İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇALDAĞ LATERİTİK NİKEL CEVHERLERİNDEN HİDROMETALURJİK YÖNTEMLERLE NİKEL ve KOBALT ELDESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ozan ÇOBAN

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. M. Ercan AÇMA

MAYIS 2014

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇALDAĞ LATERİTİK NİKEL CEVHERLERİNDEN HİDROMETALURJİK YÖNTEMLERLE NİKEL ve KOBALT ELDESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ozan ÇOBAN
(506121216)

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. M. Ercan AÇMA

MAYIS 2014

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506121216 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Ozan ÇOBAN**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **"Çaldağ Lateritik Nikel Cevherlerinden Hidrometalurjik Yöntemlerle Nikel ve Kobalt Eldesi"** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı :	**Prof. Dr. M.Ercan AÇMA** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
Jüri Üyeleri :	**Prof. Dr. Nilgün KUŞKONMAZ** Yıldız Teknik Üniversitesi	.....
	Yrd. Doç. Dr. Fahir ARISOY İstanbul Teknik Üniversitesi	.....

Teslim Tarihi : 05 Mayıs 2014
Savunma Tarihi : 27 Mayıs 2014

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezimin yönetimini üstlenen ve benden hiçbir konuda yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. M. Ercan AÇMA'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmanın kimyasal analizlerini büyük bir titizlikle yapan ve değerli bilgi birikimlerini esirgemeyen Kim. Müh. Z. İnci Kol'a çok teşekkür ederim.

Ayrıca tezimin hazırlanması, deneylerin yapılması ve sonuçların değerlendirilmesinde yardımlarını benden esirgemeyen Araş. Gör. Ahmet Turan'a, Araş. Gör. Murat Alkan'a, Araş. Gör. Hüseyin Baştürkçü'ye, Müh. Serkan Başlayıcı'ya ve Müh. M. Levent Sipahi'ye çok teşekkür ederim.

Hayatım boyunca hep bana destek olan ve sabır gösteren annem Nezahat Çoban'a, babam Rıza Çoban'a ve ablam Alev Çoban'a çok teşekkür ederim.

Haziran 2014

Ozan ÇOBAN
Metalurji ve Malzeme Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **v**
İÇİNDEKİLER ..... **vii**
KISALTMALAR ..... **ix**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xi**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xiii**
ÖZET ..... **xv**
SUMMARY ..... **xvii**
1. GİRİŞ ve AMAÇ **1**
2. TEORİK İNCELEMELER **3**
2.1 Nikel 3
2.1.1 Nikelin tarihçesi 3
2.1.2 Nikelin fiziksel ve kimyasal özellikleri 4
2.1.3 Nikelin kullanımı 4
2.1.4 Nikelin temel cevher ve mineralleri 8
2.1.5 Nikelin dünya ve Türkiye'deki rezervleri 11
2.2 Lateritik Nikel Cevherlerinden Nikel Ekstraksiyon Yöntemleri 13
2.2.1 Pirometalurjik prosesler 14
2.2.2 Hidrometalurjik prosesler 15
2.2.2.1 Caron prosesi 15
2.2.2.2 Yüksek basınç asit liçi 17
2.2.2.3 Atmosferik basınç asit liçi 19
2.2.2.4 Asitle muamele-kavurma-liç 21
2.3 Nikel Laterit Liç Çözeltilerinden Nikel Ekstraksiyon Yöntemleri 22
2.3.1 Direkt solvent ekstraksiyonu 22
2.3.2 İyon değişimi ve resin-in-pulp 22
2.3.3 Moleküler tanımlama teknolojisi 24
2.3.4 Karışık sülfür çöktürme 25
2.3.5 Karışık hidroksit çöktürme 27
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR **29**
3.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Hammaddeler 29
3.2 Deneysel Çalışmalarda ve Karakterizasyonda Kullanılan Cihazlar 33
3.3 Deneylerin Yapılışı 33
3.3.1 Atmosferik basınç sülfürik asit liçi deneyleri 34
3.3.1.1 Liç süresinin etkisi deneyleri 35
3.3.1.2 Asit konsantrasyonunun etkisi deneyleri 35
3.3.1.3 Liç sıcaklığının etkisi deneyleri 36
3.3.1.4 Tane boyutunun etkisi deneyleri 36
3.3.1.5 Pülpte katı oranının etkisi deneyleri 37
3.3.2 Sülfürik asit ile muamele-kavurma-su ile liç deneyleri 37
3.3.2.1 Asit miktarının etkisi deneyleri 37
3.3.2.2 Kavurma süresinin etkisi deneyleri 38

3.3.2.3 Kavurma sıcaklığının etkisi deneyleri 39
3.3.2.4 Kavurma sonrası liç sıcaklığının etkisi deneyleri 39
3.3.2.5 Pülpte katı yoğunluğunun etkisi deneyleri 40
3.3.3 Çözeltiden nikel ekstraksiyonu deneyleri 40
3.3.3.1 Demir giderme deneyi 40
3.3.3.2 Karışık hidroksit çöktürme deneyi 41
4. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEME 43
4.1 Atmosferik Basınç Sülfürik Asit Liçi Deneyleri 43
4.1.1 Liç süresinin etkisi 43
4.1.2 Asit konsanstrasyonunun etkisi 44
4.1.3 Liç sıcaklığın etkisi 45
4.1.4 Tane boyutunun etkisi 46
4.1.5 Pülp yoğunluğunun etkisi 48
4.2 Sülfürik Asit ile Muamele-Kavurma-Su ile Liç Deneyleri 51
4.2.1 Asit miktarının etkisi 51
4.2.2 Kavurma süresinin etkisi 53
4.2.3 Kavurma sıcaklığının etkisi 54
4.2.4 Kavurma sonrası liç süresinin etkisi 55
4.2.5 Pülpte katı yoğunluğunun etkisi 56
4.3 Çözeltiden Nikel Ekstraksiyonu Deneyleri 57
4.3.1 Demir giderme deneyi sonucu 57
4.3.2 Karışık hidroksit çöktürme deneyi sonucu 57
5. GENEL SONUÇLAR 59
KAYNAKLAR 63
ÖZGEÇMİŞ 67

KISALTMALAR

AAS	: Atomic Absorption Spectrometry
EDS	: Energy Dispersive X-Ray Spectrometer
MHP	: Mixed Hydroxide Precipitation
M.Ö.	: Milattan Önce
MSP	: Mixed Sulphite Precipitation
pH	: Power of Hydrogen
SEM	: Scanning Electron Microscopy
XRD	: X-Ray Diffraction

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1: Temel nikel mineralleri 9
Çizelge 2.2: Dünya nikel rezerv verilerinin metal eşdeğeri olarak yıllara göre değişimi 12
Çizelge 2.3: Türkiye nikel rezervleri 12
Çizelge 2.4: Element içeriklerine göre uygulanan üretim yöntemleri 13
Çizelge 3.1: Çaldağ lateritik cevherinin kimyasal analizi. 29
Çizelge 3.2: Liç süresinin etkisi deneylerinin sabit parametreleri 35
Çizelge 3.3: Asit konsantrasyonu deneylerinin sabit parametreleri 35
Çizelge 3.4: Liç sıcaklığının etkisi deneylerinin sabit parametreleri 36
Çizelge 3.5: Tane boyutunun etkisi deneylerinin sabit parametreleri 36
Çizelge 3.6: Pülpte katı oranının etkisi deneylerinin sabit parametreleri 37
Çizelge 3.7: Asit miktarının etkisi deneylerinin sabit parametreleri 38
Çizelge 3.8: Kavurma süresinin etkisi deneylerinin sabit parametreleri 38
Çizelge 3.9: Kavurma sıcaklığının etkisi deneylerindeki sabit parametreler 39
Çizelge 3.10: Kavurma sonrası liç süresinin etkisi deneylerindeki sabit parametreler 39
Çizelge 3.11: Pülpte katı yoğunluğunun etkisi deneyleri sabit parametreleri 40
Çizelge 4.1: Liç süresinin etkisi 43
Çizelge 4.2: Asit konsantrasyonunun etkisi 44
Çizelge 4.3: Liç sıcaklığının etkisi 46
Çizelge 4.4: Tane boyutunun etkisi 47
Çizelge 4.5: Pülp yoğunluğunun asit konsantrasyonu ile birlikte liç verimlerine etkisi 48
Çizelge 4.6: Asit miktarının liç verimine etkisi 51
Çizelge 4.7: Kavurma süresinin liç verimine etkisi 53
Çizelge 4.8: Kavurma sıcaklığının liç verimine etkisi 54
Çizelge 4.9: Kavurma sonrası liç süresinin liç verimine etkisi 55
Çizelge 4.10: Pülpte katı yoğunluğunun liç verimine etkisi 56

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: 2013 yılı sektörel olarak nikelin kullanım alanları. 5
Şekil 2.2: 2013 yılı primer nikel kullanımı. 5
Şekil 2.3: Dünya primer nikel dengesi 2006-2018. 7
Şekil 2.4: Global nikel tüketimi 2003-2020. 7
Şekil 2.5: Nikel fiyatları 2000-2014 8
Şekil 2.6: Sülfürlü ve lateritik nikel cevherleri ve bunlardan nikel üretim oranları 10
Şekil 2.7: Lateritik nikel yataklarındaki dikey mineral ve Ni-Co-Fe-Mg dağılımı 10
Şekil 2.8: Dünya nikel kaynakları dağılımı. 11
Şekil 2.9: Lateritik ve sülfürlü nikel cevherlerine uygulanan pirometalurjik prosesler 14
Şekil 2.10: Caron Prosesi akım şeması. 16
Şekil 2.11: Yüksek basınçlı asit liçi akım şeması. 17
Şekil 2.12: Lateritik cevherlerin atmosferik basınç karıştırmalı liçi akış diyagramı. 20
Şekil 2.13: Bulong prosesi akım şeması 23
Şekil 2.14: İyon değişimi ve resin-in-pulp prosesi temel prensibi 24
Şekil 2.15: Karışık sülfür çöktürme akım şeması 25
Şekil 2.16: Metal sülfürlerin çöktürme diyagramı 26
Şekil 2.17: Metal hidroksitlerin çöktürme diyagramı 27
Şekil 3.1: Deneylerde kullanılan lateritik nikel cevherinin tane boyutu analizi. 30
Şekil 3.2: Kullanılan cevherdeki sfelarit ve galen minerallerinin SEM görüntüsü 31
Şekil 3.3: Kullanılan cevherdeki nikelli limonitlerin (açık renkli taneler) SEM **görüntüsü 31**
Şekil 3.4: Kullanılan cevherdeki kromitlerin SEM görüntüsü 32
Şekil 3.5: Kullanılan cevherdeki nikelli limonitlerin X ışını element haritası 32
Şekil 3.6: Deneylerde kullanılan cevher. 33
Şekil 3.7: Deneysel çalışmalar akım şeması. 34
Şekil 3.8: Demir giderme işlemi şematik gösterimi 41
Şekil 4.1: Liç süresinin etkisi 44
Şekil 4.2: Asit konsantrasyonunun etkisi 45
Şekil 4.3: Liç sıcaklığının etkisi 46
Şekil 4.4: Tane boyutunun etkisi 47
Şekil 4.5: Pülp yoğunluğunun asit konsantrasyonu ile birlikte Ni liç verimine etkisi 49
Şekil 4.6: Pülp yoğunluğunun asit konsantrasyonu ile birlikte Co liç verimine etkisi 49
Şekil 4.7: Pülp yoğunluğunun asit konsantrasyonu ile birlikte Fe liç verimine etkisi 50
Şekil 4.8: Pülp yoğunluğunun Ni, Co ve Fe liç verimlerine etkisi 50
Şekil 4.9: Asit yoğunluğunun liç verimine etkisi 52
Şekil 4.10: Kavurma süresinin liç verimine etkisi 53

Şekil 4.11: Kavurma sıcaklığının liç verimine etkisi..... 54
Şekil 4.12: Kavurma sonrası liç süresinin liç verimine etkisi..... 55
Şekil 4.13: Pülpte katı yoğunluğunun liç verimine etkisi..... 56

ÇALDAĞ LATERİTİK NİKEL CEVHERLERİNDEN HİDROMETALURJİK YÖNTEMLERLE NİKEL ve KOBALT ELDESİ

ÖZET

Nikel oldukça geniş kullanım alanlarına sahip bir metal olması ile birlikte Türkiye'de özellikle lateritik formda oldukça değerli cevherleri bulunmaktadır. Düşük tenörlü de olsa bu cevherlerden hidrometalurjik proseslerle ekonomik şekilde nikel ekstraksiyonu mümkündür. Bu anlamda Manisa Çaldağ'dan alınan limonitik formda lateritik nikel cevherlerine atmosferik basınç sülfürik asit liçi ve asitle muamele-kavurma-liç şeklinde 2 ayrı hidrometalurjik proses uygulanmıştır. Bu cevherin metal içerikleri %1,41 Ni, %0,062 Co, %24,94 Fe, %0,001 Cu, %3,53 Mg, %0,29 Mn, %2,11 Al olarak tespit edilmiştir. Çaldağ lateritik yatağı rezervi ise 33 milyon tondur.

Yaptığımız bu çalışmada lateritik cevhere öncelikle atmosferik basınç asit liçi uygulanmış ve liç süresi, liç sıcaklığı, asit konsantrasyonu, tane boyutu ve pülpte katı yoğunluğu gibi parametrelerin nikel ve kobalt kazanımındaki etkisi incelenmiş ve optimize edilen bu parametrelere göre 150 g/lt asit konsantrasyonunda, 80^0C liç sıcaklığı ve 120 dakika liç süresinde, %10 pülp yoğunluğu ile tane boyutu 0,074 mm'nin altında %69,89 Ni ve %62,80 Co liç verimleri elde edilmiştir.

Daha sonra asitle muamele-kavurma-liç prosesi uygulanarak asit miktarı, kavurma sıcaklığı, kavurma süresi, liç süresi, pülp yoğunluğu gibi parametrelerin nikel ve kobalt kazanımındaki etkisi incelenmiş ve optimize edilen bu parametrelere göre cevher ağırlığının 1,5 katı asit miktarı, 300^0C kavurma sıcaklığı ve 60 dakika kavurma süresi, kavurma sonrası 30 dakika liç süresi ve 0,125 g/lt pülp yoğunluğunda %76,80 Ni ve %45,75 Co liç verimleri elde edilmiştir.

Elde edilen bu sonuçlara göre; direkt olarak sülfürik asit ile liç yerine asitle muamele-kavurma-liç prosesi uygulanarak nikel ve kobalt liç verimlerinin artırılabileceği görülmüştür. Optimum koşullarda bu prosesle çözeltiye alınan nikel ve kobaltın çözeltiden alınabilmesi için yapılan çöktürme deneylerinde öncelikle H_2O_2 kullanılarak oksitleme, daha sonra NaOH kullanılarak götit formunda çöktürme yoluyla demir giderme işlemi uygulandıktan sonra yine NaOH kullanılarak karışık hidroksit çöktürme yöntemiyle nikelin %90,81'i, kobaltın ise %75,22'sinin çöktürüldüğü gözlemlenmiştir.

NICKEL and COBALT EXTRACTION FROM CALDAG LATERITIC NICKEL ORES BY USING HYDROMETALURGICAL PROCESSES

SUMMARY

Nickel's having wide usage areas makes this metal very valuable and it has quite valuable lateritic ores in Turkey. Despite these ores have low nickel tenor, it is possible to extract nickel from these ores by using of hydrometalurgical processes. In that sence, two different hydrometalurgical processes are applied to the limonitic formed lateritic nickel ore which is taken from Manisa Çaldağ, which are atmospheric pressure sulphuric acid leaching and pug-roast-leach process. The metal contents of this ore is detected as 1,41% Ni, 0,062% Co, 24,94% Fe, 0,001% Cu, 3,53% Mg, 0,29% Mn, 2,11% Al. The reserve of Caldag lateritic ore deposit is 32 million tons.

In that study that we conducted, first atmospheric pressure sulphuric acid leaching is applied to the lateritic nickel ore and the effects of the parameters such as leaching duration, leaching temperature, acid concentration, grain size and pulp density on nickel and cobalt extractions are determined and according to these optimized parameters at 150 gr/lt acid concentration, at 80^0C leaching temperature and in 120 minutes leaching temperature, with 10% pulp density and 0,074 mm grain size, it is achived to extract nickel with 69,89% and cobalt with 62,80% efficiencies.

Then, with applying of the process of pug-roast-leach, the effect of parameters such as acid amount, roasting temperature, roasting duration, leaching duration and pulp density on nickel and cobalt extractions are determined and according to these optimized parameters, with usage of sulphuric acid 150 wt % of ore, at 300^0C roasting temperature and in 60 minutes roasting duration, in 30 minutes after roasting leaching duration and with 0,125 gr/lt pulp density, it is achived to extract nickel with 76,80% and cobalt with 45,75% efficiencies.

According to the leaching results; instead of direct sulphuric acid leaching process, with applying of pug-roast-leach process, it had been seen that nickel and cobalt extractions could be increased. During the precipitation experiments that were conducted to extract nickel and cobalt which were received to solution with that process at optimum conditions, after applying of oxidation with H_2O_2 and precipitation of iron as geothite with NaOH, again with NaOH usage, mixed hidroxide precipitation process was applied to produce nickel and cobalt and 90,81% nickel and 75,22% cobalt was precipitated as mixed hidroxide precipitation product.

Conventionally sulphuric acid pressure leaching process has been the preferred route to extract nickel and cobalt from laterites (mostly limonite) due to precipitation of iron as hematite during leaching. Therefore in literature, the major work on laterites has been carried out with pressure leaching. Leaching at atmospheric pressure has

been recently receiving more attention due to higher capital cost and materials of construction problems of pressure acid leaching at commercial level.

Atmospheric pressure leaching consists of direct leaching of laterites with inorganic and/or organic acids by either agitation or heap leaching. In this process metals within the ore are liberated in the acidic environment, then the metal rich leach solution selectively precipitated for metal recovery by various methods including hydroxide precipitation, sulfide precipitation or hybrid methods. Leaching with various acids was studied however due to mainly economical reasons, sulfuric acid is preferred.

Earlier studies indicated that nickel extraction from lateritic ores was strongly dependent on types of nickel bearing mineral present, leaching temperature and sulfuric acid concentration. Studies on leaching kinetics of laterites showed that during leaching, magnesium dissolution took place very rapidly therefore, associated nickel was leached readily in sulfuric acid media from limonitic/saprolitic blends. On the other hand, the dissolution of nickel which was associated with iron was reported as a time-dependent process, often requiring complete iron dissolution to achieve.

Studies about the atmospheric leaching of laterites showed variations in results of extractions of nickel and cobalt as well as iron in pregnant leach solution. This can be explained by the variations in lateritic formation throughout the world. However, all studies carried out have common results; high acid consumption, high dissolved iron content in pregnant leach solution and high residual acid concentration. Due to the nature of the leaching process, most of the metals within the ore are dissolved during leaching, resulting in high acid consumption. Iron is the key element as it directly affects the acid consumption (up to 50% depending on the chemical composition of laterite) and also it creates major problems in selective recovery of metals from pregnant leach solution. In the iron removal step of atmospheric leaching, large quantities of neutralization agents such as limestone are required due to the high residual acid concentration. Moreover, the high initial Fe/Ni ratios in pregnant leach solution could result in excessive nickel and cobalt losses during iron removal so increasing the production cost per ton of nickel produced.

Therefore, further studies were carried out to reduce the residual acid concentration of pregnant leach solution together with decreasing the iron content by multi-step leaching techniques. Although various combinations of leaching methods were studied and patented; atmospheric leach is yet to be utilized fully as a production method at a commercial scale.

If sulphuric acid leaching conditions could be optimized keeping in mind the mentioned problems stated above, the leaching of nickel laterites at atmospheric pressure could compete effectively against the use of high pressure acid leaching. In that sense, we decided to apply sulphuric acid leaching techniques as multi-step. For this purpose, in first step water insoluble oxides were converted to water soluble sulphates by pug-roast and in the second stage these water soluble sulphates were leached by water. And also we applied direct atmospheric pressure sulphiric acid leach process and when we compared these two processes it was seen that with multi-step leaching higher extractraction percentages were obtained.

After receiving nickel and cobalt to solution, we conducted precipitation experiments which includes oxidation, iron removal and mixed hydroxide precipitation. During oxidation 40 ml H_2O_2 added to 200 ml pregnant solution. The aim of adding H_2O_2 is to oxidate Fe^{+2} ions to Fe^{+3} ions. Because Fe^{+2} ions' precipitation characteristic is very similar to characteristic of Ni^{+2} and Co^{+2}. After oxidation, for removal of iron, goethite precipitation method is applied. For that purpose, 3,33 M 18 ml NaOH solution is added to pregnant and oxidated solution to increase the pH of the solution to 2,5 value. 78,64% of iron was precipitated unfortunately with 17,18% nickel loses. To reduce the nickel contamination and increase the iron precipitation, experiment conditions should also be studied. After iron removal, mixed hydroxide precipitation method was applied. 8 ml 3,33 M NaOH was added to solution to increase the pH value of the solution to 7,5 value so as to precipitate nickel and cobalt as nickel and cobalt hydroxides. According to atomic absorption spectrometry analysis, we achived to precipitate nickel with 90,81% and cobalt with 75,22%.

According to these result, it has been seen that the lateritic ores in Manisa-Caldag are usable to produce nickel and cobalt effectively. We should use our own resources to produce especially stainless steels. So, this project should be improved and in the light of that project, new projects should be developed.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Nikel tarih boyunca büyük öneme sahip olmuş bir metaldir. İsveçli bilim adamı Cronstedt 1751'de keşfetmiş olmasına rağmen nikel alaşımları çok daha uzun zamandır kullanılmaktadır [1]. İnsanoğlunun yaşamına girmesinin üzerinden binlerce yıl geçmiş olsa bile, nikelin, sanayi için bir meta haline gelmesi, yalnızca bir-iki asır önce gerçekleşmiştir. Sahip olduğu fiziksel ve kimyasal özellikler sayesinde, kullanım alanı hızla genişleyen bu metalin cevherleşmesine yönelik aramalar yoğunlaşmış, teknolojik gelişmelerin de katkısıyla üretim ve tüketimi zaman içinde büyük artış göstermiştir. Mevcut veriler, nikelin 21. yüzyılda daha da fazla aranan bir metal haline geleceğine işaret etmektedir [2].

Nikel-Kobalt yatakları genel olarak sülfürler, oksitler, sülfotuzlar ve arsenitler olarak sınıflandırılabilirler [3]. Ancak nikel ve kobalt içeriklerine göre 2 temel tipte yataktan bahsedilebilir: sülfür yatakları ve oksit veya laterit yatakları [4].

Türkiye'nin batısında düşük tenörlü lateritik nikel cevherleri bulunmaktadır. Bunlar büyük oranda limonitik lateritler ve bir miktar da nontronitik lateritler şeklindedir. Bunlar gibi Ni oranı %2'den düşük olan düşük tenörlü lateritik nikel cevherlerinden nikel ekstraksiyonu oldukça önemlidir çünkü Dünya'daki yüksek tenörlü nikel kaynakları gün geçtikçe azalmaktadır [5]. Ayrıca nikel cevherlerinin lateritik yüzeylerinde değerli bir metal olan kobalt da bulunmaktadır.

Lateritik cevherlerden kobalt ile birlikte nikeli elde etme yöntemleri pirometalurjik ve hidrometalurjik olarak kategorize edilebilir. Pirometalurjik yöntemde cevher; kurutma, kalsinasyon, kavurma, redüksiyon, ergitme gibi yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen proseslere tabi tutulurken hidrometalurjik yöntem atmosferik liç ve yüksek basınçta asit liçi yöntemlerini içerir. Ayrıca pirometalurjik ve hidrometalurjik yöntemlerin bir arada uygulandığı ''Caron Prosesi'' de vardır. Atmosferik liç, sülfürik asit kullanılarak atmosferik basınçta çözündürme şeklinde yapılabildiği gibi, sülfürik asitle muamele, kavurma ve suda liç şeklinde de yapılabilmektedir.

Çözeltiye alma proseslerinden sonra nikelin kobaltla birlikte selektif şekilde çözeltiden alınması işlemi gerçekleştirilir ve bu işlemler sonucunda demir ve alüminyum gibi elementler giderilerek bir ara ürün elde edilir. Çözeltiden nikel ekstraksiyonu yöntemleri; direkt solvent ekstraksiyonu, iyon değişimi ve resin-in-pulp prosesi, moleküler tanımlama teknolojisi, hidroksit çöktürme ve sülfür çöktürme şeklinde sınıflandırılabilir. Bunlar arasında hidroksit çöktürme ve sülfür çöktürme ticari olarak tercih edilen yöntemlerdir. Nikel eldesinde sülfür çöktürme yöntemi geçmişte daha çok kullanılan bir yöntem olmasına rağmen hidroksit çöktürme yöntemi hazır satılabilir ürün oluşturabildiği ve saflaştırma ve çöktürme adımlarını birlikte yapabilmesinden dolayı hem ekonomik hem kaliteli nikel ve kobaltı daha düşük maliyetle üretebilmesi sebebiyle bugün daha çok ilgi görmektedir.

Bu çalışmanın amacı; Manisa Çaldağ yöresinden alınan limonitik tipte lateritik nikel cevherlerinden atmosferik basınç sülfürik asit liçi veya sülfürik asitle muamele-kavurma-su ile çözündürme ve sonrasında hidroksit çöktürme yöntemi kullanılarak nikel ve kobaltın elde edilebilmesi için optimum şartların belirlenmesi, kinetik açıdan bu hidrometalurjik proseslerin değerlendirilmesi ve yüksek verimde bu metallerin üretilebilmesini sağlamaktır. Demir giderme, nikel ve kobalt hidroksit çöktürme işlemleri Çaldağ limonitik lateritik cevherlerinin sülfürik asitle muamelesi, daha sonra kavrulması sonucu suda çözünebilen sülfatlar oluşturularak su ile liç yapılması sonucu elde edilen çözeltide yapılmıştır. Bu işlemlerde atmosferik basınçta sülfürik asit ile liç deneylerinde asit konsantrasyonu, liç süresi, liç sıcaklığı, tane boyutu ve pülpte katı oranının nikel ve kobaltı çözeltiye alma verimine etkisi araştırılmış ve optimum şartlar belirlenmiştir. Asitle muamele-kavurma-su ile liç deneylerinde asit konsantrasyonu, kavurma sıcaklığı, kavurma süresi, liç süresi ve sıvı-katı oranının (çözücü miktarının) etkisi araştırılmış ve optimum şartlar belirlenmiştir. Çöktürme deneylerinde değişen pH değerlerinin, çöktürme sıcaklığı ve süresinin nikel ve kobalt kazanımına etkisi araştırılmış ve optimum şartlar belirlenmiştir.

2. TEORİK İNCELEMELER

2.1 Nikel

2.1.1 Nikelin tarihçesi

İlk kez, 1751'de İsveç'li kimyacı Baron Axel Frederik Cronstedt tarafından saptanmıştır. Nikolit (nikelin) mineralinden (aslında bakır içermeyen, ama bakır kırmızısı rengi olan nikel arsenit (NiAs)) bakır çıkarmaya çalışan Cronstedt, bakır yerine beyaz metal elde edince, ona, Almanca'da "Old Nick's copper - Şeytanın bakırı" anlamına gelen "nikel" adını vermiştir. Kimyasal olarak saptanması yalnızca birkaç yüzyıl öncesine dayanmasına karşın, birçok toplum, yüksek olasılıkla bilincinde olmaksızın, binlerce yıl bu metalin alaşımlardaki üstünlüklerinden faydalanmıştır [6].

Kullanımının M.Ö. 3500'lere kadar uzandığı bilinmektedir. Suriye'de bulunan bronz eserlerde % 2'ye varan oranlarda nikele rastlandığı kayıtlara geçmiştir. "Pai thung" veya "beyaz bakır" olarak bilinen alaşım ise 1700'lerin sonlarında Çin'den Avrupa'ya getirilmiştir ve gümüşe karşı ucuz bir seçenek olarak sunulmuştur. Nikel açısından önemli bir diğer tarih, Avusturya'da, Gersdorff tarafından ilk metalurjik tesisin açıldığı 1824'tür. Bu arada, 1823'te, Ernest August Geitner yeni bir Cu-Ni alaşımı bulmuş ve "Alman gümüşü" olarak adlandırılan bu alaşım, 1830'larda Almanya ve İngiltere'de çok tutulur hale gelmiştir. Sonrasında, nikelin insan yaşamındaki yeri giderek sağlamlaşmıştır. İlk madeni para, ki altındır, M.Ö. 700'lerde Lidya'da kullanılmışken, saf nikelden yapılmış paralar, 1881'de İsviçre'de tedavüle girmiştir [6].

Modern anlamda ilk nikel üretimi 1848 yılında Norveç'te gerçekleştirilmiştir. Sözü edilen dönemde, tüm Avrupa'da ufak çaplı nikel madenciliği ve izabesi yapılırken, Güney Norveç'te de, 1870 itibariyle, 40 kadar küçük nikel madeni faal haldedir. Bunlar, yaklaşık % 1-2 civarında Ni içeren sülfürlü yataklardır [7]. Aynı dönem içinde, 1863'te, Yeni Kaledonya'nın Fransız topraklarındaki Dumbea Nehri'nde Jules Garnier, daha sonra "garniyerit" adı verilen bir nikel minerali keşfetmiştir.

Oldukça yüksek tenörlü (başlangıçta %12 ve 1909'larda %5'e inmiştir) bu lateritik (kalıntı) yatak 1875'te üretime geçirilmiş, 1880'de de Yeni Kaledonya'nın doğu kıyısındaki Thio'da bir izabe tesisi kurulmuştur. Çelik endüstrisinde kullanılmaya başlanıp, 1889 senesinde, paslanmaz çelik üretimine geçilmesi ile birlikte nikel en önemli metallerinden biri haline gelmiş. Özellikle süper alaşımlarının sağladığı özelliklere olan ihtiyaç (jet motorları gibi) gün geçtikçe artacağı için nikel gelecekte de önemini koruyacaktır.

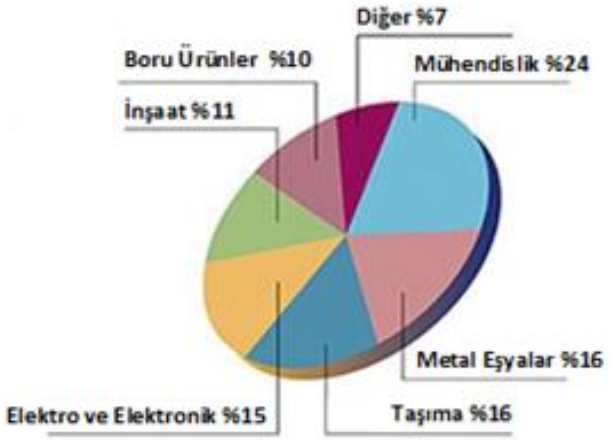
2.1.2 Nikelin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Ni sembolü ile gösterilen, 4. Periyot 8B grubunda yer alan, atom numarası 28, bağıl atom kütlesi 58,6943, yoğunluğu 8,912 g/cm3, ergime sıcaklığı 1.455^0C, kaynama sıcaklığı 2.913^0C olan nikel bir geçiş metalidir. Mohs sertliği 4.0'dır. Kristal yapısı yüzey merkezli kübik olup mükemmel sünekliğe sahiptir, gümüş renginde ve parlaktır. Nikel, özellikle alkalilerden kaynaklanan korozyona karşı dayanıklıdır. Kolaylıkla, hem çözücü, hem de çözünen alaşımlar yapmaya eğilimlidir ve katalitik davranış gösterir. Oda sıcaklığında ferromanyetiktir. Fiziksel olarak da önemli bazı nitelikler taşır. Yumuşaktır, dolayısıyla, tel ve levha haline getirilebilir. Yüksek sıcaklıklarda kırılganlaşmayıp mukavemetini, sıfırın altındaki sıcaklıklarda ise sünekliğini ve tokluğunu korur. Soğuk ve sıcak olarak kolaylıkla işlenebilir. Bu nedenle, kaynak edilebilir ve talaşlı imalatı kolaydır. Kimyasal olarak reaktif değildir, soğuk veya sıcak suda ve amonyakta çözünmez ve konsantre nitrik asit ve alkalilerden etkilenmez. Seyreltilmiş nitrik asit, hidroklorik asit ve sülfürik asitte çözünür [2].

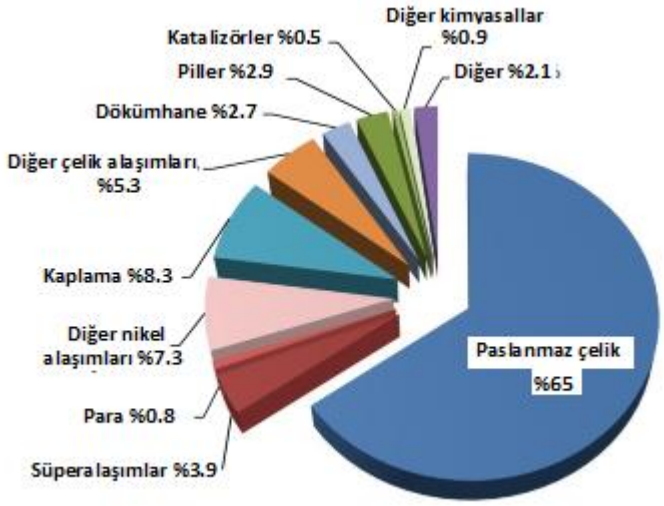
2.1.3 Nikelin kullanımı

Nikel, insan hayatında çok önemli kullanım alanlarına sahip bir elementtir. Nikel içeren malzemeler modern teknolojide 200 yıldan fazla süredir önemli yer edinmiştir. Nikel ve alaşımları pek çok alanda kullanılmaktadır ve Şekil 2.1'de sektörel olarak kullanım yüzdeleri görülmektedir. Tüm bu sektörler dahilinde nikel; paslanmaz çelikler, madeni paralar, tekrar şarj edilebilir bataryalar, magnetler, özel alaşımlar, kıymetli eşyalar, cerrahi kablolar, elektro gitar telleri gibi pek çok üründe kullanılmaktadır ve Şekil 2.2'de bu ürünlerin en çok kullanılanlarının yüzde olarak 2013 yılı verileri yer almaktadır. Tüm bu alanlarda nikel; yüksek süneklik,

mukavemet, korozyon direnci ve elektrik ve ısı iletkenliği özelliklerinden dolayı geniş bir kullanıma sahiptir.



Şekil 2.1 2013 yılı sektörel olarak nikelin kullanım alanları [8].



Şekil 2.2 2013 yılı primer nikel kullanımı [9].

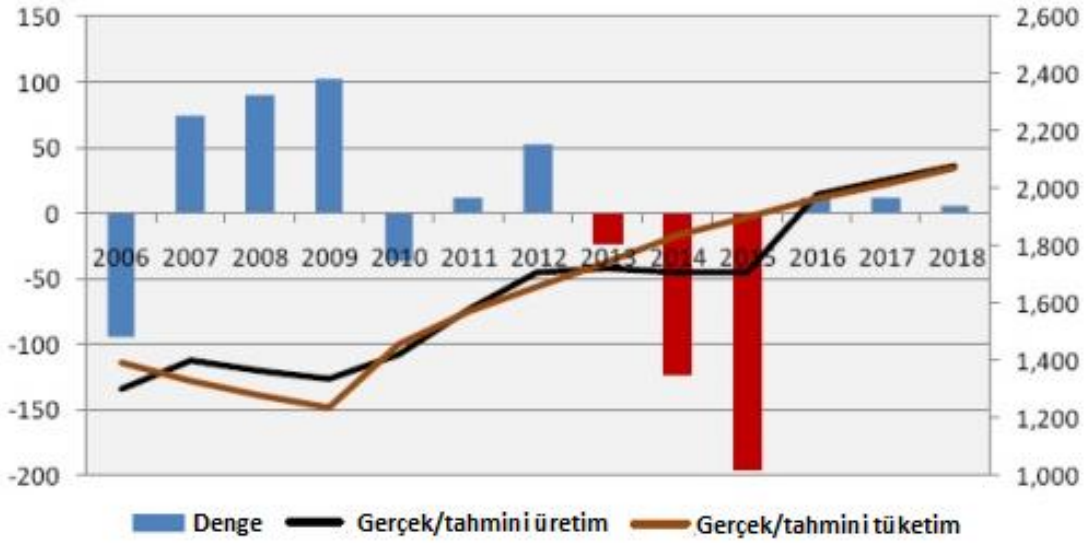
Nikelin yüksek korozyon dayanımı onun pek çok kullanım alanına sahip olmasını sağlayan temel özelliğidir. Bu yüzden denizcilik uygulamalarında, yağ, gaz, güç endüstrisinde ve kimyasal sanayide %7 Ni içeren paslanmaz çelikler kullanılır. Evlerde kullanılan mutfak eşyaları paslanmaz çeliğin ve dolayısıyla nikelin en geniş kullanım alanlarından biridir. Bir başka örnek olarak deniz suyuna temas eden yüzeylerde Bakır-Nikel alaşımları kullanılır. Ayrıca nikelin elektrolitik olarak kaplanması da önemli kullanım alanlarındandır. Diğer metallerin üzerine nikel

kaplama yapılarak uzun sureli korozyona dayanıklılık özelliği kazandırılır. Bu anlamda Şekil 2.2'den de görüleceği üzere nikelin en büyük kullanım alanları paslanmaz çelik ve kaplamalardır.

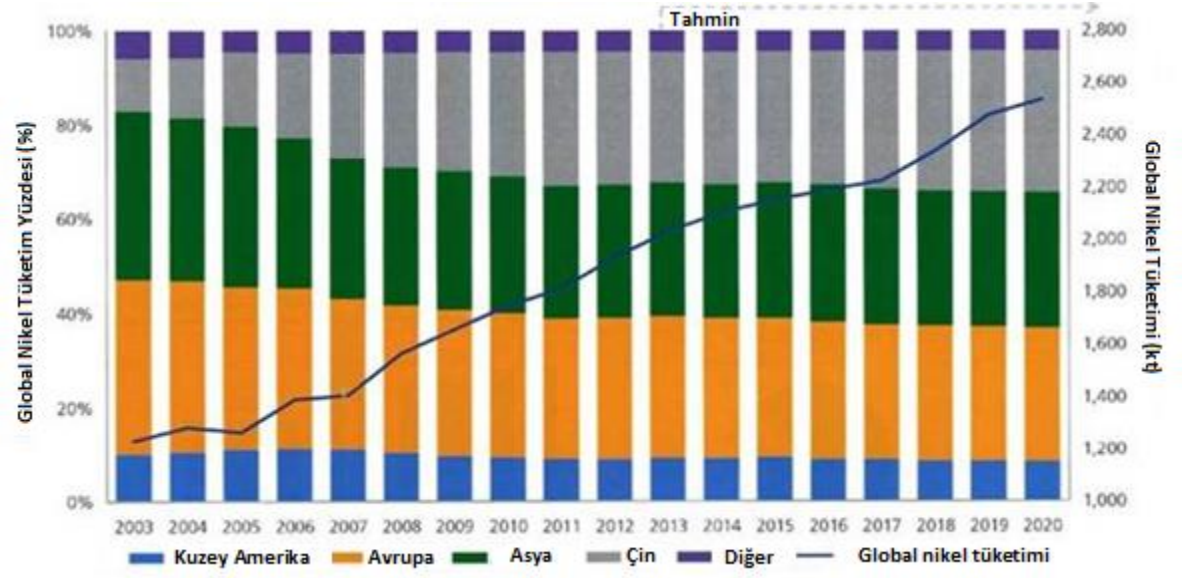
Nikelin en önemli özelliklerinden bir tanesi de rijitliği ve yüksek sürünme dayanımı sağlamasıdır. Bu anlamda yüksek alaşımlandırılabilirlik özelliği ve eşsiz yapısı sayesinde yüksek sıcaklıklarda mukavemet gerektiren alanlarda da geniş uygulama alanı bulmuştur. Örneğin uzay ve havacılık sektöründe jet motorlarında Nikel süperalaşımları kullanılmaktadır. Nikelin yaklaşık %11 kadarının bu alaşımlar için kullanıldığı Şekil 2.2'de görülebilmektedir.

Nikel ve alaşımlarının yüksek hidrojen absorbe edebilme özelliğinden dolayı elektronik eşyalarda, özellikle taşınabilir bilgisayarların ve telefonların tekrar şarj edilebilir bataryalarında kullanılmaktadır. Ayrıca elektromanyetik özelliğinden dolayı transformatörlerde, antenlerde nikel kullanılmaktadır. Nikel oksitler yakıt pillerinde elektrot olarak kullanılmaktadır.

Böylesine geniş kullanım alanına sahip olan nikelin gün geçtikçe artan talebine karşılık arzının da artması gerektiği şüphesizdir. Bu anlamda Şekil 2.3'te de görülebileceği üzere, 2007'de yaşanan global ekonomik kriz ve sonrasında tüketim oldukça düşmüş ve üretim fazlalığı oluşmuştur; ancak özellikle son yıllarda artan nikel tüketimini üretim karşılayamamaktadır. Bu verilere göre nikel üretimi ile tüketimi arasında sürekli bir denge olacaktır ancak Şekil 2.4'te de görülebileceği üzere artan ihtiyacın karşılanması için üretim miktarının da artması gerekmektedir.

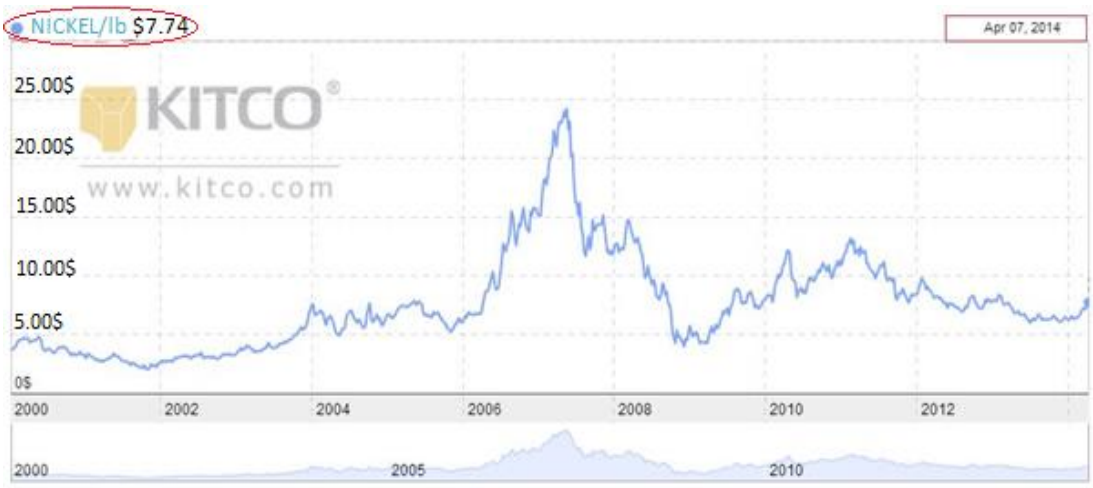


Şekil 2.3 Dünya primer nikel dengesi 2006-2018 [10].



Şekil 2.4 Global nikel tüketimi 2003-2020 [11].

Nikel pahalı bir metal olup fiyatları genellikle değişkendir. Şekil 2.5'te 2000-2014 yılları arasındaki nikel fiyarları gösterilmiştir. Nisan 2014 verilerine göre günümüzde 7.74 $/lb olan nikel fiyatı, 2007 yılındaki global ekonomik krizde 25 $/lb'ye kadar çıkmıştır.



Şekil 2.5 Nikel fiyatları 2000-2014 [12].

2.1.4 Nikelin temel cevher ve mineralleri

Nikel cevheri yataklarında genel anlamda 2 tip nikel oluşumu görülmektedir. Birincisi nikelin oksit veya silikat formda olduğu lateritik cevherlerdir. Yerkabuğunun aşındırma özelliklerine bağlı olarak kayalar tarafından konsantre olmuş cevherlerdir. Temel lateritik cevher mineralleri, nikelli limonitler (Fe,Ni)O(OH).nH_2O ve garnieritler $(Ni,Mg)_6Si_4O_{10}(OH)$'dir. İkincisi ise nikelin çeşitli formlarda sülfür halde olduğu sülfürlü cevherlerdir. Yerkabuğunun binlerce metre altındaki kayaçlarda bulunur. Nikel genellikle pentlandit $(Ni,Fe)_9S_8$ minerali içerisinde yer alır. Bu iki tip cevher fiziksel, kimyasal ve mineralojik olarak birbirinden farklıdır ve bunlardan nikel ekstraksiyonu da birbirinden farklıdır. Ayrıca arsenür, antimonit ve arsenat gibi nikel cevherleri de bulunmaktadır ancak bunlardan nikel eldesi ekonomik değildir. Bu cevher tipleri, minerallerin kimyasal kompozisyonları ve içerdikleri nikel yüzdeleri Çizelge 2.1'de yer almaktadır.

Pentlandit temel sülfürlü nikel mineralidir. Pirotin mineralleri içerisinde genellikle kafes yapısında nikel ve demir atomlarının yer değiştirmesi veya nikel atomlarının difüzyonu ile oluşmaktadır. Garnierit ise temel oksitli nikel mineralidir. Genellikle Ni-Mg hidrosilikatları şeklinde tanımlanır.

Çizelge 2.1 Temel nikel mineralleri [13].

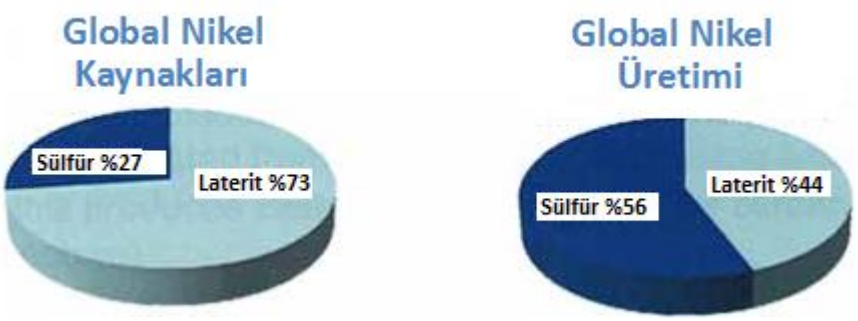
Mineral Tipi	Mineral İsmi	İdeal Formülü	Nikel İçeriği (%)
Sülfürler	Pentlandit	$(Ni,Fe)_9S_8$	34,22
	Millerit	NiS	64,67
	Heazlewoodit	Ni_3S_2	73,30
	Linnaeit	$(Fe,Co,Ni)_3S_4$	Değişken
	Polidimit	Ni_3S_4	57,86
	Violarit	Ni_2FeS_4	38,94
	Siegenit	$(Co,Ni)_3S_4$	28,89
Arsenürler	Niccolit	NiAs	43,92
	Maucherit	$Ni_{11}As_8$	51,85
	Rammelsbergit	$NiAs_2$	28,15
	Gersdorffit	NiAsS	35,42
Arsenat	Annabergit	$Ni_3As_2O_8.8H_2O$	29,40
Antimonit	Breithauptit	NiSb	32,53
Silikat & Oksit	Garnierit	$(Ni,Mg)_6Si_4O_{10}(OH)_8$	47'ye kadar
	Nikelli Limonit	$(Fe,Ni)O(OH).nH_2O$	Düşük fakat değişken

2.1.4.1 Sülfürlü nikel cevherleri

Genellikle %1-2 Ni içeriğine sahiptir. Demir, bakır ve kobalt sülfürler ve değerli metallerle birlikte bulunur. Sülfürlü cevherlerde nikel, kobalt ve değerli metallerle birlikte, genellikle pirotin ve kalkopiritle birlikte bulunan pentlandit mineralleri içerisinde bulunur.

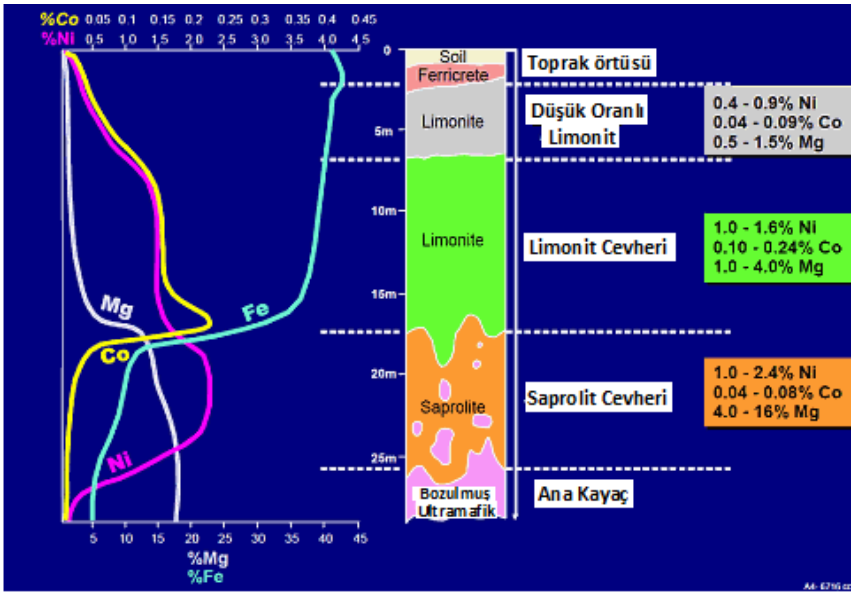
2.1.4.2 Oksitli (Lateritik) nikel cevherleri

Oksitli cevherler temel nikel kaynaklarıdır. Tüm nikel oksitler lateritler içerisinde barındığı için lateritik denir. Laterit, Latince'de ''tuğla'' demektir ve sertliği ve aşınmaya karşı dirençli olmasını belirtir. Şekil 2.6'da da gösterildiği üzere dünyadaki nikel kaynaklarının %73'ü lateritik olmasına rağmen üretimin yalnızca %44'ü lateritlerden sağlanmaktadır. Bu yüzden lateritlerden nikel üretimi günümüzde oldukça büyük önem kazanmıştır. Sülfürlü cevherlerin proseslerinin olumsuz çevresel etkileri de lateritik cevherlerin önemini artırmaktadır.



Şekil 2.6 Sülfürlü ve lateritik nikel cevherleri ve bunlardan nikel üretim oranları [14].

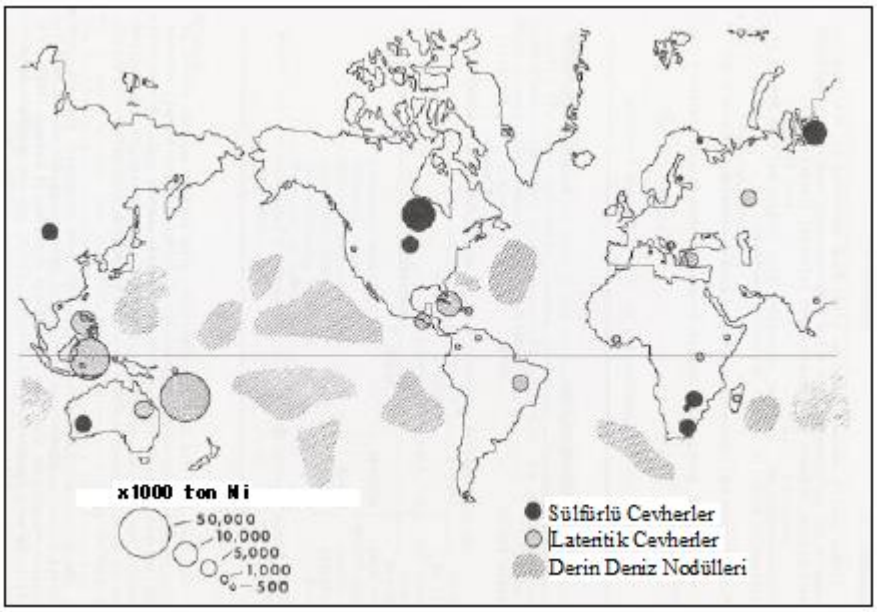
Lateritik kayaçlar yerkürenin yüzeyinde uzun süre, belki yüzyıllarca, atmosfere maruz kalarak ısıl değişimler ve bol yağış ile birlikte oluşurlar. Laterit oluşumu, hava, su ve ısının kimyasal ve mekanik etkileriyle birlikte magnezyum, demir, nikel, kobalt ve diğer bileşenlerin büyük oranda çözeltide dekompoze olmasıyla başlar. Kayaçtaki nikel suyun içerisinde birikir ve daha derin zonlarda birikerek ekonomik olarak nikel üretilebilecek seviyede olan lateritik nikel cevherleri oluşur. Lateritleşme, madencilik teknolojisi açısından irdelendiğinde, yerinde doğal bir özütleme (liç) sürecidir. İçeriklerinde genelde, %0,1-0,3 nikel ve kobalt türü metaller bulunan ultramafik kökenli ana kayaların atmosferik ve hidrosferik olaylarla ayrışması sonucu lateritleşmesiyle, %1-3 tenörlü "lateritik nikel cevher yatakları" oluşur. Şekil 2.7'de bu oluşum bir lateritik nikel yatağının dikey profilinde gösterilmiştir.



Şekil 2.7 Lateritik nikel yataklarındaki dikey mineral ve Ni-Co-Fe-Mg dağılımı [15].

2.1.5 Nikelin Dünya ve Türkiye'deki rezervleri

Tüm dünyada, tenörü %1 veya daha yüksek olan kaynakların en az 130 milyon ton kadar nikel içerdiği ifade edilmektedir [16]. Ayrıca, manganez tabakalarındaki ve yumrucuklardaki derin deniz nikel kaynakları, özellikle Pasifik Okyanusu'nda olmak üzere, okyanus tabanında geniş alanlar kaplamaktadır. Dünya nikel kaynaklarının dağılımı Şekil 2.8'de verilmiştir.



Şekil 2.8 Dünya nikel kaynakları dağılımı [17].

Dünya nikel yataklarının ortalama % 0,97 tenörlü olanları yaklaşık 23 milyar tondur. Nikel kaynaklarının 12.6 milyar tonu lateritiktir ve ortalama %1,28 tenörlüdür. 10,4 milyar ton nikel cevheri ise sülfürlü cevherdir ve ortalama %0,58 tenörlüdür [18]. Dünya nikel rezervleri Çizelge 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2.2 Dünya nikel rezerv verilerinin metal eşdeğeri olarak yıllara göre değişimi [2].

Ülke	Rezervler (t) 2000	Rezervler (t) 2005	Rezervler (t) 2010	Rezervler (t) 2012
Avustralya	9.100.000	22.000.000	26.000.000	24.000.000
Bostwana	780.000	490.000	490.000	490.000
Brezilya	670.000	4.500.000	4.500.000	8.7000.000
Çin	3.700.000	1.100.000	1.100.000	3.000.000
Dominik	720.000	720.000	840.000	1.000.000
Endonezya	3.200.000	3.200.000	3.200.000	3.900.000
Filipinler	410.000	940.000	940.000	1.100.000
Güney Afrika	2.500.000	3.700.000	3.700.000	3.700.000
Kanada	6.300.000	4.800.000	4.100.000	3.300.000
Kolombiya	560.000	830.000	1.700.000	720.000
Küba	5.500.000	5.600.000	5.500.000	5.500.000
Madagaskar	-	-	-	1.600.000
Rusya	6.600.000	6.600.000	6.600.000	6.000.000
Venezüella	-	560.000	490.000	-
Yeni Kaledonya	4.500.000	4.400.000	7.100.000	12.000.000
Yunanistan	450.000	490.000	490.000	-
Zimbabve	240.000	15.000	-	-
Diğer	450.000	1.300.000	3.800.000	4.600.000
Toplam	46.000.000	62.000.000	71.000.000	80.000.000

Türkiye'de sülfürlü ve lateritik cevherlerin her ikisi de görülmektedir. Temel laterit rezervleri Eskişehir-Mihalıççık-Yunusemre, Manisa-Turgutlu-Çaldağ, Manisa-Gördes ve Uşak-Banaz'dır. Sülfürlü cevher rezervleri Bitlis-Pancarlı, Bursa-Orhaneli-Yapköy ve Sivas-Divriği-Gümüş'tür [19]. Bunlardan Eskişehir-Mihalıççık-Yunusemre, Manisa-Gördes ve Manisa-Çaldağ lateritik rezervleri ekonomik olarak nikel üretilebilecek tenörlere sahiptirler. Türkiye nikel rezervleri Çizelge 2.3'te verilmiştir.

Çizelge 2.3 Türkiye nikel rezervleri, ton [19].

Bölge	Gerçek Rezerv	Görünür Rezerv	Olası Rezerv
Manisa - Çaldağ	33.000.000	-	-
Manisa - Gördes	32.000.000	-	-
Eskişehir - Yunusemre,Mihalıççık	-	86.625.000	-
Uşak - Banaz	-	11.601.500	-
Bursa - Yapköy	-	82.000	81.000
Bitlis - Pancarlı	-	-	15.500

Türkiye'nin bilinen nikel rezervleri toplamı yaklaşık 40 milyon ton olup, bunun 33,3 milyon kadarı Manisa-Turgutlu-Çaldağ yatağındadır. Tenörü %0,93-1,95 arasında değişen yatağın ortalama tenörü %1,137 ve nikel metali içeriği ise yaklaşık 378000 tondur. Açık ocak madenciliğine uygun bu sahada, tenörü %0,042-0,060 aralığında değişen, ortalama %0,05 Co bulunmaktadır. Yine Manisa'da, Akhisar ve Gördes ilçeleri arasında yer alan lateritik cevherleşme sahasına ait analizler, genellikle nikel içeriğinin %1'in altında olduğunu göstermiştir. Analizlerde, silika şapkalarının altında ya da laterit oluşumunun daha derin kısımlarında %1,23, %2,80, %2,99, %10,24 gibi daha yüksek değerlerin de saptandığı ifade edilmiştir. MTA tarafından yapılan, çalışmalar sonucunda 5,3 km² alan içerisinde %1 ve üzerinde nikel içeren 68,5 milyon ton tahmini rezervin olduğu belirtilmiştir [20].

2.2 Lateritik Nikel Cevherlerinden Nikel Ekstraksiyon Yöntemleri

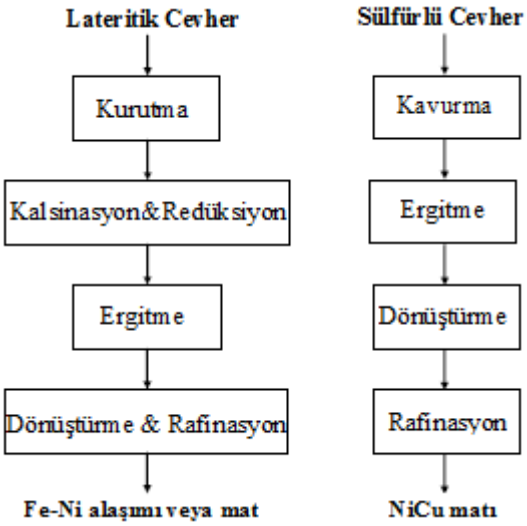
Lateritik cevherlerde nikel, cevher içerisinde çok ince dağılmış olduğu için normal ekstraksiyon yöntemleri ile daha zor elde edilmektedir. Lateritik cevherlerden nikel kazanımı içerdiği magnezyum oranı ve nikel/demir oranına göre hidrometalurjik, pirometalurjik ve hidrometalurjik-pirometalurjik yöntemlerin bir arada uygulanması olmak üzere 3 farklı yöntemle gerçekleştirilmektedir. Ayrıca cevherin doğal homojenitesi de yöntemi belirleyen bir unsurdur [21]. Çizelge 2.4'te element içerikleri ile birlikte nikel üretim endüstrisinin kullandığı yöntemler verilmiştir.

Çizelge 2.4 Element içeriklerine göre uygulanan üretim yöntemleri [22].

Yer	**Cawse**	**Moa Bay**	**Murrin Murrin**	**Bulong**	**Yeni Kaledonya**
Kaynak	Limonit	Limonit	Nontronit	Nontronit	Saprolit
Proses	Hidro-metalurji	Hidro-metalurji	Hidro-metalurji	Hidro-metalurji	Piro-metalurji
Ni	1,0	1,3	1,2	1,1	2,5
Co	0,07	0,12	0,08	0,08	0,04
Fe	18	48	22	21	12
SiO_2	42	9	42	43	47
Mg	1,6	0,55	3,7	4,6	15
Al	1,7	4,8	2,7	2,8	1,3
Mn	0,17	0,8	0,4	0,36	0,6
Cr	0,92	2,0	1,0	0,6	1,4
H_2O	10	>20	30	35	

2.2.1 Pirometalurjik prosesler

İçerdiği Ni/Fe oranı yüksek olan ve düşük neme sahip olan cevherlerden nikel ekstraksiyonu pirometalurjik proseslerle gerçekleştirilir ve bu tip cevherler genellikle saprolitik minerallere sahip cevherlerdir. Magnezyum içeriği de görece yüksek olan cevherlere pirometalurjik prosesler uygulanır. Elektrikli fırınlarda, nikel demirle birlikte indirgenip ferro-nikel alaşımı veya kükürt ilâvesiyle nikel matına ulaşılır. Başlıca döner fırınlarda kurutma, kalsinasyon, önindirgeme (kömür veya kokla) ve ark fırınında ergitme işlemlerini içerir. Ayrıca, üretilen alaşıma S ve P gibi elementlerden arıtma uygulanabilir. Elde edilen Ferro-nikel adlı ürünün nikel içeriği %20 ile %50 arasında değişmektedir. Bu yöntemde, cürufun ergime noktasını kontrol edebilmek için cevher şarjının demir, magnezyum ve silika içeriğinin belli oranlarda sabit tutulması çok önemlidir. Bu yöntem, genel olarak düşük nikel içerikli ve demir içeriği %25'ten yüksek cevherler için kullanılmaz. Şekil 2.9'da lateritik ve sülfürlü cevherlere uygulanan pirometalurjik prosesler gösterilmiştir.



Şekil 2.9 Lateritik ve sülfürlü nikel cevherlerine uygulanan pirometalurjik prosesler.

Pirometalurjik proseslerin yüksek tenörlü cevher gereksinimi, curufla birlikte metal kaybı, yüksek enerji gereksinimi, sülfür (SO_2) giderme problemleri ve çok düşük kobalt kazanımı gibi dezavantajları olması sebebiyle nikelin üretim maliyeti yükselmektedir. Ayrıca hem hidrokarbon yakıtlar, kömür, yağ veya nafta hem de elektrik gücü gerektirir. Curufun vizkozitesi, elektrik iletkenliği ve ergime noktası gibi parametrelerin kontrol altında tutulabilmesi için demir, magnezyum ve silica yüzdelerinin dikkatli kontrol edilmesini gerektirir. Tüm bu nedenlerden dolayı

pirometalurjik proseslerin yerine hidrometalurjik proseslere yönelinmiştir. Lateritik cevherlerin saprolitik olmayan bölgelerinden alınan limonitik ve nontronitik cevherlerin değerlendirilmesi için hidrometalurjik prosesler geliştirilmiştir.

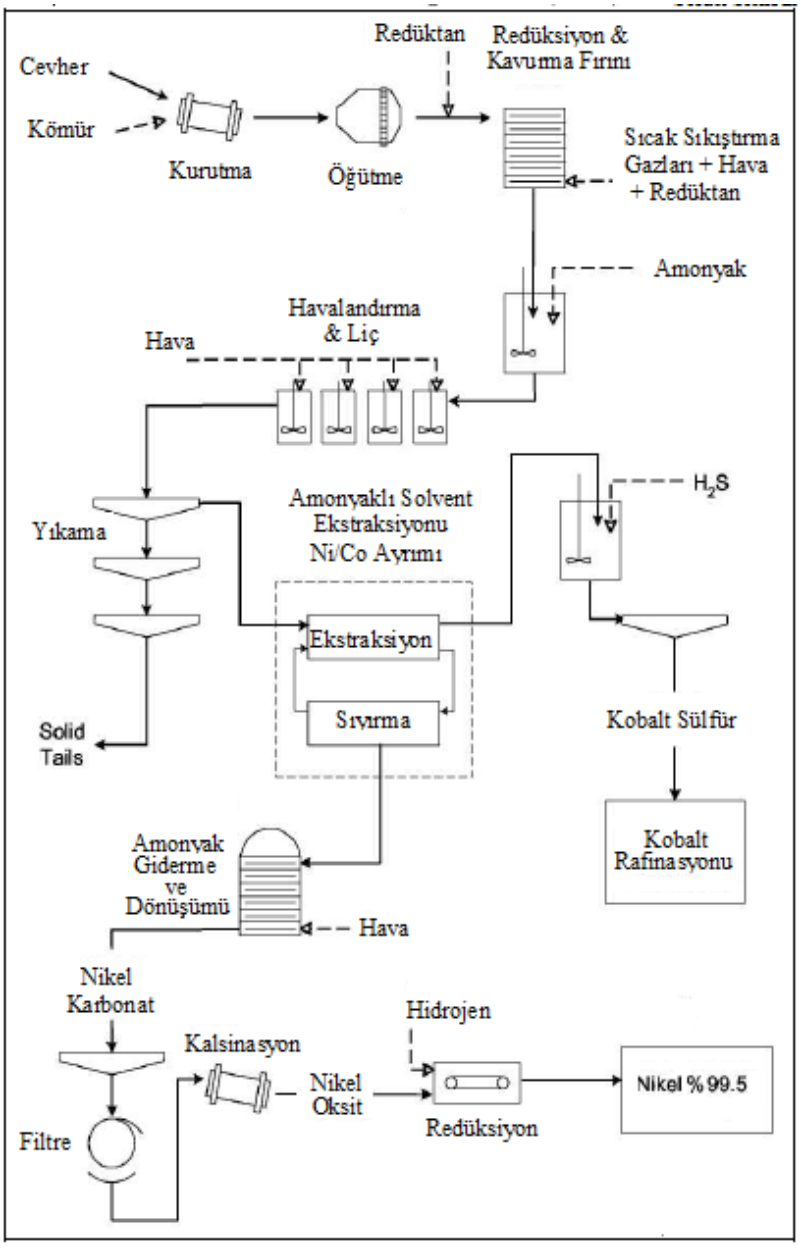
2.2.2 Hidrometalurjik prosesler

Ni/Fe oranı düşük nontronitik ya da limonitik lateritlerden nikel ekstraksiyonu hidrometalurjik proseslerle mümkün olabilmektedir. Bu proseslerde nikelin seyreltik sülfürik asit, hidroklorik asit, nitrik asitle liçi ve organik/inorganik asitlerde çözünebilmesi özelliğinden faydalanılır. Lateritik cevherlere uygulanan hidrometalurjik prosesler, Caron prosesi hidrometalurjik-pirometalurjik yöntemlerin bir arada yapıldığı bir proses olsa dahi Caron, yüksek basınç asit liçi, atmosferik basınç asit liçi ve bu projede temel odak noktamız olan asitle muamele-kavurma-liç prosesi olmak üzere 4 grupta incelenebilir.

2.2.2.1 Caron prosesi

Öğütülüp kurutulan cevher redükleyici bir ortamda 700-750^{0}C'de kavrulur ve nikel ve kobalt metalik forma dönüştürülür. Bu sırada bir miktar götit de redüklenir ve Fe-Ni-Co alaşımı elde edilmiş olur. Elde edilen bu ara ürün 25-45^{0}C'de atmosferik basınçta pH=10'da amonyak-amonyum karbonatta çözündürülür ve nikel ve kobalt amin kompleksleri (Ni(II) ve Co(II) aminleri) elde edilir. Daha sonra sülfür çöktürme veya solvent ekstraksiyonu ile kobalt ayrılır. Solvent ekstraksiyonunda amonyak çözeültisinde Lix 84 organiği kullanılır. Bu organik çözücü yardımıyla nikel amin kompleksinin ekstraksiyonu sağlanır ve cobalt (III) çözeltide kalır. Daha sonra bu çözelti Lix 87QN olarak adlandırılır ve daha sonra daha yüksek konsantrasyonlu amonyak çözeltisi ile nikel sıyrılır [23]. Elde edilen nikelli çözeltiden amonyak giderilir ve nikel karbonat çöktürülür. Daha sonra kalsinasyonla nikel oksit elde edilir ve hidrojenle redüksiyon yapılarak %99,5 saflıkta nikel metali elde edilir. Şekil 2.10'da Caron Prosesi akım şeması verilmiştir. Genel olarak solvent ekstraksiyonunda metal kazanım verimleri yüksek olmasına rağmen nikel ile kobaltın solvent ekstraksiyonu ile ayrımında bu verimler yaklaşık olarak %84 Ni ve %44 Co şeklindedir [24].

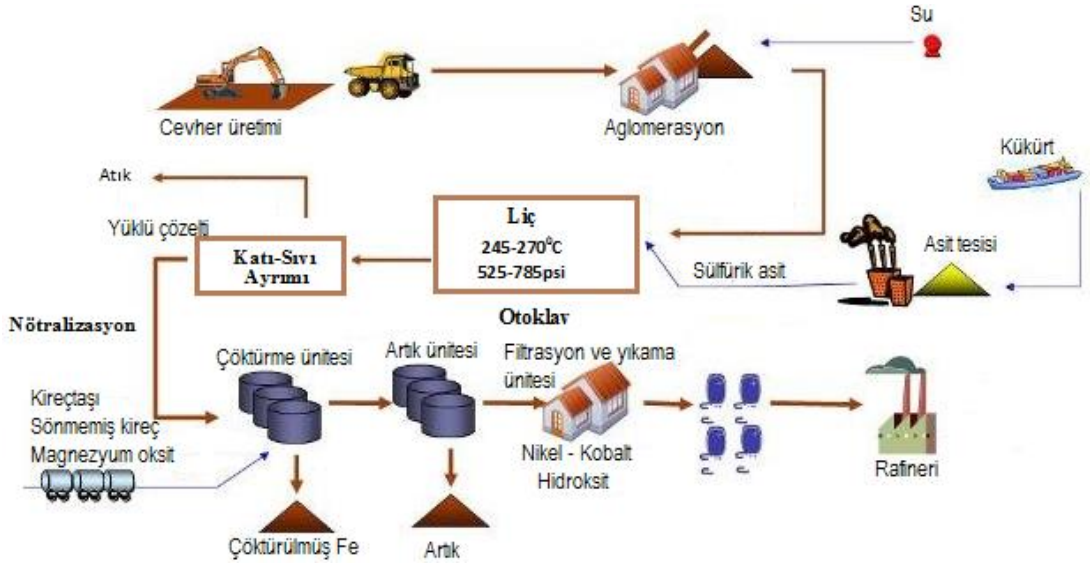
Caron prosesi Ni/Co ayrımı sağlayabilmesi açısından tercih edilebilir bir proses olarak gözükse de nikel ve kobaltın silika matrisi içersinde dağıldığı cevherlerde redüksiyon zorlaşmaktadır. Ayrıca redüksiyon ve kalsinasyon adımları yüksek enerji gereksinimi duyan proseslerdir ve solvent ekstraksiyonu için güçlü ve pahalı organik çözücülere gerek duyar. Nikel ve kobalt ekstraksiyon yüzdeleri de diğer pirometalurjik ve hidrometalurjik proseslere göre daha düşüktür. Bu yüzden son 20 yılda kurulan tesislerde Caron prosesinin uygulandığı görülmemektedir. Ancak Caron prosesinin bu dezavantajlarının giderilmesi için çalışmalar devam etmektedir.



Şekil 2.10 Caron Prosesi akım şeması [25].

2.3.2.2 Yüksek basınç asit liçi

Yüksek basınçta sülfürik asitle lateritik cevherlerin liçi yöntemi ilk olarak 1959'da Küba-Mao Bay'de uygulanmış ve daha sonra Avustralya'da Cawse, Bulong, Murrin Murrin ve Filipinler'de Coral Bay'de geliştirilmiştir. Her birinde prosesler belli oranda geliştirilmiştir ancak temel olarak uygulanan yöntem şu şekildedir: Boyutlandırılmış cevher yüksek sıcaklık (245-270^{0}C) ve basınç (525-785psi) altında otoklavda sülfürik asit liçine tabi tutulur. Burada çözünen demirin hematit olarak çökmesi sağlanır ve asit tüketimi kontrol altında tutulur. Daha sonra katı-sıvı ayrımı yapıldıktan sonra metallerle yüklü çözelti kireç taşı yardımıyla nötrleştirilerek demir çöktürme işlemine tabi tutulur. Çözeltiyi kirleten Al, Cr ve ilk aşamada çöktürülemeyen demir, $Ca(OH)_2$ veya NaOH ile çöktürülür. Arıtılmış çözeltiden nikel ve kobalt, MgO kullanılarak çöktürülür ve nikel ve kobalt hidroksit (MHP) elde edilir veya hidrojen sülfür (H_2S) kullanılarak çöktürülür ve nikel ve kobalt sülfür (MSP) elde edilir. Daha sonra mangan çöktürme işlemi uygulanır ve solvent ekstraksiyonu ile nikel ve kobalt birbirinden ayrılarak nikel ve kobalt metalleri elde edilir. Lateritik cevherlere uygulanan yüksek basınçlı asit liçinin genel akım şeması Şekil 2.11'de verilmiştir.



Şekil 2.11 Yüksek basınçlı asit liçi akım şeması.

Otoklav içerisinde liç sırasında cevherdeki nikelli minerallerin neredeyse tamamı demir ve alüminyum ile birlikte çözünür. Otoklavda gerçekleşen reaksiyonlar Eşitlik 2.1-2.8'de verilmiştir [26]. Burada çözünen demir, götit metastabil fazına geçtikten

hemen sonra hematit olarak çöktürülerek asit tüketimi kontrol altında tutulur. %40'ın altında demir içeriğine sahip lateritik cevherlerin yüksek basınçla asit liçinde asit tüketiminin fazla olduğu görülmüştür. Bu nedenle %40'ın altında Fe içeren lateritik cevherlere yüksek basınç asit liçi uygulanmaz.

$$(Fe,Ni)O.OH_{(k)} + (Mg,Ni)_2Si_2O_5(OH)_{4(k)} + H_2SO_{4(s)} \rightarrow FeO.OH_{(k)} + NiSO_{4(suda)} + MgSO_{4\,(suda)} + SiO_{2(k)} + H_2O \quad \textbf{(2.1)}$$

$$NiO(k) + 2H^{+}_{\,(suda)} \rightarrow Ni^{+2}_{\,(suda)} + H_2O_{(s)} \quad \textbf{(2.2)}$$

$$CoO_{(k)} + 2H^{+}_{\,(suda)} \rightarrow Co^{+2}_{\,(suda)} + H_2O_{(s)} \quad \textbf{(2.3)}$$

$$FeO.OH(k) + 3H^{+}_{(suda)} \rightarrow Fe^{+3}_{(suda)} + 2H_2O_{(s)} \quad \textbf{(2.4)}$$

$$2Fe^{+3}_{(suda)} + 3H_2O_{(s)} \rightarrow Fe_2O_{3(s)} + 6H^{+}_{(suda)} \quad \textbf{(2.5)}$$

$$6AlOOH_{(k)} + 9H_2SO_{4(s)} \rightarrow 3Al_2(SO4)_{3(suda)} + 12H_2O_{(s)} \quad \textbf{(2.6)}$$

$$Al_2(SO_4)_{3(suda)} + 14H_2O_{(s)} \rightarrow 2(H_3O)Al_3(SO_4)_2(OH)_{6(k)} + 5H_2SO_{4(s)} \quad \textbf{(2.7)}$$

$$Al^{3+}_{(suda)} + SO_4^{2-}{}_{(suda)} + H_2O_{(s)} \rightarrow AlOHSO_{4(k)} + H^{+}_{(suda)} \quad \textbf{(2.8)}$$

Eşitlik 2.1'den de görüleceği üzere lateritik cevherdeki limonitler ((Fe,Ni)O.OH) ve nontronitler ($(Mg,Ni)_2Si_2O_5(OH)_4$) sülfürik asitle birleştiğinde suda çözünmüş nikel sülfat ve magnezyum sülfatlar oluşurken silika çöker. Fe ise götit forma dönüştükten hemen sonra Eşitlik 2.5'te de görüleceği üzere hidroliz olarak hematit (Fe_2O_3) şeklinde çöker. Hematitin sülfürik asitte çözünmemesi, nikelin hematitin kristal kafesinde çözünmeden kalmasına ve dolayısıyla nikel kazanımının düşmesine neden olmaktadır. Ancak hematit olarak çökmesi asitin rejenerasyonunu sağlayarak asit tüketimini düşürür. Yüksek basınçlı asit liçinde tipik asit tüketimi 250-350 kg H_2SO_4/1 ton kuru cevherdir. Arta kalan serbest asit ise 30-40 g/l'dir. Eşitlik 2.5'e göre alüminyum da sülfat halinde çözeltiye geçer ancak daha sonra hidroliz olarak Eşitlik 2.8'deki şekilde alunit fazında çöker.

Yüksek MgO ve Al içeriğine sahip cevherler yüksek asit tüketimine neden olacağı için yüksek basınçlı asit liçinde kullanılamazlar. Çünkü Al ve Mg çöktürmek için kullanılan nötrleştiricilerin etkisini gidermek için ekstra asit tüketimine ihtiyaç

duyulur. Ancak yüksek Fe içeriğine sahip limonitler gibi lateritik cevherlerde bu olumsuz etki Fe fazlalığı ve dolayısıyla daha fazla rejenere olan asit ile giderilmektedir.

Yüksek basınçlı asit liçinin avantaj ve dezavantajı değerlendirilecek olunursa, özellikle limonitik lateritler için öncelikle yüksek metal kazanımı (%95 Ni ve Co) bu yöntemi efektif kılmaktadır. Ancak titanyum astarlı veya asidik tuğla ve kurşun astarlı otoklav, flaş tankı ve bunlara uygun pahalı ekipman gereksinimleri yüksek yatırım maliyetleri oluşturmaktadır. Tufal oluşumu ve sülfürik asidin yüksek sıcaklık ve basınçtaki yüksek korozif etkisi de diğer dezavantajları oluştururken Caron prosesine göre kurutma, kalsinasyon ve redüksiyon gibi yüksek enerji ve zaman gerektiren prosesleri elemine etmesi önemli avantajlarındandır. Bu anlamda % 4'e kadar Mg içeriğine sahip cevherlerden bu prosesle nikel eldesi ekonomik olarak gerçekleştirilebilmektedir [27].

2.2.2.3 Atmosferik basınç asit liçi

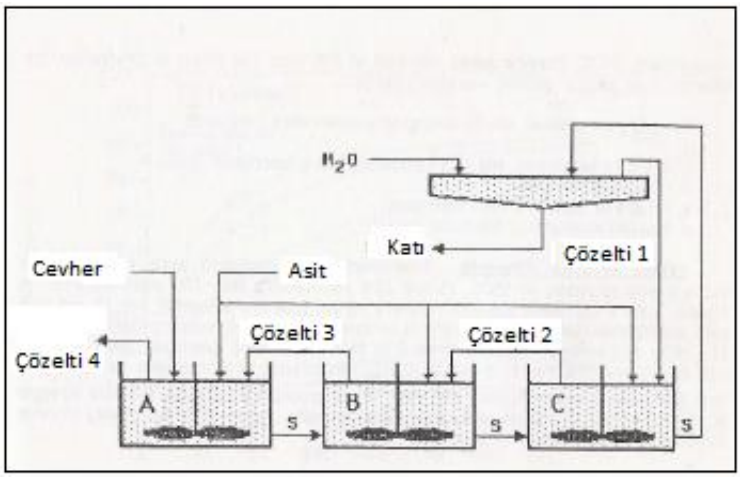
Lateritik cevherlerin atmosferik basınçta liçi yığın liç ve karıştırmalı liç olarak 2 grupta incelenebilir. Her ikisinde de atmosferik basınçta ve 105^0C'ye kadar olan sıcaklıklarda organik veya inorganik asitlerde çözündürme yapılır.

Yığın liçinde kırılan cevher kil ve jeomembrandan oluşan geçirimsiz bir yüzey üzerine 4-5 metre yüksekliğinde olacak şekilde yığılır ve damlama yöntemiyle sülfürik asit beslenerek nikel çözeltiye alınır. Yığın liçi uzun süre (birkaç ay belki yıl) gerektiren bir proses olup yüksek basınçlı asit liçine kıyasla düşük nikel ekstraksiyon verimine sahiptir. Ancak uygulamada %50'nin altında demir içeren cevherden 40-80 günde %85 nikel kazanılabilmiştir [28].

Karıştırmalı liçte ise ince öğütülmüş cevher manyetik karıştırıcılı tanklarda sülfürik asit ile çözündürülür. Şekil 2.12'de karıştırmalı liçin akış diyagramı yer almaktadır. Diğer yöntemlerle kıyaslandığında karıştırmalı liçte cevher ince öğütüldüğü için ve sürekli bir karıştırma sayesinde tank içersinde oluşan türbilanstan dolayı reaksiyon yüzey alanı artmakta ve bu sayede daha kısa sürelerde liç işlemi yapılabilmektedir.

Lateritik cevherlerin atmosferik basınçta liçinde %6'dan fazla Mg içeriğine sahip saprolitik cevherlerin değerlendirilebilmesi, yüksek maliyetli otoklavlara ihtiyaç

duymaması ve iyi seviyede nikel ve kobalt ektraksiyon (%93 Ni ve %91 Co) verimleri avantajları olarak sıralanabilir. Curlook'un karıştırmalı liçinde 80-100^{0}C'de, %15-33 pülp yoğunluğunda ve 800-1000 kg H_2SO_4/1 ton kuru cevher asit kullanılarak 1 saat liç süresinde %90'ın üzerinde verimle nikel eldesi sağlanmıştır [29]. Ancak atmosferik basınçla asit liçinin en büyük dezavantajı nikel ve kobalt ile birlikte yüksek yüzdelerde demir de çözeltiye geçmektedir ve yüksek basınç asit liçinin aksine düşük sıcaklıklarda oluşan demir sülfatlar hidrolize olmadığı için asit rejenerasyonu sağlanamamakta ve bu yüzden asit tüketimi artmaktadır. Ayrıca yüksek basınç asit liçine göre daha uzun sürelerde aynı oranda liç sağlanabilmektedir. Çözeltiye geçirilen nikel ve kobalt dışındaki Fe, Al, Cr, Mn ve Mg gibi kirleticiler daha sonra bu elementlerin çöktürülmesi ve/veya nikel ve kobaltın çözeltiden ayırılması ile giderilerek nikel ve kobalt üretilir ancak bu yöntemler nikel laterit liç çözeltilerinden nikel ekstraksiyon yöntemleri başlığı altında incelenmiştir.



Şekil 2.12 Lateritik cevherlerin atmosferik basınç karıştırmalı liçi akış diyagramı [30].

Yüksek basınçlı asit liçinde demir hematit olarak çökerken, atmosferik basınç asit liçinde demir genellikle götit veya düşük sülfatlı diğer demir oksitler şeklinde çöker ve Eşitlik 2.9'da da verildiği üzere Na, alkali metal veya amonyum iyonları varlığında jarosite dönüşür. Jarositin çevresel etkileri açısından olumsuzluğu olsa da jarosit olarak çöktürmek asit tüketimini düşürür. Eşitlik 2.10 ve 2.11'den de görüleceği üzere jarosit formu 1 mol demir için 1 mol sülfürik asit tüketirken götit formu 1 mol demir için 1,5 mol sülfürik asit tüketir.

$$Na^{+}_{(suda)} + (Fe,Ni)O.OH_{(k)} + (Mg,Ni)_2Si_2O_5(OH)_{4(k)} + H_2SO_{4(s)} \rightarrow NiSO_{4(suda)} + NaFe_3(SO_4)_2(OH)_{6(k)} + MgSO_{4(suda)} + SiO_{2(k)} + H_2O_{(s)} \quad \textbf{(2.9)}$$

$$0.5Na_2(SO_{4)(suda)} + 1.5Fe_2(SO_4)_{3(suda)} + 6H_2O_{(s)} \rightarrow NaFe_3(SO_4)_2(OH)_{6(k)} + 3H_2SO_{4(s)} \quad \textbf{(2.10)}$$

$$0.5Fe_2(SO_4)_{3(suda)} + 2H_2O_{(s)} \rightarrow FeO(OH)_{(k)} + 1.5H_2SO_{4(s)} \quad \textbf{(2.11)}$$

Atmosferik basınçlı asit liçinin en önemli sorunlarından bir tanesi kobalt ekstraksiyon verimlerinin düşük olmasıdır. Liç sıcaklığı yüksek basınçlı asit liçine göre düşük olduğu için kobaltın çözünmesi kinetik olarak engellendiğinden nikele göre daha yavaş çözeltiye geçmektedir. Bunun iyileştirilmesi için çözeltiye liç sırasında sodyum metabisülfür ($Na_2S_2O_5$) ilavesi denenmiştir. Purkiss'e göre 75 gr/lt liç çözeltisine 5 gr/lt $Na_2S_2O_5$ ilavesi kobaltın çözünme hızını artırmaktadır [31].

2.2.2.4 Asitle muamele-kavurma-liç prosesi

Atmosferik basınçta lateritik cevherin sülfürik asit kullanılarak çözündürülmesine alternatif olarak aslında bir atmosferik basınç asit liçi prosesinin geliştirilmiş hali olarak da sınıflandırılabilecek olan bu prosesle, cevher liç öncesinde konstantre sülfürik asitle muamele edilerek suda çözünmeyen metal oksitlerin suda çözünen metal sülfatlara dönüşmesi sağlanır ve daha sonra su ile liç yapılarak istenen metallerin çözeltiye geçmesi sağlanır. Burada sülfürik asit bir sülfür kaynağı görevi görür ve cevhere sülfatlayıcı kavurma uygulanmış olur. Eşitlik 2.12'de sülfürik asitteki kükürtdioksitin oksitlenmesi sonucu SO_3 oluşumu gösterilmiştir. Oluşan SO_3'ün metal oksitle reaksiyonu sonucunda metal sülfat oluşumu Eşitlik 2.13'te verilmiştir. Lateritik nikel cevherinin sülfürik asitle kavrulması sırasında gerçekleşen reaksiyonlar ise Eşitlik 2.14-2.19'da verilmiştir.

$$SO_2 + ½\ O_2 \rightarrow SO_3 \quad \textbf{(2.12)}$$

$$MeO + SO_3 \rightarrow MeSO_4 \quad \textbf{(2.13)}$$

$$NiO + H_2SO_4 \rightarrow NiSO_4 + H_2O \quad \textbf{(2.14)}$$

$$CoO + H_2SO_4 \rightarrow CoSO_4 + H_2O \quad \textbf{(2.15)}$$

$$MnO + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + H_2O \quad \textbf{(2.16)}$$

$$Fe_2O_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O \quad \textbf{(2.17)}$$

$$FeO + H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + H_2O \quad \textbf{(2.18)}$$

$$Al_2O_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3H_2O \quad \textbf{(2.19)}$$

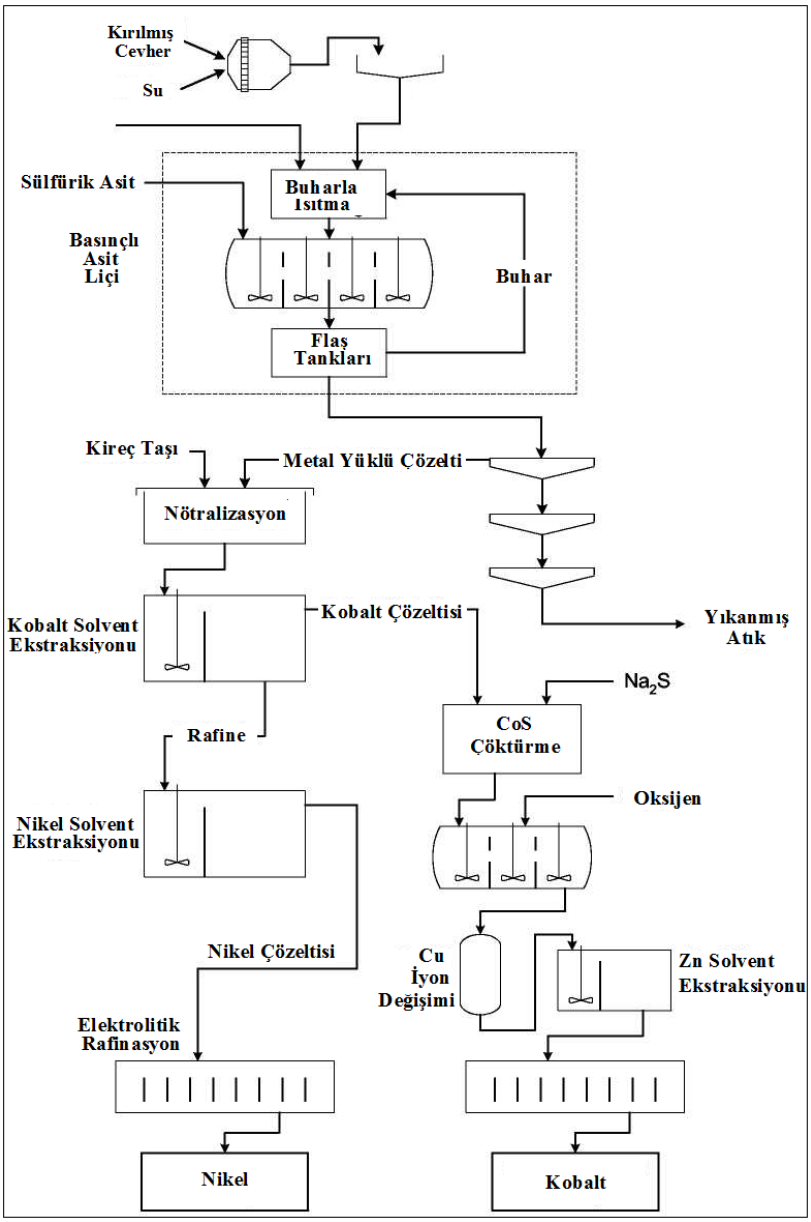
2.3 Nikel Laterit Liç Çözeltilerinden Nikel Ekstraksiyon Yöntemleri

Caron prosesi, atmosferik asit basınç liçi, yüksek basınç asit liçi veya asitle kavurma ve sonrasında, liç yöntemlerinden hangisi olursa olsun, elde edilen metal yüklü çözeltilerde elde edilmek istenen nikel ve kobalt dışında özellikle demir olmak üzere alüminyum, krom, magnezyum, mangan ve bakır gibi istenmeyen elementler bulunmaktadır. Bu yüzden bu elementlerden bazılarının çöktürülerek çözeltiden uzaklaştırılması veya istenen metallerin çöktürülerek veya sıyrılarak çözeltiden ayrılması yoluyla metal rafinasyonu sağlanır. Bu çöktürme işlemlerinde, cevherin mineralojik veya kimyasal yapısına ve tenörüne, çevresel etkilere, yatırım maliyetlerine, nikel fiyatlarına vs. bağlı olarak yöntem seçilir. Bu yöntemler aşağıda detaylı olarak anlatılacak olup genel olarak direkt solvent ekstraksiyonu, iyon değişimi ve resin-in-pulp, moleküler tanımlama teknolojisi, karışık sülfür çöktürme ve karışık hidroksit çöktürme olarak sınıflandırılır.

2.3.2 Direkt solvent ekstraksiyonu

Solvent ekstraksiyonu asidik bir çözeltiye uygun bir organik faz göndererek seçimli olarak istenen metalin organik faza ekstraksiyonu ve daha sonra sıyrılması esasına dayanır. Laterit liç çözeltilerinden nikel ekstraksiyonunun direkt solvent ekstraksiyonu ile yapıldığı ilk endüstri firması olan ‘‘Bulong Nickel Operations’’ aynı zamanda prosesin ‘‘Bulong Prosesi’’ olarak adlandırılmasına neden olmuştur. Şekil 2.13’te direkt solvent ekstrasyonunun uygulanarak nikel ve kobaltın liç çözeltisinden elde edildiği Bulong Prosesi’nin genel akım şeması verilmiştir. Bu proseste kalınlaştırılmış cevher 250^0C’de ve 4000 kPa basıçta otoklavda 75 dakika liç işlemine tabi tutulur. Daha sonra kireç taşı ile nötralizasyon yapılır ve metal yüklü liç çözeltisi direkt kobalt solvent ekstraksiyonuna tabi tutulur. Burada ekstraktan olarak Cyanex 272 organik fazı kullanılır. 3. İnhibitör fazı olarak tribütilfosfat kullanılır [32]. Bu kullanılan organik faz ile Co, Fe, Cu, Zn ve Mn, nikelden sıyrılır.

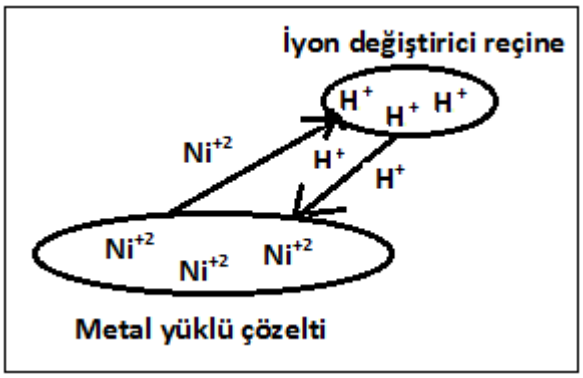
Daha sonra kobalt, sülfür olarak çöktürülür. Basınçlı oksijen varlığında CoS çözündürmesi yapılır ve iyon değişimi ile Cu, solvent ekstraksiyonu ile Zn çözeltiden ayrılır. Elektrolitik rafinasyonla Co metali elde edilir. Diğer yandan Ni, Mg ve Ca içeren çözelti Versatic 10 organik fazı yardımıyla solvent ekstraksiyonu işlemine tabi tutularak nikel sıyrılır ve elektrolitik rafinasyonla nikel metali elde edilir.



Şekil 2.13 Bulong prosesi akım şeması [33].

2.3.3 İyon değişimi ve resin-in-pulp prosesi

Bu yöntem lateritik nikel cevherlerinden atmosferik basınç liçi veya yüksek basınçlı asit liçi ile elde edilen metal yüklü çözeltilerden metal eldesinde diğer yöntemlere göre daha yenidir. Bu proseste iyon değiştirici, ‘‘resin’’ olarak adlandırılan bir reçine metal yüklü çözelti ile temas ettirilerek seçimli olarak nikel ve kobaltın reçineye geçmesi sağlanır. Şekil 2.13’te reçine ile iyon değişimi olayı gösterilmiştir. Buradan da anlaşılacağı üzere reçinede var olan H^+ iyonları metal yüklü çözeltiye geçerken, metal yüklü çözeltideki Ni^{+2} iyonları reçineye geçer. Burada gerçekleşen reaksiyon Eşitlik 2.20’de gösterilmiştir.



Şekil 2.14 İyon değişimi ve resin-in-pulp prosesi temel prensibi.

$$2(R\text{-}SO_3H) + NiSO_4 \rightarrow 2(R\text{-}SO_3)Ni + H_2SO_4 \qquad \textbf{(2.20)}$$

İyon değişimi ve resin-in-pulp prosesinin en önemli avantajları; yüksek verimle metal kazanımı, düşük nikel ve kobalt içeren çözeltilerden bile bu metallerin kazanılabilmesi, düşük metal kaybı ve uygulama kolaylığıdır. Bu proseste kullanılan reçineler bispikolilamin, aminofosfonik asit ve amidoksimdir [34].

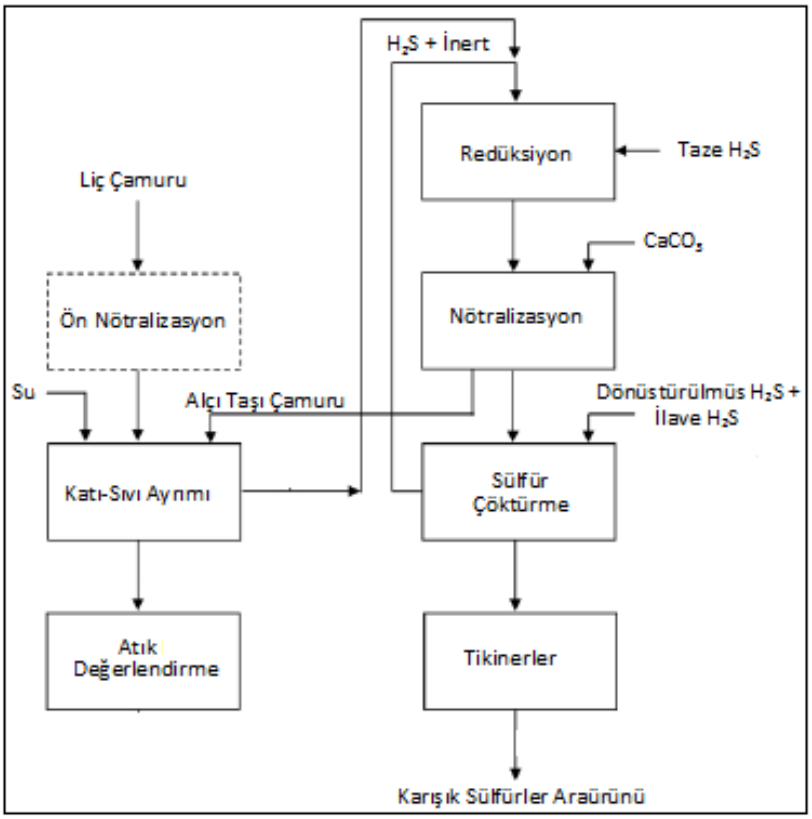
2.3.4 Moleküler tanımlama teknolojisi

Bu yöntemde ligand adı verilen, ticari olarak SuperLig olarak adlandırılan silika jel veya polimer yüzeyler kullanılarak, iyon boyutu, kimyası ve geometrisi yardımıyla ligandların tanımlama yaparak iyon değişimi olmaksızın istenen metal iyonlarını bünyesine alması sağlanır. Daha sonra yüksek konsantrasyonda sülfürik asit yardımıyla nikel ve kobaltın tekrar çözeltiye alınması sağlanır.

Bu yöntemin en büyük avantajları yüksek seçimlilik sağlaması ve çok çok düşük konsantrasyondaki iyonların bile çözeltiden ayrılabilmesine olanak sağlamasıdır. Ayrıca derecesi ne olursa olsun asidik veya bazik çözeltilerde kullanılabilmektedir.

2.3.5 Karışık sülfür çöktürme

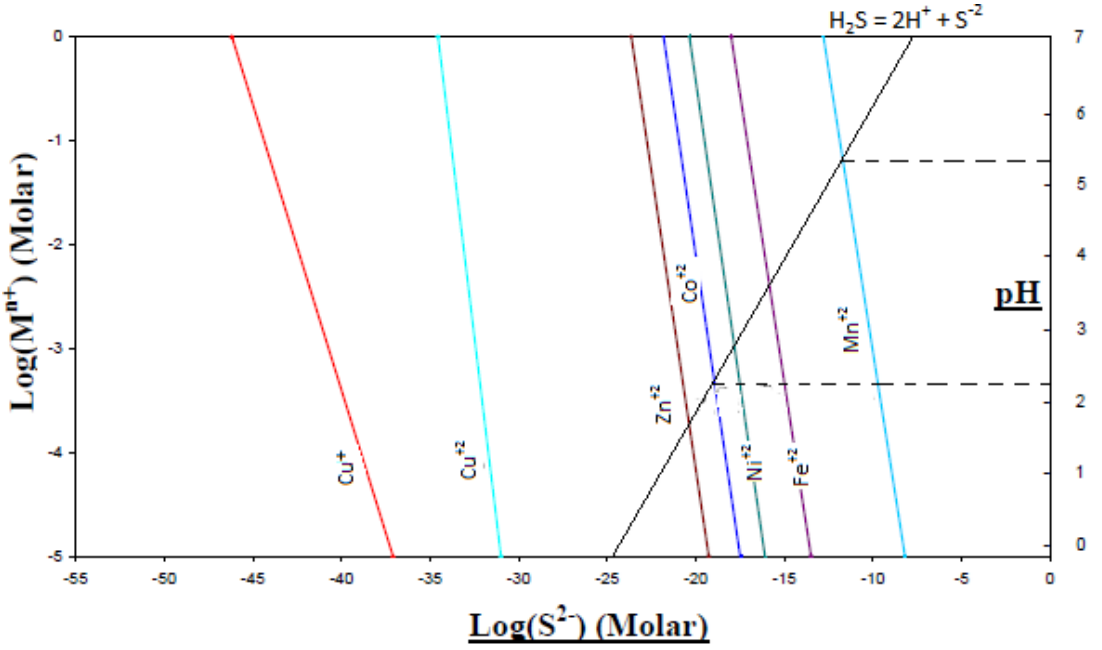
Liç çözeltilerinden nikel ve kobalt eldesinde karışık sülfür çöktürme yöntemi yaklaşık 50 yıldır en yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biridir. Bu yöntemde hidrojen sülfür gazı kullanılarak nikel ve kobalt sülfür çöktürülerek metal eldesi sağlanır. Karışık sülfür çöktürme yönteminin temel akım şeması Şekil 2.15'te verilmiştir.



Şekil 2.15 Karışık sülfür çöktürme akım şeması [35].

Karışık sülfür çöktürme reaksiyonu öncesinde katı sıvı ayrımı yapılır ve buradan alınan çözelti redüksiyon aşamasına gönderilir. Burada hidrojen sülfür gazı ile bakır selektif bir şekilde çöktürülür. Bu sırada Fe^{+3} ve Cr^{+6} iyonları Fe^{+2} ve Cr^{+3} iyonlarına indirgenir. Şekil 2.16'da verilen metal sülfürlerin çöktürme diyagramına bakıldığında görülmektedir ki çözelti içerisinden atmosferik basınçta H_2S gazı geçirildiğinde Cu gibi bazı metaller her pH değerinde sülfür halinde çökerken Ni ve Mn gibi bazı

metaller sırasıyla 2,25 ve 5,25 gibi daha yüksek pH değerlerinde çökmektedir. Bundan faydalanılarak öncelikle bakır giderilir. Burada şuna da dikkat edilmelidir ki Fe^{+2} iyonu hattı Ni^{+2} ve Co^{+2} iyonlarının hattından sonra gelmektedir. Yani nikel ve kobalt demirden önce çökmektedir ve bu durumda hem karışık sülfür çöktürme araürünü hem de daha sonra liçte kullanılacak olan suyu kirletir. İşte bu yüzden redüksiyondan sonra kireç taşı kullanılarak nötralizasyon yapılır ve demirin büyük kısmı burada çöktürülür.



Şekil 2.16 Metal sülfürlerin çöktürme diyagramı [36].

Demir, alüminyum ve kromu gerekli seviyeye indirilmiş olan çözeltiden otoklav veya sülfür çöktürme reaktörlerinde H_2S gazı kullanılarak Eşitlik 2.20 ve Eşitlik 2.21'de verilen reaksiyonlara göre nikel ve kobalt sülfürden oluşan ara ürün elde edilir.

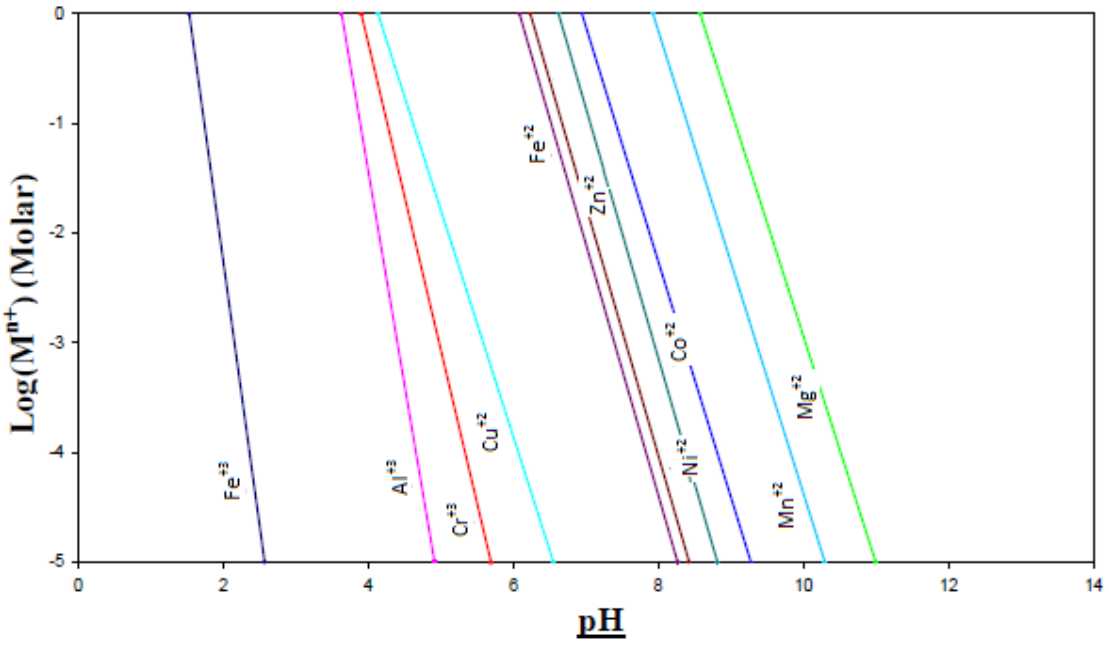
$$NiSO_4 + H_2S \rightarrow NiS + H_2SO_4 \qquad \textbf{(2.21)}$$

$$CoSO_3 + H_2S \rightarrow CoS + H_2SO_4 \qquad \textbf{(2.22)}$$

2.3.6 Karışık hidroksit çöktürme

Lateritik cevherlerin sülfürik asit ile liçi sonrasında nikel ve kobaltın eldesinde en çok ve en etkin şekilde kullanılan yöntemlerden biri olan karışık hidroksit çöktürme yöntemi hem ekonomik oluşu hem de uygulama kolaylığından dolayı pek çok işletme tarafından kullanılmaktadır. Yöntemin esası bir alkali kullanılarak çözeltinin pH'ının artırılması suretiyle metallerin çözeltideki çözünürlüklerinin düşüşü ve bu düşüşün her metal için farklı oluşundan faydalanılarak istenilen metalin çöktürülerek çözeltiden uzaklaştırılmasıdır.

Karışık hidroksit çöktürme yönteminin elektrokimyası Şekil 2.17'de verilen metal hidroksitlerin çöktürme diyagramı üzerinden anlaşılabilmektedir. Buradan görüleceği üzere çözeltinin pH'ı arttıkça metallerin çözünürlükleri düşmektedir. Diyagramın en solunda Fe^{+3} ve sonrasında Al^{+3}, Cr^{+3} ve Cu^{+2} iyonlarının yer alması çözelti pH'ının artırılmasıyla öncelikle bu elementlerin çökeceği anlamına gelir. Burada Ni^{+2} ve Co^{+2} iyonlarının hatlarının birbirine yakınlığından dolayı nikel ve kobalt ayrımının yapılamaması karışık hidroksit çöktürme yönteminin bir handikapı olarak sayılabilir.



Şekil 2.17 Metal hidroksitlerin çöktürme diyagramı [36].

Bu diyagramda dikkat edilmesi gereken diğer husus ise Ni^{+2} ve Co^{+2} hatlarının çok yakınında olan Fe^{+2} ve Zn^{+2} hatları, nikel ve kobalt çöktürmesi sırasında, çözeltide bu iyonlar varsa hidroksit çöktürme araürününün kirlenmesine neden olacaktır. Bu yüzden özellikle Fe^{+2} iyonlarının çöktürme öncesinde Fe^{+3}'e oksidasyonu sağlanarak

bu sorun ortadan kaldırılmaktadır. Bu oksidasyon işlemi çözeltiye O_2 üflenmesi, H_2O_2 ilavesi veya MnO_2 ilavesi yoluyla yapılmaktadır.

Karışık hidroksit çöktürme yönteminin ilk aşaması demir giderme işlemidir. Bunun için öncelikle oksidasyon yapılır. Daha sonra kostik soda (NaOH), soda külü (Na_2CO_3), kalsiyum hidroksit ($Ca(OH)_2$), magnezyum hidroksit ($Mg(OH)_2$) veya magnezya (MgO) kullanılarak çözeltinin pH'ı 2,5 civarına getirilerek demirin götit formunda çökmesi sağlanır. Tezimizin deneysel çalışmalarında da kullandığımız NaOH kullanılması durumunda gerçekleşen reaksiyon Eşitlik 2.23'te verilmiştir. Diğer alkali ajanlar kullanılarak yapılan demir giderme işleminin kimyasal reaksiyonları da Eşitlik 2.24, Eşitlik 2.25 ve Eşitlik 2.26'da verilmiştir.

$$Fe_2(SO_4)_3 + 6NaOH \rightarrow 3Na_2SO_4 + 2Fe(OH)_3 \quad \textbf{(2.23)}$$

$$Fe_2(SO_4)_3 + 6Na_2CO_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2Fe(OH)_3 + 6Na_2SO_4 + 6CO_2 \quad \textbf{(2.24)}$$

$$Fe_2(SO_4)_3 + 6CaCO_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2Fe(OH)_3 + 6CaSO_4 + 6CO_2 \quad \textbf{(2.25)}$$

$$Fe_2(SO_4)_3 + 6CaO + 3H_2SO_4 \rightarrow 2Fe(OH)_3 + 6CaSO_4 \quad \textbf{(2.26)}$$

Demir, alüminyum, krom gibi elementler giderildikten sonra yukarıda verilen alkali ajanlar kullanılarak çözelti pH'ı 7,5 civarına getirilerek nikel ve kobaltın hidroksit formunda çökmesi sağlanır. Deneysel çalışmalarımızda da kullandığımız NaOH kullanılması durumunda gerçekleşen reaksiyonlar Eşitlik 2.27 ve Eşitlik 2.28'de verilmiştir.

$$CoSO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + Co(OH)_2 \quad \textbf{(2.27)}$$

$$NiSO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + Ni(OH)_2 \quad \textbf{(2.28)}$$

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Hammaddeler

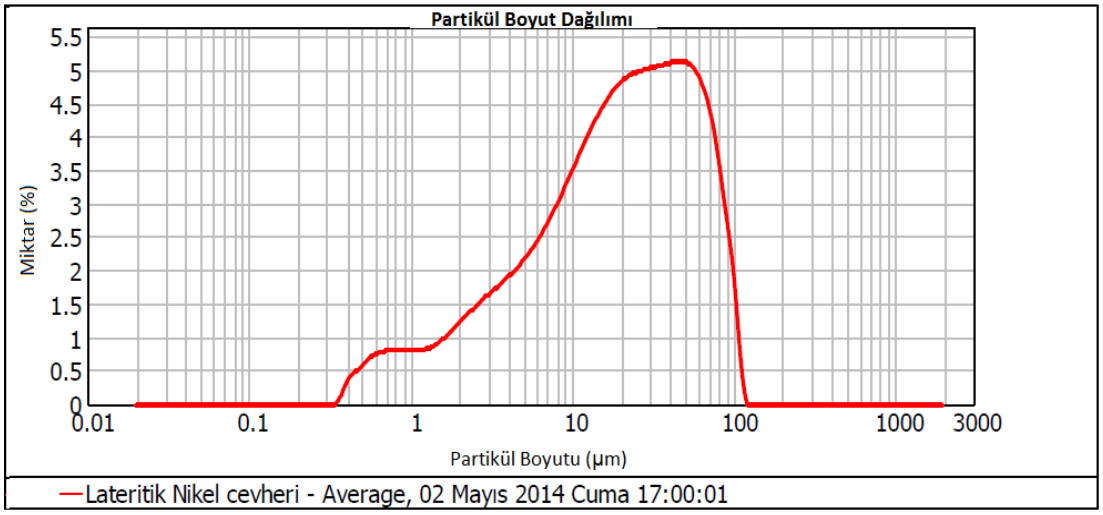
Yapılan deneylerde, Manisa ilinin Çaldağ yöresinden alınan limonit esaslı lateritik nikel cevherleri kullanılmıştır. Yapılan tüm deneyler, aşağıda kimyasal ve mineralojik karakteri belirtilmiş numuneden 10'ar gram kullanılarak yürütülmüştür.

Öncelikle cevherin yaş yöntemle Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS) cihazı kullanılarak kimyasal analizi yapılmış ve Çizelge 3.1'de yer alan değerler elde edilmiştir.

Çizelge 3.1 Çaldağ lateritik cevherinin kimyasal analizi.

Bileşen	**Ni**	**Fe**	**Co**	Cu	Zn	Al_2O_3	CaO	Cr_2O_3	K_2O
Yüzde	**1,41**	**24,94**	**0,062**	0,001	0,026	4,0	0,66	1,13	0,25
Bileşen	MgO	MnO	Na_2O	P_2O_5	Pb	TiO_2	SiO_2		
Yüzde	5,88	0,383	0,08	0,028	<0,005	0,13	40,9		

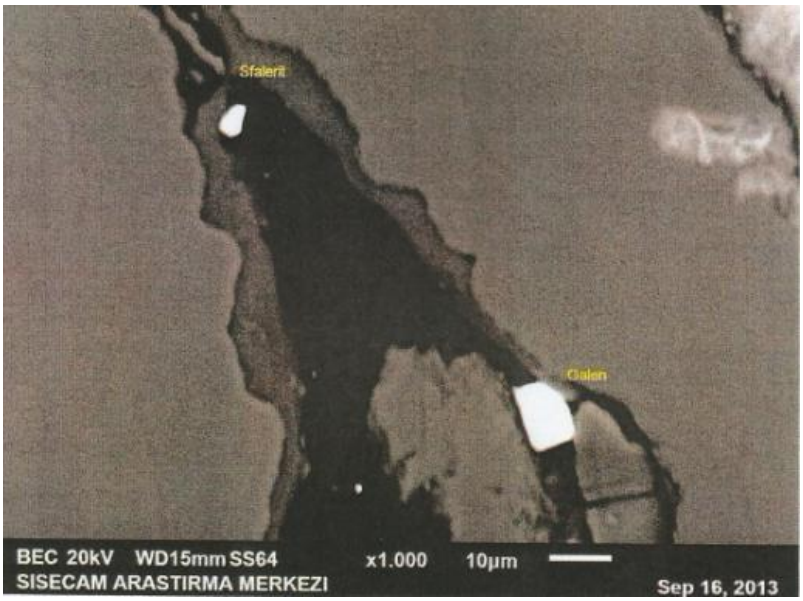
Kullanılan cevhere ait tane boyutu analizi Şekil 3.1'de verilmiştir. Partikül boyutu dağılıma bakıldığında numunenin tane boyutunun, reaksiyonların gerçekleşmesi için gereken ara yüzeyin sağlanabilecek düzeyde olduğu görülmektedir. Bu analizden elde edilen verilere göre deneylerde kullanılan cevherin ortalama tane boyutu 27,757 μm'dir.



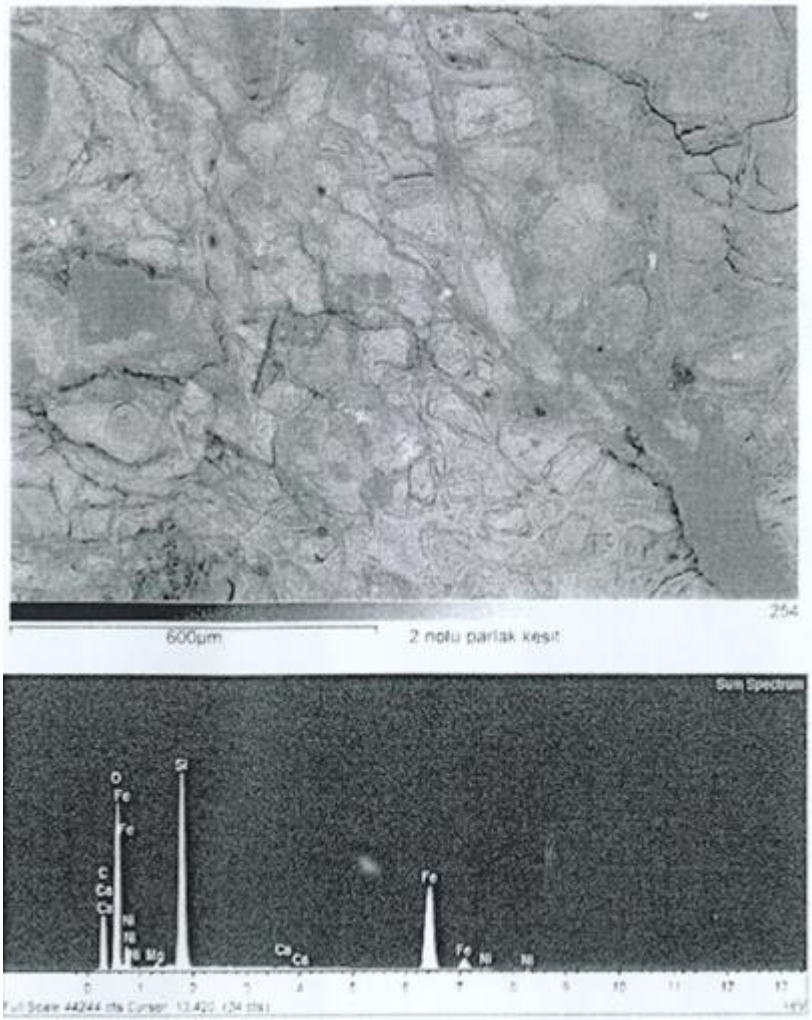
Şekil 3.1 Deneylerde kullanılan lateritik nikel cevherinin tane boyutu analizi.

Ayrıca numunenin mineralojik karakterizasyonu için Türkiye Şişe ve Cam Fabrikaları A.Ş Cam Araştırma Merkezi'nde 5 adet lateritik nikel cevheri numunesi parlak kesit örneğinin incelemesi yapılmıştır. Bu numunelerin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve SEM'e bağlı Enerji Saçınımlı X-Ray Spektrometresinde (EDS) nikel mineralleri ile gang mineralleri incelenmiş olup Şekil 3.2-Şekil 3.5'teki görüntüler ele alındığında deneylerde kullanılan cevherde bulunan temel nikel kaynağı minerallerin nikel içeren limonitler ((Fe,Ni)O(OH)) ve Fe-Mn-Ni-Co alaşımındaki taneler ve gang minerallerinin de boyutları 5-10 µm olan galen, sfalerit ve arsenopirit ile boyutları 200 µm'ye kadar olan kromitler olduğu görülmüştür. Nikel içeren limonitler öz şekilsiz taneler olup boyutlar en fazla 0,5 mm'ye kadardır. Nikel içeren limonitler çoğunlukla bir kuvars matrisinin içinde yer almaktadır.

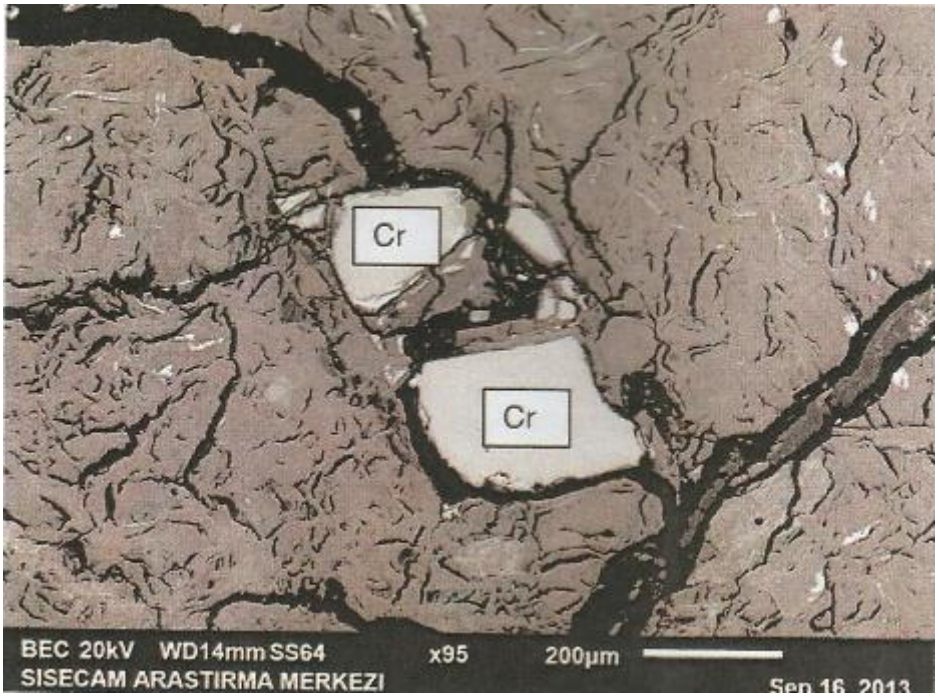
Yapılan liç deneylerinde, %96-98'lik sülfürik asit kullanılmıştır. Demir çöktürme işlemlerinde çözelti pH'ını artırmak için 3,33 M NaOH çözeltisi ve bu sırada oksidasyonu sağlamak için %35'lik saflıkta H_2O_2 kullanılmıştır.



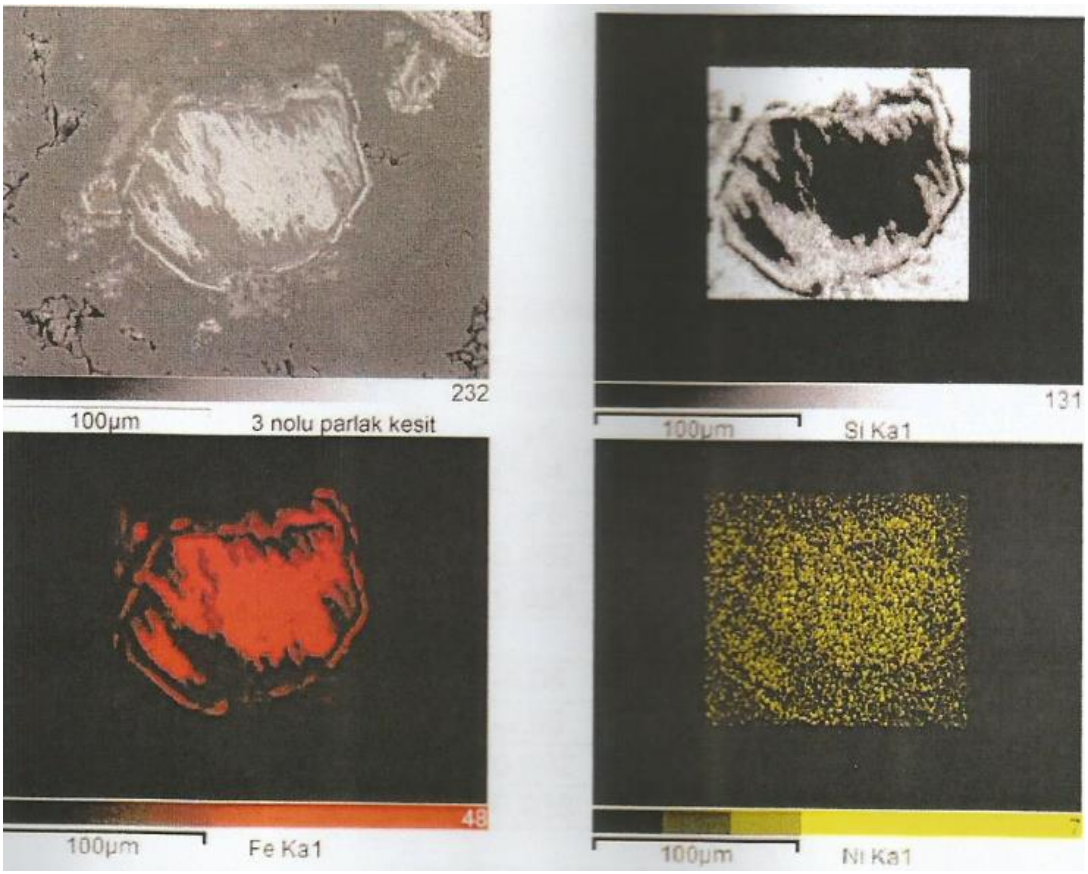
Şekil 3.2 Kullanılan cevherdeki sfelarit ve galen minerallerinin SEM görüntüsü.



Şekil 3.3 Kullanılan cevherdeki nikelli limonitlerin (açık renkli taneler) SEM görüntüsü.



Şekil 3.4 Kullanılan cevherdeki kromitlerin SEM görüntüsü.



Şekil 3.5 Kullanılan cevherdeki nikelli limonitlerin X ışını element haritası.

3.2 Deneysel Çalışmalarda ve Karakterizasyonda Kullanılan Cihazlar

Cevher hazırlama işlemleri esnasında çeşitli kırıcılar yardımıyla kırılmış cevher, halkalı öğütücü kullanılarak uygun tane boyutuna indirilmiştir.

Cevher karakterizasyonu için; Mastersizer 2000 marka partikül boyutu ölçüm cihazı, Perkin Elmer, Aanalyst 800 model atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS) kullanılmıştır. JEOL marka JSM-6010LV model Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve SEM'e bağlı Enerji Saçınımlı X-Ray cihazları mineralojik karakterizasyonda kullanılmıştır. Liç ve asitle muamele-kavurma-liç prosesi deneylerine başlamadan önce cevher Hereaus marka etüv fırınında kurutulmuştur. Daha sonra liç deneyleri 400-600 ve 800 ml'lik bor esaslı beherde, sıcaklık ve karıştırma hızı kontrollü Dragon marka manyetik karıştırıcı ve ısıtıcıda gerçekleştirilmiştir. Liç deneylerinden elde edilen çözelti katı/sıvı ayrımı için nuçe erleninden vakumda süzülerek ayrılmıştır.

3.3 Deneylerin Yapılışı

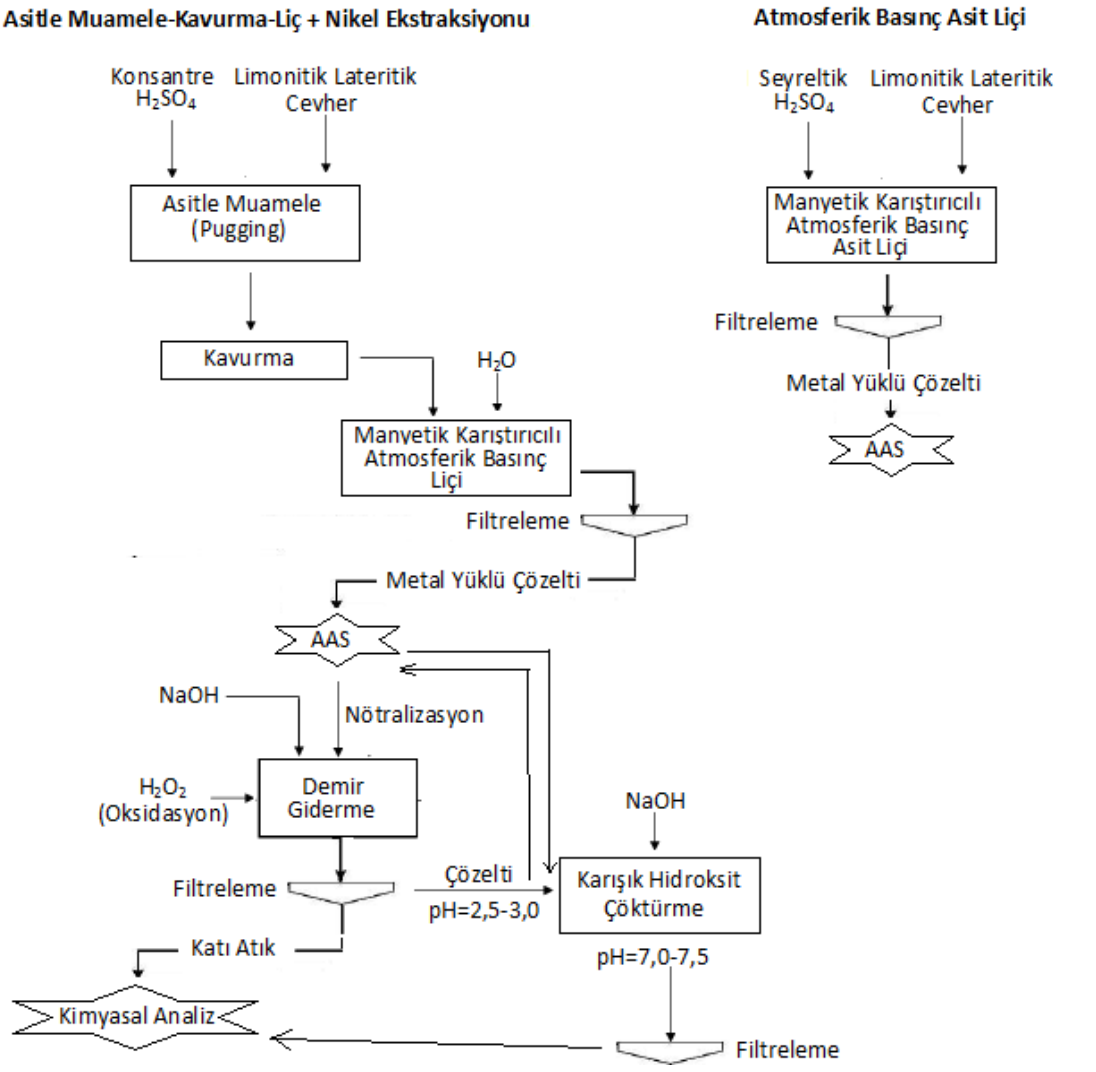
İTÜ, Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Üretim laboratuarlarında bulunan halkalı değirmen ile öğütülmüş tozlar, liç deneylerinde kullanılmıştır. Halkalı değirmende öğütülmüş toz halindeki cevherin görünümü Şekil 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.6 Deneylerde kullanılan cevher.

Deneysel çalışmalarda bu cevherden 2 farklı yöntem kullanılarak nikelin çözeltiye alınması sağlanmıştır. Bu yöntemler atmosferik basınç sülfürik asit liçi ve asitle

muamele-kavurma-liç şeklindedir. Çözeltiye alınan nikel, asitle muamele-kavurma-liç prosesinden gelen metal yüklü çözelti üzerinden önce demir çöktürme daha sonra karışık hidroksit çöktürme yöntemleriyle ekstrakte edilmiştir. Uygulanan yöntemlerin anlatıldığı deneysel çalışmalar akım şeması Şekil 3.3'te verilmiştir.



Şekil 3.7 Deneysel çalışmalar akım şeması.

3.3.1 Atmosferik basınç sülfürik asit liçi deneyleri

Liç deneyleri, 400-600 ml'lik beherler içerisinde, manyetik karıştırıcılar yardımı ile yapılmıştır. Her bir liç deneyi 10 gr'lık lateritik cevher numuneleri kullanılarak; asit konsantrasyonu, liç süresi ve sıcaklığı, tane boyutu ve pülp yoğunluğu gibi parametreler göz önünde bulundurularak yapılmış ve liçten sonra filtrasyon işlemi ile katı-sıvı ayırımı yapılarak 250 ml'lik balon jojelere çözeltiler depolanmıştır.

3.3.1.1 Liç süresinin etkisi deneyleri

Lateritik cevherden alınan 10 gr'lık numuneler sırasıyla 30, 60, 90, 120 ve 150 dk'lık sürelerle liç işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlemler sırasındaki sabit diğer parametreler Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2 Liç süresinin etkisi deneylerinin sabit parametreleri.

Sabit Parametreler	**Değer**
Cevher	10 gr
Liç Sıcaklığı	60^{o}C
Asit Konsantrasyonu	100 g/lt
Tane Boyutu	<0,1 mm
Karıştırma Hızı	800 devir/dak.
Pülpte Katı Oranı	% 10

3.3.1.2 Asit konsantrasyonunun etkisi deneyleri

Optimum liç süresi belirlendikten sonra 10 gr'lık cevher numuneleri sırasıyla 50, 100, 150, 200 g/lt konsantrasyonlara sahip sülfürik asit ile liç işlemine tabi tutulmuşlardır. Yapılan asit konsantrasyonu deneylerindeki sabit parametreler Çizelde 3.3'de verilmiştir.

Çizelge 3.3 Asit konsantrasyonu deneylerinin sabit parametreleri.

Sabit Parametreler	**Değer**
Cevher	10 gr
Liç Sıcaklığı	60^{o}C
Liç Süresi	120 dk
Tane Boyutu	< 0,1 mm
Karıştırma Hızı	800 devir/dak.
Pülpte Katı Oranı	% 10

3.3.1.3 Liç sıcaklığının etkisi deneyleri

Optimum liç süresi ve asit konsantrasyonunun belirlenmesinden sonra liç sıcaklığının etkisi incelenmiş ve lateritik nikel cevheri 40-90^{0}C aralığındaki sıcaklıklarda liç işlemine tabi tutulmuştur. Sabit parametreler Çizelge 3.4'te verilmiştir.

Çizelge 3.4 Liç sıcaklığının etkisi deneylerinin sabit parametreleri.

Sabit Parametreler	**Değer**
Cevher	10 gr
Liç Süresi	120 dk
Asit Konsantrasyonu	150 g/lt
Tane Boyutu	< 0,1 mm
Karıştırma Hızı	800 devir/dak.
Pülpte Katı Oranı	% 10

3.3.1.4 Tane boyutunun etkisi deneyleri

Liç prosesinin verimine etki eden bir diğer parametre ise kullanılan cevherin tane boyutudur. Tamamı 0,3 mm'nin altında boyutunlandırılmış cevher çeşitli tane boyutlarına göre sınıflandırılarak optimum liç süresi ve sıcaklığı ve asit konsantrasyonu belirlendikten sonra tane boyutunun etkisi incelenmiştir. Tane boyutunun etkisi deneylerinin sabit parametreleri Çizelge 3.5'te verilmiştir.

Çizelge 3.5 Tane boyutunun etkisi deneylerinin sabit parametreleri.

Sabit Parametreler	**Değer**
Cevher	10 gr
Liç Süresi	120 dk
Asit Konsantrasyonu	150 g/lt
Liç Sıcaklığı	80^{0}C
Karıştırma Hızı	800 devir/dak.
Pülpte Katı Oranı	% 10

3.3.1.5 Pülpte katı oranının etkisi deneyleri

Son olarak, pülpte katı oranının liç prosesine etkisi üzerinde çalışılmıştır. Bu amaçla, 10 gr'lık numunelere sırasıyla katı oranı %10, %20, %30 ve %40 olacak şekilde liç çözeltisi ilavesiyle liç deneyleri yapılmış ve katı oranının etkisi incelenmiştir. Pülpte katı oranının etkisi deneylerinin sabit parametreleri Çizelge 3.6'da verilmiştir.

Çizelge 3.6 Pülpte katı oranının etkisi deneylerinin sabit parametreleri.

Sabit Parametreler	**Değer**
Cevher	10 gr
Liç Süresi	120 dk
Asit Konsantrasyonu	150 g/lt
Liç Sıcaklığı	80^0C
Karıştırma Hızı	800 devir/dak.
Tane Boyutu	< 0,074 mm

3.3.2 Sülfürik asit ile muamele-kavurma-su ile liç deneyleri

Lateritik cevherden alınan 10 gr'lık numuneler cevherin kimyasal analizinden yola çıkılarak yapılan sitokiyometrik hesaplamalara göre belli miktarlarda sülfürik asit ile belli süre ve sıcaklıklarda kavrularak suda çözünebilen sülfatlar oluşturulduktan sonra oluşan sülfat kompleksinin miktarına göre belli miktarda pülp katı yoğunluğu oluşturularak belli sürelerde su ile liç yapılmış ve tüm pu parametreler optimize edilmiştir.

3.3.2.1 Asit miktarının etkisi deneyleri

Cevherin kimyasal analizine göre kavurma için gerekli olaran teorik sülfürik asit miktarı 7 gr H_2SO_4/10 gr cevher olarak hesaplanmış ve optimum asit miktarının belirlenmesi için 0,7 – 1,0 – 1,5 – 2,0 gr asit/gr cevher olacak şekilde değişen asit miktarlarıyla kavurma işlemi yapılmıştır. Asit miktarının etkisi deneylerinin sabit parametreleri Çizelge 3.7'de verilmiştir.

Çizelge 3.7 Asit miktarının etkisi deneylerinin sabit parametreleri.

Sabit Parametreler	Değer
Cevher	10 gr
Kavurma Süresi	120 dk
Kavurma Sıcaklığı	250^0C
Liç Süresi	30 dk
Pülpte Katı Yoğunluğu	0,125 g/lt
Karıştırma Hızı	800 devir/dak.
Tane Boyutu	< 0,074 mm

3.3.2.2 Kavurma süresinin etkisi deneyleri

Kavurma için gerekli asit miktarı optimize edildikten sonra kavurma süresinin etkisinin incelenmesi için 30, 60, 90, 120 ve 150 dk sürelerle kavurma işlemi yapılmıştır. Kavurma süresinin etkisi deneylerinin sabit parametreleri Çizelge 3.8'de verilmiştir.

Çizelge 3.8 Kavurma süresinin etkisi deneylerinin sabit parametreleri.

Sabit Parametreler	Değer
Cevher	10 gr
Asit Oranı (gr asit/gr cevher)	1,5
Kavurma Sıcaklığı	250^0C
Liç Süresi	30 dk
Pülpte Katı Yoğunluğu	0,125 g/lt
Karıştırma Hızı	800 devir/dak.
Tane Boyutu	< 0,074 mm

3.3.2.3 Kavurma sıcaklığının etkisi deneyleri

Asit miktarı ve kavurma süresi optimize edildikten sonra 100^0C, 150^0C, 200^0C, 250^0C ve 300^0C sıcaklıklarda kavurma işlemi yapılarak kavurma sıcaklığının etkisi araştırılmıştır. Kavurma sıcaklığının etkisi deneylerindeki sabit parametreler Çizelge 3.9'da verilmiştir.

Çizelge 3.9 Kavurma sıcaklığının etkisi deneylerindeki sabit parametreler.

Sabit Parametreler	**Değer**
Cevher	10 gr
Asit Oranı (gr asit/gr cevher)	1,5
Kavurma Süresi	60 dk
Liç Süresi	30 dk
Pülpte Katı Yoğunluğu	0,125 g/lt
Karıştırma Hızı	800 devir/dak.
Tane Boyutu	< 0,074 mm

3.3.2.4 Kavurma sonrası liç süresinin etkisi deneyleri

Optimum koşullarda kavurma yapıldıktan sonra liç süresinin etkisinin araştırılması için 30, 60, 90, 120, 150 dk sürelerle saf su kullanılarak çözündürme işlemi yapılmıştır. Kavurma sonrası liç süresinin etkisi deneylerindeki sabit parametreler Çizelge 3.10'da verilmiştir.

Çizelge 3.10 Kavurma sonrası liç süresinin etkisi deneylerindeki sabit parametreler.

Sabit Parametreler	**Değer**
Cevher	10 gr
Asit Oranı (gr asit/gr cevher)	1,5
Kavurma Süresi	60 dk
Kavurma Sıcaklığı	300^0C
Pülpte Katı Yoğunluğu	0,125 g/lt
Karıştırma Hızı	800 devir/dak.
Tane Boyutu	< 0,074 mm

3.3.2.5 Pülpte katı yoğunluğunun etkisi deneyleri

Kavurma yapıldıktan sonra tartılan numunenin miktarına göre çözücü olan saf su katılarak pülpte katı yoğunluğu 0,10 – 0,125 – 0,17 – 0,25 – 0,50 gr/ml olacak şekilde deneyler yapılarak pülpte katı yoğunluğunun liç verimine etkisi araştırılmıştır. Pülpte kavrulmuş katı yoğunluğunun etkisi deneylerinin sabit parametreleri Çizelge 3.11'de verilmiştir.

Çizelge 3.11 Pülpte katı yoğunluğunun etkisi deneyleri sabit parametreleri.

Sabit Parametreler	Değer
Cevher	10 gr
Asit Oranı (gr asit/gr cevher)	1,5
Kavurma Süresi	60 dk
Kavurma Sıcaklığı	300^0C
Liç Süresi	30 dk
Karıştırma Hızı	800 devir/dak.
Tane Boyutu	< 0,074 mm

3.3.3 Çözeltiden nikel ekstraksiyonu deneyleri

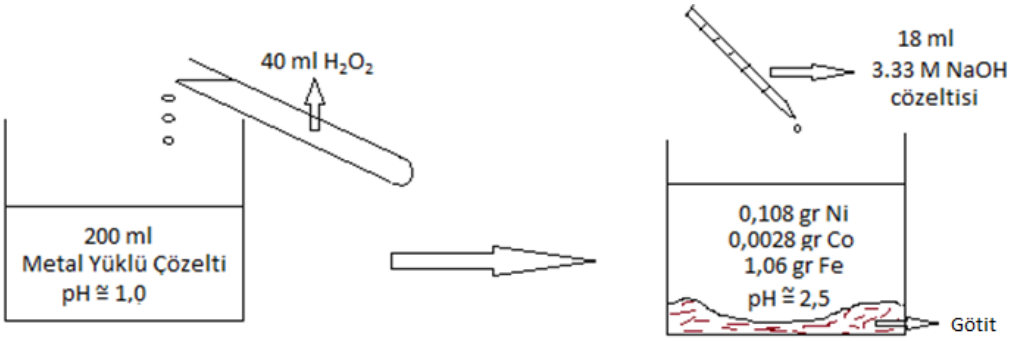
Daha önce yapılan deneylerin sonuçları alındıktan sonra belirlenen optimum koşullarda yapılan liç sonrasında, ki bu liç işlemi daha olumlu sonuç verdiği için asitle muamele-kavurma-su ile liç şeklinde yapılmış olup, çözeltiden nikelin ekstraksiyonu için öncelikle demir giderme işlemi, daha sonra karışık hidroksit çöktürme yöntemi ile demirden arındırılmış çözeltiden nikel ve kobaltın hidroksit formunda çöktürülmesi sağlanarak nikel ve kobalt karışık hidroksitlerinden oluşan ara ürün elde edilmiştir.

3.3.3.1 Demir giderme deneyi

Metallerin asitlerin içerisindeki çözünürlük farklılıkları ve çözünürlüklerinin çözeltinin pH değerine göre değişmesi özelliğinden dolayı, NaOH ilave edilerek pH değerinin 2,5 olması sağlanmıştır. Ancak öncesinde, çözeltide bulunan Fe^{+2} iyonlarının çözünürlüklerinin Ni^{+2} ve Co^{+2} iyonları çözünürlük değerlerine yakın olmasından dolayı oksidasyon işlemi uygulanarak $Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3}$ dönüşümü sağlanmıştır. Bunun için Şekil 3.8'de de gösterildiği üzere pH değeri yaklaşık 1 olan 200 ml metal yüklü liç çözeltisi üzerine 40 ml, % 35'lik, 1,2 g/cm^3 yoğunluklu H_2O_2

ilave edilerek 15 dakika boyunca manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılarak oksidasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra NaOH kullanılarak çözeltinin pH değeri artırılarak demirin çözünürlüğü düşürülmüş ve çökmesi sağlanmıştır. Bunun için, asitle muamele-kavurma-liç prosesi sonrası AAS sonucuna göre çözeltide bulunan 1,06 gr Fe'nin $Fe(OH)_3$ şeklinde çökmesi için gereken NaOH miktarı Eşitlik 3.1'de verilen reaksiyon uyarınca sitokiyometrik olarak hesaplanmış ve 3,33 M NaOH çözeltisi hazırlanmıştır. Çözeltinin pH değeri yaklaşık 2,5 oluncaya kadar damlalık yardımıyla 30 dakikalık süre içerisinde yavaş bir şekilde manyetik karışıtırıcıyla karıştırma yapılarak çözeltiye ilave edilmiştir. 18 ml ilave sonucunda pH değerinin 2,5'e ulaştığı görülmüş ve bu miktarın sitokiyometrik olarak gereken NaOH miktarını da karşıladığı göz önünde bulundurularak çözelti beklemeye alınmıştır.

$$Fe_2(SO_4)_3 + 6NaOH \rightarrow 3Na_2SO_4 + 2Fe(OH)_3 \quad \textbf{(3.1)}$$



Şekil 3.8 Demir giderme işlemi şematik gösterimi.

3.3.3.2 Karışık Hidroksit Çöktürme Deneyi

Demiri giderilmiş çözeltiden nikel ve kobaltın hidroksit olarak çöktürülerek elde edilmesi için Eşitlik 3.2 ve Eşitlik 3.3'te verilen reaksiyonlara göre sitokiyometrik olarak gereken NaOH miktarı 0,15 gr olarak hesaplanmış ve hazırlanan 3,33 M NaOH çözeltisinden, çözelti pH'ı 7,5 değerine ulaşıncaya kadar manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak ilave edilmiş ve 8 ml ilave sonucunda bu değere ulaşıldığı gözlemlenmiş ve bu değerin sitokiyometrik olarak gereken değeri karşıladığı göz önünde bulundurularak çözelti beklemeye alınmıştır.

$$NiSO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + Ni(OH)_2 \quad \textbf{(3.2)}$$

$$CoSO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + Co(OH)_2 \quad \textbf{(3.3)}$$

4. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEME

4.1 Atmosferik Basınç Sülfürik Asit Liçi Deneyleri

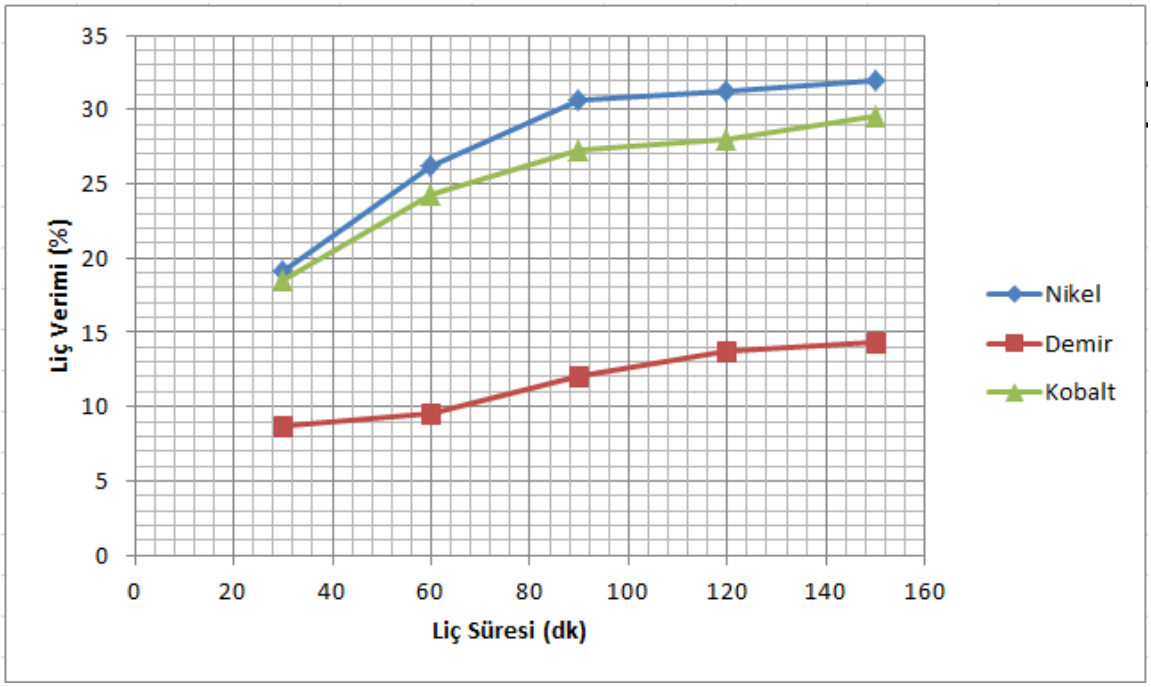
Liç deneylerinde asit konsantrasyonu, liç süresi, liç sıcaklığı, pülpte katı yoğunluğu ve tane boyutu gibi parametreler incelenmiştir. Her deneyden sonra çözeltiye geçen Ni, Fe ve Co miktarı AAS cihazı ile belirlenerek liç verimleri hesaplanmış ve her bir parametrenin optimum değeri belirlenmiştir.

4.1.1 Liç süresinin etkisi

Diğer parametreler sabit tutularak farklı sürelerde yapılan liç işlemleri sonucunda Ni, Co ve Fe'nin liç verimleri sonuçları Çizelge 4.1 ve Şekil 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Liç süresinin etkisi.

Süre (dk)	Ni Liç Verimi (%)	Fe Liç Verimi (%)	Co Liç Verimi (%)
30	19,08	8,65	18,57
60	27,24	9,57	24,27
90	30,68	12,10	27,28
120	31,25	13,71	28,02
150	31,93	14,34	29,50



Şekil 4.1 Liç süresinin etkisi.

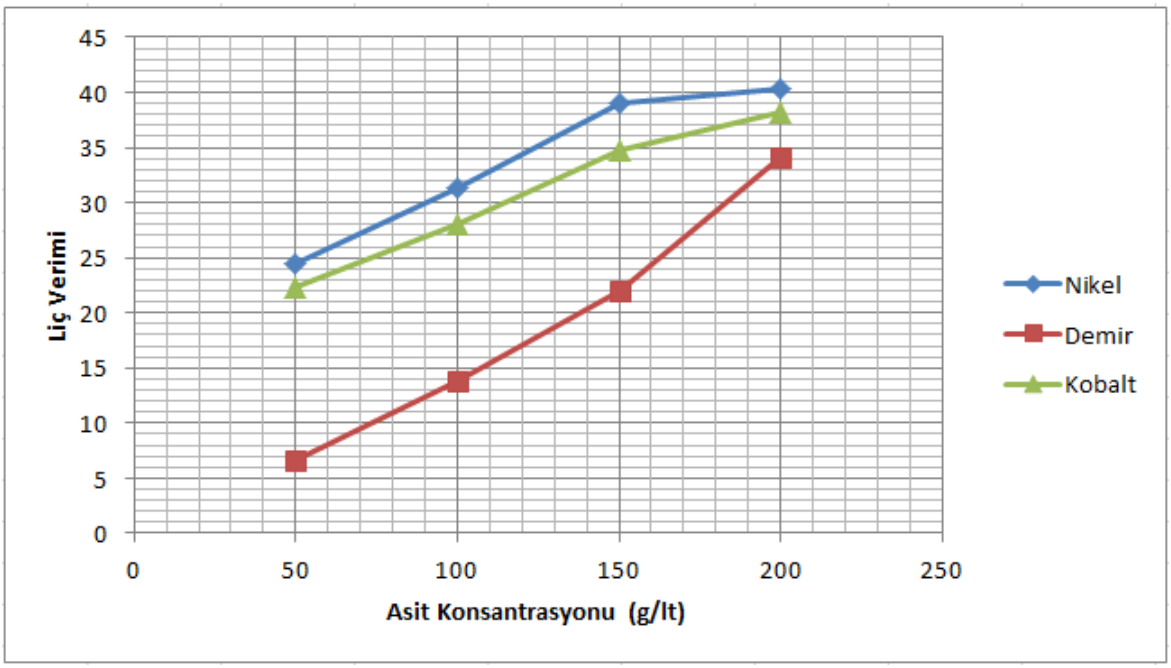
Bu sonuçlardan görüleceği üzere 90 dakikaya kadar artan liç sürelerinde liç verimleri önemli oranda artmış ancak 120 dakikadan sonra kaydadeğer bir artış olmamıştır. Bu yüzden optimum liç süresi 120 dakika olarak belirlenmiştir.

4.1.2 Asit konsantrasyonunun etkisi

Asit konsantrasyonu liç verimine etki eden en önemli parametrelerden bir tanesidir. Bu etkinin incelenmesi için yapılan deneylerde diğer parametreler sabit tutularak farklı asit konsantrasyonları ile yapılan deneyler sonucu elde edilen liç verimlerinin sonuçları Çizelge 4.2 ve Şekil 4.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.2 Asit konsantrasyonunun etkisi.

Asit Kons. (g/lt)	Ni Liç Verimi (%)	Fe Liç Verimi (%)	Co LiçVerimi (%)
50	24,48	6,63	22,31
100	31,28	13,74	28,04
150	39,05	22	34,81
200	40,26	34,13	38,28



Şekil 4.2 Asit konsantrasyonunun etkisi

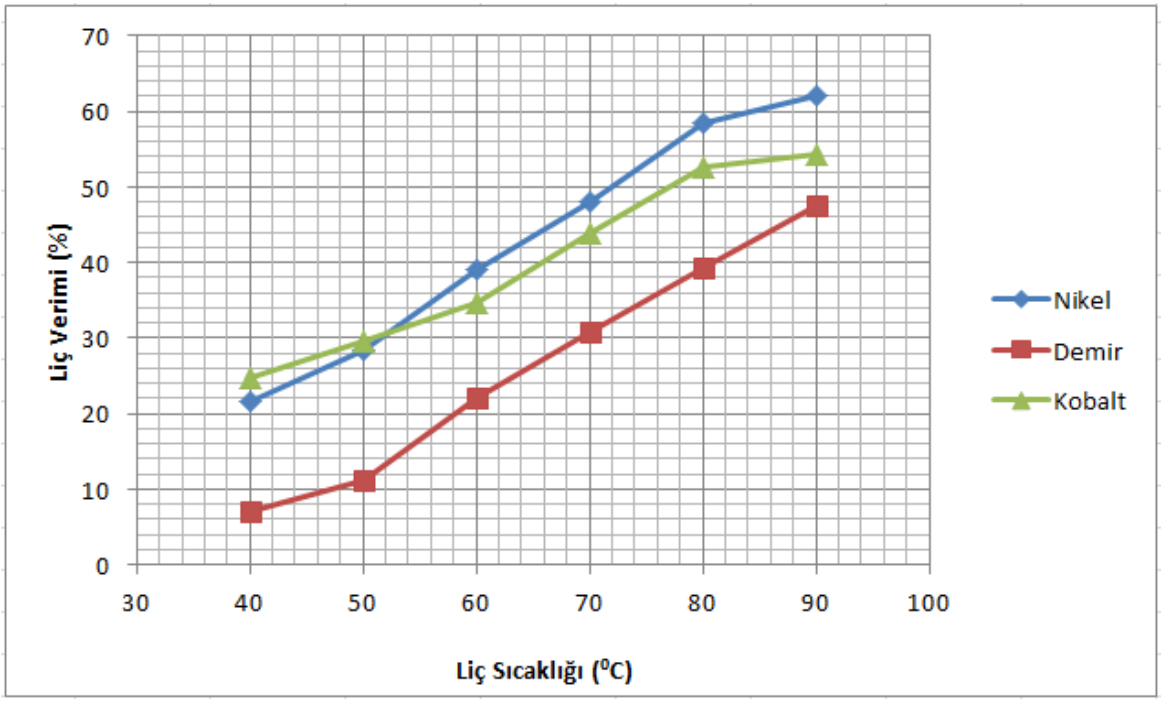
Sonuçlardan görüleceği üzere asit konsantrasyonu arttıkça liç verimleri özellikle 150 g/lt seviyesine kadar önemli bir artış göstermekte ancak daha sonra Ni ve Co için artışlar azalmakta fakat demirin çözeltiye geçme yüzdesi hala artmaya devam etmektedir. Çözeltide demir istenmediği düşünülecek olursa Co liç verimine olumlu etkisi devam etmesine rağmen optimum değer olarak 150 gr/lt asit konsantrasyonu seçilmiştir.

4.1.3 Liç sıcaklığının etkisi

Bilinmektedir ki her metal için sıcaklık çözünürlüğü etkileyen en önemli parametrelerdendir. Bu yüzden nikel liç veriminin sıcaklıkla değişiminin araştırılması için diğer parametreler sabit tutularak farklı sıcaklıklarda liç işlemleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3 ve Şekil 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.3 Liç sıcaklığının etkisi.

Liç Sıcaklığı (^{0}C)	Ni Liç Verimi (%)	Fe Liç Verimi (%)	Co LiçVerimi (%)
40	21,64	6,97	24,76
50	28,47	11,29	29,68
60	39,04	22	34,8
70	48,03	30,81	43,91
80	58,4	39,36	52,62
90	62,15	47,59	54,44



Şekil 4.3 Liç sıcaklığının etkisi.

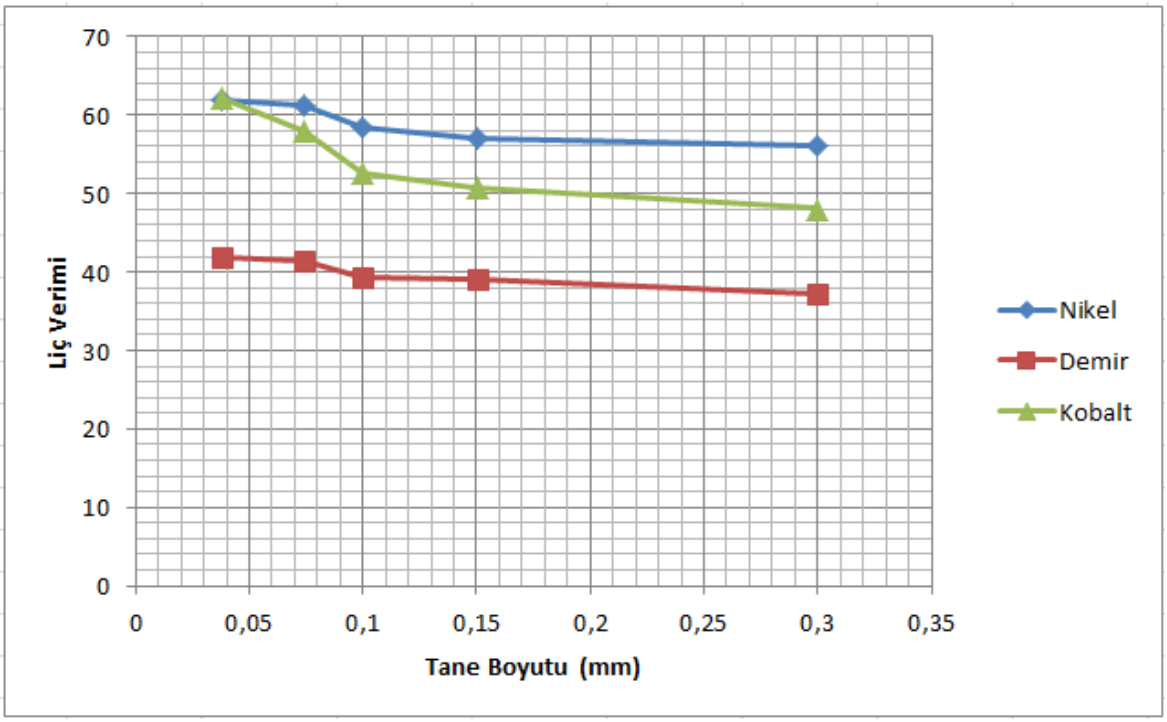
Liç sıcaklığı arttıkça liç verimleri de artmaktadır. 80^{0}C'ye kadar olan sıcaklıklarda bu artış oldukça fazla olmakla beraber 80^{0}C'nin üzerinde Ni ve Co için değişim azalmış ancak demirin çözeltiye geçme miktarı önemli ölçüde artmaya devam etmiştir. Bu yüzden 80^{0}C optimum liç sıcaklığı olarak belirlenmiştir.

4.1.4 Tane boyutunun etkisi

Tane boyutu azaldıkça reaksiyon arayüzeyi arttığı için liç verimlerinin de arttığı bilinmektedir. Tane boyutunun Ni, Co ve Fe'nin liç verimleri üzerindeki etkisinin incelenmesi için diğer parametreler sabit tutularak çeşitli tane boyutlarındaki cevherle deneyler yapılmış ve Çizelge 4.4 ve Şekil 4.4'te sonuçlar verilmiştir.

Çizelge 4.4 Tane boyutunun etkisi.

Tane Boyutu (mm)	Ni Liç Verimi (%)	Fe Liç Verimi (%)	Co LiçVerimi (%)
0,3	56,14	37,25	48,08
0,15	57,08	39,01	50,77
0,1	58,4	39,36	52,62
0,074	61,29	41,41	58,05
0,038	62,01	41,85	62,20



Şekil 4.4 Tane boyutunun etkisi.

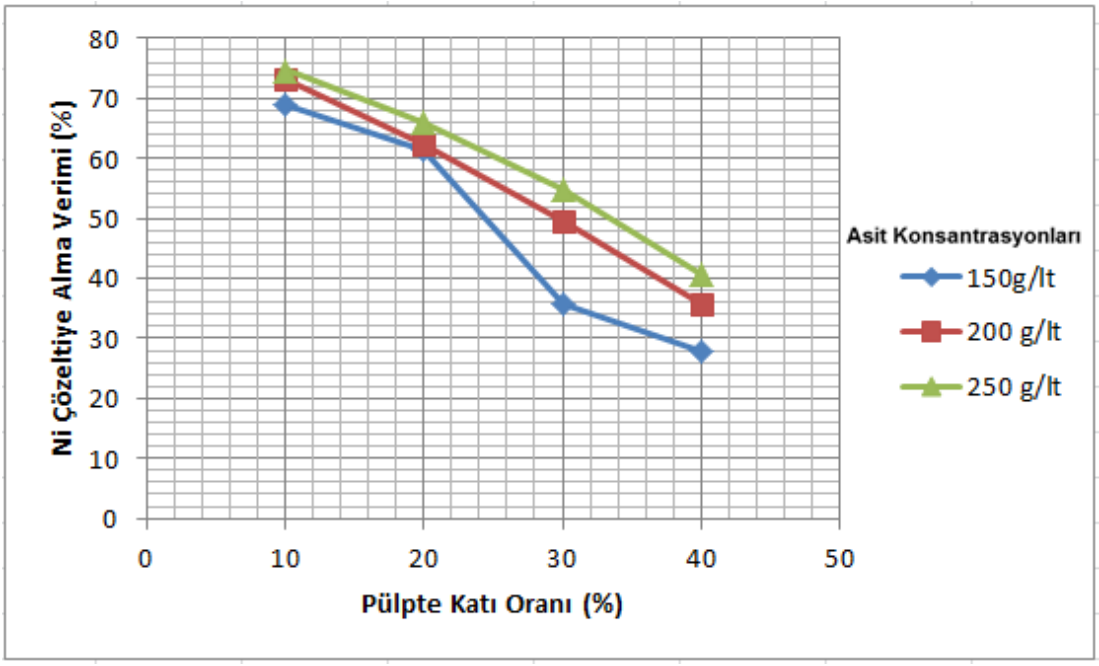
Taneler küçüldükte reaksiyon arayüzeyi arttığı için liç verimleri de artmıştır. Bu artışların her metal için aynı olmadığı görülmektedir. Şekil 4.4'ten de görüleceği üzere tane boyutunun 0,1 mm'nin altına düşmesiyle beraber özellikle Co liç verimlerinde önemli bir artış olmuştur. Bu da demektir ki kobaltın çözünmesi kinetik açıdan daha fazla engelli olup tane boyutu düşürülerek bu engel en aza indirgenebilmektedir. Asıl üretilmek istenen metal Ni olduğu düşünülecek olursa 0,074 mm'nin altındaki tane boyutlarında Ni liç verimlerinin fazla artmadığı görülmektedir ve optimum tane boyutu 0,074 mm olarak belirlenmiştir.

4.1.5 Pülp yoğunluğunun etkisi

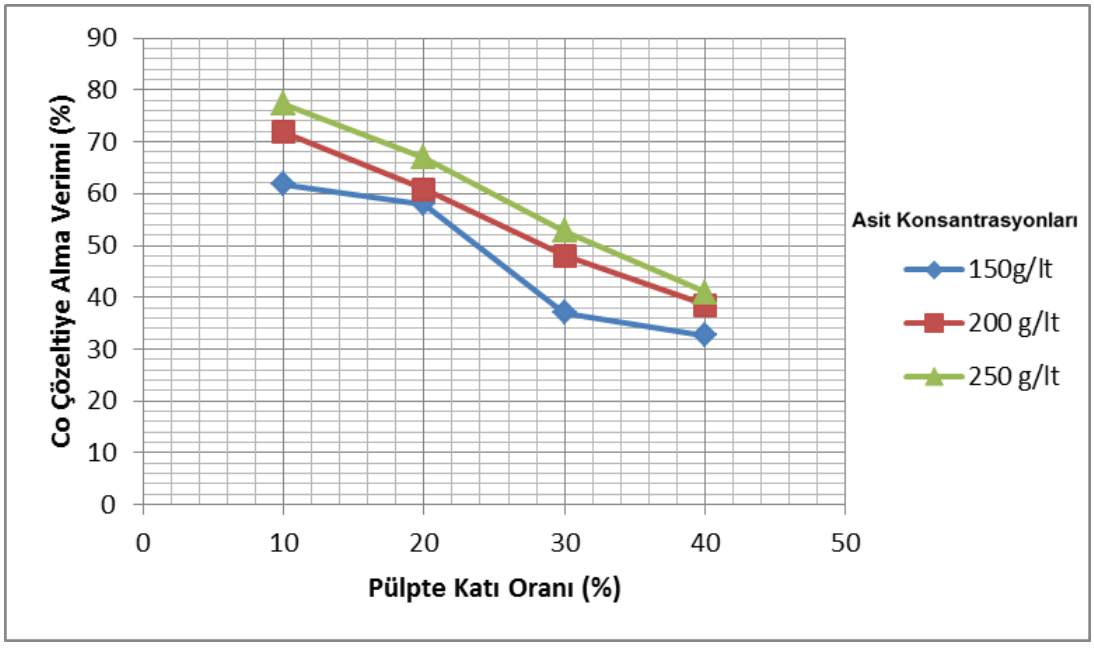
Pülpte katı oranı sabit cevher miktarı için değişen asit miktarları ve değişen su miktarları ile belirlenmiştir. Bu anlamda 10 gr cevher için %10, %20, %30 ve %40 katı yoğunluğu olacak şekilde farklı asit konsantrasyonlarıyla hazırlanan liç çözeltileri kullanılarak yapılan deneyler sonucunda pülpte katı yoğunluğunun etkisinin sonuçları Çizelge 4.5'te verilmiştir. Her bir metal için liç verimleri ve daha önce belirlenmiş optimum asit konsantrasyonu için değişen pülp yoğunluğunun metal kazanımına etkileri Şekil 4.5, Şekil 4.6, Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.5 Pülp yoğunluğunun asit konsantrasyonu ile birlikte liç verimlerine etkisi.

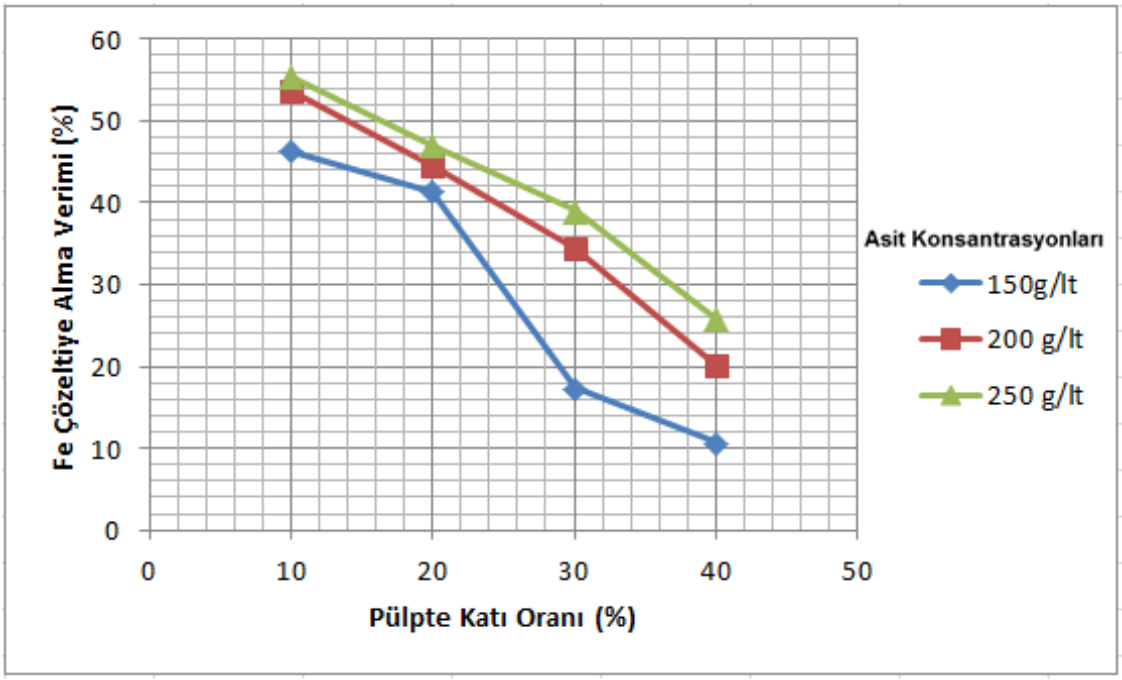
Pülpte Katı Oranı (%)	Asit Kons.	% Ni	% Fe	% Co
	150	68,89	46,2	61,8
10	200	73,35	53,73	71,91
	250	74,74	55,51	77,33
	150	61,27	41,39	58,03
20	200	62,35	44,64	60,77
	250	66,14	47,02	67,02
	150	35,72	17,32	37,05
30	200	49,67	34,55	47,97
	250	54,9	39,03	52,77
	150	27,85	10,67	32,67
40	200	35,71	20,06	38,53
	250	40,73	25,77	40,97



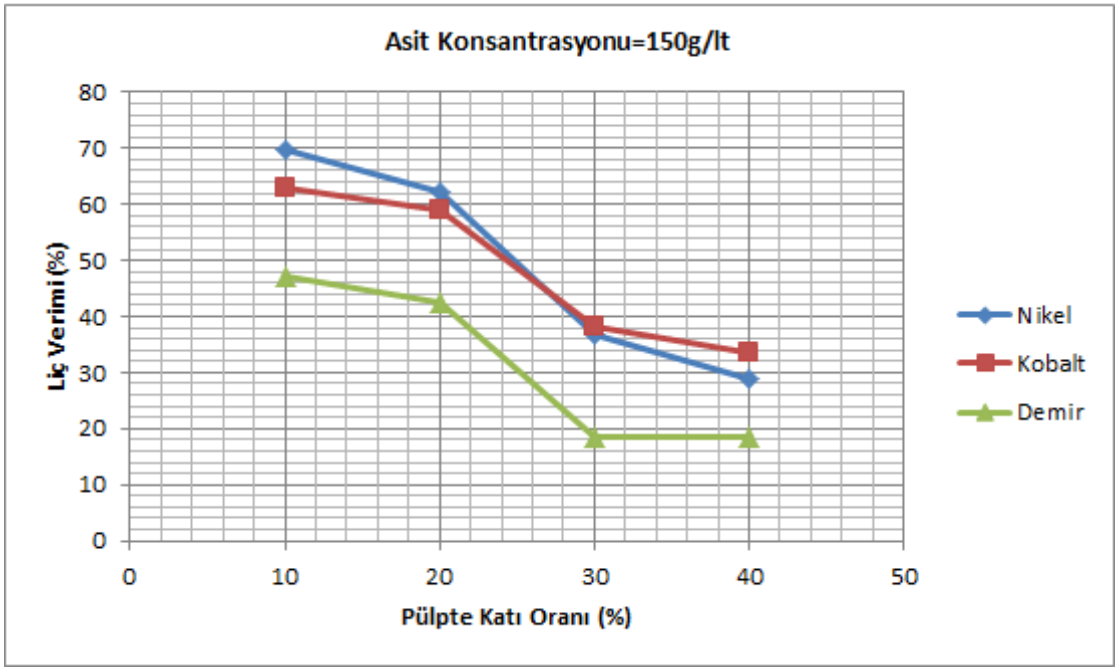
Şekil 4.5 Pülp yoğunluğunun asit konsantrasyonu ile birlikte Ni liç verimine etkisi.



Şekil 4.6 Pülp yoğunluğunun asit konsantrasyonu ile birlikte Co liç verimine etkisi.



Şekil 4.7 Pülp yoğunluğunun asit konsantrasyonu ile birlikte Fe liç verimine etkisi.



Şekil 4.8 Pülp yoğunluğunun Ni, Co ve Fe liç verimlerine etkisi.

Sonuçlara bakıldığında pülpte katı oranının %10'un üzerine geçtiği durumlarda liç verimlerinin oldukça düştüğü görülmektedir. Özellikle Şekil 4.8'e göre optimum asit konsantrasyonu olan 150 g/lt değeri için Ni liç verimi pülpte katı oranı %10'dan %20'ye çıktığında %69,89'dan %63,35'e düşmektedir. Bu düşüş önemli bir düşüş olup optimum katı yoğunluğu olarak %10 seçilmiştir. Diğer şekillere bakıldığında da

görülmektedir ki asit konsantrasyonu artırılsa bile, yani 200 g/lt veya 250 g/lt asit konsantrasyonunda liç yapılsa bile pülpte katı yoğunluğunun artmasıyla oluşan liç verimindeki düşüşün önüne geçilememektedir.

4.2 Sülfürik Asit ile Muamele-Kavurma-Su ile Liç Deneyleri

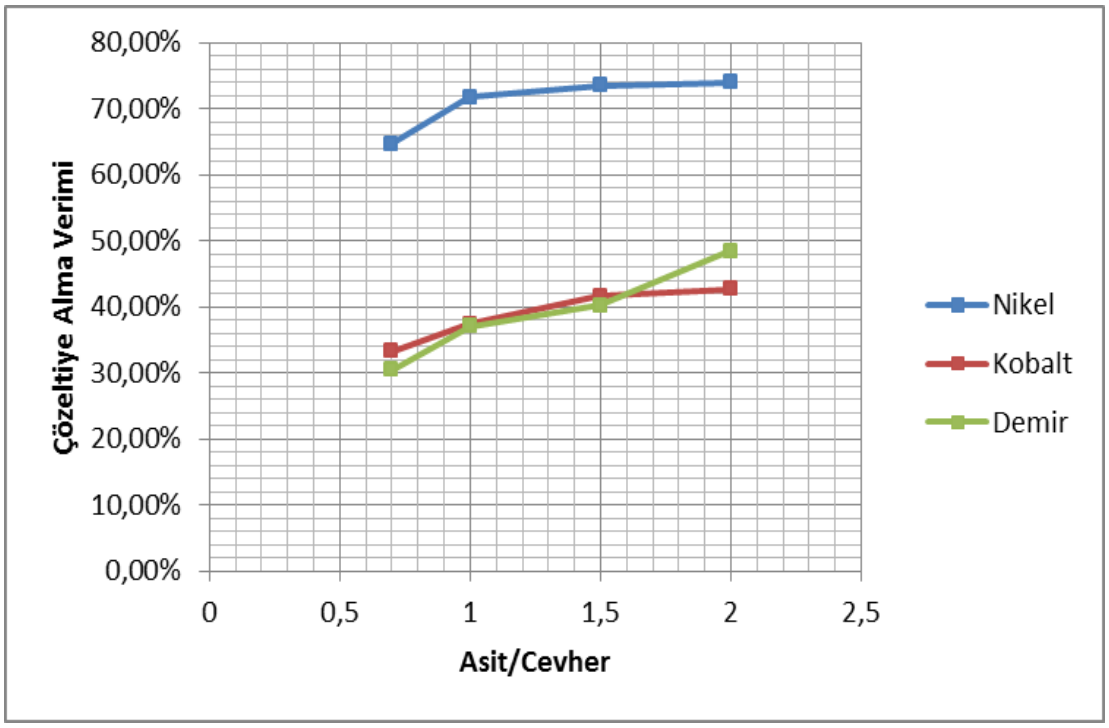
Asitle muamele-kavurma-liç deneylerinde asit konsantrasyonu, kavurma süresi, kavurma sıcaklığı, pülpte katı yoğunluğu ve kavurma sonrası liç süresi gibi parametreler incelenmiştir. Her deneyden sonra çözeltiye geçen Ni, Fe ve Co miktarı AAS cihazı ile belirlenerek liç verimleri hesaplanmış ve her bir parametrenin optimum değeri belirlenmiştir.

4.2.1 Asit miktarının etkisi

Cevherin kantitatif analizinden yola çıkılarak sitokiyometrik olarak gereken H_2SO_4 miktarları hesaplandıktan sonra gr asit/gr cevher oranları sırasıyla 0,7 – 1,0 – 1,5 ve 2,0 olacak şekilde diğer parametreler sabit tutularak yapılan deneyler sonucunda elde edilen veriler Çizelge 4.6 ve Şekil 4.9'da gösterilmiştir.

Çizelge 4.6 Asit miktarının liç verimine etkisi.

Asit Kons. (gr asit/gr cevher)	Ni Liç Verimi (%)	Fe Liç Verimi (%)	Co LiçVerimi (%)
0,7	64,8	30,45	33,33
1	71,77	37,05	37,42
1,5	73,49	40,25	41,65
2	74,03	48,44	42,65



Şekil 4.9 Asit miktarının liç verimine etkisi.

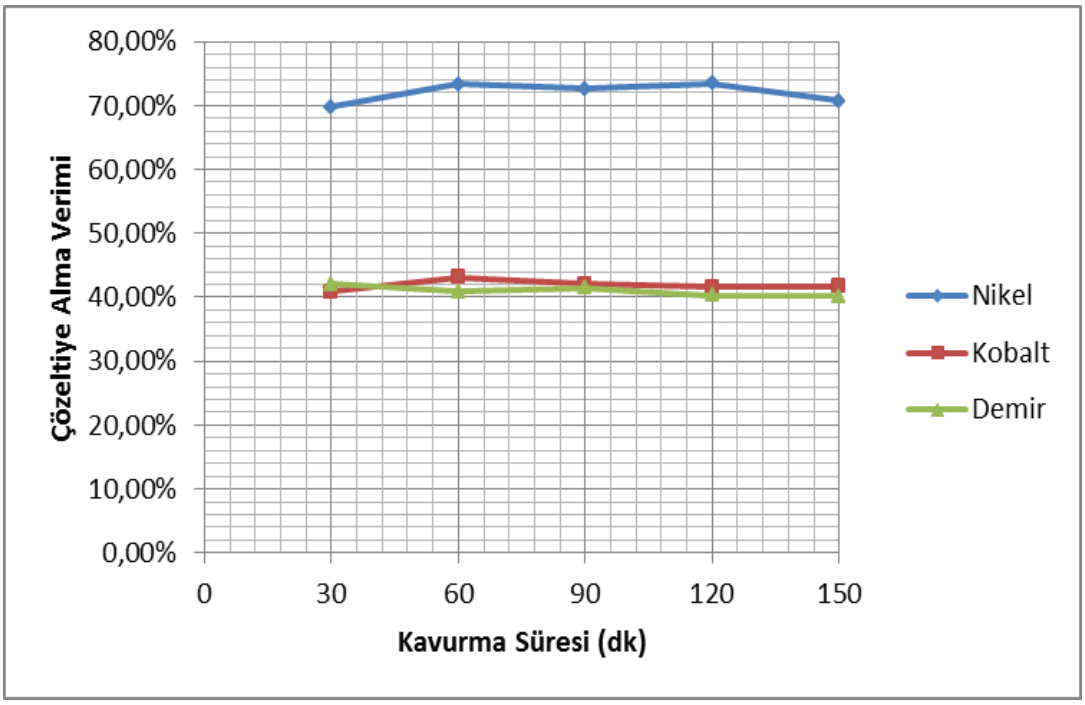
Asit miktarı kavurma ve dolayısıyla liç verimine etki eden en önemli parametre olarak görülmektedir. Teorik olarak cevher ağırlığının %70'i kadar sülfürik asit ile kavurma yapmak yeterli olarak görülse de deney sonuçlarından da görüldüğü gibi %150'si kadar yani 10 gr cevher için 15 gr asit kullanılması nikel ve kobaltın etkili şekilde çözeltiye alınabilmesi için şarttır. Asit/cevher oranı 1,5'in üzerindeki değerlerde nikel ve kobaltın liç verimlerinde önemli bir artış görülmezken demirin liç veriminde etkili bir artış görülmektedir. Bu yüzden optimum asit/cevher oranı 1,5 olarak seçilmiştir. Ayrıca grafikten görüleceği üzere asit miktarının artışı özellikle demirin sülfatlanmasını ve çözeltiye geçmesini, nikel ve kobalta göre daha çok etkilemektedir.

4.2.2 Kavurma süresinin etkisi

Optimum sülfürik asit miktarı belirlendikten sonra kavurma süresinin etkisinin incelenmesi için farklı sürelerde yapılan deneylerin sonuçları Çizelge 4.7 ve Şekil 4.10'da gösterilmiştir.

Çizelge 4.7 Kavurma süresinin liç verimine etkisi.

Kavurma Süresi (dk)	Ni Liç Verimi (%)	Fe Liç Verimi (%)	Co LiçVerimi (%)
30	69,74	42,1	40,91
60	73,33	40,9	43,17
90	72,68	41,46	42,05
120	73,49	40,25	41,65
150	70,74	40,2	41,68



Şekil 4.10 Kavurma süresinin liç verimine etkisi.

Kavurma süresi özellikle kinetik açıdan çözünmesi engellenmiş, cevherde görece az miktarda bulunan ve ince dağılmış olan metallerin, yani lateritik cevherler için nikel ve kobaltın, liç verimlerine az da olsa etki ederken demirin liç verimine etki etmemiştir. Grafikten de görüleceği üzere 60 dakikanın üzerindeki kavurma sürelerinde liç verimlerinde artış olmamış yani 60 dakika kavurma için yeterli

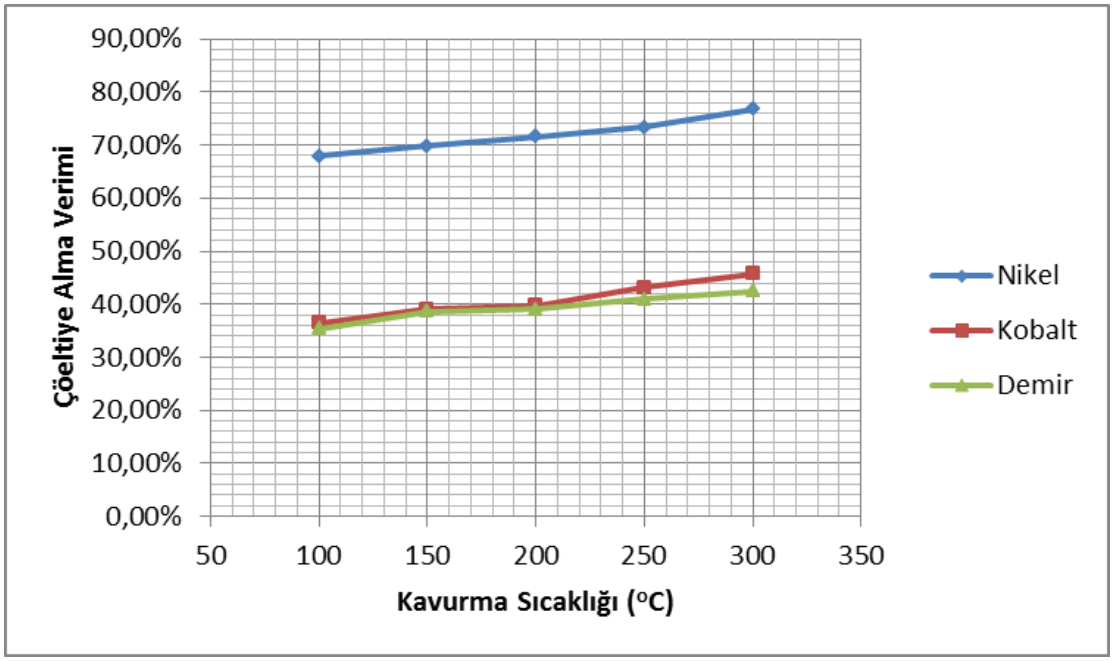
olmuştur. Bu yüzden kavurma süresi olarak 60 dakika optimum değer kabul edilmiştir.

4.2.3 Kavurma sıcaklığının etkisi

Optimum kavurma süresinde ve asit miktarında farklı sıcaklıklarla kavurma sonucunda elde edilen liç verimlerinin yer aldığı sonuçlar Çizelge 4.8 ve Şekil 4.11'de yer almaktadır.

Çizelge 4.8 Kavurma sıcaklığının liç verimine etkisi.

Kavurma Sıcaklığı (^{0}C)	Ni Liç Verimi (%)	Fe Liç Verimi (%)	Co LiçVerimi (%)
100	67,95	35,41	36,43
150	69,76	38,64	39,09
200	71,54	39	39,74
250	73,33	40,9	43,17
300	76,8	42,45	45,75



Şekil 4.11 Kavurma sıcaklığının liç verimine etkisi.

Kavurma sıcaklıkları arttıkça liç verimlerinin arttığı görülmektedir. 723^{0}C demir sülfatların, 811^{0}C ise nikel sülfatların dekompozisyon sıcaklıkları olduğu bilinmektedir. Ancak bu sıcaklıklara ulaşılmasa bile 450^{0}C'den sonra sülfatların

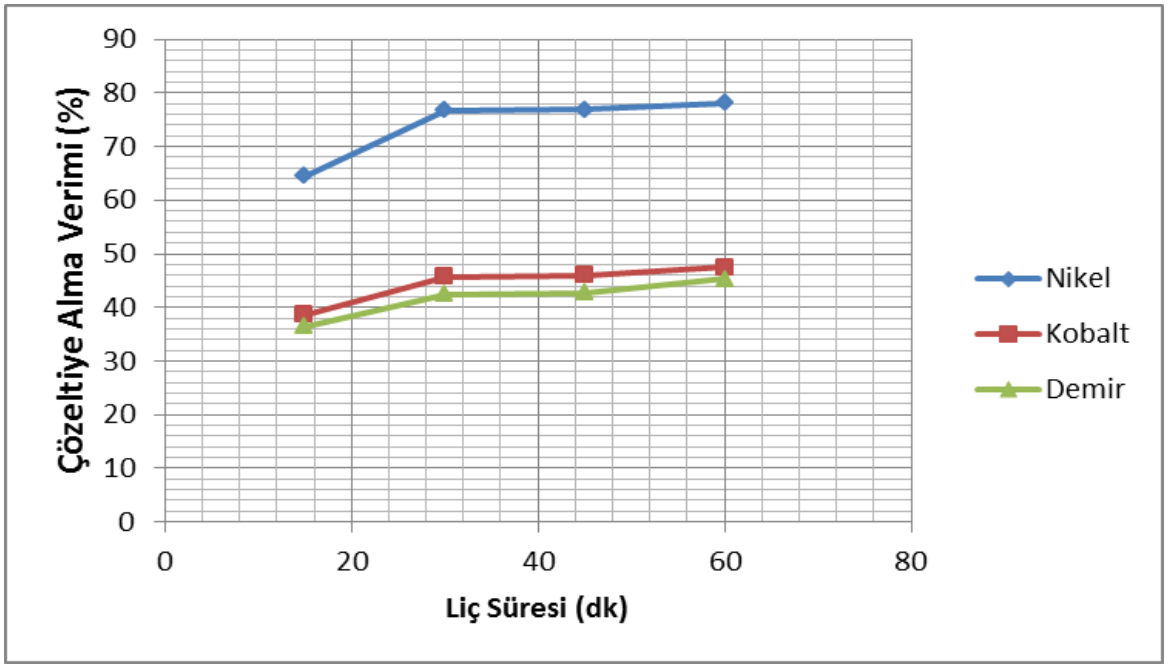
ayrışmaya başladığı ve bu yüzden liç verimlerinin düşmeye başladığı daha önce yapılmış çalışmalarda görülmüştür. Bu yüzden 300^0C'nin üzerine deneylerde çıkılmamış ve optimum değer olarak da 300^0C alınmıştır.

4.2.4 Kavurma sonrası liç süresinin etkisi

Sülfürik asit kullanılarak optimum koşullarda sülfatlayıcı kavurma yapıldıktan sonra su ile liç işleminde liç süresinin etkisinin incelenmesi için farklı sürelerde deneyler yapılmış ve Çizelge 4.9 ve Şekil 4.12'de görülen sonuçlar elde elde edilmiştir.

Çizelge 4.9 Kavurma sonrası liç süresinin liç verimine etkisi.

Liç Süresi (dk)	Ni Liç Verimi (%)	Fe Liç Verimi (%)	Co LiçVerimi (%)
15	64,45	36,4	38,65
30	76,8	42,45	45,75
45	76,85	42,74	46,04
60	78,15	45,32	47,5



Şekil 4.12 Kavurma sonrası liç süresinin liç verimine etkisi.

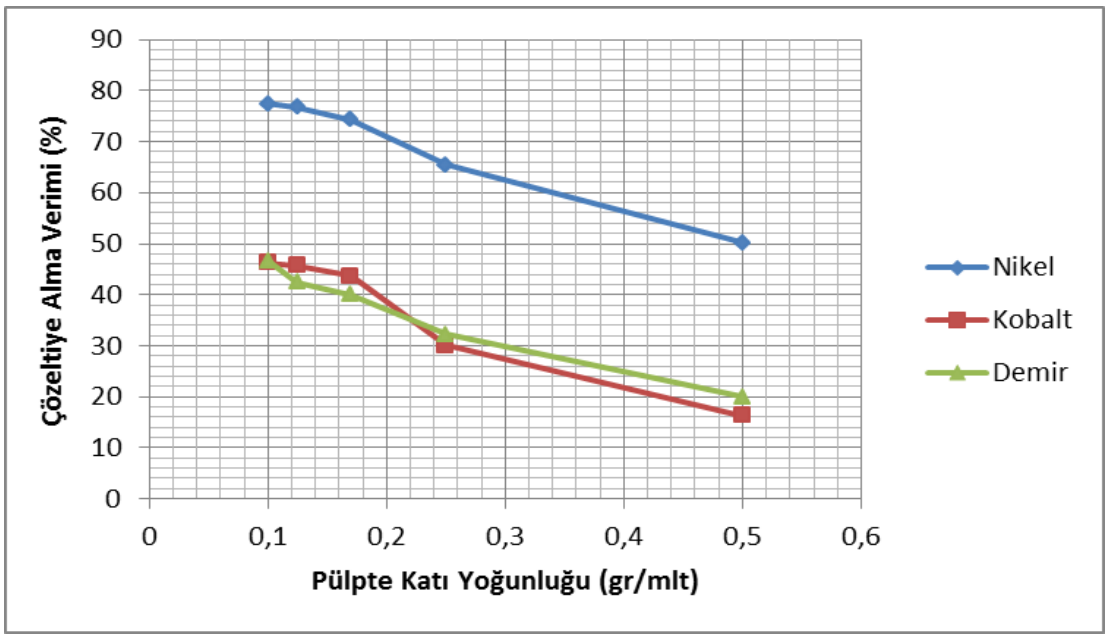
Kavurma sonrasında liç süresinin 30 dakikadan sonra artması metallerin çözeltiye alma verimlerine etki etmemiştir. 30 dakika liç süresi için yeterli olmuştur ve bu yüzden optimum değer olarak alınmıştır.

4.2.5 Pülpte katı yoğunluğunun etkisi

Kavrulduktan sonra tartılan karışık sülfatlardan oluşan ara ürünün ağırlığına göre farklı yoğunlukta pülp yoğunluğu oluşturacak şekilde su ilavesiyle ve diğer parametrelerin sabit tutulmasıyla yapılan liç işlemlerinin sonucunda elde edilen liç verimleri sonuçları Çizelge 4.10 ve Şekil 4.13'te yer almaktadır.

Çizelge 4.10 Pülpte katı yoğunluğunun liç verimine etkisi.

Pülpte Katı Yoğunluğu (gr/mlt su)	Ni Liç Verimi (%)	Fe Liç Verimi (%)	Co Liç Verimi (%)
0,1	77,5	46,65	46,24
0,125	76,8	42,45	45,75
0,17	74,32	40,06	43,64
0,25	65,45	32,26	30,05
0,5	60,26	20,04	16,35



Şekil 4.13 Pülpte katı yoğunluğunun liç verimine etkisi.

Pülpte katı yoğunluğu arttıkça liç verimleri düşmektedir. Özellikle nikel ve kobalt liç verimlerinin pülp yoğunluğuyla daha fazla değiştiği görülmektedir. 0,1 gr/ml pülp yoğunluğunda yani 10 gr cevherin kavrulması sonrasında 250 ml su ile çözündürülmesi ile nikel ve kobalt verimleri maksimum olmasına rağmen 200 ml su ile liç yapıldığında yani pülp yoğunluğu 0,125 gr/ml olduğunda demirin liç

verimindeki düşüş daha fazla olduğu için optimum değer olarak 0,125 gr/ml pülp yoğunluğu alınmıştır.

4.3 Çözeltiden Nikel Ekstraksiyonu Deneyleri

Optimum şartlarda asitle muamele-kavurma-su ile liç prosesi gerçekleştirildikten çözeltiye önce demir giderme işlemi uygulanmış ve bu işlemin verimi AAS analizi yapılarak hesaplanmıştır. Demiri giderilen çözeltiden karışık hidroksit çöktürme yöntemiyle nikel ve kobalt hidroksit olarak çöktürülmüş ve bu işlemin de verimi aynı şekilde hesaplanmıştır.

4.3.1 Demir giderme deneyi sonucu

200 ml metal yüklü çözeltiye 40 ml H_2O_2 ilavesiyle oksidasyon ve sonrasında 18 ml 3,33 M NaOH ilavesiyle demir giderme işlemi sonucunda çözeltide bulunan demirin götit formunda çöktüğü görülmüş ve filtreleme yöntemiyle katı sıvı ayrımı yapıldıktan sonra yapılan AAS sonucu ile demir giderme işlemi öncesinde yapılan AAS sonucu kıyaslandığında çözeltide bulunan demirin %78,64'ünün çöktüğü ve bunun yanında nikelden de %17,18 kadar kayıp olduğu görülmüştür. Bunun temel nedeni nikelin cevherde limonit formunda demir ile birlikte bulunması ve demirin çökerken bir miktar nikeli de bünyesine almasıdır.

4.3.2 Karışık hidroksit çöktürme deneyi sonucu

8 ml 3,33 M NaOH ilavesiyle pH değeri 7,5'e yükseltilen çözeltiden filtreleme yöntemiyle nikel ve kobalt hidroksitler ve daha önce çöktürülemeyen bir miktar demir hidroksit bulunan katı ile içerisinde yalnızca eser miktarlarda Mn, Mg ve bir miktar çöktürülemeyen nikel ve kobalt kalan saydam renkteki sıvının ayrımı yapıldıktan sonra filtre keki 15 ml HCl + 5 ml HNO_3 çözeltisinde (kral suyu) çözülerek iki çözeltinin de AAS analizi yapılmıştır. Elde edilen değerlere göre nikelin % 90,81'i, kobaltın ise %75,22'sinin çöktürüldüğü sonucuna varılmıştır.

5. GENEL SONUÇLAR

Yapılan bu çalışmada Manisa Çaldağ'dan alınan lateritik cevherler kullanılarak, nikel ve kobaltın diğer elementlerden ayrılması için 2 farklı hidrometalurjik prosesle çözeltiye alma işlemi yapılmış ve bu proseslerin tüm parametreleri optimize edilerek ekonomik açıdan olumlu şekilde nikel ve kobalt eldesi sağlanabileceği gösterilmiştir. Bu yöntemler atmosferik basınç sülfürik asit liçi ve asitle muamele-kavurma-liç şeklindedir.

Atmosferik basınç sülfürik asit liçinde; liç süresi ve sıcaklığı, asit konsantrasyonu, tane boyutu ve pülpte katı yoğunluğu gibi parametreler araştırılmış ve optimize edilerek literatürdeki verimlere yakın verimlerde nikel eldesi sağlanmıştır. Buna göre 150 g/lt H_2SO_4 konsantrasyonunda asit kullanılarak, 80^0C liç sıcaklığında, 120 dk boyunca, %10 katı yoğunluğunda ve tane boyutu 0,074 mm'nin altında şartlarında %68,89 Ni ve %61,80 Co liç verimleri elde edilmiştir. Ayrıca çözeltiye cevherdeki demirin %46,2'si de geçmiştir.

Hem cevherdeki demirin çözeltiye geçme oranını düşürmek hem de nikel liç verimlerini yükseltmek amacıyla bir başka yöntem olan asitle muamele-kavurma-liç prosesi denenmiştir. Bu proseste cevherin öncelikle sülfürik asit kullanılarak sülfatlayıcı kavurması yapılmış ve suda çözünemeyen oksitler suda çözünebilen sülfatlara dönüştürülmüştür. Sonrasında saf su kullanılarak liç işlemi yapılmış ve nikel ve kobalt çözeltiye geçirilmiştir. Aslında sülfürik asit liçinde tek kademede gerçekleşen bu olay bu prosesle kavurma ve liç olarak 2 kademeye ayrılarak daha yüksek verimlerde liç sağlanabileceği düşünülmüş ve yapılan deneylerle bunun gerçekleşebileceği görülmüştür.

Asitle muamele-kavurma-liç prosesinde asit miktarı, kavurma süresi ve sıcaklığı, kavurma sonrasında liç süresi ve pülp yoğunluğu gibi parametreler araştırılmış ve optimize edilerek literatürde yer alan verimlere yakın verimlerde nikel eldesi sağlanmıştır. Buna göre cevher ağırlığının 1,5 katı H_2SO_4 ile 300^0C sıcaklıkta 60

dakika boyunca kavurma yapıldıktan sonra pülp yoğunluğu 0,125 gr/lt olacak şekilde su kullanılarak 30 dakika liç yapıldığında %76,80 Ni ve %45,75 Co liç verimleri elde edilmiştir. Bu verimler sülfürik asit ile liç prosesiyle kıyaslandığında nikelin %8 daha fazla çözeltiye alınabildiği görülmüştür. Ayrıca çözeltiye geçen demir yüzdesinin de %42,45 olduğu yani sülfürik asit ile liç prosesine göre %4 daha düşük olduğu görülmüştür. Bu da daha sonra yapılacak olan demir çöktürme işlemi için kullanılacak olan nötralizasyon elemanının ve oksidanın daha az kullanılması ve ekonomiklik sağlaması anlamına gelmektedir.

Bununla birlikte, yapılan bu çalışmanın sonucunda görülmüştür ki tek aşamada sülfürik asit liçi yerine asitle muamele-kavurma-liç prosesi uygulandığında daha kısa sürelerde işlem tamamlanmaktadır. Optimum parametrelerde işlem süreleri kıyaslandığında atmosferik basınç sülfürik asit liçinde liç süresi 120 dakika iken asitle muamele-kavurma-liç prosesinde kavurma süresi ve liç süresinin toplamı 90 dakikadır. Yani bu proses sanayide uygulandığında zamanın en pahalı enerji olduğu düşünülecek olursa ne kadar büyük bir ekonomik kazanç sağlanacağı göz önünde bulundurulmalıdır.

Sülfatlayıcı kavurmanın 2 aşamada yapılarak uygulandığı proses de mevcuttur. Bu proseste ilk aşamada nikel, kobalt ve demir sülfat elde edilip ikinci aşamada 700^0C'nin üzerine çıkılarak demir sülfatların suda çözünmeyen demir oksitlere ayrışması sağlanarak liç öncesinde demir giderilmesi sağlanmaktadır. Ancak bu prosesle demirin sülfatlanırken kullandığı asit, fırın içerisinde dekompozisyon sonucunda SO_3 olarak açığa çıkar ve bacı gazına gider. Bu durumda asit sarfiyatı artar. Ayrıca baca gazındaki SO_2'nin tutulması veya sülfürik asit üretim tesisi kurulması gibi maliyetler oluşur. Bu yüzden bu çalışmamızda sülfatlayıcı kavurmayı tek aşamada yapıp demirin giderilmesi işlemini çöktürme yoluyla yaparak serbest asitin çözelti içerisinde kalması sağlanarak asit tüketiminin azalması sağlanmıştır.

Elde edilen verim değerleri literatürde yer alan değerlerden daha düşüktür. Bunun temel nedeni bu çalışmada asit dönüşümünün çalışılmamış olmasıdır. Yani içerisinden belli oranlarda nikeli ve kobaltı alınmış olan asit, uygulamada rejenere edilerek sistemde tekrar kullanılır. Böylece metal kaybı minimuma indirgenir ve nikel ve kobalt kazanımları yükselir. İleriye yönelik bir çalışma olarak asitle muamele-kavurma-liç işleminden sonra demir giderme, karışık hidroksit çöktürme

prosesleri yapıldıktan sonra asit dönüşümü ve sülfürik asit üretimi de çalışılırsa bu verimlerin çok daha fazla yükseleceği aşikârdır.

Özetle ülkemizde, özellikle Manisa-Çaldağ bölgesinde bulunan lateritik nikel cevherlerinin değerlendirilmesi için bu ve bunun gibi çalışmalar sonucunda etkili bir nikel üretimi gerçekleştirilebilmesi mümkündür. Gerek ülkemiz kaynaklarının değerlendirilmesi gerekse nikel gibi önemli bir metal ihtiyacının karşılanabilmesi için bu yapılan çalışmamız ışığında yeni çalışmalar da yapılmalı ve sanayide uygulanabilirliği de araştırılarak projeler hayata geçirilmelidir.

KAYNAKLAR

[1] **Rosenberg**, **S. J.** (1968), Nickel and Its Alloys, U.S. National Bureau of Standards Monograph 106, Institute for Materials Research, Washington, D. C., sf. 1-9.

[2] **TMMOB.** (2012), Maden Mühendisleri Odası Nikel Raporu

[3] **Cempel**, **M. , Nickel, G.** (2006), Nickel: A Review of Its Sources and Environmental Toxicology, Polish J. of Environ. Stud., Vol. 15, No. 3, sf. 375-382.

[4] **Mason, B.** (1952), Principles of Geochemistry, John Wiley and Sons Ltd., New York, Chapman and Hall Ltd., London.

[5] **Lee, H. Y. , Kim, S. G.** and **Oh, J. K.** (2005), Electrochemical Leaching of Nickel from Low-Grade Laterites, Hydrometallurgy, Vol. 77, sf. 263–268.

[6] **Molloy, B.** (2001), Trends of Nickel in Coins - Past, Present and Future International Nickel Study Group - Environmental and Economics Committee Meeting, held in Stockholm, Sweden.

[7] **Mudd, G. M.** (2010), Global trends and environmental issues in nickel mining: Sulfides versus laterites, Ore Geology Reviews 38, sf. 9–26.

[8] **Url-1** <http://www.nickelinstitute.org>, alındığı tarih 13.02.2014.

[9] **Url-2** <http://www.roskill.com/reports/steel-alloys/nickel>, alındığı tarih 13.02.2014

[10] **Url-3** <http://www.roskill.com/reports/steel-alloys/nickel>, alındığı tarih 14.02.2014

[11] **Url-4** <http://www.kitco.com/ind/Mills/20121119.html>, alındığı tarih 14.02.2014

[12] **Url-5** < http://charts.kitco.com/KitcoCharts/index.jsp>, alındığı tarih 15.02.2014

[13] **Boldt, J.R.** (1967), The winnig of nickel its geology, mining, and extractive metallurgy. The Hunter Rose Company, Canada.

[14] **Url-6** <http://www.gmeresources.com.au/nickel-market-outlook.php>, alındığı tarih 16.02.2014

[15] **Url-7** <http://www.malags.com/mala-gpr-user-success-stories/nickel-laterite exploration>, alındığı tarih 16.02.2014

[16] **Kuck, P. H**. (2012) http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/ nickel/mcs-2012-nicke.pdf

[17] **Alcock, R. A.** (1988), The Character and Occurrence of Primary Resources Available to the Nickel Industry, in G. P. Tyroler and C. A. Landolt (Eds.), *Extractive Metallurgy of Nickel and Cobalt*, The Metallurgical Society, Warrendale, sf. 67-90.

[18] **Ellias, M.** (2001), Global Lateritic Nickel Resources, Presentation at the New Caledonian Nickel Conference, Le Meridien Hotel, Noumea.

[19] **T. C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı**. (2001), Sekizinci Kalkınma Planı (2001–2005), Madencilik Özel İhtisas Komisyonu, Metal Madenler Alt Komisyonu, Diğer Metal Madenler Çalışma Grubu Raporu.

[20] **Ağaçayak, T.** (2008), Karaçam (Eskişehir) Lateritik Nikel Cevherinin Fiziksel ve Kimyasal Yöntemlerle Zenginleştirilmesi, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, Konya.

[21] **Roorda, H. J**. , **Hermans, J. M. A.** (1981), Energy constraints in the extraction of nickel from oxide ores sf. 82-88.

[22] **Matthew, D. L.** (2003), The Solvent Extraction Behaviour of Chromium with Bis (2,4,4-trimethylpentyl) Phosphinic Acid (Cyanex [R] 272), Ph.D. Thesis, Curtin University of Technology, Western Australian School of Mines.

[23] **Bhaskara Sarma, P.V.R. , Nathsama, K.C.** (1996), Extraction of nickel from ammoniacal solutions using LIX 87QN. Hydrometallurgy. 42 sf. 83-91.

[25] **Fittock, J.** (1997), QNI Limited cobalt refinery: Process development, installation and operation. Nickel-Cobalt '97. Cooper, W. C. and Mihaylov, I. (Editors). Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Montreal. 1. sf. 329-338.

[24] **Reid, J. G.** (1996), Laterite ores - nickel and cobalt resources for the future. Nickel '96 Mineral to Market. Grimsey, E.J. and Neuss, I. (Editors). The Australasian Institute of Mining and Metallurgy. Melbourne sf. 11-16.

[26] **Georgiou, D.** , **Papangelakis, V. G.** (1988), Sulphuric Acid Pressure Leaching of a Limonitic Laterite: Chemistry and Kinetics, Hydrometallurgy, Vol. 49, sf. 23-46.

[27] **Dalvi, A. D. , Bacon, W. G. , Osborne, R. C.** (2004), The Past and the Future of Nickel Laterites", PDAC 2004 International Convention, Trade Show and Investors Exchange.

[28] **Agatzini-Leonardou, S. , Tsakiridis, P. E. , Oustadakis, P. , Karidakis, T. and Katsiapi, A.** (2009), Hydrometallurgical Process for the Separation and Recovery of Nickel from Sulphate Heap Leach Liquor of Nickeliferous Laterite Ores, Minerals Engineering, Vol. 22, sf. 1181-1192.

[29] **Curlook, W.** (2002), Direct Atmospheric Leaching of Highly Serpentinized Saprolitic Nickel Laterite Ores with Sulphuric Acid, US Patent 2002/ 6379637.

[30] **Oxley, A. , Şirvancı N. and Purkiss, S.** (2006), Çaldağ Nickel Laterite Atmospheric Heap Leach Kinetics, XXIII Int. Min. Proc. Congress, İstanbul, Turkey, sf. 1511-1514.

[31] **Purkiss, S. A. R.** (2004), Heap Leaching Base Metals from Oxide Ores, World Patent 2004/031422 A1.

[32] **Soldenhoff, K., Hayward, N. and Wilkins, D.** (1998), Direct solvent extraction of cobalt and nickel from laterite-acid pressure leach liquors. EPD Congress 1998.

[33] **Kopejtka, P**. (2000), Bulong Plant Update, in New Generation Nickel: Laterites in the Eastern Goldfields. The Australasian Institute of Mining and Metallurgy/Curtin University of Technology (WASM). Kalgoorlie. Western Australia.

[34] **Zainol, Z.** (2005), The Development of a Resin-in-Pulp Process for the Recovery of Nickel and Cobalt from Laterite Leach Slurries, Ph.D. Thesis, Murdoch University.

[35] **Molina, N.** (2009), "Nickel and Cobalt Sulphide Precipitation a Proven Method of Selective Metal Precipitation in Laterite Process Flowsheets", in J. J. Budac, R. Fraser, I. Mihaylov, V.G. Papangelakis, D. J. Robinson (Eds.), Hydrometallurgy of Nickel and Cobalt 2009, Proceedings of the 39. Annual Hydrometallurgy Meeting, CIM, Ontario, Canada, sf. 271-281.

[36] **Willis, B.** (2008), "Trends in PAL Down Stream Recovery Options", Proceedings of Alta 2008 Nickel/Cobalt Conference, ALTA Metallurgical Services, Melbourne, Australia.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Ozan Çoban

Doğum Yeri ve Tarihi: Artova, 25.05.1989

Adres: Kavakpınar Mah. Abdi İpekçi Cad. Gül Sok. No:34/2 Pendik/İSTANBUL

E-Posta:cobanozan89@gmail.com

Lisans: Yıldız Teknik Üniversitesi, 2012

Yüksek Lisans: İstanbul Teknik Üniversitesi, 2014