KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA
ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

REAKTİF DESTEKLİ MEKANOKİMYASAL YÖNTEM KULLANILARAK LATERİTİK CEVHERDEN YÜKSEK VERİMLİ NİKEL GERİ KAZANIMI

SEDA ÇETİNTAŞ

KOCAELİ 2020

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA

ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

REAKTİF DESTEKLİ MEKANOKİMYASAL YÖNTEM KULLANILARAK LATERİTİK CEVHERDEN YÜKSEK VERİMLİ NİKEL GERİ KAZANIMI

SEDA ÇETİNTAŞ

Prof.Dr. Deniz BİNGÖL		
Danışman,	**Kocaeli Üniversitesi**	**.....**
Doç.Dr. Ümüt AY		
Jüri Üyesi,	**Kocaeli Üniversitesi**	**.....**
Doç.Dr. Rıdvan YAMANOĞLU		
Jüri Üyesi,	**Kocaeli Üniversitesi**	**.....**
Prof.Dr. Abdil ÖZDEMİR		
Jüri Üyesi,	**Sakarya Üniversitesi**	**.....**
Doç.Dr. Hüseyin ALTUNDAĞ		
Jüri Üyesi,	**Sakarya Üniversitesi**	**.....**

Tezin Savunulduğu Tarih: 23.12.2020

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Kocaeli Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Analitik Kimya Anabilim Dalı'nda gerçekleştirilen bu tez çalışmasında; reaktifli mekanokimyasal dönüşümün asit liç yöntemi ile kombine edildiği, daha düşük asit tüketimi ile daha düşük sıcaklık ve daha kısa liç süresinde yüksek verimle nikel kazanımının elde edildiği yeni ve çevre dostu hidrometalurjik bir yöntem geliştirilmiştir. Tez kapsamında elde edilen tüm sonuç ve bulgular ile limonitik tip laterit cevherden yüksek verimle nikel geri kazanımı için istenilen hedeflere ulaşılmıştır.

Tez çalışmamın her aşamasında beni destekleyip yönlendiren, karşılaştığım her zorlukta sabırla ve anlayışla bana yol gösteren, benim için emeğini ve bilgisini esirgemeyen değerli danışmanım Prof.Dr. Deniz BİNGÖL'e ilgisi ve anlayışı için teşekkür ve saygılarımı sunarım. Bu uzun yolculukta kendisiyle tanışmış olmaktan ve rehberliğinde ilerlemekten her zaman gurur ve onur duyacağım.

Çalışmalarım süresince bana yol gösteren ve her türlü yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Prof.Dr. Ufuk YILDIZ'a, ve bana değerli vaktini ayıran önerilerinden yararlandığım değerli hocam Doç.Dr. Rıdvan YAMANOĞLU'na teşekkür ederim.

Yaklaşık 8 yıldır beni kendi öğrencilerinden ayırmayan her türlü desteklerini gördüğüm değerli hocalarım Doç.Dr. Ümit AY'a ve Doç.Dr. Seda KARAYÜNLÜ BOZBAŞ'a çalışmalarım süresince gösterdikleri hoşgörüden dolayı teşekkür ederim.

Bu sürecin her anında yanımda olan, beni destekleyen, motive eden ve yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaşım Mehmet Onur ARICAN'a ve aynı laboratuvarı paylaştığım sevgili Arş.Gör. Elif CERRAHOĞLU KAÇAKGİL'e içtenlikle sevgi ve teşekkürlerimi sunarım. Bu süreçte paylaştığımız ilişkiler, bilgiler ve anılar benim için çok kıymetli.

Ayrıca, bu tez çalışmasına sağladığı finansal katkılarından dolayı Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) Başlangıç Ar-Ge Projeleri Destekleme Programı'na (TÜBİTAK 3001, Proje No: 116M076) ve Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinasyon Birimi'ne (2018/146) teşekkürlerimi sunarım.

Ve son olarak, bugünlere gelmemde en büyük emek sahibi olan, attığım her adımda bana güvendikleri, beni her koşulda cesaretlendirip yanımda bulundukları için sevgili ailemin her bir ferdine, babam Ferudun ÇETİNTAŞ'a, annem Aynur ÇETİNTAŞ'a, ve ablam Ferda ÇETİNTAŞ ASLAN'a gönülden teşekkür ederim.

Aralık – 2020 Seda ÇETİNTAŞ

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER ii
ŞEKİLLER DİZİNİ v
TABLOLAR DİZİNİ x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ xiii
ÖZET xv
ABSTRACT xvi
GİRİŞ 1
1. GENEL BİLGİLER 4
1.1. Nikelin Tarihçesi 4
1.2. Nikelin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri 4
1.3. Nikelin Kullanım Alanları 6
1.4. Nikelin Doğada Bulunuşu ve Başlıca Nikel Mineralleri 7
1.5. Nikel Rezervlerinin Oluşumu ve Mineralojisi 8
1.5.1. Nikel laterit (kalıntı) rezervleri 9
1.5.1.1. Nikel laterit rezervlerinin sınıflandırılması 11
1.5.1.2. Nikel laterit rezervlerinin mineralojisi 11
1.5.1.3. Nikel laterit rezervlerinin kimyasal bileşimi 12
1.6. Dünya'da Nikel Rezervleri: Üretimi ve Kullanım Alanları 13
1.7. Türkiye'de Nikel Rezervleri: Üretimi ve Kullanım Alanları 15
1.8. Nikel Üretim Yöntemleri 16
1.8.1. Pirometalurjik yöntemler 17
1.8.1.1. Ferronikel ergitme işlemi 18
1.8.1.2. Mat ergitme işlemi 19
1.8.2. Hidrometalurjik yöntemler 21
1.8.2.1. Caron prosesi 21
1.8.2.2. Yüksek basınçlı asit liç (HPAL) 23
1.8.2.3. Atmosferik asit liç (AL) 26
1.9. Atmosferik Liç Prosesinin Geliştirilmesinde Uygulanan Yeni Teknolojiler 29
1.9.1. İndirgeyici liç prosesi 30
1.9.2. Termal ön-işlemler içeren liç prosesleri 30
1.9.2.1. Alkali kavurma-asit liç prosesi 31
1.9.2.2. Seçici indirgeme-kavurma prosesi 32
1.9.2.3. Sülfatlama-kavurma liç prosesi 33
1.9.2.4. Mikrodalga radyasyon destekli liç prosesi 34
1.9.3. Ultrason teknolojisi 35
1.9.4. Mekanokimyasal aktivasyon 36
1.9.4.1. Mekanokimya ve mekanik aktivasyon: Teorisi 36
1.9.4.2. Mekanik aktivasyonla minerallerde indüklenen fizikokimyasal değişiklikler 41
1.9.4.3. Mekanik aktivasyon sonrası minerallerin kimyasal liçi 42

1.9.4.4. Hidrometalurjik teknolojide mekanik aktivasyon/mekanokimyasal proses 42
1.10. Laterit Minerallerin Asit Liç Kinetiği ve Mekanizması 44
1.10.1. Nikel çözünme kinetiğini iyileştirme stratejileri 46
1.10.1.1. Sıcaklık veya liç süresinin artırılması 46
1.10.1.2. Redoks kontrollü liç 46
1.10.1.3. Tuz eklenmesi 47
1.10.1.4. Parçacık boyutunun azaltılması: İnce öğütme 47
1.10.2. Liç kontrol mekanizmasının belirlenmesi: Küçülen çekirdek model (Shrinking core model, SCM) 48
1.11. Deneysel Tasarım Yaklaşımı (DOE) ile Proses Optimizasyonu 50
1.11.1. Yanıt yüzey metodu (Response surface methodology, RSM) 50
1.11.2. İstatistiksel analiz 53
1.12. Yüklü Liç Çözeltilerinden Değerli Metallerin Geri Kazanımı 55
1.12.1. Yüklü liç çözeltilerinden demirin uzaklaştırılması 56
1.12.2. Yüklü liç çözeltilerinden nikel geri kazanımı 57
2. MALZEME VE YÖNTEM 59
2.1. Lateritik Cevher: Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri 59
2.2. RSM Yaklaşımı ile Proses Koşullarının Optimizasyonu 60
2.2.1. Mekanokimyasal proses koşullarının optimizasyonu 61
2.2.1.1. Mekanik aktivasyon (MA) koşullarının optimizasyonu 62
2.2.1.2. Reaktifli mekanokimyasal dönüşüm (*R*-MD) koşullarının optimizasyonu 62
2.2.2. Atmosferik asit liç koşullarının optimizasyonu 63
2.2.2.1. Karıştırmalı asit liç (AL) prosesi 65
2.2.2.2. Ultrason destekli asit liç (*U*-AL) prosesi 65
2.3. Liç Kontrol Mekanizmasının Belirlenmesi ve Aktivasyon Enerjisi 65
2.4. Karakterizasyon 66
2.5. Yüklü Liç Çözeltisinden Nikel Kazanımı 66
2.5.1. Çöktürme işlemi ile demirin çözeltiden uzaklaştırılması 67
2.5.2. Nikelin çözeltiden geri kazanımı: Nikel-dimetil glioksim kompleksinin elde edilmesi 68
3. BULGULAR VE TARTIŞMA 69
3.1. Deneysel Verilerin RSM Yaklaşımı ile Değerlendirilmesi 69
3.1.1. Mekanokimyasal proses koşullarının optimizasyonu 69
3.1.1.1. Mekanik aktivasyon koşullarının optimizasyonu 69
3.1.1.2. Reaktifli mekanokimyasal dönüşüm koşullarının optimizasyonu 73
3.1.1.2.1. $(NH_4)_2CO_3$-MD koşullarının optimizasyonu 73
3.1.1.2.2. *NaOH*-MD koşullarının optimizasyonu 77
3.1.1.2.3. Na_2SO_4-MD koşullarının optimizasyonu 80
3.1.1.2.4. Na_2CO_3-MD koşullarının optimizasyonu 83
3.1.2. Atmosferik asit liç proses koşullarının optimizasyonu 86
3.1.2.1. MA sonrası AL koşullarının optimizasyonu 86
3.1.2.2. $(NH_4)_2CO_3$-MD sonrası AL koşullarının optimizasyonu 90
3.1.2.3. *NaOH*-MD sonrası AL koşullarının optimizasyonu 94

3.1.2.4. Na_2SO_4-MD sonrası AL koşullarının optimizasyonu 98
3.1.2.5. Na_2CO_3-MD sonrası AL koşullarının optimizasyonu 102
3.1.2.6. MA sonrası *U*-AL koşullarının optimizasyonu 106
3.1.2.7. $(NH_4)_2CO_3$-MD sonrası *U*-AL koşullarının optimizasyonu 110
3.1.2.8. *NaOH*-MD sonrası *U*-AL koşullarının optimizasyonu 114
3.1.2.9. Na_2SO_4-MD sonrası *U*-AL koşullarının optimizasyonu 118
3.1.2.10. Na_2CO_3-MD sonrası *U*-AL koşullarının optimizasyonu 122
3.2. Liç Kinetiği: Çözünme Mekanizması Üzerine Çeşitli Faktörlerin Etkisi 127
3.2.1. Sıvı-katı oranının etkisi 127
3.2.2. Asit derişiminin etkisi 130
3.2.3. Sıcaklığın etkisi 131
3.2.4. Ultrasonikasyon ve karıştırma süresinin etkisi 134
3.3. Liç Kinetiği: Çözünme Mekanizmasının Belirlenmesi 136
3.4. Mekanokimyasal Dönüşüm Sonrası Liç Mekanizması 141
3.5. Mekanokimyasal Prosesler Sonrası Laterit Örneklerinin ve Liç Kalıntılarının Karakterizasyonu 143
3.5.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopi analizi 143
3.5.2. X-ışını kırınım (XRD) analizi 148
3.5.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi 150
3.5.4. Eşzamanlı diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve termogravimetrik analiz (TGA) 157
3.6. Yüklü Liç Çözeltisinden Nikel Geri Kazanımı 158
3.6.1. Yüklü liç çözeltilerinden $CaCO_3$ ile demir çöktürme 158
3.6.2. $Ni(DMG)_2$ kompleksinin eldesi 159
3.7. Proses Performansının Değerlendirilmesi 161
3.8. Literatür Özeti 165
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 174
KAYNAKLAR 176
EKLER 194
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER 223
ÖZGEÇMİŞ 224

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Nikel ve alaşımlarının kullanım alanları 6
Şekil 1.2. Başlıca nikel mineralleri 7
Şekil 1.3. Lateritik profil ve cevher tiplerinin dağılımı 10
Şekil 1.4. Yüksek enerjili öğütme için kullanılan değirmen türleri: A-bilyalı değirmen, B-planetary (gezegensel) değirmen, C-titreşimli değirmen, D-karıştırmalı bilyalı değirmen (aşındırıcı), E-pimli değirmen, F-rulo değirmen 37
Şekil 1.5. Çeşitli mekanik aktivasyon durumlarının şematik şekli: (a) mekanik dağılım, (b) yüzey aktivasyonu, (c) mekanokimyasal aktivasyon 39
Şekil 1.6. Öğütme aşamalarının şematik diyagramı 40
Şekil 1.7. Kuhn tarafından benimsenen parçacık bilya etkileşim süreci 41
Şekil 1.8. Üç faktörlü merkezi kompozit tasarımın kübik yapısı 52
Şekil 2.1. Ham cevherin XRD paterni 60
Şekil 3.1. MA için AL ile elde edilen nikel kazanım verimine ait kontür grafikleri (Sabit faktör seviyeleri: DS=135 dk., B/C oranı=15, DH=425 rpm) 71
Şekil 3.2. MA için *U*-AL ile elde edilen nikel kazanım verimine ait kontür grafikleri (Sabit faktör seviyeleri: DS=135 dk., B/C oranı=15, DH=425 rpm) 72
Şekil 3.3. $(NH_4)_2CO_3$-MD için AL ile nikel kazanım verimine ait kontür grafikleri (Sabit faktör seviyeleri: DS=135 dk., B/C oranı=15, DH=425 rpm ve C/R oranı=15) 74
Şekil 3.4. $(NH_4)_2CO_3$-MD için *U*-AL ile nikel kazanım verimine ait kontür grafikleri (Sabit faktör seviyeleri: DS=135 dk., B/C oranı=15, DH=425 rpm ve C/R oranı=15) 76
Şekil 3.5. *NaOH*-MD için AL ile nikel kazanım verimine ait kontür grafikleri (Sabit faktör seviyeleri: DS=135 dk., B/C oranı=15, DH=425 rpm ve C/R oranı=15) 78
Şekil 3.6. *NaOH*-MD için *U*-AL ile nikel kazanım verimine ait kontür grafikleri (Sabit faktör seviyeleri: DS=135 dk., B/C oranı=15, DH=425 rpm ve C/R oranı=15) 79
Şekil 3.7. Na_2SO_4-MD için AL ile nikel kazanım verimine ait kontür grafikleri (Sabit faktör seviyeleri: DS=135 dk., B/C oranı=15, DH=425 rpm ve C/R oranı=15) 81
Şekil 3.8. Na_2SO_4-MD için *U*-AL ile nikel kazanım verimine ait kontür grafikleri (Sabit faktör seviyeleri: DS=135 dk., B/C oranı=15, DH=425 rpm ve C/R oranı=15) 82
Şekil 3.9. Na_2CO_3-MD için AL ile nikel kazanım verimine ait kontür grafikleri (Sabit faktör seviyeleri: DS=135 dk., B/C oranı=15, DH=425 rpm ve C/R oranı=15) 84

Şekil 3.10. Na_2CO_3-MD için *U*-AL ile nikel kazanım verimine ait kontür grafikleri (Sabit faktör seviyeleri: DS=135 dk., B/C oranı=15, DH=425 rpm ve C/R oranı=15) 85
Şekil 3.11. MA sonrası AL ile nikel kazanım verimi için yanıt yüzey ve kontür grafikleri (Sabit faktör değerleri: Co=1,25 mol/L, S/K oranı=55 mL/g, T=60 ºC) 88
Şekil 3.12. MA sonrası AL ile çözünen demir miktarı için yanıt yüzey ve kontür grafikleri (Sabit faktör değerleri: Co=1,25 mol/L, S/K oranı=55 mL/g, T=60 ºC) 89
Şekil 3.13. $(NH_4)_2CO_3$-MD sonrası AL ile nikel kazanım verimi için yanıt yüzey ve kontür grafikleri (Sabit faktör değerleri: Co=1,25 mol/L, S/K oranı=55 mL/g, T=60 ºC) 92
Şekil 3.14. $(NH_4)_2CO_3$-MD sonrası AL ile çözünen demir miktarı için yanıt yüzey ve kontür grafikleri (Sabit faktör değerleri: Co=1,25 mol/L, S/K oranı=55 mL/g, T= 60 ºC) 93
Şekil 3.15. *NaOH*-MD sonrası AL ile nikel kazanım verimi için yanıt yüzey ve kontür grafikleri (Sabit faktör değerleri: Co=1,25 mol/L, S/K oranı=55 mL/g, T=60 ºC) 96
Şekil 3.16. *NaOH*-MD sonrası AL ile çözünen demir miktarı için yanıt yüzey ve kontür grafikleri (Sabit faktör değerleri: Co=1,25 mol/L, S/K oranı=55 mL/g, T=60 ºC) 97
Şekil 3.17. Na_2SO_4-MD sonrası AL ile nikel kazanım verimi için yanıt yüzey ve kontür grafikleri (Sabit faktör değerleri: Co=1,25 mol/L, S/K oranı=55 mL/g, T=60 ºC) 100
Şekil 3.18. Na_2SO_4-MD sonrası AL ile çözünen demir miktarı için yanıt yüzey ve kontür grafikleri (Sabit faktör değerleri: Co=1,25 mol/L, S/K oranı=55 mL/g, T=60 ºC) 101
Şekil 3.19. Na_2CO_3-MD sonrası AL ile nikel kazanım verimi için yanıt yüzey ve kontür grafikleri (Sabit faktör değerleri: Co=1,25 mol/L, S/K oranı=55 mL/g, T=60 ºC) 104
Şekil 3.20. Na_2CO_3-MD sonrası AL ile çözünen demir miktarı için yanıt yüzey ve kontür grafikleri (Sabit faktör değerleri: Co=1,25 mol/L, S/K oranı=55 mL/g, T=60 ºC) 105
Şekil 3.21. MA sonrası *U*-AL ile nikel kazanım verimi için yanıt yüzey ve kontür grafikleri (Sabit faktör değerleri: Co=1,25 mol/L, S/K oranı=55 mL/g, T=60 ºC) 108
Şekil 3.22. MA sonrası *U*-AL ile çözünen demir miktarı için yanıt yüzey ve kontür grafikleri (Sabit faktör değerleri: Co=1,25 mol/L, S/K oranı=55 mL/g, T=60 ºC) 109
Şekil 3.23. $(NH_4)_2CO_3$-MD sonrası *U*-AL ile nikel kazanım verimi için yanıt yüzey ve kontür grafikleri (Sabit faktör değerleri: Co=1,25 mol/L, S/K oranı=55 mL/g, T=60 ºC) 112
Şekil 3.24. $(NH_4)_2CO_3$-MD sonrası *U*-AL ile çözünen demir miktarı için yanıt yüzey ve kontür grafiği (Sabit faktör değerleri: Co=1,25 mol/L, S/K oranı 55 mL/g, T=60 ºC) 113
Şekil 3.25. *NaOH*-MD sonrası *U*-AL ile nikel kazanım verimi için yanıt yüzey ve kontür grafikleri (Sabit faktör değerleri: Co=1,25 mol/L, S/K oranı=55 mL/g, T=60 ºC) 116

Şekil 3.26. *NaOH*-MD sonrası *U*-AL ile çözünen demir miktarı için yanıt yüzey ve kontür grafikleri (Sabit faktör değerleri: Co=1,25 mol/L, S/K oranı=55 mL/g, T=60 ºC) 117
Şekil 3.27. Na_2SO_4-MD sonrası *U*-AL ile nikel kazanım verimi için yanıt yüzey ve kontür grafikleri (Sabit faktör değerleri: Co=1,25 mol/L, S/K oranı=55 mL/g, T=60 ºC) 120
Şekil 3.28. Na_2SO_4-MD sonrası *U*-AL ile çözünen demir miktarı için yanıt yüzey ve kontür grafikleri (Sabit faktör değerleri: Co=1,25 mol/L, S/K oranı=55 mL/g, T=60 ºC) 121
Şekil 3.29. Na_2CO_3-MD sonrası *U*-AL ile nikel kazanım verimi için yanıt yüzey ve kontür grafikleri (Sabit faktör değerleri: Co=1,25 mol/L, S/K oranı=55 mL/g, T=60 ºC) 124
Şekil 3.30. Na_2CO_3-MD sonrası *U*-AL ile çözünen demir miktarı için yanıt yüzey ve kontür grafikleri (Sabit faktör değerleri: Co=1,25 mol/L, S/K oranı=55 mL/g, T=60 ºC) 125
Şekil 3.31. S/K oranının mekanokimyasal prosesler sonrası uygulanan (a) AL ve (b) *U*-AL işlemlerinde nikel kazanım verimi üzerine etkisi 127
Şekil 3.32. S/K oranının mekanokimyasal prosesler sonrası uygulanan (a) AL ve (b) *U*-AL işlemlerinde çözünen demir miktarı üzerine etkisi 128
Şekil 3.33. Asit derişiminin mekanokimyasal prosesler sonrası uygulanan (a) AL ve (b) *U*-AL işlemlerinde nikel kazanım verimi üzerine etkisi 130
Şekil 3.34. Asit derişiminin mekanokimyasal prosesler sonrası uygulanan (a) AL ve (b) *U*-AL işlemlerinde çözünen demir miktarı üzerine etkisi 131
Şekil 3.35. Sıcaklığın mekanokimyasal prosesler sonrası uygulanan (a) AL ve (b) *U*-AL işlemlerinde nikel kazanım verimi üzerine etkisi 132
Şekil 3.36. Sıcaklığın mekanokimyasal prosesler sonrası uygulanan (a) AL ve (b) *U*-AL işlemlerinde çözünen demir miktarı üzerine etkisi 133
Şekil 3.37. Temas süresinin mekanokimyasal prosesler sonrası uygulanan AL işlemlerinde (a) nikel kazanım verimi ve (b) çözünen demir miktarı üzerine etkisi 134
Şekil 3.38. Temas süresinin mekanokimyasal prosesler sonrası uygulanan *U*-AL işlemlerinde (a) nikel kazanım verimi ve (b) çözünen demir miktarı üzerine etkisi 135
Şekil 3.39. Ham laterit ve mekanokimyasal işlem görmüş laterit örneklerine ait FTIR spektrumları 145
Şekil 3.40. Mekanokimyasal prosesler sonrası uygulanan AL işlem kalıntılarına ait FTIR spektrumları 146
Şekil 3.41. Mekanokimyasal prosesler sonrası uygulanan *U*-AL işlem kalıntılarına ait FTIR spektrumları 147
Şekil 3.42. Ham laterit ve mekanokimyasal işlem görmüş laterit örnekleri için XRD paternleri 148
Şekil 3.43. Mekanokimyasal prosesler sonrası uygulanan AL işlem kalıntılarına ait XRD paternleri 149
Şekil 3.44. Mekanokimyasal prosesler sonrası uygulanan *U*-AL işlem kalıntıları için XRD paternleri 150

Şekil 3.45. Ham laterite ait SEM mikrografı 151
Şekil 3.46. SEM mikrografları: (a) MA işleminden elde edilen laterit, (b) MA sonrası AL işlem kalıntısı ve (c) MA sonrası *U*-AL işlem kalıntısı 152
Şekil 3.47. SEM mikrografları: (a) $(NH_4)_2CO_3$-MD işleminden elde edilen laterit, (b) $(NH_4)_2CO_3$-MD sonrası AL işlem kalıntısı ve (c) $(NH_4)_2CO_3$-MD sonrası *U*-AL işlem kalıntısı 153
Şekil 3.48. SEM mikrografları: (a) *NaOH*-MD işleminden elde edilen laterit, (b) *NaOH*-MD sonrası AL işlem kalıntısı ve (c) *NaOH*-MD sonrası *U*-AL işlem kalıntısı 154
Şekil 3.49. SEM mikrografları: (a) Na_2SO_4-MD işleminden elde edilen laterit, (b) Na_2SO_4-MD sonrası AL işlem kalıntısı ve (c) Na_2SO_4-MD sonrası *U*-AL işlem kalıntısı 155
Şekil 3.50. SEM mikrografları: (a) Na_2CO_3-MD işleminden elde edilen laterit, (b) Na_2CO_3-MD sonrası AL işlem kalıntısı ve (c) Na_2CO_3-MD sonrası *U*-AL işlem kalıntısı 156
Şekil 3.51. Mekanokimyasal işlem görmüş laterit örneklerine ait DSC/TGA eğrileri (düz çizgi: DSC, kesikli çizgi: TGA) 157
Şekil 3.52. DMG ile kompleksleştirme işleminde kompleksleşen metal miktarı (%) 160
Şekil 3.53. MA ve *R*-MD sonrası uygulanan AL (a,b,c,d,e) ve *U*-AL (f,g,h,ı,i) işlemlerinin yüklü liç çözeltilerinden elde edilen $Ni(DMG)_2$ komplekslerine ait FTIR spektrumları 161
Şekil 3.54. Proses performansının tüketilen asit ve serbest asit miktarına göre değerlendirilmesi 165
Şekil B.1. MA sonrası AL ile nikel çözünmesi için kinetik model eğrileri 198
Şekil B.2. MA sonrası AL ile demir çözünmesi için kinetik model eğrileri 199
Şekil B.3. $(NH_4)_2CO_3$-MD sonrası AL ile nikel çözünmesi için kinetik model eğrileri 200
Şekil B.4. $(NH_4)_2CO_3$-MD sonrası AL ile demir çözünmesi için kinetik model eğrileri 201
Şekil B.5. *NaOH*-MD sonrası AL ile nikel çözünmesi için kinetik model eğrileri 202
Şekil B.6. *NaOH*-MD sonrası AL ile demir çözünmesi için kinetik model eğrileri 203
Şekil B.7. Na_2SO_4-MD sonrası AL ile nikel çözünmesi için kinetik model eğrileri 204
Şekil B.8. Na_2SO_4-MD sonrası AL ile demir çözünmesi için kinetik model eğrileri 205
Şekil B.9. Na_2CO_3-MD sonrası AL ile nikel çözünmesi için kinetik model eğrileri 206
Şekil B.10. Na_2CO_3-MD sonrası AL ile demir çözünmesi için kinetik model eğrileri 207
Şekil C.1. MA sonrası *U*-AL ile nikel çözünmesi için kinetik model eğrileri 208
Şekil C.2. MA sonrası *U*-AL ile demir çözünmesi için kinetik model eğrileri 209
Şekil C.3. $(NH_4)_2CO_3$-MD sonrası *U*-AL ile nikel çözünmesi için kinetik model eğrileri 210

Şekil C.4. $(NH_4)_2CO_3$-MD sonrası *U*-AL ile demir çözünmesi için kinetik model eğrileri 211
Şekil C.5. *NaOH*-MD sonrası *U*-AL ile nikel çözünmesi için kinetik model eğrileri 212
Şekil C.6. *NaOH*-MD sonrası *U*-AL ile demir çözünmesi için kinetik model eğrileri 213
Şekil C.7. Na_2SO_4-MD sonrası *U*-AL ile nikel çözünmesi için kinetik model eğrileri 214
Şekil C.8. Na_2SO_4-MD sonrası *U*-AL ile demir çözünmesi için kinetik model eğrileri 215
Şekil C.9. Na_2CO_3-MD sonrası *U*-AL ile nikel çözünmesi için kinetik model eğrileri 216
Şekil C.10. Na_2CO_3-MD sonrası *U*-AL ile demir çözünmesi için kinetik model eğrileri 217
Şekil D.1. MA sonrası AL ve *U*-AL ile (a,b) nikel çözünmesi ve (c,d) demir çözünmesi için Arrhenius eğrileri 218
Şekil D.2. $(NH_4)_2CO_3$-MD sonrası AL ve *U*-AL ile (a,b) nikel çözünmesi ve (c,d) demir çözünmesi için Arrhenius eğrileri 219
Şekil D.3. *NaOH*-MD sonrası AL ve *U*-AL ile (a,b) nikel çözünmesi ve (c,d) demir çözünmesi için Arrhenius eğrileri 220
Şekil D.4. Na_2SO_4-MD sonrası AL ve *U*-AL ile (a,b) nikel çözünmesi ve (c,d) demir çözünmesi için Arrhenius eğrileri 221
Şekil D.5. Na_2CO_3-MD sonrası AL ve *U*-AL ile (a,b) nikel çözünmesi ve (c,d) demir çözünmesi için Arrhenius eğrileri 222

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Nikelin genel özelliklerinin sınıflandırılması 5
Tablo 1.2. Nikel işleme için dünya maden üretimi ve rezervleri 13
Tablo 1.3. Ekonomik yataklarda en yaygın bulunan nikel mineralleri 14
Tablo 2.1. Ham cevherin boyut dağılımı 59
Tablo 2.2. Ham cevherin kimyasal bileşimi 60
Tablo 2.3. MA için incelenen faktörler ve CCD matrisi 62
Tablo 2.4. *R*-MD için incelenen faktörler ve CCD matrisi 63
Tablo 2.5. AL ve *U*-AL için incelenen faktörler ve CCD matrisi 64
Tablo 3.1. MA için AL ile nikel kazanım verimine ait ANOVA sonuçları 70
Tablo 3.2. MA için *U*-AL ile nikel kazanım verimine ait ANOVA sonuçları 72
Tablo 3.3. $(NH_4)_2CO_3$-MD için AL ile nikel kazanım verimine ait ANOVA sonuçları 73
Tablo 3.4. $(NH_4)_2CO_3$-MD için *U*-AL ile nikel kazanım verimine ait ANOVA sonuçları 75
Tablo 3.5. *NaOH*-MD için AL ile nikel kazanım verimine ait ANOVA sonuçları 77
Tablo 3.6. *NaOH*-MD için *U*-AL ile nikel kazanım verimine ait ANOVA sonuçları 79
Tablo 3.7. Na_2SO_4-MD için AL ile nikel kazanım verimine ait ANOVA sonuçları 80
Tablo 3.8. Na_2SO_4-MD için *U*-AL ile nikel kazanım verimine ait ANOVA sonuçları 82
Tablo 3.9. Na_2CO_3-MD için AL ile nikel kazanım verimine ait ANOVA sonuçları 83
Tablo 3.10. Na_2CO_3-MD için *U*-AL ile nikel kazanım verimine ait ANOVA sonuçları 85
Tablo 3.11. MA sonrası AL için (a) nikel kazanım verimi ve (b) çözünen demir miktarına ait ANOVA sonuçları 87
Tablo 3.12. MA sonrası AL için belirlenen optimum koşullarda nikel kazanım verimleri ve çözünen demir miktarları 90
Tablo 3.13. $(NH_4)_2CO_3$-MD sonrası AL için (a) nikel kazanım verimi ve (b) çözünen demir miktarına ait ANOVA sonuçları 91
Tablo 3.14. $(NH_4)_2CO_3$-MD sonrası AL için belirlenen optimum koşullarda nikel kazanım verimleri ve çözünen demir miktarları 94
Tablo 3.15. *NaOH*-MD sonrası AL için (a) nikel kazanım verimi ve (b) çözünen demir miktarına ait ANOVA sonuçları 95
Tablo 3.16. *NaOH*-MD sonrası AL için belirlenen optimum koşullarda nikel kazanım verimleri ve çözünen demir miktarları 98
Tablo 3.17. Na_2SO_4-MD sonrası AL için (a) nikel kazanım verimi ve (b) çözünen demir miktarına ait ANOVA sonuçları 99
Tablo 3.18. Na_2CO_3-MD sonrası AL için (a) nikel kazanım verimi ve (b) çözünen demir miktarına ait ANOVA sonuçları 103

Tablo 3.19. Na_2CO_3-MD sonrası AL için belirlenen optimum koşullarda nikel kazanım verimleri ve çözünen demir miktarları 106
Tablo 3.20. MA sonrası *U*-AL için (a) nikel kazanım verimi ve (b) çözünen demir miktarına ait ANOVA sonuçları 107
Tablo 3.21. MA sonrası *U*-AL için belirlenen optimum koşullarda nikel kazanım verimleri ve çözünen demir miktarları 110
Tablo 3.22. $(NH_4)_2CO_3$-MD sonrası *U*-AL için (a) nikel kazanım verimi ve (b) çözünen demir miktarına ait ANOVA sonuçları 111
Tablo 3.23. *NaOH*-MD sonrası *U*-AL için (a) nikel kazanım verimi ve (b) çözünen demir miktarına ait ANOVA sonuçları 115
Tablo 3.24. *NaOH*-MD sonrası optimum *U*-AL koşullarında nikel kazanım verimleri ve çözünen demir miktarları 118
Tablo 3.25. Na_2SO_4-MD sonrası *U*-AL için (a) nikel kazanım verimi ve (b) çözünen demir miktarına ait ANOVA sonuçları 119
Tablo 3.26. Na_2SO_4-MD sonrası belirlenen optimum *U*-AL koşullarında nikel kazanım verimleri ve çözünen demir miktarları 122
Tablo 3.27. Na_2CO_3-MD sonrası *U*-AL için (a) nikel kazanım verimi ve (b) çözünen demir miktarına ait ANOVA sonuçları 123
Tablo 3.28. Na_2CO_3-MD sonrası belirlenen optimum *U*-AL koşullarında nikel kazanım verimleri ve çözünen demir miktarları 126
Tablo 3.29. Mekanokimyasal prosesler sonrası uygulanan AL işlemlerinde nikel çözünmesi için kinetik model denklemlerine ait sabitler 137
Tablo 3.30. Mekanokimyasal prosesler sonrası uygulanan AL işlemlerinde demir çözünmesi için kinetik model denklemlerine ait sabitler 138
Tablo 3.31. Mekanokimyasal prosesler sonrası uygulanan *U*-AL işlemlerinde nikel çözünmesi için kinetik model denklemlerine ait sabitler 139
Tablo 3.32. Mekanokimyasal prosesler sonrası uygulanan *U*-AL işlemlerinde demir çözünmesi için kinetik model denklemlerine ait sabitler 140
Tablo 3.33. Mekanokimyasal prosesler sonrası uygulanan (a) AL ve (b) *U*-AL işlemlerinde nikel ve demir için çözünme aktivasyon enerjileri 141
Tablo 3.34. $CaCO_3$ ile çöktürme işleminden elde edilen sonuçlar 159
Tablo 3.35. DMG ile kompleksleştirme işleminden elde edilen sonuçlar 159
Tablo 3.36. Mekanokimyasal prosesler için belirlenen optimum koşullar ve nikel kazanım verimleri 163
Tablo 3.37. Mekanokimyasal prosesler sonrası uygulanan liç işlemleri için belirlenen optimum koşullarda nikel kazanım verimleri ve çözünen demir miktarları 164
Tablo 3.38. Laterit cevherlerden nikel kazanımı için kullanılan hidrometalurjik yöntemler ve mevcut çalışmanın karşılaştırılması 170
Tablo A.1. MA optimizasyonu için AL ile nikel kazanım verimine ait sonuçlar 195
Tablo A.2. MA optimizasyonu için *U*-AL ile nikel kazanım verimine ait sonuçlar 195
Tablo A.3. *R*-MD optimizasyonu için AL ile nikel kazanım verimine ait sonuçlar 196

Tablo A.4. *R*-MD optimizasyonu için *U*-AL ile nikel kazanım verimine ait sonuçlar 197

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

$(NH_4)_2CO_3$: Amonyum karbonat
A : Frekans faktörü
$CaCO_3$: Kalsiyum karbonat
E_a : Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)
F : Fisher test değeri
Fe : Demir
Fe_2O_3 : Hematit
FeO(OH) : Götit
H_2SO_4 : Sülfürik asit
HCl : Hidroklorik asit
HNO_3 : Nitrik asit
k_d : Sıvı-katı katman boyunca difüzyon için hız sabiti (1/dk.)
k_f : Sıvı bir filmden difüzyon için hız sabiti (1/dk.)
k_m : Hem kimyasal kontrol hem de difüzyon için hız sabiti (1/dk.)
k_s : Yüzeydeki kimyasal reaksiyon için hız sabiti (1/dk.)
M : Molarite, (mol/L)
Na_2CO_3 : Sodyum karbonat
Na_2SO_4 : Sodyum sülfat
NaOH : Sodyum hidroksit
NH_3 : Amonyak
Ni : Nikel
P : Olasılık değeri
R : İdeal gaz sabiti (J/K.mol)
R^2 (*adj*) : Düzeltilmiş regresyon katsayısı
R^2 (*pred*) : Tahmini regresyon katsayısı
R^2 : Regresyon katsayısı
S (sigma) : Standart sapma
α (alpha) : Hipotez testinde önem düzeyi
α : Reaksiyon oranı
µm : Mikrometre

Kısaltmalar

AL : Atmospheric Leaching (Atmosferik Liç)
ANOVA : Analysis of Variance (Varyans Analizi)
B/C : Bilya Cevher Oranı (w/w)
BBD : Box–Behnken Design (Box–Behnken Tasarımı)
C/R : Cevher Reaktif Oranı (w/w)
CCD : Central Composite Design (Merkezi Kompozit Tasarım)
DH : Dönüş Hızı (rpm)
DMG : Dimetil glioksim
DNi : Direct Nickel Process (Direkt Nikel Prosesi)
DS : Dönüş Süresi (dk.)

DSC : Differential Scanning Calorimetry (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre)
EPAL : Enhanced Pressure Acid Leaching (Geliştirilmiş Basınçlı Asit Liç)
FAAS : Flame Atomic Absorption Spectrometry (Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi)
Fe (%) : Çözünen Demir Miktarı
FTIR : Fourier Transform Infrared Spectrometry (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi)
HPAL : High Pressure Acid Leaching (Yüksek Basınçlı Asit Liç)
ICP-OES : Inductively Coupled Plasma/Optical Emission Spectrometry (İndüktif Olarak Çiftleşmiş Plazma/Optik Emisyon Spektrometresi)
M : Molar Derişim (mol/L)
MA : Mekanik Aktivasyon
MHP : Mixed Hydroxide Precipitate (Karışık Hidroksit Çökeleği)
Ni (%) : Nikel Kazanım Verimi
PAL : Pressure Acid Leaching (Basınçlı Asit Liç)
PLS : Pregnant Leaching Solution (Yüklü Liç Çözeltisi)
ppm : Parts Per Million, (mg/L)
R-MD : Reaktifli Mekanokimyasal Dönüşüm
rpm : Revelution Per Minute (r/dk.)
RSM : Response Surface Methodology (Yanıt Yüzey Metodu)
S/K : Sıvı Katı Oranı (mL/g)
SEM : Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskop)
T : Temperature (Sıcaklık)
t : Time (Zaman)
TGA : Thermogravimetric analysis (Termogravimetrik Analiz)
U-AL : Ultrason Destekli Atmosferik Liç
VIF : Variance Inflation Factor (Varyans Enflasyon Faktörü)
XRD : X-Ray Diffraction (X-Işını Difraksiyonu)

REAKTİF DESTEKLİ MEKANOKİMYASAL YÖNTEM KULLANILARAK LATERİTİK CEVHERDEN YÜKSEK VERİMLİ NİKEL GERİ KAZANIMI

ÖZET

Bu tez çalışmasının temel amacı, düşük tenörlü nikel laterit cevherinden nikel geri kazanımı için yeni bir yöntem geliştirmek ve yöntemin geleneksel hidrometalurjik proseslerin zorlu reaksiyon koşulları ve aşırı kimyasal tüketimi gibi dezavantajlarının üstesinden gelebilecek, alternatif, düşük maliyetli bir proses olarak kullanılabilirliğini araştırmaktır. Önerilen yöntem, lateritin reaktifli mekanokimyasal dönüşümle (R-MD) işlenmesi ve ardından nikel geri kazanımı için atmosferik koşullar altında karıştırmalı asit liç (AL) ve ultrason destekli asit liç (U-AL) gibi farklı liç işlemlerine tabi tutulmasını içerir. Çok değişkenli bir optimizasyon yöntemi olan Yanıt Yüzey Metodu (RSM), yüksek verimli nikel geri kazanımı sağlayacak proses koşullarının optimizasyonu için kullanıldı. RSM yaklaşımına dayanan Merkezi Kompozit Tasarım (CCD) ile belirlenen optimum koşullarda kantitatif nikel geri kazanımları elde edildi. Mekanokimyasal işlem görmüş laterit örneklerinden her iki işlemi ile elde edilen nikel ve demir için çözünme mekanizmalarının Küçülen Çekirdek Model'e (SCM) göre kimyasal ve difüzyon reaksiyonlarının bir kombinasyonu ile kontrol edildiği belirlendi. Ayrıca, AL ve U-AL ile nikel ve demirin çözünme aktivasyon enerjilerinin ham laterite kıyasla önemli ölçüde azaldığı görüldü. Hem mekanokimyasal hem de liç proseslerine ait mekanizmaların belirlenmesi için mekanokimyasal işlem görmüş laterit örnekleri ve liç kalıntıları çeşitli mineralojik, yapısal ve termal analiz yöntemleri kullanılarak karakterize edildi. Sonuçlar, mekanokimya ve ultrasonik gücün sinerjistik etkisinin, reaktifli mekanokimyasal dönüşümü takiben uygulanan liç işlemlerinde kütle transferini kolaylaştırarak lateritin çözünme reaksiyon kinetiğine olumlu katkı sağladığını ve böylece yüksek verimle nikel kazanımlarının daha düşük sıcaklık ve daha kısa sürede elde edilebileceğini gösterdi.

Anahtar Kelimeler: Laterit, Mekanokimyasal Dönüşüm, Nikel Kazanımı, Ultrasonikasyon, Yanıt Yüzey Metodu (RSM).

HIGH EFFICIENTLY NICKEL RECOVERY FROM LATERITIC ORE BY USING REAGENT ASSISTED MECHANOCHEMICAL METHOD

ABSTRACT

The main purpose of this thesis is to develop a new method for nickel recovery from low-grade nickel laterite ore and to investigate the usability of this method as an alternative and low-cost process that can overcome the disadvantages of traditional hydrometallurgical processes such as harsh reaction conditions and excessive chemical consumption. Proposed method includes treating laterite by mechanochemical conversion with reagent (R-MD) and followed by subjecting to different leaching processes under atmospheric conditions for nickel recovery such as stirred acid leaching (AL) and ultrasound-assisted acid leaching (U-AL). Response Surface Method (RSM), a multivariate optimization method, was used for optimization of process conditions that will provide high-efficiency nickel recovery. The quantitative nickel recoveries were achieved in optimum conditions determined by Central Composite Design (CCD) based on RSM. Dissolution mechanisms for nickel and iron obtained by both leaching processes from mechanochemical treated laterites were determined to be controlled by a combination of chemical and diffusion reactions based on Shrinking Core Model (SCM). Furthermore, it was observed that dissolution activation energies of nickel and iron were significantly decreased compared to raw laterite. In order to determine mechanisms of both mechanochemical and leaching processes, mechanochemical treated laterites and leach residues were characterized using various mineralogical, structural, and thermal analysis methods. Results showed that the synergistic effect of mechanochemistry and ultrasonic power contributes positively to reaction kinetics of laterite dissolution by facilitating mass transfer in leaching processes applied following R-MD, thus high-efficiency nickel recovery can be obtained with lower temperature and at shorter time.

Keywords: Laterite, Mechanochemical Conversion, Nickel Recovery, Ultrasonication, Response Surface Methodology (RSM).

GİRİŞ

Nikel, nikel alaşımlarının yüksek mukavemeti ve sünekliğinin yanı sıra mükemmel korozyon ve ısı direnci nedeniyle çok çeşitli endüstriyel uygulamalar için stratejik öneme sahip önemli bir alaşım metalidir (Çetintaş ve Bingöl, 2016, Zhang ve diğ., 2015; Rao ve diğ., 2013). Yer kabuğunun %0,008 kadarını oluşturan nikel, çekirdeğin derin kısımlarında demir, oksijen, silis ve magnezyumdan sonra en bol bulunan beşinci elementtir (Çetintaş, 2014). Doğada oksitler, sülfitler ve silikatlar halinde bulunan nikel mineralleri birçok jeolojik ortamda yatak ve kayaçların bileşimine girmektedir. Başlıca nikel yatakları; erken magmatik evre sülfit, laterit (kalıntı yataklar) ve hidrotermal yataklar olmak üzere üç şekilde bulunur (Cempel ve Nikel, 2006). Tüm dünyada tenörü %1 veya daha yüksek olan kaynakların en az 130 milyon ton kadar nikel içerdiği rapor edilmiştir (Huang ve diğ., 2011). Dünyada nikel kaynağı olarak kullanımı yaygın olan sülfit yataklarının hızla tükenmesi ve bu kaynakların yetersizliği nedeniyle son yıllarda laterit yataklar ticari nikel kaynağı olarak büyük önem taşımaktadır (Sadigh ve diğ., 2016). Ticari olarak önemli nikel kaynaklarının %60'ını oluşturan lateritler, genellikle silika bakımından zengin bir tabaka, limonit tabaka [götit FeO(OH) ve hematit (Fe_2O_3) bakımından zengin], saprolit tabaka [magnezyum bakımından zengin (Ni , Mg) $SiO_3.nH_2O$)] ve kuvvetli oksitleme ve hava koşullarına bağlı ana elementler içerir.

Genel olarak, cevher yataklarının işlenmesinde kullanılacak yöntem seçimi cevherin mineralojisine bağlı olup; demir, silikat, magnezyum içeriği ve nikel/demir oranı göz önünde bulundurularak yapılır. Cevherin içerdiği element bileşimi farklı üretim yöntemlerinin geliştirilmesini gerektirir (Gao ve diğ., 2014). Cevherlerden nikel üretimi için endüstriyel olarak kullanılan iki temel proses: pirometalurjik ve hidrometalurjik yöntemlerdir. Ferronikel üretimi ve mat ergitme işlemlerine dayanan pirometalurjik yöntemler; genellikle %1,5-2,5 oranında nikel ve yüksek magnezyum içeriğine sahip serpantinik cevherler için yaygın olarak kullanılır (Sadigh ve diğ., 2016). Caron Prosesi (kavurma-indirgeme ve amonyak liçi), yüksek basınçlı asit liçi (PAL veya HPAL), geliştirilmiş basınçlı asit liç (EPAL Prosesi) ve doğrudan nikel liçi

(DNi Proses) ise düşük nikel tenörlü limonitik ve saprolitik lateritler (< %1,5 nikel) için ticari olarak uygulanan hidrometalurjik yöntemlerdir (Khoo ve diğ., 2017; Taylor, 2016). Endüstriyel olarak uygulanan bu hidrometalurjik yöntemler, özel ve maliyetli ekipman gerektiren zorlu reaksiyon koşulları yanında, büyük miktarda kimyasal tüketimine ve dolayısıyla da çevre kirliliğine neden olmaktadır (Luo ve diğ., 2015). Atmosferik asit liç (AL), diğer yöntemlere kıyasla uzun liç süreleri ve nikelin demire göre düşük liç seçiciliği gibi dezavantajlarına rağmen yaygın olarak kullanılan hidrometalurjik bir yöntemdir (Petrovski ve diğ., 2019). AL, zorlu reaksiyon koşulları ve çok sayıda mühendislik problemi nedeniyle endüstriyel üretimde sınırlı olan HPAL'e kıyasla, daha düşük yatırım maliyeti ve düşük teknik risk taşıması avantajlarıyla dikkat çeken alternatif bir yöntem olarak uygulanmaktadır (Meng ve diğ., 2015; Gao ve diğ., 2014).

Son yıllarda araştırmacılar, AL ile yüksek verimle nikel kazanımı için mineral çözünmesinin artırılmasının hedeflendiği, aşırı kimyasal tüketiminden kaçınan yeni ve daha ekonomik işlem teknolojilerinin geliştirilmesine odaklanmıştır. Bu hedef doğrultusunda, yüksek enerji ile mineral yapısında fizikokimyasal değişim ve dönüşümler yaratmaya dayanan mekanokimyasal proseslerin (Basturkcu ve diğ., 2017; Tunç ve Yıldız, 2013; Hashemzadehfini ve diğ., 2011; Tang ve diğ., 2010), minerallerin farklı sıcaklıklarda ısıtılmasıyla seçici indirgenmesine dayanan kalsinasyon ve indirgeme-kavurma gibi termal işlemlerin (Garces-Granda ve diğ., 2020; Dash ve diğ., 2019; Zhu ve diğ., 2019; Garces-Granda ve diğ., 2018; Elliott ve diğ., 2017; Guo ve diğ., 2012; Senanayake ve diğ., 2011), mikrodalga radyasyon (Zhang ve diğ., 2020a; Ye ve diğ., 2018; Chen ve diğ., 2017a; He ve diğ., 2013) ve ultrasonikasyon (Zhang ve diğ., 2020b; Wen ve diğ., 2018; Yang ve diğ., 2018) gibi teknolojilerin minerallerin liç edilebilirliğinin iyileştirilmesi ve değerli metallerin yüksek verimle elde edilmesi amacıyla hidrometalurjik proseslere bir ön işlem ve/veya kombine olarak uygulandığı çok sayıda çalışma literatüre sunulmuştur (Zhang ve diğ., 2020b).

Bu tez çalışması, yüksek verimle nikel geri kazanımı için reaktif destekli mekanokimyasal dönüşüm prosesini takiben uygulanan atmosferik liç işlemlerini içeren yeni bir hidrometalurjik yöntem sunmaktadır. Geleneksel olarak uygulanan hidrometalurjik proseslerin bahsedilen dezavantajlarının önüne geçilmesi amacıyla

geliştirilen bu yöntemde, laterit cevherden daha düşük sıcaklık ve daha az asit tüketimi ile yüksek verimle nikel kazanımının elde edilmesi hedeflendi. Laterit cevherin farklı kimyasal reaktiflerle yüksek enerjili gezegensel bilyalı değirmende mekanokimyasal dönüşümünün gerçekleştirilmesi, bu tez çalışmasının özgünlüğünü oluşturmaktadır. Mekanokimyasal dönüşüm işlemlerinde kullanılan farklı kimyasal reaktiflerin hem mekanokimyasal dönüşüm prosesi hem de takiben uygulanan liç proseslerinden elde edilecek nikel kazanım verimi üzerindeki etkileri incelendi. Mekanokimyasal prosesleri takiben uygulanan atmosferik liç işlemleri, karıştırmalı ve ultrason destekli AL olarak gerçekleştirildi. Endüstride ürün kalitesinin artırılması ve proses verimliliğinin değerlendirilmesi için yaygın olarak kullanılan yanıt yüzey metodu (RSM), hem reaktif destekli mekanokimyasal dönüşüm hem de liç proseslerinin değerlendirilmesinde kullanıldı. Her iki prosese ait temel faktörlerin nikel kazanım verimi ve çözünen demir miktarı üzerine etki ve etkileşimlerinin incelenmesi, etkili faktörlerin belirlenmesi ve en uygun proses koşullarının seçimini sağlayan CCD optimizasyonu ile yöntem performansının iyileştirilmesi amaçlandı. Ayrıca, reaktif destekli mekanokimyasal dönüşüm proseslerini takiben uygulanan atmosferik liç (AL) ve ultrason destekli liç (*U*-AL) işlemleri ile nikel ve demir çözünme mekanizmaları küçülen çekirdek model (SCM) yaklaşımına dayanan kinetik modeller ile değerlendirildi. Reaktif destekli mekanokimyasal dönüşüm ve asit liç proseslerinin bir kombinasyonunu içeren yönteme ait mekanizmanın belirlenmesi için mekanokimyasal işlem görmüş laterit örnekleri ve liç kalıntıları fiziksel, kimyasal ve mineralojik özellikleri bakımından Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektrometresi, X-ışını difraktometresi (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve eşzamanlı diferansiyel taramalı kalorimetre ve termogravimetrik analiz (DSC/TGA) gibi farklı yöntemler kullanılarak karakterize edildi.

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Nikelin Tarihçesi

Nikel, yakın tarihlere kadar varlığı bilinmeyen metallerden biridir. Ancak, gösterdiği üstün özellikleri nedeniyle, kısa zamanda çağdaş endüstriyel alanlarda diğer metallerin arasında yerini almış ve demirden sonra en yaygın kullanılan metal haline gelmiştir. İlk kez, 1751'de nikolit (nikelin) mineralinden (NiAs) bakır çıkarmaya çalışan İsveç'li kimyacı Baron Axel Frederik Cronstedt tarafından keşfedilmiştir. 1823'te, Ernest August Geitner tarafından yeni bir Cu-Ni alaşımının bulunması ve bunu takip eden süreçte 1824'te Avusturya'da, Gersdorff tarafından ilk metalurjik tesisin açılması ile nikelin insan yaşamındaki yeri giderek önem kazanmıştır. Modern anlamda ilk nikel üretimi, 1848 yılında Norveç'te, %1-2 nikel içeren sülfür yataklarından gerçekleştirilmiştir. 1863'te Yeni Kaledonya'da, Jules Garnier oldukça yüksek tenörlü (%5-12) 'garniyerit' adı verilen bir nikel minerali keşfetmiş ve 1875'te bu laterit yatakları nikel üretiminde kullanılmıştır. 1886'da Kanada'da Sudbury Ni-Cu yatağı bulunmuş ve nikel ile bakırın birbirlerinden ayrılması amacıyla 'Orford süreci' geliştirilmiştir. 1889'da, nikelin çelik endüstrisinde kullanılmaya başlanması ve paslanmaz çelik üretimine geçilmesi ile birlikte nikel en önemli metallerden biri haline gelmiştir. Özellikle, 21. yüzyılın başlangıcı itibariyle, nikel ve alaşımları geniş kullanım alanlarında önemli rol oynamaktadır. Gelişen teknoloji ve nikelin küresel talebindeki artış ile dünyanın farklı bölgelerinde yeni yatakların keşfi ve nikel üretimi yıldan yıla önemli ölçüde artmaktadır (URL-1; Mudd, 2010).

1.2. Nikelin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

'Ni' sembolü ile gösterilen, periyodik tabloda 4. Periyot 8B grubunda yer alan nikel, elektronik dizilimi [Ar] $4s^2$ $3d^8$ olan bir geçiş metalidir. Atom numarası 28, bağıl atom kütlesi 58,69 g/mol'dür. Gümüş renkli ve parlaktır (Çetintaş, 2014). Sahip olduğu fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikler bakımından Tablo 1.1'de sınıflandırılmıştır.

Tablo 1.1. Nikelin genel özelliklerinin sınıflandırılması

GENEL ÖZELLİKLERİ	FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ
• İsim, Sembol: Nikel, Ni • Atom numarası: 28 • Kimyasal seri: Geçiş metali • Grup, Periyot, Blok: 10, 4, d • Atom ağırlığı: 58,71 g/mol • Elektronik dizilimi: [Ar] $3d^8$ $4s^2$ • Enerji seviyelerindeki e^- dizilimi: 2, 8, 16, 2	• Yoğunluk: 8,908 g/cm^3 • Erime noktası: 1453 ºC • Kaynama noktası: 2913 ºC • Ergime ısısı: 17,48 kJ/mol • Buharlaşma ısısı: 377,5 kJ/mol • Isı kapasitesi: 26,07 J/K.mol
ATOMİK ÖZELLİKLERİ	**DİĞER ÖZELLİKLERİ**
• Kristal yapısı: Yüzey merkezli kübik • Elektronegatiflik: 1,91 Pauling skalası • Atom yarıçapı: 135-149 pm • Kovalent çap: 121 pm • Van der Waals çapı: 163 pm • Oksidasyon yapısı: 2,3 (hafif bazik oksit)	• Madde fazı: Katı (ferromagnetik) • Elektrik direnci: (20 ºC) 69,3 nΩ.m • Isı iletkenliği: 90,9 W/m.K • Mohs sertlik değeri: 4,0 • Zehirlilik oranı: 0,31

Nikel, çeşitli elementlerle kimyasal bileşikler oluşturabilir. Kolaylıkla, hem çözücü hem de çözünen alaşımlar yapmaya eğilimlidir ve katalitik davranış gösterir.

Isı ve elektrik iletkenliği nispeten zayıftır. Fakat, yüksek doğru akım elektrik özdirencine (rezistivite) sahip olması nedeniyle elektrik alanında yaygın olarak kullanılır (Göktaş, 2007).

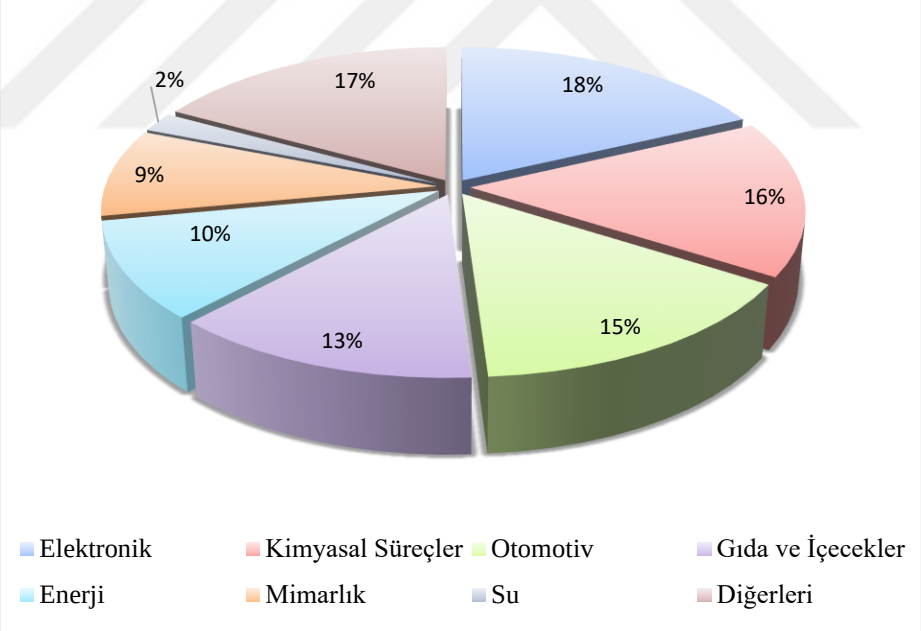
Fiziksel özelliklerinin büyük bir kısmı saflık derecesine, metalin fiziksel haline ve kimyasal oluşum etkileşimlerine bağlıdır (Çetintaş, 2014). Nikel, yüzey merkezli kübik kristal yapıda oluşur. 250 ºC'den sonra hekzagonel forma dönüşen kristal yapısı ferromanyetik özellik göstermezken; 357 ºC olan 'Curie noktası' nın altında ferromanyetiktir (Göktaş, 2007).

Bazı fiziksel özellikleri ön işleme koşullarına bağlıdır. Yüksek sıcaklıklarda kırılganlaşmayan metal; yüksek oranda dövülebilir, tok, sünek ve korozif ortama karşı yüksek direnç gösterir. Özellikle, alkalilerden kaynaklanan korozyona karşı dayanıklıdır. Yüksek mukavemetini ve iyi derecede sünekliğini sıfırın altındaki sıcaklıklarda da korur. Soğuk ve sıcak olarak kolaylıkla işlenebilir. Bu nedenle, kaynak edilebilir ve tornadan geçirilebilir (Saka, 2014).

1.3. Nikelin Kullanım Alanları

Nikel, yüksek erime noktası, yüksek korozyon ve oksidasyon direnci, ferromanyetik özellik, katalitik davranış, yüksek sıcaklık ve basınç altında yüksek mukavemet gibi metalurjik avantajlara sahiptir (Çetintaş ve Bingöl, 2016; Zhang ve diğ., 2015). Sahip olduğu bu üstün özellikleri yanında, kullanıldığı malzemelere kazandırdığı nitelikler ve ikamesinin güçlüğü nedeniyle çağdaş yaşamın pek çok alanına önemli katkı sağlayan ve stratejik öneme sahip bir metaldir (Saka, 2014).

Ticari olarak saf olan (%99,5) dövülmüş ve dökülmüş haldeki nikel, endüstride geniş ve önemli kullanım alanlarına sahiptir. Yaklaşık %85'i diğer metallerle alaşımı yapılarak ve böylelikle, farklı fiziksel ve mekanik özellikler kazandırılarak kullanılır. Bu nedenle, sanayide yardımcı (tamamlayıcı) metal olarak önemli bir rol oynar. Gerek metal ve alaşımları, gerekse paslanmaz çelik olarak geniş kullanım alanlarına sahiptir (Çetintaş, 2014).



Şekil 1.1. Nikel ve alaşımlarının kullanım alanları

Dünya'da üretilen nikel, paslanmaz çelik (%60), nikel esaslı alaşımlar-süper alaşımlar (%14), bakır esaslı alaşımlar (%1), alaşım çelikleri (%9), pil (%3) ve katalizör (%1) üretimi, elektro-levha kaplama (%9) ve dökümcülük (%3) gibi faaliyet alanlarında yaygın olarak kullanılır (Ağaçayak, 2008).

Özellikle, nikel alaşımları sahip olduğu yüksek korozyon ve oksidasyon direnci yanında, yüksek sıcaklık ve basınç altında kırılmaya karşı gösterdiği üstün özellikleriyle para yapımında; kimya sanayiinde korozyon etkisi olan kimyasalların ve sıvı gazların taşınmasında ve depolanmasında; inşaat sanayiinde bina yapı malzemelerinin üretiminde; otomotiv ve havacılık sanayiinde, motorlu taşıt aksamlarında, uçak gaz türbinlerinde ve jet motorlarında; askeri alanda top, mermi ve zırhlı araçların yapımında kullanılmaktadır (Yıldız, 2010).

1.4. Nikelin Doğada Bulunuşu ve Başlıca Nikel Mineralleri

Yerkabuğunun %0,008 kadarını oluşturan nikel, çekirdeğin derin kısımlarında demir, oksijen, silis ve magnezyumdan sonra en bol bulunan beşinci elementtir. Doğada çoğunlukla sülfürler, arsenürler ve silikatlar halinde bulunur. Başlıca nikel mineralleri olarak, pentlandit [$(Fe,Ni)_9S_8$], nikelin (NiAs), kloantit ($NiAs_2$), milerit (NiS), anaberjit ($(Ni)_3(AsO_4)_2.8H_2O$) ve garniyerit $(Ni, Mg)_3Si_2O_5(OH)_4$ gösterilebilir (Çetintaş, 2014; Cempel ve Nikel, 2006).



Şekil 1.2. Başlıca nikel mineralleri

Pentlandit, kübik sistemde kristallenen, açık bronz sarısı renginde, yoğunluğu 4,5-5,0 g/cm^3 ve sertliği 3-4 (Mohs ölçeği) arasında değişen bir mineraldir. Pirotin, kalkopirit ve bazik-ultrabazik kayaçlarla ilişkili diğer sülfür cevherleri ile birlikte bulunur.

Nikelin (Nikolit), kristal yapısı hegzagonal, grimsi kırmızı veya soluk bakır kırmızısı renginde, yaklaşık 7,8 g/cm^3 yoğunluğunda ve 5,0-5,5 arasında değişen sertliğe sahip bir mineraldir. Kalkopirit ve pirotin gibi diğer sülfür cevherlerinde, gümüş ve kobalt mineralleri ile birlikte masif ya da saçınımlı halde bulunur.

Kloantit, izomerik kristaller olarak bulunan beyaz veya gri renkli, metalik parlaklıkta bir mineraldir. Sertliği 6, yoğunluğu ise 6,4-6,8 g/cm^3 arasındadır.

Milerit, hegzagonal sistemde kristallenen, metalik parlaklıkta, 5,2-5,6 g/cm^3 arasında değişen yoğunluğa ve 3,0-3,5 sertliğe sahip pirinç sarısı renginde, opak bir mineraldir.

Anaberjit, monoklinik kristal yapıdaki sulu nikel arsenattır. Yoğunluğu 3,18 g/cm^3 ve sertliği 1,5-2,5 aralığında değişen koyu morumsu veya kırmızı-pembe renkte, camsı parlaklıkta bir mineraldir. Kobalt ve nikel içeren birincil minerallerin oksitlenme yüzeylerinde ikincil olarak oluşur.

Garniyerit, monoklinik kristal yapıda, magnezyum ve nikel silikat bulunduran bir mineraldir. Rengi, içerdiği safsızlıklara bağlı olarak yeşil-sarıdan koyu yeşile değişkendir. Sertliği 2,0-2,5 ve yoğunluğu 2,27-2,87 g/cm^3 aralığında değişir. Nikelce zengin olivin ve serpantin kayaçlarının bozunması sonucunda oluşur (URL-1).

1.5. Nikel Rezervlerinin Oluşumu ve Mineralojisi

Ticari öneme sahip iki önemli nikel kaynağı; bazik veya ultrabazik magmatik kayaçlarla ilişkili laterit ve sülfür cevherleşmeleridir. Nikel kaynaklarının yaklaşık %60'ı laterit, %40'ı sülfür cevherleri olarak bulunur (Crundwell ve diğ., 2011d). Ultramafik kayaçlar, kıta kenarlarında ferro-magnezyum bakımından zengin peridotitten oluşan bir üst mantonun parçasıdır. Peridotitin 'serpentinizasyonunun' metamorfik sürecinde, mineral bileşimi tamamen metamorfik eşdeğerlerine bağlıdır (Dalvi ve diğ., 2004).

Tropik ve/veya subtropik iklim koşullarında, aşırı yağış ve sıcaklık değişimlerine maruz kalan magnezyum, demir ve nikel gibi siderofil elementleri içeren magmatik kökenli kayaçların atmosferik ve hidrosferik olaylarla yerinde doğal özütlenme (liç) sürecinin sonunda ayrışmasıyla, 'lateritik kayaçlar' ortaya çıkar. Tipik olarak 0-40 m arasında değişen derinliklere sahip katmanlar halinde anakaya yüzeyine yakındır. Ana cevher mineralleri, nikel içeren (nikeliferus) limonit [(Fe,Ni)O(OH)] ve magnezyum ve nikel silikat içeren garniyerittir [$(Ni,Mg)_3Si_2O_5(OH)_4$] (Ağaçayak, 2008). Ayrıca, Co, Fe, ve Mn oksitleri ile silis ve alüminyum karışımı olarak tanımlanan asbolan [$(Ni,Co)_x(Mn(O,OH)_4.nH_2O)$] ve litiyofanit [$(Al,Li)MnO_2(OH)_2$] içerir (Zainol, 2005).

Lateritleşme sonrası ultrabazik ve bazik magmatik kayaçlarda ortaya çıkan diğer tip yataklar da magmatik sülfür yataklarıdır. Sülfür yatakları, anakayacın birkaç yüz metre altında oluşur ve genellikle daha yüksek tenörlü nikel içerir. Nikel sülfür yatakları az miktarda kobalt içeren pentlandit [$(Fe,Ni)_9S_8$], önemli miktarda altın ve gümüş gibi değerli metaller ile ilişkili piritit ($Fe_{1-x}S$) ve kalkopirit ($CuFeS_2$) minerallerini içerir. Bu tip yataklarda pentlandit, ticari olarak kullanılan birincil nikel kaynağı olan mineraldir. Sülfür yatakları, ayrıca As, Te, Se, vb. gibi küçük bileşenlerle %1-2 oranında Ni içerirler. Mineral hazırlama teknikleri ile tipik olarak yaklaşık %6-20 Cu-Ni içeren konsantreleri zenginleştirmek için uygundur.

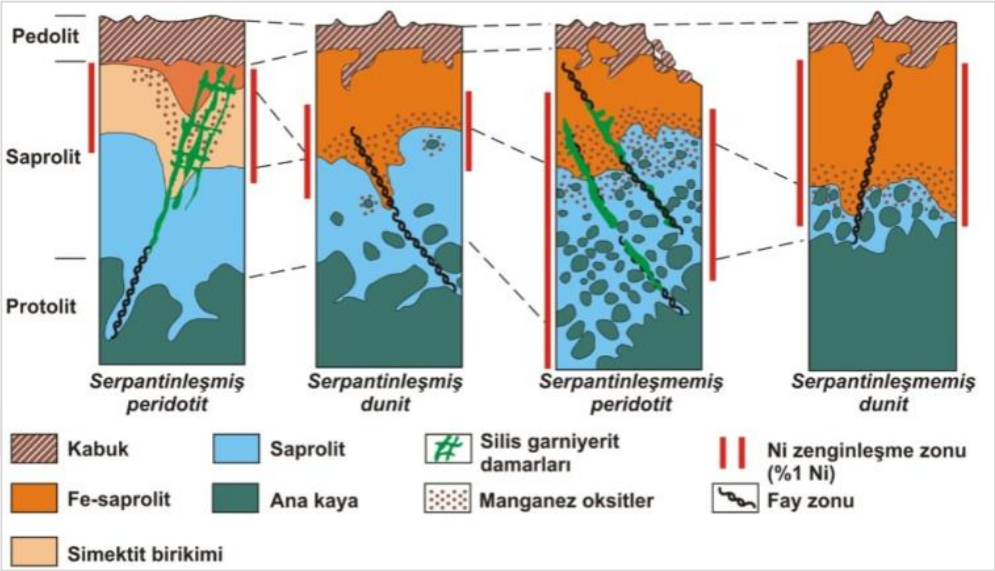
Ultramafik kayaçları kesen genç plütonik ve volkanik kayaçlar içinde oluşan üçüncü tip yataklar hidrotermal yataklardır. Yüksek tenörlerine karşın, küçük rezervleri olan bu yataklar, hidrotermal çözeltilerin ultramafik kayaçlardan çözdükleri nikelin kırık ve çatlaklar boyunca yeniden çökelmesi sonucunda meydana gelir (URL-1; Çetintaş, 2014).

1.5.1. Nikel laterit (kalıntı) rezervleri

Nikel lateritler, dünyanın yüzeyine daha yakın ~15-20 m derinlikte, sülfürlerin kalıcı ayrışma veya lateritleşme yoluyla oksitlere dönüştüğü yerlerde meydana gelir. Lateritleşme, çeşitli jeolojik ortamlarla ilişkili olivin, piroksen ve amfibol gibi ferromanyetik mineraller içeren ultramafik kayaçların uzun süreli mekanik ve kimyasal ayrışma sürecini içerir (URL-2).

Yeraltı sularının kayaçların bileşimine nüfuz etmesi, birincil kaya minerallerinin çözünmesine neden olur. Böylece, Na, K ve Ca gibi kolay çözünür elementlerin konsantrasyonu azalırken, Fe ve Al gibi çözünmeyen elementlerin kalıntı konsantrasyonunun artmasına yol açar. Genel olarak, ayrışma işlemi, SiO_2 ve Mg'nin tükenmesine ve daha sonra ayrışmış profilde Fe, Al, Ni, Co ve diğer eser bileşenlerin artan konsantrasyonuna yol açan bir dizi hidroliz reaksiyonunu içerir. Ayrışma ve iklim bölgelerinin yaşlılık düzeyine bağlı olarak, lateritik profil, aynı rezerv içinde bölgeden bölgeye değişkenlik gösterebilir. Nem içeriği, bileşiminde bulunan diğer elementler (Cu ve Zn) ve kil bileşenleri, cevherlerin değişkenlik göstermesine ve mineralojik karmaşıklığına neden olur.

Lateritik profil, saprolit, geçiş (nontronit), limonit ve ferrikit olarak dört bölgeye ayrılır (Crundwell ve diğ., 2011d). Ayrışma sonucu oluşan tipik mineralojik profil Şekil 1.3'te gösterilmektedir.



Şekil 1.3. Lateritik profil ve cevher tiplerinin dağılımı (URL-3)

Saprolit bölge, anakayanın ayrışması sonucu ve limonit bölgenin altındaki daha derin profilde oluşur. Çoğunlukla, %1,8-2,5 nikel içerikli sulu magnezyum silikatlar ile nadiren %20-40 nikel içerikli garniyerit gibi filosilikat mineralleri içerir. Saprolit, yüzeyden daha uzak olduğu için limonitten daha az ayrışır. Tipik olarak, düşük Fe ve yüksek MgO içeriğine sahiptir ve çoğunlukla serpantin, talk, klorit ve sepiyolitin nikelifer çeşitlerinden oluşur. Ni, garniyerit [$(Ni,Mg)_3Si_2O_5(OH)_4$] oluşturmak üzere Mg yerine ikame edilir. Saprolit bölge %1,5-3,5 arasında nikel içerir (Zainol, 2005).

Geçiş (nontronit) bölgesi, saprolit bölgenin üzerinde daha fazla yıpranmış, zayıf drene alanları ifade eder. Önemli miktarda saprolit ve garniyerit yanında bazı nontronit kil minerallerini ($Na_{0,3}Fe_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2.nH_2O$) de içerir. Bu bölgedeki Ni içeriği nontronit ile ilişkilidir.

Ayrışmanın ilerlemesi ile Mg'nin liçi ve Si'nin kısmi olarak ayrışması, birincil yapıların kaybına yol açarak limonit, alüminosilikat kil ve nontronit içeren bir bölgenin oluşmasına neden olur. Limonit bölge, esas olarak %1,0-1,6 nikel ile yüksek demir içeriğine sahip demir oksitleri ve oksihidroksitleri (götit) içerir. Bu bölgede Ni, götit kafesinde [(Fe,Ni)OOH] demir ile ikame durumdadır.

Ferrikit bölge, yıpranmış profilin üstünde oluşan demir bakımından zengin sert tabakayı ifade eder. Genellikle, Ni ve Co tenörlerinin ticari seviyelerin altında olduğu, aşağıdaki zengin profil kısımlarını erozyondan koruyan aşırı yüklü bir tabaka olarak bulunur (MacCarthy, 2014).

Farklı türler genellikle aynı toprak profilinin ayrı katmanlarının bir parçasıdır. Laterit yataklarının çoğu hem limonitik hem de saprolitik tip cevherleri içerir. Nikel, kobalt, demir veya diğer elementlerin farklı bölgelere tamamen ayrışması gerçekleşmez. Nikel konsantrasyonları tipik olarak bir veya daha fazla tabakada veya profil içindeki çatlaklarda meydana gelir ve en çok ayrışma bölgesinin tabanına yakın bölgelerde bulunur (Köse, 2010).

1.5.1.1. Nikel laterit rezervlerinin sınıflandırılması

Nikel laterit cevherleri için anakayaç değişimi, mineral bileşimi, iklim, drenaj, ve jeomorfolojik tarih gibi özelliklere dayanan çeşitli sınıflandırmalar yapılmaktadır. Laterit cevherler için Ni içeren mineralojinin esas alındığı sınıflandırmaya göre üç farklı yatak türü tanımlanır;

I. Tip A, genellikle saprolitin derinliklerinde bulunan hidratlanmış Mg-Ni silikatların baskın olduğu silikat Ni yataklarıdır (örneğin; garniyerit).
II. Tip B, genellikle üst saprolit veya pedolitte meydana gelen, smektitik killerin baskın olduğu silikat Ni yataklarıdır (örneğin; nontronit).
III. Tip C, pedolit-saprolit sınırında bir tabaka oluşturan Fe oksihidroksitlerin baskın olduğu oksit yataklarıdır (örneğin; götit).

A tipi baskın silikat Ni yatakları, küresel Ni laterit kaynaklarının %80'ini oluşturur. Bununla birlikte, çoğu Ni laterit yatakları, değişen oranlarda hem silikat hem de oksit cevherleri içerir (URL-4).

1.5.1.2. Nikel laterit rezervlerinin mineralojisi

A tipi silikat yatakları, 'garniyerit' olarak adlandırılan, Ni-taşıyan sulu silikatların hem iyi kristalize hem de zayıf neoformlu çeşitlerinin bir karışımını içerir. A tipi silikat yataklarının mineralojisi oldukça değişkendir, burada tek tek minerallerin Ni içeriği %20'yi aşabilir.

Smektit baskın B tipi yataklar, tipik olarak %1,0-1,5 Ni içeren Ni-zengin nontronit ve saponit ile karakterize edilir. Ni, Fe'nin yerine yapısal katmanlar arasında veya oktahedral katmanda sabit durumdadır.

C tipi yataklardaki başlıca Ni taşıyan mineraller, götit (α-FeOOH) ve zayıf kristalin demir oksihidroksitlerdir. Ayrıca, az miktarda bulunan ve düşük Ni içeriğine sahip manyetit, lepidokrokit ve hematit gibi diğer demir oksit ve oksihidroksitleri içerirler. C tipi oksit yataklarda baskın olan demir oksitler Ni laterit literatüründe yaygın olarak 'limonit' olarak isimlendirilirler.

Nikel ve götit arasındaki ilişki iyi bilinmesine rağmen, bu ilişkinin doğası belirsizliğini hala korumaktadır. Literatürde, nikelin (i) amorf veya zayıf kristalin götit ile ilişkili, (ii) kristalin götit yüzeyine zayıf adsorbe ve (iii) götit yapısında ikame durumunda olmak üzere götitle ilişkili olduğunu öngören farklı mekanizmalar önerilmiştir. Swamy ve arkadaşları (2003), bazı laterit cevher numunelerinin ardışık liç deneylerinden elde ettikleri çalışma sonuçlarına göre, nikelin çoğunun kristal kafes içinde amorf götit ile ilişkili olduğunu, bunun yanında az miktarda da olsa nikelin kimyasal olarak adsorbe olduğunu bildirmişlerdir (Swamy ve diğ., 2003). Ancak, nikelin amorf veya zayıf kristalin götit yapısına katılmasıyla ilgili olarak, Singh ve arkadaşları (2002) tarafından yapılan bir çalışmada, EXAFS verileri kullanılarak küçük miktarlarda yabancı katyonların varlığı nedeniyle ayrı bir $Ni(OH)_2$ fazının oluştuğuna dair bir kanıt bulanamamış, bu sonuçlara göre Fe^{+3} için Ni^{+2} ile izomorf ikamenin gerçekleştiği öngörülmüştür. Carvalho e-Silva ve arkadaşları (2003) ise, elde ettikleri EXAFS verileriyle Ni'nin Fe için izomorf ikame olması yoluyla götit ile ilişkili olduğunu desteklemiş, ayrıca, önemli miktarda nikelin yüzey adsorpsiyonunun götit ile ilişkili olmadığını öngörmüşlerdir (Carvalho e-Silva ve diğ., 2003).

1.5.1.3. Nikel laterit rezervlerinin kimyasal bileşimi

Ayrışma sırasında, bazı elementler çözünürken (örneğin; Mg, Ca, Si) bazıları da ikincil mineraller olarak profil içinde (örneğin; Ni, Mn, Co, Zn) veya kalıntıda zenginleşir (örneğin; Fe, Cr, AI, Ti, Zr, Cu).

Her iki silikat yatak tipi düşük bir Si:Mg oranı (Tip A, 2-4; Tip B, tipik olarak <10) ve kil tipine bağlı olarak Fe içeriği (Tip A için, <%20 Fe; Tip B için, %30'a kadar Fe) ile

karakterize edilir, nötr ila hafif alkalidir (pH 7,6-8,7). C tipi oksit yataklar, düşük Si ve Mg içeriği yanında yüksek Fe içeriğine (>%40 Fe) sahiptir, zayıf asidiktir (pH 5,2-5,7). Cr ve Al içeriği, oksit bölgesinde nispi birikimle artmış, sadece Ni ve yer yer Co, süpergen fazlarında önemli ölçüde zenginleşmiştir (URL-2).

1.6. Dünya'da Nikel Rezervleri: Üretimi ve Kullanım Alanları

1900'lü yıllardan beri Fransa, İngiltere, Amerika, Rusya ve Kanada gibi gelişmiş ülkeler başta olmak üzere birçok ülkede nikel madenciliği yapılmaktadır. Amerikan Jeoloji Araştırmaları Kurumu'nun (USGS, Mineral Commodity Summaries) 2020 yılı raporunda yer alan, 2018 yılının kesinleşmiş verilerine göre lider nikel üreticisi olan Endonezya'da 606.000 ton, ikinci sırada yer alan Filipinler'de 345.000 ton ve dünya çapında toplam 2,4 Mt nikel üretimi gerçekleştirilmiştir.

Tablo 1.2. Nikel işleme için dünya maden üretimi ve rezervleri (USGS, 2020)

	Maden üretimi		**Rezervler**
	2018	**2019[e]**	
Amerika Birleşik Devletleri	17.600	14.000	110.000
Avustralya	170.000	180.000	20.000.000
Brezilya	74.400	67.000	11.000.000
Kanada	176.000	180.000	2.600.000
Çin	110.000	110.000	2.800.000
Küba	51.000	51.000	5.500.000
Endonezya	606.000	800.000	21.000.000
Yeni Kaledonya	216.000	220.000	MD
Filipinler	345.000	420.000	4.800.000
Rusya	272.000	270.000	6.900.000
Diğer ülkeler	366.000	370.000	14.000.000
Dünya toplamı (yuvarlanmış)	2.400.000	2.700.000	89.000.000

e- Tahmini, MD-Mevcut değil.

Ortalama %1 veya daha fazla nikel içeren kara kökenli kaynaklar, en az 130 milyon ton nikel içerir, bunların yaklaşık %60'ı lateritlerde ve %40'ı sülfit yataklarında bulunur. Ancak laterit cevherlerinin işlenmesi ile ilgili zorluklar nedeniyle, küresel tedariğin sadece %42'sinin bu kaynaklardan karşılandığı bilinmektedir (Mudd, 2010). Okyanus tabanında geniş alanlarda dağılım gösteren manganez kabukları ve nodülleri de önemli nikel kaynakları içerir. Geleneksel maden bölgelerinde yeni sülfit yataklarının keşfedilmesindeki azalma, doğu ve orta Afrika ile Subarktik bölgesi gibi daha zorlu yerlerde keşiflere yol açmıştır.

Kara esaslı yataklardaki tahmini 64 Mt ekonomik geri kazanılabilir nikelin %70'inden fazlası, Yeni Kaledonya, Brezilya, Küba ve Endonezya gibi tropik bölgelerde bulunan laterit yataklarında bulunurken, kalan Ni kaynakları, esas olarak Kanada ve Rusya'da bulunan magmatik sülfit yataklarında bulunur (Tablo 1.3). Ekonomik açıdan en önemli nikel laterit oluşumları ekvatoral bölgelerde, özellikle tektonik olarak aktif plak çarpışma bölgelerinde gözlenir. Küresel olarak en büyük nikel laterit kaynakları Yeni Kaledonya (%21), Avustralya (%20), Filipinler (%17) ve Endonezya (%12)'da bulunmaktadır.

Tablo 1.3. Ekonomik yataklarda en yaygın bulunan nikel mineralleri

Mineral	Grup	Formül	Rezerv
Pentlandit	Sülfit	$(Fe,Ni)_9S_8$	Norilsk, Rusya. Bushveld, Güney Afrika. Voisey Körfezi, Kanada. Kambalada, Batı Avustralya.
Pirotit	Sülfit	$Fe_{(1-x)}S_x$	Norilsk, Rusya. Bushveld, Güney Afrika. Voisey Körfezi, Kanada. Kambalada, Batı Avustralya.
Millerit	Sülfit	NiS	Silver Swan, Batı Avustralya. Sudbury, Kanada.
Siyenit	Sülfit	$(Ni,Co)_3S_4$	Siegen, Almanya. Jachymov, Çek Cumhuriyeti.
Nikelin	Nikel arsenit	NiAs	Cobalt, Kanada. Widgiemooltha ve Kambalda, Batı Avustralya.
Garniyerit	Sulu nikel silikat	$(Ni,Mg)_3Si_2O_5(OH)_4$	Yeni Kaledonya. Sulawesi, Endonezya. Cerro Matoso, Kolombiya.
Nikelifer limonit	Hidroksit	(Fe,Ni)O(OH)	Yeni Kaledonya. Sulawesi, Endonezya. Euboea, Yunanistan.
Nikelifer götit	Hidratlanmış oksit	(Fe,Ni)O(OH)	Koniambo Masifi, Yeni Kaledonya.

Küresel olarak nikel kullanımının yaklaşık %66'sını oluşturan paslanmaz çelik üretimi, nikelin önde gelen birincil nihai kullanımı olmaya devam etmektedir. Dünya paslanmaz çelik üretiminin yıllık büyüme oranı yaklaşık %6 olup, 2015'te 45,8 Mt'a yükselmiştir. Dünya üretiminin yaklaşık %52'sini gerçekleştiren Çin, önde gelen paslanmaz çelik üreticisi ve birincil nikel tüketicisidir.

Demir ve demir dışı alaşım endüstrileri, petrokimya, havacılık, nikel bazlı katalizörler ve pil üretimi, askeri uygulamalar ve kaplama uygulamaları dünya çapında endüstride yüksek talebe yol açan en yaygın nikel kullanım alanlarıdır. Küresel olarak, birincil nikel kullanımının yaklaşık %10'unu demir dışı alaşımlar, %9'unu elektrokaplama ve diğer yüzey cilalama, %8'ini diğer alaşımlı çelikler, %3'ünü döküm ürünleri, %4'ünü ise piller, katalizörler ve özel kimyasallar oluşturur. Küresel talepte gözlenen eğilimler incelendiğinde, dünya genelinde nikele olan talebin yılda ortalama %4 oranında arttığını belirlenmiştir (Crundwell ve diğ., 2011d).

1.7. Türkiye'de Nikel Rezervleri: Üretimi ve Kullanım Alanları

Türkiye, zengin mineral çeşitliliği nedeniyle bazı maden yatakları bakımından zengin kabul edilse de, karmaşık jeolojisi nedeniyle nikel rezervleri açısından nispeten fakir olarak sınıflandırılabilir. Maden Tetkik ve Arama (MTA) tarafından yapılan çalışmalar doğrultusunda Türkiye'nin bilinen nikel rezervlerinin toplamı 40 Mt'dur.

Türkiye'de laterit ve sülfür tipi nikel mineralizasyonlarına sahip başlıca yataklar; Manisa-Turgutlu-Çaldağ'da (lateritik), Eskişehir-Mihallıççık-Yunusemre'de (lateritik), Bitlis- Pancarlı'da (nikel-bakır sülfür); Bursa-Orhaneli- Yapköydere'de (sülfür) ve Sivas-Divriği-Güneş'te (hidrotermal nikel sülfür) bulunmaktadır (Göktaş, 2007).

Manisa-Turgutlu-Çaldağ laterit yatağı nikel içeriği ve rezervi bakımından Türkiye'nin en önemli ve ekonomik işlenebilir nikel rezervlerinden biri olup, belirlenen toplam rezervin yaklaşık 39,5 Mt'una sahiptir. Bursa-Yapköydere ve Bitlis-Pancarlı yatakları geri kalan rezerve sahiptir. Bursa-Yapköydere'deki yatakların, küçük bir rezerv olmasına karşın ucuz işletme yöntemleri ile işlenebileceği, Bitlis-Pancarlı'daki yatakların ise yüksek nikel tenörlü (%1,4 Ni) bir rezerv olmasına rağmen tek başına ekonomik olmayacağı belirtilmiştir (Önal ve Topkaya, 2014).

Mevcut nikel kaynaklarının rezerv açısından küçük ve düşük tenörlü olmaları nedeniyle ekonomik olmadıkları öngörülmektedir. Bu konumu ile Türkiye, nikel temininde dışa bağımlıdır ve nikel ihtiyacı ithalatla karşılanmaktadır. Türkiye'de çeşitli alaşımlı çelik döküm, paslanmaz çelik makine parçaları ve yüke dayanımlı alaşımlar gibi faaliyet alanlarında ihtiyaç duyulan nikel hammaddeleri, pelet nikel ve nikel tozu gibi nikel metalurjisinin ara ürünleri ithal edilerek karşılanmaktadır. Nikel tüketim ve ithalat verilerinden, Türkiye nikel metali ithalatının 1.500-2.000 ton/yıl dolayında olduğu tahmin edilmektedir. Türkiye'nin alaşımsız nikel, nikel matları, küller, mond-katot nikel, döküntü ve hurda kalemlerinde ihracatı söz konusudur (Onur, 2005).

Türkiye'nin ilk nikel cevher üretimi 2000-2001 yılları arasında Bosphorus Nickel Madencilik Ticaret A.Ş tarafından sülfürik asit liçi yöntemiyle nikel eldesine yönelik pilot bir tesis kurulmasını içeren bir proje kapsamında Manisa-Çaldağ'da hayata geçirilmiştir. Bu yöntemle, %0,6 Ni tenörlü cevher zenginleştirilmiştir. 2005 yılında gerçekleştirilen Gördes nikel projesinin arama ve geliştirme çalışmalarının ilk dört aylık sürecinde 50.000 ton üzerinde demirli nikel cevheri üretimi yapılmıştır. Türkiye'de ilk ticari nikel üretimine, 2015 yılında, yüksek basınçlı asit liç teknolojisini kullanan tesisin Meta Nikel Kobalt A.Ş. (Meta Nikel Kobalt Madencilik Sanayi ve Ticaret A.Ş. ve Zorlu Holding A.Ş.) tarafından işletmeye alınmasından sonra başlanmıştır. Tesiste, Gördes ve Eskişehir'deki madenlerden taşınan cevher işlenmektedir. Tesisin ilk tasarım kapasitesi, karışık nikel-kobalt hidroksit ürününde 10.000 ton/yıl nikel eşdeğeri idi. Günümüzde, Türkiye'de nikel üretimi için aktif tesisler Manisa-Turgutlu-Çaldağ, Manisa-Gördes ve Eskişehir-Mihalıççık-Yunus Emre'de bulunmaktadır (Göktaş, 2007).

1.8. Nikel Üretim Yöntemleri

Yakın zamana kadar nikel talebi çoğunlukla sülfür esaslı nikel cevherlerinden sağlanırken; son yıllarda küresel nikel talebinin artması ve yüksek tenörlü sülfür cevherlerinin yetersiz kalması nedeniyle bu eğilim dünya nikel rezervlerinin yaklaşık %60'ını oluşturan laterit cevherlerine doğru değişmektedir (Landers ve diğ., 2009a). Genellikle yeraltında daha derinde bulunan sülfür esaslı nikel rezervlerinin kullanımı, pahalı yeraltı madenciliği altyapısına ihtiyaç duyulmasına rağmen, daha

kolay işlenebilmeleri nedeniyle endüstriyel olarak daha fazla tercih edilmektedir. Hidrometalurjik ve pirometalurjik işlemlerin doğrudan uygulanmasına uygun olmayan sülfür cevherleri, serbestleşmenin sağlandığı boyut küçültme işlemlerinden sonra, flotasyon (yüzdürme) gibi kolay ayırma teknikleri kullanılarak zenginleştirilebilir (Dalvi ve diğ., 2004).

Lateritler genellikle demir ve magnezyum açısından zengin olan ultramafik kayaçların ayrışmasıyla yüzeye yakın bölgelerde oluştuğundan, çoğunlukla yüzey (açık ocak) madenciliği yöntemi ile çıkarılabilir. Ancak, lateritlerin işlenmesinde kullanılan prosesler karmaşıktır ve nispeten yüksek nem içeriğine sahip olmaları nedeniyle daha fazla enerji gerektirir. Bu nedenle, lateritlerin birincil nikel kaynağı olarak kullanılabilmeleri için gerekli işlem teknolojilerinin geliştirilmesine yönelik ilgi gün geçtikçe artmaktadır. Laterit rezervlerine doğru değişen bu eğilim doğrultusunda; teknik, ekonomik ve çevresel olarak uygulanabilir işleme teknolojilerinin geliştirilmesi daha fazla önem kazanmıştır (Agatzini- Leonardou ve diğ., 2009; Zhai ve diğ., 2009).

Bir maden yatağının oluşumunun tarihsel değişimini anlamak, bu rezervler için olası bir işlem rotası oluşturulmasında kritik öneme sahiptir. Laterit tip bir rezerv lateritleşme geçmişlerine bağlı olarak, farklı mineralojik oluşumlara ve dağılımlara sahip farklı profillerden oluşabilir. Belirli bir cevherin metalurjik işleme yanıtı, cevherin kimyasal bileşimine ve mineralojik özelliklerine bağlıdır. Genel olarak, nikel içeriği %1,7'den fazla olan cevherler için pirometalurjik; %1,5'ten az olan cevherler için hidrometalurjik yöntemler uygulanır (Kaya ve Topkaya, 2011).

1.8.1. Pirometalurjik yöntemler

Pirometalurjik yöntemler olan ferronikel ve mat ergitme işlemleri, magnezyum ve silikat bakımından zengin garniyerit ve saprolit cevherlerden, Fe/Ni oranını en aza indirgeyerek ferronikel ürünün veya nikelin daha fazla rafine edilebildiği bir nikel/demir sülfür matının üretilmesine dayanır (Javanshir ve diğ., 2018; Zhai ve diğ., 2009).

Yüksek nikel tenörlü sülfür cevherlerinin işlenmesinde, ergitme işlemleri sırasında verilebilecek daha yüksek iç enerji içeriğine sahip olmaları nedeniyle hidrometalurjik yöntemlere göre daha az karmaşık olan pirometalurjik yöntemler tercih edilir.

Düşük nikel tenörlü laterit cevherlerin ferronikel veya mat ergitme ile işlenmesi yüksek enerji gerektirir. Bu nedenle, laterit cevher veya önceden indirgenmiş cevher genellikle az miktarda ferronikel ürün ve büyük miktarda cüruf üretmek için doğrudan ergitilir (Norgate ve Jahanshahi, 2011). Sadece %1,5 üzerinde nikel içeriğine sahip laterit cevherler pirometalurjik yöntemlerle ekonomik olarak işlenebilirler. Dünya çapında bilinen laterit cevherlerinin ortalama nikel içeriği yaklaşık %1,4 olduğundan, laterit cevherlerinin %50'sinden fazlasının geleneksel pirometalurjik yöntemler kullanılarak işlenemeyeceği söylenebilir (Mudd, 2010).

1.8.1.1. Ferronikel ergitme işlemi

Ferronikel üretimi, bir döner fırında, fuel oil ya da doğal gaz kullanılarak kurutulan ve ardından 850-1000 ºC'de kalsine edilen cevherin, elektrik ark fırında kömür ya da kok ilave edilerek 1500-1600 ºC'de metale indirgenmesi ve indirgenmiş metalin ergimesi işlemlerini içerir. İşlem sonunda, nikelin tümü ve demirin %60-70'i indirgenerek %25 civarında nikel içeren ferronikel alaşımı elde edilir (Javanshir ve diğ., 2018). Ferronikel ergitme sırasında meydana gelen dört ana reaksiyon sırasıyla Eşitlik (1.1), (1.2), (1.3) ve (1.4)'te verilmiştir;

(1) Kalsin içindeki nikel oksidin metalik nikele indirgenmesi;

$$\mathrm{NiO}_{(k)} + \mathrm{C}_{(k)} \xrightarrow[900\,^{\circ}\mathrm{C}]{900\,^{\circ}\mathrm{C}} \mathrm{Ni}_{(k)} + \mathrm{CO}_{(g)} \qquad (1.1)$$

(2) Kalsin içindeki demir oksidin metalik demire indirgenmesi;

$$\mathrm{FeO}_{(k)} + \mathrm{C}_{(k)} \xrightarrow[900\,^{\circ}\mathrm{C}]{900\,^{\circ}\mathrm{C}} \mathrm{Fe}_{(k)} + \mathrm{CO}_{(g)} \qquad (1.2)$$

(3) Erimiş ferronikel oluşturmak için nikel ve demirin ergitilmesi ve alaşımlanması;

$$\mathrm{Ni}_{(s)} + \mathrm{Fe}_{(k)} \xrightarrow[1450\,^{\circ}\mathrm{C}]{1450\,^{\circ}\mathrm{C}} (\mathrm{Ni,Fe})_{(s)} \qquad (1.3)$$

(4) İndirgenmemiş oksitlerin, özellikle SiO_2 ve MgO'in kalsin içinde erimiş cüruf oluşturmak üzere reaksiyonu;

$$2MgO_{(k)} \overset{900\,^{\circ}C}{+} SiO_{2(k)} \overset{900\,^{\circ}C}{\rightarrow} 2Mg^{+2} \overset{1550\,^{\circ}C}{+} SiO_4^{-4} \overset{1550\,^{\circ}C}{} \quad (1.4)$$

Genel olarak, bu reaksiyonlar oldukça endotermiktir, yani enerji gerektirir. Enerji, ergitme fırınına elektrik enerjisi uygulanarak sağlanır (Crundwell ve diğ., 2011a).

İndirgenmemiş demir, magnezyum ve silika cüruf olarak ayrılır. Üretilen ferronikelin saflaştırılması için, öncelikle soda külü ya da kalsiyum karbit kullanılarak kükürt, Na-S ya da Ca-S cüruf olarak ayrılır. Daha sonra karbon, silisyum, krom ve fosfor gibi elementlerin oksitlenerek gaz şeklinde (karbonmonoksit) veya cüruf olarak ayrılması sonucunda saf ferronikel alaşımı elde edilir (Çolakoğlu, 2008).

Ergime termodinamiği nedeniyle lateritlerden ferronikel alaşımın üretimi, nikel matın üretiminden daha kolaydır (Crundwell ve diğ., 2011e).

1.8.1.2. Mat ergitme işlemi

Laterit ergitme işleminin yaklaşık %90'ı ferronikel üretirken ve yaklaşık %10'u mat üretir. Ferronikel, doğrudan paslanmaz çelik ve diğer demirli alaşımların yapımında kullanılır. Mat üründeki demirin çoğu daha sonra oksitlenerek %75-78 Ni ve %1 Fe nihai içeriğe sahip mat üretilir.

Laterit cevherden mat üretimi, (i) susuzlaştırılmış laterit konsantresinin sülfitlenmesi ardından elde edilen sülfürlü kalsine ürünün ergitilmesi veya (ii) saf ferronikel alaşımın sülfitlenmesi yoluyla yapılır. Mat, çoğunlukla demirli alaşım üretiminde kullanılan ergime dereceli nikel (%95-97 Ni) haline getirilir. Matların bir kısmı hidrometalurjik olarak yüksek saflıktaki nikel ve nikel kimyasallarına rafine edilir.

Mat üretim prosesinde, magnezyum-nikel silikatlardan oluşan bir nikel-silikat cevheri kullanılır. Tipik olarak %1,8 Ni, %0,06 Co, %20 Fe, %36 SiO_2, %17 MgO ve %32 toplam H_2O içerir. Cevher, döner bir fırında yaklaşık %20 toplam su kalıncaya kadar susuzlaştırılır ve daha sonra sülfatlandığı ve kısmen indirgendiği kalsinasyon fırınına aktarılır. Ferronikel üretimindeki kalsinasyon aşaması, kısmen metalle kaplanan kalsin

üretir. Mat üretiminde de benzer bir işlem kullanılır; ancak sıvı kükürt (1 ton kalsine ürün başına 14 kg kükürt oranında) kalsinasyon fırınının boşaltma ucuna püskürtülür. Kükürt ilavesi, kalsin içindeki metalik nikel ve demirin sülfatlanması ile sonuçlanır. Fırında buharlaşan kükürt, Eşitlik (1.5) ve (1.6)'da verilen mekanizmalara göre nikel ve demir ile reaksiyona girer;

$$3Ni_{(k)} + 2S_{(g)} \xrightarrow{700\,^{\circ}C} Ni_3S_{2(k)} \quad (1.5)$$

$$3Fe_{(k)} + S_{(g)} \xrightarrow{700\,^{\circ}C} FeS_{(k)} \quad (1.6)$$

Her iki reaksiyon da ekzotermiktir. Süreçteki bir sonraki adım, elektrikli fırında sülfürlü kalsinin eritilmesidir. Sülfürlü kalsin, tipik olarak %1,3 C, %2 Ni, %0,08 Co, %20 Fe, %1 S,%40 SiO_2 ve %20 MgO içerir. Kükürt, kalsin parçacıkları üzerinde bir metal sülfit kaplaması olarak bulunur.

Sülfürlü kalsin, erimiş mat, erimiş cüruf ve atık gaz oluşturmak üzere reaksiyona girdiği elektrikli fırınlara (yaklaşık 700 ºC) beslenir. Fırın matından nikel metali yapmanın ilk adımı, mattaki demirin çoğunun uzaklaştırılmasıdır. Demir, erimiş matın içine hava üflenerek çıkarılır. Mattaki demirin oksidasyonuna ait ana reaksiyon Eşitlik (1.7)'de verilen mekanizmaya göre gerçekleşir;

$$2Fe_{(s)} + O_{2(g)} + SiO_{2(k)} \rightarrow Fe_2SiO_{4(s)} \quad (1.7)$$

SiO_2, karışmayan, düşük erime noktalı bir cüruf verecek şekilde ergitici olarak eklenir. Demirin oksidasyonu sırasında, özellikle mattaki demir neredeyse tükendiğinde bir miktar kükürt de oksitlenir (Eşitlik (1.8));

$$Si_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow SO_{2(g)} \quad (1.8)$$

Her iki reaksiyon da oldukça ekzotermiktir, bu da işlemin dışarıdan ısı gerektirmediği anlamına gelir.

Dönüştürme aşamasından elde edilen nihai ürün tipik olarak %78 Ni, %20 S, %1 Fe ve %1 Co içerir. Erimiş matın, büyük bir su akışına dökülmesiyle yaklaşık 0,3 mm çapında katı granüller üretir. Bu granüller, nikel oksit ve ergime dereceli nikel (%95-97 Ni) üretmek için kullanılır (Crundwell ve diğ., 2011e).

1.8.2. Hidrometalurjik yöntemler

Pirometalurjik yöntemlerin ekonomik olarak uygulanmasının mümkün olmadığı düşük nikel tenörlü laterit cevherler için Caron prosesi (indirgeme/kavurma ve amonyak/amonyum karbonat liçi) (Valix ve Cheung, 2002a; Valix ve Cheung, 2002b), yüksek basınçlı asit liçi (HPAL) (Johnson ve diğ., 2005; Rubisov ve Papangelakis, 2000; Whittington ve Muir, 2000) ve atmosferik basınçlı asit liçi (APAL veya AL) (McDonald ve Whittington, 2008a; McDonald ve Whittington, 2008b) gibi hidrometalurjik yöntemler yaygın olarak uygulanan teknolojilerdir.

1.8.2.1. Caron prosesi

Caron prosesi, nikel oksit sinter (∼%90 Ni, %10 O) ve diğer ürünleri üretmek için çoğunlukla yüksek demir tenörlü limonit tip laterit cevherin (%1,4 Ni, %0,1 Co) ya da limonit-saprolit cevher karışımları için kullanılan kombine bir pirometalurjik/hidrometalurjik yöntemdir.

Caron prosesi, aşağıdaki işlem aşamalarını içerir:

(1) Kurutma/öğütme: Cevher, içeriğindeki nemin uzaklaştırılması için indirgeyici bir gaz kullanılarak eş zamanlı döner fırınlarda kurutulur. Kurutma işlemi sonrası cevher ∼75 μm'ye öğütülür.
(2) İndirgeme/kavurma: Öğütülen cevherin, 760 ºC'de fuel-oil/hava ile sağlanan indirgeyici ortamda kalsinasyonu ile nikel ve kobalt mineralleri metalik Ni-Co-[düşük Fe] alaşımına indirgenir. İndirgeyici gazdaki CO/CO_2 ve H_2/H_2O molar oranları ∼1'dir. NiOOH, FeOOH'den termodinamik olarak daha kolay indirgenir. İşlem sırasında Eşitlik (1.9), (1.10), (1.11) ve (1.12)'de verilen reaksiyonlar meydana gelir;

$$2NiOOH_{(k)} + 3H_{2(g)} \xrightarrow{760\,^{o}C} 2Ni_{(k)} + 4H_2O_{(g)} \quad (1.9)$$

$$2CoOOH_{(k)} + 2CO_{(g)} + 3H_{2(g)} \xrightarrow{760\,^{o}C} 2Co_{(k)} + 2CO_{2(g)} + 2H_2O_{(g)} \quad (1.10)$$

$$6FeOOH_{(k)} + H_{2(g)} \xrightarrow{760\,^{o}C} 2Fe_3O_{4(k)} + 4H_2O_{(g)} \quad (1.11)$$

$$6FeOOH_{(k)} + 2CO_{(g)} \xrightarrow{760\,^{o}C} 2Fe_3O_{4(k)} + 2CO_{2(g)} + 3H_2O_{(g)} \quad (1.12)$$

(3) Kalsine Ni-Co alaşımı, nikel ve kobaltın yeniden oksidasyonunu önlemek için söndürme tanklarında 150 ºC'ye kadar soğutulur.

(4) Oksitleyici koşullarda Ni-Co alaşımı sulu NH_3+CO_2+O_2 çözeltisi ile düşük sıcaklıkta liç edilir. İşlem sırasında Eşitlik (1.13)'te verilen reaksiyon meydana gelir;

$$Ni_{(k)} + 6NH_{3(g)} + 2CO_{2(g)} + 0{,}5O_{2(g)} \xrightarrow{\sim 100\,^{\circ}C} Ni(NH_3)_6^{+2} + CO_3^{-2} \qquad (1.13)$$

(5) Düşük sıcaklıkta gerçekleştirilen liç işlemi ile nikel ve kobaltın amin kompleksleri halinde seçici çözünmesi sağlanırken; demir çözelti içinde kararlı kalır. Kalıntılar yoğunlaştırıcı ve filtreler kullanılarak Ni ve Co bakımından zengin çözeltiden ayrılır.

(6) Çözelti, Co, Cu, Fe, Zn vb. safsızlıkların solvent ekstraksiyonu veya sülfür çöktürme gibi işlemlerle uzaklaştırılmasıyla saflaştırılır.

(7) Amonyağın, silindirik kolonlarda ters akım buharla ısıtılarak çözeltiden uzaklaştırılmasıyla yüksek saflıkta katı $3Ni(OH)_2.2NiCO_3$ ürünü elde edilir. İşlem sırasında Eşitlik (1.14)'te verilen reaksiyon gerçekleşir;

$$5Ni(NH_3)_{6\,(aq)}^{+2} + 2CO_{3\,(aq)}^{-2} + 6OH^-_{(aq)} \xrightarrow{\text{buharlı ısıtma}} (3Ni(OH)_2.2NiCO_3)_{(k)} + 30NH_{3(g)} \qquad (1.14)$$

(8) Elde edilen nikel karbonat ürününün ($3Ni(OH)_2.2NiCO_3$) nötr bir atmosferde döner fırında 1300 ºC'ye kadar ısıtılmasıyla nikel oksit (NiO) tozu üretilir. İşlem sırasında Eşitlik (1.15)'te verilen reaksiyon gerçekleşir;

$$(3Ni(OH)_2.2NiCO_3)_{(k)} \xrightarrow{900\,^{\circ}C} 5NiO_{(k)} + 3H_2O_{(g)} + 2CO_{2(g)} \qquad (1.15)$$

(9) Çelik yapımında kullanılmak üzere Ni ile zenginleştirilmiş sinter parçaları oluşturmak için NiO+kömür karışımı yüksek sıcaklıkta gezer ızgara sinterleme makinaları kullanılarak sinterlenir. Elde edilen sinter parçaları, %85–90 Ni içerir ve nikel geri kazanımı %75'tir. Caron işleminin en önemli dezavantajı, nispeten düşük toplam metal geri kazanımı ve liç sırasında meydana gelen kobalt kaybıdır (Crundwell ve diğ., 2011b; Zhai ve diğ., 2009).

1.8.2.2. Yüksek basınçlı asit liç (HPAL)

Yüksek basınçlı asit liç (HPAL), bilinen metalurjik yöntemler arasında endüstriyel olarak uygulanan önemli bir hidrometalurjik prosestir (Whittington ve Muir, 2000). HPAL, cevherin mineral tipine, tenörüne ve mineralojik doğasına bağımlı bir yöntem değildir. Genellikle, nikelin kil veya silika tabakasına bağlı olduğu, düşük magnezyum ve yüksek demir içeriğine sahip limonit tip laterit cevherler için kullanılır. Ayrıca, saprolit ve limonit-saprolit cevher karışımları için de kullanımı yaygındır. Ancak, saprolit cevherler, yüksek miktarda nikel içeriğinin yanında yüksek magnezyum içeriği nedeniyle, HPAL prosesinde yüksek miktarda asit tüketimi gerektirir (Kaya ve Topkaya, 2011).

HPAL prosesi, öğütülen cevherin titanyum kaplı basınçlı otoklavlarda yaklaşık 250 ºC ve 40 bar basınç altında çözündürülmesi esasına dayanır (Çetintaş, 2014). Nikel ve kobalt, yaklaşık 250 ºC'lik sıcaklıklarda nispeten düşük sülfürik asit tüketimi ile laterit cevherden verimli bir şekilde liç edilir. Otoklav beslemesi, suyla bulamaç haline getirilmiş ve ardından buharla yaklaşık 200 ºC'ye ısıtılmış laterit cevheridir. HPAL ürünü, yaklaşık 6 g/L Ni, 0,5 g/L Co ve 30-50 g/L H_2SO_4 içeren yüklü liç çözeltisi ve yaklaşık %0,06 Ni, %0,008 Co ve %51 Fe ve çöktürülmüş safsızlıklardan oluşan liç kalıntısını içeren bir bulamaçtır (Crundwell ve diğ., 2011c).

Nikel esas olarak götit [FeO(OH)], maghemit (γ-Fe_2O_3) ve manyetit (Fe_3O_4) gibi demir taşıyan minerallerle ilişkilidir. Laterit cevherlerde nikel taşıyan birincil mineral götittir. Bu nedenle, yüksek nikel geri kazanımı elde etmek için götitin tamamen ayrıştırılması gereklidir. Götitin, asidik ortamda 240 ºC'den yüksek sıcaklıklarda demir okside tamamen ayrışabileceği bilinmektedir (Rubisov ve Papangelakis, 2000, Georgiou ve Papangelakis, 1998). Götit (FeOOH) mineral kafesindeki demirin en fazla yaklaşık %6'sı nikel ve kobalt ile ikame halindedir. Götitteki yük dengesi, götitteki nikel kümesinin $Ni(OH)_2$ ile temsil edilebilmesi için O_2 yerine OH^- iyonlarının ikamesi ile sağlanır. Bu nedenle, proses sırasında gerçekleşen nikel ve kobalt çözünmesi Eşitlik (1.16) ve (1.17)'de verilen reaksiyon denklemleri ile temsil edilebilir;

$$Ni(OH)_{2\,(k)} + H_2SO_{4\,(s)} \xrightarrow{250\,^{\circ}C} NiSO_{4\,(aq)} + 2H_2O_{(s)} \qquad (1.16)$$

$$Co(OH)_{2(k)} + H_2SO_{4(s)} \xrightarrow{250\,^{o}C} CoSO_{4(aq)} + 2H_2O_{(s)} \quad (1.17)$$

Nikel ve kobalt, götit yapısında bulunduğundan, yüksek verim elde etmek için götit parçacıklarının tamamen çözünmesi gerekir. Nikel kazanımı için lateritlerde bulunan diğer minerallerin tamamen çözünmesi gerekli değildir. Örneğin, nontronit (kil) ve serpantin yapısındaki nikel, silika yapısı bozulmadan demir ile birlikte çözünerek elde edilir (Crundwell ve diğ., 2011c; McDonald ve Whittington, 2008a).

Götitteki demirin çoğu, Eşitlik (1.18)'de verilen reaksiyon denklemine göre hızla çözünür;

$$2FeOOH_{(k)} + 3H_2SO_{4(s)} \xrightarrow{250\,^{o}C} Fe_2(SO_4)_{3(aq)} + 4H_2O_{(s)} \quad (1.18)$$

Reaksiyon ürünleri, yüksek sıcaklıkta hızla hidrolize olarak hematit veya jarosit halinde çöktürülür. Bu çöktürme reaksiyon dengeleri Eşitlik (1.19), (1.20) ve (1.21)'de verilmiştir;

$$Fe_2(SO_4)_{3(aq)} + 3H_2O_{(s)} \xrightarrow{250\,^{o}C} Fe_2O_{3(aq)} + 3H_2SO_{4(aq)} \quad (1.19)$$

$$3Fe_2(SO_4)_{3(aq)} + 14H_2O_{(s)} \xrightarrow{250\,^{o}C} 2[H_3OFe_3(SO_4)_2(OH)_6]_{(k)} + 5H_2SO_{4(aq)} \quad (1.20)$$

$$3Fe_2(SO_4)_{3(aq)} + Na_2SO_{4(aq)} + 12H_2O_{(s)} \xrightarrow{250\,^{o}C} 2[NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6]_{(k)} + 6H_2SO_{4(aq)} \quad (1.21)$$

Eşitlik (1.19), (1.20) ve (1.21)'de verilen reaksiyonlara göre, demir minerallerinin çözünmesinin liç işleminde büyük miktarda asit tükettiği, ancak tüketilen asit ile eşit miktarda asidin ferrik iyonların yüksek sıcaklıktaki hidrolizinden sonra yeniden üretildiği açıktır. HPAL prosesinin en önemli avantajı, yüksek basınçlı reaksiyonlar ile asidi tüketmeden götitin demir okside dönüştürülmesinin mümkün olmasıdır (Crundwell ve diğ., 2011c; McDonald ve Whittington, 2008a). Ayrıca, yüksek sıcaklıklardaki hızlı reaksiyon kinetiği ile daha kısa sürede yüksek liç veriminin elde edilmesi sağlanır. HPAL ile yüksek sıcaklıktaki sülfürik asit liçinin nikel ve kobalt için seçici olduğu bilinmektedir. Yüksek sıcaklıklarda demirin çoğu çöktürülürken, nikel

ve kobalt çözelti içinde kalır (Crundwell ve diğ., 2011c). Belirgin sonuç, cevherdeki demirin %3'ünden daha az miktarının liç çözeltisinde çözünmesidir. Liç çözeltisi düşük miktarda alüminyum, krom ve silis içerir. Bu, liç çözeltisinin saflaştırılmasını büyük ölçüde kolaylaştırır. Çözeltinin atmosferik basınçta çalışan tanklara aktarılması ve ilk nötralizasyonu sonrası elde edilen katılar, ters akımlı dekantasyon (Counter Current Decantation, CCD) ile çözeltiden ayrılır (Whittington ve Muir, 2000) Alüminyum ve krom gibi safsızlıkları içeren çözeltinin hidrojen sülfür ile nötralizasyonu sonucunda ise nikel-kobalt konsantresi elde edilir. Elde edilen konsantre, daha sonra kobalt ve demirin ayrıştırılması için Caron yöntemi gibi işlemlere tabi tutulabilir (Çolakoğlu, 2008).

HPAL prosesinden elde edilen yüklü liç çözeltisinin (pregnant leaching solution, PLS) asit gereksinimlerine bağlı olarak değişen serbest asitliği ve içerdiği safsızlık elementlerinin nihai derişimleri, değerli metallerin çözeltiden geri kazanım işlemlerinin performansını etkiler. Yüksek serbest asitlik daha fazla reaktif tüketimi, yüksek maliyet ve daha fazla atık oluşumu anlamına gelir. Bu nedenle, HPAL için optimum işlem koşullarının seçiminde, yüksek verimle metal kazanımları için PLS'deki serbest asitlik ve safsızlık derişimleri arasındaki dengenin sağlanması önemlidir (Önal ve Topkaya, 2014).

Yüksek yatırım maliyeti ve yüksek enerji ihtiyacı prosesin en büyük dezavantajlarıdır. HPAL, nikelin seçici çözünmesini sağlayan önemli bir yöntem olmasına rağmen, zorlu reaksiyon koşulları (250-270 ºC, 4-5 MPa) ve teknolojik ölçeklendirme problemleri nedeniyle endüstriyel kullanımı sınırlıdır. Proses süresince hızlı reaksiyon kinetiklerinin korunması için gerekli olan yüksek sıcaklık, tesis donanımında aşınmaların meydana gelmesine sebep olur. Yüksek sıcaklıklar için gerekli olan enerjinin üretiminde meydana gelen CO_2 ve SO_2 salınımları ve çamur halindeki proses atıkları da çevresel açıdan risk oluşturur (Zhai ve diğ., 2009; McDonald ve Whittington, 2008; Rubisov ve Papangelakis, 2000; Georgiou ve Papangelakis, 1998). Bu nedenle, düşük tenörlü laterit cevherinin işlenmesi için sürdürülebilir, ekonomik ve çevre dostu yeni teknolojilerin geliştirilmesi önemlidir.

1.8.2.3. Atmosferik asit liç (AL)

HPAL, çeşitli laterit cevherlerden nikel üretiminde etkinliği kanıtlanmış bir teknolojidir (Rubisov ve Papangelakis, 2000; Whittington ve Muir, 2000). Son yıllarda, düşük tenörlü laterit cevherlerden nikel üretiminde atmosferik asit liç (AL), (i) yüksek tenörlü nikel rezervlerinin tükenmesi, (ii) HPAL'in yüksek maliyet ve yüksek enerji gereksinimi gibi sorunları yanı sıra düşük tenörlü nikel laterit cevherleri için sınırlı kullanımı ve (iii) AL liç çözeltilerinin saflaştırılmasıyla pazarlanabilir bir ürün olarak karışık metal hidroksit çökeltisinin (Mixed Hydroxide Precipitate, MHP) oluşma olasılığı nedeniyle ilgi gören bir hidrometalurjik yöntemdir (Büyükakinci ve Topkaya, 2009). Daha düşük sıcaklıklarda HPAL'in yüksek sermaye ve işletme maliyetleri yanında yüksek enerji ihtiyacından kaçınmak için geliştirilen AL, basit ekipman kullanımı, hafif reaksiyon koşulları ve düşük teknik risk taşıması nedeniyle alternatif bir hidrometalurjik yöntem haline gelmiştir. AL işlemi, ince boyuta öğütülen cevherin karıştırmalı tank içinde atmosferik basınç altında asit liçine ve elde edilen yüklü liç çözeltisinden safsızlıkların uzaklaştırılmasına dayanır (McDonald ve Whittington, 2008a).

Atmosferik koşullarda nikel laterit cevheri için sülfürik asit liçi sırasında meydana gelen reaksiyonlar aşağıdaki eşitliklerde verilmiştir;

$$2FeOOH_{(k)} + 3H_2SO_{4(s)} \rightarrow Fe_2(SO_4)_{3(aq)} + 4H_2O_{(s)} \quad (1.22)$$

$$Fe_2Si_4O_m(OH)_{2(k)} + 3H_2SO_{4(s)} \rightarrow Fe_2(SO_4)_{3(aq)} + SiO_{2(k)} + 4H_2O_{(s)} \quad (1.23)$$

$$NiO_{(k)} + H_2SO_{4(s)} \rightarrow NiSO_{4(aq)} + H_2O_{(s)} \quad (1.24)$$

$$CoO_{(k)} + H_2SO_{4(s)} \rightarrow CoSO_{4(aq)} + H_2O_{(s)} \quad (1.25)$$

$$2AlO(OH)_{(k)} + 3H_2SO_{4(s)} \rightarrow Al_2(SO_4)_{3(aq)} + 4H_2O_{(s)} \quad (1.26)$$

$$Mg_3Si_2O_5(OH)_{4(k)} + 3H_2SO_{4(s)} \rightarrow 3MnSO_{4(aq)} + 2Si(OH)_{2(k)} + H_2O_{(s)} \quad (1.27)$$

$$MnO_{(k)} + H_2SO_{4(s)} \rightarrow MnSO_{4(aq)} + H_2O_{(s)} \quad (1.28)$$

$$nSi(OH)_{2(k)} + H_2SO_{4(s)} \rightarrow (SiO)_{2(n)} + 2nH_2O_{(s)} \quad (1.29)$$

Yukarıda verilen reaksiyonlarda gösterildiği gibi laterit cevherinin çözünmesi sülfürik asit tüketir. Götit (FeOOH) ve nontronit ($Fe_2Si_4O_{10}(OH)_2$) formundaki demir, Eşitlik (1.22) ve (1.23)'te verilen reaksiyonlara göre sırasıyla ferrik sülfata çözünür. Demir içeriği çok yüksekse (%82-100), götit ve nontronitin çözünmesinden sonra ferrik katyonlar hematit (Fe_2O_3) veya bazik ferrik sülfata ($H_2Fe_3(SO_4)_2(OH)_7$) hızla hidrolize olabilir. Ferrik sülfat oluşumu liç koşullarına bağlıdır ve çok düşük pH değerleri (pH=0,2) tercih edilir. Yüksek sıcaklıklar hematit oluşumuna yardımcı olur. SiO_2, liç sonrası katı üründeki ana bileşiği temsil eder, çözünürlüğü pH'a bağlı değildir ve yalnızca yüksek pH değerlerinde inorganik olarak çözünür. Varsayılan 'oksitler' formundaki nikel, kobalt ve mangan, sırasıyla Eşitlik (1.24), (1.25) ve (1.28)'de verilen reaksiyonlara göre çözünür ve sülfatları olarak sulu fazda kalır. Oda sıcaklığından yüksek sıcaklıkların metal sülfatların sudaki çözünürlüğünü artırdığı bilinmektedir. Birçok metalin ters çözünürlükleri yüksek sıcaklıklarda ortaya çıkabilir. Bu eğilim, atmosferik basınçlı asit liç koşullarında da ortaya çıkar. Böhmit (AlO(OH)) formundaki alüminyum, Eşitlik (1.26)'da verilen reaksiyona göre çözünür ve sülfat olarak sulu fazda kalır (Stopić ve diğ., 2003; Whittington ve Muir, 2000).

AL ile kabul edilebilir liç verimlerinin elde edilmesinde nikel taşıyan minerallerin (örneğin; götit, hematit, klinoklor vb.) tam çözünmesi yüksek miktarda asit tüketimi gerektirir (Luo ve diğ., 2009; McDonald ve Whittington, 2008a; McDonald ve Whittington, 2008b). Ayrıca, asit liç işleminden sonra, Ni^{+2} yanında birçok safsızlık iyonunun (örneğin; Fe^{+3}, Mg^{+2} ve Mn^{+2} vb.) liç çözeltisinde bir arada bulunması ve daha da önemlisi bu safsızlık iyonlarının yüksek derişimleri nedeniyle liç çözeltisinden değerli metallerin ayırma/saflaştırma işlemlerinde yaşanan zorluklar ve nikel kaybı, AL prosesinin endüstriyel olarak kullanımını zorlaştırmaktadır (Wang ve diğ., 2011). Genellikle, AL ile nikel liç verimi, mineraloji ve işlem koşullarına bağlı olarak %40-90 arasında değişmektedir. Makul asit tüketimlerinde ve liç sürelerinde kabul edilebilir liç verimi sağlayabilecek AL'nin HPAL'e kıyasla düşük maliyetli alternatif bir yöntem olarak geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır (MacCarthy ve diğ., 2014; McDonald ve Whittington, 2008a; McDonald ve Whittington, 2008b).

Literatürde, atmosferik koşullarda nikel laterit cevherlerinin liçi için hidroklorik asidin sülfürik asitten daha etkili olduğunu gösteren çok sayıda çalışma mevcuttur (Harris ve Magee, 2003; Gibson ve Rice, 1997). Hidroklorik asit kullanımının, sülfürik asitle karşılaştırıldığında (i) liç çözeltisinin, doğrudan solvent ekstraksiyonu (DSX) ile özellikle Ni, Co, Mn, Mg ayrılması için saflaştırmaya uygun olması ve (ii) solvent ekstraksiyonundan (SX) üretilen nikel, demir veya magnezyum içeren konsantre klorür çözeltilerinden saf nikel oksit, hematit veya magnezya üretilmesi gibi çeşitli avantajlara sahip olduğu çok sayıda çalışma bildirilmiştir (McDonald ve Whittington, 2008b). Bununla birlikte, nikel lateritin işlenmesi için ticari olarak sürdürülebilir bir atmosferik klorür liç işleminin geliştirilmesinde aşınmaya karşı oldukça dirençli malzemelerin kullanılması ve hidrojen klorür gazı emisyonlarının kontrol edilmesi gerekliliği vurgulanmıştır. Ekonomik olarak sürdürülebilir klorür bazlı bir liç işleminin geliştirilmesine yönelik mevcut önerilerin çoğu; (i) demiri nispeten inert hale getirmek için kavurma gibi bir ön işlem ya da (ii) yüksek demir çözünmesi ve dolayısıyla çözeltiyi saflaştırmak için pahalı ve zorlu bir aşama gerektirir. Ayrıca, yüksek seviyelerde magnezyum çözünmesi de meydana gelebilir ve yüksek demir seviyeleri ile birlikte yüksek asit tüketimi ile sonuçlanabilir (McDonald ve Whittington, 2008b).

Atmosferik koşullarda nikel lateritlerin kimyasal liçinde sülfürik asit ve hidroklorik asit gibi inorganik asitlerin yanı sıra sitrik asit, oksalik asit ve malik asit gibi organik asitlerin kullanımı da çok sayıda çalışmada incelenmiştir (Astuti ve diğ., 2016; Deepatana ve diğ., 2006; Coto ve diğ., 2001; Valix ve diğ., 2001a). Laterit cevherlerin liçinde organik asitlerin kullanımı, inorganik asitlerin neden olabileceği çevresel sorunlar açısından avantajlara sahiptir. Organik asitler, minerallerin çözünmesinde proton destekli ve ligand destekli mekanizmalar yoluyla önemli rol oynar. Minerallerin organik asitler ile çözünmesinin; (i) metal iyonlarının hidrojen iyonları tarafından asit saldırısını ve yer değiştirmesini veya (ii) çözünür metal-ligand kompleksleri oluşturmak için metallerin şelasyonunu içeren bir mekanizma ile gerçekleştiği düşünülmektedir (Potysz ve diğ., 2018).

Sitrik asidin, serpantin cevherlerinden veya nikel içeren ana mineral fazlarının demir oksit olmadığı limonitik cevherlerinden nikel ekstraksiyonu için en etkili organik asit olduğu birçok çalışmada kanıtlanmıştır (Tzeferis ve Agatzini-Leonardou, 1994, Coto ve diğ., 2001). Endüstriyel olarak fermantasyon yoluyla üretilen sitrik asitin toksik

olmayan ve biyolojik olarak parçalanabilir bir liç reaktifi olarak kullanımı, çevresel açısından da avantaj sağlar. Sitrik asit, üç karboksil grubu içerir ve üç proton için 25 ºC'de sırasıyla pKa_1=3,13, pKa_2=4,76 ve pKa_3=6,40 ayrışma sabitlerine sahiptir. Asit tamamen ayrıştığında, nikel katyonunun sitrat anyonu ile kompleksi elde edilir (Astuti ve diğ., 2016). Sitrik, tartartik ve pirüvik asitlerin, düşük tenörlü laterit cevherler için sülfürik aside göre, pH 2,3'te nikel verimini önemli ölçüde artırdığı, ayrıca sitrik asidin düşük pH'da hem demir hem de nikel ile şelat kompleksleri oluşturduğu rapor edilmiştir. Valix ve arkadaşları (2001a), sitrik asidin serpantin minerallerinde dehidroksilasyonu etkileyebilmesine rağmen, limonitik minerallerde götit dehidroksilasyonunda daha az etkili olduğunu bildirmişlerdir.

Oksalik asidin bir dizi inorganik asitten (perklorik < nitrik < sülfürik < hidroklorik < oksalik) daha yüksek nikel çözünmesi sağladığına dair bulgular bildirilmiştir (Lee ve diğ., 2007; Tang ve diğ., 2004). Literatürde, oksalik asit ile götit çözünmesi için organik ligand yüzeyinde adsorpsiyon, indirgeyici olmayan çözündürme ve indirgeyici çözündürme işlemlerini içeren üç aşamalı bir mekanizma önerilmiş; indirgeyici olmayan çözünmenin yüksek sıcaklıklarda meydana geldiği, indirgeyici çözünme başladığında işlemin otokatalitik olduğu bildirilmiştir (Panias ve diğ., 1996). Parida ve arkadaşları (1997), 80 ºC'de askorbik asit (0,03 M) varlığında hidroklorik asit (3,80 M) kullanarak götit için daha hızlı çözünme oranlarının elde edildiğini ve götitin %100'ünün sadece 20 dk.'da çözündüğünü bildirmişlerdir (Parida ve diğ., 1997). Benzer şekilde, organik asit çözeltilerinin pH'sının bir mineral asit ile ayarlanmasının, aynı pH değerinde mineral asidin kendisinden daha etkili bir çözünme sağladığı rapor edilmiştir (Panias ve diğ., 1996).

1.9. Atmosferik Liç Prosesinin Geliştirilmesinde Uygulanan Yeni Teknolojiler

Literatürde mevcut çalışmaların çoğunda, AL'nin HPAL'e kıyasla asit tedarik maliyeti, cevher mineralojisi ve düşük maliyetli tesisler bakımından ekonomik bir seçenek olduğunu düşünülmektedir. Ancak, AL'nin HPAL ile rekabet edebilmesi için 'iyi geri kazanım verimleri sağlaması, kabul edilebilir asit tüketimine izin vermesi ve çözeltide düşük miktarda atık demir üretmesi' gerektiği sonucuna varılmıştır (McDonald ve Whittington, 2008a).

Bu bölümde, laterit cevherden nikel geri kazanımı üzerinde olumsuz bir etki yaratmayacak, yüksek asit tüketimi ve serbest asit derişiminin azaltılmasının amaçlandığı laterit cevherlerin AL ile işlenmesine odaklanan ve gelişmekte olan teknolojiler incelenmiştir.

1.9.1. İndirgeyici liç prosesi

Liç ortamına bir indirgeme ajanının eklenmesine dayanan indirgeyici liç prosesleri, laterit cevherin asit liç işlemini kolaylaştırarak ve yüksek verimle nikel geri kazanımının elde edilmesini sağlar (Kittelty, 2008). Literatürde, götit, hematit, manyetit gibi çeşitli doğal ve sentetik demir oksitlerin atmosfer basıncında kükürt dioksit (SO_2) varlığında indirgeyici liç prosesine ilişkin çok sayıda çalışma bulunmaktadır (Das ve Lange, 2011; Kittelty, 2008; Senanayake ve Das, 2004). Bu çalışmalarda, SO_2'nin güçlü indirgeyici doğası nedeniyle, atmosferik koşullarda minerallerin çözünmesini artırdığı rapor edilmiştir. Liç prosesi sırasında SO_2'nin H_2SO_4'e yükseltgenmesi daha düşük H_2SO_4 tüketimi için bir avantaj olsa da, indirgeme koşullarında demir oksit veya oksihidroksit üreten Fe^{+2} türlerinin yüksek liç oranı bir dezavantajdır. Fe^{+3}'ün yüksek sıcaklıklarda hematit olarak çöktürüldüğü HPAL işleminden farklı olarak, indirgeyici liç prosesi sırasında üretilen Fe^{+2} çözeltide kalır. Saflaştırma öncesi, çözeltideki Fe^{+2}'nin oksitlenmesi ve çöktürülmesi gerekir. Senanayake ve Das (2004), demir oksit liç oranının, hidrojen iyonu derişimi ve SO_2 derişimine bağlı olduğunu bildirmişlerdir (Senanayake ve Das, 2004).

1.9.2. Termal ön-işlemler içeren liç prosesleri

Hidratlanmış demir oksitleri (götit) hematite dönüştürmeye dayanan kalsinasyon işlemleri, sonrasında uygulanan atmosferik basınçlı liç yoluyla nikel kazanımında önemli bir artış sağlarken, pahalı otoklav teknolojisi gereksinimini de ortadan kaldırır (Landers ve diğ., 2009a, Landers ve diğ., 2009b). Kalsinasyon aşaması, serbest ve mineral yapısındaki nemin giderilmesi ve faz yapısının kısmen bozulması nedeniyle cevherin mineralojik bileşimini değiştirebilir, ham cevherin yüzeyini ve gözenekliliğini artırabilir ve böylece, refrakter cevheri liçe daha yatkın hale getirebilir (Li ve diğ., 2009a; Landers ve Gilkes, 2007).

Birçok araştırma makalesinde ve çeşitli patentlerde, refrakter cevherin farklı sıcaklıklarda ısıtılmasına dayanan kalsinasyon işlemlerinin ön işlem olarak kullanıldığı liç yöntemlerinde nikel kazanım veriminin önemli ölçüde artırıldığı bildirilmiştir (Garces-Granda ve diğ., 2020; Garces-Granda ve diğ., 2018; Dash ve diğ., 2019; Landers ve diğ., 2009a; Landers ve diğ., 2009b; Li ve diğ., 2009b; Landers ve Gilkes, 2007; O'Connor ve diğ., 2006).

Landers ve Gilkes (2007), kalsinasyon ile götitin aşamalı dehidroksilasyonu sırasında, metallerin bazılarının hematit benzeri yapılarla uyumlu olmayan mineral fazlarından ilişkili kristal kafes boşluklarına veya kristal yüzeyine taşınarak asit çözeltileriyle çok daha kolay çözündüklerini rapor etmişlerdir (Landers ve Gilkes, 2007).

Literatürde, farklı mineralojik yapıya sahip cevherler için farklı kalsinasyon koşulları uygulanmıştır. Landers ve arkadaşları (2009b), Batı Avustralya'dan temin edilen bir laterit cevherden götitin tam dönüşümünün 340 ºC'den yüksek sıcaklıklar gerektirdiğini gösterirken, Li ve arkadaşları (2009a), Çin'den temin edilen bir laterit cevherden götitin dönüşümü için 277 ºC'nin yeterince yüksek olduğunu bildirmişlerdir (Landers ve diğ, 2009b; Li ve diğ., 2009a). Bu farklılıklar, optimum ısıl işlem koşullarının cevher mineralojisine bağlı olduğunu ve götitteki türlerin ve metal ikame seviyesinin götitin dehidroksilasyon sıcaklığını etkileyebileceğini göstermektedir (Wells ve diğ., 2006).

1.9.2.1. Alkali kavurma-asit liç prosesi

Alkali kavurma-asit liç prosesi (ARAL), ilk kez Endonezya'da krom içeren limonit tip laterit cevherlerin işlenmesi için geliştirilen ve günümüzde halen ilgi gören bir teknolojidir. Hafif çalışma koşullarında, limonit tip laterit cevherlerinin tüm değerli bileşenlerinin etkili bir şekilde geri kazanımını sağlayan ARAL teknolojisi, aynı zamanda, alkali ve asit ortamını geri dönüştürerek maliyetleri düşürür. Bu nedenle, laterit cevherlerin daha yüksek bir ekonomik değer kazanmasına yardımcı olabilecek karlı bir proses olarak değerlendirilmektedir (Mudd, 2010).

ARAL teknolojisinin en önemli avantajı, alkali-kavurma aktivasyonu ile lateritlerin mineral kafes yapısının bozunması sonucu açığa çıkan Ni ve Co gibi metallerin ön-işlemi takiben uygulanan basınçlı asit liç işleminde daha hafif çalışma koşulları altında

yüksek verimle nikel geri kazanımı sağlamasıdır. Alkali-kavurma aktivasyonu sırasında bazı safsızlıkların (Cr, Al ve Si gibi) uzaklaştırılması nedeniyle liç kalıntılarındaki demirin kalitesi artar, bu da demirin elde edilmesini kolaylaştırır. Ayrıca, limonit tip lateritlerden alkali çözeltisine alınan Cr ve Al, kromik asit ve alüminyum oksit gibi çeşitli yan ürünler olarak zenginleştirilebilir. Literatürde, ARAL teknolojisinin sahip olduğu avantajlardan yararlanılarak çeşitli minerallerin işlenmesinde sodyum karbonat (Na_2CO_3) ve sodyum hidroksit (NaOH) gibi alkali kimyasalların kullanıldığı çok sayıda çalışma bulunmaktadır (Guo ve diğ., 2014; Guo ve diğ., 2012; Guo ve diğ., 2011).

1.9.2.2. Seçici indirgeme-kavurma prosesi

Kompleks mineralojiye sahip nikel laterit cevherinin metalurjik işlenmesinde, indirgeme-kavurma işlemi ilgi odağı haline gelen yöntemlerden biridir. İndirgeme-kavurma işleminde amaç, nikel içeren minerallerin metalik nikele indirgenmesini sağlamaktır. Genellikle, nihai ürün olan ham Fe-Ni alaşımı, manyetik ayırma işlemi ile büyük miktarlarda demir içeren gang minerallerinden ayrılır. Yüksek tenörlü nikel alaşımlı toz elde etmek için seçici indirgeme-kavurma işleminde demir indirgemesinin kontrol edilmesi gerekir. Seçici indirgeme, indirgeyici atmosferin kontrol edilmesi (Jiang ve diğ., 2012) ve çeşitli katkı maddelerinin eklenmesiyle (Zhou ve diğ., 2016; Sun ve diğ., 2013; Li ve diğ., 2012a; Li ve diğ., 2012b) sağlanabilmektedir.

Literatürde, nikel laterit cevherinin seçici indirgenmesinde kullanılan katkı maddelerinin rolünün ve mevcut eğilimlerinin araştırıldığı çok sayıda çalışma mevcuttur.

Laterit cevherlerin seçici indirgenmesinde sülfür bileşiklerinin kullanıldığı çalışmalarda, sülfür bileşiklerinin düşük sıcaklıkta ferronikel parçacık büyümesini önemli ölçüde desteklediği ve troilit (FeS) oluşumuna bağlı olarak demir oksit indirgenmesini baskıladığı rapor edilmiştir (Rao ve diğ., 2016; Jiang ve diğ., 2013). Bu çalışmaların tümünde, FeS'nin nikel laterit cevherinin seçici indirgeme sürecinde önemli bir rol oynadığı bildirilmiştir. FeO yüzeyini kaplayan ince bir film şeklinde oluşan FeS, indirgeme gazı ile FeO arasındaki teması engelleyerek demirin indirgenme sürecini sınırlandırmaktadır (Liu ve diğ., 2015).

Seçici indirgeme-kavurma işlemine eklenen, sodyum ve kalsiyum tuzlarının, gang mineralleri ile reaksiyona girerek, demir oksidin indirgenmesini artırdığı ve metalik demir taneciklerinin büyümesini teşvik ederek kompleks laterit yapısını yok edebileceği rapor edilmiştir (Elliott ve diğ., 2017; Zheng ve diğ., 2014; Maragkos ve diğ., 2009; Valix ve Cheung, 2002a; Valix ve Cheung, 2002b). Na_2SO_4, laterit cevherlerin seçici indirgeme-kavurma işleminde yaygın olarak kullanılan katkı maddelerinden biridir. Li ve arkadaşları (2012a), Na_2SO_4 ile düşük erime noktasına sahip FeS oluşumunun ve Ni-Fe parçacıklarının büyümesinin desteklendiğini rapor etmişlerdir (Li ve diğ., 2012a). Jiang ve arkadaşları (2013), Na_2SO_4'ün düşük erime noktalı nefelin oluşturmak için silikat ile reaksiyona girebildiğini, indirgeyici gazın difüzyonunu inhibe ederek FeO indirgemesini bastırabildiğini, Na_2SO_4'ün silikat minerallerinin kafes deformasyonuna neden olduğunu ve H_2 kullanımını artırabileceğini bildirmişlerdir (Jiang ve diğ., 2013). Elde edilen sonuçlar doğrultusunda araştırmacılar, seçici indirgeme-kavurma işleminde Na_2SO_4 eklenmesinin (i) manyetik ayırma sürecinde atığa giden ve nikel alaşımının demir içeriğini azaltan manyetik olmayan FeS oluşumu, (ii) nefelin gibi düşük erime noktalı silikat minerallerinin oluşumu ve (iii) kavurma sistemindeki artan sıvı fazdan dolayı FeO'nun azalması nedeniyle indirgeme gazının difüzyonunun engellenmesi yoluyla seçici indirgeme işleminde önemli bir rol oynadığı görüşündedir (Zhu ve diğ., 2019).

Literatürde mevcut pek çok çalışmada, seçici indirgeme-kavurma işlemi ardından manyetik ayırmanın gerçekleştirildiği nikel geri kazanım proseslerinde yüksek nikel ve yüksek geri kazanım verimlerine ulaşıldığı rapor edilmiştir (Li ve diğ., 2012a; Li ve diğ., 2012b; Li ve diğ., 2011; Cao ve diğ., 2010).

1.9.2.3. Sülfatlama-kavurma liç prosesi

Sülfatlama-kavurma-liç prosesi, asit tüketimini azaltmak için önemli bir alternatif olarak ortaya çıkmaktadır. HPAL sürecine kıyasla, daha düşük sermaye yatırımı ve işletme maliyetleri sunan yöntem, liç çözeltisinde düşük demir ve alüminyum derişimi yanı sıra yüksek nikel ve kobalt geri kazanımı sağlar. Nikelin demir üzerindeki liç seçiciliğini artırmak için kullanılan yöntemlerden biri olan sülfatlama-kavurma liç prosesi, temel olarak cevherin oda sıcaklığında konsantre sülfürik asit ile sülfatlanmasına dayanır. Sülfatlanmış numune bir veya daha fazla aşamada 200-700

ºC arasındaki sıcaklıklarda ısıl işlemlere tabi tutulur. Üç değerlikli alüminyum ve demir sülfatların kullanılan sıcaklık aralığındaki kararsızlıkları nedeniyle bozunmaları sonucunda açığa çıkan $SO_3(g)$, cevher örneğinde bulunan diğer metal oksitlerle reaksiyona girer. Kullanılan sıcaklık aralığı, demir ve alüminyum sülfatlardan daha kararlı olan nikel ve kobalt gibi metalik sülfatların oluşumunu artırma eğilimindedir. Cevherin liçi esnasında suda çözünür sülfatların ayrışmasıyla metalik iyonlar çözelti içinde kalır. Isıl işlemden sonra, demir asidik liç çözeltisinde (pH 1,5-3,0 aralığında) düşük çözünürlüğe sahip Fe_2O_3 olarak kalma eğilimindedir. Dolayısıyla, yüklü liç çözeltisinde Fe^{+3} konsantrasyonu azaltılır (Ribeiro ve diğ., 2020; Ribeiro ve diğ., 2019).

1.9.2.4. Mikrodalga radyasyon destekli liç prosesi

Mikrodalga, 0,3-300 GHz arasında değişen frekanslara veya 1-300 mm arasında değişen dalga boylarına sahip bir elektromanyetik dalgadır. Mikrodalga radyasyonu, mikrodalga soğurma özelliği gösteren malzemeler içinde anında ısı üretir. Bu ısı, hacim boyunca termal iletim yoluyla yayılır. Isının moleküler veya atomik seviyede transferi ile malzemelerin hızlı ve seçici ısınması sağlanır (Samouhos ve diğ., 2012; Che ve diğ., 2010). Başlıca mikrodalga soğurma mekanizmaları, (i) engellenmiş kalıcı dipol dönüşü ve (ii) omik ısıtmadır (yani iyon veya elektron yüklerinin hareketine bağlı iletken akımlar üreten elektron/anyon özdirenci). Manyetik olmayan ortamda, 2,45 GHz'de mikrodalga ısıtma, elektromanyetik enerjinin ısıya dönüşümünün bir ölçüsü olan geçirgenlik "$\varepsilon*$ (T)" ile değerlendirilir. Dielektrik özellikler ve mikrodalga geçirgenlik mikrodalga ısıtma oranını belirler, ve mikrodalga ısıtmalı bir prosesin tasarımında ve modellemesinde dikkate alınması gereken özelliklerdir (Samouhos ve diğ., 2012).

Mikrodalga radyasyonun en önemli avantajı, temiz ve kontrol edilebilir bir enerji sağlaması ve sürekli prosesler için uyumlu olmasıdır (Zhai ve diğ., 2009). Geleneksel ısıtma yöntemleriyle karşılaştırıldığında mikrodalga enerjisi, hızlı ısı transferiyle seçici ısıtma sağlayabilir ve hacimsel ısıtma elde etmek için enerjiyi parçacıklar içinde taşıyabilir (Zhang ve diğ., 2020a). Mikrodalga radyasyon ile ısıtma, malzemenin mikrodalga soğurma özelliklerine bağlıdır. Hematit, manyetit ve karbon materyallerinin mikrodalga emiliminde aktif olduğu, magnezyum ve silikanın inaktif

olduğu bilinmektedir (Hayashi ve diğ., 2013; Lv ve diğ., 2013). Mikrodalga radyasyon, görünür indirgeme sıcaklığını düşürebilir ve mineral işleme ve metal uzaklaştırma proseslerinde gaz-katı ve katı-katı karbotermik reaksiyon hızını önemli ölçüde artırabilir.

Mikrodalga enerjisi mineral işleme ve ekstraktif metalurji alanında alternatif bir enerji kaynağı olarak potansiyel kullanıma sahiptir. Literatürde, seçici öğütme ve mineral serbestleştirme, minerallerin faz dönüşümü ve liç işlemi için mikrodalga radyasyonun kullanımı çok sayıda çalışmada rapor edilmiştir (Zhang ve diğ., 2020a; Ye ve diğ., 2018; Chen ve diğ., 2017a; He ve diğ., 2013; Samouhos ve diğ., 2012; Pickles, 2004). Mikrodalga destekli liç yöntemleri, metallerin cevherlerden pirometalurjik ve hidrometalurjik yöntemlerle ekstraksiyonu için teknik, ekonomik ve çevresel nedenlerinden dolayı oldukça cazip görülmektedir (Che ve diğ., 2010). HPAL prosesi öncesi nikel laterit cevherinin sülfatlanması için mikrodalga radyasyonun kullanıldığı bir çalışmada, liç kinetiğinin hızlandığı, nispeten daha düşük sıcaklıklarda ve daha düşük sülfürik asit/cevher kütle oranında yüksek nikel liç veriminin elde edildiği bildirilmiştir (Zhai ve diğ., 2009).

1.9.3. Ultrason teknolojisi

Ultrason, genellikle 20-106 kHz frekans aralığında 1500 m/s hız ve yaklaşık 0,01-10 cm^{-1} dalga boyunda ses dalgaları ile ilgilidir. Ultrasonik teknoloji operasyonel ve teknik kararlılık, üstün performans ve çevre dostu olması gibi avantajları nedeniyle çamur azaltma (Menon ve diğ., 2020), kaynak geri dönüşümü (Wen ve diğ., 2018) ve toksik kirleticilerin uzaklaştırılması (Sharifpour ve diğ., 2018; Bagheri ve diğ., 2017) gibi uygulamalarda tercih edilmektedir.

Ultrasonik teknoloji, termal, mekanik ve mekanik olmayan etkiler gibi sıvı fazda oluşan kavitasyon etkisi nedeniyle hidrometalurjik proseslerde de yaygın olarak kullanılır (Xua ve diğ., 2019; Zhang ve diğ., 2016). Ultrasonik teknolojinin uygulandığı hidrometalurjik proseslerde, ultrasonik kavitasyon nedeniyle artan kütle transferinin bir sonucu olarak, reaksiyon sıcaklığının düşürülmesi ve liç reaksiyonlarının hızlanması ile yüksek liç veriminin daha kısa sürede elde edilmesi ve liç prosesinin önemli ölçüde iyileştirilmesi sağlanır (Zhang ve diğ., 2020b; Yang ve diğ., 2018).

1.9.4. Mekanokimyasal aktivasyon

Yüksek enerjili öğütme işlemiyle gerçekleştirilen mekanokimyasal aktivasyon, yüksek saflıktaki makro ve/veya nano ölçekli kompozit malzemelerin sentezi (Baláž ve diğ., 2017) yanı sıra faz dönüşümleri (Bingöl ve diğ., 2012a), oksidasyon-indirgeme (Huang ve diğ., 2017a), ayrıştırma (Tanaka ve diğ., 2003) gibi kimyasal reaksiyonların reaktivitesini artırma ve refrakter minerallerden metallerin ekstraksiyonu (Tunç ve Yıldız, 2013; Hashemzadehfini ve diğ., 2011; Tang ve diğ., 2010; Kim ve Kim, 2011) gibi pek çok prosesinin geliştirilmesi için yaygın olarak kullanılan basit, etkili ve çevre dostu teknolojilerden biridir (Bujňáková ve diğ., 2014; Li ve diğ., 2013).

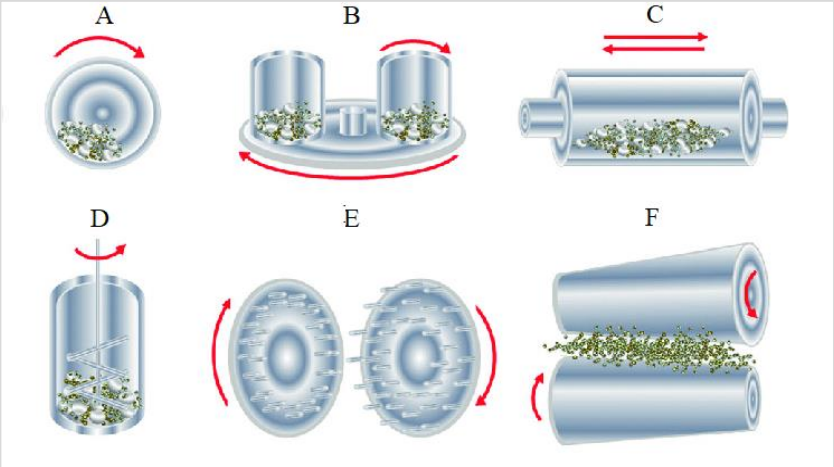
1.9.4.1. Mekanokimya ve mekanik aktivasyon: Teorisi

Mekanokimya ile ilgili, 1984'te Heinicke tarafından 'Mekanokimya, mekanik enerjinin etkisiyle üretilen tüm agregasyon hallerindeki maddelerin kimyasal ve fizikokimyasal dönüşümleriyle ilgilenen bir kimya dalıdır' şeklinde ifade edilen bu tanım, günümüzde geniş çapta kabul görmektedir.

Mekanokimya terimi, 1887'de Ostwald tarafından termokimya, elektrokimya veya fotokimya gibi fiziksel kimyanın bir parçası olarak tanıtılmıştır.

1974'te Juhasz, mekanik aktivasyonun etkisi altındaki süreçleri birincil ve ikincil olarak değerlendirmiş; birincil işlemlerin (örneğin, iç ve yüzey enerjisinin artması, yüzey alanının artması) genellikle mineralin reaktivitesini artırdığını, ikincil işlemlerin ise (örneğin, agregasyon, adsorpsiyon, yeniden kristallenme) aktive edilmiş sistemlerde kendiliğinden gerçekleştiğini ve öğütme sırasında veya öğütme tamamlandıktan sonra bile ortaya çıkabileceğini ileri sürmüştür.

Mekanik aktivasyonun bu çok aşamalı karakteri, farklı çalışma prensiplerine sahip değirmenlerin kullanılmasını gerektirir (Şekil 1.3). Kullanılan değirmen tipi toz halindeki malzemeye aktarılan bilyaların kinetik enerjisinin yoğunluğunu belirler. Her bir değirmen türü belirli bir amaç için tasarlanmıştır. Değirmenin dönüş hızı, dönüş süresi ve geometrik parametreleri, birim zaman ve hacimde açığa çıkan enerji miktarını belirlemede potansiyel faktörlerdir (Baláž, 2003).



Şekil 1.4. Yüksek enerjili öğütme için kullanılan değirmen türleri: A-bilyalı değirmen, B-planetary (gezegensel) değirmen, C-titreşimli değirmen, D-karıştırmalı bilyalı değirmen (aşındırıcı), E-pimli değirmen, F-rulo değirmen (Baláž ve diğ., 2013)

Mekanik aktivasyonun ana etkisi, katı bir malzemenin fizikokimyasal özelliklerinde değişikliklere neden olan parçacıkların ufalanmasıdır. Mekanik aktivasyon nedeniyle, malzemenin yapısı düzensiz hale gelir ve kusurların veya diğer yarı kararlı formların oluşumu gözlenir (Baláž, 2008). Bu tür yapısal değişikliklere ulaşmak için düşük enerji yoğunluklu geleneksel değirmenler çoğu durumda uygun değildir, bu nedenle gezegensel bilyalı değirmenler, titreşimli değirmenler ve karıştırmalı ortam değirmenleri gibi yüksek enerjili değirmenler kullanmak gereklidir (Boldyrev ve diğ., 1996; Baláž ve diğ., 2013).

Dönüş hızı, bilya boyutu, bilya malzeme kütle oranı, öğütme ortamı ve öğütme süresi gibi parametreler yüksek enerjili öğütme ile sağlanan mekanik aktivasyon ve mekanokimyasal reaksiyon süreçlerini önemli ölçüde etkileyen başlıca unsurlardır. Bu nedenle, tüm bu parametrelerin incelenmesi ve etkilerinin ortaya konulması etkili bir mekanokimyasal yöntemin geliştirilmesi için önemlidir (Hamzaoui ve diğ., 2015).

Katı hal reaksiyonlarının en önemli avantajı, işlemin çözücü içermeyen bir ortamda gerçekleştirilmesidir. Ancak, bu durumda, reaksiyon kinetiği bakımından ortaya çıkan sorun katıların düşük reaktivitesidir. Mekanik aktivasyon, değirmenlerde farklı mekanik gerilmelerin kullanımıyla bu sorunun üstesinden gelebilen bir prosedür olarak tanımlanır.

Genel olarak mekanik aktivasyon, faz değişikliklerinin yanı sıra, ürünün reaktivitesini tanımlayan parçacık boyut dağılımı ve spesifik yüzey alanı gibi malzemelerin dispersite özelliklerini, parçacık şeklini ve morfolojisini etkiler. Boyut küçültme sürecinde, spesifik yüzey alanı ve parçacık sistemindeki Gibbs serbest enerjisi artar (Mucsi, 2019).

Mekanik aktivasyon, boyut küçültme ve artan spesifik yüzey alanına paralel olarak, kristal yapının özelliklerini de değiştirir. Bu değişikliklerin reaksiyon hızı ile korelasyonu Eşitlik (1.30)'da verilmiştir;

$$k_0 = \mathrm{a} + \mathrm{b}(S_{\mathrm{BET}}.\, C_{\mathrm{XRD}}) \tag{1.30}$$

burada, k_0 başlangıçtaki hız sabiti, S_{BET} spesifik yüzey alanı, C_{XRD}, mekanik aktivasyondan sonraki kristallik derecesi, a ve b ise katsayılardır (Tkáčová ve Baláž, 1988).

Mekanik aktivasyon sırasında enerji düzensiz kristal kafeste depolanır ve malzemenin herhangi bir reaksiyonunun aktivasyon enerjisi azalır. Aktive edilmiş katının makro enerji durumu (ΔH_T), mikro durumların enerji toplamına eşittir ve Eşitlik (1.31)'e göre hesaplanır;

$$\Delta H_T = \Delta H_d + \Delta H_S + \Delta H_A + \Delta H_P \tag{1.31}$$

burada, ΔH_d bağıl kafes distorsiyonu (dislokasyon yoğunluğu), ΔH_S spesifik yüzey alanı, ΔH_A amorf malzeme oluşumu ve ΔH_P yeni fazların oluşumudur (Tkáčová ve diğ., 1993).

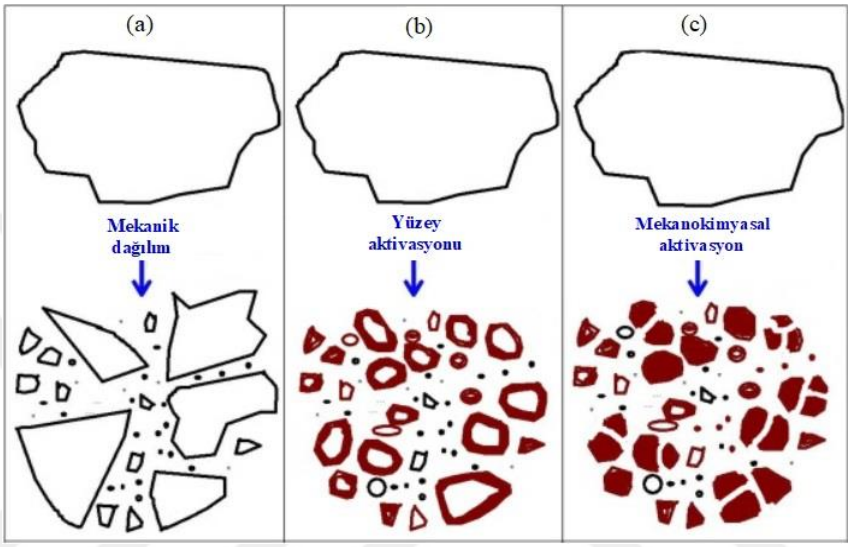
Smekal (1952), 'mekanik aktivasyon' terimini 'kimyasal bileşimi değiştirmeden sistemin kimyasal reaktivitesini artıran mekanik enerjiden etkilenen işlemler' olarak tanımlayan öncülerden biridir. Aktivasyonun, bileşimde veya yapıda bir değişikliğe yol açması koşuluyla mekanokimyasal bir reaksiyonun meydana geldiği öngörülür.

Mekanik aktivasyonun Juhász ve Opoczky (1990) tarafından tanımlanan birkaç ayırt edilebilir durumu vardır;

(a) durum I: Artan özgül yüzey alanı ile malzemenin daha yüksek reaktivitesine ulaşıldığı mekanik dağılım (boyut küçültme), ufalamaya eşittir (Şekil 1.4(a)).

(b) durum II: Mekanokimyasal reaksiyonlar parçacık yüzeyinde gerçekleştiğinde yüzey aktivasyonu (Şekil 1.4(b)), yüzey morfolojisinin ve kristal yapısının değişmesine bağlanabilir

(c) durum III: Parçacığın tüm hacmi başka yapılara aktarıldığında gerçekleşen mekanokimyasal aktivasyon, parçacık fazının iç kısmının da yapı olarak değiştirildiği durumdur (Şekil 1.4(c)).



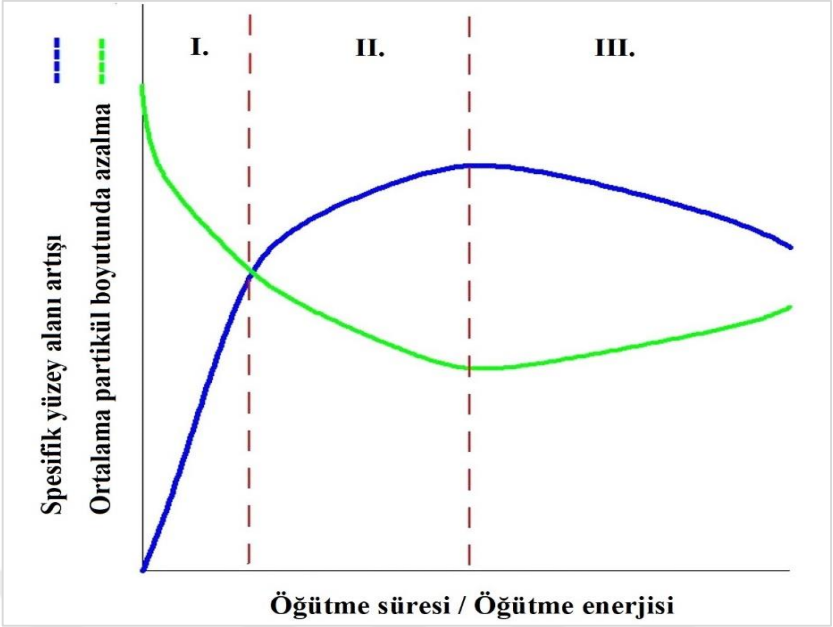
Şekil 1.5. Çeşitli mekanik aktivasyon durumlarının şematik şekli: (a) mekanik dağılım, (b) yüzey aktivasyonu, (c) mekanokimyasal aktivasyon (Mucsi, 2019)

1977'de Opoczky, mekanik aktivasyon durumlarının yanı sıra, öğütme kinetiğinin üç ana aşamada ayırt edilebileceğini öne sürmüştür (Şekil 1.5);

I. Spesifik yüzey alanında önemli bir artışın ortaya çıktığı Rittinger aşamasında; çok sayıda malzeme hatası (gözenekler, inklüzyonlar, kafes kusurları) nedeniyle ufalanma nispeten hızlı gerçekleşir, bu durumda öğütme enerjisi üretilen spesifik yüzey alanı ile orantılıdır.

II. Boyut küçültme yoğunluğunun azaltıldığı agregasyon aşamasında; parçacıkların öğütücü ortam yüzeyine, kaplamaya ve birbirine yapışması başlar. Bu aşamada, enerji verimi azalır ve enerji, parçacıkların yapışan tabakasının deformasyonu için kullanılır.

III. Belirli bir maksimum incelikten sonra malzemenin görünür şekilde kalınlaşması anlamına gelen aglomerasyon aşamasında; uygun enerji verilirse kristal yapının yeniden düzenlenmesi ve mekanokimyasal değişiklikler gerçekleşebilir.



Şekil 1.6. Öğütme aşamalarının şematik diyagramı (Mucsi, 2019)

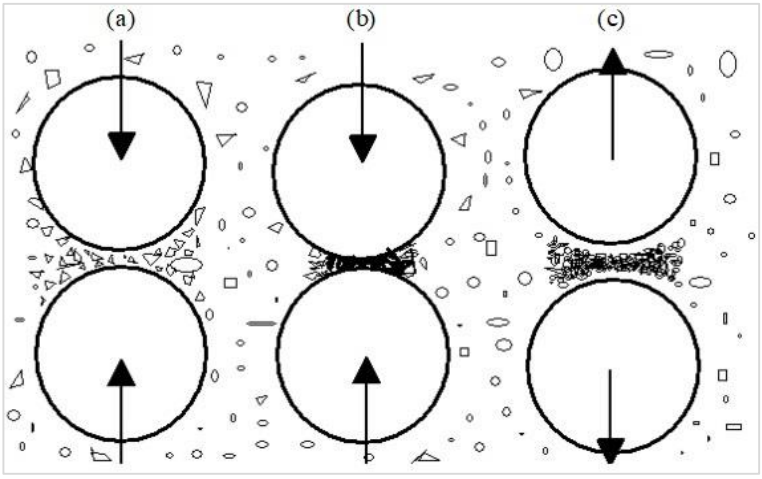
Bazen mekanik aktivasyon sürecinin üç aşaması (Rittinger, agregasyon ve aglomerasyon) ve üç durumu (mekanik dispersiyon, yüzey aktivasyonu ve mekanokimyasal aktivasyon) birbiriyle paralel olarak gerçekleşir (Rittinger aşamasında parçacık boyutunun küçültülmesi) (Bohács ve diğ., 2018).

Metal tozlarının yanı sıra mineral malzemelerin çoğu agregasyon ve aglomerasyona karşı hassastır. Bu nedenle, çoğu durumda çeşitli yüzey aktif malzemelerle parçacıklar arasındaki aglomerasyon kuvvetlerini ortadan kaldırmak çok önemlidir. Bu öğütme yardımcıları yüzey enerjisini azaltarak parçacık-bilya, parçacık-parçacık etkileşimlerini etkiler. Kuhn (1984), öğütme haznesinde iki bilya arasında parçacık yakalamasının üç ana aşaması olduğunu ileri sürmüştür (Şekil 1.6);

I. Parçacıkların yakalanması ve sıkıştırılması aşaması, parçacıkların yeniden düzenlenmesi ve yeniden istiflenmesini içerir. Bu aşamada parçacıklar hafif bir deformasyon ve kırılma ile birbirlerini sıkıştırarak ince ve düzensiz şekilde parçacıklar üretirler (Şekil 1.6(a)).

II. Parçacıkların elastik ve plastik deformasyonunu tanımlayan aglomerasyon durumunda, malzeme parçacıkları arasında soğuk kaynak meydana gelebilir (Şekil 1.6(b)).

III. Elastik enerji ile aglomera salınımı (parçacık kırılması), parçacıkların daha fazla deformasyonu ve/veya fragmantasyonu ile sonuçlanır (Şekil 1.6(c)).



Şekil 1.7. Kuhn tarafından benimsenen parçacık bilya etkileşim süreci (Mucsi, 2019)

1.9.4.2. Mekanik aktivasyonla minerallerde indüklenen fizikokimyasal değişiklikler

Mekanik aktivasyonun birincil etkisi, belirli bir sistemin fizikokimyasal özelliklerinde çok sayıda değişikliklere neden olan mineral parçacıklarının ufalanmasıdır. Yüksek enerjili öğütme ile bu parçalanmaya parçacık sayısındaki artış ve yeni yüzeylerin açığa çıkması eşlik eder. Spesifik yüzey alanı ölçümü, parçacık boyutu analizi ve parçacık morfolojisi, mekanik olarak aktive edilmiş ince tanelerin kantitatif analizi için en sık uygulanan yöntemler arasındadır. Mekanik aktivasyonun bir sonucu olarak mineral yığınındaki düzensizliği değerlendirmek için, sıklıkla X-ışını difraktometrisi yöntemi uygulanır. Kristalinite (X), amorfizasyon (A), birincil parçacıkların boyutu (D) ve kafes deformasyonu gibi farklı parametreler mekanik olarak aktive edilmiş minerallerin X-ışını kırınım paternlerinden hesaplanabilir (Baláž, 2003).

Minerallerdeki fizikokimyasal değişiklikler arasında, mekanik olarak uyarılmış faz dönüşümleri de tanımlanmıştır. Faz dönüşümlerinden hacim kusurlarının varlığı sorumludur (Baláž, 2003).

Mekanik bir kuvvet tarafından oluşturulan fizikokimyasal dönüşüm süreçlerini içeren mekanokimyasal prosesler, yüksek enerjili öğütme ile sadece ince öğütme sağlamakla kalmaz, aynı zamanda malzemelerin yüzey karakteristiği, kristal yapısı ve çözünme hızı gibi fizikokimyasal özelliklerinde de değişiklikler sağlar (Hamzaoui ve diğ., 2015; Bujňáková ve diğ., 2014).

Yüksek enerjili öğütme sonrası ince toz haline getirilmiş malzemelerin kalsinasyon sıcaklığı ve erime noktası gibi kimyasal özellikleri de önemli ölçüde etkilenir (Li ve Liang, 2008).

1.9.4.3. Mekanik aktivasyon sonrası minerallerin kimyasal liçi

Mekanik aktivasyon, minerallerin liç edilebilirliğini etkileyen en önemli ön işlem yöntemlerinden biridir. Genel olarak, mineralin mekanik aktivasyonu, liç kinetiği üzerinde olumlu bir etki yaratır.

Mekanik aktivasyon ile mineralin kristal örgüsündeki bağların kopması, aktivasyon enerjisinde bir azalmaya (ΔE^*) ve liç hızında bir artışa neden olur. Zelikman ve arkadaşları (1975) tarafından öngörülen bu yaklaşım Eşitlik (1.32) ve (1.33) ile temsil edilebilir;

$$\Delta E^* = E - E^* \tag{1.32}$$

$$k^* = k.\exp(\Delta E^*/RT) \tag{1.33}$$

burada; E mineralin görünür aktivasyon enerjisi, E^* düzensiz mineralin görünür aktivasyon enerjisi, k mineralin liç hız sabiti, k^* düzensiz mineral için liç hız sabiti, R ve T sırasıyla ideal gaz sabiti ve reaksiyon sıcaklığını temsil eder.

$E>E^*$ ise $\exp(\Delta E^*/RT)>1$ ve dolayısıyla $k^*>k$ yani, düzensiz bir mineralin liç hızı düzenli mineralinkinden daha büyüktür.

1.9.4.4. Hidrometalurjik teknolojide mekanik aktivasyon ve mekanokimyasal proses uygulamaları

Mekanik aktivasyon/mekanokimyasal proses uygulamaları ekstraktif metalurjide mineral işleme verimliliğini artıran yenilikçi prosedürlerdir. Proses sırasında meydana gelen oksidasyon-indirgeme ve ayrışma gibi çeşitli kimyasal reaksiyonlar nedeniyle reaksiyon kinetiğine olumlu katkı sağlar (Bujňáková ve diğ., 2014; Li ve Liang, 2008; Baláž, 2003).

Yeni reaktif yüzeylerin oluşması, faz dönüşümleri ve minerallerin kristal yapılarının deformasyonu nedeniyle oksit ve sülfit minerallerinin reaktivitesini artırmak için faydalıdır. Artan reaktivite minerallerde depolanmış enerjinin açığa çıkarak aktivasyon enerjisinin azalmasını ve değerli metallerin çözünme hızının artmasını sağlar. Dolayısıyla, liç işlemlerinin daha kısa sürede ve daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşebilmesine katkıda bulunur (Basturkcu ve diğ., 2017; Li ve diğ., 2013).

Reaksiyon sıcaklıklarının düşürülmesi, çözünürlük hızının ve miktarının artması, daha basit ve daha ucuz reaktörlere ihtiyaç duyulması ve daha kısa reaksiyon süreleri gibi avantajları yanında çevresel yönleriyle bu süreçlerin Fe, Cu, Pb, Zn, Ni, Mo, As, Au ve Re içerikli birçok cevher konsantresi için hidrometalurjik proseslerin geliştirilmesinde test edildiği rapor edilmiştir (Ficeriová, 2002; Godočíková ve diğ., 2002; Mulak ve diğ., 2002; Welham, 2001; Baláž ve diğ., 1998).

LURGI-MITTERBERG, ACTIVOX™ ve MELT mekanik aktivasyon ve/veya mekanokimyasal reaksiyonların hidrometalurjik proseslere kombinasyonu yoluyla geliştirilmiş ve endüstriyel olarak uygulanan teknolojilerdir.

LURGI-MITTERBERG prosesi, titreşimli (vibrasyon) bir değirmende konsantrenin mekanik aktivasyonuna dayanır, kalkopiritten bakır liç prosesinin iyileştirilmesi amacıyla geliştirilmiştir. Değirmenin yüksek performansı sayesinde kükürtün erime noktasının altındaki sıcaklıklarda bakırın tek aşamada elde edilmesi sağlanır.

ACTIVOX™ prosesi, kavurma ve bakteriyel oksidasyon yoluyla sülfit konsantrelerinin ön işlemlerine alternatif olarak geliştirilmiştir. İşlem, ultra ince öğütme ve hafif koşullar altında basınçlı oksidasyon aşamalarını içerir. Pentlandit konsantresinden Ni'nin, kalkopirit konsantrelerinden Cu'nun ve refrakter altın cevheri konsantrelerinden Au'nun geri kazanımına yönelik uygulamaları devam etmektedir.

Laboratuvarda, yarı endüstriyel aşındırma değirmenlerinde tetrahedrit ($Cu_{12}Sb_4S_{13}$) konsantrelerinden antimonun seçici çözünmesi amacıyla geliştirilen 'tetrahedritlerin mekanokimyasal liç prosesi (MELT)', alkali sodyum sülfit ile mekanokimyasal liçi takip eden Cu-Ag-Au konsantresi, Hg(As) sementasyon katısı, elektrolitik antimon kazanımı ve/veya $Na[Sb(OH)_6]$ sentezi gibi ikincil işlemlerin yanında yan ürünlerin işlendiği işlem aşamalarını içerir (Baláž, 2003).

1.10. Laterit Minerallerin Asit Liç Kinetiği ve Mekanizması

Başarılı bir proses optimizasyonu ile proses kontrolünün ve ekonomisinin iyileştirilmesi için asit çözeltisinde mineral çözünme mekanizmalarının ve kinetiğinin anlaşılması oldukça önemlidir. Kimyasal ve mineralojik olarak değişiklik gösteren laterit cevherler için sıcaklık, pH, liç reaksiyon süresi, yükseltgenme/indirgenme potansiyeli, iyonik güç, parçacık boyutu ve katı/sıvı oranı gibi çok sayıda parametre liç kinetiği ve mekanizması üzerinde etkilidir. Bu nedenle, ekonomik olarak sürdürülebilir bir AL geliştirmeye yönelik stratejilerde bu parametrelerin liç mekanizması ve kinetiği üzerindeki rolünün ve etkilerinin belirlenmesi önemlidir (MacCarthy ve diğ., 2015; McDonald ve Whittington, 2008a).

Laterit cevherlerde bulunan oksit ve kil minerallerinin, çözünme kinetiği ve mekanizması üzerine etkisinin incelendiği çalışmalarda minerallerin çözünme davranışları hakkında;

(i) götitin çözünme hızının ve kinetiğinin kristalinite özelliklerine bağlı olduğu,
(ii) kil minerallerinin liç kinetiğinde tetrahedral tabakalarındaki Si ikamesi için Al'nin önemli bir rol oynadığı,
(iii) smektit minerallerinde liç mekanizmasının protonlarla yer değiştirebilecek katyonların salınmasının ardından oktahedral ve daha sonra tetrahedral tabakalardan ana elementlerin (Al, Mg ve Fe) çıkarılması yoluyla aşamalı olarak meydana geldiği,
(iv) serpantin minerallerinde liç mekanizmasının silikat yapısının kısmi ayrışması yoluyla gerçekleştiği,

gibi önemli öngörüler ileri sürülmüştür. Bu çalışmalar, genel olarak, liç çözünme davranışının cevherin kimyasal bileşimine, mineralojisine ve liç koşullarına kuvvetle bağlı olduğunu göstermiştir (McDonald ve Whittington, 2008a). Ayrıca, değerli metallerinin farklı ilişkili/kilitli gang mineralleri içinde bulunduğu laterit cevherlerde, cevher mineralojisinin, asit liç mekanizması yanı sıra asit tüketim oranını da önemli ölçüde etkilediği belirtilmiştir. AL koşullarında, farklı laterit türlerinin sülfürik asit ortamında çözünme davranışının incelendiği çalışmalarda, nikelin limonit tip (yani götit) cevherlere kıyasla kil benzeri (yani smektit, saprolit) cevherlerden daha kolay çözündüğü bildirilmiştir (Girgin ve diğ., 2011; Büyükakinci ve Topkaya, 2009).

Limonit tip laterit cevherlerinde nikelin (i) götit mineral yüzeyine zayıf bir şekilde adsorbe ve (ii) götit yapısına sübstitüe formda bulunabileceği bildirilmiştir. Nikelin götit mineral kafesinde bulunduğu limonit tip cevherlerde, nikeli serbest bırakmak için götitin tamamen çözündürülmesi gerekliliği, nikel ve demir çözünmelerinin güçlü bir şekilde ilişkili olduğu anlamına gelir. Benzer şekilde, mangan ve kobaltın çözünmesinin birbirini yansıttığı ancak, her ikisinin de nikelden daha büyük bir oranda çözündüğü belirlenmiştir. Bununla birlikte, parçacık boyutunun, götitin sübstitüsyonunun ve kristalinite derecesinin de götitin çözünme kinetiğini etkilediği bilinmektedir (Liu ve diğ., 2009; McDonald ve Whittington, 2008a).

Götit kafesinde bulunan demirin iyonik ikamesi de götit çözünmesini etkiler. Alüminyum ve krom ile sübstitüe demirin, götiti proton saldırısına karşı stabilize ettiği, sübstitüe olmayan ve krom içeren sentetik götit örneklerinin asit çözünmesinin (84-126 kJ/mol), alüminyum, nikel, kobalt ve mangan içeren götitlere (42-75 kJ/mol) göre daha yüksek aktivasyon enerjilerine sahip olduğu bildirilmiştir. Birim yüzey alanına göre; krom içeren götitler, sübstitüe olmayan nikel ve alüminyum içeren götitlerin yaklaşık onda biri oranında, kobalt ve mangan içeren götitler ise, bu oranın yaklaşık iki katı oranında çözünme eğilimi göstermiştir. Landers ve arkadaşları (2009a), götit içindeki alüminyum ve krom varlığının, Fe^{+3}-OH ve Ni^{+2}-OH'e göre yüksek bağ kuvvetine sahip M^{+3}-OH (M = Al veya Cr) oluşturması nedeniyle çözünme hızını azalttığını bildirmişlerdir (Landers ve diğ., 2009a).

Limonit tip laterit cevherlerin asit liç kinetiğini ve mekanizmasını inceleyen çalışmaların çoğunda, proton aktivitesinin spesifik asitten daha fazla reaktifliği yönettiği bildirilmiştir (Das ve de Lange, 2011; Girgin ve diğ., 2011; Büyükakinci ve Topkaya, 2009; Luo ve diğ., 2009). Götitin çeşitli kristalografik yüzeylerinin asitte farklı çözünme davranışı sergilediği ve bunun, ikili veya üçlü koordineli hidroksil gruplarına göre asitle çözünmesinin daha kolay olması beklenen tek koordineli hidroksil gruplarının (yani FeOH) derişimiyle ilgili olduğu rapor edilmiştir. Ayrıca, çözünme hızının götit kristallerinin şekline bağlı olarak küçülen çekirdek/izotropik veya sigmoidal kinetik model varsayımlarına göre belirlenebileceği bildirilmiştir (McDonald ve Whittington, 2008a).

1.10.1. Nikel çözünme kinetiğini iyileştirme stratejileri

Asit tüketimini azaltmak için AL ile nikelin geri kazanımını veya demire göre seçiciliğini artırmak için sıcaklık veya liç süresini artırmaya, redoks potansiyelini kontrol etmeye, çeşitli katalizörler eklemeye veya mineral fazları değiştirmeye yönelik çeşitli stratejiler incelenmiştir.

1.10.1.1. Sıcaklık veya liç süresinin artırılması

Laterit cevherin asit liç kinetiği ve mekanizmasının araştırıldığı çalışmaların çoğunda, liç sıcaklığının artırılmasının genellikle, çözünme reaksiyonlarının daha hızlı bir şekilde tamamlanmasını teşvik ederek daha kısa sürede liç veriminin artmasını sağladığı rapor edilmiştir. Sıcaklığın nikel çözünme mekanizması üzerindeki etkisinin incelendiği çalışmalarda, düşük sıcaklık ve uzun liç süresinde elde edilen nikel çözünmesinin nispeten daha yüksek sıcaklıkta ve daha kısa liç süresinde de sağlanabileceği bildirilmiştir. Bu nedenle, yüksek sıcaklıklardan daha çok, düşük sıcaklıklarda daha uzun liç sürelerinin bazı sistemler için daha ekonomik olabileceği rapor edilmiştir (MacCarthy ve diğ., 2014).

1.10.1.2. Redoks kontrollü liç

Laterit cevherlerde demir oksitlerin çözünmesini teşvik etmek için kükürt dioksit, bakır iyonları ve demir(II) komplekslerinin indirgeyici reaktif olarak kullanıldığı bilinmektedir. Genel olarak, bir asitte demir oksit çözünme mekanizmasının bir dizi temel aşamadan meydana geldiği kabul edilir;

I. Yüzey protonasyonu: $\vdash sOFe^{III}O + H^{+} \leftrightarrow \vdash sOFe^{III}OH$ (1.34a)

$\vdash sOFe^{III}OH + H^{+} \leftrightarrow \vdash sOFe^{III} + H_2O$ (1.34b)

II. Desorpsiyon: $\vdash sOfe^{III}OH + H^{+} \leftrightarrow \vdash sOH + (Fe^{III}OH)^{+2}$ (1.35)

Oksit yüzeyinde indirgeyici reaktiflerin elektron transferi varlığında, asit tarafından daha kolay saldırıya uğrayan bir Fe(II) oksit türü üretir;

III. Elektron transferi: $\vdash sOFe^{III}OH + Fe^{+2}(Cu^{+}) \leftrightarrow \vdash sOFe^{II}OH + Fe^{+3}(Cu^{+2})$ (1.36)

IV. Desorpsiyon: $\equiv sOFe^{II}OH + H^{+} \leftrightarrow \equiv sOH + (Fe^{II}OH)^{+}$ (1.37)

Benzer şekilde, protonlanmış bir SO_2 türünün oksit yüzeyinde elektron transferinin gerçekleşmesini sağladığı varsayılır (McDonald ve Whittington, 2008a).

1.10.1.3. Tuz eklenmesi

Nikel lateritlerin AL ile liç verimini artırmak için çeşitli tuzların liç çözeltisine eklenmesiyle artan iyonik kuvvetin çözünme hızını artırdığı çok sayıda çalışmada rapor edilmiştir. Limonit tip cevherin NaCl ilavesiyle hidroklorik asit liçi sırasında, asitin H^{+} iyonları yanında Cl^{-} iyonları tarafından desteklenen H^{+} iyonlarının saldırısının götitin çözünme hızını artırdığı; bu mekanizmada, HA asitinden A^{-} anyonunun götit ile kompleks oluşturduğu ve çözünmeyi teşvik ettiği belirtilmiştir (McDonald ve Whittington, 2008a).

1.10.1.4. Parçacık boyutunun azaltılması: İnce öğütme

İnce öğütmenin laterit cevherin atmosferik liçi üzerindeki yararlı etkisi literatürde pek çok çalışmada rapor edilmiştir. Bazı çalışmalar, öğütmenin serpantin minerallerinin liç kinetiğini önemli ölçüde artırmadığını ve sonraki işlemler için zararlı olabileceğini göstermiştir. Ayrıca, daha iri silikat cevherinin biraz daha düşük nikel ekstraksiyonuna yol açtığı, ancak kalıntının ince öğütülmüş cevherden elde edilene kıyasla daha iyi çökelme özelliklerine sahip olduğu belirtilirken; kolayca yıkanabilen bir kalıntı üretmek için parçacık boyutunun 100 µm'nin üzerinde tutulması önerilmiştir (Chen ve diğ., 2000).

Genel olarak, çalkalamalı tank liçi öncesinde, cevherin ince boyutlara öğütülmesi serbestleşme derecesinin ve asit muamelesi için mevcut yüzey alanının artması nedeniyle çözünme verimini artırırken; aşırı ince öğütme bulamaç viskozitesini ve verim stresini artırarak liç davranışını olumsuz yönde etkilemektedir. Kolon liç çalışmalarında ise, parçacık boyutunun azaltılmasının ekstraksiyon verimi üzerinde çarpıcı bir etkiye sahip olduğu; ancak, kil bakımından zengin minerallerin tank akıntısı için aşağı akış işleminde büyük taşıma zorlukları sunduğu için yararlı olmadığı rapor edilmiştir (MacCarthy ve diğ., 2015).

1.10.2. Liç kontrol mekanizmasının belirlenmesi: Küçülen çekirdek model (Shrinking core model, SCM)

Küçülen çekirdek model (Shrinking core model, SCM), yoğun-gözeneksiz parçacıkları içeren heterojen sistemler için katı-sıvı reaksiyon kinetiğinin incelenmesi ve reaksiyon mekanizmasının hız belirleyici kontrol basamağının tanımlanması için yaygın olarak kullanılan bir modeldir (Seo ve diğ., 2018). SCM, bir katı-sıvı heterojen sistem için reaksiyon hızının; genel olarak, sıvı-katı tabakasından difüzyon, sıvı film üzerinden difüzyon, katı parçacıkların yüzeyinde kimyasal reaksiyon veya karma reaksiyon (hem difüzyon hem de kimyasal reaksiyon) olmak üzere farklı mekanizmalar yoluyla kontrol edildiğini varsayar (Jiang ve diğ., 2018). Genel olarak, reaksiyonun hızlı gerçekleştiği süreçler sınır tabakası boyunca katı yüzeyden iyonların difüzyonu ile kontrol edilir. Eğer reaksiyon yavaş gerçekleşiyorsa, süreç kimyasal olarak kontrol edilir ve difüzyon sınır tabakasında kritik bir rol oynayamaz (Aydoğan ve diğ., 2005).

Reaksiyonların en etkili hız kontrol basamakları dikkate alınarak, küresel parçacıklar için aşağıdaki eşitliklerde verilen SCM kinetik model denklemleri geliştirilmiştir;

$$\alpha = k_{ap}.t \tag{1.38}$$

Reaksiyon, yüzeydeki kimyasal reaksiyon ile kontrol ediliyor ise;

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k_s.t \tag{1.39}$$

Reaksiyon, bir sıvı filmden veya sıvı-katı bir tabakadan difüzyon ile kontrol ediliyor ise;

$$1 - (1 - \alpha)^{2/3} = k_f.t \tag{1.40}$$

$$1 - {}^{2}/_{3}\,\alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = k_d.t \tag{1.41}$$

Reaksiyon, hem kimyasal reaksiyon hem de difüzyon ile kontrol ediliyor ise;

$$1 - 2\,(1 - \alpha)^{1/3} + (1 - \alpha)^{2/3} = k_m.t \tag{1.42}$$

burada; k_s, k_f, k_d ve k_m, kinetik model denklemlerinden hesaplanan hız sabitleri (1/dk.); t, liç reaksiyon süresi (dk.) ve α, reaksiyonunun stokiyometrik katsayısı olup liç edilen metalin fraksiyonel dönüşümüdür ve liç edilen metal miktarı (%) kullanılarak 'α=(%)Me/100' eşitliğinden hesaplanır.

Literatürde, farklı laterit cevherlerden nikel ve diğer safsızlık metallerinin liç mekanizmalarının tanımlanması için küçülen çekirdek model varsayımlarının kullanıldığı çok sayıda çalışma bulunmaktadır (Çetintaş ve Bingöl, 2020; Çetintaş ve diğ., 2018; Çetintaş ve Bingöl, 2016; Liu ve diğ., 2012; Ayanda ve diğ., 2011; Girgin ve diğ., 2011; Aydoğan ve diğ., 2005; Senanayake ve Das, 2004; Georgiou ve Papangelakis, 1998). Bu çalışmalarda, laterit cevherlerde minerallerin asit liçinin genel olarak, kütle transferi (protonların kütleden katı–sıvı arayüzüne difüzyonu ve reaksiyon ürünlerinin kütleye difüzyonu) ve kimyasal reaksiyonlar (katı-çözelti arayüzeyinde heterojen reaksiyonlar) olmak üzere iki ana mekanizma ile tanımlanabileceği rapor edilmiştir. Ancak, benzer bir bileşime sahip olan laterit cevherler bile önemli ölçüde farklı liç davranışı sergileyebildiğinden, belirli cevherler için tanımlanan AL davranışının, uygun doğrulama olmadan diğer cevherler için geçerliliği tahmin edilemez (MacCarthy ve diğ., 2014).

Çözünme reaksiyonlarının hız belirleyici kontrol mekanizması hakkında bilgi sağlayan diğer bir yaklaşım da aktivasyon enerjisinin (Ea, kJ/mol) belirlenmesidir. Liç reaksiyon mekanizmaları için aktivasyon enerjisi, farklı sıcaklıklarda elde edilen görünür hız sabitlerine (k) dayanan Arrhenius denklemine göre belirlenir. Ea, Eşitlik (1.44)'e göre elde edilen Arrhenius grafiğinin (In k vs 1/T) eğiminden hesaplanır;

$$k = k_0 \, e^{-Ea/RT} \tag{1.43}$$

$$\text{In } k = \text{In A} - \frac{Ea}{R}\left[\frac{1}{T}\right] \tag{1.44}$$

burada; k, görünür hız sabiti (1/dk.), A frekans faktörü, R ideal gaz sabiti (8,314 J/K.mol) ve T (K) mutlak sıcaklıktır (Ayanda ve diğ., 2011).

Aktivasyon enerjisinin büyüklüğü, sistemin kimyasal reaksiyon ve/veya difüzyon kontrollü olmasında belirleyicidir. Difüzyon ile kontrol edilen heterojen bir proses, sıcaklığa daha az bağımlıyken; kimyasal olarak kontrol edilen bir proses, sıcaklığa

güçlü bir şekilde bağlıdır. Genel olarak, difüzyon yoluyla kontrol edilen bir reaksiyon 4-12 kJ/mol aktivasyon enerjisi değerleriyle tanımlanırken; kimyasal olarak kontrol edilen bir reaksiyon 40 kJ/mol'den büyük aktivasyon enerjisi değerleri ile karakterize edilir (Aydoğan ve diğ., 2005; Liu ve diğ., 2012).

1.11. Deneysel Tasarım Yaklaşımı (DOE) ile Proses Optimizasyonu

Son yıllarda, klasik tek değişkenli yöntem kullanılarak belirlenemeyen faktör etkileri ve faktörler arasındaki etkileşimlerin optimum kombinasyonunu belirlemek için çok değişkenli istatistiksel yöntemler tercih edilmektedir. İşlem performansını iyileştirmek için kullanılan deneysel tasarım yaklaşımı (design of experimental, DOE), yalnızca yanıtlar üzerinde etkili işlem parametrelerinin eşzamanlı optimizasyonuna izin vermekle kalmaz, aynı zamanda minimum sayıda deneyle hatayı en aza indirir (Bingöl ve diğ., 2012b). DOE, matematiksel bir modeldeki katsayıları, yanıtı ve modelin yeterliliğini kontrol etmeyi içerir. Yanıt yüzeylerini belirlemek için en çok kullanılan deneysel tasarım yöntemleri, faktöriyel tasarımlar ve yanıt yüzey metodu (RSM)'dur (Montgomery, 2008).

1.11.1. Yanıt yüzey metodu (Response surface methodology, RSM)

RSM, istatistiksel olarak tasarlanan deneylerin gerçekleştirilmesiyle, deneysel faktörlerin yanıt değişkeni üzerindeki etkisini belirleyerek yanıtı tahmin etmeyi sağlayan matematiksel modeller geliştirildiği ve elde edilen modelin yeterliliğinin kontrol edildiği çok değişkenli bir optimizasyon yöntemidir (Muthukumar ve diğ., 2004). RSM'nin amacı, prosesin çeşitli parametrelerinden etkilenen yanıtı optimize etmektir. Geleneksel yöntemlere kıyasla, bir prosesin RSM yaklaşımı ile değerlendirilmesi proses koşullarının zaman ve maliyet etkinliği açısından geliştirilmesi ve optimize edilmesi için oldukça önemlidir (Porhemmat ve diğ., 2017). RSM, endüstride en uygun proses koşullarının belirlenmesi, ürün kalitesinin artırılması ve proses verimliliğinin değerlendirilmesi için yaygın olarak kullanılır (Tsai ve diğ., 2010).

RSM, değişkenlerin yanıt üzerindeki etki ve etkileşimlerini belirlemek için deneylerin tasarlanmasında en küçük kareler yöntemini esas alır (Bezerraa ve diğ., 2008). RSM, bağımsız değişkenlerin ana etkilerinin ve etkileşimlerinin belirlemesinde deneysel bir

strateji ve uygun bir regresyon modeli geliştirmek için deneysel istatistiksel modellemeyi içerir. Bağımsız değişkenler ve yanıt arasındaki etkileşimler hakkında bilgi sağlar ve proses değişkenlerinin istenen değerlerinin belirlenmesine izin verir (Montgomery, 2008; Lundstedt ve diğ., 1998). RSM için deneysel değişkenlerin bir fonksiyonu olarak elde edilen kuadratik model denklemi Eşitlik (1.45) ile ifade edilir;

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^{k} \beta_i x_i + \sum_{i=1}^{k} \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{1 \le i \le j}^{k} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (1.45)$$

burada $x_1, x_2, ..., x_k$ y yanıtı üzerinde etkisi olan girdi değişkenleri; β_0 kesim, β_i (i= 1, 2, ... k); β_{ii} ve β_{ij} (i= 1,2, ... k; j = 1,2, ... k) bağımsız işlem değişkenlerinin doğrusal, kuadratik ve etkileşim katsayılarıdır ve ε rastgele hatadır (Montgomery, 2008).

Seçilen bağımsız değişkenler (X_i) ve kodlanmış değerler (x_i) arasındaki ilişki Eşitlik (1.46) ile tanımlanır;

$$x_i = (X_i - X_o)/\Delta x \quad (1.46)$$

burada, X_o merkez noktasındaki X_i'nin kodlanmamış değeri ve Δx seviye değişimini gösterir.

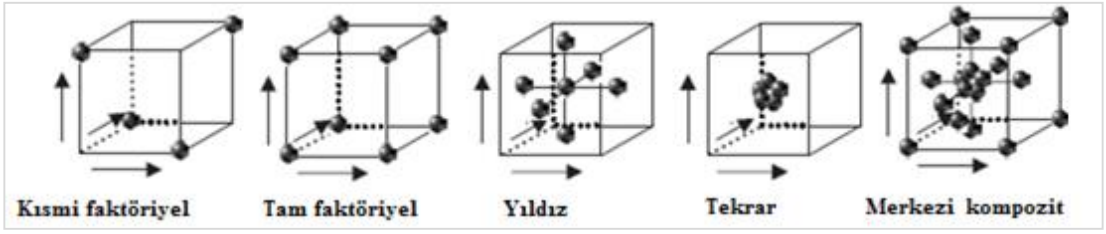
RSM, Box ve arkadaşları tarafından 50'li yıllarda geliştirilmiştir. Bu terim, matematiksel modelin uygunluğundan sonra ortaya çıkan grafiksel perspektiften kaynaklanmış ve kullanımı kemometriye ilişkin metinlerde yaygın olarak benimsenmiştir. RSM, deneysel tasarıma ilişkin elde edilen deneysel verilere ampirik modellerin uyumunu temel alan matematiksel ve istatistiksel teknikleri içermektedir. Bu amaca yönelik olarak, RSM uygulamasındaki bazı aşamalar şöyledir;

(1) Çalışmanın amacına göre tarama çalışmaları ve deneysel bölgenin sınırlandırılması yoluyla yanıt üzerinde önemli etkileri olabilecek bağımsız değişkenlerin seçimi.
(2) Deneysel tasarımının seçimi ve seçilen deneysel matrise göre deneylerin gerçekleştirilmesi.
(3) Elde edilen deneysel verilerin bir polinom fonksiyonuna uyumuna göre matematik-istatistiksel analizi.

(4) Modelin uygunluğunun ve gerekliliğinin doğrulanması.
(5) Çalışılan her değişken için optimum değerlerin elde edilmesi.

RSM'nin bu amaçla kullandığı bazı deneysel tasarımlar vardır. Birinci dereceden modeller için faktöriyel tasarımlar, lineer fonksiyonlarla tanımlanamayan deneysel veriler için üç seviyeli faktöriyel tasarımlar ve kuadratik yanıt yüzeyleri için Box-Behnken (BBD), merkezi kompozit tasarım (CCD) ve Doehlert tasarımları gibi deneysel tasarımlar kullanılmaktadır. Bu tasarımlar, içerdikleri deneysel noktalar, değişkenler için seviye sayısı, deney sayısı ve blok sayısı seçimine göre farklılık göstermektedir (Bezerraa ve diğ., 2008).

Merkezi kompozit tasarım (central composite design, CCD) en yaygın kullanılan RSM yaklaşımına dayalı deneysel tasarımlardır. CCD, eğriliği tahmin etmeye olanak tanıyan bir grup eksenel nokta (yıldız nokta) ve merkez noktaları içeren faktöriyel veya kısmi faktöriyel tasarımlardır. Tasarım planı sıralı deney gerektirdiğinde sıklıkla kullanılırlar; çünkü bu tasarımlar doğru planlanmış bir faktöriyel tasarımdan gelen bilgileri içerebilir. Önceden yapılmış bir faktöriyel tasarıma merkez ve eksenel noktaların eklenmesiyle yanıt değişkeninin modellenmesi, birinci ve ikinci dereceden terimlerin verimli bir şekilde tahmin edilmesi amacıyla yaygın olarak kullanır.



Şekil 1.8. Üç faktörlü merkezi kompozit tasarımın kübik yapısı (Brereton, 2007)

İki veya daha fazla değişkenin modellenmesinde yaygın olarak kullanılan CCD, faktöriyel veya kısmi faktöriyel tasarım ile yıldız tasarımın kombinasyonunu içerir. CCD için gerekli deneylerin sayısı Eşitlik (1.47)'de verilen denklemden hesaplanır (Montgomery, 2008);

$$N = 2^k + 2k + Co \tag{1.47}$$

burada; k faktör sayısı, Co merkez noktada tekrarlanan deney sayısıdır.

Bu tasarımda, tüm değişkenler beş farklı seviyede (−α, −1, 0, +1, +α) incelenir: 2^k tam faktöriyel veya kısmi faktöriyel tasarım noktaları '±1', 2*k* yıldız tasarım noktaları '±α' ve *C*o merkez noktaları ise '0' ile kodlanır. 'α' değeri dairesel ve ortagonal tasarıma göre farklı seviyeler alır (Zolgharnein ve diğ., 2017).

Dairesel tasarıma göre; $$\alpha = \pm \sqrt[4]{2^k} \quad (1.48)$$

Ortagonal tasarıma göre; $$\alpha = \pm \sqrt{k} \quad (1.49)$$

CCD ile oluşturulan deney matrisi sonuçlarına göre elde edilen bir polinom model ile (i) seçilen faktörlerin etkisi, faktörlerin tüm olası etkileşimleri ve herbir faktörün parabolik etkileri belirlenebilir, (ii) tekrarlanan deneyler ile deneysel hatanın olup olmadığı incelenebilir ve (iii) optimum işlem koşulları seçilebilir (Montgomery, 2008).

CCD, uygulanacak işleme etki eden temel değişkenler belirlendikten sonra sistemi daha ayrıntılı bir model ile ifade etmek için yararlıdır. Maksimum veya minimum sonuç için uygun olan koşulların belirlenmesinde 'optimizasyon' ve yanıt ile değişkenler arasındaki ilişkinin matematiksel olarak tahmininde 'modelleme' olmak üzere iki amaçla uygulanmaktadır (Zolgharnein ve diğ., 2017). CCD, hem doğrusal hem de ikinci dereceden modellerin tanımlanmasına izin verir (Ferreira ve diğ., 2007a; Ferreira ve diğ., 2007b).

1.11.2. İstatistiksel analiz

Tasarım yapıldıktan sonra regresyon ve tasarım matrisleri bulunan herhangi bir standart istatistik yazılımı kullanılarak terimlerin değerleri hesaplanır.

Seçilen her bir deneysel faktörün öneminin istatistiksel olarak değerlendirilmesi için varyans analizi (ANOVA) kullanılır. Modeldeki her bir terimin istatistiksel önemi belirli bir güvenilirlik (anlamlılık) seviyesi için olasılık değeri (*P*-değeri) ve Fisher test değeri (*F*-değeri) kullanılarak belirlenir (Archdeacon, 1994). Fisher test istatistiği, sıfır hipotezini desteklemeye veya reddetmeye karar vermek için kullanılır. Belirlenen *F*-değeri, faktörlerin regresyon katsayılarının istatistiksel öneminin bir ölçüsüdür. *P*-değeri ise, null hipotezinin reddedilmesine yol açan en düşük anlamlılık seviyesini tanımlar, sonuçların tesadüfen meydana gelme olasılığıdır. Genel olarak, *F*-değeri daha büyük ve *P*-değeri daha küçük olan terimlere karşılık gelen faktörler istatistiksel

olarak daha önemlidir (Desai ve diğ., 2008; Hasan ve diğ., 2009). Düşük *P*-değerleri, istatistiksel olarak anlamlı olan terimleri gösterir. Yanıt üzerinde istatistiksel olarak anlamlı bulunan etki ve etkileşimler bırakılıncaya kadar en yüksek *P*-değerine sahip terimlerin aşamalı olarak modelde ihmal edilmesi ile indirgenmiş model denklemleri elde edilir. Örneğin; %95 güvenilirlik seviyesi için indirgenmiş modeller, *P*-değeri>0,05 olan değişkenlerin aşamalı olarak ihmal edilmesi ile elde edilir. *P*-değeri 0,05'ten büyük olan tüm faktör terimlerinin modelde ihmal edilmesi ve tüm bağımsız değişkenler üzerinde çoklu lineer regresyonun yapılması geçersiz bir yaklaşımdır (Bagheri ve diğ., 2019).

ANOVA ile belirlenen faktör etki ve etkileşimlerinin yanıt değişkeni ile fonksiyonel ilişkisini veren matematiksel model eşitlikleri elde edilir. Bu eşitlikler, yüksek dereceli terimleri görmek ve etkileşimleri değerlendirmek için oldukça önemlidir. Model eşitliklerinde, seçilen faktörlerin yanıt değişkeni üzerindeki etkisinin bir ölçütü olan katsayıların pozitif işareti, sinerjistik bir etkiyi; negatif işareti ise, antagonistik bir etkiyi temsil eder (Porhemmat ve diğ., 2017).

Öngörülen kuadratik model denkleminin görselleştirilmesiyle elde edilen 3-boyutlu yanıt yüzey grafikleri ve 2-boyutlu kontür grafikleri, deneysel faktörlerin yanıt değişkeni üzerindeki etki ve etkileşim etkilerinin daha iyi anlaşılmasını sağlar. Her bir grafik, bir faktörün belirli seviyede sabit tutulduğu koşullarda, diğer iki faktörün birbiriyle etkileşimine bağlı olarak yanıt değişkeninin değişimi göstermektedir (Huang ve diğ., 2017b; Zolgharnein ve diğ., 2017).

Kuadratik modelin istatistiksel anlamı ve faktörler arasındaki ilişkinin model tarafından ne şekilde ifade edildiği, belirleme katsayısı (R^2) ile değerlendirilir. R^2 değeri, deneysel sonuçlar ile modelden tahmin edilen sonuçların birbiriyle uyumu hakkında bilgi verebilen bir istatistiktir. R^2 değerinin 1,00 olması verilerin regresyon çizgisi ile tam olarak uyumlu olduğunu gösterir (Desai ve diğ., 2008). Düzeltilmiş R^2 ($R^2_{(adj)}$) ise, modeldeki açıklayıcı terimlerin sayısını ayarlamak için kullanılan belirleme katsayısının bir modifikasyonudur. $R^2_{(adj)}$, faktör sayısı ve deney sayısıyla ilgilidir ve Eşitlik (1.50)'de verilen denkleme göre hesaplanır. Modele faktör eklenmesi R^2 değerini artıracağından bu durumu düzeltmek için [(N-1)/(N-*k*-1)] oranını dikkate alan $R^2_{(adj)}$ değeri, regresyon modelinin uyumunu test etmek için

kullanılır (Praticò ve diğ., 2009). $R^2_{(adj)}$ değeri negatif olabildiği gibi, R^2 değerine eşit veya daima daha küçük olabilir (Chen ve diğ., 2017b).

$$R^2_{(adj)} = 1 - \left[\frac{\left(1 - R^2\right)(N - 1)}{(N - k - 1)}\right] \tag{1.50}$$

burada; N, gözlem sayısını (ya da serbestleşme derecesi) ve *k*, faktör sayısını tanımlar.

Çoklu doğrusallık, bir modelde bağımsız değişkenler arasında korelasyon olduğunda regresyon sonuçlarını olumsuz etkileyebilir. Varyans enflasyon faktörü (VIF), regresyon analizinde çoklu doğrusallığı tespit eder. VIF, modeldeki çoklu doğrusallık nedeniyle bir regresyon katsayısının varyansının ne kadar şiştiğini tahmin eder (Vatcheva ve diğ., 2016). Çoklu doğrusallık olup olmadığını kontrol etmek için kullanılan VIF değeri Eşitlik (1.51)'de verilen denkleme göre hesaplanır;

$$\mathrm{VIF} = 1/(1 - R^2_{(adj)}) \tag{1.51}$$

VIF değerleri 1'den itibaren değerler alır. VIF için sayısal değer (ondalık formda) her katsayı için varyansın yüzdesini yani, standart hata karesini gösterir. Örneğin; 1,9'luk bir VIF değeri çoklu doğrusallık yoksa -diğer bağımsız değişkenlerle korelasyon yoksa- belirli bir katsayının varyansının beklenenden %90 daha büyük olduğunu gösterir. VIF değerini yorumlamak için dikkate alınan kural: VIF değeri 1 ise, korelasyon yoktur; eğer VIF 1 ile 10 arasında ise orta derecede korelasyon ve VIF 10'dan büyük ise yüksek korelasyon vardır (Çetintaş ve diğ., 2018). Sorunlara neden olmadan önce VIF değerinin ne kadar büyük olması gerektiği tartışmalıdır. Çünkü, VIF değeri arttıkça regresyon sonuçlarının daha az güvenilir olacağı bilinmektedir. Genel olarak, 10'dan büyük bir VIF değeri yüksek korelasyona işaret eder (Vatcheva ve diğ., 2016).

1.12. Yüklü Liç Çözeltilerinden Değerli Metallerin Geri Kazanımı

Son yıllarda, düşük nikel tenörlü laterit cevherler için daha düşük sıcaklıklar kullanan atmosferik asit liç (AL) düşük maliyetli alternatif bir yöntem olarak kabul edilmiştir (McDonald ve Whittington, 2008a; McDonald ve Whittington, 2008b). Bununla birlikte, AL ile elde edilen yüklü liç çözeltisinin (PLS) genellikle büyük miktarlarda ferrik demir (Fe^{+3}) içermesi, AL prosesinde üstesinden gelinmesi gereken temel

sorunlardan biridir. Liç çözeltisinden demirin uzaklaştırılmasındaki yetersizlik, PLS'den saf nikel bileşiklerinin ve/veya diğer değerli metallerin elde edilmesinde önemli bir engel oluşturur. Bu nedenle, Fe^{+3} iyonlarını PLS'den seçici olarak uzaklaştırmak için etkili saflaştırma yöntemlerinin geliştirilmesi önemlidir (Wang ve diğ., 2013; Wang ve diğ., 2011; Chang ve diğ., 2010).

1.12.1. Yüklü liç çözeltilerinden demirin uzaklaştırılması

Sulu çözeltilerden istenmeyen iyonik türlerin uzaklaştırılması için buharlaştırma, çöktürme, ekstraksiyon ve adsorpsiyon gibi geleneksel saflaştırma yöntemleri kullanılmaktadır (Pagnanellia ve diğ., 2004). Bu yöntemler arasında çöktürme, uygulama kolaylığı nedeniyle yaygın olarak tercih edilir. Yöntem, çözelti pH'sının çeşitli kimyasalların eklenmesi ile değiştirilmesi; böylece, istenmeyen iyonik türlerin pH kontrolü ile çözünebilir tuzlarına dönüştürülmesine dayanır (Li ve diğ., 2016; Li ve diğ., 2012c).

Refrakter minerallerden altın, çinko, nikel ve bakır gibi değerli metallerin hidrometalurjik olarak işlenmesinden elde edilen yüklü liç çözeltilerinden demirin uzaklaştırılması için en yaygın kullanılan çöktürme yöntemleri jarosit çöktürme, götit çöktürme ve hematit çöktürmedir (Han ve diğ., 2016; Wang ve diğ., 2013; Wang ve diğ., 2011).

Jarosit çöktürme işlemi, sıcaklık, pH, alkali derişimi ve diğer safsızlıkların varlığı gibi çeşitli faktörlere bağlıdır ve monovalent iyon (Na^+, K^+, NH_4^+) ilavesiyle 90-100 ºC'de asidik çözelti ortamında (pH < 1,5) demirin çöktürülmesine dayanır (Guise ve Castro, 1998).

Götit çöktürme işleminde, çözelti içindeki ferrik demir önce ferröz demire indirgenir. Elde edilen ferröz demir oksitlenir ve daha sonra 80-90 ºC'de asidik çözelti ortamında (pH=2,0-2,5) götit olarak çöktürülür. Götit işleminde karşılaşılan en önemli sorun, çöktürme sırasında diğer değerli metallerin sürüklenme kaybıdır (Yue ve diğ., 2016; Yazici ve diğ., 2014).

Hematit çöktürme işleminde, demir $CaCO_3$, $Mg(OH)_2$, NaOH veya NH_3 gibi uygun bir pH ayarlayıcı kullanılarak, otoklavda 200 ºC'den yüksek bir sıcaklıkta ve 18 bar

ve/veya daha yüksek bir oksijen basıncında $Fe(OH)_2$ halinde çöktürülerek çözeltiden uzaklaştırılır (Canbekte ve Canbekte, 2015). Hematit çöktürme işlemi diğer işlemlere kıyasla daha yüksek maliyete sahip olsa da, elde edilen ürünler seramik ve çimento endüstrisinde kullanılabildiğinden daha avantajlıdır (Ruiz ve diğ., 2007).

1.12.2. Yüklü liç çözeltilerinden nikel geri kazanımı

Hidrometalurjik prosesler sonrası edilen yüklü liç çözeltilerinden nikelin saflaştırılması ve/veya ayrılması için işlem yoluna bağlı olarak; sülfür çöktürme (MSP), hidroksit çöktürme (MHP) gibi oksidatif çöktürme işlemleri, (Ichlas ve diğ., 2020; Mubarok ve Lieberto, 2013), doğrudan solvent ekstraksiyonu (DSX), (Kursunoglu ve diğ., 2017; Cheng ve diğ., 2016; Mubarok ve Hanif, 2016), elektrodepozisyon, hidrojen gazı ile seçici indirgeme, iyon değiştirme (Eksteen ve diğ., 2020; Padh ve diğ., 2019) gibi farklı yöntemlerin kullanıldığı çok sayıda çalışma mevcuttur.

α–dioksimler, Ni^{+2}, Pd^{+2} ve diğer bazı metal iyonlarının tayini için seçici çökeltilerinin elde edilmesini sağlayan ve yaygın olarak kullanılan fotometrik reaktiflerdir. Dimetilglioksim ($C_4H_8N_2O_2$), duyarlılığı ve kararlılığı nedeniyle nikel-dimetiloksim kompleksleri '$Ni(DMG)_2$' oluşturarak nikel iyonlarının koordine edilmesinde en yaygın kullanılan ligandlardan biridir (Cardoso ve diğ., 2009).

$Ni(DMG)_2$, güçlü asidik ortamda çözünür bir bileşiktir. Bu nedenle, çöktürme işlemi zayıf bazik veya zayıf asidik ortamda yapılır. Zayıf bazik ortam NH_4OH+NH_4Cl tamponu; zayıf asidik ortam ise Hac+NaAc tamponu kullanılarak sağlanabilir (Hemmingsen ve diğ., 1986). DMG ile nikelin kompleksleşmesi bir proton kaybıyla meydana geldiğinden pH, kompleksleşme oranını ve bağlanma derecesini önemli ölçüde etkilemektedir (Gazda ve diğ., 2004). Düşük pH değerlerinde, ligandın zayıf bazik koordinasyon grubunun protonlanmasına bağlı olarak bağlanma derecesi azalırken, yüksek pH değerlerinde OH^- iyonlarının maskeleme etkisi bağlanma derecesinde bir azalma yaratır. Ayrıca, bazik ortamda demir iyonları, $Fe(OH)_3$ olarak çöker. Bu nedenle, demir iyonlarının varlığında demir ile kararlı bir kompleksin elde edilmesi için çöktürme ortamı yeterli miktarda tartarik asit veya sitrik asit eklenerek nötralize edilir (Hashemi-Moghaddam, 2011; Shaker, 2010). Literatürde, $Ni(DMG)_2$ kompleksinin nikelin spektrofotometrik ve kalorimetrik tayini (Hashemi-Moghaddam,

2011; Gazda ve diğ., 2004), iyon baskılı polimerlerin sentezi (Kumar ve diğ., 2019; Rammika ve diğ., 2011) ve modifiye elektrotların hazırlanması (Olorundare ve diğ, 2016; Cardoso ve diğ., 2009; Golikand ve diğ., 2006) gibi farklı pek çok alanda kullanım potansiyelinin incelendiği çalışmalar mevcuttur.

2. MALZEME VE YÖNTEM

2.1. Lateritik Cevher: Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Yüksek verimle nikel kazanımının amaçlandığı bu tez çalışmasında nikel kaynağı olarak kullanılan cevher, Kayseri (Uzunpınar)/Türkiye'den temin edildi. Laboratuvara getirilen cevher örnekleri, deneylerde kullanılmak üzere 3,35 mm'nin altına kırıldı ve 100 μm'nin altına öğütüldü. İşlem görmemiş cevher için boyut dağılımı, Tablo 2.1'de verilen elek analiz sonuçları ile sunuldu. Hazırlanan cevherin yoğunluğu 1,82 g/cm^3, nem oranı %4,61 ve ateşte kayıp miktarı %11,73 olarak belirlendi.

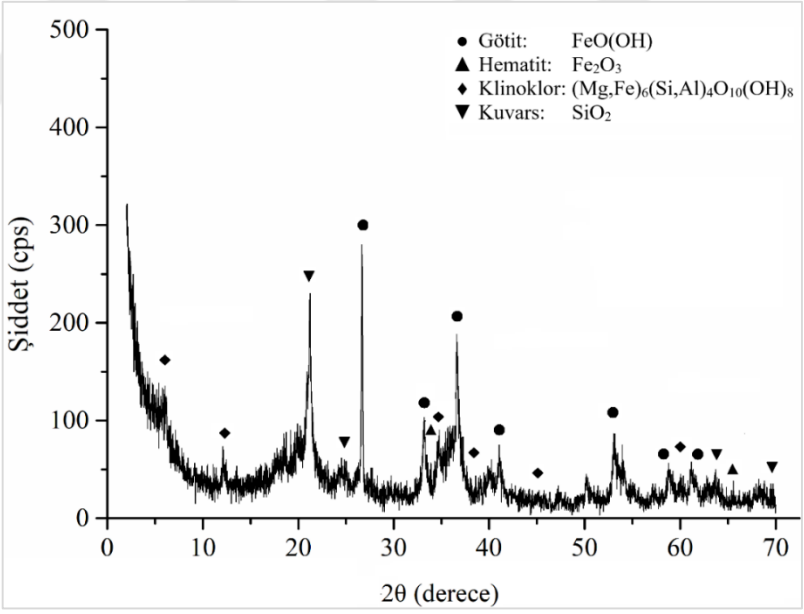
Tablo 2.1. Ham cevherin boyut dağılımı (Çetintaş, 2014)

Elek Aralığı (mm)	Kütle (%)	Kümülatif Elek Altı (%)	Kümülatif Elek Üst (%)
+2.36	3,13	100	3.13
-2,36 + 1,70	5,13	96,87	8,26
-1,70 + 1,18	6,58	91,74	14,84
-1,18 + 0,80	8,83	85,16	23,67
-0,80 + 0,60	6,55	76,33	30,22
-0,60 + 0,50	4,06	69,78	34,28
-0,50 + 0,30	15,62	65,72	49,90
-0,30 + 0,20	10,98	50,10	60,88
-0,20 + 0,15	8,56	39,12	69,44
-0,15 + 0,11	6,29	30,56	75,73
-0,11 + 0,75	7,50	24,27	83,23
-0,075	16,77	16,77	100
TOPLAM	100		

Cevherin mikrodalga çözündürme işlemi sonrası indüktif olarak çiftleşmiş plazma/optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) ile belirlenen kimyasal bileşimi Tablo 2.2'de verildi (Çetintaş, 2014). Cevherin mineralojik yapısının belirlenmesi için gerçekleştirilen XRD analizi ile cevherin majör fazlarında demir minerali olarak götit ($FeO(OH)$) ve hematit (Fe_2O_3); minör fazlarında ise kil mineralleri olarak klinoklor $(Mg,Fe)_6(Si,Al)_4O_{10}(OH)_8$) ve silikat minerali olarak kuvars (SiO_2) olduğu belirlendi (Şekil 2.1). Kimyasal ve mineralojik analizler ile cevherin %32,10 Fe ve %1,40 Ni içeriğine sahip yüksek demir tenörlü limonitik tip bir laterit olduğu belirlendi (Çetintaş ve Bingöl, 2016; Çetintaş, 2014).

Tablo 2.2. Ham cevherin kimyasal bileşimi (Çetintaş, 2014)

Element	Bileşen	
	wt.(%)	(µg/g)
Al	2,85	
As		57
Ba		252
CaO	11,00	
Cr	0,41	
Co		585
Cu	0,12	
Fe	**32,10**	
K	0,23	
Mn	0,56	
Mg	3,20	
Na		268
Ni	**1,40**	
Pb		30
Ti		914
Zn		235



Şekil 2.1. Ham cevherin XRD paterni (Çetintaş, 2014)

2.2. RSM Yaklaşımı ile Proses Koşullarının Optimizasyonu

Bu tez çalışması kapsamında, hem mekanokimyasal (MA, *R*-MD) hem de atmosferik asit liç (AL, *U*-AL) prosesleri RSM yaklaşımı ile değerlendirildi. Proseslere ait bağımsız değişkenlerin (faktörlerin) nikel kazanım verimi üzerindeki etkisinin

tanımlanması ve yüksek verimle nikel kazanımı sağlayacak en uygun proses koşullarının belirlenmesi için CCD optimizasyon yöntemi kullanıldı. CCD deneysel planının oluşturulması, elde edilen deneysel verilerin regresyon ve grafiksel analizlerinin yapılması için Minitab® 17.1.0 yazılımı kullanıldı. CCD deneysel planına göre belirlenen koşullarda elde edilen deneysel verilerin analizi ANOVA ile gerçekleştirildi.

ANOVA ile elde edilen sonuçlar, %95 güven düzeyinde faktörlerin istatistiksel önemini belirten *F*-değeri ve *P*-değeri dikkate alınarak değerlendirildi. İstatistiksel olarak anlamlı olmayan etki ve etkileşimlerin ihmali ile elde edilen indirgenmiş modeller, faktör seviyelerinin kodlanmış değerlerinde kuadratik model denklemleri ile matematiksel olarak sunuldu. Yüksek verimle nikel kazanımı elde etmek için etkili faktörlerin uygun seviyeleri seçilerek optimum proses koşulları belirlendi. Bu amaçla, 3-boyutlu yanıt yüzey grafikleri ve 2-boyutlu kontür grafikleri kullanıldı.

Ayrıca, modelden tahmin edilen ve deneysel yanıtlar arasında anlamlı bir fark olup olmadığını belirlemek için deneysel doğrulama (kontrol) deneyleri yapıldı. Regresyon modelinin geçerliliği, modelin yanıtları ne kadar iyi tahmin edebildiğini gösteren belirleme katsayısı (R^2), düzeltilmiş belirleme katsayısı ($R^2_{(adj)}$) ve tahmini belirleme katsayısı ($R^2_{(pred)}$) ile kontrol edildi. Ayrıca, çoklu doğrusallık için VIF değerleri dikkate alındı ve değerlendirildi.

2.2.1. Mekanokimyasal proses koşullarının optimizasyonu

Mekanik aktivasyon (MA) ve reaktif destekli mekanokimyasal dönüşüm (*R*-MD) çalışmalarını içeren mekanokimyasal prosesler, zirkonyum oksit bir öğütme haznesi (250 mL) ve 10 mm çaplı zirkonyum oksit bilyalar (161,60 g) kullanılarak gezegensel bilyalı bir değirmende (Pulverisette 6/Fritsch, Almanya) gerçekleştirildi.

Her bir proses için, incelenen faktörlerin beş farklı seviyede; eksenel, faktöriyel ve merkez noktalar için sırasıyla, ±α, ±1 ve 0 olarak kodlandığı ve farklı kombinasyonlardan oluşan CCD deneysel planı oluşturuldu. CCD ile belirlenen koşullarda sistematik hataları önlemek için tüm deneyler iki tekrarlı ve rastgele düzende gerçekleştirildi.

CCD deneysel planına göre gerçekleştirilen MA ve *R*-MD proseslerinden elde edilen işlem görmüş her bir laterit örneği nikel kazanımı için sabit koşullar altında (Co=0,5 mol/L, S/K=100 mL/g, T=25 ºC, AL için t=30 dk., *U*-AL için t=10 dk.) hem karıştırmalı asit liç (AL) hem de ultrason destekli asit liç (*U*-AL) işlemlerine tabi tutuldu. Elde edilen nikel kazanım verimleri (%Ni), optimum MA ve *R*-MD koşullarının belirlenmesi için değerlendirme kriteri olarak kullanıldı.

2.2.1.1. Mekanik aktivasyon (MA) koşullarının optimizasyonu

Mekanik aktivasyon işlemleri gezegensel bilyalı değirmende, cevherin herhangi bir reaktif ilave edilmeden çözücü içermeyen bir ortamda, dönüş süresi (DS, dk.), bilya/cevher oranı (B/O) ve dönüş hızı (DH, rpm) gibi proses faktörlerinin kombinasyonunu içeren CCD deneysel planına göre gerçekleştirildi (Tablo 2.3).

Tablo 2.3. MA için incelenen faktörler ve CCD matrisi

Faktörler	Sembol	Faktör Seviyeleri				
		–α (–1,682)	–1	0	+1	+α (+1,682)
dönüş süresi (DS, dk.)	X_1	30	73	135	197	240
bilya/cevher oranı (B/C)	X_2	5	10	15	20	25
dönüş hızı (DH, rpm)	X_3	200	291	425	559	650

*Deney No	Kodlu değerler			Gerçek değerler		
	X_1	X_2	X_3	DS (dk.)	B/C	DH (rpm)
1	–1	–1	–1	73	9	291
2	+1	–1	–1	197	9	291
3	–1	+1	–1	73	21	291
4	+1	+1	–1	197	21	291
5	–1	–1	+1	73	9	559
6	+1	–1	+1	197	9	559
7	–1	+1	+1	73	21	559
8	+1	+1	+1	197	21	559
9	–1,682	0	0	30	15	425
10	+1,682	0	0	240	15	425
11	0	–1,682	0	135	5	425
12	0	+1,682	0	135	25	425
13	0	0	–1,682	135	15	200
14	0	0	+1,682	135	15	650
15-20	0	0	0	135	15	425

* Mekanik aktivasyon koşullarının optimizasyonu için üç faktörlü beş seviyeli 20 deney içeren CCD matrisi.

2.2.1.2. Reaktifli mekanokimyasal dönüşüm (*R*-MD) koşullarının optimizasyonu

Reaktifli mekanokimyasal dönüşüm prosesleri için reaktif olarak amonyum karbonat ($(NH_4)_2CO_3$, MW: 96,09 g/mol, Sigma Aldrich®), sodyum hidroksit (NaOH, MW: 40 g/mol, Merck), sodyum sülfat (Na_2SO_4 anhydrous puriss, MW: 142,04 g/mol, Riedel-de-Haën ™) ve sodyum karbonat (Na_2CO_3 anhydrous puriss, MW: 105,99 g/mol,

Sigma Aldrich®) gibi sodyum tuzları kullanıldı. Kullanılan tüm reaktifler analitik saflıktaydı. Yüksek verimle nikel kazanımı sağlayacak reaktifli mekanokimyasal dönüşüm koşullarının optimizasyonu için *R*-MD işlemleri, dönüş süresi (DS, dk.), bilya/cevher oranı (B/O), dönüş hızı (DH, rpm) ve cevher/reaktif oranı (C/R) gibi faktörlerin kombinasyonunu içeren CCD deneysel planına göre rastgele düzende gerçekleştirildi (Tablo 2.4).

Tablo 2.4. *R*-MD için incelenen faktörler ve CCD matrisi

Faktörler	Sembol	Faktör Seviyeleri				
		–α (–2,000)	–1	0	+1	+α (+2,000)
dönüş süresi (DS, dk.)	X_1	30	83	135	188	240
bilya/cevher oranı (B/C)	X_2	5	10	15	20	25
dönüş hızı (DH, rpm)	X_3	200	313	425	538	650
cevher/reaktif oranı (C/R)	X_4	5	10	15	20	25

*Deney No	Kodlu değerler				Gerçek değerler			
	X_1	X_2	X_3	X_4	DS (dk.)	B/C	DH (rpm)	C/R
1	–1	–1	–1	–1	83	10	313	10
2	+1	–1	–1	–1	188	10	313	10
3	–1	+1	–1	–1	83	20	313	10
4	+1	+1	–1	–1	188	20	313	10
5	–1	–1	+1	–1	83	10	538	10
6	+1	–1	+1	–1	188	10	538	10
7	–1	+1	+1	–1	83	20	538	10
8	+1	+1	+1	–1	188	20	538	10
9	–1	–1	–1	+1	83	10	313	20
10	+1	–1	–1	+1	188	10	313	20
11	–1	+1	–1	+1	83	20	313	20
12	+1	+1	–1	+1	188	20	313	20
13	–1	–1	+1	+1	83	10	538	20
14	+1	–1	+1	+1	188	10	538	20
15	–1	+1	+1	+1	83	20	538	20
16	+1	+1	+1	+1	188	20	538	20
17	–2,000	0	0	0	30	15	425	15
18	+2,000	0	0	0	240	15	425	15
19	0	–2,000	0	0	135	5	425	15
20	0	+2,000	0	0	135	25	425	15
21	0	0	–2,000	0	135	15	200	15
22	0	0	+2,000	0	135	15	650	15
23	0	0	0	–2,000	135	15	425	5
24	0	0	0	+2,000	135	15	425	25
25-31	0	0	0	0	135	15	425	15

* Reaktifli mekanokimyasal proses koşullarının optimizasyonu için dört faktörlü beş seviyeli 31 deney içeren CCD matrisi.

2.2.2. Atmosferik asit liç koşullarının optimizasyonu

Optimum mekanokimyasal (MA ve *R*-MD) proses koşullarından elde edilen laterit örneklerinin karıştırmalı atmosferik asit liç (AL) ve ultrason destekli atmosferik asit liç (*U*-AL) ile sülfürik asit ortamında çözünme davranışı incelendi. Liç deneylerinde kullanılan asit çözeltileri %95-98 saflık derecesine sahip sülfürik asit çözeltisinden

(H_2SO_4, %95-98 (w/w) extra pure, Merck) seyreltme yoluyla hazırlandı. Liç prosesleri, sekiz faktöriyel (±1), altı eksenel (α=±1,682) ve altı merkez nokta (0) içeren tam faktöriyel CCD deneysel planına göre gerçekleştirildi (Tablo 2.5). Sülfürik asit derişimi (Co, mol/L), sıvı-katı oranı (S/K, mL/g) ve sıcaklık (T, ºC) gibi faktörlerin hem nikel kazanım verimi hem de çözünen demir miktarı üzerine etkileri RSM ile değerlendirildi. Etkili faktörlerin uygun seviyelerinin seçimi ile liç proseslerinin optimizasyonu sağlandı.

Tablo 2.5. AL ve *U*-AL için incelenen faktörler ve CCD matrisi

Faktörler	Sembol	Faktör Seviyeleri				
		–α (–1,682)	–1	0	+1	+α (+1,682)
asit derişimi (Co, mol/L)	X_1	0,50	0,80	1,25	1,70	2,00
sıvı/katı oranı (S/K, mL/g)	X_2	10	28	55	82	100
sıcaklık (T, ºC)	X_3	25	39	60	81	95

*Deney	Kodlu değerler			Gerçek değerler		
No	X_1	X_2	X_3	Co (mol/L)	S/K (mL/g)	T (ºC)
1	–1	–1	–1	0,80	28	39
2	+1	–1	–1	1,70	28	39
3	–1	+1	–1	0,80	82	39
4	+1	+1	–1	1,70	82	39
5	–1	–1	+1	0,80	28	81
6	+1	–1	+1	1,70	28	81
7	–1	+1	+1	0,80	82	81
8	+1	+1	+1	1,70	82	81
9	–1,682	0	0	0,50	55	60
10	+1,682	0	0	2,00	55	60
11	0	–1,682	0	1,25	10	60
12	0	+1,682	0	1,25	100	60
13	0	0	–1,682	1,25	55	25
14	0	0	+1,682	1,25	55	95
15-20	0	0	0	1,25	55	60

* AL ve *U*-AL koşullarının optimizasyonu için üç faktörlü beş seviyeli 20 deney içeren CCD matrisi.

Mekanokimyasal proseslerin (MA ve *R*-MD) laterit cevherden nikelin çözünme kinetiği ve mekanizması üzerine olası etkisinin belirlenmesinde, nikel kazanım verimi yanında çözeltiye geçen demir miktarının değerlendirilmesi yüklü asit çözeltisinden nikelin geri kazanımında yaşanabilecek zorluklardan kaçınmak için önemlidir (Çetintaş ve Bingöl, 2018; Wang ve diğ., 2013). Bu amaçla, CCD ile optimum asit liç koşullarının belirlenmesinde yüksek verimle nikel kazanımı sağlarken, minimum miktarda demir çözünmesinin elde edileceği en uygun faktör seviyelerinin seçimine dikkat edildi.

2.2.2.1. Karıştırmalı asit liç (AL) prosesi

Atmosferik asit liç prosesi, laterit ve H_2SO_4 çözeltisinin 200 rpm'de bir teflon karıştırıcı ile mekanik olarak karıştırılmasıyla gerçekleştirildi. Ortam sıcaklığı hassasiyeti ±0,5 ºC olan bir su banyosu ile sağlanırken, yüksek sıcaklıklarda buharlaşmayı önlemek için düzeneğe bir geri soğutucu bağlandı. Liç sonrası süspansiyonlar şırınga ucu filtre (Millex-LCR hidrofilik PTFE membran, 0,45 µm, 25 mm) kullanılarak süzüldü. Yüklü liç çözeltilerinin nikel ve demir içeriği alevli atomik adsorpsiyon spektrometresi (FAAS) ile kalibrasyon grafiği yöntemi kullanılarak analiz edildi. FAAS ile analiz için uygulanan koşullar üretici firmanın kataloğuna göre seçildi. Ni^{+2} ve Fe^{+3} analizi için oyuk katot lambası sırasıyla, 232,0 nm ve 248,3 nm dalgaboyuna ayarlandı. Alev bileşenleri olarak hava/asetilen karışımı kullanıldı. Kalibrasyon grafiği için standart çözeltiler cihaz kataloğunda belirtilen derişim aralıklarına göre hazırlandı. Nikel standart çözeltileri (1-5 mg/L) nikel(II) nitrat hekzahidrat (%99, MW=290,80 g/mol, Carlo Erba); demir standart çözeltileri (1-6 mg/L) demir(III) nitrat nonahidrat (%99, MW=404,00 g/mol, Carlo Erba) kullanılarak hazırlandı. Elde edilen sonuçlar metallerin çözünme yüzdesi olarak hesaplandı (Çetintaş ve diğ., 2018; Çetintaş ve Bingöl, 2016).

2.2.2.2. Ultrason destekli asit liç (*U*-AL) prosesi

Ultrason destekli asit liç (*U*-AL) prosesi, sıcaklık kontrollü bir ultrasonik banyo (Selecta Ultrasons-H) tarafından üretilen ultrasonik enerji ile 20 Hz ultrasonik frekans ve 720 W sürekli ultrasonik güç altında gerçekleştirildi. 100 mL'lik konik bir şişede gerçekleştirilen liç işlemleri sonrası, süspansiyonlar Millex-LCR hidrofilik PTFE membran (0,45 um gözenek boyutu, 25 mm çap) kullanılarak filtre edildi. Yüklü liç çözeltilerinin FAAS ile belirlenen nikel ve demir içeriği metallerin çözünme yüzdesi olarak hesaplandı (Çetintaş ve Bingöl, 2020).

2.3. Liç Kontrol Mekanizmasının Belirlenmesi ve Aktivasyon Enerjisi

Mekanokimyasal proseslerden (MA ve *R*-MD) elde edilen işlem görmüş laterit örneklerinin sülfürik asit ortamında farklı sıcaklıklarda (25-95 ºC) gerçekleştirilen AL ve *U*-AL işlemlerinden elde edilen kinetik veriler, küçülen çekirdek model yaklaşımına ait kinetik model denklemleri kullanılarak değerlendirildi.

Modellere ait kinetik parametrelerin hesaplanması ile nikel ve demir çözünme reaksiyonlarına ait hız kontrol mekanizmaları en iyi korelasyonu veren kinetik model denklemine göre tanımlandı. Tanımlanan kinetik model varsayımlarının desteklenmesi için liç proseslerine ait aktivasyon enerjileri hesaplandı.

2.4. Karakterizasyon

Laterit cevherlerde nikel, genellikle cevherin mineral bileşenleriyle ilişkilendirilir. Liç mekanizmasının anlaşılmasında minerallerin yapısı hakkında bilgi sahibi olmak önemlidir. Bu nedenle, mekanokimyasal prosesler (MA ve *R*-MD) ve atmosferik asit liç (AL ve *U*-AL) prosesleri esnasında cevher yapısında meydana gelen mineralojik ve morfolojik değişiklikler Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektrometresi, X-ışını difraktometresi (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve eşzamanlı diferansiyel taramalı kalorimetre ve termogravimetrik analiz (DSC/TGA) gibi farklı analiz yöntemleri kullanılarak belirlendi.

FTIR spektrumları, FTIR spektrometre cihazı (Bruker IFS 66/S) ile 400-4000 cm^{-1} aralığında elde edildi.

XRD analizleri, 2θ tarama ile Cu-hedefli bir X-ışını tüpü olan bir XRD cihazı (Rigaku Ultima-IV) ile gerçekleştirildi.

SEM görüntüleri 1,2 nm çözünürlükte bir alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (QUANTA 400 F) kullanılarak elde edildi.

Termal analiz ölçümleri eşzamanlı DSC/TGA cihazı (TA Instruments SDT 650 Simultane DSC/TGA) ile 10 ºC/dk. ısıtma hızı ve 20 mL/dk. gaz akış hızı koşullarında, 0-400 ºC sıcaklık aralığında ve hava atmosferinde gerçekleştirildi.

2.5. Yüklü Liç Çözeltisinden Nikel Kazanımı

Tez çalışmasının bu bölümünde, optimum AL ve *U*-AL koşullarında elde edilen yüksek demir içeriğine sahip yüklü liç çözeltilerindeki demirin çöktürme işlemi ile uzaklaştırılmasını takiben nikelin kullanılabilir bir ürün olarak elde edilmesi amaçlandı.

2.5.1. Çöktürme işlemi ile demirin çözeltiden uzaklaştırılması

Optimum liç koşullarından elde edilen yüksek demir içeriğine sahip yüklü liç çözeltilerinden demirin uzaklaştırılması için Çetintaş (2014) tarafından geliştirilen bir çöktürme yöntemi kullanıldı. NaOH, $CaCO_3$, Na_2CO_3 ve $(NH_4)_2CO_3$ gibi çeşitli reaktiflerin çöktürülen demir miktarı yanında çözeltide kalan nikel miktarı bakımından çöktürme etkinliklerinin incelendiği yöntemde; $CaCO_3$ en uygun çöktürücü reaktif olarak seçilmiştir. Çöktürme işlemi için minimum nikel kaybı (< %15) ve maksimum demir giderimi (≥ %85) sağlayacak optimum koşullar RSM ile pH 3,0, sıcaklık 25 ºC, karıştırma hızı 300 rpm ve 15 dk. olarak belirlenmiştir (Çetintaş ve Bingöl, 2018; Çetintaş, 2014).

Asidik liç çözeltisine $CaCO_3$ eklendiğinde, karbonat iyonları hem CO_2 gazı olarak salınır, hem de çözeltide tampon etkisi yaratmaktadır. Böylece, çözeltinin asitliği azalır ve demir çöker. İşlem sırasında gerçekleşen reaksiyonlar Eşitlik (2.1) ve (2.2)'de verilen mekanizmalar ile açıklanabilir;

$$CaCO_{3(k)} + H_2SO_{4(aq)} \leftrightarrow CaSO_{4(k)} + H_2O_{(s)} + CO_{2(g)} \quad (2.1)$$

$$CaCO_{3(k)} + Fe_2(SO_4)_{3(aq)} + 3\ H_2O_{(s)} \leftrightarrow 3\ CaSO_{4(k)} + 2\ Fe(OH)_{3(k)} + 3\ CO_{2(g)} \quad (2.2)$$

$CaCO_3$ ile çöktürme işleminde, düşük çözünürlüğe sahip demir(III) hidroksit ($Ksp_{(Fe(OH)_3)}=6{,}0\times10^{-38}$) elde etmek için çözeltiye $CaCO_3$ (Sigma-Aldrich, ACS reagent, ≥%99,0, powder) eklendi. Çöktürme işlemleri 25 ºC'de, 300 rpm karıştırma hızı altında 100 mL yüklü asit liç çözeltisine çözelti pH'sı 3 oluncaya kadar $CaCO_3$'ın doğrudan eklenmesiyle gerçekleştirildi. Çöktürme sürecini kontrol etmek ve amorf bir çökeltinin oluşmasını önlemek için, çözeltinin pH'sı sürekli olarak kontrol edildi. Çöktürme işlemi tamamlandıktan sonra çözelti vakum pompası yardımıyla kantitatif filtre kağıdı (FilterLAB (mavi bant), 2-4 µm, 125 mm) kullanılarak süzüldü. Çözeltiden çöktürülerek uzaklaştırılan demir ve çözeltide kalan nikel miktarı, FAAS ile analiz edildi.

2.5.2. Nikelin çözeltiden geri kazanımı: Nikel-dimetil glioksim kompleksinin elde edilmesi

Ni^{+2} iyonlarının belirlenmesinde dimetil glioksimin, girişim etkilerini önemli ölçüde ortadan kaldırdığı bilinmektedir. Bu çalışmada, demirin çöktürülerek uzaklaştırıldığı yüklü liç çözeltisinden nikeli etkili bir şekilde ayırarak, kullanılabilir bir ürün olarak elde etmek için DMG ile komplekleştirme işlemi gerçekleştirildi.

Kompleksleştirme işlemi için, dimetil glioksim ($CH_3C(=NOH)C(=NOH)CH_3$, ACS reagent, ≥%99, Sigma Aldrich), etanol (CH_3CH_2OH, absolute for analysis EMSURE® ACS, ISO, Reag. Ph Eur, Sigma Aldrich), hidroklorik asit (HCl, ACS reagent, %37, Sigma Aldrich), nitrik asit (HNO_3 puriss. p.a., ≥%65 (T), Sigma Aldrich) ve amonyum hidroksit (NH_4OH, ACS reagent, %28,0-30,0 NH_3 basis, Sigma Aldrich) kullanıldı. DMG çözeltisi 1,0 g DMG'nin 100 mL %95'lik etanol içinde çözünmesiyle hazırlandı.

Kompleksleştirme öncesi, $CaCO_3$ ile çöktürme işleminden elde edilen demiri uzaklaştırılmış çözeltiye olası diğer bileşenlerin girişim etkilerini ortadan kaldırmak ve birlikte çökelmenin minimum seviyede tutulmasını sağlamak için ~2 g tartarik asit eklendi. Kompleksleşme için zayıf bazik ortam (~pH 9) tercih edildi. Çözelti pH'sı, önce derişik NH_4OH ile ~pH 11,0'e, sonra %1'lik HCl ile ~pH 9,0'a ayarlandı. Daha sonra, 15 mL %1'lik DMG çözeltisinin yavaş yavaş ilave edilmesinin ardından, çözelti su banyosu içinde bir saat boyunca 70 ºC'ye ısıtıldı. Kompleksleşmenin tamamlanıp tamamlanmadığı birkaç damla DMG çözeltisi kullanılarak kontrol edildi. Elde edilen $Ni(DMG)_2$ kompleksi bir membran filtre (FilterLAB, selüloz nitrat membran filtre, 0,45 μm, 47 mm) kullanılarak süzüldü ve FTIR ile karakterize edildi (Çetintaş ve Bingöl, 2018).

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Deneysel Verilerin RSM Yaklaşımı ile Değerlendirilmesi

Bu bölümde, daha az kimyasal tüketimi ile daha düşük sıcaklık ve daha kısa liç sürelerinde yüksek verimle nikel kazanımına ulaşmak amacıyla aşağıdaki optimizasyon süreçleri RSM yaklaşımı kullanılarak gerçekleştirildi ve elde edilen sonuçlar, çalışmanın amacı doğrultusunda değerlendirildi;

(1) CCD deney matrisine göre gerçekleştirilen deneylerden elde edilen verilerin RSM ile değerlendirilmesi.
(2) Deneysel veriler için ANOVA analizi ile elde edilen sonuçların istatistiksel değerlendirmesi.
(3) Her proses için seçilen deneysel faktörlerin incelenen çalışma aralığında önemli etki ve etkileşimlerinin belirlenmesi.
(4) Yüksek verimle nikel kazanımı için etkili faktörlerin optimum seviyelerinin seçilmesi.
(5) Her proses için elde edilen modelin uygunluğunun ve yeterliliğinin doğrulanması.

3.1.1. Mekanokimyasal proses koşullarının optimizasyonu

Mekanokimyasal proses koşullarının optimizasyon sürecinde, CCD matrisine göre gerçekleştirilen MA ve *R*-MD işlemleri sonrası AL ve *U*-AL ile elde edilen nikel kazanım verimleri değerlendirme kriteri olarak kullanıldı ve her bir proses için seçilen deneysel faktörlerin etkileri detaylı bir şekilde incelendi. Deneysel verilerin RSM yaklaşımı ile değerlendirilmesinde elde edilen ANOVA sonuçları, RSM model denklemleri ve kontür grafikleri ilgili bölümlerde sunuldu.

3.1.1.1. Mekanik aktivasyon koşullarının optimizasyonu

Herhangi bir kimyasal reaktif ilavesi olmadan sadece yüksek enerjili bilyalı öğütme işlemi ile MA prosesinin optimizasyonu, dönüş süresi (DS, dk.), bilya/cevher oranı (B/C) ve dönüş hızı (DH, rpm) gibi faktörlerin etkilerinin belirlenmesi ve yüksek

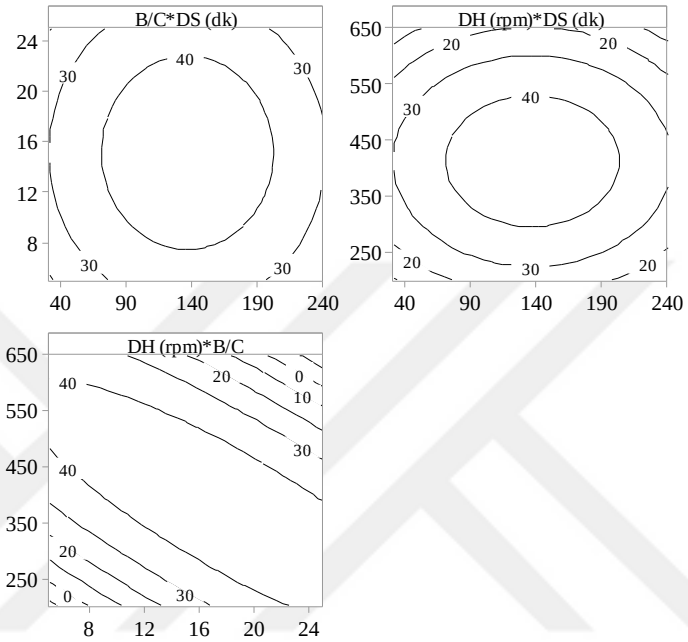
nikel kazanımı elde etmek amacıyla etkili faktörlerin en uygun seviyelerinin seçimiyle gerçekleştirildi. MA işlemleri sonrası laterit örneklerinden sabit AL ve *U*-AL koşullarında elde edilen nikel kazanım verimleri ANOVA ile değerlendirildi (Tablo A.1). MA işlemi için AL ile nikel kazanım verimine ait ANOVA sonuçlarına göre (Tablo 3.1), incelenen faktörlerden *P*-değeri 0,05'ten büyük ve istatistiksel olarak anlamlı bulunmayan terimlerin (X_1*X_2 için *P*-değeri: 0,750 ve X_1*X_3 için *P*-değeri: 0,107) modelde aşamalı olarak ihmal edilmesiyle, indirgenmiş model denklemi ve kontür grafikleri elde edildi (Şekil 3.1).

Tablo 3.1. MA için AL ile nikel kazanım verimine ait ANOVA sonuçları

Terimler	DF	Adj SS	Adj MS	*F*-değeri	*P*-değeri	VIF
Model	9	4501,89	500,21	12,04	0,000	
Lineer	3	61,51	20,50	0,49	0,690	
X_1: dönüş süresi (dk.)	1	1,88	1,88	0,05	0,833	1,00
X_2: bilya cevher oranı	1	0,65	0,65	0,02	0,901	1,00
X_3: dönüş hızı (rpm)	1	58,98	58,98	1,42	0,243	1,00
Kare Etkileşim	3	2828,26	942,75	22,69	0,000	
X_1*X_1	1	896,81	896,81	21,58	0,000	1,02
X_2*X_2	1	416,91	416,91	10,03	0,004	1,02
X_3*X_3	1	1979,03	1979,03	47,63	0,000	1,02
2-Yönlü Etkileşim	3	1612,12	537,37	12,93	0,000	
X_1*X_2	1	4,30	4,30	0,10	**0,750**	1,00
X_1*X_3	1	114,97	114,97	2,77	**0,107**	1,00
X_2*X_3	1	1492,86	1492,86	35,93	0,000	1,00
Hata	30	1246,54	41,55			
Uyum Eksikliği	5	909,30	181,86	13,48	0,000	
Saf Hata	25	337,25	13,49			
Toplam	39	5748,43				
Model Özeti	: S=6,44	R^2=%78,32	R^2 (adj)=%71,81		R^2 (pred)=%56,62	
İndirgenmiş Model Özeti	: S=1,93	R^2=%97,35	R^2 (adj)=%96,77		R^2 (pred)=%95,76	

İndirgenmiş modele göre, dönüş hızı (X_3) mekanik aktivasyon üzerinde en önemli etkiye sahip olan faktördü. Dönüş süresi ve dönüş hızı gibi faktörlerin artan seviyeleri için nikel kazanım veriminin arttığı, ancak bu sinerjistik etkinin belirli faktör seviyelerinden sonra (DS ~135 dk. ve DH ~425 rpm) kazanım verimi üzerinde antagonistik bir etki yarattığı gözlendi (Şekil 3.1). Özellikle, dönüş hızının belirli seviyelere (~425 rpm) kadar artırılmasıyla nikel kazanım verimi artarken, dönüş hızının yüksek seviyelerinin kazanım veriminde önemli bir azalmaya sebep olduğu gözlendi. Sinerjistik bir etkiye sahip olan B/C oranının artırılması, nikel kazanım veriminin artmasını sağladı. Ancak, dönüş hızının yüksek seviyeleri için B/C oranının düşük seviyelerinin, aksi durumda ise B/C oranının yüksek seviyelerinin seçiminin

yüksek verimle nikel kazanımı için uygun olduğu gözlendi. AL ile yüksek verimle nikel kazanımı sağlayacak optimum MA koşullarında (DS=135 dk., B/C oranı=15, DH=425 rpm), modelden tahmin edilen ve deneysel elde edilen nikel kazanım verimleri sırasıyla, %46,27±1,93 (N=2) ve %46,00±2,04 (N=2) olarak bulundu.



$$\text{Ni (\%)} = 46{,}274 + 0{,}262\,X_1 + 0{,}154\,X_2 - 1{,}469\,X_3 - 5{,}578\,X_1^2 - 3{,}803\,X_2^2 - 8{,}286\,X_3^2 - 9{,}659\,X_2X_3$$

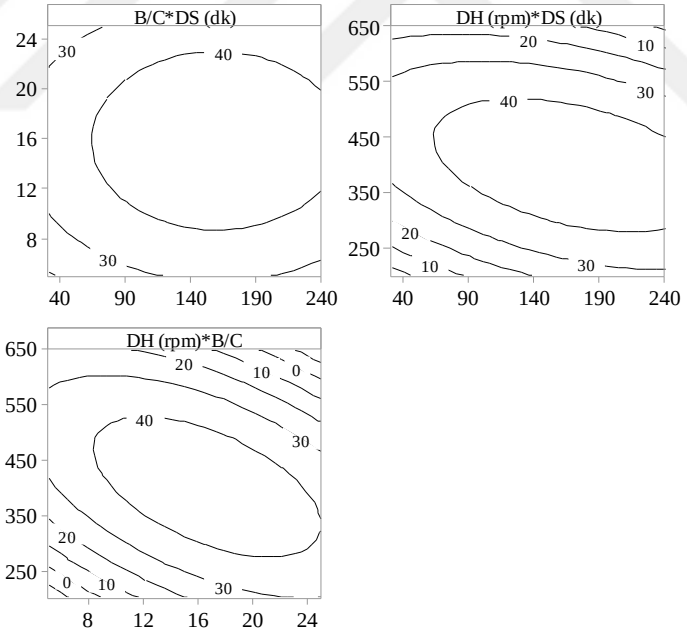
Şekil 3.1. MA için AL ile elde edilen nikel kazanım verimine ait kontür grafikleri (Sabit faktör seviyeleri: DS=135 dk., B/C oranı=15, DH=425 rpm)

MA için *U*-AL ile elde edilen nikel kazanım verimine ait ANOVA sonuçlarına göre (Tablo 3.2), incelenen faktörlerden X_1*X_2 (*P*-değeri: 0,068) 2-yönlü etkileşimine ait terimin modelde ihmal edilmesiyle elde edilen indirgenmiş model denklemi, dönüş süresinin (X_1) en önemli etkiye sahip faktör olduğunu gösterdi.

Şekil 3.2'de verilen kontür grafiklerinde, MA için seçilen tüm deneysel faktörlerin artan seviyeleri için nikel kazanım veriminin arttığı ancak, belirli faktör seviyelerinden sonra elde edilen kazanım verimlerinin azaldığı gözlendi. *U*-AL ile elde edilen nikel kazanım verimine göre optimum MA koşulları; DS=135 dk., B/C oranı=15, DH=425 rpm olarak belirlendi. Bu koşullarda, modelden tahmin edilen ve deneysel elde edilen nikel kazanım verimleri sırasıyla, %46,17±0,90 (N=2) ve %45,98±1,04 (N=2) idi.

Tablo 3.2. MA için *U*-AL ile nikel kazanım verimine ait ANOVA sonuçları

Terimler	DF	Adj SS	Adj MS	*F*-değeri	*P*-değeri	VIF
Model	9	5020,03	557,78	79,56	0,000	
Lineer	3	246,10	82,03	11,70	0,000	
X_1: dönüş süresi (dk.)	1	139,87	139,87	19,95	0,000	1,00
X_2: bilya cevher oranı	1	46,03	46,03	6,57	0,016	1,00
X_3: dönüş hızı (rpm)	1	60,21	60,21	8,59	0,006	1,00
Kare Etkileşim	3	3517,18	1172,39	167,23	0,000	
X_1*X_1	1	226,00	226,00	32,24	0,000	1,02
X_2*X_2	1	629,44	629,44	89,78	0,000	1,02
X_3*X_3	1	3068,27	3068,27	437,65	0,000	1,02
2-Yönlü Etkileşim	3	1256,74	418,91	59,75	0,000	
X_1*X_2	1	25,20	25,20	3,59	**0,068**	1,00
X_1*X_3	1	306,78	306,78	43,76	0,000	1,00
X_2*X_3	1	924,77	924,77	131,91	0,000	1,00
Hata	30	210,32	7,01			
Uyum Eksikliği	5	205,20	41,04	200,11	0,000	
Saf Hata	25	5,13	0,21			
Toplam	39	5230,36				
Model Özeti	: S=2,65	R^2=%95,98	R^2 (adj)=%94,77		R^2 (pred)=%91,41	
İndirgenmiş Model Özeti	: S=0,90	R^2=%99,50	R^2 (adj)=%99,37		R^2 (pred)=%99,05	



$$\text{Ni (\%)} = 46{,}178 + 2{,}263\,X_1 + 1{,}298\,X_2 - 1{,}485\,X_3 - 2{,}800\,X_1^2 - 4{,}673\,X_2^2 - 10{,}318\,X_3^2 - 4{,}379\,X_1X_3 - 7{,}603\,X_2X_3$$

Şekil 3.2. MA için *U*-AL ile elde edilen nikel kazanım verimine ait kontür grafikleri (Sabit faktör seviyeleri: DS=135 dk., B/C oranı=15, DH=425 rpm)

3.1.1.2. Reaktifli mekanokimyasal dönüşüm koşullarının optimizasyonu

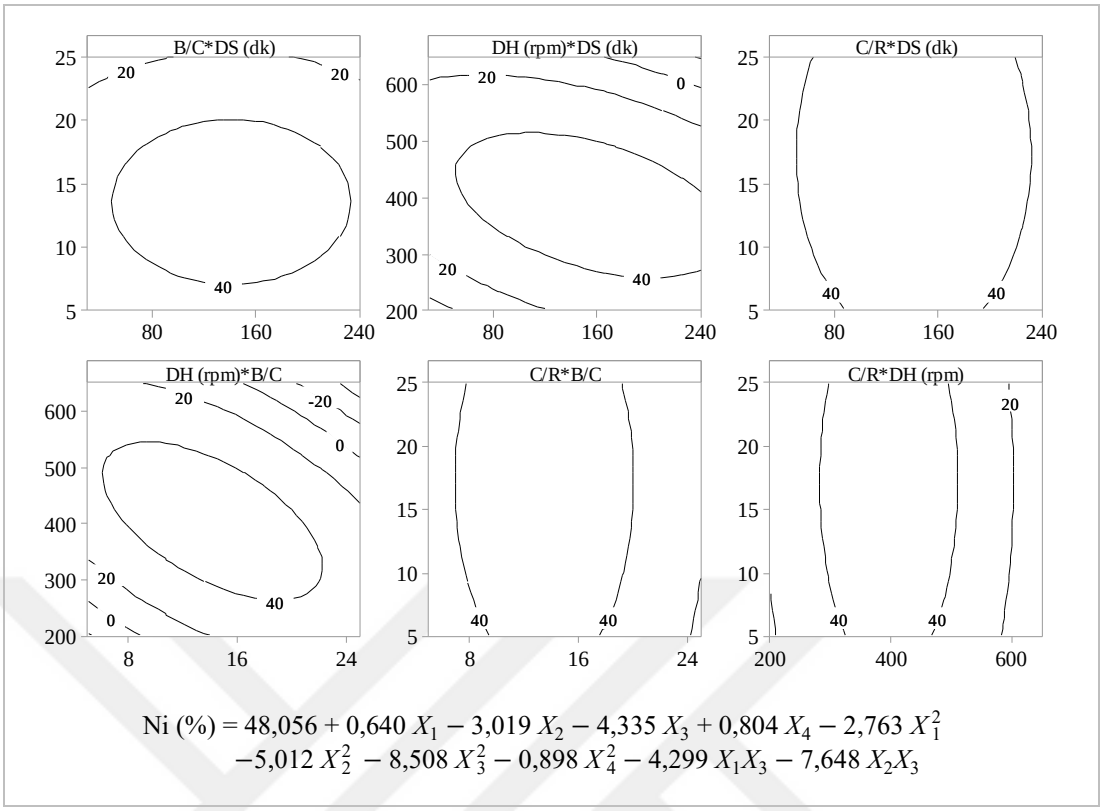
R-MD proses koşullarının optimizasyonu için CCD matrisine göre gerçekleştirilen *R*-MD işlemlerinden elde edilen laterit örneklerinden sabit AL ve *U*-AL koşullarında elde edilen nikel kazanım verimleri ANOVA ile istatistiksel olarak değerlendirildi (Tablo A.2 ve Tablo A.3). Dönüş süresi (DS, dk.), bilya/cevher oranı (B/C), dönüş hızı (DH, rpm) ve cevher/reaktif oranı (C/R) gibi faktörlerin reaktifli mekanokimyasal prosesler üzerine etkili olan etki ve etkileşimleri belirlenerek yüksek verimle nikel kazanımı sağlayacak optimum *R*-MD koşulları seçildi.

3.1.1.2.1. $(NH_4)_2CO_3$-MD koşullarının optimizasyonu

$(NH_4)_2CO_3$-MD için AL ile nikel kazanım verimine ait ANOVA sonuçları, Tablo 3.3'te verildi. *P*-değerleri 0,05'ten büyük olan terimlerin modelde aşamalı olarak ihmal edilmesiyle elde edilen indirgenmiş modele göre, dönüş hızının (X_3) lineer etkisinin ve DH*B/C oranı (X_2*X_3) etkileşiminin nikel kazanım verimi üzerinde önemli bir etki yarattığı belirlendi.

Tablo 3.3. $(NH_4)_2CO_3$-MD için AL ile nikel kazanım verimine ait ANOVA sonuçları

Terimler	DF	Adj SS	Adj MS	*F*-değeri	*P*-değeri	VIF
Model	14	9194,35	656,74	41,18	0,000	
Lineer	4	1390,26	347,56	21,79	0,000	
X_1: dönüş süresi (dk.)	1	19,69	19,69	1,23	0,272	1,00
X_2: bilya cevher oranı	1	437,54	437,54	27,43	0,000	1,00
X_3: dönüş hızı (rpm)	1	902,03	902,03	56,56	0,000	1,00
X_4: cevher/reaktif oranı	1	31,01	31,01	1,94	0,170	1,00
Kare Etkileşim	4	5257,54	1314,38	82,41	0,000	
X_1*X_1	1	436,73	436,73	27,38	0,000	1,03
X_2*X_2	1	1436,73	1436,73	90,08	0,000	1,03
X_3*X_3	1	4140,23	4140,23	259,59	0,000	1,03
X_4*X_4	1	46,09	46,09	2,89	0,096	1,03
2-Yönlü Etkileşim	6	2546,55	424,43	26,61	0,000	
X_1*X_2	1	1,27	1,27	0,08	**0,779**	1,00
X_1*X_3	1	591,51	591,51	37,09	0,000	1,00
X_1*X_4	1	23,29	23,29	1,46	**0,233**	1,00
X_2*X_3	1	1871,50	1871,50	117,34	0,000	1,00
X_2*X_4	1	24,29	24,29	1,52	**0,223**	1,00
X_3*X_4	1	34,69	34,69	2,18	**0,147**	1,00
Hata	47	749,60	15,95			
Uyum Eksikliği	10	586,42	58,64	13,30	0,000	
Saf Hata	37	163,18	4,41			
Toplam	61	9943,95				
Model Özeti	: S=3,99	R^2=%92,46	R^2 (adj)=%90,22		R^2 (pred)=%85,40	
İndirgenmiş Model Özeti	: S=1,28	R^2=%99,09	R^2 (adj)=%98,91		R^2 (pred)=%98,69	



Şekil 3.3. $(NH_4)_2CO_3$-MD için AL ile nikel kazanım verimine ait kontür grafikleri (Sabit faktör seviyeleri: DS=135 dk., B/C oranı=15, DH=425 rpm ve C/R oranı=15)

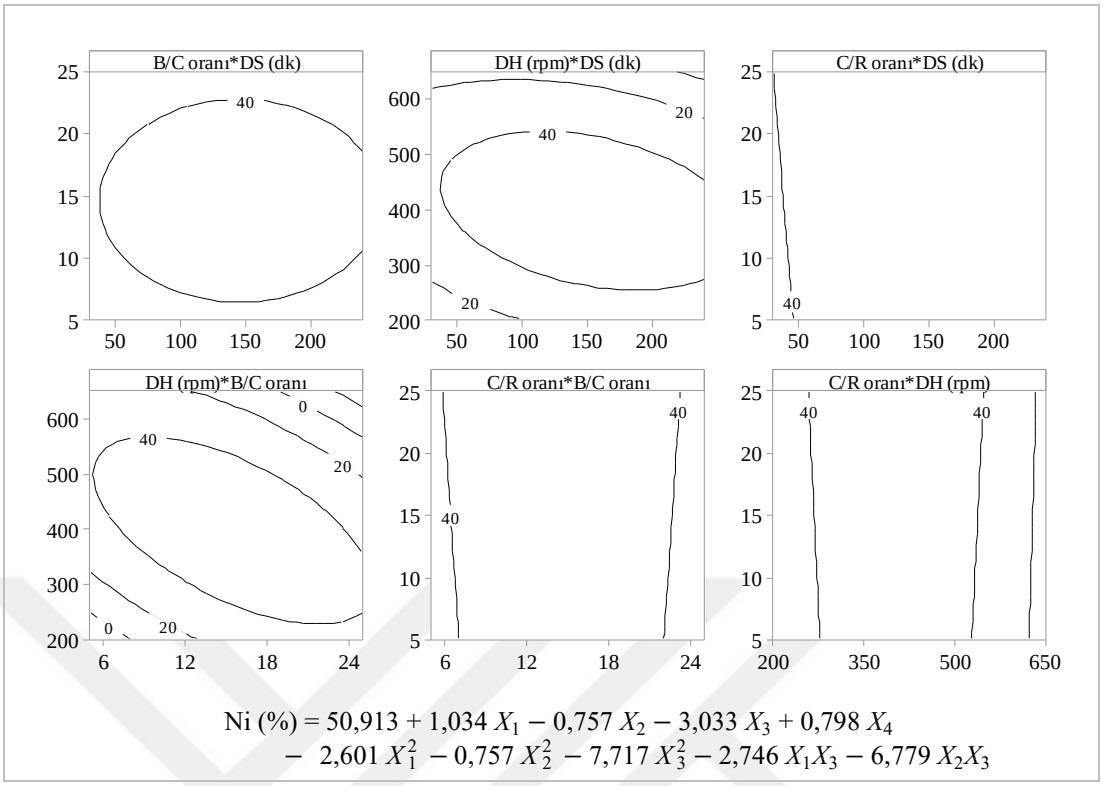
AL ile elde edilen indirgenmiş model, dönüş süresinin (X_1) ve C/R oranının (X_4) nikel kazanım verimi üzerindeki sinerjistik etkisini gösterdi. Fakat, diğer faktör seviyelerinin sabit olduğu durumlarda, C/R oranının farklı seviyeleri için nikel kazanım veriminin önemli oranda değişmediği, C/R oranının 5-25 aralığında değişmesi ile sadece %4 oranında değişim gösterdiği görüldü (C/R=5 için %42,86 Ni, C/R=25 için %46,18 Ni). Şekil 3.3'te verilen kontür grafikleri, dönüş hızının nikel kazanım verimi üzerindeki etkisini açıkça gösterdi. Dönüş hızının ~425 rpm'e kadar artmasının nikel kazanım verimini artırdığı, daha yüksek dönüş hızlarının ise kazanım veriminin önemli ölçüde azalmasına neden olduğu gözlendi. Ayrıca, diğer faktör seviyelerinin sabit olduğu durumlarda, C/R oranı hangi seviyede olursa olsun, B/C oranının artan seviyeleri için nikel kazanım veriminin arttığı görüldü. DS*B/C etkileşimi, her iki faktörün belli seviyelerine kadar (DS ~135 dk. ve B/C oranı ~15) nikel kazanım verimi üzerine sinerjistik bir etkiye sahipti. B/C oranı*DH etkileşiminin nikel kazanım verimi üzerindeki etkisi yüksek dönüş hızlarının seçilmesi durumunda düşük B/C oranlarının seçimi ile daha yüksek kazanım veriminin sağlanabileceğini gösterdi. $(NH_4)_2CO_3$-MD için elde edilen kontür grafikleri, yüksek nikel kazanımı elde

etmek için farklı faktör kombinasyonlarının seçilebileceğini gösterdi. Bu doğrultuda, istatistiksel olarak etkileri anlamlı olan DH*DS ve B/C oranı*DH etkileşimleri dikkate alındığında, dönüş süresi ve/veya B/C oranını azaltmak için dönüş hızının artırılması gerektiği görüldü. AL ile elde edilen nikel kazanım verimlerine göre belirlenen optimum $(NH_4)_2CO_3$-MD koşullarında (DS=135 dk., B/C oranı=15, DH=425 rpm ve C/R oranı=15) modelden tahmin edilen ve deneysel elde edilen nikel kazanım verimleri sırasıyla, %48,06±1,28 (N=2) ve %47,63±1,72 (N=2) olarak bulundu.

$(NH_4)_2CO_3$-MD için *U*-AL ile nikel kazanım verimine ait ANOVA sonuçları, Tablo 3.4'te verildi. *P*-değerleri 0,05'ten büyük olan etkileşimlerin aşamalı olarak modelde ihmal edilmesiyle 2-yönlü etkileşim terimlerinden X_1*X_3 ve X_2*X_3 etkileşimleri ve X_4*X_4 dışındaki tüm kare etkileşim terimleri $(NH_4)_2CO_3$-MD için istatistiksel olarak anlamlı bulundu.

Tablo 3.4. $(NH_4)_2CO_3$-MD için *U*-AL ile nikel kazanım verimine ait ANOVA sonuçları

Terimler	DF	Adj SS	Adj MS	*F*-değeri	*P*-değeri	VIF
Model	14	6589,81	470,70	28,31	0,000	
Lineer	4	550,79	137,70	8,28	0,000	
X_1: dönüş süresi (dk.)	1	51,34	51,34	3,09	0,085	1,00
X_2: bilya cevher oranı	1	27,51	27,51	1,65	0,205	1,00
X_3: dönüş hızı (rpm)	1	441,41	441,41	26,55	0,000	1,00
X_4: cevher/reaktif oranı	1	30,53	30,53	1,84	0,182	1,00
Kare Etkileşim	4	4260,16	1065,04	64,05	0,000	
X_1*X_1	1	397,09	397,09	23,88	0,000	1,03
X_2*X_2	1	985,86	985,86	59,29	0,000	1,03
X_3*X_3	1	3436,16	3436,16	206,64	0,000	1,03
X_4*X_4	1	5,79	5,79	0,35	**0,558**	1,03
2-Yönlü Etkileşim	6	1778,86	296,48	17,83	0,000	
X_1*X_2	1	39,03	39,03	2,35	**0,132**	1,00
X_1*X_3	1	241,23	241,23	14,51	0,000	1,00
X_1*X_4	1	7,30	7,30	0,44	**0,511**	1,00
X_2*X_3	1	1470,72	1470,72	88,45	0,000	1,00
X_2*X_4	1	14,74	14,74	0,89	**0,351**	1,00
X_3*X_4	1	5,85	5,85	0,35	**0,556**	1,00
Hata	47	781,53	16,63			
Uyum Eksikliği	10	764,26	76,43	163,75	0,000	
Saf Hata	37	17,27	0,47			
Toplam	61	7371,35				
Model Özeti	: S=4,08	R^2=%89,40	R^2 (adj)=%86,24		R^2 (pred)=%79,00	
İndirgenmiş Model Özeti	: S=1,18	R^2=%98,90	R^2 (adj)=%98,71		R^2 (pred)=%98,43	



Şekil 3.4. $(NH_4)_2CO_3$-MD için *U*-AL ile nikel kazanım verimine ait kontür grafikleri (Sabit faktör seviyeleri: DS=135 dk., B/C oranı=15, DH=425 rpm ve C/R oranı=15)

$(NH_4)_2CO_3$-MD için *U*-AL ile nikel kazanım verimine göre elde edilen indirgenmiş model denklemi, dönüş hızının (X_3) en önemli etkiye sahip faktör olduğunu gösterdi. Dönüş hızı, B/C=15 ve C/R=15 olduğu sabit koşullarda düşük DS seviyeleri için ~425 rpm'e kadar; yüksek DS seviyeleri için ise ~350 rpm'e kadar nikel kazanım verimi üzerine sinerjistik bir etki yaratırken; daha yüksek dönüş hızlarının kazanım veriminin önemli ölçüde azalmasına neden olduğu gözlendi (Şekil 3.4). En iyi nikel kazanım veriminin C/R oranının 25 olduğu koşullarda sağlanabileceği belirlenirken; en düşük ve en yüksek C/R seviyeleri için elde edilen nikel kazanım verimleri arasında yalnızca %4 oranında fark oluştuğu gözlendi (C/R=5 için %48,59 Ni, C/R=25 için %52,78 Ni).

U-AL ile elde edilen nikel kazanım verimine göre $(NH_4)_2CO_3$-MD için optimum koşullar; DS=135 dk., B/C oranı=15, DH=425 rpm ve C/R oranı=15 olarak belirlendi. Bu koşullarda, modelden tahmin edilen ve deneysel elde edilen nikel kazanım verimleri sırasıyla, %50,91±1,18 ve %51,24±0,78 (N=2) olarak bulundu.

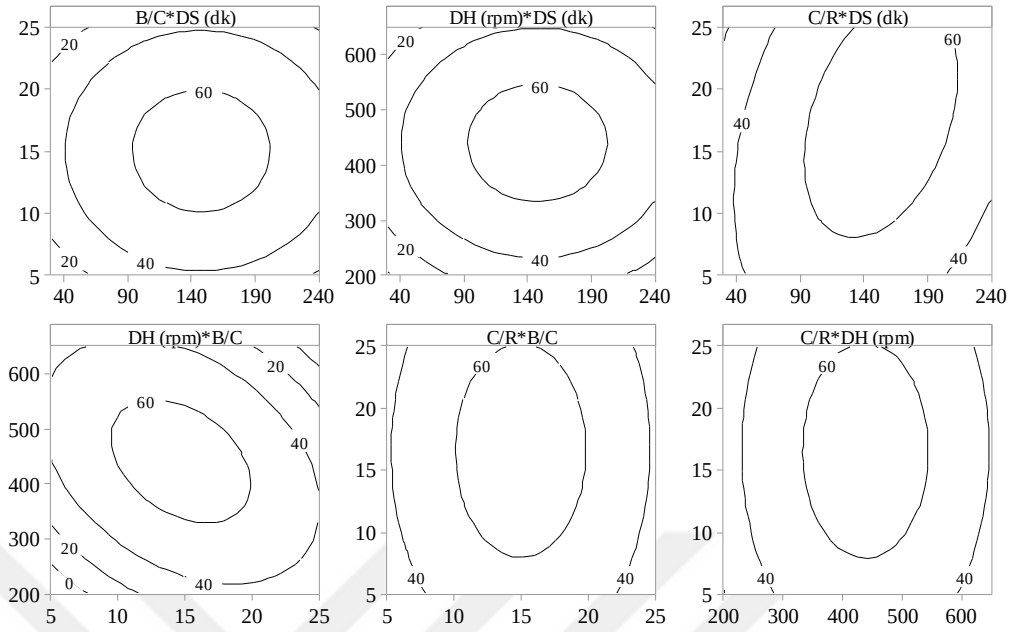
3.1.1.2.2. *NaOH*-MD koşullarının optimizasyonu

NaOH-MD için AL ile nikel kazanım verimine ait ANOVA sonuçlarına göre, X_1*X_4 ve X_2*X_3 etkileşimleri dışındaki tüm 2-yönlü etkileşim terimleri modelde ihmal edildi. İndirgenmiş modele göre, dönüş süresinin nikel kazanım verimi üzerinde en önemli etkiye sahip faktör olduğu belirlendi (Tablo 3.5).

Tablo 3.5. *NaOH*-MD için AL ile nikel kazanım verimine ait ANOVA sonuçları

Terimler	DF	Adj SS	Adj MS	*F*-değeri	*P*-değeri	VIF
Model	14	9384,1	670,29	19,94	0,000	
Lineer	4	753,2	188,30	5,60	0,001	
X_1: dönüş süresi (dk.)	1	480,2	480,19	14,29	0,000	1,00
X_2: bilya cevher oranı	1	0,3	0,29	0,01	0,927	1,00
X_3: dönüş hızı (rpm)	1	173,6	173,58	5,16	0,028	1,00
X_4: cevher/reaktif oranı	1	99,1	99,13	2,95	0,092	1,00
Kare Etkileşim	4	7347,7	1836,91	54,66	0,000	
X_1*X_1	1	2417,4	2417,42	71,93	0,000	1,03
X_2*X_2	1	2926,5	2926,50	87,08	0,000	1,03
X_3*X_3	1	3537,4	3537,39	105,25	0,000	1,03
X_4*X_4	1	295,9	295,89	8,80	0,005	1,03
2-Yönlü Etkileşim	6	1283,2	213,87	6,36	0,000	
X_1*X_2	1	1,0	0,97	0,03	**0,866**	1,00
X_1*X_3	1	33,0	33,01	0,98	**0,327**	1,00
X_1*X_4	1	239,6	239,59	7,13	0,010	1,00
X_2*X_3	1	1004,0	1003,97	29,87	0,000	1,00
X_2*X_4	1	0,4	0,43	0,01	**0,911**	1,00
X_3*X_4	1	5,3	5,28	0,16	**0,694**	1,00
Hata	47	1579,6	33,61			
Uyum Eksikliği	10	1060,9	106,09	7,57	0,000	
Saf Hata	37	518,7	14,02			
Toplam	61	10963,7				
Model Özeti	: S=5,80	R^2=%85,59	R^2 (adj)=%81,30		R^2 (pred)=%71,42	
İndirgenmiş Model Özeti	: S=0,88	R^2=%99,58	R^2 (adj)=%99,49		R^2 (pred)=%99,39	

Şekil 3.5'te verilen kontür grafikleri ve indirgenmiş model denklemine göre, *NaOH*-MD için incelenen tüm faktörlerin AL ile elde edilen nikel kazanım verimi için sinerjistik bir etkiye sahip olduğu, fakat faktörlerin artan seviyelerinde bu etkinin nikel kazanım verimi üzerindeki etkisinin azaldığı gözlendi. AL ile elde edilen nikel kazanım verimine göre *NaOH*-MD için optimum koşullar; DS=135 dk., B/C oranı=15, DH=425 rpm ve C/R oranı=18 olarak belirlendi. Bu koşullarda, modelden tahmin edilen ve deneysel elde edilen nikel kazanım verimleri sırasıyla, %67,53±0,88 (N=2) ve %68,90±0,84 (N=2) olarak bulundu.



$$\text{Ni (\%)} = 66{,}565 + 3{,}163\,X_1 - 0{,}077\,X_2 + 1{,}902\,X_3 + 1{,}437\,X_4 - 6{,}501\,X_1^2 - 7{,}153\,X_2^2 - 7{,}865\,X_3^2 - 2{,}275\,X_4^2 + 2{,}736\,X_1X_4 - 5{,}601\,X_2X_3$$

Şekil 3.5. *NaOH*-MD için AL ile nikel kazanım verimine ait kontür grafikleri (Sabit faktör seviyeleri: DS=135 dk., B/C oranı=15, DH=425 rpm ve C/R oranı=15)

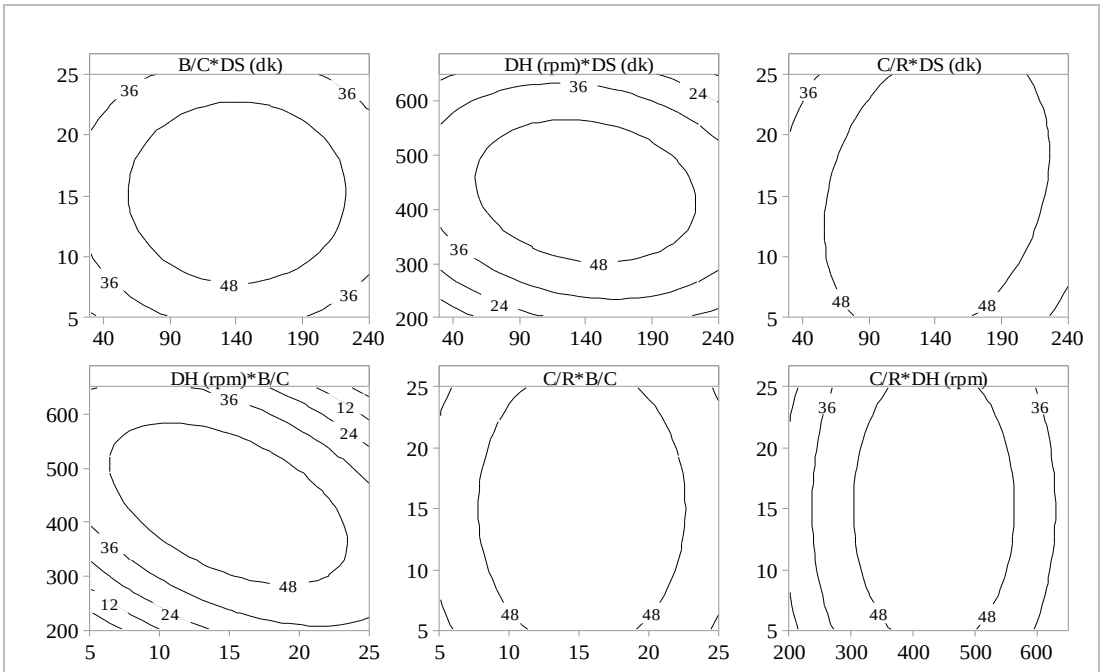
NaOH-MD için *U*-AL ile nikel kazanım verimine ait ANOVA sonuçlarına göre, incelenen faktörlerden X_1*X_2 (*P*-değeri: 0,166) ve X_2*X_4 (*P*-değeri: 0,752) terimlerinin modelde ihmal edilmesiyle elde edilen indirgenmiş model, dönüş süresinin *NaOH*-MD için en önemli faktör olduğunu ve nikel kazanım verimi üzerine sinerjistik bir etki yarattığını gösterdi (Tablo 3.6).

Şekil 3.6'da verilen kontür grafikleri ve indirgenmiş model denklemine göre; DH*B/C etkileşim etkisinin, *U*-AL ile nikel kazanım verimine göre *NaOH*-MD için daha önemli hale geldiği gözlendi. İncelenen tüm faktörlerin *U*-AL ile nikel kazanım verimine göre *NaOH*-MD için sinerjistik bir etkiye sahip olduğu ve en iyi nikel kazanım veriminin faktörlerin orta seviyelerinde elde edilebileceği belirlendi.

U-AL ile elde edilen nikel kazanım verimine göre optimum *NaOH*-MD koşulları; DS=135 dk., B/C oranı=15, DH=425 rpm ve C/R oranı=18 olarak belirlendi. Bu koşullarda, modelden tahmin edilen ve deneysel elde edilen nikel kazanım verimleri sırasıyla, %56,78±0,75 ve %57,35±1,04 (N=2) olarak bulundu.

Tablo 3.6. *NaOH*-MD için *U*-AL ile nikel kazanım verimine ait ANOVA sonuçları

Terimler	DF	Adj SS	Adj MS	*F*-değeri	*P*-değeri	VIF
Model	14	5171,62	369,40	27,83	0,000	
Lineer	4	93,80	23,45	1,77	0,151	
X_1: dönüş süresi (dk.)	1	34,00	34,00	2,56	0,116	1,00
X_2: bilya cevher oranı	1	5,71	5,71	0,43	0,515	1,00
X_3: dönüş hızı (rpm)	1	53,98	53,98	4,07	0,049	1,00
X_4: cevher/reaktif oranı	1	0,11	0,11	0,01	0,929	1,00
Kare Etkileşim	4	3940,70	985,18	74,21	0,000	
X_1*X_1	1	837,76	837,76	63,11	0,000	1,03
X_2*X_2	1	1016,89	1016,89	76,60	0,000	1,03
X_3*X_3	1	2794,23	2794,23	210,49	0,000	1,03
X_4*X_4	1	159,46	159,46	12,01	0,001	1,03
2-Yönlü Etkileşim	6	1137,11	189,52	14,28	0,000	
X_1*X_2	1	26,25	26,25	1,98	**0,166**	1,00
X_1*X_3	1	92,41	92,41	6,96	0,011	1,00
X_1*X_4	1	51,26	51,26	3,86	**0,055**	1,00
X_2*X_3	1	920,63	920,63	69,35	0,000	1,00
X_2*X_4	1	1,34	1,34	0,10	**0,752**	1,00
X_3*X_4	1	45,22	45,22	3,41	**0,071**	1,00
Hata	47	623,91	13,27			
Uyum Eksikliği	10	594,20	59,42	73,99	0,000	
Saf Hata	37	29,71	0,80			
Toplam	61	5795,53				
Model Özeti	:S=3,64	R^2=%89,23	R^2 (adj)=%86,03	R^2 (pred)=%78,77		
İndirgenmiş Model Özeti	: S=0,75	R^2=%99,47	R^2 (adj)=%99,34	R^2 (pred)=%99,10		



$$Ni\ (\%) = 57{,}357 + 0{,}842\,X_1 + 0{,}345\,X_2 + 1{,}060\,X_3 + 0{,}047\,X_4 - 3{,}827\,X_1^2 - 4{,}217\,X_2^2 - 6{,}990\,X_3^2 - 1{,}670\,X_4^2 - 1{,}699\,X_1X_3 + 1{,}266\,X_1X_4 - 5{,}364\,X_2X_3 - 1{,}189\,X_3X_4$$

Şekil 3.6. *NaOH*-MD için *U*-AL ile nikel kazanım verimine ait kontür grafikleri (Sabit faktör seviyeleri: DS=135 dk., B/C oranı=15, DH=425 rpm ve C/R oranı=15)

3.1.1.2.3. Na_2SO_4-MD koşullarının optimizasyonu

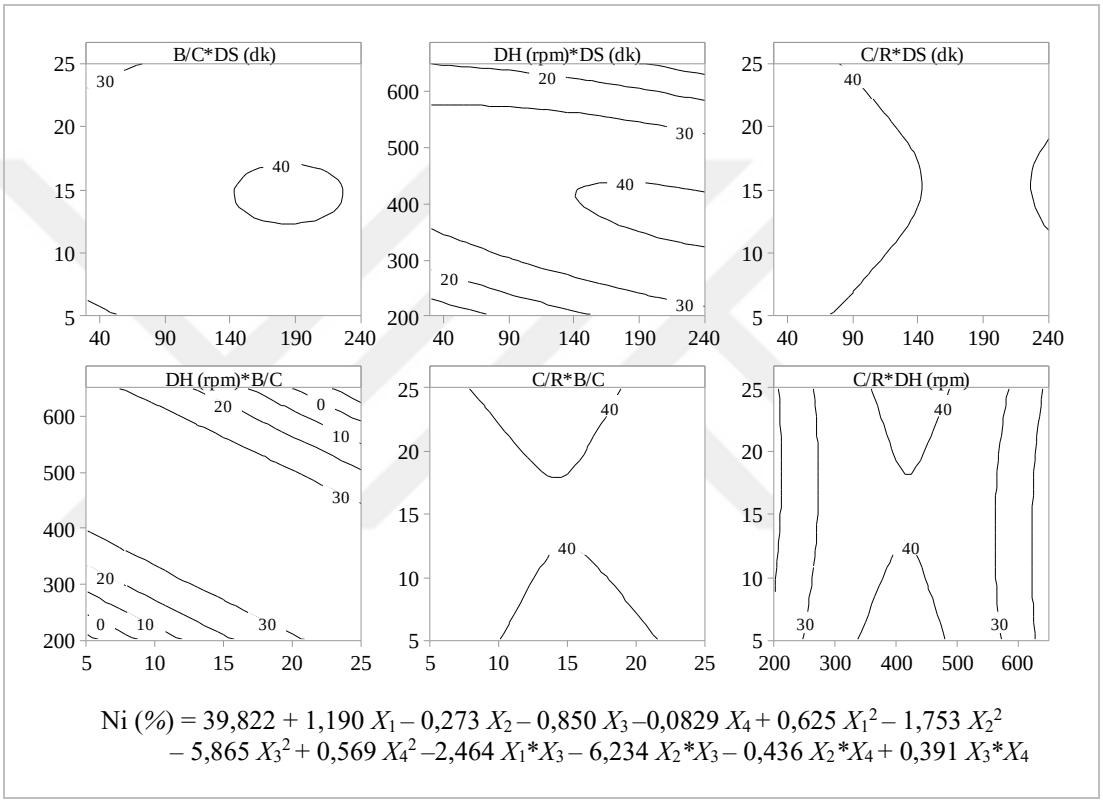
Na_2SO_4-MD için AL ile nikel kazanım verimine ait ANOVA sonuçlarına göre (Tablo 3.7), X_1*X_2 (P-değeri: 0,909) ve X_1*X_4 (P-değeri: 0,796) etkileşimlerinin modelde ihmal edilmesiyle elde edilen indirgenmiş model, Na_2SO_4-MD için dönüş süresinin en önemli etkiye sahip faktör olduğunu gösterdi.

Tablo 3.7. Na_2SO_4-MD için AL ile nikel kazanım verimine ait ANOVA sonuçları

Terimler	DF	Adj SS	Adj MS	F-değeri	P-değeri	VIF
Model	14	3696,17	264,01	24,99	0,000	
Lineer	4	106,61	26,65	2,52	0,053	1,00
X_1: dönüş süresi (dk.)	1	68,02	68,02	6,44	0,015	1,00
X_2: bilya cevher oranı	1	3,58	3,58	0,34	0,564	1,00
X_3: dönüş hızı (rpm)	1	34,68	34,68	3,28	0,076	1,00
X_4: cevher/reaktif oranı	1	0,33	0,33	0,03	0,860	
Kare Etkileşim	4	2139,57	534,89	50,63	0,000	1,03
X_1*X_1	1	22,30	22,30	2,11	0,153	1,03
X_2*X_2	1	175,67	175,67	16,63	0,000	1,03
X_3*X_3	1	1966,95	1966,95	186,18	0,000	1,03
X_4*X_4	1	18,53	18,53	1,75	0,192	
2-Yönlü Etkileşim	6	1449,99	241,67	22,87	0,000	1,00
X_1*X_2	1	0,14	0,14	0,01	**0,909**	1,00
X_1*X_3	1	194,24	194,24	18,39	0,000	1,00
X_1*X_4	1	0,86	0,86	0,08	**0,776**	1,00
X_2*X_3	1	1243,76	1243,76	117,72	0,000	1,00
X_2*X_4	1	6,09	6,09	0,58	0,452	1,00
X_3*X_4	1	4,90	4,90	0,46	0,499	1,00
Hata	47	496,55	10,56			
Uyum Eksikliği	10	133,90	13,39	1,37	0,234	
Saf Hata	37	362,65	9,80			
Toplam	61	4192,73				
Model Özeti	: S=3,25	R^2=%88,16	R^2 (adj)=%84,63		R^2 (pred)=%76,62	
İndirgenmiş Model Özeti	: S=0,14	R^2=%99,97	R^2 (adj)=%99,97		R^2 (pred)=%99,95	

Şekil 3.7'de verilen kontür grafikleri ve indirgenmiş model denklemi, Na_2SO_4-MD için AL ile nikel kazanım verimi üzerine seçilen faktörlerin etkilerini açıkça gösterdi. C/R oranının değişen seviyelerinde nikel kazanım veriminin neredeyse değişmediği gözlendi. Ayrıca, DH*B/C etkileşiminin de nikel kazanım verimi üzerinde önemli bir etkisi olmadığı görüldü. Bunun yanında, DH*DS etkileşiminin nikel kazanım verimini önemli ölçüde etkilediği, dönüş süresinin 160 dk.'ya kadar artırılmasıyla kazanım veriminin arttığı, daha sonra neredeyse değişmediği gözlendi. B/C oranı 15 olduğunda 150-220 dk. aralığında değişen dönüş sürelerinde yüksek verimle nikel kazanımı elde edildi. En iyi nikel kazanım verimleri, düşük B/C oranları (~5) için yüksek dönüş

hızlarında (~500 rpm); yüksek B/C oranları (~25) için düşük dönüş hızlarında (~300 rpm) olmak üzere iki farklı koşulda elde edildi. Bu iki farklı optimum koşulda elde edilen nikel kazanım verimleri arasında sadece ~%3 oranında bir fark gözlendi (%44-47). AL ile yüksek verimle nikel kazanımı için optimum Na_2SO_4-MD koşulları; DS=160 dk., B/C oranı=25, DH=300 rpm ve C/R oranı=5 olarak belirlendi. Bu koşullarda, modelden tahmin edilen ve deneysel elde edilen nikel kazanım verimleri sırasıyla, %46,61±0,14 (N=2) ve %45,55±0,95 (N=2) olarak bulundu.

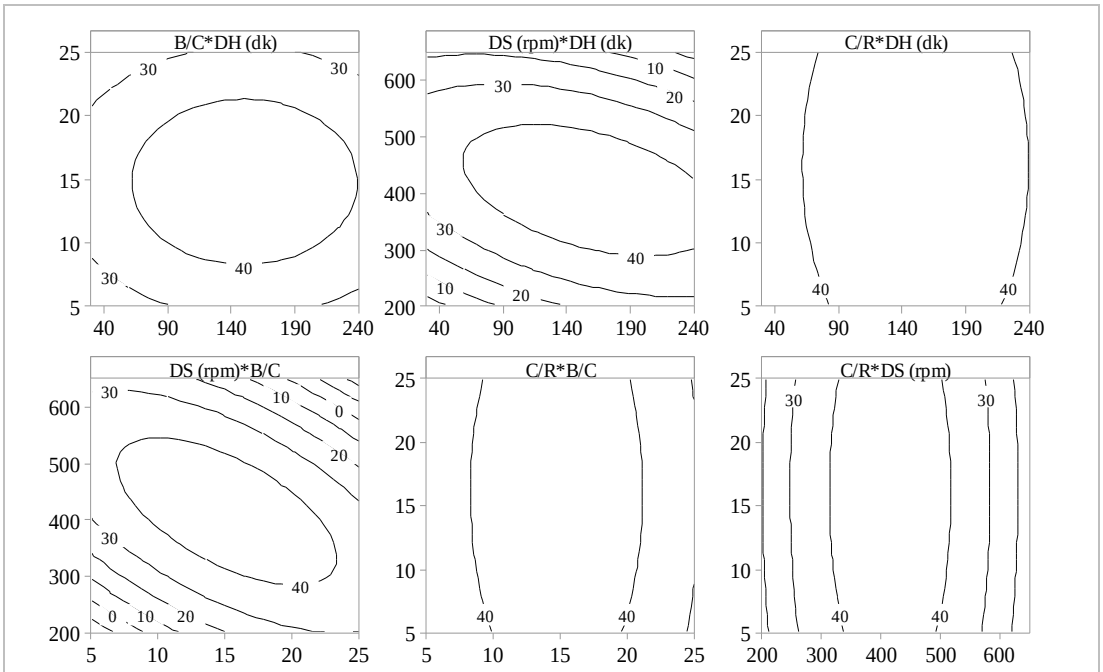


Şekil 3.7. Na_2SO_4-MD için AL ile nikel kazanım verimine ait kontür grafikleri (Sabit faktör seviyeleri: DS=135 dk., B/C oranı=15, DH=425 rpm ve C/R oranı=15)

Na_2SO_4-MD için *U*-AL ile nikel kazanım verimine ait ANOVA sonuçları, Tablo 3.8'de verildi. *P*-değeri 0,05'ten büyük olan terimlerin modelde aşamalı olarak ihmal edilmesiyle elde edilen indirgenmiş modele göre, Na_2SO_4-MD için dönüş süresinin (X_1, *F*-değeri: 25,55) en önemli etkiye sahip faktör olduğu belirlendi.

Tablo 3.8. Na_2SO_4-MD için *U*-AL ile nikel kazanım verimine ait ANOVA sonuçları

Terimler	DF	Adj SS	Adj MS	*F*-değeri	*P*-değeri	VIF
Model	14	5109,38	364,96	127,72	0,000	
Lineer	4	146,07	36,52	12,78	0,000	
X_1: dönüş süresi (dk.)	1	73,01	73,01	25,55	0,000	1,00
X_2: bilya cevher oranı	1	7,19	7,19	2,52	0,119	1,00
X_3: dönüş hızı (rpm)	1	63,53	63,53	22,23	0,000	1,00
X_4: cevher/reaktif oranı	1	2,34	2,34	0,82	0,370	1,00
Kare Etkileşim	4	3365,39	841,35	294,44	0,000	
X_1*X_1	1	247,77	247,77	86,71	0,000	1,03
X_2*X_2	1	697,41	697,41	244,07	0,000	1,03
X_3*X_3	1	2842,19	2842,19	994,66	0,000	1,03
X_4*X_4	1	14,31	14,31	5,01	0,030	1,03
2-Yönlü Etkileşim	6	1597,92	266,32	93,20	0,000	
X_1*X_2	1	0,16	0,16	0,06	**0,814**	1,00
X_1*X_3	1	360,60	360,60	126,19	0,000	1,00
X_1*X_4	1	3,93	3,93	1,38	**0,247**	1,00
X_2*X_3	1	1225,37	1225,37	428,83	0,000	1,00
X_2*X_4	1	7,78	7,78	2,72	**0,106**	1,00
X_3*X_4	1	0,07	0,07	0,03	**0,873**	1,00
Hata	47	134,30	2,86			
Uyum Eksikliği	10	112,57	11,26	19,17	0,000	
Saf Hata	37	21,73	0,59			
Toplam	61	5243,68				
Model Özeti	: S=1,69	R^2=%97,44	R^2 (adj)=%96,68		R^2 (pred)=%95,22	
İndirgenmiş Model Özeti	: S=0,48	R^2=%99,77	R^2 (adj)=%99,72		R^2 (pred)=%99,66	



Ni (%) = 45,764 + 1,223 X_1 – 0,387 X_2 – 1,150 X_3 + 0,221 X_4 – 2,081 X_1*X_1
–3,492 X_2*X_2 – 7,050 X_3*X_3 – 0,500 X_4*X_4 – 3,357 X_1*X_3 – 6,188 X_2*X_3

Şekil 3.8. Na_2SO_4-MD için *U*-AL ile nikel kazanım verimine ait kontür grafikleri (Sabit faktör seviyeleri: DS=135 dk., B/C oranı=15, DH=425 rpm ve C/R oranı=15)

Na_2SO_4-MD için *U*-AL ile nikel kazanım verimine ait indirgenmiş modele göre, dönüş süresinin (X_1, *F*-değeri: 25,55) nikel kazanım verimi üzerinde en önemli etkiye sahip faktör olduğu görüldü. Tüm faktörlerin orta seviyelerinin seçildiği koşullarda en iyi nikel kazanım veriminin sağlandığı gözlendi (Şekil 3.8).

U-AL ile elde edilen nikel kazanım verimleri dikkate alınarak belirlenen optimum Na_2SO_4-MD koşullarında (DS=150 dk., B/C oranı=15, DH=400 rpm ve C/R oranı=15) modelden tahmin edilen ve deneysel elde edilen nikel kazanım verimleri sırasıyla, %46,06±0,48 (N=2) ve %47,40±1,09 (N=2) olarak bulundu.

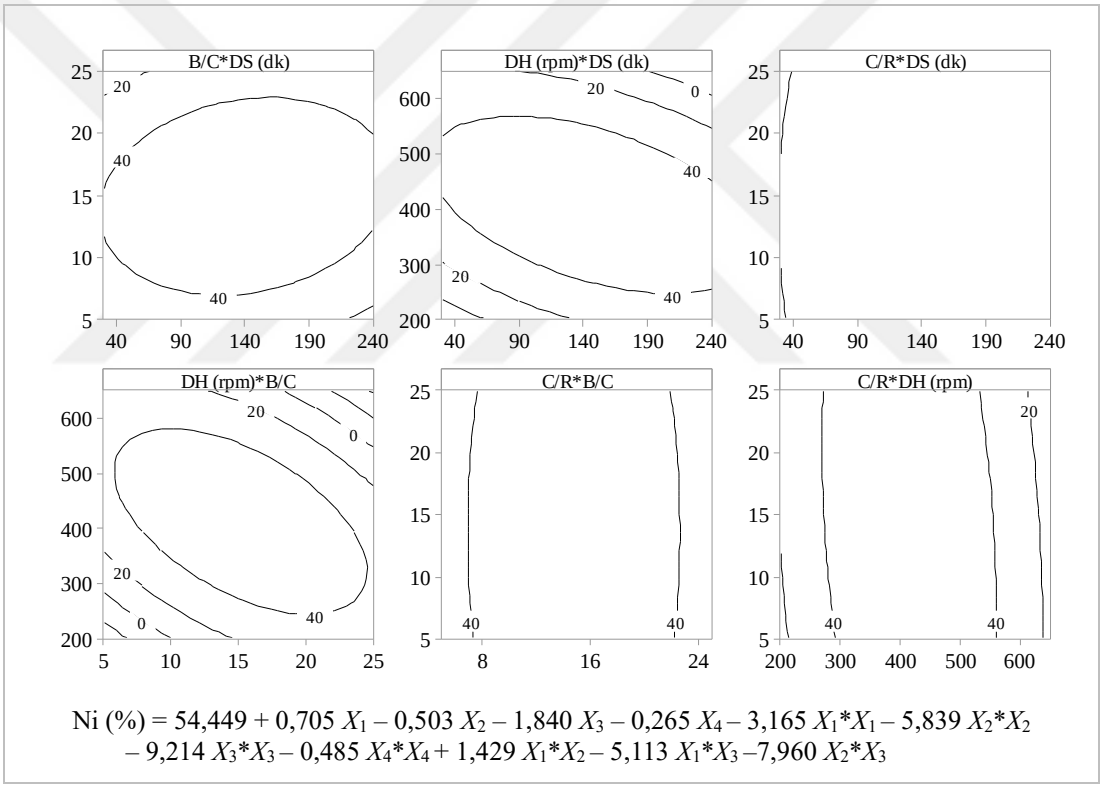
3.1.1.2.4. Na_2CO_3-MD koşullarının optimizasyonu

Na_2CO_3-MD için AL ile elde edilen nikel kazanım verimine ait Tablo 3.9'da verilen ANOVA sonuçlarına göre, X_1*X_4 (*F*-değeri: 0,07, *P*-değeri: 0,793), X_2*X_4 (*F*-değeri: 0,19, *P*-değeri: 0,668) ve X_3*X_4 (*F*-değeri: 2,19, *P*-değeri: 0,146) etkileşimlerinin Na_2CO_3-MD için istatistiksel olarak anlamlı olmadığı görüldü ve bu etkileşimlerin etkileri modelde ihmal edildi.

Tablo 3.9. Na_2CO_3-MD için AL ile nikel kazanım verimine ait ANOVA sonuçları

Terimler	DF	Adj SS	Adj MS	*F*-değeri	*P*-değeri	VIF
Model	14	9632,7	688,05	47,99	0,000	
Lineer	4	202,0	50,49	3,52	0,014	
X_1: dönme süresi (dk.)	1	23,9	23,89	1,67	0,203	1,00
X_2: bilya cevher oranı	1	12,1	12,14	0,85	0,362	1,00
X_3: dönme hızı (rpm)	1	162,6	162,58	11,34	0,002	1,00
X_4: cevher/reaktif oranı	1	3,4	3,36	0,23	0,631	1,00
Kare Etkileşim	4	6466,2	1616,55	112,75	0,000	
X_1*X_1	1	572,9	572,91	39,96	0,000	1,03
X_2*X_2	1	1950,2	1950,15	136,01	0,000	1,03
X_3*X_3	1	4855,2	4855,20	338,63	0,000	1,03
X_4*X_4	1	13,5	13,45	0,94	0,338	1,03
2-Yönlü Etkileşim	6	2964,6	494,10	34,46	0,000	
X_1*X_2	1	65,3	65,32	4,56	0,038	1,00
X_1*X_3	1	836,6	836,61	58,35	0,000	1,00
X_1*X_4	1	1,0	1,00	0,07	**0,793**	1,00
X_2*X_3	1	2027,6	2027,57	141,41	0,000	1,00
X_2*X_4	1	2,7	2,67	0,19	**0,668**	1,00
X_3*X_4	1	31,4	31,40	2,19	**0,146**	1,00
Hata	47	673,9	14,34			
Uyum Eksikliği	10	300,0	30,00	2,97	0,008	
Saf Hata	37	373,9	10,11			
Toplam	61	10306,6				
Model Özeti	: S=3,79	R^2=%93,46	R^2 (adj)=%91,51		R^2 (pred)=%88,44	
İndirgenmiş Model Özeti	: S=0,27	R^2=%99,96	R^2 (adj)=%99,95		R^2 (pred)=%99,94	

Şekil 3.9'da verilen kontür grafikleri ve indirgenmiş model denklemine göre, diğer tüm faktörlerin değişen seviyeleri için C/R oranının nikel kazanım veriminde önemli bir değişikliğe neden olmadığı görüldü. B/C*DH etkileşiminin nikel kazanım verimine önemli bir etkisi olduğu; C/R oranına bakılmaksızın, artan B/C oranı ve DH ile nikel kazanım veriminin arttığı gözlendi. Ayrıca, nikel kazanım veriminin dönüş hızının ~425 rpm'e kadar artırılmasıyla arttığı, ancak daha yüksek DH seviyelerinde azaldığı görüldü. AL ile elde edilen nikel kazanım verimlerine göre belirlenen optimum Na_2CO_3-MD koşullarında (DS=135 dk., B/C oranı=15, DH=400 rpm ve C/R oranı=15), modelden tahmin edilen ve deneysel elde edilen nikel kazanım verimleri sırasıyla, %54,40±0,27 (N=2) ve %52,90±1,31 (N=2) olarak bulundu.



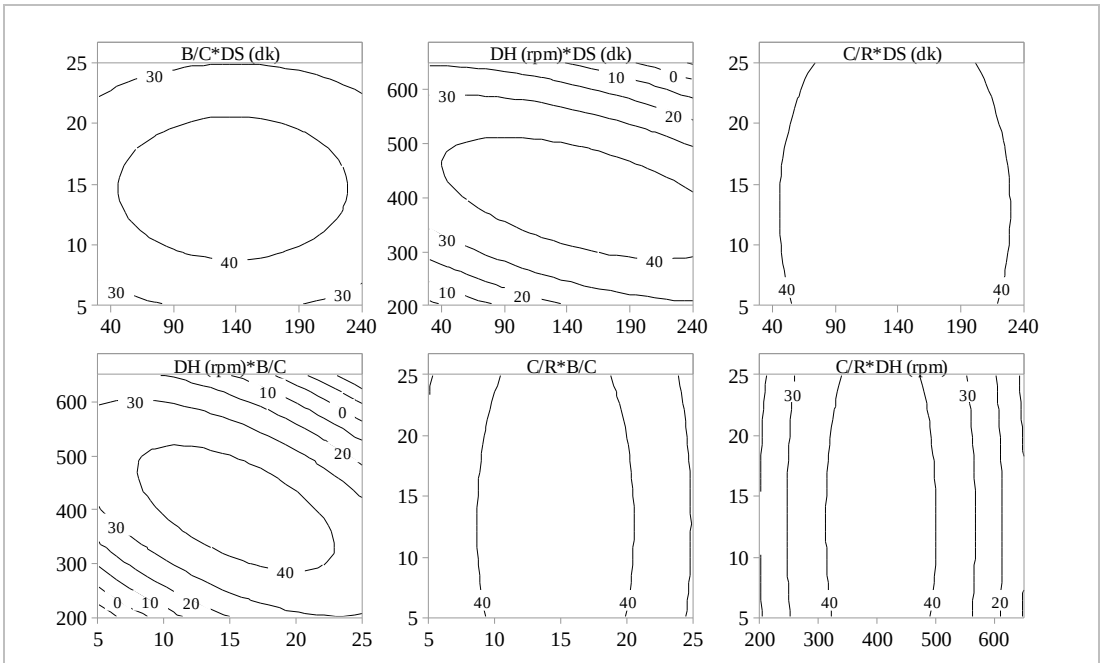
Ni (%) = 54,449 + 0,705 X_1 – 0,503 X_2 – 1,840 X_3 – 0,265 X_4 – 3,165 X_1*X_1 – 5,839 X_2*X_2 – 9,214 X_3*X_3 – 0,485 X_4*X_4 + 1,429 X_1*X_2 – 5,113 X_1*X_3 –7,960 X_2*X_3

Şekil 3.9. Na_2CO_3-MD için AL ile nikel kazanım verimine ait kontür grafikleri (Sabit faktör seviyeleri: DS=135 dk., B/C oranı=15, DH=425 rpm ve C/R oranı=15)

Na_2CO_3-MD için *U*-AL ile nikel kazanım verimine ait ANOVA sonuçlarına göre, dönüş hızının (X_3) (*F*-değeri: 107,88 ve *P*-değeri: 0,000) istatistiksel olarak anlamlı ve en önemli etkiye sahip faktör olduğu belirlendi (Tablo 3.10).

Tablo 3.10. Na_2CO_3-MD için *U*-AL ile nikel kazanım verimine ait ANOVA sonuçları

Terimler	DF	Adj SS	Adj MS	*F*-değeri	*P*-değeri	VIF
Model	14	5632,99	402,36	157,06	0,000	
Lineer	4	300,27	75,07	29,30	0,000	
X_1: dönüş süresi (dk.)	1	1,11	1,11	0,43	0,514	1,00
X_2: bilya cevher oranı	1	15,37	15,37	6,00	0,018	1,00
X_3: dönüş hızı (rpm)	1	276,38	276,38	107,88	0,000	1,00
X_4: cevher/reaktif oranı	1	7,41	7,41	2,89	0,096	1,00
Kare Etkileşim	4	3640,70	910,17	355,28	0,000	
X_1*X_1	1	151,90	151,90	59,30	0,000	1,03
X_2*X_2	1	722,18	722,18	281,90	0,000	1,03
X_3*X_3	1	3152,79	3152,79	1230,67	0,000	1,03
X_4*X_4	1	10,59	10,59	4,13	0,048	1,03
2-Yönlü Etkileşim	6	1692,02	282,00	110,08	0,000	
X_1*X_2	1	0,10	0,10	0,04	**0,842**	1,00
X_1*X_3	1	463,60	463,60	180,96	0,000	1,00
X_1*X_4	1	0,26	0,26	0,10	**0,753**	1,00
X_2*X_3	1	1209,58	1209,58	472,15	0,000	1,00
X_2*X_4	1	8,95	8,95	3,49	**0,068**	1,00
X_3*X_4	1	9,53	9,53	3,72	**0,060**	1,00
Hata	47	120,41	2,56			
Uyum Eksikliği	10	108,92	10,89	35,10	0,000	
Saf Hata	37	11,48	0,31			
Toplam	61	5753,39				
Model Özeti	: S=1,60	R^2=%97,91	R^2 (adj)=%97,28	R^2 (pred)=%95,90		
İndirgenmiş Model Özeti	: S=0,61	R^2=%99,67	R^2 (adj)=%99,60	R^2 (pred)=%99,52		



Ni (%) = 44,929 +0,152 X_1 – 0,566 X_2 – 2,400 X_3 – 0,393 X_4 – 1,630 X_1*X_1
– 3,554 X_2*X_2 – 7,425 X_3*X_3 – 0,430 X_4*X_4 –3,806 X_1*X_3 –6,148 X_2*X_3

Şekil 3.10. Na_2CO_3-MD için *U*-AL ile nikel kazanım verimine ait kontür grafikleri (Sabit faktör seviyeleri: DS=135 dk., B/C oranı=15, DH=425 rpm ve C/R oranı=15)

Şekil 3.10'da verilen kontür grafiklerine ve indirgenmiş model denklemine göre, Na_2CO_3-MD için tüm deneysel faktörlerin orta seviyelerinin seçildiği koşullarda, yüksek verimle nikel kazanımının elde edilebileceği görüldü. Diğer prosesler için en önemli etkiye sahip olan dönüş süresinin etkisinin Na_2CO_3-MD için önemsiz hale geldiği gözlendi. Ayrıca, DH*DS ve DH*B/C etkileşimlerinin etkilerinin daha önemli olduğu gözlendi. Artan DH seviyeleri için, DS ve B/C oranının kontrollü bir şekilde artırılması gerektiği görüldü.

U-AL ile elde edilen nikel kazanım verimlerine göre optimum Na_2CO_3-MD koşulları; DS=135 dk., B/C oranı=15, DH=400 rpm ve C/R oranı=15 olarak belirlendi. Bu koşullarda, modelden tahmin edilen ve deneysel elde edilen nikel kazanım verimleri sırasıyla, %45,09±0,61 (N=2) ve %44,93±1,03 (N=2) olarak bulundu.

3.1.2. Atmosferik asit liç proses koşullarının optimizasyonu

R-MD sonrası uygulanacak AL ve *U*-AL koşullarının optimizasyon sürecinde, daha düşük sıcaklık ve daha az asit tüketimi ile yüksek verimle nikel kazanımı yanında düşük demir içeren liç çözeltilerinin elde edilebileceği koşulların belirlenmesi amaçlandı. Bu amaç doğrultusunda, AL ve *U*-AL işlemleri için seçilen deneysel faktörlerin hem nikel kazanım verimi hem de çözünen demir miktarı üzerine etkileri, %95 güven düzeyinde ANOVA ile belirlendi. Nikel kazanım verimi ve çözünen demir miktarı için istatistiksel olarak önemli etki ve etkileşimlerin etkileri indirgenmiş model denklemleri (kodlu birimlerde) ve yanıt yüzey grafikleri ile sunuldu. AL ve *U*-AL koşulları, CCD ile optimize edildi.

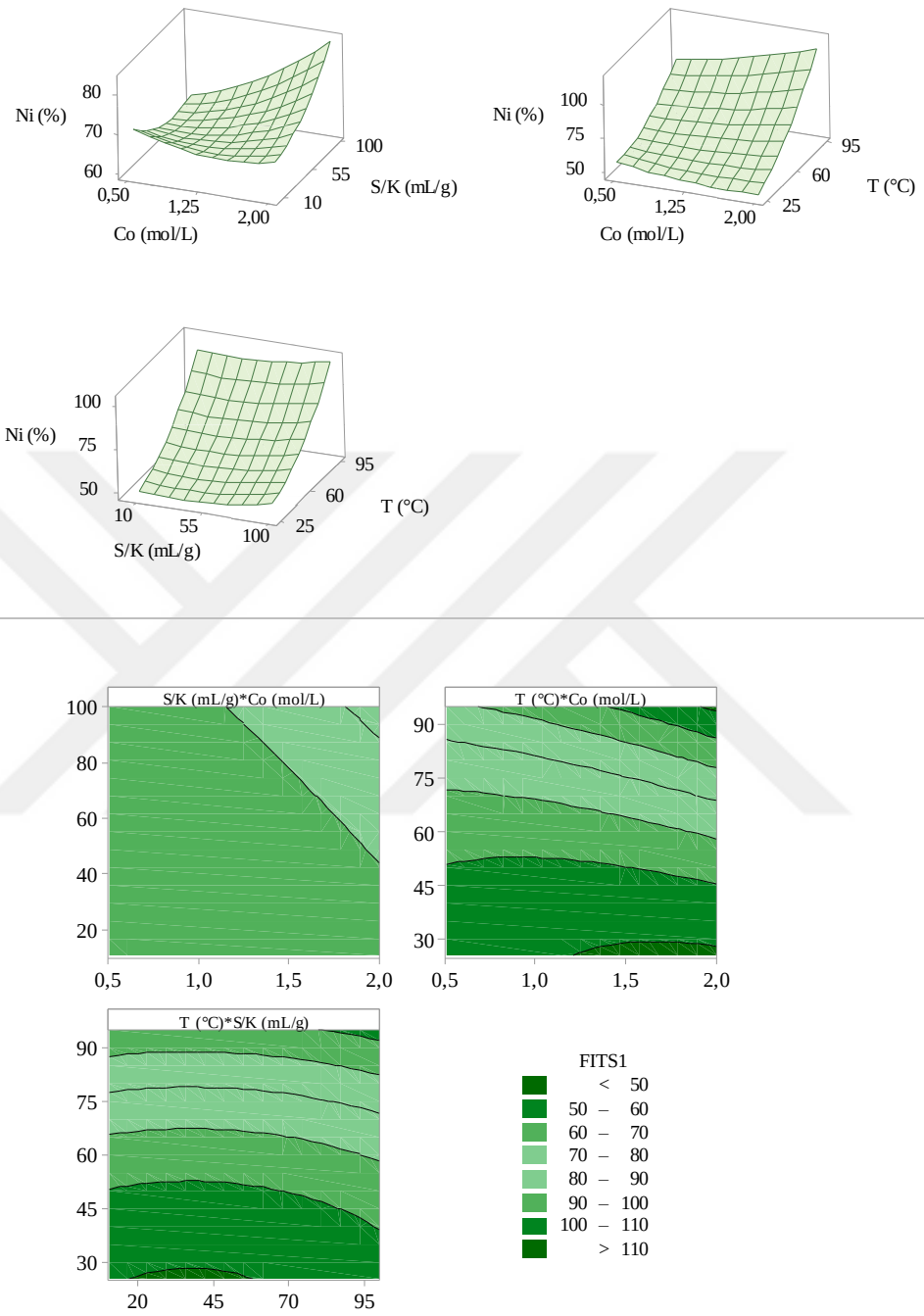
3.1.2.1. MA sonrası AL koşullarının optimizasyonu

MA sonrası AL koşullarının optimizasyonu için elde edilen ANOVA sonuçları, Tablo 3.11'de verildi. ANOVA sonuçları, MA sonrası AL ile nikel kazanım verimi için X_2*X_3 (*P*-değeri: 0,826) ve çözünen demir miktarı için X_1*X_2 (*P*-değeri: 0,712) etkileşimleri dışında tüm deneysel faktörlerin etkilerinin %95 güven düzeyinde istatistiksel olarak anlamlı olduğunu gösterdi. İstatistiksel olarak anlamlı olmayan (*P*-değeri>0,05) etkileşimlerin modelde aşamalı ihmal edilmesiyle elde edilen indirgenmiş model denklemlerine göre sıcaklığın AL ile hem nikel kazanım verimi hem de çözünen demir miktarı üzerinde en önemli etkiye sahip faktör olduğu belirlendi.

Tablo 3.11. MA sonrası AL için (a) nikel kazanım verimi ve (b) çözünen demir miktarına ait ANOVA sonuçları

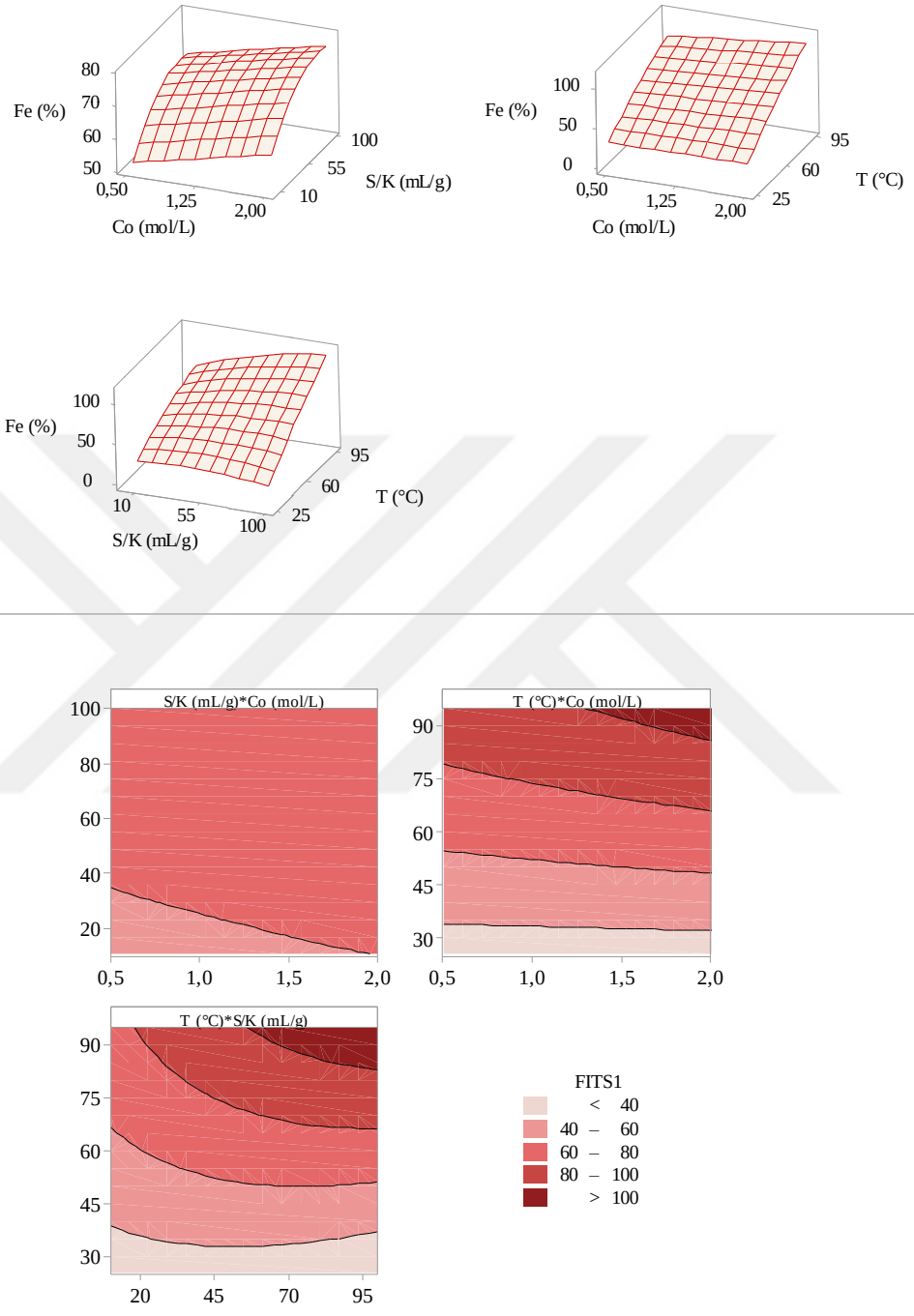
(a) Terimler	DF	Adj SS	Adj MS	*F*-değeri	*P*-değeri	VIF
Model	9	6198,67	688,74	121,22	0,000	
Lineer	3	5726,82	1908,94	335,99	0,000	
X_1: asit derişimi (Co, mol/L)	1	161,20	161,20	28,37	0,000	1,00
X_2: sıvı-katı oranı (S/K, mL/g)	1	67,57	67,57	11,89	0,002	1,00
X_3: sıcaklık (T, ºC)	1	5498,04	5498,04	967,70	0,000	1,00
Kare Etkileşim	3	289,92	96,64	17,01	0,000	
X_1*X_1	1	24,57	24,57	4,32	0,046	1,02
X_2*X_2	1	41,44	41,44	7,29	0,011	1,02
X_3*X_3	1	257,50	257,50	45,32	0,000	1,02
2-Yönlü Etkileşim	3	181,93	60,64	10,67	0,000	
X_1*X_2	1	62,13	62,13	10,94	0,002	1,00
X_1*X_3	1	119,52	119,52	21,04	0,000	1,00
X_2*X_3	1	0,28	0,28	0,05	**0,826**	1,00
Hata	30	170,45	5,68			
Uyum Eksikliği	5	158,54	31,71	66,57	0,000	
Saf Hata	25	11,91	0,48			
Toplam	39	6369,12				
Model Özeti	: S=2,83	R^2=%97,32	R^2 (adj)=%96,52	R^2 (pred)=%94,15		
İndirgenmiş Model Özeti	: S=0,09	R^2=%100,00	R^2 (adj)=%99,99	R^2 (pred)=%99,99		

(b) Terimler	DF	Adj SS	Adj MS	*F*-değeri	*P*-değeri	VIF
Model	9	12657,0	1406,3	294,03	0,000	
Lineer	3	12198,1	4066,0	850,09	0,000	
X_1: asit derişimi (Co, mol/L)	1	188,7	188,7	39,45	0,000	1,00
X_2: sıvı-katı oranı (S/K, mL/g)	1	632,2	632,2	132,17	0,000	1,00
X_3: sıcaklık (T, ºC)	1	11377,2	11377,2	2378,66	0,000	1,00
Kare Etkileşim	3	169,3	56,4	11,80	0,000	
X_1*X_1	1	16,0	16,0	3,36	**0,077**	1,02
X_2*X_2	1	113,8	113,8	23,80	0,000	1,02
X_3*X_3	1	65,6	65,6	13,72	0,001	1,02
2-Yönlü Etkileşim	3	289,6	96,5	20,18	0,000	
X_1*X_2	1	0,7	0,7	0,14	**0,712**	1,00
X_1*X_3	1	36,4	36,4	7,61	0,010	1,00
X_2*X_3	1	252,5	252,5	52,79	0,000	1,00
Hata	30	143,5	4,8			
Uyum Eksikliği	5	110,6	22,1	16,85	0,000	
Saf Hata	25	32,8	1,3			
Toplam	39	12800,5				
Model Özeti	: S=2,18	R^2=%98,88	R^2 (adj)=%98,54	R^2 (pred)=%97,63		
İndirgenmiş Model Özeti	: S=0,72	R^2=%99,87	R^2 (adj)=%99,84	R^2 (pred)=%99,81		



$$\text{Ni (\%)} = 65{,}200 + 2{,}429\,X_1 + 1{,}573\,X_2 + 14{,}188\,X_3 + 0{,}923\,X_1^2 + 1{,}199\,X_2^2 + 2{,}989\,X_3^2 + 1{,}971\,X_1X_2 + 2{,}733\,X_1X_3$$

Şekil 3.11. MA sonrası AL ile nikel kazanım verimi için yanıt yüzey ve kontür grafikleri (Sabit faktör değerleri: Co=1,25 mol/L, S/K oranı=55 mL/g, T=60 ºC)



$$\text{Fe (\%)} = 69{,}283 + 2{,}628\,X_1 + 4{,}811\,X_2 + 20{,}409\,X_3 - 1{,}913\,X_2^2 - 1{,}435\,X_3^2 + 1{,}509\,X_1X_3 + 3{,}972\,X_2X_3$$

Şekil 3.12. MA sonrası AL ile çözünen demir miktarı için yanıt yüzey ve kontür grafikleri (Sabit faktör değerleri: Co=1,25 mol/L, S/K oranı=55 mL/g, T=60 ºC)

MA sonrası AL için nikel kazanım verimi ve çözünen demir miktarı üzerine seçilen deneysel faktörlerin etkisini gösteren yanıt yüzey ve kontür grafikleri, Şekil 3.11 ve Şekil 3.12'de verildi. S/K oranının değişen seviyelerinin nikel kazanım verimi üzerinde önemli bir etki yaratmadığı ancak, çözünen demir miktarını önemli ölçüde etkilediği gözlendi. İncelenen sıcaklık ve derişim aralığında, S/K oranının 10 kat artırılması ile nikel kazanım veriminde %5 oranında artış gözlenirken, çözünen demir miktarında ~%20 oranında önemli bir artış gözlendi.

MA sonrası AL ile kantitatif nikel kazanım verimlerinin (Ni(%) > %95), 0,80 mol/L H_2SO_4 ve 95 ºC'de veya daha yüksek asit derişimleri (1,50 mol/L ve üzerinde) kullanılarak 90 ºC'de elde edilebileceği belirlendi. MA sonrası optimum AL koşullarında nikel kazanım verimi ve çözünen demir miktarı için modelden tahmin edilen ve deneysel olarak elde edilen sonuçlar Tablo 3.12'de verildi. Bu sonuçlara göre, yüksek verimle nikel kazanımı elde etmek için optimum koşullar belirlenirken, yüksek sıcaklığa kıyasla yüksek asit derişiminden kaçınarak daha düşük demir içeriğine sahip liç çözeltilerinin elde edilebileceği görüldü.

Tablo 3.12. MA sonrası AL için belirlenen optimum koşullarda nikel kazanım verimleri ve çözünen demir miktarları

Optimum koşullar			*Tahmin edilen		*Deneysel	
Co (mol/L)	S/K oranı (mL/g)	T (ºC)	Ni(%) ± S	Fe(%) ± S	Ni(%) ± S	Fe(%) ± S
0,80	10	95	95,46 ± 0,09	69,59 ± 0,72	94,87 ± 0,65	70,18 ± 0,79
1,60	10	90	95,58 ± 0,09	76,15 ± 0,72	95,05 ± 1,41	78,99 ± 0,54

*(N=2)

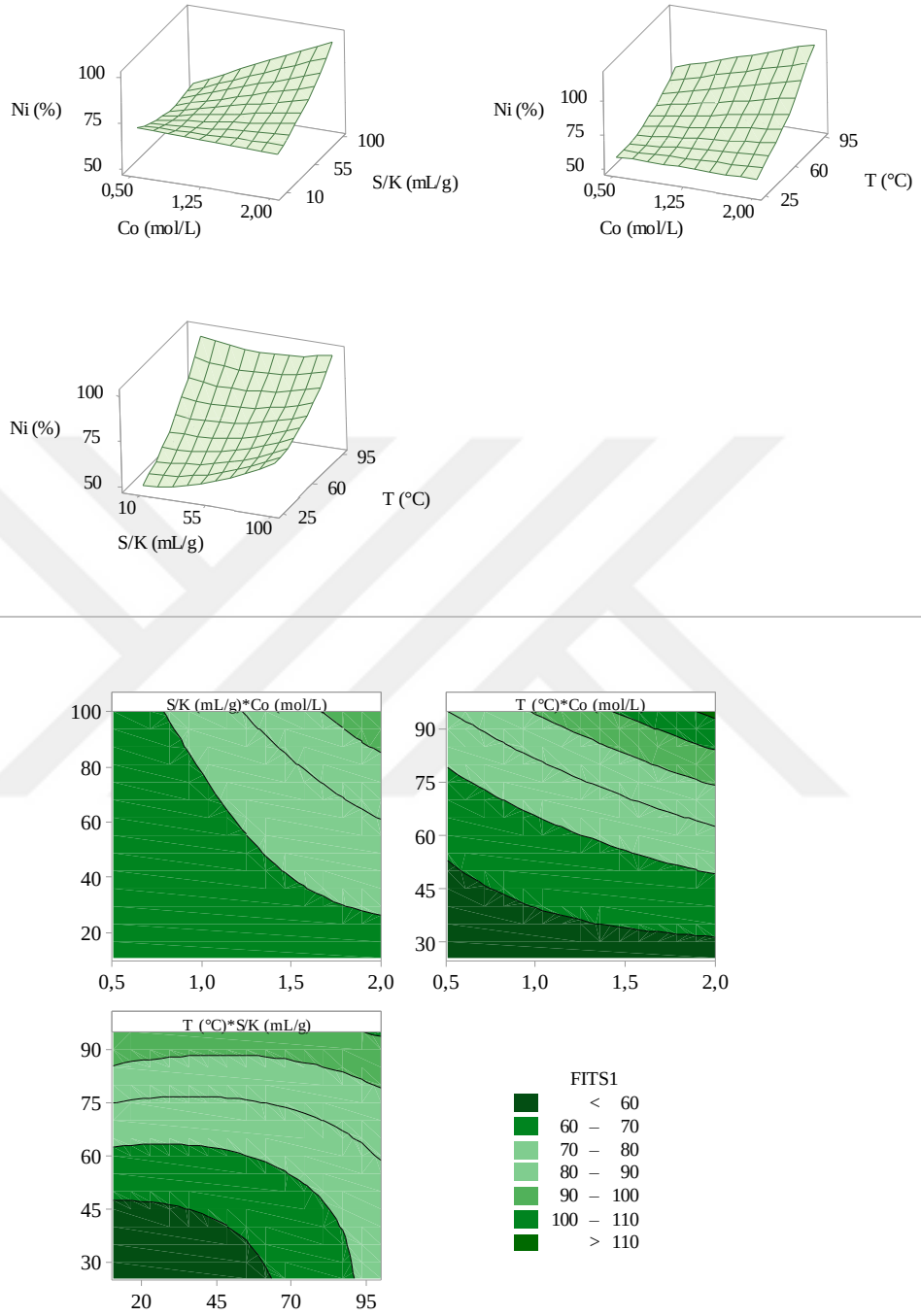
3.1.2.2. $(NH_4)_2CO_3$-MD sonrası AL koşullarının optimizasyonu

$(NH_4)_2CO_3$-MD sonrası AL koşullarının optimizasyonu için nikel kazanım verimi ve çözünen demir miktarına ait ANOVA sonuçları, Tablo 3.13'te verildi. İncelenen deneysel faktörlere ait tüm lineer etkilerin, X_1*X_1 dışındaki tüm kare etkileşimlerin ve 2-yönlü etkileşimlerin nikel kazanım verimi için %95 güven düzeyinde istatistiksel olarak anlamlı olduğu görüldü (Tablo 3.13a). Çözünen demir miktarı için, X_1*X_1 (*P*-değeri: 0,088) ve X_2*X_2 kare etkileşimi (*P*-değeri: 0,875) ve 2-yönlü X_1*X_2 etkileşimi (*P*-değeri: 0,646) modelde ihmal edildi (Tablo 3.13b).

Tablo 3.13. $(NH_4)_2CO_3$-MD sonrası AL için (a) nikel kazanım verimi ve (b) çözünen demir miktarına ait ANOVA sonuçları

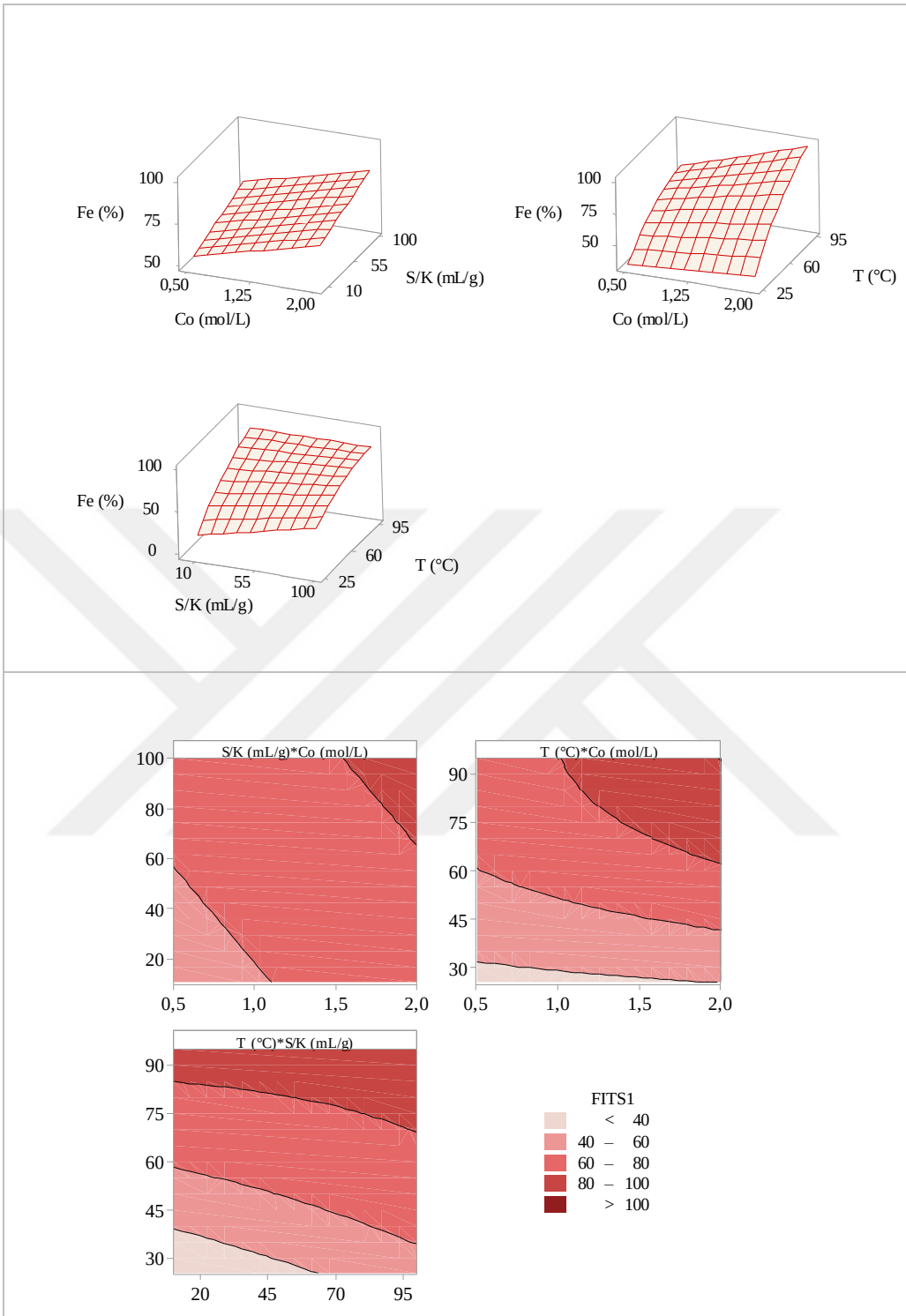
(a) Terimler	DF	Adj SS	Adj MS	*F*-değeri	*P*-değeri	VIF
Model	9	5190,08	576,68	75,39	0,000	
Lineer	3	4569,54	1523,18	199,12	0,000	
X_1: asit derişimi (Co, mol/L)	1	620,64	620,64	81,14	0,000	1,00
X_2: sıvı-katı oranı (S/K, mL/g)	1	370,15	370,15	48,39	0,000	1,00
X_3: sıcaklık (T, ºC)	1	3578,75	3578,75	467,85	0,000	1,00
Kare Etkileşim	3	253,92	84,64	11,06	0,000	
X_1*X_1	1	27,30	27,30	3,57	**0,069**	1,02
X_2*X_2	1	61,81	61,81	8,08	0,008	1,02
X_3*X_3	1	158,83	158,83	20,76	0,000	1,02
2-Yönlü Etkileşim	3	366,62	122,21	15,98	0,000	
X_1*X_2	1	164,93	164,93	21,56	0,000	1,00
X_1*X_3	1	137,89	137,89	18,03	0,000	1,00
X_2*X_3	1	63,80	63,80	8,34	0,007	1,00
Hata	30	229,48	7,65			
Uyum Eksikliği	5	217,64	43,53	91,91	0,000	
Saf Hata	25	11,84	0,47			
Toplam	39	5419,56				
Model Özeti	: S=2,77	R^2=%95,77	R^2 (adj)=%94,50	R^2 (pred)=%90,83		
İndirgenmiş Model Özeti	: S=0,94	R^2=%99,47	R^2 (adj)=%99,34	R^2 (pred)=%99,23		

(b) Terimler	DF	Adj SS	Adj MS	*F*-değeri	*P*-değeri	VIF
Model	9	7350,67	816,74	61,73	0,000	
Lineer	3	6870,32	2290,11	173,09	0,000	
X_1: asit derişimi (Co, mol/L)	1	835,98	835,98	63,18	0,000	1,00
X_2: sıvı-katı oranı (S/K, mL/g)	1	514,80	514,80	38,91	0,000	1,00
X_3: sıcaklık (T, ºC)	1	5519,54	5519,54	417,18	0,000	1,00
Kare Etkileşim	3	281,00	93,67	7,08	0,001	
X_1*X_1	1	41,17	41,17	3,11	**0,088**	1,02
X_2*X_2	1	0,33	0,33	0,02	**0,875**	1,02
X_3*X_3	1	255,30	255,30	19,30	0,000	1,02
2-Yönlü Etkileşim	3	199,36	66,45	5,02	0,006	
X_1*X_2	1	2,86	2,86	0,22	**0,646**	1,00
X_1*X_3	1	78,23	78,23	5,91	0,021	1,00
X_2*X_3	1	118,27	118,27	8,94	0,006	1,00
Hata	30	396,92	13,23			
Uyum Eksikliği	5	378,59	75,72	103,27	0,000	
Saf Hata	25	18,33	0,73			
Toplam	39	7747,59				
Model Özeti	: S=3,64	R^2=%94,88	R^2 (adj)=%93,34	R^2 (pred)=%89,07		
İndirgenmiş Model Özeti	: S=1,15	R^2=%99,40	R^2 (adj)=%99,29	R^2 (pred)=%99,17		



$$\text{Ni (\%)} = 69{,}988 + 4{,}767\,X_1 + 3{,}681\,X_2 + 11{,}447\,X_3 + 1{,}561\,X_2^2 + 2{,}444\,X_3^2 + 3{,}211\,X_1X_2 + 2{,}936\,X_1X_3 - 1{,}997\,X_2X_3$$

Şekil 3.13. $(NH_4)_2CO_3$-MD sonrası AL ile nikel kazanım verimi için yanıt yüzey ve kontür grafikleri (Sabit faktör değerleri: Co=1,25 mol/L, S/K oranı=55 mL/g, T=60 ºC)



$$\text{Fe (\%)} = 69{,}032 + 5{,}532\,X_1 + 4{,}341\,X_2 + 14{,}215\,X_3 - 2{,}859\,X_3^2 + 2{,}211\,X_1X_3 - 2{,}719\,X_2X_3$$

Şekil 3.14. $(NH_4)_2CO_3$-MD sonrası AL ile çözünen demir miktarı için yanıt yüzey ve kontür grafikleri (Sabit faktör değerleri: Co=1,25 mol/L, S/K oranı=55 mL/g, T= 60 ºC)

$(NH_4)_2CO_3$-MD sonrası AL için elde edilen indirgenmiş model denklemleri, nikel kazanım verimi ve çözünen demir miktarı üzerinde sıcaklığın en önemli etkiye sahip faktör olduğunu gösterdi. S/K oranı (mL/g) ve T (ºC) faktörlerinin artan seviyeleri için nikel kazanım veriminin ve çözünen demir miktarının arttığı görüldü.

Co > 1,00 mol/L ve 75 ºC < T < 95 ºC olduğu koşullarda kantitatif nikel kazanım verimlerinin (Ni(%) > %95) elde edilebildiği, ancak tüm bu koşullarda çözünen demir miktarının %80'den fazla olduğu belirlendi. $(NH_4)_2CO_3$-MD sonrası AL ile kantitatif nikel kazanım verimleri için en düşük sıcaklık olarak 75 ºC seçilebilir ancak, bu koşulda en az 1,50 mol/L H_2SO_4 kullanılması gereklidir. Kantitatif nikel kazanımlarının elde edilebileceği sıcaklık ve asit derişimi koşullarında, S/K oranının 10 kat artırılması, nikel kazanım verimini ve çözünen demir miktarını yalnızca %3 oranında artırır. $(NH_4)_2CO_3$-MD sonrası AL için belirlenen optimum koşullarda elde edilen nikel kazanım verimleri ve çözünen demir miktarları, Tablo 3.14'te verildi.

Tablo 3.14. $(NH_4)_2CO_3$-MD sonrası AL için belirlenen optimum koşullarda nikel kazanım verimleri ve çözünen demir miktarları

Optimum koşullar			*Tahmin edilen		*Deneysel	
Co (mol/L)	S/K oranı (mL/g)	T (ºC)	Ni(%) ± S	Fe(%) ± S	Ni(%) ± S	Fe(%) ± S
1,50	10	75	95,58 ± 0,94	77,78 ± 1,15	96,26 ± 1,08	76,51 ± 1,35
1,30	**10**	**90**	**95,04 ± 0,94**	**84,12 ± 1,15**	**96,50 ± 0,91**	**85,33 ± 1,33**
1,30	100	90	98,95 ± 0,94	85,27 ± 1,15	97,87 ± 1,24	84,58 ± 1,41
0,80	10	95	95,68 ± 0,94	75,91 ± 1,15	94,72 ± 1,14	75,25 ± 1,20

*(N=2)

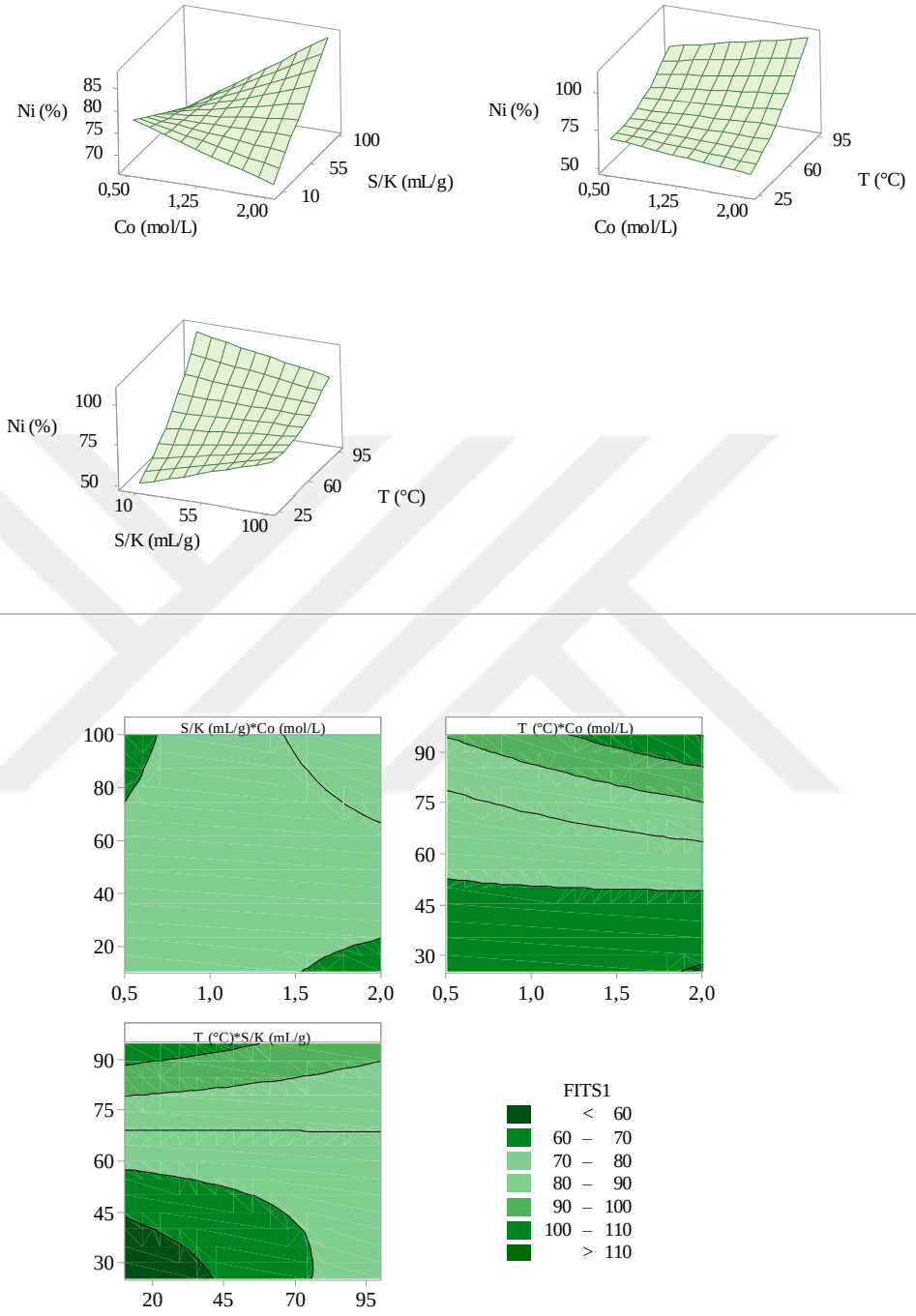
3.1.2.3. *NaOH*-MD sonrası AL koşullarının optimizasyonu

NaOH-MD sonrası AL için incelenen deneysel faktörlerin nikel kazanım verimi ve çözünen demir miktarı üzerine etkileri, Tablo 3.15'te verilen ANOVA sonuçlarına göre belirlendi. 0,05'ten büyük olan *P*-değerleri nedeniyle, istatistiksel olarak anlamlı bulunmayan terimlerden; nikel kazanım verimi için X_1*X_1 (*P*-değeri: 0,205) ve X_2*X_2 (*P*-değeri: 0,289) etkileşimleri, çözünen demir miktarı için X_1*X_2 (*P*-değeri: 0,671) ve X_1*X_3 (*P*-değeri: 0,518) etkileşimleri modellerde ihmal edildi. *NaOH*-MD sonrası AL için elde edilen indirgenmiş model denklemlerine göre, sıcaklığın nikel kazanım verimi ve çözünen demir miktarı için en etkili faktör olduğu belirlendi.

Tablo 3.15. *NaOH*-MD sonrası AL için (a) nikel kazanım verimi ve (b) çözünen demir miktarına ait ANOVA sonuçları

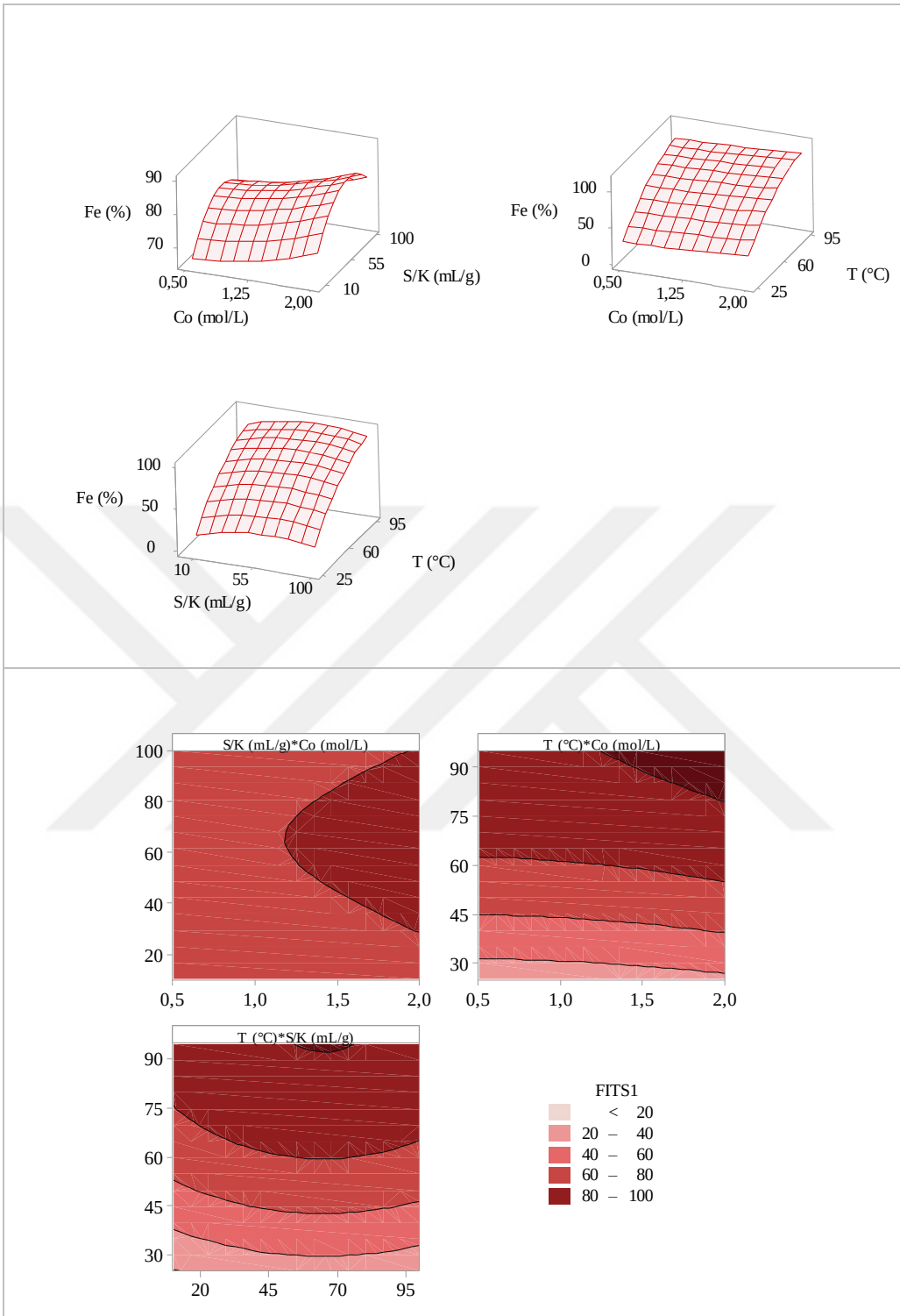
(a) Terimler	DF	Adj SS	Adj MS	*F*-değeri	*P*-değeri	VIF
Model	9	4039,90	448,88	35,96	0,000	
Lineer	3	3375,10	1125,03	90,13	0,000	
X_1: asit derişimi (Co, mol/L)	1	68,71	68,71	5,50	0,026	1,00
X_2: sıvı-katı oranı (S/K, mL/g)	1	77,70	77,70	6,22	0,018	1,00
X_3: sıcaklık (T, ºC)	1	3228,68	3228,68	258,66	0,000	1,00
Kare Etkileşim	3	241,12	80,37	6,44	0,002	
X_1*X_1	1	20,93	20,93	1,68	**0,205**	1,02
X_2*X_2	1	14,56	14,56	1,17	**0,289**	1,02
X_3*X_3	1	227,31	227,31	18,21	0,000	1,02
2-Yönlü Etkileşim	3	423,68	141,23	11,31	0,000	
X_1*X_2	1	109,62	109,62	8,78	0,006	1,00
X_1*X_3	1	108,99	108,99	8,73	0,006	1,00
X_2*X_3	1	205,06	205,06	16,43	0,000	1,00
Hata	30	374,47	12,48			
Uyum Eksikliği	5	337,56	67,51	45,73	0,000	
Saf Hata	25	36,91	1,48			
Toplam	39	4414,37				
Model Özeti	: S=3,53	R^2=%91,52	R^2 (adj)=%88,97	R^2 (pred)=%81,81		
İndirgenmiş Model Özeti	: S=1,01	R^2=%99,20	R^2 (adj)=%99,02	R^2 (pred)=%98,89		

(b) Terimler	DF	Adj SS	Adj MS	*F*-değeri	*P*-değeri	VIF
Model	9	12709,6	1412,2	104,05	0,000	
Lineer	3	11703,9	3901,3	287,44	0,000	
X_1: asit derişimi (Co, mol/L)	1	141,8	141,8	10,45	0,003	1,00
X_2: sıvı-katı oranı (S/K, mL/g)	1	147,9	147,9	10,90	0,002	1,00
X_3: sıcaklık (T, ºC)	1	11414,2	11414,2	840,98	0,000	1,00
Kare Etkileşim	3	968,1	322,7	23,78	0,000	
X_1*X_1	1	9,2	9,2	0,68	0,416	1,02
X_2*X_2	1	270,7	270,7	19,94	0,000	1,02
X_3*X_3	1	727,2	727,2	53,58	0,000	1,02
2-Yönlü Etkileşim	3	37,6	12,5	0,92	0,442	
X_1*X_2	1	2,5	2,5	0,18	**0,671**	1,00
X_1*X_3	1	5,8	5,8	0,43	**0,518**	1,00
X_2*X_3	1	29,3	29,3	2,16	0,152	1,00
Hata	30	407,2	13,6			
Uyum Eksikliği	5	392,7	78,5	136,06	0,000	
Saf Hata	25	14,4	0,6			
Toplam	39	13116,8				
Model Özeti	: S=3,68	R^2=%96,90	R^2 (adj)=%95,96	R^2 (pred)=%93,38		
İndirgenmiş Model Özeti	: S=0,73	R^2=%99,86	R^2 (adj)=%99,84	R^2 (pred)=%99,79		



$$\text{Ni (\%)} = 74{,}649 + 1{,}586\,X_1 + 1{,}687\,X_2 + 10{,}872\,X_3 + 2{,}667\,X_3^2 + 2{,}617\,X_1X_2 + 2{,}610\,X_1X_3 - 3{,}580\,X_2X_3$$

Şekil 3.15. *NaOH*-MD sonrası AL ile nikel kazanım verimi için yanıt yüzey ve kontür grafikleri (Sabit faktör değerleri: Co=1,25 mol/L, S/K oranı=55 mL/g, T=60 ºC)



$$\text{Fe (\%)} = 80{,}363 + 2{,}278\,X_1 + 2{,}327\,X_2 + 20{,}442\,X_3 - 3{,}121\,X_2^2 - 5{,}079\,X_3^2 - 1{,}352\,X_2X_3$$

Şekil 3.16. *NaOH*-MD sonrası AL ile çözünen demir miktarı için yanıt yüzey ve kontür grafikleri (Sabit faktör değerleri: Co=1,25 mol/L, S/K oranı=55 mL/g, T=60 ºC)

0,50 mol/L ve daha yüksek asit derişimlerinin kullanıldığı AL prosesinde, 10 mL/g S/K oranında ve 81 ºC'de kantitatif nikel kazanım verimlerinin (Ni(%) ≥ %95) elde edilebileceği görüldü. Bu koşulların tümünde, çözünen demir miktarı %80'in üzerindeydi (Tablo 3.16). 81 ºC'de, 1,70 mol/L ve daha yüksek asit derişimlerinin kullanıldığı AL prosesinde, S/K oranındaki değişimin nikel kazanım verimi üzerinde önemli bir etkisi kalmazken, çözünen demir miktarı 50 mL/g S/K oranında %100'e ulaşır. Bu nedenle, yüksek verimle nikel kazanımı için AL koşullarının optimizasyonunda, düşük S/K oranlarının tercih edilmesinin daha uygun olduğu söylenebilir.

Tablo 3.16. *NaOH*-MD sonrası AL için belirlenen optimum koşullarda nikel kazanım verimleri ve çözünen demir miktarları

Optimum koşullar			*Tahmin edilen		*Deneysel	
Co (mol/L)	S/K oranı (mL/g)	T (ºC)	Ni(%) ± S	Fe(%) ± S	Ni(%) ± S	Fe(%) ± S
0,50	**10**	**81**	**95,28 ± 1,01**	**80,60 ± 0,73**	**97,61 ± 0,75**	**82,05 ± 1,20**
1,00	10	81	95,78 ± 1,01	86,31 ± 0,73	96,11 ± 0,53	85,67 ± 1,15
1,30	10	81	95,99 ± 1,01	87,84 ± 0,73	96,23 ± 0,86	86,45 ± 1,08
1,50	10	81	96,13 ± 1,01	88,86 ± 0,73	97,87 ± 1,03	87,68 ± 1,04
2,00	10	81	96,49 ± 1,01	91,41 ± 0,73	96,51 ± 0,93	91,41 ± 0,96

*(N=2)

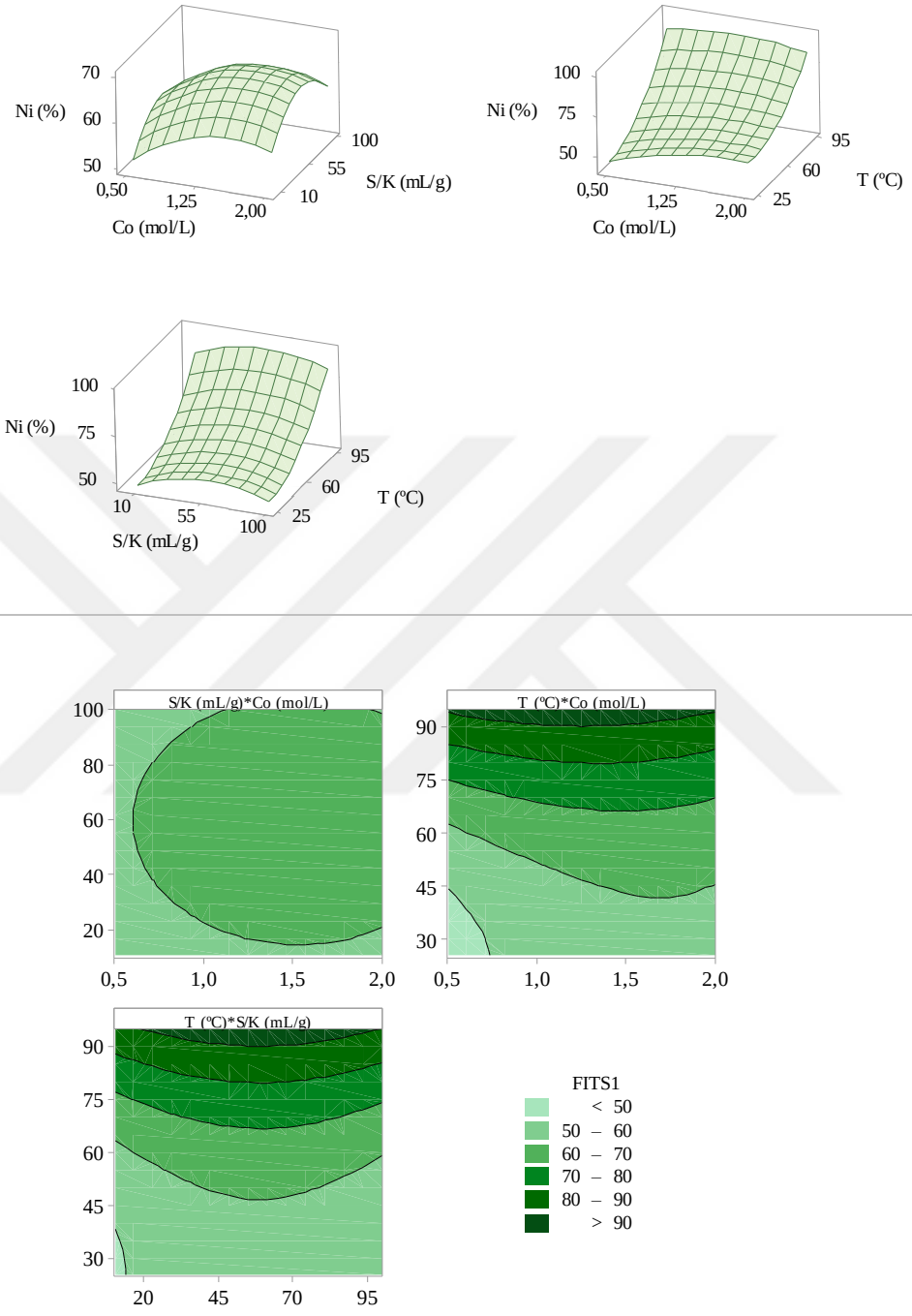
3.1.2.4. Na_2SO_4-MD sonrası AL koşullarının optimizasyonu

Na_2SO_4-MD sonrası AL için incelenen faktörlerden yüksek *P*-değerine sahip terimlerden nikel kazanım verimi için X_1*X_2 (*P*-değeri: 0,704) ve X_2*X_3 (*P*-değeri: 0,323) etkileşimleri (Tablo 3.17(a)), çözünen demir miktarı için X_1*X_1 (*P*-değeri: 0,702) ve X_2*X_3 (*P*-değeri: 0,123) etkileşimleri aşamalı olarak modelde ihmal edildi (Tablo 3.17(b)). Elde edilen indirgenmiş model denklemleri, Na_2SO_4-MD sonrası AL ile nikel kazanım verimi ve çözünen demir miktarı için sıcaklığın en etkili faktör olduğunu gösterdi. Şekil 3.17'de verilen yanıt yüzey ve kontür grafiklerine göre, Co ve S/K oranı seviyelerine bakılmaksızın sıcaklığın, nikel kazanım verimini artırma eğiliminde olduğu belirlendi. Bununla birlikte, sıcaklığın artırılması ile nikel kazanım verimi yanında çözünen demir miktarının da arttığı gözlendi (Şekil 3.18). Bu durumda, sıcaklık seçimi kritik öneme sahipti; çünkü sabit Co ve S/K oranı seviyelerinde, sıcaklıktaki 5 ºC'lik bir artış ile nikel kazanım veriminde ~%5 artış gözlenirken; çözünen demir miktarında ~%10 artış gözlendi.

Tablo 3.17. Na_2SO_4-MD sonrası AL için (a) nikel kazanım verimi ve (b) çözünen demir miktarına ait ANOVA sonuçları

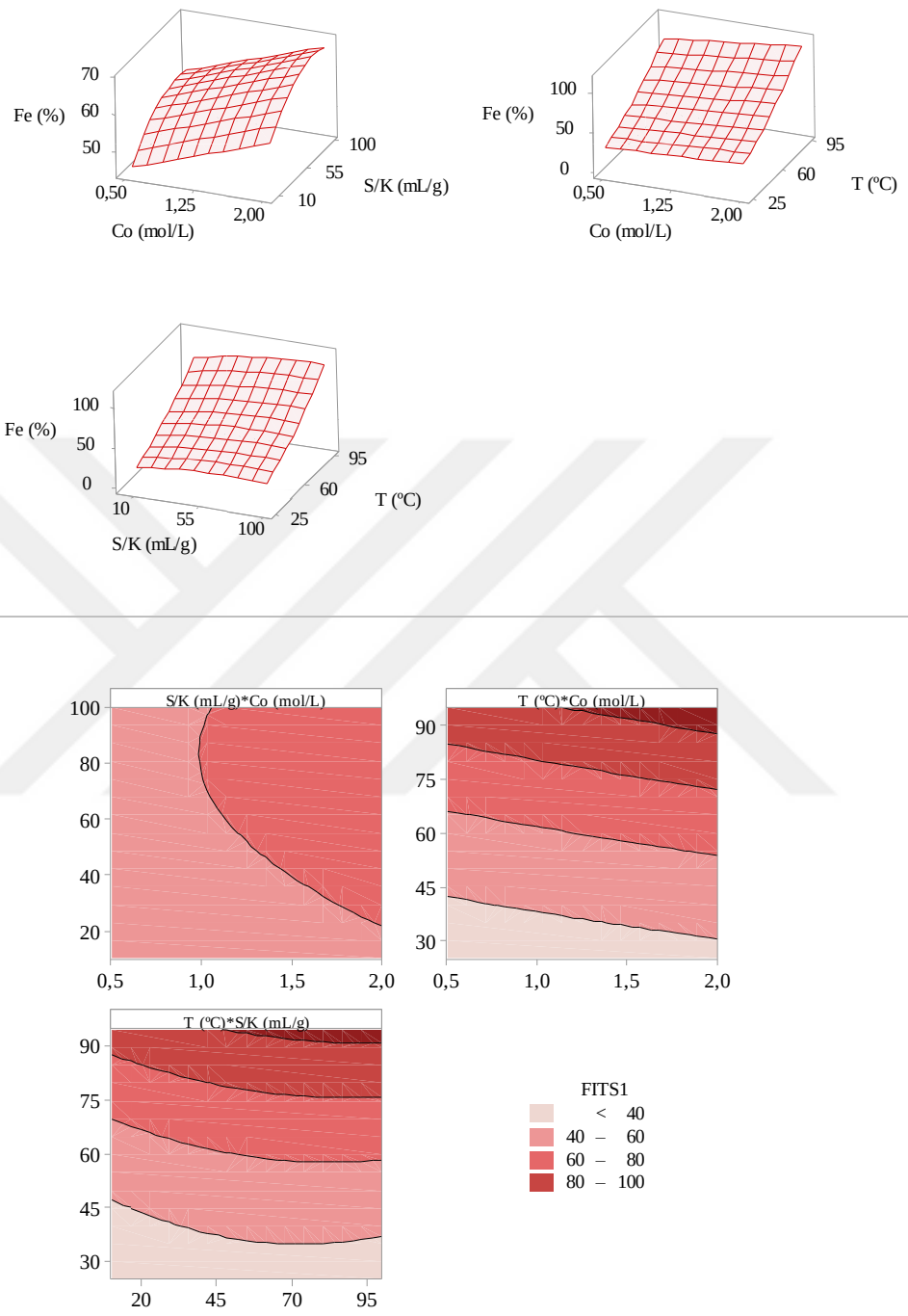
(a) Terimler	DF	Adj SS	Adj MS	*F*-değeri	*P*-değeri	VIF
Model	9	4418,30	490,92	59,88	0,000	
Lineer	3	3731,68	1243,89	151,72	0,000	
X_1: asit derişimi (Co, mol/L)	1	100,27	100,27	12,23	0,001	1,00
X_2: sıvı-katı oranı (S/K, mL/g)	1	14,28	14,28	1,74	0,197	1,00
X_3: sıcaklık (T, ºC)	1	3617,13	3617,13	441,20	0,000	1,00
Kare Etkileşim	3	652,10	217,37	26,51	0,000	
X_1*X_1	1	66,07	66,07	8,06	0,008	1,02
X_2*X_2	1	154,05	154,05	18,79	0,000	1,02
X_3*X_3	1	367,39	367,39	44,81	0,000	1,02
2-Yönlü Etkileşim	3	34,52	11,51	1,40	0,261	
X_1*X_2	1	1,21	1,21	0,15	**0,704**	1,00
X_1*X_3	1	25,01	25,01	3,05	0,091	1,00
X_2*X_3	1	8,30	8,30	1,01	**0,323**	1,00
Hata	30	245,95	8,20			
Uyum Eksikliği	5	218,50	43,70	39,80	0,000	
Saf Hata	25	27,45	1,10			
Toplam	39	4664,26				
Model Özeti	: S=2,86	R^2=%94,73	R^2 (adj)=%93,14	R^2 (pred)=%89,06		
İndirgenmiş Model Özeti	: S=0,55	R^2=%99,78	R^2 (adj)=%99,74	R^2 (pred)=%99,66		

(b) Terimler	DF	Adj SS	Adj MS	*F*-değeri	*P*-değeri	VIF
Model	9	12372,5	1374,7	609,92	0,000	
Lineer	3	12077,4	4025,8	1786,11	0,000	
X_1: asit derişimi (Co, mol/L)	1	361,4	361,4	160,33	0,000	1,00
X_2: sıvı-katı oranı (S/K, mL/g)	1	299,2	299,2	132,75	0,000	1,00
X_3: sıcaklık (T, ºC)	1	11416,8	11416,8	5065,25	0,000	1,00
Kare Etkileşim	3	258,2	86,1	38,18	0,000	
X_1*X_1	1	0,3	0,3	0,15	**0,702**	1,02
X_2*X_2	1	70,5	70,5	31,28	0,000	1,02
X_3*X_3	1	162,9	162,9	72,27	0,000	1,02
2-Yönlü Etkileşim	3	36,9	12,3	5,45	0,004	
X_1*X_2	1	5,7	5,7	2,52	**0,123**	1,00
X_1*X_3	1	15,2	15,2	6,75	0,014	1,00
X_2*X_3	1	16,0	16,0	7,10	0,012	1,00
Hata	30	67,6	2,3			
Uyum Eksikliği	5	33,5	6,7	4,91	0,003	
Saf Hata	25	34,1	1,4			
Toplam	39	12440,1				
Model Özeti	: S=1,50	R^2=%99,46	R^2 (adj)=%99,29	R^2 (pred)=%98,96		
İndirgenmiş Model Özeti	: S=0,38	R^2=%99,95	R^2 (adj)=%99,94	R^2 (pred)=%99,91		



$$\text{Ni (\%)} = 65{,}905 + 1{,}916\,X_1 + 0{,}723\,X_2 + 11{,}508\,X_3 - 1{,}514\,X_1^2 - 2{,}312\,X_2^2 + 3{,}570\,X_3^2 - 1{,}250\;X_1X_3$$

Şekil 3.17. Na_2SO_4-MD sonrası AL ile nikel kazanım verimi için yanıt yüzey ve kontür grafikleri (Sabit faktör değerleri: Co=1,25 mol/L, S/K oranı=55 mL/g, T=60 ºC)



$$\text{Fe (\%)} = 60{,}379 + 3{,}637\,X_1 + 3{,}310\,X_2 + 20{,}445\,X_3 - 1{,}553\,X_2^2 + 2{,}388\,X_3^2 + 0{,}975\,X_1X_3 + 1{,}000\,X_2X_3$$

Şekil 3.18. Na_2SO_4-MD sonrası AL ile çözünen demir miktarı için yanıt yüzey ve kontür grafikleri (Sabit faktör değerleri: Co=1,25 mol/L, S/K oranı=55 mL/g, T=60 ºC)

Na_2SO_4-MD sonrası AL ile kantitatif nikel kazanım verimlerinin sağlanabildiği optimum koşullar; Co=1,20 mol/L H_2SO_4, S/K oranı=55 mL/g ve T=95 ºC olarak belirlendi. Bu koşullarda, modelden tahmin edilen nikel kazanım verimi ve çözünen demir miktarı sırasıyla, %95,19±0,55 (N=2) ve %100,32±0,38 (N=2) olarak bulundu. Deneysel bulunan nikel kazanım verimi ve çözünen demir miktarının ise sırasıyla, %94,13±0,84 (N=2) ve %98,75±1,12 (N=2) olduğu belirlendi. Modelden tahmin edilen değerlerin, deneysel elde edilen değerler ile oldukça uyumlu olduğu görüldü.

3.1.2.5. Na_2CO_3-MD sonrası AL koşullarının optimizasyonu

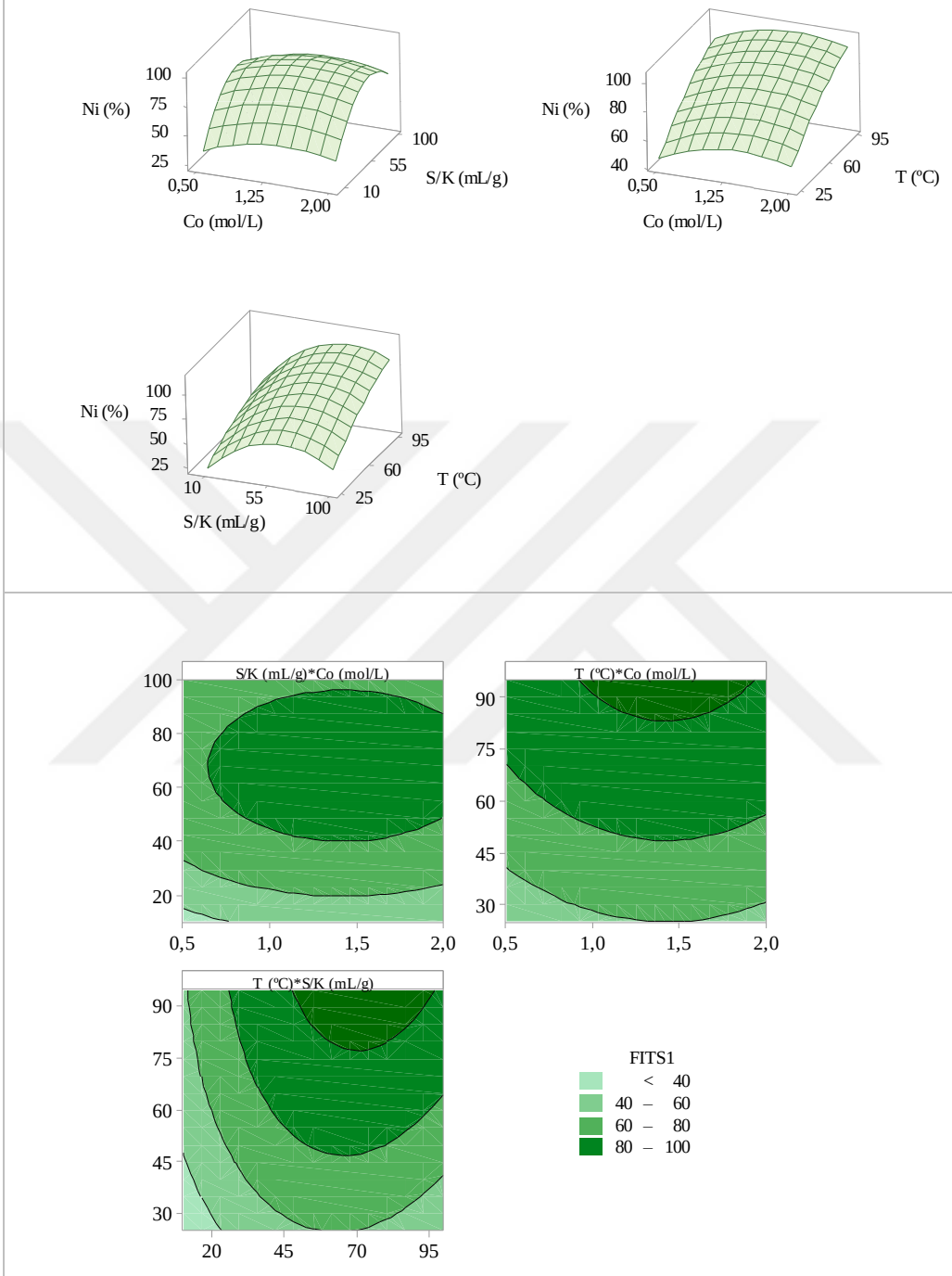
Tablo 3.18(a)'da verilen ANOVA sonuçları, %95 güven düzeyinde Na_2CO_3-MD sonrası AL için seçilen faktörlerin 2-yönlü etkileşim etkilerinin nikel kazanım verimi için istatistiksel olarak anlamlı olmadığını gösterdi. Çözünen demir miktarına ait ANOVA sonuçları ise, 2-yönlü etkileşim terimlerinden X_1*X_2 (P-değeri: 0,494) ve X_1*X_3 (P-değeri: 0,343) etkileşimlerinin çözünen demir miktarı için istatistiksel olarak anlamlı bir etkiye sahip olmadığını gösterdi (Tablo 3.18(b)).

İndirgenmiş model denklemleri, Na_2CO_3-MD sonrası AL ile nikel kazanım verimi ve çözünen demir miktarı üzerinde en etkili faktörün sıcaklık olduğunu gösterdi. Şekil 3.19'da verilen yanıt yüzey ve kontür grafiklerinde, nikel kazanım veriminin sıcaklık artışı ile hızla arttığı gözlendi. Co ve S/K oranının orta seviyelerinde optimum nikel kazanım verimi elde edilirken; bu faktörlerin artan seviyeleri için verimin azaldığı görüldü. Bu durum, parçacık yüzeyinde gözenekli bir katı tabakanın oluşması nedeniyle reaksiyona girmemiş yüzeylerin H^+ iyonlarına sınırlı erişimi ile ilişkilendirildi (Jiang ve diğ., 2018). Şekil 3.20'de, artan sıcaklıkla çözünen demir miktarının da hızla arttığı gözlendi. S/K oranının düşük seviyelerinde çözünen demir miktarının daha az olduğu görüldü. Sabit sıcaklık ve S/K oranında asit derişiminin artırılmasıyla, çözünen demir miktarında yalnızca %3 oranında değişim gözlendi. Bu nedenle, demir çözünmesinde etkili olan yüksek sıcaklıklardan ve yüksek S/K oranlarından kaçınarak, düşük demir içerikli yüklü liç çözeltisi elde etmenin mümkün olabileceği sonucuna varıldı.

Tablo 3.18. Na_2CO_3-MD sonrası AL için (a) nikel kazanım verimi ve (b) çözünen demir miktarına ait ANOVA sonuçları

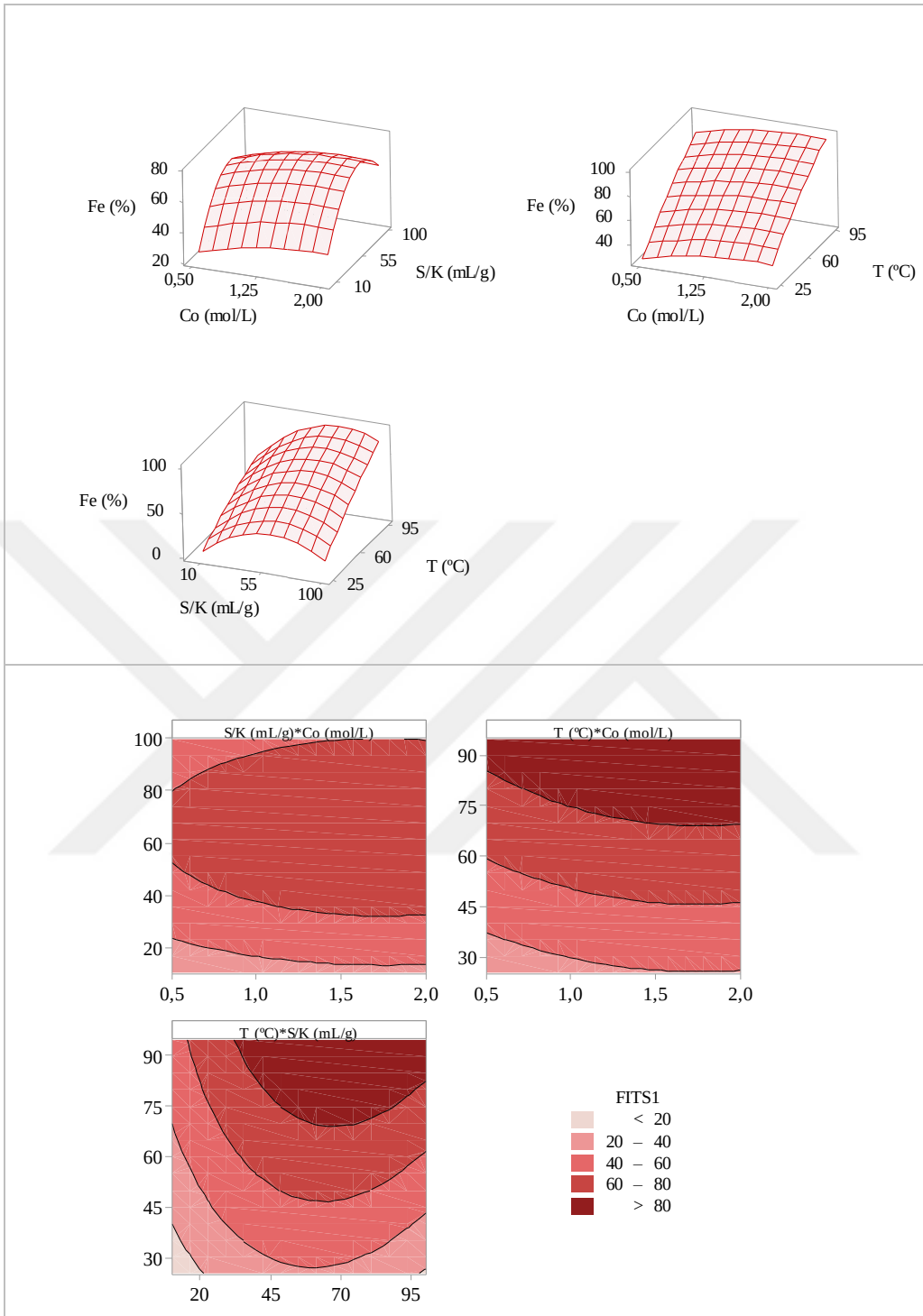
(a) Terimler	DF	Adj SS	Adj MS	*F*-değeri	*P*-değeri	VIF
Model	9	9740,8	1082,31	19,93	0,000	
Lineer	3	7076,8	2358,92	43,45	0,000	
X_1: asit derişimi (Co, mol/L)	1	183,4	183,39	3,38	0,076	1,00
X_2: sıvı-katı oranı (S/K, mL/g)	1	2154,5	2154,47	39,68	0,000	1,00
X_3: sıcaklık (T, ºC)	1	4738,9	4738,90	87,28	0,000	1,00
Kare Etkileşim	3	2599,4	866,46	15,96	0,000	
X_1*X_1	1	306,3	306,28	5,64	0,024	1,02
X_2*X_2	1	2413,2	2413,24	44,45	0,000	1,02
X_3*X_3	1	120,8	120,85	2,23	0,146	1,02
2-Yönlü Etkileşim	3	64,7	21,56	0,40	0,756	
X_1*X_2	1	1,6	1,56	0,03	**0,867**	1,00
X_1*X_3	1	3,7	3,68	0,07	**0,796**	1,00
X_2*X_3	1	59,4	59,45	1,09	**0,304**	1,00
Hata	30	1628,8	54,29			
Uyum Eksikliği	5	1598,7	319,75	265,75	0,000	
Saf Hata	25	30,1	1,20			
Toplam	39	11369,6				
Model Özeti	: S=7,37	R^2=%85,67	R^2 (adj)=%81,38	R^2 (pred)=%69,44		
İndirgenmiş Model Özeti	: S=0,40	R^2=%99,95	R^2 (adj)=%99,93	R^2 (pred)=%99,91		

(b) Terimler	DF	Adj SS	Adj MS	*F*-değeri	*P*-değeri	VIF
Model	9	12369,8	1374,42	33,50	0,000	
Lineer	3	9989,5	3329,84	81,16	0,000	
X_1: asit derişimi (Co, mol/L)	1	318,2	318,19	7,76	0,009	1,00
X_2: sıvı-katı oranı (S/K, mL/g)	1	1427,5	1427,50	34,79	0,000	1,00
X_3: sıcaklık (T, ºC)	1	8243,8	8243,84	200,93	0,000	1,00
Kare Etkileşim	3	2225,2	741,72	18,08	0,000	
X_1*X_1	1	66,0	65,97	1,61	0,215	1,02
X_2*X_2	1	2206,2	2206,21	53,77	0,000	1,02
X_3*X_3	1	57,4	57,41	1,40	0,246	1,02
2-Yönlü Etkileşim	3	155,1	51,70	1,26	0,306	
X_1*X_2	1	19,7	19,71	0,48	**0,494**	1,00
X_1*X_3	1	38,1	38,09	0,93	**0,343**	1,00
X_2*X_3	1	97,3	97,30	2,37	0,134	1,00
Hata	30	1230,8	41,03			
Uyum Eksikliği	5	1186,8	237,36	134,75	0,000	
Saf Hata	25	44,0	1,76			
Toplam	39	13600,7				
Model Özeti	: S=6,40	R^2=%90,95	R^2 (adj)=%88,24	R^2 (pred)=%80,70		
İndirgenmiş Model Özeti:	: S=1,34	R^2=%99,53	R^2 (adj)=%99,43	R^2 (pred)=%99,25		



$$\text{Ni}\ (\%) = 87{,}405 + 2{,}591\ X_1 + 8{,}881\ X_2 + 13{,}172\ X_3 - 3{,}260\ X_1^2 - 9{,}150\ X_2^2 - 2{,}048\ X_3^2 + 1{,}928\ X_2 * X_3$$

Şekil 3.19. Na_2CO_3-MD sonrası AL ile nikel kazanım verimi için yanıt yüzey ve kontür grafikleri (Sabit faktör değerleri: Co=1,25 mol/L, S/K oranı=55 mL/g, T=60 ºC)



$$Fe\ (\%) = 70{,}782 + 3{,}413\ X_1 + 7{,}229\ X_2 + 17{,}373\ X_3 - 1{,}513\ X_1^2 - 8{,}749\ X_2^2 - 1{,}411\ X_3^2 + 2{,}466\ X_2{*}X_3$$

Şekil 3.20. Na_2CO_3-MD sonrası AL ile çözünen demir miktarı için yanıt yüzey ve kontür grafikleri (Sabit faktör değerleri: Co=1,25 mol/L, S/K oranı=55 mL/g, T=60 ºC)

Na_2CO_3-MD sonrası AL için belirlenen optimum koşullarda (Co=1,00 mol/L H_2SO_4, S/K oranı=65 mL/g, T=75 ºC), modelden tahmin edilen ve deneysel elde edilen nikel kazanım verimleri sırasıyla, %95,73±0,40 ve %96,50±0,62 (N=2) iken; çözünen demir miktarları sırasıyla, %81,70±1,34 (N=2) ve %80,45±0,99 (N=2) olarak bulundu. Modelden tahmin edilen ve deneysel elde edilen sonuçlar oldukça uyumluydu.

Na_2CO_3-MD sonrası AL ile kantitatif nikel kazanım verimlerinin 1,00 mol/L ve/veya daha yüksek asit derişimleri ile 65 (mL/g) S/K oranında, 75 ºC'de elde edilebildiği belirlendi. Ayrıca, daha düşük sıcaklıkta (70 ºC'de) daha yüksek asit derişimi (1,20 mol/L) ile 65 (mL/g) S/K oranında kantitatif nikel kazanım veriminin sağlanabildiği gözlendi (Tablo 3.19). Bu koşullarda, deneysel elde edilen nikel kazanım verimi %95,69±0,99 (N=2) iken; çözünen demir miktarı %79,53±1,14 (N=2) olarak bulundu.

Tablo 3.19. Na_2CO_3-MD sonrası AL için belirlenen optimum koşullarda nikel kazanım verimleri ve çözünen demir miktarları

Optimum koşullar			*Tahmin edilen		*Deneysel	
Co (mol/L)	S/K oranı (mL/g)	T (ºC)	Ni(%) ± S	Fe(%) ± S	Ni(%) ± S	Fe(%) ± S
1,00	**65**	**75**	**95,73 ± 0,40**	**81,70 ± 1,34**	**96,50 ± 0,62**	**80,45 ± 0,99**
1,20	65	70	95,29 ± 0,40	80,24 ± 1,34	95,69 ± 0,99	79,53 ± 1,14
1,20	65	75	98,03 ± 0,40	84,19 ± 1,34	97,73 ± 0,75	85,25 ± 1,04
1,50	65	75	99,02 ± 0,40	86,78 ± 1,34	98,82 ± 0,99	87,81 ± 1,15

*(N=2)

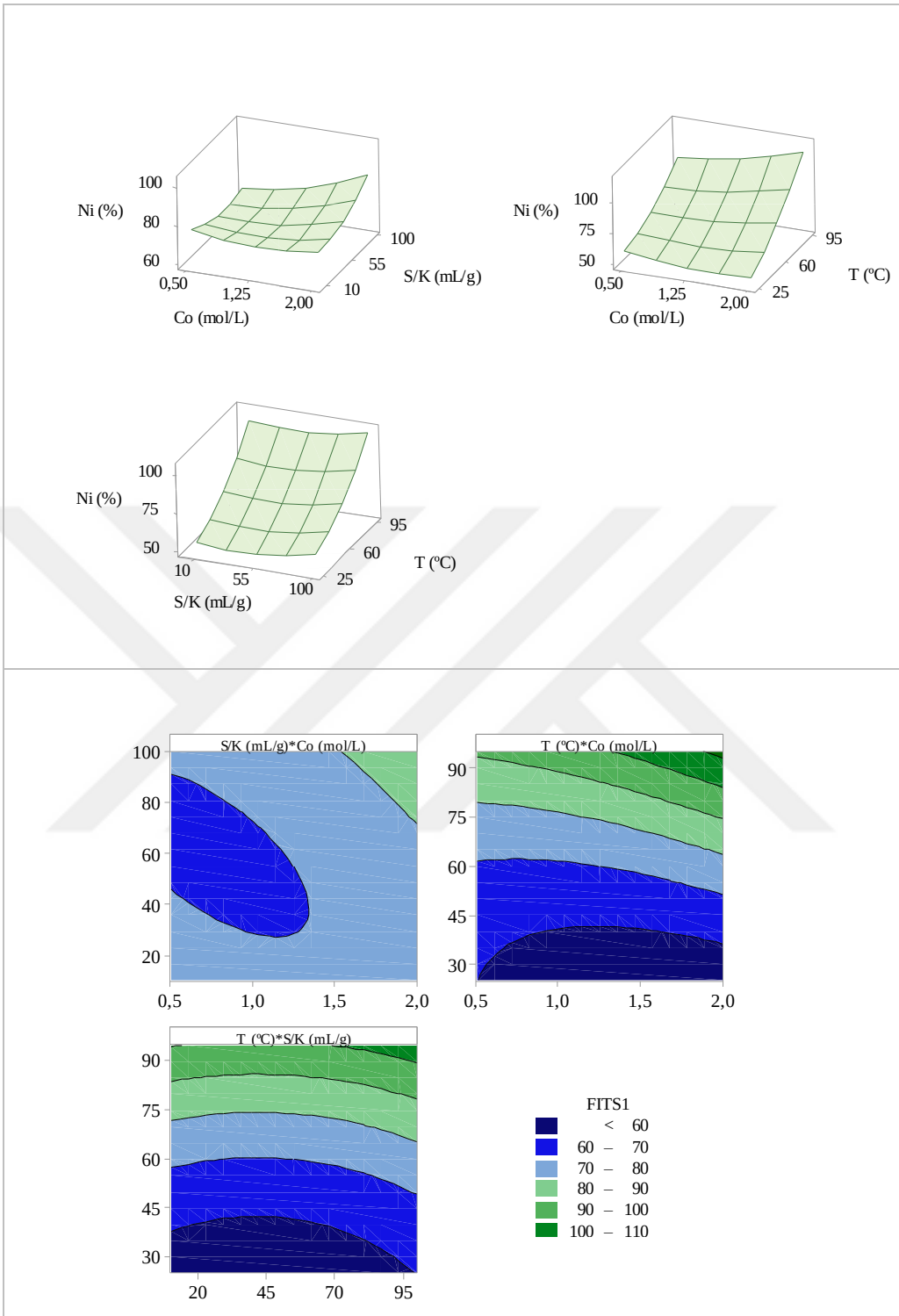
3.1.2.6. MA sonrası *U*-AL koşullarının optimizasyonu

MA sonrası *U*-AL koşullarının optimizasyonu için nikel kazanım verimi ve çözünen demir miktarına göre elde edilen ANOVA sonuçları, Tablo 3.20'de verildi. *U*-AL ile nikel kazanımı için X_2*X_3, çözünen demir miktarı için ise X_1*X_2 etkileşim terimleri istatistiksel olarak anlamlı olmayan etkileri nedeniyle modellerde ihmal edildi. Sıcaklık, hem nikel kazanım verimi hem de çözünen demir miktarı üzerinde en önemli etkiye sahip faktör olarak belirlendi.

Tablo 3.20. MA sonrası *U*-AL için (a) nikel kazanım verimi ve (b) çözünen demir miktarına ait ANOVA sonuçları

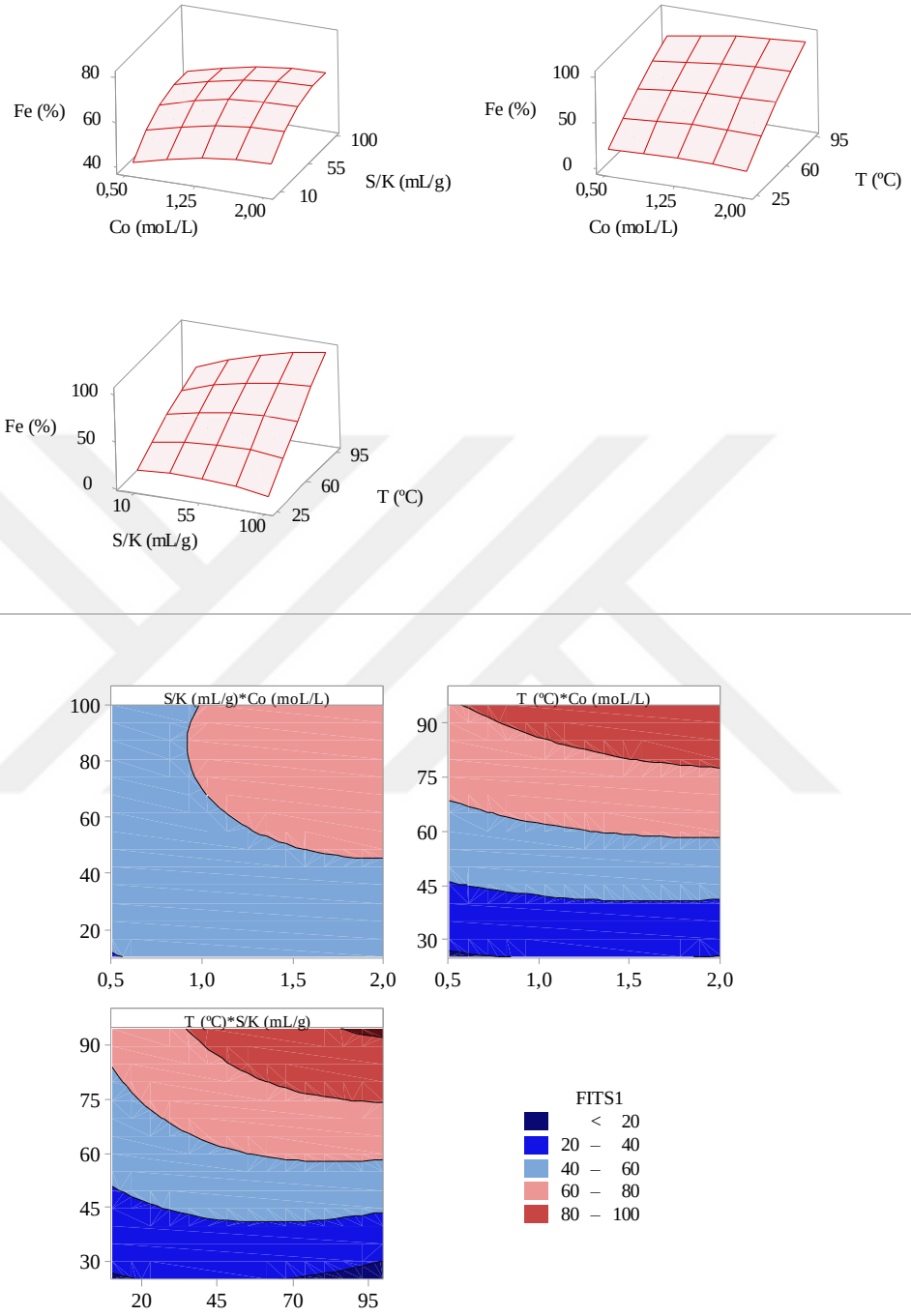
(a) Terimler	DF	Adj SS	Adj MS	*F*-değeri	*P*-değeri	VIF
Model	9	5418,70	602,08	146,66	0,000	
Lineer	3	5076,13	1692,04	412,16	0,000	
X_1: asit derişimi (Co, mol/L)	1	137,78	137,78	33,56	0,000	1,00
X_2: sıvı-katı oranı (S/K, mL/g)	1	52,76	52,76	12,85	0,001	1,00
X_3: sıcaklık (T, ºC)	1	4885,59	4885,59	1190,07	0,000	1,00
Kare Etkileşim	3	204,33	68,11	16,59	0,000	
X_1*X_1	1	35,23	35,23	8,58	0,006	1,02
X_2*X_2	1	54,98	54,98	13,39	0,001	1,02
X_3*X_3	1	147,72	147,72	35,98	0,000	1,02
2-Yönlü Etkileşim	3	138,24	46,08	11,22	0,000	
X_1*X_2	1	43,98	43,98	10,71	0,003	1,00
X_1*X_3	1	93,73	93,73	22,83	0,000	1,00
X_2*X_3	1	0,53	0,53	0,13	**0,723**	1,00
Hata	30	123,16	4,11			
Uyum Eksikliği	5	115,96	23,19	80,52	0,000	
Saf Hata	25	7,20	0,29			
Toplam	39	5541,85				
Model Özeti	: S=2,03	R^2=%97,78	R^2 (adj)=%97,11		R^2 (pred)=%95,14	
İndirgenmiş Model Özeti	: S=0,13	R^2=%99,29	R^2 (adj)=%99,41		R^2 (pred)=%99,87	

(b) Terimler	DF	Adj SS	Adj MS	*F*-değeri	*P*-değeri	VIF
Model	9	12623,4	1402,6	326,53	0,000	
Lineer	3	12167,9	4056,0	944,23	0,000	
X_1: asit derişimi (Co, mol/L)	1	202,5	202,5	47,15	0,000	1,00
X_2: sıvı-katı oranı (S/K, mL/g)	1	605,9	605,9	141,04	0,000	1,00
X_3: sıcaklık (T, ºC)	1	11359,5	11359,5	2644,51	0,000	1,00
Kare Etkileşim	3	180,4	60,1	14,00	0,000	
X_1*X_1	1	19,8	19,8	4,61	0,040	1,02
X_2*X_2	1	118,2	118,2	27,53	0,000	1,02
X_3*X_3	1	71,3	71,3	16,60	0,000	1,02
2-Yönlü Etkileşim	3	275,0	91,7	21,34	0,000	
X_1*X_2	1	0,0	0,0	0,00	**0,959**	1,00
X_1*X_3	1	31,3	31,3	7,28	0,011	1,00
X_2*X_3	1	243,7	243,7	56,74	0,000	1,00
Hata	30	128,9	4,3			
Uyum Eksikliği	5	115,4	23,1	42,99	0,000	
Saf Hata	25	13,4	0,5			
Toplam	39	12752,2				
Model Özeti	: S=2,07	R^2=%98,99	R^2 (adj)=%98,69		R^2 (pred)=%97,84	
İndirgenmiş Model Özeti	: S=0,78	R^2=%99,84	R^2 (adj)=%99,81		R^2 (pred)=%99,78	



$$\text{Ni (\%)} = 70{,}015 + 2{,}246\,X_1 + 1{,}390\,X_2 + 13{,}374\,X_3 + 1{,}106\,X_1^2 + 1{,}381\,X_2^2 + 2{,}264\,X_3^2 + 1{,}658\,X_1X_2 + 2{,}420\,X_1X_3$$

Şekil 3.21. MA sonrası *U*-AL ile nikel kazanım verimi için yanıt yüzey ve kontür grafikleri (Sabit faktör değerleri: Co=1,25 mol/L, S/K oranı=55 mL/g, T=60 ºC)



$$\text{Fe (\%)} = 59{,}760 + 2{,}723\,X_1 + 4{,}710\,X_2 + 20{,}393\,X_3 - 0{,}8285\,X_1^2 - 2{,}025\,X_2^2 - 1{,}573\,X_3^2 + 1{,}398\,X_1X_3 + 3{,}903\,X_2X_3$$

Şekil 3.22. MA sonrası *U*-AL ile çözünen demir miktarı için yanıt yüzey ve kontür grafikleri (Sabit faktör değerleri: Co=1,25 mol/L, S/K oranı=55 mL/g, T=60 ºC)

MA için seçilen çalışma aralıklarında, deneysel faktörlerin ana etkilerinin hem nikel kazanım verimi hem de çözünen demir miktarı üzerine etkilerinin sinerjistik nitelikte olduğu görüldü. Nikel kazanım verimi ve çözünen demir miktarı üzerinde en önemli etkiye sahip faktör olan sıcaklığın artan seviyeleri için nikel kazanım verimi yanında çözünen demir miktarının da sürekli bir artış gösterdiği gözlendi (Şekil 3.21, Şekil 3.22). MA sonrası *U*-AL işlemlerinde 100 (mL/g) S/K oranında, 95 ºC'de, 0,70 mol/L ve daha yüksek asit derişimlerinin kullanıldığı koşullarda kantitatif nikel kazanım verimlerinin (Ni(%)≥%95) elde edilebileceği görüldü. Ancak, bu koşulların tümünde, çözünen demir miktarının %95'in üzerinde olduğu belirlendi (Tablo 3.21). Bu nedenle, optimum MA koşulunun belirlenmesinde, sıcaklığın çözünen demir miktarı üzerindeki önemli etkisi göz önünde bulundurularak daha düşük sıcaklıklarda, fakat daha yüksek asit derişimleri kullanılarak kantitatif nikel kazanım verimi sağlayabilecek koşulların seçimi daha uygun bulundu. Ayrıca, yüksek sıcaklıkta daha düşük asit derişim seviyesinin (Co≤1,00 mol/L) seçilmesi durumunda, düşük S/K oranı seviyelerinde kantitatif nikel kazanım verimleri elde edilirken, çözünen demir miktarının azaltılabileceği belirlendi.

Tablo 3.21. MA sonrası *U*-AL için belirlenen optimum koşullarda nikel kazanım verimleri ve çözünen demir miktarları

Optimum koşullar			*Tahmin edilen		*Deneysel	
Co (mol/L)	S/K oranı (mL/g)	T (ºC)	Ni (%) ± S	Fe (%) ± S	Ni (%) ± S	Fe (%) ± S
0,70	100	95	95,61 ± 0,13	96,37 ± 0,78	95,09 ± 1,06	95,26 ± 1,07
1,00	100	95	100,40 ± 0,13	99,78 ± 0,78	99,88 ± 0,64	98,70 ± 0,82
1,00	55	95	95,16 ± 0,13	86,31 ± 0,78	94,44 ± 0,92	86,50 ± 0,94
1,30	100	85	96,50 ± 0,13	92,23 ± 0,78	96,13 ± 0,69	91,55 ± 1,14
1,70	**100**	**75**	**95,04 ± 0,13**	**83,93 ± 0,78**	**95,82 ± 0,55**	**83,53 ± 0,49**

*(N=2)

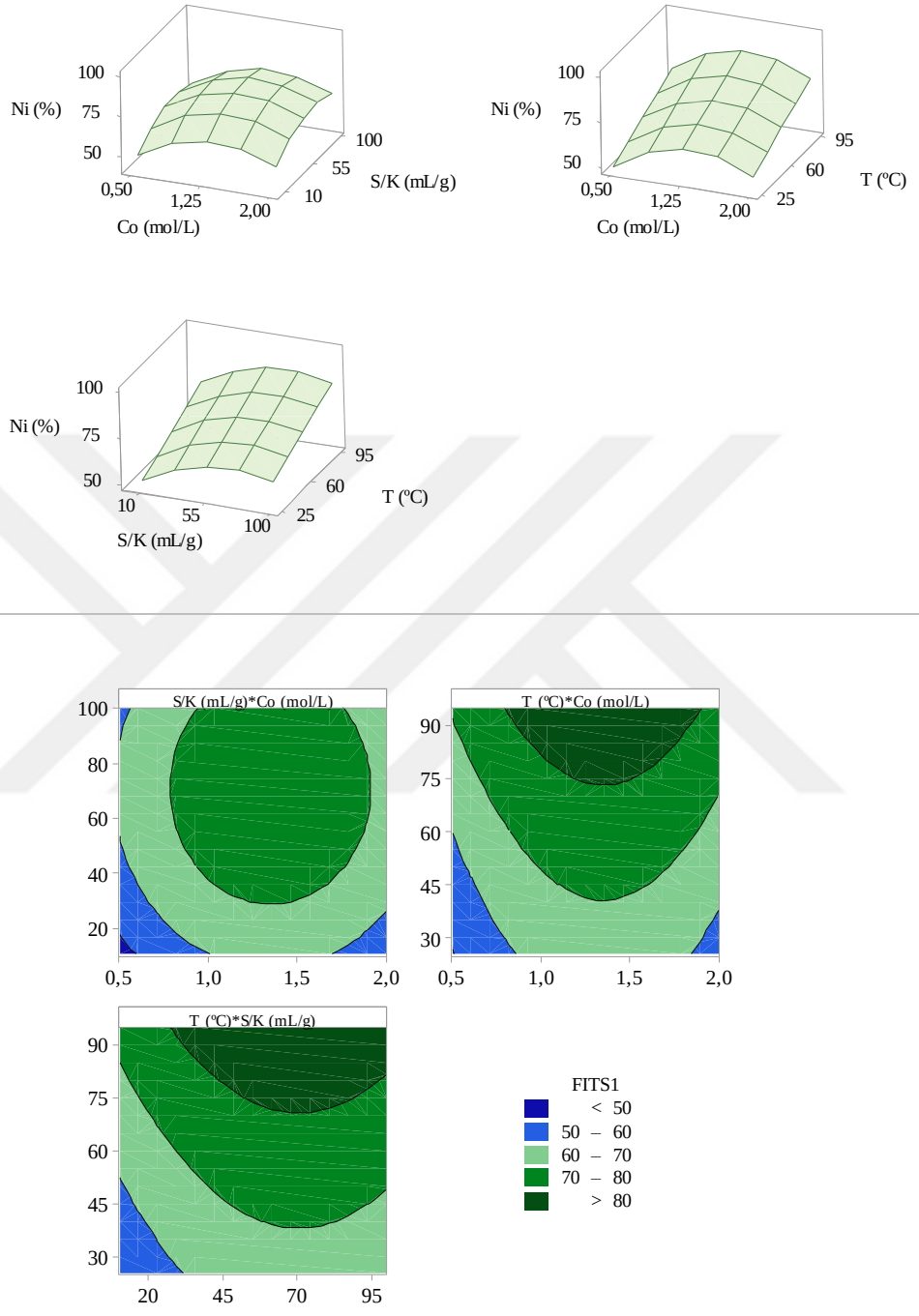
3.1.2.7. ($(NH_4)_2CO_3$-MD sonrası *U*-AL koşullarının optimizasyonu

$(NH_4)_2CO_3$-MD sonrası *U*-AL koşullarının optimizasyonu için nikel kazanımı ve çözünen demir miktarına göre elde edilen ANOVA sonuçları, Tablo 3.22'de verildi. 0,05'ten büyük *P*-değerlerine sahip olan terimlerin etkilerinin modellerde aşamalı olarak ihmal edilmesiyle elde edilen indirgenmiş model denklemlerine göre, sıcaklık hem nikel kazanımı hem de çözünen demir miktarı üzerinde en etkili faktördü.

Tablo 3.22. $(NH_4)_2CO_3$-MD sonrası *U*-AL için (a) nikel kazanım verimi ve (b) çözünen demir miktarına ait ANOVA sonuçları

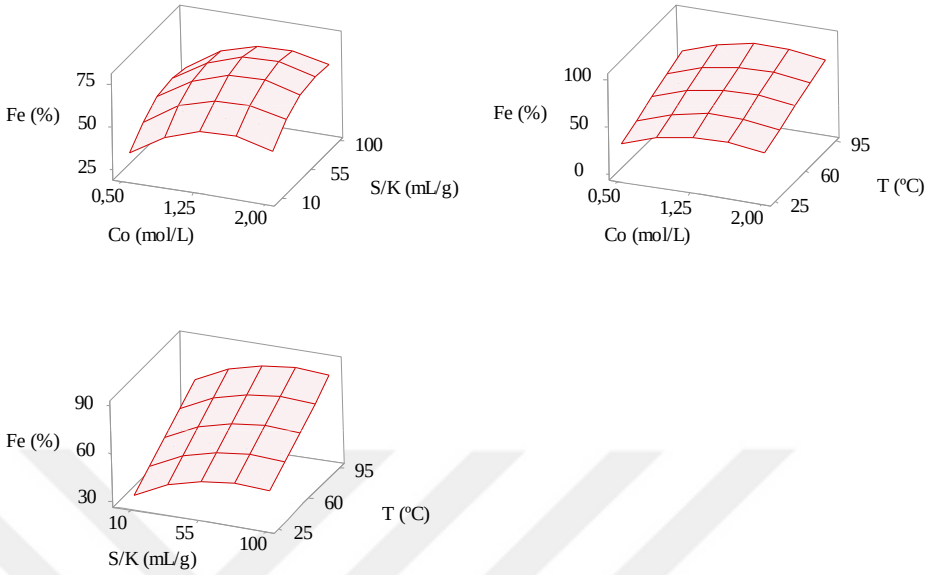
(a) Terimler	DF	Adj SS	Adj MS	*F*-değeri	*P*-değeri	VIF
Model	9	2269,51	252,17	31,42	0,000	
Lineer	3	1510,59	503,53	62,75	0,000	
X_1: asit derişimi (Co, mol/L)	1	105,49	105,49	13,15	0,001	1,00
X_2: sıvı-katı oranı (S/K, mL/g)	1	293,11	293,11	36,53	0,000	1,00
X_3: sıcaklık (T, ºC)	1	1111,98	1111,98	138,57	0,000	1,00
Kare Etkileşim	3	732,98	244,33	30,45	0,000	
X_1*X_1	1	523,67	523,67	65,26	0,000	1,02
X_2*X_2	1	214,97	214,97	26,79	0,000	1,02
X_3*X_3	1	15,28	15,28	1,90	0,178	1,02
2-Yönlü Etkileşim	3	25,95	8,65	1,08	0,373	
X_1*X_2	1	11,82	11,82	1,47	0,234	1,00
X_1*X_3	1	9,90	9,90	1,23	0,275	1,00
X_2*X_3	1	4,22	4,22	0,53	**0,474**	1,00
Hata	30	240,73	8,02			
Uyum Eksikliği	5	185,40	37,08	16,75	0,000	
Saf Hata	25	55,34	2,21			
Toplam	39	2510,24				
Model Özeti	: S=2,83	R^2=%90,41	R^2 (adj)=%87,53		R^2 (pred)=%80,95	
İndirgenmiş Model Özeti	: S=0,71	R^2=%99,29	R^2 (adj)=%99,14		R^2 (pred)=%98,87	

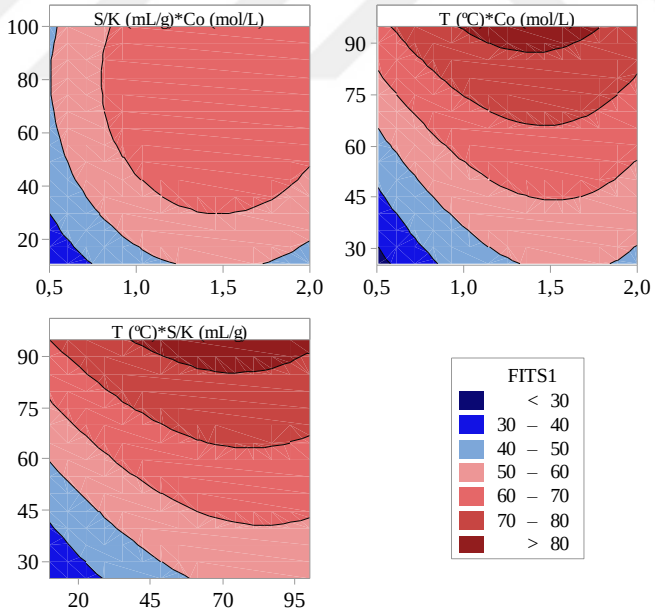
(b) Terimler	DF	Adj SS	Adj MS	*F*-değeri	*P*-değeri	VIF
Model	9	4747,27	527,47	40,18	0,000	
Lineer	3	4294,20	1431,40	109,03	0,000	
X_1: asit derişimi (Co, mol/L)	1	844,82	844,82	64,35	0,000	1,00
X_2: sıvı-katı oranı (S/K, mL/g)	1	638,53	638,53	48,64	0,000	1,00
X_3: sıcaklık (T, ºC)	1	2810,85	2810,85	214,11	0,000	1,00
Kare Etkileşim	3	418,90	139,63	10,64	0,000	
X_1*X_1	1	215,41	215,41	16,41	0,000	1,02
X_2*X_2	1	217,18	217,18	16,54	0,000	1,02
X_3*X_3	1	5,45	5,45	0,42	**0,524**	1,02
2-Yönlü Etkileşim	3	34,17	11,39	0,87	0,469	
X_1*X_2	1	0,52	0,52	0,04	**0,843**	1,00
X_1*X_3	1	20,56	20,56	1,57	0,220	1,00
X_2*X_3	1	13,08	13,08	1,00	0,326	1,00
Hata	30	393,84	13,13			
Uyum Eksikliği	5	347,33	69,47	37,34	0,000	
Saf Hata	25	46,51	1,86			
Toplam	39	5141,10				
Model Özeti	: S=3,81	R^2=%91,73	R^2 (adj)=%89,24		R^2 (pred)=%82,44	
İndirgenmiş Model Özeti	: S=0,83	R^2=%99,53	R^2 (adj)=%99,43		R^2 (pred)=%99,33	



$$\text{Ni (\%)} = 75{,}199 + 1{,}965\,X_1 + 3{,}276\,X_2 + 6{,}381\,X_3 - 4{,}262\,X_1^2 - 2{,}731\,X_2^2 + 0{,}728\,X_3^2 - 0{,}787\,X_1X_3$$

Şekil 3.23. $(NH_4)_2CO_3$-MD sonrası *U*-AL ile nikel kazanım verimi için yanıt yüzey ve kontür grafikleri (Sabit faktör değerleri: Co=1,25 mol/L, S/K oranı=55 mL/g, T=60 ºC)





$$\text{Fe (\%)} = 66{,}165 + 4{,}330\,X_1 + 5{,}020\,X_2 + 10{,}144\,X_3 - 4{,}158\,X_1^2 - 2{,}667\,X_2^2 - 1{,}134\,X_1X_3 - 0{,}904\,X_2X_3$$

Şekil 3.24. $(NH_4)_2CO_3$-MD sonrası *U*-AL ile çözünen demir miktarı için yanıt yüzey ve kontür grafiği (Sabit faktör değerleri: Co=1,25 mol/L, S/K oranı 55 mL/g, T=60 ºC)

Şekil 3.23 ve Şekil 3.24'te verilen yüzey ve kontür grafiklerine göre; $(NH_4)_2CO_3$-MD sonrası *U*-AL için seçilen tüm deneysel faktörlerin ana etkilerinin nikel kazanım verimi yanında çözünen demir miktarını da artıran sinerjistik etkiye sahip olduğu görüldü. S/K oranı ve Co faktörlerinin orta seviyelerinin seçiminin yüksek verimle nikel kazanımı için daha uygun olduğu; bu koşullarda, artan sıcaklıkla nikel kazanım veriminin yanında çözünen demir miktarının da sürekli artış gösterdiği gözlendi. Sıcaklığın, 25 ºC'den 95 ºC'ye artırılması ile nikel kazanım verimi %66,27'den %87,62'ye ulaştı.

Herhangi bir asit derişimi (0,50<Co (mol/L)<2,00) ve sıcaklık koşulu olmaksızın (25<T (ºC)<95), artan S/K oranları ile nikel kazanım veriminin arttığı; ancak 70 (mL/g) S/K oranından yüksek seviyelerde nikel kazanım verimlerinin %3 oranında azaldığı gözlendi. Demir içeriği düşük bir liç çözeltisi elde etmek için S/K oranı ve sıcaklık faktörlerinin yüksek seviyelerinden kaçınmanın önemli olduğu görüldü. Herhangi bir asit derişim (0,50<Co (mol/L)<2,00) koşulu olmaksızın 80 (mL/g) S/K oranında çözeltiye geçen demir miktarının %50-70 arasında olması beklenir. Bunun yanında, 60 ºC'den yüksek sıcaklıklarda Co ve S/K oranının değişen seviyeleri için çözünen demir miktarı %50'nin üzerinde olacaktır.

$(NH_4)_2CO_3$-MD sonrası *U*-AL için Co=1,30 mol/L H_2SO_4, S/K oranı=70 (mL/g) ve T=95 ºC olarak belirlenen optimum koşullarda, modelden tahmin edilen nikel kazanım verimi %88,99±0,71 (N=2) ve çözünen demir miktarı %84,57±0,83 (N=2) idi. Bu koşullarda, deneysel olarak %89,43±1,01 (N=2) nikel kazanım verimi yanında %84,95±1,12 (N=2) çözünen demir miktarı elde edildi.

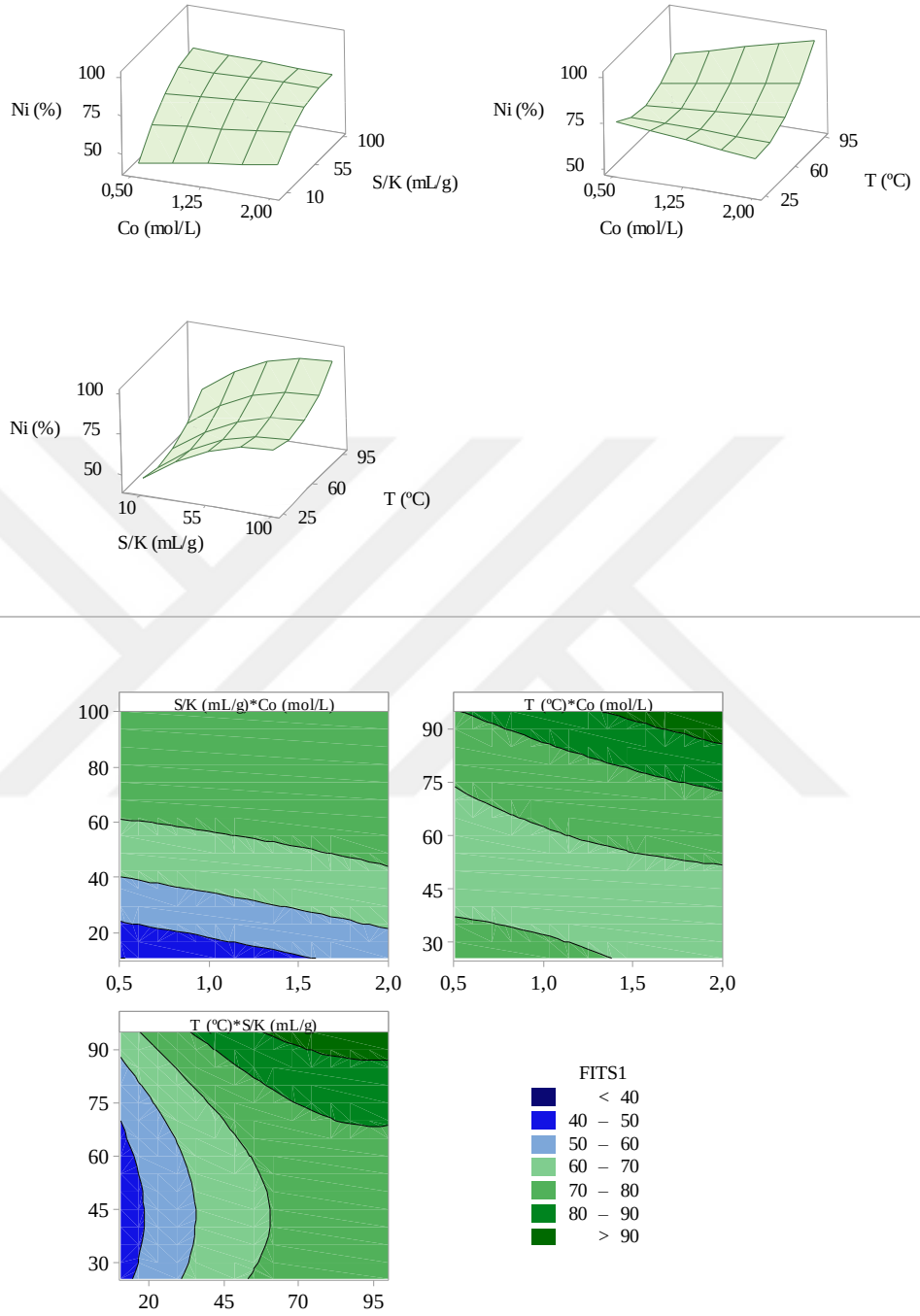
3.1.2.8. *NaOH*-MD sonrası *U*-AL koşullarının optimizasyonu

NaOH-MD sonrası *U*-AL koşullarının optimizasyonunda nikel kazanım verimi için indirgenmiş model denklemi, *P*-değeri 0,05'ten büyük olan terimlerden X_1^2 (*F*-değeri: 0,65, *P*-değeri: 0,425) ve X_2*X_3 (*F*-değeri: 141,41, *P*-değeri: 0,000) etkileşimlerinin modelde ihmal edilmesiyle elde edildi (Tablo 3.23(a)). Çözünen demir miktarı için Tablo 3.23(b)'de verilen ANOVA sonuçlarına göre istatistiksel olarak anlamlı bulunmayan X_1*X_2 (*F*-değeri: 0,19, *P*-değeri: 0,665) ve X_2*X_3 (*F*-değeri: 1,07, *P*-değeri: 0,309) etkileşim terimlerinin etkileri modelde ihmal edildi.

Tablo 3.23. *NaOH*-MD sonrası *U*-AL için (a) nikel kazanım verimi ve (b) çözünen demir miktarına ait ANOVA sonuçları

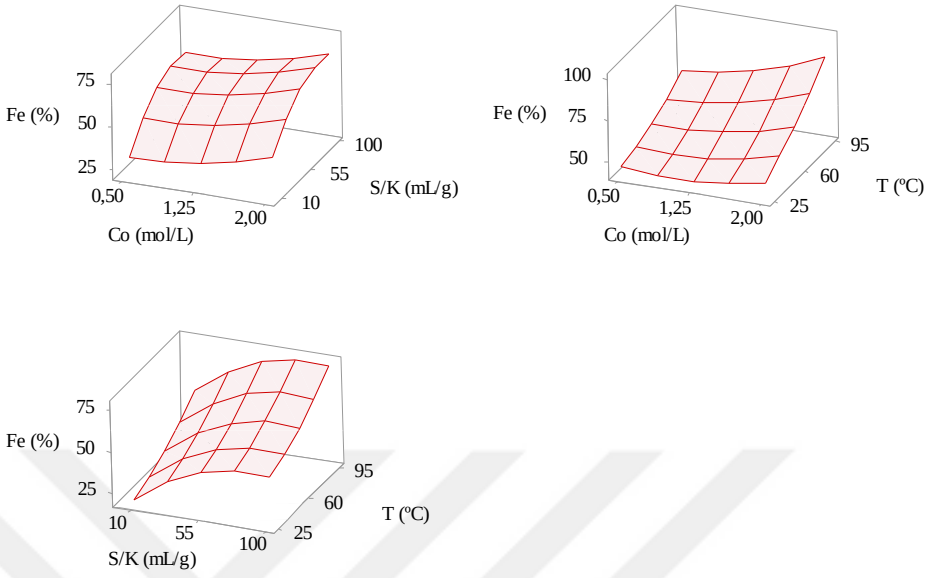
(a) Terimler	DF	Adj SS	Adj MS	*F*-değeri	*P*-değeri	VIF
Model	9	3915,59	435,07	18,61	0,000	
Lineer	3	3135,12	1045,04	44,69	0,000	
X_1: asit derişimi (Co, mol/L)	1	77,55	77,55	3,32	0,079	1,00
X_2: sıvı-katı oranı (S/K, mL/g)	1	2243,56	2243,56	95,95	0,000	1,00
X_3: sıcaklık (T, ºC)	1	814,02	814,02	34,81	0,000	1,00
Kare Etkileşim	3	656,37	218,79	9,36	0,000	
X_1*X_1	1	15,30	15,30	0,65	**0,425**	1,02
X_2*X_2	1	246,11	246,11	10,53	0,003	1,02
X_3*X_3	1	333,26	333,26	14,25	0,001	1,02
2-Yönlü Etkileşim	3	124,09	41,36	1,77	0,174	
X_1*X_2	1	34,29	34,29	1,47	0,235	1,00
X_1*X_3	1	88,02	88,02	3,76	0,062	1,00
X_2*X_3	1	1,78	1,78	0,08	**0,784**	1,00
Hata	30	701,51	23,38			
Uyum Eksikliği	5	535,62	107,12	16,14	0,000	
Saf Hata	25	165,89	6,64			
Toplam	39	4617,09				
Model Özeti	: S=4,84	R^2=%84,81	R^2 (adj)=%80,25	R^2 (pred)=%69,73		
İndirgenmiş Model Özeti	: S=0,73	R^2=%99,56	R^2 (adj)=%99,47	R^2 (pred)=%99,36		

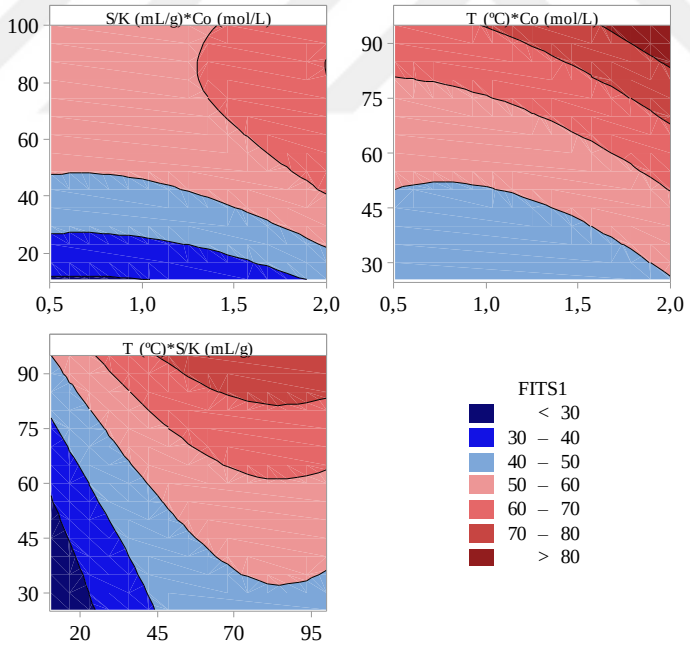
(b) Terimler	DF	Adj SS	Adj MS	*F*-değeri	*P*-değeri	VIF
Model	9	4893,93	543,77	31,00	0,000	
Lineer	3	4306,70	1435,57	81,83	0,000	
X_1: asit derişimi (Co, mol/L)	1	397,30	397,30	22,65	0,000	1,00
X_2: sıvı-katı oranı (S/K, mL/g)	1	1765,63	1765,63	100,65	0,000	1,00
X_3: sıcaklık (T, ºC)	1	2143,77	2143,77	122,20	0,000	1,00
Kare Etkileşim	3	522,45	174,15	9,93	0,000	
X_1*X_1	1	59,65	59,65	3,40	0,075	1,02
X_2*X_2	1	363,80	363,80	20,74	0,000	1,02
X_3*X_3	1	48,71	48,71	2,78	0,106	1,02
2-Yönlü Etkileşim	3	64,78	21,59	1,23	0,316	
X_1*X_2	1	3,35	3,35	0,19	**0,665**	1,00
X_1*X_3	1	42,67	42,67	2,43	0,129	1,00
X_2*X_3	1	18,76	18,76	1,07	**0,309**	1,00
Hata	30	526,29	17,54			
Uyum Eksikliği	5	379,35	75,87	12,91	0,000	
Saf Hata	25	146,94	5,88			
Toplam	39	5420,22				
Model Özeti	: S=4,19	R^2=%90,29	R^2 (adj)=%87,38	R^2 (pred)=%80,21		
İndirgenmiş Model Özeti	: S=0,83	R^2=%99,55	R^2 (adj)=%99,45	R^2 (pred)=%99,28		



$$\text{Ni (\%)} = 70{,}455 + 1{,}685\,X_1 + 9{,}063\,X_2 + 5{,}459\,X_3 - 2{,}994\,X_2^2 + 3{,}378\,X_3^2 - 1{,}464\,X_1X_2 + 2{,}345\,X_1X_3$$

Şekil 3.25. *NaOH*-MD sonrası *U*-AL ile nikel kazanım verimi için yanıt yüzey ve kontür grafikleri (Sabit faktör değerleri: Co=1,25 mol/L, S/K oranı=55 mL/g, T=60 ºC)





$$\text{Fe (\%)} = 55{,}009 + 3{,}814\,X_1 + 8{,}040\,X_2 + 8{,}859\,X_3 + 1{,}439\,X_1^2 - 3{,}553\,X_2^2 + 1{,}300\,X_3^2 + 1{,}633\,X_1X_3$$

Şekil 3.26. *NaOH*-MD sonrası *U*-AL ile çözünen demir miktarı için yanıt yüzey ve kontür grafikleri (Sabit faktör değerleri: Co=1,25 mol/L, S/K oranı=55 mL/g, T=60 ºC)

NaOH-MD sonrası *U*-AL için seçilen deneysel faktörlerin ana etkileri, nikel kazanım verimini ve çözünen demir miktarını artıran sinerjistik bir etkiye sahipti. Faktörler arasında S/K oranının, hem nikel kazanım verimi hem de çözünen demir miktarı üzerinde en önemli etkiye sahip olduğu belirlendi. Sıcaklığın 95 ºC olduğu, 55 (mL/g) S/K oranında, 1,70 mol/L ve daha yüksek asit derişimleri kullanılarak kantitatif nikel kazanım verimlerinin elde edilebileceği belirlendi. Bu koşullarda, yüksek asit derişimlerinin kullanımından kaçınmak için S/K oranının yüksek seviyelerinin seçiminin uygun olabileceği gözlendi. *NaOH*-MD sonrası *U*-AL için belirlenen optimum koşullarda elde edilen nikel kazanım verimleri ve çözünen demir miktarları Tablo 3.24'te verildi. Kantitatif nikel kazanım verimlerinin elde edildiği optimum koşulların tümünde çözünen demir miktarları %75'in üzerindeydi. Bu nedenle, *NaOH*-MD sonrası *U*-AL için yüksek verimle nikel kazanımı yanında düşük demir içeriğine sahip liç çözeltisinin elde edilebileceği optimum koşullar; 1,20 mol/L H_2SO_4 derişimi, 100 (mL/g) S/K oranı ve 95 ºC sıcaklık olarak belirlendi.

Tablo 3.24. *NaOH*-MD sonrası optimum *U*-AL koşullarında nikel kazanım verimleri ve çözünen demir miktarları

Optimum koşullar			*Tahmin edilen		*Deneysel	
Co (mol/L)	S/K oranı (mL/g)	T (ºC)	Ni(%) ± S	Fe(%) ± S	Ni(%) ± S	Fe(%) ± S
1,20	**100**	**95**	**95,47 ± 0,73**	**76,34 ± 0,83**	**96,23 ± 0,71**	**73,36 ± 1,02**
1,70	55	95	95,08 ± 0,73	81,67 ± 0,83	94,73 ± 1,03	82,45 ± 1,11
1,70	100	95	99,02 ± 0,73	85,14 ± 0,83	86,18 ± 0,88	86,30 ± 0,92
2,00	55	95	98,52 ± 0,73	88,69 ± 0,83	98,18 ± 0,94	86,30 ± 1,05
2,00	100	95	100,14 ± 0,73	92,16 ± 0,83	99,63 ± 1,10	91,80 ± 0,86

*(N=2)

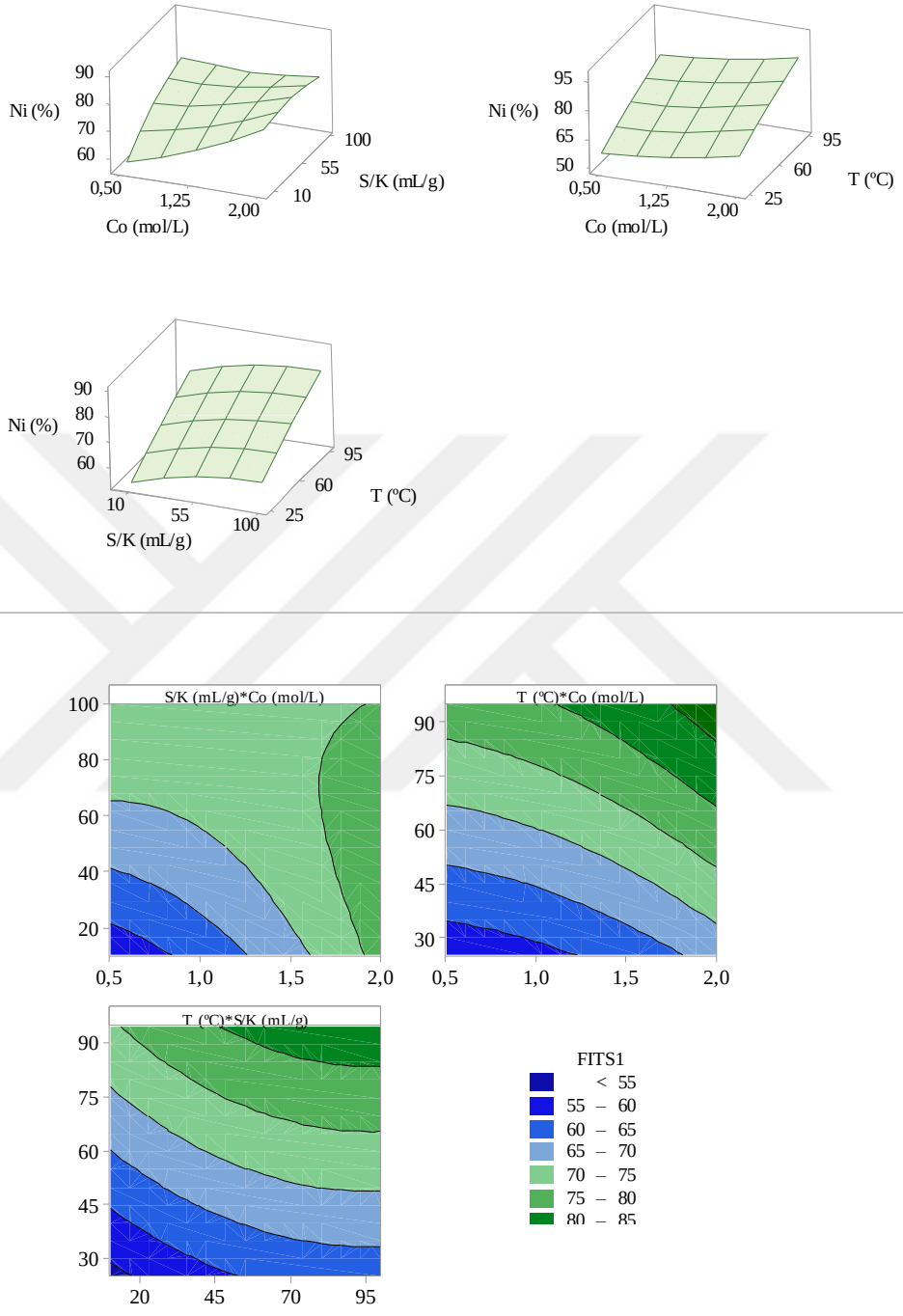
3.1.2.9. *Na_2SO_4*-MD sonrası *U*-AL koşullarının optimizasyonu

Na_2SO_4-MD sonrası *U*-AL koşullarının optimizasyonu için nikel kazanım verimi ve çözünen demir miktarına ait ANOVA sonuçları, Tablo 3.25'te verildi. 0,05'ten büyük *P*-değerine sahip etkileşim terimlerinin modellerde aşamalı olarak ihmal edilmesiyle elde edilen indirgenmiş model denklemleri, sıcaklığın hem nikel kazanım verimi (*F*-değeri: 203,16) hem de çözünen demir miktarı (*F*-değeri: 218,95) için en etkili faktör olduğunu gösterdi.

Tablo 3.25. Na_2SO_4-MD sonrası *U*-AL için (a) nikel kazanım verimi ve (b) çözünen demir miktarına ait ANOVA sonuçları

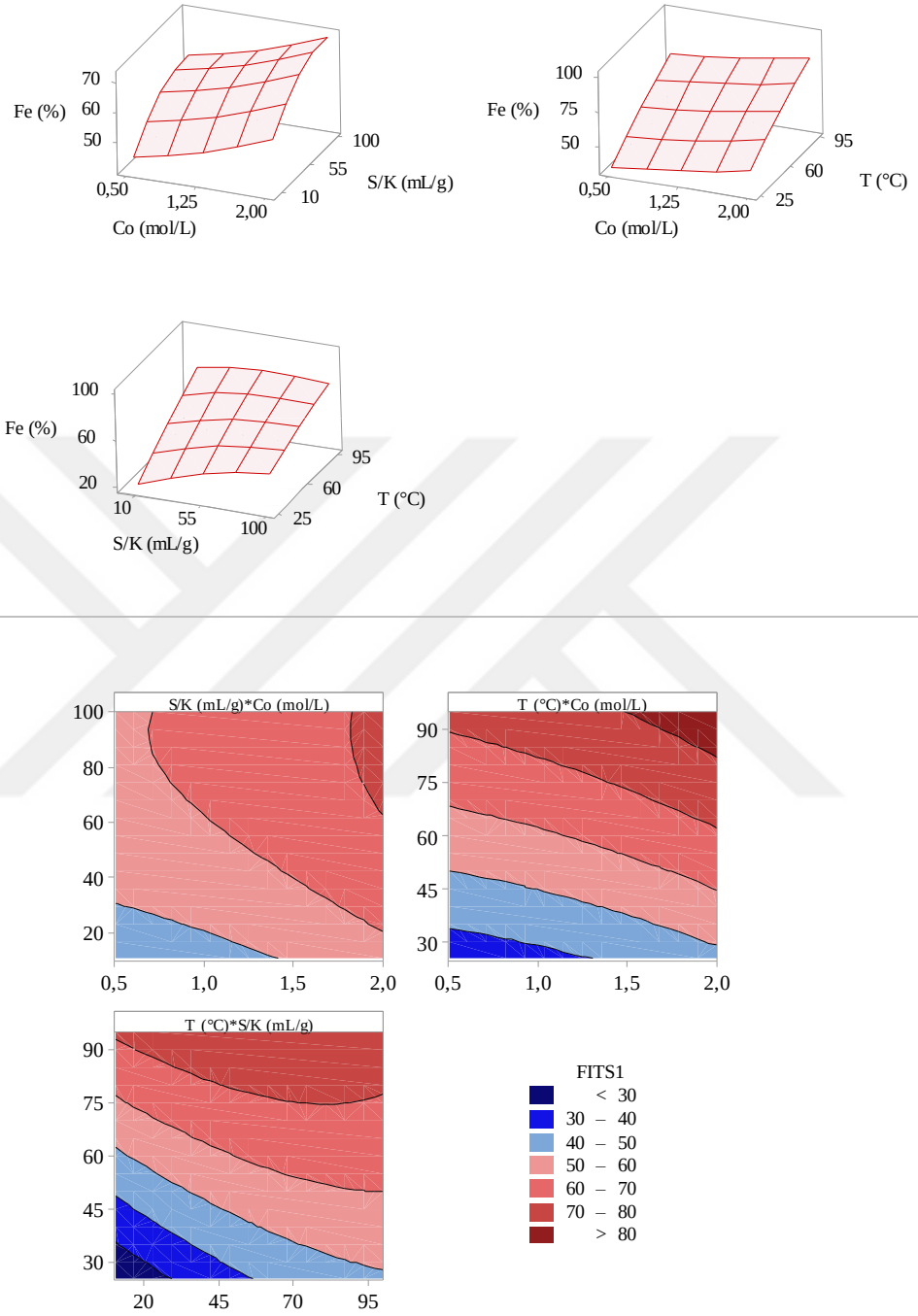
(a) Terimler	DF	Adj SS	Adj MS	*F*-değeri	*P*-değeri	VIF
Model	9	1544,05	171,56	33,64	0,000	
Lineer	3	1461,63	487,21	95,53	0,000	
X_1: asit derişimi (Co, mol/L)	1	250,84	250,84	49,18	0,000	1,00
X_2: sıvı-katı oranı (S/K, mL/g)	1	174,68	174,68	34,25	0,000	1,00
X_3: sıcaklık (T, ºC)	1	1036,11	1036,11	203,16	0,000	1,00
Kare Etkileşim	3	35,05	11,68	2,29	0,098	
X_1*X_1	1	10,49	10,49	2,06	0,162	1,02
X_2*X_2	1	18,91	18,91	3,71	0,064	1,02
X_3*X_3	1	2,81	2,81	0,55	0,463	1,02
2-Yönlü Etkileşim	3	47,37	15,79	3,10	0,042	
X_1*X_2	1	45,92	45,92	9,00	0,005	1,00
X_1*X_3	1	1,01	1,01	0,20	**0,660**	1,00
X_2*X_3	1	0,45	0,45	0,09	**0,769**	1,00
Hata	30	153,00	5,10			
Uyum Eksikliği	5	132,11	26,42	31,62	0,000	
Saf Hata	25	20,89	0,84			
Toplam	39	1697,05				
Model Özeti	: S=2,26	R^2=%90,98	R^2 (adj)=%88,28		R^2 (pred)=%81,48	
İndirgenmiş Model Özeti	: S=0,21	R^2=%99,91	R^2 (adj)=%99,89		R^2 (pred)=%99,85	

(b) Terimler	DF	Adj SS	Adj MS	*F*-değeri	*P*-değeri	VIF
Model	9	4722,17	524,69	32,48	0,000	
Lineer	3	4543,69	1514,56	93,75	0,000	
X_1: asit derişimi (Co, mol/L)	1	419,32	419,32	25,96	0,000	1,00
X_2: sıvı-katı oranı (S/K, mL/g)	1	587,25	587,25	36,35	0,000	1,00
X_3: sıcaklık (T, ºC)	1	3537,11	3537,11	218,95	0,000	1,00
Kare Etkileşim	3	104,16	34,72	2,15	0,115	
X_1*X_1	1	6,72	6,72	0,42	0,524	1,02
X_2*X_2	1	78,01	78,01	4,83	0,036	1,02
X_3*X_3	1	18,24	18,24	1,13	0,297	1,02
2-Yönlü Etkileşim	3	74,32	24,77	1,53	0,226	
X_1*X_2	1	0,00	0,00	0,00	**0,994**	1,00
X_1*X_3	1	3,49	3,49	0,22	**0,645**	1,00
X_2*X_3	1	70,83	70,83	4,38	0,045	1,00
Hata	30	484,65	16,15			
Uyum Eksikliği	5	311,06	62,21	8,96	0,000	
Saf Hata	25	173,59	6,94			
Toplam	39	5206,82				
Model Özeti	: S=4,02	R^2=%90,69	R^2 (adj)=%87,90		R^2 (pred)=%82,07	
İndirgenmiş Model Özeti	: S=0,33	R^2=%99,93	R^2 (adj)=%99,91		R^2 (pred)=%99,88	



$$\text{Ni (\%)} = 71{,}397 + 3{,}030\,X_1 + 2{,}529\,X_2 + 6{,}159\,X_3 + 0{,}603\,X_1^2 - 0{,}810\,X_2^2 - 0{,}313\,X_3^2 - 1{,}694\,X_1{*}X_2$$

Şekil 3.27. Na_2SO_4-MD sonrası *U*-AL ile nikel kazanım verimi için yanıt yüzey ve kontür grafikleri (Sabit faktör değerleri: Co=1,25 mol/L, S/K oranı=55 mL/g, T=60 ºC)



$$\text{Fe (\%)} = 60{,}904 + 3{,}918\,X_1 + 4{,}637\,X_2 + 11{,}379\,X_3 + 0{,}483\,X_1^2 - 1{,}645\,X_2^2 - 0{,}795\,X_3^2 - 2{,}104\,X_2{*}X_3$$

Şekil 3.28. Na_2SO_4-MD sonrası *U*-AL ile çözünen demir miktarı için yanıt yüzey ve kontür grafikleri (Sabit faktör değerleri: Co=1,25 mol/L, S/K oranı=55 mL/g, T=60 ºC)

Şekil 3.27 ve Şekil 3.28, Na_2SO_4-MD sonrası *U*-AL için seçilen deneysel faktörlerin, nikel kazanım verimi ve çözünen demir miktarı üzerine etkilerini göstermektedir. S/K oranı ve Co seviyelerine bakılmaksızın, artan sıcaklıkla nikel kazanım veriminin ve çözünen demir miktarının arttığı gözlendi. İncelenen tüm faktörlerin lineer etkileri, nikel kazanım verimini artıran sinerjistik bir etkiye sahipti. Artan S/K oranı ile nikel kazanım veriminin arttığı gözlendi. Bu pozitif etkinin nikel kazanım verimi üzerindeki önemi, ~55 (mL/g) gibi belirli bir S/K oranı seviyesinden sonra azalmış, ve daha sonra nikel kazanım verimi neredeyse değişmemiştir. Co*S/K etkileşiminin etkisi, düşük asit derişimlerinde nikel kazanım verimi üzerinde daha etkiliydi. Herhangi bir sıcaklık koşulu olmaksızın (25<T (ºC)<95), nikel kazanım verimi, 100 (mL/g) S/K oranında değişen asit derişimi ile neredeyse değişmezken (sadece %2 oranında); 10 (mL/g) S/K oranında ~%20 oranında artmaktadır. Sabit bir sıcaklık koşulunda, yüksek asit derişimlerinin kullanımını önlemek için yüksek S/K oranının tercih edilebileceği gözlendi. CCD ile belirlenen Na_2SO_4-MD sonrası optimum *U*-AL koşullarında nikel kazanım verimleri ve çözünen demir miktarları, Tablo 3.26'da verildi. Na_2SO_4-MD sonrası *U*-AL için belirlenen koşullar arasından daha düşük asit tüketimi ile daha düşük demir içeren liç çözeltisinin elde edilebileceği; 0,50 mol/L, 100 (mL/g) S/K oranı ve 95 ºC sıcaklık daha uygun bulundu.

Tablo 3.26. Na_2SO_4-MD sonrası belirlenen optimum *U*-AL koşullarında nikel kazanım verimleri ve çözünen demir miktarları

Optimum koşullar			*Tahmin edilen		*Deneysel	
Co (mol/L)	S/K oranı (mL/g)	T (ºC)	Ni(%) ± S	Fe(%) ± S	Ni(%) ± S	Fe(%) ± S
0,50	**100**	**95**	**95,47 ± 0,21**	**69,76 ± 0,33**	**96,18 ± 1,23**	**68,64 ± 1,21**
0,50	10	95	76,10 ± 0,21	66,07 ± 0,33	77,27 ± 0,75	65,25 ± 1,06
2,00	100	95	98,12 ± 0,21	82,94 ± 0,33	97,78 ± 0,82	81,60 ± 1,15
2,00	10	95	95,87 ± 0,21	79,25 ± 0,33	94,69 ± 0,58	77,95 ± 1,28

*(N=2)

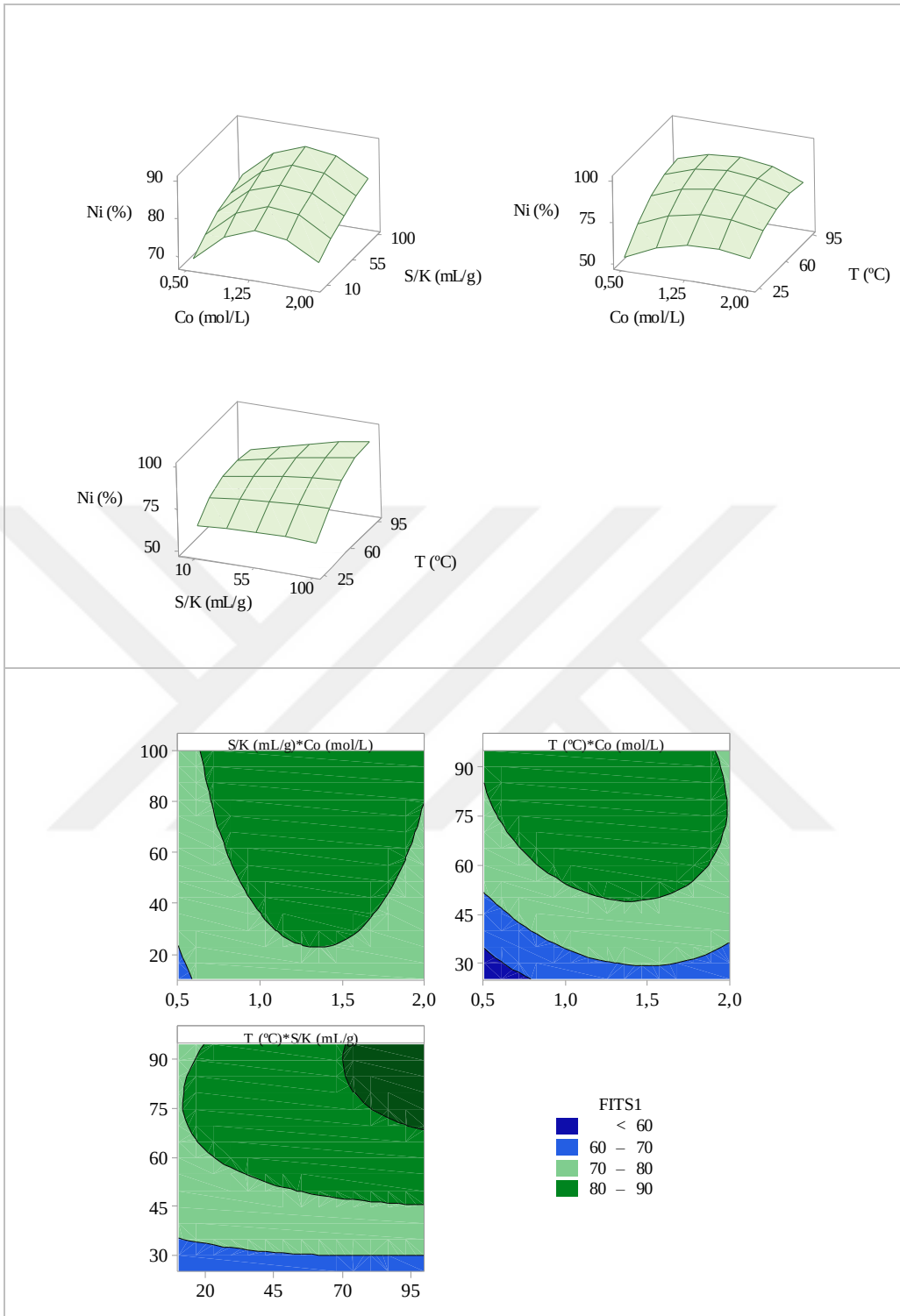
3.1.2.10. Na_2CO_3-MD sonrası *U*-AL koşullarının optimizasyonu

Na_2CO_3-MD sonrası *U*-AL koşullarının optimizasyonunda %95 güven seviyesinde istatistiksel olarak anlamlı olmayan X_1*X_2 etkileşimi, hem nikel kazanım verimi (*P*-değeri: 0,573) hem de çözünen demir miktarı (*P*-değeri: 0,642) için modellerde ihmal edildi.

Tablo 3.27. Na_2CO_3-MD sonrası *U*-AL için (a) nikel kazanım verimi ve (b) çözünen demir miktarına ait ANOVA sonuçları

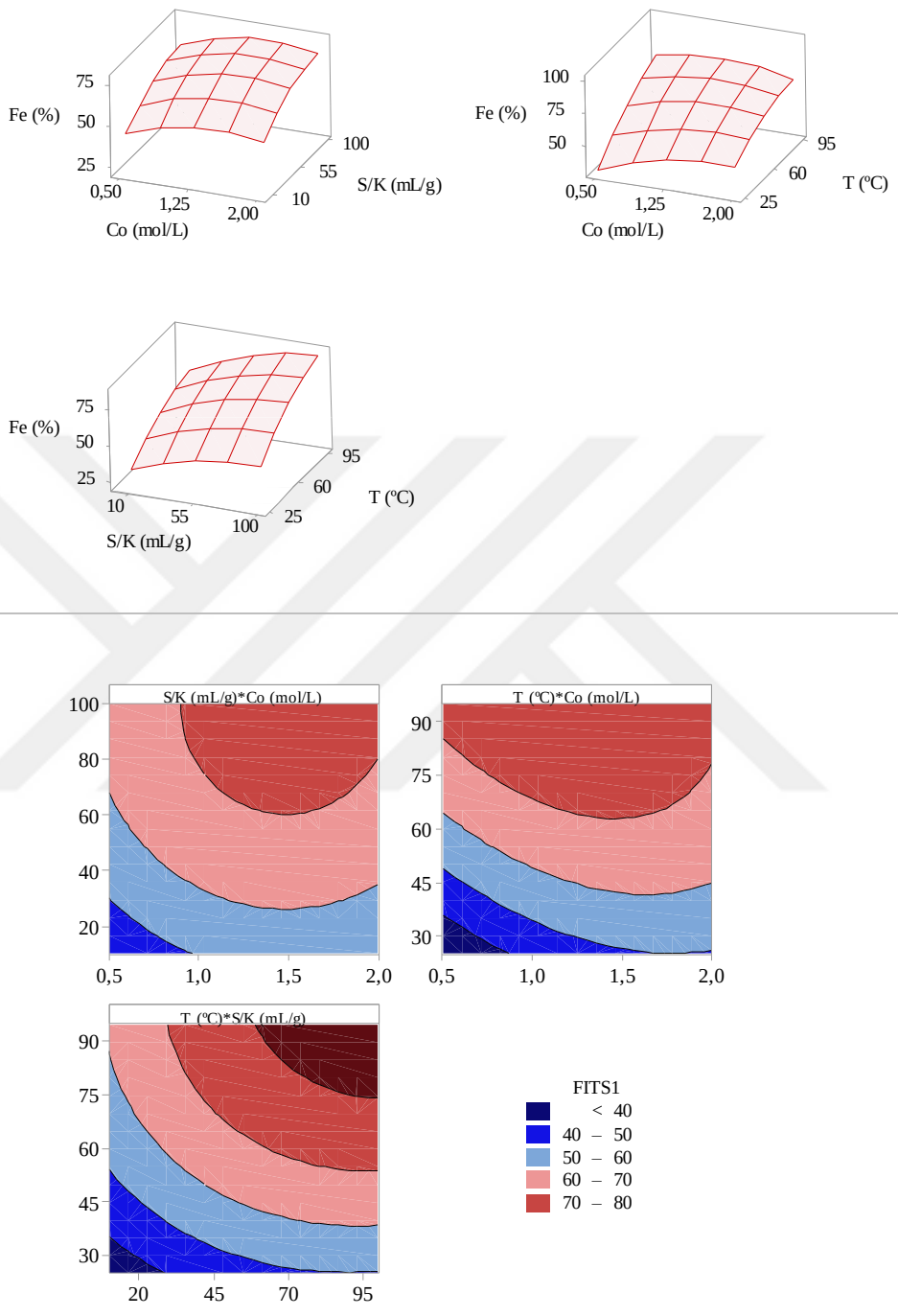
(a) Terimler	DF	Adj SS	Adj MS	*F*-değeri	*P*-değeri	VIF
Model	9	1688,08	187,56	26,14	0,000	
Lineer	3	1278,55	426,18	59,40	0,000	
X_1: asit derişimi (Co, mol/L)	1	43,87	43,87	6,11	0,019	1,00
X_2: sıvı-katı oranı (S/K, mL/g)	1	191,04	191,04	26,63	0,000	1,00
X_3: sıcaklık (T, ºC)	1	1043,64	1043,64	145,46	0,000	1,00
Kare Etkileşim	3	356,37	118,79	16,56	0,000	
X_1*X_1	1	221,57	221,57	30,88	0,000	1,02
X_2*X_2	1	4,53	4,53	0,63	0,433	1,02
X_3*X_3	1	169,64	169,64	23,64	0,000	1,02
2-Yönlü Etkileşim	3	53,16	17,72	2,47	0,081	
X_1*X_2	1	2,33	2,33	0,33	**0,573**	1,00
X_1*X_3	1	22,42	22,42	3,13	0,087	1,00
X_2*X_3	1	28,40	28,40	3,96	0,056	1,00
Hata	30	215,25	7,17			
Uyum Eksikliği	5	104,82	20,96	4,75	0,003	
Saf Hata	25	110,43	4,42			
Toplam	39	1903,33				
Model Özeti	: S=2,68	R^2=%88,69	R^2 (adj)=%85,30		R^2 (pred)=%75,95	
İndirgenmiş Model Özeti	: S=0,27	R^2=%99,86	R^2 (adj)=%99,83		R^2 (pred)=%99,74	

(b) Terimler	DF	Adj SS	Adj MS	*F*-değeri	*P*-değeri	VIF
Model	9	4138,13	459,79	13,49	0,000	
Lineer	3	3756,91	1252,30	36,73	0,000	
X_1: asit derişimi (Co, mol/L)	1	171,40	171,40	5,03	0,033	1,00
X_2: sıvı-katı oranı (S/K, mL/g)	1	1056,36	1056,36	30,98	0,000	1,00
X_3: sıcaklık (T, ºC)	1	2529,15	2529,15	74,18	0,000	1,00
Kare Etkileşim	3	308,39	102,80	3,02	0,045	
X_1*X_1	1	157,94	157,94	4,63	0,040	1,02
X_2*X_2	1	100,03	100,03	2,93	0,097	1,02
X_3*X_3	1	110,44	110,44	3,24	0,082	1,02
2-Yönlü Etkileşim	3	72,83	24,28	0,71	0,552	
X_1*X_2	1	7,54	7,54	0,22	**0,642**	1,00
X_1*X_3	1	55,05	55,05	1,61	0,214	1,00
X_2*X_3	1	10,24	10,24	0,30	0,588	1,00
Hata	30	1022,84	34,09			
Uyum Eksikliği	5	828,25	165,65	21,28	0,000	
Saf Hata	25	194,60	7,78			
Toplam	39	5160,97				
Model Özeti	: S=5,84	R^2=%80,18	R^2 (adj)=%74,24		R^2 (pred)=%58,38	
İndirgenmiş Model Özeti	: S=0,49	R^2=%99,82	R^2 (adj)=%99,77		R^2 (pred)=%99,66	



$$\text{Ni}\,(\%) = 83{,}639 + 1{,}267\,X_1 + 2{,}645\,X_2 + 6{,}181\,X_3 - 2{,}773\,X_1^2 - 0{,}396\,X_2^2 - 2{,}426\,X_3^2 - 1{,}184\,X_1{*}X_3 + 1{,}332\,X_2{*}X_3$$

Şekil 3.29. Na_2CO_3-MD sonrası *U*-AL ile nikel kazanım verimi için yanıt yüzey ve kontür grafikleri (Sabit faktör değerleri: Co=1,25 mol/L, S/K oranı=55 mL/g, T=60 ºC)



$$\text{Fe (\%)} = 68{,}204 + 2{,}505\,X_1 + 6{,}219\,X_2 + 9{,}623\,X_3 - 2{,}341\,X_1^2 - 1{,}863\,X_2^2 - 1{,}958\,X_3^2 - 1{,}855\,X_1{*}X_3 + 0{,}800\,X_2{*}X_3$$

Şekil 3.30. Na_2CO_3-MD sonrası *U*-AL ile çözünen demir miktarı için yanıt yüzey ve kontür grafikleri (Sabit faktör değerleri: Co=1,25 mol/L, S/K oranı=55 mL/g, T=60 ºC)

İndirgenmiş model denklemlerinden, sıcaklığın hem nikel kazanım verimi hem de çözünen demir miktarı için en önemli etkiye sahip olduğu belirlendi. Şekil 3.29'da verilen yanıt yüzey ve kontür grafikleri, sıcaklığın sinerjistik etkisi nedeniyle, artan sıcaklıkla nikel kazanım veriminin arttığını gösterdi. Sıcaklık, ~90 ºC olduğunda, tüm asit derişimleri için %85-90 aralığında nikel kazanım verimlerinin elde edilebileceği görüldü. Nikel kazanım verimi, asit derişiminin artırılmasıyla artarken; belirli bir asit derişiminden (~1,75 mol/L) sonra S/K oranına bağlı olarak azaldı. Nikel kazanım verimindeki bu azalmanın nedeni, önemli miktarda silikanın liç ortamındaki laterit yüzeyinde bir difüzyon tabakası oluşturması ile ilişkilendirildi (Kursunoglu ve Kaya, 2016).

Na_2CO_3-MD sonrası *U*-AL için belirlenen optimum koşullarda (Co=1,20 mol/L H_2SO_4, S/K oranı=100 mL/g ve T=95 ºC), modelden tahmin edilen ve deneysel elde edilen nikel kazanım verimleri sırasıyla %95,31±0,27 (N=2) ve %95,79±0,84 (N=2) olarak bulundu. Bu koşullarda, modelden tahmin edilen ve deneysel elde edilen çözünen demir miktarları ise sırasıyla, %86,34±0,49 (N=2) ve %85,53±1,02 (N=2) olarak bulundu. Optimum koşulları belirlerken, asit derişiminin 0,10 mol/L artırılması ve sıcaklığın ~15 ºC düşürülmesi ile elde edilen nikel kazanım verimleri arasında sadece %2 oranında bir fark gözlendi. Bu nedenle, 1,30 mol/L H_2SO_4, 100 (mL/g) S/K oranı ve 80 ºC diğer bir optimum *U*-AL koşulu olarak belirlendi. Bu koşullarda, modelden tahmin edilen ve deneysel elde edilen nikel kazanım verimleri sırasıyla, %92,79±0,27 (N=2) ve %93,23±1,05 (N=2) olarak bulundu. Sıcaklığın 95 ºC'den 80 ºC'ye düşürülmesine rağmen elde edilen nikel kazanım verimlerinin neredeyse aynı olması, düşürülen sıcaklığın nikel kazanım verimine olan etkisinin, asit derişiminin 0,10 mol/L artırılması ile sağlanabileceğini gösterdi (Tablo 3.28). Elde edilen bu sonuç, nikel kazanım verimi ve çözünen demir miktarı bakımından avantaj sağlamasa da işlemin enerji ihtiyacının karşılanması bakımından yararlı bulundu.

Tablo 3.28. *Na_2CO_3*-MD sonrası belirlenen optimum *U*-AL koşullarında nikel kazanım verimleri ve çözünen demir miktarları

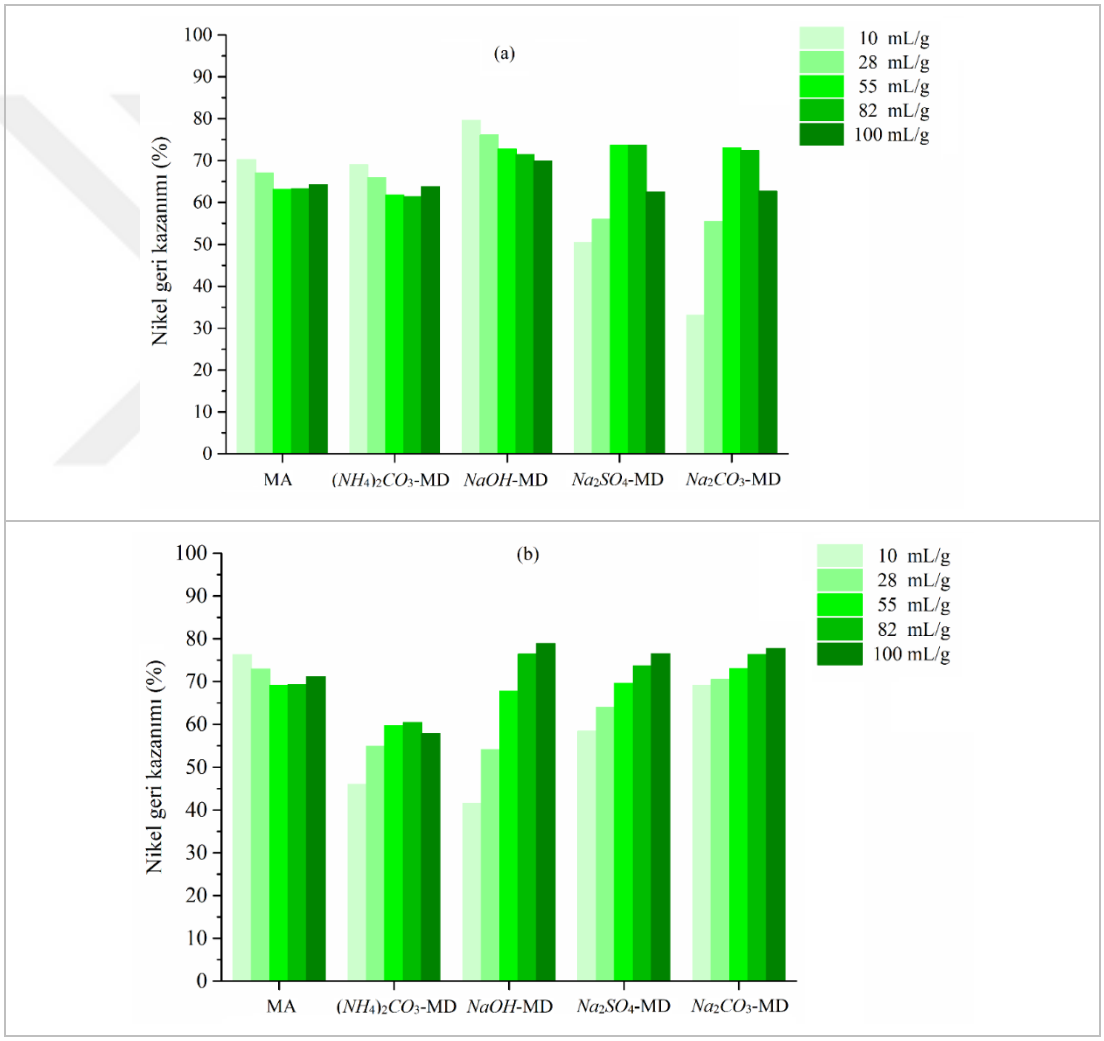
Optimum koşullar			*Tahmin edilen		*Deneysel	
Co (mol/L)	S/K oranı (mL/g)	T (ºC)	Ni(%) ± S	Fe(%) ± S	Ni(%) ± S	Fe(%) ± S
1,20	**100**	**95**	**95,31 ± 0,27**	**86,34 ± 0,49**	**95,79 ± 0,84**	**85,53 ± 1,02**
1,30	100	80	92,79 ± 0,27	82,17 ± 0,49	93,23 ± 1,05	81,46 ± 1,24

*(N=2)

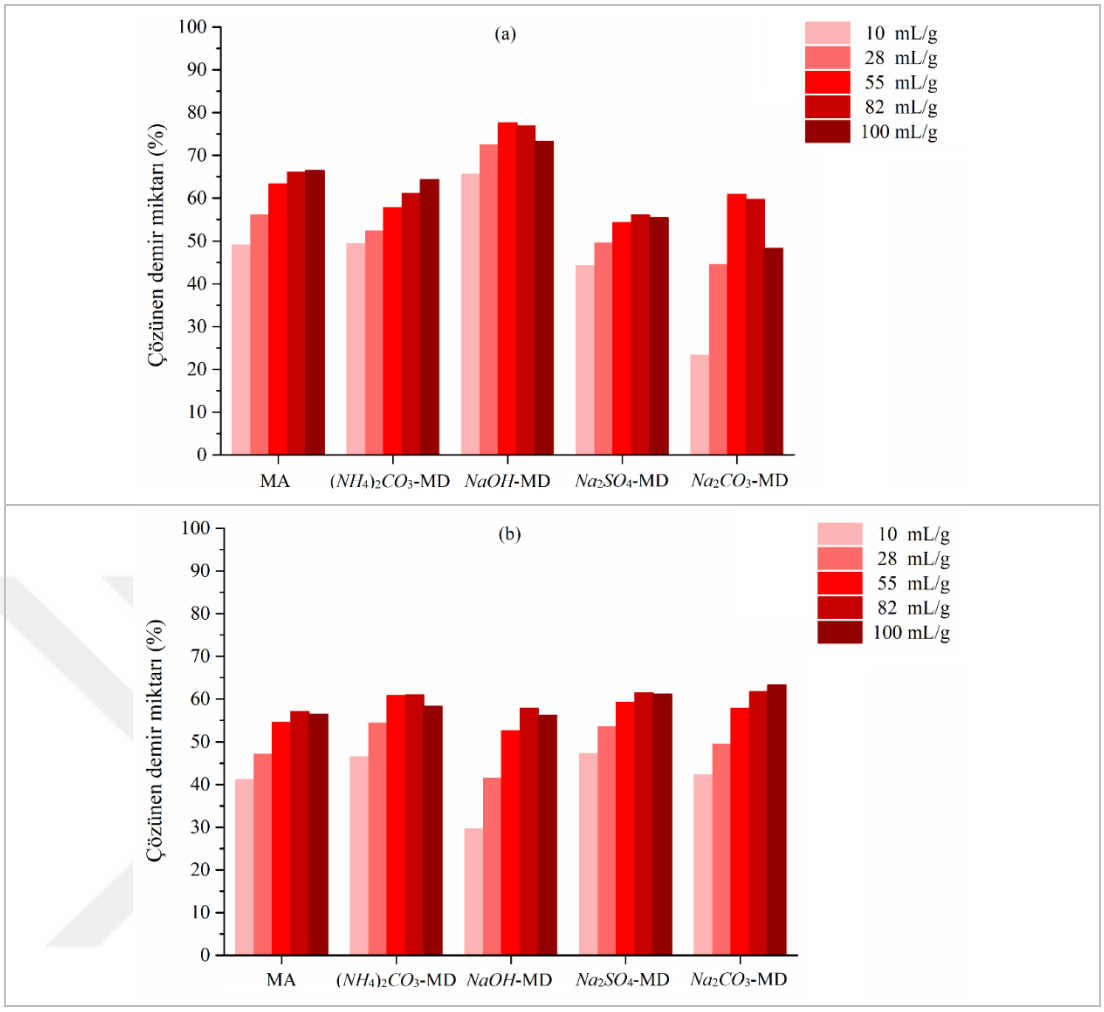
3.2. Liç Kinetiği: Çözünme Mekanizması Üzerine Çeşitli Faktörlerin Etkisi

3.2.1. Sıvı-katı oranının etkisi

Liç işlemlerinde, liç ortamının cevher içeriği ve asit miktarı bakımından sürece olan etkisi çeşitli sıvı-katı oranlarında (S/K=10, 28, 55, 82 ve 100 mL/g), 0,50 mol/L H_2SO_4 ve 60 ºC sıcaklık için elde edilen nikel kazanım verimleri (Ni(%)) ve çözünen demir miktarları (Fe(%)) değerlendirilerek incelendi. Mekanokimyasal prosesler sonrası hem AL hem de *U*-AL ile elde edilen sonuçlar Şekil 3.31 ve Şekil 3.32'de verildi.



Şekil 3.31. S/K oranının mekanokimyasal prosesler sonrası uygulanan (a) AL ve (b) *U*-AL işlemlerinde nikel kazanım verimi üzerine etkisi



Şekil 3.32. S/K oranının mekanokimyasal prosesler sonrası uygulanan (a) AL ve (b) *U*-AL işlemlerinde çözünen demir miktarı üzerine etkisi

MA sonrası AL işlemlerinde en yüksek nikel kazanım veriminin (%70,21) elde edildiği 10 (mL/g) S/K oranında, çözünen demir miktarının en düşük seviyede olduğu belirlendi (%49,10). S/K oranının artan seviyeleri için çözünen demir miktarı artarken, nikel kazanım veriminin azaldığı gözlendi. MA sonrası *U*-AL işlemlerinde ise, en yüksek nikel kazanım verimi 10 (mL/g) S/K oranında ~%76,24 olarak elde edilirken; bu koşullarda çözünen demir miktarı %72,65 olarak bulundu. S/K oranının düşük seviyelerinde nikel kazanım verimi artarken, çözünen demir miktarının da arttığı gözlendi.

$(NH_4)_2CO_3$-MD sonrası AL işlemlerinde, değişen S/K oranı seviyeleri için nikel kazanım verimlerinde ~%5 oranında değişim gözlendi. Seçilen liç koşullarında, en yüksek nikel kazanım verimi, 10 (mL/g) S/K oranında %69,03 olarak elde edilirken; bu koşullarda çözünen demir miktarı %49,45 olarak bulundu. S/K oranının artan

seviyelerinde çözünen demir miktarının da arttığı gözlendi. 100 (mL/g) S/K oranında en yüksek demir çözünme miktarı %64,44 olarak bulundu. $(NH_4)_2CO_3$-MD sonrası *U*-AL işlemlerinde ise, S/K oranının artan seviyelerinde nikel kazanım verimlerinin arttığı gözlendi. En yüksek nikel kazanım veriminin %60,41 olarak 82 (mL/g) S/K oranında elde edildiği belirlendi. Bu koşullarda, çözünen demir miktarı %61,09 olarak bulundu.

NaOH-MD sonrası AL işlemlerinde, nikel kazanım verimi en düşük S/K oranında (10 mL/g) %79,53 iken, en yüksek S/K oranında (100 mL/g) %69,91 olarak elde edildi. Bu koşullarda, çözünen demir miktarları sırasıyla, %65,64 ve %73,26 olarak bulundu. *NaOH*-MD sonrası *U*-AL işlemlerinde ise, AL işlemlerinde gözlenenin aksine, S/K oranının yüksek seviyelerinde nikel kazanım veriminin arttığı (10 mL/g için %41,55, 100 mL/g için %78,94) gözlendi. 100 (mL/g) S/K oranında çözünen demir miktarı %56,22 olarak bulundu.

Na_2SO_4-MD sonrası hem AL hem de *U*-AL işlemlerinde, artan S/K oranları için nikel kazanım verimlerinin arttığı gözlendi. AL işlemlerinde 82 mL/g S/K oranında %73,64; *U*-AL işlemlerinde ise 100 mL/g S/K oranında %76,52 verimle nikel kazanımı sağlandı. Bu koşullarda, çözünen demir miktarları ise sırasıyla, %56,02 ve %61,08 olarak bulundu.

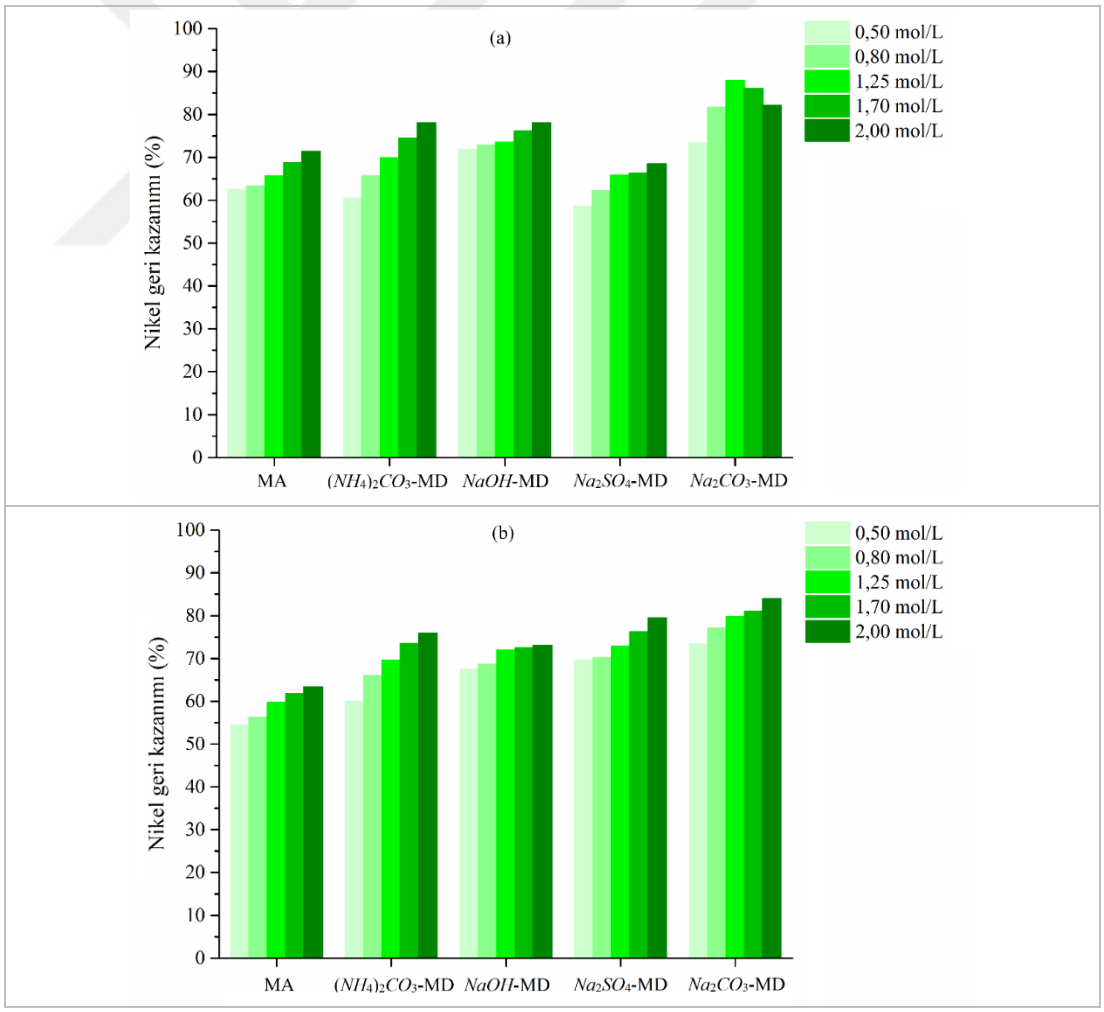
Na_2CO_3-MD sonrası AL işlemlerinde, S/K oranının artan seviyelerinde nikel kazanım verimlerinde önemli oranda bir artış gözlendi. Nikel kazanımı, 10 (mL/g) S/K oranında %33,11; 28 (mL/g) S/K oranında %55,45 ve 55 (mL/g) S/K oranında ise %72,93 olarak en yüksek verimle elde edildi. 55 (mL/g) S/K oranında çözünen demir miktarı %60,94 olarak bulundu. Na_2CO_3-MD sonrası *U*-AL işlemlerinde ise, en yüksek nikel kazanımı 100 (mL/g) S/K oranında %77,74 verimle elde edildi. Bu koşullarda, çözünen demir miktarı %63,33 olarak bulundu.

Genel olarak, liç ortamında artan cevher içeriğiyle (azalan S/K oranları) birlikte liç etkinliğinin azalması; (i) cevherin, tanecik yüzeyinde bir difüzyon tabakası oluşturan önemli miktarda silika içermesi, (ii) laterit tanecik yüzeyinde gözenekli bir katı ürün tabakasının oluşumu nedeniyle reaksiyona girmemiş yüzeylerin H^+ iyonlarına sınırlı erişimi ve (iii) hematit ve götit gibi refrakter mineral fazların yavaş çözünme davranışı gibi nedenler ile ilişkilendirilir (Kursunoglu ve Kaya, 2016).

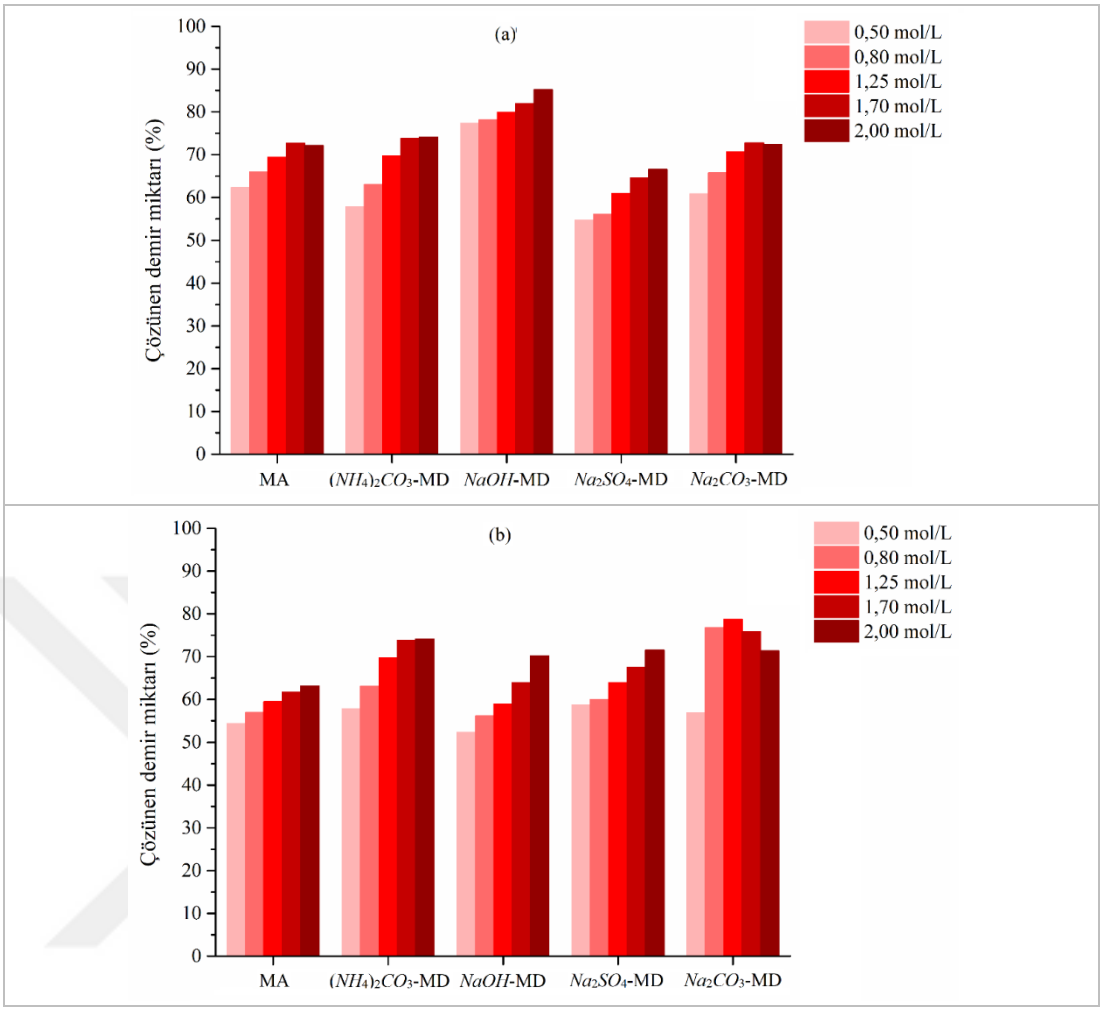
3.2.2. Asit derişiminin etkisi

Liç işlemlerinde, liç reaktifi olarak kullanılan H_2SO_4 derişiminin sürece olan etkisi çeşitli derişimlerde ($Co_{(H_2SO_4)}$=0,50, 1,25, 1,70 ve 2,00 mol/L), 55 (mL/g) S/K oranında ve 60 ºC sıcaklıkta elde edilen nikel kazanım verimleri ve çözünen demir miktarları değerlendirilerek incelendi. Mekanokimyasal prosesler sonrası AL ve *U*-AL ile elde edilen sonuçlar Şekil 3.33 ve Şekil 3.34'te gösterildi.

Tüm mekanokimyasal işlemlerden sonra uygulanan AL ve *U*-AL işlemlerinde, yüksek H_2SO_4 derişimlerinin nikel kazanım verimleri yanında çözünen demir miktarlarında da önemli artışlara neden olduğu gözlendi. En yüksek nikel kazanımı Na_2CO_3-MD işleminden sonra AL ve *U*-AL ile sırasıyla, %82,16 ve %83,92 verimle elde edildi. Bu koşullarda çözünen demir miktarları sırasıyla, %72,44 ve %71,47 olarak bulundu.



Şekil 3.33. Asit derişiminin mekanokimyasal prosesler sonrası uygulanan (a) AL ve (b) *U*-AL işlemlerinde nikel kazanım verimi üzerine etkisi



Şekil 3.34. Asit derişiminin mekanokimyasal prosesler sonrası uygulanan (a) AL ve (b) *U*-AL işlemlerinde çözünen demir miktarı üzerine etkisi

3.2.3. Sıcaklığın etkisi

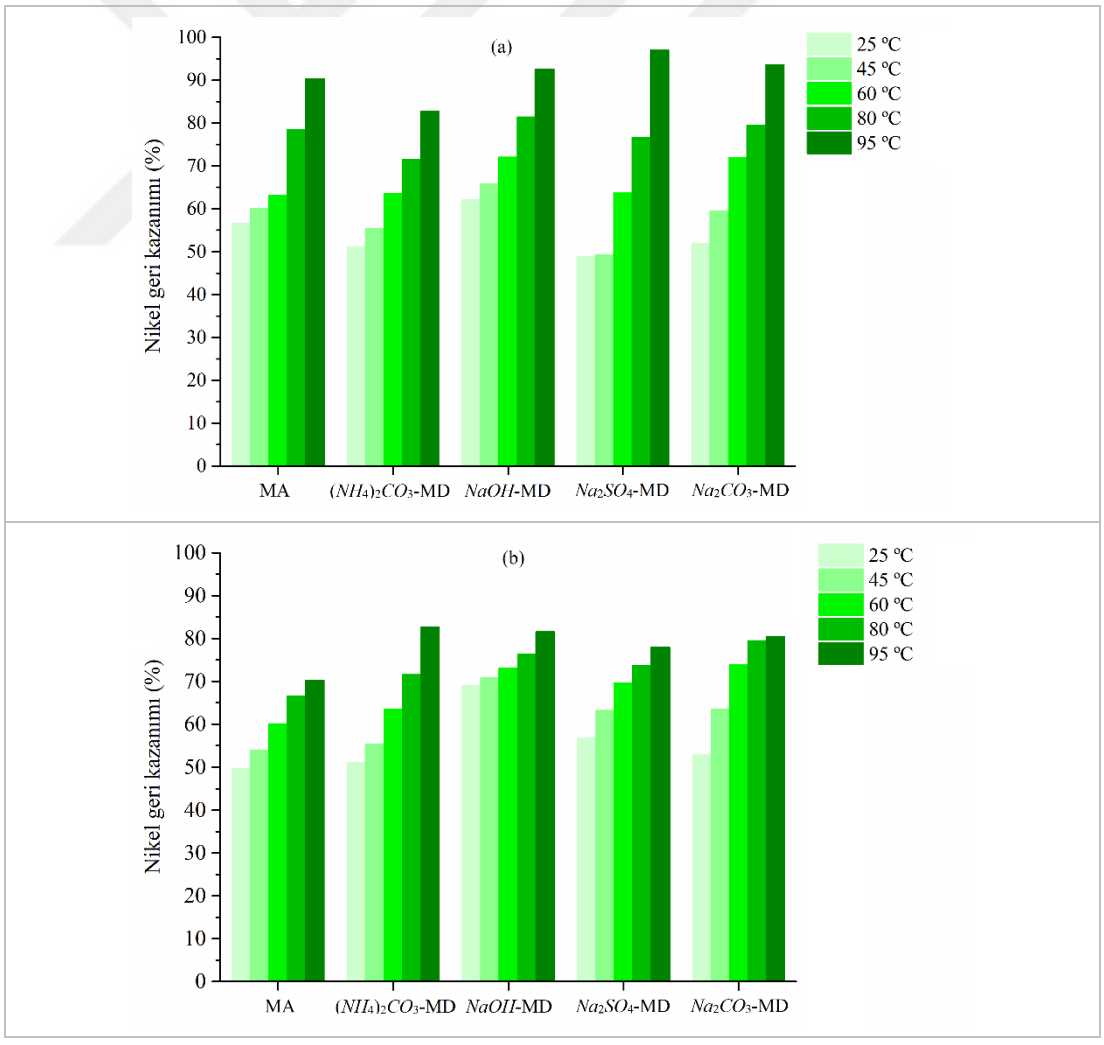
Liç işlemleri sırasında sıcaklığın mineral çözünme davranışı üzerindeki etkisi, çeşitli sıcaklıklarda (T=25-95 ºC), 0,50 mol/L H_2SO_4 ile 55 (mL/g) S/K oranında elde edilen nikel kazanım verimleri ve çözünen demir miktarları değerlendirilerek incelendi. Mekanokimyasal prosesler sonrası AL ve *U*-AL işlemleri ile elde edilen sonuçlar Şekil 3.35 ve Şekil 3.36'da gösterildi.

MA sonrası AL işleminde, nikel kazanım verimlerinde artan sıcaklıkla önemli oranda artış sağlandı. 25 ila 60 ºC aralığında elde edilen kazanım verimleri arasında ~%10 oranında fark gözlenirken; 60 ºC üzerindeki sıcaklıklarda nikel çözünmesinin önemli oranda arttığı gözlendi. 95 ºC'de %90,32 verimle nikel kazanımı elde edilirken, çözünen demir miktarı %89,15 olarak bulundu. MA sonrası *U*-AL işlemlerinde, artan

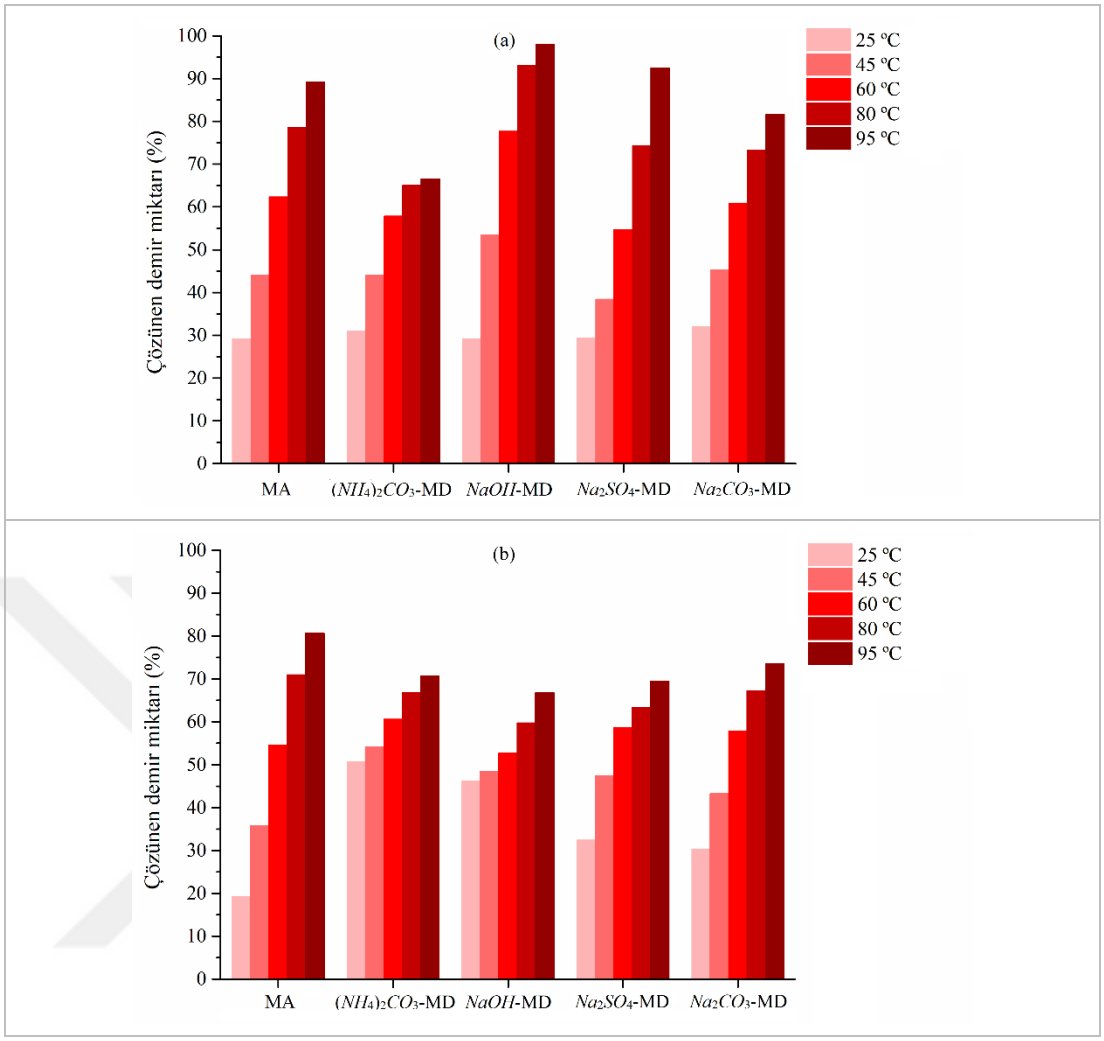
sıcaklıkla artan nikel kazanım verimleri 60 ºC'de %75,83; 80 ºC'de %86,35 ve 95 ºC'de %98,72'ye ulaştı. Benzer şekilde, artan sıcaklığa bağlı olarak çözünen demir miktarları; 60 ºC'de %73,22 iken, 80 ºC'de %91,51'e ve 95 ºC'de %100'e ulaştı.

$(NH_4)_2CO_3$-MD sonrası AL ile 25 ºC'de %51,15 olan nikel kazanım verimi sıcaklık artışı ile 95 ºC'de %82,78'e ulaştı. Bu koşullarda, çözünen demir miktarı %66,55 olarak bulundu. $(NH_4)_2CO_3$-MD sonrası *U*-AL ile en yüksek nikel kazanım verimi 95 ºC'de %82,73 olarak elde edilirken, çözünen demir miktarı %70,85'ti.

NaOH-MD sonrası AL işleminde, 95 ºC'de %92,64 nikel kazanım verimi elde edilirken, çözünen demir miktarının %98,54'e ulaştığı gözlendi. *NaOH*-MD sonrası *U*-AL işleminde ise, elde edilen nikel kazanım verimi %81,65 ve çözünen demir miktarı %66,71 olarak bulundu.



Şekil 3.35. Sıcaklığın mekanokimyasal prosesler sonrası uygulanan (a) AL ve (b) *U*-AL işlemlerinde nikel kazanım verimi üzerine etkisi



Şekil 3.36. Sıcaklığın mekanokimyasal prosesler sonrası uygulanan (a) AL ve (b) *U*-AL işlemlerinde çözünen demir miktarı üzerine etkisi

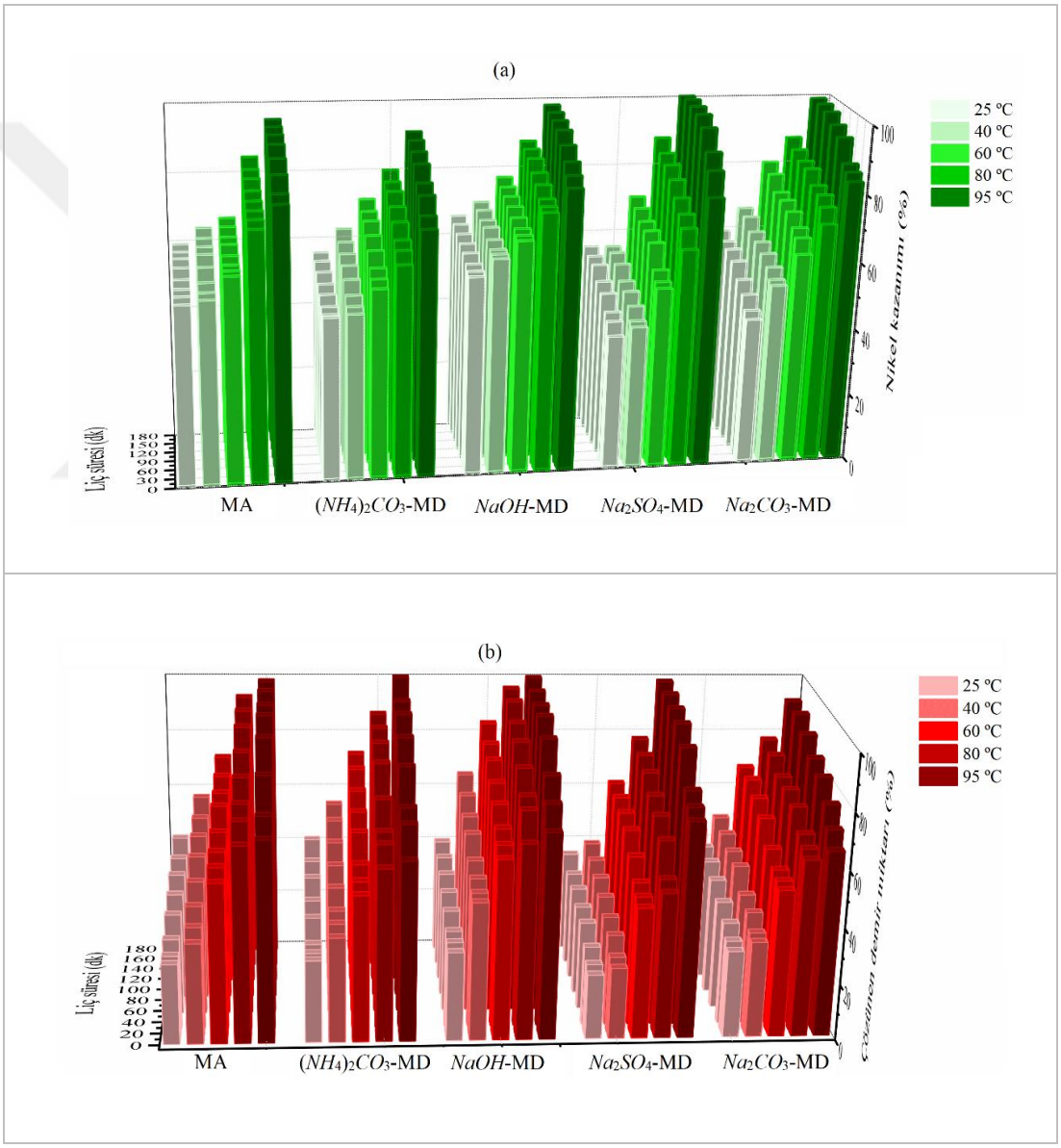
Sıcaklık artışının mineral çözünme davranışı üzerine etkisinin en belirgin gözlendiği Na_2SO_4-MD sonrası AL işleminde, 95 ºC'de %96,94 nikel kazanım verimine ulaşılırken, bu koşulda elde edilen çözünen demir miktarı (%92,52) oldukça yüksekti.

Na_2CO_3-MD sonrası AL işleminde %93,52 verimle nikel kazanımının elde edildiği yüksek sıcaklığa (95 ºC) rağmen, çözünen demir miktarının daha az (%81,62) olduğu gözlendi. Na_2CO_3-MD sonrası *U*-AL işleminde ise 95 ºC'de en yüksek nikel kazanımı %80,55 verimle elde edilirken, çözünen demir miktarı %73,62 olarak bulundu.

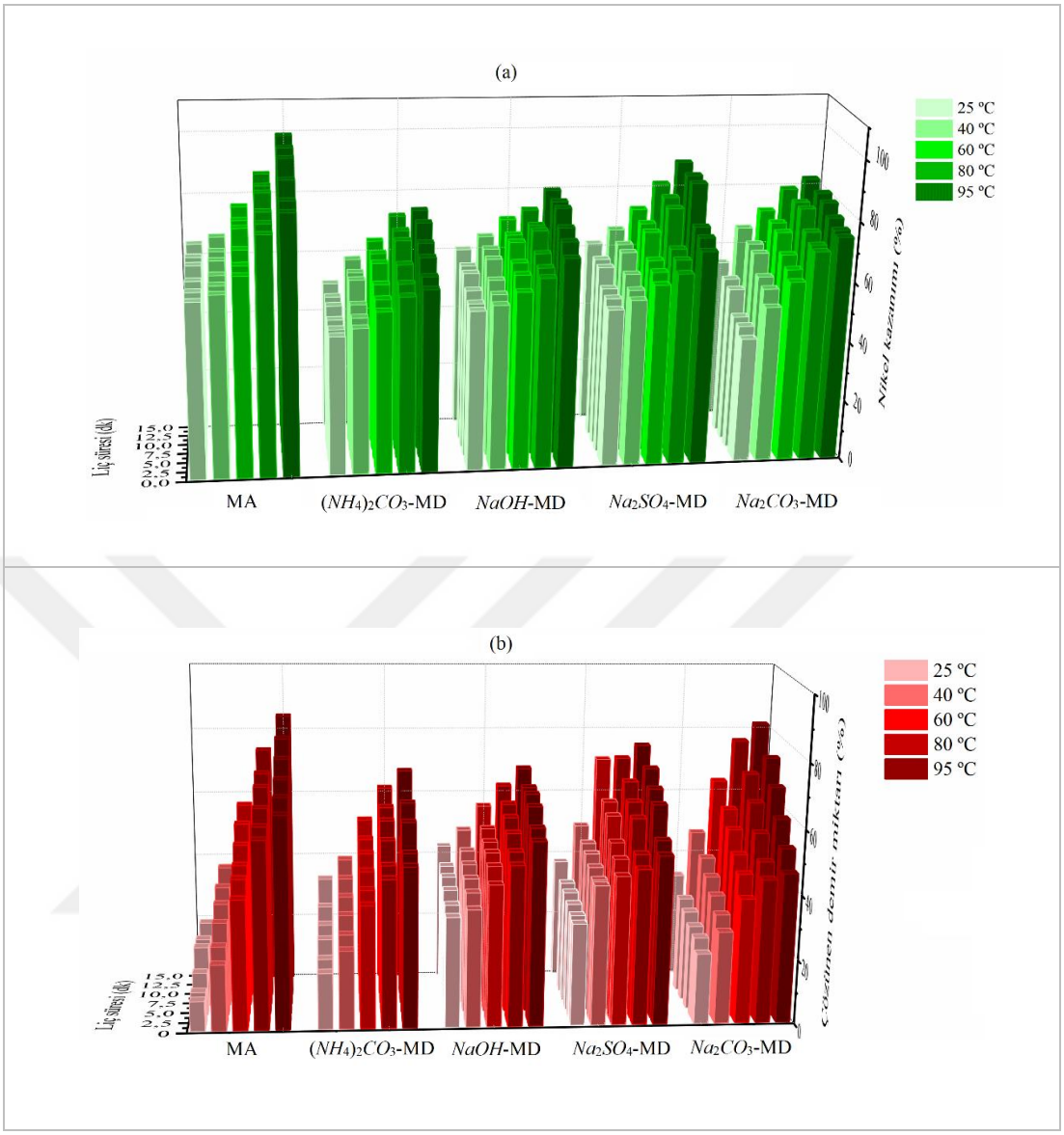
Elde edilen sonuçlar, çözünme reaksiyon kinetiğinin sıcaklığa güçlü bir şekilde bağlı olduğunu gösterdi. Tüm mekanokimyasal işlemler sonrası liç uygulamalarında, sıcaklığın artırılmasıyla hem nikel kazanım verimlerinde hem de çözünen demir miktarlarında önemli oranda artış gözlendi.

3.2.4. Ultrasonikasyon ve karıştırma süresinin etkisi

Liç işlemlerinde, sıcaklık kadar temas süresi de çözünme reaksiyon kinetiğini önemli derecede etkilemektedir. Temas süresinin mineral çözünme davranışı üzerindeki etkisi çeşitli sıcaklıklarda (T=25-95 ºC), 0,50 mol/L H_2SO_4 ile 55 (mL/g) S/K oranında belirli temas sürelerinde elde edilen nikel kazanım verimleri ve çözünen demir miktarları değerlendirilerek incelendi. Mekanokimyasal prosesler sonrası uygulanan AL ve *U*-AL işlemleri için elde edilen sonuçlar, Şekil 3.37 ve Şekil 3.38'de gösterildi.



Şekil 3.37. Temas süresinin mekanokimyasal prosesler sonrası uygulanan AL işlemlerinde (a) nikel kazanım verimi ve (b) çözünen demir miktarı üzerine etkisi



Şekil 3.38. Temas süresinin mekanokimyasal prosesler sonrası uygulanan *U*-AL işlemlerinde (a) nikel kazanım verimi ve (b) çözünen demir miktarı üzerine etkisi

Ultrasonun reaktantlar arasındaki yüzey alanını artırmak, çözünmeyi hızlandırmak ve katı bir reaktantın yüzeyini yenilemek gibi mekanik etkileri sayesinde liç işleminde çözünme hızına olumlu etkisi olduğu belirlendi (Yang ve diğ., 2018).

Ultrason destekli liç proseslerinde, artan kütle transferinin bir sonucu olarak çözünme reaksiyon hızının artması nedeniyle liç süresinin kısaldığı gözlendi. Kantitatif nikel kazanım verimleri (Ni(%) ≥ %95), AL ile 30 dk.'lık temas süresi sonunda elde edilirken, *U*-AL ile sadece 10 dk.'lık temas süresinde elde edildi. *U*-AL ile nikel kazanımı 10 dk. sonra neredeyse değişmezken, çözünen demir miktarının artan liç süresi ile arttığı gözlendi.

3.3. Liç Kinetiği: Çözünme Mekanizmasının Belirlenmesi

Mekanokimyasal prosesler sonrası farklı sıcaklıklarda (25-95 ºC) gerçekleştirilen AL ve *U*-AL işlemlerinden elde edilen veriler, küçülen çekirdek model denklemlerine göre değerlendirildi. Mekanokimyasal prosesler sonrası uygulanan AL ve *U*-AL ile nikel ve demir çözünmesi için uygun kinetik model, küçülen çekirdek model denklemlerinden türetilen nonlineer eğriler kullanılarak belirlendi (EK-B, EK-C). Kinetik modellere ait çözünme hız sabitleri (k_s, k_f, k_d ve k_m) ve kinetik verilerin modellerle korelasyonuna ait parametreler Tablo 3.29-3.32'de sunuldu. Nikel ve demir çözünmesine ait hız kontrol mekanizmasını tanımlayan model, kinetik model denklemleri ile deneysel veriler arasındaki uyumu ifade eden korelasyon katsayıları (R^2) dikkate alınarak belirlendi. Hem mekanokimyasal proseslerin hem de sonrasında uygulanan liç işlemlerinin lateritin çözünme davranışı üzerine etkisi elde edilen sonuçlar ile ortaya konuldu.

Kinetik modeller ile deneysel veriler arasındaki ilişkiyi gösteren nonlineer eğrilerin yüksek korelasyon katsayıları, Na_2SO_4-MD sonrası AL hariç tüm liç işlemlerinde nikel çözünme mekanizmalarının, kimyasal reaksiyon ve difüzyonunun bir kombinasyonu ile kontrol edildiğini gösterdi. Ayrıca, ultrason destekli liç işlemi ile çözünme hız sabitlerinin (k_m) arttığı gözlendi. Bu durum, AL için 30 dk. olarak belirlenen denge süresinin, *U*-AL için 10 dk. olmasını da açıklamaktadır. Liç işlemlerinde ultrasonik gücün kullanımı, dengeye ulaşma hızı üzerinde olumlu bir etki yaratmış; çözünme reaksiyon hızını artırması yanında sorpsiyon kütle transferini kolaylaştırarak liç işleminin daha kısa sürede tamamlanmasına katkıda bulunmuştur (Kostić ve diğ., 2016).

Mekanokimyasal işlem görmüş laterit örneklerinden AL ve *U*-AL işlemleri ile elde edilen nikel ve demir için çözünme reaksiyonlarına ait aktivasyon enerjileri, Arrhenius denklemine göre elde edilen nonlineer eğrilerden hesaplandı (EK-D). Çetintaş (2014) tarafından gerçekleştirilen yüksek lisans tez çalışması kapsamında, işlem görmemiş ham laterit cevherinden nikel ve demirin çözünme reaksiyonu için hesaplanan aktivasyon enerjileri sırasıyla, 47,31 kJ/mol ve 80,60 kJ/mol olarak bulunmuştu (Co=1,25 mol/L, S/K oranı=55 mL/g, t=3 saat koşullarında) (Çetintaş, 2014).

Tablo 3.29. Mekanokimyasal prosesler sonrası uygulanan AL işlemlerinde nikel çözünmesi için kinetik model denklemlerine ait sabitler

Proses	T (ºC)	Yüzeyde kimyasal reaksiyon $1-(1-\alpha)^{1/3}$		Sıvı film yüzeyinde difüzyon $1-(1-\alpha)^{2/3}$		Sıvı-katı tabakadan difüzyon $1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$		Kimyasal reaksiyon ve difüzyon $1-2(1-\alpha)^{1/3}+(1-\alpha)^{2/3}$	
		k_s (1/dk.)	R^2	k_f (1/dk.)	R^2	k_d (1/dk.)	R^2	k_m (1/dk.)	R^2
MA	25	0,0001	0,8974	0,0002	0,8952	0,0001	0,9021	0,0001	**0,9042**
	40	0,0003	0,8969	0,0005	0,8919	0,0001	0,9059	0,0002	**0,9105**
	60	0,0004	0,9679	0,0004	0,9706	0,0001	0,9761	0,0002	**0,9778**
	80	0,0005	0,9602	0,0006	0,9657	0,0002	0,9714	0,0004	**0,9734**
	95	0,0007	0,8724	0,0010	0,9017	0,0005	0,9247	0,0012	**0,9483**
$(NH_4)_2CO_3$-MD	25	0,0002	0,9907	0,0004	0,9898	0,0001	0,9927	0,0001	**0,9932**
	40	0,0004	0,9788	0,0006	0,9751	0,0002	0,9857	0,0002	**0,9881**
	60	0,0008	0,9600	0,0008	0,9665	0,0002	0,9801	0,0003	**0,9845**
	80	0,0009	0,9475	0,0009	0,9585	0,0003	0,9757	0,0005	**0,9827**
	95	0,0010	0,9051	0,0012	0,9306	0,0005	0,9565	0,0010	**0,9730**
NaOH-MD	25	0,0002	0,9763	0,0003	0,9739	0,0001	0,9798	0,0001	**0,9819**
	40	0,0002	0,9827	0,0003	0,9818	0,0001	0,9837	0,0001	**0,9844**
	60	0,0004	0,9902	0,0004	0,9924	0,0002	0,9956	0,0002	**0,9967**
	80	0,0006	0,9782	0,0008	0,9841	0,0003	0,9897	0,0006	**0,9928**
	95	0,0008	0,8793	0,0013	0,9257	0,0007	0,9526	0,0019	**0,9819**
Na_2SO_4-MD	25	0,0004	0,9326	0,0007	0,9264	0,0001	0,9497	0,0002	**0,9545**
	40	0,0004	0,9651	0,0006	0,9368	0,0001	0,9510	0,0002	**0,9540**
	60	0,0006	0,9379	0,0008	0,9301	0,0002	0,9490	0,0003	**0,9555**
	80	0,0011	0,9718	0,0013	0,9562	0,0005	0,9788	0,0009	**0,9859**
	95	0,0052	0,9898	0,0034	0,9434	0,0020	0,9780	0,0055	**0,9985**
Na_2CO_3-MD	25	0,0005	0,9265	0,0007	0,9202	0,0002	0,9417	0,0002	**0,9470**
	40	0,0004	0,9729	0,0006	0,9692	0,0002	0,9786	0,0002	**0,9811**
	60	0,0007	0,9511	0,0009	0,9427	0,0003	0,9574	0,0005	**0,9614**
	80	0,0008	0,9389	0,0009	0,9220	0,0004	0,9453	0,0006	**0,9571**
	95	0,0022	0,9908	0,0017	0,9686	0,0010	0,9839	0,0025	**0,9845**

Tablo 3.30. Mekanokimyasal prosesler sonrası uygulanan AL işlemlerinde demir çözünmesi için kinetik model denklemlerine ait sabitler

Proses	T (ºC)	Yüzeyde kimyasal reaksiyon $1-(1-\alpha)^{1/3}$		Sıvı film yüzeyinde difüzyon $1-(1-\alpha)^{2/3}$		Sıvı-katı tabakadan difüzyon $1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$		Kimyasal reaksiyon ve difüzyon $1-2(1-\alpha)^{1/3}+(1-\alpha)^{2/3}$	
		k_s (1/dk.)	R^2	k_f (1/dk.)	R^2	k_d (1/dk.)	R^2	k_m (1/dk.)	R^2
MA	25	0,0004	0,9643	0,0006	0,9609	0,0001	0,9791	0,0001	**0,9811**
	40	0,0006	0,9534	0,0010	0,9451	0,0002	0,9752	0,0002	**0,9802**
	60	0,0006	0,9284	0,0011	0,9772	0,0002	0,9395	0,0005	**0,9462**
	80	0,0016	0,9685	0,0019	0,9612	0,0008	0,9713	0,0015	**0,9841**
	95	0,0066	0,9457	0,0054	0,9102	0,0027	0,9892	0,0073	**0,9918**
$(NH_4)_2CO_3$-MD	25	0,0003	0,9847	0,0006	0,9848	0,0001	0,9813	0,0001	**0,9801**
	40	0,0005	0,9879	0,0008	0,9853	0,0002	0,9931	0,0002	**0,9936**
	60	0,0008	0,9655	0,0012	0,9560	0,0003	0,9773	0,0005	**0,9834**
	80	0,0014	0,9369	0,0017	0,9199	0,0007	0,9440	0,0011	**0,9560**
	95	0,0032	0,9772	0,0036	0,9542	0,0015	0,9840	0,0028	**0,9910**
NaOH-MD	25	0,0002	0,9705	0,0004	0,9682	0,0001	0,9810	0,0001	**0,9828**
	40	0,0006	0,9892	0,0008	0,9889	0,0002	0,9878	0,0003	**0,9859**
	60	0,0011	0,9663	0,0012	0,9776	0,0004	0,9900	0,0009	**0,9925**
	80	0,0014	0,8814	0,0019	0,9363	0,0010	0,9737	0,0021	**0,9863**
	95	0,0030	0,9042	0,0044	0,9654	0,0024	0,9941	0,0062	**0,9932**
Na_2SO_4-MD	25	0,0003	0,8830	0,0005	0,8787	0,0001	0,9109	0,0001	**0,9143**
	40	0,0003	0,9075	0,0006	0,9018	0,0001	0,9386	0,0001	**0,9431**
	60	0,0005	0,9259	0,0008	0,9205	0,0002	0,9369	0,0003	**0,9414**
	80	0,0010	0,8966	0,0014	0,8735	0,0004	0,9223	0,0006	**0,9406**
	95	0,0027	0,9633	0,0021	0,9048	0,0012	0,9414	0,0032	**0,9856**
Na_2CO_3-MD	25	0,0004	0,9257	0,0006	0,9207	0,0001	0,9471	0,0001	**0,9510**
	40	0,0004	0,9242	0,0007	0,9193	0,0001	0,9414	0,0001	**0,9452**
	60	0,0006	0,9629	0,0009	0,9606	0,0002	0,9658	0,0003	**0,9672**
	80	0,0006	0,9401	0,0009	0,9312	0,0003	0,9475	0,0004	**0,9541**
	95	0,0015	0,9591	0,0017	0,9314	0,0007	0,9655	0,0014	**0,9801**

Tablo 3.31. Mekanokimyasal prosesler sonrası uygulanan *U*-AL işlemlerinde nikel çözünmesi için kinetik model denklemlerine ait sabitler

Proses	T (ºC)	Yüzeyde kimyasal reaksiyon $1-(1-\alpha)^{1/3}$		Sıvı film yüzeyinde difüzyon $1-(1-\alpha)^{2/3}$		Sıvı-katı tabakadan difüzyon $1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$		Kimyasal reaksiyon ve difüzyon $1-2(1-\alpha)^{1/3}+(1-\alpha)^{2/3}$	
		k_s (1/dk.)	R^2	k_f (1/dk.)	R^2	k_d (1/dk.)	R^2	k_m (1/dk.)	R^2
MA	25	0,0023	0,9248	0,0033	0,9217	0,0009	0,9299	0,0012	**0,9327**
	40	0,0024	0,9630	0,0034	0,9615	0,0010	0,9651	0,0014	**0,9664**
	60	0,0053	0,9469	0,0070	0,9413	0,0024	0,9516	0,0036	**0,9565**
	80	0,0052	0,9599	0,0051	0,9201	0,0026	0,9620	0,0047	**0,9698**
	95	0,0216	0,9710	0,0162	0,9371	0,0099	0,9579	0,0270	**0,9818**
$(NH_4)_2CO_3$-MD	25	0,0012	0,9411	0,0020	0,9401	0,0004	0,9442	0,0005	**0,9452**
	40	0,0035	0,9688	0,0054	0,9660	0,0012	0,9749	0,0016	**0,9771**
	60	0,0041	0,9411	0,0060	0,9358	0,0016	0,9504	0,0021	**0,9551**
	80	0,0061	0,9465	0,0069	0,8250	0,0025	0,9543	0,0036	**0,9591**
	95	0,0067	0,9513	0,0092	0,9430	0,0029	0,9602	0,0042	**0,9672**
NaOH-MD	25	0,0030	0,9519	0,0045	0,9503	0,0011	0,9548	0,0015	**0,9561**
	40	0,0041	0,9365	0,0060	0,9319	0,0016	0,9443	0,0022	**0,9485**
	60	0,0046	0,9198	0,0065	0,9107	0,0019	0,9319	0,0027	**0,9397**
	80	0,0050	0,9605	0,0068	0,9553	0,0022	0,9659	0,0032	**0,9705**
	95	0,0068	0,9333	0,0083	0,9214	0,0032	0,9405	0,0052	**0,9505**
Na_2SO_4-MD	25	0,0033	0,9623	0,0049	0,9618	0,0012	0,9625	0,0016	**0,9621**
	40	0,0044	0,9656	0,0064	0,9618	0,0017	0,9715	0,0023	**0,9743**
	60	0,0061	0,9752	0,0084	0,9726	0,0026	0,9775	0,0038	**0,9788**
	80	0,0092	0,9554	**0,0119**	**0,9651**	0,0042	0,9460	0,0065	0,9329
	95	0,0114	0,9467	**0,0132**	**0,9617**	0,0055	0,9402	0,0096	0,9207
Na_2CO_3-MD	25	0,0043	0,9853	0,0068	0,9845	0,0013	0,9859	0,0017	**0,9854**
	40	0,0054	0,9487	0,0079	0,9416	0,0021	0,9606	0,0028	**0,9657**
	60	0,0054	0,9482	0,0075	0,9415	0,0023	0,9561	0,0033	**0,9617**
	80	0,0050	0,9959	0,0064	0,9954	0,0023	0,9958	0,0037	**0,9950**
	95	0,0050	0,9762	0,0060	0,9716	0,0024	0,9782	0,0040	**0,9821**

Tablo 3.32. Mekanokimyasal prosesler sonrası uygulanan *U*-AL işlemlerinde demir çözünmesi için kinetik model denklemlerine ait sabitler

Proses	T (ºC)	Yüzeyde kimyasal reaksiyon $1-(1-\alpha)^{1/3}$		Sıvı film yüzeyinde difüzyon $1-(1-\alpha)^{2/3}$		Sıvı-katı tabakadan difüzyon $1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$		Kimyasal reaksiyon ve difüzyon $1-2(1-\alpha)^{1/3}+(1-\alpha)^{2/3}$	
		k_s (1/dk.)	R^2	k_f (1/dk.)	R^2	k_d (1/dk.)	R^2	k_m (1/dk.)	R^2
MA	25	0,0031	0,9520	0,0058	0,9501	0,0003	0,9757	0,0003	**0,9767**
	40	0,0047	0,8996	0,0084	0,8947	0,0009	0,9307	0,0010	**0,9343**
	60	0,0060	0,9385	0,0096	0,9340	0,0019	0,9497	0,0024	**0,9526**
	80	0,0080	0,9756	0,0111	0,9693	0,0034	0,9823	0,0048	**0,9867**
	95	0,0119	0,9832	0,0147	0,9753	0,0055	0,9865	0,0090	**0,9902**
$(NH_4)_2CO_3$-MD	25	0,0042	0,9878	0,0076	0,9858	0,0007	0,9968	0,0008	**0,9968**
	40	0,0045	0,9256	0,0079	0,9219	0,0009	0,9452	0,0011	**0,9477**
	60	0,0048	0,9272	0,0078	0,9221	0,0014	0,9435	0,0017	**0,9477**
	80	0,0065	0,9145	0,0099	0,9075	0,0023	0,9296	0,0030	**0,9358**
	95	0,0091	0,9359	0,0133	0,9267	0,0035	0,9500	0,0048	**0,9572**
NaOH-MD	25	0,0027	0,9393	0,0046	0,9095	0,0007	0,9538	0,0008	**0,9567**
	40	0,0037	0,9409	0,0062	0,9360	0,0010	0,9584	0,0013	**0,9622**
	60	0,0040	0,9341	0,0063	0,9361	0,0013	0,9498	0,0016	**0,9545**
	80	0,0052	0,9334	0,0078	0,9281	0,0019	0,9450	0,0025	**0,9500**
	95	0,0057	0,9177	0,0082	0,9275	0,0023	0,9292	0,0033	**0,9364**
Na_2SO_4-MD	25	0,0017	0,9904	0,0029	0,9899	0,0004	0,9921	0,0004	**0,9923**
	40	0,0022	0,9604	0,0036	0,9592	0,0007	0,9644	0,0008	**0,9656**
	60	0,0102	0,9884	0,0152	0,9910	0,0039	0,9783	0,0053	**0,9704**
	80	0,0101	0,9440	0,0149	0,9327	0,0039	0,9617	0,0054	**0,9703**
	95	0,0109	0,9471	0,0154	0,9342	0,0064	0,9718	0,0064	**0,9718**
Na_2CO_3-MD	25	0,0029	0,9569	0,0051	0,9541	0,0005	0,9752	0,0006	**0,9769**
	40	0,0058	0,9757	0,0098	0,9716	0,0015	0,9900	0,0017	**0,9919**
	60	0,0093	0,9743	0,0145	0,9665	0,0032	0,9887	0,0041	**0,9920**
	80	0,0148	0,9913	0,0214	0,9859	0,0059	0,9930	0,0082	**0,9913**
	95	0,0175	0,9923	0,0242	0,9839	0,0073	0,9949	0,0108	**0,9928**

Tablo 3.33'te verilen sonuçlara göre, mekanokimyasal işlem görmüş laterit örneklerinden hem AL hem de *U*-AL ile nikel ve demir çözünmesi için hesaplanan aktivasyon enerjisi değerlerinin, ham lateritten çözünme reaksiyonlarına ait aktivasyon enerjilerine kıyasla oldukça düşük olduğu gözlendi. Ayrıca, AL işlemlerine kıyasla, *U*-AL işlemleri ile hem nikelin hem de demirin çözünme aktivasyon enerjilerinde önemli ölçüde bir azalma olduğu gözlendi.

Tablo 3.33. Mekanokimyasal prosesler sonrası uygulanan (a) AL ve (b) *U*-AL işlemlerinde nikel ve demir için çözünme aktivasyon enerjileri

Proses	Nikel çözünmesi *E*a (kJ/mol)		Demir çözünmesi *E*a (kJ/mol)	
	(a)	(b)	(a)	(b)
Ham laterit	47,31	49,15	80,60	76,30
MA sonrası	31,56	36,74	52,88	41,42
$(NH_4)_2CO_3$-MD sonrası	27,69	25,84	43,23	23,08
NaOH-MD sonrası	38,23	14,26	56,72	17,60
Na_2SO_4-MD sonrası	39,86	13,25	49,78	38,63
Na_2CO_3-MD sonrası	30,43	10,17	25,98	37,58

Elde edilen sonuçlar, hem mekanokimyasal proseslerin hem de ultrasonik güç desteğinin nikel ve demir çözünme reaksiyonunu kolaylaştırarak liç performansına olumlu katkı sağladığını gösterdi. Mekanokimyasal prosesler sırasında meydana gelen deformasyon, faz dönüşümleri ve yeni reaktif yüzeylerin açığa çıkması lateritin liç edilebilirliği için gerekli aktivasyon enerjisinin azaltılmasına katkıda bulunmuştur (Li ve diğ., 2013). Ayrıca, mekanokimyasal prosesler sonrası liç işlemlerinde uygulanan ultrasonik güç, tepkenlerin yüzey alanını artırma ve katı reaktif yüzeyini yenileme etkisiyle artırdığı kütle transferi sayesinde çözünme hızının artmasına ve liç süresinin kısaltılmasına katkı sağlamıştır (Kursunoglu ve Kaya, 2016).

3.4. Mekanokimyasal Dönüşüm Sonrası Liç Mekanizması

Bu tez çalışmasında, laterit cevherin mekanokimyasal dönüşümü için literatürde mevcut seçici indirgeme-kavurma ve alkali liç proseslerinden yararlanılarak amonyum karbonat, sodyum hidroksit, sodyum sülfat ve sodyum karbonat gibi reaktiflerin kullanımının uygun olacağı öngörüldü. Elde edilen sonuçlar, reaktifli mekanokimyasal proseslerin, yüksek enerjili öğütme ve reaktiflerin reaktivitelerinin sinerjistik etkisiyle liç etkinliğine pozitif bir katkıda bulunduğunu destekledi. Bu pozitif katkı, endotermik reaksiyona katkıda bulunan reaktifli mekanokimyasal proseslerle kolaylaştırılan götitin dehidroksilasyonuyla açıklanabilir.

Laterit cevherler, içerikleri bakımından saprolitik (silikat/hidrosilikat) ve limonitik (oksit/hidroksit) olarak iki farklı türe ayrılır. Laterit cevherdeki nikel, demir oksit ve silikat mineralleri ile yakından ilişkilidir. Götit (FeO(OH), hidratlaşmış demir oksit) birçok lateritte nikel taşıyan önemli bir mineraldir. Nikel, amorf ya da kristalin götit ile ilişkilendirilerek, kristalin götit yüzeyi tarafından zayıf bir şekilde adsorplanmış olarak ve/veya götit yapısında bir sübstitüent olarak farklı formlarda bulunmaktadır (MacCarthy ve diğ., 2016). Genel olarak, liç prosesinde çözünme hız kontrol mekanizması cevher mineralojisindeki major fazların yanında minör fazlara da bağlıdır. Mekanokimyasal prosesler, minerallerin kristal kafeslerinde kusurların ve kırılmaların meydana gelmesini sağlayarak sadece cevher yapısındaki dönüşümlere değil, aynı zamanda nikelin yanı sıra diğer değerli metallerin de mineral yüzeyine çıkmasına pozitif bir katkı sağlamaktadır. Bu değişikliklerin, mekanokimyasal prosesler sonrası uygulanan bir liç prosesinde nikelin çözünmesini artırdığı varsayılmaktadır (Jiang ve diğ., 2013).

Ham laterit cevherin XRD paterni, laterit yapısında bağımsız nikel minerali olmadığını ve nikelin götit yapısındaki demir oksit ile ilişkili olduğunu gösterdi. Mekanokimyasal prosesler sonrası işlem görmüş tüm örneklerin XRD, SEM ve FTIR analizlerinde götit ve silikat fazların dehidroksilasyonu ve kristal yapının kısmi parçalanması gözlendi. Ayrıca, mekanokimyasal prosesler sonrası XRD paternleri, nikel ve demirin cevher yapısında NiO, FeO ve az miktarda $Ni(OH)_2$ ve $Fe(OH)_2$ olarak bulunduğunu gösterdi. Mekanik aktivasyon ve mekanokimyasal dönüşüm prosesleri sırasında meydana geldiği öngörülen faz dönüşümleri için reaksiyon mekanizmaları aşağıda verilen reaksiyonlarla özetlendi;

$$FeOOH_{(k)} = 1/2\ Fe_2O_{3(k)} + 1/2\ H_2O_{(g)} \quad (3.1)$$

$$3Fe_2O_{3(k)} + CO = 2Fe_3O_{4(k)} + CO_{2(g)} \quad (3.2)$$

$$Fe_3O_{4(k)} + CO = 3FeO_{(k)} + CO_{2(g)} \quad (3.3)$$

Eşitlik (3.2) ve (3.3)'te verilen reaksiyonlar yalnızca indirgeyici ortam koşullarında meydana gelmektedir. Atmosferik koşullarda H_2SO_4 liç işleminde götit, hematit ve kuvarsa ait çözünme mekanizmaları sırasıyla Eşitlik (3.4), (3.5) ve (3.6)'da verilen reaksiyonlara göre gerçekleşir (Liu ve diğ., 2012);

$$(Fe,Ni)OOH_{(k)} + H_2SO_{4\,(aq)} = NiSO_{4(aq)} + Fe_2(SO_4)_{3(aq)} + H_2O_{(s)} \quad (3.4)$$

$$Fe_2O_{3(k)} + 3\ H_2SO_{4(aq)} = 3\ Fe_2(SO_4)_{3\,(aq)} + 3H_2O_{(s)} \quad (3.5)$$

$$2\ SiO_{2(k)} + 4\ H_2SO_{4(aq)} = Si_2(SO_4)_{4\,(aq)} + 4\ H_2O_{(s)} \quad (3.6)$$

Mekanokimyasal prosesler sonrası mineral yapısında bulunduğu görülen NiO, $Ni(OH)_2$, FeO ve $Fe(OH)_2$ türlerinin H_2SO_4 ile çözünme reaksiyon mekanizmaları;

$$NiO_{(k)} + H_2SO_{4(aq)} = NiSO_{4(aq)} + H_2O_{(s)} \quad (3.7)$$

$$Ni(OH)_{2(k)} + H_2SO_{4(aq)} = NiSO_{4(aq)} + H_2O_{(s)} \quad (3.8)$$

$$FeO_{(k)} + H_2SO_{4(aq)} = FeSO_{4(aq)} + H_2O_{(s)} \quad (3.9)$$

$$Fe(OH)_{2(k)} + H_2SO_{4(aq)} = FeSO_{4(aq)} + H_2O_{(s)} \quad (3.10)$$

olarak öngörülmektedir.

3.5. Mekanokimyasal Prosesler Sonrası Laterit Örneklerinin ve Liç Kalıntılarının Karakterizasyonu

Yüksek enerjili öğütme sırasında nikel taşıyıcı FeO(OH) ile ilişkili götit fazının dehidroksilasyonu ve yeni amorf fazların oluşumu gibi cevher yapısında meydana gelen değişimler, FTIR, XRD, SEM ve DSC-TGA analizleri ile açıklandı. Laterit yapısında meydana gelen bu değişimler, minerallerin kristalin bölgelerinde hapis durumdaki bileşenlerinin reaksiyon arayüzeylerine taşınmasını ve dolayısıyla liç edilebilirliği artırarak metal çözünme kinetiğini hızlandıran önemli sonuçlar ortaya çıkardı (Tunç ve diğ., 2013; Baláž, 2003).

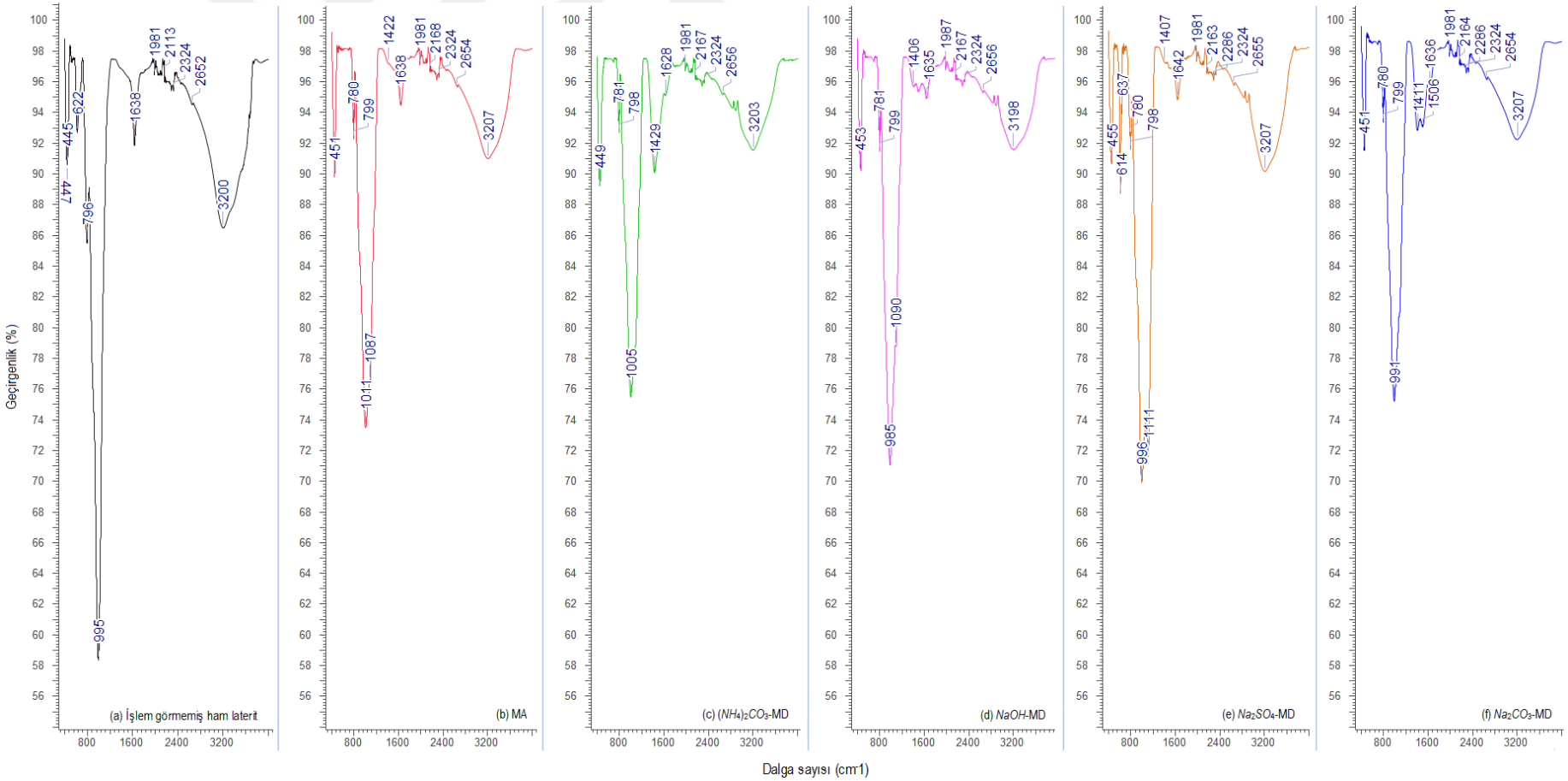
3.5.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopi analizi

FTIR analizi, hematit ve götit gibi ana mineral fazlarının Al-Fe-ikame yapısı hakkında bilgi sağlayarak demir oksit ve oksihidroksitlerin tanımlanmasında kullanılan yararlı bir araçtır (Salama ve diğ., 2015). FTIR analizi ile lateritin ana fazları olan götit, hematit ve kuvarsın FTIR aktif gruplarına ait piklerde gözlenen değişimlerle hem

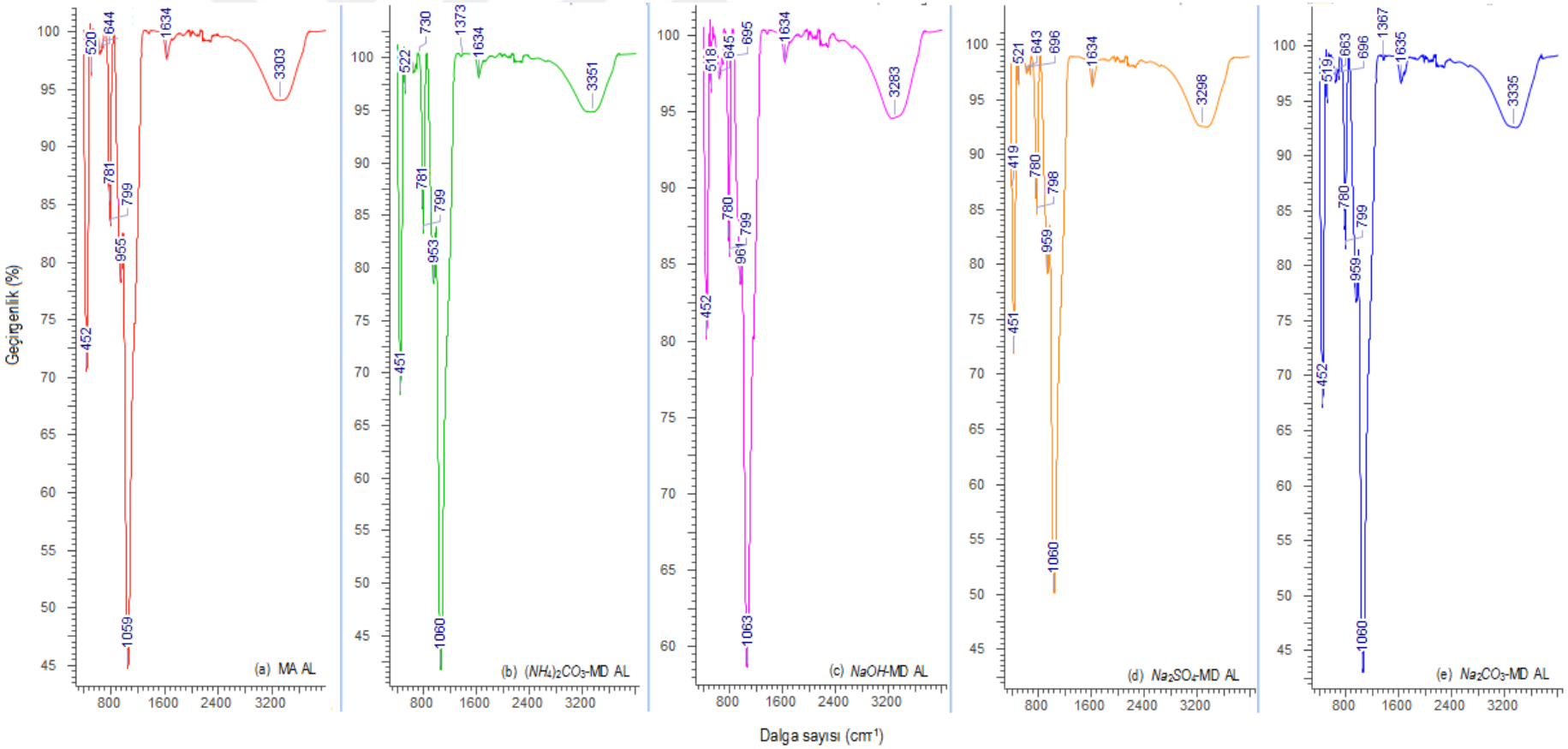
mekanokimyasal hem de liç prosesleri sırasında cevher yapısında meydana gelen morfolojik değişim ve dönüşümler açıklandı. Mekanokimyasal işlem görmüş laterit örneklerinin (Şekil 3.39) ve sonrasında uygulanan liç proseslerinden elde edilen kalıntıların (Şekil 3.40 ve 3.41) FTIR spektrumları incelendi.

İşlem görmemiş laterit için 796 ve 995 cm^{-1}'de gözlenen Si-O-Si asimetrik gerilme titreşimleriyle ilişkili keskin absorpsiyon piklerinin yoğunluklarının mekanokimyasal işlem görmüş laterit örnekleri için değiştiği gözlemlendi. Tüm numuneler için SiO_2 ile ilişkili 780 ve 799 cm^{-1}'deki ikili piklerde azalma gözlenirken, 447 cm^{-1}'deki keskin absorpsiyon pikinin yoğunluğunun neredeyse değişmediği, fakat kaydığı gözlenmiş ve literatürdeki diğer çalışmalarla doğrulanmıştır (Girgin ve diğ., 2011). Bu farklılık, mekanokimyasal prosesler sırasında meydana gelen kristalin silikat yapısının amorf silikaya dönüşümünü tanımlayan amorfizasyonun bir sonucu olarak görülmüştür (Luo ve diğ., 2009; Prasad ve diğ., 2006). O-H gerilme titreşimi nedeniyle 1634 ve 3259 cm^{-1}'deki geniş bantlar götitin dehidroksilasyonunu karakterize eder. Mekanokimyasal işlem görmüş laterit örnekleri için bu geniş bandın azalan yoğunluğu, yüksek enerji ile sağlanan mekanokimyasal prosesler sırasında götitin dehidroksilasyonunun gerçekleştiğinin bir göstergesidir. Ayrıca, götit pik yoğunluğundaki sistematik düşüş, hidroksil serbestleşmesine bağlı olarak oksijenin dehidroksilasyon sırasında yeniden düzenlenmesi ve hematit yapısının kristalleştirilmesi ile ilişkili Fe-O ve/veya O-H bağlanmalarında değişikliklerin meydana geldiğini de destekler (Ruan ve diğ., 2002). İşlem görmemiş laterit için oktahedral koordinasyonda (FeO_6) mevcut Fe^{+2} ve Fe^{+3} ile ilişkili olan ve götit varlığını karakterize eden 622 cm^{-1}'de gözlenen pik, mekanokimyasal prosesler sonrası neredeyse kaybolmuştu. Ayrıca, ham lateritte 990 cm^{-1}'deki götit ile ilişkili pikin, Na_2SO_4-MD sonrası 998 ve 1116 cm^{-1}'de ikili pik olarak ortaya çıktığı gözlendi. Bu pik, götit yapısındaki Fe-O arayüzeylerinde kompleks olarak adsorbe sülfatın varlığı ile ilişkilendirildi (Alpers ve diğ., 2018).

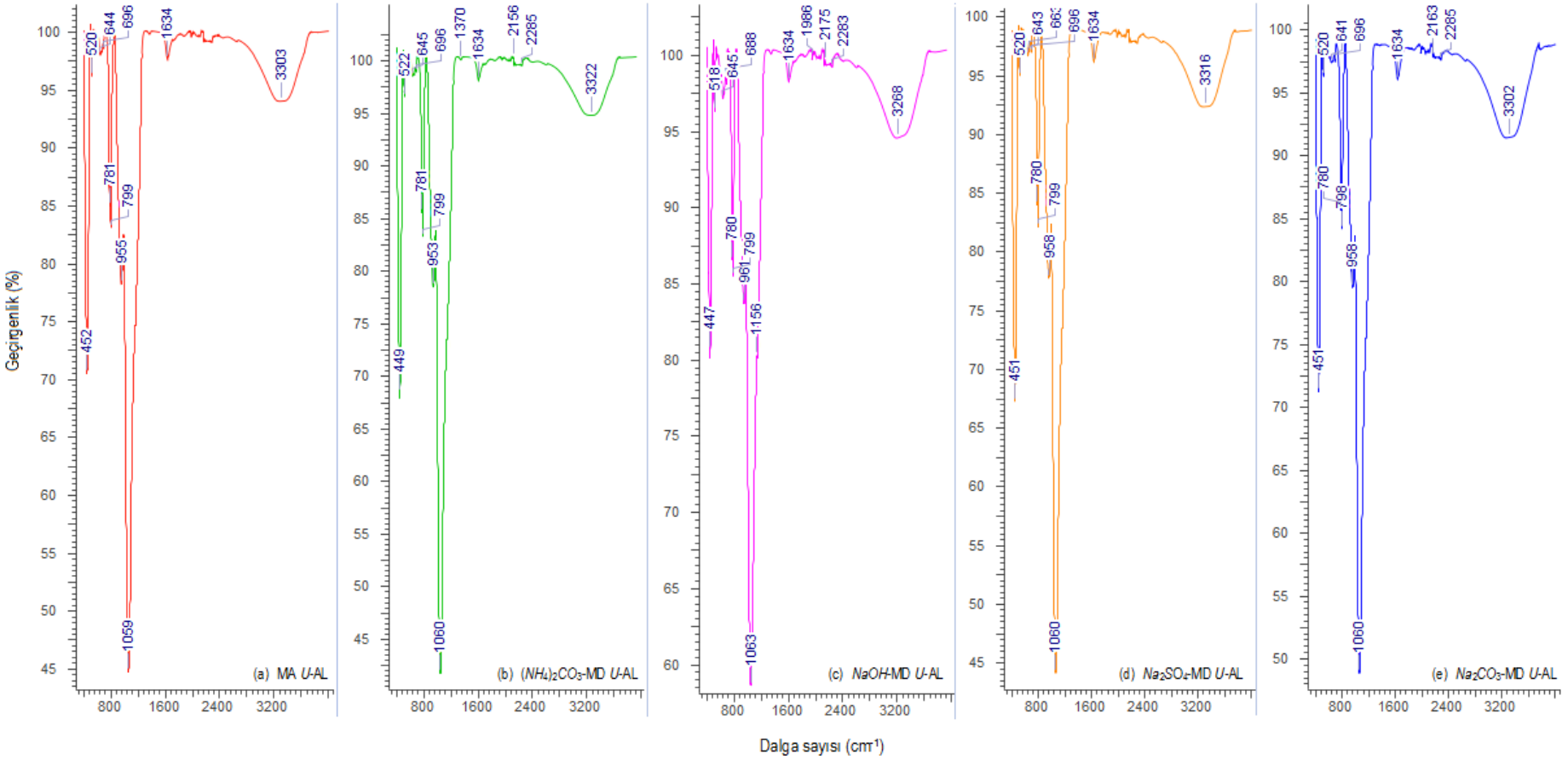
Tüm liç kalıntılarına ait FTIR spektrumlarında (Şekil 3.40 ve Şekil 3.41), 451 ve 520 cm^{-1}'de gözlenen keskin pikler, hematit yapısındaki Fe-O titreşimleriyle ilişkilidir. Bu pikler, götit fazın hematite dönüşümü sırasında hidroksil iyonlarının götitten hematite göçünü açıkça gösterdi (Ruan ve diğ., 2001). Bu durum, belirlenen optimum liç koşullarında götit formundaki hidrate demir oksitin hematit formuna (Fe_2O_3) dönüşümünü destekledi.



Şekil 3.39. Ham laterit ve mekanokimyasal işlem görmüş laterit örneklerine ait FTIR spektrumları



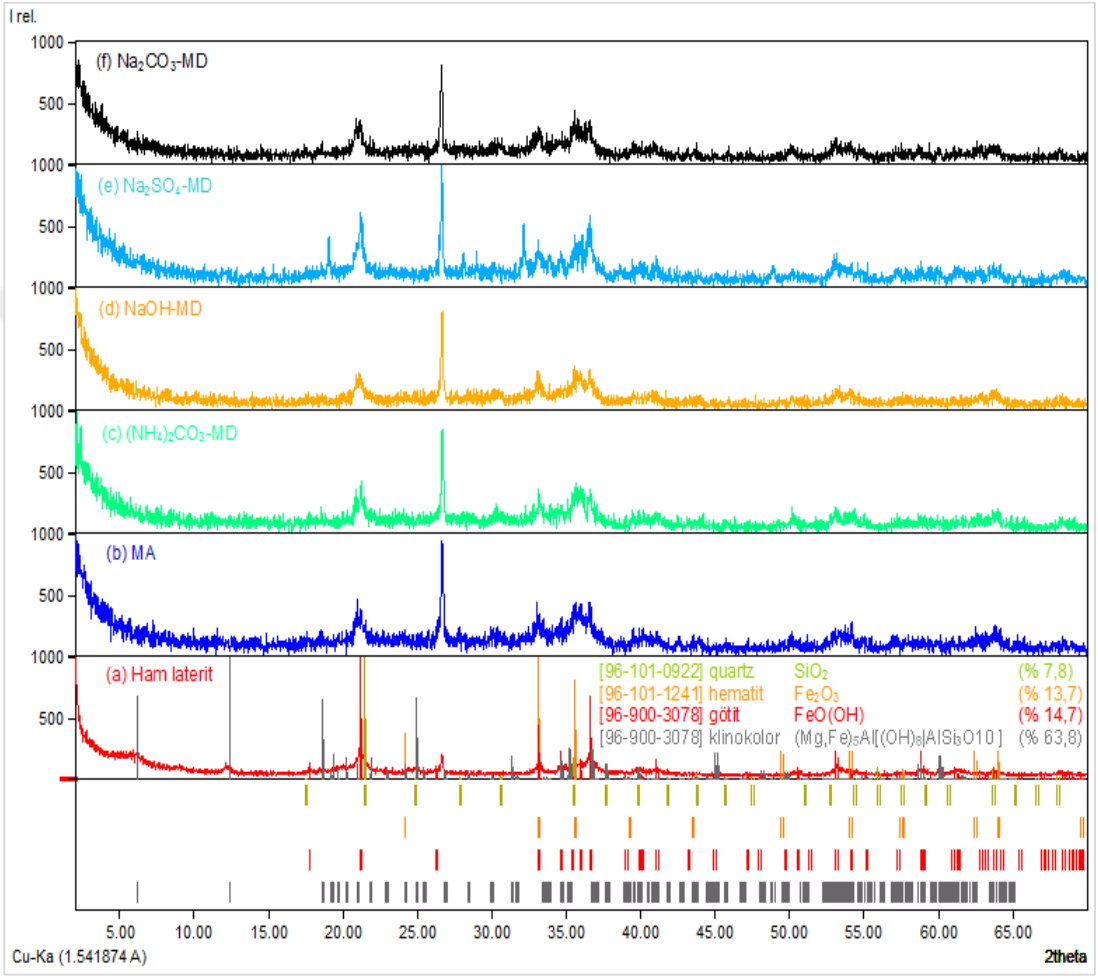
Şekil 3.40. Mekanokimyasal prosesler sonrası uygulanan AL işlem kalıntılarına ait FTIR spektrumları



Şekil 3.41. Mekanokimyasal prosesler sonrası uygulanan *U*-AL işlem kalıntılarına ait FTIR spektrumları

3.5.2. X-ışını kırınım (XRD) analizi

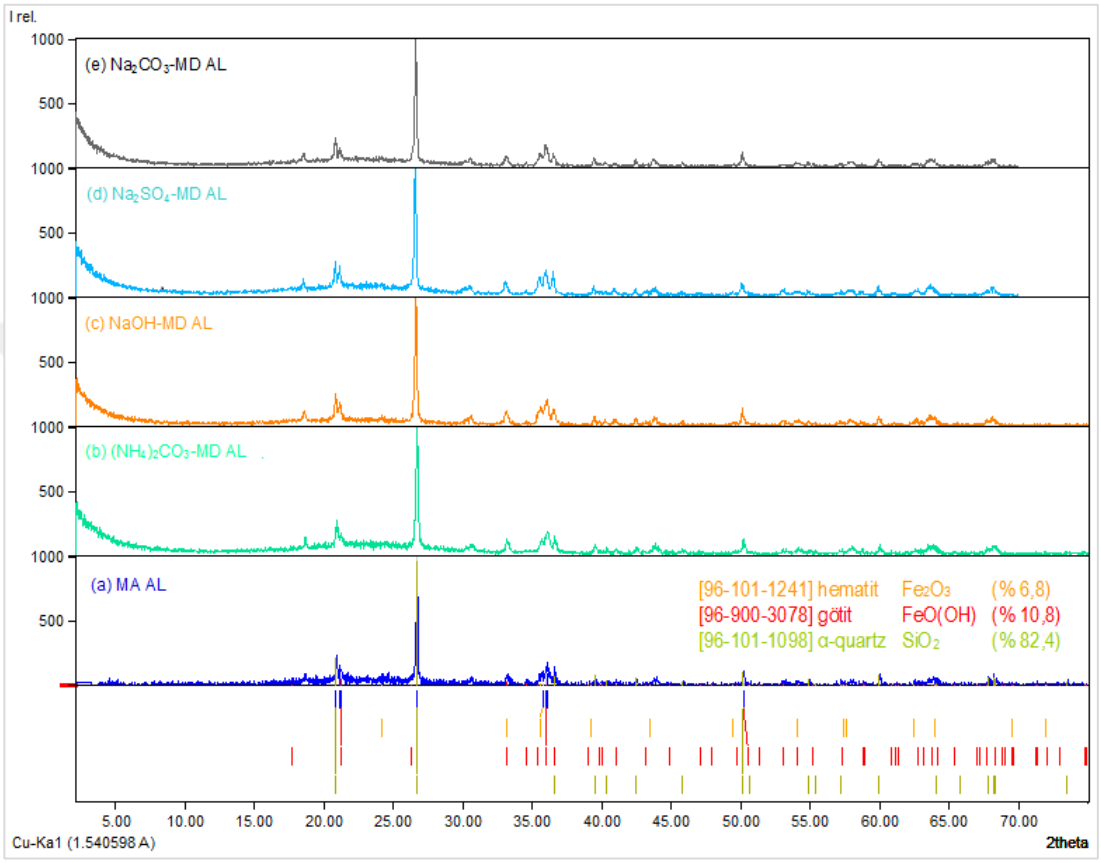
Mekanokimyasal ve liç proseslerinde meydana gelen fizikokimyasal dönüşüm mekanizmaları, mekanokimyasal işlem görmüş laterit örneklerine ve liç proseslerinden elde edilen kalıntılara ait XRD paternleri ile açıklandı.



Şekil 3.42. Ham laterit ve mekanokimyasal işlem görmüş laterit örnekleri için XRD paternleri

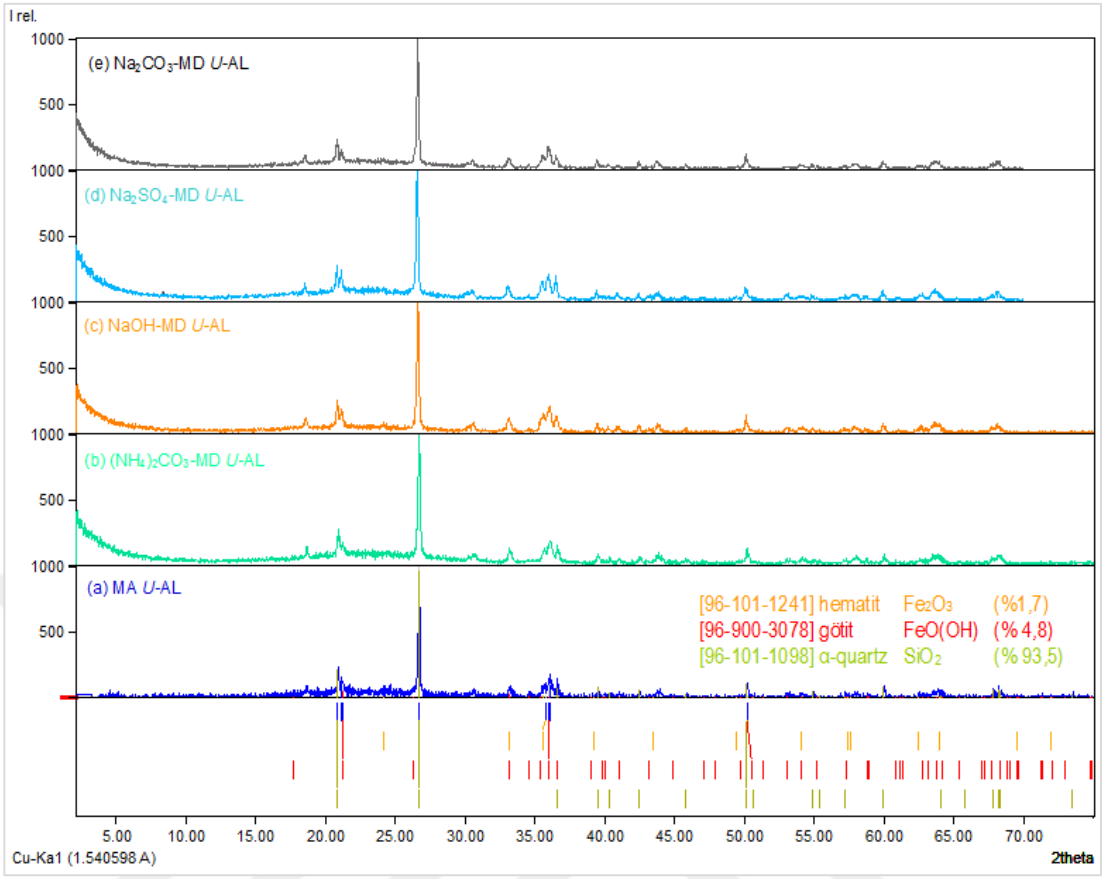
Mekanokimyasal işlem görmüş laterit örneklerine ait XRD paternleri, ham cevher ile kıyaslandığında, kristalin kuvars ile ilişkili 2θ=20-25º aralığındaki piklerde görülen genişleme ve yoğunluk artışı amorf silikanın oluşumunu doğrular (Şekil 3.42). Götit ile ilişkili 2θ=30-40º aralığındaki piklerde gözlenen genişleme ve yoğunluk artışı ise, götit dehidroksilasyonu ile hematit oluşumunu destekler. Mekanokimyasal işlem görmüş laterit örneklerinin tümünde gözlenen pik genişlemesi ve yoğunluk artışı, genel olarak, cevher yapısında meydana gelen amorflaşmayı ve kristal boyutunda meydana gelen azalmayı gösterir (Luo ve diğ., 2009).

Böylece, mekanokimyasal prosesler sırasında laterit yapısında kristal kafes kusurlarının oluşumuna ve amorflaşmaya neden olan dehidrasyon, deformasyon ve kristal bozunmalarını içeren faz dönüşüm mekanizmalarının gerçekleşebildiği desteklenmektedir (Tunç ve diğ., 2013).



Şekil 3.43. Mekanokimyasal prosesler sonrası uygulanan AL işlem kalıntılarına ait XRD paternleri

Şekil 3.43 ve Şekil 3.44'te verilen liç işlem kalıntılarına ait XRD paternlerinde, kuvars ile ilişkili 2θ=21,2º ve 26,5º'deki piklerin yoğunluğunun hemen hemen aynı olması kuvarsın liç prosesleri sırasında neredeyse bozulmadan kaldığını gösterdi. Liç öncesi mekanokimyasal işlem görmüş laterit örneklerine kıyasla, liç kalıntılarında gözlenen götit ile ilişkili pik yoğunluklarındaki azalmalar liç prosesi sırasında hematit fazın oluşumunu destekledi (Çetintaş ve diğ., 2018). Özellikle, Na_2SO_4-MD sonrası AL işlem kalıntısında götit ile ilişkili pik yoğunluklarının diğer örneklere kıyasla daha az olduğu görüldü. Bu durum, mekanokimyasal dönüşüm prosesine ilave edilen Na_2SO_4'ın, laterit yapısında meydana gelen götit dehidroksilasyonunu desteklediğinin de bir göstergesi olarak tanımlandı.



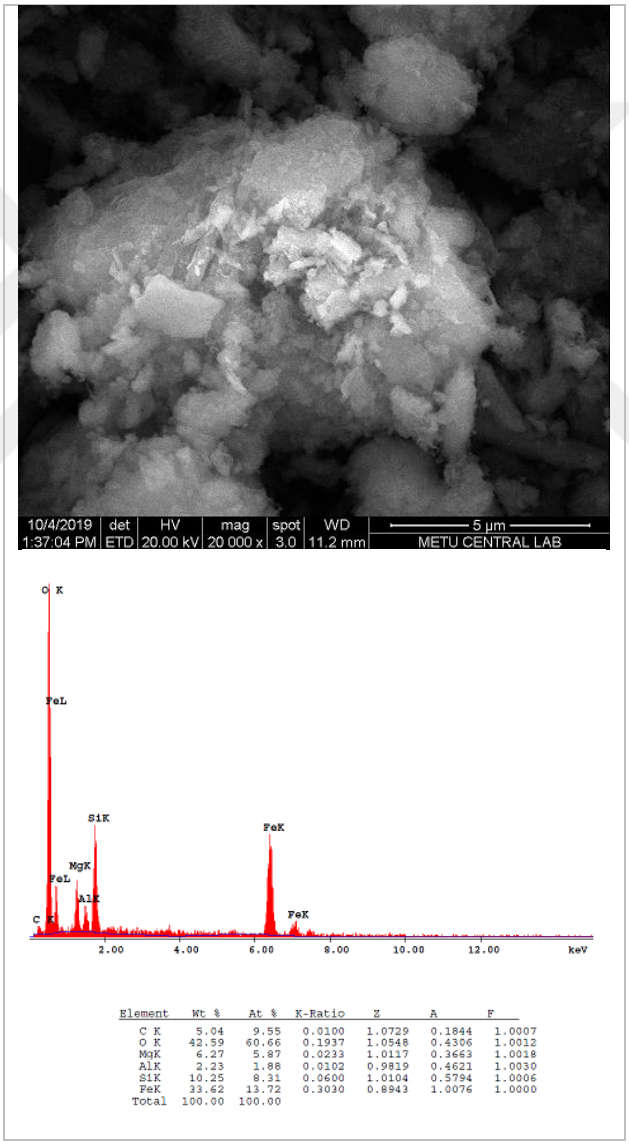
Şekil 3.44. Mekanokimyasal prosesler sonrası uygulanan *U*-AL işlem kalıntıları için XRD paternleri

3.5.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi

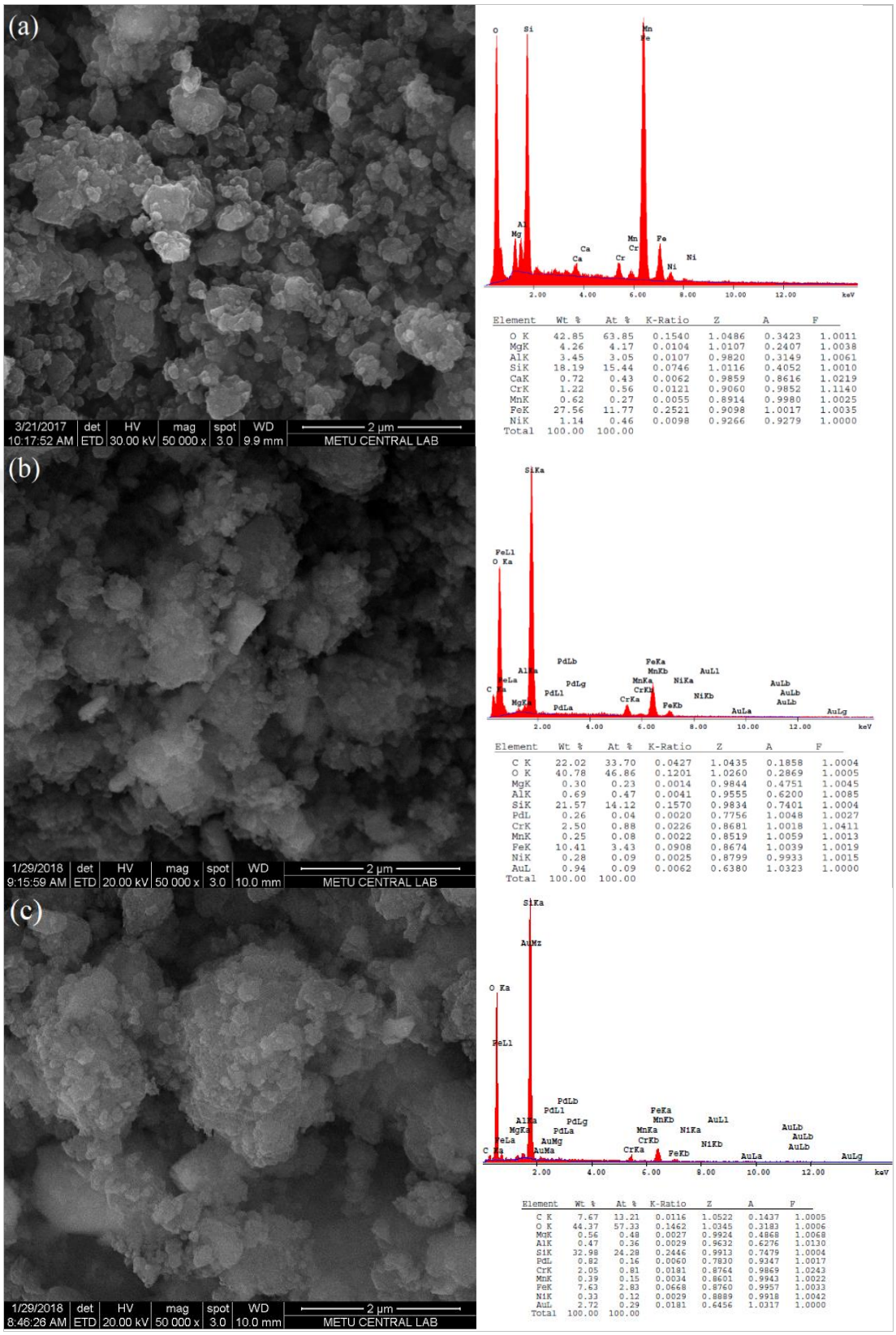
Mekanokimyasal işlem görmüş laterit örneklerine ve sonrasında uygulanan liç proseslerinden elde edilen kalıntılara ait SEM mikrografları incelendi.

Yüksek enerjili öğütme ile sağlanan mekanokimyasal işlem görmüş tüm laterit örneklerinin parçacık boyutunun azaldığı ve parçacıkların homojen bir dağılım gösterdiği gözlendi. Özellikle, reaktifli mekanokimyasal dönüşüm proseslerinden elde edilen örneklere ait mikrograflarda, mekanokimyasal prosesler sırasında salınan yüksek sıcaklık nedeniyle mineral yapıdan (hidroksitler, oksihidroksitler, killer vb.) ayrılan yapısal su bileşenlerinin (OH^- ve H^+ iyonları) neden olduğu aglomerasyon gözlendi. Mineral yapısındaki suyun varlığıyla ilişkili olan aglomerasyon, ayrıca götitin hematite dönüşümü olan dehidroksilasyonu ve amorf silika oluşumunu da desteklemiştir (Basturkcu ve diğ., 2017; Tunç ve Yıldız, 2013).

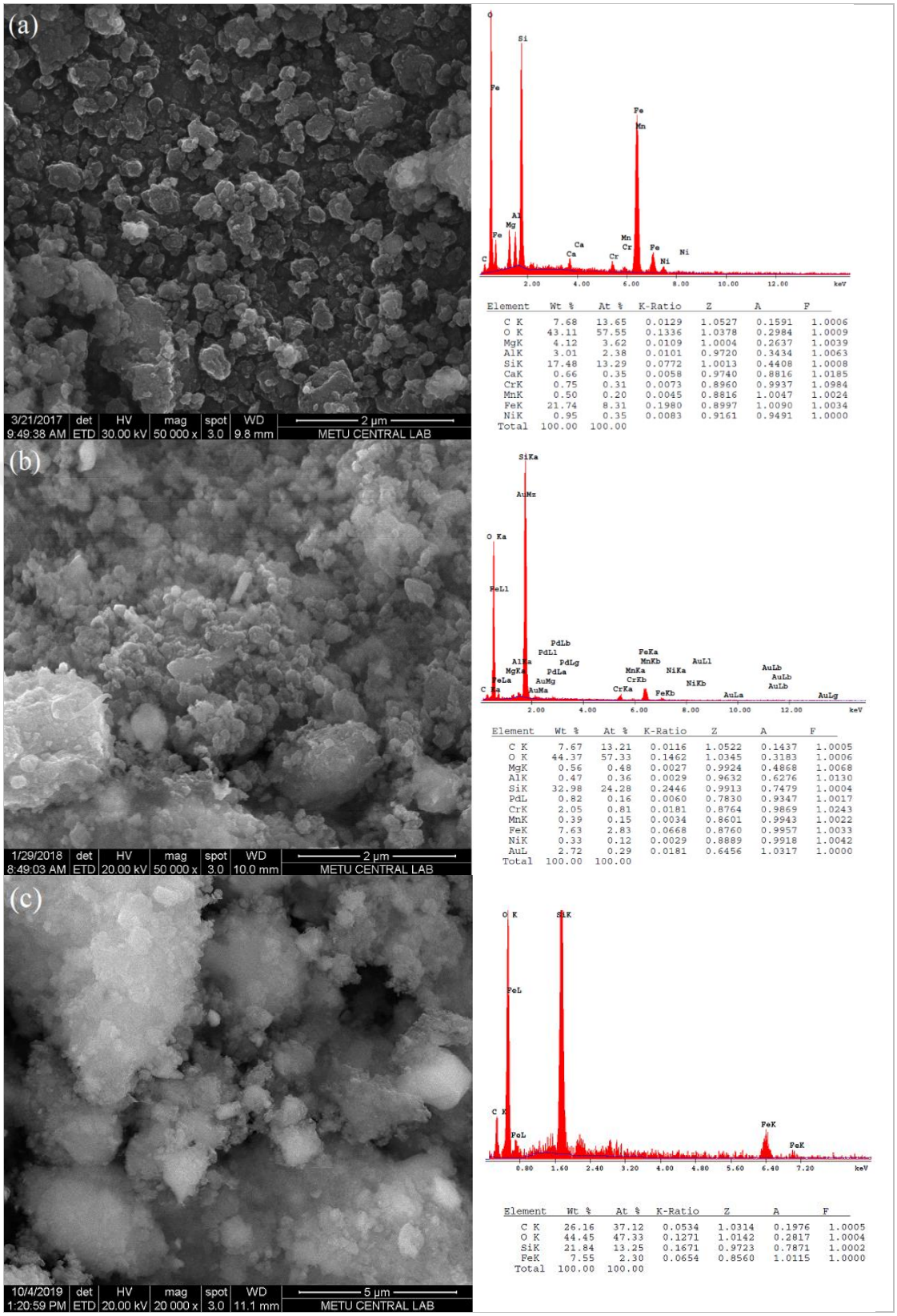
Mekanokimyasal prosesler sonrası hem AL hem de *U*-AL işlem kalıntılarına ait mikrograflar, parçacıkların ayrıştırılamayan füzyonları nedeniyle konkoidal kırıklardan oluşan amorf doğalarını açık bir şekilde gösterdi. Birleşmiş kolonilerden meydana gelen küresel hematit parçacıklarının tekil olarak varlığının ve boyutunun saptanması oldukça güçtü. Tüm liç kalıntılarında, kümelenmiş koloniler halindeki küresel hematit parçacıkları, değişen boyutlarda iğne benzeri götit kristalleri ve eşkenar dörtgen şeklinde hematit kristallerinin varlığı gözlendi (Çetintaş ve diğ., 2018; Çetintaş ve Bingöl, 2016).



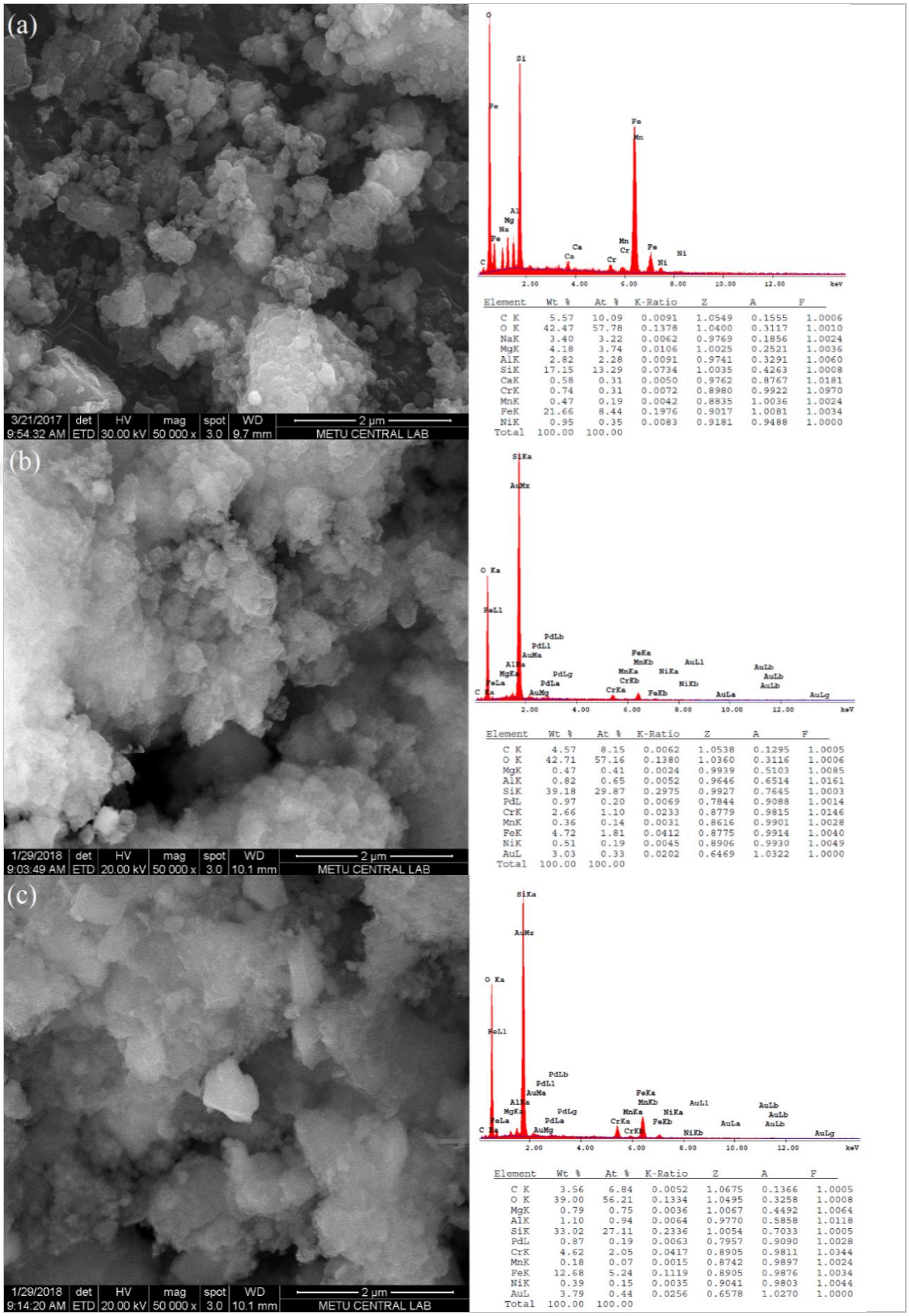
Şekil 3.45. Ham laterite ait SEM mikrografı



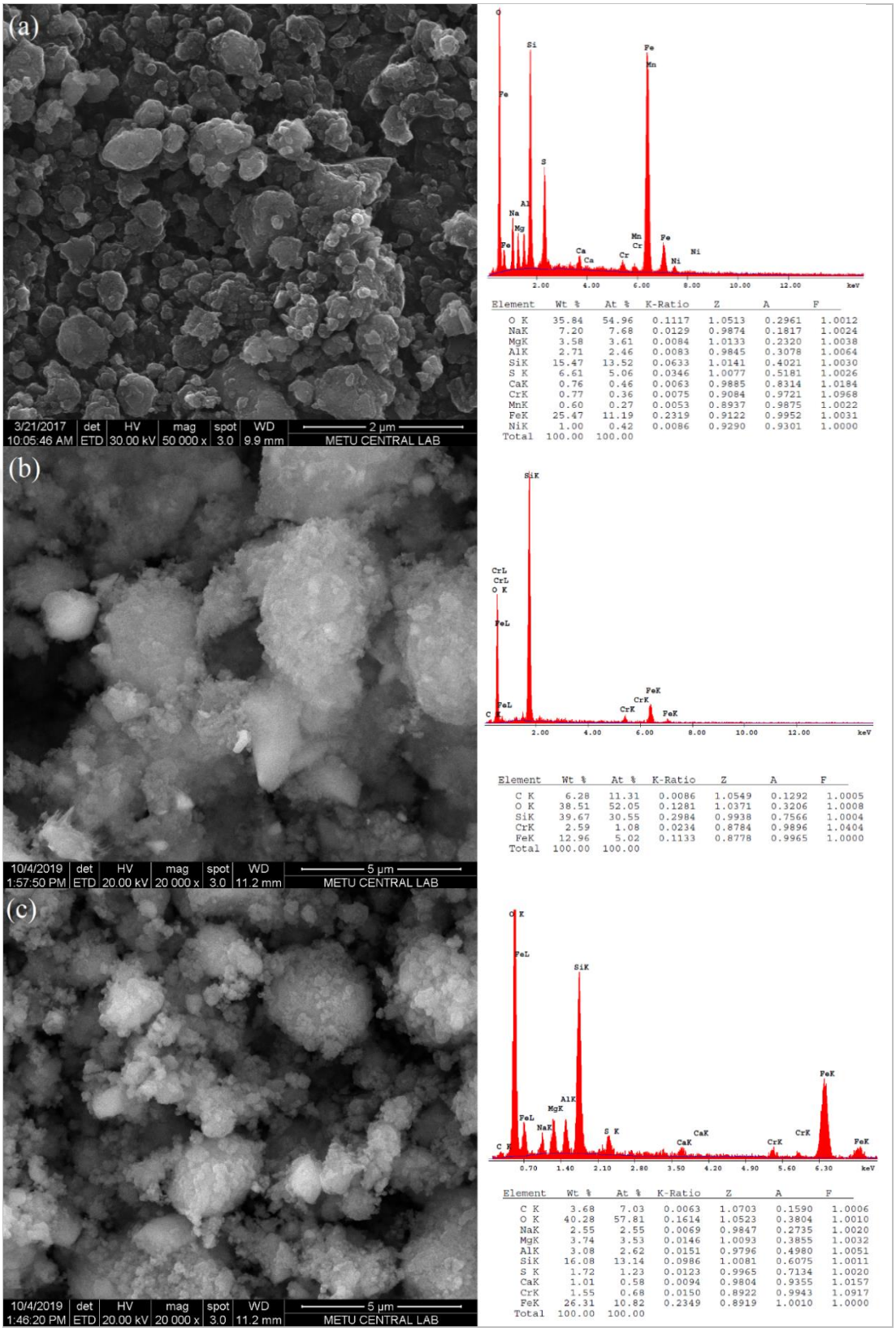
Şekil 3.46. SEM mikrografları: (a) MA işleminden elde edilen laterit, (b) MA sonrası AL işlem kalıntısı ve (c) MA sonrası *U*-AL işlem kalıntısı



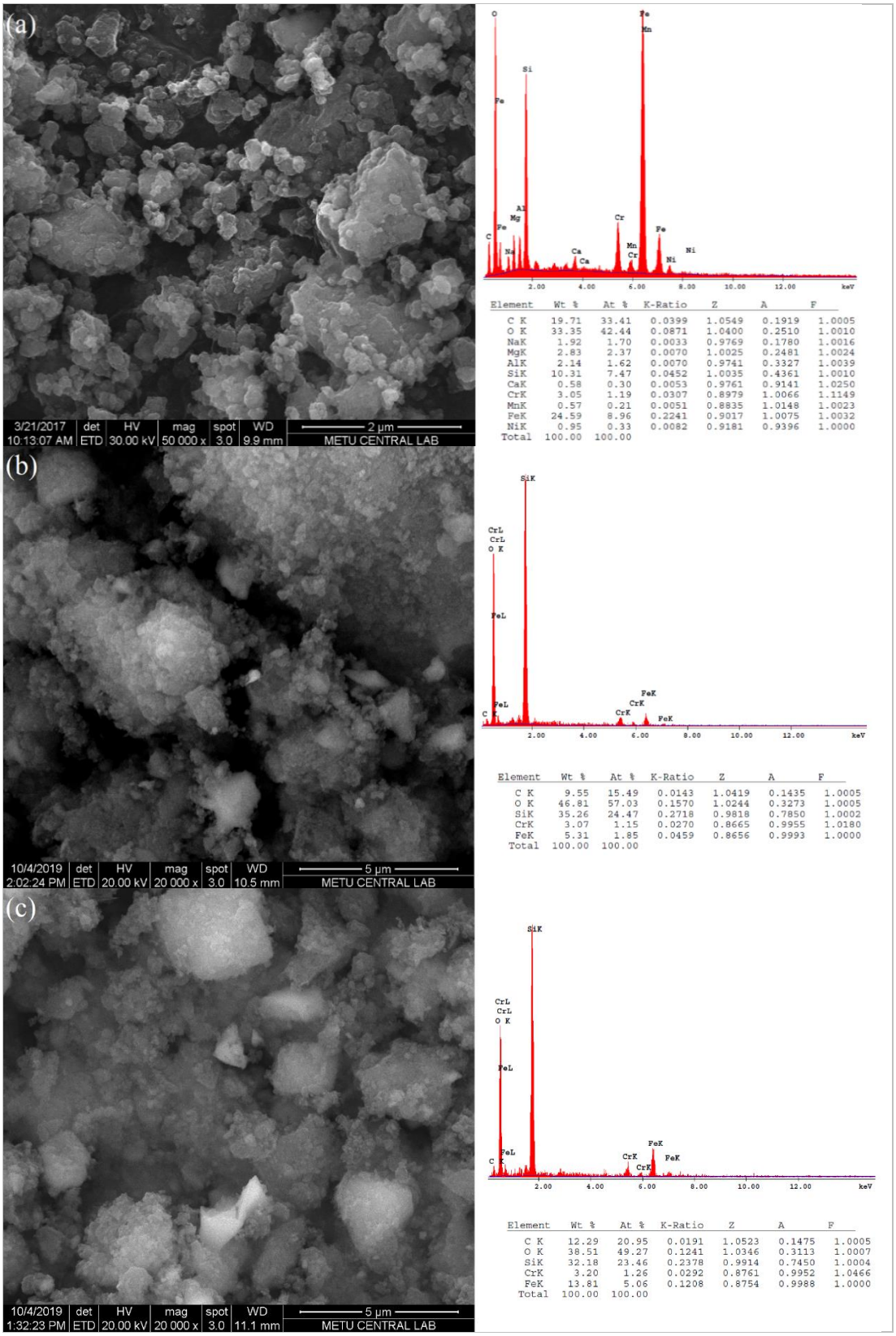
Şekil 3.47. SEM mikrografları: (a) $(NH_4)_2CO_3$-MD işleminden elde edilen laterit, (b) $(NH_4)_2CO_3$-MD sonrası AL işlem kalıntısı ve (c) $(NH_4)_2CO_3$-MD sonrası *U*-AL işlem kalıntısı



Şekil 3.48. SEM mikrografları: (a) *NaOH*-MD işleminden elde edilen laterit, (b) *NaOH*-MD sonrası AL işlem kalıntısı ve (c) *NaOH*-MD sonrası *U*-AL işlem kalıntısı



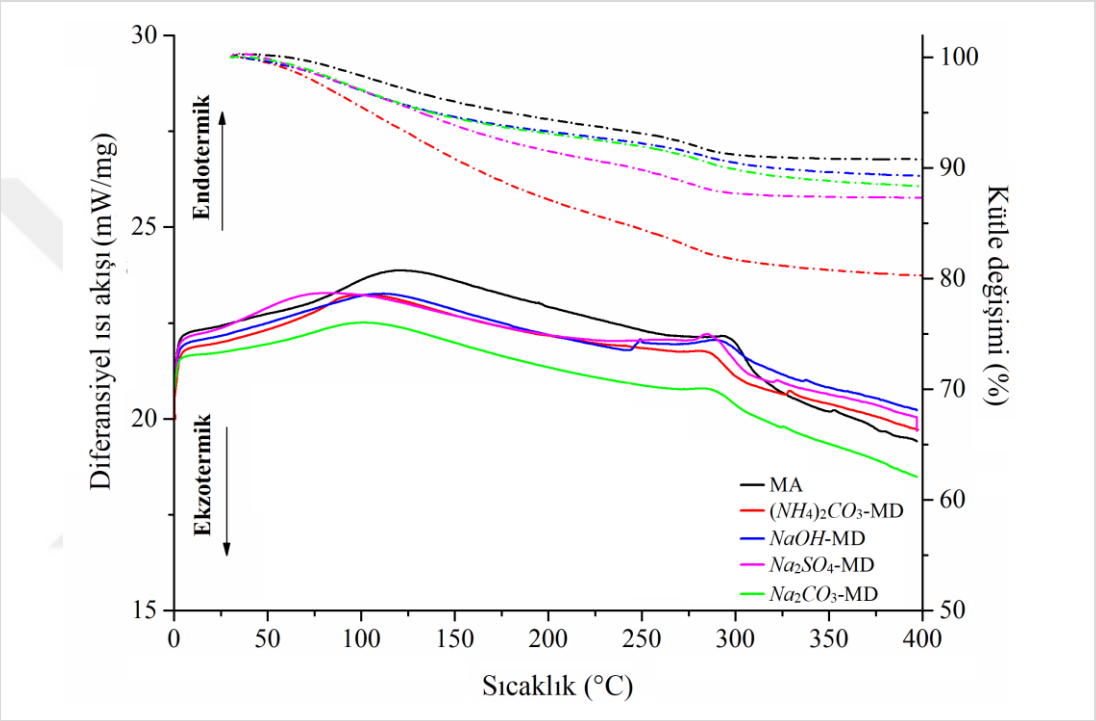
Şekil 3.49. SEM mikrografları: (a) Na_2SO_4-MD işleminden elde edilen laterit, (b) Na_2SO_4-MD sonrası AL işlem kalıntısı ve (c) Na_2SO_4-MD sonrası *U*-AL işlem kalıntısı



Şekil 3.50. SEM mikrografları: (a) Na_2CO_3-MD işleminden elde edilen laterit, (b) Na_2CO_3-MD sonrası AL işlem kalıntısı ve (c) Na_2CO_3-MD sonrası *U*-AL işlem kalıntısı

3.5.4. Eşzamanlı diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve termogravimetrik analiz (TGA)

Mekanokimyasal işlem görmüş laterit örneklerinin kütle değişimi ve ısı akışı, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak eşzamanlı diferansiyel taramalı kalorimetre ve termogravimetrik analiz ile değerlendirildi. Mekanokimyasal işlem görmüş laterit örneklerinin DSC ve TGA analiz eğrileri eşzamanlı olarak Şekil 3.51'de gösterildi.



Şekil 3.51. Mekanokimyasal işlem görmüş laterit örneklerine ait DSC/TGA eğrileri (düz çizgi: DSC, kesikli çizgi: TGA)

TGA analizi, mekanokimyasal işlem görmüş tüm laterit örneklerinde artan sıcaklıkla kütle kaybının arttığını gösterdi. İncelenen sıcaklık aralığında üç aşamada belirgin kütle kaybı gözlendi. İlk kütle kaybı aşamasında; 30-100 ºC aralığında görülen endotermik pik emilen suyun eliminasyonu ile ilişkilidir; bu su, mineral yapısındaki serbest su, kristalin su ve bir hidroksil grubu olarak sınıflandırılabilir. Serbest suyun uzaklaşması için gerekli sıcaklık 25-140 ºC, kristalin su için 200-480 ºC ve hidroksil için 500-800 ºC'dir (Rizov, 2012). 285-325 ºC aralığındaki ikinci kütle kaybı aşamasında görülen endotermik pik ise, götitin hematite dönüşümü olan dehidroksilasyon reaksiyonuna karşılık gelir. Götitin hematite dönüşümü, 200-250 ºC arasında başlar ve limonitik tip bir laterit için 400 ºC'ye kadar devam eder (O'Connor

ve diğ., 2006; Pickles, 2004). Saf götit için dehidroksilasyon sıcaklığının tanecik büyüklüğüne ve kristaliniteye bağlı olarak değiştiği bilinmektedir (Ma ve diğ., 2017; López ve diğ., 2008). Kütle kaybının son aşaması ise, mineral yapısındaki kristalin suyun ayrışmasının devam ettiğini göstermektedir (Yang ve diğ., 2016; Das ve diğ., 2011).

DSC analizi, mekanik aktivasyon işleminden elde edilen laterite kıyasla, *R*-MD proseslerinden elde edilen laterit örneklerinde dehidroksilasyon reaksiyonunun daha düşük sıcaklıklarda meydana geldiğini gösterdi. Bu durum, reaktiflerin dehidroksilasyon reaksiyonuna olumlu katkısını destekledi. Lateritin düşük ayrışma sıcaklığı, mekanokimyasal proseslerin bir sonucu olarak meydana gelen zayıf kristalin götit yapısının bir göstergesidir. Özellikle, Na_2SO_4-MD prosesinden elde edilen laterit örneğinde diğer mekanokimyasal işlem görmüş laterit örneklerine kıyasla, ayrışma ve dehidroksilasyon reaksiyonlarının daha düşük sıcaklıklarda meydana geldiği gözlendi. Bu, *R*-MD prosesine reaktif olarak ilave edilen Na_2SO_4 ile mineral yapıda meydana gelmesi beklenen ve yüksek sıcaklık gerektiren reaksiyonların, daha kolay ve düşük sıcaklıklarda meydana gelebileceğinin bir göstergesidir (Çetintaş ve Bingöl, 2020).

3.6. Yüklü Liç Çözeltisinden Nikel Geri Kazanımı

Tez çalışmasının bu bölümünde, AL ve *U*-AL prosesleri için belirlenen optimum koşullarda elde edilmiş yüklü liç çözeltilerinden $CaCO_3$ ile demir çöktürme işlemi ve sonrasında nikelin $Ni(DMG)_2$ kompleksi olarak geri kazanım çalışmalarına ait sonuçlar sunuldu.

3.6.1. Yüklü liç çözeltilerinden $CaCO_3$ ile demir çöktürme

Yüklü liç çözeltisinden demirin uzaklaştırılması için uygulanan $CaCO_3$ ile çöktürme işleminin performansı, belirlenen optimum koşullarda çözeltiden çöktürülerek uzaklaştırılan demir miktarı yanında işlem sırasında meydana gelen nikel kaybının belirlenmesi ile değerlendirildi. Elde edilen sonuçlar, mekanokimyasal prosesler sonrası AL ve *U*-AL işlemleri ile elde edilen tüm yüklü liç çözeltilerinden demirin %95'ten fazlasının uzaklaştırıldığını ve bunun yanında çözeltiden kaybedilen nikel miktarının %20'den az olduğunu gösterdi (Tablo 3.34).

Tablo 3.34. $CaCO_3$ ile çöktürme işleminden elde edilen sonuçlar

Yüklü liç çözeltisinin elde edildiği proses	Yüklü liç çözeltisinin Fe/Ni oranı	Çöktürme işlemi sonrası*	
		Çöken demir (%)	Nikel kaybı (%)
MA sonrası AL	17,90	95,73	11,42
$(NH_4)_2CO_3$-MD sonrası AL	20,63	98,14	14,14
NaOH-MD sonrası AL	19,04	98,33	16,74
Na_2SO_4-MD sonrası AL	18,45	99,14	15,65
Na_2CO_3-MD sonrası AL	20,10	98,67	14,28
MA sonrası *U*-AL	25,28	97,42	3,03
$(NH_4)_2CO_3$-MD sonrası *U*-AL	25,18	98,71	16,60
NaOH-MD sonrası *U*-AL	24,36	99,59	19,50
Na_2SO_4-MD sonrası *U*-AL	26,54	98,25	0,81
Na_2CO_3-MD sonrası *U*-AL	21,75	97,02	4,77

* Optimum çöktürme koşullarında (pH=3,0, T=25 ºC, t=15 dk.) elde edilen sonuçlardır.

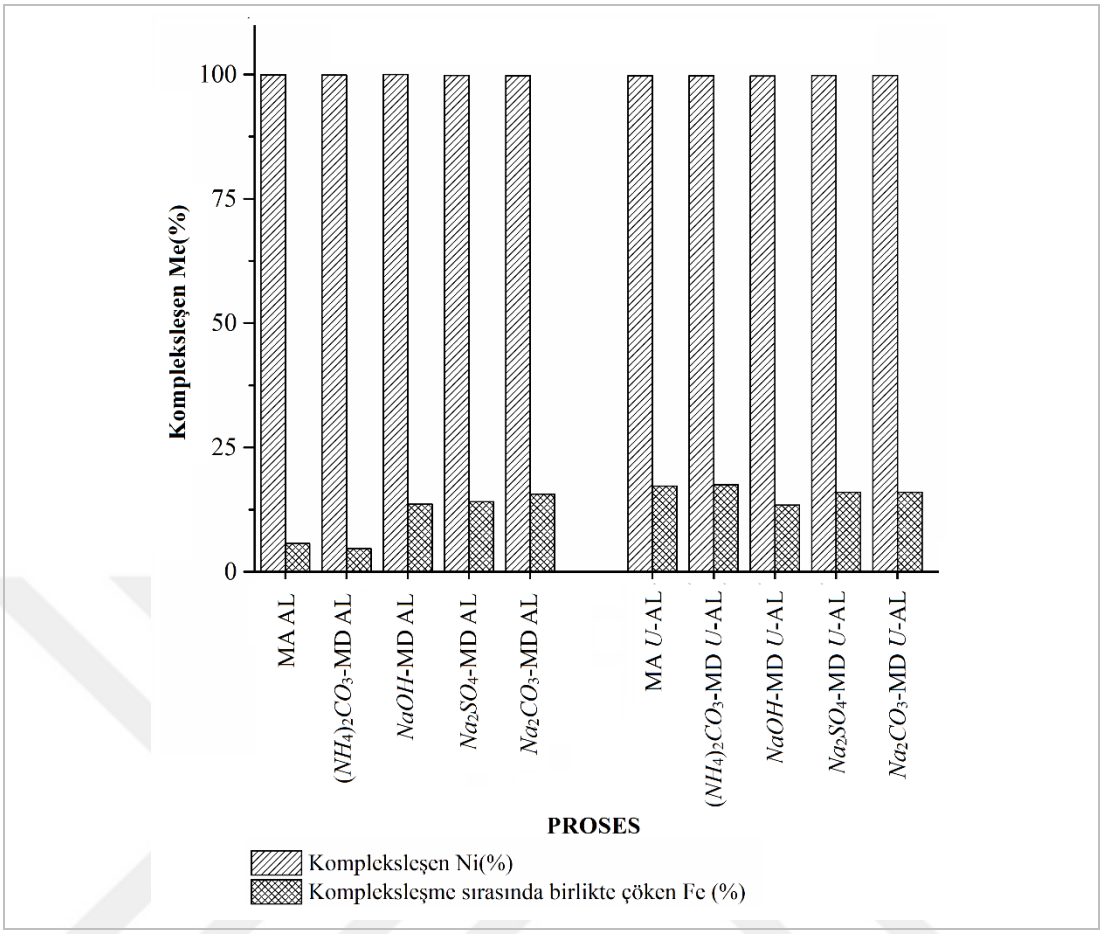
3.6.2. $Ni(DMG)_2$ kompleksinin eldesi

Çöktürme sonrası demirin uzaklaştırıldığı yüklü liç çözeltilerinden nikel geri kazanımı için nikel iyonlarına karşı gösterdiği duyarlılık ve kararlılığı nedeniyle dimetil glioksim (DMG) seçici bir ligand olarak kullanıldı. Zayıf bazik ortamda (pH 9), tartarik asit eklenerek gerçekleştirilen kompleksleştirme işlemlerinde nikelin neredeyse tamamı $Ni(DMG)_2$ kompleksi olarak geri kazanılırken; çöken demir miktarı %20'den azdı (Tablo 3.35, Şekil 3.52).

Tablo 3.35. DMG ile kompleksleştirme işleminden elde edilen sonuçlar

Proses	Kompleksleşen metal miktarı*		Kompleksleşen metal miktarı**	
	Ni (%)	Fe (%)	Ni (%)	Fe (%)
MA	99,92	5,71	99,72	17,23
$(NH_4)_2CO_3$-MD	99,90	4,63	99,74	17,46
NaOH-MD	99,97	13,58	99,70	13,38
Na_2SO_4-MD	99,83	14,10	99,78	15,97
Na_2CO_3-MD	99,76	15,63	99,78	16,01

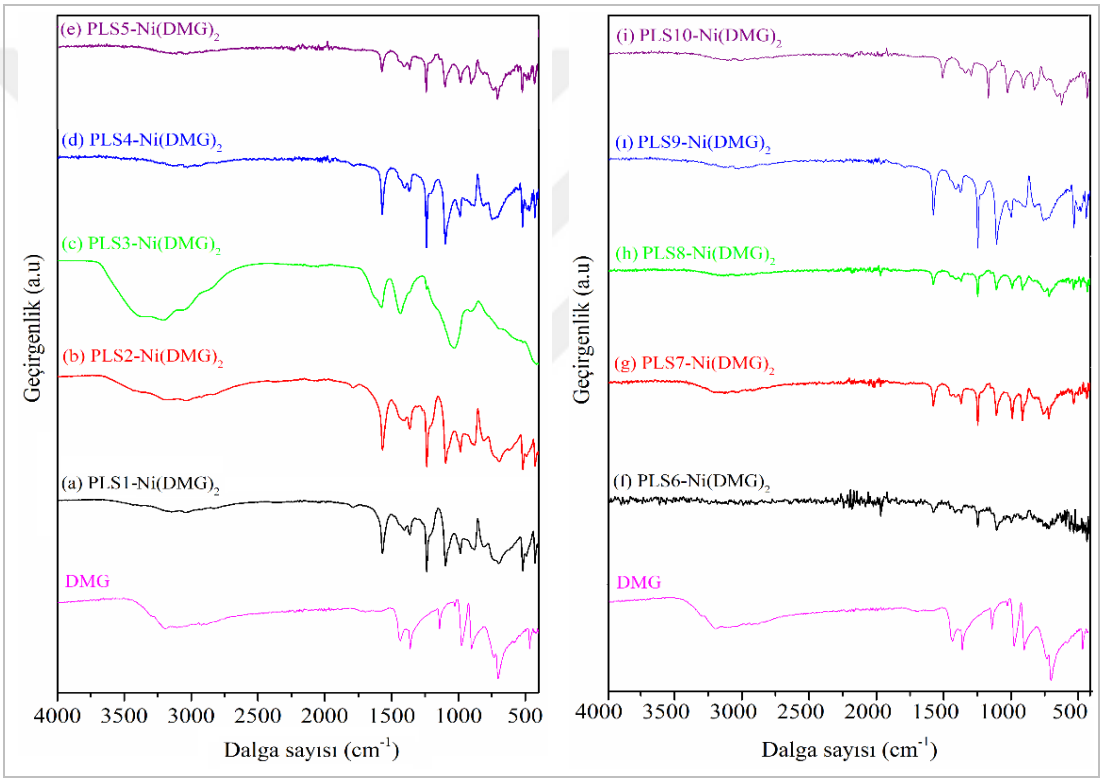
* Yüklü AL çözeltilerinden nikel geri kazanımında DMG ile kompleksleşen metal miktarıdır.
**Yüklü *U*-AL çözeltilerinden nikel geri kazanımında DMG ile kompleksleşen metal miktarıdır.



Şekil 3.52. DMG ile kompleksleştirme işleminde kompleksleşen metal miktarı (%)

$CaCO_3$ ile optimum çöktürme koşullarında minimum nikel kaybıyla demirin uzaklaştırıldığı yüklü liç çözeltilerinden elde edilen $Ni(DMG)_2$ komplekslerinin FTIR spektrumları, Şekil 3.53'te gösterildi. Şekil 3.53(a)'da görülen DMG molekülünün spektrumunda 3197, 2931, 1574, 1143 ve 734 cm^{-1}'deki adsorpsiyon bandları sırasıyla, alifatik ν(OH), ν(CH), ν(C=N), ν (NO) ve ν (C=NO) ile ilişkilidir (Shemirani ve diğ., 2003). Şekil 3.53'te verilen tüm $Ni(DMG)_2$ komplekslerine ait FTIR spektrumlarında, yaklaşık 1650 cm^{-1}'de C=N ile ilişkili piklerdeki değişime bağlı olarak serbest Ni^{+2}'nin DMG ile azot atomları boyunca bağlandığı gözlendi. Ayrıca, DMG molekülündeki 3197 cm^{-1}'deki absorpsiyon bandının Ni–N bağının oluşması nedeniyle şiddetinin azaldığı belirlendi. DMG molekülü için 1362 cm^{-1}'deki adsorpsiyon bandının şiddetinin önemli ölçüde azaldığı ve Ni^{+2} ile koordinasyondan sonra DMG'deki iyonize N–OH grubunun N–O bağının gerilme titreşimleri nedeniyle 1239 cm^{-1}'e kaydığı belirlendi (Cardoso ve diğ., 2009). 1740 cm^{-1}'de yeni oluşan zayıf absorpsiyon bandı, komplekste güçlü bir molekül içi hidrojen bağının varlığını gösterdi. Aynı

zamanda, –OH deformasyonunun varlığını gösteren bu zayıf şiddetli band, bir hidrojen köprüsünün oluşumu ile ilişkili olup, kırmızı renkli kare düzlemsel $Ni(DMG)_2$ kompleksinin oluşumunu destekledi (Rammika ve diğ., 2011). FTIR spektrumlarında gözlenen tüm bu oluşum ve değişimler, $Ni(DMG)_2$'nin yapısı ve oluşumu ile ilgili literatürde bildirilen sonuçlarla uyumlu bulundu (Olorundare ve diğ., 2016; Jadhav ve diğ., 2015; Shaker, 2010; Cardoso ve diğ., 2009). Yüklü liç çözeltilerinden elde edilen $Ni(DMG)_2$ komplekslerinin, nikelin belirlenmesi ve/veya ayrılması amacıyla farklı kimyasal işlemlerde, iyon baskılı polimerler ve/veya modifiye elektrotlar hazırlamak için kullanılabileceği düşünülmektedir.



Şekil 3.53. MA ve *R*-MD sonrası uygulanan AL (a,b,c,d,e) ve *U*-AL (f,g,h,ı,i) işlemlerinin yüklü liç çözeltilerinden elde edilen $Ni(DMG)_2$ komplekslerine ait FTIR spektrumları

3.7. Proses Performansının Değerlendirilmesi

Laterit cevherin işlenmesinde uygulanacak proseslerin ideal olup olmadığını belirlemek için düşük toplam enerji gereksinimleri, düşük net reaktif tüketimi, düşük ila orta derecede korozivite, ürün sağlama yeteneği, sonraki prosesler ve kısa ve/veya uzun vadeli çevresel etkiler gibi çeşitli özellikler değerlendirilmektedir. Bu çalışma, emisyonlar (özellikle karbondioksit gibi sera gazları) gibi kritik çevresel faktörlere,

enerji ve proses maliyetlerine neden olmadan yüksek verimle nikel kazanımı elde etmek için yeni ve kolay uygulanabilir bir yöntem sunmaktadır. Ayrıca, bu yöntem zaman ve asit tüketimi gibi potansiyel faydaları da göz önünde bulundurulduğunda ortaya çıkacak ticari işlem seçenekleri için ümit vericidir.

Sonuçlar, reaktifli mekanokimyasal dönüşüm sonrası asit liç işlemleri ile nikel kazanım verimi üzerinde en belirgin etkinin mekanokimyasal dönüşümde reaktif olarak NaOH kullanımı ile sağlandığını gösterdi. Mekanokimyasal prosesler için belirlenen optimum koşullarda elde edilen nikel kazanım verimleri kıyaslandığında, *NaOH*-MD sonrası 100 (mL/g) S/K oranı, 25 ºC ve 0,50 mol/L H_2SO_4 koşullarında gerçekleştirilen AL ve *U*-AL proseslerinden sırasıyla, %68,90±0,84 ve %57,35±1,04 verimle nikel kazanımları elde edildi (Tablo 3.36).

$(NH_4)_2CO_3$-MD sonrası *U*-AL prosesi dışında, tüm proseslerin optimum koşullarında kantitatif nikel kazanım verimleri elde edildi. Kantitatif nikel kazanımlarını sağlayan proses koşulları incelendiğinde; *NaOH*-MD sonrası uygulanan AL işlemi, düşük asit derişiminde (0,50 mol/L) ve düşük sıcaklıkta (81 ºC), 30 dk. gibi kısa bir liç süreci sonunda sağladığı nikel kazanım verimi yanında düşük demir içeriği ile ilgi çekicidir (Tablo 3.37).

Ayrıca, proseslerin ekonomik etkinliği bakımından yüksek verimle nikel kazanımı için belirlenen optimum koşullarda, proseste tüketilen asit ve serbest asit miktarları da değerlendirildi. Mekanik aktivasyon ve reaktifli mekanokimyasal prosesler sonrası tüketilen asit miktarında gözlenen azalma mekanokimyasal işlemler sırasında kullanılan reaktiflerin liç kinetiğine olumlu katkısını desteklemektedir. *NaOH*-MD sonrası uygulanan AL prosesinin diğer yöntemlere kıyasla, yüksek verimle nikel kazanımı için düşük miktarda asit gerekliliği, proses sırasında tüketilen asit miktarı ve sonrasında serbest asit miktarı bakımından avantajlara sahip olduğu belirlenmiştir (Şekil 3.54). Özetle, mekanokimyasal dönüşüm prosesinde reaktif olarak NaOH'ın kullanımı diğer yöntemlere kıyasla, sonrasında uygulanan AL işlemlerinin etkinliğini artırmanın yanında aynı zamanda asit tüketimi bakımından daha avantajlıdır. Sonuç olarak, reaktifli mekanokimyasal dönüşüm ile kombine asit liç işlemini içeren yöntem, laterit cevherlerden yüksek verimle nikel kazanımı için geleneksel hidrometalurjik yöntemlere alternatif olarak önerilebilir.

Tablo 3.36. Mekanokimyasal prosesler için belirlenen optimum koşullar ve nikel kazanım verimleri

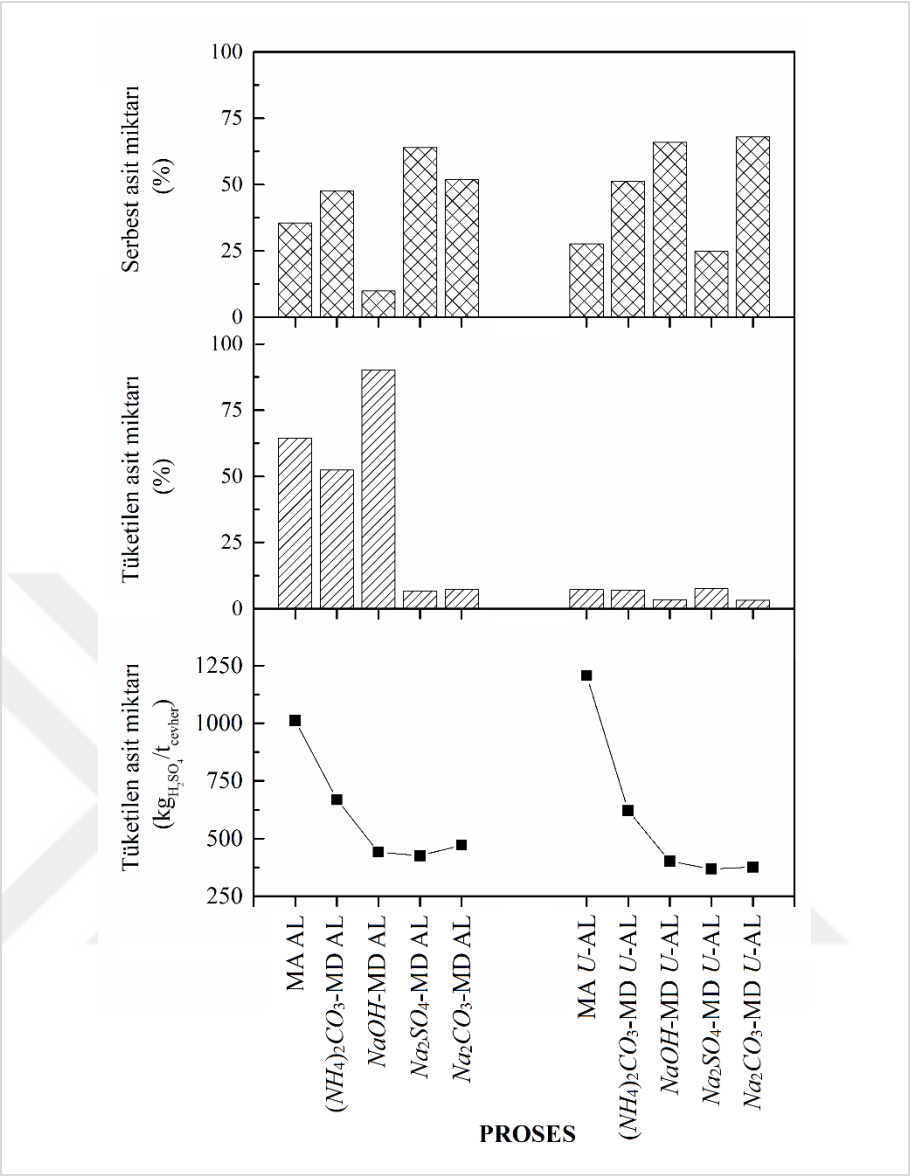
Proses		*Optimum faktör seviyeleri				**Tahmin edilen	**Deneysel
		DS (dk.)	B/C	DH (rpm)	C/R	Ni (%) ± S	Ni (%) ± S
MA	I	135	15	425	-	46,27 ± 1,93	46,00 ± 2,04
	II	135	15	425	-	46,17 ± 0,90	45,98 ± 1,04
$(NH_4)_2CO_3$-MD	I	135	15	425	15	48,06 ± 1,28	47,63 ± 1,72
	II	135	15	425	15	50,91 ± 1,18	51,24 ± 0,78
NaOH-MD	I	135	15	425	18	67,53 ± 0,88	68,90 ± 0,84
	II	135	15	425	18	56,78 ± 0,75	57,35 ± 1,04
Na_2SO_4-MD	I	160	25	300	5	46,61 ± 0,14	45,55 ± 0,95
	II	150	15	400	15	46,06 ± 0,48	47,40 ± 1,09
Na_2CO_3-MD	I	135	15	400	15	54,40 ± 0,27	52,90 ± 1,31
	II	135	15	400	15	45,09 ± 0,61	44,93 ± 1,03

* (I) AL ve (II) *U*-AL ile elde edilen nikel kazanım verimlerine göre belirlenen optimum proses koşullarıdır.
** Optimum koşullarda iki tekrarlı (N=2) gerçekleştirilen kontrol deneylerinden elde edilen nikel kazanım verimleridir.

Tablo 3.37. Mekanokimyasal prosesler sonrası uygulanan liç işlemleri için belirlenen optimum koşullarda nikel kazanım verimleri ve çözünen demir miktarları

Proses	Optimum koşullar			*Tahmin edilen		*Deneysel	
	Co (mol/L)	S/K oranı (mL/g)	T (ºC)	Ni (%) ± S	Fe (%) ± S	Ni (%) ± S	Fe (%) ± S
MA AL	1,60	10	90	95,58 ± 0,09	76,15 ± 0,72	95,05 ± 1,41	78,99 ± 0,54
$(NH_4)_2CO_3$-MD AL	1,30	10	90	95,04 ± 0,94	84,12 ± 1,15	96,50 ± 0,91	85,33 ± 1,33
NaOH-MD AL	0,50	10	81	95,28 ± 1,01	80,60 ± 0,73	97,61 ± 0,75	82,05 ± 1,20
Na_2SO_4-MD AL	1,20	55	95	95,19 ± 0,55	100,32 ± 0,38	94,13 ± 0,84	98,75 ± 1,12
Na_2CO_3-MD AL	1,00	65	75	95,73 ± 0,40	81,70 ± 1,34	96,50 ± 0,62	80,45 ± 0,99
MA *U*-AL	1,70	100	75	95,04 ± 0,13	83,93 ± 0,78	95,82 ± 0,55	83,53 ± 0,49
$(NH_4)_2CO_3$-MD *U*-AL	1,30	70	95	88,99 ± 0,71	84,57 ± 0,83	89,43 ± 1,01	84,95 ± 1,12
NaOH-MD *U*-AL	1,20	100	95	95,47 ± 0,73	76,34 ± 0,83	96,23 ± 0,71	73,36 ± 1,02
Na_2SO_4-MD *U*-AL	0,50	100	95	95,47 ± 0,21	69,76 ± 0,33	96,18 ± 1,23	68,64 ± 1,21
Na_2CO_3-MD *U*-AL	1,20	100	95	95,31 ± 0,27	86,34 ± 0,49	95,79 ± 0,84	85,53 ± 1,02

* Optimum koşullarda iki tekrarlı (N=2) gerçekleştirilen kontrol deneylerinden elde edilen nikel kazanım verimleridir.



Şekil 3.54. Proses performansının tüketilen asit ve serbest asit miktarına göre değerlendirilmesi

3.8. Literatür Özeti

Bu bölüm, tez çalışması kapsamında geliştirilen yeni yöntemin avantajlarının açıkça sunulması amacıyla, laterit cevherlerden nikel kazanımı için literatürde mevcut diğer çalışmalardan elde edilen sonuçların bir özetini içermektedir (Tablo 3.38).

Yüksek nikel kazanımı için günümüzde yaygın olarak kullanılan HPAL'in uygulandığı çalışmaların çoğunda; kullanılan yüksek sıcaklık, yüksek basınç ve yüksek enerji ihtiyacı ile zorlu reaksiyon koşulları yanında nikelin seçici olarak elde edilmesinde yaşanan girişim problemleri rapor edilmiştir (Önal ve Topkaya, 2014; Kaya ve

Topkaya, 2011; Georgiou ve Papangelakis, 2009; Johnson ve diğ., 2005; Whittington ve Muir, 2000; Georgiou ve Papangelakis, 1998). Literatürde, laterit cevherden nikel kazanımı için HPAL'in yüksek enerji ve maliyet gereksinimlerine alternatif olarak geliştirilen atmosferik asit liç yöntemlerinin iyileştirilmesini amaçlayan çok sayıda çalışma da bulunmaktadır. Bu çalışmalar, nispeten düşük liç veriminin olası nedenlerini anlamak için, asite dirençli refrakter mineralin çözünme sürecinin iyileştirilmesine ve çözünme reaksiyonlarının kinetiğini sınırlayan problemlerin çözümüne dayanan yenilikçi yöntemleri içermektedir.

Literatürde, farklı kimyasal bileşime sahip laterit cevherlerden nikel kazanımı için AL prosesinin uygulandığı çok sayıda çalışma bulunmaktadır.

Kursunoglu ve Kaya (2016), Çaldağ lateritik cevherinden 2,00 mol/L H_2SO_4, 10:1 (mL/g) S/K oranı ve 90 ºC koşullarında 6 sa. AL prosesi ile %91,90 Ni ve %80,50 Fe çözünmesi elde ederken; Çetintaş ve Bingöl (2016), Kayseri laterit cevherinden 3,08 mol/L H_2SO_4, 28:1 (mL/g) S/K oranı ve 95 ºC koşullarında 4 sa. AL prosesi ile %97,99 Ni ve >%95 Fe çözünmesi elde etmişlerdir. Benzer AL koşullarında yüksek nikel kazanımının elde edildiği bu çalışmalarda, genel olarak, liç çözeltisinin önemli miktarda demir içeriğine sahip olmasının nikel saflaştırma işlemlerinde neden olduğu zorluklar ve uzun liç süreleri, AL prosesinin uygulanmasında önemli bir dezavantaj olarak görülmüştür.

Literatürde, karmaşık mineralojiye sahip laterit cevherlerin AL ile farklı çözücü ortamlarında çözünme davranışının incelendiği çalışmalar da mevcuttur.

Top ve arkadaşları (2020) tarafından Çaldag laterit cevherinden nikel ve kobalt çözünmesi için hidroklorik asitin liç reaktifi olarak kullanımının araştırıldığı bir çalışmada, atmosferik basınçlı liç işlemlerinde en yüksek çözünmenin sağlandığı koşullarda (S/K oranı=5:1 (mL/g), t=8 sa., $Co_{(HCl)}$=3,00 mol/L, T=90 ºC) %95,80 Ni, %94,50 Co, %94,30 Mn ve %81,50 Fe elde edilmiştir. Nikel ve kobaltın, mangan çözünmesi ile doğrusal ilişkisi nedeniyle; bu metallerin yalnızca asbolan fazında değil, aynı zamanda götit, hematit ve kil mineral fazlarında da bulunduğu ve liç kalıntısının yarı kantitatif XRD analizine göre minerallerin çözünme sırasının kalsit>götit>hematit>lizardit≥klorit-serpantin>asbolan>albit>kaolinit olduğu rapor edilmiştir (Top ve diğ., 2020).

Li ve arkadaşları (2018a) tarafından yapılan bir çalışmada, limonitik lateritten nikel kazanım yöntemi olarak atmosferik liç koşullarında fosforik asit kullanımı önerilmiştir. Önerilen yöntem, laterit içindeki demir oksitlerin önce fosforik asit çözeltisinde çözünmesi, daha sonra Fe^{+3}'ün, PO_4^{-3} ile birleşerek çözünmeyen $FePO_4.2H_2O$ kalıntısını oluşturmasına ve nikel ve kobaltın seçici çözünmesine dayanmaktadır. 60 dk. boyunca 400 ºC'de kalsine edilmiş lateritten, belirlenen optimum fosforik asit liç koşullarında (3 mol/L H_3PO_4, 90 ºC, 180 dk. ve 10 (mL/g) S/K oranı) %98,70 Ni ve %89,80 Co elde edilirken; kalıntıda %98,30 Fe belirlenmiştir. Ni ve Co seçici olarak liç edilirken, demir suda çözünmeyen $FePO_4.2H_2O$ formunda geri kazanılmıştır (Li ve diğ., 2018a).

Li ve arkadaşları (2018b) tarafından, laterit cevherden nikelin seçici çözünmesi için klorlama işlemine dayanan hidrometalurjik bir yöntemin önerildiği çalışmada ise, klorlama reaktifi olarak amonyum klorür çözeltisi kullanılmıştır. 90 ºC'de 2,00 mol/L HCl ve 3 mol/L NH_4Cl çözeltisi kullanılarak, 6:1 (mL/g) S/K oranında gerçekleştirilen 90 dk. liç süresi sonunda %21,10 demir çözünmesi ile nikel (%87,70), kobalt (%75,10) ve mangan (%95,60) iyi bir verimle elde edilmiştir. Liç kalıntısının ve ham cevherin XRD analizi ile, klorür iyonlarının liç mekanizmasında laterit içeriğindeki götit mineralinin çözünmesi için faydalı olduğu belirtilmiştir. Zayıf asitte yüksek liç verimi sergileyen diğer klorür çözeltileri ile karşılaştırıldığında amonyum klorürün, hidrojen iyonunu aktive etme konusunda umut verici olduğu rapor edilmiştir (Li ve diğ., 2018b).

Son yıllarda araştırmacıların değerli metallerin geri kazanımı için daha etkili, çevre dostu ve düşük maliyetli yöntem arayışları, mekanik aktivasyonun bir ön işlem ya da liç prosesi ile birlikte kullanıldığı alternatif hidrometalurjik yöntemlerin geliştirilmesini sağlamıştır. Mekanik aktivasyonun, ekstraktif metalurjik süreçlere uygulandığı çalışmaların çoğunda daha düşük sıcaklık ve daha az asit tüketimi ile yüksek nikel kazanımlarının elde edilmesine katkı sağladığı rapor edilmiştir (Basturkcu ve diğ., 2018; Çetintaş ve diğ., 2018; Basturkcu ve diğ., 2017). Yüksek enerjili öğütme ile sağlanan mekanik aktivasyonun liç çözünme reaksiyonları üzerine olumlu katkısı, proses sırasında farklı kimyasal reaktiflerin ilave edildiği mekanokimyasal dönüşüm proseslerinin geliştirilmesini sağlamıştır (Çetintaş ve Bingöl, 2020; Basturkcu ve diğ., 2018; Çetintaş ve diğ., 2018).

Basturkcu ve arkadaşları (2018), laterit cevher için ön işlem olarak uyguladıkları mekanokimyasal sürece S ilavesinin karıştırmalı atmosferik liç prosesine etkisini incelemişlerdir. S ilavesi (kütlece %20) ile mekanokimyasal olarak aktive edilen lateritte Ni-Co içeren amorf Fe-Mg hidrosilikat fazlarının miktarının azaldığı ve yeni bir FeMgS fazın oluştuğu belirlenmiştir. S/K oranı 2,5:1 (kütlece), 85 ºC ve 300 g/L H_2SO_4 ve 2 sa. olarak belirlenen optimum liç koşullarında; %92,00 Ni, %79,10 Fe ve %84,80 Co elde edilmiştir. S ilave edilmeden yalnızca mekanik olarak aktive edilen lateritin aynı koşullarda liçi ile %17,50 oranında daha düşük Ni elde edilmiştir. Ayrıca, liç davranışı açısından Ni ve Fe çözünmesi arasındaki ilişkinin mekanokimyasal aktivasyondan sonra zayıfladığı rapor edilmiştir (Basturkcu ve diğ., 2018).

Literatürde, mekanik aktivasyonun yanı sıra cevherin seçici indirgenmesine dayanan, liç öncesi cevherin ısıl işlemler yoluyla kalsinasyonunun ve/veya aktivasyonunun liç çözünme davranışı üzerine etkisinin incelendiği çalışmalar da mevcuttur.

Garces-Granda ve arkadaşları (2018), Kolombiya'nın kuzeyinden elde edilen düşük nikel tenörlü laterit cevherinin çözünme davranışı üzerine termal ön işlemin etkisini araştırdıkları çalışmalarında, farklı sıcaklıklarda kalsine edilen cevher örneklerine HCl liç işlemi uygulamışlardır. Ham cevherden %15,80 verimle nikel kazanımı elde edilirken; 250 ºC, 430 ºC, 550 ºC ve 800 ºC'de 2 sa. kalsine edilen cevherlerden 3,20 mol/L HCl ortamında 48 sa. liç işlemi ile sırasıyla, %57,10, %98,00, %91,90 ve %26,10 verimle nikel kazanımı elde edilmiştir. Termal ön işlem görmüş cevher örneklerinden artan verimle nikel çözünmesinin sağlanması, dehidroksilasyon işlemi sırasında götit yapısından suyun kısmen uzaklaştırılmasıyla artan yüzey alanı ile ilişkilendirilmiştir. Nikelin demir ile uyumlu çözünmesinin, Ni'in demir oksit yapısına homojen bir şekilde katıldığının göstergesi olduğu rapor edilmiştir. Sonuç olarak, kalsinasyonun ön işlem olarak kullanılması nikel çözünmesini artıran ve atmosferik asit liç prosesi için gereken süreyi önemli ölçüde azaltan alternatif bir yöntem olarak sunulmuştur (Garces-Granda ve diğ., 2018).

Nikel laterit cevherinin seçici indirgemesi için katkı maddelerinin ilave edilmesinin, katkı maddesi içermeyen seçici indirgeme işlemlerine kıyasla, konsantredeki nikel kalitesini ve geri kazanımını potansiyel olarak artırdığını rapor eden çok sayıda çalışma mevcuttur.

Ma ve arkadaşları (2017) tarafından yapılan bir çalışmada, cevherin 400 ºC'de NaF ve H_2SO_4 ile 60 dk. boyunca kimyasal aktivasyonu sonrası su liçi ile 90 ºC'de 3 sa. sonunda %85,31 Ni ve sadece <%8,00 Fe çözünmesi elde edilmiştir (Ma ve diğ., 2017).

Nurjaman ve arkadaşları (2019), laterit cevherden nikelin seçici indirgenmesi amacıyla gerçekleştirdikleri çalışmalarında, indirgeme ortamına sodyum sülfat ilave edilmesinin, sodyum karbonat ve sodyum klorür gibi katkı maddelerine kıyasla nikel ve demir geri kazanımını önemli ölçüde artırdığını bildirmişlerdir. 60 dk., 1150 ºC indirgeme sıcaklığında, kütlece %15 Na_2SO_4 ilavesi ile nikel laterit cevherden %83,70 verimle optimum nikel kazanımı sağlanmıştır. Ayrıca elde edilen ferronikel parçacığın, indirgeme sıcaklığının ve katkı maddelerinin miktarının artırılmasıyla aglomere edildiği ve büyüdüğü; böylece manyetik ayırma işleminde ferronikelin safsızlıklardan ayrılması için uygun koşulların sağlanabileceği rapor edilmiştir (Nurjaman ve diğ., 2019).

Sodyum sülfatın, nikel cevherinin seçici indirgenmesinde katkı maddesi olarak kullanıldığı bir başka çalışmada ise, %1,49 Ni içeren nikel cevherinin kütlece %10 Na_2SO_4 ve kütlece %2 kömür ilavesi ile 1200 ºC'de 50 dk. indirgenmesiyle elde edilen nikel tenörü ve nikel geri kazanımı sırasıyla %10,86 ve %88,56 idi (Jiang ve diğ., 2013).

Li ve arkadaşları (2017), laterit cevherden değerli metallerin geri kazanımı için amonyum sülfat ile kavurma işlemi ardından atmosferik koşullarda su ile liç işlemini içeren bir yöntem önermişlerdir. Önerilen yöntemde, kavurma işlemi için 6 g $(NH_4)_2SO_4$ ilavesi ile 400 ºC kavurma sıcaklığı ve 1,5 sa. kavurma süresi; su liç işlemi için 100 ºC liç sıcaklığı ve 1 sa. liç süresi olarak belirlenen optimum koşullarda, çözünen Ni, Co, Mn ve Fe sırasıyla %90,80, %85,40, %86,70 ve %9,98 olarak rapor edilmiştir. Mineralin kavurma işleminde ayrıştırılmasıyla ana mineral fazlarında yayılan değerli nikel, kobalt ve mangan metallerinin amonyum sülfat ile reaksiyona girmesi ve suda çözünen metal sülfat üretmek için serbest bırakılmasına dayanan yöntemde, esas olarak demir oksitte bulunan demirin suda çözünmeden kalıntılarda kaldığı bildirilmiştir (Li ve diğ., 2017).

Tablo 3.38. Laterit cevherlerden nikel kazanımı için kullanılan hidrometalurjik yöntemler ve mevcut çalışmanın karşılaştırılması

Cevher tipi	Hidrometalurjik yöntem	Ayrıntılar		Kazanım verimi		Kaynaklar
		Ön işlem koşulları	Liç koşulları	Ni	Fe	
Lateritik cevher (Çaldağ/Türkiye)	H_2SO_4 ile yüksek basınçlı asit liçi (HPAL)	–	325 kg H_2SO_4/t cevher 250 ºC, 1 sa. HPAL			Önal ve Topkaya, 2014
Lateritik cevher (Çaldağ/Türkiye)	H_2SO_4 ile AL	–	2,00 mol/L H_2SO_4 10:1 (mL/g) S/K oranı 90 ºC, 6 sa. AL	%91,90	%80,50	Kursunoglu ve Kaya, 2016
Limonitik laterit (Kayseri/Uzunpınar)	H_2SO_4 ile AL	–	3,08 mol/L H_2SO_4 28:1 (mL/g) S/K oranı 95 ºC, 4 sa. AL	%97,99	>%95	Çetintaş ve Bingöl, 2016
Lateritik cevher (Çaldağ/Türkiye)	HCl ile AL	–	3,00 mol/L HCl 5:1 mL/g S/K oranı 90 ºC, 8 sa. AL	%95,80	%81,50	Top ve diğ., 2020
Limonitik laterit (Endonezya)	Klorlama ile AL	–	2 mol/L HCI ve 3 mol/L NH_4Cl 6:1 (mL/g) S/K oranı 90 ºC, 90 dk. AL	%87,70	%21,10	Li ve diğ., 2018b
Limonitik laterit (Endonezya)	Kalsinasyon sonrası H_3PO_4 ile AL	400 ºC, 1 sa. kalsinasyon	3 mol/L H_3PO_4 10:1 (mL/g) S/K oranı 90 ºC, 3 sa. AL	%98,70	%2,70	Li ve diğ., 2018a
Lateritik cevher (Çaldağ/Türkiye)	Mekanik aktivasyon sonrası H_2SO_4 ile AL	2 sa. mekanik aktivasyon	%30 (w/w) H_2SO_4 2,5:1 (mL/g) S/K oranı 85 ºC, 2 sa. AL	%80,60		Basturkcu ve diğ., 2017

Tablo 3.38. (Devam) Laterit cevherlerden nikel kazanımı için kullanılan hidrometalurjik yöntemler ve mevcut çalışmanın karşılaştırılması

Cevher tipi	Hidrometalurjik yöntem	Ayrıntılar		Kazanım verimi		Kaynaklar
		Ön işlem koşulları	Liç koşulları	Ni	Fe	
Laterit cevher (Çaldağ/Türkiye)	S ilavesiyle mekanokimyasal aktivasyon sonrası H_2SO_4 ile AL	%20 (w/w) S ilavesi ile mekanokimyasal aktivasyon	300 g/L H_2SO_4 2,5:1 (mL/g) S/K oranı 85 ºC, 2 sa. AL	%92,00	%79,10	Basturkcu ve diğ., 2018
Laterit cevher (Kuzey Kolombiya)	Termal ön işlem sonrası HCl ile AL	250, 430, 550 ve 800 ºC', 2 sa. kalsinasyon	3,20 mol/L HCl 100:1 (mL/g) S/K oranı 48 sa. AL	%57,10 %98,00 %91,90 %26,10		Garces-Granda ve diğ., 2018
Limonitik laterit (Filipinler)	NaF ve H_2SO_4 ile kimyasal aktivasyon sonrası su liçi	%3 NaF (w/w) 500 kg H_2SO_4/t cevher 400 ºC, 1 sa. kimyasal aktivasyon	5:1 (mL/g)S/K oranı 90 ºC, 3 sa. su liçi	%85,30	< %8	Ma ve diğ., 2017
Laterit cevher (Sulawesi/Endonezya)	Na_2SO_4, Na_2CO_3 ve NaCl gibi sodyum tuzlarının ilavesi ile seçici indirgeme	%15 (w/w) Na_2SO_4 ve %5(w/w) hurma kabuğu kömürü ilavesiyle 1150 ºC, 1 sa. indirgeme		%83,70		Nurjaman ve diğ., 2019
Laterit cevher (Filipinler)	Seçici indirgeme sonrası AL	%10 (w/w) Na_2SO_4 ve %2 (w/w) kömür ilavesi, 1200 ºC, 50 dk. indirgeme		%88,56		Jiang ve diğ., 2013
Limonitik laterit (Yunnan/Çin)	İndirgeme/kavurma sonrası su liçi	6 g $(NH_4)_2SO_4$ ilavesi ile 400 ºC, 1,5 sa. indirgeme/kavurma	100 ºC, 1 sa. su liçi	%90,80	%9,98	Li ve diğ., 2017
Laterit cevher (Endonezya)	Manyetik ayırma ve indirgeme/kavurma sonrası H_2SO_4 ile AL	900 ºC'de, 1 sa. indirgeme-kavurma	2,00 mol/L H_2SO_4 10:1 (mL/g) S/K oranı 90 ºC, 4 sa. AL	>%95		Panda ve diğ., 2014

Tablo 3.38. (Devam) Laterit cevherlerden nikel kazanımı için kullanılan hidrometalurjik yöntemler ve mevcut çalışmanın karşılaştırılması

Cevher tipi	Hidrometalurjik yöntem	Ayrıntılar		Kazanım verimi		Kaynaklar
		Ön işlem koşulları	Liç koşulları	Ni	Fe	
Limonitik laterit (Kayseri/Uzunpınar)	Reaktifli mekanokimyasal dönüşüm sonrası AL ve *U*-AL	B/C=15, 425 rpm, 135 dk., MA*	1,60 mol/L H_2SO_4 10 (mL/g) S/K oranı 90 ºC, 30 dk. AL	%95,07	%78,99	Mevcut çalışma
		B/C=15, 425 rpm, C/R=15, 135 dk., $(NH_4)_2CO_3$-MD*	1,30 mol/L H_2SO_4 10 (mL/g) S/K oranı 90 ºC, 30 dk. AL	%96,50	%85,33	
		B/C=15, 425 rpm, C/R=18, 135 dk., *NaOH*-MD*	0,50 mol/L H_2SO_4 10 (mL/g) S/K oranı 81 ºC, 30 dk. AL	%97,61	%82,05	
		B/C=25, 300 rpm, C/R=5, 160 dk., Na_2SO_4-MD*	1,20 mol/L H_2SO_4 55 (mL/g) S/K oranı 95 ºC, 30 dk. AL	%94,13	%98,75	
		B/C=15, 400 rpm, C/R=15, 135 dk., Na_2CO_3-MD*	1,00 mol/L H_2SO_4 65 (mL/g) S/K oranı 75 ºC, 30 dk. AL	%96,50	%80,45	
		B/C=15, 425 rpm, 135 dk., MA**	1,70 mol/L H_2SO_4 100 (mL/g) S/K oranı 75 ºC, 10 dk. *U*-AL	%95,82	%83,53	
		B/C=15, 425 rpm, C/R=15, 135 dk., $(NH_4)_2CO_3$-MD**	1,30 mol/L H_2SO_4 70 (mL/g) S/K oranı 95 ºC, 10 dk. *U*-AL	**%89,43**	%84,95	
		B/C=15, 425 rpm, C/R=18, 135 dk., *NaOH*-MD**	1,20 mol/L H_2SO_4 100 (mL/g) S/K oranı 95 ºC, 10 dk. *U*-AL	%96,23	%73,36	
		B/C=15, 400 rpm, C/R=15, 150 dk., Na_2SO_4-MD**	0,50 mol/L H_2SO_4 100 (mL/g) S/K oranı 95 ºC, 10 dk. *U*-AL	%96,18	%68,64	
		B/C=15, 400 rpm, C/R=15, 135 dk., Na_2CO_3-MD**	1,20 mol/L H_2SO_4 100 (mL/g) S/K oranı 95 ºC, 10 dk. *U*-AL	%95,79	%85,53	

* Mekanokimyasal proses sonrası AL ile elde edilen nikel kazanım veimine göre belirlenen optimum koşullardır.

** Mekanokimyasal proses sonrası *U*-AL ile elde edilen nikel kazanım veimine göre belirlenen optimum koşullardır.

Laterit cevherler için seçici bir hidrometalurjik yöntemin geliştirilmesini amaçlayan, minerallerin termal, kimyasal ve/veya mekanik aktivasyonunu içeren literatürdeki mevcut çalışmaların nikel kazanımı üzerine olumlu katkıları düşünülerek tasarlanan bu tez çalışması, yüksek maliyet, yüksek enerji ve zorlu reaksiyon koşulları gerektirmeyen bir yöntemle kantitatif nikel kazanım verimlerini (>%95) sağlayabilmesi nedeniyle literatürdeki diğer çalışmalara fark yaratmaktadır.

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, nikel kazanımı için kullanılan geleneksel hidrometalurjik yöntemlerin yüksek enerji gereksinimi ve yüksek maliyet gibi proses dezavantajlarının giderilmesi için yeni bir yöntem geliştirildi. Geliştirilen yöntemin yüksek verimle nikel kazanımı için alternatif ve düşük maliyetli bir yöntem olarak uygulanabilirliğinin araştırıldığı bu tez kapsamında elde edilen sonuçlar aşağıda sunuldu;

- Hem mekanokimyasal hem de asit liç proseslerinin RSM yaklaşımı ile değerlendirilmesi, yüksek verimle nikel kazanımı için geliştirilen yöntemin temel proses faktörlerinin etkilerinin detaylı bir istatistiksel analiz ile açıklanmasını ve proseslerin matematiksel olarak modellenmesini sağladı.
- Yüksek verimle nikel kazanımı elde etmek için hem mekanokimyasal hem de asit liç proseslerinin optimum koşulları CCD ile belirlendi. Belirlenen optimum koşullarda, hem AL hem de *U*-AL proseslerinden kantitatif nikel kazanım verimleri elde edildi.
- Proses koşullarının CCD ile optimizasyonu, geliştirilen yöntemin geleneksel hidrometalurjik yöntemlere kıyasla avantajlarının ortaya konulmasında zaman ve maliyet etkinliği açısından önemli bir avantaj sağladı.
- Her proses için elde edilen RSM modellerinin %95'in üzerindeki yüksek belirleme katsayıları, cevaplardaki değişkenliğin ~%5'inin modellerle açıklanamayacağını ve modellerin hem mekanokimyasal hem de asit liç proseslerinde deneysel verilerin tahmini için uygulanabilir olduğunu gösterdi.
- Karıştırmalı asit liç prosesleri ile 30 dk. için elde edilen nikel kazanım verimi, ultrason destekli liç prosesleri ile ultrasonik gücün kavitasyon etkisi sayesinde çözünme reaksiyonlarında kütle transferinin artması ile artan reaksiyon hızının bir sonucu olarak sadece 10 dk.'da elde edildi.
- Uygulanan AL ve *U*-AL prosesleri ile nikel ve demir çözünme reaksiyonlarının küçülen çekirdek model yaklaşımına göre kimyasal reaksiyon ve difüzyonun kombinasyonunu içeren bir mekanizma ile kontrol edildiği belirlendi.

- Ham laterite kıyasla, mekanokimyasal işlem görmüş laterit örneklerinden AL ve *U*-AL ile çözünen nikel ve demir için belirlenen aktivasyon enerjilerinin önemli ölçüde azaldığı gözlendi. Bu fenomen, mekanokimyasal proseslerin minerallerin liç edilebilirliği üzerindeki olumlu etkisinin açık bir sonucudur.
- Mekanokimyasal prosesler sırasında oluşan dehidroksilasyon, deformasyon, azalan parçacık boyutu ve aglomerasyon gibi mineralojik ve yapısal değişim ve dönüşümler FTIR, XRD, SEM ve DSC-TGA analizleri ile tanımlandı. Elde edilen sonuçlar, mekanokimyasal proseslerin hidrometalurjik yöntemlerle kombinasyonu ile laterit cevherin çözünme davranışının iyileştirildiğini, mineralin artan çözünürlüğü ile dolaylı olarak nikel kazanım veriminin artırılabileceğini gösterdi. Tüm analiz sonuçları, değerli metallerin geri kazanımı için mekanokimyasal proses uygulamalarının ekstraktif metalurjiye olan olumlu katkısını destekledi.
- Çalışmadan elde edilen sonuçlar, laterit cevherin sodyum hidroksit varlığında mekanokimyasal dönüşümü ile düşük asit tüketimi, düşük sıcaklık ve daha kısa liç sürelerinde yüksek verimle nikel kazanımı elde edilebileceğini gösterdi. Asit liç işlemi öncesi lateritik cevherin NaOH ile mekanokimyasal dönüşüm süreci, liç süresi (30 dk.), sıcaklık (81 ºC) ve asit kullanımı (490 kg H_2SO_4/t cevher) gibi proses koşullarında önemli bir azalmaya yol açmıştır. Bu prosesin madencilik endüstrisinde büyük ilgi gören daha karmaşık ve pahalı hidrometalurjik işlemlere kıyasla daha az asit tüketimi ile yüksek verimle nikel kazanımı açısından düşük maliyetli olabileceği öngörüldü.

Farklı reaktiflerin kullanıldığı mekanokimyasal dönüşüm proseslerinin asit liç ile kombinasyonunu içeren yöntem, düşük sıcaklık, kısa liç süresi ve düşük miktarda asit gerekliliği ile yüksek verimle nikel kazanımı için önemli avantajlar sunmaktadır.

Sonuç olarak, bu tez çalışmasında, farklı reaktiflerin kullanımının sağladığı sinerjistik etkilere dayanan yüksek enerjili öğütme ile yeni ve daha ekonomik bir nikel kazanım prosesi geliştirilmiştir.

KAYNAKLAR

Agatzini-Leonardou S., Tsakiridis P. E., Oustadakis P., Karidakis T., Katsiapi A., Hydrometallurgical process for the separation and recovery of nickel from sulphate heap leach liquor of nickeliferrous laterite ores, *Miner. Eng.*, 2009, **22**, 1181-1192.

Ağaçayak T., Karaçam (Eskişehir) Lateritik Nikel Cevherinin Fiziksel ve Kimyasal Yöntemlerle Zenginleştirilmesi, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 2008, 178555.

Alpers C. N., Jambor J. L., Nordstrom D., Sulfate Minerals: Crystallography, Geochemistry, and Environmental Significance, Editörler: Ribbe P. H., *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 40th ed., De Gruyter, Canada, 521-572, 2018.

Archdeacon T. J., *Correlation and Regression Analysis: A Historian's Guide*, 1st ed., University of Wisconsin Press, Wisconsin, 1994.

Astuti W., Hirajima T., Sasaki K., Okibe N., Comparison of atmospheric citric acid leaching kinetics of nickel from different Indonesian saprolitic ores, *Hydrometallurgy*, 2016, **161**, 138-151.

Ayanda O. S., Adekola F. A., Baba A. A., Fatoki O. S., Ximba B. J., Comparative study of the kinetics of dissolution of laterite in some acidic media, *J. Miner. Mater. Charac. Eng.*, 2011, **10**(15), 1457-1472.

Aydoğan S., Aras A., Canbazoğlu M., Oxidative ammonia leaching of sphalerite concentrate, *SUJEST*, 2005, **20**(2), 55-62.

Bagheri A. R., Ghaedi M., Asfaram A., Jannesar R., Goudarzi A., Design and construction of nanoscale material for ultrasonic assisted adsorption of dyes: Application of derivative spectrophotometry and experimental design methodology, *Ultrason. Sonochem.* 2017, **35**, 112-123.

Bagheri S., Ghaedi M., Asfaram A., Alipanahpour D. E., Javadian H., RSM-CCD design of malachite green adsorption onto activated carbon with multimodal pore size distribution prepared from Amygdalus scoparia: Kinetic and isotherm studies, *Polyhedron*, 2019, **171**, 464-472.

Baláž M., Balážová Ľ., Daneu N., Dutková E., Balážová M. Bujňáková Z., Shpotyuk Y., Plant-mediated synthesis of silver nanoparticles and their stabilization by wet stirred media milling, *Nanoscale Res. Lett.*, 2017, **12**(83), 1-9.

Baláž P., Achimovičová M., Baláž M., Billik P., Cherkezova-Zheleva Z., Criado J. M., Delogu F., Dutková E., Gaffet E., Gotor F. H., Kumar R., Mitov I., Rojac T., Senna M., Streletskii A., Wieczorek-Ciurowa K., Hallmarks of mechanochemistry: from nanoparticles to technology, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 7571-7637.

Baláž P., Mechanical activation in hydrometallurgy, *Int. J. Miner. Process.*, 2003, **72**(4), 341-354.

Baláž P., *Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering*, 1st ed., Springer, Berlin, 2008.

Baláž P., Števulová N., Kammel R., Malmström R., Extraction of Ni, Cu and Co from mechanically activated pentlandite concentrate, *Metall*, 1998, **10**, 620-623.

Basturkcu H., Acarkan N., Gock E., The role of mechanical activation on atmospheric leaching of a lateritic nickel ore, *Int. J. Miner. Process.*, 2017, **163**, 1-8.

Basturkcu H., Achimovičová M., Kaňuchová M., Acarkan N., Mechanochemical pre-treatment of lateritic nickel ore with sulfur followed by atmospheric leaching, *Hydrometallurgy,* 2018, **181**, 43-52.

Bezerraa M. A., Santelli R. E., Oliveira E. P., Villar L. S., Escaleira L. A. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry, *Talanta*, 2008, **76**(5), 965-977.

Bingöl D., Aydoğan S., Karayünlü Bozbas S. Production of $SrCO_3$ and $(NH_4)_2SO_4$ by the dry mechanochemical processing of celestite, *J. Ind. Eng. Chem.*, 2012a, **18**(2), 834-838.

Bingöl D., Hercan M., Elevli S., Kılıç E., Comparison of the results of response surface methodology and artificial neural network for the biosorption of lead using black cumin, *Bioresour. Technol.*, 2012b, **112**, 111-115.

Bohács K., Kristály F., Mucsi G., The influence of mechanical activation on the nanostructure of zeolite, *J. Mater. Sci.*, 2018, **53**, 13779-13789.

Boldyrev V. V., Pavlov S. V., Goldberg E. L., Interrelation between fine grinding and mechanical activation, *Int. J. Miner. Process*., 1996, **44**, 181-185.

Brereton G. R., *Applied chemometrics for scientists,* 4th ed., John Wiley & Sons Ltd. England, 2007.

Bujňáková Z., Baláž P., Zorkovská A., Enargite concentrate processing by the combination of mechanochemical, hydrometallurgical and precipitation methods, *Int. J. Miner. Process.*, 2014, **127**, 28-36.

Büyükakinci E., Topkaya Y. A., Extraction of nickel from lateritic ores at atmospheric pressure with agitation leaching*, Hydrometallurgy*, 2009, **97**, 33-38.

Canbekte Z., Canbekte H. S., Process for the recovery of iron as Hematit and other metallic values from a sulphate leach solution, 2015, U. S. Patent No. US20150353375, *United States Patent and Trademark Office*.

Cao Z. C., Sun T. C., Yang H. F., Wang J. J., Wu X. D., Recovery of iron and nickel from nickel laterite ore by direct reduction roasting and magnetic separation, *J. Univ. Sci. Technol. Beijing*, 2010, **32**(6), 708-712.

Cardoso W. S., Dias V. L. N., Costa W. M., de Araujo Rodrigues I., Marques E. P., Sousa A. G., Boaventura J., Bezerra C. W. B., Song C., Liu H., Zhang J. Marques A. L. B., Nickel-dimethylglyoxime complex modified graphite and carbon paste electrodes: preparation and catalytic activity towards methanol/ethanol oxidation, *J. Appl. Electrochem.*, 2009, **39**, 55-64.

Carvalho e-Silva M. L., Ramos A. Y., Tolentino H. C. N., Enzweiler J., Netto S. M.; Alves M. C., Incorporation of Ni into natural goethite: An investigation by X-ray absorption spectroscopy, *Am. Mineral.*, 2003, **88**(5-6), 876-882.

Cempel M., Nikel G., Nickel: A review of its sources and environmental toxicology, *Pol. J. Environ. Stud.*, 2006, **15**(3), 375-382.

Chang Y., Zhai X., Li B., Fu Y., Removal of iron from acidic leach liquor of lateritic nickel ore by goethite precipitate, *Hydrometallurgy*, 2010, **101**, 84-87.

Che X., Su X., Chi R., Yu J., Microwave assisted atmospheric acid leaching of nickel from laterite ore, *Rare Met.*, 2010, **29**(3), 327-332.

Chen J., Li L., Chen G., Peng J. H., Srinivasakannan C., Rapid thermal decomposition of manganese ore using microwave heating, *J. Alloys Compd.*, 2017a, **699**, 430-435.

Chen L., Zhao Y., Yan F., Hou H., Statistical investigations of serpentine channel pouring process parameters on semi-solid ZL101 aluminum alloy slurry using response surface methodology, *J. Alloys Compd.*, 2017b, **725**, 673-683.

Cheng C. Y., Barnard K. R., Zhang W., Zhu Z., Pranolo Y., Recovery of nickel, cobalt, copper and zinc in sulphate and chloride solutions using synergistic solvent extraction, *Chin. J. Chem. Eng.*, 2016, **24**(2), 237-248.

Crundwell F. K., Moats M. S., Ramachandran V., Robinson T. G., Davenport W. G., Chapter 6 - Smelting of Laterite Ores to Ferronickel, *Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals*, 1st ed., Elsevier, Amsterdam, 67-83, 2011a.

Crundwell F. K., Moats M. S., Ramachandran V., Robinson T. G., Davenport W. G., Appendix B - Caron Process for Processing Nickel Laterites, *Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals*, 1st ed., Elsevier, Amsterdam, 553-558, 2011b.

Crundwell F. K., Moats M. S., Ramachandran V., Robinson T. G., Davenport W. G., Chapter 11 - High-Temperature Sulfuric Acid Leaching of Laterite Ores, *Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals*, 1st ed., Elsevier, Amsterdam, 123-134, 2011c.

Crundwell F. K., Moats M. S., Ramachandran V., Robinson T. G., Davenport W. G., Chapter 2 - Nickel Production, Price, and Extraction Costs, *Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals*, 1st ed., Elsevier, Amsterdam, 21-37, 2011d.

Crundwell F. K., Moats M. S., Ramachandran V., Robinson T. G., Davenport W. G., Chapter 8 - Smelting Laterite Concentrates to Sulfide Matte, *Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals*, 1st ed., Elsevier, Amsterdam, 95-107, 2011e.

Çetintaş S., Bingöl D., Performance evaluation of leaching processes with and without ultrasound effect combined with reagent-assisted mechanochemical process for nickel recovery from Laterite: Process optimization and kinetic evaluation, *Miner. Eng.*, 2020, **157**, 106562.

Çetintaş S., Bingöl D., Response surface methodology approach to leaching of nickel laterite and evaluation of different analytical techniques used for the analysis of leached solutions, *Anal. Methods*, 2016, **8**(15), 3075-3087.

Çetintaş S., Lateritik cevherden sülfürik asit ile nikel kazanımına deneysel tasarım yaklaşımı ve kinetik modelleme, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2014, 372707.

Çetintaş S., Yildiz U., Bingöl D., A novel reagent-assisted mechanochemical method for nickel recovery from lateritic ore, *J. Cleaner Prod.*, 2018, **199**, 616-632.

Çetintaş, S., Bingöl, D., Selective nickel recovery from iron-rich solutions, *Sep. Sci. Technol.*, 2018, **53**(3), 559-566.

Çolakoğlu C., Production of Ferronickel from Domestic Lateritic Ores, Master Thesis Istanbul Technical University, Institute of Natural and Applied Sciences, Istanbul, 2008, 251128.

Dalvi A. D., Bacon W. G., Osborne R. C., The past and future of nickel latertites, *PDAC 2004 International Convention*, Toronto, Kanada, 7-10 Mart 2004.

Das G. K., de Lange J. A. B., Reductive atmospheric acid leaching of West Australian smectitic nickel laterite in the presence of sulphur dioxide and copper(II), *Hydrometallurgy*, 2011, **105**(3-4), 264-269.

Das S., Hendry M. J., Essilfie-Dughan J., Transformation of Two-Line Ferrihydrite to Goethite and Hematite as a Function of pH and Temperature, *Environ. Sci. Technol.*, 2011, **45**, 268-275.

Dash N., Rath S. S., Angadi S. I., Thermally assisted magnetic separation and characterization studies of a low-grade hematite ore, *Powder Technol.*, 2019, **346**, 70-77.

De Michelis I., Ferella F., Beolchini F., Vegliò F., Reducing acid leaching of manganiferous ore: Effect of the iron removal operation on solid waste disposal, *Waste Manage.*, 2009, **29**, 128-135.

Deepatana A., Tang J. A., Valix M., Comparative study of chelating ion exchange resins for metal recovery from bioleaching of nickel laterite ores, *Miner. Eng.*, 2006, **19**, 1280-1289.

Desai K. M., Survase S. A., Saudagar P. S., Lele S. S., Singhal R. S. Comparison of artificial neural network (ANN) and response surface methodology (RSM) in fermentation media optimization: Case study of fermentative production of scleroglucan, *Biochem. Eng. J.*, 2008, **41**(3), 266-273.

Eksteen J. J, Oraby E. A., Nguyen V., Leaching and ion exchange based recovery of nickel and cobalt from a low grade, serpentine-rich sulfide ore using an alkaline glycine lixiviant system, *Miner. Eng.*, 2020, **145**, 106073.

Elliott R., Pickles C. A., Peacey J., Ferronickel particle formation during the carbothermic reduction of a limonitic laterite ore, *Miner. Eng.*, 2017, **100**, 166-176.

Ferreira S. L. C., Bruns R. E., da Silva E. G. P., dos Santos W. N. L., Quintella C. M., David J. M., Neto B. B., Statistical designs and response surface techniques for the optimization of chromatographic systems, *J. Chromatogr. A*., 2007a, **1158**, 2-14.

Ferreira S. L. C., Korn M. G. A., Ferreira H. S., da Silva E. G. P., Araújo R. G. O., Souza A. S., de Jesus R. M., Application of multivariate techniques in optimization of spectroanalytical methods, *Appl. Spectros. Rev*., 2007b, **42**, 475-491.

Ficeriová J., Baláž P., Boldižárová E., Jeleň S., Thiosulphate leaching of gold from a mechanically activated CuPbZn concentrate, *Hydrometallurgy*, 2002, **67**, 37-43.

Gao J., Yan Z., Liu J., Zhang M., Guo M., A novel hydrometallurgical approach to recover valuable metals from laterite ore, *Hydrometallurgy*, 2014, **150**, 161-166.

Garces-Granda A., Lapidus G. T., Restrepo-Baena O. J., Effect of a thermal pretreatment on dissolution kinetics of a limonitic laterite ore in chloride media, *Hydrometallurgy*, 2020, **196**, 105428.

Garces-Granda A., Lapidus G. T., Restrepo-Baena O. J., The effect of calcination as pre treatment to enhance the nickel extraction from low-grade laterites, *Miner. Eng.*, 2018, **120**, 127-131.

Gazda D. B., Fritz J. S., Porter M. D., Determination of nickel(II) as the nickel dimethylglyoxime complex using colorimetric solid phase extraction, *Anal. Chim. Acta*, 2004, **508**, 53-59.

Georgiou D., Papangelakis V. G., Behaviour of cobalt during sulphuric acid pressure leaching of a limonitic laterite, *Hydrometallurgy*, 2009, **100**, 35-40.

Georgiou D., Papangelakis V. G., Sulphuric acid pressure leaching of a limonitic laterite: chemistry and kinetics, *Hydrometallurgy*, 1998, **49**(2), 23-46.

Ghaedi M., Hajati S., Zaree M., Shajaripour Y., Asfaram A., Purkait M. K., Removal of methyl orange by multiwall carbon nanotube accelerated by ultrasound devise: Optimized experimental design, *Adv. Powder Technol.*, 2015, **26**, 1087-1093.

Gibson R. W., Rice N. M., A hydrochloric acid process for nickeliferous laterites, Editors: Cooper W. C., Mihaylov I., Hydrometallurgy and Refining of Nickel and Cobalt, 1st ed., Canadian Institute of Mining and Metallurgy, Montreal, 247-261, 1997.

Girgin İ., Obut A., Üçyıldız A., Dissolution behaviour of a Turkish lateritic nickel ore, *Miner. Eng.*, 2011, **24**(7), 603-609.

Godočíková E., Baláž P., Boldižárová E., Structural and temperature sensitivity of the chloride leaching of copper, lead and zinc from a mechanically activated complex sulphide, *Hydrometallurgy*, 2002, **65**, 83-93.

Golikand A. N., Asgari M., Maragheh M. G., Shahrokhian S., Methanol electrooxidation on a nickel electrode modified by nickel–dimethylglyoxime complex formed by electrochemical synthesis, *J. Electroanal. Chem.*, 2006, **588**(1), 155-160.

Göktaş M., Manisa-Turgutlu-Çaldağ Nikel Ham Cevherinin Yapısal Özelliklerinin ve Bunlara Dayalı Zenginleştirilebilirliğinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 2007, 213082.

Guise L., Castro F., Purification of sulphuric acid solutions from the leaching of nickelliferous laterites, *Acta Metall. Slovaca*., 1998, **4**, 1335-1532.

Guo Q., Qu J., Han B., Wei G., Zhang P., Qi T., Dechromization and dealumination kinetics in process of Na_2CO_3-roasting pretreatment of laterite ores, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2014, **24**(12), 3979-3986.

Guo Q., Qu J., Qi T., Wei G., Han B., Activation pretreatment of limonitic laterite ores by alkali-roasting method using sodium carbonate, *Miner. Eng*., 2011, **24**(8), 825-832.

Guo Q., Qu J., Qi T., Wei G., Han B., Activation pretreatment of limonitic laterite ores by alkali-roasting using NaOH, *Int. J. Miner. Metall. Mater.*, 2012, **19**(2), 100-105.

Hamzaoui R., Muslim F., Guessasma S., Bennabi A., Guillin J., Structural and thermal behavior of proclay kaolinite using high energy ball milling process, *Powder Technol.*, 2015, **271**, 228–237.

Han H., Sun W., Hu Y., Cao X., Tang H., Liu R., Yue T., Magnetite precipitation for iron removal from nickel-rich solutions in hydrometallurgy process, *Hydrometallurgy*, 2016, **165**, 318-322.

Harris B., Magee J., Atmospheric chloride leaching: The way forward for nickel laterites, Editors: Young C., Alfantazi A., Anderson C, James A., Dreisinger D., Harris B., *Hydrometallurgy 2003*, 1st ed., The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, 501-515, 2003.

Hasan S. H., Srivastava P., Talat M., Biosorption of Pb (II) from water using biomass of Aeromonas hydrophila: Central composite design for optimization of process variables, *J. Hazard. Mater.*, 2009, **168**, 1155-1162.

Hashemi-Moghaddam H., A Selective Flotation-Spectrophotometric Method for the Determination of Nickel using Dimethylglyoxime, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2011, **22**, 1056-1060.

Hashemzadehfini M., Fıceriová J., Abkhoshk E., Shahraki B. K., Effect of mechanical activation on thiosulfate leaching of gold from complex sulfide concentrate, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2011, **21**(12), 2744-2751.

Hayashi M., Takeda K., Kashimura K., Watanabe T., Nagata K., Carbothermic reduction of hematite powders by microwave heating, *ISIJ Int.*, 2013, **53**, 1125-1130.

He C., Rui G., Na S., Zhang Y. H., Liu X. W., Effects of activated carbon in microwave induction of lateritic ore, *Appl. Mech. Mater.*, 2013, **372**, 433-436.

Hemmingsen J., Larkin D., Martin T., Homogeneous precipitation of nickel as the dimethylglyoxime complex: revisited, *Anal. Chem.*, 1986, **58**(9), 2087-2088.

Huang D. H, Zhang J. L., Lin C. C., Mao R., Production of ferro-nickel granules from nickel laterite ore/coal composite briquettes by direct reduction, *J. Univ. Sci. Technol. Beijing*, 2011, **33**(12), 1442-1447.

Huang P., Li Z., Chen M., Hu H., Lei Z., Zhang Q., Yuan W., Mechanochemical activation of serpentine for recovering Cu(II) from wastewater, *Appl. Clay Sci.*, 2017a, **149**, 1-7.

Huang S. M., Kuo C. H., Chen C. A., Liu Y. C., Shieh C. J., RSM and ANN modeling-based optimization approach for the development of ultrasound-assisted liposome encapsulation of piceid, *Ultrason. Sonochem.*, 2017b, **36**, 112-122.

Ichlas Z. T., Mubarok M. Z., Magnalita A., Vaughan J., Sugiarto A. T., Processing mixed nickel-cobalt hydroxide precipitate by sulfuric acid leaching followed by selective oxidative precipitation of cobalt and manganese, *Hydrometallurgy*, 2020, **191**, 105185.

Jadhav S., Kulkarni S., Quadri S., Ultrasound Assisted Synthesis and Physiochemical Investigation of Nickel – Dimethyl Glyoxime Complex, *J. Chem. Chem. Sci.*, 2015, **5**(6), 311-316.

Javanshir S., Mofrad Z. H., Azargoon A., Atmospheric pressure leaching of nickel from a low-grade nickel-bearing ore, *Physicochem. Probl. Miner. Process.*, 2018, **54**(3), 1-13.

Jiang F., Chen Y., Ju S., Zhu Q., Zhang L., Peng J., Wang X., Miller J. D., Ultrasound-assisted leaching of cobalt and lithium from spent lithium-ion batteries, *Ultrason. Sonochem.*, 2018, **48**, 88-95.

Jiang M., Sun T. C., Liu Z. G., Kou J., Liu N., Cao Y. Y., Zhang S. Y., Effects of coal types and additives on selective direct reduction of nickel laterite, *Min. Metall. Eng.*, 2012, **32**(5), 77-85.

Jiang M., Sun T., Liu Z., Kou J., Liu N., Zhang S., Mechanism of sodium sulfate in promoting selective reduction of nickel laterite ore during reduction roasting process, *Int. J. Miner. Process.*, 2013, **123**, 32-38.

Johnson J. A., Cashmore B. C., Hockridge R. J., Optimisation of nickel extraction from laterite ores by high pressure acid leaching with addition of sodium sulphate, *Miner. Eng.*, 2005, **18**, 1297-1303.

Juhász A. Z., Opoczky L., *Mechanical Activation of Minerals by Grinding, Pulverizing and Morphology of Particles*, 1st ed., Ellis Horwood Ltd., Chichester, 1990.

Kaya S., Topkaya Y. A., High pressure acid leaching of a refractory lateritic nickel ore, *Miner. Eng.*, 2011, **24**, 1188-1197.

Khoo J. Z., Haque N., Woodbridge G., McDonald R., Bhattacharya S., A life cycle assessment of a new laterite processing technology, *J. Cleaner Prod.*, 2017, **142**, 1765-1777.

Kim J., Dodbiba G., Tanno H., Okaya K., Matsuo S., Fujita T., Calcination of low-grade laterite for concentration of Ni by magnetic separation, *Miner. Eng.*, 2010, **23**(4). 282-288.

Kim S., Kim W., Process for non-heating leaching nickel and magnesium from laterite using mechano-chemical effect, 2011, U. S. Patent No. US20110116996A1, *U.S. Patent and Trademark Office.*

Kittelty D. A., Low Eh leach with sulphur recycle, 2008, International Patent No. WO2008/138038 A1, *World Intellectual Property Organization*.

Kostić M., Mitrović J., Radović M., Đorđević M., Petović M., Bojić D., Bojić A., Effects of power of ultrasound on removal of Cu(II) ions by xanthated Lagenaria vulgaris shell, *Ecol. Eng.*, 2016, **90**, 82-86.

Köse C. H., Hydrometallurgical Processing of Lateritic Nickel Ores, Master Thesis, Middle East Technical University, Institute of Science and Technology, Ankara, 2010, 269396.

Kumar A., Balouch A., Abdullah, Pathan A. A., Synthesis, adsorption and analytical applicability of Ni-imprinted polymer for selective adsorption of Ni^{2+} ions from the aqueous environment, *Polym. Test.*, 2019, **77**, 105871.

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

Kursunoglu S., Kaya M., Atmospheric pressure acid leaching of Caldag lateritic nickel ore, *Int. J. Miner. Process.*, 2016, **150**, 1-8.

Landers M., Gilkes R. J., Dehydroxylation and dissolution of nickeliferous goethite in New Caledonian lateritic Ni ore, *Appl. Clay Sci.*, 2007, **35**, 162-172.

Landers M., Gilkes R. J., Wells M., Dissolution kinetics of dehydroxylated nickeliferous goethite from limonitic lateritic nickel ore, *Appl. Clay Sci.*, 2009a, **42**, 615-624.

Landers M., Gilkes R. J., Wells M., Rapid dehydroxylation of nickeliferous goethite in lateritic nickel ore. X-ray diffraction and TEM investigation, *Clays Clay Miner.*, 2009b, **57**, 751-770.

Lee H. Y., Kim S. G., Oh J. K., Electrochemical leaching of nickel from low-grade laterites, *Hydrometallurgy*, 2005, **77**, 263-268

Lee S. O., Tran T., Jung B. H., Kim S. J., Kim M. J., Dissolution of iron oxide using oxalic acid, *Hydrometallurgy*, 2007, **87**, 91-99.

Li C., Liang B., Study on the mechanochemical oxidation of ilmenite, *J. Alloys Compd.*, 2008, **459**, 354-361.

Li G. H., Rao M. J., Jiang T., Huang Q. Q, Tang T. M., Zhang Y. B., Innovative process for preparing ferronickel materials from laterite ore by reduction roasting-magnetic separation, *Chin. J. Nonferrous Met.*, 2011, **21**(12), 3137-3142.

Li G. H., Rao M. J., Jiang T., Shi T. M., Huang Q. Q., Reduction roasting-magnetic separation mechanisms of nickelferous laterite ore in presence of sodium salts, *Chin. J. Nonferrous Met.*, 2012a, **22**(1), 274-278.

Li G. H., Shi T. M., Rao M. J., Jiang T., Zhang Y. B., Beneficiation of nickeliferous laterite by reduction roasting in the presence of sodium sulfate, *Miner. Eng.*, 2012b, **32**, 19-26.

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

Li J., Chen Z., Shen B., Xu Z., Zhang Y., The extraction of valuable metals and phase transformation and formation mechanism in roasting-water leaching process of laterite with ammonium sulfate, *J. Cleaner Prod.*, 2017, **140**, 1148-1155.

Li J., Li D., Xu Z., Liao C., Liu Y., Zhong B., Selective leaching of valuable metals from laterite nickel ore with ammonium chloride-hydrochloric acid solution, *J. Cleaner Prod.*, 2018b, **179**, 24-30.

Li J. H., Li X. H., Hu Q. Y., Wang Z. X., Zhou Y. Y., Zheng J. C., Liu W. R., Li L. J., Effect of pre-roasting on leaching of laterite, *Hydrometallurgy*, 2009a, **99**, 84-88.

Li M., Peng B., Chai L., Peng N., Yan H., Hou D., Recovery of iron from zinc leaching residue by selective reduction roasting with carbon, *J. Hazard. Mater.*, 2012c, **237**, 323-330.

Li X., Li J., Hu Q., Wang Z., Fu F., Zheng J., Wu L., Li L., Yan Q., Zhang L., Liu W., Method for improving nickel and cobalt leaching rate from laterite nickel at low cost, 2009b, Chinese Patent No. CN 101423894-A, *China National Intellectual Property Administration*.

Li Y., Wang X., Xiao Q., Zhang X., Study on Selective Removal of Impurity Iron from Leached Copper-Bearing Solution Using a Chelating Resin, *Minerals*, 2016, **6**(4), 106-118.

Liu K., Chen Q., Hu H., Comparative leaching of minerals by sulphuric acid in a Chinese ferruginous nickel laterite ore, *Hydrometallurgy*, 2009, **98**, 281-286.

Liu K., Chen Q., Yin Z., Hu H., Ding Z., Kinetics of leaching of a Chinese laterite containing maghemite and magnetite in sulfuric acid solutions, *Hydrometallurgy*, 2012, **125**, 125-136.

Liu Z., Sun T., Wang X., Gao E., Generation process of FeS and its inhibition mechanism on iron mineral reduction in selective direct reduction of laterite nickel ore, *Int. J. Miner. Metall. Mater.*, 2015, **22**, 901-906.

López F. A., Ramirez M. C., Pons J. A., López-Delgado A., Alguacil F. J., Kinetic study of the thermal decomposition of low-grade nickeliferous laterites ores, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2008, **94**(2), 94, 517-522.

Lundstedt T., Seifert E., Abramo L., Thelin B., Nyström Å., Pettersen J., Bergman R., Experimental design and optimization, *Chemometr. Intell. Lab. Syst.*, 1998, **42**, 3-40.

Luo J., Li G., Rao M., Peng Z., Zhang Y., Jiang T., Atmospheric leaching characteristics of nickel and iron in limonitic laterite with sulfuric acid in the presence of sodium sulfite, *Miner. Eng.*, 2015, **78**, 38-44.

Luo W., Feng Q., Ou L., Zhang G., Lu Y., Fast dissolution of nickel from a lizardite-rich saprolitic laterite by sulphuric acid at atmospheric pressure, *Hydrometallurgy*, 2009, **96**(2), 171-175.

Lv X., Lun Z. , Yin J., Bai C., Carbothermic reduction of vanadium titanomagnetite by microwave irradiation and smelting behavior, *ISIJ Int.*, 2013, **53**, 1115-1119.

Ma B., Yang W., Pei Y., Wang C., Jin B., Effect of activation pretreatment of limonitic laterite ores using sodium fluoride and sulfuric acid on water leaching of nickel and cobalt, *Hydrometallurgy*, 2017, **169**, 411-417.

MacCarthy J., Addai-Mensah J., Nosrati A., Atmospheric acid leaching of siliceous goethitic Ni laterite ore: Effect of solid loading and temperature, *Miner. Eng.*, 2014, **69**, 154-164.

MacCarthy J., Nosrati A., Skinner W., Addai-Mensah J., Acid leaching and rheological behaviour of a siliceous goethitic nickel laterite ore: Influence of particle size and temperature, *Miner. Eng.*, 2015, **77**, 52-63.

MacCarthy J., Nosrati A., Skinner W., Addai-Mensah J., Atmospheric acid leaching mechanisms and kinetics and rheological studies of a low grade saprolitic nickel laterite ore, *Hydrometallurgy*, 2016, **160**, 26-37.

Maragkos I., Giannopoulou I. P., Panias D., Synthesis of ferronickel slag-based geopolymers, *Miner. Eng.*, 2009, **22**(2), 196-203.

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

McDonald R. G., Whittington B. I., Atmospheric acid leaching of nickel laterites review: Part II. Chloride and bio-technologies, *Hydrometallurgy*, 2008b, **91,** 56-69.

Meng L., Qua J., Guo Q., Xie K., Zhang P., Han L., Zhang G., Qi T., Recovery of Ni, Co, Mn, and Mg from nickel laterite ores using alkaline oxidation and hydrochloric acid leaching, *Sep. Purif. Technol.*, 2015, **143**, 80-87.

Menon U., Suresh N., George G., Ealias A. M., Saravanakumar M. P., A study on combined effect of Fenton and Free Nitrous Acid treatment on sludge dewaterability with ultrasonic assistance: Preliminary investigation on improved calorific value, *Chem. Eng. J.*, 2020, **382**, 123035.

Montgomery D. C., *Design and Analysis of Experiments*, 7th ed., John Wiley & Sons Ltd., New York, 2008.

Mubarok M. Z., Hanif L. I, Cobalt and Nickel Separation in Nitric Acid Solution by Solvent Extraction Using Cyanex 272 and Versatic 10, *Procedia Chem.*, 2016, **19**, 743-750.

Mubarok M. Z., Lieberto J., Precipitation of Nickel Hydroxide from Simulated and Atmospheric-leach Solution of Nickel Laterite Ore, *Procedia Earth Planet. Sci.*, 2013, **6**, 457-464.

Mucsi G., A review on mechanical activation and mechanical alloying in stirred media mill, *Chem. Eng. Res. Des.*, 2019, **148**, 460-474.

Mudd G. M., Global trends and environmental issues in nickel mining: Sulfides versus laterites, *Ore Geol. Rev.*, 2010, **38**, 9-26.

Mulak W., Baláž P., Chojnacka M., Chemical and morphological changes of millerite by mechanical activation, *Int. J. Miner. Process.*, 2002, **66**, 233-240.

Muthukumar M., Sargunamani D., Selvakumar N., Venkata Rao J., Optimisation of ozone treatment for colour and COD removal of acid dye effluent using central composite design experiment, *Dyes Pigm.*, 2004, **63**(2), 127-134.

Norgate T., Jahanshahi S., Assessing the energy and greenhouse gas footprints of nickel laterite processing, *Miner. Eng.*, 2011, **7**(24), 698-707.

Nurjaman F., Rahmahwati A., Karimy M. F., Hastriana N., Shofi A., Herlina U., Suharno B., Ferdian D., The role of sodium-based additives on reduction process of nickel lateritic ore, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 2019, **478**, 012001.

O'Connor F., Cheung W. H., Valix M., Reduction roasting of limonite ores: Effect of dihydroxylation, *Int. J. Miner. Process*, 2006, **80**, 88-99.

Olorundare F. O. G., Nkosi D., Arotiba O. A., Voltammetric Determination of Nitrophenols at a Nickel Dimethylglyoxime Complex – Gold Nanoparticle Modified Glassy Carbon Electrode, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2016, **11**, 7318-7332.

Onur B., Bursa Orhaneli nikel cevherinin zenginleştirme olanaklarının araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2005, 166518.

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

Padh B., Rout P. C., Mishra G..K., Suresh K. R., Reddy B. R., Recovery of nickel and molybdate from ammoniacal leach liquors of spent HDS catalysts using chelating ion exchange resin, *Hydrometallurgy*, 2019, **184**, 88-94.

Pagnanellia F., Garavinia M., Vegliò F., Toro L., Preliminary screening of purification processes of liquor leach solutions obtained from reductive leaching of low-grade manganese ores, *Hydrometallurgy*, 2004, **71**, 319-327.

Panda L., Rao D. S., Mishra B. K., Das B., Characterization and dissolution of low-grade ferruginous nickel lateritic ore by sulfuric acid, *Miner. Metall. Process*, 2014, **31**(1), 57-65.

Panias D., Taxiarchou M., Paspaliaris I., Kontopoulos A., Mechanisms of dissolution of iron oxides in aqueous oxalic acid solutions, *Hydrometallurgy*, 1996, **42**(2), 257-265.

Parida K. M., Das J., Datta P., Application of statistical design of experiments in the study of dissolution of goethite (α-FeOOH) in hydrochloric acid in the presence of ascorbic acid, *Hydrometallurgy*, 1997, **46**, 271-275.

Petrovski A., Načevski G., Dimitrov A. T., Paunović P., Kinetic models of nickel laterite ore process, *Inter. Sci. J. Mach. Technol. Mater.*, 2019, **13**, 487-490.

Pickles C. A., Microwave heating behavior of nickeliferous limonitic laterite ores, *Miner. Eng.*, 2004, **17**(6), 775-784.

Porhemmat S., Rezvani A., Ghaedi M., Asfaram A., Goudarzi A., Ultrasonic treatment of wastewater contaminated with various dyes using tin oxide hydroxide nanoparticles loaded on activated carbon: Synthesis, performance, mechanism and statistical optimization, *Appl. Organometal. Chem.*, 2017, **31**(12), e3860

Potysz A., Kierczak J., van Hullebusch E. D., Perspectives regarding the use of metallurgical slags as secondary metal resources – a review of bioleaching approaches, *J. Environ. Manag.*, 2018, **219**, 138-152.

Prasad P. S. R., Shiva Prasad K., Krishna Chaitanya V., Babu E. V. S. S. K., Sreedhar B., Ramana Murthy S., In situ FTIR study on the dehydration of natural goethite, *J. Asian Earth Sci.*, 2006, **27**(4), 503-511.

Praticò F. G., Ammendola R., Moro A., Reliability and suitability for standardization of methods for HMA density measurements: Experimental investigation on transverse vs longitudinal variations, Editörler: Loizos A., Partl M. N., Scarpas T., Al-Qadi I. L. *Advanced Testing and Characterization of Bituminous Materials*, Taylor & Francis Group, London, 367-376, 2009.

Rammika M., Darko G., Tshentu Z., Sewry J., Torto N., Dimethylglyoxime based ion-imprinted polymer for the determination of Ni(II) ions from aqueous samples, *Water SA*, 2011, **37**(3), 321-330.

Rao M., Li G., Jiang, T., Luo J., Zhang Y., Fan X., Carbothermic Reduction of Nickeliferous Laterite Ores for Nickel Pig Iron Production in China: A Review, *JOM: J. Miner. Met. Mater. Soc.*, 2013, **65**, 1573-1583.

Rao M., Li G., Zhang X., Luo J., Peng Z., Jiang T., Reductive roasting of nickel laterite ore with sodium sulphate for Fe-Ni production. Part I: Reduction/sulfidation characteristics, *Sep. Sci. Technol.*, 2016, **51**(8), 1408-1420.

Ribeiro P. P. M., de Souza L. C. M., Neumann R., dos Santos I. D., Dutra A. J. B., Nickel and cobalt losses from laterite ore after the sulfation-roasting-leaching processing, *J. Mater. Res. Technol.*, 2020, **9**(6), 12404-12415.

Ribeiro P. P. M., Neumann R., dos Santos I. D., Rezende M. C., Radino-Rouse P., Bourdot Dutra A. J., Nickel carriers in laterite ores and their influence on the mechanism of nickel extraction by sulfation-roasting-leaching process, *Miner. Eng.*, 2019, **131**, 90-97.

Rizov B., Phase Transformations from goethite to hematite and thermal decomposition in various nickeliferous laterite ores, *J. Chem. Technol. Metall.*, 2012, **47**(2), 207-210.

Ruan H. D., Frost R. L., Kloprogge J. T., Duong L., Infrared spectroscopy of goethite dehydroxylation: III. FT-IR microscopy of in situ study of the thermal transformation of goethite to hematite, *Spectrochim. Acta: Part A*, 2002, **58**, 967-981.

Ruan H. D., Frost R. L., Kloprogge J. T., The behavior of hydroxyl units of synthetic goethite and its dehydroxylated product hematite, *Spectrochim. Acta: Part A*, 2001, **57**, 2575-2586.

Rubisov D. H., Papangelakis V. G., Sulphuric acid pressure leaching of laterites–speciation and prediction of metal solubilities “at temperature”, *Hydrometallurgy*, 2000, **58**, 13-26.

Ruiz M. C., Zapata J., Padilla R., Effect of variables on the quality of hematite precipitated from sulfate solutions, *Hydrometallurgy*, 2007, **89**, 32-39.

Sadigh M., Noaparast M., Shafaei S. Z., Amini A., Comparison of leaching and heavy liquid separation methods for low grade nickel lateritic ore, *Miner. Process. Extr. Metall.*, 2016, **125**(2), 57-63.

Saka O., Extraction of Nickel and Cobalt from Lateritic Ore by Nitric Acid, Master Thesis, Middle East Technical University, Institute of Natural and Applied Sciences, Ankara, 2014, 381010.

Salama W., El Aref M., Gaupp R., Spectroscopic characterization of iron ores formed in different geological environments using FTIR, XPS, Mössbauer spectroscopy and thermoanalyses, *Spectrochim. Acta: Part A.*, 2015, **136**, 1816-1826.

Samouhos M., Taxiarchou M., Hutcheon R., Devlin E., Microwave reduction of a nickeliferous laterite ore, *Miner. Eng.*, 2012, **34**, 19-29.

Senanayake G., Childs J., Akerstrom B. D., Pugaev D., Reductive acid leaching of laterite and metal oxides - A review with new data for Fe(Ni,Co)OOH and a limonitic ore, *Hydrometallurgy*, 2011, **110**(1-4), 13-32.

Senanayake G., Das G. K., A comparative study of leaching kinetics of limonitic laterite and synthetic iron oxides in sulphuric acid containing sulphur dioxide, *Hydrometallurgy*, 2004, **72**, 59-72.

Seo S. K., Kwon C. M., Kim F. S., Lee C. J., Experiment and kinetic modeling for leaching of blast furnace slag using ligand, *J. CO_2 Util*., 2018, **27**, 188-195.

Shaker S. A., Preparation and Spectral Properties of Mixed-Ligand Complexes of VO(IV), Ni(II), Zn(II), Pd(II), Cd(II) and Pb(II) with Dimethylglyoxime and N-Acetylglycine, *E-J. Chem.*, 2010, **7**(1), 580-586.

Sharifpour E., Khafri H. Z., Ghaedi M., Asfaram A., Jannesar R., Isotherms and kinetic study of ultrasound-assisted adsorption of malachite green and Pb^{2+} ions from aqueous samples by copper sulfide nanorods loaded on activated carbon: Experimental design optimization, *Ultrason. Sonochem. A*, 2018, **40**, 373-382.

Shemirani F., Zamani M., Jamali M. R., Solid Phase Extraction of Ultra Trace Amounts of Ni^{2+} by Dimethylglyoxime (DMG) Immobilized on Column, *Iran. J. Chem. Chem. Eng.*, 2003, **22**(2), 55-59.

Singh B., Sherman D. M., Gilkes R. J., Wells M. A., Mosselmans J. F. W., Incorporation of Cr, Mn and Ni into goethite (α-FeOOH): mechanism from extended X-ray absorption fine structure spectroscopy, *Clay Miner.*, 2002, **37**, 639-649.

Sousa C. S., Korn M., Effects of ultrasonic irradiation on the spectrophotometric determination of nickel with dimethylglyoxime, *Anal. Chim. Acta*, 2001, **444**, 309-315.

Stopić S., Friedrich B., Fuchs R., Sulphuric Acid Leaching of the Serbian Nickel Lateritic Ore, *Erzmetall*, 2003, **56**, 198-202.

Sun T. C., Jiang M., Liu Z. G., Liu N., Zhang S. Y., Kou J., Xu C. Y., Research on the effect of additive on selective reduction of the laterite ores with low nickel and high iron content, *J. China Univ. Min. Technol.*, 2013, **42**(5), 838-844.

Swamy Y. V, Kar B. B, Mohanty J. K., Physico-chemical characterization and sulphatization roasting of low-grade nickeliferous laterites, *Hydrometallurgy*, 2003, **69**(1-3), 89-98.

Tanaka Y., Zhang Q., Saito F., Mechanochemical decomposition of an aromatic polyamide film, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003, **42**(21), 5018-5023.

Tang A., Su L., Li C., Wei W., Effect of mechanical activation on acid-leaching of kaolin residue, *Appl. Clay Sci.*, 2010, **48**(3), 296-299.

Tang J. Y., Cheung W. H., Valix M., Biological leaching of nickel laterites: use of synchrotron based X-ray diffraction in elucidating nickel laterite amenability to fungi metabolic acids, *32nd annual Australasian Chemical Engineering Conference (CHEMECA 2004)*, Sydney, 31-31 Aralık 2004.

Taylor A., Laterites-Still a Frontier of Nickel Process Developments, Editörler: Battle T., Moats M., Cocalia V., Oosterhof H., Alam S., Allanore A., Jones R., Stubina N., Anderson C., Wang S., *Ni-Co-2013*, Springer International Publishers, Switzerland, 3-23, 2016.

Tkáčová K., Baláž P., Mišura B., Vigdergauz V. E., Čanturija V. A., Selective leaching of zinc from mechanically activated complex Cu–Pb–Zn concentrate, *Hydrometallurgy,* 1993, **33**, 291-300.

Tkáčová K., Baláž P., Structural and temperature sensitivity of leaching of chalcopyrite with iron (III) sulphate, *Hydrometallurgy*, 1988, **21**, 103-112.

Tkáčová K., Heegn H., Števulová N., Energy transfer and conversion during comminution and mechanical activation, *Int. J. Miner. Process.*, 1993, **40**, 17-31.

Top S., Kursunoglu S., Ichlas Z. T., Effects of leaching parameters on the dissolution of nickel, cobalt, manganese and iron from Caldag lateritic nickel ore in hydrochloric acid solution, *Can. Metall. Q.*, DOI: 10.1080/00084433.2020.1780560.

Tsai C., Tong L. I., Wang C. H., Optimization of multiple responses using data envelopment analysis and response surface methodology, *Tamkang J. Sci. Eng.*, 2010, **13**(2), 197-203.

Tunç T., Apaydın F., Yıldız K., Effects of mechanical activation on the structure of nickeliferous laterite, *Acta Phys. Pol. A*, 2013, **123**(2), 340-351.

Tunç T., Yıldız K., Effects of ball-to-mass ratio during mechanical activation on the structure and thermal behavior of Turkish lateritic nickel ore, *TOJSAT*, 2013, **3**(3), 80-85.

URL-1: http://www.maden.org.tr/resimler/ekler/ed6e86027795f79_ek.pdf, (Ziyaret tarihi: 31 Ekim 2020).

URL-2: Berger V. I., Singer D. A., Bliss J. D., Moring B. C., Ni-Co laterite deposits of the world-Database and grade and tonnage models, U.S. Geological Survey Open File Report, https://pubs.usgs.gov/of/2011/1259/OF11-1259.pdf, (Ziyaret tarihi: 10 Ocak 2020).

URL-3: https://dergipark.org.tr/en/download/article-file/220327, (Ziyaret tarihi: 23 Temmuz 2020).

URL-4: Myagkiy A., Mineralization of Nickel in saprolitic ore of New Caledonia: Dynamics of metal transfer and modeling of coupled geochemical and hydrodynamic processes, Doctoral Thesis, Earth Sciences, Université de Lorraine, 2017. NNT:2017LORR0277f., https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01909333/document (Ziyaret tarihi: 13 Ekim 2020).

Valix M., Cheung W. H., Effect of sulfur on the mineral phases of laterite ores at high temperature reduction, *Miner. Eng.*, 2002a, **15**(7), 523-530.

Valix M., Cheung W. H., Study of phase transformation of laterite ores at high temperature, *Miner. Eng.*, 2002b, **15**(8), 607-612.

Valix M., Usai F., Malik R., Fungal bioleaching of low grade laterite ores, *Miner. Eng.*, 2001, **14**(2), 197-203.

Vatcheva K. P., Lee M. J., McCormick J. B., Rahbar M. H., Multicollinearity in Regression Analyses Conducted in Epidemiologic Studies, *Epidemiology*, 2016, **6**(2), 227-236.

Wang K., Li J., McDonald R. G., Browner R. E., Characterisation of iron-rich precipitates from synthetic atmospheric nickel laterite leach solutions, *Miner. Eng.*, 2013, **40**, 1-11.

Wang K., Li J., McDonald R. G., Browner R. E., The effect of iron precipitation upon nickel losses from synthetic atmospheric nickel laterite leach solutions: Statistical analysis and modeling, *Hydrometallurgy*, 2011, **109**, 140-152.

Welham N. J., Mechanochemical processing of enargite (Cu_3AsS_4), *Hydrometallurgy*, 2001, **62**, 163-173.

Wells M. A., Fitzpatrick R. W., Gilkes R. J., Thermal and mineral properties of Al-, Cr-, Mn-, Ni- and Ti-substituted goethite, *Clays Clay Miner.*, 2006, **54**, 176-194.

Wen K., Jiang F., Zhou X., Sun Z., Leaching of gallium from corundum flue dust using mixed acid solution, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2018, **28**, 1862-1868.

Whittington B. I., Muir D., Pressure acid leaching of nickel laterites: A review, *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.*, 2000, **21**(6), 527-599.

Xua X., Cao D., Wang Z., Liu J., Gao J., Sanchuan M., Wang Z., Study on ultrasonic treatment for municipal sludge, *Ultrason. Sonochem.*, 2019, **57**, 29-37.

Yang J., He L., Liu X., Ding W., Song Y., Zhao Z., Comparative kinetic analysis of conventional and ultrasound-assisted leaching of scheelite by sodium carbonate, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2018, **28**, 775-782.

Yang S., Du W., Shi P., Shangguan J., Liu S., Zhou C., Chen P., Zhang Q., Fan H., Mechanistic and Kinetic Analysis of Na_2SO_4-Modified Laterite Decomposition by Thermogravimetry Coupled with Mass Spectrometry, *Plos one*, 2016, **11**(6), e0157369.

Yazici E., Bas A., Deveci H., Removal of iron as goethite from leach solutions of waste of printed circuit boards (WPCB), *XXVII. International Mineral Processing Congress*, Santiago, Chile, 20-24 October 2014.

Ye Q. Y., Chen J., Chen G.,Peng J. H., Srinivasakannan C., Ruan R. H., Effect of microwave heating on the microstructures and kinetics of carbothermal reduction of pyrolusite ore, *Adv. Powder Technol.*, 2018, **29**, 1871-1878.

Yıldız N., Cevher hazırlama ve zenginleştirme, 2. baskı, Ertem Basım Yayın Dağıtım Sanayi ve Ticaret Ltd. Şti., Ankara, 2010.

Yoo W., Mayberry R., Bae S., Singh K., He Q. P., Lillard Jr. J. W., A Study of effects of multicollinearity in the multivariable analysis, *Int. J. Appl. Sci. Technol.*, 2014, **4**(5), 9-19.

Yue T., Han H., Sun W., Hu Y., Chen P., Liu R., Low-pH mediated goethite precipitation and nickel loss in nickel hydrometallurgy, *Hydrometallurgy*, 2016, **165**, 238-243.

Zainol Z., The development of resin-in-pulp process for the recovery of nickel and cobalt from laterite leach slurries, Murdoch University, Western Australia, 2005.

Zhai X., Fu Y., Zhang X., Ma L., Xie F., Intensification of sulphation and pressure acid leaching of nickel laterite by microwave radiation, *Hydrometallurgy,* 2009, **99** 189-193.

Zhang J., Gao L., He Z., Hou X., Zhan W., Pang Q., Separation and recovery of iron and nickel from low-grade laterite nickel ore by microwave carbothermic reduction roasting, *J. Mater. Res. Technol.*, 2020b, **9**(6), 12223-12235.

Zhang L., Guo W., Peng J., Li J., Lin G., Yu X., Comparison of ultrasonic-assisted and regular leaching of germanium from by-product of zinc metallurgy, *Ultrason. Sonochem.*, 2016, **31**, 143-149.

Zhang P., Guo Q., Wei G., Meng L., Han L., Qu J., Qi T., Extraction of metals from saprolitic laterite ore through pressure hydrochloric-acid selective leaching, *Hydrometallurgy*, 2015, **157**, 149-158.

Zhang Y., Chen X., Chu W., Cui H., Wang M., Removal of vanadium from petroleum coke by microwave and ultrasonic-assisted leaching, *Hydrometallurgy*, 2020, **191**, 105168.

Zheng G., Zhu D., Pan J., Li Q., An Y., Zhu J., Liu Z., Pilot scale test of producing nickel concentrate from low-grade saprolitic laterite by direct reduction-magnetic separation, *J. Cent. South Univ.*, 2014, **21**, 1771-1777.

Zhou S., Wei Y., Li B., Wang H., Ma B., Wang C., Mechanism of sodium chloride in promoting reduction of high-magnesium low-nickel oxide ore, *Sci. Rep.*, 2016, **6**, 29061.

Zhu D., Pan L., Guo Z., Pan J., Zhang F., Utilization of limonitic nickel laterite to produce ferronickel concentrate by the selective reduction-magnetic separation process, *Adv. Powder Technol.*, 2019, **30**(2), 451-460.

Zolgharnein J., Dalvand K., Rastgordani M., Zolgharnein P., Adsorptive removal of phosphate using nano cobalt hydroxide as a sorbent from aqueous solution; multivariate optimization and adsorption characterization, *J. Alloys Compd.*, 2017, **725**, 1006-1017.

EKLER

EK-A. Mekanokimyasal Proseslerin Optimizasyonu için elde edilen sonuçlar

Tablo A.1. MA optimizasyonu için AL ile nikel kazanım verimine ait sonuçlar

Deney No	DS (dk.)	B/C oranı	DH (rpm)	*Ni (%) ± S
1	73	9	291	22,83 ± 1,41
2	197	9	291	30,26 ± 1,20
3	73	21	291	33,05 ± 1,33
4	197	21	291	46,86 ± 2,50
5	73	9	559	38,72 ± 0,30
6	197	9	559	43,87 ± 6,94
7	73	21	559	18,75 ± 0,13
8	197	21	559	13,38 ± 1,85
9	30	15	425	32,35 ± 5,36
10	240	15	425	21,98 ± 3,93
11	135	5	425	24,53 ± 1,34
12	135	25	425	39,84 ± 1,58
13	135	15	200	20,04 ± 4,77
14	135	15	650	18,98 ± 2,45
15-20	135	15	425	46,47 ± 4,23

*Sabit AL koşullarında (Co=0,5 mol/L, S/K=100 mL/g, T=25 ºC, t=30 dk.) elde edilen nikel kazanım verimleridir (N=2).

Tablo A.2. MA optimizasyonu için *U*-AL ile nikel kazanım verimine ait sonuçlar

Deney No	DS (dk.)	B/C oranı	DH (rpm)	*Ni (%) ± S
1	73	9	291	18,85 ± 1,04
2	197	9	291	27,05 ± 0,87
3	73	21	291	29,02 ± 0,83
4	197	21	291	43,99 ± 0,97
5	73	9	559	39,07 ± 1,19
6	197	9	559	31,50 ± 1,28
7	73	21	559	20,58 ± 0,59
8	197	21	559	16,29 ± 1,17
9	30	15	425	32,57 ± 0,61
10	240	15	425	44,22 ± 1,28
11	135	5	425	25,87 ± 0,59
12	135	25	425	40,33 ± 0,82
13	135	15	200	19,75 ± 0,76
14	135	15	650	14,52 ± 1,21
15-20	135	15	425	45,68 ± 0,58

*Sabit *U*-AL koşullarında (Co=0.5 mol/L, S/K=100 mL/g, T=25 ºC, t=10 dk.) elde edilen nikel kazanım verimleridir (N=2).

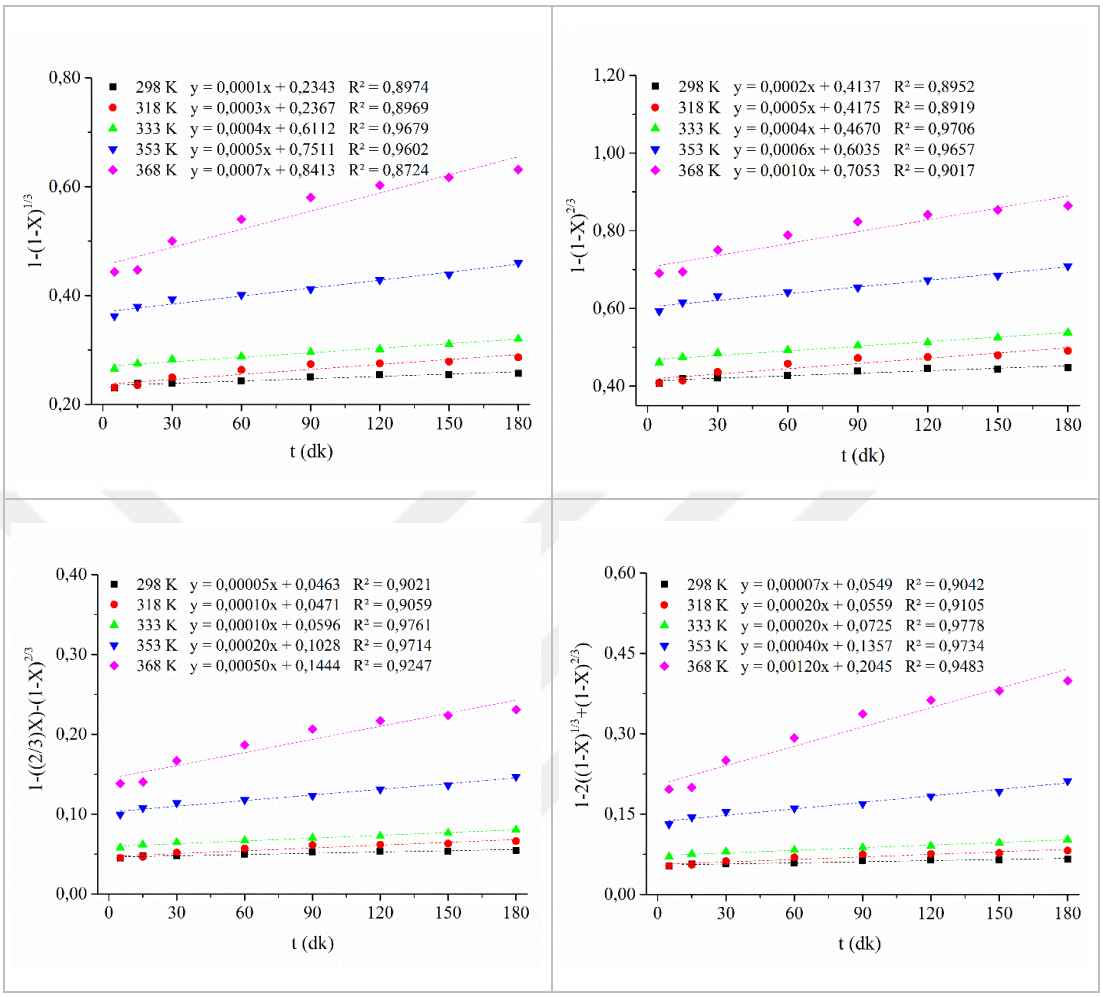
Tablo A.3. *R*-MD optimizasyonu için AL ile nikel kazanım verimine ait sonuçlar

Deney No	Deneysel faktörlerin gerçek seviyeleri				Ni (%) ± S			
	DS (dk.)	B/C oranı	DH (rpm)	C/R oranı	$(NH_4)_2CO_3$-MD	*NaOH*-MD	Na_2SO_4-MD	Na_2CO_3-MD
1	83	10	313	10	26,75 ± 0,62	28,42 ± 1,58	26,67 ± 0,02	27,55 ± 0,52
2	188	10	313	10	36,76 ± 0,52	31,85 ± 2,11	32,92 ± 1,13	32,82 ± 0,95
3	83	20	313	10	36,72 ± 0,39	42,98 ± 1,62	36,46 ± 0,65	37,70 ± 0,86
4	188	20	313	10	42,03 ± 0,90	40,80 ± 4,32	42,35 ± 2,43	47,38 ± 2,28
5	83	10	538	10	41,77 ± 3,90	46,52 ± 1,13	37,99 ± 4,18	49,09 ± 5,61
6	188	10	538	10	31,20 ± 1,34	44,06 ± 0,52	35,80 ± 1,68	37,17 ± 0,36
7	83	20	538	10	17,68 ± 2,45	37,41 ± 2,53	25,54 ± 1,12	31,60 ± 0,35
8	188	20	538	10	10,24 ± 0,04	34,02 ± 1,88	25,98 ± 3,46	22,45 ± 0,13
9	83	10	313	20	26,68 ± 1,36	33,09 ± 1,56	22,58 ± 3,71	26,59 ± 0,15
10	188	10	313	20	35,44 ± 0,96	35,65 ± 4,29	30,46 ± 3,62	33,29 ± 1,29
11	83	20	313	20	35,39 ± 0,47	35,93 ± 0,67	34,20 ± 2,54	37,25 ± 0,03
12	188	20	313	20	40,84 ± 0,53	57,54 ± 0,83	42,96 ± 4,03	51,80 ± 4,12
13	83	10	538	20	41,64 ± 2,40	42,79 ± 0,90	41,07 ± 0,89	50,40 ± 6,43
14	188	10	538	20	30,17 ± 0,69	55,16 ± 0,23	37,68 ± 2,04	34,21 ± 0,52
15	83	20	538	20	16,81 ± 0,05	36,54 ± 1,63	25,05 ± 3,25	25,84 ± 1,00
16	188	20	538	20	16,03 ± 1,97	39,18 ± 5,79	19,56 ± 3,97	17,49 ± 0,48
17	30	15	425	15	32,84 ± 2,04	35,54 ± 0,64	34,37 ± 2,43	36,38 ± 1,41
18	240	15	425	15	45,39 ± 0,68	56,20 ± 1,83	39,58 ± 2,68	49,54 ± 2,28
19	135	5	425	15	32,31 ± 2,02	45,43 ± 1,23	30,83 ± 3,93	30,38 ± 2,60
20	135	25	425	15	27,93 ± 1,62	41,09 ± 2,69	34,09 ± 2,55	34,14 ± 1,68
21	135	15	200	15	21,13 ± 3,27	36,36 ± 5,64	16,13 ± 3,21	23,27 ± 1,33
22	135	15	650	15	11,14 ± 1,13	44,47 ± 0,62	15,90 ± 0,91	14,26 ± 2,18
23	135	15	425	5	43,97 ± 5,58	61,60 ± 0,47	39,71 ± 0,52	53,04 ± 3,24
24	135	15	425	25	49,19 ± 4,50	63,95 ± 2,65	43,79 ± 2,69	54,32 ± 2,60
25-31	135	15	425	15	48,20 ± 2,20	66,24 ± 1,56	40,32 ± 1,75	54,43 ± 4,00

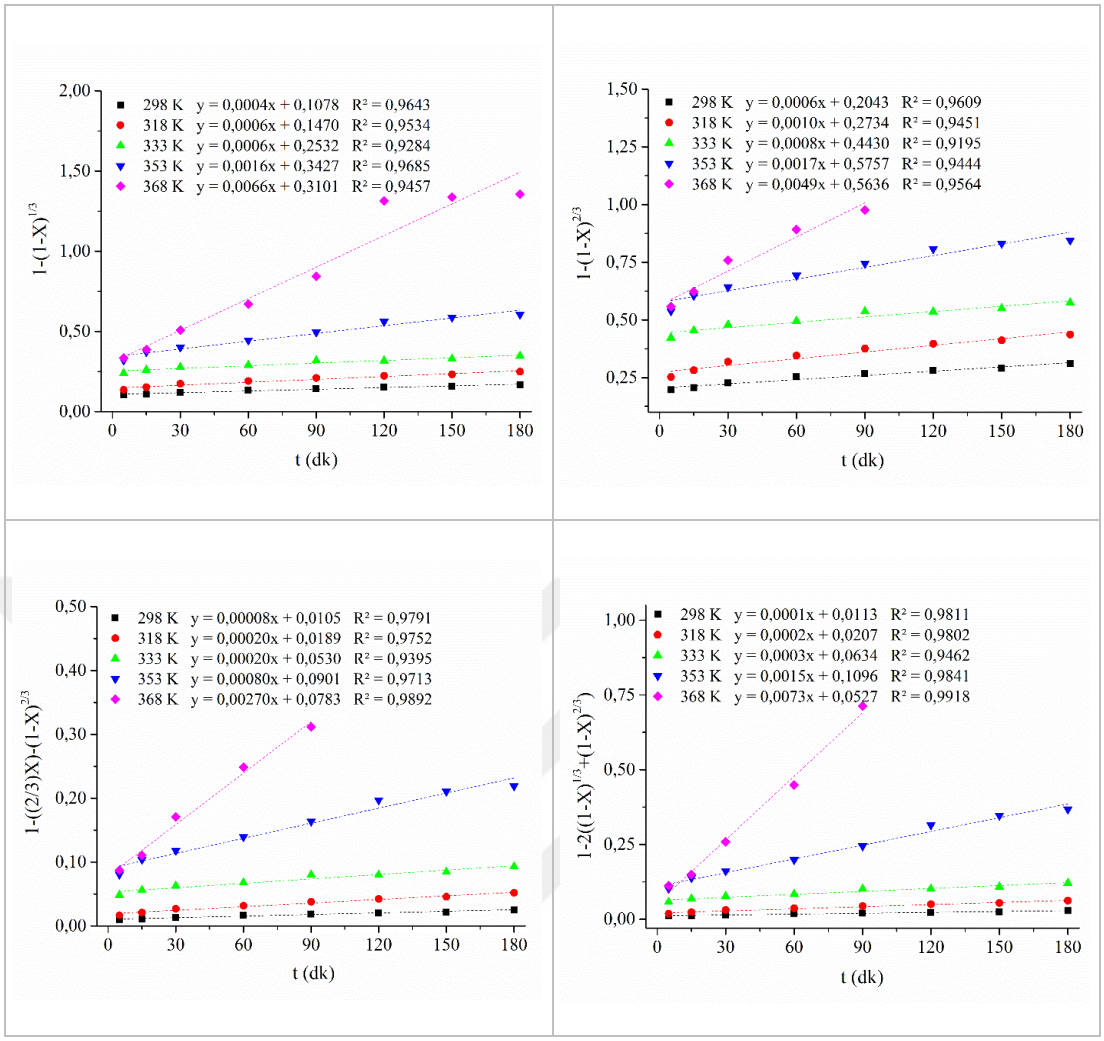
Tablo A.4. *R*-MD optimizasyonu için *U*-AL ile nikel kazanım verimine ait sonuçlar

Deney No	Deneysel faktörlerin gerçek seviyeleri				Ni (%) ± S			
	DS (dk.)	B/C oranı	DH (rpm)	C/R oranı	$(NH_4)_2CO_3$-MD	*NaOH*-MD	Na_2SO_4-MD	Na_2CO_3-MD
1	83	10	313	10	27,99 ± 0,37	32,24 ± 0,31	25,78 ± 0,07	26,07 ± 0,52
2	188	10	313	10	26,80 ± 0,20	34,56 ± 0,06	31,91 ± 0,40	32,34 ± 0,45
3	83	20	313	10	37,63 ± 0,27	41,88 ± 0,86	35,47 ± 0,36	36,58 ± 0,95
4	188	20	313	10	46,38 ± 0,06	38,15 ± 0,25	42,69 ± 0,13	41,31 ± 0,10
5	83	10	538	10	40,79 ± 0,47	46,18 ± 0,37	40,52 ± 0,07	41,03 ± 0,54
6	188	10	538	10	32,48 ± 1,24	48,40 ± 0,25	34,87 ± 0,21	32,16 ± 0,31
7	83	20	538	10	23,61 ± 0,49	42,27 ± 1,24	28,69 ± 0,04	28,50 ± 0,30
8	188	20	538	10	21,02 ± 0,48	33,04 ± 0,54	22,76 ± 0,06	20,69 ± 0,70
9	83	10	313	20	30,83 ± 0,62	30,10 ± 1,00	24,32 ± 0,13	25,68 ± 0,57
10	188	10	313	20	38,53 ± 0,26	35,83 ± 0,23	32,02 ± 0,06	32,80 ± 0,67
11	83	20	313	20	41,17 ± 0,06	38,47 ± 0,57	33,79 ± 0,38	36,03 ± 0,80
12	188	20	313	20	48,36 ± 0,57	49,46 ± 0,19	44,17 ± 0,42	43,40 ± 0,30
13	83	10	538	20	43,67 ± 0,54	47,96 ± 0,11	41,46 ± 0,03	42,26 ± 0,17
14	188	10	538	20	37,12 ± 0,13	46,65 ± 0,42	37,30 ± 0,01	32,33 ± 0,13
15	83	20	538	20	27,19 ± 0,08	33,43 ± 0,81	26,15 ± 0,21	24,73 ± 0,59
16	188	20	538	20	23,16 ± 1,11	29,86 ± 0,36	19,62 ± 0,04	15,93 ± 0,30
17	30	15	425	15	39,16 ± 0,21	40,61 ± 1,17	32,42 ± 0,24	34,82 ± 0,82
18	240	15	425	15	51,09 ± 0,11	49,00 ± 2,34	42,65 ± 0,35	41,61 ± 0,06
19	135	5	425	15	41,18 ± 0,39	37,33 ± 0,44	30,50 ± 0,14	29,54 ± 0,15
20	135	25	425	15	36,94 ± 0,30	49,16 ± 0,28	33,28 ± 0,04	31,51 ± 1,03
21	135	15	200	15	30,69 ± 0,23	32,57 ± 0,39	19,87 ± 0,16	20,29 ± 0,20
22	135	15	650	15	18,63 ± 0,36	31,74 ± 0,47	15,46 ± 0,02	9,78 ± 0,18
23	135	15	425	5	57,94 ± 0,32	51,91 ± 0,93	41,57 ± 0,01	43,99 ± 0,34
24	135	15	425	25	50,85 ± 0,59	54,96 ± 0,13	46,15 ± 0,11	42,04 ± 0,25
25-31	135	15	425	15	51,19 ± 0,90	57,06 ± 1,32	45,81 ± 1,18	44,57 ± 1,15

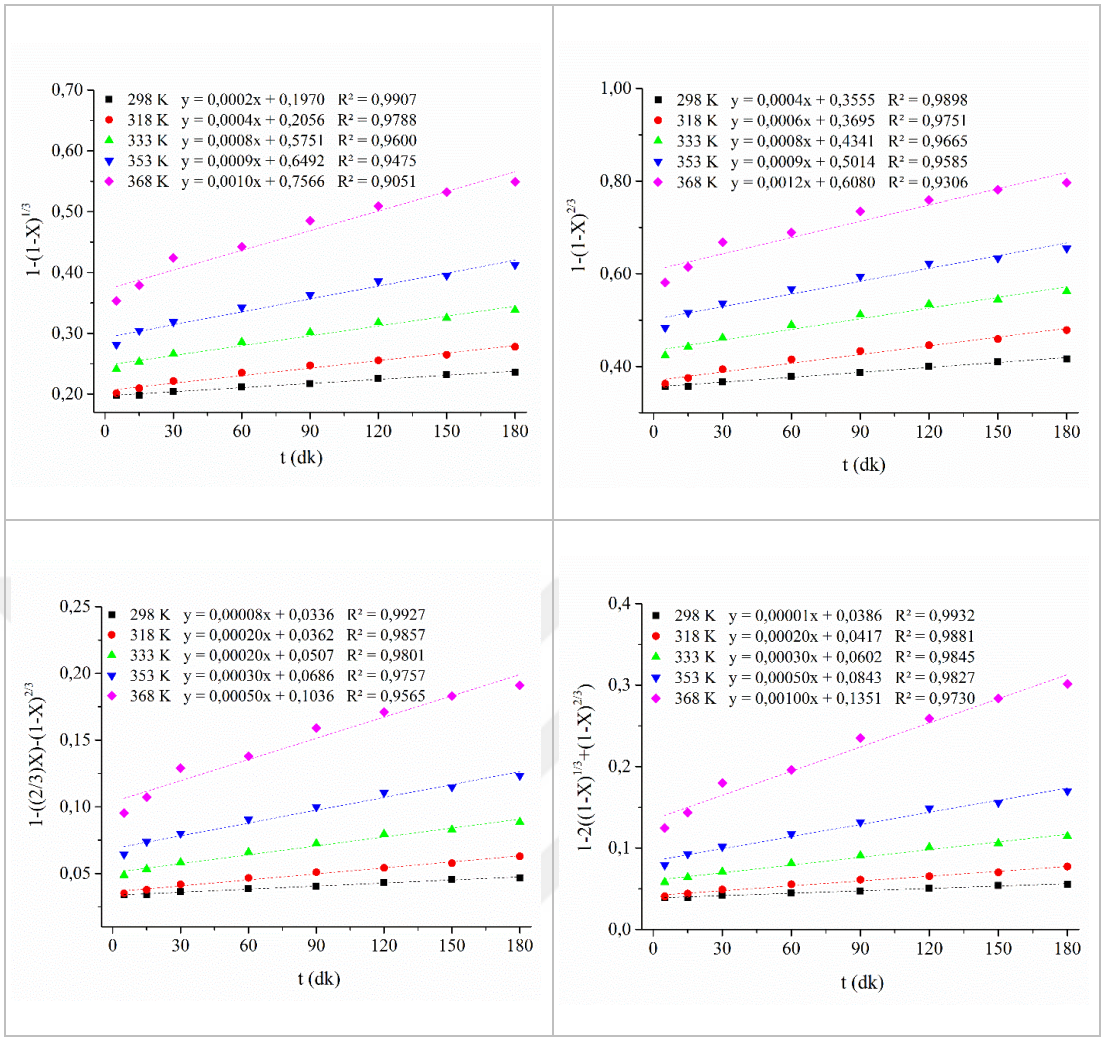
EK-B. AL ile Çözünme Kinetiğine Ait Kinetik Model Eğrileri



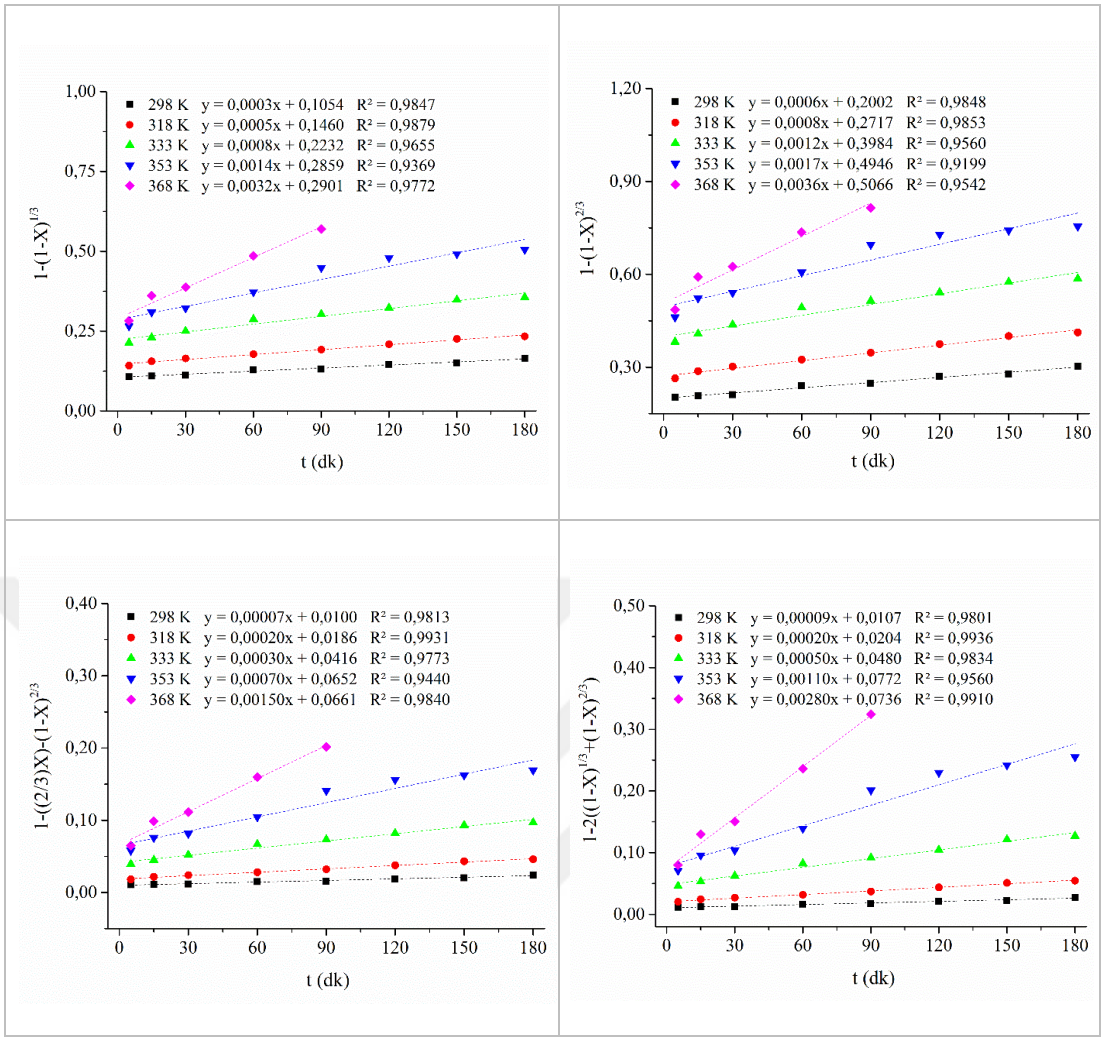
Şekil B.1. MA sonrası AL ile nikel çözünmesi için kinetik model eğrileri



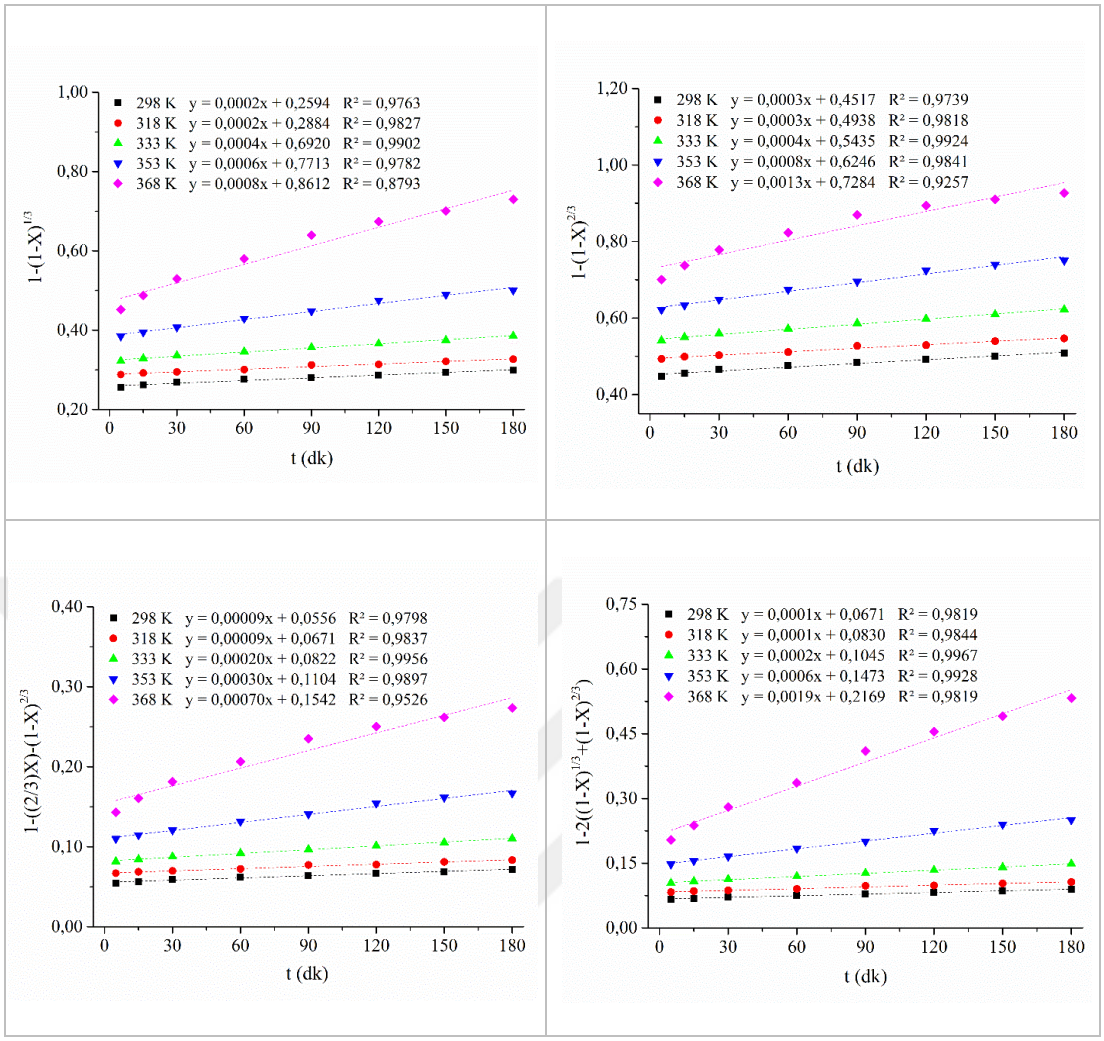
Şekil B.2. MA sonrası AL ile demir çözünmesi için kinetik model eğrileri



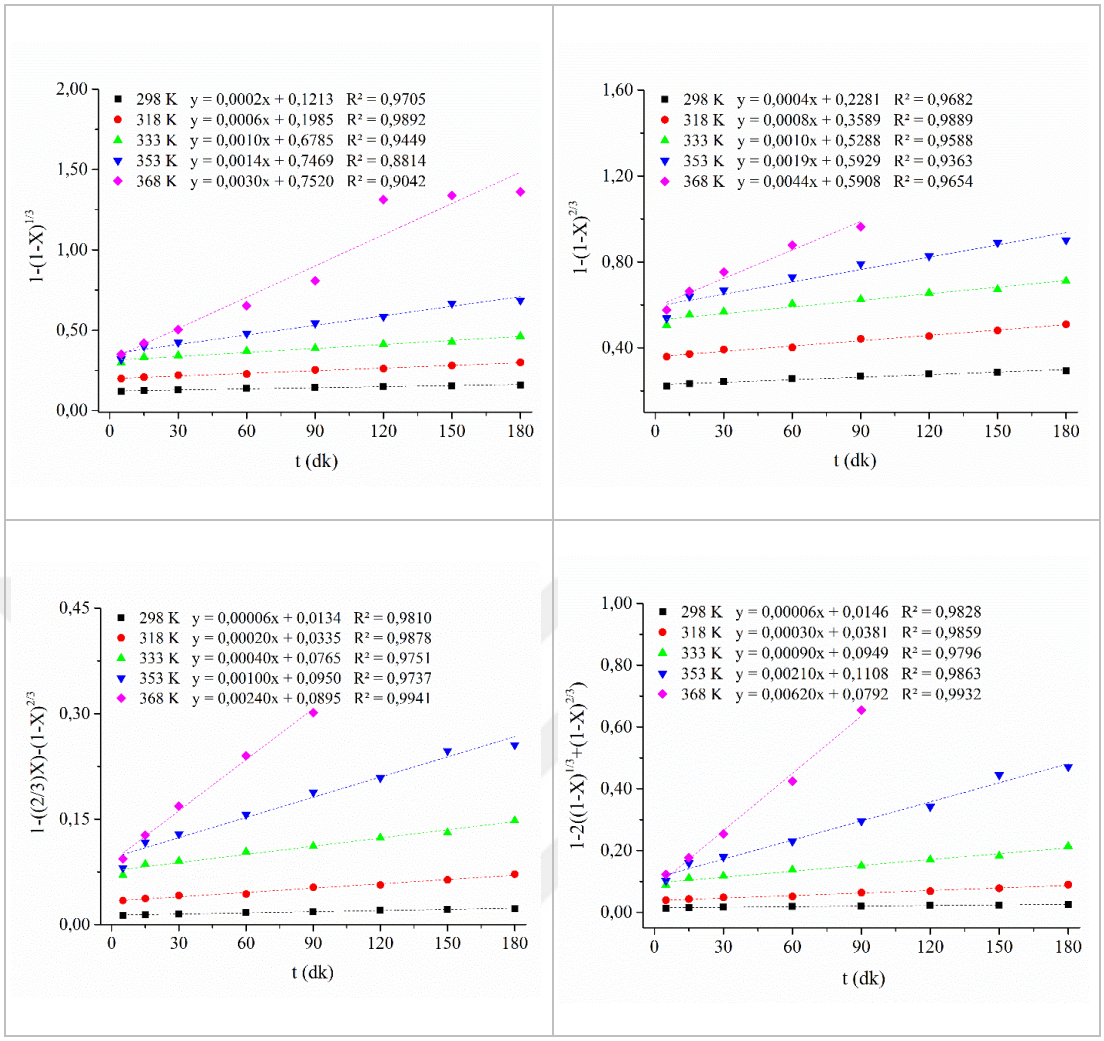
Şekil B.3. $(NH_4)_2CO_3$-MD sonrası AL ile nikel çözünmesi için kinetik model eğrileri



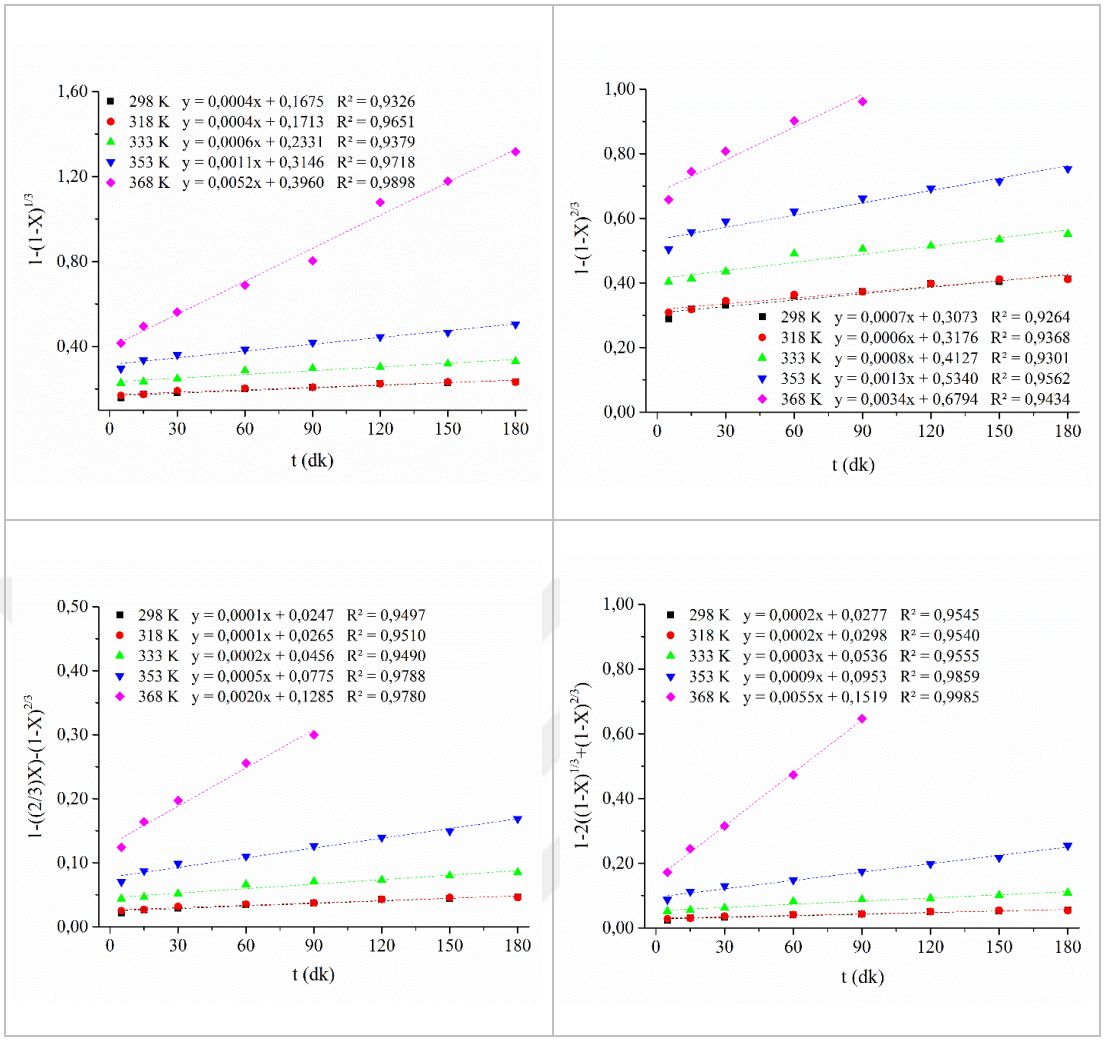
Şekil B.4. $(NH_4)_2CO_3$-MD sonrası AL ile demir çözünmesi için kinetik model eğrileri



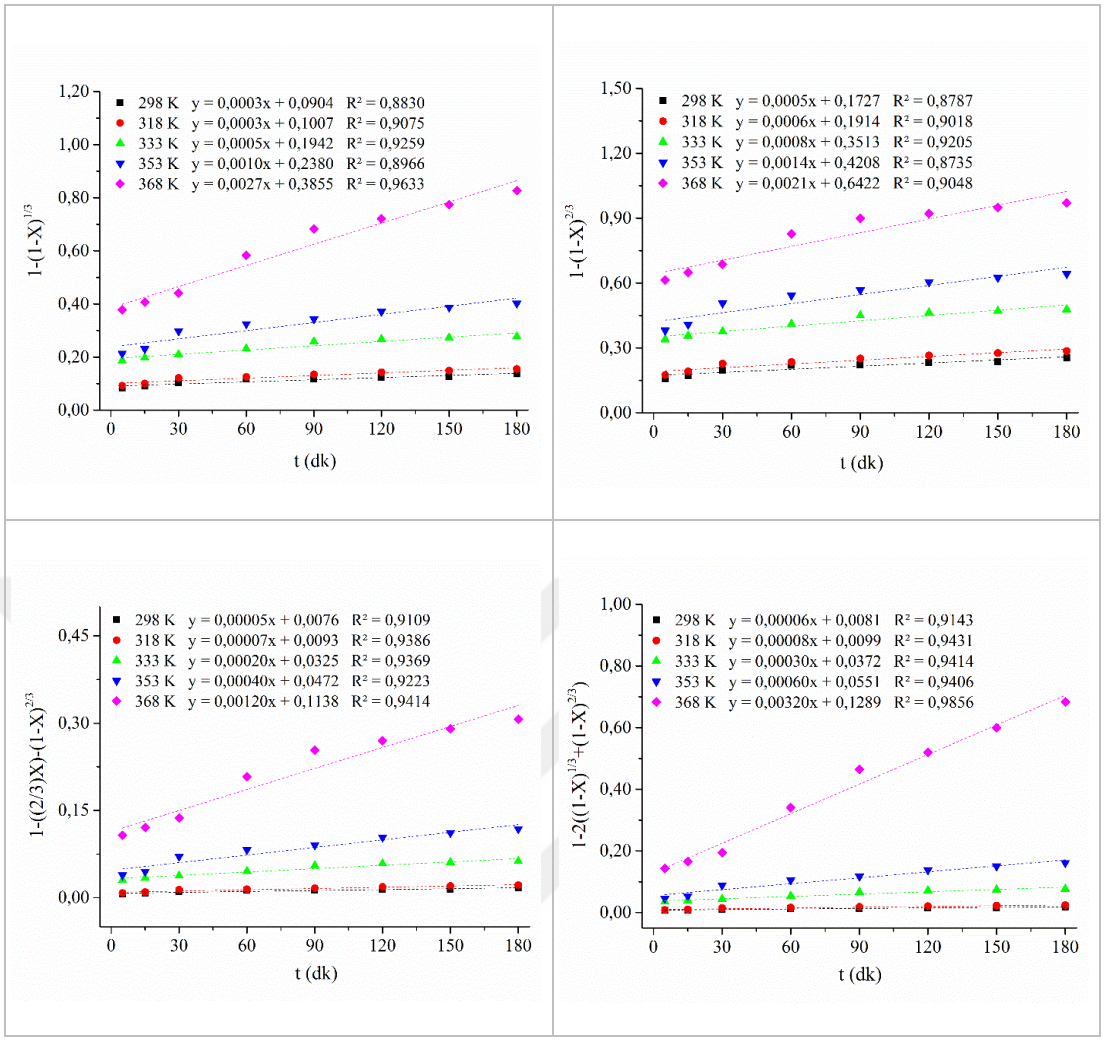
Şekil B.5. *NaOH*-MD sonrası AL ile nikel çözünmesi için kinetik model eğrileri



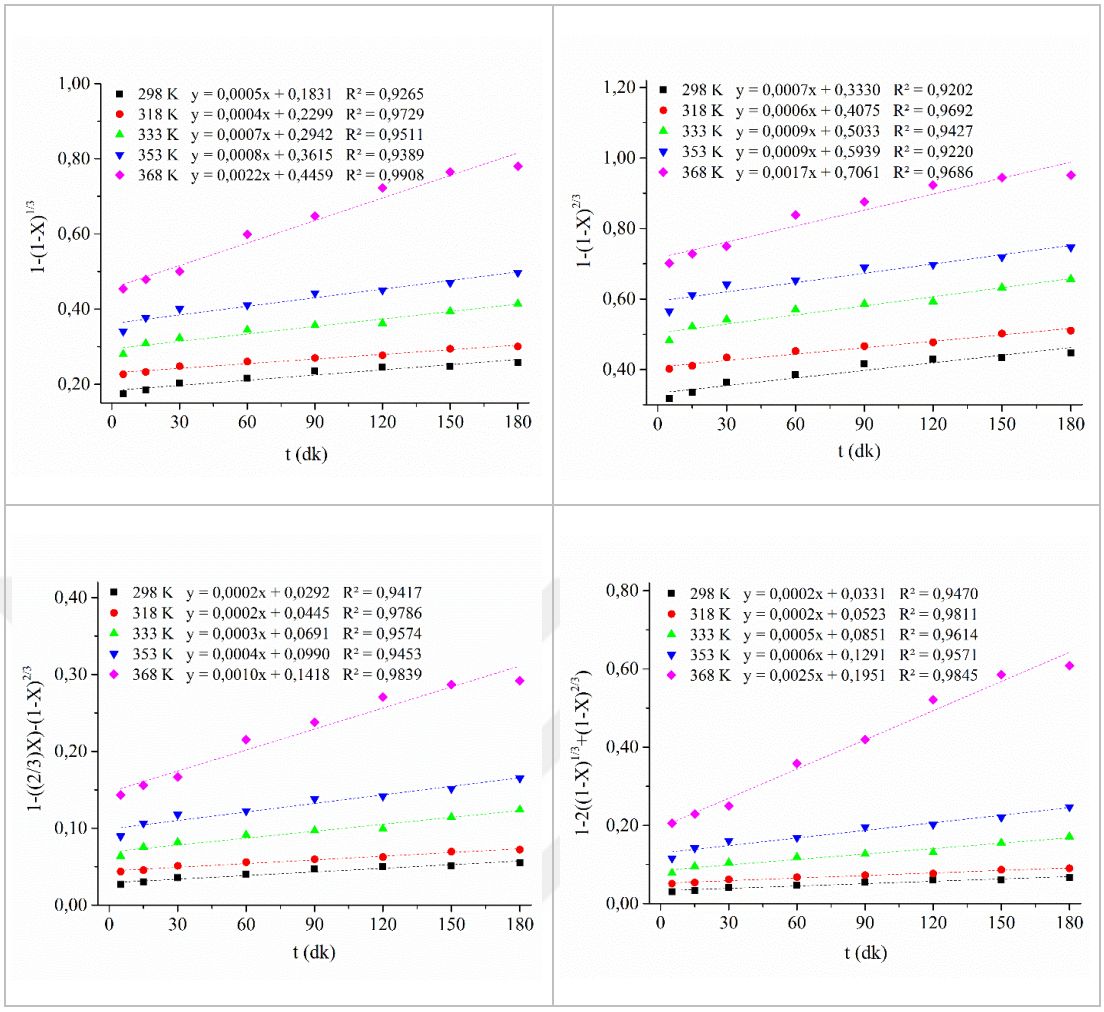
Şekil B.6. *NaOH*-MD sonrası AL ile demir çözünmesi için kinetik model eğrileri



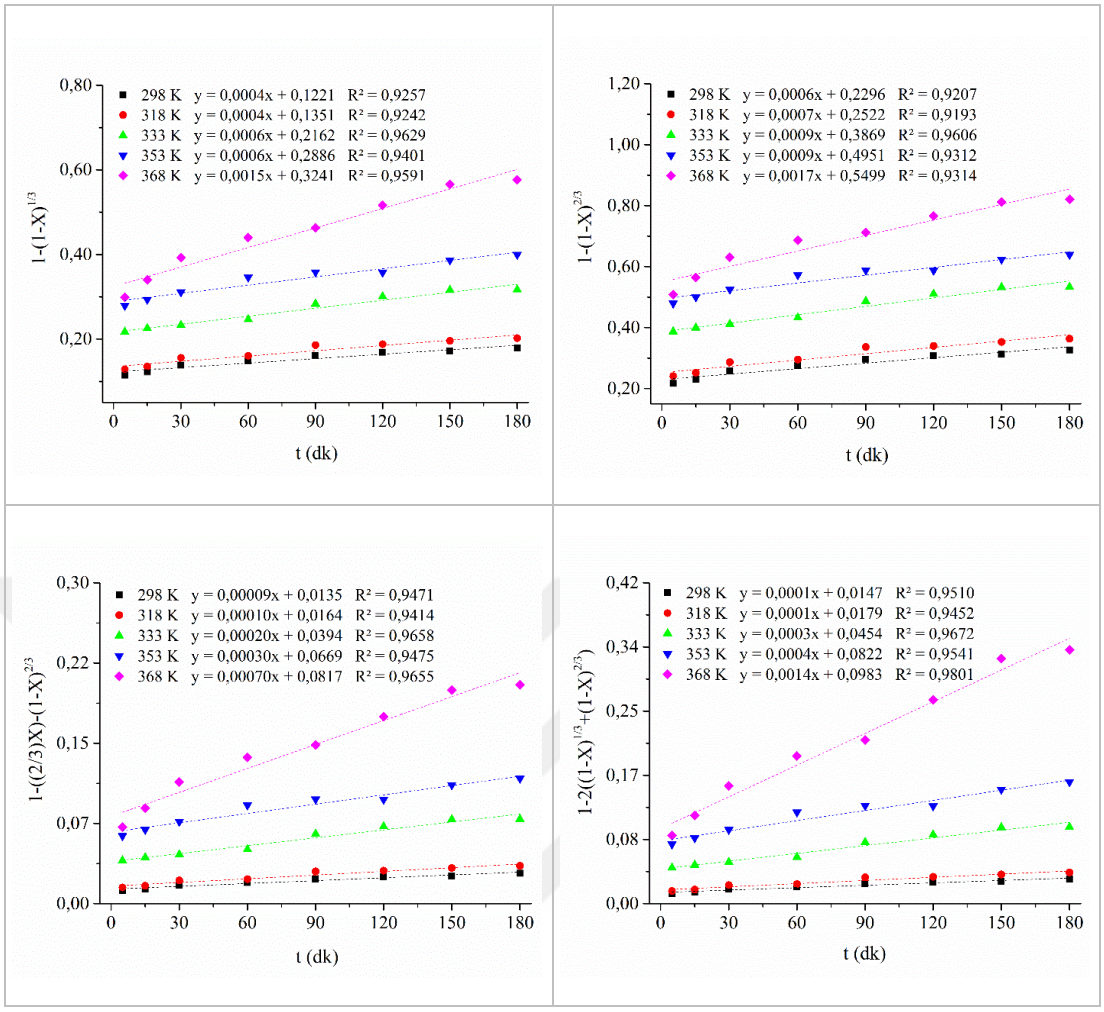
Şekil B.7. Na_2SO_4-MD sonrası AL ile nikel çözünmesi için kinetik model eğrileri



Şekil B.8. Na_2SO_4-MD sonrası AL ile demir çözünmesi için kinetik model eğrileri

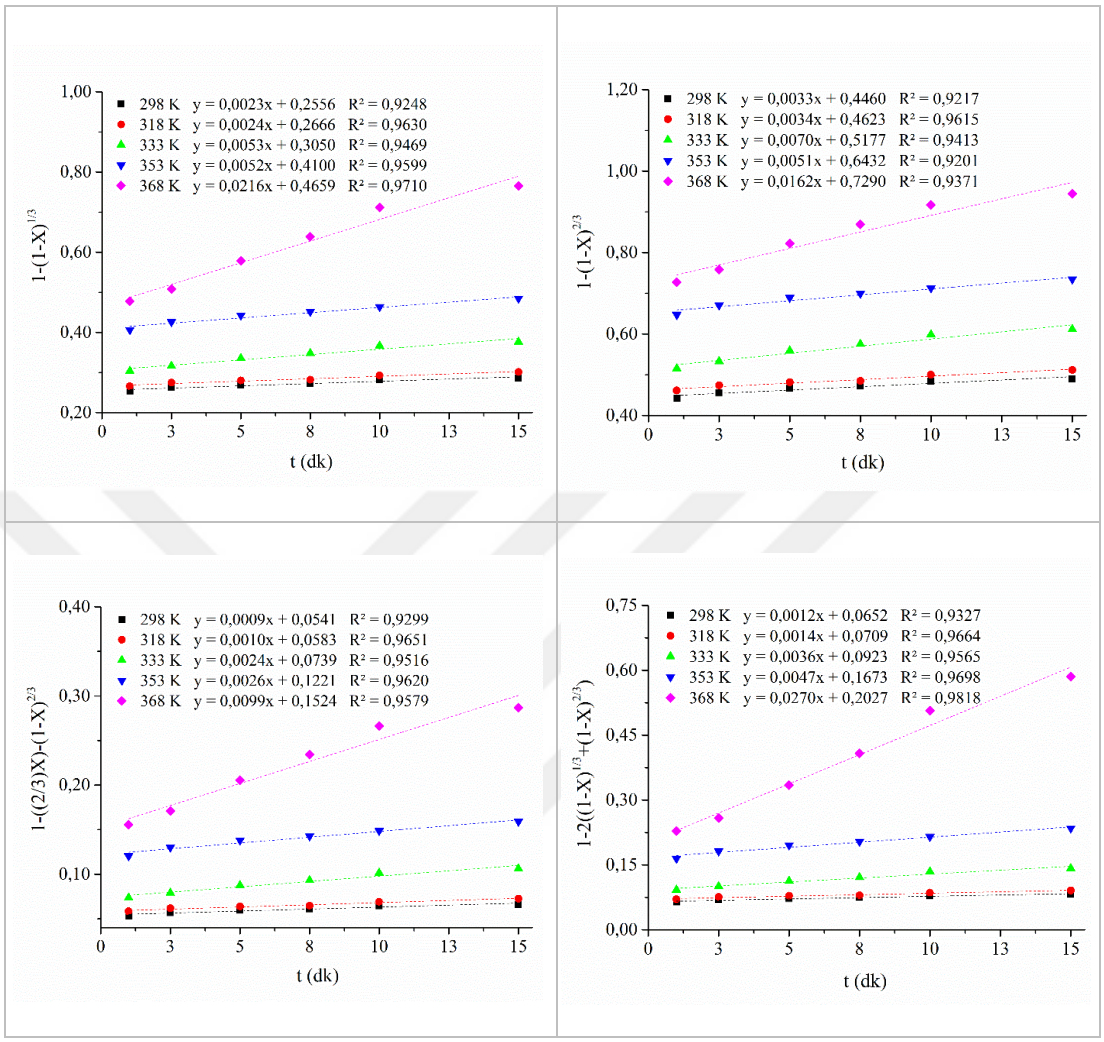


Şekil B.9. Na_2CO_3-MD sonrası AL ile nikel çözünmesi için kinetik model eğrileri

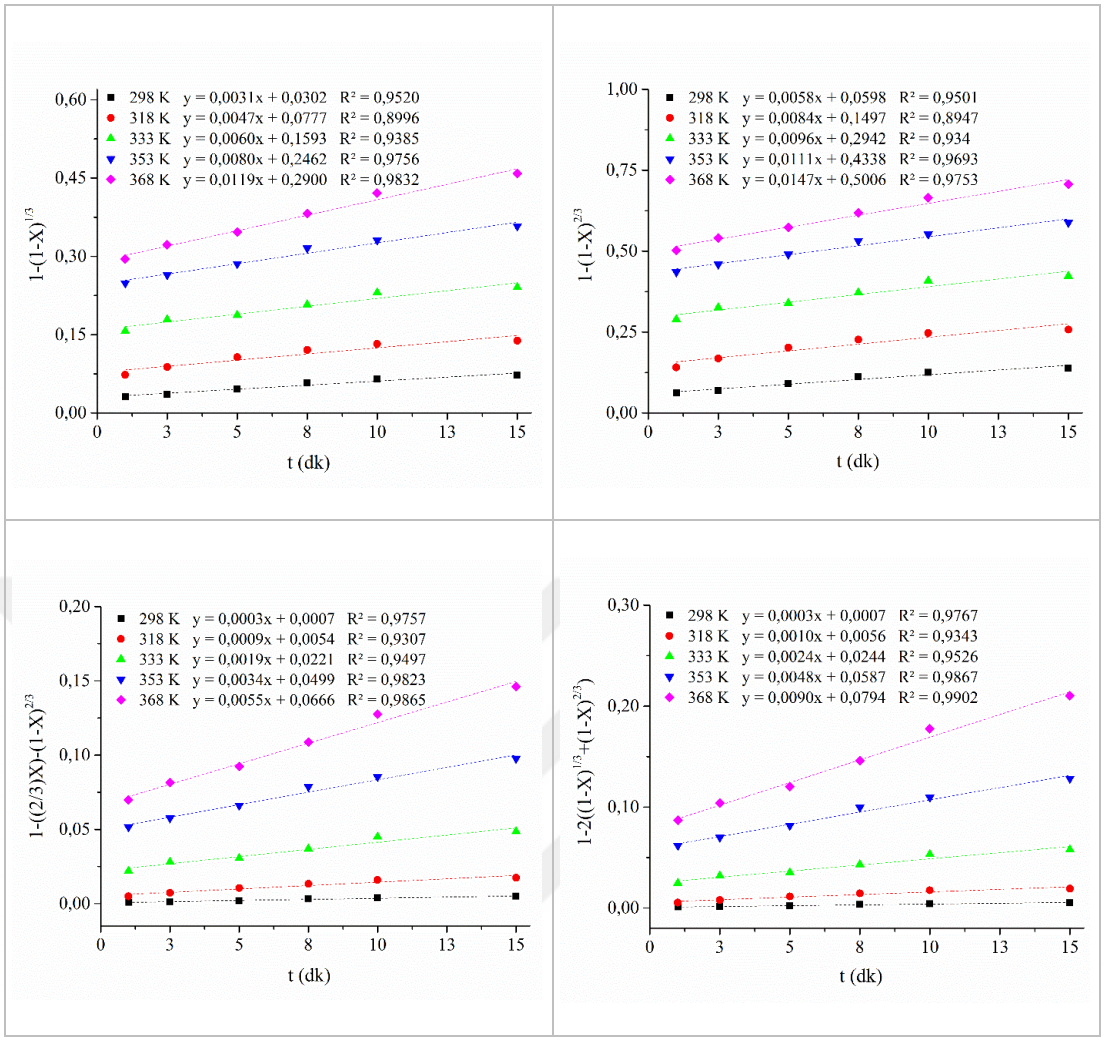


Şekil B.10. Na_2CO_3-MD sonrası AL ile demir çözünmesi için kinetik model eğrileri

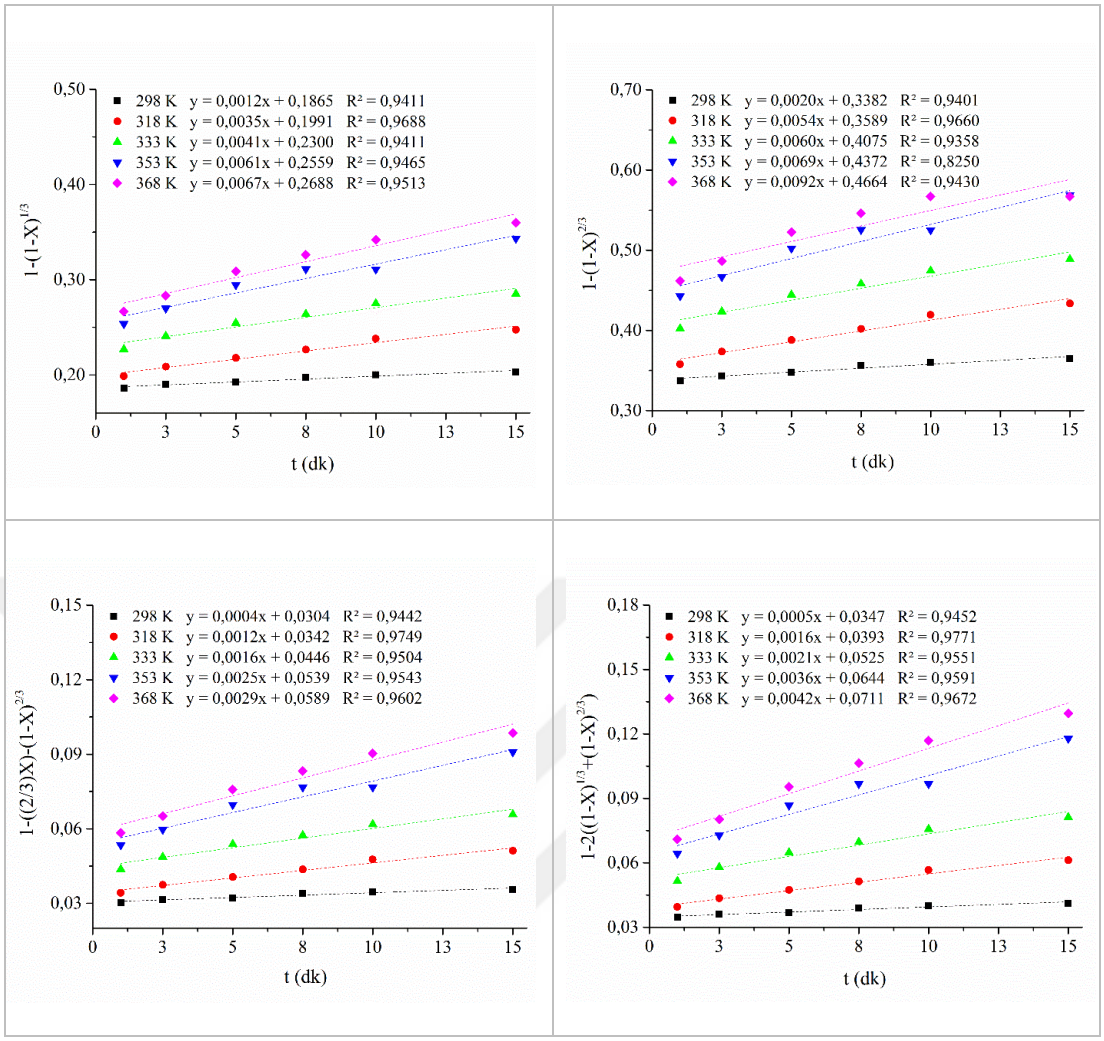
EK-C. *U*-AL ile Çözünme Kinetiğine Ait Kinetik Model Eğrileri



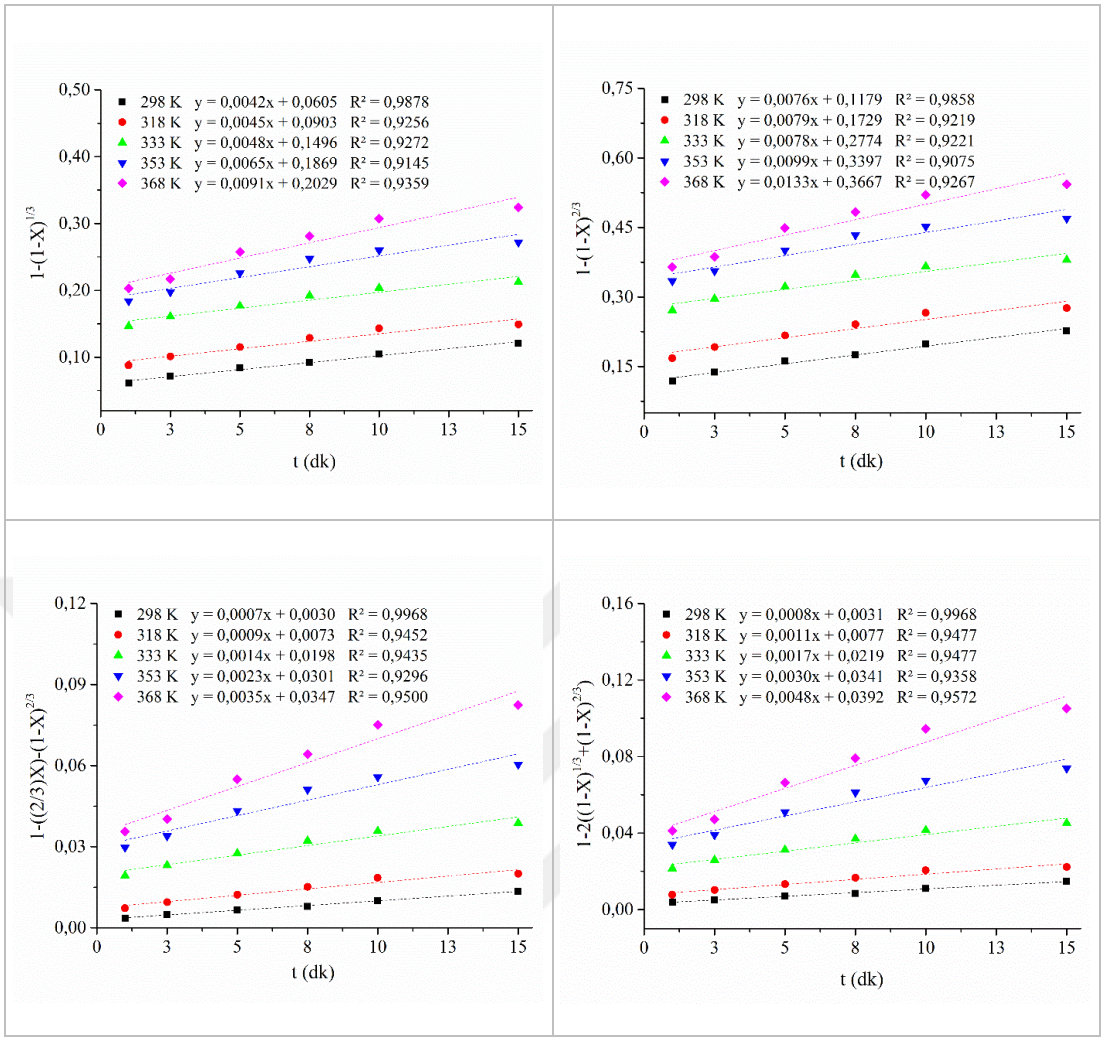
Şekil C.1. MA sonrası *U*-AL ile nikel çözünmesi için kinetik model eğrileri



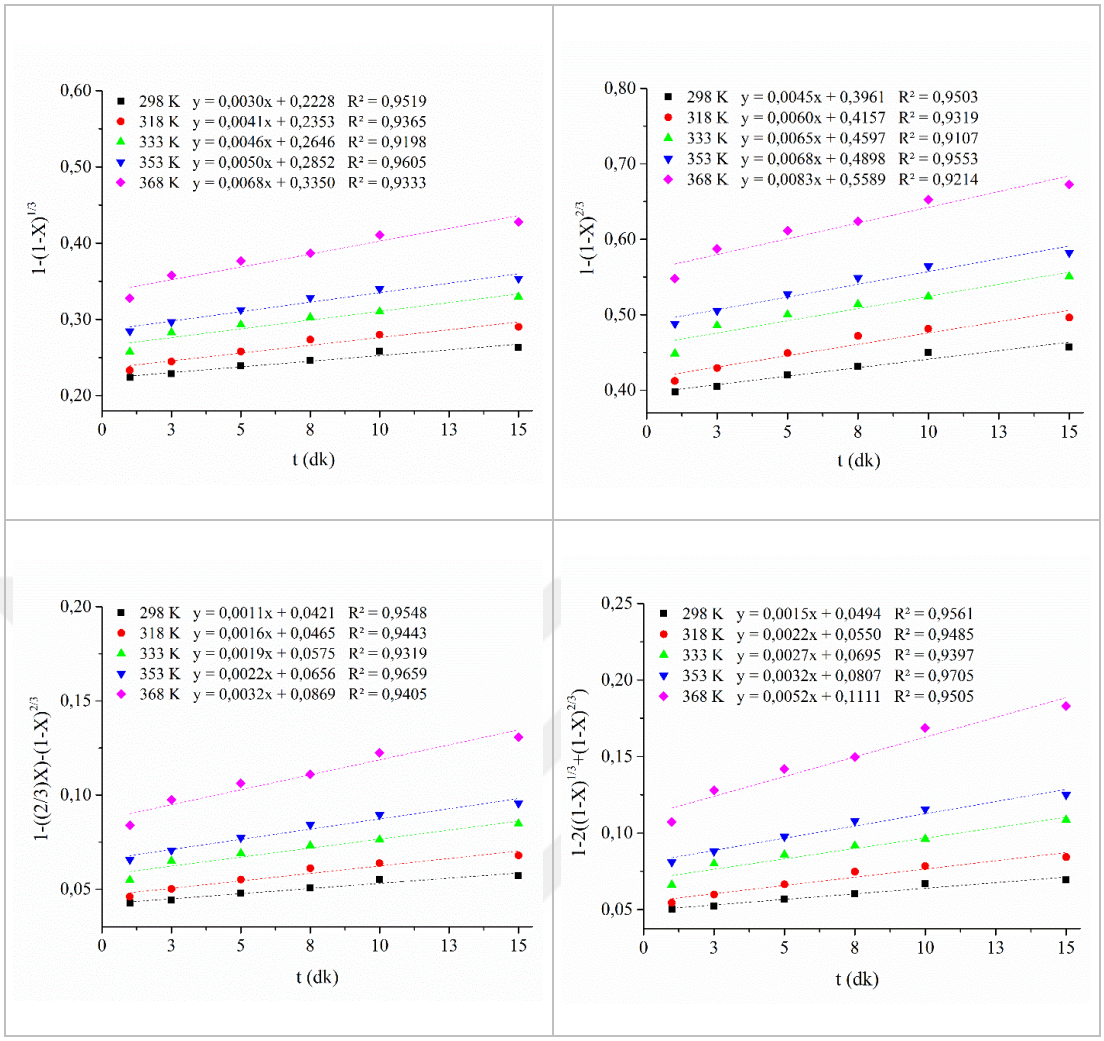
Şekil C.2. MA sonrası *U*-AL ile demir çözünmesi için kinetik model eğrileri



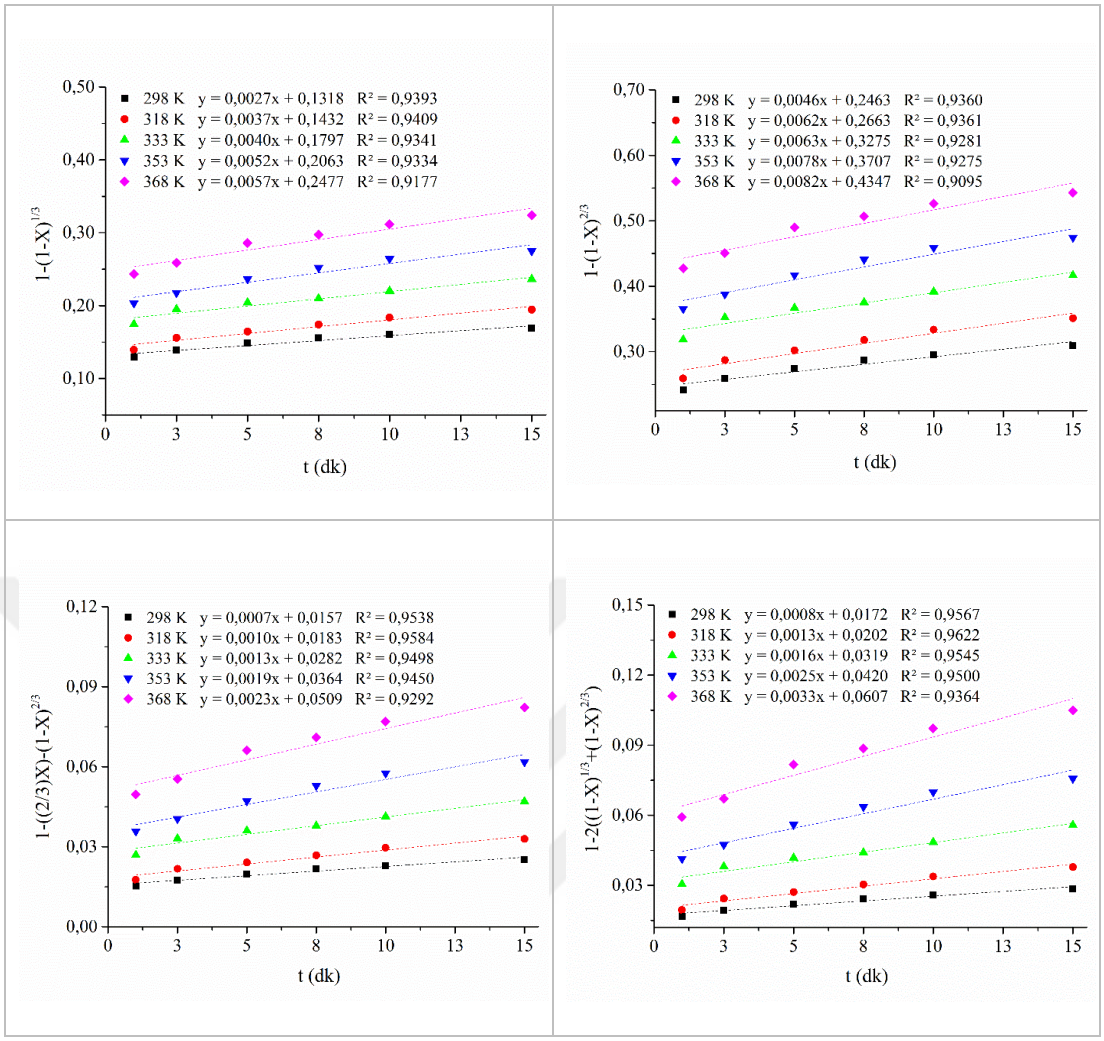
Şekil C.3. $(NH_4)_2CO_3$-MD sonrası *U*-AL ile nikel çözünmesi için kinetik model eğrileri



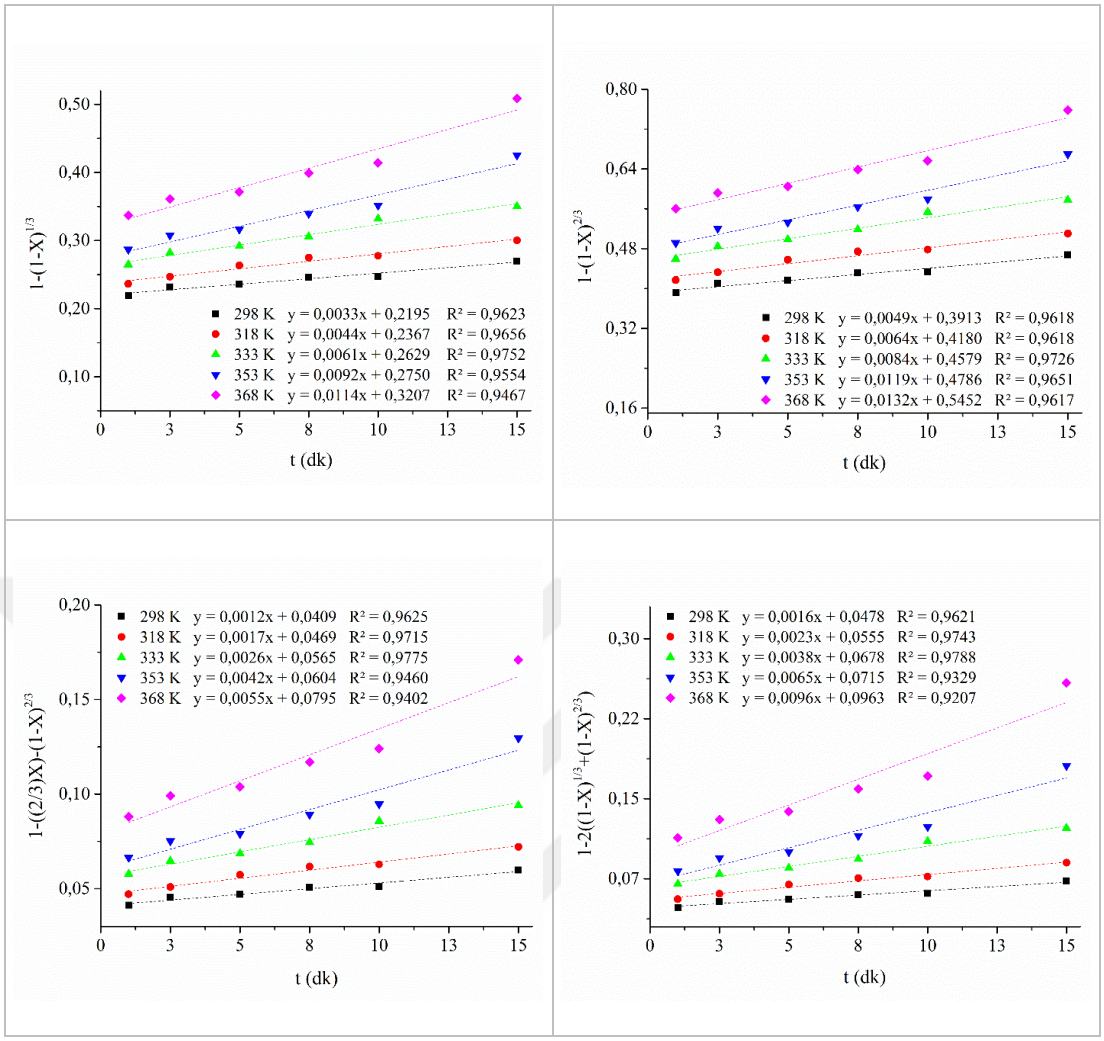
Şekil C.4. $(NH_4)_2CO_3$-MD sonrası *U*-AL ile demir çözünmesi için kinetik model eğrileri



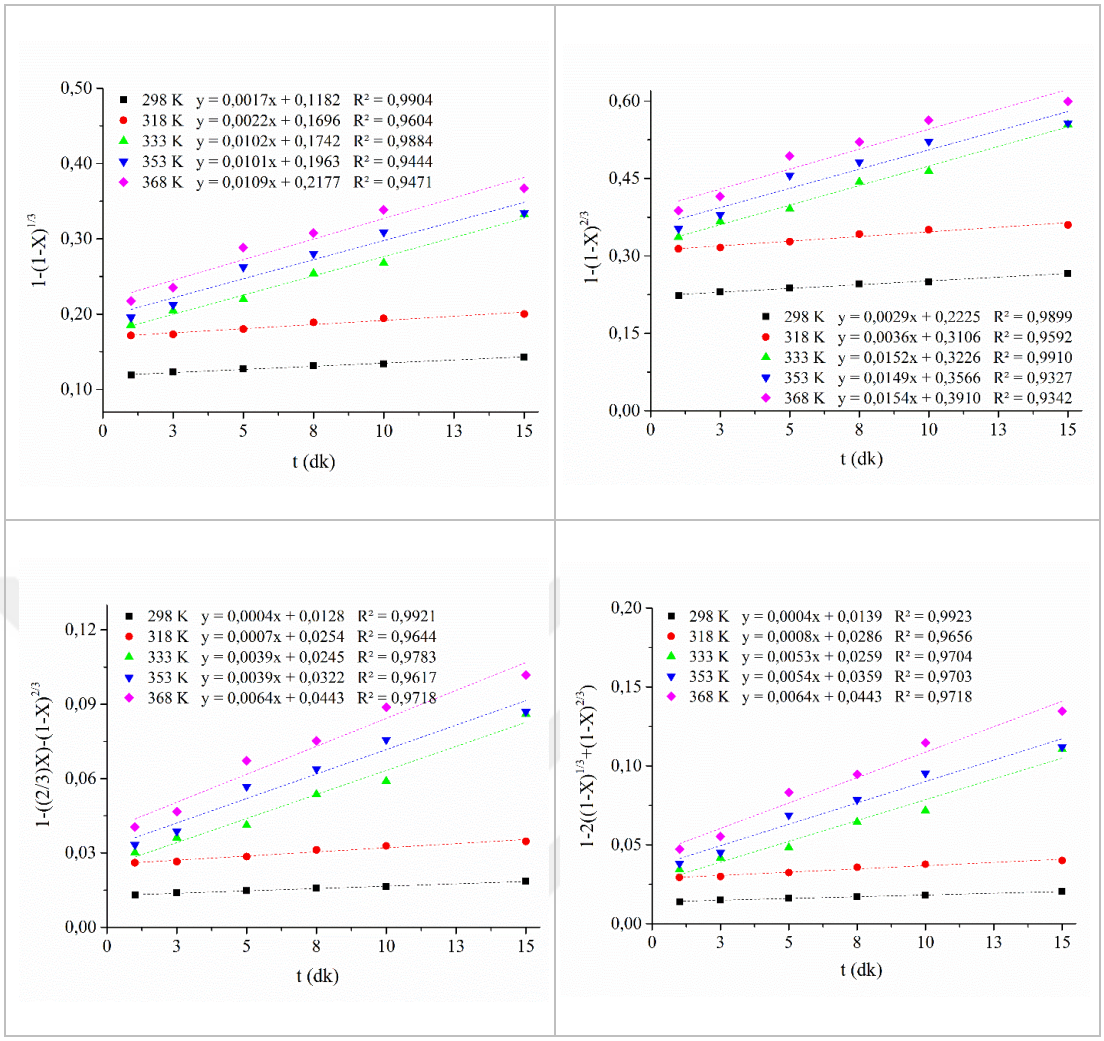
Şekil C.5. *NaOH*-MD sonrası *U*-AL ile nikel çözünmesi için kinetik model eğrileri



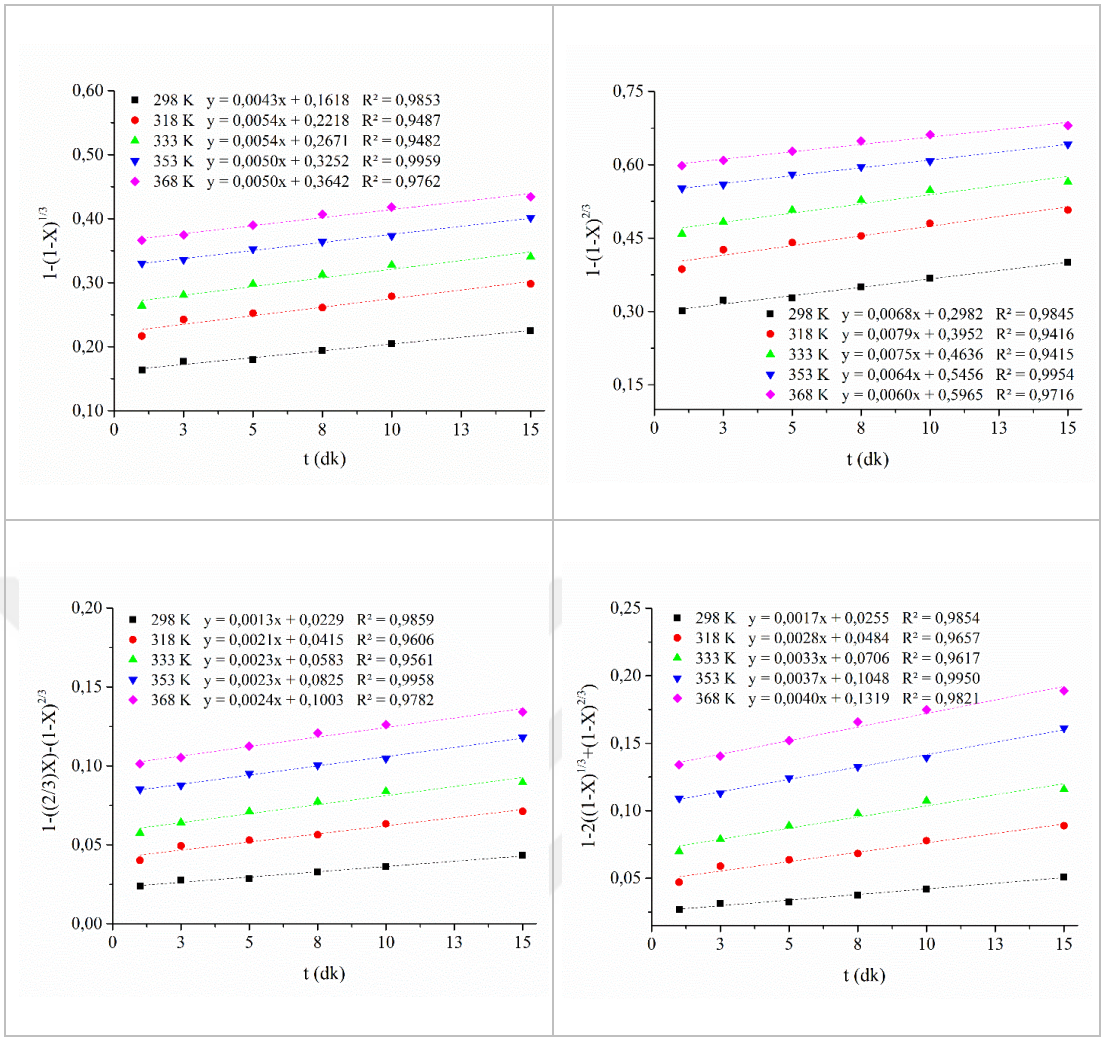
Şekil C.6. *NaOH*-MD sonrası *U*-AL ile demir çözünmesi için kinetik model eğrileri



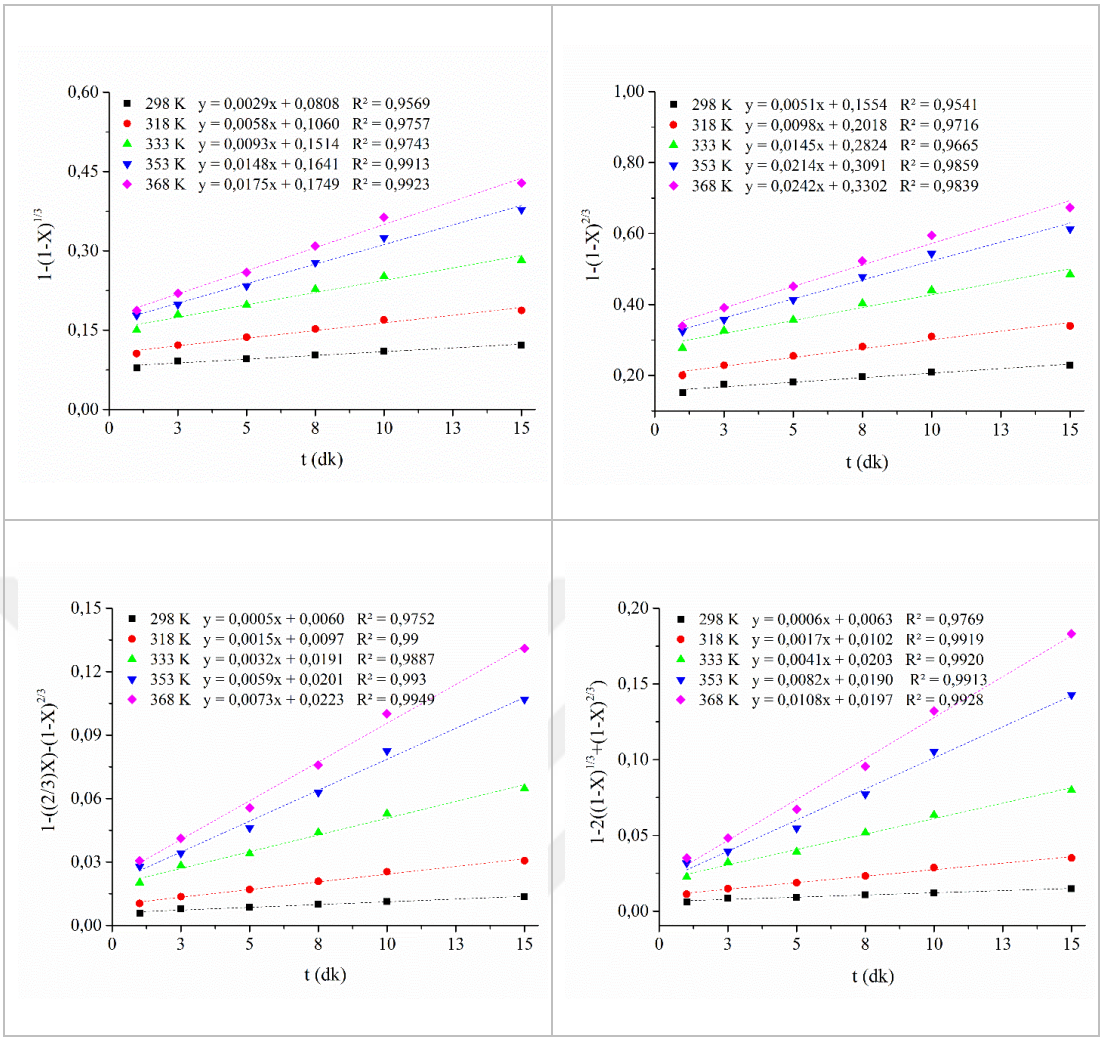
Şekil C.7. Na_2SO_4-MD sonrası *U*-AL ile nikel çözünmesi için kinetik model eğrileri



Şekil C.8. Na_2SO_4-MD sonrası *U*-AL ile demir çözünmesi için kinetik model eğrileri

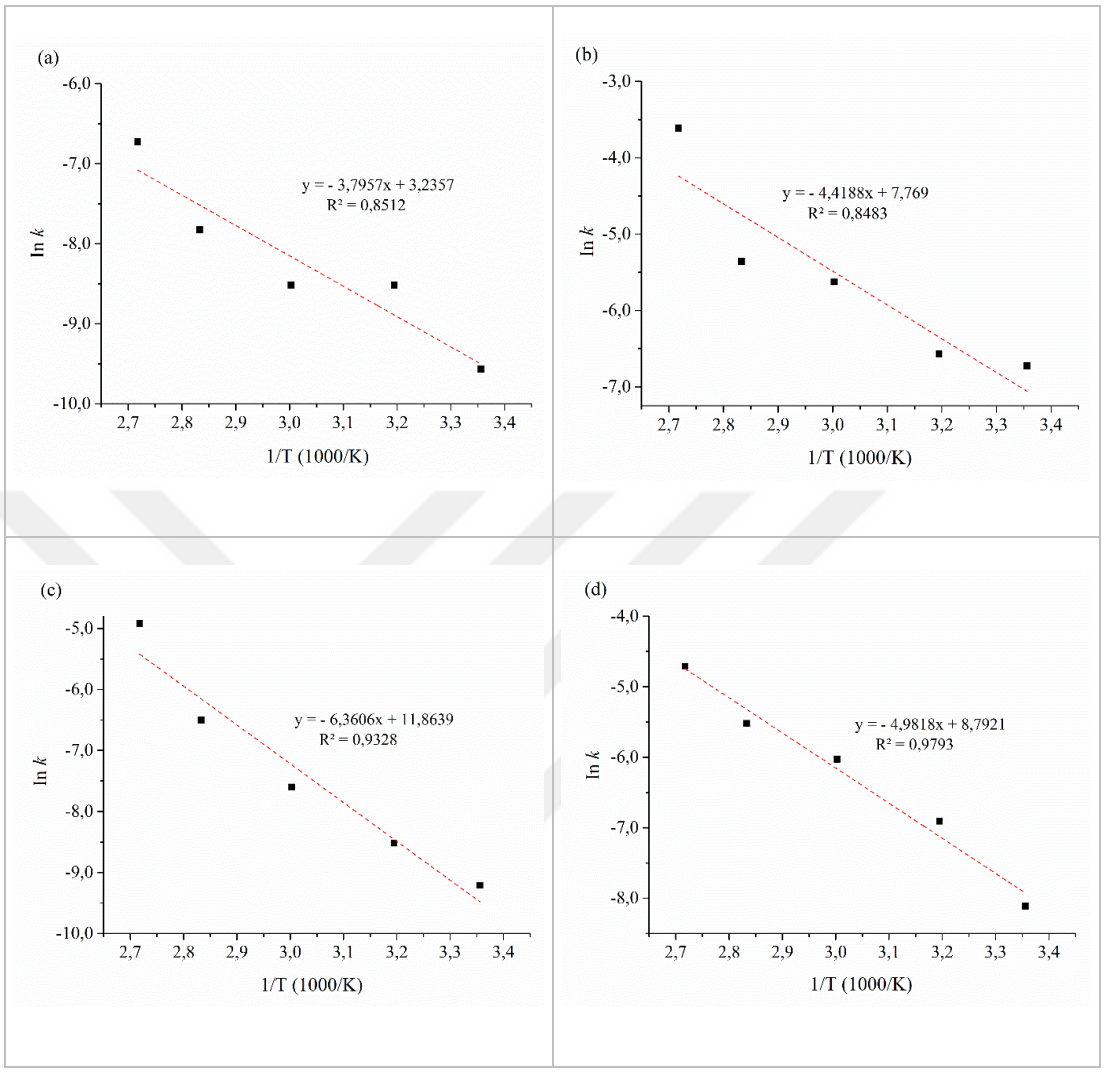


Şekil C.9. Na_2CO_3-MD sonrası *U*-AL ile nikel çözünmesi için kinetik model eğrileri

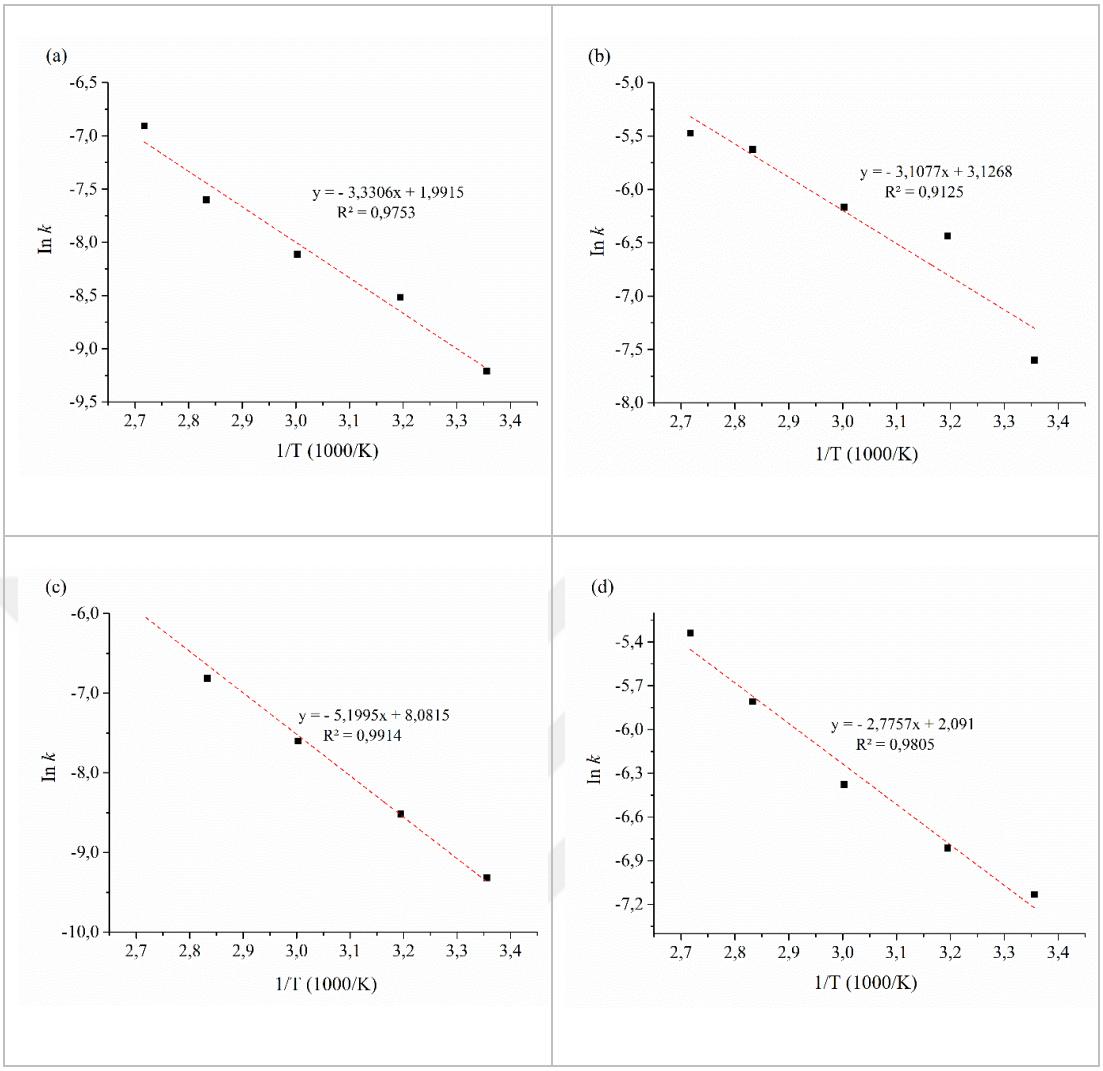


Şekil C.10. Na_2CO_3-MD sonrası *U*-AL ile demir çözünmesi için kinetik model eğrileri

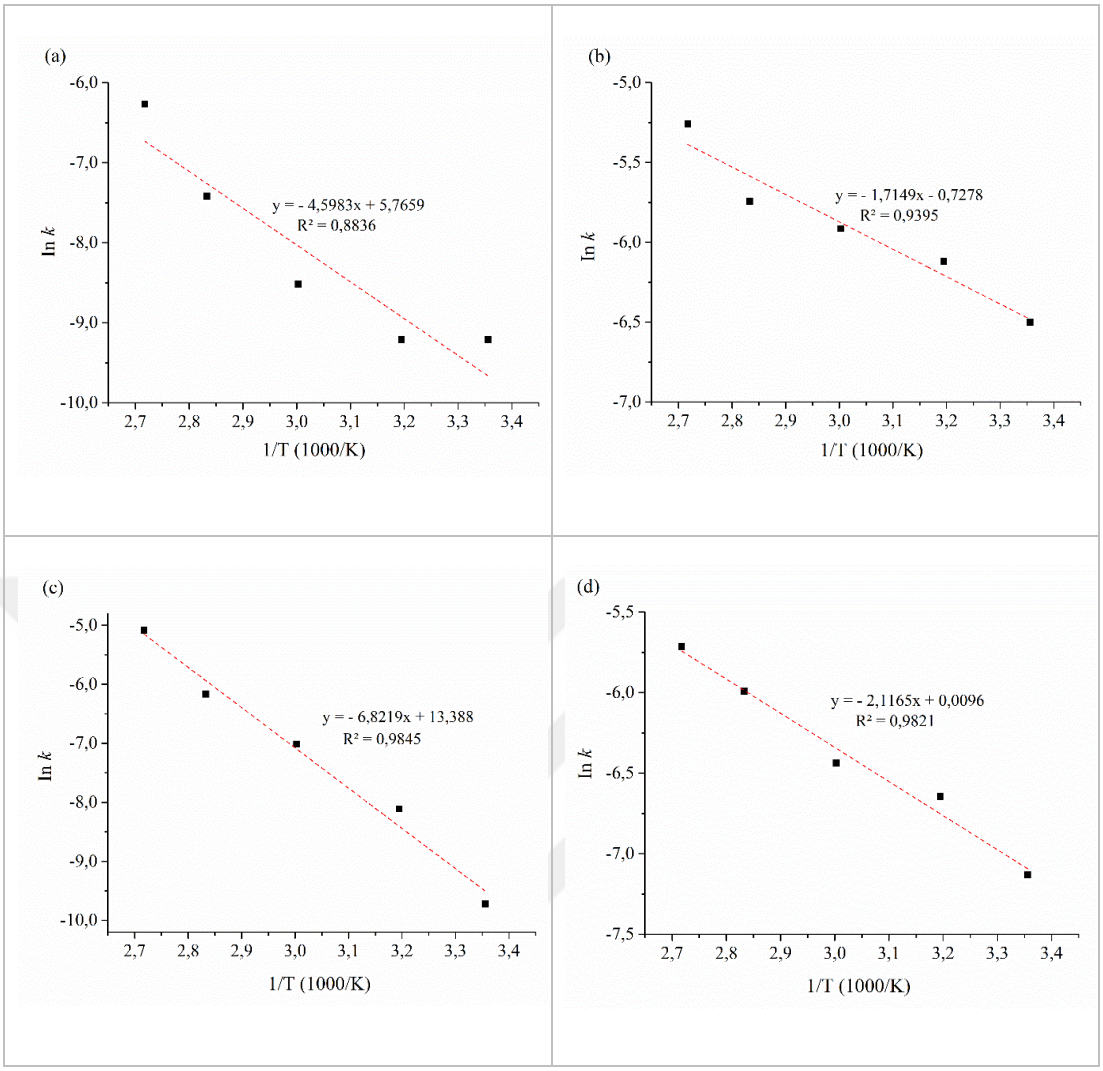
EK-D: Çözünme Kinetiği için Arrhenius eğrileri



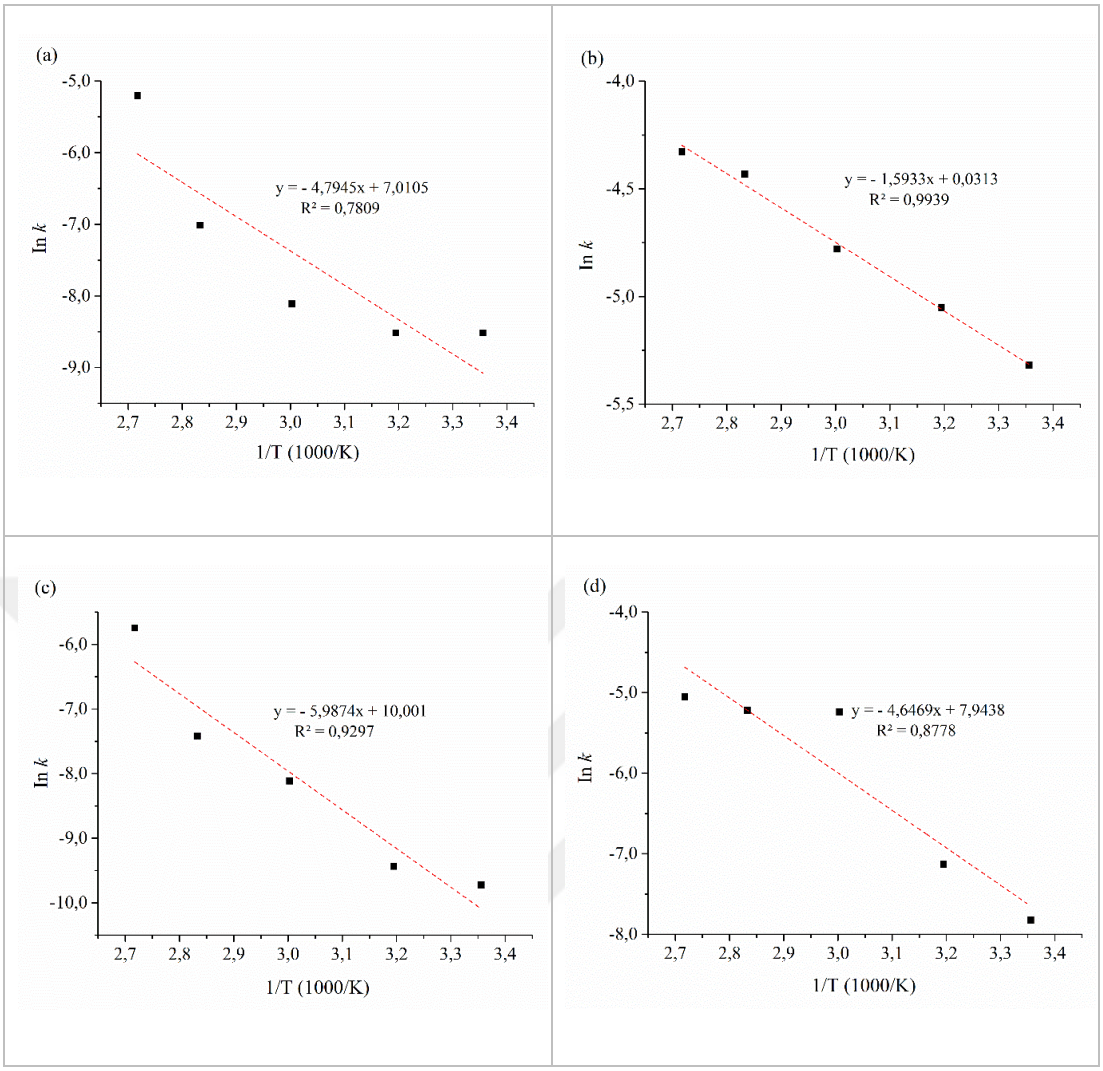
Şekil D.1. MA sonrası AL ve *U*-AL ile (a,b) nikel çözünmesi ve (c,d) demir çözünmesi için Arrhenius eğrileri



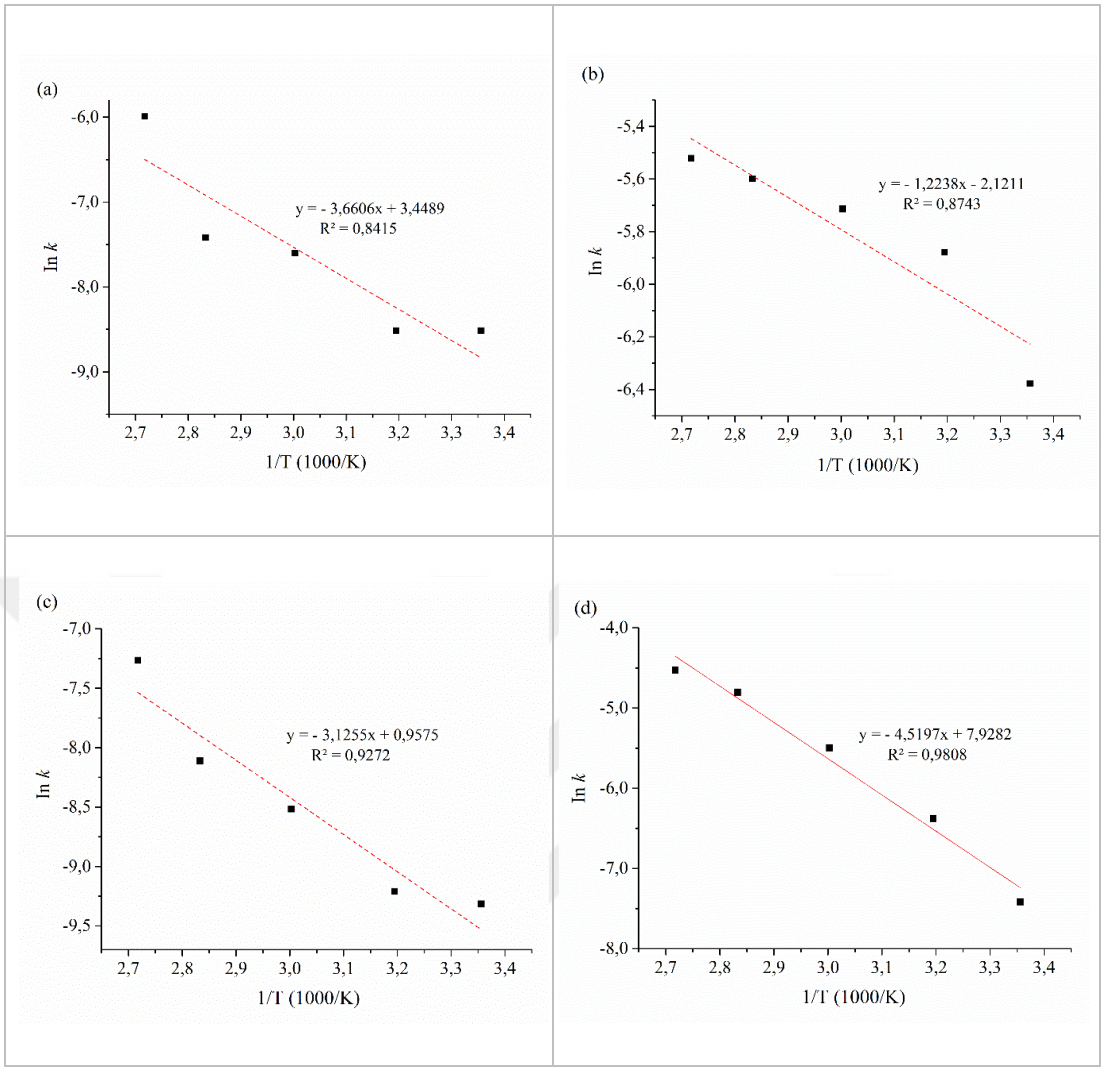
Şekil D.2. $(NH_4)_2CO_3$-MD sonrası AL ve *U*-AL ile (a,b) nikel çözünmesi ve (c,d) demir çözünmesi için Arrhenius eğrileri



Şekil D.3. *NaOH*-MD sonrası AL ve *U*-AL ile (a,b) nikel çözünmesi ve (c,d) demir çözünmesi için Arrhenius eğrileri



Şekil D.4. Na_2SO_4-MD sonrası AL ve *U*-AL ile (a,b) nikel çözünmesi ve (c,d) demir çözünmesi için Arrhenius eğrileri



Şekil D.5. Na_2CO_3-MD sonrası AL ve *U*-AL ile (a,b) nikel çözünmesi ve (c,d) demir çözünmesi için Arrhenius eğrileri

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

Çetintaş S., Bingöl D., Dissolution kinetics of manganese during nickel recovery from high iron grade laterite by acid leaching combined NaOH-assisted mechanochemical technology, *Cumhuriyet Science Journal*, 2020, **41**(2), 397-406.

Çetintaş S., Bingöl D., Performance evaluation of leaching processes with and without ultrasound effect combined with reagent-assisted mechanochemical process for nickel recovery from Laterite: Process optimization and kinetic evaluation, *Miner. Eng.*, 2020, **157**, 106562.

Çetintaş S., Bingöl D., Yıldız U., A new hydrometallurgical process involving mechanochemical conversion with reagent, *6th International Conference and Exhibition on Materials Science and Chemistry*, Roma, İtalya, 17-18 Mayıs 2018.

Çetintaş S., Bingöl D., Yıldız U., Effect of Mechanical Activation on Acid Leaching for Nickel Recovery from Lateritic Ore: Optimization of Process Conditions, *International Conference on Technology, Engineering and Science (IConTES)*, Antalya, Türkiye, 26-29 Ekim 2017.

Çetintaş S., Yıldız U., Bingöl D., The Role of High-Energy Milling Applications on Leaching Performance, *8th Black Sea Basin Conference on Analytical Chemistry (8th BBCAC)*, İstanbul, Türkiye, 9-11 Mayıs 2018.

Çetintaş S., Yildiz U., Bingöl D., A novel reagent-assisted mechanochemical method for nickel recovery from lateritic ore, *J. Cleaner Prod.*, 2018, **199**, 616-632.

ÖZGEÇMİŞ

İlköğretim ve lise öğrenimini Kocaeli'de tamamladı. 2006 yılında Eskişehir Anadolu Üniversitesi Fen Fakćltesi Kimya Bölćmć'ne girmeye hak kazandı. 2011 yılında Kimyager olarak mezun oldu. 2012 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitćsć, Kimya Anabilim Dalı'nda başladığı Yćksek Lisans öğrenimini 2014 yılında tamamlayarak, Doktora öğrenimine başladı.