Çaldağ Lateritik Nikel Cevherinden Liç ve Solvent Ekstraksiyon ile Nikel ve Kobalt Kazanımı

Sait Kurşunoğlu

DOKTORA TEZİ

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Mayıs 2016

Recovery of Nickel and Cobalt from Çaldağ Lateritic Nickel Ore by Leaching and Solvent Extraction

Sait Kurşunoğlu

DOCTORAL DISSERTATION

Department of Mining Engineering

May 2016

Çaldağ Lateritik Nikel Cevherinden Liç ve Solvent Ekstraksiyon ile Nikel ve Kobalt Kazanımı

Sait Kurşunoğlu

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Maden Mühendisliği Anabilim Dalı
Cevher Hazırlama Bilim Dalında
DOKTORA TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Prof. Dr. Muammer Kaya

Mayıs 2016

ONAY

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı Doktora öğrencisi Sait Kurşunoğlu'nun DOKTORA tezi olarak hazırladığı "Çaldağ Lateritik Nikel Cevherinden Liç ve Solvent Ekstraksiyon ile Nikel ve Kobalt Kazanımı" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oybirliği ile kabul edilmiştir.

Danışman **:** Prof. Dr. Muammer Kaya

İkinci Danışman **:** ––

Doktora Tez Savunma Jürisi:

Üye : Prof. Dr. Muammer Kaya

Üye : Prof. Dr. Hüseyin Koca

Üye : Prof. Dr. Haldun Kurama

Üye : Prof. Dr. Ahmet Çabuk

Üye : Yrd. Doç. Dr. Halit Levent Hoşgün

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ..... tarih ve ..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Hürriyet ERŞAHAN
Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Prof. Dr. Muammer Kaya danışmanlığında hazırlamış olduğum "Çaldağ Lateritik Nikel Cevherinden Liç ve Solvent Ekstraksiyon ile Nikel ve Kobalt Kazanımı" başlıklı DOKTORA tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 26/05/2016

Sait Kurşunoğlu

İmza

ÖZET

Bu çalışmada, Çaldağ lateritik nikel cevherinden liç ve solvent ekstraksiyon ile nikel ve kobalt kazanımı incelenmiştir. Çalışmanın ilk bölümünde sülfürik asit kullanılarak nikel, kobalt ve demir çözünme verimleri zaman, sıcaklık, sıvı-katı oranı, asit konsantrasyonu ve cevherin tane boyutuna bağlı olarak çalışılmıştır. Nikel çözünme kinetiği deneysel liç sonuçlara göre hesaplanmıştır. İkinci bölümde organik asitler olarak sitrik asit, oksalik asit ve asetik asit kullanılarak cevherin çözünme davranışı incelenmiştir. Çaldağ laterik nikel cevherinin çözünme verimini arttıracak sıralı organik asit liç adı verilen bir yöntem önerilmiştir. Üçüncü bölümde, analitik saflıkta nikel sülfat, kobalt sülfat, manganez sülfat, magnezyum sülfat ve kalsiyum klorür tuzları deiyonize su içerisinde çözündürülerek Çaldağ Nikel'in üretmiş olduğu liç çözeltisine benzer sentetik liç çözeltileri hazırlanmıştır. Organik ekstraksiyon çözeltisi olarak Versatic 10 (neodecanoic asit) ve Cyanex 272 (bis (2,4,4-trimethylpentyl) phosphonic asit ShellSol 2046 içerisinde seyreltilerek kullanılmıştır. Organik çözelti içerisine ekstraksiyon esnasında oluşabilecek üçüncül fazları ve lokal çökmeleri engellemek için ayarlayıcı olarak %5 TBP (tributyl phosphate) eklenmiştir. Nikel ve kobalt Versatic 10 solvent ekstraksiyon ünitesinde pH 7,2'de kazanılmıştır. Yüklü organik çözelti temizleme devresinde asitliği ayarlanmış deiyonize su ile pH 5,6'da üç aşama temizleme işlemine tabi tutulmuştur. Temizlenmiş yüklü organiğe pH 0,75'de sıyırma işlemi uygulanmıştır. Kobalt yüklü sıyrılmış çözeltiden Cyanex 272 solvent ekstraksiyon ünitesinde pH 5,0'de organik çözelti içerisine alınıp nikel rafinede bırakılmıştır. Temizleme ünitesi içerisinde 20 g/L Co çözeltisi temizleme çözeltisi olarak kullanılarak yüklü organik içerisindeki safsızlıklar uzaklaştırılmıştır. Kobalt sıyırma işlemi pH 1'de gerçekleşmiştir. Çalışma sonunda, Çaldağ nikel laterit liç çözeltisi için uygun bir solvent ekstraksiyon akım şeması geliştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Çaldağ, Nikel, Kobalt, Liç, Organik asit, Solvent ekstraksiyon

SUMMARY

In this study, recovery of nickel and cobalt from Çaldağ lateritic nickel ore by leaching and solvent extraction was investigated. In the first part of this study, nickel, cobalt and iron dissolution efficiencies depending on time, temperature, liquid-to-solid ratio, acid concentration and particle size of the ore was studied using sulphuric acid. Nickel dissolution kinetics was calculated according to experimental leach results. In the second part, dissolution behaviour of the ore was investigated by using citric acid, oxalic acid and acetic acid as organic acids. A method, which is named sequential organic acid leaching, was proposed to increase dissolution efficiency of the Çaldağ lateritic nickel ore. In the third part, synthetic leach solutions that those produced by Çaldağ Nickel were prepared by dissolving analytical grade salts of nickel sulphate, cobalt sulphate, manganese sulphate, magnesium sulphate and calcium cloride in deionized water. Versatic 10 (neodecanoic acid) and Cyanex 272 (bis (2,4,4-trimethylpentyl) phosphonic acid by diluting in ShellSol 2046 was used as an organic extractant. 5% TBP (tributyl phosphate) was added as a modifier in the organic solution to prevent third phase formations and local precipitations during extraction. Nickel and cobalt were simultaneously extracted in the Versatic10 solvent extraction circuit at pH 7.2. Loaded organic solution was treated with acidified water three times at pH 5.6 in scrubbing stage. Scrubbed organic was subjected to stripping process at pH 0.75. Cobalt was extracted from the loaded strip solution at pH 5.0 in the Cyanex 272 circuit, remaining nickel in raffinate. Impurities in the loaded organic solution were removed using 20 g/L Co solution as a scrub solution in the scrubbing unit. Cobalt was stripped at pH 1.0. At the end of this study, an appropriate solvent extraction flow sheet was developed for Çaldağ laterite leach solution.

Keywords: Çaldağ, Nickel, Cobalt, Leaching, Organic acid, Solvent extraction

TEŞEKKÜR

Doktora tez çalışmalarım esnasında bana yardımlarını esirgemeyen doktora tez danışmanın Prof. Dr. Muammer Kaya'ya teşekkür ederim. Deneysel çalışmalarım esnasında eşim Nilüfer Kurşunoğlu ve kızım Pırıl Kurşunoğlu'nun bana göstermiş oldukları anlayıştan ve desteklerinden dolayı kendilerine teşekkür ederim. Öğretim Üyesi Yetiştirme Programı (ÖYP) kapsamında tarafıma çalışmalarım için sağlanan maddi destekten dolayı Yüksek Öğretim Kurumu'na teşekkür ederim. 2214-A Yurtdışı Araştırma Bursu kapsamında TÜBİTAK tarafından sağlanmış olan maddi destekten dolayı kuruma teşekkür ederim. TÜBİTAK tarafından sağlanan burs kapsamında çalışmalarımın solvent ekstraksiyon bölümünü gerçekleştirdiğim Curtin University, WA School of Mines, Metalurji bölümünden Doç. Dr. Don Ibana'ya bana Avustralya'da bulunduğum süre içerisinde yardımlarından dolayı teşekkür ederim. Deneysel çalışmalarım için sağlanan lateritik nikel cevheri ve gerekli bazı veriler için Çaldağ Nikel şirketine teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET vi
SUMMARY vii
TEŞEKKÜR viii
İÇİNDEKİLER ix
ŞEKİLLER DİZİNİ xii
ÇİZELGELER DİZİNİ xv
1. GİRİŞ VE AMAÇ 1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI 4
2.1. Nikel Hakkında Genel Bilgiler 4
2.1.1. Nikelin fiziksel ve kimyasal özellikleri 5
2.1.2. Nikel mineralleri 6
2.1.3. Dünyada nikel kullanımı 7
2.2. Kobalt Hakkında Genel Bilgiler 8
2.2.1. Kobaltın fiziksel ve kimyasal özellikleri 9
2.2.2. Kobalt mineralleri 10
2.2.3. Dünyada kobalt kullanımı 10
2.3. Liç 11
2.3.1. Liç yöntemleri 12
2.3.1.1. Yerinde liç yöntemi 12
2.3.1.2. Yığın liç yöntemi 13
2.3.1.3. Tank (Vat) liçi 14
2.3.1.4. İnce yüzey liçi 14
2.3.1.5. Karıştırmalı liç 15
2.3.1.6. Biyoliç 15
2.4. Solvent Ekstraksiyon 21
2.4.1. Direkt solvent ekstraksiyon yöntemi (DSX) 21
2.4.2. Birlikte çalışan (Synergistic) solvent ekstraksiyon yöntemi (SSX) 27
2.4.3. Solvent ekstraksiyonda kullanılan malzemeleri özellikleri ve kullanım alanları 30

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

2.5. Dünyada Nikel Projelerindeki Gelişmeler 34
2.5.1. CAWSE nikel projesi 34
2.5.2. MURRIN MURRIN nikel/kobalt projesi 35
2.5.3. BULONG nikel projesi 37
2.5.4. GORO nikel/kobalt projesi 39
2.5.5. RAVENSTHORPE nikel projesi 41
2.5.6. TATİ Nikel projesi 42
3. LATERİTİK YATAKLAR 44
3.1. Çaldağ Bölgesinin Jeolojisi ve Minerolojisi 46
4. MATERYAL VE YÖNTEM 51
4.1. Materyal 51
4.2. Yöntem 62
4.2.1. İnorganik asit liç yöntemi 62
4.2.2. Organik asit liç yöntemi 64
4.2.2.1. Birinci adım organik asit liç yöntemi 64
4.2.2.2. İkinci adım organik asit liç yöntemi 65
4.2.3. Solvent ekstraksiyon yöntemi 66
4.2.3.1. Ekstraksiyon yöntemi 66
4.2.3.2. Temizleme (scrubbing) yöntemi 67
4.2.3.3. Sıyırma (stripping) yöntemi 68
5. BULGULAR VE TARTIŞMA 69
5.1. İnorganik Asit Liç Çalışmaları 69
5.1.1. Sıvı-katı oranının çözünme verimine etkisi 69
5.1.2. Sülfürik asit konsantrasyonunun ve zamanın çözünmeye etkisi 72
5.1.3. Sıcaklığın çözünme verimine etkisi 75
5.1.4. Tane boyutunun çözünme verimine etkisi 78
5.1.5. Nikel çözünme kinetiği 81
5.2. Birinci Adım Oraganik Asit Liç Çalışmaları 84
5.2.1. Organik asit türünün ve zamanın çözünme verimine etkisi 84

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

5.2.2. Sıcaklığın sitrik asit kullanılması durumunda çözünme verimine etkisi 90
5.2.3. Sitrik asit konsantrasyonunun çözünme verimine etkisi 91
5.2.4. Sitrik asit liçi esnasında oksalik asit eklenmesinin çözünme verimine etkisi.....92
5.3. İkinci Adım Organik Asit Liç Çalışmaları.....93
5.4. Solvent Ekstraksiyon 96
5.4.1. Versatic^{TM} 10 kullanarak metallerin ekstraksiyonu.....96
5.4.1.1. Ekstraksiyon pH isotermlerinin belirlenmesi.....96
5.4.1.2. Yüklü organiğin temizleme (scrubbing) aşaması 101
5.4.1.3. Yüklü organiğin sıyırma (stripping) aşaması..... 101
5.4.2. Cyanex®272kullanarak metallerin ekstraksiyonu..... 102
5.4.2.1. Ekstraksiyon pH izotermlerinin belirlenmesi 104
5.4.2.2. Yüklü organiğin sentetik kobalt çözeltisi ile temizlenmesi (scrubbing) aşaması 108
5.4.2.3. Yüklü organiğin sıyırma (stripping) aşaması..... 109
5.4.2.4. Cyanex® 272 kullanılarak yapılan kobalt ekstraksiyonu için McCabe-Thiele diyagramı çizimi..... 111
5.4.2.5. Ekstraksiyonu yapılan komplekslerin cinsinin belirlenmesi 112
5.4.2.6. Çaldağ lateritik nikel cevherinden liç işlemi ve liç çözeltisinden solvent ekstraksiyon yöntemiyle nikel ve kobalt kazanımı için önerilen akım şeması..... 115
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 117
6.1. Sonuçlar 118
6.2. Öneriler 124
KAYNAKLAR DİZİNİ 126
ÖZGEÇMİŞ

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil **Sayfa**

2.1. Lateritik nikel cevherlerinden nikel ve kobalt kazanımı için uygulanan akım şeması 11
2.2. Uranyum yatağında uygulanan yerinde liç yöntemi 13
2.3. Çaldağ pilot yığın liç testlerinin uygulanışı 13
2.4. Solvent ekstraksiyon akım şeması 21
2.5. Cawse nikel projesi için önerilen akım şeması 35
2.6. Murrin Murrin nikel/kobalt projesi için önerilen akım şeması 37
2.7. Bulong nikel projesi için önerilen akım şeması 38
2.8. Goro nikel/kobalt projesi için önerilen akım şeması 40
2.9. Ravensthorpe nikel projesi için önerilen akım şeması 42
2.10. Tati nikel için önerilen akım şeması 43
3.1. Lateritik nikel yatağının tipik kesit görünüşünü 45
3.2. Çaldağ yatağının yerini gösterir harita 46
3.3. Çaldağ lateritik cevher yatağında metal dağılımı 48
3.4. Çaldağ içinde serpantinleşmiş ultrabazik kayalar üzerine bindirmeli fayla oturan lateritik oluşumu 48
4.1. Çaldağ nikel cevherinin bilyalı değirmende öğütülmesinden sonra elde edilen tane boyut dağılımı 52
4.2. Çaldağ nikel cevherinin liç öncesi -0,053 mm tane boyutu için XRD görüntüsü 55
4.3. Çaldağ nikel cevherinin liç sonrası -0,053 mm tane boyutu için XRD görüntüsü…….. 55
4.4. Götit/hematit minerallerine benzer tanelerin SEM-EDX görüntüleri: a) birinci görüntü, b)İkinci görüntü, c)üçüncü görüntü 57
4.5. Kil minerallerine benzer tanelerin SEM-EDX görüntüleri: a) birinci görüntü, b)ikinci görüntü, c)üçüncü görüntü 59
4.6. Deneysel çalışmaların yürütüldüğü düzenek 63
4.7. Birinci ve ikinci adım organik asit liç işlemlerinin deneysel çalışmasının akım şeması……..... 66
4.8. Solvent ekstraksiyon çalıma düzeneği 68
5.1. Sıvı-katı oranının çözünme verimine etkisi 70

ŞEKİLLER DİZİNİ(devam)

Şekil **Sayfa**

5.2. Liç sonrası reaktör içerisindeki asit ve cevher karışımının farklı sıvı-katı oranlarında zamana göre pH değerlerinin değişimi 72
5.3. Sülfürik asit konsantrasyonunun ve zamanın çözünme verimine etkisi 74
5.4. Sıcaklığın çözünme verimine etkisi 77
5.5. Tane boyutunun çözünme verimine etkisi 80
5.6. Doğrusal ilişkilerin incelenmesi 82
5.7. Büzülen çekirdek modelinin farklı sıcaklıklarda incelenmesi 83
5.8. Nikel için Arrehenius 83
5.9. Farklı organik asit türlerinin çözünme verimine etkisi: a) oksalik asit çözünme verimi, b) sitrik asit çözünme verimi, c) asetik asit çözünme verimi 87
5.10. Farklı organik asit türlerinde pH değişim değerleri: a) oksalik asit pH değişimi b) sitrik asit pH değişimi, c) asetik asit pH değişimi 88
5.11. Farklı asit türlerinde potansiyel değişim değerleri: a) oksalik asit potansiyel değişimi, b) sitrik asit potansiyel değişimi, c) asetik asit potansiyel değişmi 89
5.12. Sıcaklığın sitrik asit kullanılması durumunda çözünme verimine etkisi 90
5.13. Sitrik asit konsantrasyonunun çözünme verimine etkisi 92
5.14. Sitrik asit liçi esnasında oksalik asit miktarının çözünme verimine etkisi 93
5.15. İkinci adım organik asit liç çalışmalarının çözünme verimine etkisi: a) oksalik asit ile liç işlemi, b) sitrik asit ile liç işlemi 95
5.16. Organik asit liç işlemlerinin toplam çözünme verimine olan etkisi 96
5.17. Versatic^{TM} 10 kullanılarak metal ekstraksiyonu: a) %20 v/v Versatic^{TM} 10+%5 TBP, b) %15 v/v Versatic^{TM} 10+%5 TBP, c) %10 v/v Versatic^{TM} 10+%5 TBP, d) %5 v/v Versatic^{TM} 10+%5 TBP 99
5.18. %10 Versatic^{TM}10 kullanılarak ekstraksiyon esnasında %5 TBP eklenmemesi durumunda pH 7 değerinden sonra üçüncül faz oluşumu 100
5.19. %5 Versatic^{TM}10 kullanılarak ekstraksiyon esnasında %5 TBP eklenmesi durumunda pH 6,5 değerinden sonra lokal çökme ve üçüncül faz oluşumu 100
5.20. Üç kademe temizleme aşamasından sonra organik fazdan sıyrılan metal yüzdelerinin pH'ya bağlı olarak değişimleri 102

ŞEKİLLER DİZİNİ(devam)

Şekil **Sayfa**

5.21. Cyanex®272 kullanılarak metal ekstraksiyonu 106
5.22. pH50 değerine karşılık Cyanex® 272 konsantrasyonu 107
5.23. Ekstraksiyon sonrasında pH 5 değerinde yüklü organik ve rafine görüntüsü 107
5.24. Yüklü organik çözeltinin 20 g L^{-1} kobalt çözeltisiyle temizleme aşaması 109
5.25. Kobalt çözeltisi ile iki kademe temizleme aşamasından sonra organik fazdan sıyrılan metal yüzdelerinin pH'ya bağlı olarak değişimleri 110
5.26 Sıyırma işleminden sonra yüklü organik malzemenin görüntüsü 110
5.27. %15 Cyanex® 272 ve %5 TBP kullanılarak pH 5 değerinde kobalt için çizilen McCabe-Thiele diyagramı 112
5.28. Cyanex® 272 kullanılarak kobalt ekstraksiyonu için logD-2pH değerine karşılık [log(HA)2] çizimi 113
5.29. Versatic^{TM}10 kullanılarak nikel ekstraksiyonu için logD-2pH değerine karşılık [log(HA)2] çizimi 114
5.30. VersaticTM10 kullanılarak kobalt ekstraksiyonu için logD-2pH değerine karşılık [log(HA)2] çizimi 114
5.31. Laboratuvar şartlarında Çaldağ lateritik nikel cevherinden nikel ve kobalt kazanımı için önerilen en uygun liç şartları ve akım şeması 116
5.32. Çaldağ lateritik liç çözeltisi için önerilen solvent ekstraksiyon akım şeması 116

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge **Sayfa**

2.1. Ülkelere göre dünyada nikel cevheri üretimi 4
2.2. Nikel elementinin ana özellikleri 6
2.3. Nikel mineralleri….. 7
2.4. Ülkelere göre dünyada kobalt cevheri üretimi 8
2.5. Kobalt elementinin ana özellikleri 9
2.6. Kobalt mineralleri…. 10
2.7. Hidrometalurjik liç yöntemleri.... 12
2.8. Canlı mikroorganizmaların sınıflandırılması 19
2.9. Biyohidrometalurjide kullanılan bazı önemli bakteri ve mantarların özellikleri....20
2.10. Organofosfor asit gurubunun yapısal görünümleri....22
2.11. Cyanex® 301 ve Cyanex®302 yapısal görünümü....24
2.12. Vesatic^{TM}10 yapısal görünümü....26
2.13. Neodecanoic asit ve 4-nonylpyridin yapısal görünümü....28
2.14. LIX® 63 yapısal görünümü 28
2.15. Solvent ekstraksiyonda kullanılan önemli organik malzemeler ve özellikleri 30
2.16. Organik malzemelerin sınıflandırılması 31
3.1. Çaldağ Yatağı lateritinin farklı zonlarına ait ana oksit ve Ni-Co değerlerinin alt ve üst sınırları 50
4.1. Çaldağ nikel cevherinin bilyalı değirmende öğütülmesinden sonra elde edilen elek analizi sonucu 51
4.2. Farklı boyutlarda cevherin yoğunluk, yüzey alanı ve porosity özellikleri....52
4.3. Çaldağ nikel cevherinin farklı boyutlarda minerolojik içeriği (XRF analiz sonuçları)…….. 53
4.4. Cevherin farklı boyutlar için metal içeriği (AAS analiz sonuçları) 54
4.5. (a) Götit/hematit minerallerine benzer tanelerin EDX analiz sonucu 58
4.6. (b) Götit/hematit minerallerine benzer tanelerin EDX analiz sonucu.... 58
4.7. (c) Götit/hematit minerallerine benzer tanelerin EDX analiz sonucu 58
4.8. (a) Kil minerallerine benzer tanelerin EDX analiz sonucu.... 60
4.9. (b) Kil minerallerine benzer tanelerin EDX analiz sonucu 60
4.10. (c) Kil minerallerine benzer tanelerin EDX analiz sonucu.... 60

ÇİZELGELER DİZİNİ(devam)

Çizelge **Sayfa**

4.11. Çaldağ Nikel liç çözeltisinin demir çöktürme ünitesinden sonra elde edilen metal konsantrasyonu 61
4.12. Lateritik liç çözeltisini hazırlamak için gerekli kimyasal miktarı 62
5.1. Farklı sıvı-katı oranının nikel çözünme verimine etkisi 69
5.2. Farklı sıvı-katı oranının kobalt çözünme verimine etkisi 69
5.3. Farklı sıvı-katı oranının demir çözünme verimine etkisi 69
5.4. Liç sonrası reaktör içerisindeki asit ve cevher karışımının farklı sıvı-katı oranlarında zamana göre pH değerlerinin değişimi 71
5.5. Sülfürik asit konsantrasyonun ve zamanın nikel çözünme verimine etkisi 73
5.6. Sülfürik asit konsantrasyonunun ve zamanın kobalt çözünme verimine etkisi 73
5.7. Sülfürik asit konsantrasyonunun ve zamanın demir çözünme verimine etkisi 73
5.8. Sıcaklığa bağlı olarak çözeltiye geçen nikel miktarı 76
5.9. Sıcaklığa bağlı olarak çözeltiye geçen kobalt miktarı 76
5.10. Sıcaklığa bağlı olarak çözeltiye geçen demir miktarı 76
5.11. Tane boyutunun nikel çözünme verimine etkisi 79
5.12. Tane boyutunun kobalt çözünme verimine etkisi 79
5.13. Tane boyutunun demir çözünme verimine etkisi 79
5.14. Oksalik asitin çözünme verimine etkisi ve pH-potansiyel değerleri 86
5.15. Sitrik asitin çözünme verimine etkisi ve pH-potansiyel değerleri 86
5.16. Asetik asitin çözünme verimine etkisi ve pH-potansiyeldeğerleri 86
5.17. Sıcaklığın sitrik asit kullanılması durumunda çözünme verimine etkisi 90
5.18. Sitrik asit konsantrasyonunun çözünme verimine etkisi 91
5.19. Sitrik asit liçi esnasında oksalik asit miktarının çözünme verimine etkisi 93
5.20. Oksalik asitin ikinci adım liç çalışmalaında çözünme verimine etkisi 94
5.21. Sitrik asitin ikinci adım liç çalışmalaında çözünme verimine etkisi 94
5.22. Farklı pH değerlerinde %20 Versatic^{TM}10+%5TBP kullanarak organik faza geçen metallerin yüzdeleri 97
5.23. Farklı pH değerlerinde %15 Versatic^{TM}10+%5TBP kullanarak organik faza geçen metallerin yüzdeleri 97

ÇİZELGELER DİZİNİ(devam)

Çizelge **Sayfa**

5.24. Farklı pH değerlerinde %10 Versatic^{TM}10+%5TBP kullanarak organik faza geçen metallerin yüzdeleri....98
5.25. Farklı pH değerlerinde %5 Versatic^{TM}10+%5TBP kullanarak organik faza geçen metallerin yüzdeleri....98
5.26. Üç adım temizleme işleminden sonra organik fazdan uzaklaştırılan metallerin miktarları....101
5.27. Üç kademe temizleme aşamasından sonra organik fazdan ayrılan metallerin yüzdesi....102
5.28. Farklı pH değerlerinde %20 Cyanex®272 +%5TBP kullanarak organik faza geçen metallerin yüzdeleri....104
5.29. Farklı pH değerlerinde %15 Cyanex®272 +%5TBP kullanarak organik faza geçen metallerin yüzdeleri....105
5.30. Farklı pH değerlerinde %10 Cyanex®272 +%5TBP kullanarak organik faza geçen metallerin yüzdeleri....105
5.31. Farklı pH değerlerinde %5 Cyanex®272 +%5TBP kullanarak organik faza geçen metallerin yüzdeleri.... 105
5.32. Cyanex®272+%5TBP kullanılarak ekstraksiyon yapılan metallerin pH_{50} değerleri....107
5.33. Farklı A/O oranlarında pH 5 değerinde McCabe-Thiele diyagramı çizimi için elde edilen değerler....111
5.34. Cyanex®272 konsantrasyonunun değeri %5-%20 arasında kobalt için kompleks türlerinin hesaplanmış değerleri.... 113
5.35. Versatic^{TM}10 konsantrasyonunun değeri %5-%20 arasında nikel için kompleks türlerinin hesaplanmış değerleri....113
5.36. Versatic^{TM}10 konsantrasyonunun değeri %5-%20 arasında kobalt için kompleks türlerinin hesaplanmış değerleri....114

1.GİRİŞ VE AMAÇ

Nikel, sülfürlü ve lateritik cevherlerden üretilmekte olup; sülfürlü yataklarda azalmalar ve pirometalurjik işlemler esnasında yüksek yakıt maliyetleri nedeniyle nikel üretimi lateritik cevherlerden sağlanmaya başlanmıştır. Laterit yatakları genellikle tropical bölgelerde yer almaktadır. Dünyada bulunan % 1 tenör içerikli nikel yataklarının 130 milyon ton olduğu geçtiğimiz yıllar içerisinde tesbit edilmiştir. Bunların % 60'nın lateritik tip nikel cevherlerinden %40'nında sülfürlü cevherlerden oluştuğu belirlenmiştir. Okyanusların tabanında bulunan manganezli tabaklarda ve nodüllerde önemli oranda nikel olduğu tesbit edilmiştir (Kuck, 2015). Lateritik nikel cevherlerinden nikel kazanımı cevherin kompleks oluşundan dolayı geleneksel cevher hazırlama teknikleriyle kazanılması mümkün değildir (Whittington ve Muir, 2000; Girgin vd., 2011; Önal ve Topkaya, 2014). Fakat, önemli miktarda nikel ve kobalt ısısal ön iyileştirme, yüksek içeriklerde mineral asitleri kullanarak ve yüksek sıcaklıklarda liç işlemi yapılarak elde edilmektedir (McDonald ve Whittington, 2008a; Li vd., 2009; Luo vd., 2010; Girgin vd., 2011).

Son yıllarda, lateritik nikel cevherlerinden nikel ve kobalt elde edebilmek için farklı avantajlarıyla beraber bir çok yeni yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemler; atmosferik sülfat liçi (SAL), gelişmiş basınç liçi (EPAL), düşük asit içeriklerindeki liç yöntemi (SALT), hidroklorik asit liçi, oksitli cevherlerin biyoliçi ve nitrik asit kullanılarak yapılan liç (DNi) (Verbaan vd., 2007; Harris vd., 2004; McDonald ve Whittington, 2008b; Valix vd., 2001; Mohapatra vd., 2007; Simate ve Ndlovu, 2008).

SAL liç yönteminde, konsantre sülfürik asit direkt olarak pug değirmen içerisine beslenmektedir. EPAL yönteminde ise asit tüketimi atmosferik liç işlemine nazaran daha az olduğu belirlenmiş ve demir, jarosit olarak çöktürülmüştür (Liu vd., 2004). Düşük miktarlarda sülfürik asit kullanılarak lateritik nikel cevherinden nikel ve kobalt kazanımı ve aynı zamanda nisbeten düşük oranda demir metalinin çözeltiye alımı SALT methot sayesinde sağlanmıştır (Dreisinger ve Clucas, 2013). Hidroklorik asit liç işlemi sonrası elde edilen liç çözeltisinden, nikel oksit bir uç ürün eldesi için solvent ekstraksiyon ve püskürtmeli kavurma yönteminin daha uygun olduğu düşünülmüştür (Gibson ve Rice, 1977). Klasik metalurjik yöntemlere kıyasla, biyoliç yöntemi ile lateritik nikel cevherinden

nikel ve kobalt kazanımı daha ekonomik ve daha düşük enerji sarfiyatı sağladığı bilinmektedir. Lateritik nikel cevherinden biyoliç yöntemiyle liç esnasında nikel ve kobalt kazanımı farklı bakteri türlerinin ürettikleri organik asitler tarafından sağlanmaktadır (Valix vd., 2001; Mohapatra vd., 2007; Tang vd., 2006). DNi yöntemi, Batı Avustralya'da CSIRO tarafından bir takım çalışmalar yapılarak geliştirlmiş bir yöntemdir. Bu yöntemde sülfürik asit yerine nitrik asit kullanılmış ve nitrik asidin geri kazanımı sağlanmıştır. Bu yöntemin en önemli avantajı hem limonit hemde saprolit tür lateritik nikel cevherlerine uygulanabilmesi ve yüksek basıçlı asit liç ve ferronikel işlemine nazaran daha düşük yatırım ve işletme maliyeti gerektirmesidir (Guo vd., 2015).

Atmosferik asit liçi, endüstriyel çalışmalar esnasında lateritik nikel cevherinden nikel ve kobalt kazanımı için yaygın olarak kullanılan üç hidrometalurjik liç yönteminden biridir. Yüksek basınç liçi ve yığın liçi yöntemlerinin bazı avantajları olmasına rağmen, yüksek yatırım maliyeti, aşırı sülfürik asit kullanımı, toprağa asit sızıntılarının önlenmesi için yapılan harcamalar gibi dezavantajlarıda bulunmaktadır.

Atmosferik asit liçi esnasında metaller, mineral asitleri (sülfürik asit, nitrik asit, hidroklorik asit) ile tamamen veya kısmen çözündürülerek liç çözeltisine alınmaktadır. Bu işlem 100°C'nin hemen altıdan çözünmeye bağlı olarak 12 saat veya daha fazla olacak şekilde gerçekleştirilmektedir. Atmosferik asit liç işlemi nisbeten düşük tenörlü (<1.5 Ni%) lateritik nikel cevherlerine uygulanabildiği gibi düşük yatırım maliyeti gerektirmesi ve hem limonitik hemde saprolitik tür lateritik nikel cevherlerine uygulanabilmesi nedeniyle önemli bir liç yöntemidir. Buna ek olarak, yığın liçi yöntemine kıyasla nikel ve kobalt kazanımı daha fazladır (Kyle, 2010). Ancak saprolit bölge içerisinde bulunan yüksek orandaki magnezyum içeriğinden dolayı sülfürik asit tüketimini basınçlı asit liç işlemi esnasında artmaktadır (Marshall ve Buarzaiga, 2004). Bir yatak içerinde bol miktarda limonitik bölgelerin bulunması bu cevherde hidrometalurjik yöntemlerin kullanılmasına olanak sağlarken, magnezyumca zengin geçiş bölgeleri ve saprolitik bölgeler daha çok pirometalurjik yöntemler için uygun olduğu bilinmektedir (Baghalha ve Papangelakis, 1998; Georgiou ve Papangelakis, 1998; Whittington ve Muir, 2000; Whittington vd., 2003; Büyükakıncı ve Topkaya, 2009; Önal ve Topkaya, 2014).

Bu bilgiler doğrultusunda, bu çalışmanın ana amacı 3 aşamadan oluşmaktadır:

- Çaldağ lateritik nikel cevherinin inorganik asit (sülfürik asit) kullanılarak atmosferik şartlarda farklı liç parametreleri denenerek çözünme davranışının detaylı olarak incelenmesi ve bir önceki çalışmalardaki eksikliklerin giderilmesi,

- Çaldağ lateritik nikel cevherinin organik asitler (oksalik, sitrik ve asetik) kullanarak atmosferik basıç altında farklı liç parametreleri denenerek çözünme davranışının incelenmesi ve uygun bir nikel ve kobalt kazanım yönteminin geliştirilmesi,

- Çaldağ Nikel tesisinde gerçekleştirilen tank liçi ve kireç taşı ile demir çöktürme ünitesinden sonra elde edilen liç çözeltisinin (partially neutralised leach solution) benzerinin laboratuvar ortamında sentetik olarak analitik saflıktaki nikel sülfat, kobalt sülfat, manganez sülfat, magnezyum sülfat ve kalsiyum klorür tuzlarından hazırlayarak Versatic^{TM} 10 ve Cyanex® 272 organik malzemeleri kullanarak solvent ekstraksiyon (SX) yöntemiyle lateritik nikel liç çözeltisi içerisinde manganez, magnezyum ve kalsiyum bulunması durumunda nikel ve kobaltın seçimli olarak kazanılabilirliğini incelemek ve Çaldağ Nikel için uygun bir SX akım şeması geliştirmektir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Nikel Hakkında Genel Bilgiler

Nikelin tarihi MÖ 20 yılına kadar dayanmaktadır. Hatta bazı eski Çin dökümanlarında, beyaz nikelin Doğu'da MÖ 1400-1600 yıllarında kullanıldığı anlatılmaktadır. Ancak nikelin genelde gümüş ile karıştırılması sebebiyle bu bilgi kesin değildir. Nikel içeren mineraller cama yeşil renk vermek için de kullanılmıştır. 1751'de, Baron Axel Fredrik Cronstedt bakırı nikolitten ayırmaya çalışırken, nikeli elde etmiştir. Kullanılmaya başlanması için aradan 73 sene geçmiş ve ilk metalurjik tesis 1824'de Avusturya'da Gersdorff tarafından kurulmuştur. Ancak, nikel endüstrisinin gelişmesi ve nikelin diğer metaller arasındaki yerini alabilmesi 1865'de Garnier tarafından Yeni Kaledonya'da ki önemli yatakların bulunmasından sonra olmuştur. Dünyadaki en önemli nikel yatakları Kanada, Yeni Kaledonya, Küba, ABD, Avustralya, Endonezya ve Rusya'da bulunmaktadır. Yatakların bulunduğu ve üretimi yapılan ülkelerin ekonomisine katkı sağlamakla birlikte çok yönlü tüketim alanının varlığı stratejik bir element olmasına neden olmuştur (Caneb, 2007). Dünyada farklı ülkelerde üretilen nikel cevheri miktarı ve rezerv bilgileri Çizelge 2.1'de verilmiştir (Kuck, 2015).

Çizelge 2.1. Ülkelere göre dünyada nikel cevheri üretimi.

Ülkeler	Nikel cevher Üretimi, ton		Rezerv, ton
	2013	2014 [e]	
ABD	-	3 600	160 000
Avustralya	234 000	220 000	[1]19 000 000
Brezilya	138 000	126 000	9 100 000
Kanada	223 000	233 000	2 900 000
Çin	95 000	100 000	3 000 000
Kolombiya	75 000	75 000	1 100 000
Küba	66 000	66 000	5 500 000
Dominik	15 800	-	930 000
Endonezya	440 000	240 000	4 500 000
Madagaskar	29 200	37 800	1 600 000
Yeni Kaledonya[2]	164 000	165 000	12 000 000
Filipinler	446 000	440 000	3 100 000
Rusya	275 000	260 000	7 900 000
Güney Afrika	51 200	54 700	3 700 000
Diğer ülkeler	377 000	410 000	6 500 000
Dünya toplamı	2 630 000	2 400 000	81 000 000

[e] Tahmini üretim.[1] Avustralya için, Joint Ore Reserves Committee (JORC). [2] Fransa'ya ait.

2.1.1. Nikelin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Nikel dünyanın 24. en yaygın bulunan elementi olup, geçiş metalleri arasında en yaygın bulunan 7. metaldir. Nikel periodik tablo içerisinde VIIIB grubunda yer alan geçiş elementlerinden biri olup kobalt ve demir ile benzer kimyasal özellikler taşımaktadır. Hafif altın rengiyle parlak gümüş beyazı renkte olup kübik kristal sistemdedir. Dövülebilme, kolay şekil alabilme ve güçlü mukavemet ve korozyon direncine sahiptir. Isı ve elektiriği iletme özelliğinin yanı sıra 345°C'nin altında manyetik özellik göstermektedir. Nikelin havaya karşı gösterdiği oksitlenme direnci sayesinde; bozuk para üretiminde, kimyasal araç ve gereçlerin üretimi gibi birçok alaşımın üretiminde kullanılır. Alaşımlar (özellikle süper alaşımlar) ve paslanmaz çelik üretiminde önemli bir yere sahiptir. Nikelin oksitlenmiş hali genelde +2 değerliklidir ancak 0, +1, +3, +4 değerlikleri de gözlemlenmiştir. Bununla birlikte +6 değerlikli nikelin varlığı da mümkündür. Nikelin 6 adet izopu bulunmaktadır. Metalik formda iken kimyasal olarak reaktiflik özelliği göstermez. Sıcak/soğuk su içerisinde ve amonya içerisinde çözünmez. Seyreltik nitrik asit ve yavaş bir şekilde hidroklorik asit ve sülfürik asit içerisinde çözünme özelliği gösterir. Nikel elementinin ana özellikleri Çizelge 2.2'de verilmiştir (El-Dahshan, 1996).

Çizelge 2.2. Nikel elementinin ana özellikleri.

Özellikleri		Değerler
Sembol		Ni
Atom numarası		28
Atom ağırlığı (kütle)		58,69 x 10^{-3} kg/m^3
Atomik yarıçap		125 pikometre (pm)
Değerlik		2^+
İyonlaşma potansiyeli,	Ni^{+2}	25,8 ev
	Ni	7,61 ev
İzotoplar:	Ni ^{56}	yarılanma ömrü 6 gün
	Ni ^{57}	yarılanma ömrü 36 gün
	Ni ^{59}	yarılanma ömrü 10^5 gün
	Ni ^{63}	yarılanma ömrü 85 gün
	Ni ^{65}	yarılanma ömrü 2,6 saat
	Ni ^{66}	yarılanma ömrü 56 saat
Renk-yansıttığı ışık		Beyaz gümüş
Kristal yapısı	(α) Ni	Cph, a = 2,49, c = 2,49 x 10^{-10} m
	(β) Ni	FCC, a = 2,49 x 10^{-10} m
Atomlar arası en küçük mesafe		1,25 x 10^{-10} m
Yoğunluk		8,9 x 10^{-3} kg/m^3
Ergime sıcaklığı		1455°C
Kaynama sıcaklığı		2730°C
Özgül ısı		0,112 cal/g/°C
Termal genleşme katsayısı (20-100°C)		13,3 x 10^{-6}
Termal iletkenlik		0,14 cal/cm. S. °C.
Elektrik direnci, 20°C		6,9 X 10^{-3} ohm cm
Standart potansiyel, Ni^{+2}		-0,3v
Sertlik (Moh's sertlik ölçeğinde)		3,5
Elastiklik modülü		
Gerilme		2,039 x 10^5 MPa
Bükülme		7,73 x 10^4 MPa
Füzyon ısısı		73,8 cal/g

2.1.2. Nikel mineralleri

En önemli sülfürlü nikel mineralleri arasında; pentlandit $(Ni, Fe)_9S_8$ ve pirotit $Fe_{(1-x)}S$ (x = 0 to 0.2), en önemli oksit minerali garniyerit $(Ni,Mg)_6Si_4O_{10}OH)_8$ olarak bilinmektedir. Diğer önemli nikel mineralleri nikelin (NiAs), kloantit ($NiAs_2$), millerit (NiS), annabergit $[(Ni)_3(AsO_4)_2 8H_2O]$, breithauptit (NiSb), gersdorffite (NiAsS), ullmanite (NiSbS) yer alırken nikel aynı zamanda limonit $(Ni,Fe)O(OH).nH_2O$ içerisinde

de bulunmaktadir. Nikel minerallerinin listesi Çizelge 2.3'de verilmiştir (Boldt, 1967, Caneb, 2007).

Çizelge 2.3. Nikel mineralleri.

Mineral Türü	Mineral Adı	Formülü	Nikel içeriği, %
Sülfürlüler	Pentlandit	$(Ni,Fe)_9S_8$	34,22
	Millerit	NiS	64,67
	Heazlevodit	Ni_3S_2	73,30
	Linnaite	$(Fe,Co,Ni)_3S_4$	Değişken
	Polydymit	Ni_3S_4	57,86
	Violarit	Ni_2FeS_4	38,94
	Siegenit	$(Co,Ni)_3S_4$	28,89
Arsenitler	Nikelin	NiAs	43,92
	Maucherit	$Ni_{11}As_8$	51,85
	Rammelsbergit	$NiAs_2$	28,15
	Gersdorffit	NiAsS	35,42
Arsenatlar	Annabergit	$Ni_3As_2O_8.8H_2O$	29,40
Antimonit	Breithauptit	NiSb	32,53
Silikat ve Oksit	Garnierite	$(Ni,Mg)_6Si_4O_{10}$ $OH)_8$	47'ye kadar
	Nikeldemirli limonit	$(Fe,Ni)O(OH).nH_2O$	Değişken fakat düşük

2.1.3. Dünyada nikel kullanımı

Bazı gelişmekte olan ülkelerde ve Avrupa Birliği ülkelerinin ekonomilerinde yaşanan olumsuz durumlara rağmen 2014 yılı içerisinde nikel fiyatlarında %12 artış olmuştur. Nikel fiyatlarının düşük olmasına ve aşırı nikel üretimine rağmen, maden şirketleri dünya ekonomisinin tekrar düzeleceğini düşünerek yatırımlarına devam etmektedirler. Dünya çapında östenitik paslanmaz çelik üretimi sürekli artmakta ve 2014 yılı içerisinde tüm zamanların rekoruna ulaşmıştır. Nikel süper alaşımlara olan talep havacılık ve enerji üretim sektöründe sürekli artış göstermektedir. Amerika Birleşik Devletleri 2014 yılı içerisinde 1,64 milyon ton paslanmaz çelik üretilmiştir. Bu değer bir önceki yıla göre %9 daha fazla büyüme olduğunu göstermiştir. Paslanmaz çelik üretimi dünyada üretilen nikelin 2/3'ü kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Paslanmaz çelik üretiminin yarısından çoğu yapı, gıda sektörü ve ulaşım sektöründe harcanmaktadır. Çin

dünyadaki en büyük çelik üreticisidir. 2014 yılı içerisinde dökümünü yapmış olduğu östenitik paslanmaz çelik miktarı 16,7 milyon tondur (Kuck, 2015).

2.2. Kobalt Hakkında Genel Bilgiler

Kobalt kritik ve stratejik bir öneme sahip bir metal olup farklı endüstrilerde ve askeri uygulamalarda kullanılmaktadır. En önemli kullanım alanı gaz tribünü yapımında kullanılan süper alaşımlarıdır. Kobalt ayrıca mıknatıs, korozyon ve aşınmaya karşı dirençli alaşımlarda, sert metaller ve elmas arçlar (kesici takımlar) gibi önemli bir çok endüstride kullanım yerine sahiptir (Sheedd, 2015). Kobalt elementi, 1773 senesinde elde edilmiştir. Elementi elde eden bilim adamı ise İsviçre'li bir kimyacı olan Brandt'dır. 16. yy itibaren kobalt oksidi boyar madde olarak kullanılmaktadır. Bu elementin rengi, gümüş beyazlığında olmakla birlikte biraz maviye çalmaktadır. Aynı zamanda fiziksel olarak bu element dövülgen bir katılığa sahiptir. Kobalt elementi yerkabuğunda %0,001 oranında bulunmaktadır. Bu orana bakıldığında, bu elementin yeryüzünde oldukça az olduğu ortaya çıkmaktadır. Fakat kobalt; bakır, mangan, arsenik, çinko, nikel ve demir cevherlerinden yan ürün olarak elde edilmektedir. Dünyadaki en önemli kobalt yatakları ABD (Minnesota, Alaska, Kaliforniya, Idaho, Michigan, Missouri, Montana, Oregon ve Pensilvanya), Kongo, Zambia, Avustralya, Kanada ve Rusya'dır. Dünyada farklı ülkelerde üretilen kobalt cevheri miktarı ve rezerv bilgileri Çizelge 2.4'de verilmiştir (Shedd, 2015).

Çizelge 2.4. Ülkelere göre dünyada kobalt cevheri üretimi.

Ülkeler	Kobalt cevher üretimi, ton		Rezerv, ton
	2013	2014[e]	
ABD	-	NA	37 000
Avustralya	6 400	6 500	[1]1 100 000
Brezilya	3 000	3 000	85 000
Kanada	6 920	7 000	250 000
Çin	7 200	7 200	80 000
Kongo (Kinshasa)	54 000	56 000	3 400 000
Küba	4 200	4 200	500 000
Yeni Kaledonya[2]	3 190	2 800	200 000
Filipinler	3 000	3 700	270 000
Rusya	6 300	6 300	250 000
Güney Afrika	3 000	3 000	32 000
Zambiya	5 200	3 100	270 000
Diğer ülkeler	8 000	9 500	750 000
Dünya toplamı	110 000	112 000	7 200 000

[e] Tahmini üretim.[1] Avustralya için, Joint Ore Reserves Committee (JORC). [2] Fransa'ya ait, NA: Mevcut değil.

2.2.1. Kobaltın fiziksel ve kimyasal özellikleri

Kobalt gümüş renginde olup hekzagonal kafes sisteminde şekillenmiştir. Geçiş metali olan kobalt demir ve nikel arasında bulunmaktadır. Atom numarası 27, atom kütlesi 58.93, proton sayısı 27 ve nötron sayısı 32 olan kobalt VIII. grupta yer almaktadır. Kobaltın yapısı farklı değerliklerden oluşur. Co^{+2} iyonu en önemli olanıdır. Co^{+3} iyonları elektron eklenmesiyle oluşur ve Co^{+1} az miktarda kompleks tuzlarda oluşur. Kobalt elementinin ana özellikleri Çizelge 2.5'de verilmiştir (El-Dahshan, 1996).

Çizelge 2.5. Kobalt elementinin ana özellikleri.

Özellikler		Değerler
Sembol		Co
Atom numarası		27
Atom ağırlığı (kütle)		58,93 x 10^{-3} kg/m^3
Atomik yarıçap		125,126 pikometre (pm)
Değerlik		2^+, 3^+
İzotoplar:	Co^{55}	yarılanma ömrü 18,2 saat
	Co^{56}	yarılanma ömrü 80 gün
	Co^{57}	yarılanma ömrü 270 gün
	Co^{58}	yarılanma ömrü 72 gün
	Co^{60}	yarılanma ömrü 5,3 yıl
Renk-yansıttığı ışık		Beyaz gümüş
Kristal yapısı	(ε) Co, 400°C altında	Cph, a = 0,250, °c = 0,407 x 10^{-10} m
	(α) Co, 400°C altında	FCC, a = 0,356 x 10^{-10} m
Atomlar arası en küçük mesafe		2,51 x 10^{-10} m
Yoğunluk		8,9 x 10^{-3} kg/m^3
Ergime sıcaklığı		1480°C
Kaynama sıcaklığı		2900°C
Termal genleşme katsayısı (20-100°C)		12,08 x 10^{-6}
Termal iletkenlik		0,165 cal/cm. S. °C.
Elektrik direnci, 20°C		9,7 X 10^{-3} ohm cm
Standart potansiyel	Co^{+2}	-0,277v
	Co^{+3}	1,8v
Sertlik (Moh's sertlik ölçeğinde)		5,5
Elastiklik modülü		
Gerilme		1,74 x 10^5 MPa
Bükülme		6,48 x 10^4 MPa
Füzyon ısısı		58,38 cal/g

2.2.2. Kobalt mineralleri

Kobalt; bakır, nikel, gümüş, altın, kurşun ve çinko cevherlerinin cevher hazırlama yöntemleriyle işlemden geçmesi sonrasında yan ürün olarak elde edilir. Kobalt mineralleri dört ana başlık altında sınıflandırılabilir. Bunlar; kobalt arsenitler, kobalt sülfitler, kobalt sülfarsenitler ve oksitli kobalt mineralleridir. Yaygın olarak bulunan kobalt minerallerinin listesi Çizelge 2.6'da verilmiştir.

Çizelge 2.6. Kobalt mineralleri.

Mineral Adı	Formülü	Kobalt içeriği, %
Kattierit	CoS_2 (saf)	47,8
Linnaeit	Co_3S_4 (saf)	58,0
Siegenit	$(Co.Ni)_3S_4$	20,4-26,0
Karrollit	$(Co_2Cu)S_4$	35,2-36,0
Kobaltit	(Co.Fe)AsS	26,0-32,4
Safflorit	$(Co.Fe)As_2$	13,0-18,6
Glaukodot	(Co.Fe)AsS	12,0-31,6
Skutterudit	$(Co.Fe)As_3$	10,9-20,9
Heterogenit	CoO(OH) (saf)	64,1
Asbolit	$(Co,Ni)_{1-y}(Mn^{4+}O_2)_{2-x}(OH)_{2-2y+2x}.nH_2O$	0,5-5,0
Erythrit	$(CoNi)_3(As0_4)_2 .8 H_20$	18,7-26,3
Gersdorffit	(Ni,Co)AsS	düşük
Pyrhotit	$(Fe,Ni,Co)_{x-1}S_x$	1'e kadar
Pentlandit	$(Fe,Ni.Co)_9S_8$	1,5'e kadar
Pirit	$(Fe,Ni,Co)S_2$	13'e kadar
Sfalerit	Zn(Co)S	0,30'e kadar
Arsenopyrite	Fe(Co)AsS	0,38'e kadar
Manganez osit mineralleri	-	0,10-1,0

2.2.3. Dünyada kobalt kullanımı

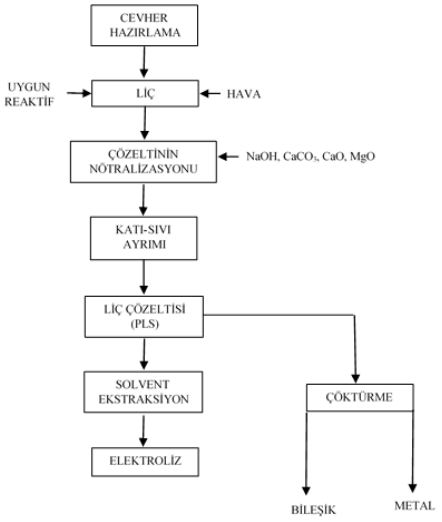
Kobalt, tüketiminden fazla üretimden dolayı son zamanlarda kobalt fiyatlarında bir gerileme vardır. Bu gerilemenin önümüzdeki yakın zaman içerisinde de devam edeceği düşünülmektedir. Çin dünyanın en büyük kobalt üreticisi ve ABD'ye kobalt temin eden en büyük ülkedir. Çin'in üretmiş olduğu kobalt Kongo (Kinshasa)'dan getirilen cevherden üretilmektedir. 2014 yılının ilk 6 ayı içerisinde dünyadaki kobalt temin edilebilirliği 2013 yılına kıyasla %10 arttığı belirlenmiştir. Çin'de devam eden kobalt üretime ek olarak Finlandiya (Freeport Cobalt), Japonya (Sumitomo) ve Madagaskar (Sherritt's Ambatovy)

kobalt üretimine önemli katkı yapmıştır. Kobalt metalurjik işlemler esnasında; çelik yapımında, süper alaşım yapımında, kaynak ekipmanlarında, aşınmaya dirençli kaplama yapımında, korozyona dirençli alaşım yapımında, semente edilmiş karbitlerin üretiminde (elmas karbit kullanılan araçlar), seramik endüstrisinde camlara renk vermede, elektronik endüstride gerekli alaşımların sağlanmasında kullanılmaktadır (Shedd, 2015).

2.3. Liç

Cevher içerisinde bulunan metallerin uygun bir çözelti içerisinde tamamiyle veya kısmen çözündürülerek seçimli olarak kazanılması işlemine liç denir. Lateritik nikel cevhrinden temel olarak istenilen metale ulaşabilmek için gerekli olan 6 ana adım aşağıdaki gibi sıralanabilir. Şekil 2.1'de lateritik nikel cevherlerinden nikel ve kobalt kazanımı için uygulanan akım şeması gösterilmiştir.

I. Cevher hazırlama (kurutma, kırma, öğütme, sınıflandırma)
II. Liç işlemi (atmosferik liç, yığın liçi, basınçlı liç)
III. Liç çözeltinin uygun reaktifler kullanılarak kısmi nötralizasyon işlemi (NaOH, $CaCO_3$, CaO veya MgO)
IV. Katı-sıvı ayrımı
V. Solvent ekstraksiyon/çöktürme (sülfit, hidroksit)
VI. Elektroliz



Şekil 2.1. Lateritik nikel cevherlerinden nikel ve kobalt kazanımı için uygulanan akım şeması.

2.3.1. Liç yöntemleri

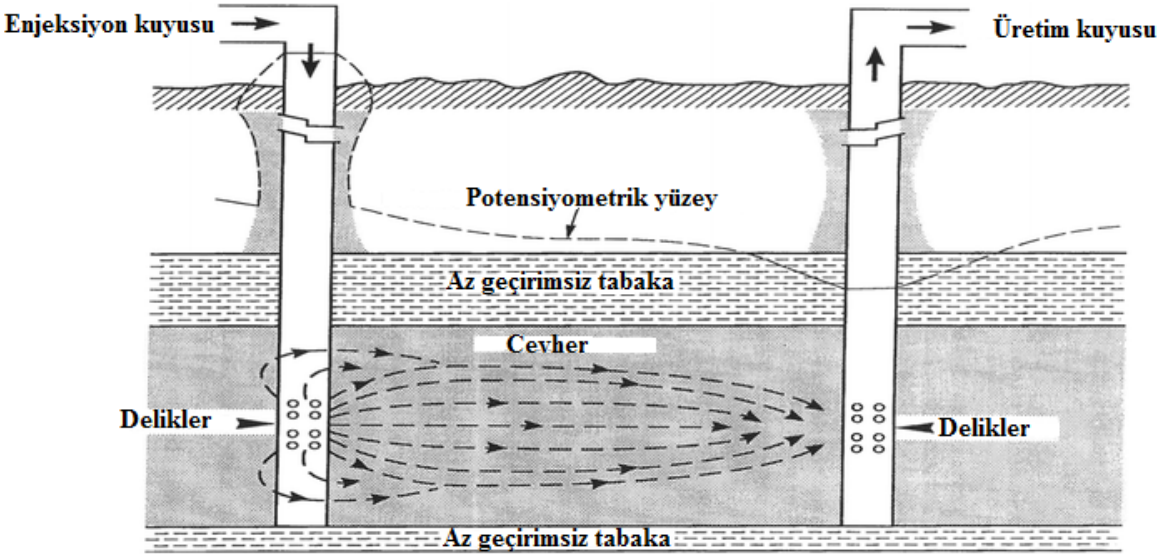
Hidrometalurjik işlemler ile cevher içerisinde bulunan değerli metal veya metallerin kazanılması için uygulanan liç yöntemleri, liç işleminin uygulanış biçimi ve uygulama esnasında oluşan reaksiyonlara göre sınıflandırılabilir. Hidrometalurjik liç yöntemleri Çizelge 2.7'de verilmiştir (Gupta and Mukherjee, 1990).

Çizelge 2.7. Hidrometalurjik liç yöntemleri.

Liç Yöntemleri						
Perkolasyon Liçi				Karıştırmalı Liç		
Yerinde Liç	Yığın veya Boşaltma Liçi	Vat Liç	İnce Yüzey Liçi	Pülp Liçi	Basınç Liçi	Kavurma İşlemi

2.3.1.1. Yerinde liç yöntemi

Yerinde liç yöntemi (ISL); aynı zamanda (ISR) olarakta adlandırılır, bakır, uranyum gibi minerallerin sondaj deliklerinin cevher içerisine doğru açılıp liç işlemi için uygun çözeltinin enjeksiyon kuyusundan verilip üretim kuyusundan değerli metallerin çözeltiye alınmasında kullanılan bir liç yöntemidir. Bu proses öncelikle cevher yatağına doğru sondaj deliklerinin açılmasıyla başlar. Çözelti açılan deliklerden cevher ile çözeltinin temas etmesi için cevher yatağına doğru basılır. Çözelti cevher yatağı içerisinde patlatma ile meydana getirilen veya kendiliğinden var olan çatlaklar içerisinden geçerek cevher ile temas ettirilir. Cevherle temas eden yüklü liç çözeltisi yeryüzüne doğru basılarak kazanılır. Bu liç yöntemiyle cevher yatağından yeraltı madenciliği, delme ve patlatma ve tahkimat gibi geleneksel madencilik işlemlerine gerek duymadan metallerin cevherden kazanılmasını sağlamaktadır. Şekil 2.2'de yerinde liç yönteminin uranyum cevheri için uygulaması gösterilmiştir (Borch vd., 2012).



Şekil 2.2. Uranyum yatağında uygulanan yerinde liç yöntemi.

2.3.1.2. Yığın liç yöntemi

Yığın liçi; değerli metallerin, bakır, uranyum ve cevherden diğer bileşiklerin seri bir şekilde gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar sonucunda istenilen metallerin kazanılması için uygulanan bir endüstriyel liç işlemidir. Yığın liçi yönteminde geçirimsiz bir plastik ve/veya killi tabaka yüzeyine sistematik olarak yerleştirilen cevherin döşenen bir boru ağı vasıtasıyla ilgili çözelti ile temas ettirilerek çözeltiye alınması ve çözelti içerindeki yüklü metallerin çözelti havuzunda toplanması içerir. Boşaltmalı (dump) liçin yığın liçi ile hemen hemen aynıdır. Boşaltmalı liç ile yığın liçi arasındaki fark boşaltmalı liç genellikle sülfürlü cevherlere uygulanırken yığın liçi oksitli tür cevherlere uygulanmaktadır (Steemson, 2009). Şekil 2.3'de Çaldağ pilot yığın liç testleri esnasındaki görüntü verilmiştir



Şekil 2.3. Çaldağ pilot yığın liç testlerinin uygulanışı.

Hazırlıksız yığın liçi yöntemi 100000 ton dolayında artık malzeme içeren yığınlarda uygulandığı görülmektedir. Hazırlıklı yığın liçi düz bir alan hazırlanmış yığın liçi, çukur bir alana hazırlanmış yığın liçi ve bir tepenin yamacına hazırlanmış yığın liçi olarak üç gruba ayrılmıştır. Bu işlem 5000-40000 ton arasında cevher içeren yığınlara uygulanmaktadır (Canbazoğlu ve Girgin, 2001; Girgin ve Kırşan, 1990).

2.3.1.3. Tank (Vat) liçi

Tank liçi; aynı zamanda vat liç olarakta ifade edilir, genellikle değerli metallerin cevherden kazanılmasında kullanılır. Düşük tenörlü ve iri boyutlu cevherlere uygulanan bir yöntemdir. Genellikle tank içerisinde karıştırıcı mikserler kullanılarak cevher ile liç çözeltisinin teması sağlanmaktadır. İki önemli faktör olan alıkonma (retention) süresi ve makaslama kuvveti ekstraksiyon oranın etkilemektedir. Genellikle tanklar sıralı bir şekilde dizilerek liç çözelti ile cevher arasında temas süresi arttırılmak istenmiştir. Yeni liç çözeltisinin daha önceden liç edilmiş cevherle karşılaşarak ekstraksiyon oranını arttırmak için ters akış yöntemi uygulanır. Eğer liç çözeltisi tankın altından beslenerek yukarıdan yüklü çözelti alınıyorsa buna ‘yukarıya doğru akış’ yöntemi denir. Liç çözeltisinin besleme işlem yukarıdan aşağı doğru yapılıyorsa buna ‘aşağıya doğru akış’ yöntemi denir (Gupta ve Mukherjee, 1990).

2.3.1.4. İnce yüzey liçi

Özellikle flotasyon veya diğer yöntemlerle zenginleştirilmesi oldukça güç olan karışık sülfürlü ve oksitli cevherlerde Holmes ve Narver Inc. tarafından geliştirilmiş ince yüzey liç yöntemi önerilmiştir. Bu yöntemde ince öğütülmüş nemli cevher güçlü sülfürik asit ile birinci adımda temas ettirilmekte ve bekleme işleminden sonra ikinci adımda cevher yığın liçinde olduğu gibi düşük sülfürik asit içerikli çözelti ile temas ettirilmektedir. Bu yöntem vat liç ile kıyasla daha yüksek bir çözünme oranı ve düşük asit tüketimi sağladığı görülmüştür (Domic, 1984).

2.3.1.5. Karıştırmalı liç

Karıştırmalı liç işleminde ince öğütülmüş cevher taneleri atmosfer basıncı veya yüksek basınçlar altında bir tank içerisinde uygun bir çözelti ile temas ettirilerek istenilen metal veya metallerin cevherden çözeltiye alınması için geliştirilmiş bir yöntemdir. Genellikle cevher taneleri -0,5 mm'nin altındadır. Çözelti içerisinde bulunan katı taneler genellikle tank içerisinde bulunan pervaneler veya gaz enjeksiyonu sayesinde çözelti içerinde askıda kalması sağlanmaktadır. Cevherin çözünmesi kesikli veya sürekli olarak gerçekleştirilebilmektedir. Karıştırmalı liç yöntemi basınç altında gerçekleştiriliyorsa bu işlem otoklav denilen liç tankı içerinde sürdürülür. Karıştırmalı liç yöntemi ile perkolasyon liçi arasında iki önemli fark bulunmaktadır. Bunlar, (i) karıştırmalı liç içerisinde çözelti sürekli haraket eden fazdır ve türbülanslı akış mevcuttur, (ii) perkolasyon liçinde akış laminerdir. Bu nedenlerden dolayı iki yöntem arasında önemli oranda kütle transferi farklılıkları görülmektedir (Gupta ve Mukherjee, 1990).

2.3.1.6. Biyoliç

Biyohidrometalurji, Cu, Au, Zn, U, Ni, Cr ve Co gibi değerli metallerin düşük tenörlü ve yüksek rezervli cevherlerden ve atık malzemelerden kazanmada ucuz ve etkili bir teknolojidir. Mikroorganizmalar metalleri ürettikleri organik asitlerle çözme özelliğine sahiptir. Yüksek tenörlü nikel sülfür cevherlerinin doğada azalması, yüksek yakıt maliyetleri ve daha sıkı çevre mevzuatlarının uygulanması düşük tenörlü lateritik cevherlerden Ni üretimini zorlayacaktır. Biyoliç düşük tenörlü cevherlerden metal kazanmaya, cevher kazanımına, kömür zenginleştirmeye, metal detoksifikasyonunda ve atıklardan metal kazanımında kullanılabilir bir teknolojidir. Bu teknoloji çevre dostu olup işletme giderleri ve enerji gereksinimini azaltmaktadır. Kazanılacak metal çözeltiye geçerse biyoliç, eğer metal mineralde kalırsa biyooksidasyon ismini alır. Her cevher biyolojik yöntemi için uygun değildir. Kullanılacak mineralin Fe veya indirgenmiş sülfür (S) formları içermesi gerekmektedir. Biyoliç prosesi cevherden kıymetli metallerin çözeltiye geçmesini mikroorganizmalarla katalize eder.

Biyoliç işlemlerinde kullanılan en önemli mikroorganizmalar iki grupta sınıflandırılabilir. Bunlar kemolithotrofik ve heterotrofik mikroorganizmalardır.

Kemolithotrofik mikro organizmaların mineral endüstrisinde kullanımı yaygındır. Bu tür mikroorganizmalar sülfatlı minerallerin yanı sıra bakır, uranyum ve refrakter altın cevherlerinin biyoliç yöntemiyle eldesinde kullanılmaktadır (Olson vd., 2003). Biyoliç işleminde kullanılan en önemli üç kemolithotrofik mikroorganizma *Acidithiobacillus ferrooxidans, Leptospirillum ferrooxidans* ve *Acidithiobacillus caldus* olarak verilebilir.

Acidithiobacillus ferrooxidans hareketli, spor oluşturmayan, gram-negatif, çubuk şekilli 0,3-0,5*1,0-1,7µm bakterilerdir (Karavaiko vd., 2006). Bu mikroorganizmalar heterotroflardan farklı olarak yalnız karbon kaynağı olarak CO_2 kullanırlar ve enerjilerinin indirgenmiş sülfürden elde ederler.

Leptospirillum ferrooxidans gram-negatif, hareketli, spiral, 0,2-0,5*0,9-2,0µm boyutludurlar. Bunlar Acidithiobacillus ferrooxidanslara kıyasla asidik ortama karşı son derece dayanıklı ve aynı zamanda orta derece sıcaklıkta hareket etme kabiliyetleri gibi üstünlükleri vardır. Bu mikroorganizmalar enerjilerini indirgenmiş demir içeren bileşiklerin oksitlenmesinden sağlarlar.

Acidithiobacillus caldus orta derecede sıcaklık seven, gram-negatif, hareketli çubuk şeklinde, 0,7-0,8*1,2-1,8 µm boyutlarındadırlar (Karavaiko vd., 2006). Bu tür mikroorganizmalar indirgenmiş inorganik sülfür bileşiklerini oksitleme yeteneği varken metal sülfatlarda bu özelliği yoktur.

Kemolithotrofik bakteriler arasında, asidofilik, demir veya sülfür oksitleyen kemolithotrofik mikroorganizmalar çok fazla bir biçimde akademik çalışmalarda kullanılmıştır. Bunlar aynı zamanda tesis düzeyinde kullanımları çok yaygındır (Rawlings, 2005).

Günümüz dünyasında, bu tür mikroorganizmaları kullanarak biyooksidasyon ve biyoliç araştırma ve işlemleri altın üzerine odaklandığı bilinmektedir (Brierley ve Brierley, 2001). Altın cevheri için bakteri liçi yapan bazı tesisler Güney Afrika'da Fairview'de ve Gana'da Ashanti'de bulunmaktadır. Şili'de yer alan Dos Amigos, Peru'da yer alan Cerro Verde ve Mynmar'da yer alan S&K Copper bakır üretimi için oluşturulmuş tesislere örnek verilebilir.

Günümüzde yaygın olarak lateritik nikel cevherlerinin biyoliçi için kullanılan mikroorganizmalar heterotrofik mikroorganizmalardır. *Penicillum* ve *Aspergillus* lateritik nikel cevherlerinin biyoliç işlemlerinde kullanılmışlardır (Alibhai vd., 1993). Son zamanlarda yapılan çalışmalar heterotrofik organizmalar tarafından üretilen organik asitler lateritik tür nikel cevherlerin çözündürülmesinde uygun olduğu görülmüştür (Sukla vd., 1993; Valix vd., 2001a,b). Bu mikroorganizmalar sitrik asit, laktik asit, asetik asit, oksalik asit gibi organik asitleri biyoliç esnasında üretmektedirler (Tang ve Valix, 2006). Ancak, heterotrofik mikroorganizmalar ticari büyüklükteki çalışmalarda önemli kirlilikler ortaya çıkardığı düşünülmektedir.

Organik asitler cevherin çözünmesi için proton üretmeye katkı sağlamaktadır. Organik asitler aynı zamanda çözelti içerisinde metal iyonları ile kompleks oluşturur, metal aktivitesini düşürür ve mineralin görünür şekilde çözünürlüğünü arttırırlar (McKenzie vd., 1987). Organik asitlerin ana etkisi katı-sıvı ara yüzeyinde kompleksler oluşturmak katyon-oksijen bağlarını zayıflatmak ve böylece çözünme reaksiyonunu hızlandırmak olduğu düşünülmektedir. Organik asit metal iyonunu yüzeyde redoks reaksiyonlarıyla indirgeyerek çözünmeyi olanaklı kılmaktadır. Ancak bu mikroorganizmaların ürettiği oksalik asit değerli metal iyonlarını oksalat olarak çöktürmekte ve çözelti içerisindeki değerli metal iyon içeriğini düşürmektedir ve aynı zamanda cevher içerisindeki demir çözünüm oranını pozitif yönde etkilerken nikel çözünüm oranında büyük bir etki yapmadığı görülmüştür. Aşağıda belirtilen reaksiyonlar lateritik nikel cevherinin çözünümü sırasında meydana gelebilecek reaksiyonları tanımlamaktadır.

Proton atak

$$NiO + 2\,H^{+} \rightarrow Ni^{2+} + H_2O \qquad (2.1)$$

$$CaCO_3 + 2H^{+} \rightarrow Ca^{2+} + H_2O + CO_2 \qquad (2.2)$$

İndirgenme

$$MnO_2 + 2e^{-} + 4H^{+} \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O \qquad (2.3)$$

Kompleks

$$Ni^{2+}+C_6H_8O_7 \rightarrow Ni(C_6H_5O_7)+3H^+ \quad (2.4)$$

Acidithiobacillus grubu bakterinin ve piritin enerji kaynağı olarak kullanılması durumunda oluşabilecek reaksiyonlar iki şekildedir: (i) direkt mekanizma, (ii) indirekt mekanizma.

(i) Direkt mekanizma

$$FeS_2+3.5O_2+H_2O \rightarrow Fe^{+2}+2H^++2SO_4^{-2} \quad (2.5)$$

$$2Fe^{+2}+0.5O_2+2H^+ \xrightarrow{\text{bakteri}} 2Fe^{+3}+H_2O \quad (2.6)$$

(ii) İndirekt mekanizma

$$FeS_2+14Fe^{+3}+8H_2O \rightarrow 15Fe^{+2}+16H^++2SO_4^{-2} \quad (2.7)$$

$$MS+2Fe^{+3} \rightarrow M^{+2}+S^0+2Fe^{+2} \quad (2.8)$$

$$S^0+1.5O_2+H_2O \xrightarrow{\text{bakteri}} 2H^++SO_4^{-2} \quad (2.9)$$

Canlı mikroorganizmalar ikiye ayrılırlar. Bunların %95'i heterotrofik ve geri kalanı ototrofik yapıdadır. Ototrofik mikroorganizmalar karbonu sabitleyip tutarlar. İnorganik bileşiklerden hidrokarbon, yağ ve proteinler gibi organik bileşikler üreterek enerji sağlarlar. Bunlar birincil üreticiler olup, bitkiler, algler ve birçok bakteriler bu gruba girerler. Enerjilerini güneş ışından alanlar fototrofik ve inorganik oksidasyondan alanlar kemoototrofiktir. Heterotrofik organizmalar karbonu bünyelerinde tutmazlar. Güneş ışığını enerji kaynağı olarak kullanır ve organik karbonu büyüme için kullanırlar. Hayvanlar, insanlar, mantarlar ve bazı bakteriler heterotrofiktir bunlar ototrofları yiyerek beslenirler. Fotoheterotrofikler enerjisini güneş ışığından alırken kemoheterotrofikler elektron verici

organik/inorganik maddeleri enerji kaynağı olarak kullanırlar. Çizelge 2.8'de canlı mikroorganizmaların sınıflandırılması verilmiştir.

Çizelge 2.8. Canlı mikroorganizmaların sınıflandırılması.

Canlı organizmalar	
Heterotrofik (%95)	Ototrofik (%5)
Karbonu tutmaz/sabitlemez Güneş ışığını enerji kaynağı olarak kullanabilir Organik karbonu büyüme için kullanır Hayvanlar, insanlar ve bazı bakteriler Ototrofları yiyerek beslenirler	Karbonu sabitler/tutar İnorganik bileşiklerden organik bileşikler (karbohidratlar, proteinler, yağlar) üretilerek enerji sağlanır Bitkiler, algler ve birçok bakteriler Birincil üreticilerdir.

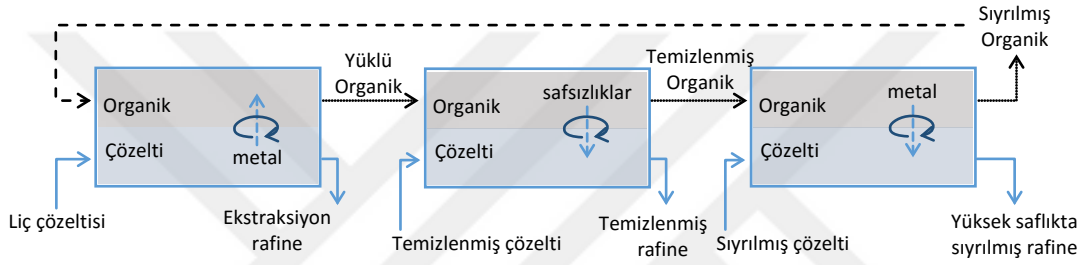
Hücrelerinde zara bağlı çekirdek, mitakondri ve organelleri olmayan Prokaryotik ilk yaşayan mikro organizmalardır. Çoğu tek hücreli nadiren çok hücreli olurlar. Büyük koloniler oluştururlar. Birkaç mikrometre boyutunda küresel, çubuk, zincir veya spiral şekle sahiptir. Bakteriler toprak, su, asidik sıcak su kaynakları, radyoaktif atıklar ve yer kabuğunun derinliklerinde yaşarlar. Tipik olarak 1 g toprakta 40 milyon, 1 mL taze suda 1 milyon bakteri hücresi vardır. Bakteriler besin geri dönüşümünde hayati öneme sahiptir. Mikrobiyolojinin bakterilerle ilgili kısmına bakteriyoloji denir. Bakteriler endüstride fosseptik ve evsel/endüstriyel atık sulardan kirleticilerin uzaklaştırılması, petrol saçınım/ dökülmelerinin temizlenmesi, peynir ve yoğurtun fermantasyonla üretimi, altın, paladyum, bakır ve diğer metallerin cevher, pasa ve hurda/atıklardan kazanımı/geri kazanımı, antibiyotik ve diğer kimyasalların kazanımında kullanılır. Biyohidrometalurjide sık kullanılan bazı bakteri ve mantarların özellikleri Çizelge 2.9'da özetlenmiştir. Ototrofik asidofilik thiobacillus ferrooksidans anaerobik kültürler Fe^{+3} iyonlarını elektron alıcısı olarak kullanarak elementel sülfür (S_8) üzerinde çoğalırlar/büyürler. Ototrofik büyüme inorganik S bileşiklerinin (Fe^{+2}), moleküler hidrojen veya formik asitin oksidasyonu tarafından desteklenir.

Çizelge 2.9. Biyohidrometalurjide kullanılan bazı önemli bakteri ve mantarların özellikleri.

Bakteri	Asidofilik	Mezofilik/Termofilik	Aerobik/Anaerobik	Gram negatif/positif	Şekil	Boyut, Görünüşü	Hareket	Enerji kaynağı	Karbon kaynağı	Bulunuş/türleri
Thiobacillus/ Acidithiobacillus ferrooksidans	(pH: 2)	Mezofilik (30-35°C)	aerobik	negatif	Çubuk	0,5-1µm tekli/çiftli	Polar flagellar	Fe^{+2}, FeS_2	CO_2	Asit maden sularında
Thiobacillus thiooksidans	(pH: 2-3)	Mezofilik (28-30°C)	aerobik		Çubuk zincir	0,5-1-2 µm tekli/çiftli	Polar flagellar	Elementel S	CO_2	
Thiobacillus acidophillius	(pH: 3)	Mezofilik (20°C)	aerobik	negatif	Çubuk	Tekli/çiftli		Elementel S		
Sulfolobus	(pH: 2-3)	Termofilik (65-70°C)	aerobik			0,5-1 µm		Fe^{+2}, elementel S		
Leptospirillum	(pH: 2-3)			negatif	Vibrio spiral	0,3-1 µm	Polar flagellar	Fe^{+2}		
FUNGUS (MANTAR)										
Aspergillus Niger										
Aspergillus Fumigatus										

2.4. Solvent Ekstraksiyon

Temel (base) metallerin saflaştırılması için genellikle solvent ekstraksiyon işlemi ektraksiyon, temizleme ve sıyırma aşamalarından oluşmaktadır. Şekil 2.4'de genel bir solvent ekstraksiyon işleminin akım şeması gösterilmiştir. Bu üç adımın her biri içerisinde birden çok ekstraksiyon, temizleme ve sıyırma devresinde meydana gelebilir. Çözelti ve organik fazların beslemeleri iyi bir karıştırma sağlamak için genellikle ters akımda şeklinde yapılmaktadır.



Şekil 2.4. Solvent ekstraksiyon akım şeması.

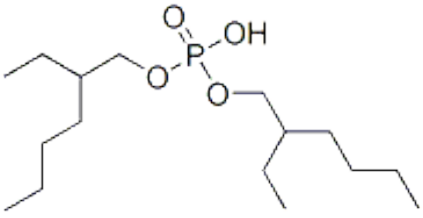
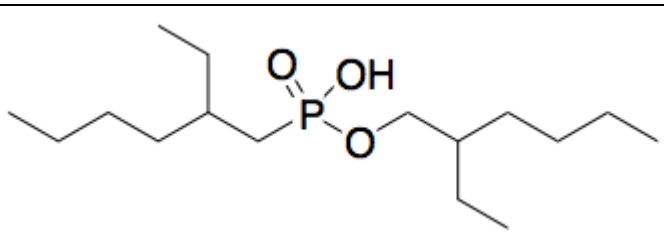
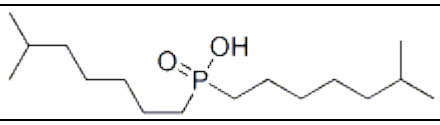
Genellikle bir metal iyonu çözelti içerisinde yapısına su verilmiş (hydrated ion) olarak hidrofilik biçimde bulunmaktadır. Bu nedenle çok az veya hiçbir şekilde organik faza geçme eğiliminde değildir. Çözelti fazdan organik faza gerekli metal iyon transferini yapabilmek için metal iyonunda bazı değişimler yapılmalıdır. Metal iyonunu ekstraksiyon yapabilmek için metal iyonunun yükü için nötralizasyon yapılması veya bazı/tüm metal iyonlarının başka bir hidrofobik molekül veya iyonla yer değiştirmesi gerekmektedir (Ritcey, 2006).

2.4.1. Direkt solvent ekstraksiyon yöntemi (DSX)

Solvent ekstraksiyon esnasında değerli metal katyonlarının liç çözeltisinden organik faza alınması yalnızca bir organik malzeme ile gerçekleştiriliyorsa buna direkt solvent ekstraksiyon (DSX) yöntemi denilir (Ritcey, 2006). Nikel ve kobalt liç çözeltisinde solvent ekstraksiyon yöntemiyle kazanıldığı ve birçok ülkede ticari olarak kullanıldığı bilinmektedir. Aynı zamanda solvent ekstarksiyon yönteminin sülfat, klorür ve karışık sülfat-klorür sistemlerde uygulandığı bilinmektedir. Zayıf asidik ortamlardan

organofosforlu asit gruplarının yaygın olarak solvent ekstraksiyon yöntemlerinde ticari işletmelerde kullanıldığı bilinmektedir. İlk solvent ekstraksiyon proses geliştirme çalışmaları di (2-ethylexyl) fosforik asid (D2EHPA) kullanılarak Eldorado Nükleer Ltd. ve CANMET tarafından Kanada'da gerçekleştirilmiştir (Preston, 1982). Bu çalışmalar sonunda D2EHPA kullanılması durumunda iyi sonuç vermeyen bir kobalt-nikel seçimliliği ortaya çıkarılmıştır. PC 88A (2-ethylhexylphosphonic acid, 2-ethylhexyl ester) kullanılması durumunda D2EHPA'ya göre daha yüksek bir kobalt-nikel seçimliliği elde edilmesine rağmen bu iki organofosfor reaktifinde birer aktif kalsiyum ekstraktantı olduğu görülmüştür. Bu durum sülfat liç çözeltisinden solvent ekstraksiyon çalışmalarında jips (gypsum) kirliliği oluşturacağı için önemli derecede solvent kayıplarına neden olacağı düşünülmüştür. American Cyanamid Co. kobaltı seçimli bir biçimde ayrılmasını sağlayan adı Cyanex® 272 (bis (2,4,4-trimethylpentyl) fosfirik asit) olan yeni bir organik malzeme geliştirmiştir (Rickelton vd., 1984). Bu organik malzemenin en önemli özelliği yüksek derecede kobalt-nikel seçimliliği sağlamaması ve kalsiyumu ekstraksiyon esnasında organik faza almamasıdır. Cyanex® 272'nin kobalt ekstraksiyonu sonrasında oluşturduğu kompleksler $Co(HA_2)_2$ şeklinde olduğu belirlenmiştir (Tait, 1993). Cyanex® 272 üç organofosfor asit grubundan birisinin üyesidir. Bu üç grup fosforik (6,7,15), fosfonik (8,12,13,14,15) ve fosfirik (15,16,17,18)'dan oluşmaktadır. Bu üç organik malzemenin yapısal görüntüleri Çizelge 2.10'da verilmiştir.

Çizelge 2.10. Organofosfor asit grubunun yapısal görünümleri.

Grup	Yapı	İsim
Fosforik		D2EHPA
Fosfonik		PC 88A
Fosfirik		Cyanex® 272

Bu üç organik malzemenin en büyük farkı hidrokarbon (R) grubu atomlar Cyanex® 272 içerisinde bulunan fosforlu atomlara direk olarak bağlanmasıdır. D2EHPA'da iki hidrokarbon atomu direk olarak oksijen atomlarına bağlanmıştır. PC 88A'da ise hidrokarbon atomlarının biri R-O-P ile bağ yaparken diğeri R-P bağı yapmaktadır. Rickelton vd. (1984) kobalt-nikel ayırma seçimliliğininin şu sırada arttığını öne sürmüşlerdir: D2EHPA <PC 88A <Cyanex® 272. Metallerin ekstraksiyon sırasının aşağıda belirtilen sırada olduğu öne sürülmüştür.

D2EHPA	Zn> Ca> Cu> Mg> Co> Ni
PC 88A	Zn> Cu> Ca> Co> Mg> Ni
Cyanex® 272	Zn> Cu> Co> Mg> Ca> Ni

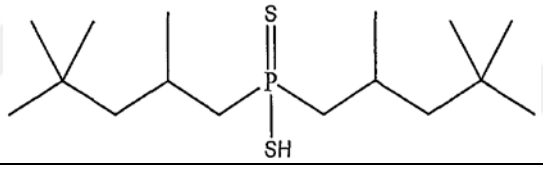
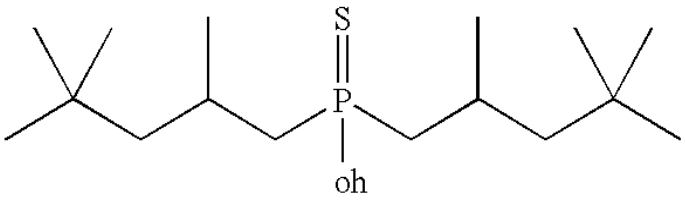
Solvent ekstraksiyon esnasında D2EHPA kullanılması durumunda pH_{50} (ekstraksiyon esnasında %50 metal ekstraksiyonun sağlandığı pH değeri)'nin bir fonksiyonu olarak ekstraksiyon sırasının şu şekilde olduğu belirtilmiştir: Zn^{+2}> Ca^{+2}> Mn^{+2}> Cu^{+2}> Co^{+2}> Ni^{+2}> Mg^{+2}. Farklı yedi elementin bulunduğu bir çözeltiden çinko ve kalsiyumun uzaklaştırılmasının zor olmadığı ve bakır ve manganezin kobalt ve nikelden ayrılabilirliğinin mümkün olduğu belirtilmiştir. Ancak jips oluşumunu ve demirin D2EHPA'da yaratacağı kirlenmeyi önlemek için sıyırma (stripping) esnasında hidroklorik asit kullanılması gerekmektedir (Cheng, 2000).

Temel (base) metaller olan Mn, Cu, Co ve Ni'nin ektraksiyon karakteristik eğrilerinin belirlemek için PC 88A kullanılarak araştırılmıştır. Metal içeriği düşük olan liç çözeltilerinden ekstraksiyon esnasında organik faz içerisine geçen yüklü metallerin ektraksiyon sırası Mn> Cu> Co> Ni olurken, metal içeriği yüksek olan liç çözeltilerinden organik faz içerisine geçen yüklü metallerin ekstraksiyon sırası Cu> Mn> Co> Ni şekilde olduğu bulunmuştur (Thakur, 1998).

Solvent ekstraksiyonda bir metali organik faza alabilmek ve diğer metali rafinede (çözelti içerisinde) bırakabilmek için gerçekleştirilen ve geliştirilen bir çok çalışma

bulunmakatadır. Bunlardan en önemlilerinden biri Cyanamid tarafında geliştirilen thiofosfinik asitler olan Cyanex® 301 (bis (2, 4, 4-trimethylpentyl) dithiophosphinic asit) ve Cyanex® 302 (bis(2, 4, 4-trimethylpentyl) monothiophosphinic asit)'dir. Bu iki organik malzemenin ana farklılığı ektraksiyonu olanaklı kılan anyonik donor atomlarındaki farklılıktır. Çizelge 2.11'de bu iki organik malzemenin yapıları gösterilmiştir. Cyanex® 301'de sülfür proton alıcısı gibi davranır ancak sülfür Cyanex® 302'de bulunan oksijenden dolayı daha zayıf bir alıcıdır (Tait, 1993). Cyanex® 301 ile Cyanex® 272 benzer yapılara sahiplerdir ancak Cyanex® 272'deki iki oksijen atomunun yerine iki sülfür atomu geçmiş ve kimyasal özellikleri tamamen değişmiştir. Aynı zamanda metal katyonlarına olan ilgileri sülfür ve oksijen atom bağlarındaki farklılıktan dolayı iki organik malzeme için farklılık sergilemektedir.

Çizelge 2.11. Cyanex® 301 ve Cyanex®302 yapısal görünümü.

Organik	Yapı
Cyanex® 301	
Cyanex® 302	

Organofosfor içeren asitler ile Co(II)'nin yapmış olduğu kompleks bileşikler tetrahedral simetride bulunurken Ni(II) ile yapmış oldukları kompleks bileşikler oktahedral simetridedirler. Co(II) ve Ni(II) ayrımı pH değerine bağlı olmasına rağmen Cyanex® 301'in bu iki metal için en etkili ekstraksiyon malzeme olduğu düşünülmektedir. Cyanex® 301 sadece donor sülfür atomu içermesi nedeniyle geçiş metalleri ile oksijen donor atomu içeren Cyanex® 302'ye kıyasla daha kararlı kompleksler yapacağı düşünülmektedir. Cyanex® 301 düşük pH değerlerinde (pH<2) Co(II) ve Ni(II) için güçlü bir ekstraksiyon malzemesi olduğu bilinmektedir. Cyanex® 301'in en büyük avantajı ekstraksiyon esnasında pH kontrolü için eklenen bazın olmaması veya düşük miktarda olması ve buna bağlı olarak ekstraksiyon maliyetinin düşük olmasıdır. Düşük pH değerlerinde gerçekleştirilen solvent ekstraksiyon çalışmalarının bir avantajıda faz ayırma hızının

yüksek oluşu ve ekstraksiyon malzemesindeki çözünme kayıplarınıda düşürmesidir. Bunlara ek olarak Cyanex® 301 uygulanan pH aralıklarında Mn'yi organik faz içerisine almayıp rafinede bırakır. Ancak Cyanex® 301'in solvent ektraksiyonda kullanılması durumunda iki önemli dezavantajı vardır. Düşük pH değerlerinde kobaltın organik faza alınmasıyla sıyırma esnasında güçlü asit (6N HCl) ve yüksek sıcaklık gerekmektedir. Diğer önemli dezavantajı liç çözeltisi içerisinde düşük oranlarda Fe^{+3} (20 mg/L-50mg/L) kalması durumunda Cyanex® 301'de önemli derecede bir oksidasyon meydana gelmekte ve organik malzemenin tekrar solvent ekstraksiyon devresinde kullanılmasını güçleştirmektedir (Mihaylov vd., 2000). Cyanex®301'in Co(II) ve Ni(II) ile yapmış olduğu kompleksler CoA_2 ve NiA_2 $(H_2O)_2$ olarak görülmüştür (Tsakiridis ve Agatzini, 2004).

Solvent ekstraksiyon çalışmalarında genel olarak organik ekstraksiyon malzemesi H^+ iyonu üretmektedir. Bununla ilgili bağıntı aşağıda verilmiştir. pH değerinin istenen değerde tutabilmek için ekstraksiyon esnasında nötürleştirici reaktifler ilave edilmektedir. Diğer bir teknik ise ekstraksiyon öncesinde organik malzemenin önceden nötürleştirilmesi ve ekstraksiyon işlemi sonunda istenilen pH değerine ulaşmasını sağlayan sabunlaştırma 'saponification' yöntemidir (Jones vd., 2010).

$$M^{2+}{}_{(aq)} + 2RH_{(org)} \rightarrow MR_{2\ (org)} + 2H^{+}{}_{(aq)} \qquad (2.10)$$

Solvent ekstraksiyon çalışmalarında sülfat çözeltiden sodyum tuzlarının kullanılmasıyla nikel ve kobalt kazanım çalışmaları daha önceki yıllarda gerçekleştirilmiştir. Ayırma faktörü (separation factor) NaCyanex® 272'de NaD2EHPA'ya kıyasla açık bir şekilde yüksek olduğu görülmüştür. Buradan anlaşılan sodyum tuzları ile Cyanex® 272'nin sabunlaştırılarak kullanılması durumunda nikel ve kobalt için iyi bir ekstraksiyon malzemesi olacağı düşünülmüştür. NaD2EHPA kullanılması durumunda organik malzeme içerisine alınmış kobalt ve nikelin $Co(HA_2)_2$ ve $Ni(HA_2)_2$ şeklinde oluşumlar yaptığı görülmüştür. Ekstraksiyon mekanizması aşağıda verilmiştir (Devi vd., 1998, Sahu vd., 2004).

$$Na^{+}{}_{(aq)} + ½\ (HA)_{2(org)} \leftrightarrow NaA_{(org)} + H^{+}{}_{(aq)} \qquad (2.11)$$

Organik malzeme içerisindeki sodyum iyonları aşağıdaki eşitliğe göre kobalt iyonları ile yer değiştirmektedir:

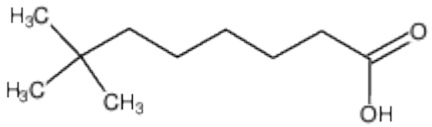
$$2NaA_{(org)} + Co^{2+}{}_{(aq)} \rightarrow CoA_{2(org)} + 2Na^{+}{}_{(aq)} \quad (2.12)$$

Sodyum iyonları yer değiştirdikten sonra aşağıdaki reaksiyona göre kobalt ekstraksiyonu meydana gelmektedir. Bu reaksiyona eğrilerin analiz edilmesinde sonra ulaşılmıştır (Devi vd., 1994).

$$Co^{2+}{}_{(aq)} + 2(HA)_{2(org)} \rightarrow CoA_2(HA)_{2(org)} + 2H^{+}{}_{(aq)} \quad (2.13)$$

Vesatic^{TM}10 (neodecanoic acid)'nin çalışma pH aralığı genellikle 4 ile 8 arasındadır. Metallerin ekstraksiyon sırası metal iyonlarının hidroliz sabitlerinin sırasıyla aynı sıradadır. Çizelge 2.12'de Vesatic^{TM}10'nin yapısal görünümü verilmiştir. Nikel ve kobalt ayırımıyla ilgili olarak, Ni^{+2} katyonları Co^{+2} katyonlarına kıyasla çok azda olsa düşük pH değerlerinde ekstraksiyonu sağlanmaktadır. Versatic^{TM}10 nikel ve kobalt ile $CoA_2$2HA ve $NiA_2$4HA şeklinde kompleksler oluşturmaktadır (Preston, 1985; Tsakiridis ve Agatzini, 2004).

Çizelge 2.12. Vesatic^{TM}10 yapısal görünümü.

Organik	Yapı
Versatic^{TM} 10	

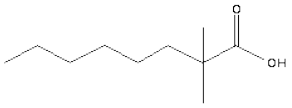
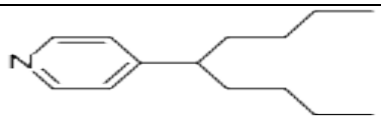
Vesatic^{TM}10 organik malzemesi ve seyreltici olarak ksilen (xylene) kullanılarak gerçekleştirilen solvent ekstraksiyon çalışmalarında iki değerlikli metal katyonlarının tek bir aşamada organik faza alınış sırası şu şekilde olduğu belirlenmiştir: Ni^{+2}> Co^{+2}> Ca^{+2}> Mg^{+2}. pH_{50} değeri Ni için 6,34, Co için 6,55, Ca için 7,42, Mg için 8,11 olarak bulunmuştur (Preston, 1985). Co(II) ve Ni(II)'nin magnezyum ve kalsiyum bulunan çözeltiden eş zamanlı olarak organik faza alınması ve magnezyum ve kalsiyumun rafinede bırakılması çalışmasının iyi sonuçlar verdiği ve temizleme ve sentetik kobalt çözeltisi ile

sıyırma işleminden sonra Cyanex® 272 kullanılarak Ni(II) ve Co(II) birbirinden ayrıldığı belirlenmiştir (Tsakiridis ve Agatzini, 2004).

2.4.2. Birlikte çalışan (synergistic) solvent ekstraksiyon yöntemi (SSX)

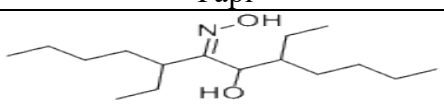
Solvent ekstraksiyon esnasında değerli metal katyonlarının liç çözeltisinden organik faza alınması en az iki farklı organik malzeme karışımı ile gerçekleştiriliyorsa buna birlikte çalışan (synergistic) solvent ekstraksiyon (SSX) yöntemi denilir (Ritcey, 2006). SSX çalışmaları temel (base) metaller üzerinde nonylnaphthelene sülfonik asit (DNNSA) ve pyridinecarboxylates kullanılarak gerçekleştirlmiştir. Metallerllerin kazanım sırası 3-pyridinecarboxylates kullanılmasıyla Cu> Ni> Co> Ca> Zn> Al> Fe(III)> Mg ve 2 veya 4-pyridine carboxylates kullanılması durumunda Cu> Ni> Co> Zn> Al> Fe(III)> Ca> Mg olduğu belirlenmiştir (Preston ve Preez, 1998). Nikel metal katyonlarının manganez, magnezyum ve kalsiyumun katyonları ile beraber liç çözeltisi içerisinde bulunması durumunda Versatic^{TM}10 veya Neodecanoic acid (Exxon) gibi üçüncü dereceden karboksilik asitlerin sinerjik (synergist) olarak kullanılması pH'ya bağlı olarak değişen ekstraksiyon izoterm eğrilerinde önemli derecede düşük pH değerlerine doğru kaydırma (synergistic shift) meydana getirirken kalsiyum ekstarksiyonun için az miktarda bir ters yönde yüksek pH değerlerine doğru kaydırma (antagonistic shift) meydana getirdiği tesbit edilmiştir. Bu sistem içerisinde pH_{50} değerine bağlı olarak metal katyonlarının çözeltiden kazanılma sırası Cu (pH_{50}: 3,42)> Ni (pH_{50}: 5,08)> Zn (pH_{50}: 5,58)> Co (pH_{50}: 5,73)> Mn (pH_{50}: 6,62)> Ca (pH_{50}: 7,48)> Mg (pH_{50}: 8,25) şeklinde olmuştur (Du Preez ve Preston, 2004). Bu verilen metal ekstraksiyon sırası Versatic^{TM}10 ve 4-nonylpyridine ile aynı sırada olduğu belirlenmiştir. Buna bağlı olarak değerli metaller pH kontrolüne bağlı olarak (Co, Ni, Cu, Zn) ve (Mn, Mg, Ca) olmak üzere iki gruba ayrılabileceği düşünülmüştür (Preston and Du Preez, 2000). Çizelge 2.13'de neodecanoic asit ve 4-nonylpyridine'in yapısal görünümü verilmiştir.

Çizelge 2.13. Neodecanoic asit ve 4-nonylpyridin yapısal görünümü.

Organik	Yapı
neodecanoic acid	
4-nonylpyridine	

LIX® 63 alifatik (aliphatic) alpha-hydroxyoximine aktif bileşeni 5,8-diethyl-7-hydroxydodocen-6-one oxime'dir. Çizelge 2.14'de LIX® 63'ün yapısal görünümü verilmiştir. Bu organik malzeme SSX çalışmalarında bakır, nikel ve kobaltın ekstraksiyonu için geliştirilmiştir. Nikel ve kobaltın SSX yöntemiyle sülfat liç çözeltisinden Versatic^{TM}10 ve LIX® 63 kullanılmasıyla gerçekleştirilmiş çalışmalar bulunmaktadır. Bu iki organik malzemenin karıştırılmasıyla nikel, kobalt, bakır, çinko ve manganezde önemli derecede bir kaydırma meydana getirirken magnezyum ve kalsiyum için ters yönde bir kaydırma meydana getirdiği belirlenmiştir. Bu sistem içerisinde kobalt, bakır, çinko ve manganezin ekstraksiyon ve yüklü organik malzemeden sıyırma hızları oldukça hızlı iken nikel ekstraksiyon ve sıyırma hızı yavaş olduğu görülmüştür. Bu sistem içerisinde kobalt için LIX® 63 organik ekstraksiyon malzemesi olarak davranış gösterirken kobalt ekstraksiyonu için Versatic^{TM}10 yardımcı bir organik davranışı sağladığı belirlenmiştir. Bu sistem içerisinde LIX® 63 derişimi 0,3M'dan az olduğu durumlarda ekstraksiyon sırası Cu> Ni> Co> Zn> Mn biçiminde iken 0.5M Versatic^{TM}10 ve 0,35 M LIX® 63 kullanılması durumunda ekstraksiyon sırası Cu> Co> Ni> Zn> Mn olarak değiştiği görülmüştür (Cheng, 2006).

Çizelge 2.14. LIX® 63 yapısal görünümü.

Organik	Yapı
LIX® 63	

Nikel ve kobaltın SSX yöntemi kullanılarak sülfat liç çözeltisinden kazanılması 4PC (n-decyl-4-pyridinecarboxylate ester) ve Versatic^{TM}10 karışımının Shellsol D70

seyreltici içerisinde kullanılması ile gerçekleştirildiği literatürde görülmüştür. Burada en iyi ekstraksiyon sonuçları 0,5M Versatic^{TM}10 ve 1 M 4PC'nin beraber kullanılmasıyla elde edilmiştir. Nikel ve kobaltın yüklü organik faz içerisinden ayırma işlemi oldukça hızlı olur iken manganez ayırma hızı oldukça yavaş olduğu belirlenmiştir. 0,5 M Versatic^{TM}10, 0,45 M LIX® 63 ve 1 M TBP (tributylphosphate) kullanımı 0,5M Versatic^{TM}10 ve 1 M 4PC kullanımına kıyasla manganez, kalsiyum için daha iyi bir ekstraksiyon, temizleme ve ayırma sağladığı belirlenmiştir (Cheng vd., 2010a; Cheng vd., 2010b).

LIX® 1104, LIX® 1104SM ve LIX® 1104 and Versatic^{TM}10 karışımlarının liç çözeltisinden nikel ve kobalt ekstarksiyonu ve ayırımı için kullanıldığı bilinmektedir. Liç çözeltisi içerisinde Co, Ni, Zn, Mg, Mn, Ca metal katyonlarının bulunması durumunda LIX® 1104 Zn, Co ve Ni için oldukça iyi bir seçimli ayırım sağladığı görülmüştür. pH_{50} değerleri göz önüne alındığında Zn ile Mn arasında 2,2 pH farkı, Co ile Mn arasında 1,9 pH farkı ve Ni ile Mn arasında 1,8 pH farkı olduğu bulunmuştur. Bununla kıyaslandığında LIX® 1104SM kullanılması durumunda pH_{50} değeri göz önüne alındığında pH farkı 2 değerinin üzerine çıkmış ve böylece değerli metallerin Mn, Mg ve Ca'dan ayrılması kolay hale gelmiştir. Hem LIX® 1104 hemde LIX® 1104SM kullanılması durumunda her iki organik malzeme için ekstraksiyon sırası şu şekilde olmuştu: Cu> Zn> Ni~Co>> Mn>> Mg~Ca. LIX® 1104 ve LIX® 1104SM sistemleri ekstraksiyon yoluyla Fe/Cu/Zn/Co/Ni'nin Mn/Mg/Ca'dan kazanılmasını ve Zn/Co/Ni'nin Fe/Cu'dan seçimli olarak sıyırma yöntemiyle ayrılabilmesini sağlayacak önemli birer organik malzeme olduğu belirlenmiştir (Zhang vd., 2012).

Sülfat liç çözeltisinden Cyanex® 272 ve Versatic^{TM}10 karışımları kullanılarak nikel, kobalt, çinko, bakır, magnezyum, kalsiyum ve manganezin seçimli olarak ayrılması için yapılan bir başka çalışmada %20 oranında Cyanex® 272 pH~3,9'da çinko, bakır, manganez ve kobalt seçimli olarak ayrılmıştır. Kalsiyum ve magnezyumun sülfat liç çözeltisinden Cyanex® 272 kullanılması durumunda organik faz içerisine alınmayıp rafinede kaldığı görülmüştür. Rafinede kalan kalsiyum ve magnezyumun Cyanex® 272 ve Versatic^{TM}10'nin beraber kullanılmasıyla pH 5,1 değerinde nikelden ayrılabileceği belirlenmiştir (Guimaraes vd., 2014).

Sülfat liç çözeltisinden Versatic^{TM}10 ve Acorga CLX 50 kullanılarak nikel ve kobaltın seçimli olarak ayrıldığı belirlenmiştir. Bu sistemde nikel ve kobalt manganez, magnezyum ve kalsiyumdan seçimli olarak kazanılmıştır. pH 6,3 değerinde %99'dan fazla bir nikel, kobalt ekstraksiyonu sağlanırken %80'den fazla manganez rafinede bırakılmıştır. Bu sistemde herhangi bir üçüncül faz oluşumuna ve pislik (crud) oluşumu görülmemiş ve SSX için iyi bir sistem olduğu düşüncesine ulaşılmıştır (Cheng vd., 2015).

2.4.3. Solvent ekstraksiyonda kullanılan malzemelerin özellikleri ve kullanım alanları

Çizelge 2.15'de solvent ekstraksiyon çalışmalarında kullanılan önemli organik malzemeler özellikler ve bunların kullanım alanları verilmiştir (Flett, 2004). Çizelge 2.16'da organik malzemelerin sınıflandırılması gösterilmiştir (Flett, 2005).

Çizelge 2.15. Solvent ekstraksiyonda kullanılan önemli organik malzemeler ve özellikleri.

Cyanex ®	272	301	302	921	923	471X
Kimyasal Formül	$(C_8H_{17})_2P(O)OH$	$(C_8H_{17})_2P(S)SH$	$(C_8H_{17})_2P(S)OH$	$(C_8H_{17})_3PO$	R_3PO	$(C_4H_9)_3PS$
Spesifik gravite	0,92	0,95	0,93	0,88	0,88	0,91
Suda çözünürlük (mg/L)	16	7	3	<5	<10	3
Gerçek ve potansiyel kullanım alanları	Ni'den Co ayrımı, nadir toprak elementleri ayrımında (rare-earth), çinko ekstarksiyonunda kullanılır.	Birçok ağır metalin seçimli olarak alkali ve alkali toprak metallerinden ve manganezden ayrımında kullanılır.	Cyanex® 272'ye benzer özelliktedir fakat düşük pH değerlerinde çalışır ve Co'nun Mn'den ayrımında kullanılır.	Uranyum kazanımında ve çözeltiden asetik asit kazanımında kullanılır	Çözeltiden, karboksilik asit, fenol, ve etenol kazanımında, Ta'dan Nb ayrımında, Cu'dan As, Sb ve Bi uzaklaştırılmasında ve mineral asitlerin ekstraksiyonunda kullanılır.	Seçimli olarak Ag kazanımında, Pt'den Pd ayrımında ve Hg ve Au için ekstraksiyonda kullanılır.

Çizelge 2.16. Organik malzemelerin sınıflandırılması.

Organik malzeme sınıfı	Türü	Örnekler	Üretici	Ticari kullanımı
Asidik organik ekstraksiyon malzemesi	Karboksilik asitler	Naftanik asitler, Versatic asitler	Shell Chemical Co.	Cu/Ni ayırımı, Ni ekstraksiyonu, İtriyum kazanımında kullanılır.
	Alkali fosforik asitler	Dialkali fosforik asitler ve sülfür türleri	Daihachi Chemical Industry Co Ltd (DP-8R, DP-10R, TR-83, MSP-8); Bayer AG (BaySolvex D2EHPA pure); Albright&Wilson Americas (DEHPA).	Uranyum ekstraksiyonu, nadir toprak elementleri (rare earth) ekstraksiyonu, Co/Ni ayırımı, Zn ekstraksiyonunda kullanılır.
	Alkali fosfonik asitler	2-ethylhexyl fosfonik asit 2-ethylhexyl ester ve sülfür türleri	Daihachi Chemical Industry Co Ltd (PC-88A); Albright&Wilson Americans (Ionquest 801), Tianjin Beichen, China (P507).	Co/Ni ayırımı, nadir toprak elementleri (rare earth) ayırımında kullanılır.
	Alkali fosfinik asitler	Dialkali fosfinik asit ve sülfür türleri	Cytec Inc. (Cyanex 272, 302 and 301); Daihachi Chemical Industry Co Ltd (PIA-8)	Co/Ni ayırımı, Zn ve Fe ekstraksiyonu, Co/Ni separation, Zn ve Fe ekstraksiyonu, nadir toprak elementleri (rare earth) ayırımında kullanılır.
	Alkali sülfonik asitler	Dinonyl naphthalene sülfonik asit	King Industries Inc. (Synex 1051)	Mg ekstraksiyonunda kullanılır.
	Hydroxyoximes	Alfa alkaryl hydroxyoximes, beta	Cognis Inc. (LIX reagents), Cytec Inc.	Cu ekstraksiyonu, Ni ekstraksiyonunda

Asit kıskaçlayıcı (chelating) organik ekstraksiyon malzemesi		alkaryl hydroxyoximes	(Acorga reagents)	kullanılır.
	Beta diketones	LIX 54	Cognis Inc.	Amonyaklı liç çözeltisinden Cu ekstraksiyonunda kullanılır.
	Hydroxamic asitler	LIX 1104	Cognis Inc.	Nükleer yakıt işlemlerinde, Fe ekstraksiyonunda, Cu'dan As, Sb ve Bi ekstraksiyonunda kullanılır.
Temel organik ekstraksiyon malzemeleri	Birincil aminler	Prime JMT, Prime 81R	Rohm & Haas.	Ticari kullanımı bilinmiyor.
	İkincil aminler	LA-1, LA-25	Rohm & Haas.	Uranyum ekstraksiyonunda, vanadyum ve tungusten ekstraksiyonu için önerilmiştir.
	Üçüncül aminler	Çeşitli Alamines, özellikle Alamine 336	Cognis Inc.	Uranyum ekstraksiyonunda, klorürlü ortamdan Co ekstraksiyonunda, tungusten ekstraksiyonunda, vanadyum ekstraksiyonunda kullanılır.

	Dördüncül aminler	Aliquat 336	Cognis Inc.	Vanadyum ekstraksiyonunda, uranyum, tungusten ve krom için kullanımı mümkündür.
	Mono N-substitued amide	-	-	Rodyum'dan iridyum ayrımında kullanılır.
	Trialkyl guanidine	LIX 79	Cognis Inc.	Siyanür çözeltisinden Au ekstraksiyonunda kullanılır.
Çözünen organik malzemeler ve kıskaçlayıcı (chelating) iyonik olmayan ekstraksiyon malzemeleri	Fosforik, Fosfonik ve Fosfinik asit esterleri ve sülfür (thio) türleri	TBP, DBBP, TOPO, Cyanex® 921, Cyanex® 923, Cyanex® 471X	Union Carbide, Albright & Wilson, Daihachi Chemical Industry Co Ltd, Cytec Inc.	U_3O_8 rafinasyonunda, Nükleer yakıtın tekrar işlenmesinde, Fe ekstraksiyonunda, Zr/Hf ayırımında, Nb/Ta ayrımında, nadir toprak elementleri (rare earth) ayrımında, Au ekstraksiyonunda kullanılır.
	Çeşitli alkoller, ketonlar, esterler, etherler	MIBK	Çeşitli	Nb/Ta ayrımında, Zr/Hf ayrımında kullanılır.
	Alkyl ve aryl sülfooksitler	-	-	-
	Alkyl ve aryl sülfitler	di-n-octyl and di-n-hexyl sulphides	Daihachi Chemical Industry Co Ltd (SFI-6)	PGM (platinyum grubu) rafineden Paladyum ekstraksiyonunda kullanılır.

2.5. Dünyada Nikel Projelerindeki Gelişmeler

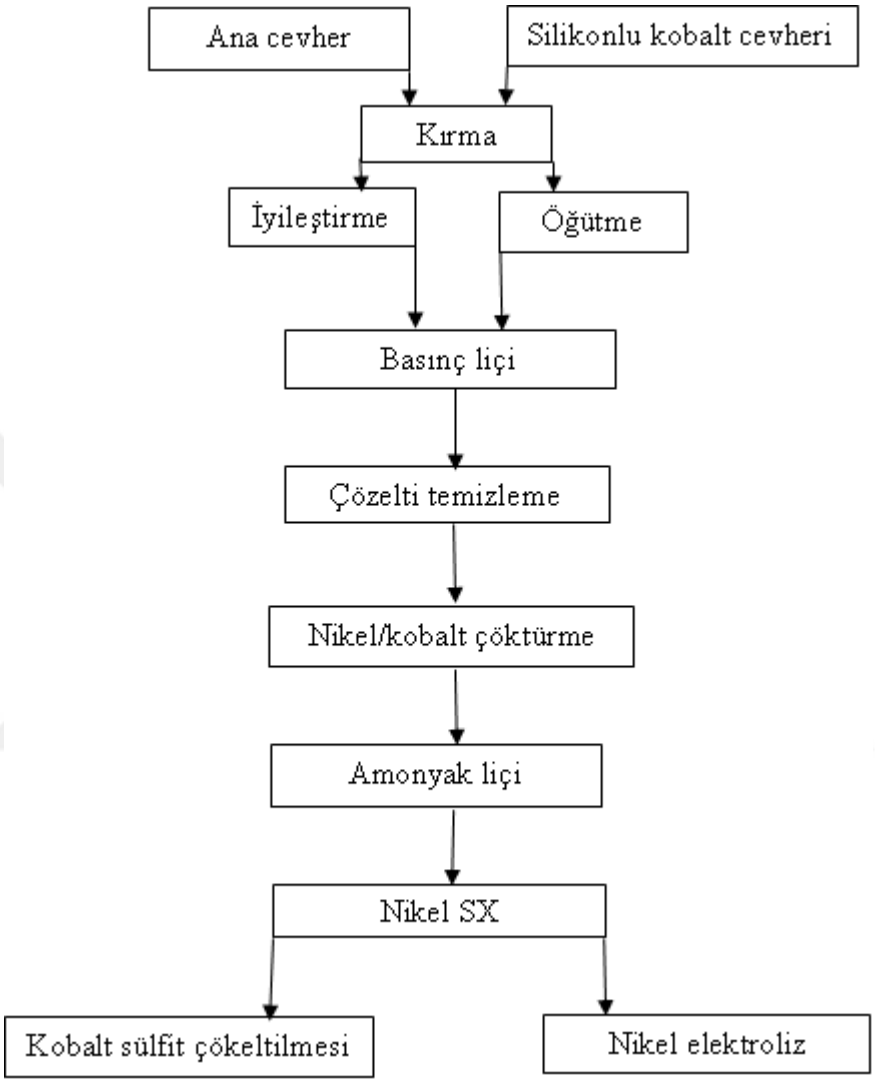
2.5.1. CAWSE nikel projesi

Centaur Mining ve Exploration Limited (Centaur)'in sahibi olduğu Cawse Nikel Batı Avustralya'da Kalgoorlie'nin 50 km kuzey batısında bulunmaktadır. Bu projede basınçlı asit liç yöntemi ve kavurma işleminden sonra amonyak liç yöntemi arasında proje başlangıcında bir tercih yapılmış ve kavurma işleminden sonra amonyak liç yöntemi tercih edilmiştir. Bu projede uç ürün elde edebilmek için üç alternatif düşünülmüştür. Bunlar nikel ve kobalt metalleri üretebilmek için DSX yöntemi, sülfit bileşiği olarak metallerin çöktürülmesi ((mixed sulphide precipitation) (MSP)) ve hidroksit bileşiği olarak metallerin çöktürülmesinden ((mixed hydroxide precipitation) (MHP)) sonra amonyak ile çöktürülen bileşiğin liç edilmesi ile bunu takiben solvent ekstraksiyon ve nikelin katotta toplamak için elektroliz işlemidir. Bu projede kobaltça zengin olan cevher içerisinde yüksek oranda manganez bulunmasından dolayı DSX yöntemi direkt olarak elenmiştir. MSP yöntemi hidrojen ve hidrojen sülfit ile indirgeme işlemleri için gerekli olan yüksek harcama maliyetlerinden dolayı tercih edilmemiştir. Bu yöntemlerin arasında MHP yönteminin daha uygun olacağı düşünülmüş ve projede kullanımaya başlanmıştır.

Bu projede susuzlaştırmadan (counter current decantation (CCD)) önce bir nötralizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Çözelti içerisindeki demir kireç taşı kullanılarak pH 3,5'te çöktürülmüştür. Azda olsa kalan Fe^{+2} yüksek pH değerlerinde havalandırma ile uzaklaştırılmıştır. Doğal olarak demirin çöktürülmesi esnasında pH değerindeki artış ile birlikte nikel ve kobalt kayıplarıda oluşmuştur. Daha sonra bu yöntemde jips oluşumunu önlemek için kireçtaşı yerine nikel ve kobalt çöktürülmesi esnasında magnezya kullanılmıştır.

Amonyaklı liç çözeltisinden nikel ve kobalt ekstraksiyonu organik malzeme (LIX 84I) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tesis dizaynında üç ekstraksiyon aşaması, iki metal yüklü organiği temizleme aşaması, dört yüklü organiği sıyırma aşaması ve bir sıyrılmış organiğin temizleme aşamasından oluşmaktadır. Bu projede nikelden önce kobalt ekstraksiyonu için alternatif çalışmalarda Cyanex® 272, DEHPA ve Versatic™ 10

denenmesine rağmen sonuçlar ikna edici olmamıştır. Şekil 2.5'de Cawse nikel projesi için önerilen akım şeması verilmiştir (Mason vd., 1996; Flett, 2004; Flett, 2005).



Şekil 2.5. Cawse nikel projesi için önerilen akım şeması.

2.5.2. MURRIN MURRIN nikel/kobalt projesi

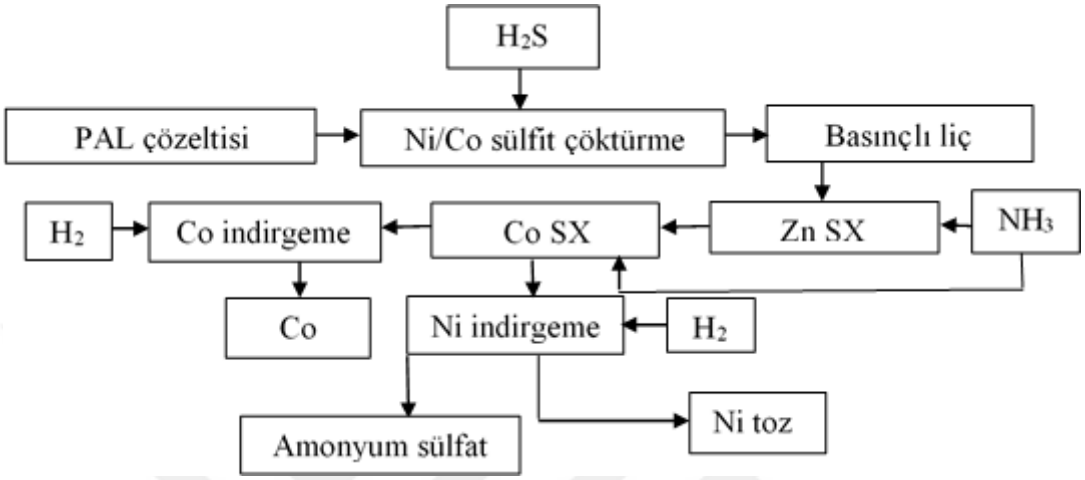
Anaconda Nikel NL 1994 yılının Mart ayında Avustralya menkul değerler borsasına Batı Avustralya'nın kuzey doğusunda yeralan Goldfield bölgesinde bulunan Leonora'nun 60 km doğusundaki Murrin Murrin'de en az 50 milyon ton lateritik nikel/cobalt rezervi olduğunu bildirmiştir. Anaconda Nikel NL ilk olarak üç ana yöntem olan (MSP, MHP ve DSX) ön çalışmaları yaparak hangi yöntemin bulunan cevher için ideal olduğuna karar vermiştir. Bu işletmede DSX yöntemi asit liç işlemi ile rafinasyon

işlemi arasında herhangi bir ara verme noktası olmadığı için uygun bulunmamıştır. MHP yöntemi belirlenen pH değerlerinde istenmeyen metallerin beraber çökmesinden dolayı ve rafinasyon için tekrar çözündürme gereksiniminden dolayı uygun bulunmamıştır. Bulunmuş olan cevher için MSP yönteminin en uygun yöntem olduğu düşünülmüştür.

Nikel ve kobalt kazanımı için serbest (free) asitin nötürleştirilmesi gerekmiştir. pH 3,5 ve 4 arasında hava verilerek demir, krom ve alüminyum hidroksitler olarak çöktürüleceği düşünülmüştür. İki alkali nötralize reaktifi olan manyezit ve kalkrit Murrin Murrin maden sahasına yakın olduğu için tercih edilmiştir. Kalkrit'e kıyasla manyezit daha hafif atık malzemesi oluşturduğundan manyezitin daha avantajlı bir nötralize reaktifi olacağı düşünülmüştür. Fakat bölgede bulunan manyezit farklı reaktiflik özelliklerine sahip olduğu için pH 3,5 değerine ulaşmak için kullanılan manyezitin önceden kalsine edilmesi gerektiği anlaşılmıştır. Bu dezavantajlardan dolayı kalkrit pH değeri ayarlanması için kullanılmıştır. Kalkrit ile ön nötralizasyon işleminden önce ferrik demirin (Fe^{+3}) ferrous demire (Fe^{+2}) indirgenebilmesi için hidrojen sülfit ile bir ön indirgeme adımı eş zamanlı olarak gerçekleştirlmiştir. Bu sayede kakrit ile nötralizasyon esasında demir ile ilişkili olan asitin bir bölümünün ve Fe^{+3}'ün indirgeme esnasında oluşan elementel sülfürün uzaklaştırılması sağlanmıştır. Murrin Murrin cevherinin yüksek magnezyum içeriğinden dolayı liç çözeltisinin makul koşullar altında MSP yöntemi için uygun olduğu anlaşılmıştır. Bu yöntemin en büyük avantajının MHP yöntemine kıyasla çökürme işleminin daha seçimli olması ve diğer istenmeyen safsızlıkların liç çözeltisinden iyi bir şekilde çöktürme esnasında uzaklaştırılabilmesidir.

Çöktürülen sülfit bileşiklerinin rafinasyonu için oksitleyici basıçlı liç (PAL) işleminden sonra yüksek saflıkta nikel ve kobalt elde etmek için çözeltinin temizlenmesi ve ayrılması solvent ekstraksiyon yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Basınçlı liç işleminden çıkan katı ve asit karışımı pH ayarlama ünitesine gönderilerek demir, alüminyum ve diğer safsızlıklar hava kullanılarak amonya (NH_3) ile çöktürülmüştür. Kalan çinko ve bakır hidrojen sülfit ile çöktürülmüştür. Geriye kalan çinko Cyanex® 272 kullanılarak çözeltiden ayrılmış ve yüklü organik çözeltiden sülfürik asit ile sıyrılmıştır. Daha sonraki adımda kobalt Cyanex® 272 kullanılarak çinkoya kıyasla farklı pH değerinde çözeltiden ayrılmıştır. Burada pH amonyum hidroksit (NH_4OH) ile ayarlanmıştır. Amonyum sülfat

atık çözeltiden (barren solution) geri kazanılmıştır. Şekil 2.6'da Murrin Murrin nikel/kobalt projesi için önerilen akım şeması verilmiştir (Motteram vd., 1996; Flett, 2004; Flett, 2005).



Şekil 2.6. Murrin Murrin nikel/kobalt projesi için önerilen akım şeması.

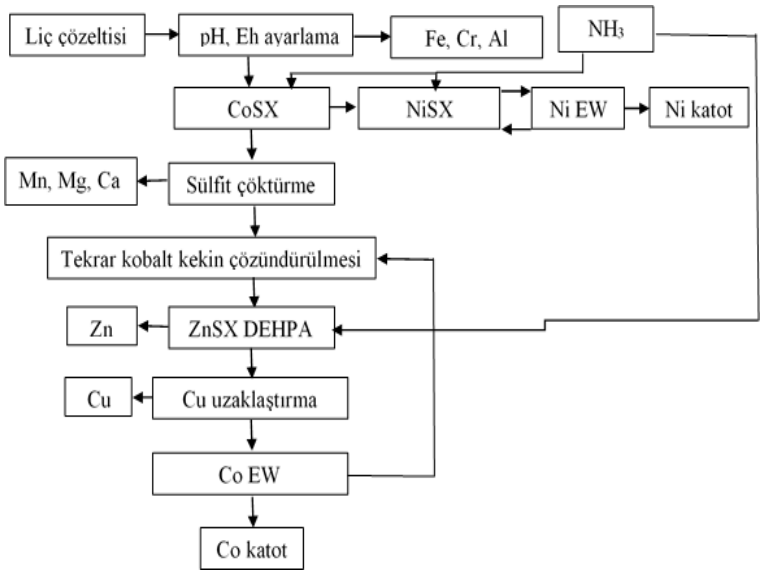
2.5.3. BULONG nikel projesi

Bulong, Batı Avustralya'da bulunan Kalgoorlie şehrinin 30 km doğusunda bulunan nikel cevherini işleyen bir tesistir. Bulong'daki nikel rezervinin 150 milyon ton ve işletilebilir rezervinin 6.9 milyon ton olduğu ve içerisindeki nikel miktarının %1,57, kobalt miktarının %0,12 olduğu belirlenmiştir. Bu işletme herhangi bir ara çöktürme işlemi yapmadan seyreltilmiş liç çözeltisinde bulunan nikeli katotta toplamak için DSX yöntemini kullanan bir tesistir. Bu işletmede DSX yöntemi, işlem sonunda düşük maliyette ve düşük işletme masraflarında yüksek saflıkta ve yüksek kalitede nikel ve kobalt üretmek için tercih edilmiştir. Tesis cevher hazırlama ünitesi, basınçlı asit liç ünitesi, katı ve asit karışımının nötralizasyon ünitesi, dekantasyon ünitesi ve orta derecede asidik ve düşük seviyede demir, alüminyum ve krom bulunan bir liç çözeltisi (pregnant leach solution-PLS) elde edebilmek için nötralizayon ünitesinden oluşmaktadır.

Bu tesiste çözelti nötralizasyonundan sonra PLS kobalt solvent ekstraksiyon ünitesine (CoSX) direk olarak yönlendirilerek Cyanex® 272 ile burada kobalt, çinko, demir, bakır ve manganez ayrılarak organik faza alınmış nikel ise rafinede bırakılmıştır. Yüklü organik faz sülfürik asit ile sıyırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Sıyırma işleminden

sonra yüklü sülfürik asit çözeltisi içerisindeki kobaltı manganez ve magnesyumdan uzaklaştırmak için sülfit çöktürme yöntemi kullanılmıştır. CoSX ünitesindeki rafine nikel solvent ekstraksiyon (NiSX) ünitesine gönderilerek nikelin Versatic^{TM}10 kullanılarak organik faza alınması ve kalsiyum ve magnezyumun rafinede bırakılması sağlanmıştır. Yüklü organik faz daha sonra sülfürik asit ile sıyırma işlemine tabi tutulmuş ve sonrasında nikel yüklü sülfürik asit çözeltisi elektroliz işlemine gönderilerek katotta toplanmıştır.

Bulong işletmesinde CoSX ünitesinde Co:Ni oranı (ayırma faktörü) 700'den büyük olması hedeflendiği için oldukça önemlidir. Artık manganez, oksidasyon ile çökmeye ve organik malzemenin bozunmasına sebep olan nikel elektrolite transfer edildiği için manganezin uzaklaştırılması önemli bir gereksinim olmuştur. Cyanex® 272 kullanılarak yaklaşık pH 6 değerinde %90'dan fazla çinko, manganez, kobalt ve yaklaşık %15 magnezyum liç çözeltiden organik faza alınmıştır. Demir ve krom nötralizasyon aşamasında uzaklaştırılmıştır. Nötralizasyon işlemi için kireç taşı ve kireç kullanılarak PLS kalsiyum ile doyurulmuş hale gelmiştir. Bu durum mekanik yüzeyler üzerinde ve ekstraksiyon ünitelerinde özellikle NiSX ünitesinde jips oluşumlarına ve çökmelerine sebep olmuştur. Jips oluşumunu önlemek için WA School of Mines'ta görevli araştırmacılar tarafından yürütülen çalışmalar sonrasında 'antiscalent' eklenerek jips oluşumu önlenmiştir. Şekil 2.7'de Bulong nikel projesi için önerilen akım şeması verilmiştir (Donegan, 2006; Flett, 2004; Flett, 2005).



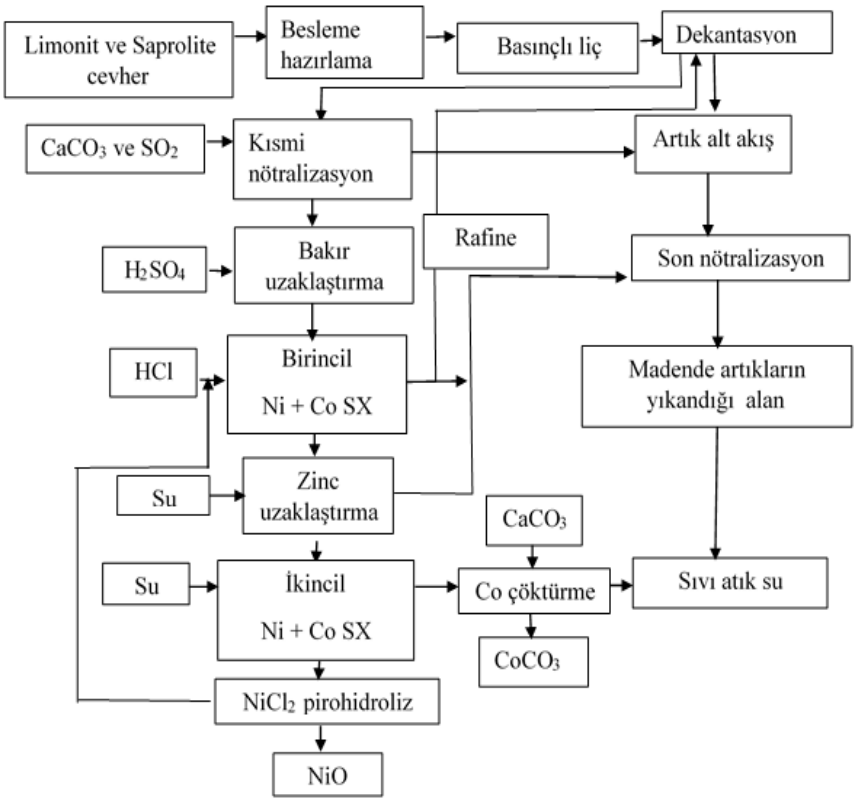
Şekil 2.7. Bulong nikel projesi için önerilen akım şeması.

2.5.4. GORO nikel/kobalt projesi

Yeni Kaledonya nikel lateritleri dünya laterit rezervinin %20'sini oluşturmaktadır. Inco Ltd. 1991 yılında Yeni Kaledonya'nın kuzeyindeki çeşitli birçok maden şirketiyle iş birliğine girmiştir. 1993 ile 1998 yılları arasında Kanada'da bulunan Inco Ltd.'de Goro'nun kullanacağı yöntem geliştirilmiş ve testleri gerçekleştirilmiştir. Solvent ekstraksiyon pilot tesisi Port Colborne, Ontario'da kurulmuştur. Burada Goro'da bulunan limonit ve saprolit türü cevherlere uygun bir yöntem geliştirilmesi için çalışmalar yapılmıştır. Yüksek oranda cevherin nem içermesi, cevherin bulunduğu alanda yeterli altyapının olmayışı, hassas çevresel konulardan dolayı pirometalurjik yöntem bu cevherler için uygun olmayacağı sonucuna varılmıştır. Gora cevher kütlesinin nisbeten düşük saprolit limonit oranından olması ve saprolit cevher içerisinde nisbeten düşük magnezyum bulunmasından dolayı bu iki yapıdaki cevherin karıştırılarak basınçlı liç ünitesine beslenmesi gerekliliği sonucuna varılmıştır. Basınçlı liç çözeltisi dekantasyon işleminden sonra çözünmeden kalan katı kısımdan ayrılmıştır. Kısmi nötralizasyon ünitesinde sülfür dioksit kullanılarak Cr^{+4} Cr^{+3}'e indirgenmiştir. Kireçtaşı serbest asidi nötralize etmek için kullanılmış ve Al, Cr, Si, Cu ve Fe safsızlıklarının çökmesinin sağlamıştır. Geriye kalan bakır iyon değiştirici reçine kullanılarak uzaklaştırılmıştır. Solvent ekstraksiyon ünitesinde liç çözeltisinden nikel ve kobaltın eş zamanlı olarak elde edilebilmesi için organik malzeme olarak Cyanex® 301 kullanılmıştır. Nikel ve kobalt ekstraksiyonu esnasında çinko nikel ve kobalt ile organik faza geçmiştir. Organik fazda hidroklorik asit ile sıyırma işleminden sonra sıyrılan çözelti içerisindenki çinko iyon değiştirme reçinesi ile kazanılmıştır. Kobaltın nikelden ayrılması ikinci solvent ekstraksiyon ünitesi içerisinde üçüncül octyl amin (tertiary octyl amine) kullanılmasıyla başarılmıştır. Kobalt bulunmayan nikelce zengin hidroklorik asit çözeltisi yüksek saflıkta nikel oksit ürün elde edebilmek için pirohidroliz işlemine tabi tutulmuştur.

Metal seçimlilik sırası Cyanex® 301'in sıvı bir organik sülfit olmasından dolayı metallerin H_2S ile çöktürülmesi sırasıyla aynı olduğu görülmüştür. Cyanex® 301 nikel ve kobaltı pH<2'de güçlü bir şekilde bakır ve çinko ile birlikte organik faza almaktadır. Organik faza alınan bakırın organik fazdan sıyrılması oldukça güç olması nedeniyle solvent ekstraksiyondan önce uzaklaştırılması gerektiği belirlenmiştir. Fe^{+3}'ün

ekstraksiyonu gerçekleşirken Fe^{+2}'nin ekstraksiyonu ancak yüksek pH değerlerinde sağlanabilmiştir. Mn, Ca ve Mg gibi safsızlıkların hiçbiri Cyanex® 301 kullanılması durumunda organik faza alınmadığı görülmüştür. Cyanex® 301'in diğer organik ekstraksiyon malzemelerine göre en büyük avantajı pH kontrolü için herhangi baz eklenmesi gerektirmemesidir. Düşük pH değerinde yapılan solvent ekstraksiyon işlemleri faz ayırma hızını arttırmış ve organik malzemenin çözünme kaybını düşürmüştür. Cyanex® 301 uygulanan pH aralığında Mn'yi organik faza almaması Goro solvent ekstraksiyon devresinin basitleşmesini sağlayan en önemli husus olmuştur. Kobaltın organik fazdan sıyrılmasını sağlamak için düşük hidroklorik asit derişimi gerekirken nikel kazanılırken yüksek hidroklorik asit (6N) gerektiği görülmüştür. Bu sıyırma için kullanılan 6N HCl Goro devresinin en önemli dezavantajlarından biridir. Bir diğer dezavantajı solvent ekstraksiyon ünitesine beslenen liç çözeltisi içerisinde düşük miktarlarda (0,02g/L-0,05g/L) Fe^{+3} bulunması durumunda Cyanex® 301'in önemli derecede oksidasyonuna neden olmasıdır. Şekil 2.8'de Goro nikel/kobalt projesi için önerilen akım şeması verilmiştir (Mihaylov vd., 2000; Flett, 2004; Flett, 2005).

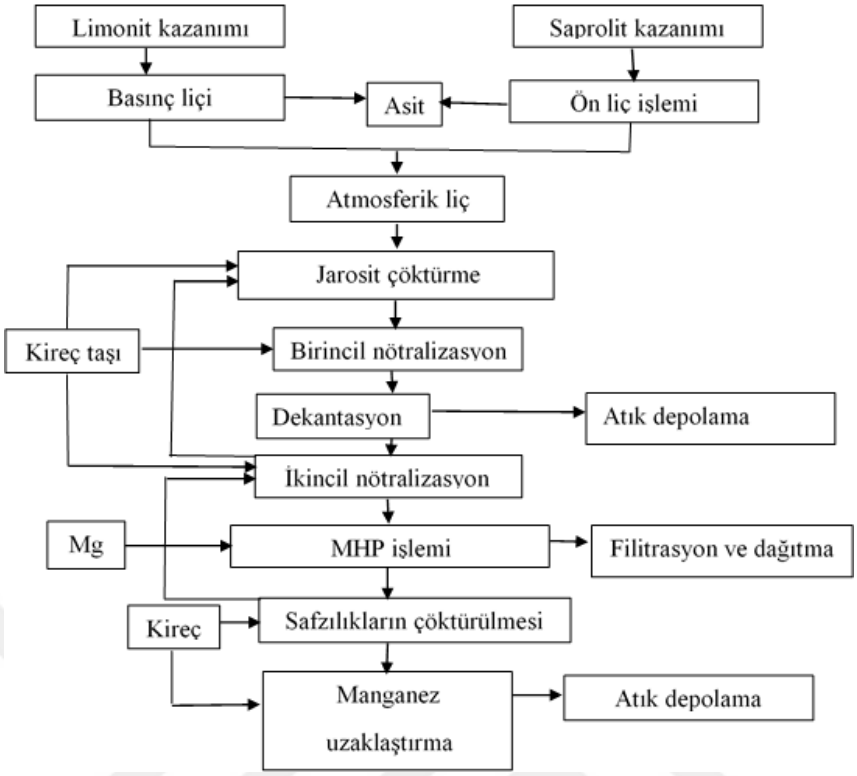


Şekil 2.8. Goro nikel/kobalt projesi için önerilen akım şeması.

2.5.5. RAVENSTHORPE nikel projesi

Ravensthorpe Nickel Operations Pty Ltd (RNO) %100 Billiton'nun yan kuruluşları olan Comet Resources (%50 hisseli) ve Queensland Nickel (QNI) Ltd (%50 hisseli) arasındaki işbirliği ile kurulmuştur. Ravensthorpe nikel, batı Avustralya'nın Perth şehrinin 570 km güney doğusunda ve Esperance şehrinin 150 km batısında yeralan bir nikel laterit kaynağıdır. Cevher kaynağı beş farklı alanda yataklanmıştır. Rezervinin 389 milyon ton ve tenörünün %0,62 olduğu belirlenmiştir. Ravensthorpe nikel tesisi basınçlı asit ünitesi, liç sonrası kalan çözünmeyen kısmın tekrar liçi için birincil nötralizasyon ünitesi, dekantasyon, ikincil nötralizasyon ünitesi, MHP çöktürme ünitesi, manganez uzaklaştıma ve hidroksit çöktürme ünitesi ve yıkama ve filitrasyon ünitesinden oluşmaktadır.

Basınçlı asit liç işlemi 250°C'de gerçekleştirilmiş ve %93 Ni, %94 Co, %93 Mg, %85 Zn ve %85 Mn nikel laterit cevherden çözeltiye alınmıştır. Asit tüketimi 480 kg/t cevher olarak belirlenmiştir. Cevher içerisinde bulunan magnezyum magnezyum sülfat olarak otoklav içerisinde çökerken bu esnada cevher içerisinde bulunan nikel ve kobalt eş zamanlı olarak çökmektedir ve çöken malzeme magnezyum sülfatın rahatça çözülebileceği bir sıcaklıkta tekrar atmosferik ortamda liç işlemine tabi tutulmuştur. Böylece cevherden nikel kazanma veriminin %2,1 oranında arttırılmıştır. Dekantasyon işleminden sonra katı ve sıvı ayrımı yapılarak çözelti ikincil nötralizasyon ünitesine gönderilmiş ve burada çözeltide geriye kalan safsızlıklar çöktürülmüştür. Filtre edilen çözelti MHP ünitesinde nikel ve kobalt hidroksitleri elde edebilme MgO kullanılarak çöktürme ile sağlanmıştır. Kireç, jips oluşturduğu için bu projede kullanılmamıştır. %99'dan fazla nikel kazanımı hedeflendiği için çözelti pH'sı 8.2'ye çıkarılmıştır. Çözelti içerisinde kalan artık manganez, manganez çöktürme adımında uzaklaştırılmıştır. Çözeltiden tamamiyle bir manganez uzaklaştırması pH 9'da sağlanmıştır. Şekil 2.9'da Ravensthorpe nikel/kobalt projesi için önerilen akım şeması verilmiştir (Miller vd., 2001; Miller vd., 2005).



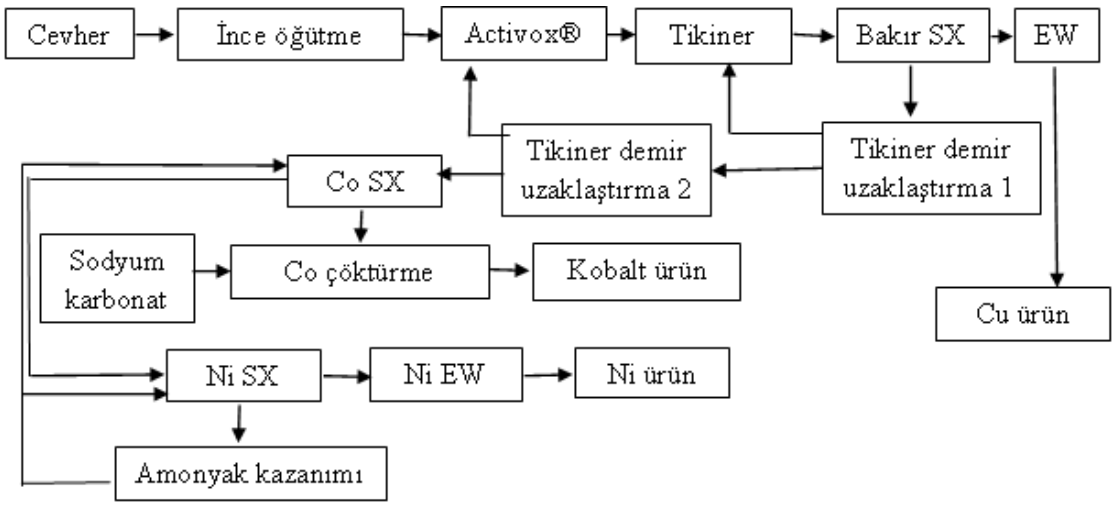
Şekil 2.9. Ravensthorpe nikel projesi için önerilen akım şeması.

2.5.6. TATİ Nikel projesi

Tati Nickel Mining Company %85'i Lion Ore Mining International'a ait ve %15'i Botswana hükümetine ait bir işletmedir. Pheonix cevher yatağı Botswana'da yeralan Francistow şehrinin 45 km kuzey doğusunda bulunmaktadır. Şirket burada 300 000 ton/yıl düşük tenörlü nikel sülfit üretmektedir. Tesis için yöntem ve mekaniksel dizaynı Batı Avustralya'da Osborne Park'ta yeralan Western Minerals Technology (WMT)'nin mühendisleri tarafından geliştirilmiştir. Tati Nikel ince öğütme ünitesi, Activox® liçi (sülfit konsantrelerinin oksitleyici liçi yöntemi) ünitesi ve standart hidrometalurjik üniteler olan katı sıvı ayırma ünitesi, demir uzaklaştırma ünitesi, solvent ekstraksiyon ünitesi ve değerli metallerin kazanılması için elektroliz ünitesinden oluşmaktadır.

Activox® liç işleminde öğütülmüş konsantre 5 adet kompartmanı bulunan sigara şeklinde bir otoklav içerisinde temel (base) metalleri çözeltiye almak için oksitlenmektedir. Her bir kompartmana oksijen enjekte edilmekte ve konsantre, asit birincil besleme ünitesinden aktarılmaktadır. Oksitlenmiş olan katı ve sıvıdan oluşan malzeme otoklav çıkışından dekantasyon tikinerlerine basılmaktadır. Dekante olmuş çözelti direkt olarak

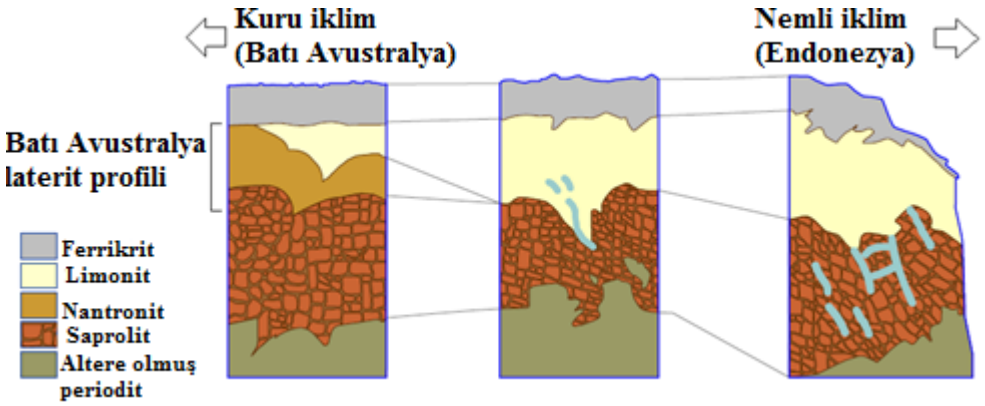
bakır solvent ekstraksiyon ünitesine gönderilerek burada Acorga M5640 kullanılarak ekstraksiyonu gerçekleşmektedir. Metal sıyırma işlemi bakır elektroliz işleminden sonra oluşan atık elektrolit tarafından gerçekleştirilmektedir. Bakırca zengin elektrolit, ticari boyutta olan paslanmaz çelikten yapılmış katot üzerine birikinceye kadar hücre boyunca sirkülasyonu sağlanmaktadır. Atık bakır elektrolit bakır solvent ekstraksiyon ünitesine döndürülmektedir. Bakır rafinesi ilk aşama olan demirin oksitlenmesiyle götit olarak çöktürüldüğü birinci aşama çöktürme ünitesine gönderilmektedir. Bu aşamada reaksiyon sonucunda asit üretilmiş buda kireç taşı kullanılarak nötralize edilmiştir. Filtre edilen alt akım kobalt PLS tankına gönderilmekte ve burada Cyanex® 272 kullanılarak kobalt organik faza alınarak safsızlıklardan uzaklaştırılmıştır. Kobalt ve az da olsa kalan safsızlıklar yüklü organik fazdan asit ile sıyırma işlemine tabi tutulmuş ve çözelti içerisinden sıyrılan kobalt ve safsızlıklar karbonatlar olarak çöktürülmüştür. Kobalt rafinesi nikel PLS tankına gönderilerek nikelce zengin PLS'den nikel Versatic^{TM}10 kullanılarak kazanılmaktadır. Nikel sıyırma işlemi nikel elektroliz hücresinde kalan artık nikel elektrolitlerin yeniden sirkülasyonuyla gerçekleştirilmektedir. Nikelce zengin elektrolit, ticari boyutta olan başlangıç levhalarının üzerine birikinceye kadar hücre boyunca döndürülmektedir. Şekil 2.10'da Tati nikel için önerilen akım şeması verilmiştir (Kloiber vd., 2005).



Şekil 2.10. Tati nikel için önerilen akım şeması.

3. LATERİTİK YATAKLAR

Lateritleşme, çözünme kabiliyeti olan K, Na, Mg, Ca, Si gibi elementlerin bozuşması ve az çözünebilen Fe, Al gibi elementlerin birikimine neden olan ve nemli-yağışlı tropikal iklimler altında oluşan bir ayrışma işlemidir. Lateritik nikel cevherleri dünyanın tropikal ve alt tropikal bölgelerde demir-magnezyum mineralleri (olivin, piroksen ve amfibol) içeren aşınmaya uğramış ultramafik kayaçlarda yer almaktadır. Ni-lateritler, yüksek Ni (~2000 ppm) ve Co (~110 ppm) içeriklerine sahip olan ve Paleozoyik'ten Tersiyer'e kadar farklı jeolojik ortamlarda oluşmuş dunit (olivin), peridotit (olivin, piroksen, hornblend), piroksenit (orto-klinopiroksen), hornblendit (hornblend) ve serpantinit türü kayaçlardan meydana gelen ultramafik kayaçların, tropikal iklim koşulları altında mekanik ve kimyasal olarak bozuşması ile oluşan kalıntı ürünlerdir ve ortalama %0,2-0,4 oranında Ni içermesi bakımından önemlidirler (Tufan, 2014). Serpantin, su bulunması durumda 200°C ve 500°C sıcaklık arasında hidrotermal olarak olivinin alternasyonuyla oluşur. Serpantinleşme esnasında nikel çözelti içerisinde hareket ederken geriye kalan nikel serpantin içerisinde veya serpantinleşmenin yan ürünü olan magnetitle birleşir. Ultramafik kayaçların kimyası ve minerolojisi jeolojik zaman içerisinde meydana gelen yer kabuğundaki kalınlaşma, deniz seviyesindeki değişimler, deniz zemininde meydana gelen kaymalarla ile değişmiştir. Bakır, kurşun ve çinko gibi iz elementleri miktarsal olarak daha çok eski yaşlı ultramafiklerde bulunurlar. Lateritleşme esnasında en eski ve en fazla deformasyona uğramış ultramafik kayaçlar Avustralya ve Brezilya'da kambriyum öncesine ait komplekslerde bulunur. Küçük miktarda fakat yüksek derecede makaslama kuvvetine maruz kalmış inklüzyonlar Guetemalo, Kolombiya, Hindistan ve Burma'da oluşmuştur. Mesozoik adaların kıvrımlarına doğru Tersiyer ofiyolitlerin itilmesi ve kıtalarda çarpışma zonlarının oluşmasıyla Yeni Kaledonya, Küba, Endonezya ve Filipinler gibi plato, yükselti ve çökelti yerşekilleri oluşarak buralarda lateritleşme meydana gelmiştir. Lateritik nikel yatağının tipik kesit görünüşünü Şekil 3.1'de verilmiştir (Dalvi vd, 2004).



Şekil 3.1. Lateritik nikel yatağının tipik kesit görünüşünü.

Ni-lateritler, ekonomik olarak işletilebilecek oranda Ni ve Co rezervleri içeren ultramafik kayaçlardan şekillenen regolit materyalleridir. Ni ve Co içerikleri, ayrışan bir profil içerisindeki ünitelerde yada ünitede oluşur. Ana kaya, iklim, drenaj, jeomorfoloji ve bileşim baz alınarak Ni-lateritler ile ilgili farklı sınıflamalar literatürde mevcuttur. Ni-lateritler mineralojisine göre 3 ana tipte sınıflanabilmektedir (Tufan, 2014):

I. Tip A (Sulu Mg-silikat yataklar): Alt-saprolit zonunda sulu Mg-Ni-silikatlar bakımından zengindir. Sulu Mg-silikat yatakları "garniyerit" şeklinde bilinen Ni-içeren hidrosilikatların ve talk, klorit, sepiyolit, serpantinitin başlıca nikelli türlerinden meydana gelen oldukça değişken bir mineralojiye sahiptir.

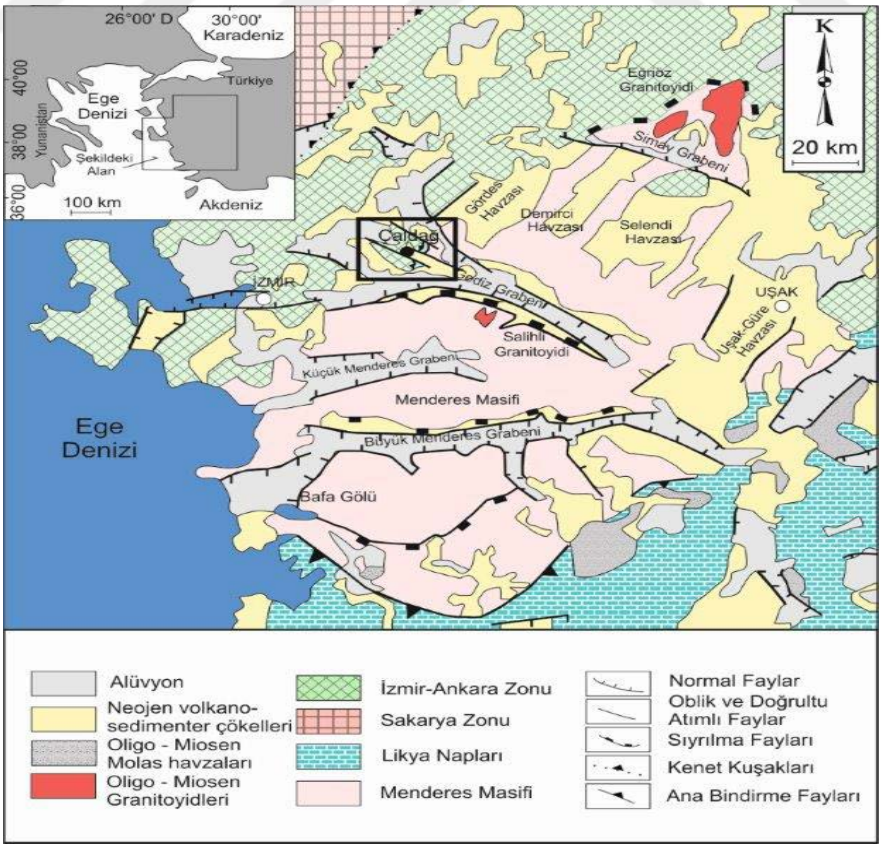
II. Tip B (Kil silikat yataklar): Orta-üst saprolit zonunda yaygın olarak Ni-zengin simektit (nontronit, saponit) içermektedir. Bu minerallerdeki nikel, %4'ün üzerinde ortalama konsantrasyon ile oktahedral tabakadaki Fe^{3+}'ın yerine geçmekte veya yapısal tabakalar arasında tutunabilmektedir. Genellikle ortalama %1,21 (%1-1,5) Ni içerir.

III. Tip C (Oksit yataklar): Pedolit-saprolit sınırında bir tabakada oluşan Feoksihidroksitler (götit)'den meydana gelir. Literatürde yaygın olarak limonit şeklinde bilinen demir oksitler, bu yataklarda egemendir. Götit ve zayıf kristalleşmiş Fe-oksihidroksitler, bu yataktaki nikele ev sahipliği yapan ana minerallerdir. Manganez oksitler (asbolan, litoforit) yaygındır ve nikel/kobalt

açısından zenginleşmektedir. Cevherli zonda daha az oranda bulunan diğer demir oksitler, düşük Ni içeriklerine sahiptir.

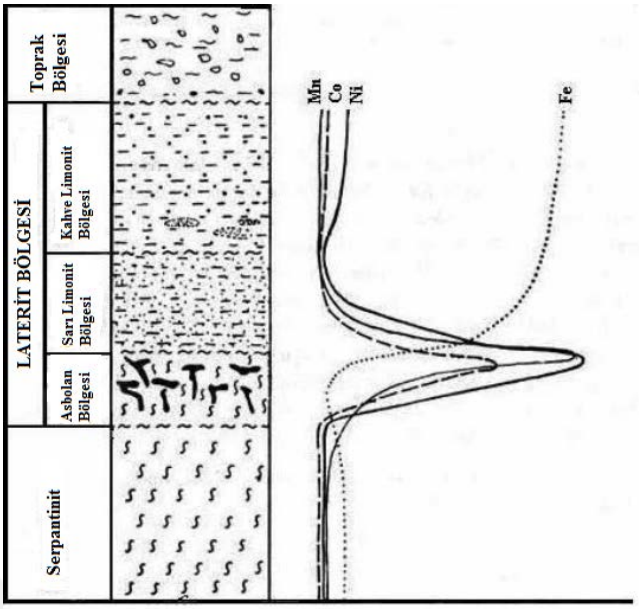
3.1. Çaldağ Bölgesinin Jeolojisi ve Minerolojisi

Çaldağ lateritik nikel-kobalt cevher yatağı Manisa Turgutlu ilçesinin 25 km kuzeyinde bulunmaktadır. Çaldağ (Turgutlu-Manisa) lateritik Ni-Co yatağı, % 1,14 Ni (430.000 ton nikel) ve % 0,05 Co (19.000 ton kobalt) olmak üzere 38 milyon ton cevher içermektedir. Çaldağ Ni-Co yatağı Geç Kretase-Erken Paleosen yaşlı ofiyolitik karmaşık içinde yer almaktadır. Çaldağı bölgesinde alttan üste doğru Menderes Masifinin örtü serisine ait Paleozoyik yaşlı metamorfikler ve bu metamorfik seriyi bindirmeli olarak üstleyen Bornova Karmaşığına ait birimler gözlenir. Bu birimler uyumsuz olarak Neojen yaşlı karasal gölsel çökeller tarafından örtülür. Çaldağın kuzey ve güneyindeki çöküntülerde alüvyonal birimler, bölgedeki en genç çökelleri oluşturur. Çaldağ yatağının yerini gösterir harita Şekil 3.2'de verilmiştir (Helvacı vd., 2013).



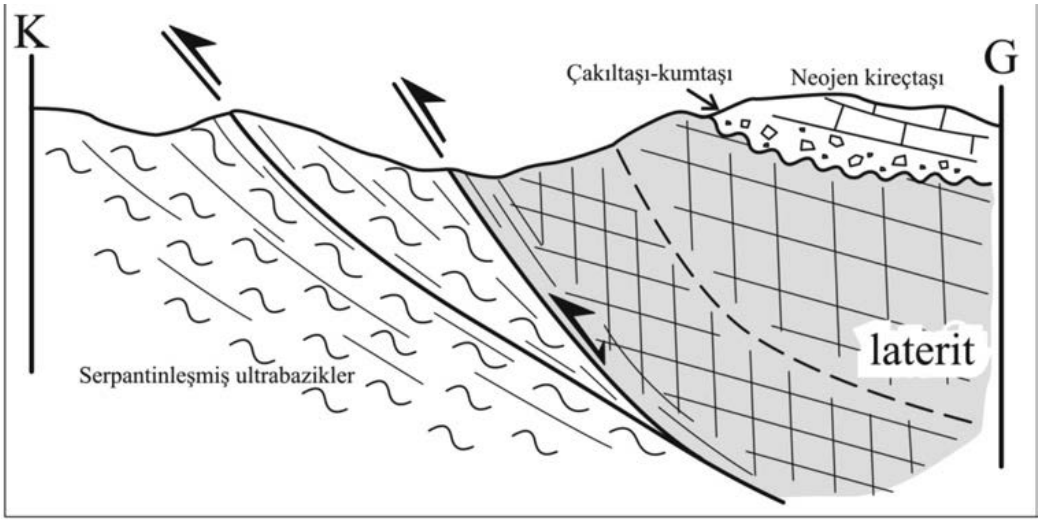
Şekil 3.2. Çaldağ yatağının yerini gösterir harita.

Çaldağ Bölgesi'nde bulunan kayalar Paleozoyik, Mesozoyik ve Tersiyer yaşlıdırlar. Paleozoyik yaşlı kayalar fillat, kumtaşı ve kristalize kireçtaşlarından oluşurlar. Alt seviyelerinde gri renkli olan kristalize kireçtaşları, üste doğru beyaz renkli dolomitik katmanlarla temsil edilirler. Bölgede yerleşme yaşı Üst Kretase olan ofiyolit karmaşığının tüm birimlerine rastlanmaktadır. Ancak Çaldağ demir-nikel-kobalt yatağı serpantinit üzerinde gelişmiştir. Lateritleşmenin köken kayacı olan serpantinit, doğu ve güneyde Paleozoyik yaşlı rekristalize kireçtaşları tarafından evrelenmiştir. Serpantinitin içinde yer aldığı ofiyolit karmaşığı batı ve kuzeybatıda devam etmektedir. Aşınma sonucu bugün yer yer serpantinit üzerinde şapka şeklinde kalmış Tersiyer yaşlı kayalar yeşilimsi renkli kil katmanlarından, fosilsiz ve fosilli tatlısu kireçtaşlarından oluşurlar. Bu kayalar serpantinit ve ondan oluşan lateritik zonla uyumsuzluk oluştururlar. Ofiyolit karmaşığının Üst Kretase'de yerleşmesinden sonra bu yörede en az iki tektonik hareketin etkin olduğu görülmektedir. Birincisi lateritleşme olgusundan hemen sonra, yani Eosen'den önce veya Eosen başında, ikincisi Eosen'den sonradır. Bu durum yatak çevresinde belirgin şekilde izlenmektedir. Bu tektonik hareketlerin etkili olmasında plastik yapılı serpantinitin katkısı büyük olmuştur. Lateritleşme sonrası tektonik hareketler lateritik zonun parçalanmasına ve yer yer de aşınıp taşınmasına neden olmuştur. Bu aşınmanın bazen taze serpantinite kadar indiği gözlenmektedir. Daha sonra fosil laterit ve serpantinit, Eosen yaşlı çökel kayalar tarafından örtülmüştür. Eosen'den sonra gelişen tektonik olaylar serpantinitle birlikte lateritik zonun ve Eosen yaşlı çökel kayalarının yer yer parçalanmasına ve 40-50 dereceye varan eğimler kazanmalarına neden olmuştur. Daha sonra fosil laterit yer yer erozyona uğramıştır. Diğer taraftan Eosen yaşlı örtü kayalar kısmen de olsa lateritik zonun aşınmasını engellemiştir. Demir üretiminin yapıldığı yarmalarda fosil lateritler daha iyi incelenmiştir. Bu yarmalarda en üstte siyahımsı koyu kahverengi sert bir zon (kahverengi limonit zonu), bunun altında sarımsı kahverengi-turuncu, gevşek dokulu, yumuşak bir zon (sarı renkli limonit zonu), daha altta ise asbolan, kil mineralleri, kalsit, limonit ve kalsedonla karışan toprağımsı serpantinit zonu (asbolanca zengin zon) izlenmektedir. Lateritin altında taze serpantinite geçiş görülmektedir. Lateritin üstünde az miktarda çört blokları ve jips oluşumları da vardır. Çaldağ lateritik cevher yatağında metal dağılımı Şekil 3.3'de verilmiştir (Çağatay vd., 1981).



Şekil 3.3. Çaldağ lateritik cevher yatağında metal dağılımı.

Çaldağı'ndaki ultramafik kayaların çoğu tanınmayacak düzeyde ayrışmaya uğratmıştır. Özellikle serpantinleşmenin yaygın olarak gözlendiği bu kayalar çok sayıda makaslama zonlarıyla kesilmiştir. Bu makaslama zonları lateritik düzeyler içinde yaygın olarak bulunur. Serpantinleşmiş tektonik dilimler ile lateritik düzeyler sıkça yapısal dokanaklıdır. Yersel olarak lateritik düzeyler serpantinleşmiş dilimlerin üzerinde ve altında gözlenir Şekil 3.4'de Çaldağ içinde serpantinleşmiş ultrabazik kayalar üzerine bindirmeli fayla oturan lateritik oluşumu gösterilmektedir (Helvacı vd., 2013).



Şekil 3.4. Çaldağ içinde serpantinleşmiş ultrabazik kayalar üzerine bindirmeli fayla oturan lateritik oluşumu.

Çaldağ Ni-Co yatağı içindeki Ni içerikli ana kil mineralleri lizardit $(MgNi)_3SO_2O_5(OH)_4$, ve falkondoit $(Ni,Al)_2Si_4O_{10}(OH)_2.nH_2O$) tir. Asbolan yataktaki kobalt içeriği açısından en önemli oluşumdur. Serpantinleşmiş ultrabaziklerin üzerinde farklı oranlarda Ni içeren lateritik zonlar oluşmaktadır. Yatağın üst zonlarına doğru gidildikçe demirli ve silisli düzeyler artmaktadır. Yanal olarak opalleşme, kalsedonlaşma ve karbonatlaşma gösteren ultrabaziklere geçiş gözlenir. Ocak tabanında serpantinleşmiş ultrabazik kaya dayanımlı, sert saprolit olarak adlandırılabilir. Lateritleşmenin gelişim mekanizmasını yansıtan bir gövdeden ayrılan dallar şeklinde başlıca demiroksitlerden oluşan damar sistemleri tarafından katedilmektedir. Demiroksitlerin egemen olduğu bölüm üste doğru kalınlaşıp ve ana kaya ultrabaziğe doğru incelerek damar, damarcık ve ağsı kılcal demiroksit oluşumları şeklinde gözlenir. Götitler en yaygın cevher mineralidir, olivin ve piroksen gibi kayaç yapıcı minerallerin yanısıra pirit ve kromitleri de bulunmaktadır. Yaygın olarak koyu kahverengi-siyah renkli dayanımlı kolloform yapılar halinde ve sarımsı limonitik kütleler içinde yeralır. Demiroksitlerin egemen olduğu bölüm üste doğru kalınlaşıp ve ana kaya ultrabaziğe doğru incelerek damar, damarcık ve ağsı kılcal demiroksit oluşumları şeklinde gözlenir.

Dayanımı yüksek sert saprolit olarak tanımlanan serpantinleşmiş ultrabaziklerin üzerinde kalınlığı en fazla 30-40 cm arasında değişen yataya yakın kil düzeyi yeralmaktadır. Dalgalanmalar sunan yataya yakın dayanımlı saprolit ile demir laterit arasında kalan killi zon %0,8 ile 1,5 arasında nikel içermektedir. Kil düzeyinin demir oksitli laterite göre oldukça sınırlı olan kalınlığı lateritleşme sürecinde iklimin bol yağışlı ve önemli olduğuna işaret etmektedir. Lateritin üst bölümlerinde gözlenen otokton silisli-demirli laterit ile olasılıkla bindirmelerle taşınmış demir laterit arasındaki yüzeyler boyunca gelişmiş olan kil düzeylerinin nikel içeriği sınırlıdır. Bu killer lateritleşme öncesinin serpantin ve/veya ultrabazik kayalarına ait blokları çevreler şekilde gözlenmektedir. Lateritleşmenin yukarıdan başlayıp aşağıya doğru ilerlediğini gösteren yapılar tektonizmadan ve ikincil sedimenter taşınmadan korunabilmiş olduğu için ilksel serpantinleşmiş ultrabazik-laterit dokanağının iyi gözlemlenir.

Lateritik zon içinde geçiş gösteren birlikte oluşmuş bölümler olduğu gibi tektoniğin etkisi ile farklı bölümlerin karıştığı zonlara da sıkça rastlanmaktadır. Karmaşık bir yapı

sunan lateritin jeokimyasal analiz sonuçlarının kolay anlaşılması için jeokimyasal özelliklerine göre serpantinleşmiş peridotitler, karbonat ve jipsli lateritler, silisli laterit, yüksek kil içerikli laterit, yüksek demir içerikli laterit ve demir-nikel laterit alt gruplarına ayrılmıştır. Çaldağ Yatağı lateritinin farklı zonlarına ait ana oksit ve Ni-Co değerlerinin alt ve üst sınırları Çizelge 2.7.'de verilmiştir (Helvacı vd., 2013).

Çizelge 3.1. Çaldağ Yatağı lateritinin farklı zonlarına ait ana oksit ve Ni-Co değerlerinin alt ve üst sınırları.

	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	Fe_2O_3 (%)	MgO (%)	CaO (%)	MnO (%)	Ni (ppm)	Co (ppm)
Peridotit-saprolit	16-45	0,1-1	7-23	14-43	0-33	0-0,3	1482-1000	40-620
Bazik volkanikler	32-57	10-23	2-22	1-7	0-13	0-0,2	5-10000	34-528
Ni içeren kil	9-64	9-20	7-30	1-9	0-5	0-3	1000-105000	23-5200
Karbonat-jips içeren laterit	0-40	0-1	1-11	0-5	15-52	0-0,7	181-23000	9-1463
Silisli laterit	40-95	0-6	0-40	0,5-1	0-15	0-0,05	11-10000	620-2444
Fe-Ni laterit	20-56	1-10	30-69	0-2	0-2	0-1	3333-16298	136-1315
Fe laterit	2-15	0-2	70-85	0-1	0-2	0-2	5-15000	5-1410

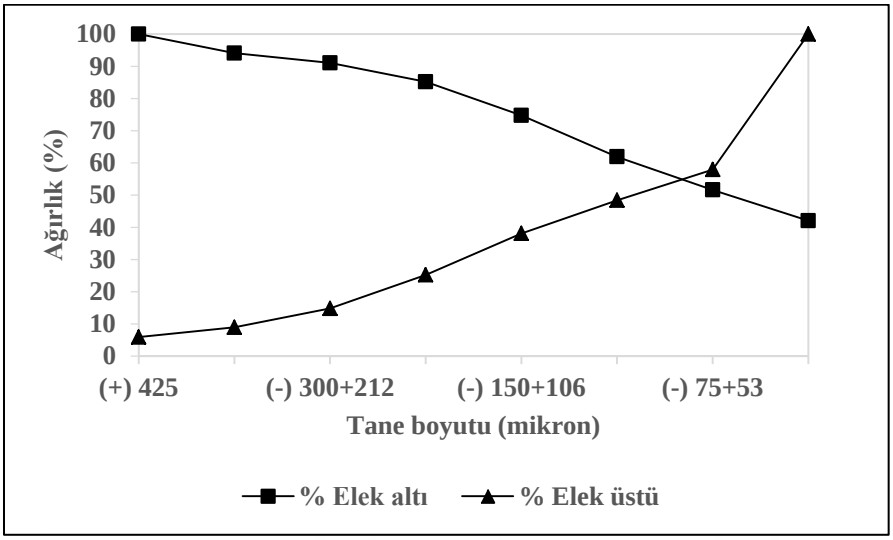
4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Materyal

Çalışmalarda, ülkemizin Ege bölgesinde yer alan Manisa iline bağlı Turgutlu ilçesindeki Çaldağ lateritik nikel cevheri kullanılmıştır. Çaldağ lateritik nikel cevheri VTG Holding'e bağlı Çaldağ Nikel pilot tesisinden temin edilmiştir. Temin edilen cevher, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü Cevher Hazırlama laboratuvarına getirilerek oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Lateritik nikel cevheri çeneli kırıcıdan geçirilmiş değirmene beslemek için istenilen tane boyutuna indirilmiştir. Çeneli kırıcıdan çıkan cevher homojen bir dağılım sağlamak için konileme-dörtleme ve Riffle yöntemleri kullanılmıştır. Yaklaşık 50 kg cevher ikiye ayrılmıştır. 25 kg cevher bilyeli değirmen kullanılarak öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Öğütülen cevher elek analizi için titreşimli eleklerde elenmiş ve elek analizi işlemi gerçekleştirilmiştir. Cevherin kimyasal özelliklerinde bir değişikliğe neden olmamak için eleme işlemi kuru olarak yapılmıştır (Simate, 2009). Farklı boyutlarda elde edilen lateritik nikel cevheri plastik kutulara konarak cevherin yapısal, mineralojik ve kimyasal içeriğinin belirlemek için hazır hale getirilmiştir. Çizelge 4.1 ve Şekil 4.1'de numuneye ait elek analizi sonucu verilmiştir.

Çizelge 4.1. Çaldağ nikel cevherinin bilyalı değirmende öğütülmesinden sonra elde edilen elek analizi sonucu.

Tane Boyutu, mikron	Ağırlık, g	Ağırlık, %	K.A., %Elek altı	K.A., %Elek üstü
+425	1049,3	5,87	100	5,91
-425+300	541,9	3,03	94,09	8,94
-300+212	1048,9	5,87	91,06	14,81
-212+150	1863	10,431	85,19	25,24
-150+106	2298,7	12,86	74,76	38,10
-106+75	1837,7	10,28	61,9	48,38
-75+53	1708,5	9,56	51,62	57,94
-53	7513,3	42,06	42,06	100
TOPLAM	17861,3	100		



Şekil 4.1. Çaldağ nikel cevherinin bilyalı değirmende öğütülmesinden sonra elde edilen tane boyut dağılımı.

Kimyasal liç çalışmalarına başlamadan önce lateritik nikel cevherinin farklı boyutlardaki yoğunlukları helyum gazı kullanılarak Quantachrome multipycnometer (Quantachrome Instruments, Florida, USA) yardımıyla belirlenmiştir. Yüzey alanı belirleme işlemleri Blaine test yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.2'de farklı tane boyutlarındaki cevherin yoğunluk ve yüzey alanı değerleri gösterilmektedir.

Çizelge 4.2. Farklı boyutlarda cevherin yoğunluk, yüzey alanı ve gözeneklilik özellikleri.

Tane boyutu, mm	Yüzey alanı, cm^2/g	Yoğunluk, g/cm^3	Gözeneklilik
-0,212+0,150	489	2,808	0,553
-0,150+0,106	805	2,789	0,564
-0,106+0,075	1226	2,808	0,570
-0,075+0,053	2227	2,755	0,562
-0,053	5158	2,805	0,571

Cevherin kimyasal içeriğini belirlemek için Philips PW-2404 x ışınları floresans (XRF) cihazı kullanılarak Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümünde farklı boyutlardaki cevherlerin analizi yapılmıştır. Çizelge 4.3'de cevherin farklı boyutlardaki kimyasal içerikleri verilmiştir. Farklı boyutlardaki cevherler aynı zamanda kral suyu (3:1 oranında, hidroklorik asit, HCl: nitrik asit, HNO_3) içerisinde 1g cevher numunesi alınarak numunenin rengi beyaza dönüşene kadar seramik elektrik ocağı üzerinde çözündürülmüştür. Çözeltinin nikel, kobalt ve demir içeriği Thermo Scientific

3300 atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS) kullanılarak belirlenmiştir. Çizelge 4.4'de cevherin farklı boyutlar için metal içeriği verilmiştir.

Çizelge 4.3. Çaldağ nikel cevherinin farklı boyutlarda minerolojik içeriği (XRF analiz sonuçları).

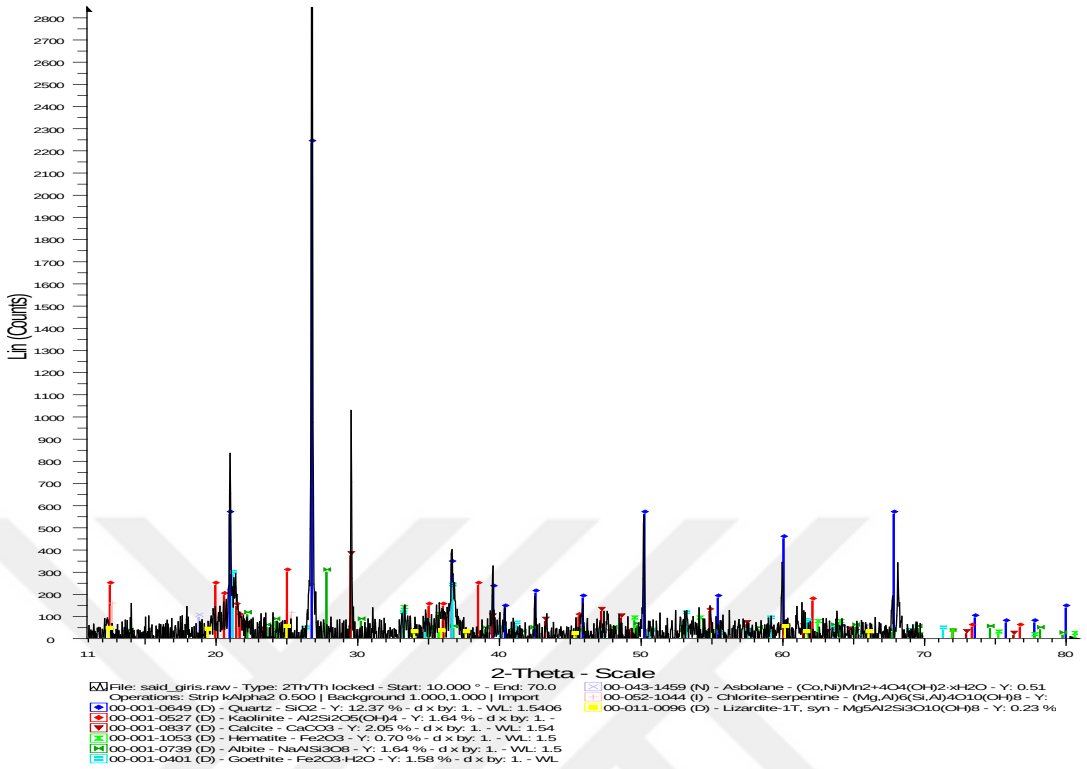
Element, kütle (%)	Tane boyutları, mm				
	+150	-0.150+0.106	-0.106+0.075	-0.075+0.053	-0.053
MgO	2,1384	3,0078	3,3661	4,1708	4,5860
Al_2O_3	2,0213	1,9540	2,0127	2,5347	2,5386
SiO_2	57,9654	53,0100	51,1211	48,8249	45,1178
SO_3	0,0790	0,0890	0,0897	0,0809	0,1035
K_2O	0,2429	0,2720	0,2720	0,2896	0,3030
CaO	2,5886	2,9134	2,9881	3,0960	3,4110
TiO_2	0,0841	0,0633	0,0850	0,1254	0,0930
Cr_2O_3	1,1913	1,2286	1,0762	1,1426	0,8610
MnO	0,2466	0,3250	0,3736	0,3655	0,3748
Fe_2O_3	25,3142	28,1836	28,5437	29,1409	31,6869
Co_2O_3	ND	0,0923	0,0940	0,1021	0,0902
NiO	0,9229	1,1374	1,2283	1,2763	1,4482
LOI*	6,9960	7,7300	8,1090	8,5800	9,3860

*LOI: Yanma sonucunda kayıp, ND: belirlenemedi

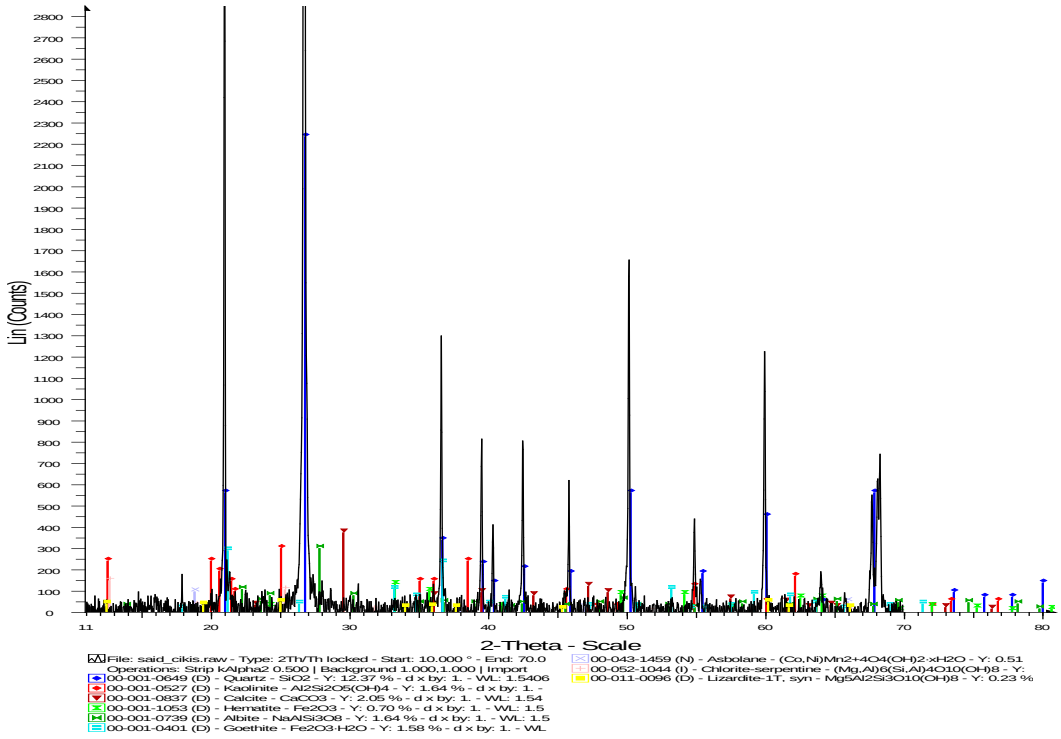
Çizelge 4.4. Cevherin farklı boyutlar için metal içeriği (AAS analiz sonuçları)

Tane boyutu, mm						
Örnek no	Element, Ağ, (%)	+0,150	-0,150+0,106	-0,106+0,075	-0,075+0,053	-0,053
1	Ni	0,6748	0,8394	0,9857	1,0703	1,0805
2	Ni	0,6558	0,8346	1,0041	1,0713	1,0794
3	Ni	0,6714	0,8174	0,9947	1,0715	1,0840
Ortalama	Ni	0,6673	0,8305	0,9948	1,0710	1,0813
1	Co	0,0439	0,0500	0,0590	0,0579	0,0490
2	Co	0,0447	0,0518	0,0573	0,0594	0,0494
3	Co	0,0442	0,0522	0,0592	0,0600	0,0496
Ortalama	Co	0,0442	0,0513	0,0585	0,0591	0,0493
1	Fe	17,560	18,687	20,910	21,815	22,161
2	Fe	17,562	18,963	21,331	20,915	21,032
3	Fe	17,840	19,184	21,642	22,388	21,556
Ortalama	Fe	17,654	18,944	21,294	21,706	21,916

Cevher içerisindeki fazların incelemesi Bruker DX8 Advance x ışınları difraktometresi (XRD) Cu $K_{\alpha 1}$ (dalgaboyu 1,5406 Å) 40 kV and 30 mA'de kullanılarak Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Metalurji Enstitüsünde gerçekleştirilmiştir. XRD 2θ kırınım açısı silikon standart kullanılarak kalibre edilmiştir. ICDD PDF-4/Minerals yazılımı kullanılarak XRD incelemesi neticesinde ana pikler kuvars (kart no: 001-0649-SiO_2), kaolenit (kart no: 001-0527-$Al_2Si_2O_5(OH)_4$), ve kalsit (kart no: 001-0837-$CaCO_3$) olarak bulundu. Götit (kart no: 001-0401-$Fe_2O_3.H_2O$), hematit (kart no: 001-1053-Fe_2O_3), albit (kart no: 001-0739-$NaAlSi_3O_8$), lizardit (kart no: 011-0096-$Mg_5Al_2Si_3O_{10}(OH)_8$), asbolan (kart no: 043-1459-$(Co,Ni)Mn2+4O_4(OH)_2.xH_2O$) (nikel ve kobaltça zengin mineral) ve serpantin (kart no: 052-1044-$(Mg,Al)_6(Si,Al)_4O_{10}(OH)_8$) ikincil pikler olarak bulundu. Şekil 4.2. ve 4.3'de çalışmalar sonucunda bulunan en iyi koşullar için, liç öncesi ve liç sonrası XRD analiz sonuçları gösterilmiştir.

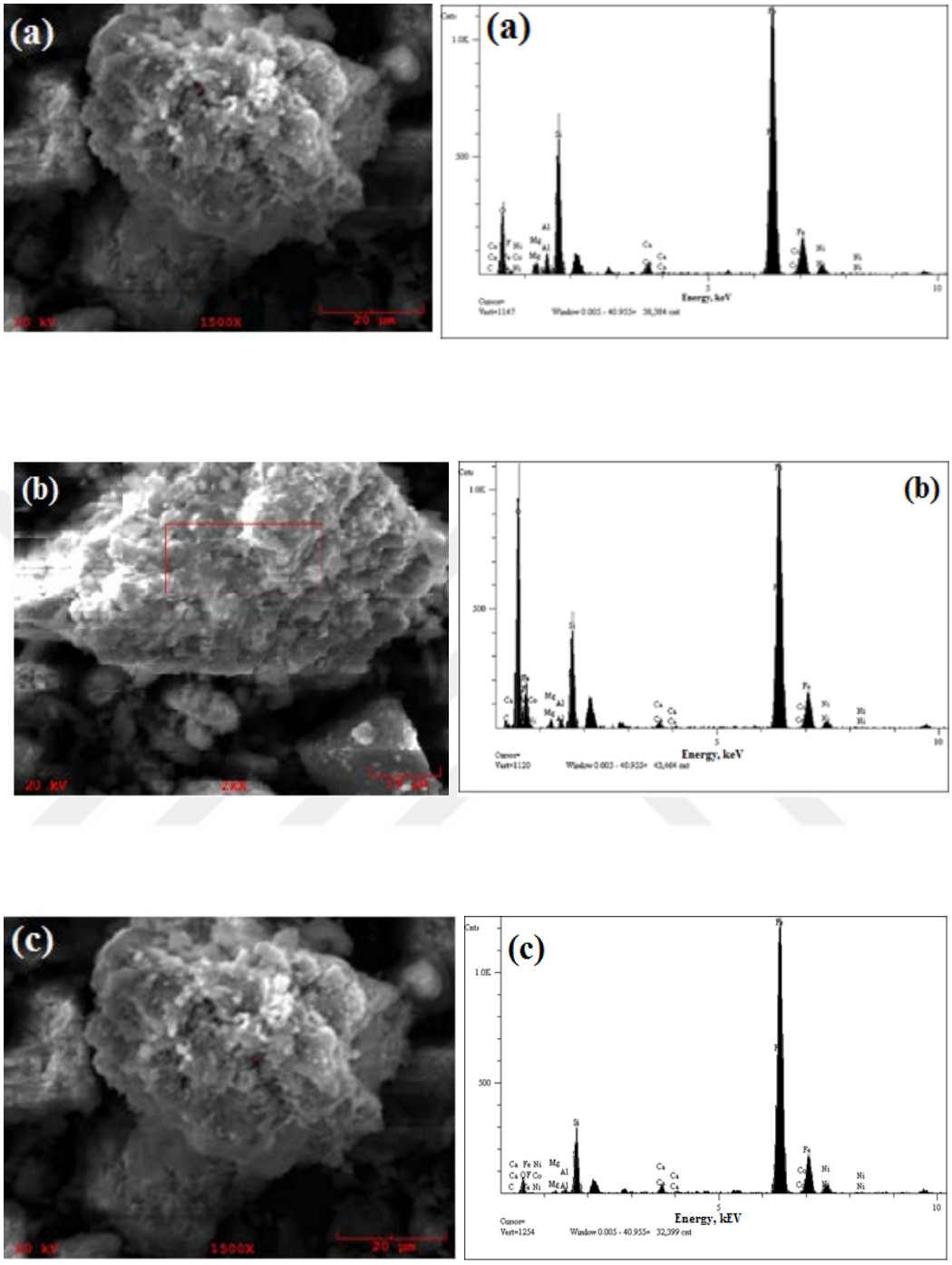


Şekil 4.2. Çaldağ nikel cevherinin liç öncesi -0,053 mm tane boyutu için XRD görüntüsü.



Şekil 4.3. Çaldağ nikel cevherinin liç sonrası -0,053 mm tane boyutu için XRD görüntüsü.

XRD bulgularını desteklemek adına liç işlemleri öncesi -0,053 mm tane boyutundaki nikel laterit cevherinin Jeol JSM-5600 LV taramalı elektron mikroskobu (SEM) buna bağlı enerji dağıtıcı x ışınları spektrometresi (EDX) kullanılarak Eskişehir Osmangazi Üniversitesi SEM analiz laboratuarında incelemesi yapılmıştır. SEM-EDX incelemeleri sonucunda nikel ve kobalt elementlerinin götit/hematit'e benzer taneler ve aynı zamanda kil minerallerine benzer taneler ile bulunduğu görülmüştür. %3,5 Ni ve %0,47 Co götit/hematit'e benzer tanelerde yeraldığı, %61 Si ile %0,19 Mg, %0,43 Al, %0,27 Ca, %0,47 Ni and %0,33 Co' nun ise kil minerallerine benzer taneler ile bulunduğu görülmüştür. Şekil 4.4'de götit/hematit minerallerine benzer tanelerin SEM-EDX görüntüleri ve Şekil 4.5'de kil minerallerine benzer tanelerin SEM-EDX görüntüleri verilmiştir. Götit/hetatit minerallerine benzeyen taneleri SEM-EDX görüntülerinin kimyasal analizleri Çizelge 4.5-4.7'de verilmiştir. Kil mineraline benzer tanelerin kimyasal analizi Çizelge 4.8-4.10'da verilmiştir.



Şekil 4.4. Götit/hematit minerallerine benzer tanelerin SEM-EDX görüntüleri: a) birinci görüntü, b)İkinci görüntü, c)üçüncü görüntü.

Çizelge 4.5. (a) Birinci görüntü götit/hematit minerallerine benzer tanelerin EDX analiz sonucu.

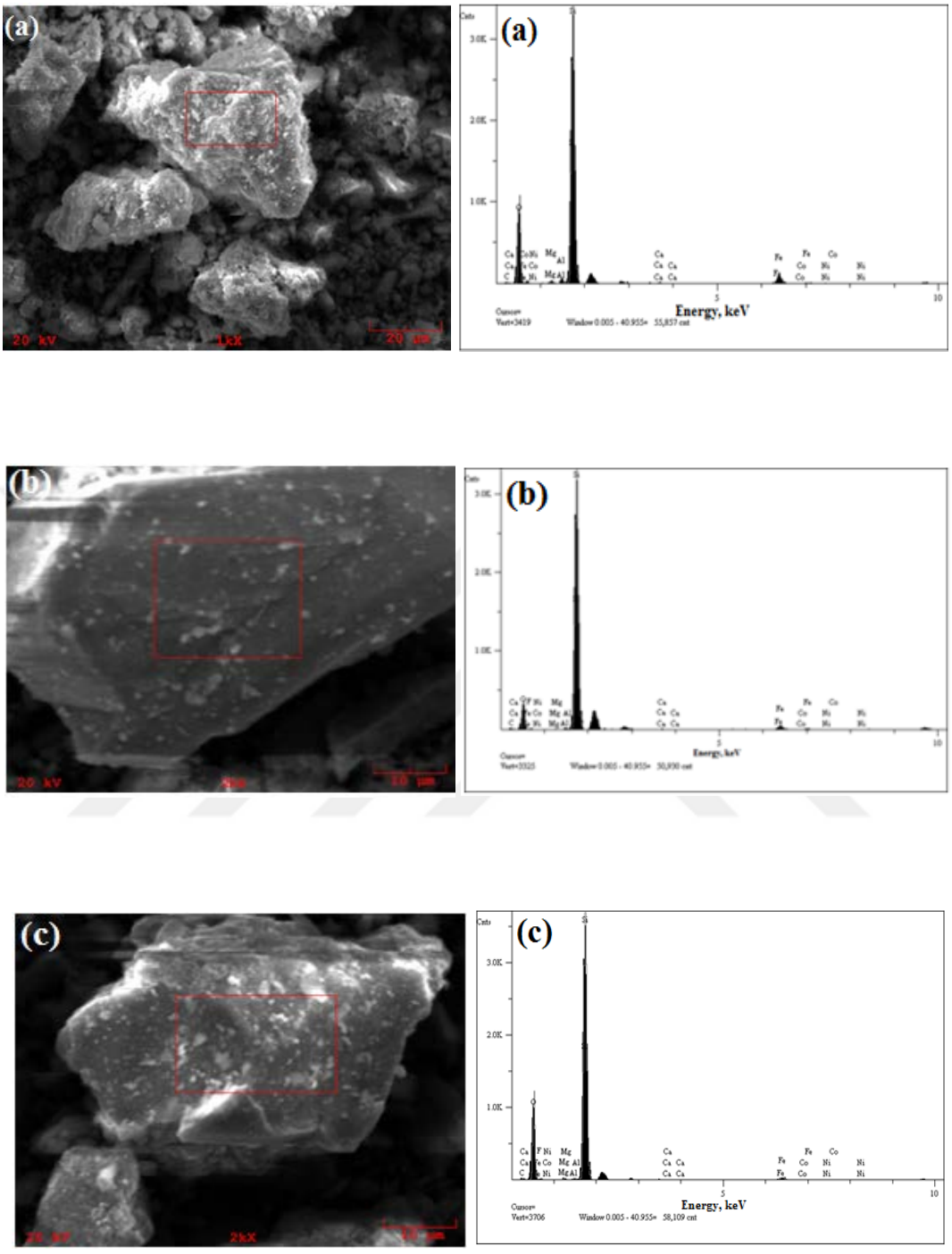
Element	Çizgi	Yoğunluk (c/s)	Hata 2-sig	Konsantrasyon	Birim	
C	Ka	0,00	0,000	0,000	% Ağırlık	
O	Ka	197,81	8,894	10,947	% Ağırlık	
F	Ka	4,22	1,300	0,181	% Ağırlık	
Mg	Ka	44,72	4,229	1,657	% Ağırlık	
Al	Ka	76,73	5,540	2,252	% Ağırlık	
Si	Ka	612,11	15,646	14,912	% Ağırlık	
Ca	Ka	60,80	4,931	1,180	% Ağırlık	
Fe	Ka	1753,77	26,483	64,839	% Ağırlık	
Co	Ka	10,90	2,087	0,475	% Ağırlık	
Ni	Ka	65,44	5,115	3,556	% Ağırlık	
				100,000	% Ağırlık	Toplam

Çizelge 4.6. (b) İkinci görüntü götit/hematit minerallerine benzer tanelerin EDX analiz sonucu.

Element	Çizgi	Yoğunluk (c/s)	Hata 2-sig	Konsantrasyon	Birim	
C	Ka	17,94	2,678	2,231	% Ağırlık	
O	Ka	710,39	16,850	28,834	% Ağırlık	
F	Ka	46,69	4,320	2,416	% Ağırlık	
Mg	Ka	31,86	3,568	0,980	% Ağırlık	
Al	Ka	31,48	3,547	0,763	% Ağırlık	
Si	Ka	433,81	13,168	8,569	% Ağırlık	
Ca	Ka	33,52	3,660	0,541	% Ağırlık	
Fe	Ka	1683,93	25,943	53,164	% Ağırlık	
Co	Ka	6,16	1,569	0,230	% Ağırlık	
Ni	Ka	49,60	4,452	2,273	% Ağırlık	
				100,000	% Ağırlık	Toplam

Çizelge 4.7. (c) Üçüncü görüntü götit/hematit minerallerine benzer tanelerin EDX analiz sonucu.

Element	Çizgi	Yoğunluk (c/s)	Hata 2-sig	Konsantrasyon	Birim	
C	Ka	0,00	0,000	0,000	% Ağırlık	
O	Ka	46,75	4,322	2,912	% Ağırlık	
F	Ka	3,01	1,096	0,119	% Ağırlık	
Mg	Ka	11,46	2,140	0,555	% Ağırlık	
Al	Ka	19,01	2,756	0,711	% Ağırlık	
Si	Ka	292,61	10,814	8,814	% Ağırlık	
Ca	Ka	48,89	4,420	1,078	% Ağırlık	
Fe	Ka	1885,32	27,449	80,920	% Ağırlık	
Co	Ka	12,23	2,211	0,619	% Ağırlık	
Ni	Ka	66,31	5,148	4,272	% Ağırlık	
				100,000	% Ağırlık	Toplam



Şekil 4.5. Kil minerallerine benzer tanelerin SEM-EDX görüntüleri: a) birinci görüntü, b)ikinci görüntü, c)üçüncü görüntü.

Çizelge 4.8. (a) Birinci görüntü kil minerallerine benzer tanelerin EDX analiz sonucu.

Element	Çizgi	Yoğunluk (c/s)	Hata 2-sig	Konsantrasyon	Birim	
C	Ka	10,82	2,080	3,092	% Ağırlık	
O	Ka	695,74	16,681	41,745	% Ağırlık	
Mg	Ka	35,91	3,790	0,637	% Ağırlık	
Al	Ka	60,55	4,921	0,916	% Ağırlık	
Si	Ka	3434,18	37,060	47,783	% Ağırlık	
Ca	Ka	18,79	2,741	0,338	% Ağırlık	
Fe	Ka	156,66	7,915	5,106	% Ağırlık	
Co	Ka	1,01	0,635	0,039	% Ağırlık	
Ni	Ka	7,84	1,770	0,344	% Ağırlık	
				100,000	% Ağırlık	Toplam

Çizelge 4.9. (b) İkinci görüntü kil minerallerine benzer tanelerin EDX analiz sonucu.

Element	Çizgi	Yoğunluk (c/s)	Hata 2-sig	Konsantrasyon	Birim	
C	Ka	12,41	2,227	6,321	% Ağırlık	
O	Ka	248,62	9,970	26,085	% Ağırlık	
F	Ka	5,76	1,517	0,549	% Ağırlık	
Mg	Ka	8,72	1,867	0,194	% Ağırlık	
Al	Ka	22,87	3,024	0,436	% Ağırlık	
Si	Ka	3362,43	36,663	61,292	% Ağırlık	
Ca	Ka	10,47	2,046	0,270	% Ağırlık	
Fe	Ka	88,23	5,939	4,041	% Ağırlık	
Co	Ka	6,29	1,586	0,339	% Ağırlık	
Ni	Ka	7,70	1,755	0,473	% Ağırlık	
				100,000	% Ağırlık	Toplam

Çizelge 4.10. (c) Üçüncü görüntü kil minerallerine benzer tanelerin EDX analiz sonucu.

Element	Çizgi	Yoğunluk (c/s)	Hata 2-sig	Konsantrasyon	Birim	
C	Ka	14,48	2,406	3,924	% Ağırlık	
O	Ka	786,85	17,737	45,033	% Ağırlık	
F	Ka	0,00	0,000	0,000	% Ağırlık	
Mg	Ka	21,51	2,933	0,354	% Ağırlık	
Al	Ka	22,38	2,991	0,314	% Ağırlık	
Si	Ka	3734,93	38,643	48,037	% Ağırlık	
Ca	Ka	9,93	1,993	0,170	% Ağırlık	
Fe	Ka	58,31	4,828	1,813	% Ağırlık	
Co	Ka	1,65	0,811	0,060	% Ağırlık	
Ni	Ka	7,04	1,677	0,293	% Ağırlık	
				100,000	% Ağırlık	Toplam

Kimyasal liç işlemlerinde inorganik asit olarak sülfürik asit (%97 saflıkta, H_2SO_4, Merck, Almanya) ve organik asit olarak oksalik asit (< %100 saflıkta, $C_2H_2O_4.2H_2O$, Merck, Almanya), sitrik asit (<%100 saflıkta, $C_6H_8O_7.H_2O$, Merck, Almanya) ve asetik asit (%98 saflıkta, $C_2H_4O_2$, Merck, Almanya) seçilerek nikel laterit cevherinin çözünme davranışları incelenmiştir. Kral suyu hazırlamada hidroklorik asit (%37 saflıkta, HCl, Merck, Almanya) ve nitrik asit (%65 saflıkta, HNO_3, Merck, Almanya) kullanılmıştır.

Solvent ekstraksiyon deneysel çalışmalarında, Çaldağ Nikel pilot tesiste gerçekleştirilen atmosferik sülfürik asit liç işlemi sonrasında çözeltiye geçmiş olan metallerin demir çöktürme ünitesinde kireç taşı kullanılarak pH'ın yaklaşık olarak 4,5 değerine ayarlanmasından sonra liç çözeltisinin (partially neutralised leach solution-kısmi çöktürme işlemi) çöktürme sonrasında bulunan metal konsantrasyonu Çaldağ Nikel pilot tesisinden temin edilmiş ve bu çözeltiye benzer sentetik bir çözeltinin hazırlanarak solvent ekstraksiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Atmosferik asit liç ve kısmi çöktürme işleminden sonra Çaldağ Nikel liç çözeltisi içerinde bulunan metal konsantrasyonu Çizelge 4.11'de verilmiştir.

Çizelge 4.11. Çaldağ Nikel liç çözeltisinin demir çöktürme ünitesinden sonra elde edilen metal konsantrasyonu.

Element	Ni	Co	Mn	Ca	Mg
İçerik (mg/L)	4100	240	1600	530	8750

Solvent ekstraksiyon deneylerinde nikel sülfat (%99 saflıkta, $NiSO_4.6H_2O$, Chem-Supply, Avustralya), kobalt sülfat (%99 saflıkta, $CoSO_4.7H_2O$, Chem-Supply, Avustralya), manganez sülfat (%98.5 saflıkta, $MnSO_4.H_2O$, Chem-Supply, Avustralya), magnezyum sülfat (%98 saflıkta, $MgSO_4.7H_2O$, Chem-Supply, Avustralya), kalsiyum klorür (%98 saflıkta, $CaCl_2.2H_2O$, Rowe Scientific, Avustralya) kullanılarak sentetik çözeltiler hazırlanmıştır. Çözeltilerin hazırlanması esnasında pH ayarlaması için sodyum hidroksit (%99 saflıkta, NaOH, Chem-Supply, Avustralya) ve sülfürik asit (%98 saflıkta, H_2SO_4, Chem-Supply, Avustralya) kullanılmıştır. Hazırlanan çözeltilerde bulunan safsızlıkların uzaklaştırılması için Whatman™ 1 filtre kağıdı kullanılmıştır. Tüm liç ve solvent ekstraksiyon deneylerinde çözeltilerin hazırlanmasıda deiyonize su kullanılmıştır. Çizelge 4.12'de lateritik liç çözeltisini hazırlamak için gerekli kimyasal miktarının hesaplanışı verilmiştir.

Çizelge 4.12. Lateritik liç çözeltisini hazırlamak için gerekli kimyasal miktarı.

	Kütle ağırlığı	%Metal içeriği	PLS içeriği		%Kimyasal saflık	Gerekli kimyasal
pH: 4.5	g/mol		g/L	mol/L		g/L
$NiSO_4.6H_2O$	262,84	22,33%	4,1000	0,0699	99,00%	18,5462
$CoSO_4.7H_2O$	281,10	20,97%	0,2400	0,0041	99,00%	1,1563
$MnSO_4.H_2O$	169,01	32,51%	1,6000	0,0291	98,50%	4,9973
$MgSO_4.7H_2O$	246,47	9,86%	8,7500	0,3600	98,00%	90,5419
$CaSO_4.2H_2O$	172,17	23,28%	0,5300	0,0132	98,00%	2,3233

Solvent ekstraksiyon deneylerinde kullanılacak organik fazın hazırlamasında Cyanex® 272 (endüstriyel saflıkta, bis (2,4,4-trimethylpentyl) fosfinik asit, Cytec, Avustralya), Versatic™ 10 (endüstriyel saflıkta, neodecanoic asit, Momentive™, The Netherlands), düzenleyici olarak (modifier) TBP (≥%97 saflıkta, tributylphosphate, Merck, Avustralya) ve seyreltici olarak ShellSol® 2046 (Shell Chemicals, Avustralya) kullanılmıştır. Tüm reaktifler temin edildiği gibi kullanılmış ve saflıkları malzeme güvenlik föyünden (Material Safety Data Sheet-MSDS) alınmıştır. Hazırlanan organik çözeltilerdeki bulunan safsızlıkların uzaklaştırılması için Whatman™ 1PS faz ayırma filtre kağıdı kullanılmıştır. Solvent ekstraksiyon deneylerinin kimyasal analizleri için inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES, Thermo Fisher iCAP 6000) kullanılmıştır. Tüm kimyasal analizler Bureau Veritas Minerals Pty Ltd., Perth, WA şirketi tarafından gerçekleştirlmiştir.

4.2. Yöntem

4.2.1. İnorganik asit liç yöntemi

Kimyasal liç çalışmaları 250 ml'lik ceketli Pyrex cam reaktör içerisinde yürütülmüştür. Karıştırmanın sağlanabilmesi için Cole Palmer mekanik karıştırıcı kullanılmıştır. Karıştırma hızı tüm deneyler için 500 rpm olacak şekilde sabit tutulmuştur. Sıcaklık ayarı sirkülasyonlu su banyosu kullanılarak sağlanmıştır. Liç işlemi esnasında çözeltinin buharlaşmasını önlemek için reaktör üzerine cam spiral kondensör (geri soğutucu) takılmıştır. Şekil 4.6'de deneysel çalışmaların yürütüldüğü düzenek gösterilmiştir. İnorganik asit liç işlemi esnasında meydana gelebilecek reaksiyonlar aşağıdaki eşitliklerde verilmiştir (Kursunoglu ve Kaya, 2016).



Şekil 4.6 Deneysel çalışmaların yürütüldüğü düzenek.

$$NiO + H_2SO_4 \rightarrow NiSO_4 + H_2O \quad (4.1)$$

$$CoO + H_2SO_4 \rightarrow CoSO_4 + H_2O \quad (4.2)$$

$$CoO.2Co_2O_3.6H_2O + H_2SO_4 \rightarrow CoSO_4 + 7H_2O + 2Co_2O_3 \quad (4.3)$$

$$2Fe^{+3}O(OH) + 3H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O \quad (4.4)$$

$$Fe_2O_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O \quad (4.5)$$

$$MnO_2 + 2FeSO_4 + 2H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O \quad (4.6)$$

Deneysel çalışmalar farklı konsantrasyonlarda ayarlanmış 100 mL sülfürik asit çözeltisi kullanılarak yürütülmüştür. Hazırlanan sülfürik asit çözeltisi reaktör içerisine konmuş, sıcaklık istenen dereceye gelmesi beklendikten sonra nikel laterit cevheri ceketli cam reaktör içersine ilave edilmiştir. İstenen liç süresine ulaşıldıktan sonra mekanik karıştırıcı ve sikülasyonlu su banyosunun çalışması durdurulmuş ve soğumaya bırakılmıştır. Reaktör içerisindeki asit ve nikel laterit cevheri karışımının pH değeri çift girişli Hach 40d pH metre kullanılarak ölçülmüştür. Soğumuş olan asit ve nikel cevheri karışımı Whatman 589/2 filtre kağıdı kullanılarak katı-sıvı ayrımı gerçekleştirilmiştir.

Filtre kağıdında kalan cevherin çözünmemiş kısmı deiyonize su kullanılarak birçok defa yıkanmıştır. Cevherin çözünmemiş kısmı 100°C'de 2 saat etüvde bekletilmiştir. Tartımı alınan kısım kral suyu (3:1 oranında, 3 HCl: 1 HNO_3) kullanılarak seramik elektrik ocağı üzerinde cevherin çözünmeyen kısmının rengi beyaz rengi alana kadar çözündürülmüştür. Kütle denkliği yapabilmek için hem liç çözeltisinin hemde cevherin çözünmeyen kısmı çözündürüldükten sonra AAS'de Ni, Co ve Fe elementlerinin konsantrasyonu belirlenmiştir. Deneysel çalışmaların büyük bir kısmı tekrarlanabilirliği denetlemek adına iki ve/veya üç kez gerçekleştirlmiştir. Lateritik nikel cevherinden metal kazanım verimi iki farklı (inorganik ve organik) asit türü için 4.7'deki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

Karışımını hacmi = 100 mL

Eklenen cevherin ağırlığı = % Katı oranı, (g) * Kullanılan asit hacmi, (mL)/100

Cevher içerisindeki metal ağırlığı= % Metal içeriği * Cevherin ağırlığı, (g)/100

Tüm nikel, kobalt ve demir çözünmesi durumunda maksimum içerik,

Maksimum içerik = Cevherin ağırlığı, (g) * 1000/Kullanılan asit hacmi, (mL)

% Metal çözünme verimi (Recovery) = AAS'de okunan çözeltideki

metal içeriği, (ppm) /Maksimum metal içeriği, (ppm) (4.7)

4.2.2. Organik asit liç yöntemi

4.2.2.1. Birinci adım organik asit liç yöntemi

Birinci adım organik asit liç çalışmaları sülfürik asit liç çalışmalarında olduğu gibi aynı çalışma ekipmanları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış oksalik, sitrik ve asetik asit çözeltileriyle, farklı sıcaklık değerlerinde liç çalışmaları gerçekleştirlmiştir. Liç çalışmalar esnasında -0,053 mm tane boyutlu cevher kullanılmıştır. Karıştırma hızı 500 rpm'de sabit tutulmuştur. Liç işlemleri sonrasında asit ve nikel laterit cevheri karışımının pH ve potansiyel değerleri (Ag/AgCl/3M KCl) elektrot kullanılarak ölçülmüştür. Filtre işleminde Whatman 589/2 filtre kağıdı kullanılmıştır. Filtre

kağıdında çözünmeyen kısım deiyonize su ile birçok kez yıkanmıştır. Liç çözeltisinin Ni, Co ve Fe metal konsantrasyonlarının analizleri AAS'de yapılmıştır. Yıkama işleminden sonra, cevherin çözünmeyen kısmı etüvde 100°C'de 2 saat kurumaya bırakılmıştır. Organik asit liç esnasında meydana gelebilecek reaksiyonları aşağıda eşitliklerde verilmiştir.

a) Kompleks oluşumu

$$NiO(s) + 2H^{+}(l) \rightarrow Ni^{2+}(l) + H_2O(l) \quad (4.8)$$

$$CoO(s) + 2H^{+}(l) \rightarrow Co^{2+}(l) + H_2O(l) \quad (4.9)$$

$$Ni^{2+}/Co^{2+} + \text{Organik asit} \rightarrow \text{Ni/Co-Karboksilik kompleks} + H^{+} \quad (4.10)$$

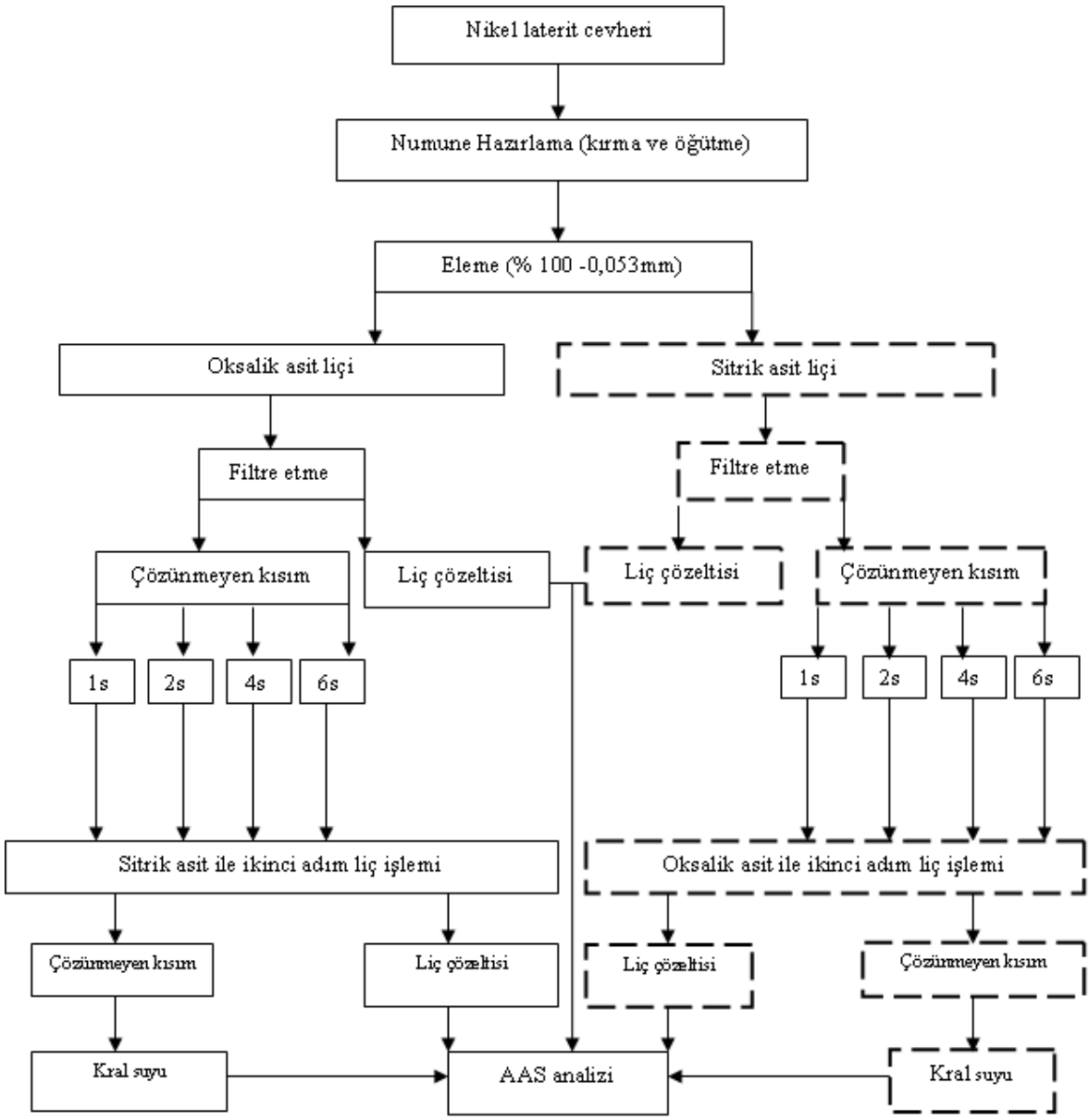
b) Çökme

$$Ni^{2+} + HO_2C{\cdot}CO_2H = Ni(O_2C{\cdot}CO_2) + 2H^{+} \quad (4.11)$$

$$Co^{2+} + HO_2C{\cdot}CO_2H = Co(O_2C{\cdot}CO_2) + 2H^{+} \quad (4.12)$$

4.2.2.2. İkinci adım organik asit liç yöntemi

İkinci adım organik asit liç yönteminde birinci adım organik asit liç işlemi sonlandıktan sonra etüvde kuruyan cevherin tartımı alınmış katı-sıvı oranında herhangi bir değişiklik yapmadan farklı bir tür organik asit ile liç işlemine tabi tutulmuştur. Liç işlemi sonrasında tekrar Whatman 589/2 filtre kağıdı kullanılarak katı-sıvı ayrımı yapılmıştır. Filtre kağıdında kalan cevherin çözünmeyen kısmı deiyonize su ile birçok kez yıkanmıştır. Yıkama işleminden sonra, cevherin çözünmeyen kısmı etüvde 100°C'de 2 saat kurumaya bırakılmıştır. Kuruyan cevherin tartımı alındıktan sonra kral suyu (3:1 oranında, 3 HCl: 1 HNO_3) kullanılarak seramik elektrik ocağı üzerinde çözündürülmüştür. Hem liç çözeltisinin hemde cevherin çözünmeyen kısmının Ni, Co and Fe kimyasal analizleri AAS'de gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.7'de birinci ve ikinci adım organik asit liç işlemlerinin deneysel çalışmasının akım şeması verilmiştir (Kursunoglu ve Kaya, 2015).



Şekil 4.7 Birinci ve ikinci adım organik asit liç işlemlerinin deneysel çalışmasının akım şeması verilmiştir.

4.2.3. Solvent ekstraksiyon yöntemi

4.2.3.1. Ekstraksiyon yöntemi

Solvent ekstraksiyon deneyleri 200 mL beher içerisinde çözelti faz/organik faz oranı (A:O, 50 mL:50mL, 1:1) olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Beher, sıcaklığı 40°C olan su banyosu içerisine daldırılmış ve 5 dakika fazların istenilen sıcaklığına gelmesi

beklenmiştir. Organik ve çözelti faz karışımı dijital bir mekanik karıştırıcı ile (pervane çapı 3 cm) karıştırılmıştır. Karıştırma hızı 400 rpm ve karıştırma süresi 10 dakika olarak seçilmiştir. Çözelti faz pH ayarlaması için 5M NaOH kullanılmıştır. Deney bitiminde çözelti faz ile organik fazın tamamen ayrılmasını (disengagement time) sağlamak için 5 dakika beklenmiştir. Tam bir faz ayrımı gerçekleştiği görülünce bir şırınga yardımıyla çözelti fazdan 10 mL çekilmiştir. Çekilen çözeltinin pH değeri belirlenmiş ve kaydedilmiştir. Çözelti faz ve organik faz karışımı 100 mL ayırma hunisi içerisine aktarılmıştır. 1 saat sonra ayırma hunisi içerisindeki çözelti faz organik fazdan ayırılmış ve 0.45µm şırınga filtre kullanılarak 1/5 seyreltme faktöründe çözelti faz kimyasal analize gönderilmiştir. Çalışmalar sonunda ekstraksiyon verimi aşağıdaki formül kullanılarak belirlenmiştir.

$$\% E = [[(C_1 x V_1)-(C_2 x V_2)] / (C_1 x V_1)]x100 \quad (4.13)$$

E: Ekstraksiyon verimi, %

C_1: Sentetik çözelti içerisindeki metal derişimi, mg/L

V_1: Sentetik çözeltinin hacmi, mL

C_2: Ekstraksiyon sonrası sentetik çözeltinin metal derişimi, mg/L

V_2: NaOH eklenmesiyle birlikte sentetik çözeltinin toplam hacmi, mL

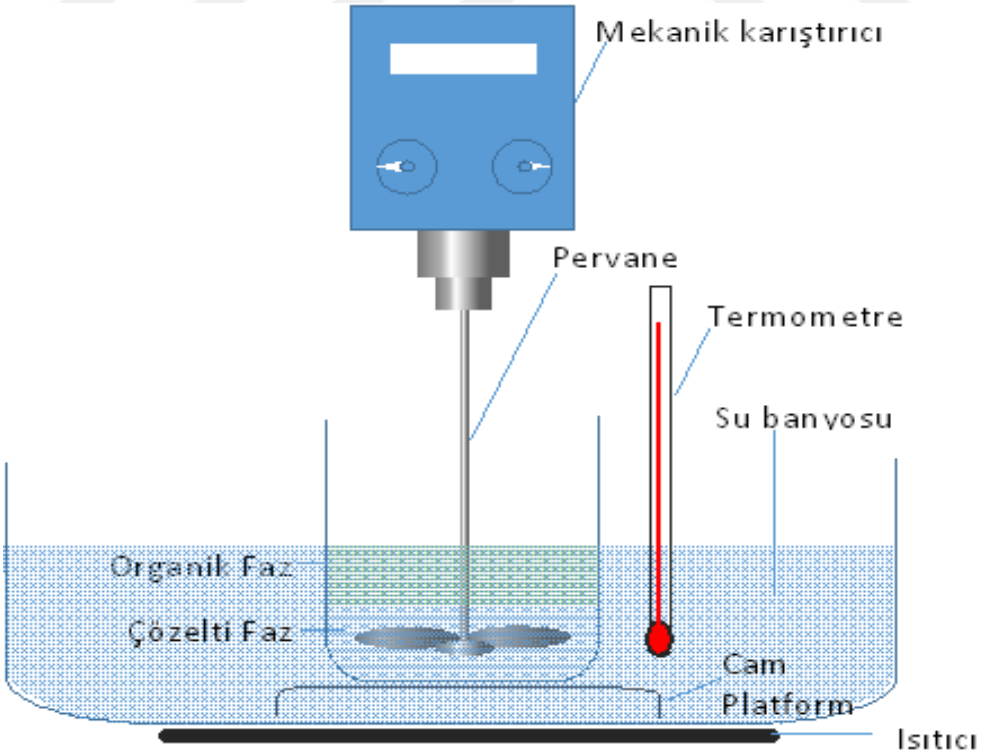
4.2.3.2 Temizleme (scrubbing) yöntemi

Temizleme deneyleri ekstraksiyon deneylerinde belirlenen en uygun noktalarda yüklü organik toplanarak gerçekleştirilmiştir. Toplanan yüklü organik faz Whatman™ 1PS faz ayırma filtre kağıdı kullanılarak içerinde bulunabilecek sentetik çözelti kalıntılarından tamamen ayrılmıştır. Temizleme deneyleri 200 mL beher içerisinde deiyonize su (çözelti faz) yüklü organik faz (A:O, 45 mL:45 mL, 1:1) olacak şekilde farklı pH değerleri test edilerek gerçekleştirilmiştir. Solvent ekstraksiyon deneylerinde olduğu gibi beher, sıcaklığı 40°C olan su banyosu içerisine daldırılmış ve 5 dakika çözeltilerin istenilen sıcaklığına gelmesi beklenmiştir. Bu çalışma sayesinde yüklü organik fazdaki istenmeyen metallerin organik fazdan uzaklaştırılarak çözelti faza içerisine alınması sağlanmıştır. Yüklü çözelti faz ve yükü azalması beklenen organik faz karışımı 100 mL ayırma hunisi içerisine

aktarılmıştır. 1 saat sonra ayırma hunisi içerisindeki çözelti faz organik fazdan ayırılmış ve 1/5 seyreltme faktöründe sentetik çözelti kimyasal analize gönderilmiştir.

4.2.3.3. Sıyırma (stripping) yöntemi

Temizleme deneyleri sonrasında yüklü organik fazda kalan metaller düşük pH değerlerinde sıyırma işlemine tabi tutulmuşlardır. Sıyırma deneyleri 200 mL beher içerisinde deiyonize su yüklü organik faz (A:O, 40 mL:40 mL, 1:1) olacak şekilde farklı pH değerleri (0.5, 0.75, 1.0, 2.0, 3.0) test edilerek gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon ve temizleme deneylerinde olduğu gibi sıcaklık 40°C olacak şekilde ayarlanmış ve 5 dakika çözeltilerin istenilen sıcaklığına gelmesi beklenmiştir. Sıyırma işlemi esnasında organik fazda bulunan metallerin hangi pH değerlerinde sıyrılabileceği gözlemlenmiş ve sıyırma işleminden sonra temizlenen organik faz solvent ekstraksiyon devresine tekrar beslenmiştir. Şekil 4.8'de solvent ekstraksiyon çalışmalarında kullanılan deney düzeneği verilmiştir.



Şekil 4.8 Solvent ekstraksiyon çalışma düzeneği.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. İnorganik Asit Liç Çalışmaları

5.1.1 Sıvı-katı oranının çözünme verimine etkisi

Sıvı-katı oranının çözünme verimine etkisi 10/1, 10/2 ve 10/3 (hacim, mL/ağırlık, g) oranlarında sıcaklık 90°C'de sabitlenip 0,5M sülfürik asit kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yüzey alanı büyüklüğü düşünülerek deneysel çalışmalara tane boyutu en düşük olan taneden başlanmıştır. -0,053 mm boyutlu numune kullanılarak ve karıştırma hızı 500 rpm'de tutularak sıvı-katı (S/K) oranı incelemesi yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.1-5.3 ve Şekil 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Farklı sıvı-katı oranının nikel çözünme verimine etkisi.

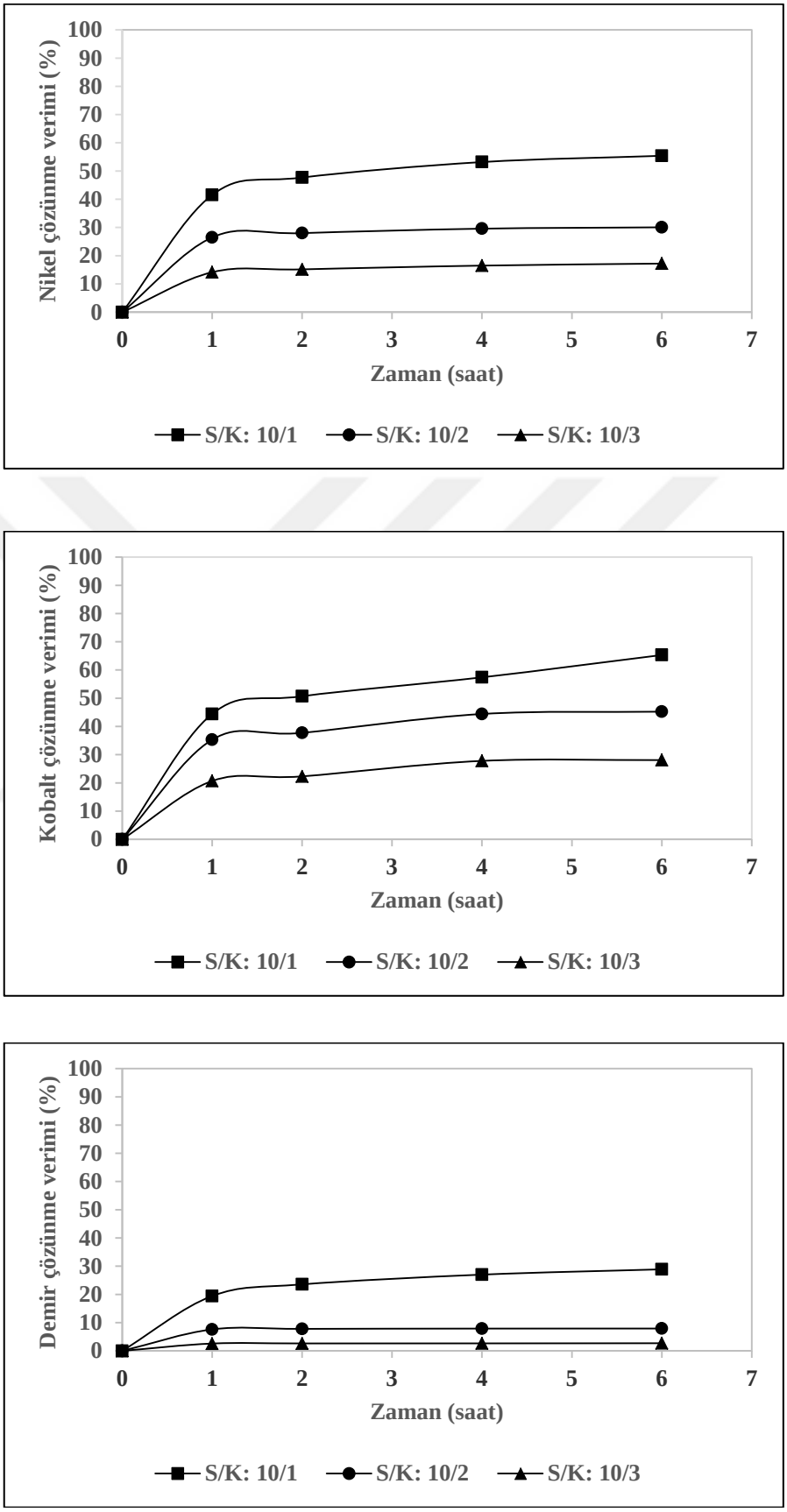
Nikel çözünme verimi (%)			
Zaman, saat	S/K: 10/1	S/K: 10/2	S/K: 10/3
0	0	0	0
1	41,5	26,46	14,14
2	47,69	27,99	15,15
4	53,17	29,57	16,48
6	55,39	30,05	17,2

Çizelge 5.2. Farklı sıvı-katı oranının kobalt çözünme verimine etkisi.

Kobalt çözünme verimi (%)			
Zaman, saat	S/K: 10/1	S/K: 10/2	S/K: 10/3
0	0	0	0
1	44,42	35,29	20,68
2	50,7	37,72	22,31
4	57,4	44,42	27,8
6	65,31	45,23	28,08

Çizelge 5.3. Farklı sıvı-katı oranının demir çözünme verimine etkisi.

Demir çözünme verimi (%)			
Zaman, saat	S/K: 10/1	S/K: 10/2	S/K: 10/3
0	0	0	0
1	19,43	7,6	2,59
2	23,56	7,79	2,63
4	27,01	7,89	2,65
6	28,89	7,91	2,7



Şekil 5.1. Sıvı-katı oranının çözünme verimine etkisi.

Liç işlemleri sonrasında nikel, kobalt ve demirin çözünme verimi artan katı oranı ile azaldığı görülmüştür. 6 saat liç işleminden sonra 10/1 sıvı-katı oranında %55,39 Ni, %65,31 Co ve %28,89 Fe cevherden liç çözeltisine geçmiştir. %17,20 Ni, %28,08 Co ve %2,70 Fe 10/3 sıvı-katı oranında cevherden çözeltiye geçtiği görülmüştür. Liç işlemi sonrasında farklı sıvı-katı oranlarında metal çözünme verimindeki düşüşün nedeni aşağıda belirtilen dört nedenle açıklanabilir:

(i) Cevher içerisindeki önemli orandaki silika tane yüzeyinde bir yayınım göstererek liç işleminin gerçekleşmesini engellemesinden dolayı (Littlejhon, 2007),

(ii) Eksi yüklü kolloidal silika nikel (II) katyonlarını soğurmuş olmasından dolayı (Whittington ve Johnson, 2005; Thubakgale vd. 2013),

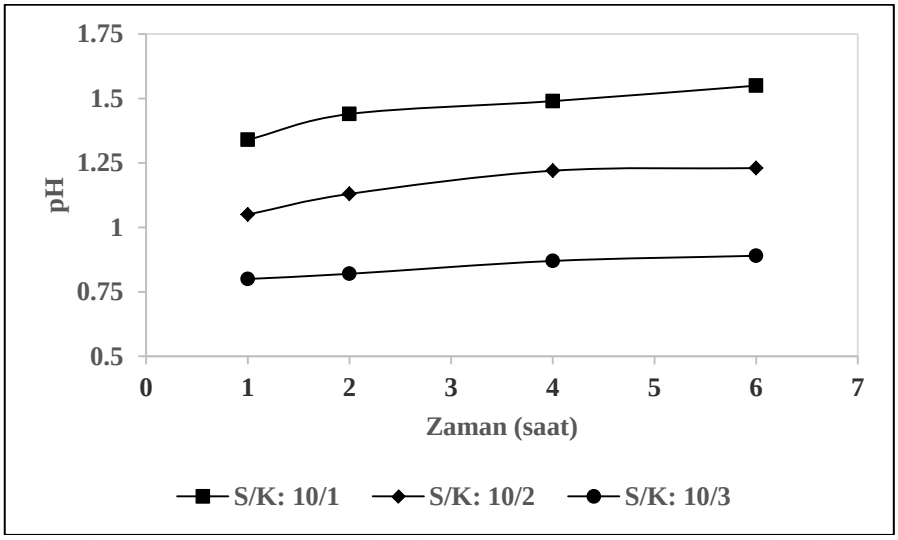
(iii) Tanelerin yüzeyleri üzerinde oluşan poroz katı ürünün reaksiyona girmemiş yüzeylere H^+ ulaşımını engellemesinden dolayı.

(iv) Hematit ve götit gibi refrakter mineral fazlarının düşük çözünme davranışları sergilemesinden dolayı olabileceği düşünülmüştür (MacCarthy vd., 2014).

Çizelge 5.4 ve Şekil 5.2'de reaktör içerisindeki asit ve cevher karışımının pH değerleri verilmiştir. Liç işlemi sonrasında asit ve cevher karışımının pH değeri katı oranındaki artış ile birlikte bir düşüş sergilediği görülmüştür. Bunun nedeni artan katı oranıyla birlikte liç çözeltisi içindeki H^+ tüketimindeki artıştır.

Çizelge 5.4. Liç sonrası reaktör içerisindeki asit ve cevher karışımının farklı sıvı-katı oranlarında zamana göre pH değerlerinin değişimi.

	pH değişimi		
Zaman (saat)	S/K: 10/1	S/K: 10/2	S/K: 10/3
1	1,34	1,05	0,80
2	1,44	1,13	0,82
4	1,49	1,22	0,87
6	1,55	1,23	0,89



Şekil 5.2. Liç sonrası reaktör içerisindeki asit ve cevher karışımının farklı sıvı-katı oranlarında zamana göre pH değerlerinin değişimi.

5.1.2 Sülfürik asit konsantrasyonunun ve zamanın çözünmeye etkisi

Sülfürik asit konsantrasyonunun ve zamanın çözünmeye olan etkisi farklı asit konsantrasyoları denenerek gerçekleştirilmiştir. Liç işlemleri esnasında -0,053 mm boyutlu numune kullanılmış ve karıştırma hızı 500 rpm'de sabitlenmiştir. Liç sıcaklığı 90°C'de ve sıvı-katı oranı 10/1'de tutulmuştur. Çizelge 5.5-5.7 ve Şekil 5.3'de sülfürik asit konsantrasyonunun ve zamanın çözünme verimine etkisi gösterilmiştir. Nikel, kobalt ve demir çözünme verimi artan sülfürik asit konsantrasyonu ile arttığı görülmüştür. Yüksek sülfürik asit konsantrasyonlarında nikel ve kobalt çözünme veriminin artmasının nedeni yüksek oranda nikel ve kobalt içeren asbolan ve götit/hematit'e benzer mineral tanelerinin daha hızlı serbestleşmesindendir (Oxley et al., 2007; Onal ve Topkaya, 2014). Nikel ve kobalt çözünme verimi artan liç süresiyle birlikte arttığı görülmüştür. 4 saat liç işleminden sonra çözünme verimindeki artışta bir azalma olduğu görülmüştür. Bunun sebebi çözünmesi gereken nikel ve kobalt metallerinin refrakter özellikli mineraller (götit ve hamatit) ile ilişkili olduğundan kaynaklandığı düşünülmüştür. Sülfürik asit konsantrasyonu 0,5M'den 2M'e çıktığında 6 saat liç işlemi sonunda nikel çözünme verimi %55,39'dan %91,85'e, kobalt çözünme verimi %61,38'den %93,50'ye ve demir çözünme verimi %28,89'dan %80,48'e yükseldiği görülmüştür. Cevherden nikel ve kobalt çözündürülmesi için yüksek oranda sülfürik asit konsantrasyonu kullanılmasının nedeni çok fazla asit tüketen demir içerikli minerallerin bulunmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Çizelge 5.5. Sülfürik asit konsantrasyonun ve zamanın nikel çözünme verimine etkisi.

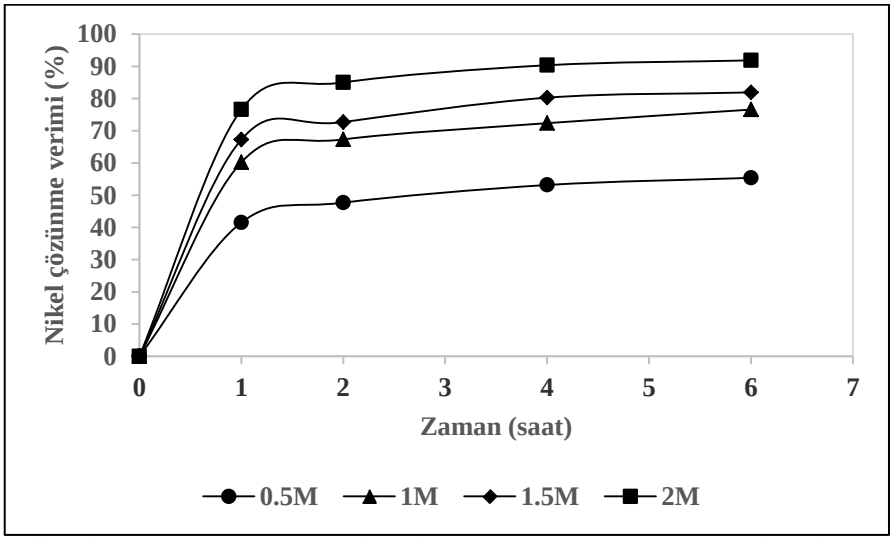
	Nikel çözünme verimi (%)			
Zaman (saat)	0,5M	1M	1,5M	2M
0	0	0	0	0
1	41,5	60,2	67,27	76,57
2	47,69	67,32	72,69	84,99
4	53,17	72,36	80,27	90,34
6	55,39	76,57	81,91	91,85

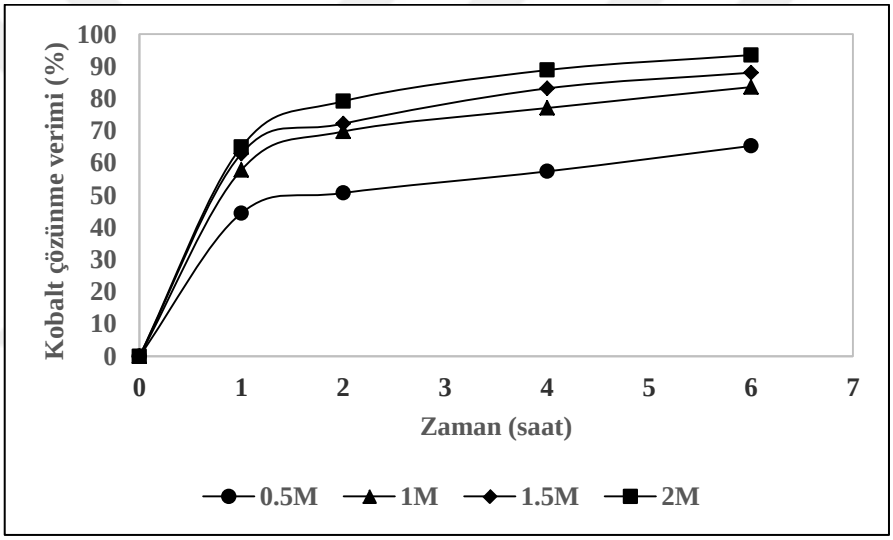
Çizelge 5.6. Sülfürik asit konsantrasyonunun ve zamanın kobalt çözünme verimine etkisi.

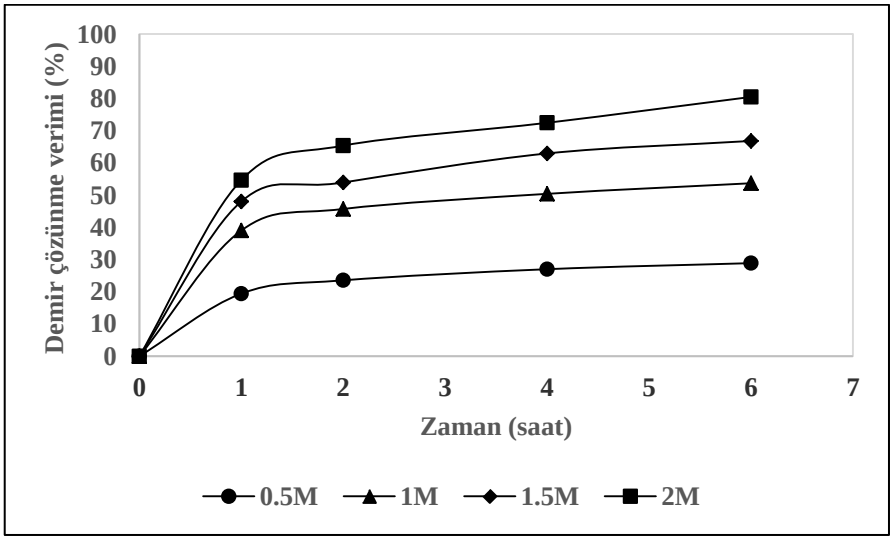
	Kobalt çözünme verimi (%)			
Zaman (saat)	0,5M	1M	1,5M	2M
0	0	0	0	0
1	44,42	57,81	62,88	64,97
2	50,7	69,77	72,21	79,17
4	57,4	77,07	83,16	88,84
6	65,31	83,56	88,03	93,5

Çizelge 5.7. Sülfürik asit konsantrasyonunun ve zamanın demir çözünme verimine etkisi.

	Demir çözünme verimi (%)			
Zaman (saat)	0,5M	1M	1,5M	2M
0	0	0	0	0
1	19,43	39,02	48,03	54,65
2	23,56	45,71	53,92	65,37
4	27,01	50,4	62,94	72,45
6	28,89	53,69	66,82	80,48







Şekil 5.3. Sülfürik asit konsantrasyonunun ve zamanın çözünme verimine etkisi.

5.1.3 Sıcaklığın çözünme verimine etkisi

Nikel laterit cevherden nikel, kobalt ve demirin farklı sıcaklıklarda çözündürülmesi işleminde -0,053 mm boyutlu numune kullanılmış ve karıştırma hızı 500 rpm'de sabitlenmiştir. Sülfürik asit konsantrasyonu 2M ve sıvı-katı oranı 10/1 olacak şekilde çalışmalar yürütülmüştür. Çizelge 5.8-5.10 ve Şekil 5.4'de cevherden çözeltiye geçen nikel, kobalt ve demirin sıcaklığa bağlı olarak farklı zaman dilimlelerinde çözünme davranışı verilmiştir. Artan sıcaklık ile birlikte cevherden çözeltiye geçen nikel, kobalt ve demir miktarında artış olduğu görülmektedir. Özellikle 90°C liç sıcaklığının altındaki sıcaklık değerlerinde nikel ve kobalt çözünümü demire göre daha fazla olduğu görülmüştür. 30°C sıcaklıkta %23,30 Ni, %37,93 Co ve %7,94 Fe çözeltiye alınırken sıcaklığın 90°C'ye çıktığı durumda %91,85 Ni, %93,50 Co ve %80,48 Fe 6 saat liç sonrasında çözeltiye alınmıştır.

Çizelge 5.8. Sıcaklığa bağlı olarak çözeltiye geçen nikel miktarı.

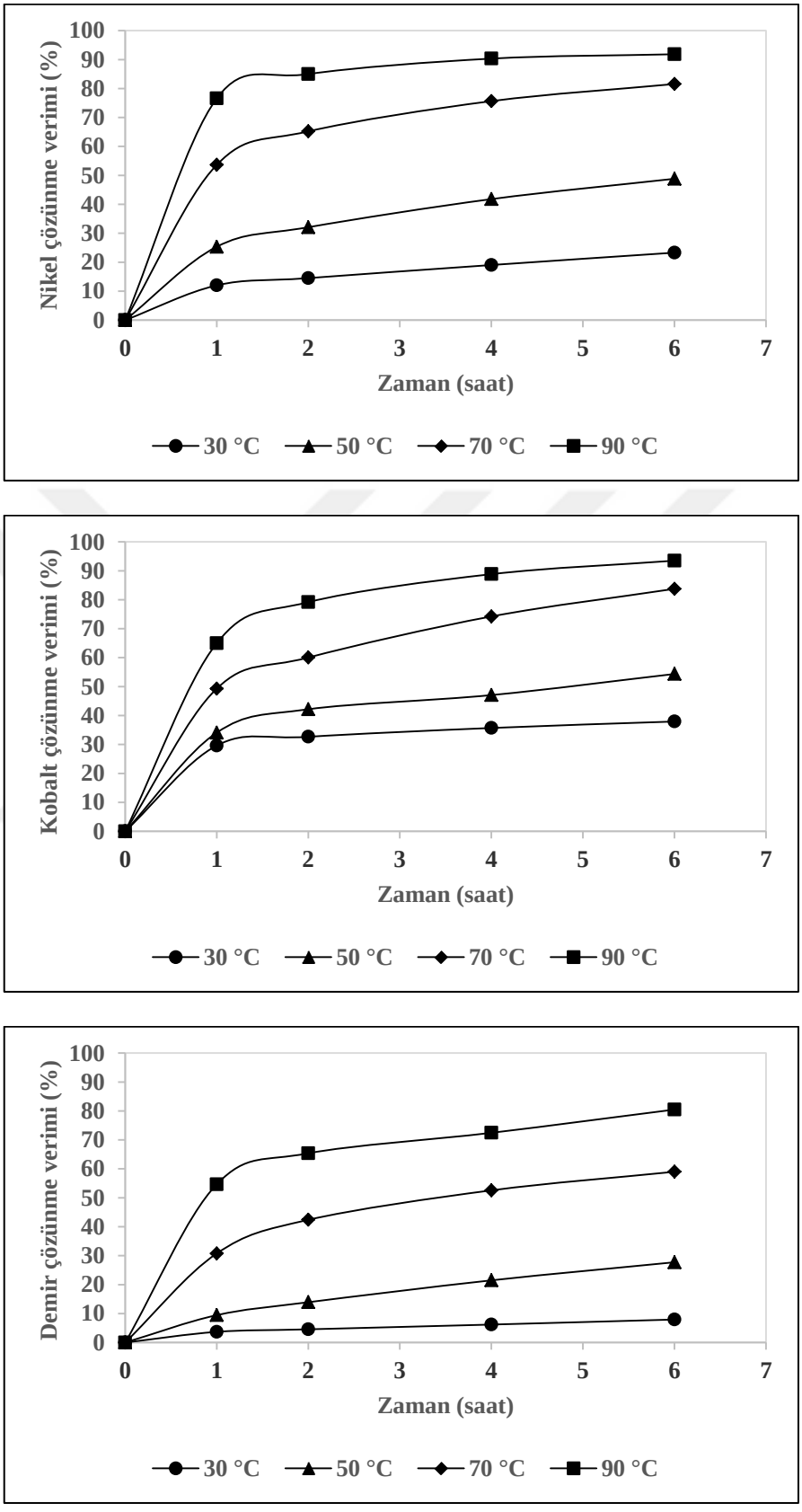
	Nikel çözünme verimi (%)			
Zaman (saat)	30°C	50°C	70°C	90°C
0	0	0	0	0
1	12	25,34	53,62	76,57
2	14,51	32,09	65,2	84,99
4	19,03	41,8	75,65	90,34
6	23,3	48,83	81,56	91,85

Çizelge 5.9. Sıcaklığa bağlı olarak çözeltiye geçen kobalt miktarı.

	Kobalt çözünme verimi (%)			
Zaman (saat)	30°C	50°C	70°C	90°C
0	0	0	0	0
1	29,61	34,08	49,29	64,97
2	32,65	42,17	60,04	79,17
4	35,7	47,06	74,23	88,84
6	37,93	54,36	83,77	93,5

Çizelge 5.10. Sıcaklığa bağlı olarak çözeltiye geçen demir miktarı.

	Demir çözünme verimi (%)			
Zaman (saat)	30°C	50°C	70°C	90°C
0	0	0	0	0
1	3,68	9,45	30,76	54,65
2	4,56	13,92	42,39	65,37
4	6,2	21,48	52,57	72,45
6	7,94	27,73	58,99	80,48



Şekil 5.4. Sıcaklığın çözünme verimine etkisi.

5.1.4 Tane boyutunun çözünme verimine etkisi

Farklı beş boyutta sınıflandırılmış olan nikel laterit cevheri 90°C sıcaklıkta, 2M sülfürük asit kullanılarak, 500 rpm karıştırma hızında ve sıvı-katı oranı 10/1'de sabit tutularak çalışmalar yürütülmüştür. Çizelge 5.11-5.13 ve Şekil 5.5'de tane boyutunun çözünmeye olan etkisi verilmiştir. Çalışma neticesinde 0,150 mm tane boyutu altına cevherin öğütülmesinin incelenen şartlar altında etkisinin olmadığı belirlenmiştir (Kursunoglu ve Kaya, 2016). Cevherden nikel çözünme verimine tane boyutunun etkisinin olmama nedeni aşağıdaki iki nedenle açıklanabilir:

(i) Cevher içerisinde bulunan yüksek orandaki amorf silika içeriği (Alibhai vd., 1993; Büyükakinci ve Topkaya, 2009)

(ii) Cevher içerisinde bulunan götit mineralinin yüksek porosite özelliği olabileceği düşünülmektedir (Georgiou ve Papangelakis, 1998).

Kobalt çözünme veriminin tane boyutunun azalmasıyla arttığı görülmüştür. Bunun nedeni lateritik nikel cevheri içerisinde bulunan manganez oksit taneleri genellikle iri taneli boyutlarda bulunmaktadır. Bu tanelerin içerisine kobalt yerleşmiş olduğu için kobalt çözünme veriminin tane boyutunda azalmaya bağlı olarak artış gösterdiği düşünülmektedir (Brand vd., 1998; Swierczek vd., 2011). 90°C liç sıcaklığında -0,053 mm tane boyutunda cevher kullanılması durumunda %93,50 kobalt çözünme verimine ulaşılmıştır. Demir çözünme veriminin tane boyutuna bağlı olarak nikel çözünme verimine benzer davranış sergilemiştir.

Çizelge 5.11. Tane boyutunun nikel çözünme verimine etkisi.

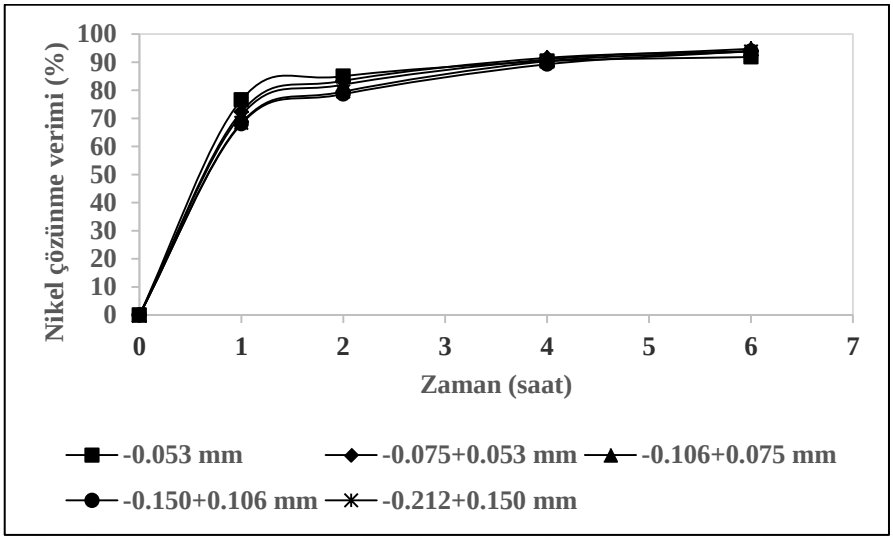
Zaman (saat)	Nikel çözünme verimi (%)				
	Tane Boyutu (mm)				
	-0,053	-0,075+0,053	-0,106+0,075	-0,150+0,106	-0,212+0,150
0	0	0	0	0	0
1	76,57	72,29	71,14	68	68,38
2	84,99	83,36	81,99	78,62	79,52
4	90,34	91,56	90,99	89,27	90,35
6	91,85	93,96	94,77	93,95	93,79

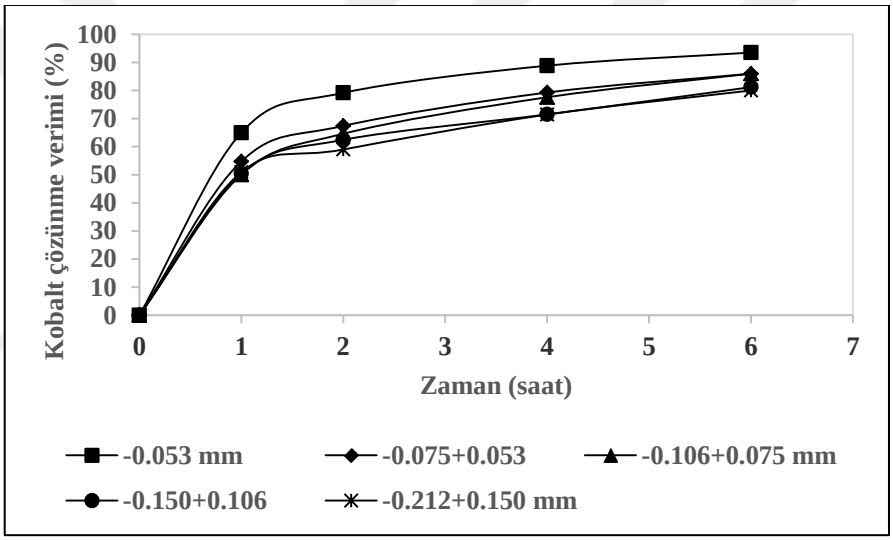
Çizelge 5.12. Tane boyutunun kobalt çözünme verimine etkisi.

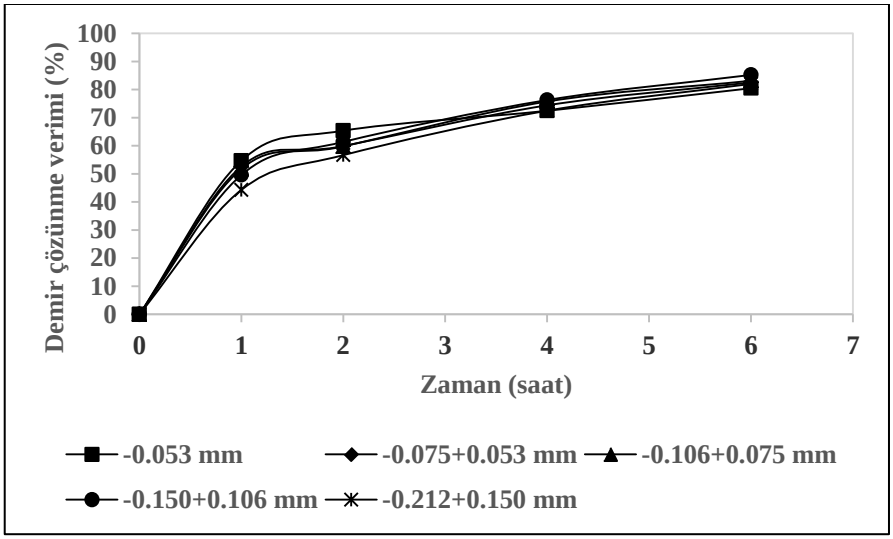
Zaman (saat)	Kobalt çözünme verimi (%)				
	Tane Boyutu (mm)				
	-0,053	-0,075+0,053	-0,106+0,075	-0,150+0,106	-0,212+0,150
0	0	0	0	0	0
1	64,97	54,75	50,05	50,44	50,92
2	79,17	67,4	64,61	62,45	59
4	88,84	79,28	77,6	71,5	71,43
6	93,5	85,98	86,01	81,2	80,02

Çizelge 5.13. Tane boyutunun demir çözünme verimine etkisi.

Zaman (saat)	Demir çözünme verimi (%)				
	Tane Boyutu (mm)				
	-0,053	-0,075+0,053	-0,106+0,075	-0,150+0,106	-0,212+0,150
0	0	0	0	0	0
1	54,65	52,6	51,73	49,58	44,28
2	65,37	59,88	59,76	61,38	56,66
4	72,45	74,4	75,75	76,28	72,49
6	80,48	82,54	83,14	85,22	82,02







Şekil 5.5. Tane boyutunun çözünme verimine etkisi.

5.1.5 Nikel çözünme kinetiği

Bir sıvı ile bir tane arasındaki reaksiyon aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$A(sıvı) + B(katı) \rightarrow Ürünler \quad (5.1)$$

Bir reaksiyonda sıvı ile katı taneler arasındaki hız kontrolü aşağıdaki üç nedenden biri ile bağlantılı olduğu düşünülebir:

a) Taneye bitişik olan sıvı arayüzeyi içindeki tepkimeye giren veya tepkimeden çıkan ürünler arasındaki kütle transferi

b) Tane yüzeyindeki heterojen tepkime ve

c) İçsel gözenek yayınımı (Levenspiel, 1972).

Oksitli minerallerin liç kinetiği sistem içerisindeki protonların aktivitesine bağlıdır. Oksitli minerallerin çözünmesi tane yüzeyindeki kimyasal tepkimelere veya sınırlı bir arayüzey tabakasına doğru yayınımla kontrol edilmektedir (Sohn ve Wadsworth, 1979).

Tepkimeye giren metal parçası şu şekilde hesaplanır:

$$X = \frac{\%\ Nikel\ ekstraksiyonu}{100} \quad (5.2)$$

Büzülen küre (kimyasal kontrollü) ve çekirdek model (difüzyon kontrollü) aşağıdaki eşitliklerde verilmiştir (Senanayake ve Das, 2004; Senanayake vd., 2011).

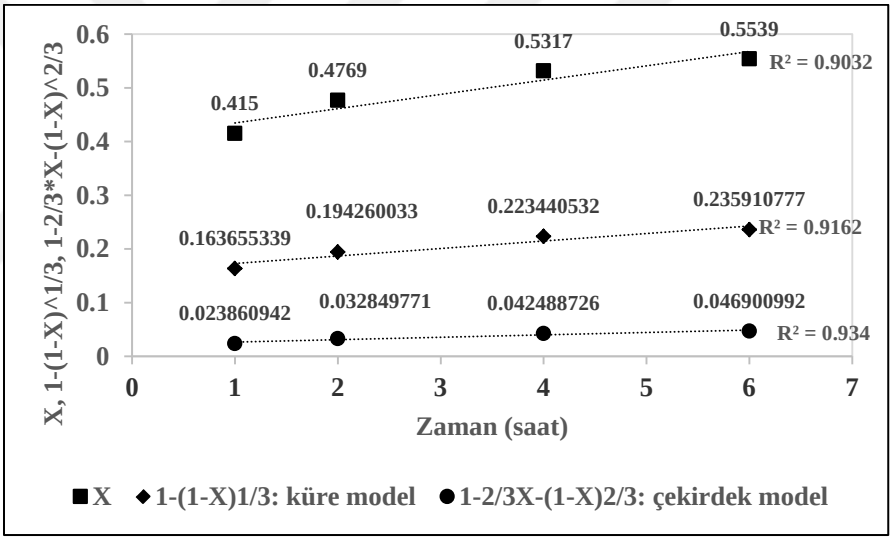
$$1 - (1 - X)^{1/3} = k_{ap}t \quad \text{(kimyasal kontrollü reaksiyon)} \quad (5.3)$$

$$1 - 2/3X - (1 - X)^{2/3} = k_{ap}t \quad \text{(difüzyon kontrollü reaksiyon)} \quad (5.4)$$

Burada X: liç edilen metal, k: görünür hız sabiti (dak^{-1}), t: zaman (dak). Hız sabitini ve aktivasyon enerjisini belirlemek için kullanılan Arrhenius eşitliği aşağıda verilmiştir.

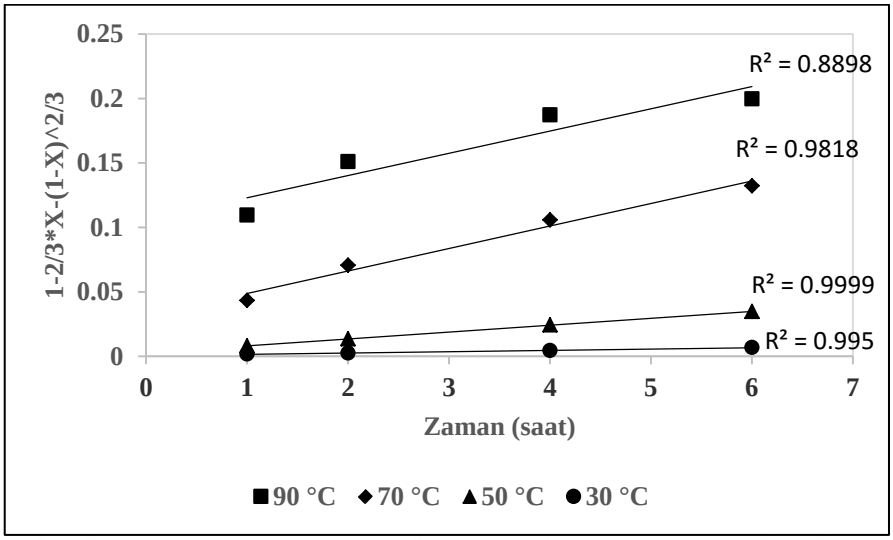
$$lnk_{ap} = lnA - (\frac{E_a}{RT}) \quad (5.5)$$

Burada A: frekans sabiti, Ea: aktivasyon enerjisi (kJ/mol), R: ideal gaz sabiti (8,314 J/(mol K)), T: sıcaklık (K). Şekil 5.1'de yeralan veriler kullanılarak X, $1-(1-X)^{1/3}$ ve $1-2/3X-(1-X)^{2/3}$ eşitliklerin kullanabilirliğini göstermek için zamana karşı eğrileri çizilmiştir. En iyi doğrusal ilişki $1-2/3X-(1-X)^{2/3}$ eşitliği kullanılması durumunda elde edilmiştir. Şekil 5.6 bu doğrusal ilişkiyi göstermektedir.



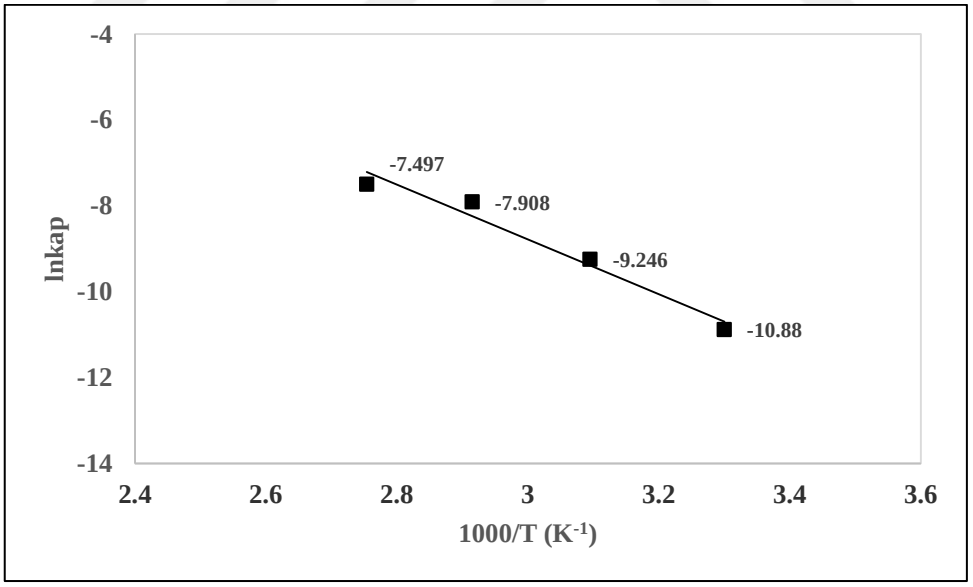
Şekil 5.6. Doğrusal ilişkilerin incelenmesi.

Şekil 5.7'de nikel liç kinetiği için büzülen çekirdek modelinin farklı sıcaklık değerlerinde uygulanabilirliğini göstermektedir. Sıcaklık görünür hız sabitini önemli derecede etkilediği farklı eğrilerle gösterilmiştir.



Şekil 5.7. Büzülen çekirdek modelinin farklı sıcaklıklarda incelenmesi.

Şekil 5.7'deki doğrusal ilişkilerin eğimlerinden belirlenen görünür hız sabiti verileri kullanılarak Arrhenius çizilmiştir. Şekil 5.8 nikel liç için Arrhenius şeklini göstermektedir.



Şekil 5.8. Nikel için Arrehenius.

Şekil 5.8'deki eğim değeri kullanılarak hesaplanan aktivasyon enerjisi,

$$\text{Eğim } (\tan\alpha) = -Ea/R \tag{5.6}$$

$$\tan\alpha = [((-10,88)-(-7,497))/(3,3-2,754)]$$

$$\tan\alpha = -3,386/0,546$$

$$\tan\alpha = 6,201$$

Arrhenius şeklinin tanα eğimi kullanılarak sıcaklık aralığı 303-363 K arasında aktivasyon enerjisi 51,60 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç daha önce gerçekleştirilen nikel laterit cevherleri ve atık nikel oksitlerin asidik ortamda çözünmesi sonucu elde edilen aktivasyon enerjilerine yakın bir değer verdiği görülmüştür (Abdel-Aal ve Rashad, 2004; Arslan vd., 2006; Luo vd., 2010).

5.2. Birinci Adım Organik Asit Liç Çalışmaları

5.2.1 Organik asit türünün ve zamanın çözünme verimine etkisi

Birinci adım organik asit liç çalışmalarında 0,5 M oksalik asit, sitrik asit ve asetik asit hazırlanmış ve farklı zaman dilimlerinde laterit cevherden nikel, kobalt ve demir çözünme verimleri incelenmiştir. Liç işlemleri esnasında liç sıcaklığı 90°C olacak şekilde sabit tutulmuştur. Çalışmalar esnasında -0,053 mm tane boyutlu cevher kullanılmış ve sıvı-katı oranı 10/1 (hacim, mL/ağırlık, g)'de sabit tutulmuştur. Çizelge 5.14-5.16 ve Şekil 5.9'da nikel, kobalt ve demirin çözünme değerleri ve Şekil 5.10-5.11'de çözünme esnasındaki pH ve potansiyel değişim değerleri verilmiştir. Şekilde 5.9 (a)'da görüldüğü gibi nikel, kobalt ve demir çözünme verimi oksalik asit kullanılması durumunda 1 saat liç işlemi sonrasında %40'dan daha büyük değerlere ulaşmıştır. Ancak 1 saat liç işleminden sonra artan liç süresiyle birlikte nikel ve kobalt çözünme veriminde %20'ye yakın bir düşüş belirlenmiştir (Kursunoglu ve Kaya, 2015). Bunun iki nedeni olabileceği düşünülmektedir: (i) Nikel (II) katyonlarının sülfürik asit liç işleminde olduğu gibi kolloidal silika tarafından soğrulması, (ii) Nikel ve kobalt katyonlarının oksalat formunda çökmüş olmasıdır (Alibhai vd., 1993). Fakat demir çözünme verimi azalan bir artışla 2 saat liç işlemi sonrasında %51,25'e ulaşmış ve 6 saat liç süresi boyunca çözünme veriminde

önemli bir değişiklik olmadan sabit olarak devam etmiştir. Bu sonuç oksalik asit liçinin nikel ve kobalt üzerine ters bir seçimliliğe neden olduğunu göstermektedir.

Bunun askisine Şekil 5.9 (b)'de sitrik asit güçlü bir kobalt çözünme verimi sergilemiştir. Kobalt çözünme verimi 1 saat sonunda %60,21 değerine ulaşmış ve daha sonraki liç sürelerinde çözünme verimi nisbeten değişmemiştir. Nikel ve demir çözünme verimi artan liç süresiyle birlikte yavaş yavaş arttığı görülmüştür. 6 saat liç işlemi sonrasında cevherden %48,19 Ni ve %20,80 Fe çözeltiye alınmıştır.

Şekil 5.9 (c)'de asetik asit liç çalışmalarında nikel, kobalt ve demirin çözünme verimi oldukça düşük olduğu görülmüştür. Bunun nedeni asetik asitin çözünme katsayısının (pKa= 4,76 değeri) düşük olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Kullanılan üç farklı organik asitin pKa değerleri sırasıyla şu şekildedir: sitrik asit>asetik asit>oksalik asit. Test edilen üç organik asit arasında oksalik asit en güçlü asit olduğu bilinmektedir (Sahu vd., 2011).

Şekil 5.10'da görüldüğü gibi oksalik asitin pH değeri diğer iki asitten daha düşüktür. Bunun nedeni oksalik asitin çözünme katsayısının (pKa_1 = 1,27, pKa_2 = 4,28) diğer iki asitle kıyaslandığında daha düşük olasındadır. Şekil 5.10'da liç süresinin artmasıyla birlikte asit ve cevher karışımının pH değerinde bir artış gözlenirken Şekil 5.11'de potansiyel değerinde asetik asit hariç (dalgalanma gözlenmiş fakat nedeni anlaşılamamıştır) bir azalma meydana geldiği görülmüştür. Yüksek pH değerlerinde iyonik aktivitenin azalmasıyla birlikte çözeltiye geçen metal miktarında bir azalma olacağı düşünülmüştür.

Deneysel çalışmalar neticesinde sitrik asitin lateritik nikel cevherinden nikel ve kobalt çözünme verimine etkisinin en yüksek değerde olduğu bulunmuştur. Açık bir şekilde yazılacak olursa laterit cevherden nikel ve kobalt çözünme verimi çalışılan üç farklı organik asit kullanılması durumunda şu sıradadır: sitrik>oksalik>asetik asittir.

Çizelge 5.14. Oksalik asitin çözünme verimine etkisi ve pH-potansiyel değerleri.

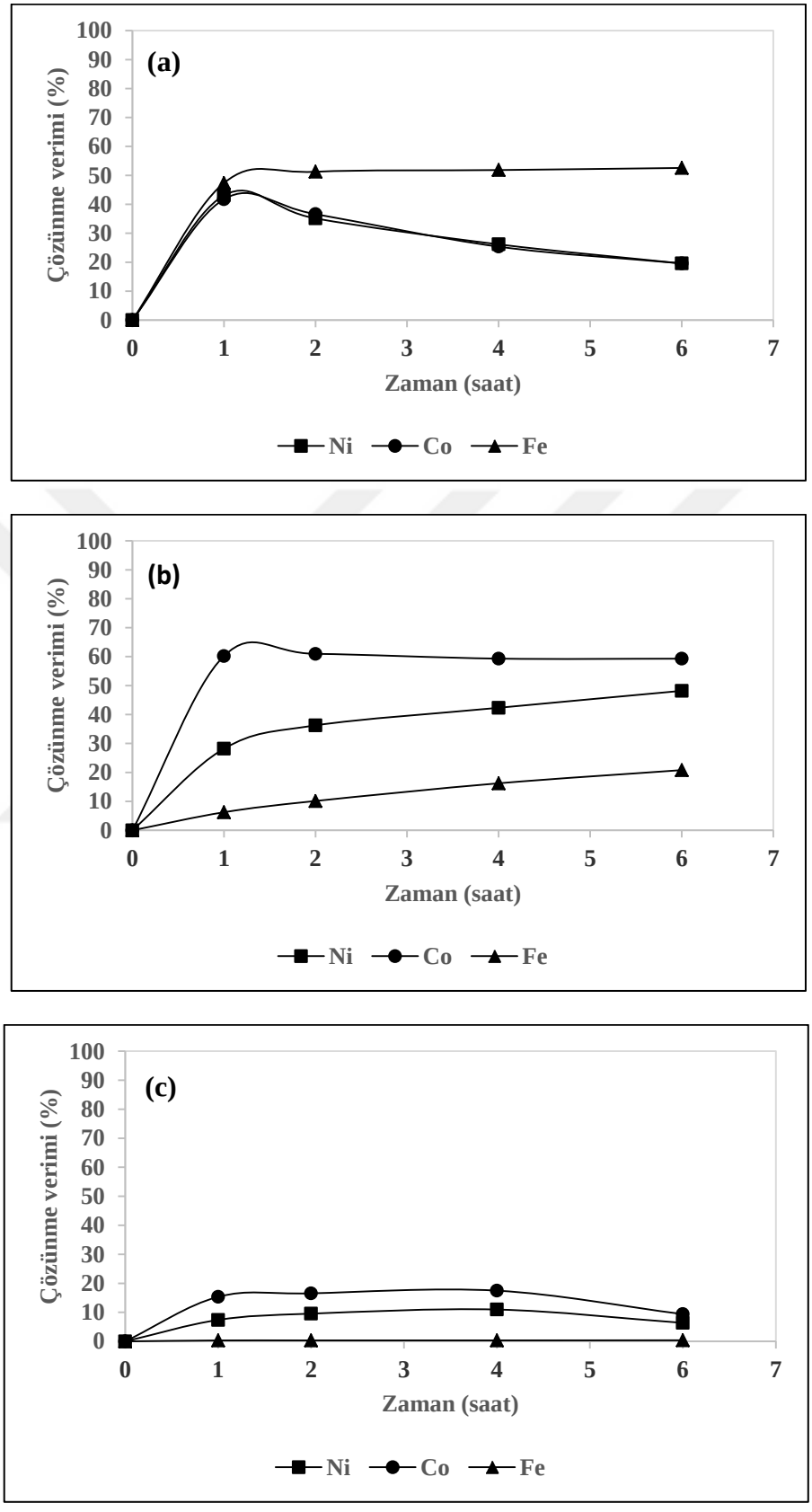
Zaman (saat)	%Ni	%Co	%Fe	pH	Potansiyel (mV)
0	0	0	0	0,97	475,5
1	43,06	41,74	47,35	1,06	489,8
2	35,13	36,61	51,25	1,19	474,8
4	26,17	25,37	51,84	1,26	459
6	19,57	19,58	52,57	1,35	438,4

Çizelge 5.15. Sitrik asitin çözünme verimine etkisi ve pH-potansiyel değerleri.

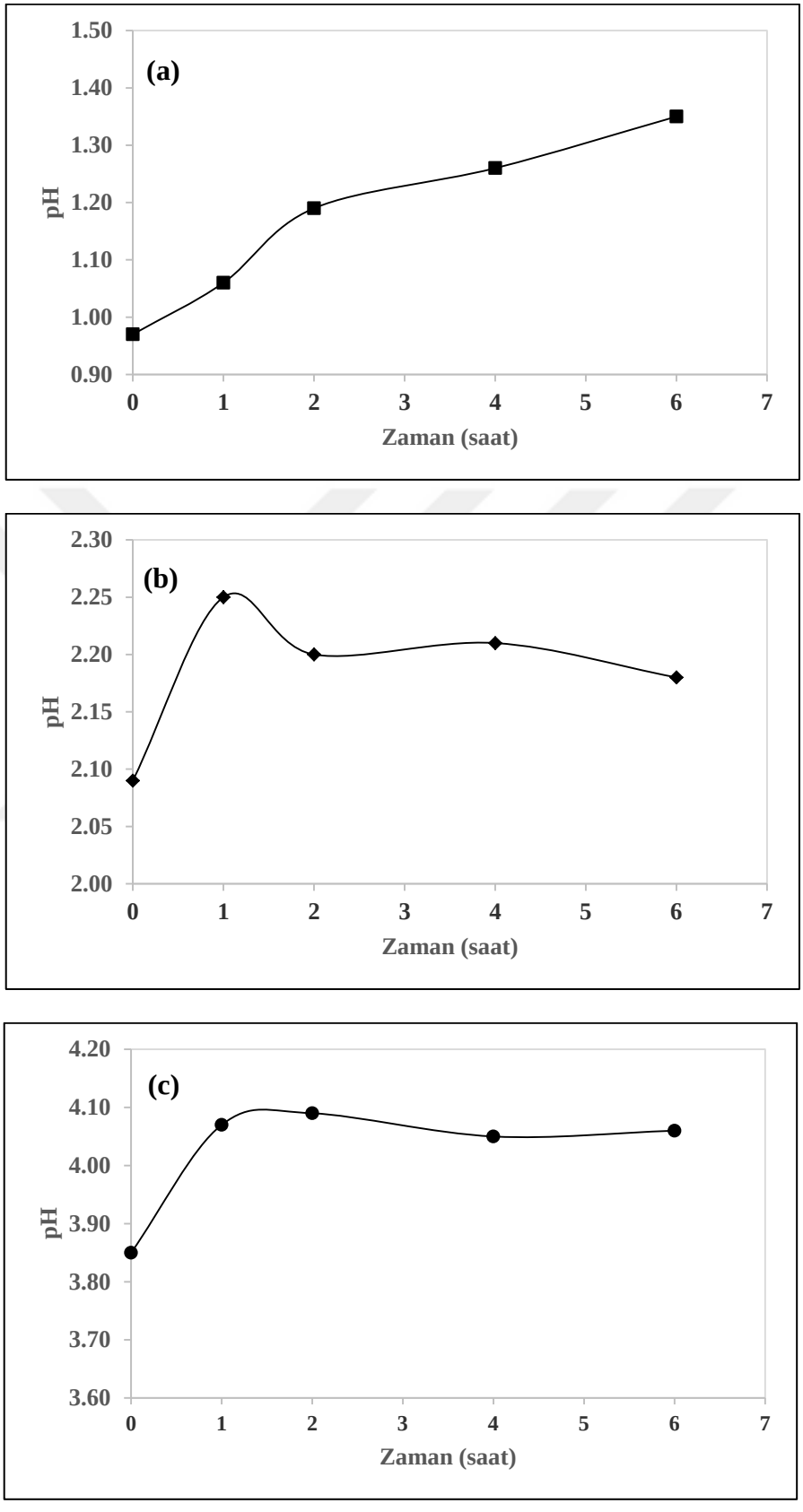
Zaman (saat)	%Ni	%Co	%Fe	pH	Potansiyel (mV)
0	0	0	0	2,09	423,7
1	28,18	60,21	6,24	2,25	343,7
2	36,25	60,96	10,13	2,20	320,1
4	42,33	59,31	16,24	2,21	322,5
6	48,19	59,29	20,8	2,18	331,5

Çizelge 5.16. Asetik asitin çözünme verimine etkisi ve pH-potansiyel değerleri.

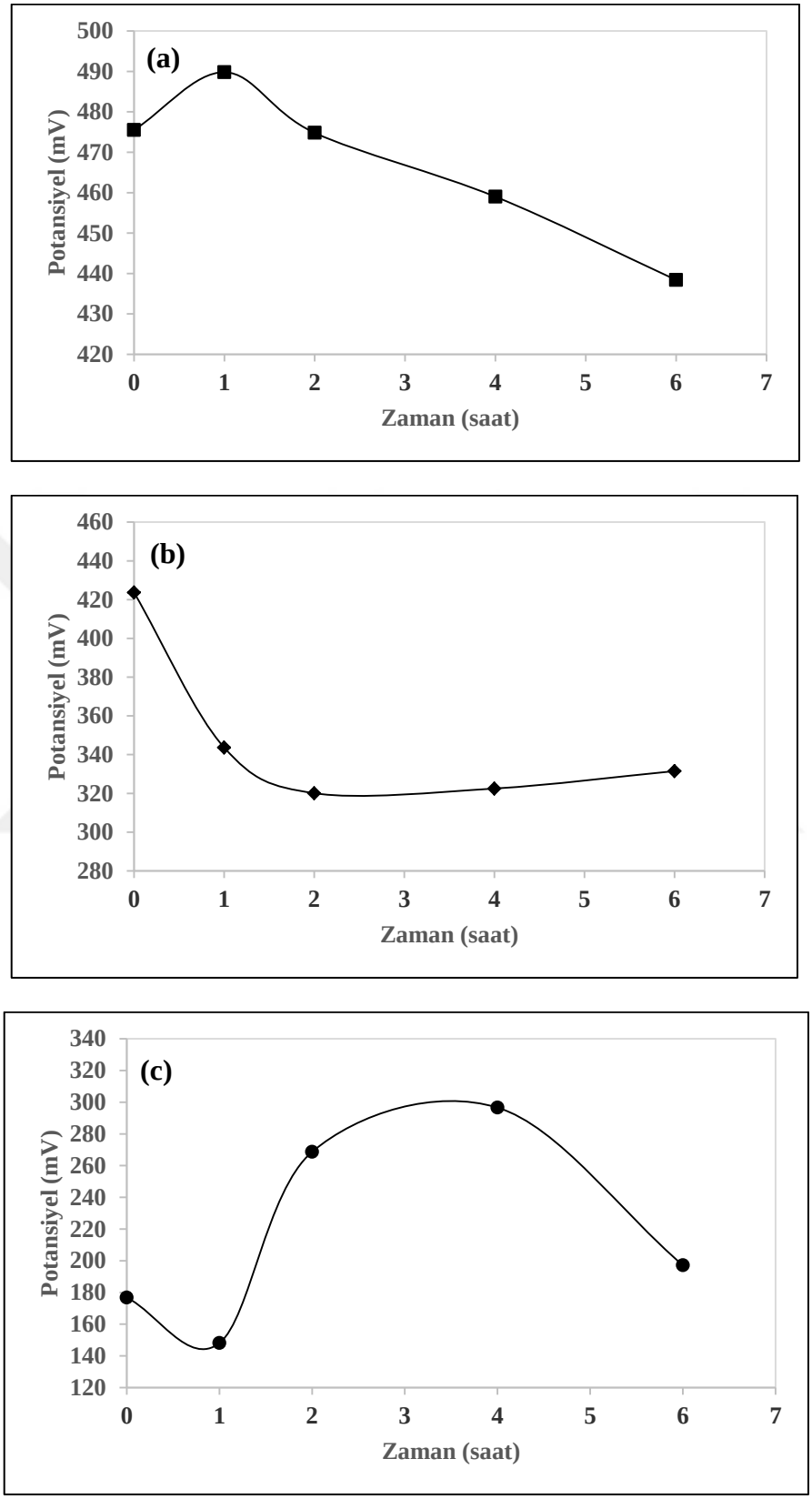
Zaman (saat)	%Ni	%Co	%Fe	pH	Potansiyel (mV)
0	0	0	0	3,85	176,8
1	7,39	15,34	0,32	4,07	148,1
2	9,55	16,55	0,33	4,09	268,7
4	10,97	17,48	0,34	4,05	296,6
6	6,37	9,39	0,38	4,06	197,2



Şekil 5.9. Farklı organik asit türlerinin çözünme verimine etkisi: a) oksalik asit çözünme verimi, b) sitrik asit çözünme verimi, c) asetik asit çözünme verimi.



Şekil 5.10. Farklı organik asit türlerinde pH değişim değerleri: a) oksalik asit pH değişimi, b) sitrik asit pH değişimi, c) asetik asit pH değişimi.



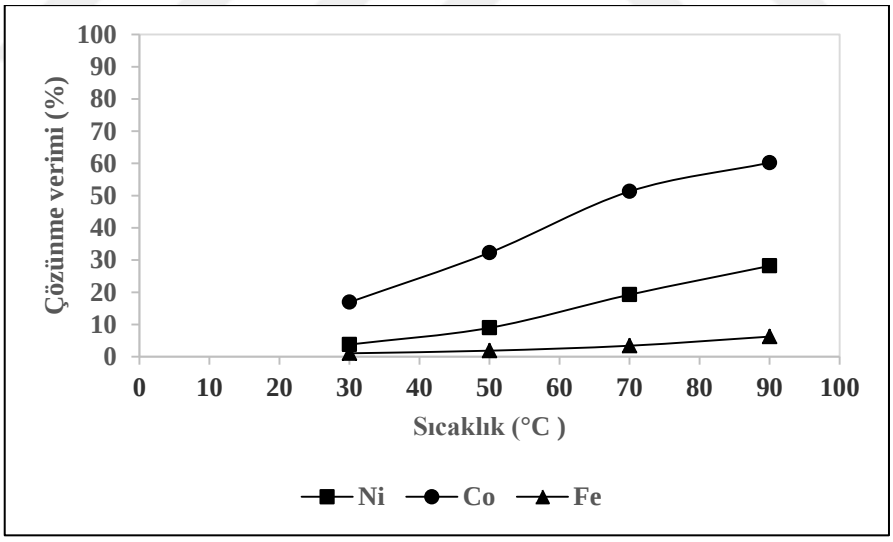
Şekil 5.11. Farklı asit türlerinde potansiyel değişim değerleri: a) oksalik asit potansiyel değişimi, b) sitrik asit potansiyel değişimi, c) asetik asit potansiyel değişimi.

5.2.2 Sıcaklığın sitrik asit kullanıması durumunda çözünme verimine etkisi

Farklı üç tür organik asit kullanıldıktan sonra çözünme verimine en büyük etkinin sitrik asitin yaptığı belirlenmiştir. Sıcaklığın çözünme verimine olan etkisini belirlemek için farklı sıcaklık değerlerinde çalışmalar yürütülmüştür. Liç testleri esnasında -0,053 mm tane boyutlu cevher kullanılmış ve sıvı-katı oranı 10/1'de sabit tutulmuştur. Sitrik asit derişimi 0,5 M ve liç süresi 1 saat olacak şekilde deneyler yapılmıştır. Çizelge 5.17 ve Şekil 5.12'da sıcaklığa bağlı olarak nikel, kobalt ve demirin çözünme verimleri verilmiştir.

Çizelge 5.17. Sıcaklığın sitrik asit kullanılması durumunda çözünme verimine etkisi.

Sıcaklık (°C)	%Ni	%Co	%Fe
0	0	0	0
30	3,78	16,92	1,06
50	8,96	32,3	1,87
70	19,24	51,29	3,41
90	28,18	60,21	6,24



Şekil 5.12. Sıcaklığın sitrik asit kullanılması durumunda çözünme verimine etkisi.

Nikel, kobalt ve demir çözünme verimi artan sıcaklık değerleriyle birlikte arttığı görülmüştür. 50°C ile 90°C arasında nikel ve kobalt çözünme veriminde önemli bir artış olduğu belirlenmiştir. 90°C sıcaklıkta yürütülen liç işlemleri esnasında 1 saat liç işleminden sonra %60'dan fazla Co ve %25'den fazla Ni çözünme verimine ulaşılmıştır. Düşük liç sıcaklığı değerlerinde çözünme veriminin düşük olduğu gözlemlenmesiyle

birlikte sitrik asit kullanılması durumunda lateritik nikel cevherinden nikel, kobalt ve demirin çözündürülmesi için yüksek sıcaklığa ihtiyaç duyulduğu belirlenmiştir. Daha önce gerçekleştirilen nikel laterit liç çalışmaları referans alındığında artan sıcaklık değeriyle cevherden çözeltiye alınan nikel, kobalt ve demir değerlerinde artış olduğu bilinmektedir (Senanayake vd., 2004, Girgin vd., 2011, Thubakgale vd., 2013).

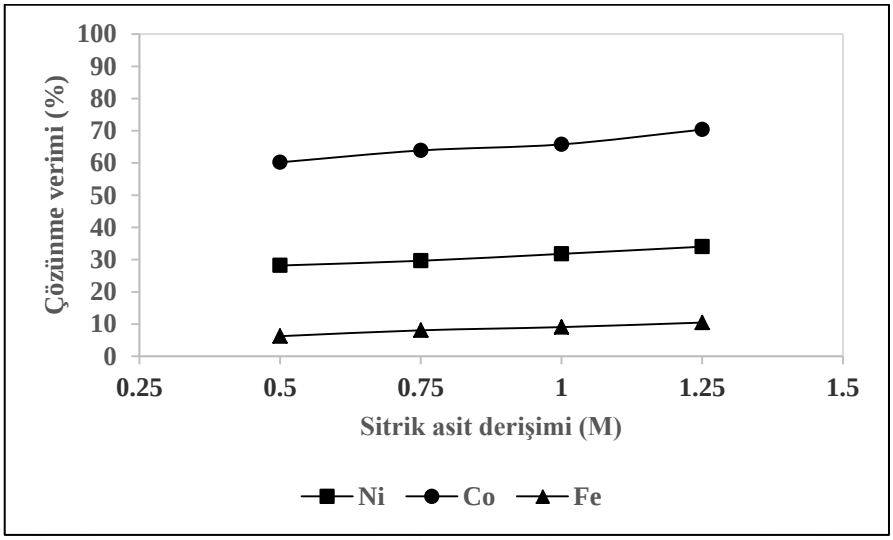
5.2.3 Sitrik asit konsantrasyonunun çözünme verimine etkisi

Farklı içeriklerde sitrik asit kullanılarak sitrik asitin nikel, kobalt ve demir çözünme verimine etkileri araştırılmıştır. Liç sıcaklığı 90°C olacak şekilde deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Liç testleri esnasında -0,053 mm tane boyutlu cevher kullanılmış ve sıvı-katı oranı 10/1'de sabit tutulmuştur. Sitrik asit konsantrasyonu etkisi 0,5 M ile 1,25 M arasında incelenmiş ve liç süresi 1 saat olacak şekilde deneyler yapılmıştır. Çizelge 5.18 ve Şekil 5.13'de sitrik asit derişimine bağlı olarak nikel, kobalt ve demirin çözünme verimleri verilmiştir.

Şekilden görüldüğü üzere sitrik asit konsantrasyonu artışıyla birlikte nikel, kobalt ve demir çözünme verimi yavaş bir artışla devam ettiği görülmüştür. 1,25 M sitrik asit konsantrasyonu değerinde %70,36 Co ve %34,02 Ni cevherden çözeltiye alınmıştır. Nikel ve kobaltın demir üzerindeki seçimliliği artan sitrik asit konsantrasyonuna bağlı olarak neredeyse değişmeden devam ettiği görülmüştür. Çalışma sonucunda sadece sitrik asit konsantrasyonundaki artış ile istenilen nikel ve kobalt çözünme verimine ulaşılamayacağı anlaşılmıştır.

Çizelge 5.18. Sitrik asit konsantrasyonunun çözünme verimine etkisi.

Sitrik asit derişimi (M)	% Ni	% Co	% Fe
0	0	0	0
0,5	28,18	60,21	6,24
0,75	29,65	63,89	8,06
1	31,79	65,77	9,06
1,25	34,02	70,36	10,47



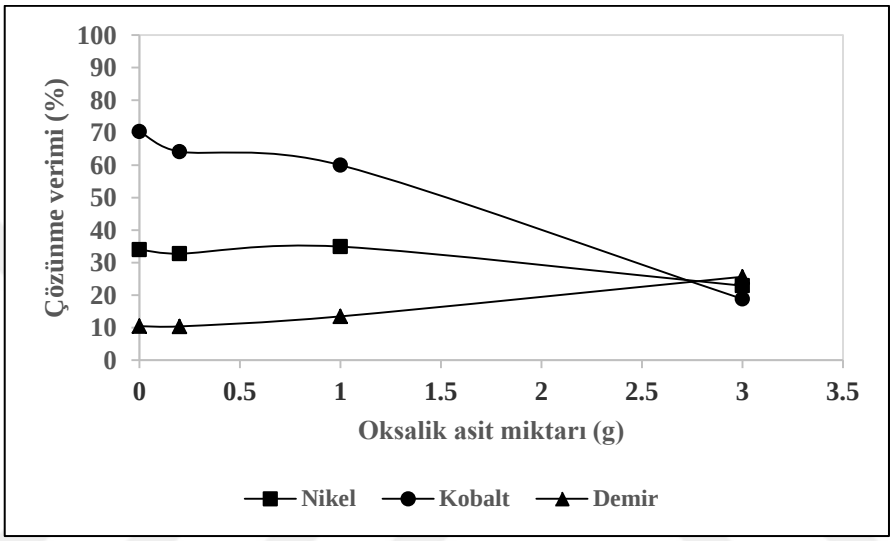
Şekil 5.13. Sitrik asit konsantrasyonunun çözünme verimine etkisi.

5.2.4 Sitrik asit liçi esnasında oksalik asit eklenmesinin çözünme verimine etkisi

Sitrik asit liç çalışmalarında oksalik asitin etkisi araştırılmıştır. Sitrik asit konsantrasyonu 1,25 M olacak şekilde ayarlanmıştır. Liç sıcaklığı 90°C olacak şekilde deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Liç testleri esnasında -0,053 mm tane boyutlu cevher kullanılmıştır. Sıvı-katı oranı 10/1'de ve liç süresi 1 saat olacak şekilde çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Liç çalışmaları esnasında eklenen oksalik asit miktarı sırasıyla 0,2 g, 0,5 g ve 3 g'dır. Çizelge 5.19 ve Şekil 5.14'de eklenen oksalik asit miktarına bağlı olarak nikel, kobalt ve demirin çözünme verimleri gösterilmiştir. Şekilden anlaşılacağı üzere eklenen oksalik asit miktarının artışıyla birlikte nikel ve kobalt çözünme verimlerinde önemli bir düşüş meydana gelmiştir. Nikel ve kobalt çözünme veriminin yaklaşık olarak %20 çözünme verimi değerlerine düşmüştür. Bunun nedeni cevherden liç sonrası çözelti içerisine alınan nikel ve kobaltın nikel ve kobalt oksalat olarak çökmüş olabileceğinden kaynaklandığı düşünülmüştür. Fakat demir çözünme verimi yavaş bir şekilde artış gösterdiği görülmüş ve 3 g oksalik asit kullanılması durumunda çözünme veriminin %10,47 değerinden %25,67 değerini ulaştığı görülmüştür. Bu çalışma ile cevherin sitrik asit ile liç işlemleri esnasında çözünme verimini arttırmak için çözeltiye eklenecek oksalik asitin nikel ve kobalt çözünme verimine olumlu bir etki yapmadığı sonucuna ulaşılmıştır.

Çizelge 5.19. Sitrik asit liçi esnasında oksalik asit miktarının çözünme verimine etkisi.

Oksalik asit miktarı (g)	%Ni	%Co	%Fe
0	34,02	70,36	10,47
0,2	32,77	64,16	10,4
1	34,94	60	13,48
3	22,92	18,84	25,67



Şekil 5.14. Sitrik asit liçi esnasında oksalik asit miktarının çözünme verimine etkisi.

5.3 İkinci Adım Organik Asit Liç Çalışmaları

Birinci adım organik asit liç çalışmalarından elde edilen en iyi çözünme veriminin sağlandığı noktada toplam çözünme verimini arttırabilmek için ikinci adım liç deneyleri gerçekleştirilmiştir. Birinci adım organik asit liç işleminden sonra cevherin çözünmeyen kısmı etüvde 100°C'de 2 saat kurutulduktan sonra desikatörde tutulmuştur. Ağırlığı ölçülen cevher sıvı-katı oranı 10/1 olacak şekilde ayarlanmıştır. Liç sıcaklığı 90°C ve 0,5 M oksalik asit veya 0,5 M sitrik asit kullanılarak deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Birinci adım 0,5 M sitrik asit ile yapılan liç işleminde kullanılan cevherin çözünmeyen kısmı ikinci adımda 0,5 M oksalik asit ile birinci adımda 0,5 M oksalik asit ile yapılan liç işleminde kullanılan cevherin çözünmeyen kısmı ikinci adımda 0,5 M sitrik asit ile liç işlemine tabi tutulmuştur. Çizelge 5.20-5.21 ve Şekil 5.15'de ikinci adım organik asit liç işleminin çözünme verimine etkisi verilmiştir.

Çizelge 5.20. Oksalik asitin ikinci adım liç çalışmalarında çözünme verimine etkisi.

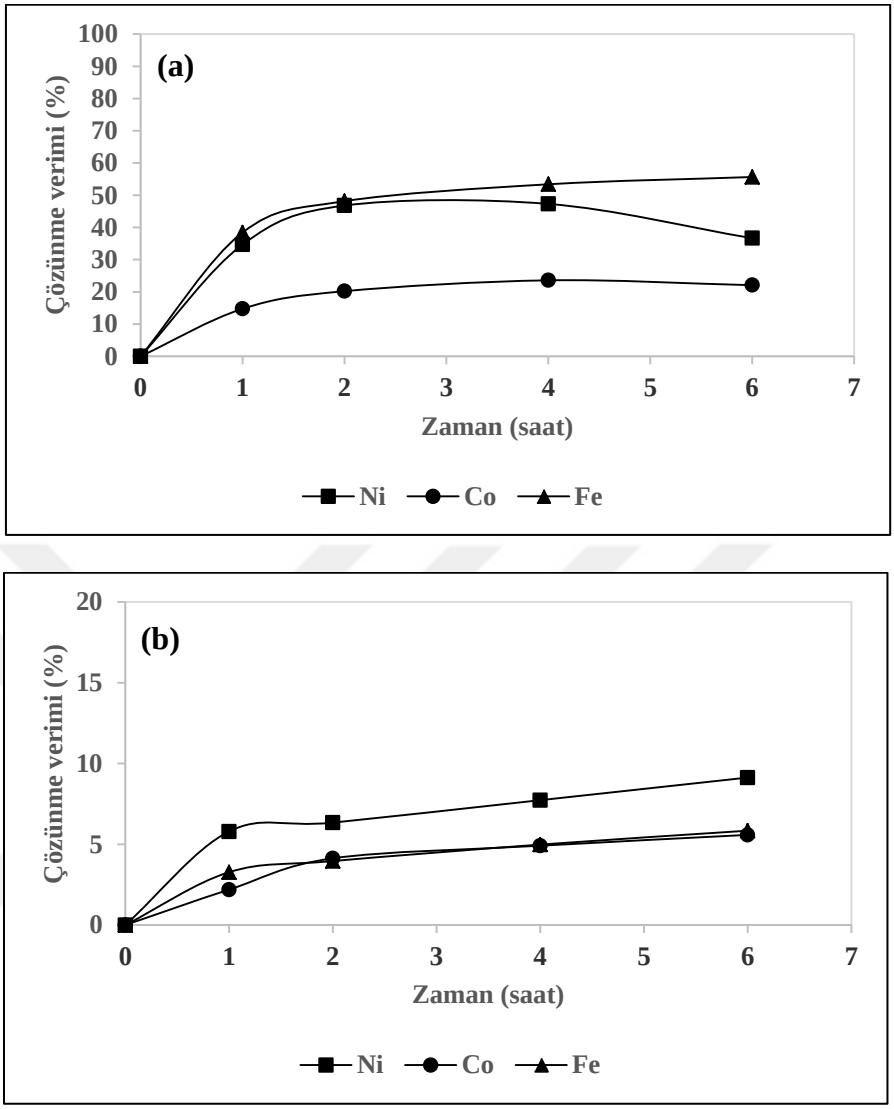
Zaman (saat)	%Ni	%Co	%Fe
0	0	0	0
1	34,65	14,74	38,41
2	46,79	20,21	48,14
4	47,3	23,58	53,39
6	36,65	22,07	55,65

Çizelge 5.21. Sitrik asitin ikinci adım liç çalışmalaında çözünme verimine etkisi.

Zaman (saat)	%Ni	%Co	%Fe
0	0	0	0
1	5,79	2,19	3,27
2	6,34	4,13	3,96
4	7,73	4,91	4,98
6	9,13	5,58	5,84

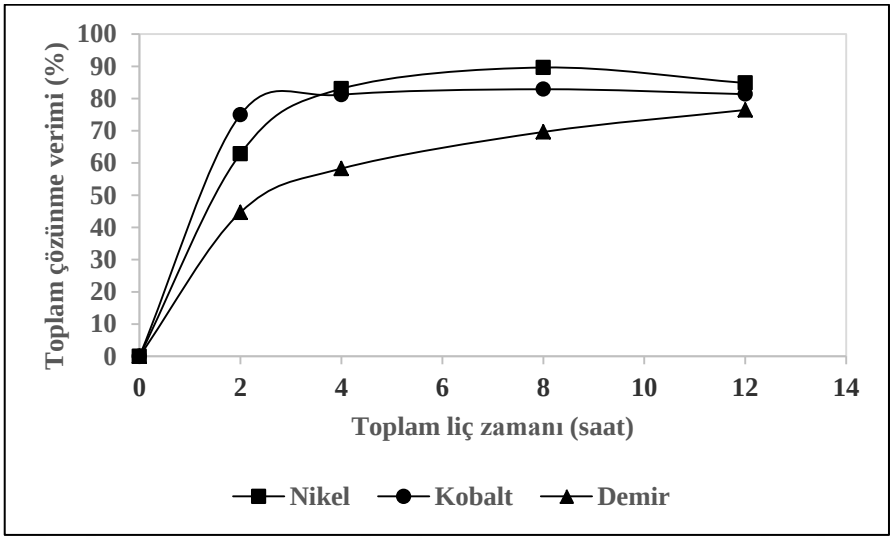
Şekil 5.15'den görüleceği üzere ikinci adım organik asit liç işleminde oksalik asitin sitrik asitten daha fazla bir çözünme verimine sağladığı belirlenmiştir. Demir çözünme verimi ikinci adım liç işlemlerinde oksalik asit kullanılması durumunda önemli bir artış gösterirken nikel çözünme verimi ikinci adım liç işlemlerinde oksalik asit kullanılması durumunda 4 saat liç süresine kadar pozitif bir etki yaptığı belirlenmiştir. Bunun nedeni birinci organik asit liç işleminde sitrik asit kullanımı esnasında Si-O, Al-O ve Al-Si-O bağlarının sitrik asit tarafından kırılmasından kaynaklanabileceği ve böylece kil mineraline benzer taneler içerisindeki nikel ve kobalt serbestleşmiş olabileceği düşünülmüştür (Panias vd., 1996).

İkinci adım organik asit liç işleminde sitrik asitin kullanılması durumunda nikel, kobalt ve demir çözünme verimleri oldukça düşük olduğu görülmüştür. Bunun nedeni birinci adım organik asit liç işlemleri esnasında organik asit olarak oksalik asitin kullanılmasıyla meydana gelen nikel ve kobalt oksalat çökeleğinin ikinci adım organik asit liç çalışmasında kullanılan sitrik asidin gücünün bu çökeleğin çözmede yeterli olmadığından kaynaklanmış olabileceği düşünülmüştür.



Şekil 5.15. İkinci adım organik asit liç çalışmalarının çözünme verimine etkisi: a) oksalik asit ile liç işlemi, b) sitrik asit ile liç işlemi.

Şekil 5.16'da birinci ve ikinci adım organik asit liç işleminin toplam çözünme verimine olan etkisi verilmiştir. Organik asit liç deneyleri esnasında sırasıyla 0,5 M sitrik asit ve 0,5 M oksalik asit kullanılması durumunda toplam nikel, kobalt ve demir çözünme verimleri arttığı fakat nikel, kobalt ve demir arasındaki seçimliliğin azaldığı görülmüştür. 90°C sıcaklık altında 4 saat 0,5 M sitrik asit ve aynı sıcaklık altında 4 saat 0,5 M oksalik asit ile liç işlemi yürütülmesi durumunda %89,63 Ni, %82,89 Co ve %69,63 Fe cevherden liç çözeltisine alınmıştır.



Şekil 5.16. Organik asit liç işlemlerinin toplam çözünme verimine olan etkisi (birinci adım liç işlemi 0,5M sitrik asit ve ikinci adım liç işlemi 0,5M oksalik asit kullanılması durumunda).

5.4.Solvent Ekstraksiyon

5.4.1. Versatic™ 10 kullanarak metallerin ekstraksiyonu

5.4.1.1. Ekstraksiyon pH izotermlerinin belirlenmesi

Solvent ekstraksiyon testleri %5, %10, %15 ve %20 konsantrasyonlarında Versatic™10 ve modifikasyon için %5 konsantrasyonunda TBP'nin ShellSol® 2046 içerisinde seyreltilmesinden sonra gerçekleştirilmiştir. Çizelge 5.22-5.25 ve Şekil 5.17'de çözeltiden farklı konsantrasyonlarda Versatic™10 ve pH değerlerinde organik malzemeye geçen farklı metallerin ekstraksiyon yüzdelerini göstermektedir. Çözeltiden organik malzeme içerisine alınan metal miktarları artan Versatic™10 konsantrasyonu ve pH değerine bağlı olarak artma eğilimi sergilediği görülmüştür. Deneyler esnasında gözlenen nikel ve kobalt ekstraksiyonları, üçüncül faz oluşumları ve lokal çökmelerler değerlendirilerek, %20 Versatic™10 ve %5 TBP içeren organik sistemin A/O:1 oranında ve 40°C'de en iyi neticeler verdiği görülmüştür. Bu içerikte bir sistemin kullanılmasıyla %98 nikel, %98 kobalt ve %94 manganez pH 7,26 değerinde tek bir temas ile organik faza alınmıştır. %65 kalsiyum ve %12 magnesium aynı zamanda eş zamanlı olarak organik faza geçmiştir. Preston (1985) ve Cheng, (2006) bulmuş olduğu ekstraksiyon sırasıyla bulunan

$Ni^{+2}>Co^{+2}>Mn^{+2}>Ca^{+2}>Mg^{+2}$ ekstraksiyon sırası tutarlılık gösterdiği görülmüştür. Şekil 5.18'de %10 Versatic^{TM}10 kullanılarak ekstraksiyon esnasında %5 TBP eklenmemesi durumunda pH 7 değerinden sonra üçüncül faz oluşumu gösterilmiştir. Şekil 5.19'da %5 Versatic^{TM}10 kullanılarak ekstraksiyon esnasında %5 TBP eklendiği halde pH 6,5 değerinden sonra lokal çökme ve üçüncül faz oluşumu gösterilmiştir.

Çizelge 5.22. Farklı pH değerlerinde %20 Versatic^{TM}10+%5TBP kullanarak organik faza geçen metallerin yüzdeleri.

pH	%Ni	%Co	%Mn	%Mg	%Ca
4,23	0	0	0	0	0
5,05	1,65	0	0	0	0,94
5,15	0,78	1,92	0	0	0,92
5,22	1,23	3,86	0,78	0	0,88
5,33	6,22	4,76	2,16	0.9	1,76
5,48	10,64	5,56	1,37	0	0
5,73	20,77	8,45	5,12	0	1,17
6,28	75,21	59,08	36,2	1,1	8,28
6,79	91,1	83,02	69,1	3,34	25,56
7,26	98,08	97,94	94,09	11,97	64,67
7,88	99,32	98,88	98,87	35,9	87,15
8,17	99,45	98,87	99,18	37,6	90,25

Çizelge 5.23. Farklı pH değerlerinde %15 Versatic^{TM}10+%5TBP kullanarak organik faza geçen metallerin yüzdeleri.

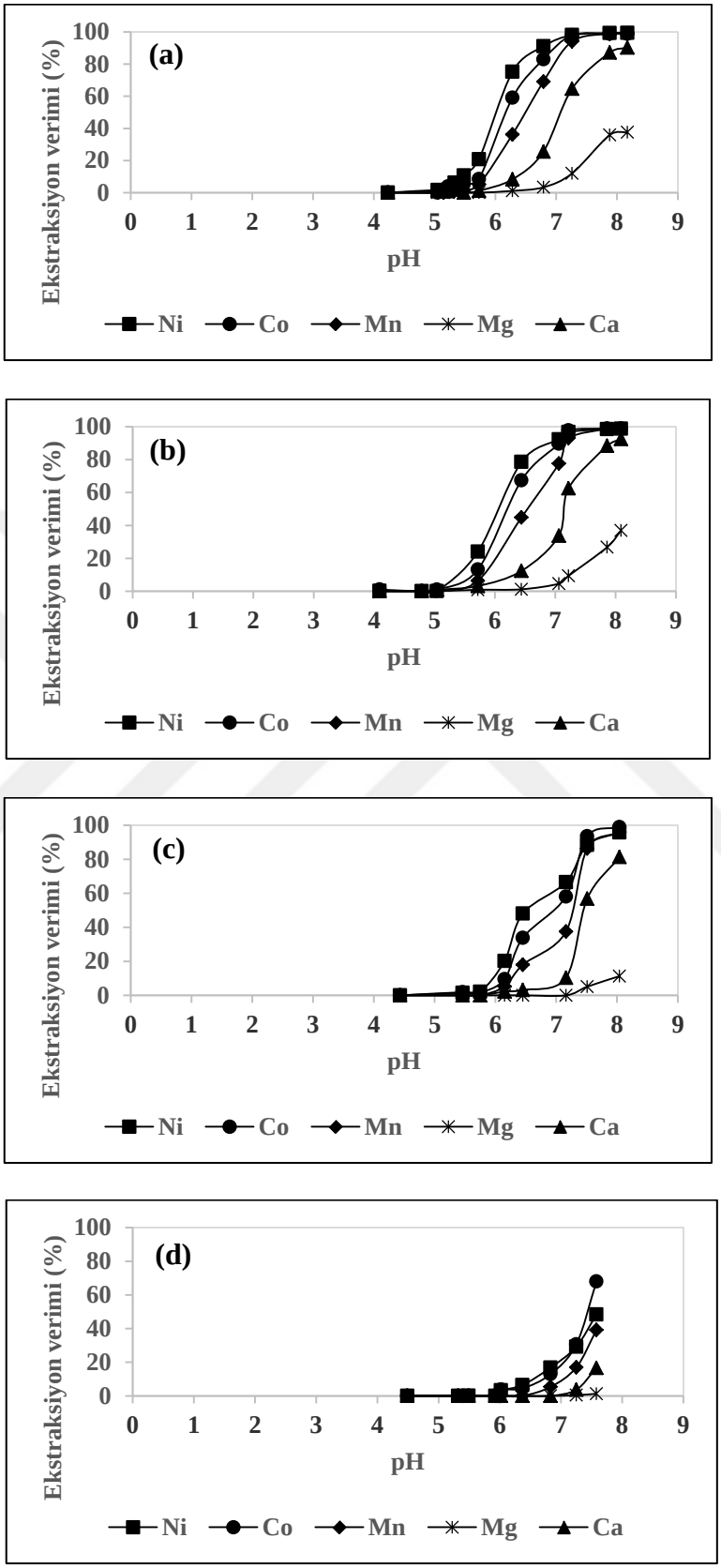
pH	%Ni	%Co	%Mn	%Mg	%Ca
4,09	0,24	0,99	0	0	0
4,79	0	0	0	0	0
5,04	0	0,94	0	0	0,9
5,72	24,06	13,17	6,33	0,86	3,15
6,44	78,61	67,42	44,8	1,15	12,31
7,06	92,32	89,7	77,6	4,57	33,72
7,22	96,82	97,83	93,08	9,31	62,58
7,86	98,51	98,89	98,71	26,8	88,35
8,09	98,84	98,88	99,02	36,9	92,5

Çizelge 5.24. Farklı pH değerlerinde %10 Versatic^{TM}10+%5TBP kullanarak organik faza geçen metallerin yüzdeleri.

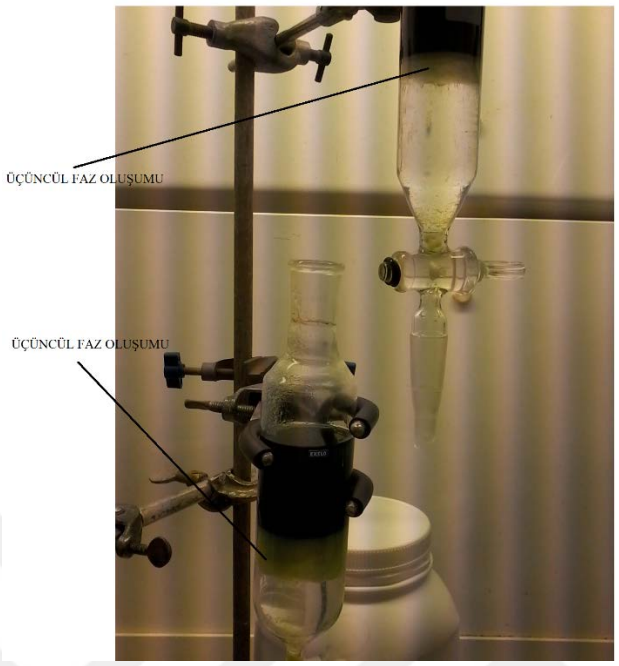
pH	%Ni	%Co	%Mn	%Mg	%Ca
4,43	0	0	0	0	0
5,46	1,47	1,84	0	0	0
5,75	2,1	1,74	0	0	0
6,15	20,18	9,48	5,18	0	2,16
6,45	48,05	33,78	17,96	0	3,14
7,16	66,54	58,04	37,46	0	10,3
7,51	88,43	93,58	86,31	5,09	56,84
8,04	95,72	98,96	95,97	11,29	81,33

Çizelge 5.25. Farklı pH değerlerinde %5 Versatic^{TM}10+%5TBP kullanarak organik faza geçen metallerin yüzdeleri.

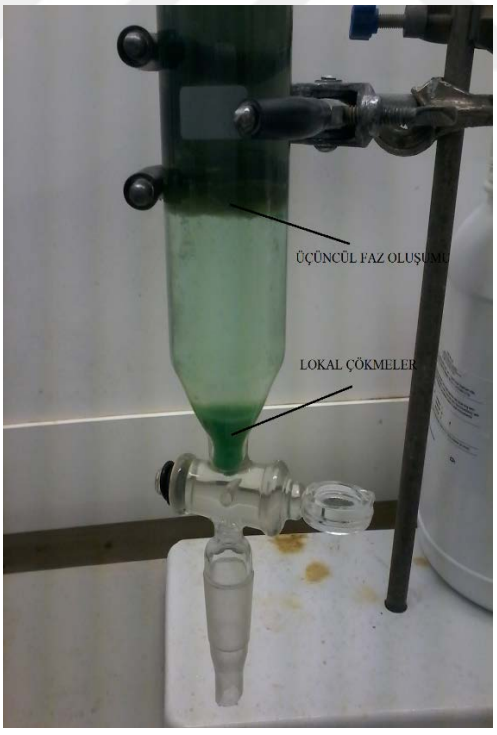
pH	%Ni	%Co	%Mn	%Mg	%Ca
4,49	0	0	0	0	0
5,32	0	0	0	0	0
5,49	0,07	0	0	0	0
5,93	0	0	0	0	0
6,02	3,27	3,73	0	0	0
6,37	6,41	4,47	0	0	0
6,83	16,79	12,9	5,33	0	0
7,25	29,21	30,6	16,91	0,42	3,66
7,58	48,35	67,94	39,14	1,27	16,63



Şekil 5.17. Versatic^{TM} 10 kullanılarak metal ekstraksiyonu: a) %20 v/v Versatic^{TM} 10+%5 TBP, b) %15 v/v Versatic^{TM} 10+%5 TBP, c) %10 v/v Versatic^{TM} 10+%5 TBP, d) %5 v/v Versatic^{TM} 10+%5 TBP.



Şekil 5.18. %10 Versatic^{TM}10 kullanılarak ekstraksiyon esnasında %5 TBP eklenmemesi durumunda pH 7 değerinden sonra üçüncül faz oluşumu.



Şekil 5.19. %5 Versatic^{TM}10 kullanılarak ekstraksiyon esnasında %5 TBP eklenmesi durumunda pH 6,5 değerinden sonra lokal çökme ve üçüncül faz oluşumu.

5.4.1.2. Yüklü organiğin temizleme (scrubbing) aşaması

Belirlenen en uygun şartlar olan pH 7,2 ve %20 Versatic^{TM}10 ve %5 TBP kullanılarak ekstraksiyon işlemleri sonrasında toplanan organik çözeltiden magnezyum ve kalsiyumu uzaklaştırmak için temizleme işlemi deiyonize suyun pH değeri sülfürik asit ile 5,6 ve 5,8'e ayarlanarak ve A/O:1 olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Temizleme işleminde tek bir kademede magnezyumun ve kalsiyumun uzaklaştıralamadığı belirlenmiştir. pH 5,6 değerindeki deiyonize su kullanılmasıyla toplam üç kademe temizleme işleminden sonra %90'dan fazla magnezyum organik çözeltiden uzaklaştırılırken ancak %16 kalsiyum organik çözeltiden uzaklaştırılmıştır. Bu çalışma sonrasında nikel, kobalt, manganez ve kalsiyumun Versatic^{TM}10 ile çok kararlı bir kompleks yaptığı belirlenmiştir. Sadece %3'ten daha az nikel, kobalt ve manganez organik fazdan çözelti faz içerisine alınmıştır. Üç kademede gerçekleşen temizleme işlemi sonrasında elde edilen sonuçlar Çizelge 5.26' da verilmiştir.

Çizelge 5.26. Üç kademe temizleme işleminden sonra organik ve çözelti fazda bulunan metallerin yüzde konsantrasyonları.

pH	Temizleme									
	Çözelti fazdaki metal miktarı, %					Organik fazdaki metal miktarı, %				
	Ni	Co	Mn	Ca	Mg	Ni	Co	Mn	Ca	Mg
5,6	0,3	1,9	2,1	15,7	90,1	99,7	98,1	97,9	84,3	9,9
5,8	0,4	1,0	2,2	13,9	82,1	99,6	99,0	97,8	86,1	17,9

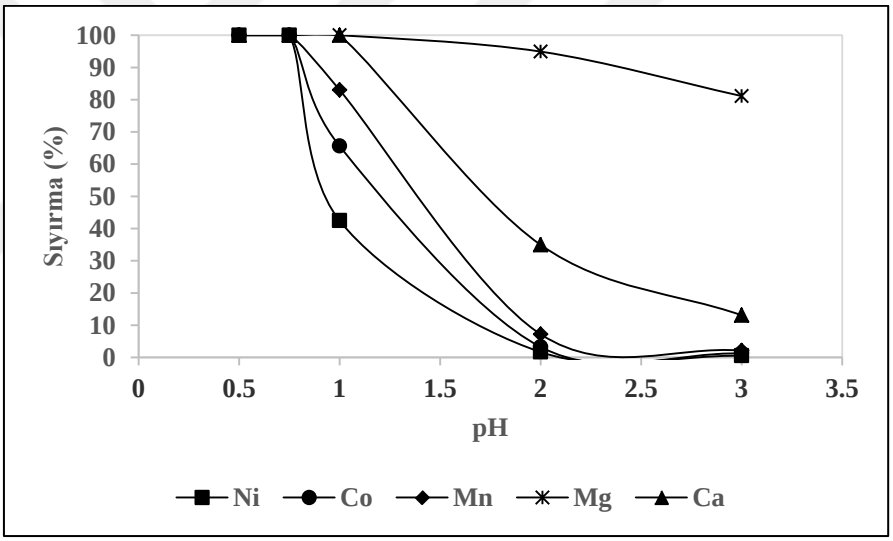
5.4.1.3. Yüklü organiğin sıyırma (stripping) aşaması

Temizleme işleminden sonra organik çözelti içerisinde kalan metaller sıyırma işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlemde deiyonize suyun pH değerleri sülfürik asit kullanılarak 0,5, 0,75, 1,0, 2,0, 3,0 ayarlanarak, A/O:1 ve sıcaklık 40°C olacak şekilde deneyler yürütülmüştür. Çizelge 5.27 ve Şekil 5.20'de üç kademe temizleme aşamasından sonra organik fazdan sıyrılan metal yüzdelerinin pH'ya bağlı olarak değişimlerinin göstermektedir. pH değeri 0,75'te nikel, kobalt, manganez, magnezyum ve kalsiyum tamamiyle yüklü organik çözelti fazdan sıvı çözelti faza alınmıştır. Bu pH değerinden

sonra artan pH değerine bağlı olarak nikel, kobalt, manganez ve kalsiyum sıyırma yüzdesi önemli bir derecede düşüş gösterirken magnezyumda düşüşün oldukça yavaş olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 5.27. Üç kademe temizleme aşamasından sonra organik fazdan ayrılan metallerin yüzdesi.

pH	%Ni	%Co	%Mn	%Mg	%Ca
0,5	100	100	100	100	100
0,75	100	100	100	100	100
1	42,44	65,59	83,01	100	100
2	1,67	3,25	7,2	94,93	34,95
3	0,51	1,22	2,12	81,13	13,09



Şekil 5.20. Üç kademe temizleme aşamasından sonra organik fazdan sıyrılan metal yüzdelerinin pH'ya bağlı olarak değişimleri.

5.4.2. Cyanex® 272kullanarak metallerin ekstraksiyonu

İki değerlikli metallerin dimerleşmiş organafosforlu asit ile kazanımının genelleştirlmiş formülasyonu aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\overline{n(HA)_{2(org)}} + M^{2+}_{(aq)} \leftrightarrow \overline{(MA_{2n}H_{2n-2})_{(org)}} + 2H^{+}_{(aq)} \qquad (5.7)$$

burada, M: Ni^{+2}, Co^{+2}, Mn^{+2}, Mg^{+2}, Ca^{+2}'yi temsil etmektedit, $\overline{(HA)_2}$: dimerik formda aktif Cyanex® 272 içeriğini temsil etmekte ve $\overline{(MA_{2n}H_{2n-2})_{(org)}}$ metal organik kompleksi temsil etmektedir. Sıvı-sıvı sistem içerisinde denge sabiti aşağıdaki gibi yazılır.

$$K = \frac{[MA_{2n}H_{2n-2}]_{(org)}[H^+]^2_{(aq)}}{[HA_2]^n_{(org)}[M^{2+}]_{(aq)}} \tag{5.8}$$

$$K = D\frac{[H^+]^2_{(aq)}}{[HA_2]^n_{(org)}} \tag{5.9}$$

burada, D denge anındaki organik faz içerisinde toplam M metalinin metal konsantrasyonunun çözelti içerisindeki toplam M metalinin metal konsantrasyonuna oranını gösteren metal dağılım faktörüdür.

Aynı değerlikteki iki metal için pH_{50} (metalin %50'sini çözelti fazdan organik faz içerisine geçtiği değer) değerleri arasındaki fark ayırma derecesinin bir ölçütü olarak yazılabilir. Bu durumda pH_{50} değeri eşitlik 5.9'ye göre denge sabitiyle ilişkisi aşağıdaki şekilde tanımlanır (Ritcey, 2006).

$$pH_{50} = -\frac{\log(K_M)+2\log([RH_2])}{2} \tag{5.10}$$

İki metal (M_1 ve M_2) arasında ayırma derecesi aynı zamanda iki metal arasındaki ayırma faktörü ($\beta_{M1/M2}$) kullanılarakta aşağıda belirtilen eşitlik kullanılarakta belirlenmektedir.

$$\beta_{M1/M2} = \frac{D_{M1}}{D_{M2}} = \frac{K_{M1}}{K_{M2}} \tag{5.11}$$

Eşitlik 5.9'un logaritması alınıp tekrar yeniden düzenlenirse Eşitlik 5.12 elde edilir.

$$logD - 2pH = logK + nlog[(HA)_2] \tag{5.12}$$

Böylece logD-2pH karşılık olarak log[$(HA)_2$] şekli çizildiğinde n değerliğe sahip eğimli bir düz doğru elde edilmesi gerekir (Ritcey, 2006).

5.4.2.1. Ekstraksiyon pH izotermlerinin belirlenmesi

Yüklü organik çözeltinin pH 0,75 değerinde sıyırılma işleminden sonra farklı metal içeriği ile yüklü sıvı çözelti Cyanex® 272 kullanılarak ektraksiyon işlemine tabi tutulmuştur. Solvent ekstraksiyon testleri %5, %10, %15 ve %20 konsantrasyonlarında Cyanex® 272 ve modifikasyon için %5 derişimli TBP'nin ShellSol® 2046 içerisinde seyreltilmesinden sonra gerçekleştirilmiştir. Çizelge 5.28-5.31 ve Şekil 5.21'da pH ve organik malzeme yüzdesine bağlı olarak çözelti içerisinden organik malzeme içerisine alınan metal yüzdelerinin göstermektedir. Kobalt ve manganez izoterm eğrileri, %5'ten %15'e artan Cyanex® 272 derişimi ile düşük pH değerine doğru kayma eğilimi gösterdiği belirlenmiştir. Fakat bu izoterm eğrilerinde kayma %15 ile %20 arasında kıyaslama yapıldığında fark olmadığı belirlenmiştir. Seçimli bir kobalt ve manganez ayırımı için %15 Cyanex® 272 ve %5 TBP içeren sistemin pH 5 değerinde nikel, magnezyum ve kalsiyumdan ayırmak için yeterli olduğu düşünülmüştür. Şekil 5.21'den anlaşılacağı üzere kobalt ve manganez %15 Cyanex® 272 ve %5 TBP içeren sistem kullanılarak pH 4,83 değerinde tek bir temas sonucunda %94 kobalt, %98 manganez kazanılırken yaklaşık olarak %2 nikel, %20 kalsiyum ve %30 magnezyum çözelti fazdan organik faza eş zamanlı olarak geçmiştir. Çizelge 5.32 ve Şekil 5.22'de gösterilen deneysel pH_{50} verilerine göre üç ayrı metal gurubu ortaya çıktığı görülür: i) Ni ($6,1<pH_{50}<7,4$), ii) Mg ve Ca ($5,1<pH_{50}<6,4$) ve iii) Co ve Mn ($3,8<pH_{50}<4,9$). Şekil 5.23'de ekstraksiyon sonrasında pH 5 değerinde yüklü organik çözelti ve rafinede kalan nikel çözeltisi için fotografik görüntü verilmiştir.

Çizelge 5.28. Farklı pH değerlerinde %20 Cyanex® 272 +%5TBP kullanarak organik faza geçen metallerin yüzdeleri.

pH	%Ni	%Co	%Mn	%Mg	%Ca
1,02	0	0	0	0	0
1,86	0	0	0	0	0
2,34	0	0	1,23	0	0,78
3,74	0	20,17	47,62	1,81	3,78
4,88	0	95,26	98,17	30,63	34,6
5,65	21,56	97,61	99,63	90	86
6,16	56,18	97,58	99,62	94,95	93,94

Çizelge 5.29. Farklı pH değerlerinde %15 Cyanex® 272 +%5TBP kullanarak organik faza geçen metallerin yüzdeleri.

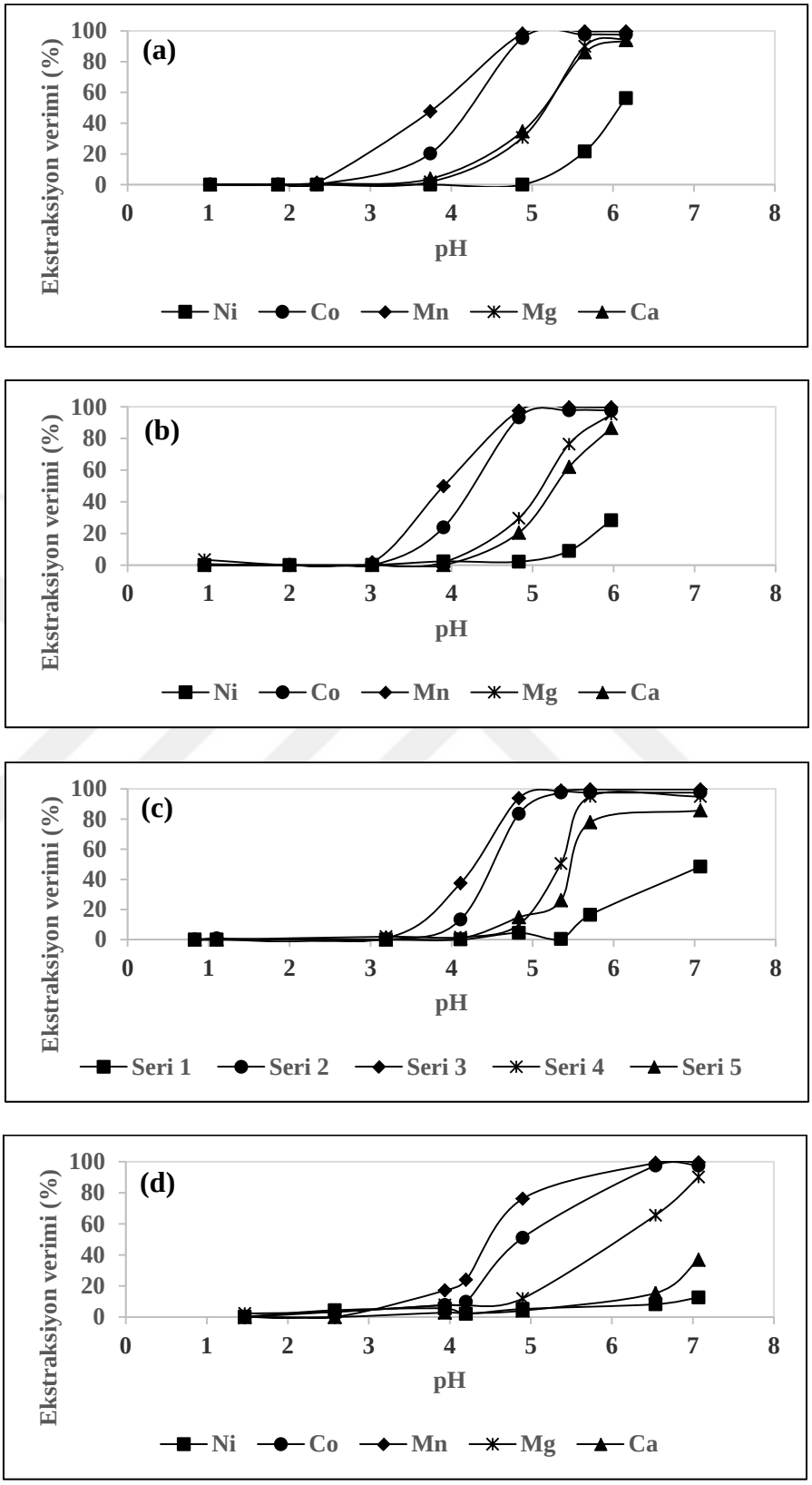
pH	%Ni	%Co	%Mn	%Mg	%Ca
0,95	0	0	0,66	3,39	0
2	0	0	0	0	0
3,02	0,12	0	1,78	0	0
3,9	2,37	23,78	49,9	1,76	0
4,83	2,13	93,25	97,52	29,56	20,42
5,45	8,98	97,74	99,64	76,43	61,95
5,97	28,28	97,73	99,64	95,26	86,61

Çizelge 5.30. Farklı pH değerlerinde %10 Cyanex® 272 +%5TBP kullanarak organik faza geçen metallerin yüzdeleri.

pH	%Ni	%Co	%Mn	%Mg	%Ca
0.83	0	0	0	0	0
1.1	0	0,76	0	0	0
3.19	0	0	1,02	1,91	0
4.11	0,08	13,29	37,4	1,57	0,7
4.83	4.45	83.52	93.85	9.83	14.75
5.35	0,35	97,57	98,87	50,43	26
5.71	16,37	97,56	99,61	95	77,8
7.07	48,44	97,53	99,62	94,96	85,75

Çizelge 5.31. Farklı pH değerlerinde %5 Cyanex® 272 +%5TBP kullanarak organik faza geçen metallerin yüzdeleri.

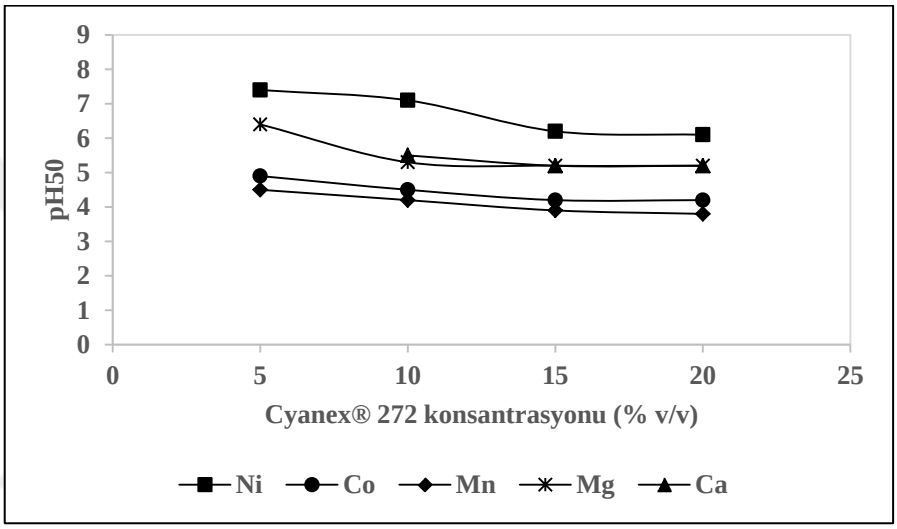
pH	%Ni	%Co	%Mn	%Mg	%Ca
1,47	0,19	0	0	2,25	0
2,58	4,37	3,33	0	3,33	0
3,94	5,55	7,69	17,14	7,69	2,83
4,2	2,01	9,81	24	7,38	2,5
4,9	5,18	51,08	76,21	11,95	4,12
6,54	8,22	97,54	99,24	65,58	15,43
7,07	12,57	97,53	99,62	90,13	36,85



Şekil 5.21. Cyanex®272 kullanılarak metal ekstraksiyonu: a) %20v/v Cyanex® 272+%5 TBP, b) %15v/v Cyanex® 272+%5 TBP, c) %10v/v Cyanex® 272+%5 TBP, d) %5v/v Cyanex® 272+%5 TBP.

Çizelge 5.32. Cyanex® 272+%5TBP kullanılarak ekstraksiyon yapılan metallerin pH_{50} değerleri.

Cyanex®272 konsantrasyonu	5	10	15	20
Ni	7,4	7,1	6,2	6,1
Co	4,9	4,5	4,2	4,2
Mn	4,5	4,2	3,9	3,8
Mg	6,4	5,3	5,2	5,2
Ca	-	5,5	5,2	5,2



Şekil 5.22. pH_{50} değerine karşılık Cyanex® 272 konsantrasyonu.



Şekil 5.23. Ekstraksiyon sonrasında pH 5 değerinde yüklü organik ve rafine görüntüsü.

5.4.2.2. Yüklü organiğin sentetik kobalt çözeltisi ile temizleme (scrubbing) aşaması

Ekstraksiyon sonrasında %15 Cyanex® 272 ve %5 TBP içeren sistemin pH 5 civarında kobalt ekstraksiyonu için ideal olduğu düşünülmüştür. pH 5 değerini tam ayarlayabilmek için 5M sodyum hidroksit ve 1M sülfürik asit kullanılark ektraksiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon sonrasında toplanan organik çözelti içerisinde kobalt (%96) ile beraber yüksek oranda manganez (%98), önemli miktarda magnezyum (%41) ve kalsiyum (%40), aynı zamanda çok düşük orandada nikel (%3) bulunmaktadır. Organik çözelti içerisindeki manganez, magnezyum, kalsiyum ve nikel gibi istenmeyen safsızlıkları uzaklaştırıp sadece kobaltça zengin bir çözelti edebilmek için 20 g L^{-1} sentetik kobalt çözeltisi analitik saflıktaki kobalt tuzundan ayarlanmıştır. Ayarlanan bu çözelti temizleme çözeltisi olarak kullanılarak organik çözelti içerisindeki safsızlıkların kobalt ile yer değiştirmesi sağlanmıştır. Bu işlem eşitlik 5.13'e göre gerçekleşmektedir (Ritcey, 2006).

$$\overline{(C_{16}H_{35}PO)(Ni,Mn,Ca,Mg)} + CoSO_4 \leftrightharpoons \overline{(C_{16}H_{35}PO)Co} + (Ni,Mn,Ca,Mg)SO_4 \quad (5.13)$$

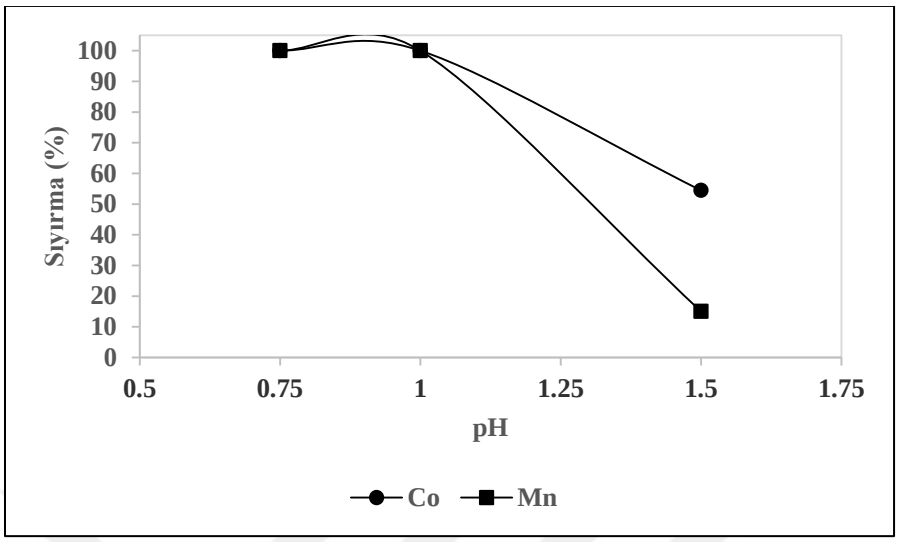
İki kademe uygulanan temizleme işleminden sonra organik çözelti içerisindeki safsızlıklardan tamamiyle temizlendiği ancak az miktarda manganezin organik çözelti içerisinde kaldığı görülmüştür. %93 oranında manganezin yüklü organik çözeltiden uzaklaştırılmıştır. Şekil 5.24'de ekstraksiyon sonrası yüklü organik çözeltinin 20 g L^{-1} kobalt çözeltisiyle temas ettirilip organik çözeltide bulunan manganez, magnezyum, kalsiyum ve nikel ile yer değiştirmesini sağlayan çalışmaların fotografik görüntüleri verilmiştir.



Şekil 5.24. Yüklü organik çözeltinin 20 g L^{-1} kobalt çözeltisiyle temizleme aşaması.

5.4.2.3. Yüklü organiğin sıyırma (stripping) aşaması

20 g L^{-1} kobalt çözeltisi ile temizlenen organik çözelti deiyonize suyun pH değerleri sülfürik asit kullanılarak 0,75, 1,0 ve 1,5 değerlerine ayarlanarak sıyırma deneyleri A/O:1 ve sıcaklık 40°C olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.25'de organik fazdan sıyrılan metal yüzdelerinin pH'ya bağlı olarak değişimlerinin göstermektedir. pH değeri 1,0'de kobalt tamamiyle yüklü organik fazdan çözelti faza alınmıştır. Sıyırma işleminden sonra sıyrılmış çözelti içerisinde 2005 mg L^{-1} kobalt ve 87 mg L^{-1} kaldığı belirlenmiştir. Bu pH değerinden sonra artan pH değerine bağlı olarak kobalt sıyırma yüzdesi önemli bir derecede düşüş göstermiştir. Kobalt %54,45 değerine ve manganez %15 değerine düştüğü belirlenmiştir. Sıyırma işleminden sonra çözelti içerisinde magnezyum, kalsiyum ve nikel bulunmaması temizleme aşamasında bu safzılıkların tamamen uzaklaştırıldığını kanıtlamaktadır. Şekil 5.26'de temizleme aşamasından geçirilmiş kobatça yüklü organiğin sıyırma işleminden sonraki fotografik görüntüleri verilmiştir. Renksiz olan kısımlar organiği temsil ederken pembe kısım ise kobalt çözeltisini temsil etmektedir. Mavi renkte olan kısım yüklü organik içerisinden belirtilen pH değerlerinde kobaltın tamamiyle uzaklaştırılamadığının göstermektedir.



Şekil 5.25. Kobalt çözeltisi ile iki kademe temizleme aşamasından sonra organik fazdan sıyrılan metal yüzdelerinin pH'ya bağlı olarak değişimleri.



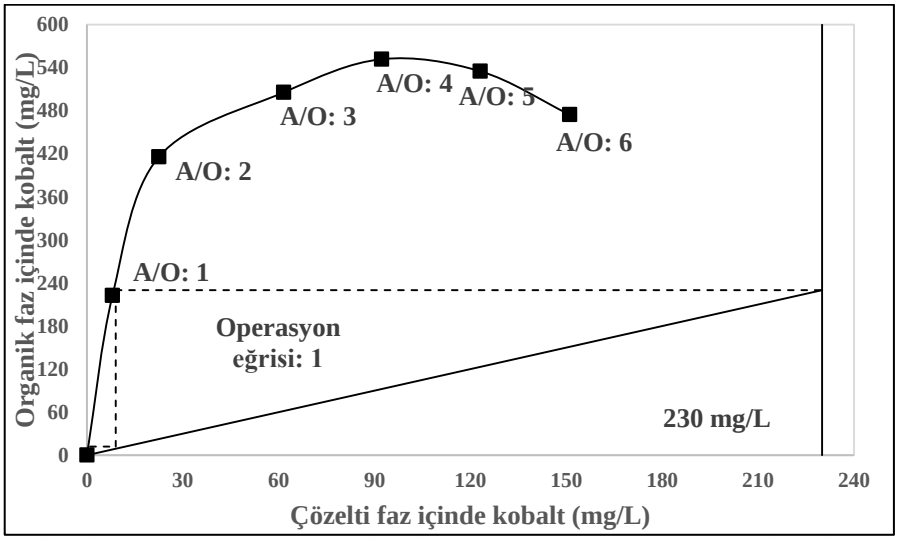
Şekil 5.26. Sıyırma işleminden sonra yüklü organik malzemenin görüntüsü.

5.4.2.4. Cyanex® 272 kullanılarak yapılan kobalt ekstraksiyonu için McCabe-Thiele diyagramı çizimi

%15 Cyanex® 272 ve %5 TBP kullanılarak farklı A/O oranlarında (6, 5, 4, 3, 2 ve 1) bir seri solvent ekstraksiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Çizelge 5.33 ve Şekil 5.27'de elde edilen sonuçlar verilmiştir. Çözelti içerisinde solvent ekstraksiyon öncesinde başlangıç konsantrasyonları mg L^{-1} olarak şu şekildedir: $[Ni^{2+}]$= 4010, $[Co^{2+}]$= 230, $[Mn^{2+}]$= 1475, $[Ca^{2+}]$= 290, $[Mg^{2+}]$= 105. Kobalt ekstraksiyonu için McCabe-Thiele diyagramı çizilerek kaç kademede kobaltın organik faz içerisine alınacağı belirlenmiştir. Çizilen diyagrama göre operasyon eğrisinin 1 iken çözelti içerisinde 230 mg L^{-1} kobalt bulunması durumunda pH 5 değerinde bir kademe ekstraksiyon sonrasında rafine içerisinde 10 mg L^{-1}'den daha az bir kobalt kaldığı ve kobalt ekstraksiyonunun %96'dan fazla olduğu görülmüştür. Bulunan bu sonuç %15 Cyanex® 272 ve %5 TBP ile pH 5 değerinde ve A/O: 1 iken bulunan sonuçları desteklediği belirlenmiştir.

Çizelge 5.33. Farklı A/O oranlarında pH 5 değerinde McCabe-Thiele diyagramı çizimi için elde edilen değerler.

A/O oranı	Organik faz içinde Co^{2+} konsantrasyonu (mg L^{-1})	Çözelti faz içinde Co^{2+} konsantrasyonu (mg L^{-1})
6	223	8
5	416	23
4	506	62
3	552	92
2	535	123
1	474	151



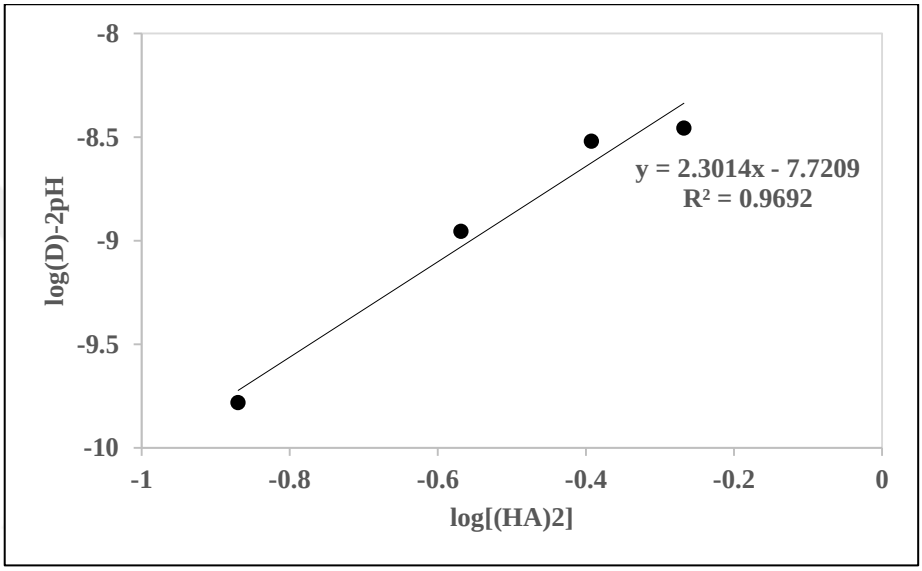
Şekil 5.27. %15 Cyanex® 272 ve %5 TBP kullanılarak pH 5 değerinde kobalt için çizilen McCabe-Thiele diyagramı.

5.4.2.5. Ekstraksiyonu yapılan komplekslerin cinsinin belirlenmesi

Eşitlik 5.12'e göre Cyanex® 272 konsantrasyonunun değeri %5-%20 arasında ikinci ekstraksiyon ünitesinde kullanılarak sıcaklığın 40°C ve pH değerinin ~4,9 (sonuçlar organik faz ve çözelti faz arasında tek bir temas sonunda alındığı için pH ayarlaması tam olarak pH=4,9 olarak ayarlanamamıştır) olması durumunda kobalt için Çizelge 5.34 ve Şekil 5.28'deki eğri elde edilmiştir. Cyanex® 272 kullanılarak elde edilen kobalt eğim değerinin 2 değerine oldukça yakın olduğu görülmüştür. Tait, (1993)'e göre eğri değerinin 2 değerine yakın çıkması durumunda ekstraksiyonu yapılan kompleksin türünün $Co(HA_2)_2$ şeklinde olduğu belirtilmiştir. Versatic^{TM}10 konsantrasyonun değeri %5-%20 arasında birinci ekstraksiyon ünitesinde kullanılarak sıcaklık değerinin 40°C ve pH değerinin 6,45 değerinin yakınlarında olması durumunda nikel için Çizelge 5.35 ve Şekil 5.29'de kobalt için Çizelge 5.36 ve Şekil 5.30'deki eğri elde edilmiştir. Versatic^{TM}10 kullanılark elde edilen nikel ve kobalt eğim değeri 3 değerine oldukça yakın olduğu görülmüştür. Ekstraksiyonu yapılan kompleksin türünün eğri değerinin 3 değerine yakın çıkması durumunda ekstraksiyon yapılan komplekslerin türleri CoA_24HA ve NiA_24HA şeklinde olduğu belirtilmiştir (Sahibata ve Nishimura, 1974).

Çizelge 5.34. Cyanex® 272 konsantrasyonunun değeri %5-%20 arasında kobalt için kompleks türlerinin hesaplanmış değerleri.

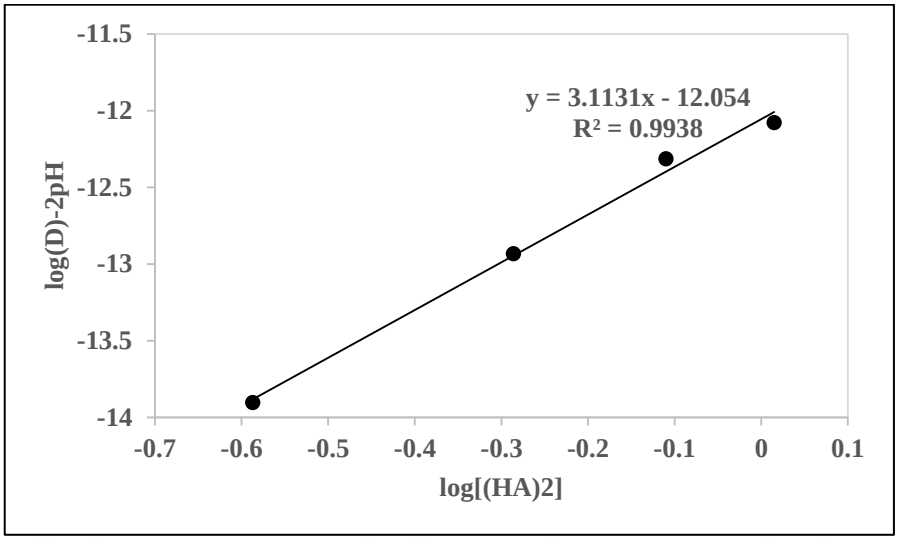
Cyanex®272, Molar	Cyanex®272, %	pH	%Co	log(D)-2pH	log[$(HA)_2$]
0,54	20	4,88	95,26	-8,4569	-0,2676
0,405	15	4,83	93,25	-8,5197	-0,3925
0,27	10	4,83	83,52	-8,9552	-0,5686
0,135	5	4,90	51,08	-9,7812	-0,8697



Şekil 5.28. Cyanex® 272 kullanılarak kobalt ekstraksiyonu için logD-2pH değerine karşılık [log$(HA)_2$] çizimi.

Çizelge 5.35. Versatic™10 konsantrasyonunun değeri %5-%20 arasında nikel için kompleks türlerinin hesaplanmış değerleri.

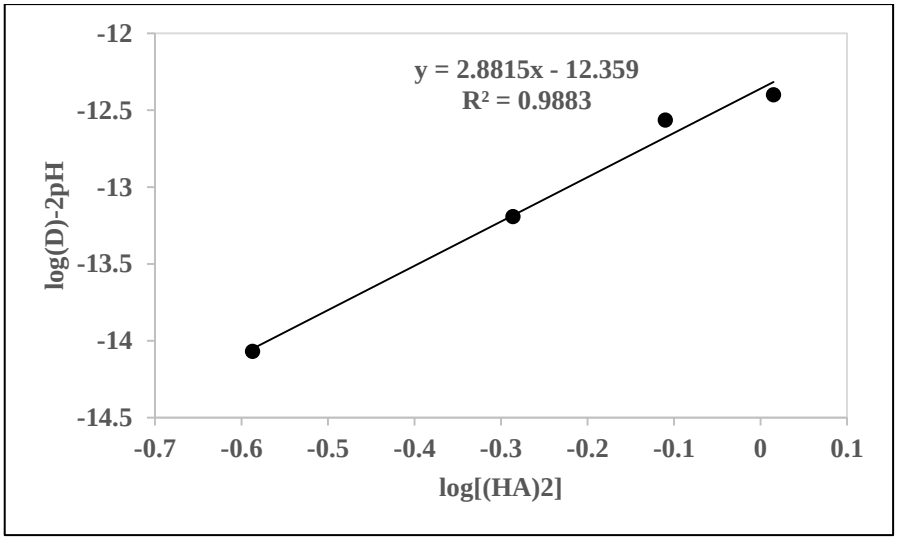
Versatic™10, Molar	Versatic™10, %	pH	%Ni	log(D)-2pH	log[$(HA)_2$]
1,0352	20	6,28	75,21	-12,078	0,01502
0,7764	15	6,44	78,61	-12,314	-0,10991
0,5176	10	6,45	48,05	-12,933	-0,28601
0,2588	5	6,37	6,41	-13,9043	-0,58704



Şekil 5.29. Versatic^{TM}10 kullanılarak nikel ekstraksiyonu için logD-2pH değerine karşılık [log$(HA)_2$] çizimi.

Çizelge 5.36. Versatic^{TM}10 konsantrasyonunun değeri %5-%20 arasında kobalt için kompleks türlerinin hesaplanmış değerleri.

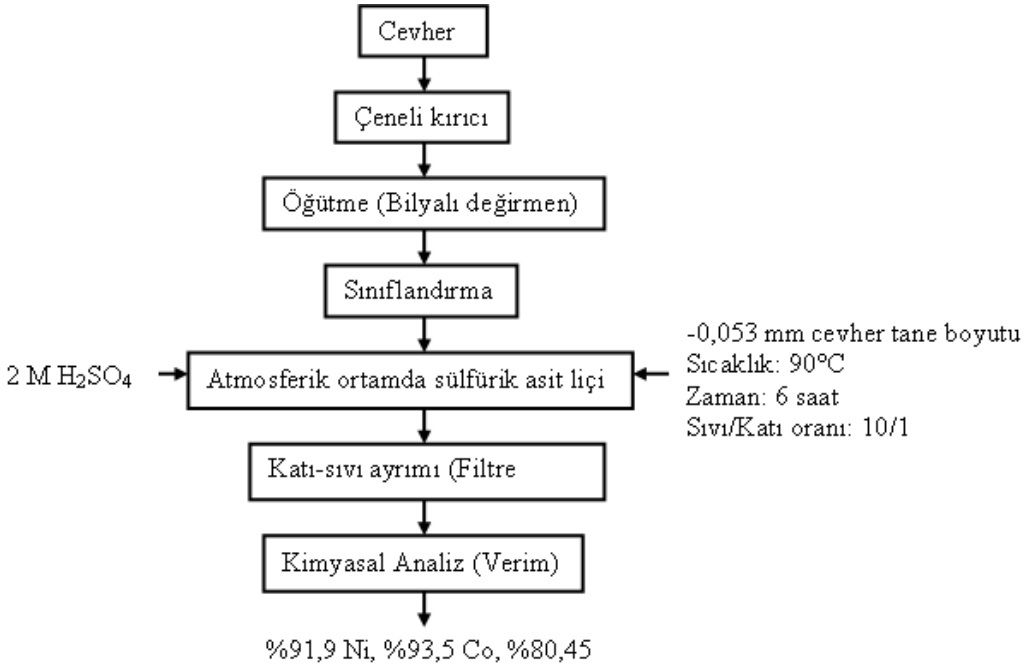
Versatic^{TM}10, Molar	Versatic^{TM}10, %	pH	%Co	log(D)-2pH	log[$(HA)_2$]
1,0352	20	6,28	59,08	-12,400	0,01502
0,7764	15	6,44	67,42	-12,564	-0,10991
0,5176	10	6,45	33,78	-13,1923	-0,28601
0,2588	5	6,37	4,47	-14,0698	-0,58704



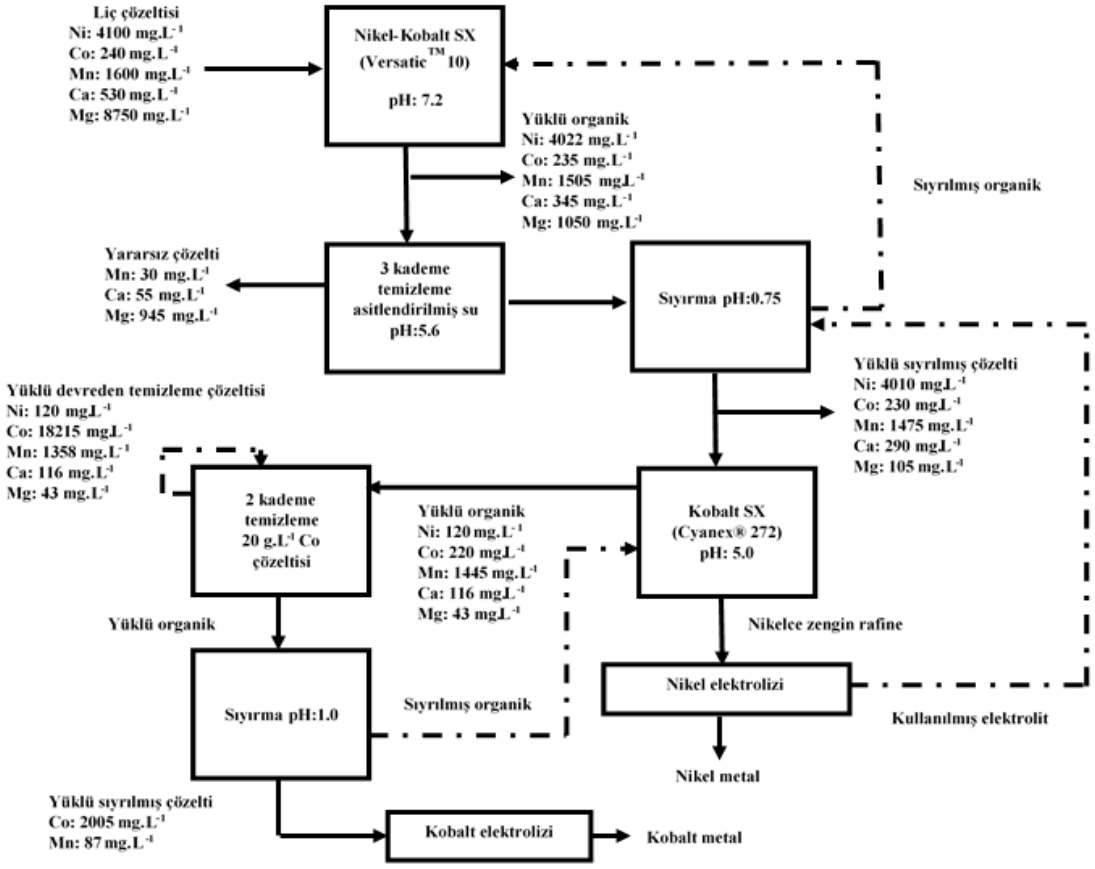
Şekil 5.30. Versatic^{TM}10 kullanılarak kobalt ekstraksiyonu için logD-2pH değerine karşılık [log$(HA)_2$] çizimi.

5.4.2.6. Çaldağ lateritik nikel cevherinden liç işlemi ve liç çözeltisinden solvent ekstraksiyon yöntemiyle nikel ve kobalt kazanımı için önerilen akım şeması

Laboratuvar deneyleri sonucunda Çaldağ lateritik nikel cevherinden nikel ve kobalt kazanımı için önerilen en uygun liç şartları ve akım şeması Şekil 5.31'de verilmiştir. Çaldağ Nikel şirketinin pilot tesisinde gerçekleşmiş olan atmosferik liç ve kısmi nötralizasyon işleminden sonra elde edilen nikel, kobalt, manganez, magnezyum ve kalsiyum konsantrasyonlarının aynısının hazılandığı bir sentetik çözelti üzerinde yapılan solvent ekstraksiyon çalışmaları neticesinde Çaldağ lateritik nikel liç çözeltisindem nikel ve kobaltın ekstraksiyonu ve ayrımı için bir akım şeması önerilmiştir. Akım şeması Şekil 5.32'de verilmiştir. Önerilen akım şemasına göre seri iki kademe akım şemasından sonra kobalt ve nikelce zengin rafine elde edilmiştir. Herbir ekstraksiyon kademesi etkili bir ekstraksiyon ve ayırma işlemi yapabilmek için kendi içerisinde ekstraksiyon, temizleme ve sıyırma ünitelerinden oluşmaktadır. İlk ekstraksiyon kademesinde magnezyumun büyük bir bölümü ve kalsiyumun önemli bir bölümü uzaklaştırılmıştır. İkinci solvent ekstraksiyon ünitesinde kobalt ve manganez birlikte organik çözelti içerisine alınırken neredeyse tüm nikel, önemli miktarda kalsiyum ve az miktarda magnezyum rafinede bırakılmıştır. Kobalt ve manganezce zengin yüklü organik çözelti 20 g L^{-1} kobalt tuzundan hazırlanmış çözelti ile temas ettirilerek yüklü organik çözelti içerisindeki safsızlıkların uzaklaştırılmış ve organik çözeltinin daha yüksek konsantrasyonda kobalt ile yüklenmesi sağlanmıştır. Kobaltça zengin yüklü organik çözelti ve az miktarda organik çözelti içerisinde kalan manganez pH 1 değerinde çözeltiden tamamiyle sıyrılmıştır.



Şekil 5.31. Laboratuvar şartlarında Çaldağ lateritik nikel cevherinden nikel ve kobalt kazanımı için önerilen en uygun liç şartları ve akım şeması.



Şekil 5.32. Çaldağ lateritik liç çözeltisi için önerilen solvent ekstraksiyon akım şeması.

6.SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez kapsamında, Manisa (Turgutlu) yöresinde bulunan Çaldağ lateritik nikel cevherinden hidrometalurjik yöntemle nikel ve kobalt kazanımı incelenmiştir. Deneysel çalışmalar için lateritik nikel cevheri Çaldağ Nikel şirketinin atmosferik ortamda tank liçi çalışmalarının gerçekleştirildiği pilot tesisinden temin edilmiştir. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Maden Mühendisliği Cevher Hazırlama laboratuvarında ilk olarak cevherin kırma, öğütme ve sınıflandırma işlemleri gerçekleştirlmiştir. Farklı boyutlarda sınıflandırılmış cevherin ilk olarak tüm boyutlarının XRF analizleri ve kral suyunda çözündürülerek AAS analizleri (nikel, kobalt ve demir için) gerçekleştirlmiştir. Lateritik nikel cevherlerinin literatürlerden edinilen bilgiler doğrultusunda yüksek poroziteye sahip olduğu bilindiğinden farklı boyutlardaki cevherlerin Quantachrome multipiknometre vasıtasıyla içerisinden helyum gazı geçirilerek porozitesi ve spesifik gravite değerleri belirlenmiştir. Azalan tane boyutuyla tanelerin yüzey alanı artacağı bilindiğinden bu cevherler için Blaine test metodu kullanılarak yüzey alanlarının değerleri ölçülmüştür. Tane boyutu en düşük olan cevherin minerolojik olarak hangi minerallerden oluştuğunu belirlemek için cevherin XRD ve SEM-EDX analizleri yapılmıştır. Nikel ve kobalt çözünme verimini incelemek için inorganik asit (sülfürik asit) kullanılarak atmosferik ortamda liç işlemleri gerçekleştirilmiştir. Liç işlemleri esnasında sıvı-katı oranı, sıcaklık, zaman, sülfürik asit konsantrasyonu, tane boyutu parametreleri sistematik olarak incelenerek nikel için çözünme kinetiği belirlenmiştir. Cevherden nikel ve kobalt için çözünme davranışı organik asitler sitrik asit, oksalik asit ve asetik asit kullanılarak incelenmiştir. Çıkan sonuçlara bağlı olarak kullanılan cevher için nikel ve kobalt çözünme verimini arttıracak sıralı organik asit liçi ismi verilen bir yöntem önerilmiştir. Çaldağ nikel cevherinden atmosferik şartlarda elde edilen liç çözeltisinin kireç taşı kullanılarak demir çöktürme ünitesinden sonra elde edilen çözeltinin ICP kimyasal analiz sonuçları Çaldağ Nikel tesisinden temin edilmiştir. Kimyasal analiz sonuçları incelenerek solvent ektraksiyon çalışmalarında önemli olan (nikel ve kobalt) ve problem yaratacak (manganez, magnezyum ve kalsiyum) ana elementler olarak belirlenmiştir. Bu elemenler içerisinden nikel ve kobaltın ayrılması için iki adet solvent ekstraksiyon ünitesi düşünülmüştür. Bunlardan birincisi Versatic^{TM}10 solvent ekstraksiyon ünitesi ve ikinci ise Cyanex® 272

solvent ekstraksiyon ünitesidir. Versatic^{TM}10 solvent ekstraksiyon ünitesinde amaçlanan nikel, kobalt ve manganezin beraber olarak kazanılarak magnezyum ve kalsiyumun rafinede bırakılmasıdır. Ekstraksiyon sonrasında üç aşama temizleme devresiyle organik çözelti içerisinde alınan magnezyum ve kalsiyumun organik çözeltiden uzaklaştırılmak istenmiştir. Temizleme aşamasından sonra yüklü organik sıyırma aşamasına gönderilerek pH'sı ayarlanmış deiyonize su ile bir aşama sıyırma işleminden geçirilerek organik çözelti içerisindeki metal iyonları tamamen sıyrılmıştır. Temiz organik çözeltinin Versatic^{TM}10 ekstraksiyon ünitesine tekrar besleneceği düşünülmüştür. Sıyrılan çözelti Cyanex® 272 solvent ekstraksiyon ünitesine beslenmiştir. Bu ünitede kobalt ve manganez organik çözeltiye yüklenmiş nikel, magnezyum ve kalsiyum az miktarda manganez rafinede bırakılarak nikelce zengin elektroliz çözeltisi elde edilmiştir. Yüklü organik çözelti analitik saflıktaki kobalt tuzundan hazırlanmış 20 g L^{-1} kobalt çözeltisi kullanılarak temizleme aşamasından geçirilmiştir. İki kademe temizleme işleminden sonra yüklü organik içerisindeki bulunan magnezyum, kalsiyum ve nikel tamamiyle manganezin %93'ü kobalt ile yer değiştirmiştir. Kobalt yüklü organik çözelti bir kademe sıyırma işleminden sonra tamamen yüklü organik çözeltiden sıyrılarak elektroliz için kobaltça zengin bir çözelti elde edilmiştir. Sıyırma işleminden sonra sıyrılmış çözelti içerisinde 2005 mg L^{-1} kobalt ve 87 mg L^{-1} manganez olduğu belirlenmiştir.

6.1. Sonuçlar

- Farklı boyutlar için cevherde gerçekleştirilen XRF anlizleri neticesinde -0.053 mm tane boyutundaki cevher içerisinde bulunan elementlerin kimyasal bileşikleri ve yüzde oranları şu şekilde olduğu belirlenmiştir: %4,58 MgO, %2,53 Al_2O_3, %45,11 SiO_2, %0,10 SO_3, %0,30 K_2O, %3,41 CaO, %0,09 TiO_2, %0,86 Cr_2O_3, %0,37 MnO, %31, 68 Fe_2O_3, %0,09 Co_2O_3 ve % 1,44 NiO.

- -0.053 mm tane boyutundaki cevher içerisinde bulunan nikel, kobalt ve demir elementlerinin AAS analizleri sonunda ortalama olarak yüzde değerlerinin şu şekilde olduğu belirlenmiştir: %1,08 Ni, %0,049 Co ve %21,91 Fe.

- Farklı boyutlardaki cevher için gerçekleştirilen porozite ölçümleri neticesinde -0,053 mm tane boyutlu cevher in porozite değeri 0,57, yüzey alanı değeri 51,58 cm^2/g ve yoğunluk değeri 2,81g/cm^3 olarak bulunmuştur.

- -0,053 mm tane boyutlu cevherde yapılan XRD incelemelerinden sonra minerolojik olarak kuvars (SiO_2), kaolinit ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$), kalsit ($CaCO_3$) ana pikler olarak görülmüş lizardit ($Mg_5Al_2Si_3O_{10}(OH)_8$), albit ($NaAlSi_3O_8$), götit ($Fe_2O_3.H_2O$), hematit (Fe_2O_3), asbolan ($(Co,Ni)Mn2+4O_4(OH)_2.xH_2O$) (nikel ve kobaltça zengin fazlardı) ve serpantin ($(Mg,Al)_6(Si,Al)_4O_{10}(OH)_8$) ikincil pikler olarak belirlenmiştir.

- -0,053 mm tane boyutlu cevherde yapılan SEM-EDX analizleri neticesinde cevherdeki nikel oluşumunun asbolan dışında götit/hematite benzer taneler içerisinde ve kil minerallerine benzer tanelerin içerisine de yayılmış olduğu görülmüştür.

- Atmosferik basınç altında gerçekleştirilen liç deneyleri bağlı olarak 10/1 sıvı-katı oranında 0,5 M sülfürik asit kullanılarak, 90°C sıcaklıkta ve 6 saat sürdürülen liç işlemi sonunda 10/2 ve 10/3 sıvı-katı oranında gerçekleştirilen deneylere nazaran en yüksek çözünme verimine ulaşılmıştır. Böyle bir sonuç elde edilmesinin nedeni üç şekilde açıklanabilmiştir: a) numune içerisinde yüksek oranda silika varlığı liç esnasında tane yüzeyi üzerinde bir difüzyon tabakası oluşturmasından, b) tane yüzeyleri üzerinde oluşan poroz katı tabakalar reaksiyona girmemiş yüzeylerle H^+ ulaşımını engellemesinden ve c) hematit ve götit gibi refrakter özellikteki minerallerin yavaş liç edilebilme özelliklerinden kaynaklandığı düşünülmüştür.

- Sülfürik asit konsantrasyonuna ve zamana bağlı olarak yapılan deneysel çalışmaları neticesinde 2M sülfrik asit kullanılarak, 6 saat liç işlem işlemi, 90°C sıcaklık, -0,053 mm tane boyutlu cevher kullanılarak ve 10/1 sıvı katı oranında en yüksek çözünme verimi %91,9 Ni, %93,5 Co ve %80,5 Fe olarak bulunmuş. Liç esnasında yüksek oranda asit tüketiminin nedeni cevher içerisinde önemli miktarda demir içerikli minerallerin bulunmasından kaynaklandığı düşünülmüştür.

- Liç işlemleri sırasında incelenen sıcaklık parametresine bağlı olarak sıcaklık artışı ile beraber nikel, kobalt ve demir çözünme verimlerinde bir artış olduğu belirlenmiştir. Nikel ve kobalt için 90°C sıcaklık altındaki değerlerde demire kıyasla daha etkili bir çözünme verimi sağlandığı görülmüştür. Bunun nedeni yüksek poroziteye sahip götit minerali içerisinde nikel ve kobalt oranının hematite mineraline kıyasla daha yüksek oranda bulunduğundan kaynaklanabileceği düşünülmüştür.

- Çaldağ lateritik nikel cevherinden nikel, kobalt ve demir çözünme verimine tane boyutunun büyük bir etki yapmadığı sonucuna varılmıştır. Bunun nedeni cevher içerisindeki amorf silika içeriğinden dolayı ve götit mineralinin yüksek poroziteye sahip olmasıdır. Götit mineralinin içerdiği nikel liç esnasında bu porozite özelliğinden dolayı çözeltiye alınmasının kolay olmasıdan kaynaklandığı düşünülmüştür. Ancak kobalt çözünme verimi azalan tane boyutuyla arttığı görülmüştür. Bunun nedeni laterit içerisinde bulunan kobalt manganez oksitlerin iri ve kompakt taneleri içerisinde bulunmasından kaynakladığı düşünülmüştür.

- Çözünme verimi sonuçlarına bağlı olarak nikel için çözünme kinetiği incelenmiş ve aktivasyon enerjisi 51,6 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu değere bakılarak cevherden nikel kimyasal kontrollü olarak çözündüğü belirlenmiştir.

- Organik asit liç işleminin ilk kademesinde sitrik asitin diğer iki asit oksalik asit ve asetik asite nazaran yüksek bir kobalt çözünme verimi sağladığı görülmüştür. Aynı zamanda nikel çözünme verimi artan zamana bağlı olarak bir artış gösterdiği belirlenmiştir.

- Oksalik asit liçinde nikel ve kobalt çözünme verimi 1 saat liç işleminden sonra önemli derecede düşüş gösterdiği belirlenmiştir. Bunun nedeni çözelti içerisindeki nikel ve kobaltın oksalik asit ile birleşik oluşturup nikel oksalat ve kobalt oksalat olarak çökmesinden kaynaklandığı düşünülmüştür. Bir diğer düşünce ise cevher içerisindeki bulunan yüksek orandaki silikanın liç esnasında kolloidal silika

oluşturarak nikel ve kobalt katyonlarını soğurmasından kaynaklandığı düşünülmüştür.

- Oksalik asit liç işlemiyle demirin nikel ve kobalttan seçimli olarak ayrılabileceği belirlenmiştir.

- En düşük nikel, kobalt ve demir çözünme verimi asetik asit kullanılması durumunda ortaya çıkmıştır.

- Organik asit liç işlemi sırasında pH ve potansiyel değerleri incelendiğinde artan pH değerine bağlı olarak potansiyel değerinde bir azalma görülmüştür. Böylece yüksek pH değerlerinde iyonik aktivite azalmış ve buna bağlı olarak çözünme veriminde düşüş meydana gelmiş olacağı düşünülmüştür.

- Organik asit liç işlemi aşamasında artan sıcaklığa bağlı olarak nikel, kobalt ve demir çözüneme veriminde bir artış olduğu belirlenmiştir. Özellikle 50°C sıcaklıktan sonra nikel ve kobalt çözünme veriminde büyük bir artış görülmüştür. En yüksek nikel ve kobalt çözünme verimi 90°C'de elde edilmiştir.

- Artan sitrik asit konsantrasyonuna bağlı olarak nikel, kobalt ve demir çözünme veriminde önemli bir değişiklik olmadığı görülmüştür.

- Sitrik asit ile cevherin liçi esnasında çözelti içerisine oksalik asitin eklenmesi durumunda nikel ve kobalt çözünme verimlerinde önemli bir düşüş meydana gelmiştir. Ancak demir çözünme veriminde bir artış olduğu belirlenmiştir. Buda oksalik asitin cevherden demiri seçimli olarak kazandırabileceğinin ve nikel ve kobaltı oksalat olarak çökmesine neden olduğunun diğer bir kanıtı olmuştur.

- Sitrik, oksalik ve asetik asit kullanılarak yapılan organik asit liç işlemi ile birinci kademe liç işleminin 0,5M sitrik asit ve ikinci kademe liç işleminin 0,5M oksalik asit ile yapılması durumunda 90°C'de 8 (4+4 saat) saat sonunda %89,63 Ni, %82,89 Co ve %69,63 Fe'in cevherden çözündüğü belirlenmiştir. Buna bağlı

olarak kullanılan lateritik cevher için çözünme verimini arttıracak sıralı organik asit liç adı verilen bir yöntem önerilmiştir.

- Sülfürik asit ile atmosferik şartlarda Çaldağ Nikel işletmesinde gerçekleştirilen liç işlemleri neticesinde elde edilen liç çözeltisi kireç taşı kullanılarak çözelti içerisindeki demiri uzaklaştırmak için kısmi çöktürme ünitesinden geçirilmiştir. Çözelti kısmi çöktürme ünitesinden geçtikten sonra içerisinde nikel ve kobalt değerli metal iyonları ve aynı zamanda çözelti içerisinde manganez, magnezyum ve kalsiyum gibi elektroliz öncesinde sorun yaratacak ana metal iyonları bulunmaktadır. Bu metal iyonlarını çözelti içerisindeki ICP analizleri sonrası değerleri sırası ile şu şekilde olduğu şirket tarafından bildirilmiştir: [Ni]: 4100 mg L^{-1}, [Co]: 240 mg L^{-1}, [Mn]: 1600 mg L^{-1}, [Mg]:8750 mg L^{-1}, [Ca]:530 mg L^{-1}.

- Bu ICP analiz değerlerine göre laboratuvar şartlarında analitik saflıktaki nikel, kobalt, manganez, magnezyum sülfat ve kalsiyum klorür tuzlarından benzer sentetik çözeltiler hazırlanarak arda arda seri olarak çalışması düşünülen birinci kademesinde Versatic^{TM}10 ve ikinci kademesinde Cyanex® 272 kullanılacak iki kademe solvent ekstraksiyon ünitesi tasarlanmıştır. Bu tasarım sırasında her bir kademe kendi içerisinde organik çözeltiyi temizleme ve sıyırma ünitelerinden oluşmaktadır.

- Versatic^{TM}10 ekstraksiyon kademesinde %5 ile %20 arasında farklı konsantrasyonlarda organik çözelti kullanılmıştır. Aynı zamanda ekstraksiyon sonrasında lokal çökmeleri ve üçüncül faz oluşumlarını önlemek için organik çözelti içerisine %5 oranında TBP ayarlayıcı olarak ilave edilerek ShellSol® 2046 içerisinde seyreltilerek hazırlanmıştır. %20 Versatic^{TM}10 + %5 TBP kullanılmasıyla pH 7,26 değerinde organik çözelti ile sentetik çözeltinin tek bir temas sonunda sentetik çözeltiden organik çözeltiye geçen metal iyonlarının yüzde oranları sırasıyla %98 Ni, %98 Co, %94 Mn, %65 Mg ve %12 Ca şeklinde olduğu belirlenmiştir.

- Versatic^{TM}10 ekstraksiyon kademesinde yüklenen organik çözelti içerisindeki magnezyum ve kalsiyumu uzaklaştırmak için 3 kademe temizleme işleminden

geçirilmiştir. Temizleme işleminden sonra pH 5,6 değerinde magnezyumun %90,1'i ve kalsiyumun %15,7'si yüklü organik çözeltiden uzaklaştırılabilmiştir.

- Temizleme devresinde sıyırma devresine gönderilen temizlenmiş yüklü organik çözelti içerisindeki metal iyonları pH 0,75 değerinde organik çözeltiden tamamiyle sıyırılmıştır.

- Sıyrılmış yüklü çözelti ikinci kademe olan Cyanex® 272 ünitesine beslenmiştir. Cyanex® 272 ekstraksiyon kademesinde %5 ile %20 arsında farklı konsantrasyonlarda organik çözelti kullanılmıştır. %5 TBP bu devrededе ayarlayıcı olarak ilave edilmiştir. %15 Cyanex® 272+%5 TBP sistemi kullanılarak pH 4,83 değerinde tek bir temas ile %98 Mn, %94 Co, %30 Mg ve %20 Ca sıyrılmış yüklü çözeltiden Cyanex® 272 organik çözeltisi içerisine alınırken %98 Ni rafinede bırakılmıştır.

- Cyanex® 272 ünitesinde metal iyonları ile yüklenen organik çözelti içerisinde bulunan manganez, magnezyum, kalsiyum ve az miktarda bulunan nikelin uzaklaştırılıp sadece kobalt yüklü bir organik çözelti elde edilmesi sağlanmak istenmiştir. Bunun için 20 g L^{-1} kobalt çözeltisi analitik saflıktaki kobalt tuzundan hazırlanmıştır. Bu çözelti yüklü organik çözeltiyle temas ettirilmiştir. İki kademe temizleme işleminden geçirildikten sonra organik çözeltide bulunan magnezyum, kalsiyum ve nikel kobalt ile tamamiyle yer değiştirirken manganezin %93'ü kobalt ile yer değiştirmiştir.

- Temizleme kademesinden çıkan kobaltça yüklü organik çözelti pH 1,0 değerinde organik çözeltiden tamamen sıyrılmış ve elektroliz için temiz bir kobalt çözeltisi elde edilmiştir.

- Yapılan solvent ekstraksiyon çalışmaları sonunda liç işlemi sonrasında demirin kısmi olarak çöktürülmesi sonrasında elde edilen liç çözeltisi için uygun bir solvent ekstraksiyon akım şeması önerilmiştir.

- Önerilen akım şemasında Cyanex® 272 solvent ekstraksiyon kademesinden sonra rafinede içerisinde kalan magnezyum, kalsiyum ve manganez nikel ile birlikte

elektroliz işlemine gönderilecektir. Burada elektron potansiyel değerleri daha negatif olan kalsiyum ve magnezyum göre elektron potansiyeli değeri daha düşük negatif olan nikel bunlardan önce katota gitmektedir. Dolayısıyla bunlar katotta bir kirlilik oluşturmazlar. Ancak kobalt çözelti içerisinde kalan az miktarda manganez elektroliz esnasında permanganata dönüşerek katotta kirliliğe neden olabileceği düşünülmüştür. Cyanex® 272 ekstraksiyon kademesinden sonra rafinede kalan magnezyum, kalsiyum ve az miktar manganez elektroliz işlemine gönderilmeden önce tekrar bir adet Versatic^{TM}10 solvent ekstraksiyon kademesinden geçirilerek çözelti içerisinden nikel kazanımı sağlanabileceği düşünülmüştür.

6.2. Öneriler

- Sülfürik asit ile gerçekleştirilen atmosferik asit liç işlemleri esnasında reolojik çalışmalar ile kesme/kayma hızına (shear rate) karşı kesme gerilmeleri (shear stress) ve kesme hızına karşı viskozite ölçüm araştırmaları bu cevher için ileride gerçekleştirlmesi gereken önemli bir çalışma olacağı düşünülmektedir.

- Sülfürik asit liç esnasında cevherdeki yüzey alanı değişimleri ve buna bağlı cevher yüzeyinde oluşacak porozite değişimleri incelenerek cevherin çözünme hızı hakkında fikir sahibi olunacak çalışma yürütülebileceği düşünülmektedir.

- Organik asit liç işlemi sonucunda elde edilen bilgilere dayanarak atmosferik ortamda sülfürik asit liç işlemi esnasında liç çözeltiye ilave edilecek sitrik asitin nikel ve kobalt çözünme verimine pozitif bir etki yapabileceği düşünülmüştür.

- Organik asit liç işlemleri sonunda edinilen bilgilere dayanarak bu cevher için uygun bir bakteri veya cevherin kendisinden izole edilebilecek yeni bir bakteri kullanılarak cevherden nikel ve kobalt kazanımı biyoliç yöntemiyle gerçekleştirilebileceği düşünülmektedir.

- Solvent ekstraksiyon çalışmalarında kullanılan iki organik çözelti Versatic^{TM}10 ve Cyanex® 272 kademelerinin yerleri değiştirilerek çözelti için farklı bir akım şeması geliştirlebilir.

- Versatic^{TM}10 ve Cyanex® 272 organik çözeltilerinin farklı yüzde oranlarında karışımları sağlanarak birlikte çalışan (SSX) yöntemiyle liç çözeltisi içerisindeki safsızlıkların nikel ve kobalttan uzaklaştırılması sağlanabilir.

- Birinci kademede liç çözeltisi tek bir organik çözelti kullanılarak ekstraksiyonu yapılırken ikinci kademe ekstraksiyon ünitesinde SSX yöntemiyle farklı oranlarda karıştırılmış organik çözeltiyle ekstraksiyon işlemi önerilebilir. Yani DSX ve SSX yöntemlerinin kombinasyonu şeklinde bir akım şeması geliştirilebilir.

- Versatic^{TM}10 ile 5,8-diethyl-7-hydroxydodecan-6-oxime (LIX® 63), Versatic^{TM}10/LIX® 63/nonyl-4PC üçlü karışımı ile SSX yöntemi denenerek liç çözeltisindeki safsızlıkların nikel ve kobalttan uzaklaştırılması sağlanabilir.

- Versatic^{TM}10 ile Acorga® CLX 50 kullanılarak bu SSX sistemiyle liç çözeltisindeki safsızlıkların nikel ve kobalttan uzaklaştırılması sağlanabilir.

- Cyanex® 301 kullanılarak düşük pH değerlerinde tek bir kademe solvent ekstraksiyon ünitesiyle liç çözeltisindeki safsızlıkların nikel ve kobalttan uzaklaştırılması sağlanabilir. Ancak bu sistemde organik çözeltinin bozunmaya uğrayabileceği ve sıyırma için yüksek oranda asit tüketimi gerektiği unutulmamalıdır.

- SSX çalışmalarında dikkat edilmesi gereken bir husus sistem içerisinde kullanılan organik çözeltilerin su içerisinde çözünürlük farklarının olmasıdır. Dolayısıyla DSX yöntemi yani tek bir organik çözelti kullanılarak yapılan solvent ekstraksiyon yönteminin günümüzde endüstriyel ölçekte uygulaması mevcuttur.

- Sülfürük asit liç işlemi sonrasında kısmi nötralizasyon gerçekleştirilmeden DSX yönteminin liç çözeltisine uygulanabilirliği araştırılabilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Abdel-Aal, E.A., Rashad, M.M., 2004, Kinetic study on the leaching of spent nickel oxide catalyst with sulfuric acid, Hydrometallurgy, 74, 189-194.

Alibhai, K.A.K., Dudeney, A.W.L., Leak, D.J., Agatzini, S., Tzeferis, P., 1993, Bioleaching and bioprecipitation of nickel and iron from laterites, FEMS Microbiology Reviews, 11, 87-96.

Arslan, F., Perek, K.T., Onal, G., 2006, Acidic leaching of Turkish lateritic nickel ore, Kongoli, F., Reddy, R.G. eds., Sohn International Symposium on Advanced Processing of Metals and Materials, Vol. 3, TMS, San Diego, USA, p. 339-345.

Baghalha, M., Papangelakis, V.G., 1998, Pressure acid leaching of laterites at 250 °C: A solution chemical model and its applications, Metallurgical and Materials Transactions B, 29, 945–952.

Boldt, J.R., 1967, The winnig of nickel its geology, mining, and extractive metallurgy, London: Methuen Co. Ltd., p. 7.

Borch, T., Roche, N., Johnson, T.E., 2012, Determination of contaminant levels and remediation of efficacy in a groundwater at a formel in situ recovery uranium mine, Journal of Environmental Monitoring, 14, 1814-1823.

Brand, N.W., Butt, C.R.M., Elias, M., 1998, Nickel laterites: classification and features. Exploration model: the Cawse shear-controlled Ni-oxide and associated Mn-Co-Ni deposit, Western Australia, AGSO Journal of Australian Geology & Geophysics, 17, 81-88.

Brierley, J.A., Brierley, C.L., 2001, Present and future commercial applications of biohydrometallurgy, Hydrometallurgy, 59, 233-239.

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

Caneb, G., 2005, Nikel, Madencilik Dersi Cilti, Sayı 5, www. maden.org.tr/ekler/558.pdf, erişim tarihi: 2.3.2016.

Canbazoğlu, M., Girgin, İ., 2001, Cevher Hazırlama El Kitabı, İTÜ Yayınları İstanbul, s. 1-18.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Cheng, C.Y., 2000, Purification of synthetic laterite leach solution by solvent extraction using D2EHPA, Hydrometallurgy, 56, 369-386.

Cheng, C.Y., 2006, Solvent extraction of nickel and cobalt with synergistic systems consisting of carboxylic acid and aliphatic hydroxyoxime, Hydrometallurgy, 84, 109-117.

Cheng, C.Y., Boddy, G., Zhang, W., Godfrey, M., Robinson, D.J., Pranolo, Y., Zhu, Z., Wang, W., 2010a, Recovery of nickel and cobalt from laterite leach solution using direct solvent extraction: Part 1- selection of a synergistic SX system, Hydrometallurgy, 104, 45-52.

Cheng, C.Y., Boddy, G., Zhang, W., Godfrey, M., Robinson, D.J., Pranolo, Y., Zhu, Z., Zeng, L., Wang, W., 2010b, Recovery of nickel and cobalt from laterite leach solution using direct solvent extraction: Part 2: Semi- and fully- continuous tests, Hydrometallurgy, 104, 53-60.

Cheng, C.Y., Urbani, M.D., Davies M.G., Pranolo, Y., Zhu, Z., 2015, Recovery of nickel and cobalt from leach solutions of nickel laterites using a synergistic system consisting of Versatic 10 and Acorga CLX 50, Minerals Engineering, 77, 17-24.

Çağatay, A., Altun, Y., Arman, B., 1981, Çaldağ (Manisa-Turgutlu) laletirik demir, nikel, kobalt yatağının mineralojisi. Maden Tetkik ve Arama Dergisi, 95, s. 124-139.

Dalvi, A. D., Bacon W.G., Osborne, R.C., 2004, The past and the future of nickel laterites, Prospectors & Developers Association Canada International Convention, Trade Show & Investors Exchange, March 7-10, 2004, p. 1-27.

Davidson, V., 2006, Nickel market overview-the supply response, Presented in INSG Meeting, Lisbon, p. 13.

Devi, N.B., Nathsarma, K.C., Chakravortty, V., 1994, Sodium salts of D2EHPA, PC 88A and Cyanex 272 and their mixtures as extractants for cobalt (II), Hydrometallurgy, 34, 331-342.

Devi, N.B., Nathsarma, K.C., Chakravortty, V., 1998, Separation and recovery of cobalt (II) and nickel (II) from sulphate solutions using sodium salts of D2EHPA, PC 88A and Cyanex 272, Hydrometallurgy, 49, 47-61.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Dreisinger, D., Clucas, J., 2013, The starved acid leaching technology (SALT) for recovery of nickel and cobalt from saprolites and Caron plant residues, in Ni-Co 2013 Battle, T. et al. (Eds.), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, p. 413-424.

Domic, E.M., 1984, Thin Layer Leaching Practice: Cost of Operation and Process Requirements, Journal of Metals, 36, 48-53.

Du Preez, A.C., Preston J.S., 2004, Separation of nickel and cobalt from calcium, magnesium and manganese by solvent extraction with synergistic mixture of carboxylic acids, The South African Institute of Mining and Metallurgy, 104, 333-338.

Donegan, S., 2006, Direct solvent extraction of nickel at Bulong operations, Minerals Engineering, 19, 1234-1245.

El-Dahshan, M.E., 1996. Fundamentals of extractive metallurgy, King Saud University Press, p. 13-21.

Flett, D.S., 2004, Cobalt-Nickel separation in hydrometallurgy: a Review, Chemistry for Sustainable Development, 12, 81-91.

Flett, D.S., 2005, Solvent extraction in hydrometallurgy: the role of organophosphorus extractans, Journal of Organometallic Chemistry, 690, 2426-2438.

Georgiou, D., Papangelakis, V.G., 1998, Sulphuric acid pressure leaching of a limonitic laterite: Chemistry and kinetics, Hydrometallurgy, 49, 23–46.

Gibson, R.W., Rice, N.M., 1977, A hydrochloric acid process for nickeliferous laterites, In: Cooper, W.C., Mihaylov, I. (Eds.), Hydrometallurgy and Refining of Nickel and Cobalt, Vol. 1. C.I.M., Montreal, p. 247–261.

Girgin, İ., Kırşan, H.İ., 1990, Yığın liçi uygulamaları ve ekonomik açıdan önemi. Madencilik, 3, 3, 39-43.

Girgin, I., Obut, A., Ucyildiz, A., 2011, Dissolution behaviour of a Turkish lateritic nickel ore, Minerals Engineering, 24, 603-609.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Guimaraes, A.S., Da Silva, P.S., Mansur, M.B., 2014, Purification of nickel from multicomponent aqueous sulphuric solutions by synergistic solvent extraction using Cyanex 272 and Versatic 10, Hydrometallurgy, 150, 173-177.

Guo, Q., Qu, J., Han, B., Zhang, P., Song, Y., Qi, T., 2015, Innovative technology for processing saprolitic laterite ores by hydrochloric acid atmospheric pressure leaching, Minerals Engineering, 71, 1-6.

Gupta, C.K. and Mukherjee, T.K., 1990, Hydrometallurgy in extraction processes, Volume I, CRC Press, p. 39-47.

Harris, G.B., Magee, T.J., Lakshmanan, V.I., Sridhar, R., 2004, The Jaguar Nickel Inc. Sechol laterite project atmospheric chloride leach process, In Imrie, W.P. et al. (Eds.), International Laterite Nickel Symposium, TMS, Warrendale, PA, USA, p. 219-241.

Helvacı, C., Gündogan, I., Oyman, T., Sözbilir, H., Parlak, O., 2013, Geology, minerology, geomechanical properties of the Caldag Ni-Co laterite deposits, Bulletin of the Earth Sciences Application and Research Centre of Hacettepe University, 32, 101-132.

Jones, D.L., McCoy, T.M., Mayhew, K.E., Cheng, C.Y., Barnard, K.R., Zhang, W., 2010, A new process for cobalt-nickel separation, Alta Nickel/Cobalt Conference, May 24-26, Perth, Australia, p. 278-293.

Karavaiko, G.I., Duvinina, G.A., Kondrateva, T.F., 2006, Lithotrophic microorganisms of the oxidative cycles of sulphur and iron, Microbiology, 75, 512-545.

Kloiber, O., Johnson, G., Palmer, C., Swarts, A., Brits, J., 2005. Tati hydrometallurgical demonstration plant project. Alta Nickel/Cobalt Conference, May 16-18, Perth, Australia, p. 385-406.

Kuck, P.H., 2015, Nickel, U.S.Geological Survey Minerals Yearbook, p.109.

Kursunoglu, S., Kaya, M., 2015, Dissolution behavior Caldag lateritic nickel ore subjected to a sequential organic acid leaching method, International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 22, 1131-1140.

Kursunoglu, S., Kaya, M., 2016, Atmospheric pressure acid leaching of Caldag lateritic nickel ore, International Journal of Mineral Processing, 150, 1-8.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Kyle, J., 2010, Nickel laterite processing Technologies-where to next? Alta Nickel/Cobalt/Copper Conference, May 24-26, Perth, Australia, p. 31-66.

Levenspiel, O., 1972, Chemical Reaction Engineering, John Wiley & Sons, p. 582-604.

Li, J., Li, X., Hu, Q., Wang, Z., Zhou, Y., Zheng, J., 2009, Effect of pre-roasting on leaching of laterite, Hydrometallurgy, 99, 84-88.

Liu, H., Gillaspie, J., Lewis, C., Neudorf, D., Barnett, S., 2004, Atmospheric leaching of laterites with iron precipitation as goethite, Imrie, P.W., Lane, D.M. (Eds.), International Laterite Nickel Symposium, TMS, Charlotte, North Carolina, USA, p. 347-368.

Luo, W., Feng, Q., Ou, L., Zhang, L., Chen, Y., 2010, Kinetics of saprolitic laterite leaching by sulphuric acid at atmospheric pressure, Hydrometallurgy, 23, 458-462.

Littlejohn P., 2007, Technical Review: Copper Solvent Extraction in, Hydrometallurgy, http://www.infomine.com/publications/docs/Littlejohn2007.pdf, erişim tarihi: 3.2.2014.

MacCarthy, J., Addai-Mensah, J., Nosrati, A., 2014, Atmospheric acid leaching of siliceous goethitic Ni laterite ore: Effect of solid loading and temperature, Minerals Engineering, 69, 154-164.

Marshall, D., Buarzaiga, M., 2004, Effect of magnesium content on sulphuric acid consumption during high pressure acid leaching of laterite ores, Imrie, P.W., Lane, D.M. (Eds.), International Laterite Nickel Symposium, Charlotte, North Carolina, USA, p. 307-316.

Mason, P.G., Groutsch, J.V., Mayze, R.S., White, D., 1997, Process development & plant design for the Cawse nickel project, Alta Nickel/Cobalt Conference, May 19-20, Perth, Autsralia, p. 63-86.

McDonald, R.G., Whittington, B.I., 2008a, Atmospheric acid leaching of nickel laterites review Part I. Sulphuric acid technologies, Hydrometallurgy, 91, 35-55.

McDonald, R.G., Whittington, B.I., 2008b, Atmospheric acid leaching of nickel laterites review, Part II. Chloride and bio-technologies, Hydrometallurgy, 91, 56-69.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Mckenzie, D.I., Denys, L., Buchanan, A., 1987, The solubilisation of nickel, cobalt and iron from laterites by means of organic chelating acids at low pH, International Journal of Mineral Processing, 21, 275-292.

Mihaylov, I., Krause, E., Colton, D.F., Okita, Y., Duterque, J.P., Perraud, J.J., 2000, The development of a novel hydrometallurgical process for nickel and cobalt recovery from Goro laterite ore, The Metallurgical Society of CIM, 93, p. 124-130.

Miller, M., Skepper, I., Dry, M., Todd, I., 2001, Observations from RNO pilot plant at Lakefield research, Alta Nickel/Cobalt Conference, May 15-17, Perth, Australia, p. 106-120.

Miller, M., White, D., Skepper, I., Miller, G., Fury, R., 2005, Managing technical risk in nickel laterite projects, Alta Nickel/Cobalt Conference, May 16-18 , Perth, Australia, p. 7-24 .

Mohapatra, S., Bohidar, S., Pradhan, N., Kar, R.N., Sukla, L.B., 2007, Microbial extraction of nickel from Sukinda chromite overburden by Acidithiobacillus ferrooxidans and Aspergillus strains, Hydrometallurgy, 85, 1-8.

Motteram, G., Ryan, M., Berezowsky, R., Raudsepp, R., 1996, Murrin Murrin nickel/cobalt project project development overview, Alta Nickel/Cobalt Conferance, May 13-14, Perth, Australia, p. 16-46.

Olson, G.J, Brierley, J.A, Brierley, C.L., 2003, Bioleaching review part B: Progress in bioleaching: applications of microbial processes by the minerals industries, Applied Microbiology and Biotechnology, 153, 315-324.

Oxley, A., Sirvanci, N. and Purkiss, S., 2007, Caldag nickel laterite atmospheric heap leach project, Association of Metallurgical Engineers of Serbia, 13, 5-10.

Onal, M.A.R., Topkaya, Y.A., 2014, Pressure acid leaching of Çaldağ lateritic nickel ore: An alternative to heap leaching, Hydrometallurgy, 142, 98-107.

Panias, D., Taxiarchou, M., Paspaliaris, I. and Kontopoulos, K., 1996, Mechanisms of dissolution of iron oxides in aqueous oxalic acid solutions, Hydrometallurgy, 42, 257-265.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Preston, J.S., 1982, Solvent extraction of cobalt and nickel by organophosphorus acids I. Comparison of phosphoric, phosphonic and phosphinic acid systems, Hydrometallurgy, 9, 115-133.

Preton, J.S., 1985, Solvent extraction of metals by carboxylic acids, Hydrometallurgy, 14, 171-188.

Preston, J.S., Du Preez, A.C., 1998, Solvent extraction of nickel from acidic solutions using synergistic mixtures containing pyridinecarboxylate esters. Part 3. System based on arylsulphonic acids, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 71, 43-50.

Preston, J.S., Du Preez, A.C., 2000, Separation of nickel and calcium by solvent extraction using of mixture of carboxylic acids and alkylpyridines, Hydrometallurgy, 58, 239-250.

Rawlings, D.E., 2005, Characteristics and adaptability of iron- and sulphur-oxidising microorganisms used for the recovery of metals from minerals and their concentrates, Microbial Cell Factories, 4, 1-15.

Rickelton, W.A., Flett, D.S., West, D.W., 1984, Cobalt-Nickel separation by solvent extraction with bis(2,4,4, trimethylpentyl) phosphinic acid, Solvent Extraction and Ion Exchange, 2, 815-838.

Ritcey, G.M., 2006, Solvent Extraction Principles and Application to Process Metallurgy, Vol.1, G.M. Ritcey & Associates Incorporated, p. 1-563.

Sahibata, J., Nishimura, S., 1979, Studies on the extraction equilibria of Cu, Ni, Co and Mn with Versatic acid 911, The Japan Institute of Metals and Materials, 20, 111-118.

Sahu, S.K., Agrawal, A., Pandey, B.D., Kumar, V., 2004, Recovery of copper, nickel and cobalt from the leach liquor of a sulphide concentrate by solvent extraction, Minerals Engineering, 17, 949-951.

Sahu, S., Kavuri, N.C. and Kundu, M., 2011, Dissolution kinetics of nickel laterite ore using different secondary metabolic acids, Brazilian Journal of Chemical Engineering, 28, 251-258.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Senanayake, G., Das, G.K., 2004, A comparative study of leaching kinetics of limonitic laterite and synthetic iron oxides in sulfuric acid containing sulfur dioxide, Hydrometallurgy, 72, 59-72.

Shedd, K.B., 2015, Cobalt, U.S.Geological Survey Minerals Yearbook, p.46-47.

Simate, G., Ndlovu, S., 2008, Bacterial leaching of nickel laterites using chemolithotrophic microorganisms: Identifying influential factors using statistical design of experiments, International Journal of Mineral Processing, 88, 31-36.

Simate, G., 2009, Bacterial leaching of nickel laterites using chemolithotrophic microorganisms, M.Sc. thesis, Johannesburg, 223p.

Sohn, H., Wadsworth, M.E., 1979, Rate Process of Extractive Metallurgy, Plenum, p. 1-49.

Steemson, M.L., Smith, M.E., 2009, The development of nickel laterite heap leaching projects, Alta Nickel/Cobalt Conference, 25-27 May, Perth, Australia, p. 429-451.

Sukla, L.B., Panchanadikar, V.V., 1993, Bioleaching of lateritic nickel ore using heterotrophic microorganism, Hydrometallurgy, 32, 373-379.

Swierczek, Z., Quast, K., Addai-Mensah, J., N Connor, J., Li, J., Robinson, D.J., 2011, Minerological characterisation of a sample of an Australian nickel laterite, Chemeca: Engineering a better World, 18-21 September, NSW, Australia, p. 1-10.

Tait, B.K., 1993, Cobalt-nickel separation: the extraction of cobalt (II) and nickel (II) by Cyanex 301, Cyanex 302 and Cyanex 272, Hydrometallurgy, 32, 365-372.

Tang, J.A., Valix, M., 2006, Leaching of low grade limonite and nontronite ores by fungi metabolic acids, Minerals Engineering, 19, 1274-1279.

Thakur, N.V., 1998, Extraction studies of base metals (Mn, Cu, Co and Ni) using the extractant 2-ethylhexyl 2-ethylhexyl phosphonic acid, PC 88A, Hydrometallurgy, 48, 125-131.

Thubakgale, C.K., Mbaya, R.K.K., Kabongo, K., 2013, A study of atmospheric acid leaching of a South African nickel laterite, Minerals Engineering, 54, 79-81.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Tsakiridis, P.E., Agatzini, S.L., 2004, Process for the recovery of cobalt and nickel in the presence of magnesium and calcium from sulphate solutions by Versatic 10 and Cyanex 272, Minerals Engineering, 17, 535-543.

Tufan, E.A., 2014, Ni-lateritlerin oluşumu ve özellikleri, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 16, 2, 68-78.

Valix, M., Usai, F., Malik, R., 2001a, Fungal bioleaching of low grade laterite ores, Minerals Engineering, 14, 197-203.

Valix, M., Tang, J.Y., Cheung, W.H., 2001b, The effects of mineralogy on the biological leaching of nickel laterite ores, Minerals Engineering, 14, 1629-1635.

Verbaan, N., Sist, F., Mackie, S., Todd, I., 2007, Development and plotting of Skye Resources' atmospheric leach (SAL) process at SGS Minerals, Alta Nickel/Cobalt Conference, May 21-23, Perth, Australia, p.464-486.

Whittington, B.I., Muir, D., 2000, Pressure acid leaching of nickel laterites: A review, Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 21, 527–600.

Whittington, B.I., McDonald, R.G., Johnson, J.A., Muir, D.M., 2003, Pressure acid leaching of arid-region nickel laterite ore part I: Effect of water quality, Hydrometallurgy, 70, 31–46.

Whittington, B.I., Johnson, J.A., 2005, Pressure acid leaching of arid-region nickel laterite ore. Part III: Effect of process water on nickel losses in the residue, Hydrometallurgy, 78, 256-263.

Zhang, W., Pranolo, Y., Urbani, M., Cheng, C.Y., 2012, Extraction and separation of nickel and cobalt with hydroxamic acids LIX 1104, LIX 1104SM and the mixture of LIX 1104 and Versatic 10, Hydrometallurgy, 119, 67-72.

ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında Bandırma'da doğdu. İlkokul, Ortaokul ve Lise eğitimini Bandırma'da tamamladı. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Maden Mühendisliği ve Metalurji ve Malzeme Mühendisliği (Çift Anadal) Bölümlerinden 2006 yılında mezun oldu. 2007 yılında Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Eğitimine başladı. 2010 yılında "Atık/Kullanılmış Çinko-Karbon ve Alkali Pillerden Çinko ve Manganın Geri Kazanılması" başlıklı tezi ile Yüksek Lisans eğitimini tamamladı. 2010 yılında Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Anabilim Dalı Cevher Hazırlama Bilim Dalı'nda Doktora eğitimine başladı. Halen Eskişehir Osmangazi Üniversitesi'nde Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktadır. Evli ve bir kız çocuğu babasıdır.