80	22	65	56	82	74	84	87	68	74	63
-20	0,93	62	82	30	68	52	84	75	85	88	72	73	70



Şekil 8.1. Nikel-kobalt-demir bakımından farklı tane boyutlarında liç verimleri, klasik atmosferik liç

Nikel, kobalt ve demir bakımından verimler karşılaştırıldığında tane boyutu küçüldükçe demirin sıvıya geçme oranının da arttığı ve cevherin mineralojik incelemelerinden hatırlanacağı üzere çoğunlukla götit demir mineralleri ile kafes yapısı içerisinde bulunan nikel ve kobaltın da bu serbesleşmeye bağlı olarak verimlerinde artış olduğu görülmektedir. Bu artış bağıntısı literatürle uyumluluk göstermekte olup çoğunlukla liç çalışmalarının -50 ile -100 mikron arasında yapılmaktadır. Boyut küçültülerek sağlanan verim artışından gelen katkı, gereken öğütme enerjisi maliyetini tolere edecek nitelikte olmamaktadır. 100 mikrondan büyük boyutlarda çalışıldığında ise asit ile çoğunlukla kafes yapıların içerisine hapsolmuş vaziyetteki nikel ve kobaltın asit ile etkin bir şekilde muamelesini mümkün kılmamaktadır [71].

8.2. Cevher ile Asitin Kavrulma Süresinin Etkisi

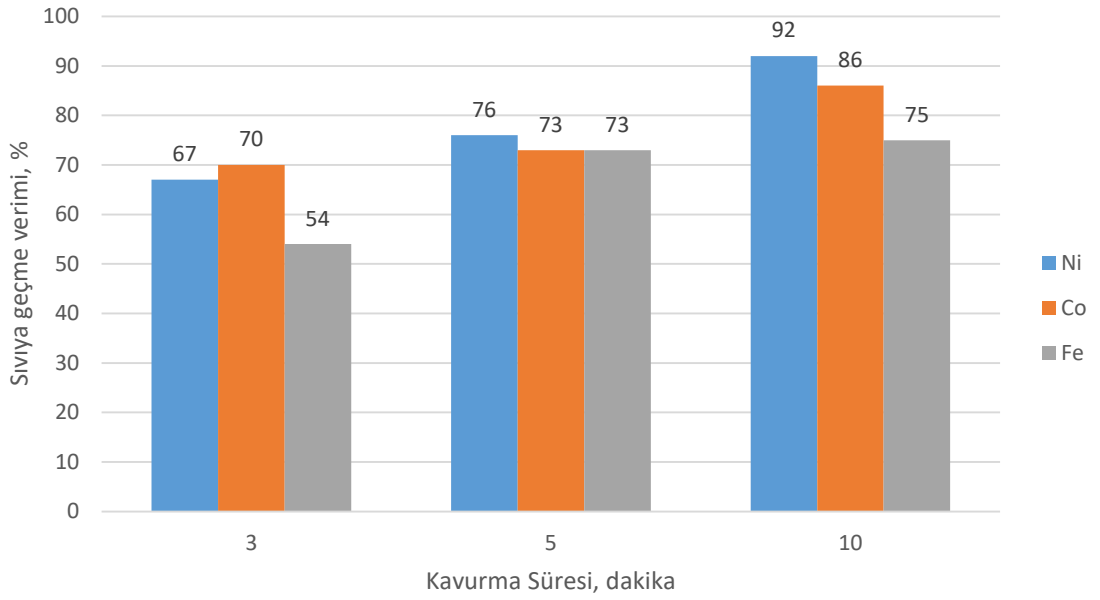
Kavurma liçini klasik atmosferik liçten hem nikel ve kobaltın sıvıya geçme verimlerini hem de yöntemin maliyetini etkileyen parametre cevher ile asitin kavrulma süresidir. Mümkün olan en kısa sürede bu işlemin gerçekleştirilmesi hem ekipmanın asit muamelesi dolayısıyla daha az aşınmaya uğramasını hem de kısa sürelerde ürün elde edilebilmesini sağlayacaktır. Bu amaç doğrultusunda Çizelge 8.2'de verilmiş olan kavurma süresinin sıvıya geçme

verimine etkisinin sonuçları incelenecek olursa, asit ile cevherin kavrulma süresi arttıkça sonrasıdaki liç işleminde verimlerin de arttığı görülmüştür.

3 dakikalık muamelede cevher ve asit pulp halinde kalmakta ancak 10 dakikalık muamelede cevher asitin tamamını bünyesine almasıyla ekzotermik bir reaksiyon gerçekleştirmektedir. 10 dakikalık muamele sırasında Resim 8.1'de görüleceği üzere cevherin renginde kırmızıdan griye dönüş, sıcaklığında ise 140℃'lere varan bir artış görülmektedir. 5 dakikalık muamele sırasında ise yine Resim 8.1'de görüleceği üzere cevher rengi tam griye dönüşmeyip sıcaklık ise yaklaşık 80℃ olarak görülmüştür. Asit ile cevherin muamele süresinin uzaması, cevherdeki metallerin sülfatlanmasında ve su ilavesi ile liç işlemi başlatıldığında da metallerin çözünmesinde fayda sağlamıştır. Böylece liç verimlerinde artış görülmüştür. Dolayısıyla 10 dakikalık muamele süresinin bu işlem için uygun olacağı düşünülmüştür.

Çizelge 8.2. Farklı kavurma sürelerine göre metallerin sıvıya geçme verimleri

		Metallerin sıvıya geçme verimleri, %											
Kavurma süresi, dakika	pH	Al	As	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Sc	Zn
3	0,89	38	60	6	70	29	67	54	74	77	67	70	52
5	0,91	53	81	9	73	41	71	73	59	61	76	58	43
10	0,90	54	88	11	86	43	80	75	76	91	92	82	47

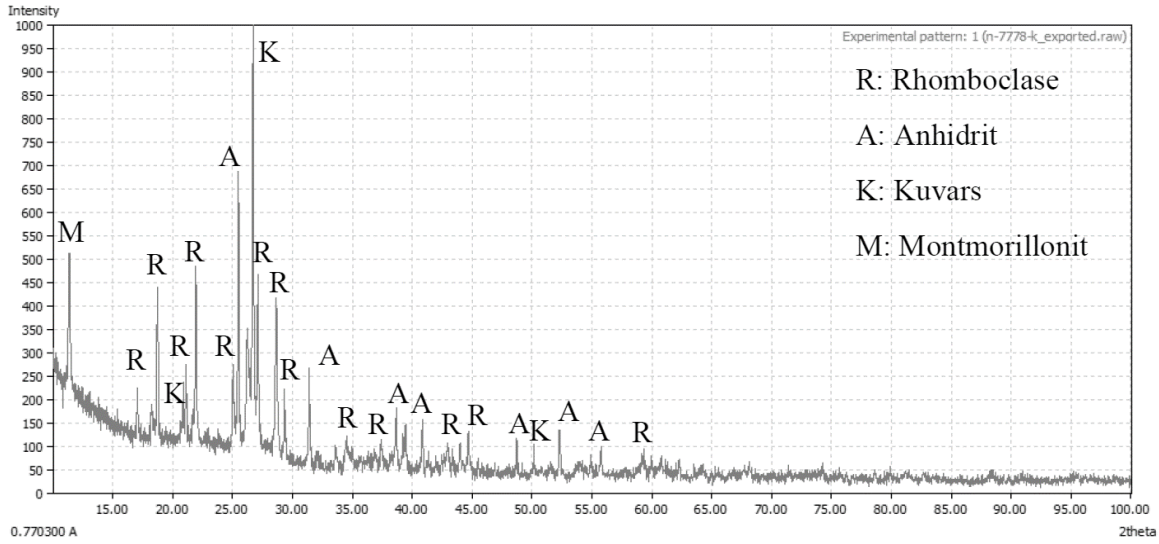


Şekil 8.2. Nikel-kobalt-demir bakımından farklı kavurma sürelerinde liç verimleri, kavurma liçi

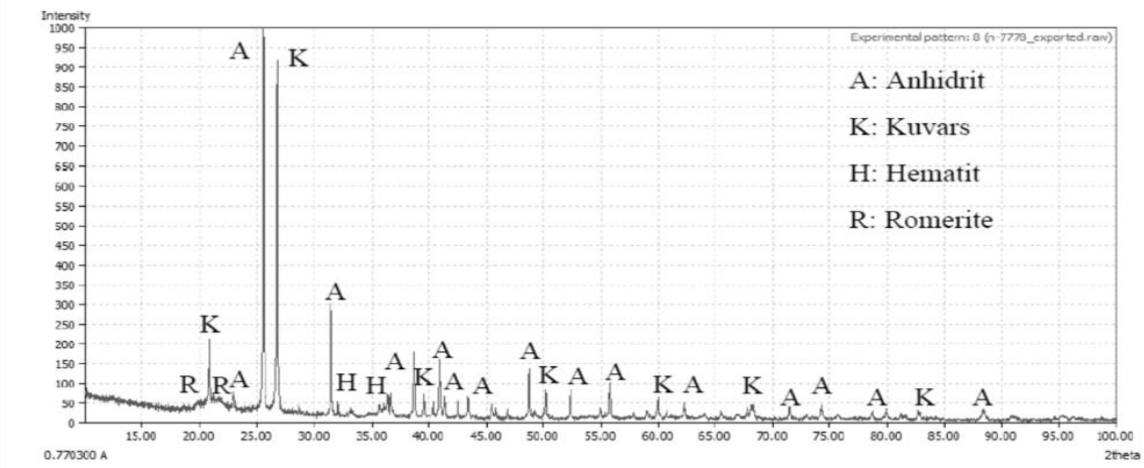
Şekil 8.2'de de daha detaylı görüleceği üzere demir metalinin kavurma sonrası gerçekleştirilen liç işleminde 5 dakika kavurma süresinden itibaren liç verimlerinde çarpıcı bir artış görülmemiştir. Ancak kavurma süresi 10 dakikaya çıkarıldığında nikel ve kobalt verimlerinde %10 oranında artış görülmüştür. Özellikle nikelin %90 üzeri bir verim ile liç sıvısına alınabilmesi yüksek basınç ile gerçekleştirilen liç işlemindeki %85 civarındaki nikel verimlerinin dahi üzerinde bir değer olduğunun göstergesidir. Bu sebeple kavurma süresi olarak 10 dakikanın verimlilik bakımından uygun olacağı düşünülmüştür. Bundan sonra yapılmış olan tüm kavurma liçlerinde cevherin liç öncesi asit ile kavrulma süresi olarak 10 dakika sabit tutulmuştur.

Resim 8.1. Kavurma liçi aşamaları

Liç işlemi öncesinde cevherin 10 dakikalık kavrulması sonucu karakterindeki değişim XRD cihazı ile incelenmiş ve analiz sonucu Şekil 8.3'te verilmiştir. XRD pikleri değerlendirildiğinde numunenin baskın olarak rhomboclase ($FeSO_4.4H_2O$) ve kuvars (SiO_2) içerdiği gözlemlenmiştir. Bunun yanı sıra numunenin anhidrit ($CaSO_4$) içerdiği görülmüştür. Bunlara ek olarak ise, az miktarda olduğu düşünülen Montmorillonit'e (Al içeren silikat, kil minerali) rastlanmıştır. Cevherin asit ile muamelesi sonucu görüldüğü gibi sülfatlanma reaksiyonu gerçekleşmiş götit formundaki demir ve karbonat formundaki kalsiyum mineralleri sülfat formuna geçmiştir. Bu durum da cevherin su ile birleştikten sonraki liç işleminde klasik atmosferik liçe kıyasla liç performansındaki artışı destekler niteliktedir.



Şekil 8.3. Kavurma işlemi sonrası cevherin XRD analizi



Şekil 8.4. Kavurma işlemi sonrası liç edilen cevherin XRD analizi

Şekil 8.4'te ise liç işlemi sonrası kalan katının XRD analiz sonucu verilmiştir. Buradaki piklere göre ise liç işlemi sonunda numunede baskın olarak anhidrit ve kuvars mineralleri gözlemlenmiştir. Bunlara ek olarak az miktarda oldukları düşünülen hematit ve romerite ($Fe^{+2}Fe^{+3}{}_2(SO_4)_4.14H_2O$) minerallerine rastlanmıştır. Bu sonuca göre liç işleminde özellikle nikel ve kobaltın katıdan sıvıya alınabildiği söylenebilmektedir.

8.3. Liç Süresinin Etkisi

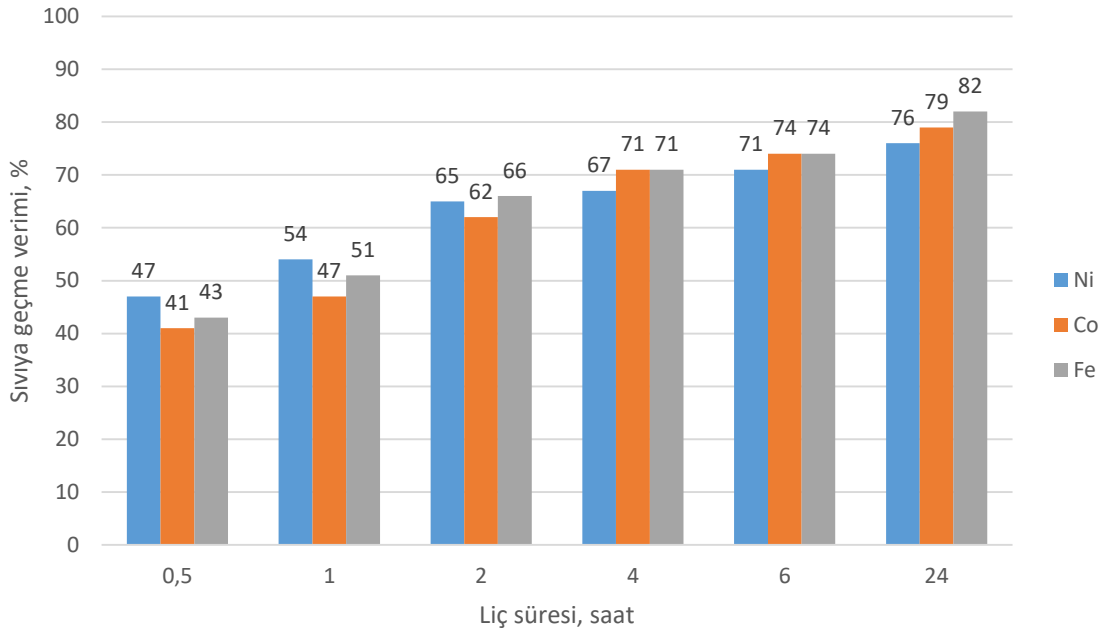
Prosesin kapasitesini belirleyici önemli faktörlerden biri de liç işlemlerinin süresidir. Tez çalışmasının temel ve önemli amaçlarından biri de klasik atmosferik liç işlemlerinde uzun

sürelerde elde edilen yüksek liç verimlerinin kavurma liçi etkisi ile daha kısa sürelerde elde edilebilmesiydi. Bu doğrultuda Çizelge 8.3'te verilen sonuçlardan da görüleceği üzere klasik atmosferik liç çalışmalarında en yüksek liç verimleri 24 saatlik liç ile elde edilmiş ve hatta bu uzun süreye rağmen yüksek basınçta bir saatte elde edilen %85 üzeri nikel verimlerine ulaşılamamıştır.

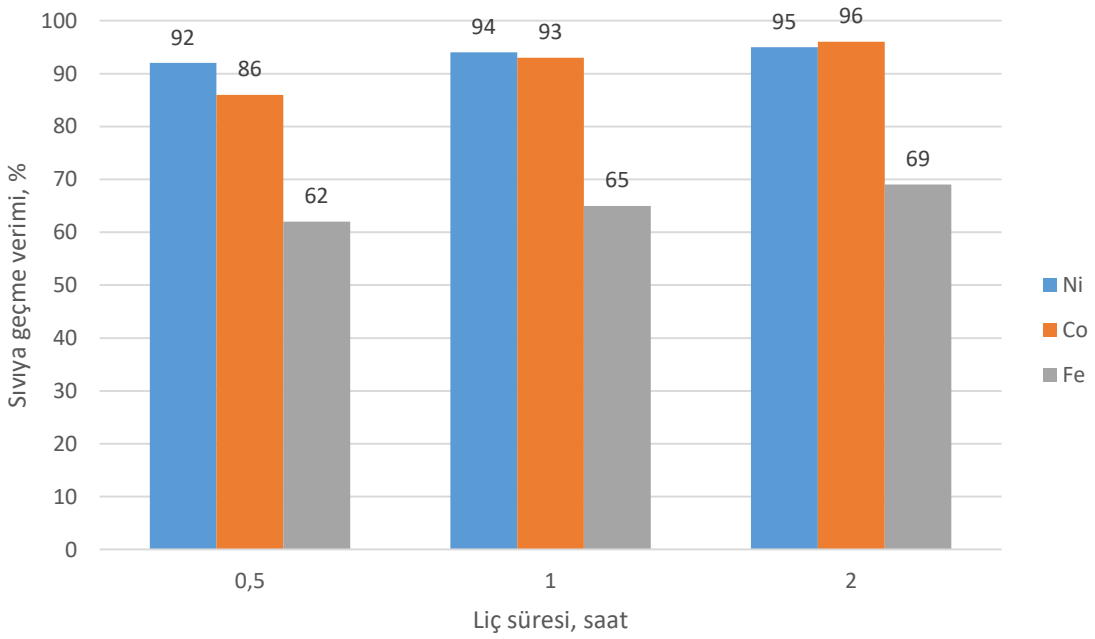
Ayrıca Şekil 8.5 ve Şekil 8.6'da karşılaştırmalı olarak görüleceği üzere yüksek nikel ve kobalt verimlerine ulaşılabilmesi için süre uzadıkça bununla bağlantılı olarak demirin liç verimi de artış göstermiştir. Bu artış ile demir verimleri nikel ve kobaltın da üzerine geçmiştir. Ancak kavurma liçinde liç öncesi cevhere sülfatlama işlemi yapıldığından demir verimlerinde süre ile pek değişiklik olmamış ve zaten 30 dakikada dahi yüksek basınç liçinde elde edilen nikel ve kobalt verimlerinin üzerine çıkılmıştır.

Çizelge 8.3. Farklı liç sürelerine göre sıvıya geçme verimleri

			Metallerin sıvıya geçme verimleri, %											
İşlem	pH	Süre	Al	As	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Sc	Zn
Klasik	0,91	30 dakika	35	44	3	41	13	46	43	45	54	47	39	21
	0,92	1 saat	39	56	9	47	25	62	51	53	62	54	43	32
	0,92	2 saat	43	62	16	62	32	71	66	78	71	65	67	45
	0,90	4 saat	48	65	17	71	37	76	71	79	80	67	69	48
	0,88	6 saat	57	76	21	74	41	81	74	83	84	71	78	50
	0,80	24 saat	60	81	24	79	47	85	82	85	89	76	81	53
Kavurma	0,90	30 dakika	54	88	11	86	43	80	62	76	91	92	82	47
	0,89	1 saat	55	89	12	93	46	82	65	75	92	94	83	48
	0,87	2 saat	57	90	14	96	47	83	69	77	94	95	85	50



Şekil 8.5. Nikel-kobalt-demir bakımından farklı sürelerde sıvıya geçme verimleri, klasik atmosferik liç



Şekil 8.6. Nikel-kobalt-demir bakimindan farklı sürelerde sıvıya geçme verimleri, kavurma liçi

Ancak kavurma liçi sonuçlarına bakıldığında 30 dakikada dahi klasik atmosferik liç ile 24 saatte elde edilemeyen nikel ve kobalt verimleri elde edilmiştir. Bu verimler yüksek basınçlı asit liçi verimlerinin de üzerinde değerlerdir. Hatta yüksek basınçlı asit liçi prosesinde 1

saatte elde edilen liç verimlerine bu yöntem ile 30 dakikada ulaşılabilmiştir. Burada kavurma liçinin ekonomik açıdan daha avantajlı olduğu aşikardır. Proses kapasitesini yüksek, ekipman boyutlarını daha küçük tutabilmek adına 30 dakikalık liç süresi tercih edilmiştir.

Klasik atmosferik liç işlemlerine bakıldığında, %90 ve üzerinde sıvıya geçme verimleri elde edilebilmesi için 6 saati aşkın liç sürelerinin gerektiği görülmektedir. Cevhere hiçbir ön ısıl işlem uygulamadan Büyükakıncı ve Topkaya'nın yapmış oldukları çalışmada %96 nikel, %95 kobalt ve %82 demir verimleri ancak 24 saat sonunda elde edilebilmiştir [41]. Buna karşılık Javanshir ve ark. yaptıkları çalışmada cevherin 2 saat boyunca 540 ℃'de kalsine ettikten sonra 2 saatlik liç işlemi sonucunda %95 nikel, 590 kobalt ve %40 demir verimi elde edilmiştir. Dolayısıyla bu tez çalışmasında 30 dakika gibi kısa bir sürede %92 nikel, %86 kobalt ve %62 verimle demirin elde edilebilirliği oldukça avantajlı bir durumdur.

8.4. Cevher/Asit Kütlesel Oranının Etkisi

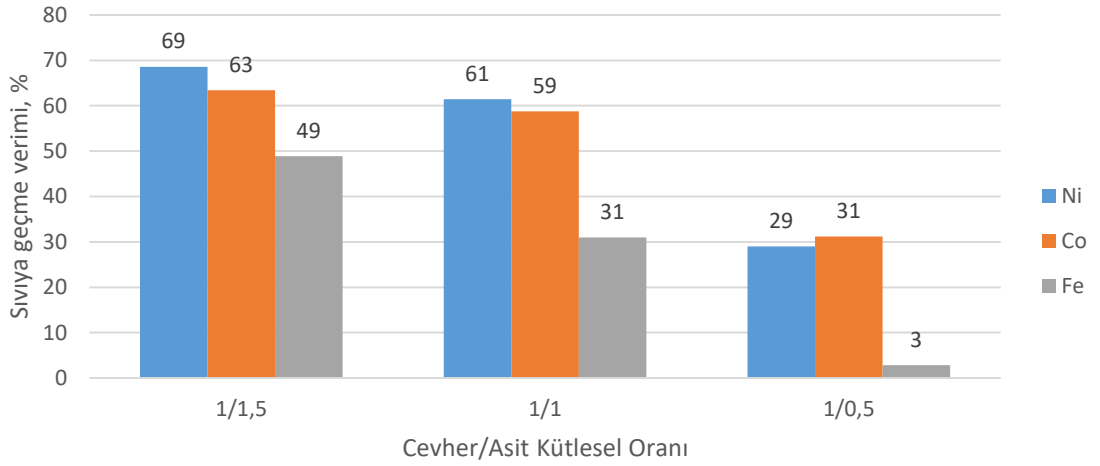
Çalışmalarda kullanılacak cevherin tane boyutuna karar verildikten sonra hem klasik atmosferik liç hem de kavurma liçi için kullanılacak uygun cevher/asit oranına göre liç verimleri incelenmiştir. Çizelge 8.4'te de görüldüğü üzere bu incelemeler doğrultusunda cevher/asit kütlesel oranı azaldıkça verimlerde genel bir artış görülmüştür. Özellikle nikel ve kobalt verimleri göz önünde bulundurulduğunda en yüksek sıvıya geçiş verimleri 1/1,5 cevher/asit oranında elde edilmiştir.

Çizelge 8.4. Farklı cevher/asit kütlesel oranlarına göre sıvıya geçme verimleri (-50 µm, 2 saat,%15 katı, 90 ℃)

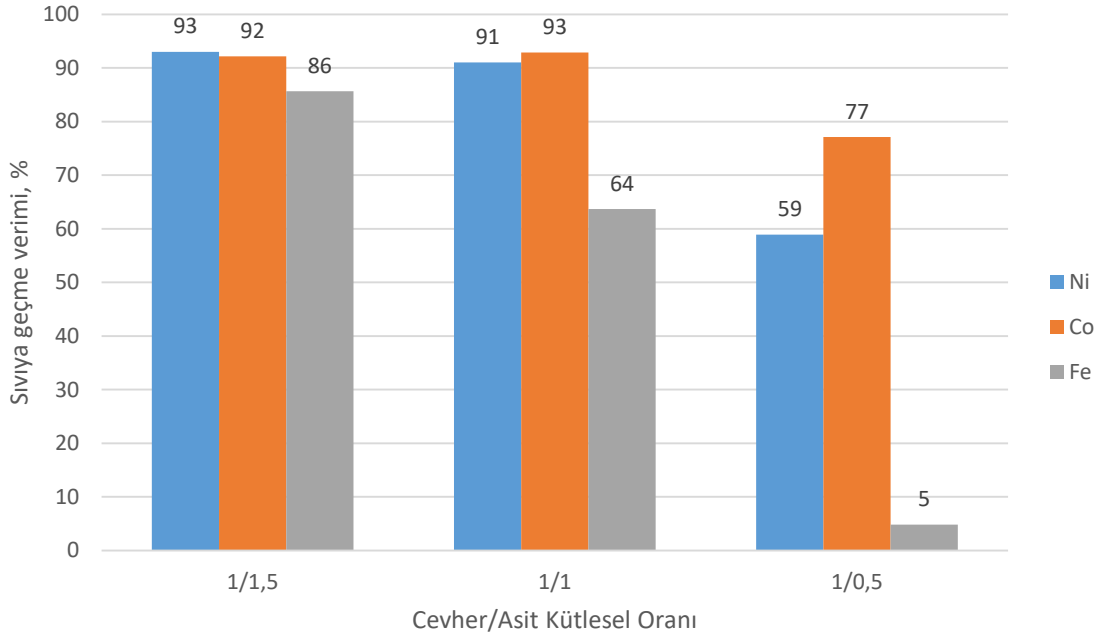
			Metallerin sıvıya geçme verimleri, %											
İşlem	pH	Cevher/ Asit	Al	As	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Sc	Zn
Klasik Atmosferik Liç	0,84	1 / 1,5	49	62	5	63	37	74	70	78	80	69	68	35
	0,92	1 / 1	43	62	16	62	32	71	66	78	71	65	67	45
	1,18	1 / 0,5	19	0	6	31	10	15	3	79	52	29	47	16
Kavurma Liçi	0,78	1 / 1,5	85	85	8	92	70	92	73	96	90	93	88	82
	0,90	1 / 1	54	88	11	86	43	80	62	76	91	92	82	47
	1,09	1 / 0,5	34	1	14	77	9	24	23	82	61	59	41	32

Ancak hem asit maliyetinin hem de asit miktarı arttıkça sıvıya geçen istenmeyen safsızlıkların miktarının da artması dolayısıyla 1/1,5 cevher/asit oranı yerine 1/1 oranının da nikel ve kobalt bakımından kabul edilebilir olduğu düşünülmüştür. Aksi takdirde 1/1,5 oran kullanıldığında hem asit maliyeti artmış olacak hem de sıvıya geçen safsızlıkların giderilmesi için ilave çöktürme kimyasalı maliyeti artacaktır.

Bu durum kullanılan ekipman boyutlarını da etkileyecektir. Şekil 8.5 ve Şekil 8.6' da nikel, kobalt ve demir sonuçları karşılaştırılmış ve 1/1,5 cevher/asit oranında nikel ve kobalt verimlerinde büyük farklılıklar görülmese de demirdeki artış, demirin cevherdeki kütlesi de göz önünde bulundurulursa büyük bir değere tekabül etmektedir ve sisteme ilave bir yük getirmektedir. Dolayısıyla her iki liç yöntemi için de cevher/asit oranı 1/1 olarak uygun görülmüştür.



Şekil 8.7. Nikel-kobalt-demir bakımından farklı cevher/asit oranlarında sıvıya geçme verimleri, klasik atmosferik liç



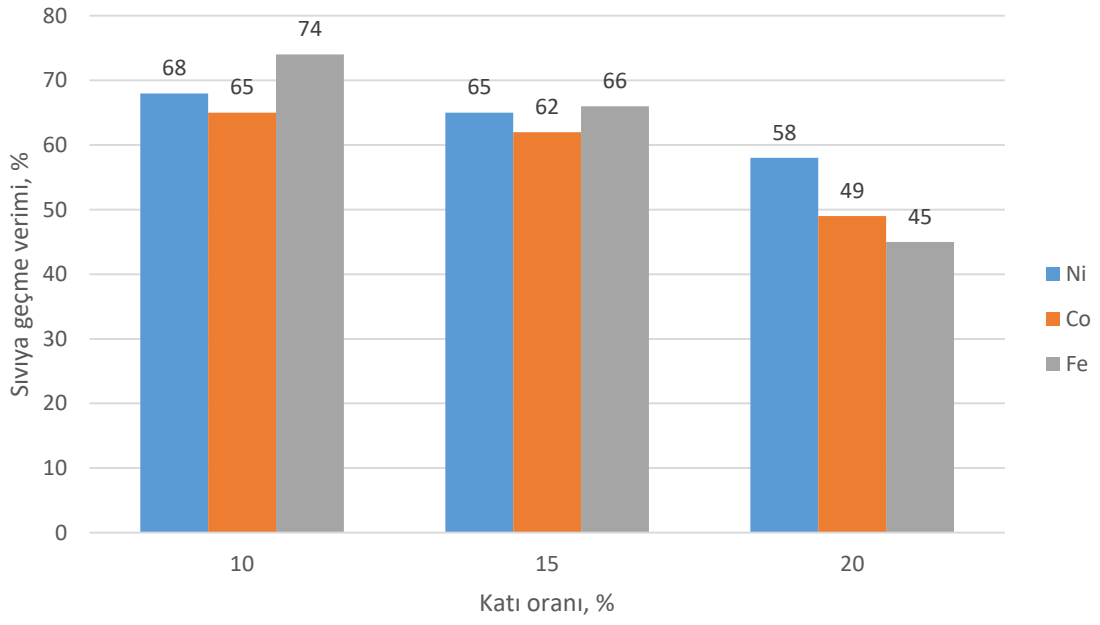
Şekil 8.8. Nikel-kobalt-demir bakımından farklı cevher/asit oranlarında sıvıya geçme verimleri, kavurma liçi

8.5. Liç Süresinin Etkisi

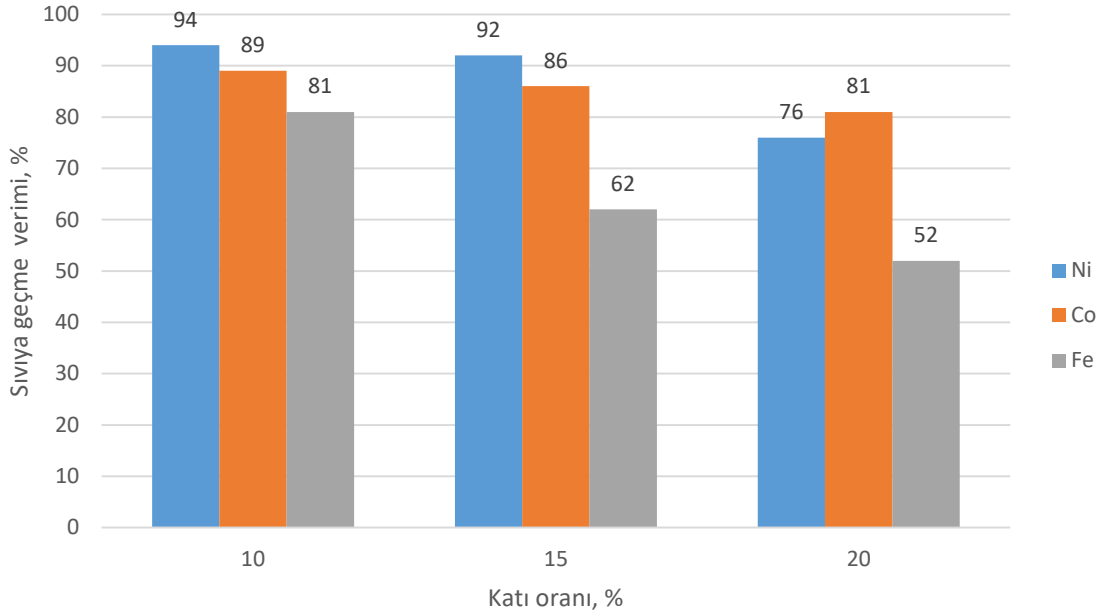
Liç işlemlerinde katı/sıvı oranının belirlenmesi ile birim zamanda sisteme beslenecek cevher miktarı ve mümkün olan en yüksek miktarda cevherin beslenmesi ile benzer hacimdeki reaktörde birim zamanda daha fazla cevher işlenmekte ve daha fazla ürün alınabilmektedir. Çalışmada katı/sıvı oranında katı cevher kütlesini sıvı ise asit+su kütlesini ifade etmektedir. Çizelge 8.5'teki sonuçlara bakıldığında, katı/sıvı oranı arttıkça sıvıya geçme verimlerinde beklendiği üzere düşüş görülmüştür. Bunun temel sebebi, katı miktarı artırılırken beslenen asit miktarı sabit kaldığından, yani birim zamanda birim cevhere etki eden asit miktarının azalması ile cevherin metallerin sıvıya geçmesi için yeterli asiti bünyesine alamaması ve buna bağlı olarak da katı kütlesi arttıkça katıda kalan metallerin miktarının da artmasıdır.

Çizelge 8.5. Farklı katı/sıvı oranlarında sıvıya geçme verimleri

			Metallerin sıvıya geçme verimleri, %											
İşlem	pH	Katı/ sıvı oranı %	Al	As	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Sc	Zn
Klasik Atmosferik Liç	0,61	10	61	80	22	65	56	82	74	84	87	68	74	63
	0,92	15	43	62	16	62	32	71	66	78	71	65	67	45
	1,14	20	27	56	3	49	14	61	45	72	59	58	60	31
Kavurma Liçi	0,52	10	56	86	9	89	55	83	81	94	93	94	83	64
	0,90	15	54	88	11	86	43	80	62	76	91	92	82	47
	1,18	20	45	84	2	81	31	71	52	56	55	76	61	41



Şekil 8.9. Nikel-kobalt-demir bakımından farklı liç sürelerinde sıvıya geçme verimleri, klasik atmosferik liç



Şekil 8.10. Nikel-kobalt-demir bakımından farklı liç sürelerinde sıvıya geçme verimleri, kavurma liçi

Çalışmalarda daha önceden de belirtildiği üzere %25'lik katı oranı da denenmiştir. Ancak liç işlemi sırasında cevher yüksek katı oranı sebebiyle yoğunluğu yüksek bir çamur haline gelmiş ve karıştırma işlemi zorlaşmıştır. Bununla birlikte süzme sırasında da bu çamurun katı-sıvı ayrımında zorluklar yaşanmış ve oluşan çamur filtre gözeneklerinde tıkanmalara sebep olmuştur. Dolayısıyla deney sonuçları sağlıklı değerlendirilememiştir. Operasyonel bakımdan bu durumun uygun olamayacağı düşünülmüştür. Her iki yöntemde de %10 katı oranının liç verimleri daha yüksek çıkmış olmasına rağmen endüstriyel açıdan düşünüldüğünde katı oranının yüksek olması birim zamanda sisteme beslenen kütlenin daha fazla olacağı ve nihai olarak elde edilecek ürün miktarını artıracağı için tercih sebebidir. Ancak katı oranındaki artış ile liç verimlerindeki düşüş ekonomik olarak kabul edilebilir düzeyde olmadığı durumlarda optimum bir katı/sıvı oranına karar vermek gerekir. Bu liç sonuçları için de %15 katı oranında nikel ve kobalt yaklaşık %90 verim ile liç edilebilmiştir, %20 katı içeren cevherin liçinde ise verimler %70'lere düşerek prosesi ekonomiklikten uzaklaştırmaktadır. Ayrıca Şekil 8.9 ve Şekil 8.10'daki nikel-kobalt-demir kıyaslamasında görüleceği üzere katı oranı düşürüldüğünde nikel ve kobalt verimleri bir miktar artış gösterse de demirin artışı görece daha yüksektir. Çoban ve ark. gerçekleştirikleri çalışmada %10 katı oranında kullanılan cevher ile yaklaşık %70 nikel, %63 kobalt ve %48 demir liç sıvısına alınabilmiştir. Ancak bu çalışmada cevherin kavrulmasının da etkisi ile %15 katı oranı

kullanılarak %90 üzeri verimler elde edilebilmiştir [74]. Dolayısıyla çalışmalarda kullanılacak katı/sıvı oranı %15 olarak uygun görülmüştür.

Çalışma endüstriyel açıdan değerlendirilecek olursa, mevcut tesiste bir adet otoklav bulunması dolayısıyla olası arızalarda ve periyodik bakımlarda otoklavın duruşa geçmesi ile üretim de durmaktadır. Tez çalışması kapsamında geliştirilen bu yöntem ile elde edilen veriler ışığında otoklava alternatif bir atmosferik liç prosesi kurulması ile üretimde süreklilik sağlanabilecektir.

Önerilen bu prosesin gerektirdiği ekipman, kurulum ve işletme maliyeti otoklav teknolojisi kadar pahalı bir teknoloji olmamakla beraber dikkat edilmesi gereken en önemli husus cevherin kavurma aşamasında asit ile buluştuğu kısmın tasarımıdır. Burada kullanılacak karıştırıcı ve ekipmanın malzemelerinin doğru seçilmesi hem proses verimliliğini artıracak hem de ekipmanın bakım-onarım maliyetlerini düşürecektir. Karıştırıcılar cevher ile asitin etkili bir şekilde muamele olmasını sağlamalı, aynı zamanda hem kavurmanın gerçekleşeceği tank hem de karıştırıcı malzemelerinin doğrudan sülfirik asit ile temasa uzun vadede dayanıklı olması gerekmektedir. Bu koşullar sağlandığı takdirde, prosesteki ikinci önemli nokta liç sıcaklığı için 90℃'nin sağlanabilmesidir. Otoklavda 250℃ sıcaklık sağlanabilmesi için mevcut tesisteki kazandan buhar beslemesi yapılmaktadır. Dolayısıyla önerilen proses için gerekli olan sıcaklık kolaylıkla bu kazan ile sağlanabilecektir.

Liç işlemi sonrası bir takım pH'a dayalı çöktürme işlemleri gerçekleştirilebilmesi mümkündür. Her ne kadar önerilen proseste otoklava kıyasla daha yüksek demir ve krom sıvıya geçtiğinden ve buna bağlı olarak çöktürme ajanlarının maliyetinin artacağı düşünülse de liç işleminin kısa sürelerde ve otoklavdan çok daha düşük bir maliyet ile bu işlemin gerçekleştirilmesinin yanında bu maliyetler göz ardı edilebilecek kadar küçüktür. Bu işlemler sonrasında ise üçüncü önemli nokta süzme aşamasıdır. Bu durum önerilen tesisin kapasitesine bağlı olarak farklılık gösterebilir.

Özetle, bu önerilen kavurma liçi prosesi ile hem klasik atmosferik liç hem de mevcut yüksek basınçlı asit liçi ile elde edilen verimlerden daha yüksek liç verimleri daha ekonomik bir şekilde elde edilebilmiştir. Böylece tez çalışması amacına binaen mevcut tesise alternatif bir yöntem önerilmiş olup, bu yöntem ayrıca düşük tenörlü nikel cevherleri için de uygulanabilir niteliktedir.

9. SONUÇ VE ÖNERİLER

Parametrik çalışma sonuçları incelendiğinde tüm koşullarda kavurma liçi yöntemi ile klasik atmosferik liçten daha kısa sürelerde daha yüksek nikel ve kobalt liç verimleri elde edilebildiği görülmüştür. Her iki yöntem için de uygun görülen koşullardaki metal liç verimleri Çizelge 9.1'de mevcut tesisteki yüksek basınçlı asit liçi de dahil edilerek karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Çizelge 9.1. Liç verimleri karşılaştırma tablosu

İşlem	pH	Metallerin liç verimleri, %											
		Al	As	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Sc	Zn
Klasik Atmosferik Liç	1,19	42	39	6	62	29	53	31	86	82	65	65	32
Kavurma Liçi	1,49	66	62	7	86	47	80	64	91	83	92	74	59
Mevcut Tesis Yüksek Basınç Liçi	0,50	16	18	7	84	0	89	14	81	80	85	57	52

İncelenen parametreler arasından hem teknik hem de ekonomik bakımdan yapılan değerlendirmeler sonucu en uygun liç koşulları olarak klasik atmosferik liç için -50 mikron tane boyutundaki cevherin 1/1 cevher/asit kütlesel oranı ile 90 ℃'de 2 saatlik liç süresinde %15 katı oranında liç edildiği koşullar tercih edilmiştir. Bu koşullarda % 65 nikel , % 62 kobalt ve % 66 demir liç edilmiştir.

Buna karşılık kavurma liçi için en uygun koşullar olarak -50 mikron cevherin 10 dakika boyunca kütlesel olarak 1/1 oranında asit ile kavrulması sonrasında %15 katı oranı olacak şekilde su ile 90 ℃'de 30 dakika liç edildiği koşullar tercih edilmiştir. Bu koşullarda % 92 nikel, % 86 kobalt ve % 62 demir liç edilmiştir. İncelenen parametreler genel olarak değerlendirilecek olursa, cevherin tane boyutu küçüldükçe minerallerdeki serbestleşme artmıştır. Özellikle nikel ve kobalt için bu serbestleşme tane boyutu değeri 50 mikron ve altı

tane boyutu olarak görülmüştür. 106 mikron değeri ile 50 mikron değeri arasında verim artışı 50 mikron ile 20 mikron arasındaki artıştan daha fazladır. Dolayısıyla öğütme maliyeti de göz önünde bulundurulduğundan 50 mikron ve altı tane boyutu değeri çalışma için uygun görülmüştür.

Cevherin liç öncesi asit ile kavrulması ile cevherdeki özellikle kalsiyum ve demirin sülfatlanması ve buna bağlı olarak bünyelerindeki nikel ve kobaltın serbestleşerek su ilave edilip liç işlemi başlatıldığında klasik atmosferik liçe kıyasla daha yüksek verimler ile sıvıya geçirilebilmesi amaçlanmaktadır. Asitle kavurma süresi de dolayısıyla bu amacı etkileyen hem teknik hem de ekonomik önemli parametrelerden biridir. Farklı sürelerde asit ile kavrulan cevherin liç işlemi sonrası metal verimleri karşılaştırıldığında kavurma sürsinin liç verimleri üzerinde olumlu yönde bir etkisi olduğu görülmüştür. Kavurma süresi uzadıkça serbestleşme yaşayan nikel ve kobalt miktarı artmış böylelikle liç verimlerinde de artış sağlanmıştır. Aslında 5 dakikalık kavurma işleminde klasik atmosferik liç ile kıyaslanabilecek nitelikte verimler elde edilebilmiştir. Ancak 10 dakikalık kavurma ile yüksek basınçlı asit liçi verimlerinin de üzerine çıkılabildiği kritik bir geçiş sağlandığı tespit edilmiştir. Bu sebeple kavurma işlemleri için 10 dakika süre uygun görülmüştür.

Liç işlemlerindeki katı/sıvı oranı endüstriyel açıdan düşünüldüğünde doğrudan ekipman boyutunu ve tesis kapasitesini, dolaylı olarak ise ilk yatırım maliyetini etkileyecek önemli parametrelerden biridir. Teknik olabilirlik çerçevesinde mümkün olabilen en yüksek katı /sıvı oranı ile çalışmak birim zamanda ve birim hacimde işlenecek cevherin ve böylece üretilebilecek ürünün miktarını artırmaktadır. Ancak bu miktarı artırırken alınan verime de dikkat etmek gerekir. Aksi takdirde beslenen kütle artmış olsa da alınan verimler ekonomik beklentileri karşılayacak nitelikte olmayabilir. Çalışmalarda görüldüğü üzere her iki atmosferik liç yönteminde de % katı oranındaki artış bir noktadan sonra verimlerde düşüşe sebep olmuştur. Çünkü katı yoğunluğu arttıkça cevherde çamurlaşma, karışma problemleri ve asit ile etkin temas sağlanamaması gibi problemler görülmüştür. Dolayısıyla da liç verimlerinde düşüş olmuştur. Mevcut tesiste liç işleminin gerçekleştiği otoklava yapılan cevher çamuru beslemesi yaklaşık %25 oranında katı içermektedir. Altı kompartımanlı ve her kompartımanında karıştırma işlemi gerçekleştirilen otoklavda 1 ton cevher başına cevherdeki kalsiyum karbonat gibi asit tüketen minerallerin muhteviyatına bağlı olarak da değişmek suretiyle yaklaşık 450 ton asit beslenmektedir. Bu katı oranlarında nikel ve kobalt %85 verim ile sıvıya alınabilmektedir. Otoklav beslemesindeki katı oranının artışı besleme

pompalarında tıkanıklıklara ve otoklav iç cidarlarında kireç taşı oluşumuna sebep olmaktadır. Bu durum proseste karıştırıcıların etkin karışamaması dolayısıyla mekanik hasara uğramaları, çeperlerde aşınma problemleri ve verim düşüşleri ile karşılaşılmasına sebep olmaktadır. Tez çalışmasındaki gözlemlere ve deney sonuçlarına göre bu gibi durumlar geliştirilen yöntem için göz önünde bulundurularak %15 olarak uygun görülmüştür.

Cevher/asit oranın sıvıya geçme verimi üzerinde ters orantılı bir etkisi görülmüştür. Bu oran azaldıkça da liç verimlerinde artış görülmüştür. Birim cevher başına beslenen asit miktarının artması bu oranın azalmasını ifade eder. Cevher/asit miktarı arttıkça, cevherde asit tüketen minerallerin artması ile beraber asit tüketimi de artmaktadır. Bu durum nikel ve kobalt verimlerinde çarpıcı artışlar sağlamamasına rağmen asit tüketimine bağlı maliyet artışı getirmektedir. Bu sebeple 1/1 cevher/asit oranı çalışma için uygun görülmüştür. Aksi takdirde yüksek basınçlı asit liçine hem ekonomik hem de teknik bakımdan alternatif bir yöntem geliştirilmesi hedeflenen bu çalışma ekonomik olmaktan uzaklaşabilecektir. Çünkü her ne kadar yüksek basınçlı asit liçinin işletme maliyeti yüksek de olsa bu yöntemin en önemli avantajı asit tüketimi değerinin atmosferik koşullarda gerçekleşen liç çalışmalarına göre daha düşük olmasıdır. Yüksek basınç etkisi ile demir, krom gibi metaller indirgenerek tüketmiş olduğu asitin çoğunu ortama geri vermekte ve böylelikle asitin geri kazanımı sağlanmaktadır. Mevcut tesisteki otoklavda cevher asit oranı 1/0,3 ile 1/0,5 arasında değişiklik göstermektedir. Tasarım kriterlerine göre 0,3 olması gereken bu değer cevherdeki karbonatlı bileşik oranları arttıkça zamanla artış göstermiştir. Bu şekilde tüketilmiş olan asitin geri kazanımı ne yazık ki mümkün olmamaktadır.

İncelenen parametrelerden liç süresi etkisi de belirlenen üretim kapasitesi baz alındığında ekipman boyutlarını dolaylı yoldan etkileyen parametrelerden biridir. Mevcut tesiste cevherin otoklavda kalış süresi bir saattir. Yüksek basınç proseslerinin atmosferik koşullarda yapılan liç işlemlerine kıyasla önemli bir diğer avantajı da kısa sürelerde elde edilen yüksek liç verimleridir. Çünkü klasik atmosferik liç çalışmalarında genellikle liç işlemleri her hangi bir katalizör ilavesi olmadan 24 saate kadar sürebilen reaksiyonlar olabilmektedir. Bu süreler sonunda bile kimi zaman otoklavda elde edilen liç verimleri elde edilemez. Dolayısıyla ekonomik ve endüstriye uygulanabilir bir atmosferik liç prosesi geliştirebilmek için otoklavın avantajları ile kıyaslanailir nitelikte sonuçlar ortaya koymak gerekir. Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen klasik atmosferik liç yöntemi ile kavurma ile atmosferik liç

yöntemleri kıyaslandığında asit ile öncelikle kavrulan cevherin liç işlemine tabi tutulması liç süresini önemli ölçüde kısaltmıştır. Klasik atmosferik liç ile 24 saatlik deney sonucunda dahi nikel ve kobalt verimleri %80 civarında kalırken, kavurma liçinde 30 dakikada %90 ve üzeri verimler elde edilebilmiştir. Bu sonuç bir atmosferik liç prosesi için son derece kısa bir süredir. Ayrıca yüksek basınçlı asit liçinde bir saatte gerçekleşen %85 nikel-kobalt verimlerinden daha yüksek değerler elde edilmiştir.

Tüm bu değerlendirmeler neticesinde Çizelge 9.1' de de görüleceği üzere tez çalışması kapsamında geliştirilen kavurma liçi yöntemi ile yüksek basınçlı liçteki metal verimleri elde edilebilmiş ve hatta bu değerlerin de üzerine çıkılmıştır. Bu durum hem daha güvenli hem de daha düşük maliyette yüksek verimler ile nikel ve kobalt kazanımının başarılı bir şekilde sağlandığını göstermektedir.

Klasik atmosferik liç prosesleri genellikle uzun süren prosesler olarak bilinmektedir. Bu proseslerin basınçlı liç prosesleri ile rekabet edebilmesi için benzer liç verimlerine daha kısa sürelerde ulaşabilmesi gerekmektedir. Bu geliştirilen yöntemde kullanılan kavurma işlemi ile de bu durum sağlanabilmiştir. Mevcut tesiste hem düşük tenörlü cevherlerin değerlendirilmesi hem de olası teknik arızalar veya planlı duruşlar sırasında üretimde aksaklığa sebebiyet vermemek amacıyla Gördes lateritik cevherleri için önerilen bir prosestir. Bu çalışmanın devamı niteliğinde, elde edilen liç çözeltisinde kademeli çöktürme çalışmaları yapılarak mevcut tesisteki her devre ile kıyaslama yapılabilir. Elde edilen nihai ürün kalitelerinin kıyaslandığı detaylı bir çalışmanın da faydalı olacağı düşünülmektedir.

Kavurma liçi yapıldığında demirin sıvıya geçme verimlerinde görülen artış asit tüketiminin de yüksek olmasına sebep olmaktadır. Dolayısıyla mevcut tesisteki otoklav teknolojisinin yüksek sıcaklık ve basınç altında demirin tükettiği asiti tekrar liç ortamına vererek hematit formdan götit forma dönüşmesi avantajından faydalanılarak demir içeriği yüksek olan cevherlerin otoklav ile, görece daha düşük olan cevherlerin ise kavurma liçi yöntemi ile değerlendirilebileceği düşünülmektedir. Böylece mevcut tesiste kullanlan %70 limonit-%30 nontronit oranında da değişikler yapılabilir ve mevcut tesis kapasitesi artırılabilir.

KAYNAKLAR

1. Eroğlu, G. ve Akgök, Y. Z. (2018). Dünyada ve Türkiye' de Nikel. *Ankara: Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü Fizibilite Etütleri Daire Başkanlığı,* 2-18.

2. TMMOB Maden Mühendisleri Odası (2012). Nikel Raporu, *Ankara: TMMOB Maden Mühendisleri Odası,* 7-46.

3. Acarkan, N. ve Baştürkçü, H. (2015). Lateritik nikel cevherleri. *Madencilik Türkiye Dergisi*, 48, 76-82.

4. İnternet: About Nickel. (2019). Nikel Hakkında Genel Bilgiler. URL: https://nickelinstitute.org/about-nickel, Son Erişim tarihi: 10.03.2019.

5. U.S. Geological Survey (2019). *Mineral commodity summaries,* Virgina: USGS, 50-114.

6. Mudd, G. M. (2009, August). *Nickel sulfide versus laterite: The hard sustainability challenge remains.* 48th Annual Conference of Metallurgists, Canadian Metallurgical Society, Sudbury, Ontario, Canada.

7. İnternet: Nikel Üretiyoruz. (2020). Nikel Hakkında Genel Bilgiler. URL: http://www.metanikel.com.tr/nikel-uretiyoruz, Son Erişim Tarihi: 24.06.2020.

8. İnternet: Profiling the Top Nickel Producing Countries. (2019). Nikel Üreticisi Firmalar. URL: https://www.nsenergybusiness.com/features/top-nickel-producing-countries/, Son Erişim Tarihi: 28.12.2019.

9. İnternet: Nickel Economy Trade (2019). Nikelin Ekonomik Durumu. URL: https://www.nytimes.com/reuters/2019/12/24/business/24reuters-china-economy-trade-nickel.html, Son Erişim Tarihi: 28.12.2019.

10. İnternet: Top Nickel Reserves by Country. (2019). Nikel Rezervine Sahip Ülkeler. URL:https://investingnews.com/daily/resource-investing/base-metals-investing/nickel-investing/nickel-reserves-by-country/, Son Erişim Tarihi: 28.12.2019.

11. İnternet: Philippines' Largest Producer of Lateritic Ore. (2019). Filipinler Nikel Asia Firması Hakkında Bilgiler. URL: https://nickelasia.com/about-us, Son erişim 28.12.2019.

12. İnternet: The New Caledonian Operation (2019). Nikel Üreticisi Vale Firması Hakkında Bilgiler. URL: http://www.vale.com/EN/aboutvale/news/Pages/conheca-nossa-operacao-niquel-nova-caledonia.aspx , Son Erişim Tarihi: 29.12.2019.

13. İnternet: Cobalt Production and Supply. (2019). Dünyadaki Kobalt Üretimi ve Tedariği. URL: https://www.cobaltinstitute.org/production-and-supply.html, Son Erişim Tarihi: 19.12.2019.

14. İnternet: USGS Cobalt Report. (2019). 2019 Yılı Kobalt Genel Verileri. URL: https://prd-wret.s3-us-west-2.amazonaws.com/assets/palladium/production/s3fs-public/atoms/files/mcs-2019-cobal_0.pdf , Son Erişim Tarihi: 24.06.2020.

15. İnternet: Cobalt: the dark side of a clean future. (2019). Kobalt Hakkında Öngörüler. URL: https://www.raconteur.net/business-innovation/cobalt-mining-human-rights, Son Erişim Tarihi: 29.12.2019.

16. İnternet: The World's Biggest Cobalt Producers. (2019). Dünyadaki Kobalt Üreticileri. URL: https://www.nsenergybusiness.com/features/top-cobalt-producing-countries/, Son Erişim Tarihi: 31.12.2019.

17. İnternet: Top Cobalt Producers and Some Cobalt Juniors to Consider. (2019). Kobaltın Dünyadaki Yerinin Değerlendirilmesi. URL: https://seekingalpha.com/article/4241938-top-cobalt-producers-and-cobalt-juniors-to-consider, Son Erişim Tarihi: 03.01.2020.

18. İnternet: Kitco Metals. Nickel historical-1 Year LME Nickel Warehouse Stocks Level. (2019). URL: http://www.kitcometals.com/charts/nickel_historical_large.html, Son Erişim Tarihi: 30.12.2019.

19. İnternet: Cards, M.J. Nickel pig iron: What is this cheaper nickel alternative? Born2invest Bussiness. (2019). URL: https://born2invest.com/articles/nickel-pig-iron-cheaper-alternative/, Son Erişim Tarihi: 30.12.2019.

20. İnternet: Hill, L. Nickel Mines Limited Canaccord Genuity. (2019). URL: https://static1.squarespace.com/static/584e20fe197aea0e29105534/t/5d19a61f7c3caa000102bf37/1561962057221/Canaccord+Report+09042019.pdf, Son Erişim Tarihi: 24.06.2020.

21. İnternet Moores, S. Benchmark Mineral Intelligence Outlook for Energy and Minerals Markets in the 116th Congress. (2019). URL: https://www.energy.senate.gov/public/index.cfm/files/serve?File_id=9BAC3577-C7A4-4D6D-A5AA-33ACDB97C233, Son Erişim Tarihi: 30.12.2019.

22. İnternet: London Metal Exchange LME Nickel Historical Price Graph. (2019). URL: https://www.lme.com/en-GB/Metals/Non-ferrous/Nickel#tabIndex=2, Son Erişim Tarihi: 24.06.2020.

23. İnternet: London Metal Exchange LME Cobalt Historical Price Graph. (2019) URL: https://www.lme.com/en-GB/Metals/Minor-metals/Cobalt#tabIndex=2, Son Erişim Tarihi: 26.06.2020.

24. Oxley, A., Sirvanci, N. and Purkiss, S. (2007). Caldag nickel laterite atmospheric heap leach project. *Assoc Metall Eng Serbia*, 13, 5–10.

25. Önal, M. A.R. and Topkaya, Y. A. (2014). Pressure acid leaching of Çaldağ lateritic nickel ore: An alternative to heap leaching. *Hydrometallurgy*, 142, 98-107.

26. İnternet: Nickel - Properties, Fabrication and Applications of Commercially Pure Nickel. (2003). Nikel Hakkında Genel Bilgiler. URL: https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=2193, Son Erişim Tarihi: 24.06.2020.

27. İnternet: Nickel Properties. (2018). Nikel Hakkında Genel Bilgiler. URL: http://www.elementalmatter.info/nickel-properties.htm, Son Erişim Tarihi: 24.06.2020.

28. İnternet: Nickel Chemical Element. (2020). Nikel Hakkında Genel Bilgiler. URL: https://www.britannica.com/science/nickel-chemical-element, Son Erişim Tarihi: 24.06.2020.

29. Kerfoot, D. G. E. (2012). *Ullman's Enclyopedia of Industrial Chemistry-Nickel* (6th edition). Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 24, 37-101.

30. İnternet: Nickel's Key Characteristics (2018). Nikel Hakkında Genel Bilgiler. URL: https://www.nickelinstitute.org/about-nickel/properties-of-nickel/, Son Erişim Tarihi: 24.06.2020.

31. Çiftçi, H. ve Atik, S. (2014). Lateritik cevherlerden nikel kazanımında biyoliç yöntemi. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Ensitüsü Dergisi*, 30, 4, 275-284.

32. İnternet: History of Cobalt. (2019). Kobalt Hakkında Genel Bilgiler. URL: https://www.cobaltinstitute.org/history-of-cobalt.html, Son Erişim Tarihi: 24.06.2020.

33. İnternet: The elemetn Cobalt. (2020). Kobalt Hakkında Genel Bilgiler. URL: https://education.jlab.org/itselemental/ele027.html, Son Erişim Tarihi: 24.06.2020.

34. İnternet: Cobalt Chemical Element (2020). Kobalt Hakkında Genel Bilgiler. URL: https://www.britannica.com/science/cobalt-chemical-element, Son Erişim Tarihi: 24.06.2020.

35. İnternet: Cobalt Demand. (2020). Kobaltın Pazardaki Yeri. URL: https://www.globalenergymetals.com/cobalt/cobalt-demand/, Son Erişim Tarihi: 24.06.2020.

36. Young, R. (1957). The geochemistry of cobalt. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 13(1), 28–41.

37. Pourkhabbaz, A. and Pourkhabbaz, H. (2012). Investigation of toxic metals in the tobacco of different Iranian cigarette brands and related health issues. *Iranian Journal of Basic Medical Sciences*, 15(1), 636–644.

38. Dalvi, A. D., Bacon, W. G. and Osborne, R. C. (2004, March). *The past and the future of nickel laterites.* PDAC 2004 International Convention, Trade Show & Investors Exchange, Toronto, 1-27.

39. Bailey J.E., Bohnet M. (2002). (2012). *Ullman's Enclyopedia of Industrial Chemistry-Nickel* (6th edition). Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 24, 47-98.

40. Dalvi, A.D., Bacon, W.G., Osborne, R. C. (2004). *The past and the future of nickel laterites*, PDAC 2004 International Convention, Trade Show & Investors Exchange, Toronto, 1-27.

41. Büyükakıncı, E. and Topkaya, Y. (2009). Extraction of nickel from laterite ores at atmospheric pressure with agitation leaching. *Hydrometalurgy*, 97, 33-38.

42. Robinson, D. J., Mcdonald, R., Zhang, W. and McCarthy, F. (2017). *Developments in the hydrometallurgical processing of nickel laterites*, COM 2017 Nickel/Cobalt Hydrometallurgy Symposium, Vancouver.

43. Girgin, İ. ve Kırşan, H. İ. (1990). Yığın liçi uygulamaları ve ekonomik açıdan önemi. *Madencilik Türkiye Dergisi*, 30, 3, 39-43.

44. İnternet: Çaldağ Nikel. (2016). Çaldağ Nikel İşletmeciliği Hakkında Bilgiler. URL: http://www.caldagnikel.com.tr/index.html, Son Erişim Tarihi: 24.06.2020.

45. İnternet: Nata Madencilik. (2019). Nata Madencilik Faaliyetleri Hakkında Bilgiler. URL: https://www.nataholding.com.tr/faaliyet/madencilik/, Son Erişim Tarihi: 15.03.2020.

46. Quasta, K. Xua, D., , W., Nosrati, A., , T., Robinson, D.J., Addai-Mensaha, J. (2013). Column leaching of nickel laterite agglomerates: Effect of feed size. *Hydrometallurgy*, 134, 144-149.

47. İnternet: Kimyasal Zenginleştirme (2015). Kimyasal Zenginleştirme Yöntemleri Hakkında Bilgiler. URL: https://www.academia.edu/31146754/B%C3%96L%C3%9CM_8_K%C4%B0MYASAL_ZENG%C4%B0NTME_2015.pdf, Son Erişim Tarihi: 18.04.2020.

48. İnternet: Alternatif Liç Yöntemleri (2020). Yığın Liçi Hakkında Bilgiler. URL: https://sites.google.com/site/che433nielsen/alternative-processes?tmpl=%2Fsystem%2Fapp%2Ftemplates%2Fprint%2F&showPrintDialog=1, Son Erişim Tarihi: 24.06.2020.

49. Altman, K., Schaffner, M., McTavish, S. (2002). D. J. Barrat; H. N. Doug; A. L. Mular (eds.). *Mineral Processing Plant Design, Practice and Control*.

50. Littleton, C. (2015). *USA: Society for Mining, Metallurgy and Exploration Inc.* SME, 1631–1643.

51. Natarajan, K. A. (2018). *Biotechnology of Metals Prinicples, Recovery Methods and Enviromental Concerns Chapter 5.* India: Elsevier, 81-106.

52. Natarajan, K.A. (2018). Methods in biohydrometallurgy and development dump, heap, in situ and stirred tank bioleaching, biotechnology of metals prinicples, *Recovery Methods And Enviromental* Concerns, 5, 81-106.

53. Kerfoot, D. G. E. (1997). *Nickel, in handbook of extractive metallurgy II.* Germany: Wiley VCH, Weinheim, 716-775.

54. Çiftçi, H. and Atik, S. (2014). Lateritik cevherlerden nikel kazanımında biyoliç yöntemi. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 30(4), 275-284.

55. Arslan, V. İ. (2008). *Biyoliç yöntemiyle endüstriyel hammaddelerden safsızlıkların uzaklaştırılmasının araştırılması*. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü, Adana, 16-39.

56. Giulietti, M., Seckler, M. M., Derenzo,S., Ré, M. I. and Cekinski, E. (2001). Industrial Crystallization and Precipitation From solutions: State of the Technique. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 18(4), 423-440.

57. Kurşunoglu, S. and Kaya, M. (2019). Hydrometallurgical processing of nikel laterites-a brief overview on the use of solvent extraction and nickel/cobalt project for the separation and purification of nickel and cobalt. *Scientific Mining Journal*, 58(2), 131-144.

58. Moskalyk, R. R. and Alfantazi, A. M. (2002). Nickel laterite processing and electrowinning practice. *Minerals Engineering*, 15, 593-605.

59. İnternet: Katot Bakır (2019). Elektroliz ile Metal Kazanımı. URL: http://etibakir.com.tr/urunler/katot-bakir/, Son Erişim Tarihi: 24.06.2020.

60. İnternet: Sarkuysan Katot Eldesi. (2020). Elektroliz ile Metal Kazanımı. URL: http://www.sarkuysan.com/tr-TR/hakkimizda/3.aspx, Son Erişim Tarihi:

61. Xie, F., Zhang, T.A., Dreisinger, D. and Doyle, F. (2014). A critical review on solvent extraction of rare earth from aqueous solutions. *Minerals Engineering*, 56, 10-29.

62. Kursunoglu, S., Ichlas, Z.T. and Kaya, M. (2017). Solvent extraction process for the recovery of nickel and cobalt from Caldag laterite leach solution: The first bench scale study, *Hydormetallurgy*, 169, 135-141.

63. Chapman, T. W. (1987). *Extraction-metals processing, handbook of separation process technology*. New York: John Wiley and Sons, Inc.,

64. Ritcey, G. M. (2006). Solvent extraction in hydrometallurgy: Present and future. *Tsinghua Science and Technology*, 11, 137-152.

65. Mendes, F. D. and Martins, A. H. (2004). Selective sorption of nickel and cobalt from sulphate solutions using chelating resins, *International Journal of Mineral Processing*, 74, 359– 371.

66. Sole, K. C., Jurrius, Y. and Hardwick, E. (2016). *Hydrometallurgy session, purification of a cobalt electrolyte by ıon-exchange: Pilot-plant results and preliminarr commercal design*. Society of Chemical Industy, IEX 2016 – Hydrometallurgy Session, New York.

67. Altınsel, Y., Topkaya, Y., Kaya, Ş. ve Şentürk, B. (2018). *Extractin of scandium fom lateritic nickel-cobalt leach solution by ıon exchange: A special study literature review on previous works*, TMS 2018 Light Metals, 1545-1553.

68. Kaya, Ş., Topkaya, Y.A. (2011). High pressure acid leaching of a refractory lateritic nickel ore, *Minerals Engineering*, 24(11), 1188-1197.

69. McDonald, R.G., Whittington, B.I. (2008). Atmospheric acid leaching of nickel laterites review Part I. Sulphuric acid Technologies. *Hydrometallurgy*, 91, 35-55.

70. Wang, B., Guo, Q., Wei, G., Zhang, P., Qu, J. and Qi, T. (2012). Characterization and atmospheric hydrochloric acid leaching of a limonitic laterite from Indonesia, *Hydometallurgy*, 129, 7-13.

71. Keskinkılıç, E., Pourmaderi, S., Geveci, A. and Topkaya, Y.A. (2012). Calcination characteristics of laterite ores from the central regionof Anatolia. *The Joutrnal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 112, 877-882.

72. Javanshir, S., Mofrad, Z. H. and Azargoon, A. (2018). Atmospheric pressure leaching of nickel from a low-grade nickelbearing ore, physicochem. *Probl. Miner. Process*, 54(3), 890-900.

71. Li, G., Zhou, Q., Zhu, Z., Luo, J., Rao, M., Peng, Z. and Jiang, T. (2018). Selective leaching of nickel and cobalt from limonitic laterite using phophoric Acid: An alternative for value-added processing of laterite. *Journal of Cleaner Production*, 189, 620-626.

72. Li, G., Zhou, Q., Zhu, Z., Luo, J., Rao, M., Peng, Z. and Jiang, T. (2018). Selective leaching of nickel and cobalt from limonitic laterite using phophoric acid: An alternative for value-added processing of laterite. *Journal of Cleaner Production*, 189, 620-626.

73. Miettinen, V., Mäkinen, J., Kolehmainen, E., KRavisov, T. and Rintala, L. (2019). Iron control in atmospheric acid laterite leaching, *Minerals* 2019, 9, 404.

74. Xu, Y., Xie, Y., Yan, L. and Yang, R. (2005). A new method for recovering valuable metals from low-nickeliferous oxide ores, *Hydrometallurgy*, 80, 280-285.

75. Çoban, O., Başlayıcı, S. and Açma, M .E. (2018). *Nickel and cobalt exraction from caldag lateritic nickel ores by hydrometallurgical processes, IMMC 2018 19th International Metallurgy & Materials Congress,* İstanbul: 284-287.

76. Wang, W., Du, S., Liu, G., Tang, J., Lu, Y. and Lv, D. (2017). *Extraction of nickel from Ramu laterite by sulphation roasting-water leaching,* AIP Conference Proceedings, Bydgoszcz.

77. Guo, X., Li, D., Park, K., Tian, Q., Wu, Z. (2009). Leaching behavior of metals from a limonitic nickel laterite using a sulfation–roasting–leaching process. *Hydrometallurgy*, 99, 144-150.

78. Svandova, M., Raschman, P., Sucik, G., Dorakova, A., Fedorockova, A. (2015). Removal of heavy metals from wastewater using caustic calcined magnesia, *Acta Metallurgica Slovaca,* 21(3), 247-252.

79. Demirel, N., Doğan, Ö.M., Yılmaz, O. (2019). *Lateritik Cevherlerde Atmosferik Liç için Yeni Yöntem Geliştirilmesi,* 6.Uluslararası Multidisipliner Çalışmalar Kongresi, Gaziantep.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : DEMİREL, Nuray
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 29.09.1963, Elazığ
Medeni hali : Evli
Telefon : 0 (533) 342 24 06
E-mail : nuraydmr@yahoo.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Mühendisliği	Devam ediyor
Lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Mühendisliği	1986
Lise	Vize Lisesi	1981

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2017-Halen	Meta Nikel Kobalt A.Ş.	Ar-Ge Müdürü
2013-2017	Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Teknoloji Daire Başkanlığı	Laboratuvar Müdürü
2006-2013	Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları	Başmühendis
1998-2006	Eti Holding A.Ş. Genel Müdürlüğü Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları	Teknik Şef
1993-1998	Etibank Genel Müdürlüğü Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları	Kimya Mühendisi
1990-1993	Etibank Genel Müdürlüğü Bandırma Sülfürik Asit Fabrikası	Proses Mühendisi
1988-1990	İç İşleri Bakanlığı	Sivil Savunma Memuru

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

1. Demirel, N., Doğan, Ö.M., Yılmaz, O. (2019). *Lateritik Cevherlerde Atmosferik Liç için Yeni Yöntem Geliştirilmesi*, 6.Uluslararası Multidisipliner Çalışmalar Kongresi, Gaziantep.

2. Demirel,N., Balbaşı, M. (2017). *Investigation Of Zinc Borate Production By Experimental Design Method,* 1st International University Industry Cooperatıon, R&D and Innovation Congress, Manisa.

3. Demirel, N. (2014). *Borlu Çözeltilerden Baca Gazı Geçirilmesi ile CO_2 Absorpsiyonu ve Sodyumlu Bileşiklerin Eldesi,* 7.Uluslararası Enerji Kongresi ve Fuarı, Ankara.

Hobiler

Yürüyüş, Müzik

GAZİ GELECEKTİR..