İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YEREL LATERİTİK NİKEL CEVHERLERİNDEN NİKEL PİK DEMİR (NPD) ÜRETİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Halil YILDIRIM

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

OCAK 2012

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YEREL LATERİTİK NİKEL CEVHERLERİNDEN NİKEL PİK DEMİR (NPD) ÜRETİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Halil YILDIRIM
(506091454)

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Onuralp YÜCEL

OCAK 2012

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506091454 numaralı Yüksek Lisans / Doktora Öğrencisi **Halil YILDIRIM** ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **Yerel Lateritik Nikel Cevherlerinden Nikel Pik Demir (NPD) Üretimi** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı :	**Prof. Dr. Onuralp YÜCEL** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
Jüri Üyeleri :	**Doç. Dr. Filiz ÇINAR ŞAHİN** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
	Doç. Dr. Nilgün KUŞKONMAZ Yıldız Teknik Üniversitesi	.....

Teslim Tarihi : **19 Aralık 2011**
Savunma Tarihi : **26 Ocak 2012**

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezimin yönetimini üstlenen ve benden her konuda yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Onuralp Yücel'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışmalarım süresince çok değerli katkılarıyla her zaman yanımda olan Öğ. Gör. Ahmet Turan'a teşekkür ederim.

İTÜ, Prof. Dr. Adnan Tekin Malzeme Uygulama ve Araştırma Merkezi'ndeki hocalarım Doç. Dr. Filiz Çınar Şahin'e, Yrd. Doç. Dr. Bora Derin'e, Yrd. Doç. Dr. Şeref Sönmez'e, Araş. Gör. Dr. Tolga Tavşanoğlu'na, Araş. Gör. Yük. Met. Müh. Murat Alkan'a ve bu çalışmanın kimyasal analizlerini büyük bir titizlik ile yapan Kim. Müh. Z. İnci Kol'a, Yük. Kimyager Hakan Morcalı'ya, Yük. Kimyager Bihter Zeytuncu'ya ve Tekniker Hasan Dinçer'e çok teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca her zaman bana destek olan annem Emine Yıldırım'a, babam Yusuf Yıldırım'a çok teşekkür ederim.

Ocak 2012 Halil YILDIRIM

(Metalurji ve Malzeme Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **v**
İÇİNDEKİLER ..... **vii**
KISALTMALAR……..…….**ix**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xi**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xii**
ÖZET……..……..**xv**
SUMMARY…….……...**xvii**
1. GİRİŞ VE AMAÇ **1**
2. NİKEL VE ÖZELLİKLERİ **3**
2.1 Nikelin Tarihçesi 3
2.2 Nikelin Fiziksel Özellikleri 4
2.3 Nikelin Kimyasal Özellikleri 4
2.4 Nikelin Kullanım Alanları 5
2.5 Nikel Fiyatları 6
3. NİKEL CEVHERLERİ VE DÜNYADAKİ NİKEL ÜRETİMİ **7**
3.1 Dünya'da ve Türkiye'de Nikel Maden Yatakları 9
4. NİKEL ÜRETİM YÖNTEMLERİ **19**
4.1 Sülfürlü Cevherlerden Nikel Üretimi 19
4.1.1 Sülfürlü nikel cevherlerinin pirometalurjisi 19
4.1.2 Sülfürlü nikel cevherlerinin hidrometalurjisi 23
4.1.3 Sülfürlü nikel cevherlerinin rafinasyonu 24
4.2 Lateritik Nikel Cevherlerinden Nikel Üretimi 27
4.2.1 Yüksek basınçlı asit liçi (HPAL) 27
4.2.2 Yığın liçi 29
4.2.3 Caron yöntemi (Amonyak liçi) 30
4.2.4 Ferronikel ve NPD üretimi 31
4.2.5 Lateritik cevherler ilgili son çalışmalar 34
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR **37**
5.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Hammaddeler 38
5.2 Deneysel Çalışmalar ve Karakterizasyonda Kullanılan Cihazlar ve Potalar ……...40
5.3 Deneylerin Yapılışı 40
5.4 Deney Sonuçları..……..…….....41
5.5 Deney Sonuçlarının İrdelenmesi……..…….…..54
6. GENEL SONUÇLAR **59**
KAYNAKLAR **61**
EKLER……..……**63**
ÖZGEÇMİŞ……..……**69**

KISALTMALAR

AAS : Atomik Absorbsiyon Spektrometresi
AL : Atmosferik Liç
EAF : Elektrik Ark Fırını
EPMA : Elekron Prop Mikro Analizörü
EW : Elektro Kazanım (Elektrowinning)
FeNi : Ferronikel
HL : Yığın Liçi (Heap Leach)
HPAL : Yüksek Basınçlı Asit Liçi (High Pressure Acid Leach)
LME : Londra Metal Borsası (London Metal Exchange)
NPD : Nikel Pik Demir
PGM : Platin Grubu Metaller
SX : Solvent Ektraksiyon
USD : Amerikan Doları
XRF : X- ışınları Floresans Spektrometresi
XRD : X-ışınları Difraktrometresi

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 3.1 : Nikel Mineralleri…….……8
Çizelge 3.2 : Dünya nikel üretimi ve rezervleri……..……..13
Çizelge 3.4 : Dünya paslanmaz çelik üretimi, birincil kaynaklardan nikel üretimi ve nikel fiyatları ve ilgili öngörüler……..……..17
Çizelge 5.1 : Deneylerde kullanılan lateritik nikel cevherlerin analiz sonuçları.....38
Çizelge 5.2 : Kırma ve öğütme sonrası lateritik cevherinin elek analizi ve boyut fraksiyonlarına göre % Ni ve % Cr bileşimleri…….…….....39
Çizelge 5.3 : Kullanılan redüktan içerisindeki sabit karbon, kül ve uçucu madde miktarları……..…….39
Çizelge 5.4 : Farklı miktarlarda redüktan ilavesi ile elde edilen metalik numunelerin kimyasal analiz sonuçları ve % metal kazanım verimleri..……...41
Çizelge 5.5 : Farklı miktarlarda redüktan ilavesi ile elde edile curufların kimyasal analiz sonuçları……..…42
Çizelge 5.5 : Farklı proses sürelerinde redüktif ergitme ile elde edilen metalik numunelerin kimyasal analiz sonuçları ve % metal kazanım verimleri…….43
Çizelge 5.6 : Şekil 5.5 numaralandırılmış noktalara ait EPMA mikrografların nokta analizleri ve olası fazlar…….....44
Çizelge 5.7 : Farklı proses sürelerinde redüktif ergitme ile elde edilen metalik numunelerin kimyasal analiz sonuçları ve % metal kazanım verimleri...45
Çizelge 5.8 : Farklı prosses sürelerinde redüktif ergitme ile elde edilen curufların kimyasal analiz sonuçları……...……46
Çizelge 5.9 : Şekil 5.8'de numaralandırılmış noktalara ait EPMA mikrografların nokta analizleri ve olası yapılar……...……..47
Çizelge 5.10 : Farklı miktarlarda curuflaştırıcı ilavesi ile redüktif ergitme sonucu elde edilen metalik numunelerin kimyasal analiz sonuçları ve % metal kazanım verimleri, % 10 sabit redüktan/cevher oranı.…….…….48
Çizelge 5.11 : Farklı miktarlarda curuflaştırıcı ilavesi ile ergitilen numunelere ait curufların kimyasal analiz sonuçları, % 10 sabit redüktan/cevher oranı…….……...…...49
Çizelge 5.12: Şekil 5.10'da numaralandırılmış noktalara ait EPMA mikrografların nokta analizleri ve olası yapılar…….50
Çizelge 5.13: Farklı miktarlarda curuflaştırıcı ilavesi ile redüktif ergitme sonucu ile elde edilen metalik numunelerin kimyasal analiz sonuçları ve % metal kazanım verimleri, % 30 sabit redüktan/cevher oranı….....51

Çizelge 5.14: Farklı miktarlarda curuflaştırıcı ilavesi ile ergitilen numunelere ait curufların kimyasal analiz sonuçları, %30 sabit redüktan/cevher oranı……...……..…..52
Çizelge 5.15 : Şekil 5.12'de numaralandırılmış noktalara ait EPMA mikrografların nokta analizleri ve olası yapılar…….……..53

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Nikel kullanım alanları……..……..…….....5
Şekil 2.2 : Nikel fiyatlarındaki son on yıllık değişim……..……....6
Şekil 3.1 : Dünya nikel maden yatakları……..……..…..9
Şekil 3.3 : Lateritik cevherlerin ideal oluşumu……...…..11
Şekil 3.4 : Türkiye ve Balkanlar'daki nikel maden yatakları……..…….....11
Şekil 3.5 : a) Dünya nikel rezervleri,% b) Birincil kaynaklardan nikel Üretimi, %.....12
Şekil 3.6 : NPD'nin Dünya nikel üretimi içerisindeki payı…….....15
Şekil 3.7 : NPD'nin paslanmaz çelik üretimimdeki payı……..…...16
Şekil 3.8 : Çin'in paslanmaz çelik üretiminde kullandığı nikel ihtiva eden hammaddeler, %.....16
Şekil 4.1 : Sülfürlü cevhelerden nikel üretiminin şematik gösterim.…….....20
Şekil 4.2 : Demir, nikel ve bakır oksit ve sülfürlerine ait oluşum serbest enerjileri..21
Şekil 4.3 : Pierce -Smith Konvertörü…….…….....23
Şekil 4.4 : Demir ve nikel karbonil oluşum serbest enerjileri…….....26
Şekil 4.5 : Lateritik nikel cevherlerinden nikel üretimi…….…….....27
Şekil 4.6 : Yüksek basınçlı asit liçinin şematik gösterimi…….…….....28
Şekil 4.7 : Manisa-Çaldağ pilot yığın liçi uygulaması a) Yığın b) Liç tankları….....29
Şekil 4.8 : Caron prosesi…….....31
Şekil 4.9 : FeNi ve NPD üretimi şematik gösterimi……...32
Şekil 4.10: Curuftaki FeO içeriğinin curufun ergime sıcaklığına etkis……...33
Şekil 4.11: Lateritik cevherlerin üretim yöntemlerinin ekonomik açıdan karşılaştırılması…….……...34
Şekil 4.12: Rienecke ve Lagendijk tarafından elde edilen curufların ve endüstriyel uygulamaların curufları ile karşılaştırması……...……..35
Şekil 4.13: Bakker ve ark. elde ettiği curuflar…….……..….....36
Şekil 5.1 : Deneysel çalışmalrın akış şeması……....……....37
Şekil 5.2 : Lateritik Cevherin XRD patterni…….…...…...……...39
Şekil 5.3 : Kullanılan cufrulaştırının XRD patterni…….....40
Şekil 5.4 : a) Redükleyici ergitme deneylerinin yapıldığı 11-15 kVA gücünde indüksiyon fırını, b,c) Metal ve curuf döküm……...…41
Şekil 5.5 : Redüktan ilavesinin metal kazanım verimine etkisinin grafiksel gösterimi (1600-1650°C,25dak.)...…….. …….……....43
Şekil 5.6 : Farklı miktarlarda redüktan ilavesi elde edilen metalik düğmelerin EPMA mikrografları, a) P1, b) P4, c) P6……...…….44
Şekil 5.7 : İşlem süresinin metal kazanımına etkisinin grafiksel gösterimi (1600–1650º C, % 30 sabit redüktan/cevher oranı) ...…..…….……46
Şekil 5.8 : Farklı işlem sürelerinde redüktif ergitme işlemine tabi tutulan numunelerden elde edilen metalik fazların EPMA mikrografları a) 15 dak. b) 25dak. c)35dak…...…….…….. 47

Şekil 5.9 : Farklı miktarlarda curuflaştırıcı ilavesinin metal kazanımın verimine etkisinin grafiksel gösterimi, 1550–1600º C, 25 dak., % 10 sabit redüktan/cevher oranı……49
Şekil 5.10 : Farklı miktarlarda curuflaştırıcı ilavesi ile redüktif ergitme sonucu ile elde edilen metalik numunelerin EPMA mikrografları, a) %2 , b) % 6 ,c) % 10 CaO İlaveli, %10 sabit redüktan/cevher oranı……..……...….50
Şekil 5.11 : Farklı miktarlarda curuflaştırıcı ilavesinin metal kazanımın verimine etkisinin grafiksel gösterimi, 1550–1600º C, 25 dak. % 30 redüktan/cevher oranı……...…….52
Şekil 5.12 : Farklı miktarlarda curuflaştırıcı ilavesi ile redüktif ergitme sonucu ile elde edilen metalik numunelerin EPMA mikrografları a) %2 , b) % 6 ,c) % 10 CaO İlaveli, %30 sabit redüktan/cevher oranı……...……..53
Şekil 5.13 : İlk deney setinde en yüksek verim elde ettiğimiz 25 dakika süreyle redüktif ergitmeye tabi tutulan % 30 redüktan/cevher oranına sahip P6 numunesine ait % metal dağılım grafiği……..54
Şekil 5.14 : İkinci deney setinde en yüksek verim elde ettiğimiz 35 dakika süreyle redüktif ergitmeye tabi tutulan % 30 redüktan/cevher oranına sahip P6 numunesine ait % metal dağılım grafiği…….…….55
Şekil 5.15 : Üçüncü deney setinde en yüksek verim elde ettiğimiz 25 dakika süreyle redüktif ergitmeye tabi tutulan % 10 redüktan/cevher oranına sahip % 6 CaO ilaveli P2 numunesine ait % metal dağılım grafiği……..55
Şekil 5.16 : Dördüncü deney setinde en yüksek verim elde ettiğimiz 25 dakika süreyle redüktif ergitmeye tabi tutulan % 30 redüktan/cevher oranına sahip % 10 CaO ilaveli P6 numunesine ait % metal dağılım grafiği…...56
Şekil 5.17: Elde ettiğimiz curufların $MgO\text{-}SiO_2$–FeO üçlü faz diyagramı üzerinde gösterimive endüstriyel FeNi üretim curufları ile karşılaştırılması….....57
Şekil 5.18 : Endüstriyel Ferronikel üreticilerinin çalışma sıcaklıkları……..…….58

YEREL NİKEL CEVHERLERİNDEN NİKEL PİK DEMİR (NPD) ÜRETİMİ

ÖZET

Nikel, manyetik özelliğe sahip periyodik tablonun 8B grubuna ait bir element olup ergime sıcaklığı 1453 °C ve yoğunluğu 8,908 g/cm^3'tür. Nikel yerkabuğunda en fazla bulunan 24. elementtir ve 80 ppm konsantrasyona sahiptir. Korozyona, paslanmaya ve ısıya olan dayanıklılığı nedeniyle nikelin en büyük kullanım alanı paslanmaz çelik üretimi ve yüksek mukavemete sahip alaşım üretimidir. Tüm dünyada üretilen nikelin yaklaşık % 60'tan fazlası paslanmaz çelik üretiminde kullanılmaktadır.

Son dönemlerde FeNi yerine özellikle Nikel Pik Demir'in (NPD) daha çok üretilip kullanılmaya başlanması nedeniyle, bu çalışmada Van yöresi lateritik nikel cevherlerine NPD üretmek amacıyla indüksiyon fırını kullanılarak doğrudan redükleyici ergitme uygulanmıştır.

Ekonomik olarak işlenebilen nikel cevherleri lateritik ve sülfürlü cevherler olarak ikiye ayrılmaktadır. Lateritik nikel cevher rezervleri tüm nikel cevherlerinin ortalama %70'ini oluşturmakta ve gün geçtikçe kullanımı artmaktadır. Lateritik cevherler tropikal ve sub-tropikal bölgelerde limonit [(Fe,Ni)O(OH).nH$_2$O] ve garnierit [(Ni,Mg)$_3$Si$_2$O$_5$(OH)] vb. içeren ultramafik kayaçaların yağmurlar ile yıkanması ile oluşan ikinci bir yoğunlaştırılmış tabakadır. Sülfürlü nikel cevherleri ise magmatik hareketler sonucu oluşmuştur ve çoğunlukla doğada bakır cevherleri ile beraber bulunmaktadırlar. Lateritik cevherlerden pirometalurjik yöntemler, hidrometalurjik yöntemler ve kombine yöntemler (piro-hidrometalurjik) yöntemler ile nikel üretimi mümkündür.

Bu çalışmada Van yöresi lateritik cevherlerinden nikel pik demir (NPD) üretmek amacıyla öğütme yapılmış, cevher ortalama 303 µm tane boyutuna getirilmiştir. Öğütülen cevher ve kullanılacak redüktan etüvde kurutulduktan sonra her bir deney için cevherden 100 g tartılıp farklı stiokiometrilerde redüktan, curuflaştırıcı karıştılıp 1550-1650ºC'de redüktif ergitme işlemi uygulanmıştır. Elde edilen alaşımlar, kullanılan lateritik cevher, redüktan (metalurjik kok), curuflaştırıcı ve curuflar, XRD (X-Işınları difraktometresi), XRF (X-Işınları floresans spektrometresi), AAS (Atomik absorpsiyon spektrometresi), ve EPMA (Elektron Prop Mikro Analizör) analiz teknikleri ile karakterize edilmiştir.

İlk deney setinde 100 g lateritik nikel cevheri ve değişen stokiometrilerde redüktan (metalurjik kok) ilavesi ile metal kazanım verimleri incelenmiştir. En yüksek verim P6 kodlu %30 redüktan/cevher oranına sahip numunede elde edilmiştir. Ni verimi % 77,76, Co verimi % 75,23 ve Cr verimi % 48,88 olarak gerçekleşmiştir. Alaşımdaki Ni, Co ve Cr konsantrasyonları sırasıyla % 3,00, % 0,15 ve % 4,05'tir.

İkinci deney setinde en yüksek verimi elde edilen P6 numunesi farklı prosess sürelerinde redüktif ergitmeye tabi tutularak sürenin metal kazanım verimine etkisi incelenmiştir. Artan reaksiyon süresiyle metal kazanımının arttığı görülmüştür. 35

dakika süre sonucunda % 91,99 Ni, % 93,87 Co, % 69,40 Cr, metal kazanım verimini elde edilmiştir. Alaşımdaki Ni, Co ve Cr konsantrasyonları sırasıyla % 3,13, % 0,17 ve % 5,07'dir.

Üçüncü deney setinde %10 sabit redüktan/cevher oranına sahip P2 nununesi sırasıyla % 2, % 4, % 6, % 8 ve % 10 oranlarında CaO ilavesi yapılarak redüktif ergitmeye tabi tutulmuştur. En yüksek Ni verimi % 6 CaO ilavesi yapılan numunede elde edilmiştir. Ni verimi % 78,18, Co verimi % 66,58 ve Cr verimi % 16,29 olarak gerçekleşmiştir. Alaşımdaki Ni, Co ve Cr konsantrasyonları sırasıyla % 4,47, % 0,20 ve % 1,98'dir.

Dördüncü deney setinde % 30 sabit redüktan/cevher oranına sahip P6 nununesi sırasıyla % 2, % 4, % 6, % 8 ve % oranlarında CaO ilavesi yapılarak redüktif ergitmeye tabi tutulmuştur. En yüksek Ni verimi % 10 CaO ilavesi yapılan numunede elde edilmiştir. Ni verimi % 93,46, Co verimi % 86,45 ve Cr verimi % 27,82 olarak gerçekleşmiştir. Alaşımdaki Ni, Co ve Cr konsantrasyonları sırasıyla % 3,88, % 0,19 ve % 2,48'dir.

CaO ilavesi genel olarak çalışma sıcaklığını düşürmüş Ni, Co verimlerine olumlu etki etmiştir. Cr verimini düşük redüktan/cevher oranlarında artırmış, yüksek redüktan/cevher oranlarında düşürmüştür. CaO Ni ve Co verimine etkisi yüksek redüktan/cevher oranlarında daha etkin olmuştur.

PRODUCTION OF NICKEL PIG IRON FROM DOMESTIC LATERITIC ORE

SUMMARY

Nickel is the one of the most important metal that has many application area application areas in the industry and there are a lot of kinds of nickel products such as refined metal, powder, sponge etc. 62 % of metallic nickel is used in stainless steel, 13 % is consumed as superalloy and non ferrous alloy because of its superior corrosion and high temperature properties.

Nickel ores can be classified in two group as sulphide ores and lateritic ores. Although 70 % of land based nickel ores are laterites, 60 % of primary production is from sulphide ores. The importance of lateritic ores is increasing due to the increase in nickel prices and decrease in reserves of sulphide ores. Nickel laterite typically occur in tropical or sub-tropical regions where weathering of ultramafic rocks containing iron and magnesium for along time . These deposits usually exhibit different layers due to weathering conditions. The first layer is silica rich layer and after limonite layer dominated by goethite a (FeOOH) and hematite (Fe_2O_3). Then a saprolite ($(Ni,Mg)SiO_3.nH_2O$) layer rich in magnesium and basal elements. Lastly there are altered and unaltred bed rocks. Between the saprolite layer limonite layer there is usually magnesium rich transititon layer (10-20% Mg), with iron called serpentine ($Mg_3Si_2O_5(OH)_4$).For an ideal laterite deposit, the limonitic layer is not very suited to upgrading, while some upgrading the magnesium-rich saprolitic layer is also limited for the nickel concentration. This is the main difference between lateritic and sulfidic ores that can be beneficiated from 10 % to % 28

There are some common pyrometallurgical, hydrometallurgical and combined (pyro-hydrometallurgical) methods which are used for the extraction of nickel from lateritic ores.

HPAL (High temperature pressure acid leaching) is generally used to recover metallic nickel and cobalt from laterite nickel ores. It is more suitable for the plants processing ores with low magnesium oxide and aluminum oxide content. Lateritic ores are exposed to hot acidic leaching around ~250 °C to dissolve nickel and cobalt under high pressure. Solvent extraction is commonly used with HPAL processes. Resin-in-pulp methods have also been exposed to selectively separate nickel and cobalt directly from the leach solution, however this method is not being used commercially at present. The main disadvantage for HPAL is the high cost of titanium autoclaves and maintaining cost. Process is complex and difficult to control due to the high pressure and heating of the process.

AL (Atmospheric leaching) is being replaced with HPAL due to low costs and more suitable for the smaller scale plants. AL includes direct leaching of laterite ores in the organic or inorganic acids and obtaining Ni, Co hydroxides in the solution. Solution

can be enriched by using SX and metallic nickel and cobalt are recovered by EW or precipitating. In the heap leaching process, milled ore is fed by dilute acid from the

top, and nickel and cobalt are digested. Collected solution is treated for metal recovery. In the agitation leach, crushed and ground ore is leached in a heated tank. Temperature has a beneficial effect on the metal recovery with decrease of the process duration,

Caron Process was first developed by Caron in the 1920s however this process was firstly used after World War II in Cuba. This process Candbe apllied to high iron limonitic ores and tolerates more Mg than other acid leaching processes. In this process, ore is blended and dried, then reduced in a roaster by using hydrocarbon fuel and air around 700 °C. The product is generally iron-nickel alloy. Hot and reduced ore is cooled in a roaster under reducing atmosphere and quench in ammoniacal ammonium carbonate solution in the tanks. Ni and Co are precipitated as carbonate form from solution. The recovery is lower compared to pyrometallurgical and hydrometallurgical processes. The first step of this process also consumes high energy.

Ferronickel smelting of laterite ores is generally performed by using fossil fuels (coal, oil, natural gas, etc.) as reductant in a rotary kiln. Nickel and cobalt are firstly reduced because iron has greater affinity for oxygen. The product is charged to converter for refining after discarding slag containing unreduced iron oxide, magnesium and silica. The end-product is ferronickel alloy which contains 25% nickel. This unrefined ferronickel is refined using soda ash, calcium containing compounds to remove sulphur content. Air is blown through molten and desulphurized ferronickel to oxidize carbon, phosphorus and other impurity elements. This process is energy intensive but new furnace technologies reduce the energy costs.

Nickel Pig Iron (NPI) production is a new trend which was first developed about 50 years ago but not used commercially until some Chinese pig iron producers changed their production methods into nickel pig iron without new investments. NPI production first began in blast furnaces using low grade laterite ores imported from Indonesia, Philippines and New Guinea. The process is almost same as pig iron production. The difference is that the ore contains more nickel. The blast furnace products contain 2-10 % of nickel. The trend is to use electric arc furnace to reduce operations costs.

In this study, experiments were performed in an induction furnace with graphite crucibles. Lateritic ores were employed as raw material to produce nickel pig iron from East Anatolian Region. The effect of reductant ratio, process time and flux addition was examined.

East Anatolian Region raw lateritic nickel ore samples were crushed and ground by using a jaw crusher, cone crusher, roller crusher and a vibratory cup mill. Average particle size of 303 μm was calculated by using screen analysis for the ground ore. Ore was homogenized at the end of the mill treatment process.

Homogenized ore was characterized by using different analyzing techniques including XRD, XRF and AAS. Also amount of fixed carbon, volatile materials and ash in metallurgical coke were analyzed. Quartz, magnetite, hematite and magnesium chromium oxide phases and slightly nickel iron oxide.

In the first experimental set, effect of reductant amount was carried out. Lateritic ores and coke were dried in dryer at 105 °C for 2 hours. 100 g ore and metallurgical coke (from 5g to 35g) were mixed and charged into an induction furnace which is

commercially designed for F9 and F10 graphite based crucibles. These mixtures were held for 25 minutes in the furnace at temperature range of 1600-1650 °C. It was observed that charged mixtures began to melt around 10^{th} minute (1350-1400 °C) and reached the maximum temperature about 15^{th} minute. Metallic and slag phases were obtained after smelting. Slags were discarded and grinded. Magnetic-metallic and non-magnetic parts of the slags were separated by using magnetic separation process. Magnetic parts were added to the metallic phase to re-melt. The homogenized metal buttons were characterized using XRF, AAS, EPMA techniques. P6 the sample with % 30 reductant/charged ore ratio has the highest Ni recovery efficiency as 77,76 % and also has 75.23 % Co, and 48.88 % Cr recovery. Metal concentrarions in the alloy are 3.00 % for Ni, 0.15 % for Co and 4.05 % for Cr.

In the second experimental set, effect of process duration was carried out. P6 mixture was smelted in different process durations from 15 min. to 35 minutes. The same experimental and characterization procedures as in the first experimental set were employed for the second experimental set with different process times. Ni and Co concentrations in the alloy slightly change with the increase of process duration but their recovery efficiencies change rapidly with increasing in the time. The highest recoveries were achieved for the experiments conducted with the addition of 30% of metallurgical coke with 91,99 % Ni, 93.87 % Co, and 69.40 % Cr at the processes times of 35 minutes. Metal concentrations in the alloy are 3.13 % for Ni, 0.17 % for Co and 5.07 % for Cr.

In the third experimental set, different amount of flux (CaO) were added as 2 %, 4 %, 6 %, 8 %, 10 % flux/charged ore ratio to sample with 10 % constant reductant/charged ore ratio. CaO addition has beneficial effect on metal recovery decreasing slag temperature. The highest recovery in nickel was performed with % 6 flux addition/charged ore by 78.18 % Ni with 66.58 % Co and 16.29 % Cr recovery with 4.47 % Ni with 0.20 % Co and 1.98 Cr concentration at 10 % constant reductant/charged ore ratio.

In the fourth experimental set, different amount of flux (CaO) were added as 2 %, 4 %, 6 %, 8 %, 10 % flux/charged oreratio to sample with %30 constant reductant/charged ore ratio. The highest recovery in nickel was performed with % 30 flux addition/charged ore by 93. 46 % Ni with 86.45 % Co and 27.82 Cr concentration with 3.88 % Ni, 0.19 % Co and 2.48 % Cr concentration at 30 % constant reductant/charged ore.

CaO addition has benefical effects on Ni an Co recoveries and decreases melting temprature of slag. Cr recovreies also slightly increases at low reductant/charged ore ratio however decraseses rapidly at high reductan/charged ore ratio. CaO has more beneficial effects at high reductan/charged ore ratio.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Nikel, manyetik özelliğe sahip periyodik tablonun 8B grubuna ait bir element olup ergime sıcaklığı 1453 °C ve yoğunluğu 8,908 g/cm^3'tür. Nikel yerkabuğunda en fazla bulunan 24. elementtir ve 80 ppm konsantrasyona sahiptir. Doğada bakır, kurşun ve çinkodan daha fazla bulunmasına rağmen, ekonomik olarak işletilebilen maden yatakları az sayıdadır. Dünyada her yıl ortalama 1 milyon 400 bin ton nikel kullanılmaktadır. Korozyona, paslanmaya ve ısıya olan dayanıklılığı nedeniyle nikelin en büyük kullanım alanı paslanmaz çelik üretimi ve yüksek mukavemete sahip alaşım üretimidir. Tüm dünyada üretilen nikelin yaklaşık % 60'tan fazlası paslanmaz çelik üretiminde kullanılmaktadır [1,2,3].

Nikel doğada nabit halde bulunmamaktadır. Ekonomik olarak işlenebilen nikel cevherleri lateritik ve sülfürlü cevherler olarak ikiye ayrılmaktadır. Lateritik nikel cevher rezervleri tüm nikel cevherlerinin ortalama %70'ini oluşturmakta ve gün geçtikçe kullanımı artmaktadır. Lateritik cevherler tropikal ve sub-tropikal bölgelerde limonit [(Fe,Ni)O(OH).nH$_2$O] ve garnierit [(Ni, Mg)$_3$Si$_2$O$_5$(OH)$_8$] vb. içeren ultramafik kayaçların yağmurlar ile yıkanması ile oluşan ikinci bir yoğunlaştırılmış tabakadır. Sülfürlü nikel cevherleri ise magmatik hareketler sonucu oluşmuştur ve çoğunlukla doğada bakır cevherleri ile beraber bulunmaktadırlar. Ayrıca bazı sülfürlü nikel cevherleri platin grubu elementleri (PGM) de ihtiva eder. Birincil nikel üretiminin yarısından fazlası sülfürlü cevherlerden gerçekleştirilmektedir [3,4].

Paslanmaz çelik üretimi için önemli bir girdi olan ferronikel genel olarak lateritik cevherlerden üretilmektedir. Ülkemizdeki Manisa, Çaldağ bölgesindeki lateritik cevherlerin hidrometalurjik olarak üretimine yönelik çalışmalar yapılmış ancak hidrometalurjik prosesin çevresel etkileri nedeniyle çalışmalar sekteye uğramış ya da durdurulmuştur. İTÜ, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği laboratuarlarında Çolakoğlu ve arkadaşları tarafından bu cevherin pirometalurjik olarak üretimine

yönelik çalışmalar yapılmış ve Tanmann fırını kullanarak karbotermik redüksiyon ile ferronikel üretimi gerçekleştirilmiştir [5].

Son dönemlerde FeNi yerine özellikle Nikel Pik Demir'in (NPD) daha çok üretilip kullanılmaya başlanması nedeniyle, bu çalışmada Van yöresi lateritik nikel cevherlerine NPD üretmek amacıyla indüksiyon fırını kullanılarak doğrudan redükleyici ergitme uygulanmıştır.

Bu çalışmada redükleyici madde miktarı, süre, şarj karışımı gibi parametrelerin üretilen alaşım bileşimine ve kazanım verimlerine etkisi araştırılmış ve dünyadaki örnekler ile karşılaştırılmıştır.

2. NİKEL VE ÖZELLİKLERİ

2.1 Nikelin Tarihçesi

Nikelin bazı doğu kaynaklarında Ortadoğu ve Çin'de Bakır Devri'nden itibaren kullanıldığına dair kanıtların olduğu görülmüştür. Nikelin varlığı bu alaşımlarda empürite şeklinde olup % 5 civarındadır. Kuzey Afganistan'da % 20 nikel içeren bakır nikel alaşımı M.Ö. 200–165 yıllarında para yapımında kullanılmış ve bu işlem için yüksek nikel içerikli bakır cevherlerinden faydalanılmıştır. Çin'de bakır, nikel, çinko, gümüş alaşımlarının Ortaçağ'da üretildiği ve bunun daha eski zamanlardan beri yapıldığı bilinmektedir.

Nikel elementinin keşfi 1751'de, İsveçli bir mineralog olan Baron Axel Fredrik Cronstedt, NiAsS cevheri üzerinde yaptığı çalışmalar sonrasında ortaya çıkmış ve alman madencilerin kullandığı sahte bakır anlamına gelen Kupfernickel'den nikel ismi türemiştir. 1800–1805 yılları arasında Richter saf nikeli üretmiştir. Bununla birlikte nikel metalurjide kullanılan önemli bir metal haline gelmiştir [1,2,5].

1800'lü yıllarda Avrupa ve Rusya'da sülfürlü cevherlerden az miktarlarda nikel üretilmiştir. İlk rafine metalik nikel 1838 yılında Almanya'da üretilmiş olsa da, 1876 yılına kadar dünya nikel üretimi 1000 t/y değerini geçememiştir. 1863 yılında, Pierre Garnier Yeni Kaledonya bölgesindeki nikel oksit cevherlerini keşfetmiş ve 1875'ten sonra bu Fransız sömürge adası dünyanın temel nikel üreticisi olmuştur. 1905 yılında bu ünvanı Kanada eline almıştır. Ontorio, Kanada'daki sülfürlü cevherler 1886 yılında tespit edilmiş ve bu nikel maden yatakları 20. yy'ın önemli nikel kaynağı olmuştur. Günümüzde hala Sudbury bölgesi önemli nikel maden yataklarına sahiptir. Birinci Dünya Savaşı sırasında sadece askeri uygulamalarda kullanılan nikelin günümüzde bilinen değişik kompozisyonlarda kullanılan birçok alaşımı mevcuttur [5].

2.2 Nikelin Fiziksel Özellikleri

Nikel periyodik tablonun 8B grubuna ait atom ağırlığı 58,71 gr/mol, yoğunluğu 8.,908 g/cm^3, ergime noktası 1453°C (1728 K) ve kaynama noktası 2913°C (3186 K) olan bir elementtir [1].

Doğada kararlı 5 farklı izotopu vardır. Bunlar Ni^{58}, Ni^{60}, Ni^{61}, Ni^{62}, Ni^{64} izoptoplarıdır ve sırasıyla % 67,7 % 26,2, % 1,25, % 3,66 ve % 1,16 oranlarında doğada bulunurlar [1].

Nikelin kristal yapısı ergime sıcaklığına kadar yüzey merkezli kübik (YMK) olup bazı ince film ve elektrolitik kaplamalarda ve özel durumlarda kararsız hekzagonal ve hacim merkezli kübik (HMK) yapıda empürite varlığına bağlı olarak kaynaklanmaktadır. Nikel ayrıca manyetik özellik taşıyan bir elementtir. 358°C'de bu özeliğini kaybeder ve manyetik dönüşüm için Latent ısısı 0,58 kJ/mol, ergime için 17,16 kJ/mol ve buharlaşma için 374,3 kJ/mol'dür [1].

2.3 Nikelin Kimyasal Özellikleri

Nikelin önemli bir kullanım alanı ise koruyucu kaplamalardır. Kimyasal olarak atmosferik koşullara ve kostik alkaliye olan yüksek korozyon direnci sayesinde özellikle çelik üzerine ve krom kaplamaların altına elektrolitik olarak kaplanır [1].

Atmosfer şartlarında korozyonu çok yavaştır ve 20 yıllık test numunelerinde yalnızca 5 µm/yıl bir ortalama penetrasyon göstermiştir. Doğal kaynak su ve distile suya direnci çok yüksektir. 1 m/s hızla ile metal yüzeyine gelen deniz suyunda penetrasyon 25 µm/yıl olup çok düşük seviyededir [1].

Nikelin asitlere olan direnci genel olarak iyidir % 10'luk sülfürik asit (H_2SO_4) normal sıcaklıklarda hava ile temas olmadan 50 µm/yıl, % 5 'lik kaynar asitte 860 µm/yıl, % 50'lik asitte 86000 µm/yıl ve % 96'lık asitte 58000 µm/yıl bir pentrasyon saptanmıştır. Maximum peneterasyonda bile asit metale çok yavaş etki etmektedir. Hidroklorik (HCl) asitte de benzer özellikler gösterir.

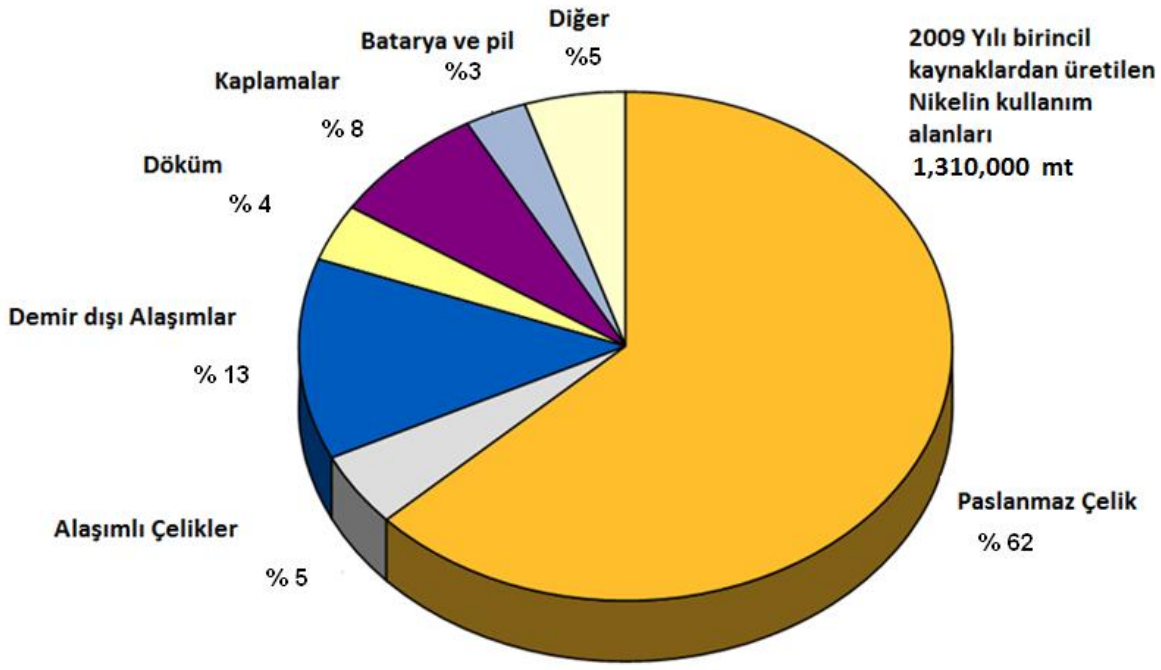
Hidroflorik (HF) asite korozyon direnci iyidir. Ortalama şartlarda saf nikel 500 µm/yıl pentrasyon gösterirken, % 35'lik bir HF 110º C asit çözeltisinde

28000 µm/yıl pentrasyon gösterir. Nikel özellikle nitrik asit (HNO_3) gibi oksitleyici asitlere ile hemen tepkimeye girer. Yüksek konsantrasyonlarda nikel pasifleşebilir. Organik malzemeler tuzlar ve kostik alkalilere direnci yüksektir [1,8].

Nikel oksijen ile oda koşullarında neredeyse hiç tepkime vermez ve yüksek sıcaklıklarda ancak tepkimler görülür. Sülfürlü gazlarla 643 ºC üstü sıcaklıklarda Nikel ile kükürt arasında ötektik oluşur bu ötektik yüksek sıcaklıklarda taneler arası kırılmaya neden olur. Karbon monoksit (CO) 50-150 ºC arasında nikel ile tepkimeye girer ve uçucu karbonil $[Ni(CO)_4]$bileşiğini oluşturur. Azot ile bir tepkime vermez. Bilinen nikel nitrür yoktur. Kuru klora karşı nikel iyi bir direnç sergiler. 500 ºC'ye kadar kararlıdır ve 650 ºC'de 15 mm/yıl penetrasyon değeri vardır [1,8].

2.4 Nikelin Kullanım Alanları

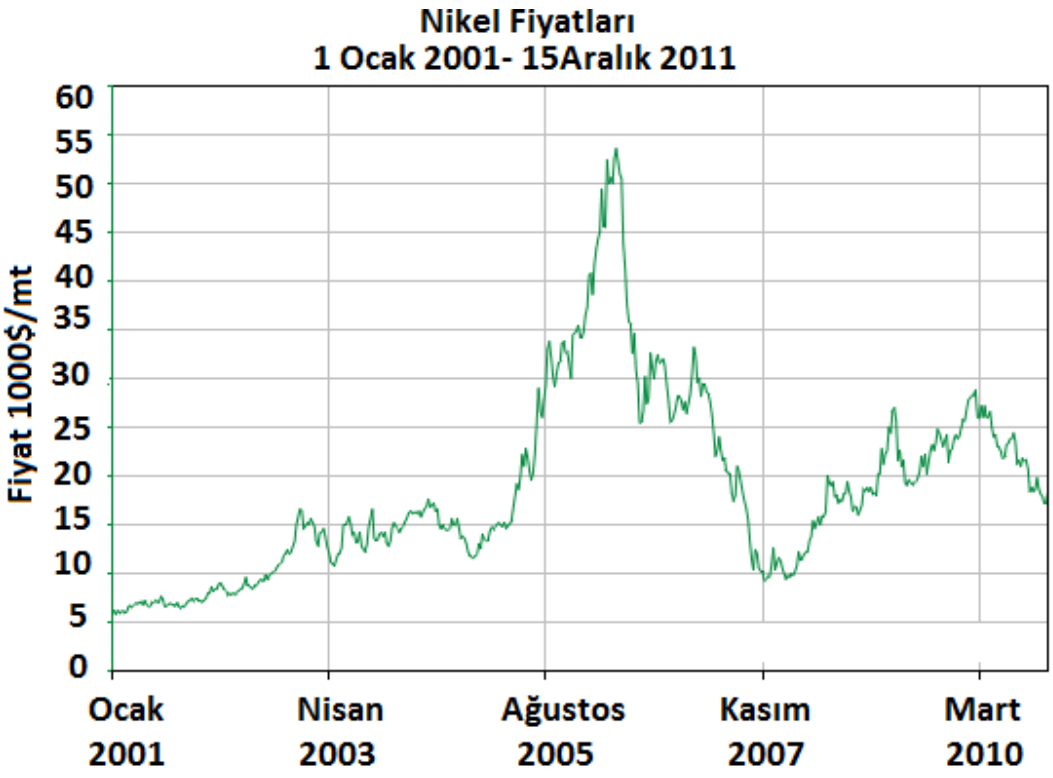
Nikel çok iyi bir alaşım elementidir. Bu yüzden 300 ve 200 serisi paslanmaz çeliklerde, demir dışı alaşımlarda, süper alaşımlarda ve alaşımlı özel çelik üretimimde kullanılır. Ayrıca batarya ve pillerde döküm ürünlerinde elektrolitik kaplamalarda da kullanımı vardır. Elektrik ile çalışan hibrit otomobillerin üretilmeye başlanmasıyla bataryalarda kullanımının artacağı öngörülmektedir. Şekil 2,1'de nikel kullanım alanları gösterilmiştir [6].



Şekil 2.1 : Nikel kullanım alanlar [6].

2.5 Nikel Fiyatları

Nikel fiyatları son yıllara kadar 10.000 USD/ton bandında seyretmiştir. 2001 Ocak ayından itibaren fiyatlar artışa geçmiş Mayıs 2007'de 52.000 USD/ton ile tarihinin en yüksek seviyesine ulaşmıştır. Bu tarihten itibaren inişe geçmiş ve günümüzde 15.000 USD ile 20.000 USD/ton arasında seyretmektedir. Şekil 2.2'de nikelin son on yıllık fiyat değişimi gösterilmiştir [6,7].



Şekil 2.2 : Nikel fiyatlarındaki son on yıllık değişim [7].

3. NİKEL CEVHERLERİ VE DÜNYADAKİ NİKEL ÜRETİMİ

Yer kabuğunda nikel cevherleri çoğunlukla bakır ve magnezyum-demir ile beraber olmak üzere sülfürler, arsenürler ve silikatlar şeklinde bulunur. Önemli nikel mineralleri arasında nikelin (NiAs), kloantit ($NiAs_2$), pendlandit (Fe,Ni)S, millerit (NiS) ve garnierit $(Ni, Mg)_3 Si_2O_5 (OH)_8$ sayılabilir.

Lateritik yataklar için % 1 Ni, sülfürlü yataklar için % 0,2-0,3 Ni tenörüne sahip cevher ekonomik olarak işletilebilir. Co/Ni oranlarının 1/30-1/25 olması durumunda aynı cevherden kobalt üretimi de yapılabilmektedir.

Bilinen nikel mineralleri sülfürlü, arsenürlü, antimonitli ve silikatlı-oksitli mineraller olarak dört ana grupta incelenebilir. Bunların çoğu yaygın olarak bulunmazlar. Ekonomik değere sahip nikel cevherleri sülfürlü (pentlandit, kalkopirit, pirit) ve silikatlı-oksitli (garnierit, limonit) minerallerdir. Bilinen nikel mineralleri Çizelge 2,1'de verilmektedir [5].

Laterit cevherler genel olarak magnezyum ve silikaca zengin garnierit cevherleri ya da demirce zengin limonit cevherleri şeklinde bulunurlar. % 1 ila % 3 arasında değişen nikel içeriğine sahip olan laterit cevherlerden ferronikel üretimi için kullanılmaktadır [2,5].

% 1 veya daha fazla nikel tenörüne sahip nikel yataklarının en az 130 milyon ton nikel içerdiği bilinmektedir. Bunun % 60 kadarı lateritik yataklarda, % 40 kadarı da sülfürlü yataklardadır. Ayrıca okyanus tabanlarında, geniş alanlar kaplayan manganez nodüllerinde yaygın nikel kaynaklarının varlığı bilinmekle beraber miktarı konusunda kesin bir bilgi yoktur [2,5,8].

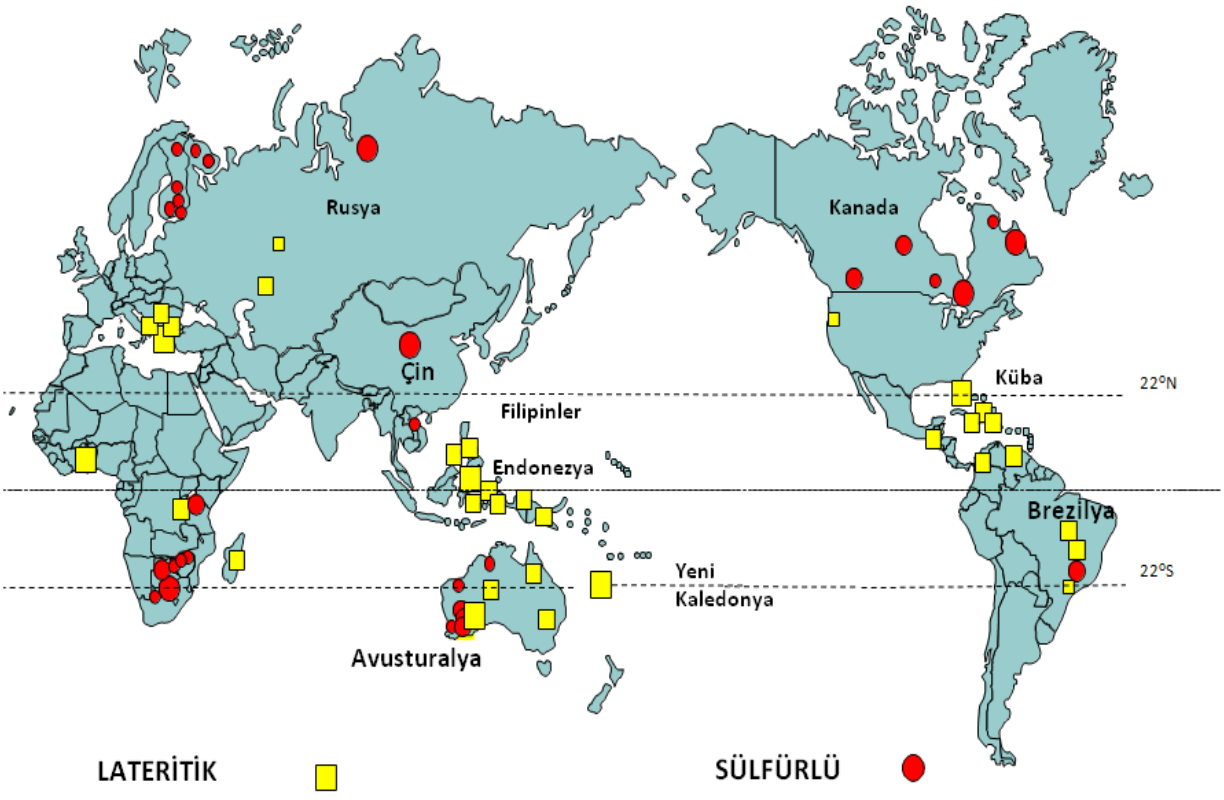
Çizelge 3.1 : Nikel Mineralleri [5].

Mineral	**İdeal Formül**	**Nikel İçeriği %**	**Kristal Yapısı**	**Yoğunluk**
Sülfürlü				
Pentlandit	$(Ni,Fe)_9S_8$	34,22	Izometrik	4,6 – 5,0
Millerit	NiS	64,67	Trigonal	5,3 – 5,5
Heazlevudit	Ni_3S_2	73,30	Trigonal	5,82
Polidimit	Ni_3S_4	57,86	Izometrik	4,00
Siegenit	$(Co,Ni)_3S_4$	28,89	Izometrik	4,5 – 4,8
Violarit	Ni_2FeS_4	38,94	Izometrik	4,00
Arsenürlü				
Nikelin	NiAs	43,92	Hekzogonal	7,8
Rammelsbergite	$NiAS_2$	28,15	Ortorombik	7,1
Gersdorffite	NiAsS	35,42	Izometrik	5,9 – 6,33
Antimonlu				
Breithauptit	NiSb	32,53	Hekzagonal	8,23
Silikatlı-Oksitli				
Garnierit	$(Ni,Mg)_3Si_4O_{10}(OH)_8$	≤ 47		
Limonit	$(Fe,Ni)O(OH).nH_2O$	düşük		

3.1 Dünya'da ve Türkiye'de Nikel Maden Yatakları

Dünya nikel rezervlerinin toplamı (metalik Ni olarak) 76 milyon ton, görünür ve muhtemel rezervlerin toplamı 130 milyon tondur. Rusya, Avustralya, Kanada, Yeni Kaledonya ve Endonezya Dünya nikel rezervlerinin %70'ine sahiptirler [1,2,5].

Şekil 3.1'de Dünyadaki nikel madenyatakları görülmektedir. Laterit cevherler özellikle tropikal ve sub-tropikal bölgelerde yoğunlaşmıştır. Rusya, Güney Afrika ve Kanada'daki sülfürlü cevherler genellikle bakır ve platin grubu metaller (PGM) ile beraber bulunmaktadır [3].



Şekil 3.1 : Dünya nikel maden yatakları [9]

Sülfürlü nikel yatakları magmatik faliyetler sonucu oluşan nikel yataklarıdır ve ultra bazik ve bazik magmatik kayaçların içinde yer almaktadır. Ultra bazik ve bazik magmalar demir ve nispeten bakır, nikel ve platin grubu metaller bakımından zengindir. Magmanın soğuması sırasında bu metaller kükürtle birleşerek damlacıkları meydana getirirler. Magmanın içinde zenginleşen bu damlacıklar ile silikatlı kısım karışmadan ayrılarak dibe çökerler. Böylece nikel, bakır ve platin grubu metalleri ihtiva eden sülfürlü maden yatakları oluşur [2].

Sülfürlü nikel minerallerinin en önemlileri petlandit ($(Ni,Fe)_9S_8$), millerit (NiS), heazlevodit (NiS_3), polidimit (Ni_3S_4), violarit (Ni_2FeS_4)'dir. Kalkopirit ($CuFeS_2$) ve pirotit (Fe_7S_8), manyetit (Fe_3O_4), pirit (FeS_2) ise diğer nikelin yan ürün olarak üretildiği diğer minerallerdir.

Bol yağış alan bölgelerde ultramafiklerin fiziksel ve kimyasal ayrışması sonucu Mg, Si vb. gibi elementler farklı yollar izleyerek ortamdan uzaklaşırken geride Fe, Ni, Co'ca zengin kısımlar kalır. Daha sonra demir hidroksit şeklinde çökelir. Ultramafikler üzerinde demirli oluşumlar başlar ve demirli lateritikler içerisine dağılarak büyük lateritik nikel yataklarını oluştururlar. Ayrıca bu gibi yataklarda % 1-2 den % 25-30'a kadar nikel zenginleşmesi oluşabilmektedir. İklime ve oluşum süresine bağlı olarak 20 ile 150 m arasında lateritik nikel maden oluşumları gözlenmektedir. En önemli mineral oluşumları limonit [$(Fe,Ni)O(OH).nH_2O$] ve garniyerit/saprolit [$(Ni,Mg)SiO_3.nH_2O$)]'tir.

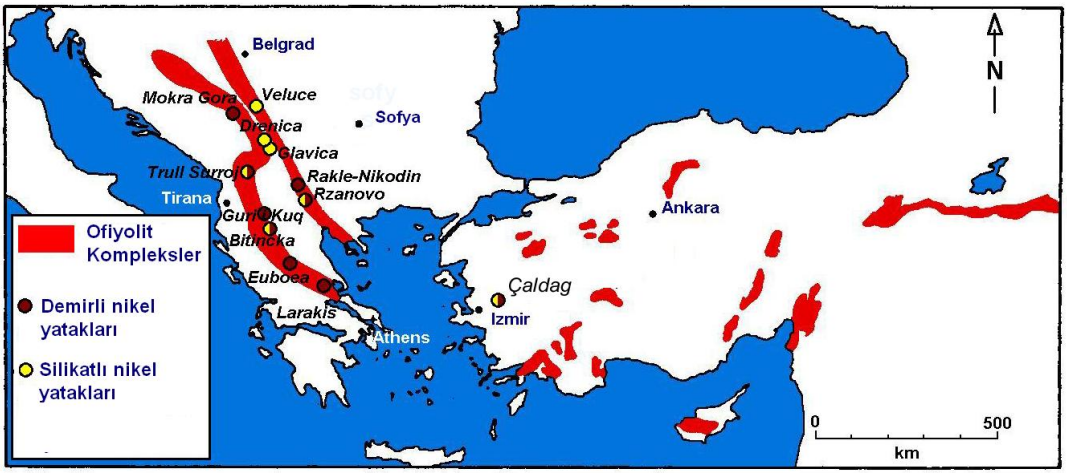
Limonitli zonlar % 1-2 arasında nikel içerirken, saprolitli-garniyeritli zonlar % 1,5-3,5 arasında nikel içermektedirler. Laterit cevherlerin en üst tabakasını silisli zon oluştrur. Bu tabaka limonit zonunun hemen üstünüdeki tabakadır. Kalınlıkları 1–2 m veya 10–15 m'ye kadar geğişmektedir. Limonitli, götitli, hematitli zon, çeşitli magnezyum silikat bileşikleri içerirler. Demir, magnezyum, nikel ve silika içeriklerinin orta düzeyde olduğu bilinmektedir ve kalınlıkları 1–2 m veya 50 m'ye kadar çıkabilmektedir. Garniyerit zonu Limonitli zonun altında yer alırlar. Mineralojik ve kimyasal içerikleri oldukça heterojen olarak dağılmıştır. Magnezyum silikat ve nikel bakımından oldukça zengindir. Nikel içerikli lateritik cevher yatağının ideal oluşumu ve derinliğe bağlı olarak, çeşitlilik göstermekte olan önemli element ve bileşik analizleri Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



	Ortalama analiz değerleri (%)			
	Ni	Co	Fe	MgO
Silisli Kabuk	< 0,8	< 0,1	> 50	< 0,5
Nikel içerikli Limonit,hematit Götit zonu Silişli Kabuk	0,8-1,5	0,1-02	40-50	0,5-5
Geçiş Zonu	1,5-1,8	0,02-01	25-40	5-15
Saprolitli/ Garnieritli Zon Altere Peridotitler	1,8-3	0,02-0,1	10-25	15-35
Altere olmamış peridotitler	0,25	0,01-0,02	0,2-0,1	35-45

Şekil 3.2 : Lateritik cevherlerin ideal oluşumu [12]

Türkiye ve Balkanlar'daki nikel cevherleri genellikle lateritik olup bilinen bazı sülfürlü cevher yataklarıda vardır. Şekil 3.3'de Türkiye ve Balkanlar'daki nikel yatakları görülmektedir [10].

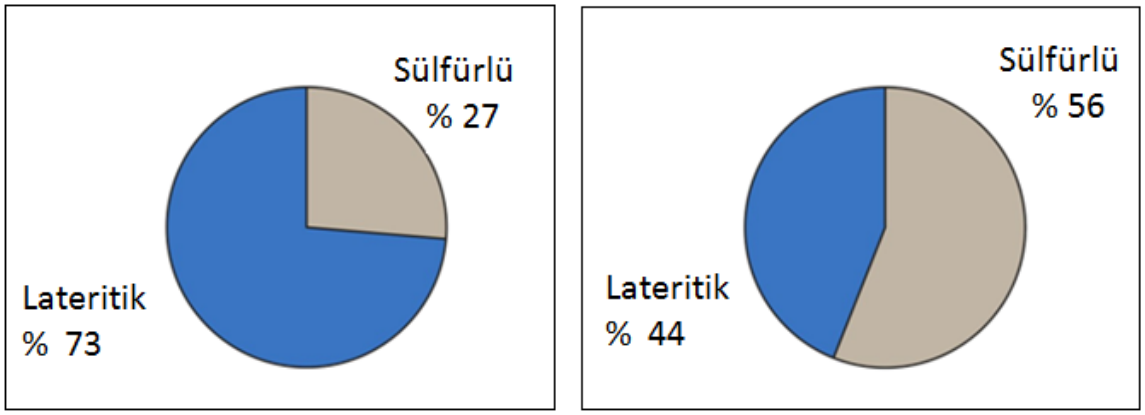


Şekil 3.3 : Türkiye ve Balkanlar'daki nikel maden yatakları [10].

Devlet Planlama Teşkilatı verilerine göre ülkemizde nikel cevherleri toplamı 106 milyon tondur. Manisa-Turgutlu-Çaldağ, Manisa-Gördes lateritik, Eskişehir-Mihalıççık-Yunusemre'de lateritik, Sivas-Divriği-Güneş'te, Bursa-Yapköydere Bitlis-Pancarlı, Bolu-Mudurnu-Akçaalan'da sülfürlü tip nikel cevherleşmeleri saptanmıştır. Ayrıca Van yöresinde lateritik oluşumlar tespit edilmiştir [11].

3.2. Dünya'daki ve Türkiye'deki Nikel Rezervleri ve Birincil Kaynaklardan Üretimi

Dünya'da ortalama yıllık 1.400.000 mt nikel üretimi gerçekleşmektedir. Lateritik cevherler toplam nikel cevherlernin %70'ini teşkil etmesine rağmen üretimin yarısından fazlasını sülfürlü cevherlerden oluşmaktadır. Bunun nedeni lateritik cevherlerin sülfürlü cevherler gibi zenginleştirilememesidir. Şekil 3,4'te Dünya'daki nikel rezervleri ve birincil kaynaklardan üretimi oransal olarak gösterilmiştir [12].



Şekil 3.4: a) Dünya nikel rezervleri,% **b)** Birincil kaynaklardan nikel üretimi % [9].

Sülfürlü nikel cevherleri sıklıkla bakır, kobalt ve kıymetli metaller ile işlenir. Bu tür cevherler genellikle % 0,3 Ni konsantrasyonu sahiptirler. Sülfürlü nikel cevherlerinin ekonomik olarak işletilebilmesi için yer üstü madenciliği yapılıyorsa % (nikel+bakır+kobalt) konsantrasyonunun en az % 1, yer altı madenciği yapılıyorsa % (nikel+bakır+kobalt) konsantrasyonunun enaz % 3 olması gerekir. Lateritik cevherlerde ise bu oran % 1 civarındadır. Birincil kaynaklardan nikel üretim yapan belli başlı ülkeler vardır. Dünya nikel üretimi ve görünür rezervleri Çizelge.3.2'de verilmiştir. [4,13,14].

Çizelge 3.2 : Dünya nikel üretimi ve rezervleri [14]

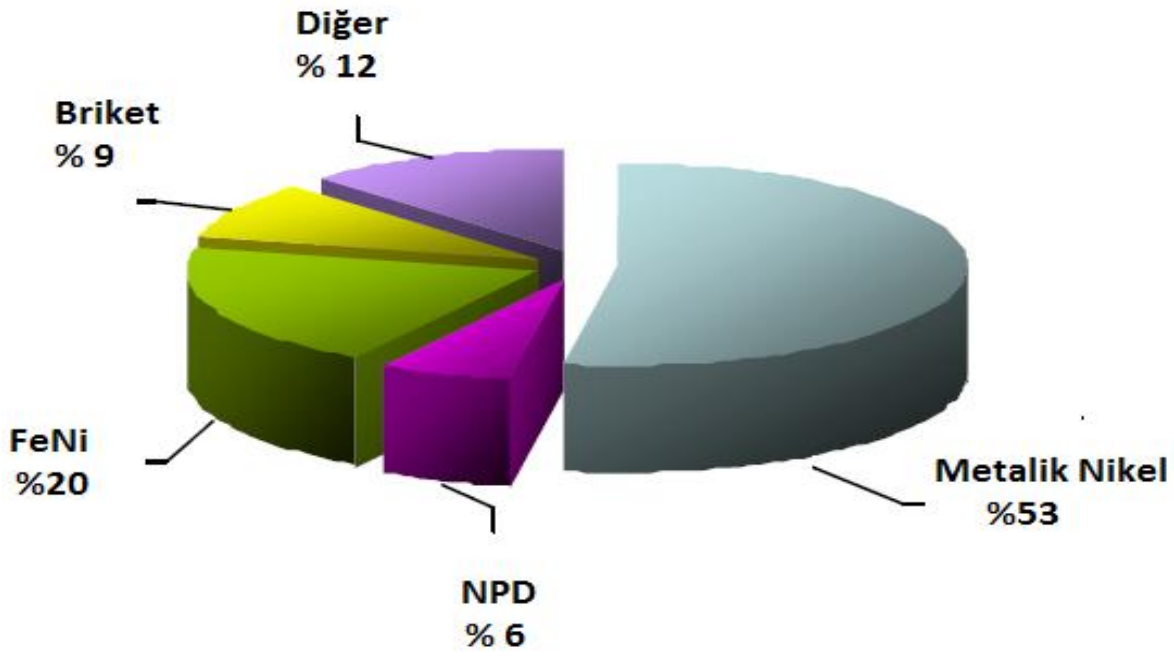
Ülkeler	2009 Üretim mt/yıl	2010 Üretim mt/yıl	Rezervler (Metalik Ni)
ABD	—	—	—
Avustralya	165.000	139.000	24.000.000
Botsvana	28.600	32.400	490.000
Brezilya	54.100	66.200	8.700.000
Kanada	137.000	155.000	3.800.000
Çin	79.400	77.000	3.000.000
Kolombiya	72.000	70.200	1.600.000
Küba	67.300	74.000	5.500.000
Dominik Cumhuriyeti	—	31.000	960.000
Endonezya	203.000	232.000	3.900.000
Madagascar	—	75. 000	1.300.000
Yeni Kaledonya	92.800	138.000	7.100.000
Filipinler	137.000	156.000	1.100.000
Rusya	262.000	265.000	6.000.000
Güney Afrika	34.600	41.8000	3.700.000
Venezuela	13.200	14.300	490.000
Diğer Ülkeler	51.700	77.800	4.500.000
Dünya Toplam	1.400.000	1.550.000	76.000.000

Türkiye'de bilinen nikel cevher rezervi 106 milyon ton civarındadır. Ülkemizi yıllık 1500–2000 ton nikel ihtiyacını ithalat ile karşılamaktadır. Türkiye gerekli yatırımlar yapılırsa kendi nikel ihtiyacını karşılayabilecek potansiyele sahiptir. Meta Madencilik 2005 yılının mayıs ayında ilk üretimine başlamış olup, ilk 4 aylık dönemde 50.000 ton nikel cevheri üretimi gerçekleştirilmiş ve bu cevher Yunanistan ve Makedonya ya ihraç edilmiştir. Çizelge 3.3'te Türkiye'de bilinen nikel maden yatakları ve toplam rezervleri (görünür+ muhtemel) gösterilmiştir [5,8,11].

Çizelge 3.3 : Türkiye'de bilinen nikel maden yatakları ve toplam rezervleri [11].

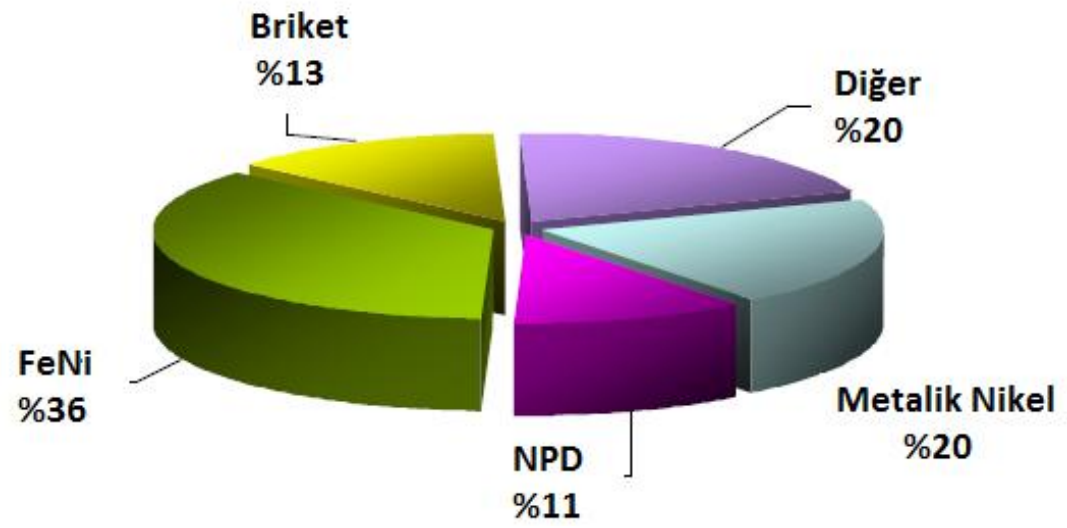
Maden yatağının yeri	Tip	Tenör,%	Toplam Rezerv (Görünür+muhtemel), t
Manisa-Çaldağ	Lateritik	1,14	37.900.000
Manisa-Gördes	Lateritik	>1	68.500.000
Bursa-Yapköy	Sülfürlü	1-4	163.000
Bitlis-Pancarlı	Sülfürlü	1,41	15.500
Van Yöresi	Lateritik	0,3-1,1	-
Toplam			106.578.500

Sülfürlü cevherlerden genellikle metalik olarak katot, briket veya oksit şeklinde üretilmektedir. Lateritik cevherler ise çoğunlukla Ferronikel (FeNi) ve son zamanlarda özellikle 200 ve 300 serisi paslanmaz çeliklerin üretiminde kullanılmaya başlanan nikel pik demir (NPD) olarak üretilmektedir. Lateritik cevherlerden metalik Ni ve Ni bileşikleri yalnızca hidrometalurjik yöntemler ile üretilmektedir. Pirometalurjik yöntemler ile nikel, kobalt ve diğer metallerin ayrımı yapılamamaktadır ve FeNi ya da NPD olarak üretimi mümkündür. NPD'nin toplam dünya nikel üretimi içerisindeki üretim payı Şekil 3.5'te gösterilmiştir.



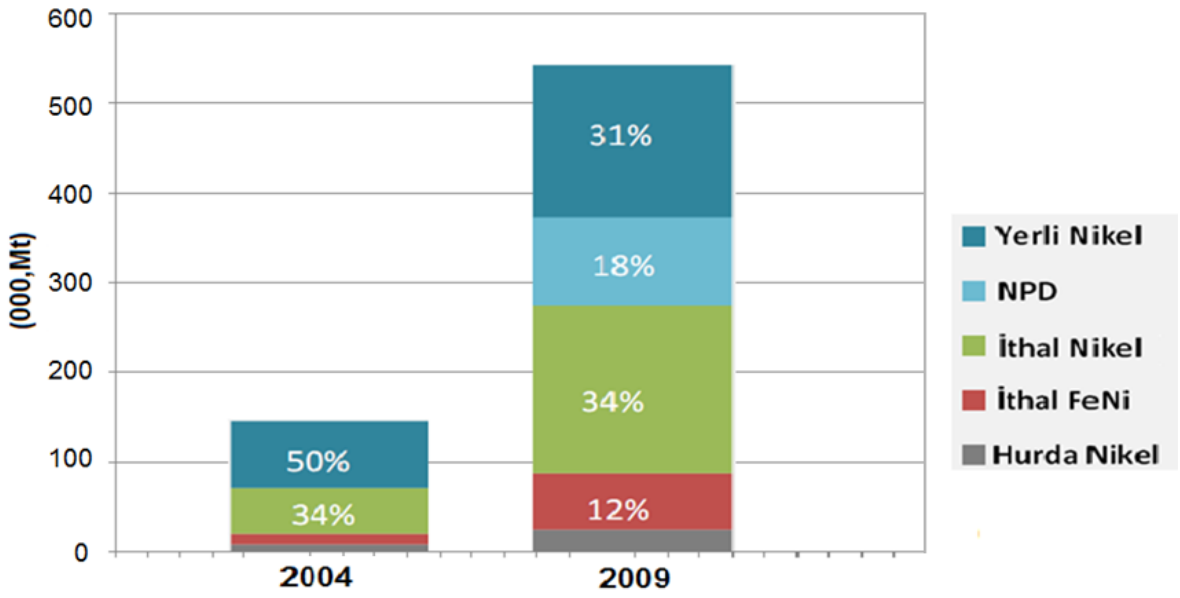
Şekil 3.5: NPD'nin Dünya nikel üretimi içerisindeki payı [3].

NPD içerisinde %3–12 Ni ihtiva eden düşük alaşımlı ferronikel olarak tanımlanabilir. Özellikle Çin'de küçük işletmeler tarafından pik demir yerine alternatif ürün olarak geliştirilmiştir. Endonezya, Filipinler gibi ülkelerden ithal edilen düşük tenörlü cevher, kok veya kömür ile homojen bir şekilde karıştırılıp kurutulur. Bu karışımdan direkt olarak yüksek fırınlarda ergitme ile NPD üretilebilmektedir. Fakat artan kömür fiyatları ve çevresel etkiler nedeniyle üretim daha çok elektirk ark fırnlarında (EAF) yapılmaktadır. Bu karışımdan peletler yapılarak sıcaklığı 850–1000 °C olan bir döner fırın içerisinde kavrulur. İndirgenmiş % 60–70 demir ve nikelin tamamına yakını, metalin içeriğine bağlı olarak 1150 °C ile 1650 °C civarında ergitilir. İndirgenmeyen Fe, Mg ve Si curufta toplanır. Soda külü kireç ve kalsiyum karbür eklenerek kükürt giderimi yapılır. Rafinasyondan sonra paslanmaz çelik üretimi için kullanılır. NPD ile paslanmaz çelik üretimi hem Ni hem de FeNi'ye göre daha ucuza mal olmaktadır. Ayrıca NPD bileşim olarak ortalama % 1 civarında Cr ihtiva etmektedir ve bu özelliği NPD'e olan talebi artırmaktadır. NPD'nin paslanmaz çelik üretimindeki payı Şekil 3.6'da gösterilmiştir [15,16,17].



Şekil 3.6: NPD'nin paslanmaz çelik üretimimdeki payı [3].

2010 yılı itibariyle Çin'deki 160.000 mt/yıl üretimin 2011 yılı itibariyle %50 artarak 240.000 mt/yıl olması beklenmektedir [15,16]. Çin'deki NPD 'nin paslanmaz çelik üretimi içerisinde payı Şekil 3.7'da verilmiştir. Paslanmaz çelik üretimindeki artış NPD önemini arttırmaktadır [15,16].



Şekil 3.7: Çin'in paslanmaz çelik üretiminde kullandığı nikel ihtiva eden hammaddeler, % [15].

Önümüzdeki yıllarda elektrikli otomobillerin yaygın hale geleceği düşünülerse metalik nikelin paslanmaz çelik üretiminde kullanım oranın gün geçtikçe azalabileceği öngörülmektedir. Dünya paslanmaz çelik üretimi, birincil kaynaklardan nikel üretimi ve nikel fiyatları ve ilgili tahminler Çizelge 3.4'te gösterilmiştir.

Çizelge 3.4 : Dünya paslanmaz çelik üretimi, birincil kaynaklardan nikel üretimi ve nikel fiyatları ve ilgili öngörüler, (2011, 2012, 2012, 2013 öngörü)

Üretim Yılı	2008	2009	2010	2011	2012	2013
Paslanmaz Çelik Üretimi (000,Mt)	26.450	25.150	29.000	31.500	33.500	35.2000
Birincil Kaynaklardan Ni Tüketimi (000,Mt)	1.290	1.310	1.435	1.510	1.595	1.660
Birincil Kaynaklardan Nikel Üretimi (000,Mt)	1.395	1.330	1.400	1.530	1.630	1.705
LME Fiyatları (USD)	21.027	14.700	19.850	20.175	16.530	15.425

NPD üretimi 2004 yılında Çin'de küçük ölçekli işletmelerin devlet tarafından bu yönde teşvik edilmesi sonucu başlamıştır. NPD 300 serisi paslanmaz çeliklerde % 20 oranında ve 200 serisi paslanmaz çeliklerde % 70'e kadar kullanılabilmektedir. Fosfor ve kükürt gibi empüriteler yeterince giderildiği takdirde paslanmaz çelik üretimi için çok uygun bir hammaddedir [8,15,16,18].

4. NİKEL ÜRETİM YÖNTEMLERİ

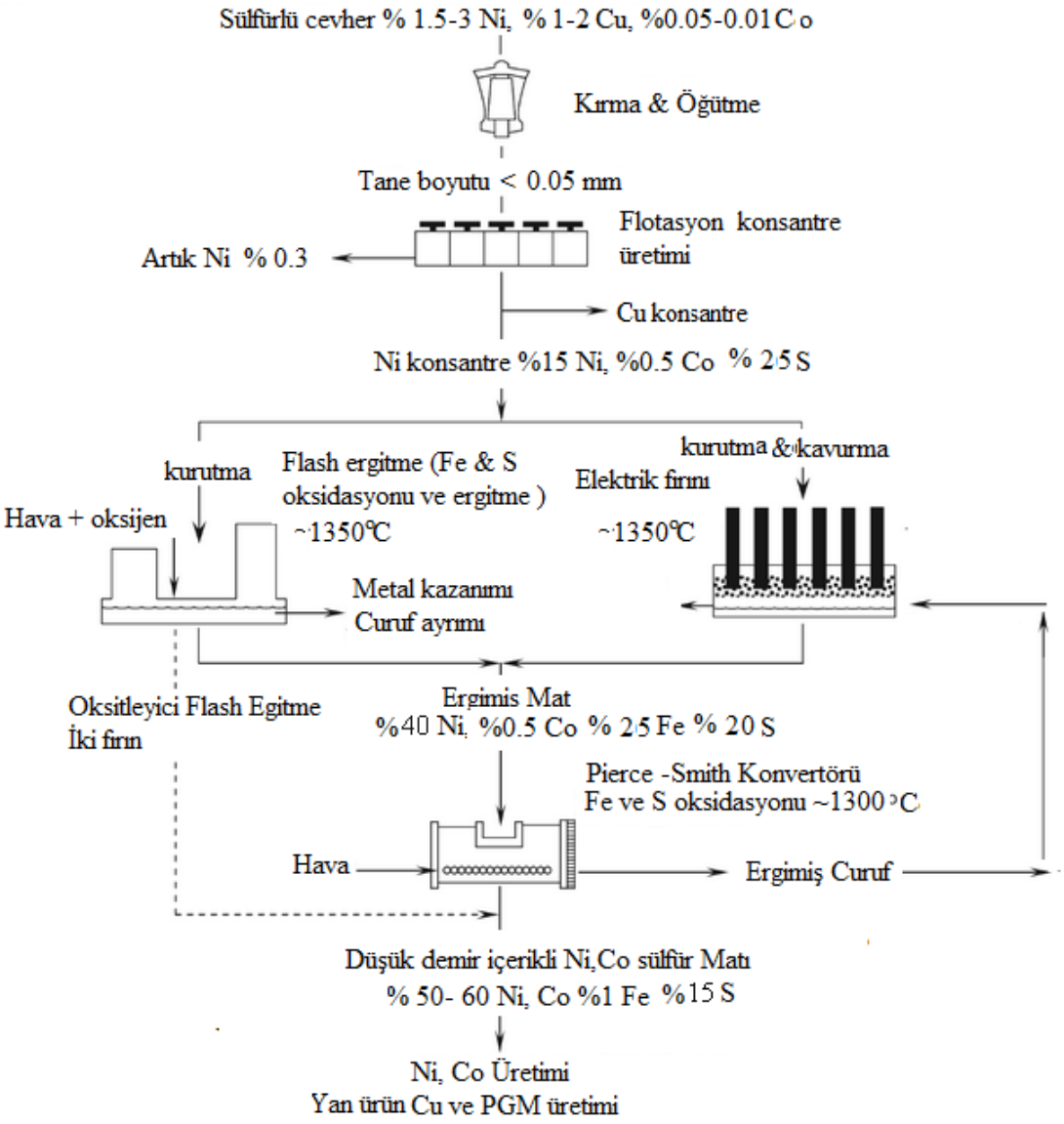
Son zamanlarda azalan rezervler ve artan talep doğrultusunda lateritik cevherlerin önemi fazlalaşmıştır. Önümüzdeki yıllarda lateritik cevherlerden nikel üretiminin sülfürlü cevherlerden üretimi geçeceği öngörülmektedir. Genel olarak birincil kaynaklardan üretimi pirometalurjik yöntemler, hidrometalurjik yöntemler ve kombine yöntemler olarak sınıflandırabilmektedir.

4.1 Sülfürlü Cevherlerden Nikel Üretimi

Sülfürlü nikel cevherlerinden boyut küçültme işlemlerinden sonra flotasyon ile % 7 – 25 arası Ni içeren nikel konsantreleri üretilebilmektedir. Bu konsantreler ayrıca bakır, demir, kobalt ve platin grubu metaller içerir. Flotasyondan sonra bakırca zengin konsantreler ayrılmakta ve nikel konsantreleri oksitleyici ortamlarda ergitilmektedir. Demir oksit yapılarının oluşumu için oksitleyici bir ergitme yapılır. Böylece ileriki safhalarda demir silikat cürufu yapısının oluşturulması sağlanır. Bu ergitme işleminde elektrik fırınları flaş izabe (Inco, Otokumpu vb.) fırınları kullanılır. Elde edilen eriyikler konvertisaj işlemine tabi tutularak nikelce zengin mat oluşturulur. Bu mat daha sonra hidrometalurjik veya pirometalurjik olarak rafine edilir. Sülfürlü nikel konsantreleri veya matlar amonyum sülfat, hidroklorik asit, sülfürik asit, vb ile çözeltiye alınıp sonrasında solvent ekstraksiyon (SX) ve/veya elektro kazanım (EW) ile metalik nikel eldesi mümkündür [2,5,12].

4.1.1 Sülfürlü nikel cevherlerinin pirometalurjisi

Dünya'da sülfürlü cevherlerden üretimin % 90'a yakın kısmı pirometalurjik yöntemler ile yapılmaktadır. Sülfürlü cevherler boyut küçültme işleminin ardından flotasyona ile zenginleştirilir. Bu aşamadan sonra, genel olarak kavurma, ergitme, konvertisaj ve rafinasyon kademelerinden geçerek üretim yapılır. Şekil 4.1'de sülfürlü cevherlerden metalik nikel üretimi şematik olarak gösterilmiştir [2,5].



Şekil 4.1 : Sülfürlü cevhelerden nikel üretiminin şematik gösterimi [13].

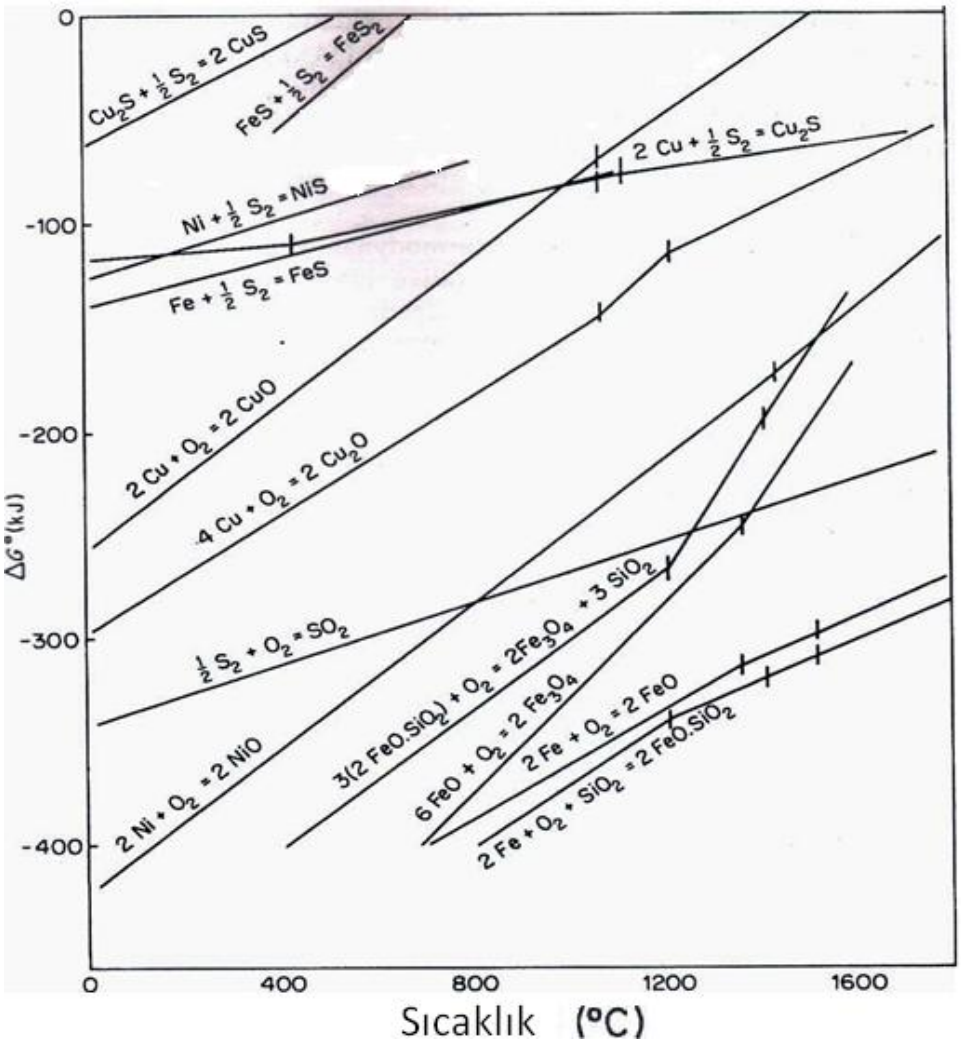
4.1.1.1 Flotasyon

Günümüzün düşük metal içerikli sülfürlü nikel cevherleri flotasyon ile zenginleştirilir. Flotasyonda temel amaç birbirinden ayrı nikel (petlandit), bakır (kalkopirit) ve demir (pirotit) metal konsantreleri oluşturmaktır. Pirotitin pentlandit taneleri arasında inklüzyon gibi dağılmasından dolayı tam olarak bir ayrım söz konusu değildir. Pirotit flotasyon sırasında manyetik özelliğinden yararlanılarak ayrıştıralabilir. Tipik bir nikel konsantresi ortalana % 5 ile % 15 arasında Ni + Cu tenorüne sahiptir ve bazı yüksek tenörlü Ni konsantreleri % 28'e kadar Ni içerebilir. Daha sonra bu konsantreler pirometalurjik veya hidrometalurjik olarak işlenebilir [2,4].

4.1.1.2 Kavurma

Kavurma, işlemi yüksek oranda oksijen ihtiva eden bir gazla nikel ve bakır konsantrelerini 600–700 ºC'ye ısıtılması ve kükürdün oksitlenmesi amaçlanmıştır. Termodinamik olarak 1200–1300 ºC 'de sülfür ve oksitlerin birbirinden ayrılması mümkündür. Demir en yüksek oksijen afinitesine sahiptir ilk olarak demir oksitlenir. Daha sonra sırasıyla kobalt, nikel ve bakır oksitlenir. Şekil 4.2'de nikel, demir ve bakıra ait oksit ve sülfürlerin oluşum serbest enerjileri gösterilmiştir [4].

Kavurmada amaç seçici bir oksidasyon ile demir oksitlenmesi, nikel ve bakırın sülfürlü olarak kalmasıdır. Böylece ergitme işlemi esnasında mat ayrımı daha verimli olur. Kavurma işlemi akışkan yataklı veya çok katlı kavurma fırınlarında yapılır [2,13].



Şekil 4.2: Demir, nikel ve bakır oksit ve sülfürlerine ait oluşum serbest enerjileri [4]

4.1.1.3 Ergitme

Ergitme işlemi yüksek oranda nikel-bakır matı elde etmek için 1250–1350ºC civarında yapılır. Kavurma işlemi sonrasında elde edilen demir oksit, nikel- bakır sülfür ve gang mineralleri silika içerikli bir flaks ilave edilerek ergitilir. Ergitme işleminde biribiri içerisinde çözünmeyen iki farklı eriyik oluşturulur. Demir oksitler silika ile birleşerek fayalit ($2FeO.SiO_2$) tipinde curuflar oluşur. Yoğunluğu düşük olan olan demir oksit, gang mineralleri ve silikatların oluşturduğu curuf yoğunluğu yüksek olan nikel ve bakır sülfür matının üstünde yüzer. Curuf sıyrılarak mat konvertisaj işlemine gönderilir. Ergitme işlemi flaş ergitme fırınlarında da yapılabilir. Kavurma işlemi olmaksızın nikel konsantrelerin yüksek oksijen ihtiva eden hava ile birlikte flaş ergitme fırınlarında (Otokumpu, Inco, Kivcet) daha hızlı bir şekilde ergitilir. Flaş ergitme fırınlarının ayrıştırılan curuflarlarda nikel konsantrasyonu daha fazladır. Bu yüzden flaş ergitme fırınlarından elde edilen curuf işlenmek üzere farklı bir işleme tabi tutulur [2,4,13].

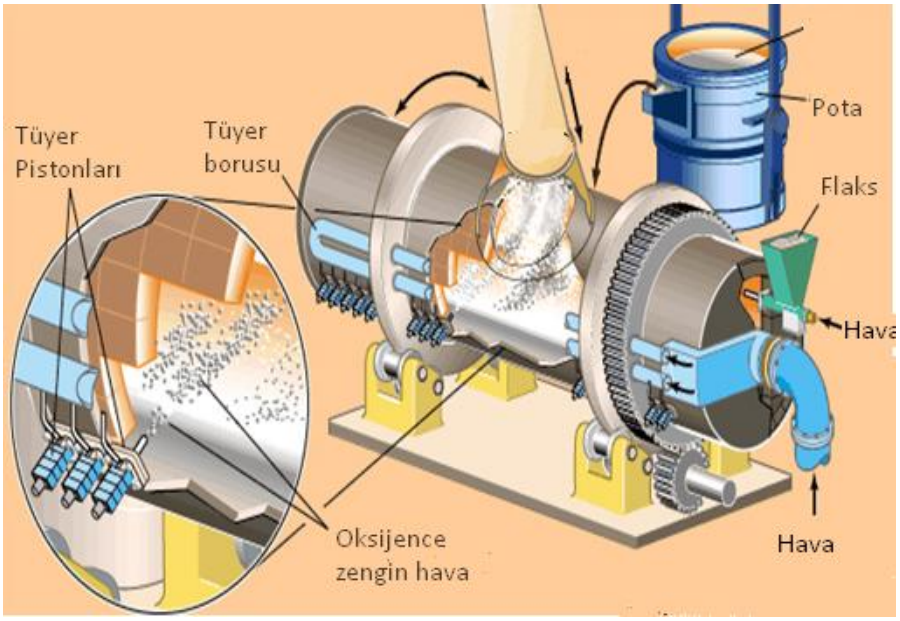
4.1.1.4 Konvertisaj

Konvertisaj işlemi ikincil bir ergitme işlemidir. Ergitme işleminde sonra eriyikte kalan demir sülfürlü yapılarına uzaklaştırılması bu kademede yapılır. Hava ya da oksijenle zenginleştirilmiş hava ergiyik halde matın içine doğru verilir ve demir sülfür demir oksite dönüşür. Silikat içerikli curuflaştırıcılar katılırak demir silikatlar oluşması sağlanır. Konvertisaj esnasında oluşan reaksiyon aşağıdaki gibidir.

$$2FeS + 3O_2 \longrightarrow 2FeO + 2SO_2 \qquad \textbf{(4.1)}$$

$$2FeO + 2SiO_2 \longrightarrow 2FeO.SiO_2 \qquad \textbf{(4.2)}$$

Sülfürlü cevherlerden bakır ve nikel pirometalurjik olark üretimi hemen hemen aynı prensiplere dayanır. En büyük fark konvertisaj basamağındadır. Bakırın konvertisajında, ilk olarak oksijence zengin hava yardımıyla silikaca doygun bir demir silikat curufu elde edilir ve demirin giderimi sağlanır. İkinci olarak ise kükürdü oksijence zengin hava yardımıyla gidererek kükürt içermeyen bakır ergiyiği elde edilmetedir. Nikelin konvertisajında ise mat kontrollü bir şekilde soğutularak birbirinden ayrı nikel sülfür, bakır sülfür ve metalik fazları elde edilmektedir.



Şekil 4.3: Pierce -Smith Konvertörü [12]

Konvertisaj esnasında oluşan reaksiyon kuvvetli bir ekzotermik reaksiyondur ve konvertisaj için gerekli olan enerjinin büyük bir kısmı buradan sağlanır. Konvertisaj için Pierce –Smith konvertörleri kullanılır. Elde edilen curuf yüksek oranda nikel ve bakır içerdiği için tekrar ergitilmek üzere flaş ergitme fırınlarına, reverber fırınına veya elektrik ark fırınına gönderilir. Konvertisaj basamağında elde edilen elde edilen % 70- 75 Ni konsantarasyonuna sahip matlar hidrometalurjik ve pirometalurjik yöntemler ile rafine edilebilmektdir [1,2,4,5,13].

4.1.2 Sülfürlü nikel cevherlerini hidrometalurjisi

Nikel sülfür cevherlerinden önemli bir yan ürün olan platin grubu metaller elde edilir. Özellikle Güney Afrika ve Rusya'daki nikel-bakır-kobalt sülfür cevherlerinden platin grubu elementler elde edilir. Flotasyon sonrası elde edilen nikel konsantreleri veya pirometalurjik olarak elde edilen nikel matları hidrometalurjik olarak işlenebilir [2,13].

4.1.2.1 Sheritt Gordon amonyak liçi

Nikel sülfür konsantre ve matları, 80–95 ºC' de ve 8,5 bar hava basıncı altında amonyum sülfat ile liç işlemine tabi tutulur. Nikel, kobalt ve bakır amonyaklı

solüsyon içerisinde çözülmüş ve amonyaklı kompleks bileşikler oluştururlar. Demir oksitlenerek pirit ile beraber liç ile tepkime vermeyen bir hidratlı bileşik oluşturur.

Liç çözeltisi 50-60g/l Ni, 1-2g/l Co, 5-10g/l Cu, 130g/l NH_3 ve nikel, kobalt ve bakır tiosülfat, tionat tuzlar ve amonyum sülfamatlardan ($H_2NSO_3NH_4$) oluşur. Çözeltiden amonyağın uzaklaştırılması için çözelti buharlaştırılır. Kükürt ve kükürt dioksit çözeltiye eklenerek çözeltideki bakırın, bakır(II) sülfür şeklinde çökelmesi sağlanır. Reaksiyon aşağıdaki gibidir

$$Cu(NH_3)_4SO_4 + S + SO_2 + 2H_2O \longrightarrow CuS + (2NH_4)_2\,SO_4 \quad \textbf{(4.3)}$$

Bakır ihtiva etmeyen amonyaklı nikel sülfat çözeltisi 235 ºC'de 4MPa basınç altında oksitlenerek nikel sülfürler sülfat formuna dönüştürülür. Nikel ve kobalt sülfat, kobalt eldesi için rafinasyona gönderilir. Son olarak nikel hidrojen ile redüklenerek nikel tozları elde edilir [2,4,13].

4.1.2.2 Otokumpu sülfürik asit liçi

Otokumpu asit liçi yüksek bakır içerikli düşük nikel sülfürlü cevherlere uygulanan bir yöntemdir. İnce öğütülmüş nikel matı 80 ºC'de sülfürik asit ile üç ayrı liç kademesinde işleme tabi tutulur.

İlk kademe bakırı olmayan yüksek oranda nikel sülfat içerikli bir solüsyon elde etmektedir. Bu aşamada pH 6,0 seviyesinde tutularak bakırın yeniden çözünmesi ve demir çökmesi sağlanır. Kurşun, baryum hidroksit katılarak sülfat şeklinde çöktürülür. Kobalt ise daha sonraki adımlarda nikel (III) hidroksit ile çöktürülür. Nikel ise saf nikel sülfat çözeltisinde elektro kazanım ile Ni katot olarak kazanılmaktadır [2,13].

4.1.3 Sülfürlü nikel cevherlerinin rafinasyonu

Hem hidrometalurjik hem de pirometalurjik olarak elde edile nikelce zengin ürünler bir takım rafinasyon işlemlerinden geçirilerek metalik Ni, Ni katot, briket ve nikel oksit gibi son ürünler elde edilir. Nikelin rafinasyonu temel olarak elektro rafinasyon veya karbonil rafinasyonu ile gerçekleştirilebilir.

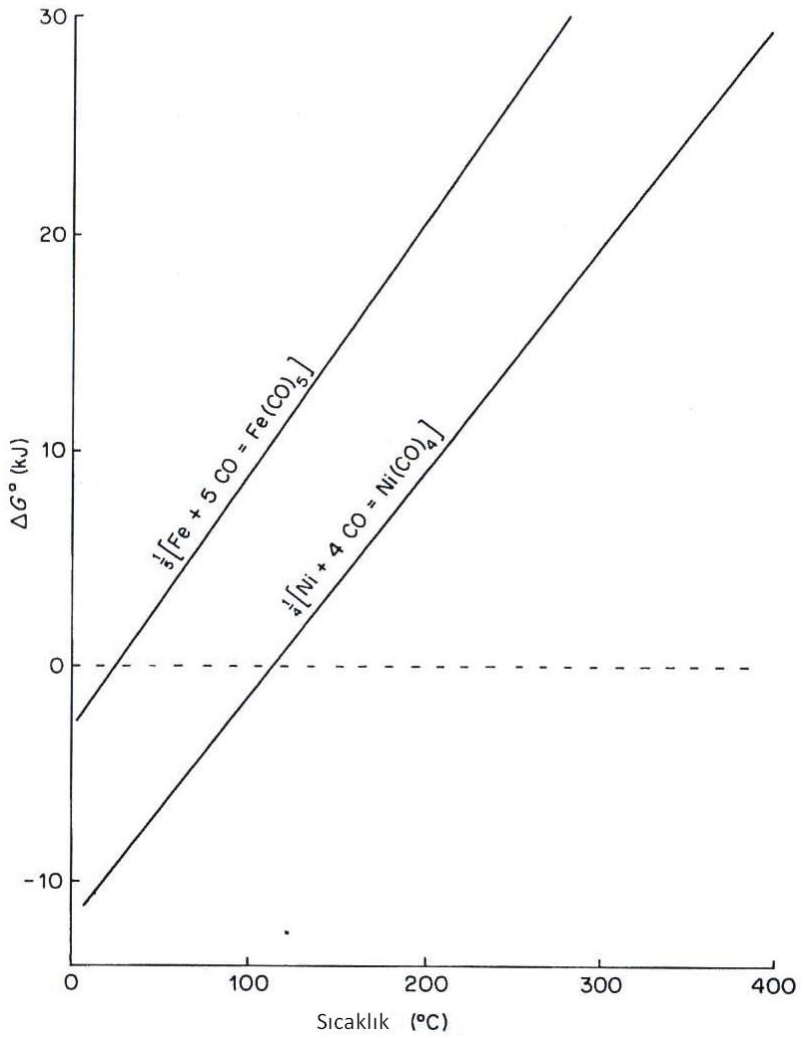
4.1.3.1 Elektro rafinasyon

Nikel elektro rafinasyonu, bünyesinde çok sayıda nikel sülfat ve nikel klorür çözeltileri ile dolu elektroliz hücreleri barındıran anot ve saf nikel levhalardan yapılmış katotlar bulunan bir tank içerisinde gerçekleştirilmektedir. Çözeltilere borik asit ilavesi yapılarak 60 ºC'de 1,5–2 A/dm^2 akım yoğunluğuna sahip elekrolitle elde edilir. Anotlar ve katotlara paralel, hücreler ise birbirine seri bağlanmış haldedir. Elektrik akımı hücreler içerisinden geçerken anotlar çözünmekte ve çözünen nikel iyonları katotlarda toplanmaktadır. Prosesin devamlılığını sağlamak için anot ve katotlar periyodik olarak değiştirilmektedir. Elektroliz esnasında hücre elektrik voltajı anotlar ilk yerleştirildiğinde 2,8 V civarındadır. Anot çamur tabakası kalınlaştıkça ve elektrotlar arasındaki elektrik iletkenliği azaldıkça gerilim 4,0 V'a çıkarılabilmektedir [1,2].

4.1.3.2 Karbonil rafinasyonu

1902 yılında Lange Mond atmosferik basınçlı karbonil prosesini bulmuştur ve Mond prosesi olarak da adlandırılır. İlk başlarda nikel – bakır matlarını ile işleme başlanmasına rağmen, günümüzde granül haldeki nikel oksitleri (%74 Ni, %2,5 Cu, %1,0 CO, %0,3 Fe, and %0,1 S) kullanmaktadır [2].

Mond prosesinde ilk önce 425˚C'de nikel oksit ön ısıtılmış hidrojen gazı ile ters akım teması yoluyla metal hale getirilir. Daha sonra metal, aktive edilebilmesi için sülfürlenir, en son olarakta 50–60˚C sıcaklıktaki karbonmonoksit ve atmosferik basınç yoluyla üçüncü bir ocakta ters akım uygulanır. Bu yöntem sayesinde nikelin %95'i uçurulur fakat demir ve kobalt karbonil hale getirilemez [2,13]. Demir ve nikelin karbonil oluşum serbest enerjileri Şekil 4.4'te gösterilmiştir. Şekil 4.4'ten analaşılacağı gibi nikel karbonilasyonu için gereken enerji daha düşük olduğundan nikelin tamamına yakını tepkimeye girer. Reaksiyon tersinir olduğu için nikel karbonomoksitten ayrıştırılarak granüle halde elde edilir.



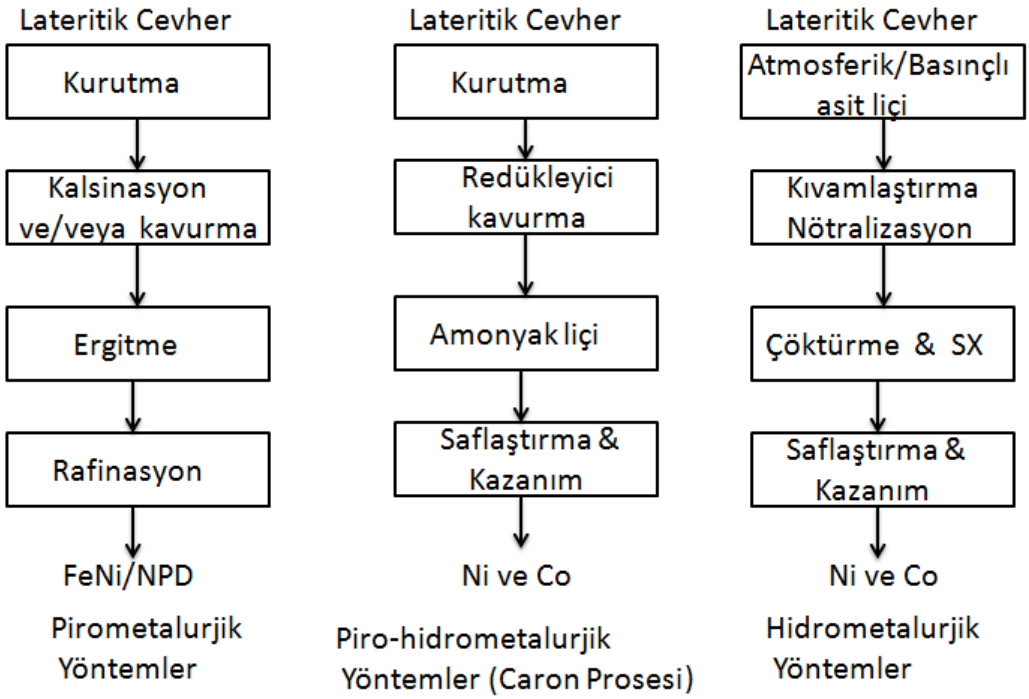
Şekil 4.4 : Demir ve nikel karbonil oluşum serbest enerjileri [4]

Buharlaştırıcıdan çıkan ve yoğunlukça %16 nikel karbonil içeren gazlar, 200˚C' de ön ısıtılmış nikel granüller bulunan pelet ayrıştırıcıya gönderilirler. Nikel karboniller karbonmonoksit'ten ayrıştırılır ve üzeri metalik nikel kaplı granüller oluşur [2,13].

BASF basınçlı karbonil prosesi günümüzde kullanılmamaktadır. Inco basınçlı karbonil prosesi en güncel karbonil prosesidir. Inco basınçlı prosesinde konverterden gelen granüle mat (% 75-80 Ni, % 12 -17 Cu, % 2 Fe, % 3-4 S) 180º C civarında 7 Mpa basınç altında, yatay dönen reaktörlerde sürekli olarak CO ile beslenir. Daha sonra nikel ve bir miktar demir karbonil daha önce ısıtılmış saf nikel peletler ile ayrıştırıcıda temas ettirilir. Ayrıştırıcıda nikel karbonil aniden 300 ºC'ye ısıtılarak saf nikel tozlarının oluşumu sağlanır. Elde edilen peletler ortalama % 99,97 Ni içermektedir [2,4].

4.2 Lateritik Nikel Cevherlerinden Nikel Üretimi

Lateritik cevherlerden üretiminde başlıca güncel yöntemler; Yığın liçi (HL), atmosferik liçi (AL), yüksek basınçlı asit liçi (HPAL), Caron Prosesi, pirometalurjik olarak ferronikel ve NPD üretimidir. Lateritik cevherler sülfürülü cevherler gibi fiziksel olarak zenginleştirilemediği için boyut küçültme işlemlerinin ardından ya direkt olarak FeNi ya da NPD olarak redüktif ergitme ile üretilir veya çeşitli liç aşamalarında geçirilerek metalik nikel üretimi gerçekleştirilir. Lateritik cevherlerden nikel üretim yöntemeleri Şekil 4.5'te şematik olarak gösterilmiştir [19].

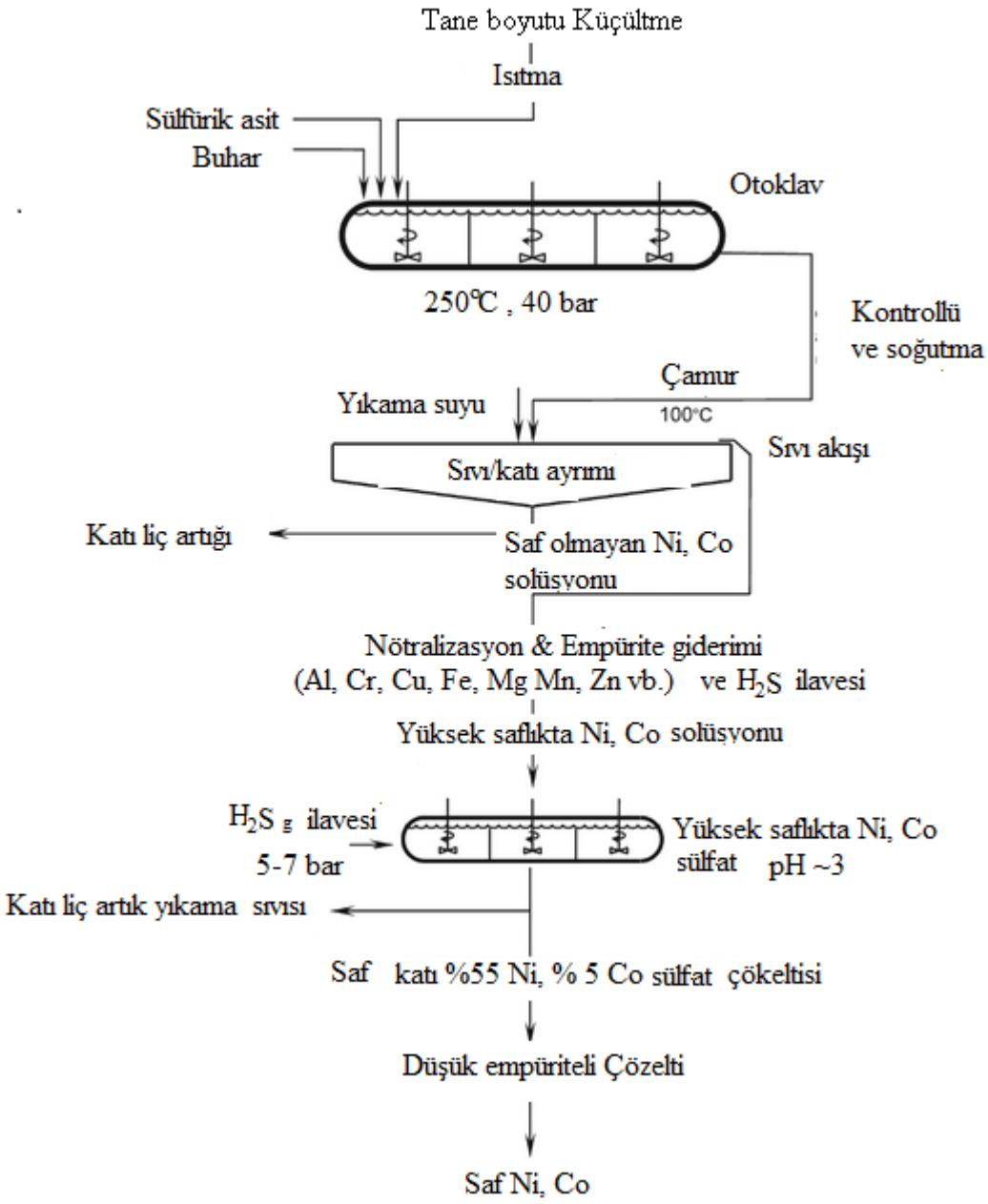


Şekil 4.5 : Lateritik nikel cevherlerinden nikel üretimi [19].

4.2.1 Yüksek basınçlı asit liçi (HPAL)

Düşük magnezyum ve alüminyum içerikli limonitik cevherler için uygulanan bu yöntem otoklavlarda yüksek sıcaklık (245–270 °C) ve basınçta (40–45 bar) nikelin çözümlendirilmesi prensibine dayanır. Demir iyonları yüksek sıcaklıklarda hidrolize olarak götit (FeOOH) formundan hematit (Fe_2O_3) formuna dönüşür ve çözeltinin demir içeriği düşük seviyede kalır. Yüksek basınçlı aşit liçi şekil 4.6'de şematik olarak gösterilmiştir.

HPAL işletmelerin en önemli avantajı, kullanılan sıcaklık ve basınçlar nedeniyle elde edilen yüksek çözündürme hızları (1–2 saat) ve yüksek verimlerdir. Fakat bunun yanında birçok dezavantajı vardır. Yüksek yatırım maliyeti, cevheri ve asiti ısıtmak için gerekli olan yüksek enerji ihtiyacı ve sıcak asidin oluşturduğu işletme arızaları, Mg ve Al'un asit tüketimini artırması ve yüksek CO_2 ve SO_2 salınımları sayılabilir [2,13,20].



Şekil 4.6: Yüksek basınçlı asit liçinin şematik gösterimi [13].

4.2.2 Yığın liçi

Saprolitik [(Ni,Mg)SiO_3.nH_2O)] cevherler veya limonitik [(Fe,Ni)O(OH).*n*H_2O)] ile saprolitik cevherin karışımları için uygulanan bir yöntemdir Metalik cevherler için uygulanan ve yıllardan beri elektrokazanım ve solvent ekstraksiyon ile katot bakır eldesi için kullanılmaktadır. Düşük yatırım maliyetli ve küçük işletmeler için uygun bir yöntemdir. Bu proses son zamanlarda özellikle nikel ve çinko için kullanım alanı bulmuştur. Ülkemiz'de, Bosphorus Nickel 2004 yılında, yığın asit liçi projesi ilebaşlayıp, 2005'de fizibilite çalışmaları tamamlanmıştır, fakat çevresel ve ekonomik nedenlerden dolayı üretime geçilememiştir. [20].

Çaldağ'da pilot tesissisinde, yığın liçi yötemi ile metalik nikel ve nikel oksit üretimini düşünmektedirler. Sülfürik asit kullanarak, öğütülmüş cevherden bölgede cevher yığınları oluşturulup bu yığın içinden asit geçirilmektedir. Elde edilen nikelce zengin çözeltiden solvent ektraksyon ile nikel kobalt ayrımı yapılır ve sonra elektro kazanım ile metalik Ni elde edilir.



Şekil 4.7: Manisa-Çaldağ pilot yığın liçi uygulaması, a) Yığın b) Liç tankları [20].

4.2.3 Caron yöntemi (Amonyak Liçi)

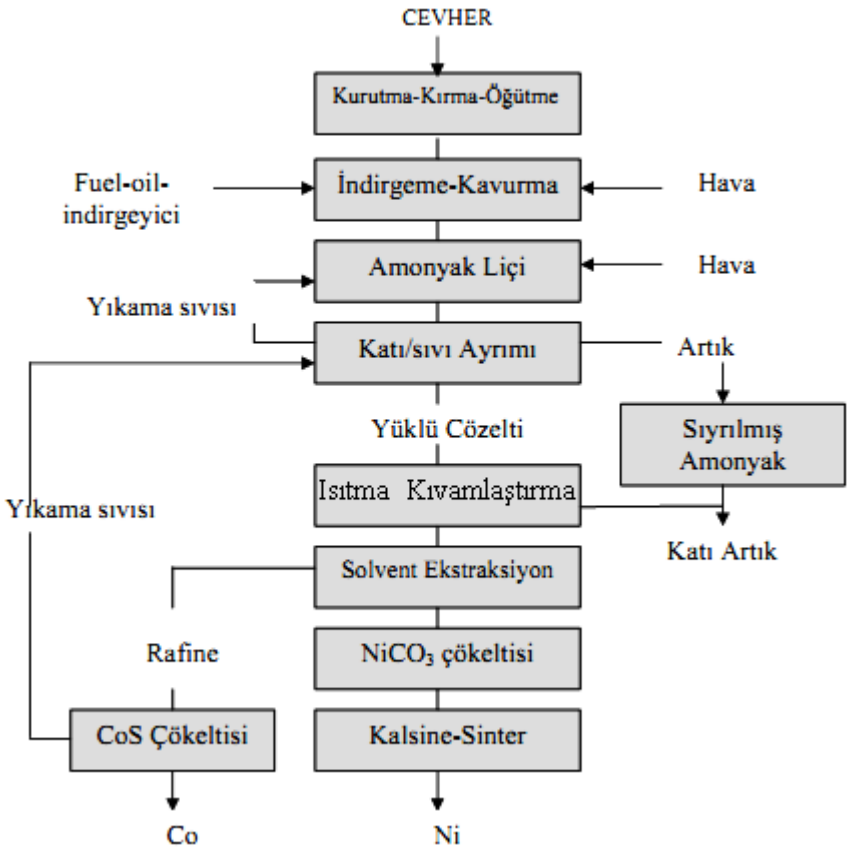
2. Dünya Savaşı döneminde Küba'da uygulanmaya başlayan bu yöntemde ergitme ve hidrometalurji birlikte uygulanır. Yüksek demir içeren limonit cevherleri için uygundur. Magnezyum toleransı diğer liç proseslerine göre daha yüksektir.

Caron Yöntemini en önemli aşaması redüksiyon kavurması kısmıdır. Öğütülen cevher 700–850 ^{o}C civarında ve kavrulur böylece nikel ve kobaltın seçimli olarak indirgenmesi sağlanır. Bu sıcaklıkta amorf magnezyum silikat fazları yeniden kristalleşerek forsterit (Mg_2SiO_4) oluştururlar. Yeniden kristallenme forsterit latisinde olur ve nikel bu esnada hemen hemen hiç redüklenmez. Limonitik yapılar 850 ^{o}C ve üzeri sıcaklıklarda redüklenebilirken, garniyetik nikel silikatların redüklenmesi çok daha zordur. Kontrollü bir redüklenmenin olabilmesi için çok yatak katlı kavurma fırınlarında 90 dakika kadar 750-850 ^{o}C'de kuvvetli indirgeyici bir ortamda cevher kavrulur. Nikel ve kobalta ilave olarak demirin de % 10'u kadarı indirgenir [4].

İndirgenmiş sıcak cevher 150–200 ^{o}C'ye soğutulur ve indirgeyici atmosfer altında amonyak çözeltisi içeren tanklara boşaltılır. Bazik ortamda (pH=10) nikel ve kobalt karmaşık amin iyonları oluşturarak çözünür. Kobalt ve nikelin amonyuma olan yüksek ilgisi yüksek pH'da hidroliz olmalarını engeller. Buna karşılık, başlangıçta ferrik amin olarak çözünse de, demir hızla ferrik iyonuna oksitlenerek hidrolize olur ve çökelir.

Nikel ve kobalt içeren çözelti ters akımlı çökelticilerde katılardan ayrılır. Kobalt sülfür formunda çöktürülerek ayrılır. Geride kalan nikel çözeltisinden buhar ortamında ısıtma ile amonyak ve karbon dioksit uzaklaştırılır ve nikel karbonat formunda bir çökelti oluşturulur. Bu çökelek çözeltiden koyulaştırıcı ve filtreler kullanarak ayrılır.

Caron yönteminde enerji maliyeti yüksek olup bununla beraber Ni, Kobalt verimi de nispeten düşüktür. Buna karşın MgO içeriği daha yüksek lateritik cevherlere uygulanabimektedir. Şekil 4.8'de yığın liç Caron yöntemi şematik olarak gösterilmiştir [20].



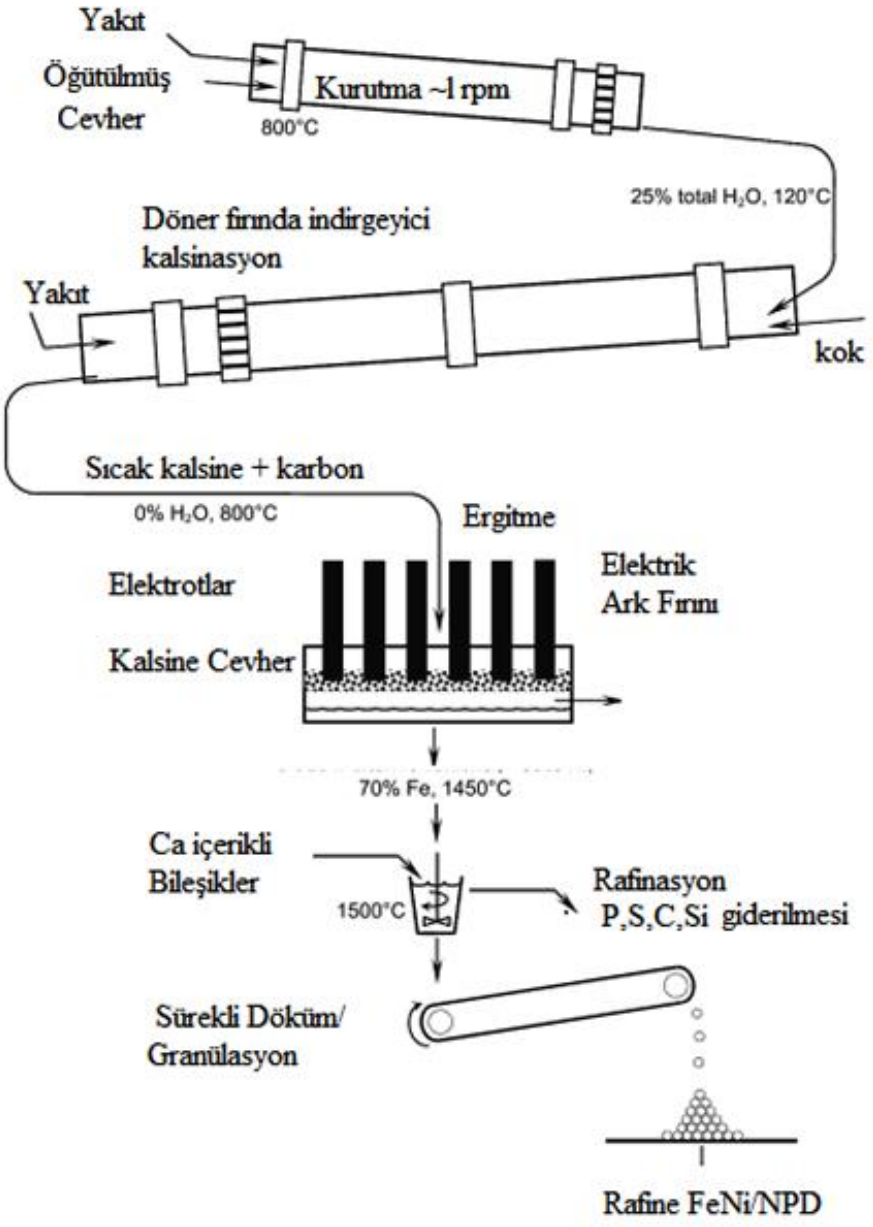
Şekil 4.8 : Caron prosesi [20].

4.2.4 Ferronikel ve NPD üretimi

Lateritik cevherler sülfürlü cevherler gibi cevher hazırlama ile fiziksel olarak zenginleştirilemediği için genellikle doğrudan uygun bir redüktan ile ergitilip ferronikel şeklinde üretilir. Saprolitik nikel cevherleri hem nikelce zengin hem de ergitme için uygun cevherlerdir. Saprolitli, garniyetili zon ile limonitli götitli zon arasında yer alan geçiş zonundaki lateritik cevherlerden de pirometalurjik olarak üretim ekonomik olarak yapılabilir.

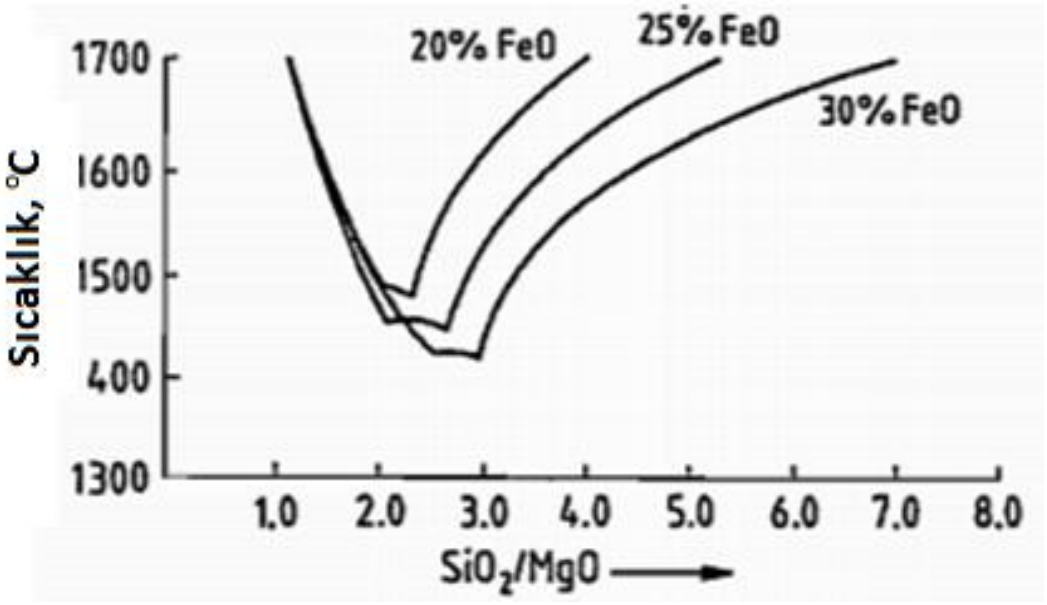
Ferronikel üretiminin hemen tamamı döner fırın ve elektrik ark fırınlarında yapılır. İlk ticari boyutta ferronikel üretimi Yeni Kaledonya'da SLN (Societe Le Nickel) firması tarafından 1958 yılında yapılmıştır. Ferronikel üretimi Şekil 4.9'da şematik olarak gösterilmiştir. Öğütülmüş cevher, kok uygun oranlarda karıştırılarak döner fırında 700–800 ºC de kurutulur ve kalsine edilir. Cevherdeki nem ve kristalize su sitemden uzaklaşır. Bu esnada nikel ve kobalt ve bir miktar demir redüklenir. Elde

edilen bu sıcak kalsineler doğrudan elektrik ark fırınına verilerek ergitilitir. Curuf ve metal birbirinden ayrılır. Ergitme sonucunda Ni ve Co'ın % 90'ı ve demirin % 50 – 60 'ı redüklenir. % 20 ile % 40 arasında Ni içeren FeNi elde edilir. Elde edilen bu ham FeNi bir takım kalsiyum içerikli bileşikler veya soda külü katılırak P, S, C, Si gibi elementlerin giderimi için konverterlerde 1500 ºC civarında ergitilir.



Şekil 4.9 : FeNi ve NPD üretimi şematik gösterimi [13].

Elektrik ark fırınının çalışma koşulları cürufun ergime sıcaklığıyla doğrudan bağlantılıdır. Cürufun ergime sıcaklığı FeO–MgO–SiO_2 üçlü denge diagramı kullanılarak bulunabilmektedir. SiO_2 / MgO oranı ağırlıkça 2'den düşükse, cürufun ergime sıcaklığı FeO içeriğine bağımlı değildir. Yüksek SiO_2 / MgO oranında SiO_2 ile doygun curuf oluşur ve ergime sıcaklığı FeO içeriğinin bir fonksiyonu haline gelir. Şekil 4.10'da curuftaki FeO içeriğinin curufun ergime sıcaklığına etkisi gösterilmiştir [21,22].

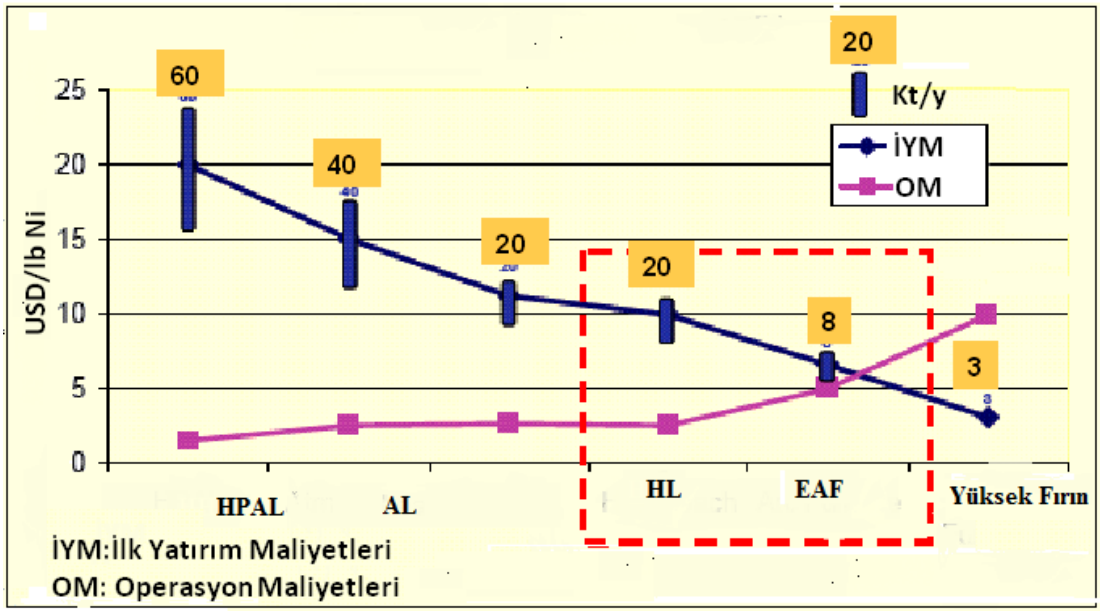


Şekil 4.10 : Curuftaki FeO içeriğinin curufun ergime sıcaklığına etkisi [21].

NPD içerisinde % 3–12 Ni ihtiva eden düşük alaşımlı ferronikel olarak tanımlanabilir. Üretim şekli hemen hemen ferronikel ile aynıdır. Özellikle Çin'de küçük işletmelerin pik demir yerine alternatif ürün olarak geliştirilmiştir. Çin'in Filipinler, Endonezya ve Papua Yeni Gine'den ithal düşük Ni içerikli (% 1–2) lateritik cevherler kok ve cevher içeriğine göre uygun bir flaks ile peletlenip kalsine edildikten sonra yüksek fırın veya ark fırınlarında ergitilip NPD elde edilir. NPD ile paslanmaz çelik üretildiğinde hem Ni hem de FeNi'ye göre daha ucuza mal olmaktadır. 2010 yılı itibariyle 160.000 mt/yıl üretimin 2011 yılı itibariyle % 50 artarak 240.000 mt/yıl olması tahmin edilmektedir [16].

Das R. P. (2010) lateritik cevherlere uygulanan güncel prosesleri karşılaştırmış ve Şekil 4.11'deki bir grafik elde etmiştir. Optimum maliyetler kesikli karenin içerisinde kalmaktadır. HPAL 60 USD/kg maliyet ile en yüksek ilk yatırım maliyetine sahip

yöntemdir. HPAL sadece büyük ölçekli işletmeler için uygundur, fakat bu yöntem lateritik cevherlerin yalnızca % 20' si için kullanılabilmektedir. Yığın liçi (HL) hem ilk yatırım hem de operasyon maliyetleri açısından en ekonomik olanıdır. Çevresel etkileri etkileri nedeniyle tercih edilmemektedir. Pirometalurjik olarak yüksek fırın ve elektrik ark fırınlarında üretim için ilk yatırım maliyetleri hidrometalurjik yöntemlere göre daha düşüktür. Ayrıca kurulu EAF ve yüksek fırınların kullanıması yeni yatırım gerektirmemektedir. Hem ilk yatırım maliyetleri hem de operasyon maliyetleri açısından pirometalurjik yöntemler optimum şartları sağlamaktadır.

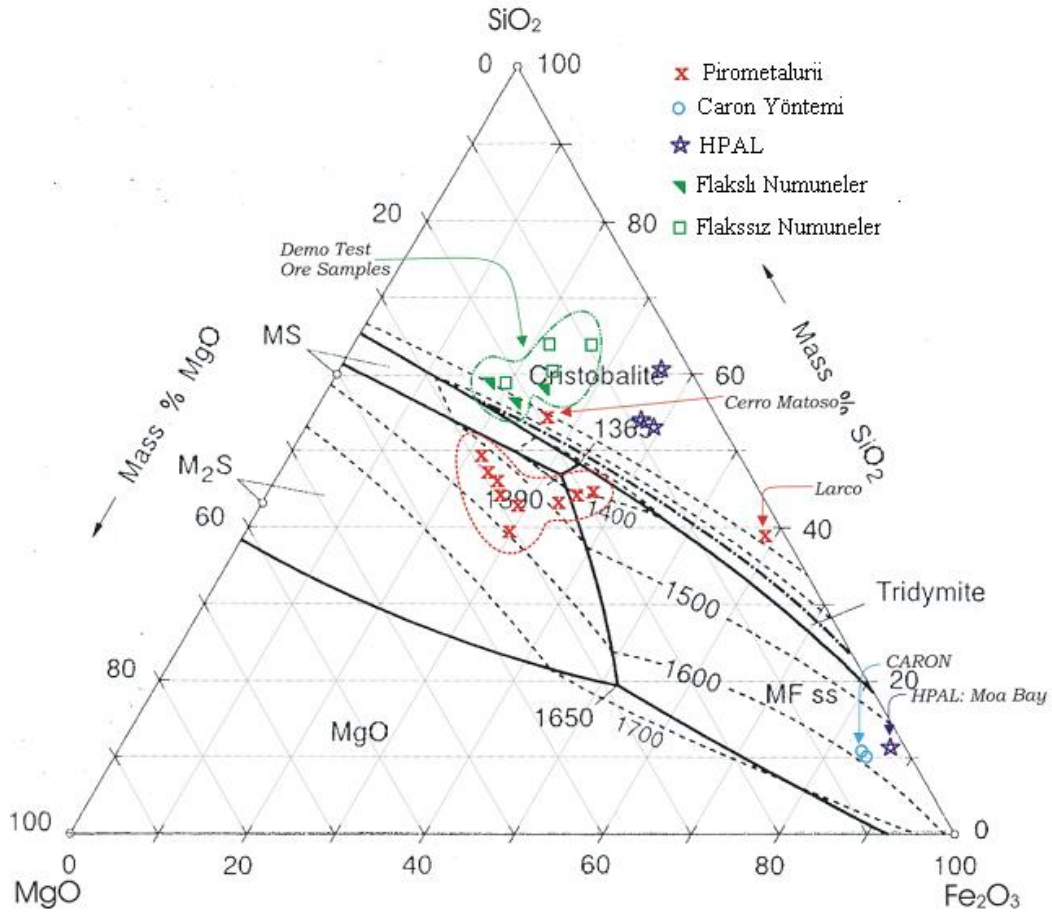


Şekil 4.11: Lateritik cevherlerin üretim yöntemlerinin ekonomik açıdan karşılaştırılması

4.2.5 Lateritik cevherlerin ilgili son çalışmalar

Reinecke ve Lagendijk (2007) Kazakistan'da yüksek silika içerikli lateritik cevherlerden, döner fırın DC elektrik ark fırını kullanarak pilot ölçekte ferronikel üretimi gerçekleştirmişlerdir. Boyut küçültme işlemlerinin ardında cevherler karakterize edilmiş ve cevherlerin kimyasal içerikleri tespit edilmiştir. SiO_2-MgO-FeO üçlü denge diyagramından yararlanarak gerekli flaks ilavesini yapmışlardır. Flaks olarak kalsine dolomit (MgO.CaO) kullanılmıştır. DC Ark fırınında gerçekleştirilen ergitme işleminde redükleyici olarak Kazakistan'ın Karaganda ve Güney Afrika'dan gelen bitumlü kömür kullanılmıştır. Bu çalışma sonucunda, % 14–20 arasında değişen oranlarda Ni içereren ferronikel üretmişlerdir [22].

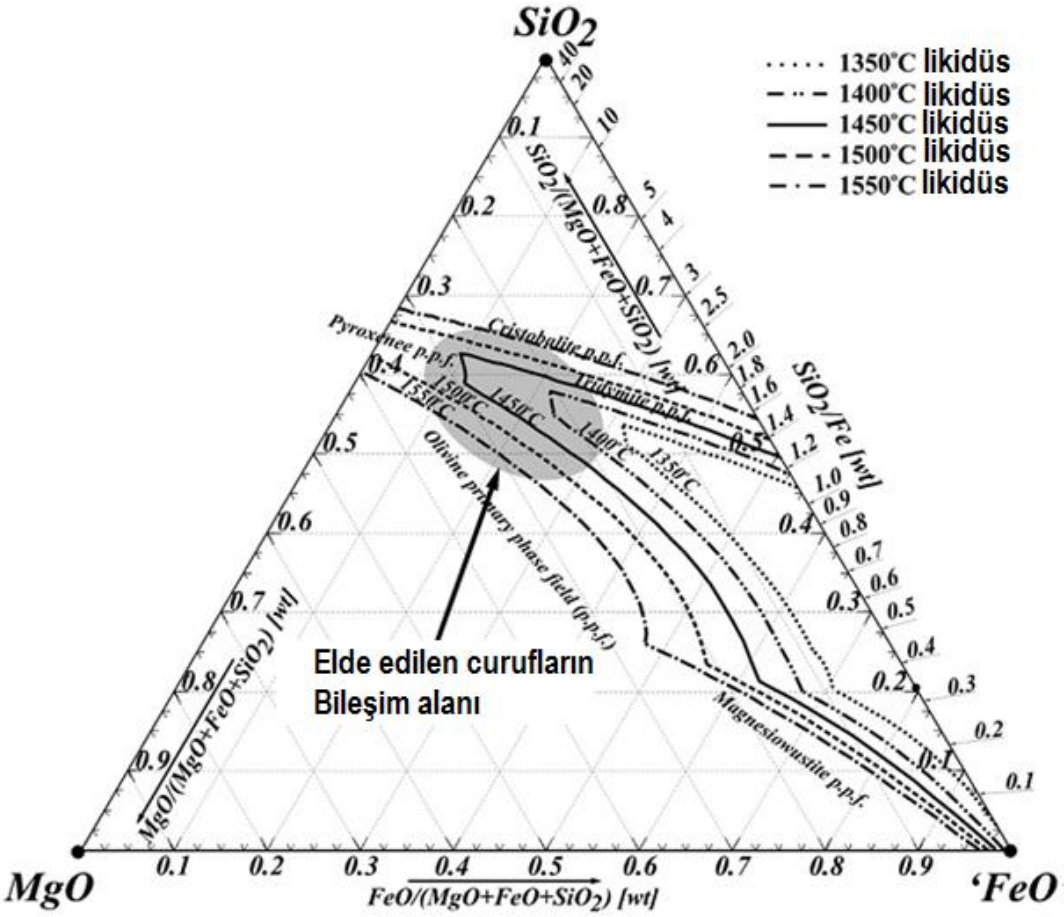
Yeterli redükleyici ilavesinin yapılması sonucunda % 90'lara ulaşan verimler elde edilmiştir. Reinecke ve Lagendijk' in yapmış oldukları bu çalışmada ayrıca kendi elde ettikleri curuflar ile dünyadaki ferronikel üreticilerinin curuflarını karşılaştırmışlardır. Şekil 4.12'de görüldüğü gibi dünyadaki ferronikel üreten firmaların SiO_2/MgO oranları 1 ile 3 arasında değişmektedir. Bu çalışmada flaks ilavesi ile optimum curuf bileşimine yakın ve düşük ergime sıcaklığı sahip elde curuf sistemlerinin elde edilebileceği gösterilmiştir [22].



Şekil 4.12 : Rienecke ve Lagendijk tarafından elde edilen curufların ve endüstriyel uygulamaların curufları ile karşılaştırması [22]

Bakker ve ark. (2010) bakır ve kurşun üreticilerinin kullandığı fırınları lateritik cevherler için uygulanabilirliğini araştırmışlardır. 1.2–3,1 SiO_2/MgO ve 10–20 Fe/Ni başlangıç oranlarında cevherlerden laboratuar ölçekli çalışmada % 15 -40 Ni içeren FeNi elde etmişledir. Bu yaklaşık 1 kg ergitme kapasiteli poatalarda yapılmıştır. Bunun yanında pilot ölçekli çalışmalarda 2,0–3,6 SiO_2/MgO ve 5–12 Fe/Ni oranlarındaki lateritik cevherlerden % 60–85 Ni içerğine sahip FeNi üretmişlerdir. Flaks olarak yüksek silika içerikli kum ve kireçtaşı kullanılmıştır. Bakker ve ark.

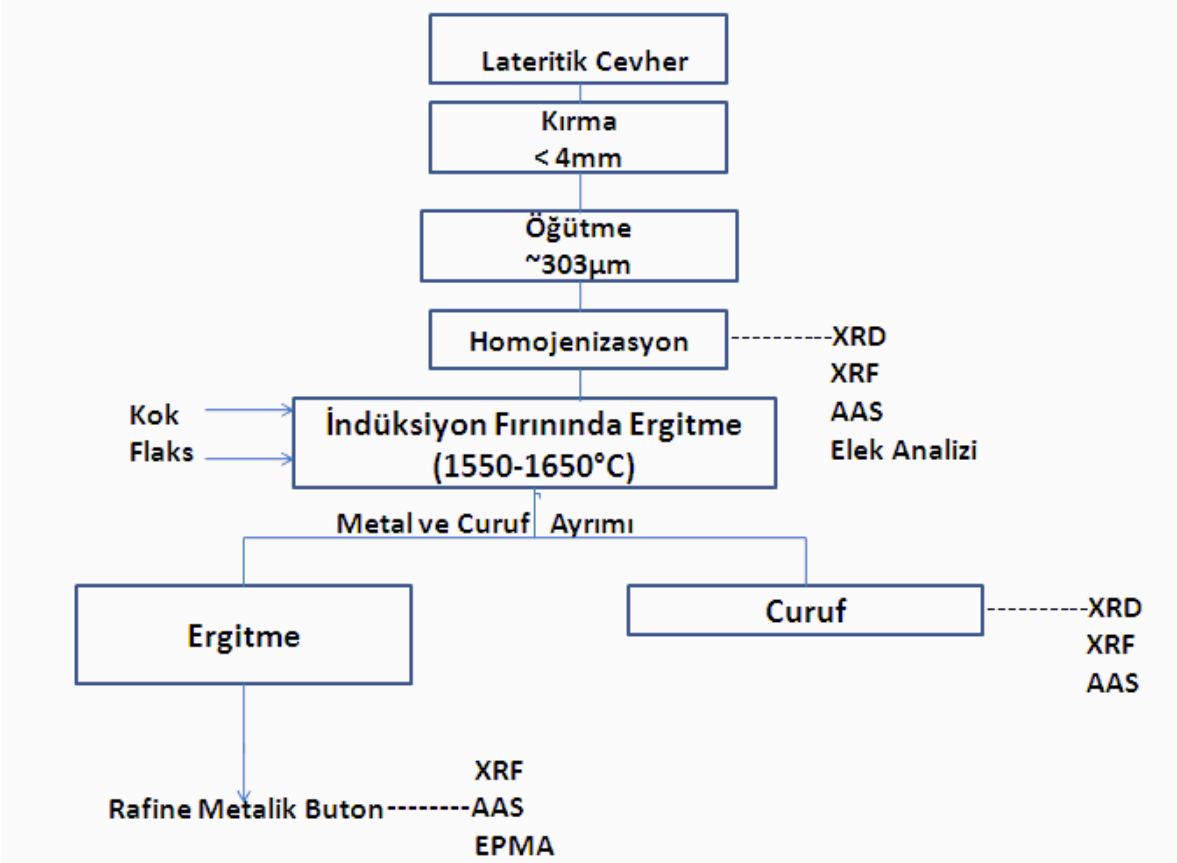
Reinecke ve Lagendijk (2007) gibi benzer curuf yapıları elde etmişlerdir. Curufların koyu renkli alanda olması gerektiğini belirtmişlerdir. Bakker ve ark. elde ettiği curuflar Şekil 4.13'de gösterilmiştir [23].



Şekil 4.13: Bakker ve ark. elde ettiği curuflar [23].

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada Van yöresi lateritik nikel cevherlerinden NPD üretimi amacıyla lateritik cevher, redüktan ve curuflaştırıcı ilavesi ile indüksiyon fırınında doğrudan karbotermik redüksiyon ile ergitme uygulanmıştır. Kullanılan lateritik cevher, redüktan (metalurjik kok), curuflaştırıcı, elde edilen alaşımlar ve curuflar XRD (X-Işınları difraktometresi), XRF (X-Işınları floresans spektrometresi), AAS (Atomik absorpsiyon spektrometresi), ve EPMA (Elektron Prop Mikro Analizör) analiz teknikleri ile karakterize edilmiştir. Deneysel akış şeması Şekil 5.1'de gösterilmiştir.



Şekil 5.1: Deneysel çalışmaların akış şeması

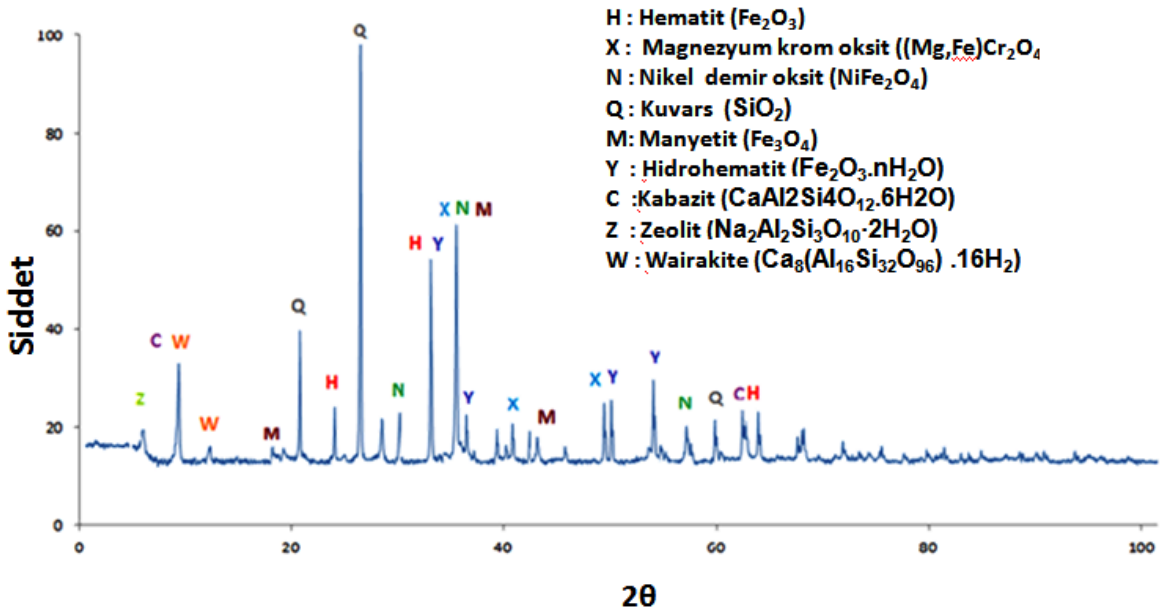
5.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Hammaddeler

Yapılan deneylerde Van yöresi lateritik cevherleri, redüktan olarak metalurjik kok, curuflaştırıcı olarak CaO kullanılmıştır. Kullanılan lateritik cevhere ait kimyasal analiz sonuçları Çizelge 5.1'de, XRD paterni Şekil 5.2'de, ön hazırlama işlemlerinden sonraki elek analizi sonuçları ve elek analizinden yola çıkarak elde edilen ortalama tane boyutu ve tane boyutunu göre % Cr ve % Ni oranları çizelge 5.2'te gösterilmiştir. Kullanılan curuflaştırıcı teknik kalitedir. Curuflaştırıcıya ait XRD patterni Şekil 5.3'te gösterilmiştir. Ayrıca kullanılan redüktana ait sabit karbon analizi Çizelge 5.3'te verilmiştir.

Çizelge 5.1 : Deneylerde kullanılan lateritik nikel cevherlerinin kimyasal analiz sonuçları.

Bileşen	Miktar (%)
Ni	1,02
Co	0,05
Cr	2,19
Fe_{toplam}	30,11
SiO_2	40,61
Mg	4,99
Al	1,80
Mn	0,31
Ca	0,09
S	0,04
Zn	0,03
K.K	2,55

XRD ve kimyasal analiz sonuçlarından görüldüğü gibi cevherin bileşimi Şekil 3.2'de Limonitli, götitli, hematitli zon içinde yer almaktadır. Çeşitli demirli silikatlı bileşikler ihtiva etmektedir. Magnezyum ve alüminyum içerikleri nispeten düşüktür. Nikel ve krom demirli yapıların içerisinde yer almaktadır. Deneylerde kullanılan cevher lateritik cevherlerinden farklı olarak düşük miktarlarda nem ve kristal bağlı su ihtiva etmektedir ve kızdırma kaybı yalnızca % 2,55'tir.



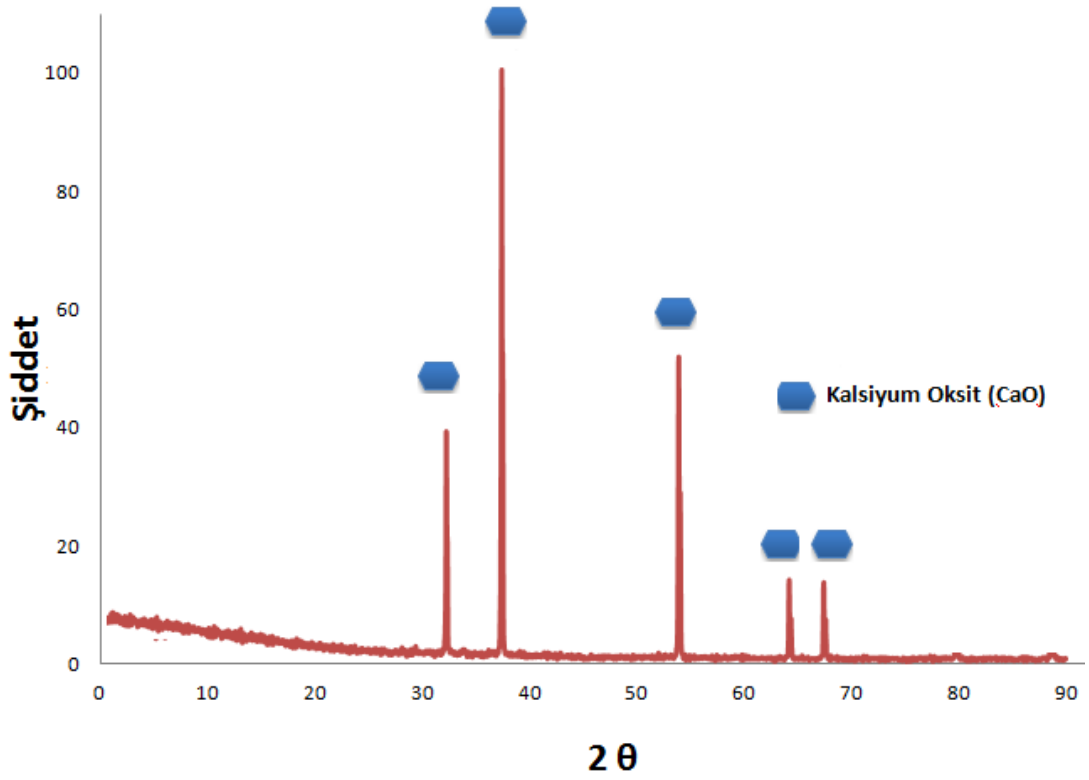
Şekil 5.2 : Lateritik cevherin XRD patterni

Çizelge 5.2 : Kırma ve öğütme sonrası lateritik cevherin elek analizi ve boyut fraksiyonlarına göre % Ni ve % Cr bileşimleri

Elek Açıklığı (µm)	Elek Açıklığı (mesh)	Miktar (%)	Elek Üstü (%)	∑ Elek Altı (%)		%Cr	%Ni
+500	+35	21,7	100	21,7		1,90	1,06
+250-500	-35+60	24,1	78,3	45,8		1,94	1,04
+125-250	-60+120	32,3	54,2	78,1		1,97	1,03
+106-125	-120+140	2,2	21,9	80,3		2,37	0,99
+75-106	-140+201	12,2	19,7	92,5		2,41	0,96
+53-75	-201+270	5,3	7,5	97,8		2,44	0,98
-53	-270	2,1	2,2	100		2,49	0,99
	Ort. Tane Boyutu			303µm	Ort.Bileşim	2,19	1,02

Çizelge 5.3 : Kullanılan redüktan içerisindeki sabit karbon, kül ve uçucu madde miktarları

Bileşen	Miktar (%)
Sabit karbon	86,85
Kül	7,30
Uçucu madde	5,85



Şekil 5.3 : Kullanılan cufrulaştırıcının XRD patterni

5.2 Deneysel Çalışmalar ve Karakterizasyonda Kullanılan Cihazlar ve Potalar

Ön hazırlama işlemleri esnasında cevher sırasıyla, çeneli, konik kırıcı, merdaneli kırıcı ve halkalı öğütücü kullanılarak uygun tane boyutuna indirilmiştir. Elek analizleri Octagun 200 marka otomatik elek kullanılarak yapılmıştır.

Cevher karakterizasyonu için; PANalytical, ExpertPro model X-Işınları difraktometresi (XRD), Thermo SCIENTIFIC, Niton XL3t model X-ışınları floresans spektrometresi (XRF), Perkin Elmer, Analyst 800 model atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS) kullanılmıştır. Ayrıca cevher, redüktan ve curuflaştırıcının ve elde edilen metal ve curuflar karakterizasyonlarında AAS, XRD, Cameca marka Elektron prob mikro analizör'den (EPMA) yararlanılmıştır. Cevher kurutma için Hereaus marka etüv fırını, curuflaştırıcının kalsinasyonu için Atlantic marka şamot potalar ve ergitme işlemi için seramik astarlı grafit pota ve Başak Elektronik marka 11–15 kVA gücünde indüksiyon fırını kullanılmıştır.

5.3 Deneylerin Yapılışı

Van yöresi lateritik cevherleri sırasıyla çeneli kırıcı, konik kırıcı, merdaneli kırıcıdan geçirildikten sonra karıştırılarak homojenize edilmiştir. Homojenize edilen bu cevherler halkalı öğtücü öğütülerek ortalama 303 µm tane boyutuna getirilmiştir. Öğütülen cevher ve kullanılacak redüktan etüv fırınında kurutulduktan sonra her bir deney için cevherden 100 g tartılıp farklı stiokiometrilerde redüktan, curuflaştırıcı karıştılıp 1600–1650ºC redüktif ergitme işlemi uygulanmıştır. Ergitme sonucu elde edilen metalik faz ve curuf ayrıştırılmıştır. Elde edilen metalik güverseler rafinasyon ve birleştirme için tekrar ergitilmiştir. Üretilen alaşımların ve curufların karakterizasyonu için XRD, AAS ve EPMA analiz teknikleri kullanılmıştır. Şekil 5.4'te deneyin yapılışı ve kullanılan ekipmanlar gösterilmektedir.



a) **b)** **c)**

Şekil 5.4 : a) Redükleyici ergitme deneylerinin yapıldığı 11-15 kVA gücünde indüksiyon fırını, b,c) Metal ve curuf ayrımı ve dökümü

5.4 Deney Sonuçları

İlk deney setinde, % 1,02 Ni, % 0,054 Co, % 2,19 Cr ve % 30,11 Fe içeren Van yöresi lateritik nikel cevherinden 100 g tartılarak ve değişen stokiometrilerde redüktan (metalurjik kok) ilavesi redüktif ergitmeye tabi tutulmuş, elde edilen alaşımların metal kazanım verimleri incelenmiştir. Deney süresi 25 dakika olup çalışma sıcaklığı 1600–1650°C aralığında gerçekleşmiştir. En yüksek Ni verimi P6 kodlu % 30 redüktan/cevher oranına sahip numunede elde edilmiştir. Ni kazanım verimi % 77,76 olup, alaşımdaki Ni konsantrasyonu % 3,00 olarak gerçekleşmiştir. Bu alaşımdaki Co verimi % 75,32, Cr verimi % 48,88 ve alaşımdaki Co ve Cr konsantrasyonları sırasıyla % 0,15 ve % 4,05 olarak analiz edimiştir. Buna karşın % 5 redüktan/cevher oranına sahip P1 kodlu numune % 6,94 Ni konsantrasyonu ile en

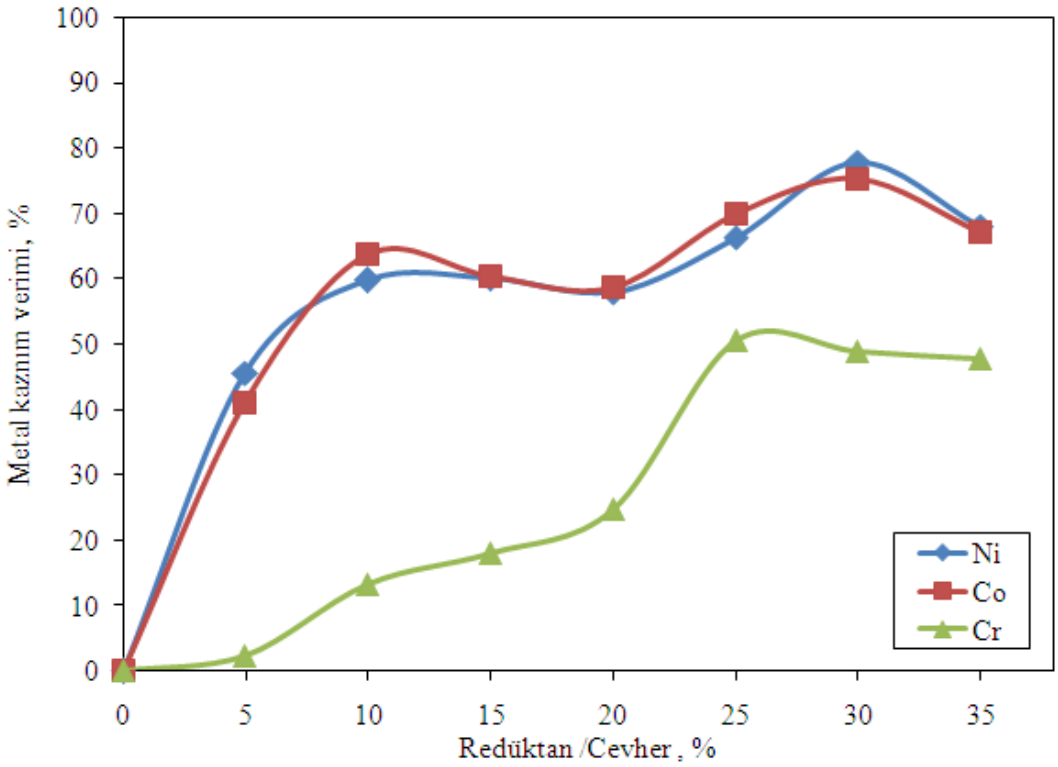
yüksek Ni konsantrasyonuna sahip alaşım olmuştur. Bu alaşımdaki nikel verimi ise % 45,65 olarak gerçekleşmiştir. Co verimi % 41,00 ve alaşımdaki konsantrasyonu % 0,33 olarak hesaplanmıştır. Cr verimi ise % 2,47'de kalmış, alaşımdaki konsantrasyonu % 0,81 olarak bulunuştur. Metal kazanım verimleri aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır.

%Verim=[(Alaşımdaki % metal*Alaşım Ağ.)/(Cevherdeki % metal*Cevher Ağ.)]*100

Artan redüktan ilavesi ile Ni ve Co verimlerinde artış olmasına karşın alaşımdaki konsantrasyonları düşmüştür. Cr kazanım verimi ve konsantrasyonu artan redüktan ilavesi ile artış göstermiştir. Elde edilen alaşımların % Ni, Co, Cr, Fe analiz sonuçları ve metal kazanım verimleri Çizelge 5.4'te ve Şekil 5.5'te gösterilmiştir. Ayrıca elde edilen curufların kimyasal analiz sonuçları ve bazı metalik numunelerin EPMA mikrografları sırasıyla Çizelge 5.4 ve Şekil 5.6'da gösterilmiştir.

Çizelge 5.4: Farklı miktarlarda redüktan ilavesi ile elde edilen metalik numunelerin kimyasal analiz sonuçları ve % metal kazanım verimleri

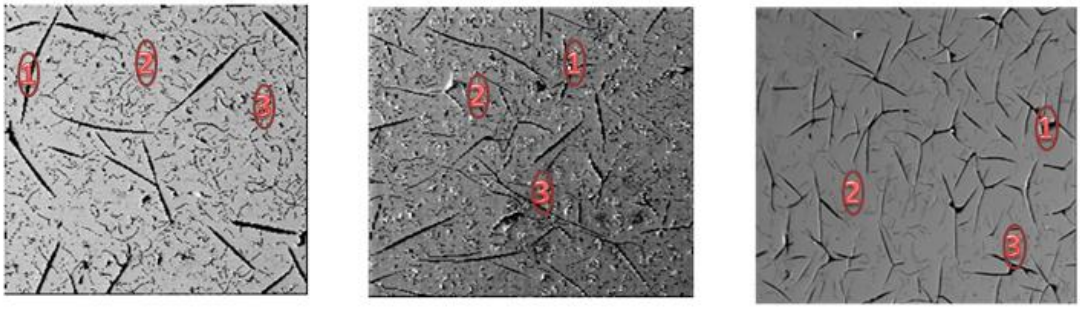
							% Metal kazanım verimleri			
Redüktan/Cevher oranı, %		%Ni	%Cr	%Co	%Fe	Metal, g	% Ni	%Cr	% Co	% Fe
5	(P1)	6,94	0,81	0,33	89,74	6,71	45,65	2,47	41,00	19,99
10	(P2)	4,07	2,01	0,23	90,39	14,96	59,69	13,43	63,71	44,90
15	(P3)	3,75	2,42	0,20	88,11	16,30	59,99	18,01	60,37	47,69
20	(P4)	3,17	2,90	0,21	91,76	18,66	57,98	24,70	58,74	56,86
25	(P5)	2,87	4,70	0,16	82,98	23,58	66,34	50,60	69,86	64,98
30	(P6)	3,00	4,05	0,15	88,06	26,44	77,76	48,88	75,23	77,32
35	(P7)	2,87	4,32	0,15	86,18	24,15	67,98	47,88	67,08	69,61



Şekil 5.5 : Redüktan ilavesinin metal kazanım verimine etkisinin grafiksel gösterimi, 1600–1650°C, 25dak.

Çizelge 5.5 : Farklı miktarlarda redüktan ilavesi ile elde edile curufların kimyasal analiz sonuçları

Redüktan/Cevher oranı, %		%Ni	%Co	%Cr	%Fe	%Mn	%MgO	%Al_2O_3	%SiO_2
5	(P1)	0,13	0,03	2,63	23,17	0,35	6,15	3,89	55,36
10	(P2)	0,10	0,03	2,21	12,81	0,36	6,46	5,10	68,6 1
15	(P3)	0,26	0,02	2,72	12,56	0,40	4,66	3,36	55,71
20	(P4)	0,13	0,03	2,50	11,50	0,33	5,85	6,45	67,30
25	(P5)	0,30	0,03	1,58	13,95	0,33	3,66	2,17	57,61
30	(P6)	0,12	0,02	1,96	8,13	0,31	5,76	6,62	73,32
35	(P7)	0,06	0,02	1,91	4,45	0,30	7,83	7,11	76,92



a) **b)** **c)**

Şekil 5.6 : Farklı miktarlarda redüktan ilavesi elde edilen metalik düğmelerin EPMA mikrografları, a) P1,% 5 redüktan/cevher , b) P4,% 20 redüktan/cevher oranı, c) % 30 redüktan/cevher

EPMA mikrografalrından görüleceği gibi elde edilen yapılar dökme demirler ile benzer mikroyapılar göstermiştir. Siyah renkli lameller nokta analizlerinden anlaşılacağı gibi grafit lamelleridir. Açık renkli matris ise nikel ve demirce zengin bölgelerdir. Artan redüktan ilavesi ile grafit lamellerin kalınlıklarının azaldığı grafit lamellerin yakınlarında krom ve karbonca zengin koyu renkli bölgeler oluşturdukları görülmüştür. Krom hem nikel hem de demire göre daha kuvvetli bir karbür yapıcı elementtir. Bu nedenle koyu renkli bölgeler krom karbürlü yapılar olabilir. Çizelge 5.6'da Şekil5.6' da numaralandırılmış noktalara ait EPMA analizleri ve bu noktalara ait olası yapılar gösterilmiştir.

Çizelge 5.6 :Şekil 5.5 numaralandırılmış noktalara ait EPMA mikrografların nokta analizleri ve olası fazlar

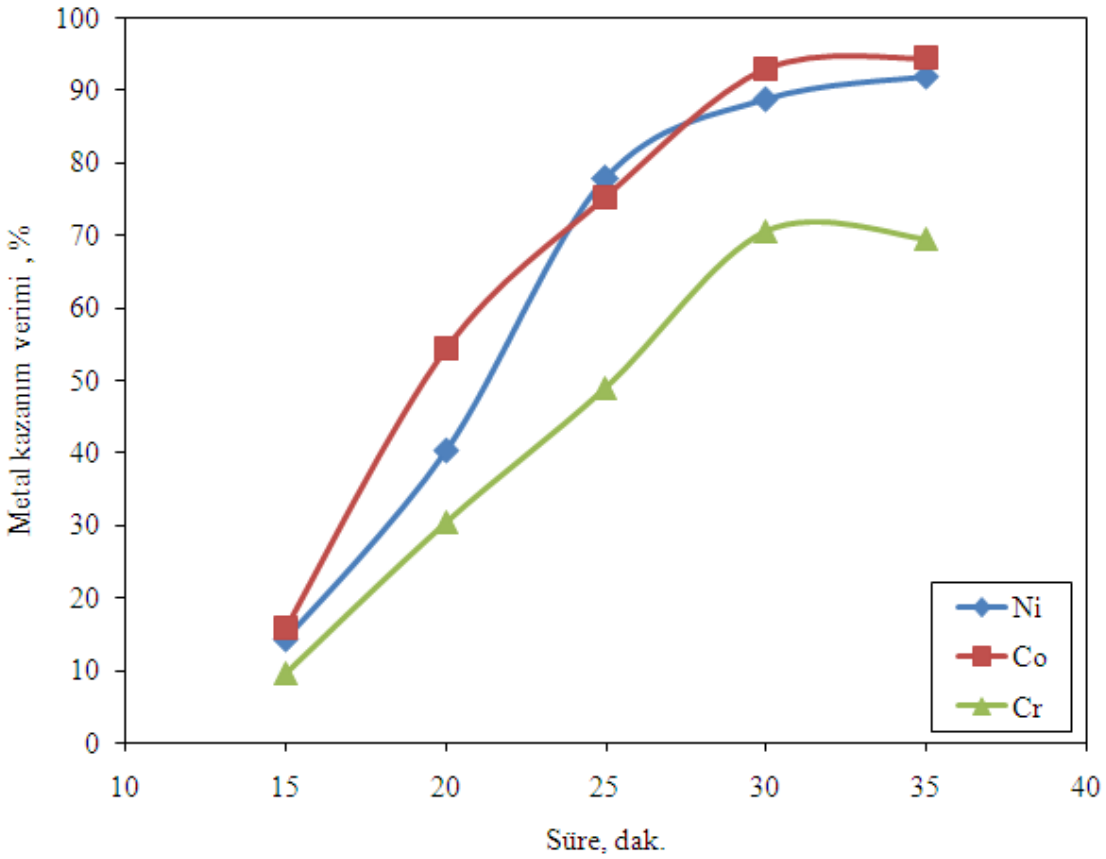
Analiz Noktası	%Ni	% Cr	% Co	% Fe	%C	Olası Yapı
a.1	0,10	0,01	0,03	2,06	97,84	Grafit lameller
a.2	7,02	0,56	0,41	89,48	2,50	Fe ve Ni'ce zengin bölge
a.3	8,22	0,38	0,45	88,67	2,26	Fe ve Ni'ce zengin bölge
b.1	0,30	0,08	Eser	4,23	95,50	Grafit lameller
b.2	3,15	2,27	0, 19	94,46	1,91	Fe ve Ni'ce zengin bölge
b.3	2,39	6,51	0,15	85,74	5,18	Cr ve C'ca zengin bölge, karbür
c.1	0,04	0,06	Eser	2,21	97,66	Grafit lameller
c.2	2,80	4,60	0,15	89,90	2,51	Fe ve Ni'ce zengin bölge
c.3	2,66	6,23	0,18	87,76	3,25	Cr ve C'ca zengin matris, karbür

İkinci deney setinde sürenin verime etkisi incelenmiştir. İlk deney setinde 25 dakika reaksiyon süresi ile en yüksek verimi elde edilen % 30 redüktan/cevher oranına sahip P6 numunesi sırasıyla 15, 20, 30 ve 35 dakika reaksiyon sürelerinde redüktif ergitmeye tabi tutulmuştur. En yüksek Ni verimi % 91,99 ile 35 dakika süreyle redüktif ergitmeye tabi tutulan numuneden elde edilmiştir. Bu alaşım % 3,13 Ni , % % 0,17 Co ve % 5,07 Cr konsantrayonuna sahiptir. Ayrıca % 94,38 Co ve % 69,40 Cr verimi elde edilmiştir.

Artan reaksiyon süresiyle metal kazanım verimlerinde artış görülmüştür ancak kantitatif analiz sonuçlarından görüleceği gibi artan reaksiyon süresinin alaşımın metal konsantrasyonunu önemli bir şekilde değiştirmediği tespit edilmiştir. Elde edilen alaşımların % Ni, Co, Cr, Fe içerikleri ve metal kazanım verimleri Çizelge 5.7'te ve Şekil 5.7'te gösterilmiştir. Ayrıca elde dilen curufların kimyasal analiz sonuçları ve bazı metalik numunelerin EPMA mikrografları sırasıyla Çizelge 5.8 ve Şekil 5.8 gösterilmiştir.

Çizelge 5.7 : Farklı proses sürelerinde redüktif ergitme ile elde edilen metalik numunelerin kimyasal analiz sonuçları ve % metal kazanım verimleri

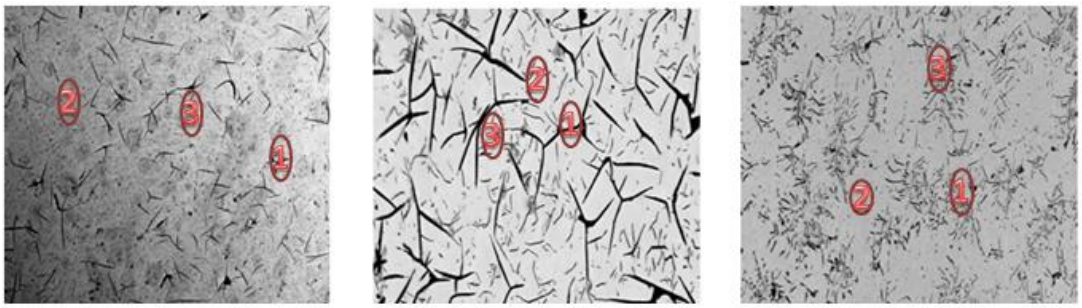
Süre Dak.	%Ni	%Cr	%Co	%Fe	Metal, g	% Metal kazanım verimleri			
						%Ni	% Cr	% Co	% Fe
15	3,40	4,81	0,20	88,05	4,29	14,30	9,42	15,88	12,54
20	3,09	4,99	0,22	89,91	13,34	40,41	30,39	54,35	39,83
25	3,00	4,05	0,15	88,06	26,44	77,76	48,88	75,23	77,32
30	3,25	5,54	0,18	88,41	27,87	88,80	70,50	92,90	81,83
35	3,13	5,07	0,17	89,11	29,98	91,99	69,40	94,38	88,72



Şekil 5.7 : İşlem süresinin metal kazanımına etkisinin grafiksel gösterimi, 1600–1650ºC, % 30 sabit redüktan/cevher oranı

Çizelge 5.8 : Farklı proses sürelerinde redüktif ergitme ile elde edilen curufların kimyasal analiz sonuçları

Süre, Dak.	%Ni	%Cr	%Co	%Fe	%Mn	%MgO	%Al_2O_3	%SiO_2
15	0,71	2,09	0,04	25,03	0,22	4,91	7,52	51,13
20	0,33	2,00	0,03	16,78	0,24	7,15	5,61	65,31
25	0,12	1,96	0,02	8,13	0,31	5,76	6,62	73,32
30	0,14	1,03	Eser	7,85	0,27	7,25	5,33	76,32
35	0,10	1,10	Eser	6,09	0,26	7,46	6,24	75,19



a) **b)** **c)**

Şekil 5.8 : Farklı işlem sürelerinde redüktif ergitme işlemine tabi tutulan numunelerden elde edilen metalik düğmelere ait EPMA mikrografları, %30 redüktan/cevher oranı 1600-1650ºC a) 15 dak., b) 25 dak., c) 35 dak.

Şekil 5.8'de farklı reaksiyon sürelerinde redüktif ergitme işlemine tabi tutulan numunelerden elde edilen EPMA mikrograflarından görüleceği gibi 15 dakika reaksiyon süresine sahip numune ile 25 dakika sonucu elde edilen numunede aynı yapıların oluştuğu gözlemlenmiştir. Yalnızca grafit lamellerinin kalınlıkları değişmektedir. Artan reaksiyon süresiyle grafit lamellerini inceldiği ve krom karbürlerin yanında sementit (Fe_3C) oluşumu da tespit edilmiştir. Farklı işlem sürelerinde redüktif ergitme işlemine tabi tutulan numunelerden elde edilen metalik düğmelere ait nokta EPMA nokta analizleri ve olası yapılar Çizelge 5.9'da gösterilmiştir.

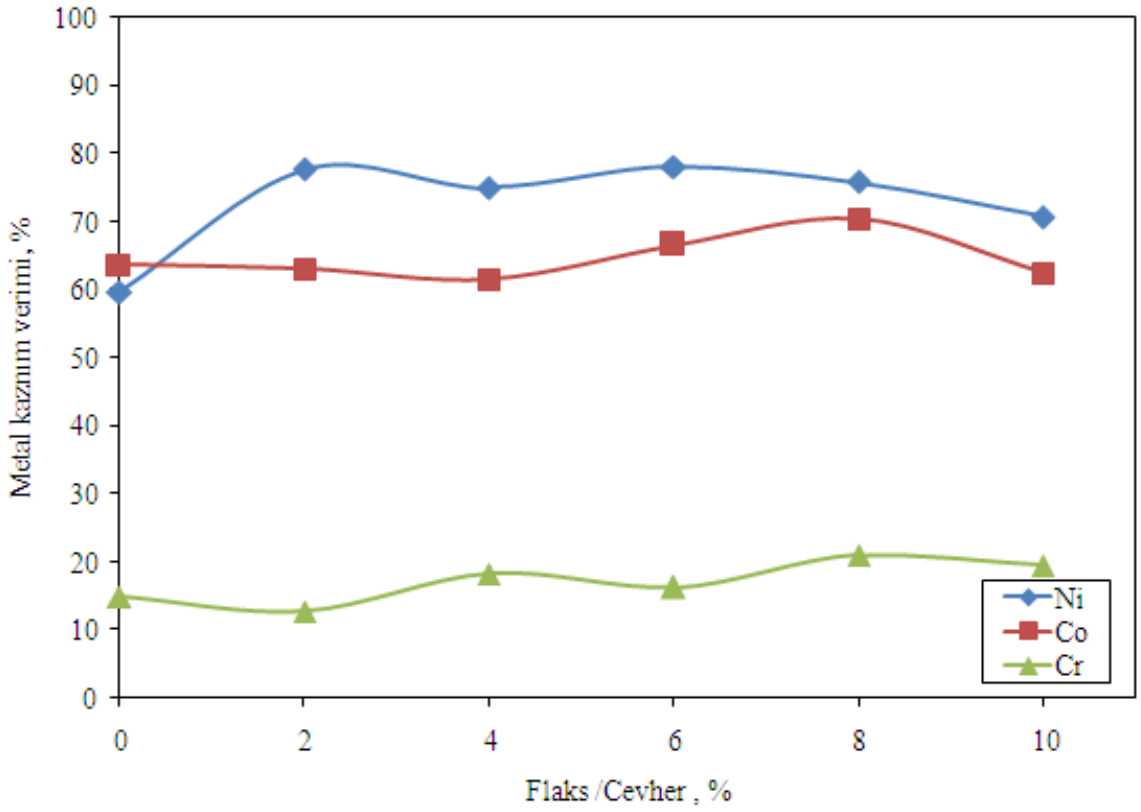
Çizelge 5.9: Şekil 5.8'de numaralandırılmış noktalara ait EPMA mikrografların nokta analizleri ve olası yapılar

Analiz Noktası	%Ni	% Cr	% Co	% Fe	% C	Olası Yapı
a.1	0,26	0,01	0,16	8,70	90,70	Grafit lameller
a.2	3,31	2,20	0,11	92,29	2,06	Fe, Ni'ce zengin bölge
a.3	2,31	7,32	0,13	83,28	6,25	Cr ve C'ca zengin bölge, karbür
b.1	0,04	0,06	Eser	2,21	97,66	Grafit lameller
b.2	2,80	4,60	0,15	89,90	2,51	Fe, Ni ve Cr'ca zenginbölge
b.3	2,66	6,23	0,18	87,76	3,25	Cr ve C'ca zengin bölge, karbür
c.1	3,82	2,22	0,11	69,11	24,71	Grafit lameller, Sementit
c.2	2,57	5,40	0,18	88,93	2,80	Fe, Ni ve Cr'ca zengin bölge
c.3	1,90	5,69	0,07	81,83	10,49	Cr ve C'ca zenginbölge, karbür

Üçüncü deney setinde farklı redüktan ilavesi ile elde dilen sonuçlardan yola çıkarak % 10 redüktan/cevher oranına sahip P2 numunesine sırasıyla % 2, % 4, % 6, % 8, % 10, flaks/cevher oranlarında kalsine edilmiş CaO ilave edilmiştir. Bu karışımlar 25 dakika süreyle 1550–1600ºC'de redüktif ergitmeye tabi tutulmuştur. 6 g CaO ilave edilen numune % 78,18 Ni verimiyle en yüksek verimi elde etmiştir. Bu alaşım % 4,47 Ni, % 1,98 Cr ve % 0,20 Co içermektedir. Co ve Cr verimleri sırasıyla % 16,29 ve % 66,58 olarak gerçekleşmştir. CaO ilavesinin Ni verimine olumlu etkisi olduğu görülmüştür. % 6 CaO ilavesi alaşımdaki nikel konsantrasyonunu arttırmıştır. Daha yüksek CaO ilavelerinde demirin kazanım veriminin artması nedeniyle alaşımdaki nikel konsantrasyonu düşmüştür. Ayrıca CaO ilavesinin çalışma sıcaklığını düşürdüğü görülmüştür. Elde edilen alaşımların % Ni, Co, Cr, Fe içerikleri ve metal kazanım verimleri Çizelge 5. 10'da ve Şekil 5.9'da şematik olarak gösterilmiştir. Benzer şekilde elde edilen curufların kimyasal analiz sonuçları sonuçları Çizelge 5.11'de gösterilmiştir.

Çizelge 5.10 : Farklı miktarlarda curuflaştırıcı ilavesi ile redüktif ergitme sonucu elde edilen metalik numunelerin kimyasal analiz sonuçları ve % metal kazanım verimleri, %10 sabit redüktan/cevher oranı

Flaks/Cevher İlavesi, %	%Ni	%Cr	%Co	%Fe	Metal,g	% Metal kazanım verimleri			
						% Ni	%Cr	% Co	%Fe
-	4,07	2,01	0,23	90,39	14,96	59,69	13,43	63,71	44,90
2	5,29	1,79	0,23	88,52	14,98	77,71	12,77	63,08	44,03
4	4,86	2,45	0,21	89,31	15,74	75,03	18,28	61,47	46,68
6	4,47	1,98	0,20	88,71	17,80	78,18	16,29	66,58	52,44
8	3,51	2,01	0,17	90,11	22,03	75,85	21,00	70,51	65,92
10	3,79	2,17	0,17	89,07	18,95	70,40	19,49	62,42	56,05

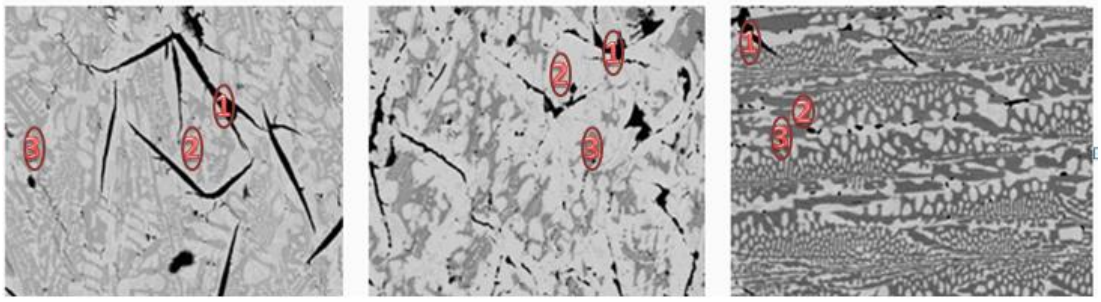


Şekil 5.9 : Farklı miktarlarda curuflaştırıcı ilavesinin metal kazanımın verimine etkisinin grafiksel gösterimi, 1550–1600 ºC, 25 dak., % 10 sabit redükta/cevher oranı

Çizelge 5.11 : Farklı miktarlarda curuflaştırıcı ilavesi ile ergitilen numunelere ait curufların kimyasal analiz sonuçları % 10 sabit redüktan/cevher oranı

Flaks/cevher İlavesi,%	% Ni	%Cr	%Co	%Fe	%Mn	%MgO	%Al_2O_3	%SiO_2	%CaO
-	0,10	2,20	0,03	12,81	0,36	6,46	5,10	68,61	0,13
2	0,04	2,40	0,02	18,12	0,45	5,10	4,46	64,76	2,39
4	0,05	2,30	0,02	17,45	0,46	5,23	4,17	59,58	3,71
6	0,05	2,40	0,02	15,37	0,47	5,33	4,14	63,06	5,04
8	0,07	2,15	0,02	12,09	0,44	5,23	4,00	60,34	7,25
10	0,10	2,22	0,02	11,24	0,40	5,17	3,85	63,87	9,90

Şekil 5.10'da görüldüğü gibi düşük redüktan ilavelerinde grafitli lamelleri sayısı azalmıştır. Açık renkli nikel ve demirce zengin bölgelerin oranı artmıştır. Koyu renkli bölgeler daha önceki deney setlerinde olduğu gibi krom ve karbon daha zengin olup bu bölgelerde karbürlü yapıların olduğu düşünülmektedir. Çizelge 5.12'de %10 redüktan/cevher oranında farklı miktarlarda curuflaştırıcı ilavesi ile redüktif ergitme sonucu elde edilen metalik numunelere ait EPMA nokta analizleri ve olası yapılar gösterilmiştir.



a) **b)** **c)**

Şekil 5.10 : Farklı miktarlarda curuflaştırıcı ilavesi ile redüktif ergitme sonucu elde edilen metalik numunelerin EPMA mikrografları a) % 2 , b) % 6 ,c) % 10 CaO İlaveli, % 10 sabit redüktan/cevher oranı

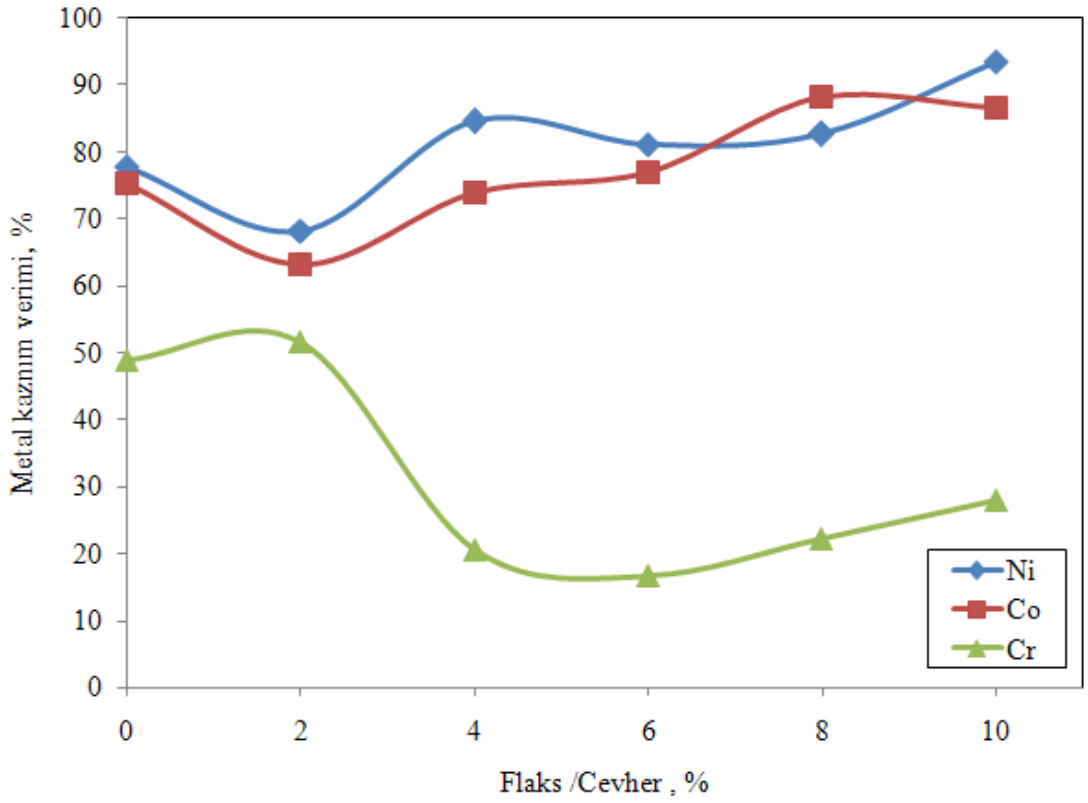
Çizelge 5.12: Şekil 5.10'da numaralandırılmış noktalara ait EPMA mikrografların nokta analizleri ve olası yapılar

Analiz Noktası	% Ni	% Cr	% Co	% Fe	% C	% Si	% Mn	Olası Yapı
a.1	0,16	0,26	0,02	6,98	96,20	0,55	Eser	Grafit lameller
a.2	4,62	1,02	0,27	91,42	2,23	0,41	0,09	Fe, Ni'ce zengin bölge
a.3	2,79	2,70	0,12	86,97	7,23	0,17	Eser	Cr ve C'ca zengin bölge, karbür
b.1	0,06	0,35	0,01	2,50	97,05	0,34	0,07	Grafit lameller
b.2	5,76	0,87	0,23	90,16	2, 16	0,85	0,01	Fe, Ni ve zengin bölge
b.3	1,49	3,61	0,16	86,44	8,84	0,85	0,01	Fe, Ni ve zengin bölge
c.1	0,18	0,07	0,02	6,80	92,65	0,64	0,03	Grafit lameller,
c.2	5,17	0,90	0,25	90,88	2,20	0,58	0,03	Fe, Ni'ce zengin bölge
c.3	1,43	4,03	Eser	85,12	9,20	0,13	0,03	Cr ve C'ca zengin bölge, karbür

Dördüncü deney setinde en yüksek verim elde ettiğimiz % 30 redüktan/cevher oranına sahip P6 numunesi 25 dakika süreyle, 1550-1650ºC sıcaklık aralığında, sırasıyla % 2, % 4, % 6, % 8, % 10 flaks/cevher oranlarında CaO ilavesi yapılarak redüktif ergitmeye tabi tutuluştur. Curuflaştırıcının metal kazanım verimine etkisi incelenmiştir. CaO ilavesi % 2 CaO ilavesi ile Ni ve Co veriminde düşüş, Cr veriminde bir artış gözlenmiştir. % 2'nin üzerindeki CaO ilavelerinde Ni ve Co verimlerinde artış Cr verimlerinde önemli miktarda düşüş görülmüştür. En yüksek Ni verimi % 93,46 ile % 10 flaks/cevher oranına sahip numunede elde edimiştir. Bu alaşım % 3,87 Ni, %2,48 Cr ve % 0,19 içermektedir. Bu alaşımda Co ve Cr kazanım verimleri sırasıyla % 86,45 ve % 27,82 olarak gerçekleşmiştir. Curuflaştırıcı ilavesi özellikle hem nikel verimini hem de alaşımdaki konsantrasyonu arttırmıştır. CaO curufa Ca^{+2} iyonları vererek NiO'i aktif hale getirerek curuftaki çözünürlüğünü azaltmış ve verime olumlu etkide bulunmuştur. Elde edilen alaşımların Ni, Co, Cr ve Fe'e ait kimyasal analiz sonuçları Çizelge 5,13'te ve metal kazanım verimleri grafiksel olarak Şekil 5.11'de şematik olarak gösterilmiştir. Ayrıca elde edilen curufların kimyasal analiz sonuçları sonuçları Çizelge 5.14'te gösterilmiştir.

Çizelge 5.13 : Farklı miktarlarda curuflaştırıcı ilavesi ile redüktif ergitme sonucu ile elde edilen metalik numunelerin kimyasal analiz sonuçları ve % metal kazanım verimleri, % 30 sabit redüktan/cevher oranı

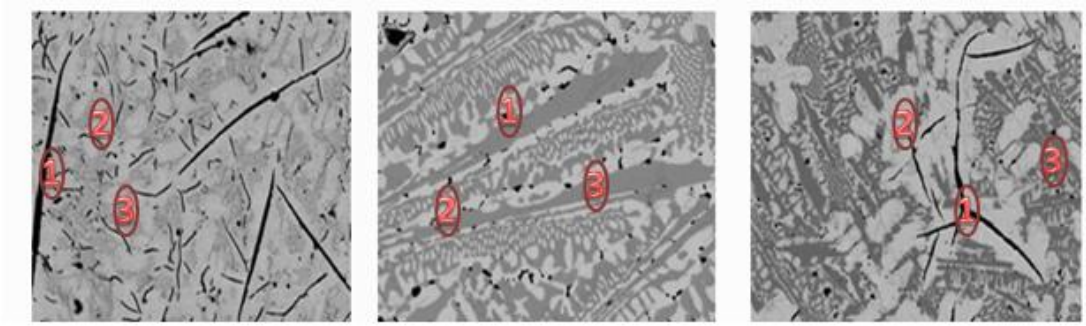
Flaks/Cevher İlavesi,%	%Ni	%Cr	%Co	%Fe	Metal,g	% Metal kazanım verimleri			
						% Ni	%Cr	% Co	%Fe
-	3,00	4,05	0,23	89,06	26,44	77,76	48,88	75,32	77,32
2	3,31	5,38	0,16	81,86	21,30	68,14	51,56	63,11	57,90
4	4,11	2,14	0,18	88,01	20,99	84,57	20,51	73,85	61,35
6	4,18	1,83	0,21	89,47	19,80	81,14	16,54	77,00	58,88
8	3,54	2,04	0,20	88,85	23,80	82,61	22,16	88,14	70,23
10	3,88	2,48	0,19	88,03	24,57	93,46	27,82	86,45	71,83



Şekil 5.11 : Farklı miktarlarda curuflaştırıcı ilavesinin metal kazanım verimine etkisinin grafiksel gösterimi 1550–1600ºC, 25 dak. % 30 redüktan/cevher oranı

Çizelge 5.14: Farklı miktarlarda curuflaştırıcı ilavesi ile ergitilen numunelere ait curufların kimyasal analiz sonuçları, % 30 sabit redüktan/cevher oranı

Flaks/cevher İlavesi,%	% Ni	%Cr	%Co	%Fe	%Mn	%MgO	%Al_2O_3	%SiO_2	%CaO
-	0,12	1,96	0,02	8,13	0,31	5,76	6,62	73,32	0,13
2	0,32	1,55	0,02	9,16	0,36	7,98	2,50	60,09	4,24
4	0,24	2,40	0,02	9,75	0,36	7,23	3,17	54,34	5,13
6	0,18	2,27	0,01	10,41	0,36	5,66	2,70	51,00	6,02
8	0,17	2,06	Eser	8,19	0,36	5,82	2,66	51,42	6,84
10	0,10	2,50	Eser	7,15	0,37	5,74	2,64	52,28	7,61



a) **b)** **c)**

Şekil 5.12 : Farklı miktarlarda curuflaştırıcı ilavesi ile redüktif ergitme sonucu ile elde edilen metalik numunelerin EPMA mikrografları a) %2 , b) % 6 ,c) % 10 CaO İlaveli , %30 sabit redüktan/cevher oranı

% 30 sabit redüktan/cevher oranına sahip farklı miktarlarda curuflaştırıcı ilavesi ile redüktif ergitme sonucu ile elde edilen metalik numunelerin EPMA mikrograflarında görüldüğü gibi Cr verimindeki düşüş ile birlikte Ni ve Fe'ce zengin açık renkli bölgelerin oranı artmış ayrıca krom karbürlerin dışında sementit benzeri yapılarında oluştuğu söylenebilir. Şekil 5.12'de numaralandırılmış noktalara ait EPMA mikrografların nokta analizleri ve olası yapılar Çizelge 5.15'te gösterilmiştir.

Çizelge 5.15 : Şekil 5.12'de numaralandırılmış noktalara ait EPMA mikrografların nokta analizleri ve olası yapılar

Analiz Noktası	% Ni	% Cr	% Co	% Fe	% C	% Si	% Mn	Olası Faz
a.1	0.16	0,26	0.,02	1,37	96,20	0,06	1,94	Grafit lameller
a.2	2,56	2,62	0.17	86,15	1,57	6,80	0,9	Fe, Ni'ce zengin bölge
a.3	0,34	25,09	0,02	66,49	11,62	0,25	0,18	Cr ve C'ca zengin bölge, karbür
b.1	0,87	0.35	0.01	34,47	64,09	1,37	-	Grafit lameller, Sementit
b.2	4,16	0,87	0,17	92,16	2,07	0,52	0,01	Fe, Ni ve Cr'ca zengin bölge
b.3	1,14	3,43	0,10	86,44	8,85	0,05	0,01	Cr ve C'ca zengin bölge, karbür
c.1	0,06	0,50	0,08	6,06	92,71	0,19	-	Grafit lameller, Sementit
c.2	3,64	1,10	0,20	91,08	2,81	1,09	0,03	Fe, Ni'ce zengin bölge
c.3	0,46	5,37	0,09	83,76	9,85	0,04	0,03	Cr ve C'ca zengin bölge, karbür

5.5 Deney Sonuçlarının İrdelenmesi

Yapılan deneyler sonucunda metal ve curuf fazları elde edilmiştir. Bu metal ve curuf fazlarına ait kimyasal analizler yapılmıştır. Bu analizlerden yola çıkarak curuf ve metallerde % metal dağılımları grafikleri çizilmiştir. Elde edilen metal kısımdaki % metal dağılımı % D_{Me}, curuftaki % metal dağılımı % D_C ve kayıp metal dağılımı % D_K aşağıdaki formüller ile hesaplanmıştır.

% D_{Me}=(Metaldeki metal Ağ./Cevherdeki metal Ağ.)*100

% D_c =(Curuftaki metal Ağ./Cevherdeki metal Ağ.)*100

% D_K= 100- (% D_{me} + % D_c)

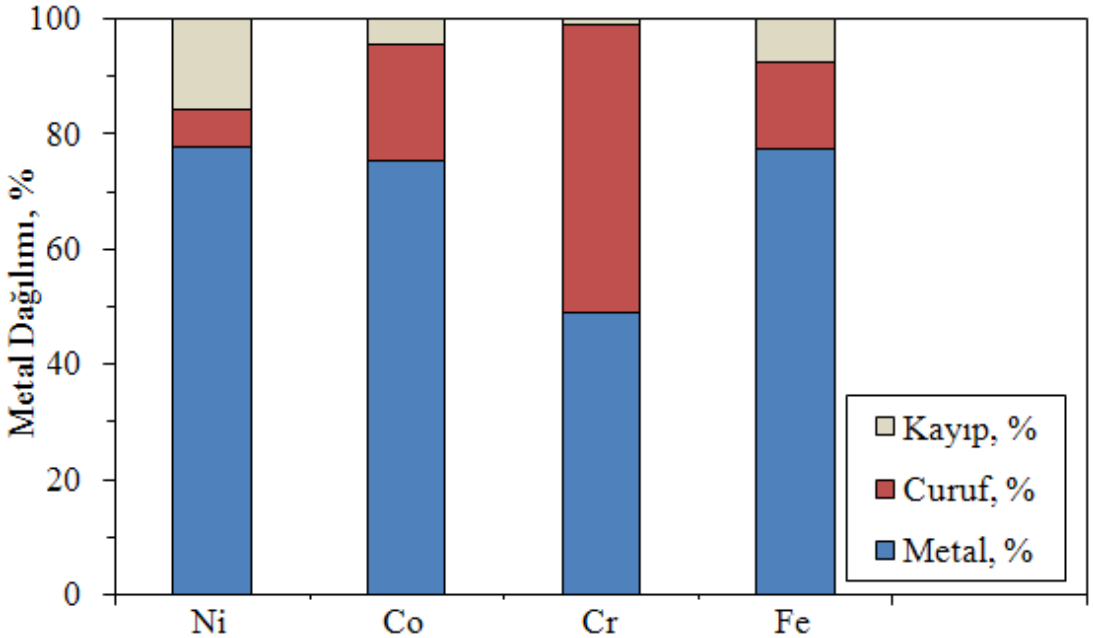
Örneğin: Ni için curuf ve metaldeki % dağılım değerleri aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

% D_{Ni} =(Curuftaki Ni Ağ./Cevherdeki Ni Ağ.)*100

% D_C =(Curuftaki Ni Ağ./Cevherdeki Ni Ağ.)*100

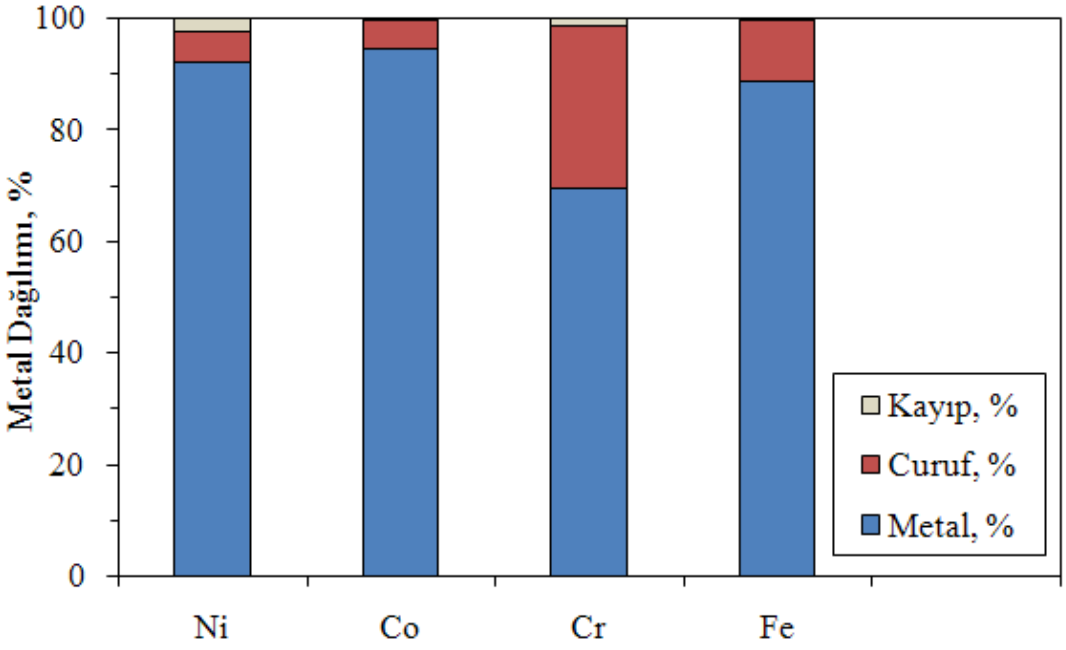
% D_K = 100- (%D_{Ni} + % D_c)

P6 numunesi için için % Ni dağılımı curufta % 6,56, metalde % 77,76 ve kayıp %15,68 olmuştur. Aynı deney numunesinde % Co dağılımı curufta % 20,14, metalde % 75,23, kayıp % 4,63, % Cr dağılımı curufta % 49,91 metalde, % 48,88 kayıp % 1,21, % Fe dağılımı curufta % 15,06, metalde % 77,32, kayıp % 7,62 olarak belirlenmiştir. Ni, Cr, Co ve Fe'e ait % metal dağılımı Şekil 5.13'te şematik olarak gösterilmiştir.



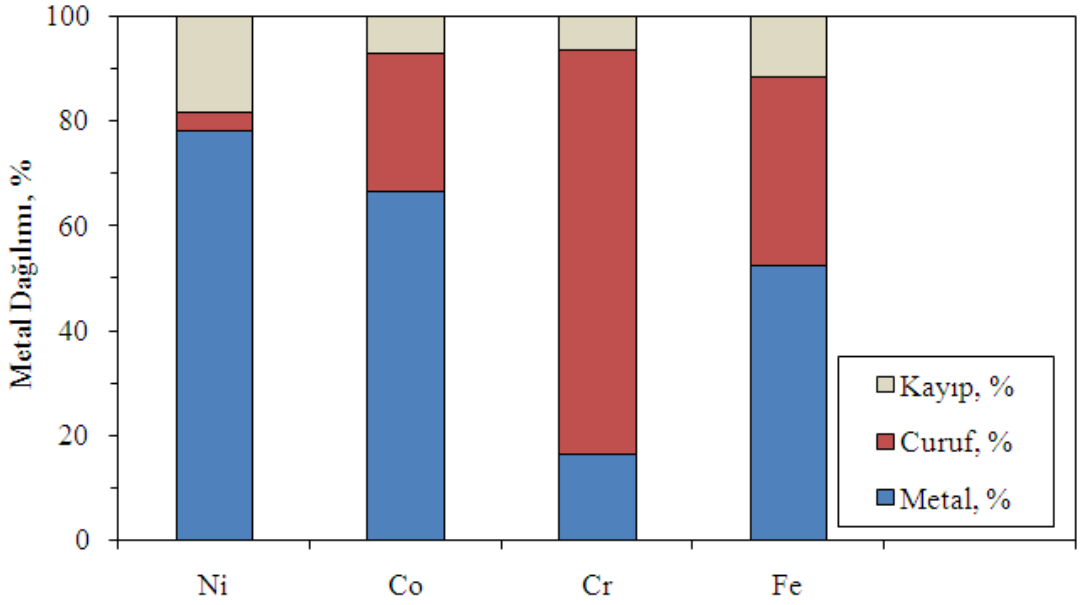
Şekil 5.13 : İlk deney setinde en yüksek verim elde ettiğimiz 25 dakika süreyle redüktif ergitmeye tabi tutulan % 30 redüktan/cevher oranına sahip P6 numunesine ait % metal dağılım grafiği

İkinci deney setinde en yüksek verim elde ettiğimiz 35 dakika süreyle redüktif ergitmeye tabi tutulan % 30 redüktan/cevher oranına sahip P6 numunesinde % Ni dağılımı curufta %5,70, metalde % 91,99 ve kayıp % 2,31 olmuştur. Aynı deney numunesinde % Co dağılımı curufta % 5,40, metalde % 94,38, kayıp % 0,27, % Cr dağılımı curufta % 69,40, metalde % 29,20, kayıp % 1,40, % Fe dağılımı curufta % 11,00, metalde % 88,72 ve kayıp % 7,62 olarak gerçekleşmiştir. Ni, Cr, Co ve Fe'ye ait % metal Şekil 5.14'te şematik olarak gösterilmiştir



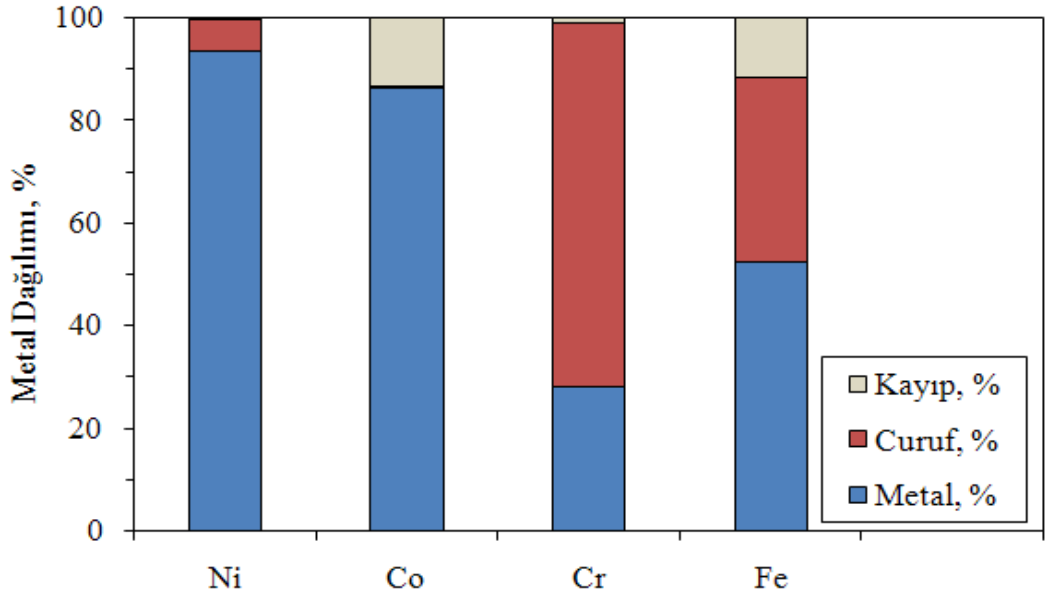
Şekil 5.14 : İkinci deney setinde en yüksek verim elde ettiğimiz 35 dakika süreyle redüktif ergitmeye tabi tutulan % 30 redüktan/cevher oranına sahip P6 numunesine ait % metal dağılım grafiği

Üçüncü deney setinde en yüksek verim elde ettiğimiz 25 dakika süreyle redüktif ergitmeye tabi tutulan % 10 redüktan/cevher oranına % 6 CaO ilaveli P2 numunesinde % Ni dağılımı curufta % 3,45, metalde % 78,18 ve kayıp % 16,86 olmuştur. Aynı deney numunesinde % Co dağılımı curufta % 26,41, metalde % 66,58, kayıp % 7,01, % Cr dağılımı curufta % 77,34, metalde % 16,29, kayıp % 6,36, % Fe dağılımı curufta % 36,02, metalde % 52,44 ve kayıp % 11,53 olarak gerçekleşmiştir. Ni, Cr, Co ve Fe'ye ait % metal dağılımı Şekil 5.15'te şematik olarak gösterilmiştir.



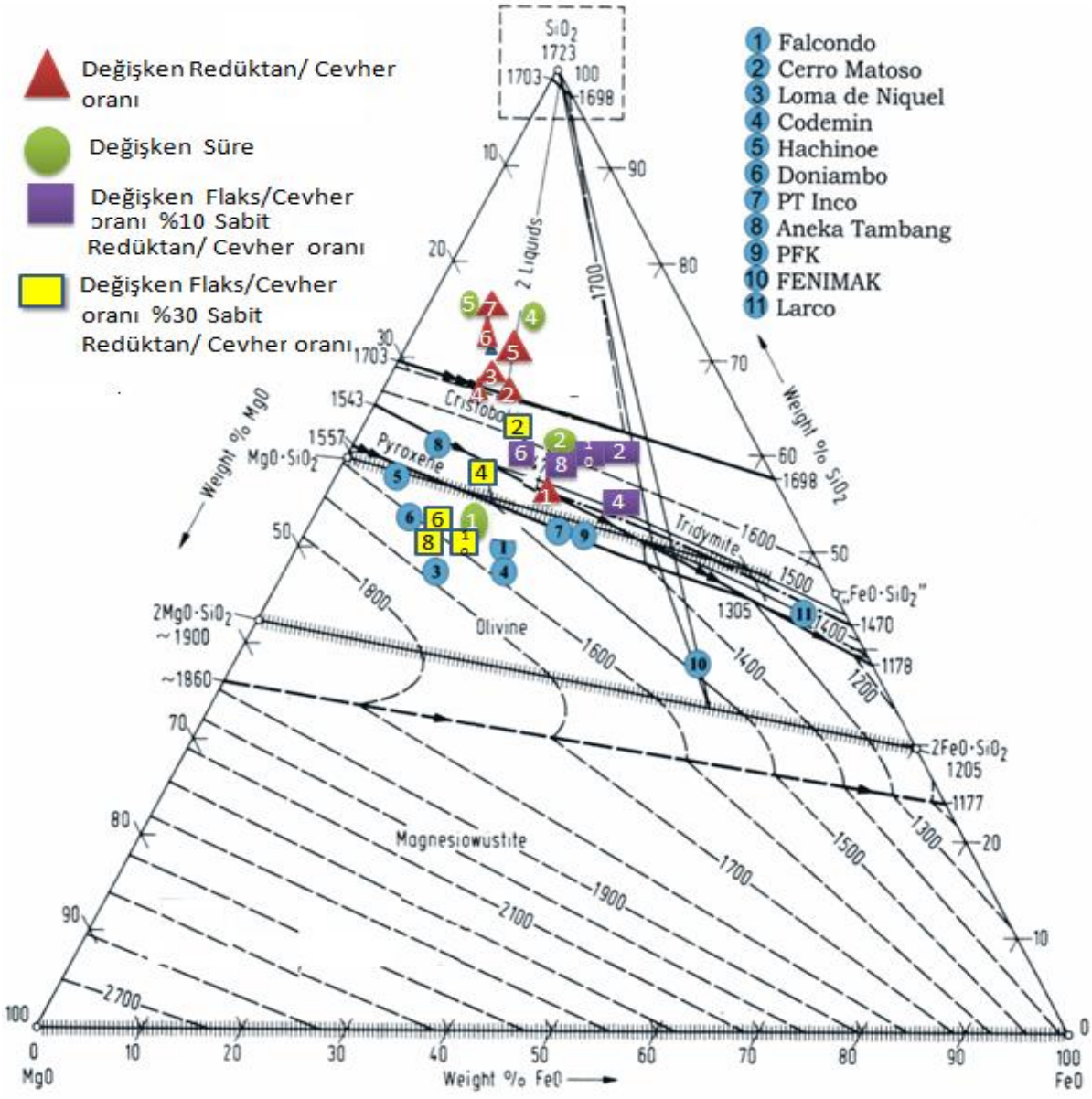
Şekil 5.15 : Üçüncü deney setinde en yüksek verim elde ettiğimiz 25 dakika süreyle redüktif ergitmeye tabi tutulan % 10 redüktan/cevher oranına sahip % 6 CaO ilaveli P2 numunesine ait % metal dağılım grafiği

Dördüncü deney setinde en yüksek verim elde ettiğimiz 25 dakika süreyle redüktif ergitmeye tabi tutulan % 30 redüktan/cevher oranına % 10 CaO ilaveli P6 numunesinde % Ni dağılımı curufta % 6,11 metalde % 93,46 ve kayıp % 0,43 olmuştur. Aynı deney numunesinde % Co dağılımı curufta % eser miktarda metalde % 86,45 kayıp % 13,50, % Cr dağılımı curufta % 71,18 metalde % 27,82, kayıp % 1,00, % Fe dağılımı curufta % 14,80 metalde % 71,83 ve kayıp % 13,37 olarak gerçekleşmiştir. Ni, Cr, Co ve Fe'ye ait % metal dağılımı Şekil 5.16'te şematik olarak gösterilmiştir.



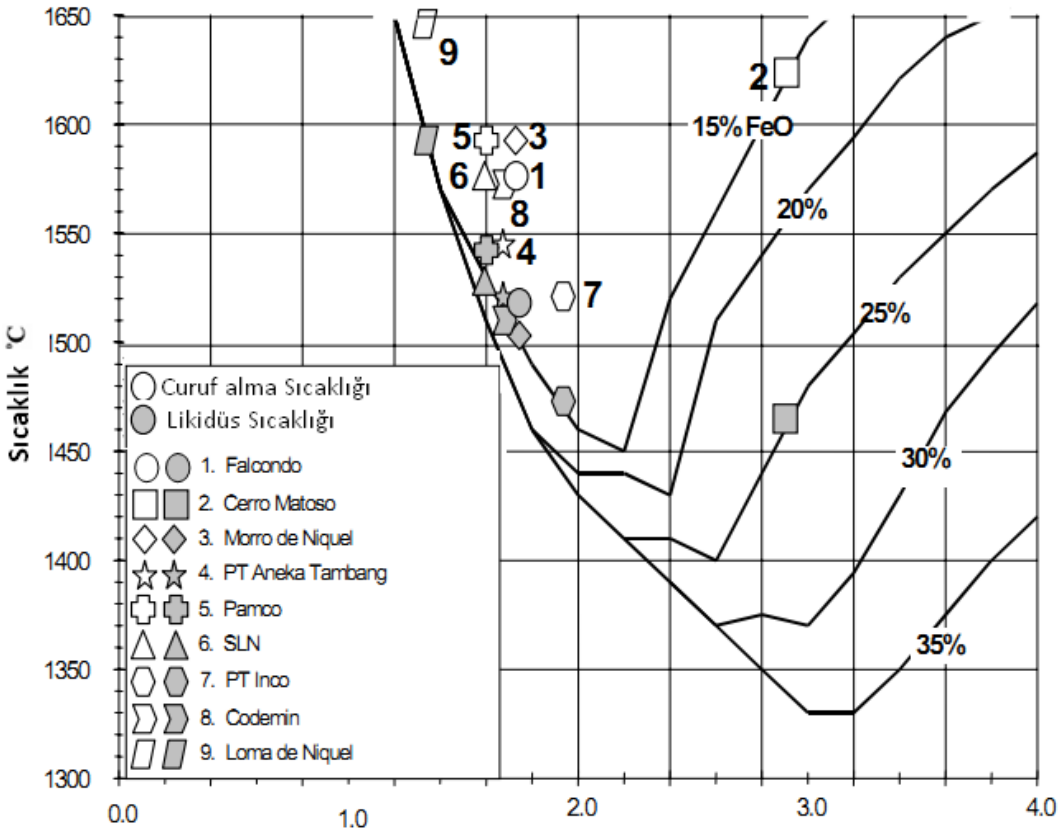
Şekil 5.16 : Dördüncü deney setinde en yüksek verim elde ettiğimiz 25 dakika süreyle redüktif ergitmeye tabi tutulan % 30 redüktan/cevher oranına sahip % 10 CaO ilaveli P6 numunesine ait % metal dağılım grafiği

Şekil 5.17'de görüleceği gibi flaks ilavesi yapılmayan numunelerden elde edilen curuflar dünyadaki FeNi üreticilerin curuflarıyla yüksek demir ihtiva eden curuflar dışında benzerlik göstermemektedir. Flaks ilavelerinden sonra elde edilen curuf sistemleri ise endüstriyel üretim curuf sistemeleri ile ile benzer bileşim göstermiştir. Burdan yola çıkarak bazik flaks (CaO) ilavesinin olumlu etkiler yaptığını görülmektedir ve düşük tenörlü lateritik cevherlerin de optimum flaks ve redüktan ilaveleri ile ekonomik olarak da üretilebileceği görülmüştür.



Şekil 5.17 : Elde ettiğimiz curufların MgO-SiO_2–FeO üçlü faz diyagramı üzerinde gösterimi ve endüstriyel FeNi üretim curufları ile karşılaştırılması [22].

Ayrıca flaks ilavesi curufların ergime sıcaklıklarını da düşürmüştür. Şekil 5.18'da ferronikel üreticilerine ait curuf alma sıcaklıkları ve likidüs sıcaklık eğrileri görülmektedir. Flaks ilavesi yapılan deneylere çalışma aralığımız olan 1550-1600°C bir çok ferronikel üreticisini curuf alma sıcaklığıdır. Ferronikel üreticileri yüksek ergime sıcaklığına (1900 °C) sahip bir mineral olan olivin [$(Mg,Fe)_2SiO_4$)] bölgesine dışında daha düşük sıcaklıkta ergiyen curuflar sistemlerini tercih etmektedirler. CaO ilavesi ile düşük redüktan/cevher oranlarında genel olarak metal verimi olumlu olarak etkilenirken, yüksek redüktan/cevher oranlarında Ni, Co verimlerinde artış Cr veriminde ise düşüş görülmüştür.



Şekil 5.18 : Endüstriyel Ferronikel üreticilerinin çalışma sıcaklıkları [24]

6. GENEL SONUÇLAR

1. % 1,02 Ni, %0,054 Co, % 2,19 Cr % 30,11 Fe içeren Van yöresi Lateritik nikel cevherlerinden redüktif ergitme yöntemi ile nikel pik demir başarıyla üretilmiştir. Üretilen metaller % 3–6,94 arasında Ni içermektedir.
2. Redüktan miktarının metal kazanımına etkisi 25 dakikalık ergitme sürelerinde ve 1600–1650°C sıcaklık aralığında incelenmiştir. En yüksek Ni kazanım verimi olan % 77,76 değeri % 3,00 Ni içeren alaşımın üretildiği, cevhere % 30 kok kömürü ilavesinin yapıldığı şartlarda elde edilmiştir. Bu şartlarda üretilen alaşım % 4,05 Cr, % 0,15 Co ve Cr kazanım verimi % 48,88, Co kazanım verimi %75,32 olarak gerçekleşmiştir.
3. Redüksiyon süresinin metal kazanım verimine etkisinin incelendiği deneylerde ise en yüksek kazanım verimi 35 dakika süreyle ergitilen numunede elde edilmiştir. Bu alaşım için metal kazanım verimi nikel için % 91,99, krom için % 69,40 ve Co için % 93,48 olarak belirlenmiştir. Alaşımdaki yüzde nikel, kobalt ve krom içeriği sırasıyla % 3,13, % 0,17 ve % 5,07'dir. Alaşımdaki nikel konsantrasyonu redüksiyon süresinden fazlaca etkilenmezken artan süre ile metal kazanım verimleri artmaktadır.
4. Curuflaştırıcı ilavesinin üretilen alaşımalardaki bileşim ve metal kazanım verimleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Curuflaştırıcı olarak CaO seçilmiştir. % 10 sabit redüktan/cevher oranına sahip numuneye P2 numunesi için cevher ağırlığının % 6'sı kadar CaO ilavesi ile redükleyici ergitme sonucu nikel konsantrasyonu % 4,47, nikel kazanım verimi % 78,58 olarak gerçekleşmiştir. Krom verimi % 16,29, kobalt verimi % 66,58 olup alaşım içerisindeki konsantrasyonu krom ve kobalt için sırasıyla % 1,98 ve % 0,20 olarak analiz edilmiştir. % 30 redüktan/cevher oranına sahip P6 numunesi için en yüksek metal verimi cevher ağırlığının % 10'u kadar CaO ilavesi ile elde edilmiştir. Ni verimi % 93,46, Cr verimi % 27,82, Co verimi %86,45, metal konsantrasyonları ise Ni için % 3,88 ve Cr için % 2,48 ve kobalt için

% 0,19'dur. CaO düşük redüktan/cevher oranlarında tüm metallerin kazanım verimlerini arttırdığı, yüksek redüktan/cevher oranlarında genel olarak Ni, Co, artırıp, Cr kazanım verimini düşürdüğü görülmüştür. Curuf bazikliğinin arttırılması Ni ve Co kazanim verimini olumlu etkilerken, Cr kazanim verimini olumsuz etkilemektedir. CaO curufa Ca +2 iyonları vererek curufun bazikliğini artırır. Ayrıca Ni ve Co oksitlerinin aktivitesini artırarak curuftaki çözünebilirliğini azaltmıştır. Böylece Ni ve Co verimlerinde artış gözlenmiştir. Cr kazanım verimi üzerinde ise özellikle yüksek redüktan/cevher oranlarında tam tersi bir etki göstermiştir. Flaks ilavesi trivalenti kararlı hale getirerek Cr ve oksitlerini curufta çözünürlüğünü arttırarak kazamın verimlerinde düşüşe neden olmuştur.

5. % 30 redüktan/cevher oranına sahip % 10 CaO ilaveli nunumede en yüksek % 93,46 Ni kazanım verimi elde edilmiştir. Çalışma sıcaklığı 1550-1600ºC ve işlem süresi 25 dakika olarak gerçekleşmiştir.
6. Gelecek çalışmalarda, cevher ön redüksiyon işlemine tabi tutularak metal konsantrasyonu arttırılıp sonrasında redüktif ergitme uygulanabilir. Düşük redüktan ilaveleri ile nikel konsantrasyonu yüksek ürünler elde edilebilir.
7. Cevher hazırlama işlemi sırasında manyetik seperasyon ile cevher zenginleştirme işlemi uygulanıp cevherin nikel tenörü arttırabilir.

KAYNAKLAR

[1] **Betteridge, W.**, (1984). Nickel and Its Alloys, John Willey & Sons.

[2**] Habashi, F,** (1997). Handbook of Extractive Metallurgy, Volume 2, Wiley-VCH, Almanya.

[3] **Sauvage Gabriel F.**,(2008). Overview The Future demand of Ferronickel Market, The Euronickel Conference, Moskova.

[4] **Burkin J.,** (1982). Exractive Metallurgy of Nickel, John Willey & Sons

[5] **Çolakoğlu C.**, (2008). Yerel Lateritik Nikel Cevherlerinden Ferronikel Üretimi, (YL tezi), İTÜ

[6] **Barkas J.** (2010). Drivers and Risks for Nickel Demand, 7th International China Nickel Conference, Shangai.

[7]**Url**<http://www.infomine.com/chartsanddata/chartbuilder.aspx?z=f&g=127670&dr=10y Alıdığı tarih 14.12.2011

[8] **Büyükakıncı, E.**, (2008). Extraction of Nickel from Lateritic Ores, (YL tezi), ODTÜ.

[9] **Butt, C., (**2007). Nickel Laterites characteristics, classification and processing options, CRCLEME

[10] **Masurenko, C.**, (2004]. Regional Geology – Turkey & Balkans, European PLC

[11] T.C. Başbakanlık DPT, 2006, " Dokuzuncu kalkınma planı (2007-2013) metal madenler alt komisyonu raporu, Nikel-Kobalt 2006.Raporu,

[12] **Superiadi, A.**,(2007). Processing Technology vs Nickel Laterite Ore Characteristic, Pt Inco.

[13] **Crundwell, F., K.,** (2011). Exractive Metallurgy of Nickel Cobalt and Platinium Group Elements, Elsevier Ltd. UK

[14] **Url**< httpminerals.usgs.gov.mineralspubscommoditynickelmcs-2011-nickel.pdf

Alındığı tarih 14.12.2011

[15] **Kirves, M.,** (2010). The Outlook for Nickel: Dichotomies of the Fundamentals, RMG 7thExploration and Mining Conference, MK Commodities Consulting

[16] **Url<** http://www.commodities-now.com/commodities-now-news/metals-and-mining/1517-nickel-market-outlook-to-2014-12th-edition-2010.html

Alındığı tarih 12.11.2011

[17] **Das R.P.,** (2010) Global Scenario For The Extraction Of Nickel From Lateritic Nickel Ore and Sukinda Deposit, International Seminar on Development of Nickel and PGM Resources, Bhubaneswar,

[18] **Xinfang , J.,** (2008). Ferronickel / NPI Production from Laterite Nickel Ore in China, Tsingshan Holding Group, Çin

[19] **Dalvi ,A.,D.,(**2004). Tthe Past and the Future of Nickel Laterites, PDAC 2004 International Convention,

[20] **Ağaçayak, T.,** (2008). Karaçam (Eskişehir) Lateritik Nikel Cevherinin Fiziksel ve Kimyasal Yöntemlerle Zenginleştirilmesi, (Doktora tezi), Selçuk Üniversitesi.

[21] **Habashi, F,** (1997). Handbook of Extractive Metallurgy, Volume I, Wiley-VCH, Almanya

[22] **Lagendijk, H., Reinecke,I.J.(**2007). A Twin-Cathode Dc Arc Smelting Test At Mintek To Demonstrate The Feasibilıity Of Smelting FeNi From Calcine Prepared From Siliceous Laterite Ores From Kazakhstan For Oriel Resources PLC, Güney Afrika

[23] **Bakker,M.L. ve ark.,** (2011). IsaSmelt Tsl – Applications for nickel, Journal of Minerals Engineering 24 p610–619.

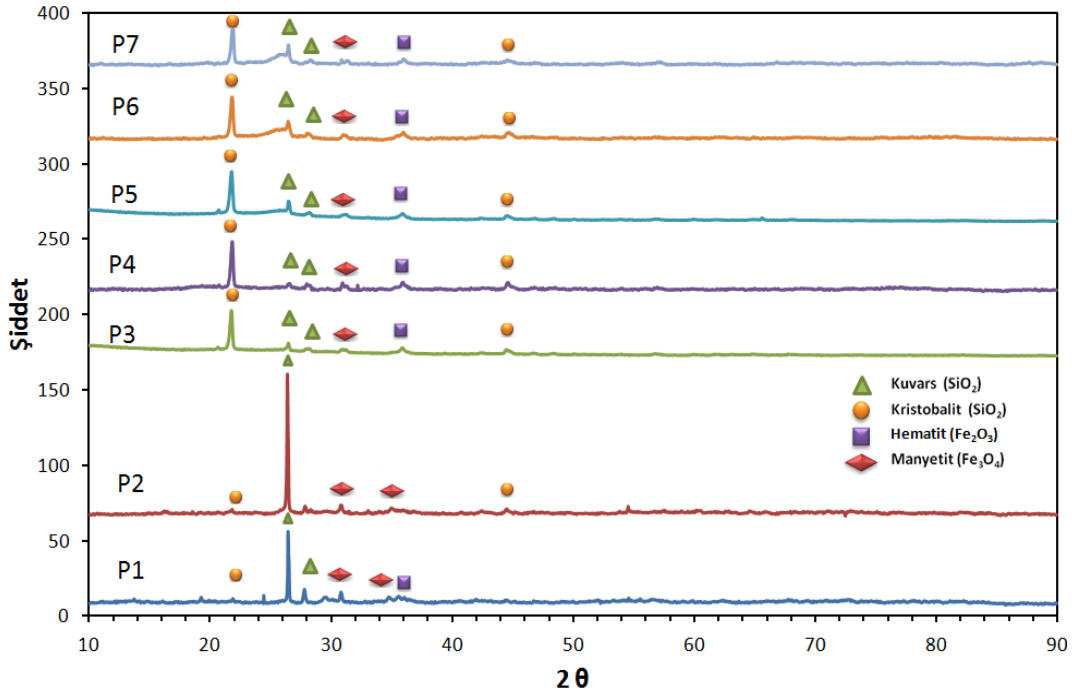
[24] **Voermann N., Gerritsen T., Candy I., Stober F., Matyas A.,** (2004) Developments in Furnace Technology for Ferronickel production, 1 0. International Ferroalloys Congress, Güney Afrika

EKLER

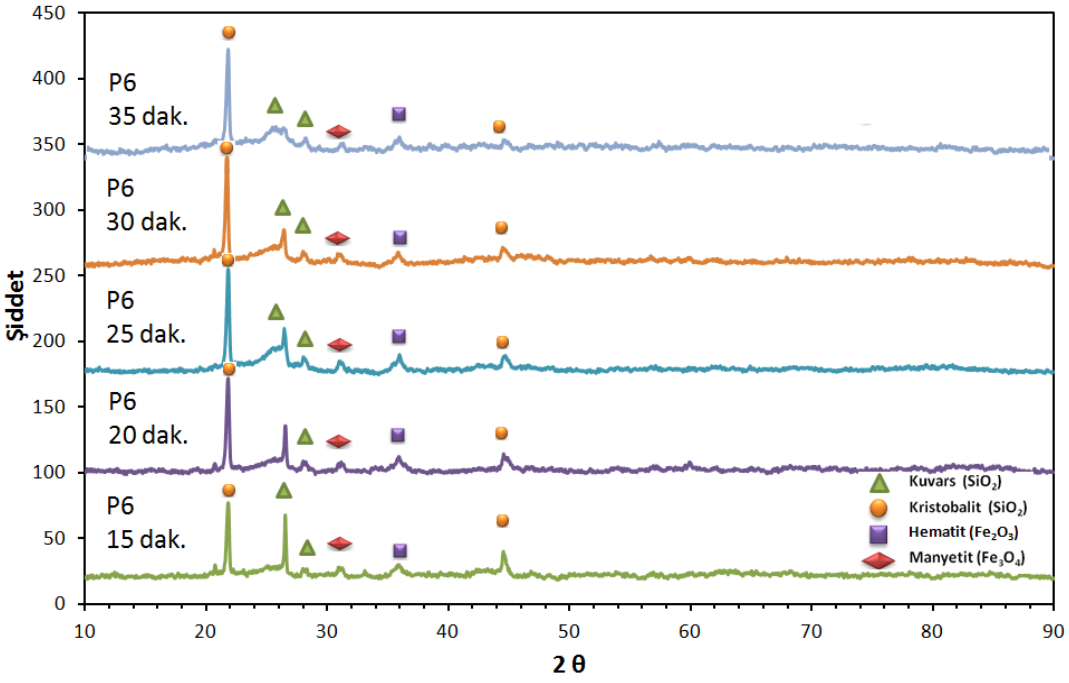
EK A: Elde edilen curufların XRD patternleri

EK B: Deneylerde kullanılan cevher, kok, flaks miktarları ve deney parametreleri

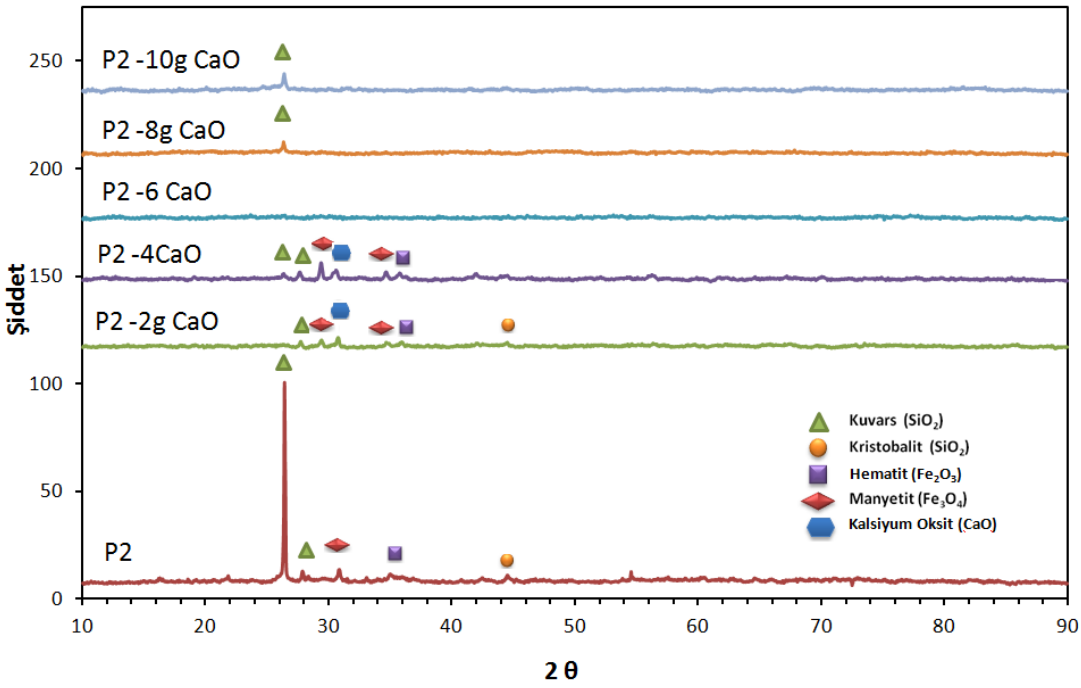
EK C: Deneyler sonucu çıkan curuf ve metal ürünlerin ağırlıkları ve kimyasal analiz sonuçları



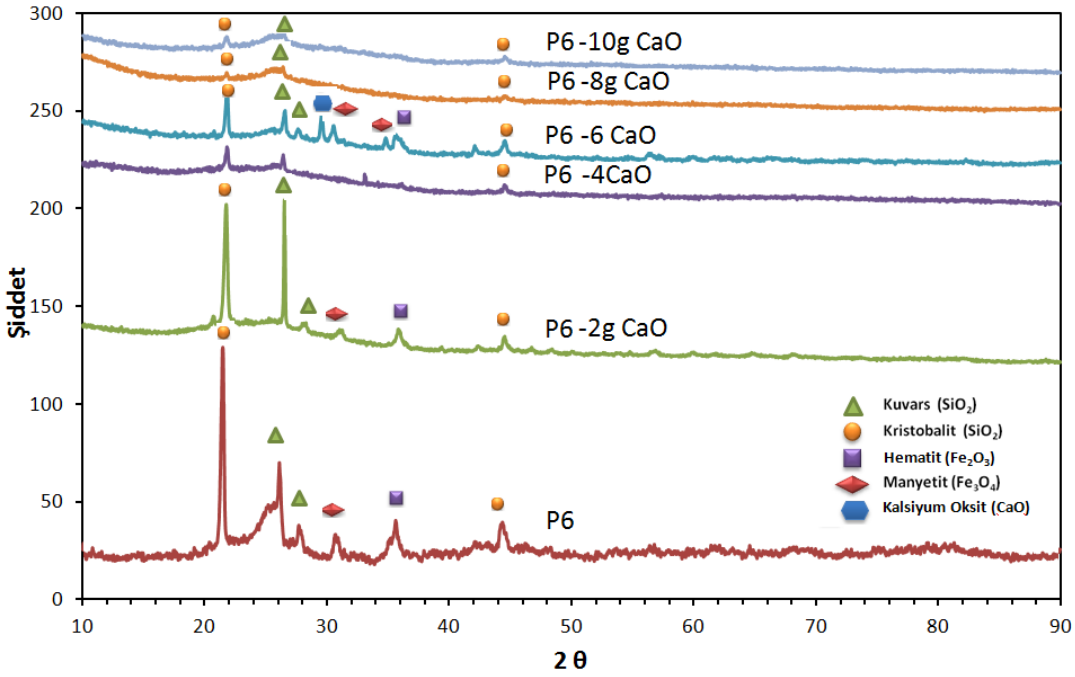
Şekil A1 : Farklı miktarlarda redüktan ilavesi ile elde edilen curufların XRD patternleri



Şekil A2 : Farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen curufların XRD patternleri (% 30 sabit redüktan/cevher oranı)



Şekil A3 : Farklı miktarlarda CaO ilavesi ile elde edilen curufların XRD patternleri(% 10 sabit redüktan/cevher oranı)



Şekil A4 : Farklı miktarlarda CaO ilavesi ile elde edilen curufların XRD patternleri (% 30 sabit redüktan/cevher oranı)

Çizelge B1: Deneylerde kullanılan cevher, kok, flaks miktarları ve deney parametreleri

Deney No	Şarj Bileşimi				Süre, Dak.	Sıcaklık, º C
	Cevher,g	Kok,g	Flaks,g	Toplam ağırlık, g		
P1	100	5	-	105	25	1600-1650º C
P2	100	10	-	110	25	1600-1650º C
P3	100	15	-	115	25	1600-1650º C
P4	100	20	-	120	25	1600-1650º C
P5	100	25	-	125	25	1600-1650º C
P6	100	30	-	130	25	1600-1650º C
P7	100	35	-	135	25	1600-1650º C
P6 -15dak.	100	30	-	130	15	1600-1650º C
P6-20 dak.	100	30	-	130	20	1600-1650º C
P6-30 dak.	100	30	-	130	30	1600-1650º C
P6-35 dak.	100	30	-	130	35	1600-1650º C
P2-2g CaO	100	10	2	112	25	1550-1600º C
P2-4g CaO	100	10	4	114	25	1550-1600º C
P2-6g CaO	100	10	6	116	25	1550-1600º C
P2-8g CaO	100	10	8	118	25	1550-1600º C
P2-10g CaO	100	10	10	120	25	1550-1600º C
P6-2g CaO	100	30	2	132	25	1550-1600º C
P6-4g CaO	100	30	4	134	25	1550-1600º C
P6-6g CaO	100	30	6	136	25	1550-1600º C
P6-8g CaO	100	30	8	138	25	1550-1600º C
P6-10g CaO	100	30	10	140	25	1550-1600º C

Çizelge C1: Deneyler sonucu elde edilen metal ürünlerin ağırlıkları ve kimyasal analiz sonuçları

Deney No	Metal,g	%Ni	%Co	%Cr	%Si	%Fe	%C	%S	%Mn
P1	6,71	6,94	0,33	0,81	-	89,74	-	-	-
P2	14,96	4,07	0,23	2,01	-	90,39	-	-	-
P3	16,30	3,75	0,20	2,42	-	88,11	3,60	0,11	0,10
P4	18,66	3,17	0,21	2,90	-	91,76	-	-	-
P5	23,53	2,87	0,16	4,70	-	82,98	3,01	0,15	0,16
P6	26,44	3,00	0,15	4,05	-	89,06	-	-	-
P7	24,15	2,87	0,15	4,32	-	86,18	-	-	-
P6 -15dak.	4,29	3,40	0,20	4,81	-	88,05	-	-	-
P6-20 dak.	13,34	3,09	0,22	4,99	-	89,91	-	-	-
P6-30 dak.	27,87	3,25	0,18	5,54	-	88,41	-	-	-
P6-35 dak.	29,98	3,13	0,17	5,07	-	89,11	-	-	-
P2-2g CaO	14,98	5,29	0,23	1,79	1,02	88,52	-	-	0,01
P2-4g CaO	15,74	4,86	0,21	2,45	1,10	89,31	-	-	0,01
P2-6g CaO	17,80	4,47	0,20	1,98	1,24	88,71	-	-	0,02
P2-8g CaO	22,03	3,51	0,17	2,01	1,11	90,11	-	-	0,02
P2-10g CaO	18,95	3,79	0,17	2,17	1,07	89,07	-	-	0,02
P6-2g CaO	21,30	3,31	0,16	5,38	6,24	81,86	2,73	0,11	0,15
P6-4g CaO	20,99	4,11	0,18	2,14	1,57	88,01	3,55	0,28	0,10
P6-6g CaO	19,80	4,18	0,21	1,83	0,75	89,47	3,16	0,24	0,11
P6-8g CaO	23,80	3,54	0,20	2,04	1,22	88,85	3,69	0,28	0,13
P6-10g CaO	24,57	3,88	0,19	2,48	1,16	88,03	3,84	0,25	0,12

***** - Analizi yapılmadı.

Çizelge C2: Deneyler sonucu elde edilen curuf ağırlıkları ve kimyasal analiz sonuçları

Deney No	Curuf, g	%Ni	%Cr	%Co	%Fe	%Mn	%MgO	%Al_2O_3	%SiO_2	%CaO
P1	74,30	0,13	2,63	0,03	23,17	0,35	6,15	3,89	55,36	-
P2	64,98	0,10	2,21	0,03	12,81	0,36	6,46	5,10	68,6 1	-
P3	58,96	0,26	2,72	0,02	12,56	0,40	4,66	3,36	55,71	-
P4	62,10	0,13	2,50	0,03	11,50	0,33	5,85	6,45	67,30	-
P5	56,05	0,30	1,58	0,03	13,95	0,33	3,66	2,17	57,61	-
P6	55,77	0,12	1,96	0,02	8,13	0,31	5,76	6,62	73,32	-
P7	59,40	0,06	1,91	0,02	4,45	0,30	7,83	7,11	76,92	-
P6-15dak.	93,84	0,71	2,09	0,04	25,03	0,22	4,91	7,52	51,13	-
P6-20 dak.	74,83	0,33	2,00	0,03	16,78	0,24	7,15	5,61	65,31	-
P6-30 dak.	58,90	0,14	1,03	Eser	7,85	0,27	7,25	5,33	76,32	-
P6-35 dak.	58,15	0,10	1,10	Eser	6,09	0,26	7,46	6,24	75,19	-
P2-2g CaO	72,80	0,04	2,40	0,02	18,12	0,45	5,10	4,46	64,76	2,39
P2-4g CaO	73,12	0,05	2,30	0,02	17,45	0,46	5,23	4,17	59,58	3,71
P2-6g CaO	70,58	0,05	2,40	0,01	15,37	0,47	5,33	4,14	63,06	5,04
P2-8g CaO	73,53	0,07	2,15	0,02	12,09	0,44	5,23	4,00	60,34	7,25
P2-10g CaO	72,66	0,10	2,22	0,02	11,24	0,40	5,17	3,85	63,87	9,90
P6-2g CaO	54,23	0,32	1,55	0,02	9,16	0,36	7,98	2,50	60,09	4,24
P6-4g CaO	58,30	0,24	2,40	0,02	9,75	0,36	7,23	3,17	54,34	5,13
P6-6g CaO	55,40	0,18	2,27	0,01	10,41	0,36	5,66	2,70	51,00	6,02
P6-8g CaO	60,35	0,17	2,06	Eser	8,19	0,36	5,82	2,66	51,42	6,84
P6-10g CaO	62,36	0,10	2,50	Eser	7,15	0,37	5,74	2,64	52,28	7,61

***** - Analizi yapılmadı.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Halil Yıldırım

Doğum Yeri ve Tarihi: Darende, 08.05.1985

E-Posta: halilyildirim@itu.edu.tr

Lisans: Sakarya Üniversitesi, Metalurji ve Malz. Müh.,*2008*

Yüksek Lisans: İstanbul Teknik Üniversitesi, Malzeme Müh. Prog., 2012

Yayın ve Patent Listesi:

- S.OKTAY, H.YILDIRIM, T.YENER, M.IPEK, S.ZEYTIN, C.BINDAL, 13th International Materials Symposium, Nikel Alüminyum Laminat Sisteminde İntermetalik Oluşumu (Intermetallic Formation in Nickel Aluminium Laminate System),13-15 Ekim 2010, Denizli, Türkiye.

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- A. TURAN, H.YILDIRIM, O. YUCEL, Investigation of Pyrometallurgical Nickel Pig Iron (NPI) Production Process from Lateritic Nickel Ores, TMS 2012, 3rd International Symposium on High Temperature Metallurgical Processing, 11-15 Mart 2012, Orlando, FL, ABD

- H.YILDIRIM, A. TURAN, O. YUCEL, Nickel Pig Iron (NPI) Production from Domestic Lateritic Nickel Ores Using Induction Furnace, International Iron and Steel Symposium 2012, 2-4 Nisan 2012, Karabük, Türkiye