

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**LATERİTİK NİKEL CEVHERİNDEN NİKEL VE
KOBALT KAZANIM KOŞULLARININ
GELİŞTİRİLMESİ**

DOKTORA TEZİ

Tuğba TUNÇ PARLAK

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Kenan YILDIZ

Temmuz 2017

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

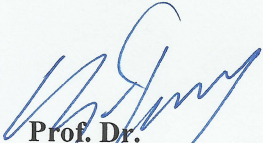
LATERİTİK NİKEL CEVHERİNDEN NİKEL VE
KOBALT KAZANIM KOŞULLARININ
GELİŞTİRİLMESİ


DOKTORA TEZİ

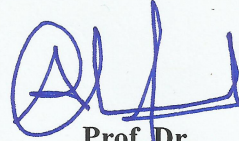
Tuğba TUNÇ PARLAK

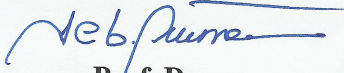
Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ

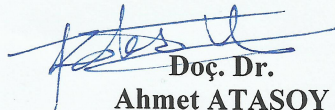
Bu tez 10 / 07 /2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr.
Enver OKTAY
Jüri Başkanı


Prof. Dr.
Kenan YILDIZ
Üye


Prof. Dr.
Ahmet ALP
Üye


Prof. Dr.
Sebahattin GÜRME
Üye


Doç. Dr.
Ahmet ATASOY
Üye

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.



Tuğba TUNÇ PARLAK

10.07.2017

TEŞEKKÜR

Bu konuda çalışmama olanak sağlayan, değerli fikirleriyle beni yönlendiren danışman hocam sayın Prof. Dr. Kenan YILDIZ'a,

Doç. Dr. A. Őukran DEMİRKIRAN ve Prof. Dr. H. zkan TOPLAN başta olmak üzere bölüm hocalarımıza ve bölüm başkanımız sayın Prof. Dr. Cuma BİNDAL'a, doktora tez izleme komitesinde bulunan Prof. Dr. Ahmet ALP ve Doç. Dr. Ahmet ATASOY'a, analizlerde emeği geçen uzmanlara,

Çalışmalarda kullanılan cevherin temin edildiği aldaę Nikel firmasına,

2013-50-02-001 nolu proje kapsamında sağlamış oldukları maddi destek nedeniyle Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeler Koordinatörlüęüne,

Bu günlere gelmemde en büyük emek sahibi olan ve her adımımda bana güvenen, maddi manevi desteklerini esirgemeyen anneme ve babama,

alışmalar sırasında büyük bir sabırla bana katlanan ve yılmadan destek veren eşim Safa PARLAK'a

Sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLolar LİSTESİ	x
ÖZET	xii
SUMMARY	xiii

BÖLÜM 1.

GİRİŞ VE AMAÇ	1
---------------------	---

BÖLÜM 2.

LATERİT	4
2.1. Nikel Maden Yatakları	4
2.1.1. Sülfür yatakları oluşumu	6
2.1.2. Laterit yatakları oluşumu	7
2.2. Lateritik Cevherden Nikel ve Kobalt Elde Etme Yöntemleri	10
2.2.1. Pirometalurjik yöntemler	11
2.2.2. Hidrometalurjik yöntemler	13
2.2.2.1. Yüksek basınç asit liçi (HPAL)	15
2.2.2.2. Atmosferik basınçta asit liçi (AL)	19
2.2.2.3. Yığın liçi (HL)	25
2.2.3. Pirometalurji ve hidrometalurjinin birlikte uygulandığı yöntemler	27
2.2.4. Mikrodalga destekli yöntemler	30

2.2.5. Biyo-madencilik	30
BÖLÜM 3.	
MEKANİK AKTİVASYON	32
3.1. Mekanokimya ve Mekanik Aktivasyon	32
3.2. Mekanik Aktivasyon Kullanım Alanları	35
BÖLÜM 4.	
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	38
4.1. Cevherin Temini ve Hazırlanması.....	38
4.2. Deney Programı	38
4.2.1. Cevherin mekanik aktivasyonu	40
4.2.1.1. Amorflaşma yüzdesinin ve gerilim enerjisinin hesaplanması	41
4.3. Atmosferik Basınç Altında Liç Çalışmaları	42
4.4. Sülfatlayıcı Kavurma Çalışmaları	45
4.5. Karakterizasyon Çalışmaları	46
BÖLÜM 5.	
DENEYSEL SONUÇLAR	47
5.1. Lateritik Nikel Cevherinin Karakterizasyonu	47
5.1.1. Lateritik nikel cevherinin kimyasal analizi	47
5.1.2. Lateritik nikel cevherinin faz analizi	48
5.1.3. Lateritik nikel cevherinin SEM, tane boyut dağılım ve elementel haritalama analizi	50
5.1.4. Lateritik nikel cevherinin FTIR analizi	51
5.1.5. Lateritik nikel cevherinin DTA-TGA analizi	52
5.2. Mekanik Aktive Edilmiş Lateritik Nikel Cevherinin Karakterizasyonu.....	55
5.2.1. Numune:bilya oranının etkisi	56
5.2.1.1. XRD ile faz analizi	56
5.2.1.2. SEM ve tane boyut dağılım analizi	58

5.2.2. Farklı sürelerde aktive olmuş lateritik nikel cevherinin karakterizasyonu	60
5.2.2.1. Faz analizi	60
5.2.2.2. SEM, tane boyut dağılım ve elementel haritalama analizi	63
5.2.2.3. FTIR analizi	66
5.2.2.4. DTA-TGA analizi	68
5.3. Lateritik Nikel Cevherinin Atmosferik Basınçta Liçi	71
5.3.1. Aktive olmamış cevherin liçi	71
5.3.1.1. Sıvı:katı oranının liç verimi üzerindeki etkisi	71
5.3.1.2. Asit konsantrasyonunun liç verimi üzerindeki etkisi	75
5.3.1.3. Liç süresi ve sıcaklığının liç verimi üzerindeki etkisi.....	79
5.3.1.4. HNO ₃ ilavesinin etkisi	82
5.4. Mekanik Aktive Olmuş Lateritik Nikel Cevherinin Atmosferik Basınçta Liçi	84
5.5. Kinetik İnceleme	90
5.6. Liç Sonrası Katı Atık Karakterizasyonu	101
5.7. Sülfatlayıcı Kavurma Çalışmaları	110
5.7.1. Asit oranının kavurma üzerindeki etkisi	110
5.7.2. Kavurma sıcaklığının etkisi	112
5.7.3. Kavurma süresinin etkisi	114
5.7.4. Na ₂ SO ₄ katkısının etkisi	117
BÖLÜM 6	
SONUÇ VE ÖNERİLER	119
6.1. Sonuçlar	119
6.2. Öneriler	122
KAYNAKLAR	124
ÖZGEÇMİŞ	137

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

%A	: Yüzde amorflaşma miktarı
μm	: Mikrometre, 10^{-6} metre
AAS	: Atomik absorpsiyon spektroskopisi
AL	: Atmosferik basınçta asit liçi
B_0	: Aktive edilmemiş cevherin difraksiyon pikinin background değeri
B_x	: Aktive edilmiş cevherin difraksiyon pikinin background değeri
Co	: Kobalt
d_{10}	: Kümülatif dağılımda %10'daki tane boyutu
d_{50}	: Kümülatif dağılımda %50'deki tane boyutu
d_{90}	: Kümülatif dağılımda %90'daki tane boyutu
DTA	: Diferansiyel termal analiz
Fe	: Demir
FTIR	: Fourier dönüşüm kızıl ötesi spektroskopisi
HPAL	: Yüksek basınç sülfürik asit liçi
I/I_0	: Aktive olmuşun olmamışa pik şiddet oranı
I_0	: Aktive edilmemiş cevherin difraksiyon pikinin alanı
I_x	: Aktive edilmiş cevherin difraksiyon pikinin alanı
ktpa	: Yılda kiloton, 1 kiloton= 1000 ton
Ni	: Nikel
NPAL	: Nitrik asit basınçlı liç
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TGA	: Termogravimetrik analiz
wt.	: Ağırlıkça
XRD	: X – ışınları difraksiyon analizi
XRF	: X – ışınları floresans analizi

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Dünya nikel kaynakları ve üretimdeki dağılımları	4
Şekil 2.2. Nikel üretiminde kullanılacak cevhere göre geçmiş ve gelecek tahminleri	5
Şekil 2.3. Laterit maden yatağı profili	9
Şekil 2.4. 2010'da nikel laterit prosesinin, Caron, basınçlı asit liçi (PAL) ve pirometalurjik (pyro) yöntemlerine göre dağılımı	10
Şekil 2.5. Nikel lateritler için proses seçenekleri	11
Şekil 2.6. Yüksek sıcaklık otoklavı	15
Şekil 2.7. Laterit cevherinin HPAL prosesi	16
Şekil 2.8. Yığın liçi kesiti	25
Şekil 3.1. Mekanokimyada kullanılan değirmen tipleri	33
Şekil 3.2. Katının mekanik aktivasyonu ile meydana gelen kusurlar	33
Şekil 4.1. Temin edilen cevherin deneylere hazırlanması	38
Şekil 4.2. Deneysel akım şeması	40
Şekil 4.3. Fritsch marka mekanik aktivasyon cihazı	41
Şekil 4.4. Atmosferik basınç liç deney düzeneği	42
Şekil 5.1. Temin edilen lateritik cevherin XRD analizi	48
Şekil 5.2. Lateritik nikel cevherinin (a) SEM görüntüsü ve (b) tane boyut dağılım analizi	50
Şekil 5.3. Lateritik nikel cevherinin elementel haritalama analizi	50
Şekil 5.4. Lateritik nikel cevherinin FTIR analizi	51
Şekil 5.5. Lateritik nikel cevherinin DTA-TGA analizi	53
Şekil 5.6. (a) Lateritik nikel cevheri ve (b)1000°C'de işlem görmüş lateritik nikel cevherinin faz analiz karşılaştırması	55

Şekil 5.7. Farklı numune:bilya oranı ile mekanik olarak aktive edilen lateritik cevherin faz analizi	57
Şekil 5.8. Kuvars ve götütte bilya:numune oranına bağlı olarak meydana gelen amorflaşma miktarları	58
Şekil 5.9. (a) aktive edilmemiş, (b)1:10, (c) 1:20, (d) 1:25, (e) 1:30 ve (f) 1:40 numune:bilya oranlarında aktive edilen lateritik cevherin (a-f) SEM ve (a'-f') tane boyut dağılım analizi	59
Şekil 5.10. Farklı sürelerde mekanik aktive edilen cevherin XRD analizi	61
Şekil 5.11. Kuvars ve götütte süreye bağlı olarak meydana gelen amorflaşma miktarları	62
Şekil 5.12. Gerilim enerjisine bağlı olarak pik şiddetlerindeki değişim	62
Şekil 5.13. (a) 0 dk., (b)15 dk., (c) 30 dk., (d) 45 dk., (e) 60 dk., (f) 90 dk. ve (g) 120 dk. mekanik aktive edilen cevherin (a-g) SEM görüntüleri ve (a'-g') tane boyut analizleri	64
Şekil 5.14. Aktive olmamış, 15 ve 60 dk. mekanik aktive olmuş cevherin elementel haritalama analizi	65
Şekil 5.15. (a) aktive olmamış, (b) 15 dk. ve (c) 60 dk. mekanik aktive olmuş numunelerin FTIR analizi	67
Şekil 5.16. (a) aktive olmamış, (b) 15 dk. ve (C) 60 dk. mekanik aktive olmuş laterit numunelerinin TGA-DTA grafikleri	69
Şekil 5.17. Aktive olmamış, 15 ve 60 dk. aktive olmuş cevherin (a) DTA ve (b) TGA analizi	70
Şekil 5.18. Sıvı: katı oranının Ni, Co ve Fe verimi üzerindeki etkisi	73
Şekil 5.19. 10 dk. liç sonrası farklı %H ₂ SO ₄ miktarının Ni, Co ve Fe verimleri üzerindeki etkisi	76
Şekil 5.20. 240 dk. liç sonrası farklı %H ₂ SO ₄ miktarının Ni, Co ve Fe verimleri üzerindeki etkisi	78
Şekil 5.21. Liç süresi ve sıcaklığının Ni, Co, Fe verimleri üzerindeki etkisi	81
Şekil 5.22. HNO ₃ ilavesinin Ni, Co ve Fe verimleri üzerindeki etkisi	83
Şekil 5.23. 15 dk. mekanik aktive edilmiş cevherde, süre ve sıcaklığın Ni, Co, Fe verimleri üzerindeki etkisi	86

Şekil 5.24. 60 dk. mekanik aktive edilmiş cevherde, süre ve sıcaklığın Ni, Co, Fe verimleri üzerindeki etkisi	88
Şekil 5.25. 120 dk. sabit liç süresinde, sıcaklık artışına karşı nikelin, aktive olmamış, 15 ve 60 dk. mekanik aktive cevherde atmosferik liç davranışı	89
Şekil 5.26. 120 dk. sabit liç süresinde, sıcaklık artışına karşı kobaltın, aktive olmamış, 15 ve 60 dk. mekanik aktive olmuş cevherde atmosferik liç davranışı	90
Şekil 5.27. 120 dk sabit liç süresinde, sıcaklık artışına karşı demirin, aktive olmamış, 15 ve 60 dk. mekanik aktive olmuş cevherde atmosferik liç davranışı	90
Şekil 5.28. Aktive olmamış cevherin liçinde Ni, Co, Fe çözünürlüğü için $1 - 2\alpha/3 - (1 - \alpha)^{2/3}$ denkleminin karşı t (zaman) grafiği	92
Şekil 5.29. Aktive olmamış cevherin liçi için $\ln k - 1/T$ grafiği (Arrhenius eğrisi).	94
Şekil 5.30. 15 dk. aktive olmuş cevherin liçinde Ni, Co, Fe çözünürlüğü için $(1 - (1 - \alpha)^{1/3})^2$ denkleminin karşı $\ln t$ (zaman) grafiği	95
Şekil 5.31 15 dk. aktive olmuş cevherin liçi için $\ln k - 1/T$ grafiği (Arrhenius eğrisi)	97
Şekil 5.32. 60 dk. aktive olmuş cevherin liçinde Ni, Co, Fe çözünürlüğü için $(1 - (1 - \alpha)^{1/3})^2$ denkleminin karşı $\ln t$ (zaman) grafiği	98
Şekil 5.33. 60 dk. aktive olmuş cevherin liçi için $\ln k - 1/T$ grafiği (Arrhenius eğrisi)	100
Şekil 5.34. Ni, Co ve Fe'nin çözünme aktivasyon enerjileri	101
Şekil 5.35. (a) cevherin ve (b) cevherin 25°C'de 240 dk. %10 H ₂ SO ₄ liçi sonucu elde edilen katı atığın XRD analizi	102
Şekil 5.36. a) cevherin ve (b) cevherin 95°C'de 240 dk. liç sonucu elde edilen katı atığın XRD analizi	103
Şekil 5.37. (a) 15 dk. mekanik aktive olmuş cevherin ve (b) 15 dk. mekanik aktive olmuş cevherin 95°C'de 120 dk. liç sonucu elde edilen katı atığın XRD analizi	104

Şekil 5.38. (a) 60 dk. mekanik aktive olmuş cevherin ve (b) 60 dk. mekanik aktive olmuş cevherin 95°C'de 120 dk liç sonucu elde edilen katı atığın XRD analizi	104
Şekil 5.39. Katı atıkların kıyaslamalı XRD analizi	105
Şekil 5.40. Liç sonrası katı atığın elementel haritalama görüntüleri	106
Şekil 5.41. (a) 0, (b) 0-25-240, (c) 0-95-240, (d)15-95-120, (e) 60-95-120 numunelerinin FTIR analizleri	107
Şekil 5.42. 700°C'de ağırlıkça farklı %H ₂ SO ₄ oranı ile kavru lan lateritin liç sonrası çözeltiliye geçen % iyon konsantrasyonu	111
Şekil 5.43. Kavurma sıcaklığının nikel, kobalt ve demir ekstraksiyonu üzerindeki etkisi	113
Şekil 5.44. Ağırlıkça %30 ve %90 H ₂ SO ₄ ile hazırlanan karışımın 700°C ve 900°C'de kavru lması ile elde edilen yapının XRD analizi	114
Şekil 5.45. 700°C'de farklı sürelerde kavru lan lateritin liç sonrası çözeltiliye geçen % iyon konsantrasyonu	115
Şekil 5.46. Sodyum sülfat katkısının nikel, kobalt ve demir ekstraksiyonu üzerindeki etkisi	117
Şekil 6.1. Önerilen akım şeması	123

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Nikel içeren mineraller	5
Tablo 2.2. 2009'daki nikel cevher rezervi ve nikel üretim verileri	6
Tablo 2.3. Ergitme yönteminin avantaj ve dezavantajları	13
Tablo 2.4. HPAL yönteminin avantaj ve dezavantajları	19
Tablo 2.5. AL'nin HPAL'a göre avantaj ve dezavantajları	20
Tablo 2.6. Yığın liçinin avantaj ve dezavantajları	26
Tablo 4.1. Ağırlıkça katı:sıvı oran çalışmaları için eklenen cevher miktarı	43
Tablo 4.2. Hacimce yüzde asit belirleme çalışmalarında eklenen cevher miktarı	44
Tablo 5.1. Lateritik nikel cevherinin kimyasal bileşimi	47
Tablo 5.2. Aktive edilmemiş ve farklı oranlar kullanılarak mekanik aktive edilmiş cevherin tane boyut dağılım analizi	58
Tablo 5.3. Aktive edilmemiş ve farklı sürelerde mekanik aktive edilmiş cevherin tane boyut dağılım analizi	63
Tablo 5.4. Farklı sıvı:katı oran deneylerinde elde edilen Ni, Co ve Fe verimleri	72
Tablo 5.5. 10 dk. liç sonucu asit oranının Ni, Co, Fe verimlerine etkisi	75
Tablo 5.6. 240 dk. liç sonucu asit oranının Ni, Co, Fe verimlerine etkisi	77
Tablo 5.7. Liç süresi ve sıcaklığının Ni, Co, Fe verimleri üzerindeki etkisi	80
Tablo 5.8. HNO ₃ ilavesinin Ni, Co ve Fe verimleri üzerindeki etkisi	82
Tablo 5.9. 15 dk. mekanik aktive edilmiş cevherde, süre ve sıcaklığın Ni, Co, Fe verimleri üzerindeki etkisi	85
Tablo 5.10. 60 dk. mekanik aktive edilmiş cevherde, süre ve sıcaklığın Ni, Co, Fe verimleri üzerindeki etkisi	87
Tablo 5.11. Aktive olmamış cevherin liçinde Ni çözünürlüğü için $1 - 2\alpha/3 - (1 - \alpha)^{2/3} = k.t$ eşitliğine göre kinetik veriler.....	93

Tablo 5.12. Aktive olmamış cevherin liçinde Co çözünürlüğü için $1 - 2\alpha/3 - (1 - \alpha)^{2/3} = k.t$ eşitliğine göre kinetik veriler.....	93
Tablo 5.13. Aktive olmamış cevherin liçinde Fe çözünürlüğü için $1 - 2\alpha/3 - (1 - \alpha)^{2/3} = k.t$ eşitliğine göre kinetik veriler.....	93
Tablo 5.14. 15 dk aktive olmuş cevherin liçinde Ni çözünürlüğü için $(1 - (1 - \alpha)^{1/3})^2 = k. \ln t$ eşitliğine göre kinetik veriler.....	96
Tablo 5.15. 15 dk aktive olmuş cevherin liçinde Fe çözünürlüğü için $(1 - (1 - \alpha)^{1/3})^2 = k. \ln t$ eşitliğine göre kinetik veriler.....	96
Tablo 5.16. 60 dk aktive olmuş cevherin liçinde Ni çözünürlüğü için $(1 - (1 - \alpha)^{1/3})^2 = k. \ln t$ eşitliğine göre kinetik veriler.....	99
Tablo 5.17. 60 dk aktive olmuş cevherin liçinde Fe çözünürlüğü için $(1 - (1 - \alpha)^{1/3})^2 = k. \ln t$ eşitliğine göre kinetik veriler.....	99
Tablo 5.18. Ni, Co ve Fe'nin çözünme aktivasyon enerjileri	100
Tablo 5.19. 0, 0-25-240, 0-95-240, 15-95-120 ve 60-95-120 numunelerinin FTIR dalga boyları	109
Tablo 5.20. 700°C'de ağırlıkça farklı %H ₂ SO ₄ oranı ile kavru lan lateritin liç sonrası çözeltiye geçen % iyon konsantrasyonu.....	111
Tablo 5.21. Kavurma sıcaklığının nikel, kobalt ve demir ekstraksiyonu üzerindeki etkisi.....	113
Tablo 5.22. 700°C'de farklı sürelerde kavru lan lateritin liç sonrası çözeltiye geçen % iyon konsantrasyonu	115
Tablo 5.23. 600°C ve 700°C'de 90 dk kavru lan lateritin liç sonrası çözeltiye geçen % iyon konsantrasyonu	116
Tablo 5.24. Sodyum sülfat katkısının nikel, kobalt ve demir ekstraksiyonu üzerindeki etkisi	117

ÖZET

Anahtar kelimeler: Laterit, liç, mekanik aktivasyon, sülfatlayıcı kavurma

Bu çalışmada, Manisa-Çaldağ bölgesinden temin edilen limonitik tip laterit cevherinin atmosferik basınçta sülfürik asit liç koşullarının geliştirilmesine çalışılmıştır. Cevher karakterizasyonunu takiben, mekanik aktivasyon parametreleri olan bilya/numune oranı ve süre çalışılmış ve liç prosesinde kullanılmak üzere parametreler karakterizasyon işlemlerine göre sabitlenmiştir. Karakterizasyon çalışmalarında, XRF, XRD, SEM-elementel haritalama, FTIR, DTA-TGA metotları kullanılmıştır. Aktive olmamış cevherin liç çalışmalarında, sıvı/katı oranı, asit oranı, süre, sıcaklık, nitrik asit ilavesinin etkisi araştırılmıştır. Aktive olmuş cevherde ise sadece süre ve sıcaklık çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Çözelti analizi, atomik absorpsiyon spektroskopisi ile gerçekleştirilmiştir. Aktive olmamış cevherde sıvı/katı oranının arttırılması ile önemli bir değişiklik tespit edilememiştir. 95°C'de 240 dk liç süresinde denenen asit konsantrasyonları olan %10 ve %20 birbirine yakın nikel ekstraksiyon sonuçları vermiştir. Süre ve sıcaklık deneylerinde ise sıcaklığın süreden daha etkili bir parametre olduğu tespit edilmiştir. Düşük sıcaklıklarda, uzun sürelerde elde edilen metal ekstraksiyonlarının, sıcaklık arttıkça daha kısa sürelerde elde edildiği tespit edilmiştir. Sülfürik asite nitrik asit ilavesinin, metal verimlerinin artışında çok fazla etkili olmadığı tespit edilmiştir. 15 ve 60 dk. aktive edilen cevherlerin liç verimleri aktive edilmemiş cevherin verimlerine göre, düşük sıcaklık ve sürelerde daha iyi sonuçlar sergilemişlerdir. Aktive olmuş cevherlerde 95°C'de 5 dk. liç süresinde %70'in üzerinde verim elde edilmiştir. 5 dk.'dan sonra ise giderek yavaşlayan bir şekilde verimler artmıştır. Yapılan kinetik çalışmada, mekanik aktive olmuş cevherlerde aktivasyon enerjisinin düştüğü tespit edilmiştir. Aktive olmamış ve mekanik aktive olan cevherden nikel, kobalt ve demir çözünürlüğünün difüzyon kontrollü olduğu fakat mekanizmasının farklı olduğu anlaşılmıştır. Liç sonrası yapılan katı atık karakterizasyonu da bu durumu doğrulamıştır. Mekanik aktive edilmiş cevherin atıklarında amorf silika oluşumu ve hematit pik şiddetinin artışı tespit edilmiştir. Sülfatlayıcı kavurmayı takiben yapılan su liçi sonucu, sülfatlamada kullanılan sülfürik asit miktarının arttırılması ile demir çözünürlüğünün de arttığı tespit edilmiştir. Kavurma sıcaklığının demir sülfatın parçalanıp demir okside dönüştüğü, nikel ve kobalt sülfatın parçalanmadan kaldığı sıcaklıklarda yapılması, çözeltiye demir geçişini engellemiştir. Mekanik aktivasyonun çözünmeyi oldukça hızlandırdığı, oldukça kısa sürelerde bile yüksek verim elde edilebileceği, sülfatlayıcı kavurmanın ise çözeltiye demir geçişini engelleyebileceği sonucuna varılmıştır.

IMPROVING OF NICKEL AND COBALT EXTRACTION CONDITIONS FROM LATERITIC NICKEL ORE

SUMMARY

Keywords: Laterite, leach, mechanical activation, sulphation roasting

In this study, it was tried to develop atmospheric sulfuric acid leaching conditions of limonitic type laterite ore obtained from Manisa – Çaldağ region. Following the characterization of the ore, the ratio of the ball-to-mass ratio and duration which are parameters of mechanical activation were studied and the parameters for the leaching process are fixed according to the characterization process. XRF, XRD, SEM-elemental mapping, FTIR, DTA-TGA methods were used in the characterization studies. The effects of liquid / solid ratio, acid ratio, duration, temperature, nitric acid addition on the leaching of non-activated ore were investigated. Only time and temperature studies have been carried out on activated ore. Pregnant solution analysis was performed by atomic absorption spectroscopy. No significant change could be detected by increasing the liquid / solid ratio for non-activated ore. At 95°C, the acid concentrations of 10% and 20%, which were tested in the leaching for 240 min, yielded nickel extraction results close to each other. It has been determined that temperature is a more effective parameter than temperature in time and temperature experiments. It has been found that, at low temperatures, the metal extractions obtained over a long period of time are obtained in shorter times as the temperature increases. It has been found that the addition of nitric acid to sulfuric acid is not very effective in increasing metal yields. Leaching efficiencies of ore activated for 15 and 60 min exhibit better results at lower temperatures and times than those of non-activated ore. The activated ore has yields above 70% for 5 min leaching at 95°C. After 5 min, yields increased gradually. In the kinetic study, it was found that activation energy decreased in mechanically activated ores. It showed that the nickel, cobalt and iron solubility of the non-activated and mechanically active ores were diffusion controlled, but the mechanism was different. Solid waste characterization after leaching also confirms this. Amorphous silica formation and increase in hematite peak intensity in the mechanically activated ore waste were detected. It has been determined that increasing the amount of sulfuric acid used in the sulphating process increases the solubility of the iron in the water leach resulting from the sulphating roasting. Roasting at temperature which iron sulphate decomposes and turn into iron oxide, nickel and cobalt sulphate remain untouched, iron dissolution was prevented. It was concluded that mechanical activation accelerates the dissolution, achieving high efficiency even in a relatively short period of time, and sulphation roasting can prevent to iron dissolution.

BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Atom numarası 28, atom ağırlığı 58,69 ve ergime derecesi 1453°C olan nikel 1751 yılında Axel Fredrik Cronstedt tarafından keşfedilmiştir [1]. Nikel, gümüşü-beyaz parlak bir metaldir. Oda sıcaklığında ferromanyetik özellik gösteren dört elementten biridir (demir, nikel, kobalt, gadalinyum). Currie sıcaklığı 355°C'dir. Nikel bu sıcaklığın üzerinde manyetik değildir. Geçiş metal grubuna dâhil olan nikel, sert ve sünektir [2]. Nikel, paslanmaz çelik (~%58), nikel bazlı alaşımlar (~%14), döküm ve alaşım çelikleri (~%9), elektro kaplama (~%9) ve şarj edilebilir bataryalar (~%5) gibi uygulamalarda kullanılmaktadır [3].

Atom numarası 27, atomik ağırlığı 58,93 ve ergime derecesi 1494,85°C olan kobalt, 1735 yılında G. Brandt tarafından keşfedilmiştir. Gümüşü-mavi manyetize olabilen bir metaldir. Boya pigment yapımında, özellikle kobalt mavisi, seramik ve camların renklendirilmesinde kullanılır. Korozyon dayanımı nedeniyle kaplamada, demir, nikel ve diğer metallerle alaşım olarak kullanılır. Kolay manyetikleşme özelliği ve manyetizmasını yüksek sıcaklıklara kadar sürdürebildiğinden dolayı elde edilen kobaltın dörtte biri çok güçlü manyetik alaşım olan, alnico adı verilen alüminyum, nikel, kobalt alaşımı yapımında kullanılır. Kobalt ayrıca korozyon dayanımından dolayı jet türbinlerinin yapımında da kullanılmaktadır [1].

Nikel (Ni) ve kobalt (Co), beşerî faaliyetler ve endüstri için önemli ve pahalı metallerdir. 2015 senesinde nikel ve kobalt için piyasa fiyatları sırasıyla 12.500 €/ton ve 25.250 €/ton'dur [4].

Nikel, lateritler ve sülfidler olmak üzere iki tür maden yatağından çıkarılmaktadır [5]. Nikel metal üretimi için, sülfid cevherlerine bir alternatif olarak lateritik cevherlere ilgi artmaktadır. Bu oksit tip cevherler, dünya nikel rezervinin yaklaşık ~70'ini

oluşturmaktadır. Derinde oluşan nikel sülfid madenlerinin aksine laterit madenleri ulaşılması daha kolay olan yüzeye yakın yerlerde meydana gelirler. Fakat nikel lateritlerin prosesi çeşitli zorluklar ortaya koyar. Bu cevherlerin nikel içeriği, hidratlı demir oksitler ve silikat mineralleri ile katı çözelti halindedir ve bu durum da cevherin kaba, düşük nikelli yüksek silikalı kısmının fiziksel zenginleştirme metotları ile prosesini kısıtlar. Laterit cevherleri içerisindeki düşük nikel tenörleri (%0,5 – 2) büyük miktarda cevherin işlenmesini gerektirir [6].

Nikel laterit cevherlerinin prosesi hidrometalurjik ve pirometalurjik prosesleri içeren çeşitli prosesleri kullanır. Sülfürik asit yüksek basınç liçi (HPAL) prosesi 250-255°C'de titanyum kaplı otoklavlarda lateritlerden (daha çok limonit) nikel ve kobaltın ekstraksiyonu için en çok tercih edilen prosestir. Liç şartlarına bağlı olarak HPAL'da demir ve alüminyum hidroliz olur ve hematit ile çeşitli türlerde alunit/jarosit fazları olarak çöker. Nitrik asit basınçlı liçi (NAPL) teknolojisi Çin'de lateritik cevherlerin işlenmesi için patenti alınmış ve geliştirilmiştir. Bu iki teknolojinin en büyük sorunu, yüksek yatırım ve işletme maliyeti, asidin daha fazla nötralizasyonu ile kurulum problemleridir. Düşük sıcaklıklarda ve açık tanklarda atmosferik asit liçi (AL), pahalı HPAL otoklav ihtiyacını önlemektedir. Atmosferik basınçta, düşük tenörlü lateritlerden nikel, karıştırmalı liç ile ekstrakte edilir. AL'den elde edilen yüklü çözelti önemli miktarlarda demir ve alüminyum içermektedir [7]. Pirometalurjik yöntem, ferronikel ve mat ergitme üretimini içerir [8]. Pirometalurjik ve hidrometalurjik işlemi içeren Caron prosesi, redükleyici kavurmayı ve takibinde amonya – amonyum karbonat çözeltisi içerisinde atmosferik liçini içerir [9].

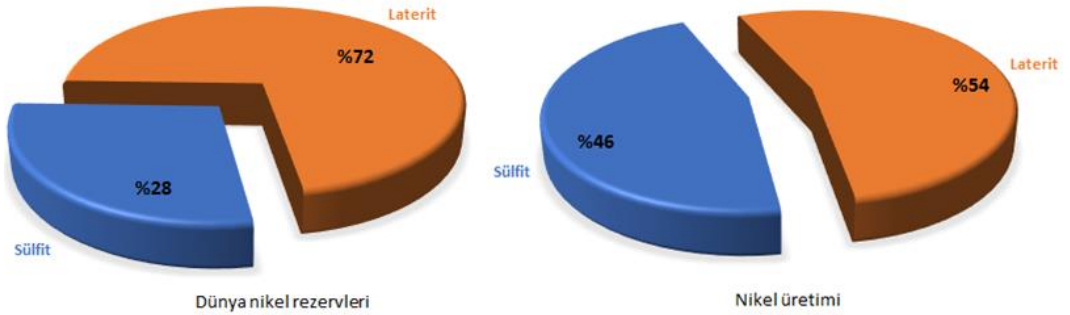
Geniş nikel laterit kaynak alanları, Yeni Kaledonya, Avustralya, Endonezya, Güney Amerika (Kolombiya ve Brezilya), Filipinler, Hindistan ve Rusya'da bulunmaktadır. [10]. Çaldağ nikel madeni, Türkiye'nin Ege bölgesi içerisinde, İzmir'in ~70 km doğusundaki Manisa ilinde bulunur. Maden, %1,4 nikel ve %0,07 kobalt tenörlü, 33 milyon ton cevher rezervine sahiptir [11]. Atmosferik yığın liçi yöntemi ile sülfürik asit kullanarak Çaldağ nikel lateritlerinden nikel ve kobalt kazanımı için European Nickel (EN) firması, yığın liçi tesisi kurmuştur. İlk işlem Ekim 2004'te gerçekleştirilmiştir [12].

Ülkemizde bulunan cevher rezervinden daha ekonomik, daha çevre dostu, atmosferik koşullarda yüksek nikel ve kobalt verimi elde edilebilecek bir yaklaşım bu çalışmada denenmiştir. Mekanik aktivasyonun işleminin katı partiküllerde oluşturduğu kusurlar sayesinde reaksiyona girme eğilimini arttıran bir ön işlem olmasından yararlanılarak, karıştırmalı AL işleminin daha düşük sıcaklık, daha kısa süre ve daha düşük asit konsantrasyonlarında, daha yüksek Ni ve Co verimi ile ekonomik bakımdan diğer asitlere nazaran ucuz olan H_2SO_4 çözeltisinde gerçekleştirilebilmesi araştırılmıştır. Ayrıca pirometalurji ve hidrometalurji yöntemlerini kapsayan konsantre sülfürik asit ile karıştırılıp, sülfatlayıcı kavurmaya tabii tutulan cevherin su liçi davranışı incelenerek, lateritik nikel cevherinden nikel ve kobalt kazanım koşullarının geliştirilmesi araştırılmıştır.

BÖLÜM 2. LATERİT

2.1. Nikel Maden Yatakları

Lateritler ve sülfidler olmak üzere iki tür nikel madenciliği yapılan yatak mevcuttur [5]. Nikel, laterit ve sülfid cevherlerinin içerisinde bulunabildiği gibi ayrıca derin deniz nodülleriyle ilişkili olarak da bulunabilmektedir [13]. 2003'te dünya nikel kaynaklarının %72'sinin nikel lateritleri içerisinde olduğu tahmin edilmesine rağmen [14], dünya nikel üretiminin yaklaşık yarısı lateritlerden sağlanmaktadır [15]. Dünya nikel kaynakları ve üretimdeki dağılımları Şekil 2.1.'de verilmiştir.

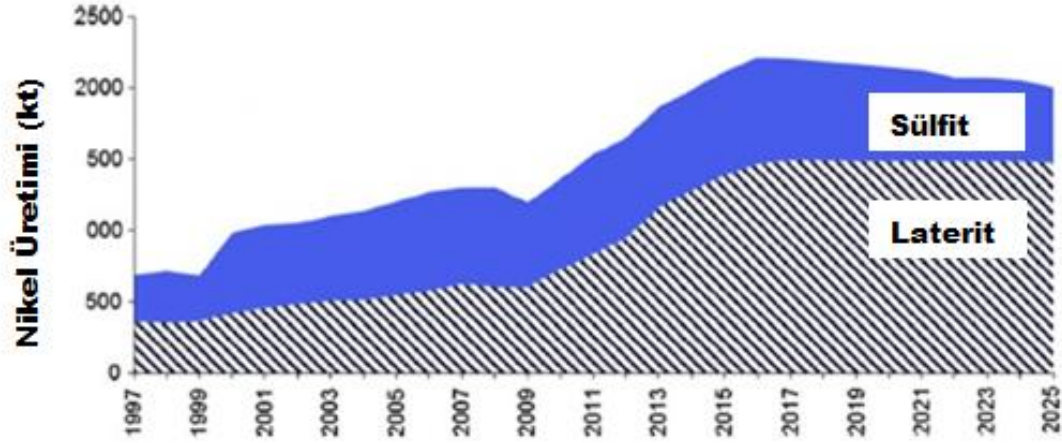


Şekil 2.1. Dünya nikel kaynakları ve üretimdeki dağılımları [15].

Şekil 2.2.'de ise nikel üretiminde kullanılacak cevhere göre geçmiş ve gelecek tahminleri verilmektedir. 2022'de nikel üretiminin %72'sinin lateritlerden yapılacağı tahmin edilmektedir [15].

Nikel sülfid madencileri, daha derin sondaj ihtiyacı, yüksek üretim maliyeti ve rezervlerin azalması durumuyla karşılaşmıştır [16]. Nikele artan talep, dünya nikel kaynağının yaklaşık %30'unu oluşturan ve daha kolay ekstrakte edilebilir Ni-sülfid kaynaklarının azalmasına ve maden endüstrisinin lateritik nikelin asit liçine

yönlenmesine neden olmuştur [17]. Nikel talebi 1950'de 200 ktpa'nın altındayken 2003'te 1200 ktpa'nın üzerinde olmuştur [14].



Şekil 2.2. Nikel üretiminde kullanılacak cevhere göre geçmiş ve gelecek tahminleri [15].

Nikel içeren mineraller Tablo 2.1.'de gösterilmiştir.

Tablo 2.1. Nikel içeren mineraller [18].

Mineral Türü	Mineral	Formül	Nikel İçeriği
Sülfürler	Pentlandit	$(Ni,Fe)_9S_8$	34,22
	Milerit	NiS	64,67
	Heazlewoodite	Ni_3S_2	73,30
	Polidimit	Ni_3S_4	57,86
	Siegenite	$(Ni,Co)_3S_4$	28,89
	Violarit	$FeNi_2S_4$	38,94
Arsenitler	Nikolit	$NiAs$	43,92
	Rammelsbergit	$NiAs_2$	28,15
	Gersdorfit	$NiAsS$	35,42
Antimonitler	Breyithoptit	$NiSb$	32,53
Silikatlar ve oksitler	Garnierit	$(Ni, Mg)_6Si_4O_{10}(OH)_8$	<47
	Nikelli limonit	$(Fe,Ni)O(OH).nH_2O$	düşük

Laterit cevherlerinin gelişimini kısıtlayan temel ekonomik faktörlerden biri olarak, sülfür cevherlerine nazaran laterit proses enerji maliyetinin 2 – 3 kat daha yüksek

olması ifade edilmiştir [13]. Ayrıca sülfid cevherlerinin aksine, nikelin laterit cevheri içerisinde çok iyi bir biçimde dağıldığı ve bundan dolayı ince öğütme veya diğer fiziksel zenginleştirme metotları ile zenginleştirilemedikleri ifade edilmiştir [16]. Lateritik nikel cevherinden Ni ekstraksiyonundaki zorlukların, asit çözünürlük kinetiğini de içeren prosesler hakkındaki kısıtlı bilginin neden olduğu literatürde ifade edilmiştir [17].

Tablo 2.2.'de 2009'daki nikel cevher rezervi ve nikel üretimleri verilmiştir.

Tablo 2.2. 2009'daki nikel cevher rezervi ve nikel üretim verileri [5].

Ülke	Üretim (ton)	Rezerv (ton)
Avustralya	165.000	24.000.000
Botsvana	28.600	490.000
Brezilya	54.100	6.700.000
Kanada	137.000	3.800.000
Çin	79.400	3.000.000
Kolombiya	72.000	1.600.000
Küba	67.300	5.500.000
Dominik Cumhuriyeti	-	960.000
Endonezya	203.000	3.900.000
Madagaskar	-	1.300.000
Yeni Kaledonya	92.800	7.100.000
Filipinler	137.000	1.100.000
Rusya	262.000	6.000.000
Güney Afrika	34.600	3.700.000
Venezüella	13.200	490.000
Diğerleri	51.700	4.500.000
Toplam	1.400.000	76.000.000

2.1.1. Sülfid yatak oluşumu

Sülfid cevherleri çoğunlukla, kabuktan ergimiş magmanın, toprak kabuğuna intrizyonu ve ardışık katılma ve/veya hidrotermal liç ve çökelme ile yerel metal-zengin sülfid cevher yapısının oluşması ile meydana gelmişlerdir. Bu cevher yapılarında sülfür kaynağı, magmanın kendisinden ya da sülfat olarak bulunan önceden mevcut kaya olmaktadır. Bu cevherler içerisinde en geçerli nikel minerali

pentlandittir ((Ni,Fe)₉S₈). Pentlandit içerisinde nikelin demire atomik oranı 0,34 ile 2,45 arasında değişkenlik gösterir. Çoğu zaman bu 1-15'dir. Pentlandite eşlik eden mineraller pirotin (Fe₈S₉) ve kalkopirit (CuFeS₂). Kobalt ve platin grubu elementlerde pentlandit içerisinde, çözünmüş ya da ayrı mineral olarak bulunmaktadır. Nikel ve kobalt için çıkarılan sülfür cevherleri tipik olarak %1,5 – %3 Ni ve %0,05 – 0%0,1 Co içermektedir [5].

2.1.2. Laterit yatak oluşumu

Lateritler genellikle Endonezya, Filipinler ve Küba gibi tropik bölgelerde bulunur ve içerisindeki nikel ve kobalt için madenciliği yapılır. Sülfürler daha çok Kanada ve Kuzey Sibirya'da bulunur. Laterit ve sülfür cevherlerinin her ikisinin de konsantrasyonları %1,3 Ni, %0,1 Co aştığı zaman nikel ve kobalt için çıkarılırlar [5].

Lateritler yüzeye yakın yerde oluşurlar ve yüzey madenciliği metodu ile çıkarılır [5]. Her ne kadar laterit cevherinin madenciliği, düşük maliyetli açık ocak tekniği olsa da laterit cevherinin işleme aşamalarının ve mineralojisinin karmaşıklığı nedeniyle laterit işlenmesi fazla enerji yoğunluğuna sahiptir [19]. Lateritler, tektonik güçler ile yukarı doğru itilen okyanus tabakasının bozunması ile oluşan kompleks cevherlerdir. Milyonlarca yıl süren bu bozunma, yüzeyden ana kayaya kadar farklı mineral profillerinin oluşması ile sonuçlanır. Laterit cevherleri, hidratlı demir oksitlerin ve bileşiminde su bulunan magnezyum silikatların heterojen karışımlarıdır. Bu çökeltiler, peridotit kayalarının bozunması ile oluşmuşlardır. Peridotit çoğunlukla olivin (Mg,Fe)₂SiO₄ ve çok az piroksen (Mg,Fe)₂Si₂O₆ içermektedir [5]. Bozunma etkisi aşağıdan yukarıya doğru kademeli olarak artarken, cevher içindeki magnezyum içeriği azalır ve bozunum artmasıyla demir içeriği artar [20]. Organik asitleri ve karbon dioksiti içeren su, bozunmuş malzemenin içerisinden aşağı doğru sızar. Demir, nikel, magnezyum ve silika bu su içerisinde çözünür. Çökeltinin yukarısına doğru, demir hava ile oksitlenir ve götit gibi hidratlı demir oksit olarak çöker. Nikel ve kobalt demir ile birlikte çöker, götitin yapısı içerisinde demirin yerini alır. "Limonit" terimi genellikle laterit kaynaklarının bu bölümünü tarif etmek için kullanılır [5]. Limonit olarak bilinen oksit tip nikel laterit maden yataklarında iki

değerlikli demir oksitlenir ve mikrokristalin ferrik (oxy)hidroksitler olarak (daha çok götit [α -FeOOH]) ile daha az hematit (α -Fe₂O₃) olarak çökerler. Bunlar yapılarında nikel içerir [17]. Mg₃Si₂O₅(OH)₄ gibi serpentin grubunun magnezyum silikatlarını oluşturan, magnezyum ve silika, ana kayaya yakın çöker. Nikel nepoit [Ni₃Si₂O₅(OH)₄] olarak çöker. Bu iki mineralin karışımına garnierit denir. Bu tabakada bulunan diğer mineraller şöyledir, talk [Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂] ve willemseite [(Ni,Mg)₃Si₄O₁₀(OH)₂], klinoklor, [(Mg,Fe)₅Al(Si₃Al)O₁₀(OH)₈], nimate [(Ni,Mg,Al)₆(Si,Al)₄O₁₀(OH)₈], sepiyolit [Mg₄Si₆O₁₅(OH)₂·6H₂O] ve falcondite [(Ni,Mg)₄Si₆O₁₅(OH)₂·6H₂O]. Lateritin bu tabakası sıklıkla “saprolit” olarak bahsedilir [5]. Saprolit, ana kayanın bozunumunun ilk aşamalarını en aşağıdaki tabaka yansıtır ve saproliti oluşturur. Bozunmamış kaya yapısını korumasına rağmen orijinal minerallerin çoğu bozunmuştur. Çoğunlukla serpentin ve hidratlı magnezyum silikattan Mg₃Si₂O₅(OH)₄ oluşmuştur. Nikel, magnezyumun yerini alarak garnieriti oluşturur (Mg,Ni)₃Si₂O₅(OH)₄. Ayrı bir nikel minerali yoktur [20]. Kil minerallerinin üçüncü tabakası olabilir. Bu killer genellikle, smektit adı verilen minerallerin grubuna aittir. Nikel lateritlerinde bulunan kil minerallerine bir örnek nontronittir. Killer, limonit ya da saprolit tabakalarının her ikisinde de mevcut olabilirken ayrı ve belirgin bir tabaka olarak da bulunabilir. Geçiş bölgesi, saprolitin yukarısında, yetersiz suyu alınmış bölge, daha çok bozunmuş bölge belirgin bir şekilde saprolit/garnierit ve nontronit [Na_{0,3}Fe₂(Si,Al)₄O₁₀(OH)₂·nH₂O] gibi bazı kil minerallerini içerir. Bu bölge geçiş bölgesi olarak isimlendirilir ve nikel nontronit ile birleşik bulunur. Renk tipik olarak solgun yeşilden koyu yeşile kadar değişebilir. Limonit bölgesi, bozunma ilerledikçe, magnezyum artan bir şekilde liç edilir ve silisyum kısmen uzaklaşır. Bu da birincil silikatların bozunmasından dolayısıyla birincil yapının kaybıyla sonuçlanır. Sonuç olarak, alüminosilikatlar, killer, nontronit ve limonit (FeOOH) profilin aşağı kısmında baskın hale gelir ve sarı limonit bölgesi olarak adlandırılır. Daha fazla magnezyum liç edildikçe demir artar ve yüksek demirli kırmızı limonit bölgesi oluşur. Nikel götit yapısı içerisinde demir (II)'nin yerini alabilir. Ferricrete, sert demirli dış tabaka dizilişin en üstünde oluşabilir ve yapıyı erozyondan korur. Genellikle örtü tabakası olarak dikkate alınır ve nikel kobalt seviyesi ticari seviyenin oldukça altındadır. Gerçek cevher yapısında, durum daha karmaşıktır. Çeşitli bölgeler ya yoktur ya da birbiri içine karışmış halde olabilir.

Nem ve kil minerallerinin yanı sıra bakır ve çinko da cevher yapısında bulunabilir [20]. Laterit yatağının idealleştirilmiş profili Şekil 2.3.'de gösterilmiştir.

Laterite Profile	Common Name	Minerals	Approximate analysis (%)			
			Fe	MgO	Ni	Co
Ferricrete	Ferricrete	Goethite	>50	<0.5	<0.8	<0.1
Limonite	Limonite	Hydrated FeO(OH)	40-50	0.5-5	0.8-1.5	0.1-0.2
Smectite	Smectite	Nontronite	10-30	5-15	0.6-2	0.02-0.1
Saprolite	Saprolite	Serpentine Talc Sepiolite Nontronite	10-25	15-35	1.5-4	0.02-0.1
Serpentinized Peridotite	Bedrock	Peridotite	5	35-40	0.3	0.01

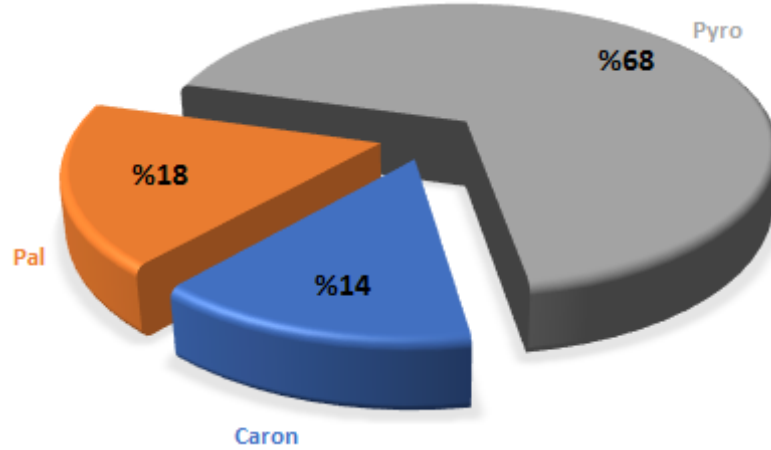
Şekil 2.3. Laterit maden yatağı profili [5].

Literatürde belirtilen götit içerisinde nikelin amorf ya da kristalin götit ile birleşmiş olarak, kristalin götit yüzeyine zayıf olarak absorblanmış olarak ve götit yapısında yer alan olarak üç şekilde bulunabileceğini önermesine karşılık yapılan bir dizi liç deneylerinde her durumda kimyasal olarak soğurulmuş nikelin minimal olduğunu, mineral yüzeyleri üzerine nikelin adsorblanmadığını ve nikelli lateritler içinde ayrık nikel oksitlerin olmadığı, ayrı Ni(OH)₂ fazı olmadığı düşünülmüştür. Bunun yerine nikel, götit yapısı içerisinde demirin izomorf olarak yerini aldığı bildirilmiştir. Hematit içerisinde nikel yer alanındaki gibi, yük dengesinin O²⁻'nin yerini OH⁻'in alması ile sürdürüldüğü önerilmiştir. İki değerlikli nikel ve kobaltın götit içerisinde maksimum yer alma oranının yaklaşık %6-7 olduğu belirtilmiştir. Nikel laterit cevherlerinin aynı bölgede olsa dahi doğalarının oldukça değişkenlik gösterdiği belirtilmiştir [14].

Lateritlerin liç öncesi zenginleştirilmesi mineralojileri nedeni ile zordur. Çünkü nikel ile ilişkili mineraller cevher içerisinde iyi bir şekilde dağılmıştır [21].

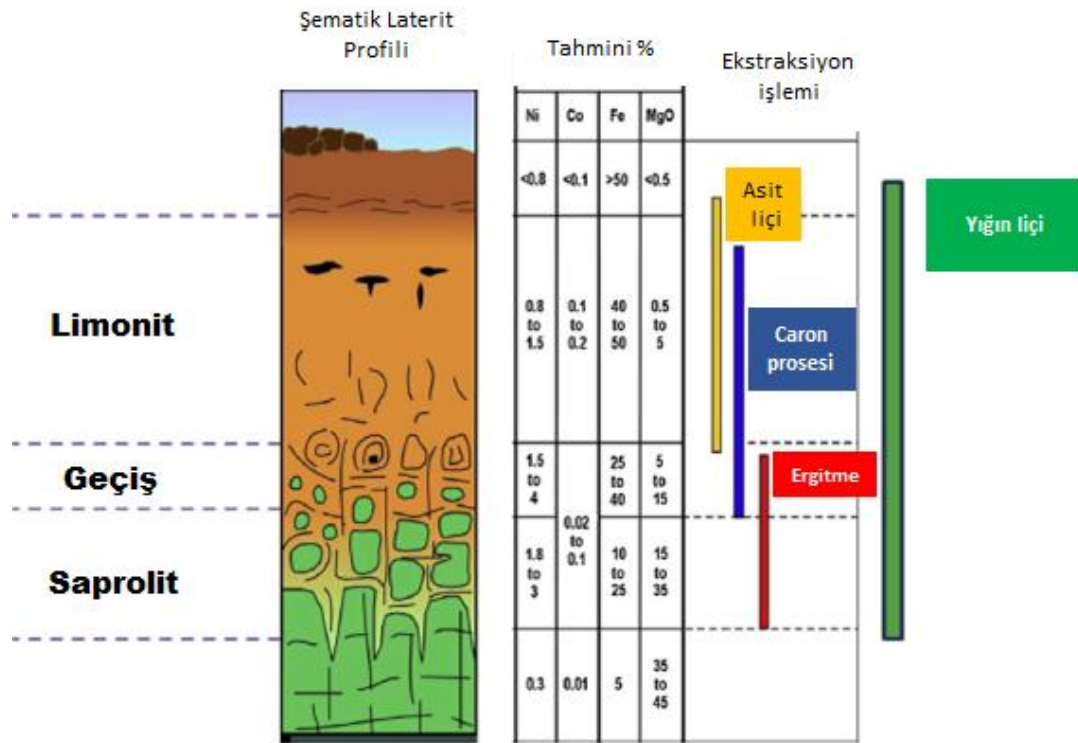
2.2. Lateritik Cevherden Nikel ve Kobalt Elde Etme Yöntemleri

Laterit proses yönteminin belirlenmesi için, laterit cevher yapısı içerisindeki tabakaların belirlenmesi önemlidir. Çünkü uygulanacak proses cevher içindeki bileşenlerin miktarına göre tespit edilmektedir [5]. Laterit bileşimine bağlı olarak üç kazanım prosesi uygulanmaktadır; pirometalurjik, hidrometalurjik ve Caron prosesi. Enerji sarfiyatı yüksek olan pirometalurjik metot genellikle, lateritik cevherin saprolit kısmı içerdiğinde, nikel kazanımı için, ferro-nikel üretimi veya mat ergitme prosesi kullanılır. Hidrometalurjik metot genellikle, sülfürik asit ortamında, laterit cevherinin limonitik ve nontronit kısımlarındaki nikel ve kobaltın birlikte yüksek seçici çözünme özelliklerinden yararlanır. Caron prosesi ise metal kazanımı için pirometalurjik ve hidrometalurjik metotları birlikte kullanır [22]. Şekil 2.4.'de 2010'da üretilen nikelin proseslere göre dağılımı verilmiştir.



Şekil 2.4. 2010'da nikel laterit prosesinin, Caron, basınçlı asit liçi (PAL) ve pirometalurjik (pyro) yöntemlerine göre dağılımı [8].

Şekil 2.5.'de lateritik cevher için proses opsiyonları gösterilmiştir. Genel olarak götit ve kil yapısı içerisinde bağlı olan nikel ve kobalt hidrometalurjik olarak işlenirken, silikatça zengin garniyerit cevherleri pirometalurjik proses ile yüksek karbon ferro-nikel (kriter: $>2,2$ Ni, Fe/Ni oranı=5-6), düşük karbon ferro-nikel (kriter: $>1,5$ Ni, Fe/Ni oranı 6-12, yüksek SiO_2) ya da mat (kriter: Fe/Ni oranı >6 , SiO_2/MgO oranı 1,8-2,2) üretmek için uygundur [14].



Şekil 2.5. Nikel lateritler için proses seçenekleri [15].

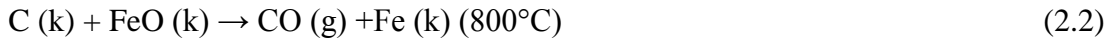
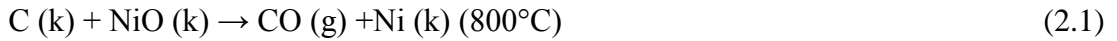
2.2.1. Pirometalurjik yöntemler

Saprolit cevherleri, düşük miktarda demir içerir (%15), bundan dolayı nikelce zengin ferronikel (%20 – 30 Ni) üretilir ve saprolit önemli miktarda MgO (%20) içerir, eğer sülfürik asit ile liç yapılırsa aşırı miktarda asit tüketir. Bu yüzden ergitme metodu kullanılır [5].

Tipik olarak %30 Ni ve %70 Fe içeren ferronikel, paslanmaz çelik ve diğer demirli alaşımlarda kullanılmak için saprolitlerden genel olarak ergitilirler. Ferronikel içerisinde kobalt çok düşük miktarlarda bulunur. Küçük miktarda saprolit cevheri, proses esnasında sülfür ekleyerek sülfür matına ergitilir. Bu matın çoğu, oksidasyon ve daha sonra redüksiyon kavurması ile alaşımlarda kullanılacak saflıkta nikel yapılır. Matın bir kısmı yüksek saflıkta nikel ve kobalt üretimi için hidrometalurjik olarak zenginleştirilir [5].

Ferronikel üretimi için laterit cevherlerinin ergitilmesi iki prensibe dayanır [5];

1. Nikel ve demir oksit, metalik nikel ve demire kolaylıkla redüklenebilirken, Al_2O_3 ve MgO gibi diğer oksitler redüklenemez çünkü alüminyum veya magnezyum ile oksijen arasındaki bağlar, nikel veya demir ile oksijen arasındaki bağlardan çok daha kuvvetlidir. SiO_2 ve Cr_2O_3 'ün davranışları farklıdır. Bu da ferronikelin genellikle silisyum ve krom içerdiği anlamına gelir. Meydana gelen reaksiyonlar Eşitlik 2.1. ve 2.2.'de verildiği gibidir;



2. Laterit cevherleri saf nikel metaline demir içeriği olmadan ergitilemezler. Bunun nedeni şöyledir;
 - a. Laterit cevherleri yaklaşık olarak %15 Fe yalnızca %1,5 – 3 Ni içerir.
 - b. Oksijen ve demir arasındaki bağ, oksijen ve nikel arasındaki bağdan çok az güçlüdür. Bunun anlamı kalsine içerisindeki FeO , NiO kadar kolay redüklenir.

Zhu ve arkadaşları %6 kalsiyum sülfat ve %5 redükleyici kömürü cevhere ilave ederek $1100^\circ C$ 'de 60 dk. boyunca lateritin seçici redüksiyonunu çalışmışlardır. İndirgenmiş cevher daha sonra yaş manyetik ayırmaya tabi tutulmuştur. Limonitik laterit cevherde silika varlığının demir oksit redüksiyonunu baskıladığını ifade etmişlerdir. Seçici redüksiyonun, redüksiyon atmosferine ve silika miktarına bağlı olduğu belirtilmiştir [16].

Li ve arkadaşları, düşük tenörlü nikel laterit cevherinden nikelin redüksiyonunu katı-hal deoksidasyon metodu kullanarak çalışmışlardır. Nikel laterit cevheri içerisindeki nikelin metalik nikel redüksiyon prosesinde sıcaklığın, redükleyici tipi ve kalsiyum oksit (CaO) içeriğinin etkisi araştırılmıştır. Sonuçların, metalik nikelin, hem gaz-katı hem de katı-katı reaksiyon prosesinde, reaksiyon sıcaklığından etkilendiği ve nikel redüksiyonu için yüksek sıcaklıkların tercih edilebilir olduğunu belirtmişlerdir. Nikel laterit cevherinin redüksiyon mekanizmasının ($NiO + CO \rightarrow Ni + CO_2$) dolaylı

olmasından dolayı yüksek metalik nikelin (>%80), CO ve antrasit miktarının arttırılmasıyla elde edilmesinin mümkün olacağını ifade etmişlerdir. Gaz-katı redüksiyon prosesinde, nikel redüksiyonunda uzun reaksiyon zamanlarının tercih edilmesi gerektiğini, dönüşüm miktarının, gaz halindeki redükleyicinin 850°C'de kullanılmasıyla faz dönüşümü nedeni ile düştüğünü açıklamışlardır. Katı-katı redüksiyonunda nikelin metalik nikel dönüşümü, zaman ve kalsiyum oksit (CaO) içeriğinin arttırılması ile ilk olarak artmış daha sonra düşmüştür. Her iki redüksiyon prosesinde taenit XRD'de tespit edilmiştir [23].

Ergitme yönteminin avantaj ve dezavantajları Tablo 2.3.'de verilmiştir.

Tablo 2.3. Ergitme yönteminin avantaj ve dezavantajları [24].

Avantajları	Dezavantajları
Kısa cevher işleme süresi, Yüksek verim %90'ın üzerinde, Düşük işletme arızaları, Cevherdeki kil oranının üretimi olumsuz etkilememesi.	1,5-2 milyar dolarlık ilk yatırım maliyeti, Çok yüksek enerji tüketimi, Düşük nikel içeren madenlerde kullanılmasının mümkün olmaması, İşlenmiş cevherin curuf halinde olması nedeni ile rehabilitasyonunun zor ve pahalı olması, Çok yüksek karbondioksit ve kükürtdioksit salınımı.

2.2.2. Hidrometalurjik yöntemler

Laterit hidrometalurjisi, sülfürik asit kullanılarak yüksek sıcaklıkta liç ile senede 100.000 ton yüksek saflıkta nikel ve 10.000 ton yüksek saflıkta kobalt üretiminin yapılmasını sağlar. Laterit hidrometalurjisi, limonit ve smektit cevherlerin liçine dayanır. Bu cevherler yüksek demir ve düşük MgO içeriğine sahiptir [5]. Nikel, kobalt, demir ve magnezyum gibi elementleri kapsamlı bir şekilde kazanabilme avantajından dolayı, nikel laterit prosesi için asit liçi birincil teknoloji haline gelmiştir. Lateritik cevherlerden değerli metallerin kazanımı için asidik çözelti içerisinde mineral çözünürlük davranışını tespit etmenin önemli olduğu vurgulanmıştır [25]. Hidrometalurjide H^{+} 'nin aktivitesi reaktiviteyi yönetir [14]. Asit

liçi sırasında, götit içerisindeki nikel bağı, asit atağı ile katı matriksten serbest bırakılır [26]. Limonit cevherinde ise götit, sıcak sülfürik asit içerisinde etkili bir şekilde çözülür ve eğer sıcaklık yeteri kadar yüksekse cevherin yaklaşık %40'ını oluşturan demir, hematit ya da jarosit olarak çöker [5].

Laterit cevherlerinin hidrometalurjik prosesinde genellikle yüksek basınç asit liçi (HPAL) teknolojisi uygulansa da bu tür projelerin artan maliyetleri şirketleri başka teknolojiler denemeye yönlendirmektedir. AL prosesi daha düşük yatırım maliyetine sahiptir. Nikel laterit cevherleri, yığın liçi (HL) prosesi ile de uygun maliyetli olarak işlenebileceği ifade edilmiştir. Fakat HL prosesi HPAL prosesine göre cevher mineralojisine daha duyarlıdır. Aynı maden ocağında olmalarına rağmen benzer cevherler farklı yığın liçi performansı [27] ve aynı mineralojik kompozisyona sahip olsalar da oldukça farklı atmosferik basınç liçi (AL) performansı gösterdikleri ifade edilmiştir [28]. Örneğin bir çalışmada, beş farklı bölgeden temin ettikleri oksit tip lateritik nikel numunelerinde götiti ana faz olarak tespit etmişlerdir. Götitlerin çözünürlük hızları arasındaki farkın nedeni olarak, tane morfolojisi farklılığı, yapısal düzen ve çeşitli yer alan metallere (Al ve Cr) olabileceği ifade edilmiştir. Al ya da Cr içeren götitlerin çözünürlüklerinin düşük olmasını Fe^{3+} -OH/O'ya nazaran M^{3+} -OH/O (M=Al, Cr) bağ mukavemetinin daha yüksek olmasına dayandırmışlardır [17].

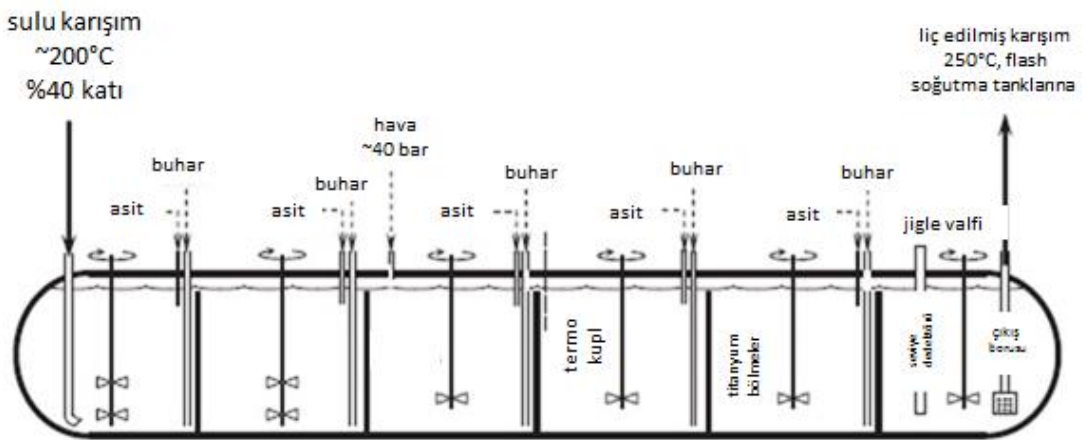
Hidrometalurji yöntemi ayrıca hurdadan nikel kazanımında da kullanılan bir yöntemdir. Dünyada metallere olan artan talep, metallere düşük tenörlü cevherlerden ve/veya ikincil kaynaklardan elde edilmesi için yoğun çalışmalara neden olmuştur. Nikelin ikincil kaynaklardan ekstraksiyonu harcanmış katalizörlerden, uçucu külden, kazan külünden gerçekleştirilebilir. Abdel-Aal ve Rashad harcanmış katalizörü sülfürik asit ile liçini çalışarak nikel elde etmeye çalışmışlardır. -200+270 mesh tane boyut, 85°C sıcaklık, 150 dk liç süresi, %50 sülfürik asit konsantrasyonu ve katı sıvı oranı 1:20 g/mL koşullarında %94 verim elde edildiği belirtilmiştir. Nikel çözünme reaksiyonunu yüzey kimyasal kontrollü olarak belirtmişlerdir [29].

Gharabaghi ve arkadaşları İran çinko tesisi atığından nikel eldesi üzerinde liç zamanı, sıcaklığı, H_2SO_4 konsantrasyonu, katı/sıvı oranı ve tane boyutu gibi parametreleri çalışmışlardır. Liç zamanının, sıcaklığın, asit konsantrasyonunun artmasıyla, katı/sıvı oranının ve partikül boyutunun düşürülmesi ile Ni veriminin arttığı ifade edilmiştir. -250 μm boyutundaki atığın hacimce %8 H_2SO_4 ile katı:sıvı oranı 0,10'da 30 dk. liçi ile %95 Ni verimi elde etmişlerdir. Reaksiyonun difüzyon kontrollü olduğunu bildirmişlerdir [30].

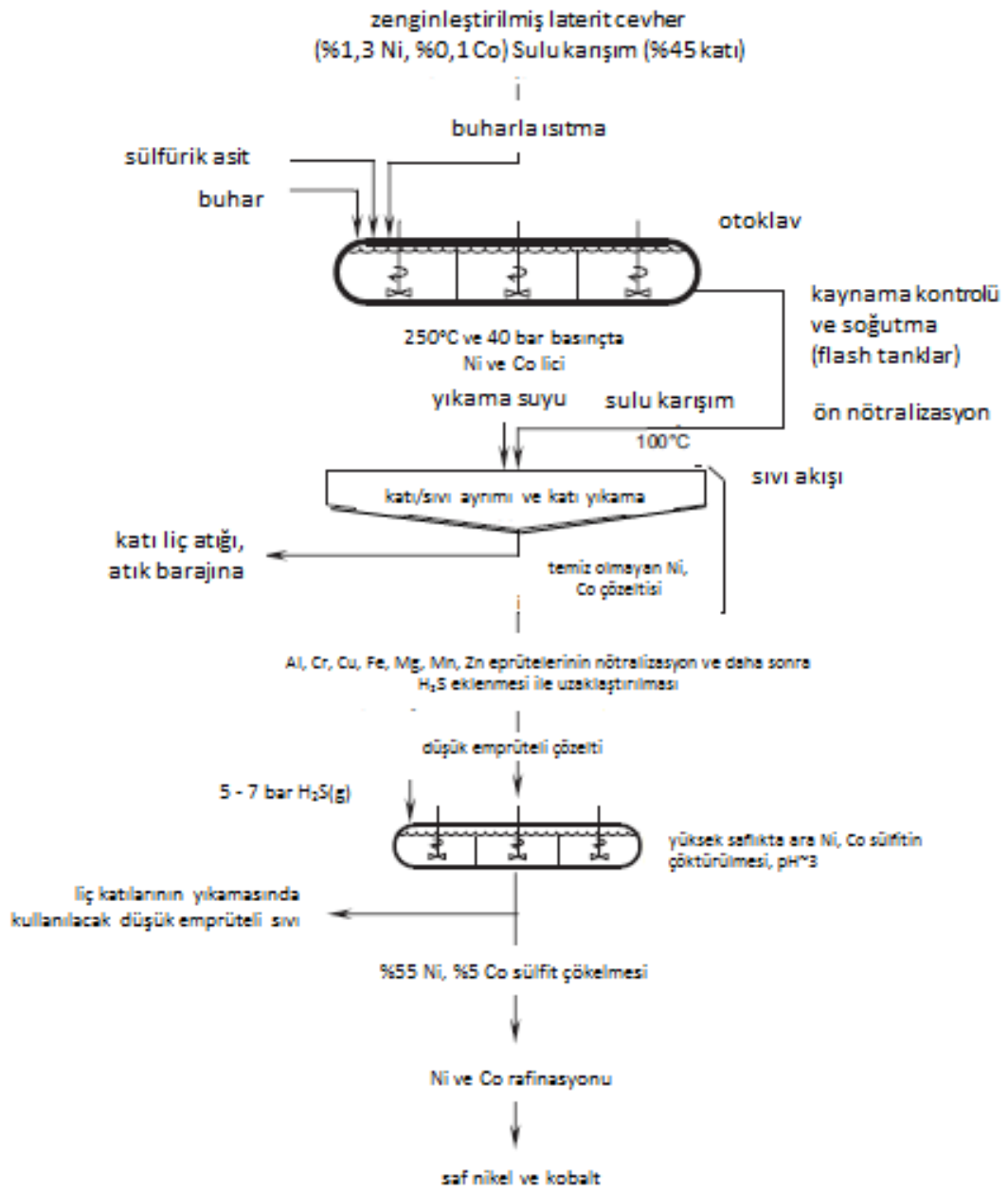
Sheik ve arkadaşları ise harcanmış katalizörden nikel eldesini nitrik asit kullanarak çalışmışlardır. 75 μm altındaki tane boyutu için, çözünme reaksiyonunun yüzey kontrollü olduğu, daha büyük tane boyutu için ise ürün tabakası nedeniyle reaksiyonun difüzyon kontrollü olduğunu belirtmişlerdir [31].

2.2.2.1. Yüksek basınç asit liçi (HPAL)

Limonit ve smektit cevherleri, genellikle yaklaşık $250^\circ C$ sıcaklıkta 40 bar basınçta sıcak sülfürik asit ile liç edilir. Bu proses sıklıkla, yüksek basınç asit liçi ya da HPAL prosesi olarak adlandırılır. Laterit cevherinin liçinde kullanılan basınç liçi otoklavının şematik gösterimi Şekil 2.6.'da verilmiştir. Bu sıcaklıklarda, çözelti içerisindeki demir, hematit olarak çöker ve nikel ile kobalt içerikli çözelti kalır. Genelleştirilmiş proses diyagramı Şekil 2.7.'de verilmiştir.



Şekil 2.6. Yüksek sıcaklık otoklavı [5].



Şekil 2.7. Laterit cevherinin HPAL prosesi [5].

Otoklava su ile karışım haline getirilmiş zenginleştirilmiş laterit karışım hareketli pompa ile otoklav içerisine beslenir. Şekil 2.6.'da gösterildiği gibi karışım daha sonra altı karıştırma odası içerisinden soldan sağa doğru çıkış borusuna doğru akar. Sülfürik asit ve buhar, her bir odaya konsantreyi liç etmek ve karışımı ısıtmak için eklenir. Son olarak liç edilmiş karışım, otoklav basıncı ile çıkış borusundan otoklavı terk eder. Otoklav içerisindeki karışım seviyesi, çıkış akış hızını ayarlayan jigle valfi

ile kontrol edilir. Karışım kalış zamanı tipik olarak 1 – 2 saat arasındadır. Bu da nikel ve kobalt liç veriminin yaklaşık %95 olmasını sağlar. Liç ürünü şunları içerir:

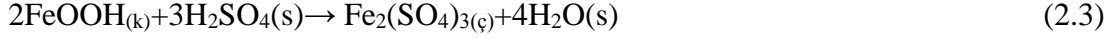
1. 6 g/L Ni, 0,5 g/L Co ve 30 – 50 g/L H₂SO₄ içeren yüklü çözelti,
2. Yaklaşık %0,06 Ni, %0,008 Co ve %51 Fe kompozisyonlu çöken empüritelere oluşmuş liç kalıntısı.

Cevher liç yapıldığında, mümkün olduğunca fazla enerjinin geri kazanılması için birkaç flash tankı vasıtasıyla soğutulur. Soğutulmuş karışım, ön-nötralizasyon yapılır ve ters akış dekantasyon çevrimine gönderilir. Burada katı ile sıvı ayrılır. Temiz olmayan çözelti, daha fazla kirleticiyi uzaklaştırmak için nötralize edilir ve nikel ile kobaltın sülfid çöktürülmesine tabi tutulur. Nikel ve kobalt yüklü çözülden şu adımlar ile elde edilir [5].

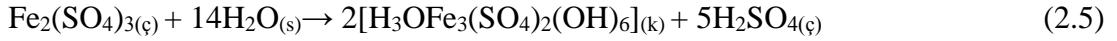
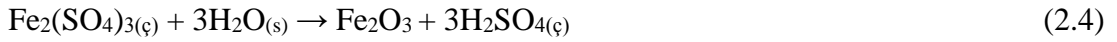
1. Çöktürme ile temizleme ve yeniden çözündürme ile yoğunlaştırma,
2. Solvent ekstraksiyonu ile çözelti içerisinde nikel ve kobaltın ayrımı,
3. %99,99 saflıkta nikel ve kobalt üretimi için çözülden elektro kazanım veya hidrojen indirgenmesi [5].

HPAL'daki avantaj, yüksek sıcaklıklarda, demir ve alüminyum hidroliz olur ve liç koşullarına bağlı olarak hematit ve alunit/jarosit fazları olarak çöker. Bu hidroliz asit üretir ve HPAL prosesinin toplam asit tüketimini azaltır fakat liç çözeltisinde 50 – 60 g/L serbest asit bırakır [14]. Hidrojen sülfid gazı kullanılarak nikel ve kobalt çözülden nikel-kobalt karışımı olarak çöktürülür. Bu çöktürmenin, avantajı, çözelti içerisindeki birçok empürite nikel ve kobalt ile birlikte çökmez. Örneğin, çözelti nötralizasyonu sıklıkla kirlilik oluşumuna neden olur. Kalsiyum, sülfid çöktürme sırasında nikel ve kobalt ile birlikte çökmez [5]. Yüksek basınç sülfirik asit prosesinin zenginleştirme adımında, hidrojen sülfid çöktürme metodu çok yönlülüğü ve magnezyum, mangan, demir ve alüminyum gibi temel empürite seçiciliği nedeni ile tercih edilmiştir. Bu konsantre prosesi, ticari ölçekli olarak Moa Bay'da (Küba) yüksek sıcaklık ve basınçlı olarak dizayn edilmiş ve denenmiştir [13].

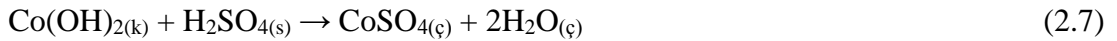
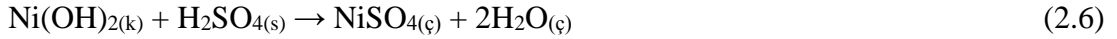
Liç sırasında götit içerisindeki demirin çökme reaksiyonu Eşitlik 2.3.'de verildiği şekilde gerçekleşir [5].



Eşitlik 2.3.'de verilen reaksiyonun ürünü hızlı bir şekilde hidroliz olur ve yüksek sıcaklıklarda Eşitlik 2.4.'e göre hematit (Fe_2O_3) ya da Eşitlik 2.5.'e göre jarosit ($\text{H}_3\text{OFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) olarak çöker [5].



Nikel ve kobalt, götit (FeOOH) minerali latisi içerisinde yaklaşık maksimum %6'ya kadar demirin yerini alabilir. Götit içerisindeki yük dengesi O^{2-} yerini OH^- iyonları alması ile sürdürülür. Bu yüzden götit içerisindeki nikel kümeleri $\text{Ni}(\text{OH})_2$ olarak gösterilebilir. Bu yüzden nikel ve kobalt liçi Eşitlik 2.6. ve 2.7.'de verildiği gibi gösterilebilir [5].



Götit yapısı içerisinde nikel ve kobalt bulunduğu için dolayı yüksek verim elde etmek için götit tanelerinin tam çözünmesine ihtiyaç vardır [5].

HPAL yönteminin avantaj ve dezavantajları Tablo 2.4.'te verilmiştir.

Zhang ve arkadaşları saprolitik lateritik cevherin basınçlı hidroklorik asit liçini çalışmışlardır. Hidroklorik asitin, kısa süreçlerde yüksek miktarlarda nikel ve kobalt ekstraksiyonuna izin verdiğini, liç çözeltisinden tekrar HCl kazanımının kolay olduğunu ve solvent ekstraksiyonu ile metallerin ayrımının basit olduğunu ifade etmişlerdir. Yaptıkları çalışmada sabit katı/sıvı oranında asit konsantrasyonunun arttırılması ile nikel kazanımının arttığını, demir konsantrasyonunun minimumda

kaldığını fakat asit oranının 400 g/L'ye çıkarılması ile diğer metallerin konsantrasyonlarının değişmezken demir konsantrasyonunun fazla bir şekilde arttığını ifade etmişlerdir [32].

Tablo 2.4. HPAL yönteminin avantaj ve dezavantajları [24].

Avantaj	Dezavantaj
Kısa cevher işleme süresi, Yüksek verim (%90'ın üzerinde), Cevherdeki kil oranının işleme olumsuz yönde etkilememesi.	1,5-3 milyar dolarlık ilk yatırım maliyeti, Çok yüksek enerji tüketimi, Düşük nikel içeren madenlerde kullanılmasının mümkün olmaması, Yüksek işletme arızaları ve karmaşık işletme, İşlenmiş cevherin çamur halde olmasının getirdiği çevresel riskler ve depolama güçlüğü, İşlenmiş cevherin rehabilitasyon zorluğu, Yüksek karbondioksit ve kükürt dioksit salımları.

Ma ve arkadaşları yüksek basınçlı liçte sülfürik asit yerine nitrik asit ile (NPAL) denemeler yapmışlardır. Basınçlı liçten sonra karışık hidroksit ya da solvent ekstraksiyonu uygulanması durumunda, iki değerlikli demir oksidasyonu ve üç değerlikli demir çöktürmeyi içeren birçok prosesin gerekli olduğunu ve bunlarında maliyeti arttırdığını ifade etmişlerdir. Fe_2O_3 formunda demirin çöktürülmesi için O_2 kullanılmasının bir alternatif olduğunu fakat otoklavlar için riskli olduğunu vurgulamıştır. H_2SO_4 'ün aksine nitrik asitin sadece asidik bir ayrıştırıcı olmadığını aynı zamanda güçlü bir oksitleyici olduğunu vurgulamışlardır. Nitrik asit basınçlı liç prosesinin, çözme-oksidasyon-çökme mekanizmalarından sorumlu olduğunu bildirmişlerdir [33].

2.2.2.2. Atmosferik basınçta asit liçi

Yatırım maliyeti ve malzeme kurulum problemlerine sahip olan yüksek basınç liç nedeniyle atmosferik basınç (AL) daha çok ilgi çekmektedir [34]. Kompleks, düşük tenörlü Ni laterit cevherleri için, karıştırmalı tanklar içerisinde sülfürik asit ile atmosferik liç arzu edilen bir hidrometalurjik yöntemdir. AL'nin HPAL'a karşı temel

avantajı atmosferik şartlar altında, düşük sıcaklıklarda açık karıştırmalı tanklarda gerçekleştirilmesidir. HPAL'da ise pahalı otoklav, yüksek sıcaklık ve basınçtan dolayı maliyet artışı vardır [35]. AL'nin HPAL'a göre avantaj ve dezavantajları Tablo 2.5.'de verilmiştir.

Tablo 2.5. AL'nin HPAL'a göre avantaj ve dezavantajları [14].

Avantaj	Dezavantaj
Klasik ekipman teknolojisi, Daha ucuz kurulum malzemeleri, Daha düşük bakım maliyeti, Yüksek tesis kullanılabilirliği, Hızlı üretim, Çalışmanın daha kolay başlatılması ve bitirilmesi, İnşaat, işletme ve bakım için daha az uzmanlaşmış işgücü, Birçok büyük, "ortak" ekipman tedarikçisi, Düşük enerji tüketimi, otojen liç, Basit enerji sistemi, Basit proses kontrolü, Proses suyunun kolay geri dönüşümü, Hem limonit hem saprolit işlenebilmesi, Daha küçük ölçek ve korozyon problemleri.	Kabul edilebilir seviyelerde nikel kazanımı için yüksek asit tüketimi, Kalıntı daha hacimli, Atık yüklü çözeltiler içerisinde daha çok magnezyum, Daha fazla kireç taşı tüketebilir, Ticari olarak kanıtlanmamış, Daha yavaş ekstraksiyon kinetiği ve bundan dolayı daha uzun işlem süreleri.

Nikelce zengin laterit cevherleri, atmosferik basınçta sıradan mineral asit çözeltileri ile çözmek zordur. Çünkü lateritik cevherler, güçlü oksitleyici ve liç şartları altında çeşitli kayaçların kimyasal bozunma ürünleridir [36]. Atmosferik liç, lateritlerin inorganik ve/veya organik asitler ile yığın veya karıştırmalı liçini içermektedir. Bu proseste, cevher içerisindeki metal, asidik ortamda serbestleşir. Daha sonra hidroksit çöktürme, sülfür çöktürme ya da hibrit metotları ile metalce zengin çözeltiden metal kazanımı yapılır. Çeşitli asitler ile liç çalışılmıştır. Fakat ekonomik nedenlerden dolayı sülfürik asit tercih edilmektedir. Önceki çalışmalar, lateritik cevherlerden nikel ekstraksiyonunun nikel içeren mineralin türüne, liç sıcaklığına ve sülfürik asit konsantrasyonuna oldukça bağlı olduğunu göstermiştir. Lateritin liç kinetiği çalışmaları, liç sırasında magnezyum çözünürlüğünün oldukça hızlı gerçekleştiğini

ve bağımlı nikelin de kolaylıkla limonik/saprolitik karışımlardan sülfürik asit ortamında kolaylıkla liç edilebildiğini göstermiştir. Diğer bir tarafta, demir ile ilişkili nikelin, zaman bağımlı bir proses olduğunu ve genellikle demirin tam çözünürlüğünün sağlanması gerektiğini göstermiştir [34].

Fakat AL'de, nikel çözünürlüğünün yavaş olması, yüksek asit tüketimi, arada bir meydana gelen pulp jelleşmesi (gang mineral fazlarının da eşlik eden liçi nedeni ile) düşük Ni ve Co kazanımı ve çözülebilir Fe, Al gibi ürünlerin liç çözeltisinde bulunması nedeni ile çözültiden Ni, Co eldesinin zor olması gibi bazı proses zorlukları vardır. Kimyasal/mineralojik değişkenlik gösteren lateritik cevherlerin AL liçi sırasında, sıcaklık, pH, liç zamanı, oksidasyon/redüksiyon potansiyelleri, iyonik mukavemet, beslenen tane boyutu ve katı/sıvı oranı liç kinetiğini ve mekanizmasını etkileyen parametrelerdir. Liç sıcaklığının artırılması ile ekstraksiyon kinetiğinin oldukça geliştiği gösterilmiştir. Bazı durumlarda, düşük sıcaklıklarda uzun liç süresi ile yüksek sıcaklıklarda kısa sürelerde liçin benzer nikel kazanımı sağladığı ifade edilmiştir. Bundan dolayı ekonomik ve teknolojik bir AL liçi için, liç sıcaklığı ve zamanının optimize edilmesi gerekliliği vurgulanarak beslenen tane boyutunun liç kinetiğini etkileyen önemli faktörlerden biri olduğu ifade edilmiştir [35]. Lateritlerin atmosferik basınç liçi ile ilgili çalışmalarda yüklü çözeltideki nikel, kobalt ve demir ekstraksiyon sonuçlarının değişkenlik gösterdiği bunun da dünyadaki laterit oluşumundaki farklılık ile açıklanabildiği ifade edilmiştir. Fakat tüm çalışmaların, yüksek asit tüketimi, yüksek demir çözünürlüğü ve yüksek kalıntı asit miktarı gibi ortak sonuçlara sahip olduğu belirtilmiştir. Liç prosesinin doğasından dolayı, cevher içerisindeki çoğu metal çözünür ve yüksek asit tüketimine neden olur. Demir, asit tüketimini etkileyen anahtar elementtir ve yüklü çözeltiden seçici olarak metallerin kazanımında temel problemleri yaratır. Atmosferik liçte demir uzaklaştırma adımında, yüksek kalıntı asit nedeni ile yüksek miktarlarda kireç taşı gibi nötralizasyon gereçlerine ihtiyaç vardır. Ayrıca, yüklü çözelti içerisindeki başlangıç yüksek Fe/Ni oranı, demir uzaklaştırma adımında aşırı nikel ve kobalt kayıplarına neden olacaktır. Bu nedenle üretilen nikelin her bir tonu için üretim maliyeti artacaktır. Bu nedenle yüklü çözeltinin kalıntı asit miktarını ve demir içeriğini azaltmak için çok adımlı liç teknikleri ile çalışmalar gerçekleştirilmiştir [34].

Atmosferik basınçta laterit minerallerinin çözünme davranışı hakkında bazı bilgiler sağlanmıştır. Örneğin sülfürik asitin, serpentinik nikelli cevherlerinden seçici olarak magnezyum silikatları çözdüğü, hematit çözünürlüğünün ise sınırlı olduğu belirtilmiştir. Nikelli lateritlerin içindeki serpentin minerallerinin, hidroklorik ve sülfürik asit içerisinde nispeten kolay liç edilebildiğini ama manyetit, maghemit ve kromit gibi minerallerin uzun sürelerde bile bu asit ortamında çözünmeden kaldığı ifade edilmiştir. Nikelin, limonitik (götüt) tip lateritlere nazaran, kil-tip (smektit, saprolit) cevherlerden daha kolay liç edildiği ifade edilmiştir. Yer alan miktarının laterit minerallerinin çözünürlüğü üzerinde büyük etkiye sahip olduğu belirtilmiştir. Bununca nedeni olarak $M^{3+}-OH$ ($M=Al$ ya da Cr) bağ kuvvetinin Fe^{3+} , $Ni^{2+}-OH$ bağ kuvvetinden daha yüksek olması gösterilmiştir [25].

Götüt-silika/silikat bağlılığı yavaş asit liçine neden olarak bulunmuştur. Asite dayanıklı nikel laterit cevherlerinde ağ yapısını kaldırmak için kostik parçalamanın kullanılabileceğini belirtmişlerdir. Sodalit oluşumunu önlemek ve katıdan silikayı uzaklaştırmak için potasyum hidroksit (KOH) kullanılmıştır. İlk olarak potasyum hidroksit ile liç yapıldıktan sonra sülfürik asit ile de elde edilen katı liç yapılmıştır. Bu şekilde lateritin asit liç hızının geliştiği ifade edilmiştir [28].

Liu ve arkadaşları maghemit, götüt ve lizardit içeren nikel laterit cevherini atmosferik basınçta sülfürik asit ile liç yapmışlardır ve atıklarını karakterize etmişlerdir. Laterit minerallerinin sülfürik asit içerisinde çözünürlüğünü, lizardit > götüt > maghemit > manyetit \approx hematit > kromit \approx ringwoodite olarak tespit etmişlerdir. Lizardit 0,6 mol/L sülfürik asit içerisinde 60°C'de hızlı bir şekilde çözünürken, götüt 2,5 mol/L sülfürik asit içerisinde 80°C'de tamamen çözünmektedir. Maghemit mineralinin çözünürlüğünün yavaş olduğu fakat asit konsantrasyonu ve sıcaklığının artırılmasıyla arttığı ifade edilmiştir. Manyetitin, maghemitten daha yavaş çözüldüğü, hematitin ise sadece 105°C'de, >6,2 mol/L sülfürik asit çözeltisinde çözünebileceği ifade edilmiştir. Laterit minerallerinin liç davranışı M-O bağ kuvvet farklılıkları ve mineral yapısı içerisinde metal yer alan tarafından açıklanabileceği ifade edilmiştir [25].

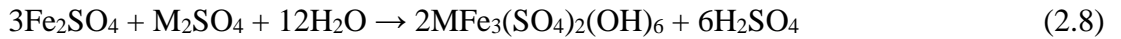
Büyükakıncı ve Topkaya, Gördes bölgesinden nontronitik ve limonitik tip lateritlerin sülfürik asit ile atmosferik basınç liçini çalışmışlardır. Karıştırmalı liçte, zaman, sıcaklık, asit konsantrasyonu ve tane boyutu parametrelerini incelemişlerdir. Sonuçlar, her iki cevherden de nikel ve kobaltın elde edilebileceğini göstermiştir. Limonit liçini takiben, çözeltiyi süzmeden ve süzerek nontronit ekleme ile yaptıkları çok adımlı liç deneylerinde, nontronitin nötralizasyon aracı olarak kullanılabilceği ifade edilmiştir. Ayrıca eklenen nontronit miktarına göre nontronitten nikel ve kobalt ekstraksiyonları değişmiştir [34].

Luo ve arkadaşları saprolitik lateritik cevherinden nikel ve magnezyum çözünürlüğünü araştırmışlardır. Saprolitik cevherde, nikelin lizardit yapısı içerisinde yer aldığını belirtmişlerdir. Hacimce %10'luk H_2SO_4 çözeltisi ile $90^\circ C$ 'de 5 dk sonunda %84,8 Ni verimi elde etmişlerdir. Bu reaksiyonun ise kimyasal kontrollü olduğunu ifade etmişlerdir. Lizarditin içerisindeki nikelin, oktahedral tabaka içinde zayıf olarak bağlı olduğunu ve silikat yapısının tamamen dekompozisyonuna gerek kalmadan Ni ekstraksiyonunun elde edilebileceği ifade edilmiştir [36].

Nasrati ve arkadaşları, düşük tenörlü silikalı götitik nikel laterit cevherlerinin karıştırmalı tanklarda pH 1'de sülfürik asit ile liçini çalışmışlardır. Çalışmalarında sıcaklık ($70^\circ C$ ve $90^\circ C$) ve katı oranının (ağırlıkça %30 ve %45) pulp reolojisi, liç kinetiği, asit tüketimi ve Ni//Co kazanımı üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Katı oranının artırılması ile $70^\circ C$ ve $90^\circ C$ 'de metal kazanımı düşmüştür. Sıcaklığın artmasıyla sabit katı oranlarında metal verimleri artmıştır. $90^\circ C$ 'de her iki katı oranında da asit tüketimi ile Ni//Co eldesi lineer bir ilişki göstermiştir. $70^\circ C$ 'de asit tüketiminin daha fazla olduğu belirtilmiştir [35].

Sülfid kaynağı olarak amonyum ve sodyum sülfidlerin, oda sıcaklığında ve normal atmosferik basınçta yüksek demir ve magnezyum içeren liç çözeltilerinden, metallerin etkili ayrımı için, çöktürücü olarak kullanılabilceği ifade edilmiştir. Fakat, zenginleştirme adımında sülfid çöktürme metodunun tüm problemleri çözemediği ifade edilmiştir. Liç çözeltilerinde, demir genellikle götit ya da hematit olarak çöktürme ile uzaklaştırılmaktadır. Fakat çinko hidrometalurjisinde ve bazı

bakır ve kobalt proseslerinde, $MFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ ($M= NH^{4+}, Na^+, K^+$) formülasyonlu tüm bileşenleri kapsayan jarosit çöktürmenin, sülfat liç çözeltilerinden demiri uzaklaştırmak için daha etkili bir metot olduğu ifade edilmiştir. Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} ve Zn^{2+} gibi iki değerlikli metallerin alkali jarosit ile birlikte çökmemesi bu prosesin avantajıdır. Jarositin kararlılığında ve çökmesinde, pH önemli bir rol oynar. $200^{\circ}C$ de pH'ın 1,5 – 2 civarında olmasının uygun olabileceği söylenmiştir. Bu reaksiyon Eşitlik 2.8.'de verilmiştir [13].



Zhai ve arkadaşları demirli nikel için farklı bir yöntem denemişlerdir. İlk olarak cevher sodyum hidroksit çözeltisi ile liç edilmiş daha sonra filtre edilmiştir. Çözelti sodyum silikat haline gelmiştir. Silikadan ayrılmış katı, su ile karıştırılarak istenilen sıcaklığa geldiğinde karbondioksit gazı sisteme verilmiştir. Magnezyum bu şekilde katıdan ayrılmıştır. Elde edilen katı, amonyum karbonat çözeltisi ile liç edilerek filtrasyon yapılmıştır. Çözeltide nikel amonyak bileşiği mevcutken, atıkta ferrik oksitin mevcut olduğu belirtilmiştir. Nikel amonyak bileşiği çözeltisi $80 - 100^{\circ}C$ 'ye ısıtılarak amonyak buharlaştırılmıştır. Filtrasyondan sonra bazik nikel karbonat elde edilmiştir. Bazik nikel karbonat $400 - 500^{\circ}C$ 'de kalsine edilerek nikel oksit elde edilmiştir [37].

Mu ve Zhang, sodyum hidroksit (NaOH) liçi ile lateritten silisyum uzaklaştırılmasının kinetiğini çalışmışlardır. Reaksiyonun kimyasal kontrollü olduğunu bildirmişlerdir [38].

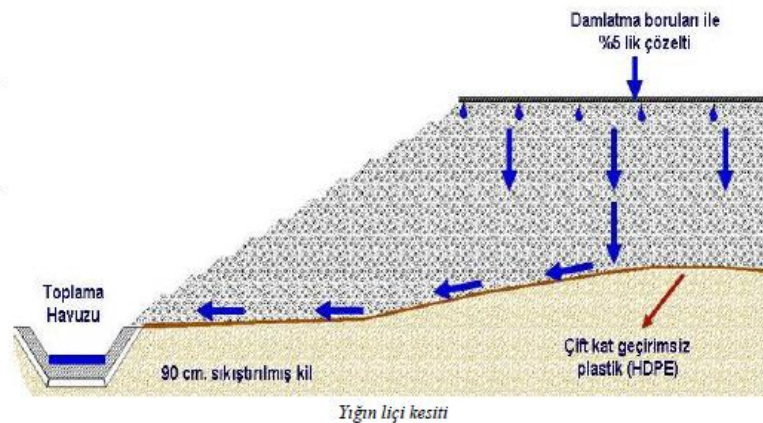
Lateritik cevherin ilk olarak sodyum hidroksit ile liçinden sonra silikası uzaklaştırılmış atıktan magnezyum eldesi ve kinetiği açıklanmıştır. Mg liç reaksiyonun yüzey kimyasal kontrollü olduğu belirtilmiştir [39].

Li ve arkadaşları limonitik laterit cevherinin liçini asidik tiosülfat çözeltisi kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Amaçlarının, limonitik lateritten birincil ürün olarak kobalt kazanımı olduğunu ifade etmişlerdir. Liç sıcaklığı olarak $30 - 140^{\circ}C$ 'yi ve liç

süresi olarak 0 – 600 dk'yı denemişlerdir. Liç sıcaklık ve süresinin artması ile kobaltın, demir ve nikelde daha etkili bir şekilde liç edildiğini bildirmişlerdir. Sülfürik asit konsantrasyonunu ağırlıkça %8'e kadar denemişler ve kobaltta %2'de maksimum artış olmuş ve %8'e kadar sabit kalmıştır. Demir ve nikel verimleri ise kobalttan düşük olmuş ve %8'e kadar devamlı artan bir eğilim göstermiştir. Sodyum tiyosülfat miktarını ise litrede 20 g'a kadar denemişler ve 2 g/L'de maksimum kobalt verimine ulaşmışlardır. Daha fazla sodyum tiyosülfat artışı verimde bir değişikliğe neden olmamıştır. Asidik çözeltide, tiyosülfatın kolaylıkla sülfür ve sülfür dioksit ile kolaylıkla dekompoze olduğu ve bu ara ürünlerin götiti redüklediği ve götiti ile ilişkili kobaltın redüksiyon çözünürlüğü ile ekstrakte edildiği bildirilmiştir [40].

2.2.2.3. Yığın liçi

Yığın liçi, süzme liçi olarak bilinen teknolojilerin bir parçasını oluşturur [41]. Atmosferik yığın liçi, ilk olarak bakır cevheri yığınlarının biriktirilmesi ve bunların liç çözeltisi ile yağmurlanması ile uygulanmıştır. Yığın liçi, büyük tonajlı mineral içerikli malzemenin, sıvı toplayıcı sistemin üzerinde biriktirilmesi ve yığının yüzeyi üzerinden liç çözeltisinin beslenmesi olarak tarif edilebilir [42]. Geçirimsiz tabakalar üzerine istiflenen cevherin üzerinden damlama yöntemi ile verilen seyreltik (%5) sülfürik asit çözeltisinin toplanarak içerisinde metallerin alınmasıdır [24]. Yığın liçi kesiti Şekil 2.8.'de verilmiştir.



Şekil 2.8. Yığın liçi kesiti [24].

Yığın liçi, mineral endüstrisinde düşük tenörlü cevherlerden değerli metallerin ekstraksiyonu için uygulanan düşük yatırım ve işletme maliyetli bir prosestir. Pratik olarak tüm yığın liçi operasyonları mineral kırma ve istifleme arasındaki ara aşama olarak aglomerasyon kullanır. Aglomerasyon, yığında ince-taneli tanelerin aşağı doğru gitmesini önleyerek geçirgenliğin artmasına yardımcı olur. Bundan dolayı kanallama ve göllenme etkisini azaltır [43].

Liç öncesi yaptıkları ısıtmanın, asit liçi sırasında ekstraksiyonu kolaylaştırdığını, yığın liçi için gerekli zamanı azalttığını bildirmişlerdir. Demir içerikli nikel lateritlerden nikelin yığın liçi, düşük enerji ihtiyacı ve düşük yatırım maliyeti nedeniyle (HPAL ile kıyaslandığında) maden endüstrisinin dikkatini çekmektedir. Yığın liçi ile nikel ekstraksiyonunun temel dezavantajı olarak, yığınların büyük ebatlarını, yüksek asit tüketimini ve uzun bekleme sürelerini (700 güne kadar) göstermişlerdir [17].

Yığın liçinin avantaj ve dezavantajları Tablo 2.6.'da verilmiştir.

Tablo 2.6. Yığın liçinin avantaj ve dezavantajları [24].

Avantajları	Dezavantajları
Düşük ilk yatırım maliyeti,	
Düşük enerji tüketimi,	
Düşük nikel içeren madenlerde kullanılabilmesi,	
Daha az karmaşık işletme,	Uzun zaman alan cevher işleme süresi (18 ay)
Düşük işletme arızaları,	Nispeten düşük verim (%75)
İşlenmiş cevherin katı ve stabil halde olması,	Cevherdeki kil oranının üretimi olumsuz etkilemesi
İşlenmiş cevherin rehabilitasyon kolaylığı,	
Çok düşük karbondioksit ve kükürtdioksit Salınımı.	

Yaş şartlar altında düşük aglomerat mukavemeti ve düşük nikel kazanımı nedeni gibi teknik sorunlar, yığın liçi prosesinin sanayiye uygun hale getirilmesine engel olmaktadır. Xu ve arkadaşları silikalı götit, götit ve saprolit tip lateritlerin pelet liç davranışlarını, yığın liçini geliştirmek adına denemişlerdir. Bağlayıcı türü, bağlayıcı

bileşimi, porozite ve kuruluğun liç verimi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Ni ekstraksiyonunu etkileyen ana etkenin, cevher bileşimi olduğu ifade edilmiştir [43].

2.2.3. Pirometalurji ve hidrometalurjinin birlikte uygulandığı yöntemler

Caron prosesi, limonitik veya limonit ve saprolit karışımı cevherlere uygulanabilir. Cevher kurutulur ve nikel seçici olarak yaklaşık 700°C’de metalik nikel redüklenir. Metaller, amonyaklı çözelti liçi ile kazanılır. Nikel ve kobalt kazanımı, saprolit miktarının artması ile azalır. Nikel ve kobalt silikat matriks içerisinde kitlidir ve bu sıcaklıkta redüklemek zordur. Fakat bu proses, basınçlı asit liçine göre yüksek miktarda Mg içeriğini tolere edebilir. Caron prosesinin bazı dezavantajları vardır. Kurutma, kalsine ve redüksiyon gibi yüksek enerji sarfiyatı gerektiren pirometalurjik adımları içerir. Ayrıca hidrometalurjik safhada çok çeşitli reaktiflere gerek duyar. Nikel ve kobalt kazanımı, ergitme veya yüksek basınç asit liçine göre çok düşüktür [44].

Sülfür, karbon ve diğer indirgeyici gazların eklenmesiyle kavurma, laterit konusunda popüler bir metottur. Ön kavurma, takip eden redüksiyon prosesinde önemli bir etkiye sahiptir. Ön kavurma, mineral yapısını değiştirebilir. Serbest ve bağlı nemin uzaklaştırılması ve kısmi faz yapısının bozulması nedeniyle kavurma mineralojik kompozisyonu değiştirebilir ve cevherin porozitesini dolayısıyla yüzey alanını artırır, böylelikle liçe daha uygun hale gelir. Li ve arkadaşları laterit cevherinin kavrulmasının HCl liçine etkisine araştırmışlardır. Kavurma sıcaklığının, nikelin götit içerisinde bulunması nedeniyle önemli bir etkiye sahip olduğu ifade edilmiştir. Garnierit lateritler için sıcaklığın 300°C’ye arttırılmasının optimum nikel kazanımı sağladığı daha fazla artışın nikel kazanımı için iyi olmadığını belirtmişlerdir. Aynı zamanda sıcaklık artışı ile demir liçinin baskılandığı ifade edilmiştir. Ön kavurma sonrası düşük sıcaklık ve yüksek asit konsantrasyonunda daha uzun sürede yapılan liçten daha ekonomik ve teknolojik olacağı ifade edilmiştir [45].

Laterit cevherlerinin yığın liçi verimlerini arttırmak için birçok proses geliştirilmeye çalışılmıştır. Örneğin laterit cevherlerinin liç öncesi enerji yoğun kavrulması ile

limonit cevherlerinden değerli metallerin kazanılmasının çabuklaştırıldığı gösterilmiştir. Redüktif liçte uygulananlar gibi daha etkili ayrıştırıcılar çalışılmıştır. [27].

Guo ve arkadaşları tarafından alkali kavurma-asit liçi prosesi, krom içerikli limonitik lateritlerin prosesi için kullanılmıştır. Prosesin avantajını şu şekilde açıklamışlardır. Alkali-kavurma aktivasyon ön işlemi, lateritin mineral latisini kırar ve Ni-Co açığa çıkar bu da basınçlı asit liçinde daha hafif işlem koşullarında yüksek ekstraksiyon sağlar. İkinci olarak basınçlı asit liçinde, demir atığının saflığı, Cr, Al ve Si gibi empüriteler ön işlem sırasında uzaklaştırıldığı için arttırılmış olur. Son olarak limonitik lateritten alkali çözelti ile uzaklaştırılan Cr ve Al konsantre edilebilir ve yan ürün olarak (kromik oksit ve alümina) elde edilir. Guo ve arkadaşları, Na₂CO₃ ile alkali kavurma ve su liçi yaparak cevheri basınçlı asit liçine hazırlamışlardır. Alkali kavurma yapılmamış numunenin yüksek basınçlı liçine göre Ni ve Co kazanımı artmış, atık içerisindeki Cr içeriği düşerken, demir içeriği artmıştır [46].

Purwanto ve arkadaşları düşük tenörlü laterit cevherinin yüksek demir içeriği nedeniyle demir hammaddesi için alternatif bir kaynak olabildiğini araştırmışlardır. Gerekli proses olarak, atmosferik şartlar altında H₂SO₄ liçi ile lateritten nikel ve kobaltın ayrılması gerektiğini ifade etmişlerdir. %50,88 Fe, %0,30 Ni içeren numune, CO/CO₂ karışım gazı ile hematitten manyetit ve metalik nikel ile kobalt elde etmek için seçici olarak redüklenmiştir. Liç prosesinde metalik nikel ve kobalt, demirin çözünürlüğü kontrol edilerek çözündürülmüştür. Liç zamanı, sıcaklığı (303 – 343K), H₂SO₄ konsantrasyonu, (0,005 – 1,0 mol/L) araştırılmıştır. Analiz sonuçları, seçici redüksiyonun nikel ekstraksiyonunu hızlandırdığı ve demir çözünürlüğünü engellediğini göstermiştir. Ekstraksiyon hızının küçük taneler için oldukça fazla olduğunu, daha büyük taneler için ise daha yavaş olduğunu belirtmişlerdir. 343K liç sıcaklığı, 0,05 mol/L H₂SO₄ konsantrasyonu, 4 g/L düşük katı oranında optimal şartlar elde edilmiştir. 44 µm'den küçük olan numunede, 60 dk. sonunda kütlece %93 nikel ekstrakte edilmiştir. Liç zamanının daha fazla uzatılmasıyla nikel ekstraksiyonunun daha yüksek olabileceği ifade edilmiştir. Ekstraksiyon reaksiyonun kimyasal kontrollü olduğu ve görünür aktivasyon enerjisinin 42,2 kJ/mol olduğu

tespit edilmiştir. Liç prosesi sonucunda minimum nikelli, manyetitçe zengin katının kaldığı belirtilmiştir [47].

Guo ve arkadaşları, atmosferik asit liçi-sprey hidroliz-indirgeme ergitme ferro nikel prosesi adını verdikleri bir proses denemişlerdir. Saprolitik laterit cevherinin liçini HCl ile gerçekleştirmişlerdir. Yeni teknolojinin avantajlarını, atmosferik asit liç işleminde, hafif çalışma koşulları altında değerli Ni ve Fe'yi etkin bir şekilde ekstrakte ettiklerini, bazı empüritelere (Si ve Mg gibi) ortadan kaldırılması nedeniyle hidrolizat içindeki Ni saflığının artarak ferro-nikel üretiminin kolaylaşması ve son olarak, asit geri dönüşüm işlemi sırasında hidroklorik asitin geri dönüştürülebilir olması ve indirgeyici-ergitici ferro-nikel prosesindeki yüksek sıcaklıktaki atık gazın sprej hidroliz prosesinde ısı kaynağı olarak kullanılabilmesi olarak sunmuşlardır [48].

Fan ve arkadaşları, limonitik laterit cevherini demir klorür tetrahidrat ile 460°C'de kavurarak su liçini çalışmışlardır. Demir klorür miktarını ağırlıkça %10-50 arasında değiştirerek 120 dk. kavurmaya tabi tutmuşlardır. %40'a kadar nikel ve kobalt kazanımında artış olurken katkının %50'ye çıkması ile düşüş gerçekleşmiştir. %40 katkı ile gerçekleştirdikleri kavurma süresi deneylerinde ise 30 dk'dan 150 dk'ya kadar nikel ve kobalt kazanımında artış görülürken 150 dk'dan sonra düşüş gerçekleşmiştir [49].

Ma ve arkadaşları sodyum florit (ağırlıkça %0 – 7) ve sülfürik asit (150 – 600 kg/ton cevher) kullanarak limonitik laterit cevherinin kavrulmasını takiben su liçini gerçekleştirmişlerdir. Optimum kavurma şartlarını 400°C'de 60 dk sürede %3 sodyum florit ve 500 kg/ton cevher sülfürik asit eklentisi olarak tespit etmişlerdir. Kavurma prosesinin nikel ve kobaltı barındıran mineral yapıyı kolaylıkla açtığı ve nikel ve kobaltın serbest kaldığı ifade edilmiştir. Nikel ve kobalt bulunduğu yapının dışına doğru ilerleyerek liçe daha duyarlı hale geldiği belirtilmiştir. Demir, nikel ve kobaltın NiSO₄, CoSO₄ ve Fe(OH)SO₄ ya da Fe₂O₃ fazlarına dönüştüğünü ve böylelikle nikel ve kobaltın liç verimleri artarken demir veriminin düştüğü tespit edilmiştir [50].

2.2.4. Mikrodalga destekli yöntemler

Mikrodalga ısıtma, kısa işlem süresi, doğrudan, seçici ve hacimsel ısıtma ve daha kontrol edilebilir bir ısıtma işlemi içeren benzersiz özellikleriyle birtakım avantajlar sunar. Uzun yıllardır, mikrodalga destekli liç üzerinde birçok çalışma yapılmıştır. Metal cevherlerinin işlenmesi ve mikro dalga destekli liç için mikrodalga enerjisinin uygulanması, lateritlerin atmosferik basınçlı liçi için potansiyel bir uygulama gösterir. Fakat liç sisteminde suyun mikrodalga enerjisini absorblama kabiliyetinden dolayı mikrodalganın güçlendirme özelliği zayıflar [51].

Forster ve arkadaşları nikel lateritin karbotermik redüksiyon kavurmasını mikrodalgada gerçekleştirmişler ve takibinde manyetik ayırmaya tabi tutmuşlardır. Mikrodalga enerjisinin artırılması ile nikel ve kobalt içeriğinin arttırıldığını ifade etmişlerdir [52].

Zhai ve arkadaşları limonitik tip laterit kullanarak mikrodalga sülfatlama çalışmışlardır. İlk olarak cevheri kurutarak neminden arındırmışlardır. Daha sonra konsantre sülfürik asit ile asit/cevher oranı 0,5 olacak şekilde karıştırarak mikrodalgada 10 dk.'ya kadar işlem uygulamışlar ve ardından su ile liçini otoklavda 220°C'de 2 saat süresince katı oranı ağırlıkça %10 olacak şekilde gerçekleştirmişlerdir. Analiz sonuçlarına göre kavurma esnasında mikrodalga gücünün arttırılması, mikrodalga işlem süresinin arttırılması ile liç sırasında nikel verimi artmıştır. Ayrıca mikro dalga gücünün arttırılması ile götitin hematite dönüşüm reaksiyonunun daha kolay bir şekilde gerçekleştiğini ve daha fazla nikelin serbest kaldığını belirtmişlerdir [45].

2.2.5. Biyo-madencilik

Biyo-madencilik, özellikle klasik teknolojiler için ekonomik olmayan derecelerde nikel laterit cevherlerinden metalik değerlerin çıkarılmasında umut verici bir teknoloji olarak düşünülmektedir. Laterit oksitlerin, heterotrofik fungusların ve asitofilik Acidithiobacillilerin etkisine yatkın oldukları gösterilmiştir. Mantarlar

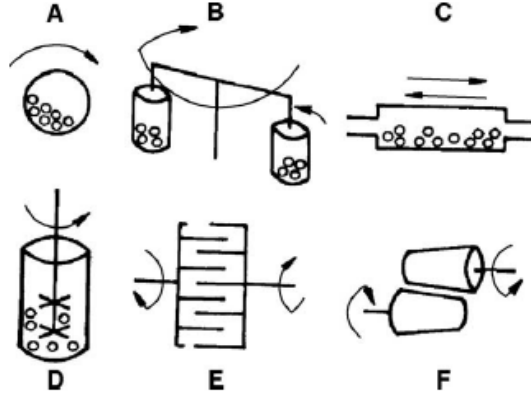
organik asit üretirler ve asitofilik bakteriler sülfürik asit üretir. Bunların her ikisi de metal liçini kolaylaştırır. Bununla birlikte, abiyotik kuvvetlerin ortasında olan direkt yerinde biyoliç ortamı, bu teknolojinin başarı bir uygulama olması için büyük bir zorluk olmuştur. Kemoautotrophic mikroorganizmaların dikkat çekici uyarlanabilirliği, düşük dereceli Ni lateritlerin biyo-madencilik verimliliğinin arttırılmasına katkıda bulunma potansiyeline sahiptir. Özellikle, *Acidithiobacillus thiooxidans*, aşırı asidik ortamlara (1 veya daha düşük bir pH'da) toleransa sahip bir asidofilik mezofildir. Metabolitleri, özellikle sülfürik asit, ana minerallerin çözünmesinde ve lateritik cevherlerden metal ekstraksiyonunu engelleyen ikincil reaksiyonların altında pH düzeylerini korumada önemli bir rol oynayabilir. Liç süreci içinde mikrobiyoloji yönetimi bu alandaki araştırmaların kilit bir alanı olmaya devam etmektedir. Gerekli işlevsellik ile istikrarlı mikrop popülasyonlarına ulaşmak, etkili biyolojik proses için çok önemlidir. Düşük seviyelerde, ağır metaller organizmaların büyümesini uyarır. Bununla birlikte, daha yüksek konsantrasyonlarda, ağır metaller mikro organizmanın büyümesini ve metabolizmasını inhibe edebilir [53].

BÖLÜM 3. MEKANİK AKTİVASYON

3.1. Mekanokimya ve Mekanik Aktivasyon

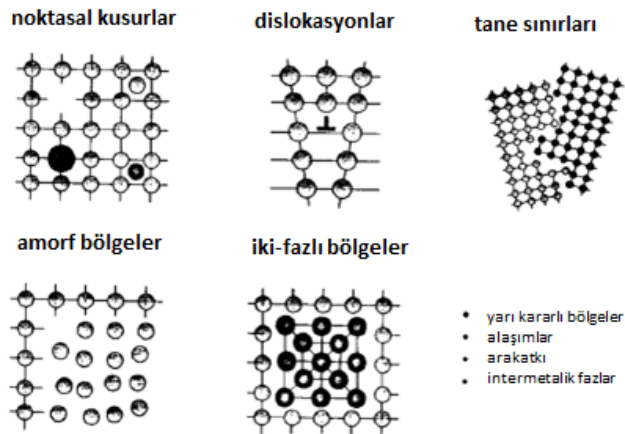
Mekanik kimya, mekanik enerjinin etkisiyle üretilen bütün agregasyon halindeki maddelerin kimyasal ve fizikokimyasal dönüşümleriyle ilgilenen bir kimya daldır. Bu genel tanım, Heinicke tarafından formüle edilmiş ve günümüzde yaygın olarak kabul görmüştür. Mekanik kimya terimi, kimyasal bilimlerin enerjisel açıdan sistemleştirilmesi ile meşgul olan Ostwald tarafından ortaya atılmıştır. Mekanik kimyayı termokimya, elektrokimya veya fotokimya gibi fiziksel kimyanın bir parçası olarak kabul etmiştir [54]. Fakat, hidrometalurjideki birçok uygulama ile bu bilimin izleri geçmişe gitmektedir. Cıva sülfürün (HgS) mekanokimyasal muamelesinin Aristo döneminde tarihlendiği bildirilmiştir. Aristonun öğrencisi Theophrastus of Eresus "De Lapidibus" adlı kitabında mekaniksel işlemle cıva sülfürden civanın kazanımını, bakır havan içerisinde, bakır tokmak ile sirke varlığında ezme ile doğal cıva sülfürden sıvı metal kazanıldığı belirtilmiştir [55]. Mekanik aktivasyon terimi Smekal tarafından tanıtılmıştır. Smekal mekanik aktivasyonu, değişmeden kalan maddenin reaksiyona girme kabiliyetini içeren bir süreç olarak görmüştür. Juhasz, mekanik aktivasyon etkisi altındaki işlemlerin birincil ve ikincil süreçlere bölünebileceğini önermiştir. Birincil işlemler (örneğin, iç ve yüzey enerjisinin artırılması, yüzey alanının artması), mineralin reaktivitesini genellikle artırır. İkincil işlemler (örneğin agregasyon, adsorpsiyon, yeniden kristalleşme) aktive edilmiş sistemlerde kendiliğinden gerçekleşir ve öğütme sırasında veya öğütme tamamlandıktan sonra bile görülebilir. Mekanik aktivasyonun bu çok basamaklı karakteri daha sonra kanıtlanmıştır [54]. Mekanik aktivasyonun çok kademeli karakteri, farklı çalışma rejimlerine sahip olan değirmenlerin uygulamasını gerektirir. Aslında mekanik aktivasyondaki öğütme prosesini etkileyen çeşitli faktörler vardır

ve farklı tür değirmenler kullanılır [56]. Şekil 3.1.'de mekanokimyada kullanılan değirmen türleri verilmiştir.



Şekil 3.1. Mekanokimyada kullanılan değirmen tipleri; A: Bilyalı değirmen, B: Gezegenel değirmen, C: Titreşimli değirmen, D: Karıştırmalı bilyalı değirmen (atritör) E: Pim değirmen, F: Hadde değirmen [56].

Öğütme sırasında kimyasal bir reaksiyon oluşturulduğunda, proses genellikle mekanokimya olarak adlandırılır ve öğütme cihazı genellikle reaktör olarak düşünülmelidir. Mekanokimya genellikle yüksek enerjili bilyalı değirmenlerde toz reaktan karışımı kullanılarak gerçekleştirilir. Öğütme sırasında, reaktanların homojen karışımı ve sürekli yeni ara yüzlerin ve kusurların oluşması ile oda sıcaklığında katı hal reaksiyonunun kademeli olarak ilerlemesini sağlar [57]. Katının mekanik aktivasyonu ile meydana gelen kusurlar Şekil 3.2.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Katının mekanik aktivasyonu ile meydana gelen kusurlar [55].

Malzemenin amorflaşması, yüzey alanındaki değişim, kristalit boyutu ve faz değişimi gibi yapısal değişimler nedeni ile entalpi artışı meydana gelir [58]. Mekanik aktivasyon hem yüzey serbest enerjisinin hem de hacimsel elastik gerinim enerjisinin eklenmesiyle partikül malzeme sistemlerinin serbest enerjisini artırır. Bu nedenle, öğütülen malzeme aktive olur ve kazandığı serbest enerjiyi farklı enerji dönüşüm türleri ile enerji boşalımı yapabilir [59]. Bu serbest enerji, kusurlu yapı, aglomerasyon, amorflaşma ve polimorfik dönüşüm şeklinde boşalabilir [60]. Mekanik aktivasyon sırasında başlangıç boyutuna göre tane boyutunun azalması, gevşemede gevrek kırılmadan sünek kırılmaya değişmesine neden olur. Bu değişikliklere gerinimdeki artış eşlik eder. Sonuç olarak taneler içerisinde dislokasyonlar gerçekleşir ve yapısal düzensizliğin artmasına neden olur. Bu yapısal değişimler reaktiviteyi belirler [59].

Öğütme değişkenlerinin ve şartlarının mekanik olarak aktive edilen malzeme üzerindeki etkisinin birçok araştırmada çalışıldığı ifade edilmiştir. İnorganik oksitlerin yapısal değişimleri, gezegensel değirmende öğütme ortamının yoğunluğunun artırılması, hızlanma ve öğütme süresinin artırılması ile yoğunlaştığı tespit edilmiştir. Kusur gelişimini kontrol eden çeşitli faktörler arasında değirmen gücünün ve değirmende enerji aktarım etkinliğinin en önemli faktörler olduğu belirtilmiştir. Enerji transferinde değirmenlerin verimliliğinin ölçümünün, parçacık sisteminin öğütülmesi sürecindeki enerji aktarımı üç aşamada gerçekleşmesinden dolayı karmaşık olduğu ifade edilmiştir. Enerji transferi şu şekilde gerçekleşir [61]:

1. Kinetik enerjinin öğütme ortamına dönüştürülmesi, bir değirmenin kendisinin enerji dönüştürücü olarak etkinliği ile karakterize edilir.
2. Öğütülen parçalara mekanik hareketin transferi ve öğütücü ortamdaki işlem gören katıya enerji transferinin etkinliği üzerinde öğütme şiddetinin etkisi. Eğer enerji girişi çok yüksekse, enerji kullanımı artan öğütme şiddeti ile azalır.
3. İşlemden geçirilen bir madde tarafından alınan enerjinin gerçek işlem sonucuna aktarılması.

Minerallerin değirmenler ile işlemleri çok çeşitlidir ve kabaca üç gruba ayrılabilir: kaba öğütme, ince öğütme ve mekanik aktivasyon. Kaba öğütmedeki en büyük amaç boyut küçültmedir. Mekanik aktivasyonda ise boyut küçülmesi ilk olarak gerçekleşirken, yapı değişimi, gerinim durumu ve reaktivitesi değişir. İnce öğütme limiti, sünek-gevrek geçiş hali ile belirlenir [62]. Gezegenel değirmende boyut küçültmenin temel prensibi, öğütücü ortamdan toza sağlanan enerjidir. Çarpışan iki bilya arasında sıkışan toz daha küçük parçalara dönüşür [63].

Kuru ve yaş yöntemi içeren iki öğütme türü, seramik, ilaç, boya, malzeme ve / veya minerallerin mekanik aktivasyonu, mekanokimya ve diğer pek çok sanayi gibi öğütme işlemlerinde uygulanır. Yapısal değişim üzerinde yaş ve kuru öğütmenin etkilerinin kıyaslanması için öğütme aynı öğütücü değirmende gerçekleştirilir. Karbonatların ve kuvarsın titreşimli değirmende kuru ve yaş olarak öğütülmesi çalışılmış ve sulu ortamda yapılan çalışmada, sadece yüzey alan artışı gerçekleştiği tespit edilmiştir. Atritör ya da titreşimli değirmende yaş öğütme, kuru öğütmeyle kıyaslandığında en az yapısal değişimi veren parametre olmuştur. Yaş öğütme, yeni yüzeylerin tercihli oluşumu ve parçacıklardaki az miktarda yıpranma deformasyonu ile ilerlemektedir. Yaş öğütmedeki entalpi, kuru öğütmedeki entalpiye göre daha düşüktür [64].

3.2. Mekanik Aktivasyon Kullanım Alanları

Mekanik aktivasyon prosesi ya da yüksek enerjili öğütme, toz hazırlama alanında, amorf alaşım tozların sentezinde, yarı kararlı fazlı alaşım tozları hazırlamada, nanokristalin tozların sentezinde, nano tozlarda, metal-seramik kompozitlerde ve nanokompozit tozların hazırlanmasında kullanılmaktadır [65].

Günümüzde, mekanik aktivasyon, geniş bir yelpazede potansiyel uygulamalar sergilemektedir. Mekanik aktivasyonun, atmosferik basınçta bile, çeşitli sülfid ve oksit minerallerinin liç kinetiğini büyük oranda hızlandırdığı bildirilmiştir. Geliştirilmiş etki, spesifik yüzey alanı ve yapısal düzensizliğin artması, artan gerinim, mineral tanelerinin amorflaşması, seçilen kristal yüzlerin tercihli çözülmesi,

mikrotopografi ve liçe daha yatkın yeni fazların oluşumuna bağlıdır. Oksidasyon, inert atmosferde dekompozisyon ve süblimleşme gibi sülfür minerallerinin termal proseslerinin ilerlemesi için başarılı bir şekilde mekanik aktivasyon kullanılmıştır. Aktive olmuş pirit ve galenin, aktive olmamışlara göre termal işlemlerde daha kolay dekompozisyona uğradığı tespit edilmiştir [66]. Ayrıca piritin termal dekompozisyon aktivasyon enerjisinin mekanik aktivasyon ile azaldığı tespit edilmiştir [67]. Sfalorit aktif edilmesi ile daha kolay oksitlendiği bulunmuştur. Manganın karbotermik redüksiyonunda uzun süreli öğütmenin etkileri çalışılmış ve manganın grafit ile birlikte öğütülmesinin redüksiyon sıcaklığını düşürdüğü tespit edilmiştir [66].

Tan ve arkadaşları, hidroklorik asit kullanarak atık fosfordan terbiyum liçi üzerinde mekanik aktivasyonun etkisini araştırmışlardır. Mekanik aktivasyon işlemini gezegensel değirmen kullanarak zirkonya bilyalar ile gerçekleştirmişler ve takibinde liçini yapmışlardır. Mekanik aktivasyondaki öğütme hızının artması ile liç sırasında terbiyum veriminin arttığını ifade etmişlerdir. Yaptıkları kinetik hesaplarda, aktive edilmemiş atığa göre aktive edilmiş atığın liçinde hız sabitinin arttığını, aktivasyon enerjisinin düştüğünü tespit etmişlerdir [68].

Basturkcu ve arkadaşları, lateritik nikel cevherinin liçi üzerinde mekanik aktivasyonun etkisini endüstriyel eksantrik titreşimli bilyalı değirmen kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Mekanik aktivasyonun, lateritik nikel liçini aktive olmamışa göre 4 kat arttırdığı ifade edilmiştir. Ayrıca mekanik aktivasyonun diğer bir avantajı olarak da sülfürik asit tüketiminin düşmesi olarak göstermişlerdir [69].

Shalchian ve arkadaşları molibdenit konsantrasyonunun yapısal değişimleri ve liç verimi üzerinde mekanik aktivasyon parametrelerinin etkilerini araştırmışlardır. Mekanik aktivasyon prosesi gezegensel değirmende gerçekleştirmişler ve takibinde nitrik asit liçini gerçekleştirmişlerdir. Mekanik olarak aktive olmuş numunelerin XRD analizinde, pik şiddetlerinin düştüğünü, pik genişlemesi olduğunu, pik pozisyonlarının değiştiğini ve bunda kristalit boyut azalması ve kristal düzlemleri arasındaki mesafenin ve latis geriliminin değişmesi ile alakalı olduğunu ifade

etmişlerdir. Aktive olmuş numunenin liçinde ise verimlerin arttığı ifade edilmiştir [70].

Alex ve arkadaşları böhmitin gezegensel değirmende aktivasyonunun sodyum hidroksit çözeltisinde liçi üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Mekanik aktivasyonla sağlanan enerji birikiminin çözelti içerisinde böhmitin çözünürlüğünü kolaylaştırdığı ifade edilmiştir. Mekanik aktivasyon ile çözünme için gerekli olan aktivasyon enerjisinin düştüğü ifade edilmiştir [71].

Çinko kalsinesinin nötral liç atığının mekanik aktivasyonu ile çözünme reaksiyonunun aktivasyon enerjisinin düştüğü [72], kompleks sülfid konsantresinden tiyosülfat ile altın liçinde ise mekanik aktivasyonun kullanılması ile numunenin amorflaştığı, tane boyutunun küçüldüğü, yüzey alanının arttığı ve liç veriminin yükseldiği ifade edilmiştir [73].

Obradovic ve arkadaşları mekanik aktivasyonun kullandıkları tozların daha homojen bir şekilde karışmasını sağladığını, tane boyut küçülmesinin meydana geldiğini yüzey alanlarının arttığını, toz reaktivitelerinin arttığını ve yeni fazların mekanik aktivasyon sırasında oluştuğunu ifade etmişlerdir [74].

Alunitin mekanik aktivasyonu ile dekompozisyon sıcaklığının düşürüldüğü belirtilmiştir [75].

SrCO_3 ve TiO_2 tozlarından SrTiO_3 oluşumu mekanik aktivasyon yardımı ile çalışılmış ve XRD, FTIR, DTA-TG analizi ile incelenmiştir. 1300°C 'nin aktive olmamış toz karışımı için yeterli olmadığı tespit edilirken aktive olmuş toz karışımı için 1000°C 'de SrTiO_3 oluşumu tespit edilmiştir [76].

BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Cevherin Temini ve Hazırlanması

Deneysel çalışmalarda kullanılan lateritik cevher, Manisa-Turgutlu bölgesinde bulunan Çaldağ Nikel firmasından temin edilmiştir. Temin edilen 10 kg cevher, ilk olarak kırılmış, daha sonra ise halkalı değirmene bir seferde 200 g olacak şekilde kırılmış cevher konularak 4 dk boyunca öğütme işlemine tabii tutulmuştur. Temin edilen tüm cevherin öğütülmesi tamamlandıktan sonra homojen hale gelecek şekilde plastik bir kap içerisinde karıştırılmıştır. Takibinde 75 µm altına elenerek deneyler için standart bir boyuta getirilmiştir. Şekil 4.1.'de kademelere ait cevher görüntüsü verilmiştir.



Şekil 4.1. Temin edilen cevherin deneylere hazırlanması.

4.2. Deney Programı

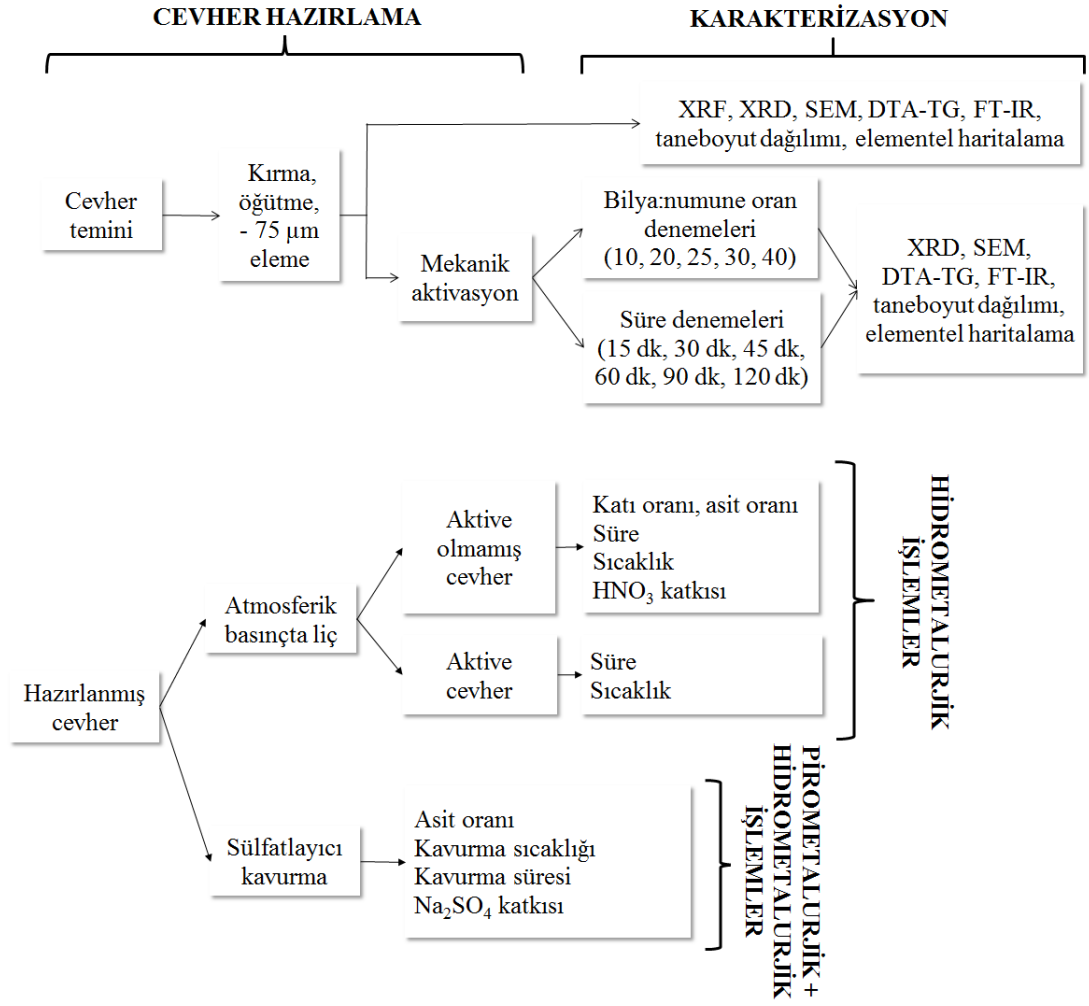
Deneysel çalışmalara ait izlenen çalışma planı Şekil 4.2.'de verilmiştir.

Çalışma dört ana başlık altında gerçekleştirilmiştir.

1. Temin edilen cevherin hazırlanması ve cevherin karakterizasyonu,
2. Cevherin mekanik aktivasyonu ve karakterizasyonu,
 - a. Bilya:numune oran denemeleri (ağırlıkça 10, 20, 25, 30, 40),

- b. Süre denemeleri (15 dk, 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk, 120 dk),
3. Atmosferik basınçta liç çalışmaları (25°C, 50°C, 75°C ve 95°C),
 - a. Aktive olmamış cevher,
 - i. Katı/sıvı oran denemeleri (ağırlıkça 1/10, 1/20, 1/30, 1/40),
 - ii. Asit oranı denemeleri (hacimce %5, %10, %15, %20),
 - iii. Süre denemeleri (5 dk, 10 dk, 15 dk, 30 dk, 60 dk, 90 dk, 120 dk, 240 dk),
 - iv. Nitrik asit katkısı (hacimce %1, %3, %5),
 - b. Aktive olmuş cevher,
 - i. Mekanik aktive olmuş cevher karakterizasyonuna göre seçilen iki adet mekanik aktivasyon süresine göre liç süre denemeleri (5 dk, 10 dk, 15 dk, 30 dk, 60 dk, 90 dk, 120 dk),
4. Sülfatlayıcı kavurma çalışmaları,
 - a. Asit oranı denemeleri (ağırlıkça %10, %30, %50, %70, %90),
 - b. Kavurma sıcaklığı denemeleri (200°C, 300°C, 400°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C),
 - c. Kavurma süre denemeleri (15 dk, 30 dk, 60 dk, 90 dk),
 - d. Na₂SO₄ ilavesi (ağırlıkça %1, %3, %5, %7, %9).

Liç çalışmalarında, Merck marka H₂SO₄ (%95 – 98, d=1,84g/cm³), Sigma Aldrick marka HNO₃ (%65, d=1,37 g/cm³) kullanılmıştır. Sülfatlayıcı kavurma çalışmalarında ise aynı şekilde Merck marka H₂SO₄ ve Tekkim Kimya Na₂SO₄ (>%99) kullanılmıştır.



Şekil 4.2. Deneysel akım şeması.

4.2.1. Cevherin mekanik aktivasyonu

Mekanik aktivasyon çalışması, bu prosesin liç üzerindeki etkisini belirlemek adına gerçekleştirilmiştir. Mekanik aktivasyon işlemi, Şekil 4.3.'de gösterilen Fritsch markalı Planetary Mono Mill Pulverisette 6 cihazı ile gerçekleştirilmiştir. 250 mL'lik hacme sahip olan kap ve 10 mm çapa ve 8,14 g ağırlığa sahip olan bilyalar tungsten karbür (WC)'den yapılmıştır. Öğütme kuru olarak, hava ortamında gerçekleştirilmiştir. Tüm deneylerde ana diskin hızı, 600 rpm olarak sabit tutulmuştur.



Şekil 4.3. Fritsch marka mekanik aktivasyon cihazı.

İlk olarak bilya: numune oran denemeleri yapılmıştır. Oran tespit çalışmalarında süre 30 dk. olarak sabit tutulmuştur. Bilya ağırlığı sabit tutularak eklenecek cevher miktarı değiştirilerek oran denemeleri gerçekleştirilmiştir.

4.2.1.1. Amorflaşma yüzdesinin ve gerilim enerjisinin hesaplanması

Eşitlik 4.1.'de verilen yüzde amorflaşma denklemine göre hesaplanan oranlar üzerinden, mekanik aktivasyon süre çalışmalarında kullanılacak orana karar verilerek süre denemelerine geçilmiştir.

$$\% A = \left(1 - \frac{I_x \cdot B_0}{I_0 \cdot B_x} \right) \times 100 \quad (4.1)$$

Burada, “A” amorflaşma miktarı, “ I_0 ” aktive olmamış lateritin difraksiyon pikinin alanı, “ B_0 ” aktive olmamış lateritin difraksiyon pikinin arka plan (background) değeri, “ I_x ” ve “ B_x ” ise aktive edilmiş laterit için aynı değerlerdir [77]. Süre çalışmalarında her yarım saatte bir, cihazın ısınmasına karşı koruma olarak, 10 dk. aralar verilmiştir.

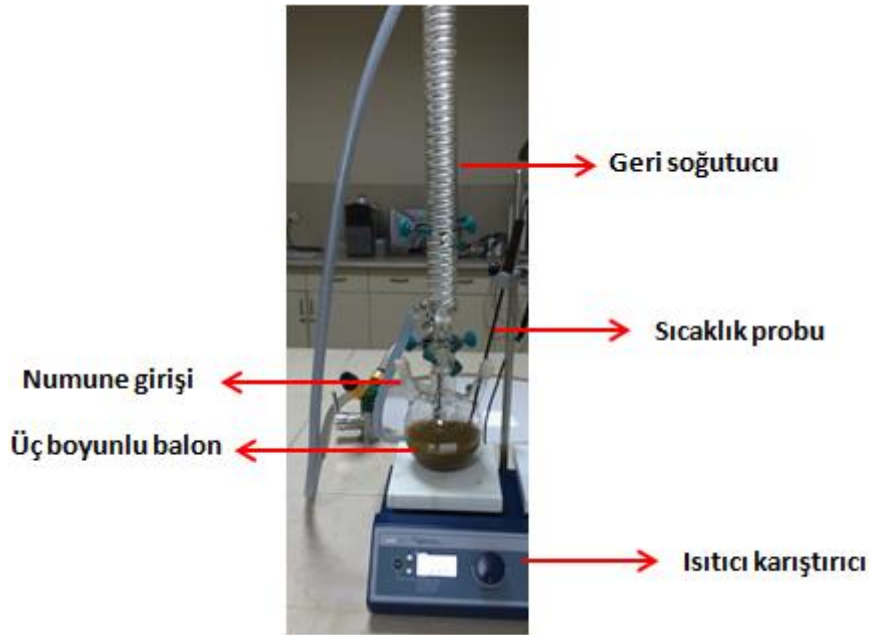
Gerilim enerjisi ise Eşitlik 4.2.'de verilen denkleme göre hesaplanmıştır [78].

$$G.E = \frac{m_B}{m_S} \cdot a \cdot n \cdot t_m \cdot D \quad (4.2)$$

Burada “ $G.E$ ” gerilim enerjisi (J/kg), “ m_B ” bilya kütlesi (kg), “ m_S ” şarj malzemesinin kütlesi, “ n ” öğütme hızı (1/sn), “ t_M ” öğütme süresi (sn), “ D ” değirmen haznesinin çapı (m), “ a ” gezegensel değirmende hazne merkezindeki teorik ivme (m/s^2)’dir. Bu değer literatürde $26,41m/s^2$ olarak verilmiştir [78]. Değirmen haznesinin çapı 0,075 m ve öğütme hızı 600 dv/dk (10dv/sn)’dir.

4.3. Atmosferik Basınç Altında Liç Çalışmaları

Aktive olmamış ve aktive olmuş cevherin liç çalışmaları, atmosferik şartlar altında, balonun sağ tarafındaki boyuna yerleştirilen sıcaklık probu ile sıcaklığı istenen seviyede sabit tutulan ısıtıcılı manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilmiş, 500 mL’lik balon içerisinde, 200 mL çözelti kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deney düzeneği Şekil 4.4.’de verilmiştir.



Şekil 4.4. Atmosferik basınç liç deney düzeneği.

Karıştırma hızı tüm liç deneylerinde 300 rpm’de sabit tutulmuştur. Çözelti istenen sıcaklığa ulaştığında cevher, balonun sol tarafında bulunan boyundan eklenerek liç işlemine başlanmıştır. Liç işleminden sonra katı-sıvı ayrımı yapılmış, katı üç kez saf su ile yıkanmıştır. Çözelti 500 mL’ye tamamlanarak analize hazır hale getirilmiştir.

İlk olarak katı:sıvı oran deneyleri, 25°C, 50°C, 75°C, 95°C sıcaklıklarda 10 dk. boyunca gerçekleştirilmiştir. Çözelti olarak hacimce %10'luk 1000 mL H₂SO₄ çözeltisi hazırlanıp kullanılmıştır.

Ağırlıkça katı:sıvı oranı için eklenmesi gereken cevher miktar hesabı Tablo 4.1.'de verilmiştir. Çözeltinin yoğunluğunu bulmak için Eşitlik 4.3.'deki formül kullanılmıştır. Burada " d_c " çözeltinin yoğunluğunu (g/cm³), " m_1 " ilk sıvının ağırlığını (g), " m_2 " ikinci sıvının ağırlığını (g), " m_n " n. sıvının ağırlığını (g), " V_1 " ilk sıvının hacmini (mL), " V_2 " ikinci sıvının hacmini (mL) ve " V_n " n. sıvının hacmini (mL) belirtmektedir. Liç deneylerinde ağırlıkça katı:sıvı oranının uygulanabilmesi için, istenen hacimce % oranında hazırlanan çözeltinin yoğunluğu bulunduktan sonra, deneylerde kullanılacak olan H₂SO₄ çözeltisinin ağırlık hesabı Eşitlik 4.4.'deki formüle göre yapılmıştır. Burada " d_c " çözeltinin yoğunluğu (g/cm³), " m_c " çözeltinin ağırlığı (g), " V_c " ise çözeltinin hacmidir (mL).

Tablo 4.1. Ağırlıkça katı:sıvı oran çalışmaları için eklenen cevher miktarı.

v/v % H ₂ SO ₄	: 10
V _{H₂SO₄} (mL)	: 100
M _{H₂SO₄} (g)	: 184
V _{Su} (mL)	: 900
M _{Su} (g)	: 900
$d_{\text{çözelti}}$ (g/cm ³)	: 1,084
200 mL çözeltinin ağırlığı (g)	: 216,80
1:10 oran için eklenmesi gereken cevher miktarı (g)	: 21,68
1:20 oran için eklenmesi gereken cevher miktarı (g)	: 10,84
1:30 oran için eklenmesi gereken cevher miktarı (g)	: 7,23
1:40 oran için eklenmesi gereken cevher miktarı (g)	: 4,34

$$d_c = \frac{m_1 + m_2 + \dots + m_n}{V_1 + V_2 + \dots + V_n} \quad (4.3)$$

$$d_{\zeta} = \frac{m_{\zeta}}{V_{\zeta}} \quad (4.4)$$

Katı:sıvı oranının belirlenmesinden sonra hacimce yüzde asit belirleme çalışmalarına geçilmiştir. Her bir asit oranı 25°C, 50°C, 75°C ve 95°C'de çalışılmıştır. Katı:sıvı oran denemelerinde olduğu gibi 1000 mL çözelti hazırlanarak bu deneylerde kullanılmıştır. Asit miktarının kısa ve uzun zaman diliminde liç verimine etkisini görebilmek adına liç süresi 10 dk. ve 240 dk. olarak seçilmiştir.

Hacimce yüzde asit belirleme çalışmalarında eklenmesi gereken cevher miktar hesabı Tablo 4.2.'de verilmiştir. Hacimce farklı yüzdelerde hazırlanan H₂SO₄ çözeltisinin ağırlığı Eşitlik 4.3. ve 4.4.'e göre hesaplanmıştır.

Tablo 4.2. Hacimce yüzde asit belirleme çalışmalarında eklenen cevher miktarı.

v/v	V _{H₂SO₄}	M _{H₂SO₄}	V _{Su}	M _{Su}	d _{çözelti}	200 mL çözeltinin	1:20 oran için eklenmesi
H ₂ SO ₄	(mL)	(g)	(mL)	(g)	(g/cm ³)	ağırlığı (g)	gereken cevher miktarı (g)
5	50	92	950	950	1,042	208,4	10,42
10	100	184	900	900	1,084	216,8	10,84
15	150	276	850	850	1,126	225,2	11,26
20	200	368	800	800	1,168	233,6	11,68

Katı:sıvı oranı ve hacimce yüzde asit oranı belirlendikten sonra süre çalışmalarına geçilmiştir. Her bir süre, 25°C, 50°C, 75°C ve 95°C'de çalışılmıştır.

Katı:sıvı oranı ve hacimce yüzde asit miktarı bir önceki çalışmalarda belirlendiği şekilde kullanılarak 25°C, 50°C, 75°C ve 95°C liç sıcaklıklarında, 15 dk., 30 dk., 60 dk. ve 90 dk. liç sürelerinde hacimce %1, %3, %5 HNO₃ ilavesinin, sülfürik asitle liçe etkisi araştırılmıştır.

Farklı sürelerde mekanik aktive edilen cevherin XRD verileri kullanılarak hesaplanan yüzde amorflaşma miktarına göre iki adet mekanik aktivasyon süresi seçilerek, önceki çalışmalarda belirlenen katı:sıvı oranı ve yüzde asit miktarı

kullanılarak farklı sürelerde (5 dk., 10 dk., 15 dk., 30 dk., 60 dk., 90 dk., 120 dk.) ve sıcaklıklarda (25°C, 50°C, 75°C, 95°C) liç işlemine tabii tutulmuştur.

4.4. Sülfatlayıcı Kavurma Çalışmaları

Tüm deneylerde 10 g cevher kullanılmıştır. Silika kroze içerisinde, cevherin ağırlıkça %40'ı kadar saf su eklenerek homojen olarak karıştırıldıktan ve cevher nemlendirildikten sonra cevherin ağırlıkça %10, %30, %50, %70, %90'ı kadar H₂SO₄ ölçülerek yavaşça bu karışıma ilave edilmiş ve homojen olacak şekilde karıştırılmıştır. Daha sonra bu karışım 50°C'lik etüvde bir gün boyunca kurumaya bırakılmıştır. Kütle haline gelen karışım agat havanda kırılıp, toz haline getirildikten sonra silika kroze alınarak, porselen kroze kapağı ile ağzı kapalı bir şekilde farklı süre ve sıcaklıklarda kavurmaya tabii tutulmuştur. Kavurma sonrası katı:sıvı oranı 1:20 olacak şekilde 200 mL saf su ile 80°C'de 30 dk. liç yapılmıştır. Katı – sıvı ayırımından sonra, katı 3 kez saf su ile yıkanmış, yüklü çözelti ise 500 mL'ye tamamlanarak analize hazır hale getirilmiştir.

Eklenecek ağırlıkça asit yüzdesi belirleme çalışmaları, 700°C'lik fırında 30 dk. bekletme süresinde yapılmıştır. Tüm deneylerde fırın, numune içindeyken ısıtılmış ve numune içindeyken soğumaya bırakılmıştır.

Asit oranı belirlendikten sonra kavurma sıcaklığı belirleme çalışmaları, hazırlanan karışımın, 200°C, 300°C, 400°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C ve 900°C sıcaklıklarda 30 dk. kavurma süresinde yapılmıştır.

Kavurma sıcaklığı belirlenmesinden sonra kavurma süresinin etkisini incelemek için tespit edilen sıcaklıkta 15 dk., 30 dk., 60 dk. ve 90 dk. kavurma süreleri denenmiştir.

Eklenecek ağırlıkça asit miktarı, kavurma sıcaklığı ve kavurma süresinin belirlenmesinden sonra, sodyum sülfatın (Na₂SO₄) etkisi, %1, %3, %5, %7 ve %9 (ağırlıkça) oranlarında eklenerek araştırılmıştır.

4.5. Karakterizasyon Çalışmaları

Laterit cevherinin X - ışınları floresans spektroskopisi, Dumlupınar Üniversitesi, İleri Teknoloji Tasarım Ar. Ge. ve Uy. Merkezinde, PANalytical-AXIOS XRF cihazında yaptırılmıştır.

XRD analizleri, RIGAKU marka bir cihazla $\text{CuK}\alpha$ ($\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$) radyasyonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

SEM ve elementel haritalama çalışmaları, Jeol 6060 LV marka bir taramalı elektron mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir.

Numunelerin tane boyut dağılımları Microtrac S3500 marka bir cihazla tespit edilmiştir.

DTA-TGA çalışmaları hava ortamında, $10^\circ\text{C}/\text{dk}$. ısıtma hızı ile NETZSCH STA 449 F1 marka cihaz ile gerçekleştirilmiştir.

FTIR analizleri, Dumlupınar Üniversitesi, İleri Teknoloji Tasarım Ar. Ge. ve Uy. Merkezinde, Bruker Alpha marka FTIR cihazında yaptırılmıştır.

Çözeltiler uygun oranda seyreltikten sonra, ThermoFisher Scientific marka ICE 3300 model AAS cihazında analizleri yapılmıştır.

BÖLÜM 5. DENEYSEL SONUÇLAR

5.1. Lateritik Nikel Cevherinin Karakterizasyonu

Manisa-Çaldağ bölgesine ait lateritik nikel cevheri kimyasal analiz, faz analizi, SEM, tane boyut dağılımı, elementel haritalama analizi ve termal analiz yardımı ile karakterize edilmiştir.

5.1.1. Lateritik nikel cevherinin kimyasal analizi

75 µm altına elenen lateritik nikel cevherinin kimyasal kompozisyonu Tablo 5.1.'de verilmiştir. Cevherin yüksek miktarda demir içermesinin yanı sıra, silisyum, magnezyum, alüminyum, nikel ve kobalt yapıda bulunmaktadır. Georgiu ve Papangelakis çalışmalarında kullandıkları kurutulmuş lateritin %59'unun metallere oluştuğunu, geri kalan kısmının ise oksijen ve hidrojenden oluştuğunu ifade ederek lateritlerin ana bileşeninin oksit ve hidroksitler olduğunu ifade etmişlerdir [79]. Kimyasal bileşimden görüldüğü gibi temin edilen lateritik nikel cevherde toplam metal kompozisyonu %53,37'dir. Kızdırma kaybı 1000°C'de tespit edilmiştir. Lateritik nikel içerisinde muhtemel bulunabilecek nem ve hidroksit bileşim toplamı cevherin %12,78'ini oluşturmaktadır.

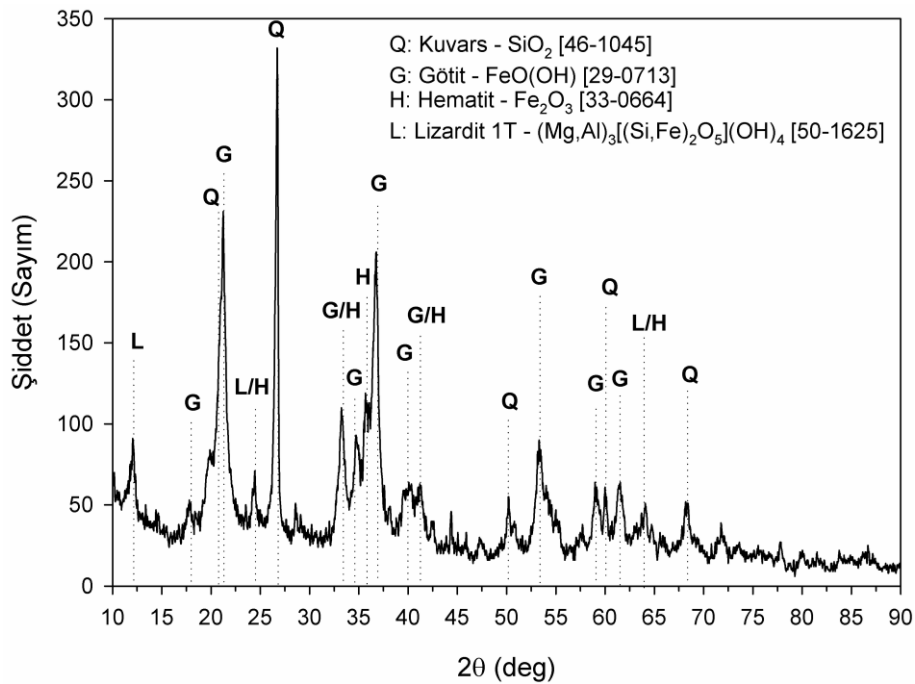
Tablo 5.1. Lateritik nikel cevherinin kimyasal bileşimi (% wt.).

Fe	Si	Mg	Al	Ni	Co	Toplam Eser Element	K.K*
31,59	12,86	2,73	2,39	1,47	0,12	2,21	12,78

*K.K. Kızdırma kaybı

5.1.2. Lateritik nikel cevherinin faz analizi

Manisa – Çaldağ bölgesinden temin edilen lateritik cevherin X-ışınları kırınım analiz sonuçları Şekil 5.1.'de verilmiştir. Şekil 5.1.'den de görüldüğü gibi cevherde, kuvars (SiO_2), götit [$\text{FeO}(\text{OH})$], lizardit-1T [$(\text{Mg}, \text{Al})_3[(\text{Si}, \text{Fe})_2\text{O}_5](\text{OH})_4$] ve hematit (Fe_2O_3) tespit edilmiştir. Bu nedenle cevherin oksitli bir cevher olduğu söylenebilir. Landers ve arkadaşları oksit tip nikelli lateritlerin limonit olduğunu ifade etmişlerdir [80]. Tablo 5.1.'den de görüldüğü gibi, kimyasal bileşim içerisinde nikel ve kobalt miktarının az olması nedeniyle bu elementlerden oluşan herhangi bir faz tespit edilememiştir.



Şekil 5.1. Temin edilen lateritik cevherin XRD analizi.

Nikelin, demir mineralleri ile birlikteliğinin anlaşılmasının, nikel laterit zenginleştirilmesi için önemli olduğunu savunan Beukes ve arkadaşları, yaptıkları araştırma ve çalışmalarında, Yeni Kaledonya limonitik nikel lateritinde hematit ve götitin baskın fazlar olduğunu, her durumda lateritik nikel madenlerinin üst kısmı ile birlikte olan demir oksitlerin düşük çözünürlüğü nedeniyle, limonitik lateritlerde demir mineralleri baskınlığının olağan olduğunu ve nikelin genel olarak, hematit,

kromit ve manyetit içerisinde değil de laterit içerisindeki götit ile birlikte olduğunu bildirmişlerdir [81].

Landers ve arkadaşları, oksit-tip (limonitik) nikelli lateritlerin %0,2 ve %0,4 aralığında nikel içerikli, olivin, piroksen ve amfibol içeren ultramafik kayaların bozunması sonucuyla oluştuğunu, iki değerlikli demirin oksitlendiğini ve zemin solüsyonundan (soil solution) mikro kristalin ferrik (oksihidr)oksitler olarak (büyük çoğunlukla götit (α -FeOOH) ve daha az hematit (α -Fe₂O₃) ile çöktüğünü ve nikelin ana kayaç konsantrasyonundan 3-30 katı konsantrasyonunda götit içerisinde kümelenildiğini belirtmişlerdir [80].

Wang ve arkadaşları [27], nikel, kobalt, alüminyum ve kromun genellikle, lateritte bulunan doğal götit içerisindeki demir için kısmi yer alan olduğunu belirtmişlerdir.

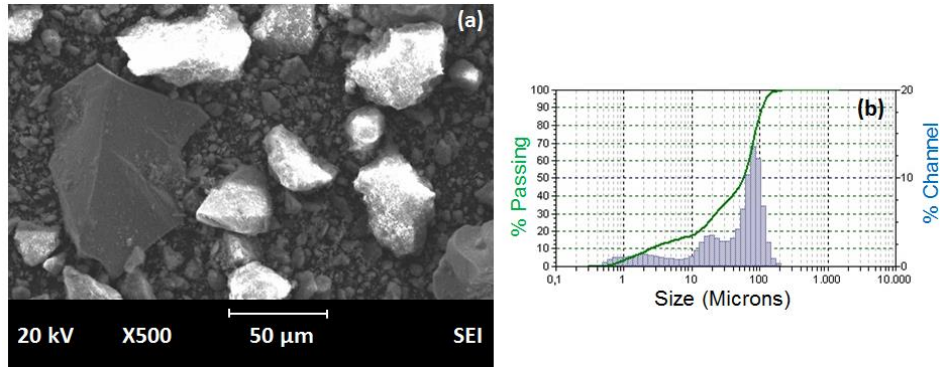
Swamy ve arkadaşları [82], genel olarak nikelin götit içerisinde üç şekilde bulunduğunu ifade etmişlerdir:

1. Amorf ya da zayıf kristalin götit ile bağlı,
2. Kristalin götit yüzeyine zayıf olarak adsorbe olmuş halde ve
3. Latite yer alan olarak.

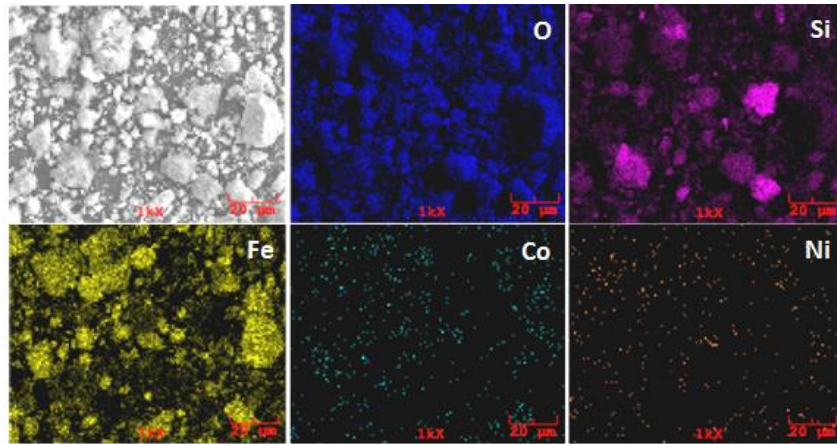
Silisyum içeren tetrahedral tabaka ve magnezyum içerikli oktahedral tabakadan oluşan katmanlı silikat minerali olan lizardit, serpentin – grup minerallerinden biridir ve ultramafik kayaların bozunma ürünü olan laterit cevherlerinde yaygın bir şekilde görülmektedir. İki ve üç değerlikli demiri içeren esas yer alma oktahedral bölgede gerçekleşir. Oktahedral bölgede, magnezyum için alüminyum yer almasına her zaman yük dengesini korumak için, tetrahedral bölgede silisyum için başka bir alüminyum yer alması eşlik eder. Magnezyum ve silisyum için üç değerlikli kationların yer alması, komşu tabakalar arasında daha güçlü H-bağına neden olur ve bu da lizarditlerin düz tabaka yapısının oluşmasını sağlar [83].

5.1.3. Lateritik nikel cevherinin SEM, tane boyut dağılım ve elementel haritalama analizi

75 μm elek altındaki lateritik nikel cevher numunesinin SEM görüntüsü ve tane boyut dağılım analizi Şekil 5.2.'de verilmiştir. Cevher tanelerinin köşeli olduğu, boyutlarının homojen olmadığı ve skalaya göre 50 μm 'den büyük ve küçük parçacıkları içerdiği tespit edilmiştir. Tane boyut dağılımının kesin belirlenmesi adına yapılan tane boyut dağılım analizine göre, d_{50} , yani kümülatif dağılımın %50'si, 35,65 μm olarak belirlenmiştir. Şekil 5.2. (b)'den de görüldüğü gibi üç boyunlu dağılım aralığı görülmektedir. Şekil 5.3.'deki elementel haritalama analizi incelendiğinde, lateritik nikel cevherinin oksitli bir cevher olduğu, yüksek miktarda silisyum ve demir içerdiği anlaşılmaktadır ve bu sonuç kimyasal analiz ve faz analizi ile uyum içerisindedir.



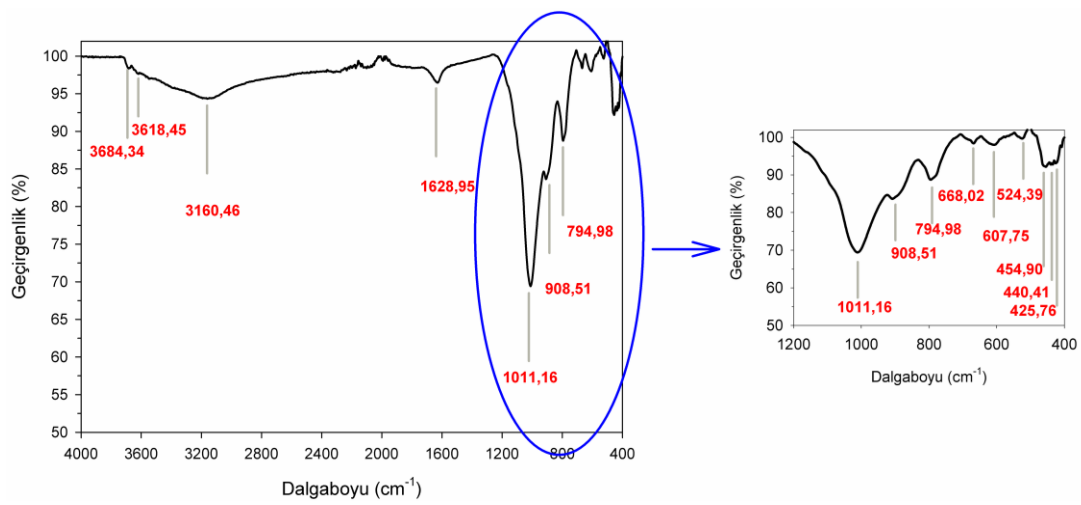
Şekil 5.2. Lateritik nikel cevherinin (a) SEM görüntüsü ve (b) tane boyut dağılım analizi.



Şekil 5.3. Lateritik nikel cevherinin elementel haritalama analizi.

5.1.4. Lateritik nikel cevherinin FTIR analizi

Lateritik nikel cevherinin $4000\text{ cm}^{-1} - 400\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu arasında yapılan FTIR analizi Şekil 5.4.'te verilmiştir. Açık bir şekilde tespit edilebilen şiddetli pikler $3160,46\text{ cm}^{-1}$, $1628,95\text{ cm}^{-1}$, $1011,16\text{ cm}^{-1}$, $908,51\text{ cm}^{-1}$, $794,98\text{ cm}^{-1}$ 'de bulunmaktadır. $3684,34\text{ cm}^{-1}$, $3618,45\text{ cm}^{-1}$, $668,02\text{ cm}^{-1}$, $607,75\text{ cm}^{-1}$, $524,39\text{ cm}^{-1}$, $454,90\text{ cm}^{-1}$, $440,41\text{ cm}^{-1}$ ve $425,76\text{ cm}^{-1}$ dalga boylarında ise daha düşük şiddetli birbirine oldukça yakın dalga boylu pikler bulunmaktadır.



Şekil 5.4. Lateritik nikel cevherinin FTIR analizi.

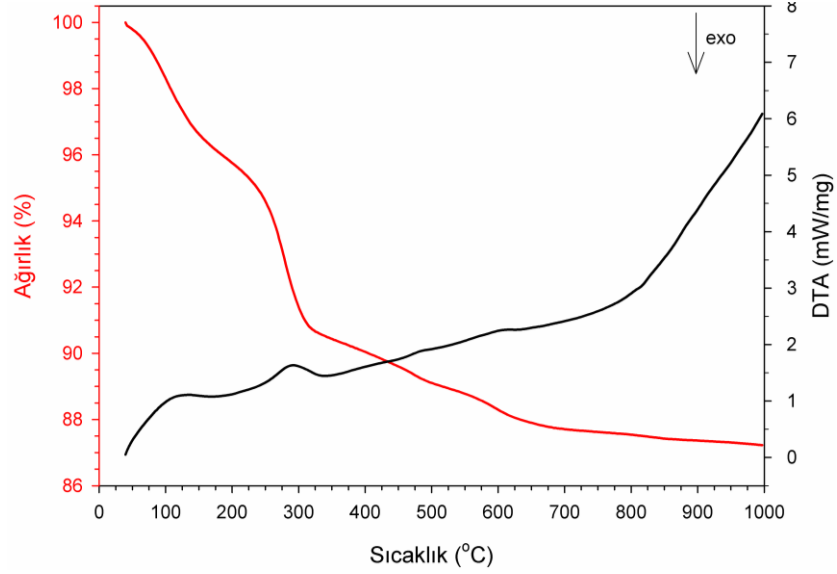
Ruan ve arkadaşları $3206 - 3450\text{ cm}^{-1}$ aralığının hidroksil esneme bölgesi olarak belirtmişlerdir [84]. Eisazadeh ve arkadaşları, laterit için 3620 cm^{-1} ve 3696 cm^{-1} 'de yüzey hidroksil gruplarının esneme vibrasyonunun, 3446 cm^{-1} 'de ise suyun esneme vibrasyonunun bulunduğunu ifade etmişlerdir [85]. $3160,46\text{ cm}^{-1}$ merkezinde bulunan geniş pik laterit numunesinde bulunan hidroksil gruplarına ait esneme titreşimlerini göstermektedir. $3684,34\text{ cm}^{-1}$ ve $3618,45\text{ cm}^{-1}$ küçük pikler bulunmaktadır. Bu nedenle yüzeye adsorblanmış suyun mevcut olduğu söylenebilir. $1628,95\text{ cm}^{-1}$ 'deki bant, su bükülmesi ile ilgilidir [86, 87]. $1011,16\text{ cm}^{-1}$ merkezli bant Si - O esneme modu ile ilgilidir [88]. $908,51\text{ cm}^{-1}$ merkezli bant hidroksil deformasyon ve su bükülme bölgesidir ve hidroksil birimlerinin götit yapısından ayrılmasını belirleyici bir banttır [84]. Prasad ve arkadaşları, SiO_2 modunu, çiftli olarak, 779 ve 796 cm^{-1} 'de tespit etmiştir [89]. $668,02\text{ cm}^{-1}$ ve $454,90\text{ cm}^{-1}$ 'deki

pikler literatür baz alınarak a-düzlemindeki FeO_6 vibrasyonu ve b-c düzlemindeki FeO_6 titreşimi ile ilgilidir denebilir [87]. Si – O esneme modları ayrıca literatürde $790,9 \text{ cm}^{-1}$, $693,4 \text{ cm}^{-1}$, $538,8 \text{ cm}^{-1}$ ve $468,9 \text{ cm}^{-1}$ 'da bildirilmiştir [90]. Bu nedenle $524,39$ ve $440,41 \text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler Si – O esneme titreşimi ile ilgili olabilir.

Prasad ve arkadaşları, iki adet doğal ve bir adet sentetik götit numunesi üzerinde yaptıkları çalışmada 1082 ve 1076 cm^{-1} 'de kuvars taneleri nedeni ile kızıl ötesi modlar tespit etmişlerdir. Diğer SiO_2 modlarını 779 ve 796 cm^{-1} 'de ikili olarak ve 459 cm^{-1} 'de olduğunu ifade etmişlerdir. Bu modların, götitin kızıl ötesi aktif modlarıyla çok güçlü bir şekilde çakıştığını belirtmişlerdir. FeO_6 'nın düşük dalga boylu latis modları 640 , 624 ve 615 cm^{-1} 'de değişik götit numuneleri için tespit ettiklerini belirtmişlerdir. Hidroksillerin düzlem dışı deformasyon baskın modu 780 - 797 cm^{-1} civarında bulunduğunu fakat bu modun SiO_2 ile güçlü bir şekilde çakıştığını ifade etmişlerdir. Hidroksillerin düzlem içi deformasyon modu ise 895 , 891 ve 887 cm^{-1} 'de olduğunu eklemişlerdir [89].

5.1.5. Lateritik nikel cevherinin DTA-TGA analizi

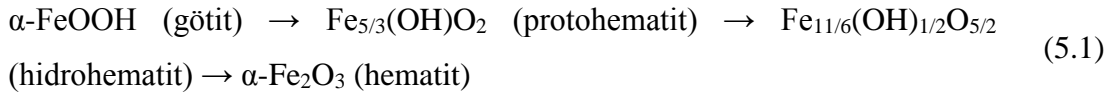
Temin edilen lateritik nikel cevherinin termal analizi Şekil 5.5.'de verilmiştir. DTA analizinde, yaklaşık 134°C ve 293°C 'de maksimum noktaları bulunan iki adet büyük endotermik pik tespit edilmiştir. İlk pikin nemin uzaklaşması, ikinci pikin ise götitin dehidroksilasyonu olduğu düşünülmektedir. Isıtmayla birlikte cevherdeki nemin uzaklaşması 150°C 'ye kadar sürmektedir. Nem uzaklaşmasından sonraki adımda ise götitin dehidroksilasyonu ile hematite dönüşmesi gerçekleşmekte ve bu olay yaklaşık 330°C 'ye kadar sürmektedir. Yaklaşık 150°C 'ye kadar nemin uzaklaşmasından sorumlu ilk kayıp, yaklaşık 330°C 'ye kadar süren götitin hematite dönüşümü nedeniyle gerçekleşen ikinci kayıp ve daha sonra 1000°C 'ye kadar yapıda bulunan diğer uzaklaştırılabilen bileşiklerin kaybı sonucu meydana gelen ağırlık değişimi olmak üzere laterit numunesinde üç adımlı ağırlık kaybı tespit edilmiştir.



Şekil 5.5. Lateritik nikel cevherinin DTA-TGA analizi.

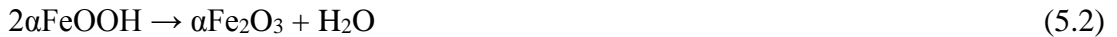
Cudenec ve Lecerf, ısıtma ile götitin hematite dönüşmesi hakkında çalışmaların bulunduğunu ifade ederek, herhangi bir ara faz olmadan götitin direkt olarak hematite dönüştüğü, dönüşüm sıcaklığının ve aktivasyon enerjisinin, numunenin kristalinitesi ve tane boyutuna bağlı olduğu, ufak taneli götit numunesi için dönüşüm sıcaklığının 270°C olduğu çalışmaları örnek göstermiştir [91]. O'Connor ve arkadaşları limonitik lateritlerde götitin hematite dönüşümünün 210°C ile 370°C gerçekleştiğini bildirmişlerdir [92]. Pickles ise götit-hematit dönüşümünün 250°C'den sonra meydana geldiğini belirtmiştir [93]. Fan ve Gerson, argon atmosferinde 5°C/dk. ısıtma hızı ile gerçekleştirdikleri lateritin DTA-TGA analizinde, götitin hematite dönüşümünün 250°C'de gerçekleştiğini, fakat malzemenin kristalinite, katyonik yer alan derecesi ve emprüteler gibi malzemenin doğasına bağlı olarak götitin dehidroksilasyonunun 140°C'den 500°C'ye kadar değişebileceğini ifade etmişlerdir. Ayrıca dehidroksilasyon sıcaklığının, ince taneli ve kristalinitesi az götitlerde, kaba taneli ve kristalin götite göre her zaman dehidroksilasyon sıcaklığının düşük olduğunu belirtmişlerdir [94]. Landers ve Gilkes, oksitleyici şartlar altında, götitin hematite dehidroksilasyonunun ısıtma yüzünden gerçekleştiğini ve topotaktik (topotactic) bir dönüşüm olduğunu ifade etmişlerdir. Ayrıca götitin hematite dehidroksilasyonunun, anyon tabakalarının korunduğu götit yapısının minör modifikasyonu üzerinden gerçekleştiğini eklemiştir. TEM kullanılarak, dönüşümün ilk olarak götit yüzeyinde meydana

geldiğini daha sonra mikro- boşlukların oluşumuyla iç tarafa doğru ilerlediğini belirten ve bu sonuçların herhangi bir ara faz oluşumu olmadan dehidroksilasyon reaksiyonun direkt olarak oluştuğu çalışmayı örnek gösterdikleri gibi götitin hematite dönüşümünün bir ya da iki ara hematit- benzeri fazları içerecek şekilde oluştuğunu belirten bir çalışma olduğunu da ifade etmişlerdir. Bu çalışmada ilk hematit benzeri faz, protohematit, 250°C – 400°C arasında oluşurken, 430°C yukarısına ısıtma ile ikinci ara faz olan hidrohematitin oluşabileceği ifade edilmiştir. 800°C'ye ısıtma ile hidrohematitin, hematite dönüştüğünü belirterek sıralamayı Eşitlik 5.1.'de gösterildiği gibi sunmuşlardır [95].



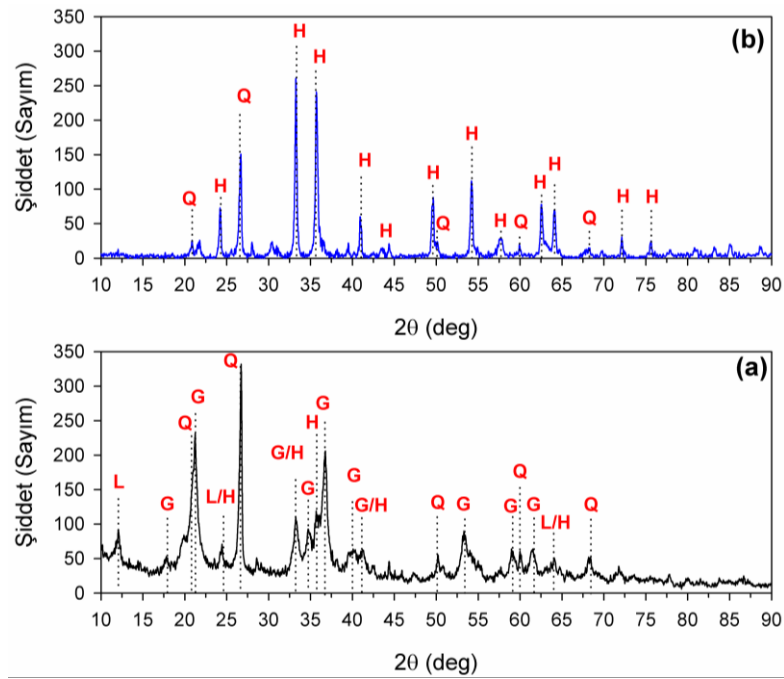
Wells ve arkadaşları da götit yapısının minör modifikasyonu üzerinden hematit oluşumu sayesinde, götitin hematite dönüşümünün topotaktik olduğunu belirtmişlerdir. Götitin hematite dönüşümünün ara faz oluşumuna dayandıran çalışmalarda sürecin net olmadığını ifade etmişlerdir. Eğer dehidroksilasyon sırasında kısa süreli redükleyici atmosfer oluşturulursa ya da dehidroksilasyon inert atmosferde meydana gelirse, oluşabilecek yarı kararlı, manyetik, Fe²⁺ içeren spinel gelişimi nedeniyle Eşitlik 5.1.'de verilen sıranın anlaşılmasız olduğunu ve uygun olmayacağını bildirmişlerdir [96].

Özdemir ve Dunlop, götit dehidroksilasyonunun, geri kalan oksijenlerin ağ yapısını bozmadan hidrojen ve dörtte bir oksijenin uzaklaşmasını ve hematiti oluşturmak için Fe³⁺ atomik yeniden düzenlenmesini içerdiğini belirterek reaksiyonu Eşitlik 5.2.'de gösterildiği gibi vermişlerdir [97]:



Şekil 5.6. (a-b)'de lateritik nikel cevherinin 1000°C'de kalsinasyonu sonucu elde edilen yapının faz analizi, işlem görmemiş cevherin faz analizi ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Görüldüğü gibi yapıda baskın faz hematit olarak tespit edilmiştir.

Şiddetlerinin düşük olması nedeniyle bazı piklerin tanımı yapılamamıştır. Bu piklerin lateritik nikel cevherinde bulunan lizarditin dekompozisyonu sonucu oluşabilecek forsterit veya magnezyum, alüminyum, silisyum içerikli herhangi bir fazdan sorumlu oldukları düşünülmektedir. Ama Tablo 5.1.'de verilen kimyasal kompozisyonda bakıldığında bu bileşenlerin ağırlıkça yüzdeleri, demir ve silisyuma göre oldukça düşük olduklarından dolayı, faz analizinde baskılanmaları oldukça normaldir. Ayrıca termal analizde de üçüncü ve dördüncü endotermik pikler oldukça belirsizdir.



Şekil 5.6. (a) Lateritik nikel cevheri ve (b) 1000°C'de işlem görmüş lateritik nikel cevherinin faz analiz karşılaştırması.

Kimyasal analiz, faz analizi, FTIR ve termal analiz sonuçları birbirini destekler nitelikte olup, elimizdeki lateritik cevherin oksit tip- limonitik bir cevher olduğu kanıtlanmıştır.

5.2. Mekanik Aktive Edilmiş Lateritik Nikel Cevherinin Karakterizasyonu

Cevher, reaksiyona girme kabiliyetini artırmak için mekanik aktivasyon işlemine tabii tutulmuştur. İlk olarak bilya:numune oranının belirlenmesi ve daha sonra belirlenen bu oranla mekanik aktivasyon süre çalışmaları yapılmıştır

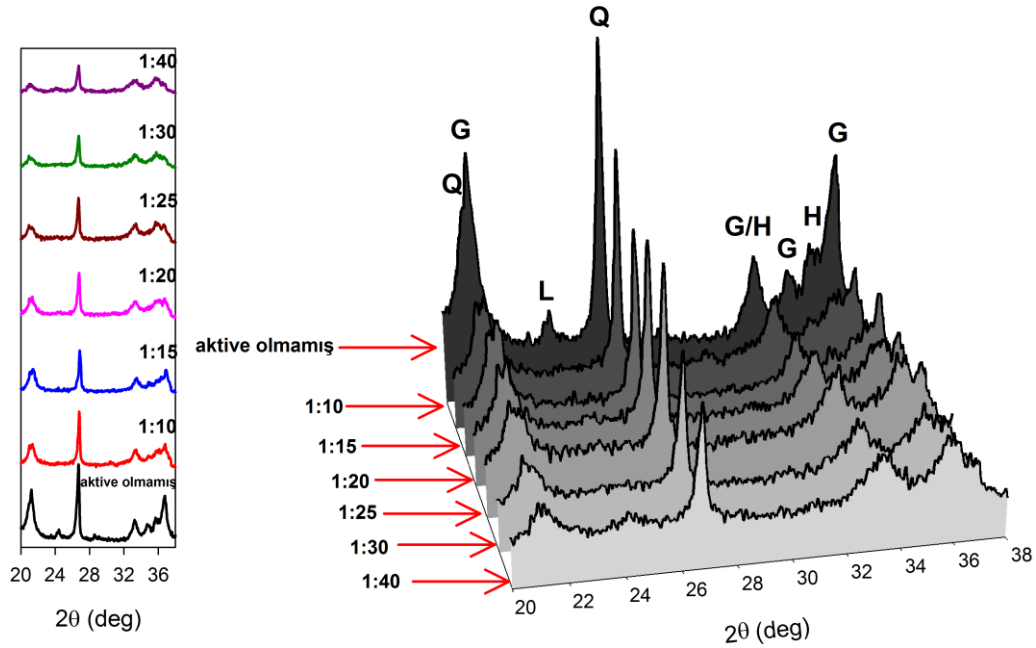
5.2.1. Numune:bilya oranının etkisi

Numune:bilya oranının belirlenmesi için değişen oranlarda numune:bilya oranı ile aktive edilen cevher faz analizi, SEM ve tane boyut dağılım analizi ile karakterize edilip, mekanik aktivasyon süre denemelerinde kullanılmak üzere sabitlenmiştir.

5.2.1.1. XRD ile faz analizi

Numune:bilya oran denemelerinde, bilya:numune oranın etkisini görebilmek adına, pik şiddetlerinin yüksek olduğu 20° - 38° arası karşılaştırmalı gösterim Şekil 5.7.'de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi, aktive olmamış numunede pikler daha belirginken, numune:bilya oranı arttıkça pik şiddetlerinde düşüş, piklerde genişleme ve hatta bazı piklerin kaybolması tespit edilmiştir. 20° - 22° aralığında bulunan kuvars ve hemen sağ tarafında kalan götit pikleri incelendiğinde, şiddetlerin oldukça düştüğü ve götitin kaybolduğu söylenebilir. Aynı durum $\sim 35^{\circ}$ ve $\sim 37^{\circ}$ 'de bulunan götit için de geçerlidir. Bunun nedeni, kristal latis kusurları ve düzensizleşmedir. Mekanik aktivasyon ile kristalin boyutu bir mikrondan daha küçük hale gelir. Yüksek enerjili öğütme sırasında, kristalin boyutu belli bir değere kadar inebilir. Limit boyuttaki kristalleri daha fazla enerjiye maruz bırakılması, kristallerin daha fazla deformasyonuna, hacimde ya da yüzeyde enerji birikimine ve akabinde amorflaşmaya neden olmaktadır [77].

Öğütme esnasında sadece bir etki görülmez. Tozların bilya ile etkileşimi ve toz-bilya-kap sürtünmesinden dolayı bölgesel sıcaklıklar yüksek devirdeki öğütme esnasında görülebilir [98]. Cevher bileşiminde hidroksil birimi içeren götit ve lizardit bulunmaktadır. Mekanik aktivasyon sırasında yukarıda ifade edildiği gibi sistemin sıcaklığının yükselmesi ile bu fazların kısmi ya da tamamen dekompozisyona uğraması muhtemeldir.

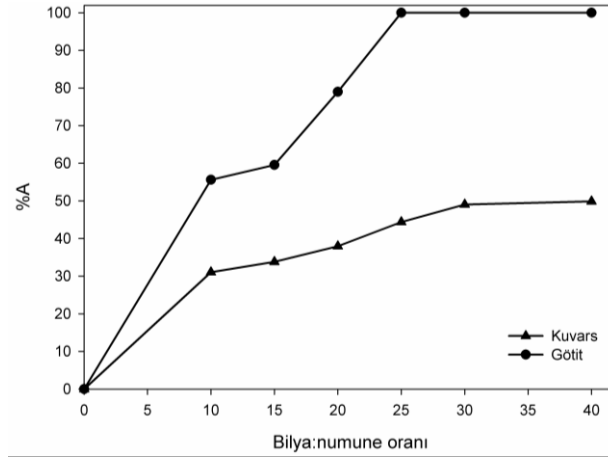


Şekil 5.7. Farklı numune : bilya oranı ile mekanik aktive edilen lateritik cevherin faz analizi [Q: Kuvars (SiO_2), G: Götit ($\text{FeO}(\text{OH})$), H: Hematit (Fe_2O_3), L: Lizardit-1T [$(\text{Mg}, \text{Al})_3[(\text{Si}, \text{Fe})_2\text{O}_5](\text{OH})_4$].

Şekil 5.7.'de görüldüğü gibi lizardit ve götit pikleri kaybolmuştur. Fakat hematit piklerinde ise bir şiddet artışı görülmektedir. Bu da aktivasyon sırasında sıcaklığın götitin dehidroksilasyonuna neden olacak kadar artabileceğini ve götitin aktivasyon sırasında dehidroksilasyona uğrayarak hematite dönüşebileceğini kanıtlar niteliktedir.

Bölüm 4.'deki Eşitlik 4.1. kullanılarak amorflaşma hesapları yapılmıştır. Fakat faz analizinde de görüldüğü gibi kuvars ve götit pikleri birbirlerine oldukça yakındır ve birbirlerini baskılayabilirler. Ayrıca belirli bir noktadan sonra götitin nispeten hematite dönüşmesi nedeni ile her bir faz için üç şiddetli pik üzerinden hesaplama yapıp ortalama alınamamıştır. Kuvars için 26° 'de bulunan pik üzerinden hesaplama yapılırken, götit için 21° 'de bulunan pik üzerinden hesaplama yapılmıştır. Götit ve kuvarsın amorflaşma miktarları grafiksel olarak Şekil 5.8.'de verilmiştir. Numune:bilya oranı 1:10, 1:15, 1:20, 1:25, 1:30 ve 1:40 için kuvarstaki amorflaşma miktarları sırasıyla, %31,04, %33,81, %37,96, %44,39, %49,04 ve %49,87 olarak hesaplanmıştır. Götit için ise %55,62, %59,56, %78,98 olarak tespit edilmiş fakat 1:25 orandaki ilgili derecedeki değerler tespit edilememiştir. Bu durumda 1:25 oran ve sonrasında götit tamamen amorflaşmış denilebilir. Mekanik aktivasyon sırasında,

bir seferde gezegensel değirmene beslenen numune miktarı ve amorflaşma miktarları dikkate alındığında 1:25 oranının seçilmesinin uygun olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 5.8. Kuvars ve götite bilya:numune oranına bağlı olarak meydana gelen amorflaşma miktarları.

5.2.1.2. SEM ve tane boyut dağılım analizi

Farklı numune:bilya oranlarında mekanik aktive edilen cevherin SEM ve partikül boyut dağılım analizi Şekil 5.9.'da verilmiştir. Tablo 5.2.'de verilen partikül boyut dağılım sonuçları ile uyum içindedir. Yüzesel olarak üç ifadenin kullanımı partikül boyut dağılım tarifinde genel bir uygulamadır. Bunlar %10, %50 ve %90'ı ifade eden kümülatif dağılımdır ve d_{10} , d_{50} , d_{90} olarak belirtilirler. Kütleye dayalı kümülatif partikül boyut dağılımından direkt olarak alınır [99].

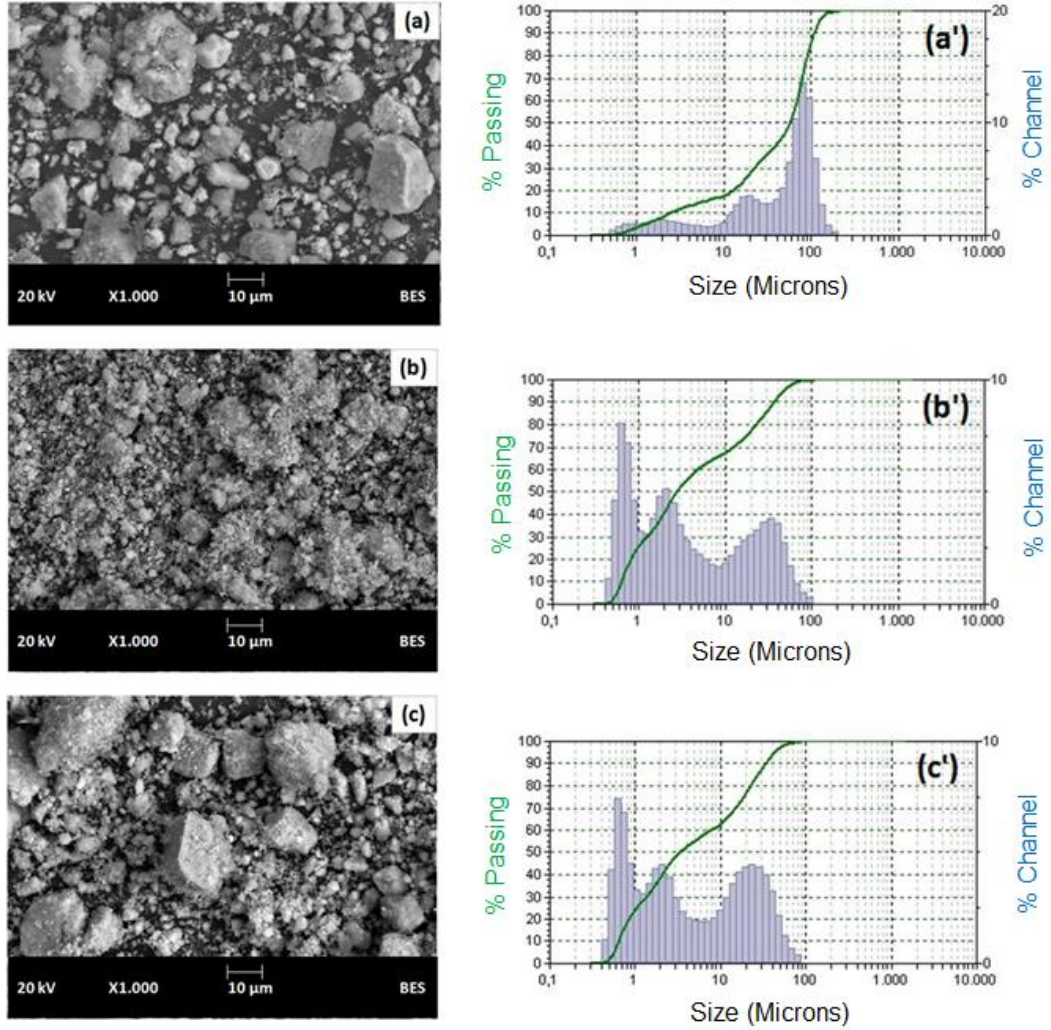
Tablo 5.2. Aktive edilmemiş ve farklı oranlar kullanılarak mekanik aktive edilmiş cevherin tane boyut dağılım analizi.

K.D* (μm)	Numune : bilya oranı (wt.)					
	0	1:10	1:20	1:25	1:30	1:40
d_{10}	1,10	0,64	0,65	0,72	0,64	0,67
d_{50}	35,65	2,71	3,32	3,75	3,60	5,78
d_{90}	120,20	36,67	33,49	37,23	30,80	32,68

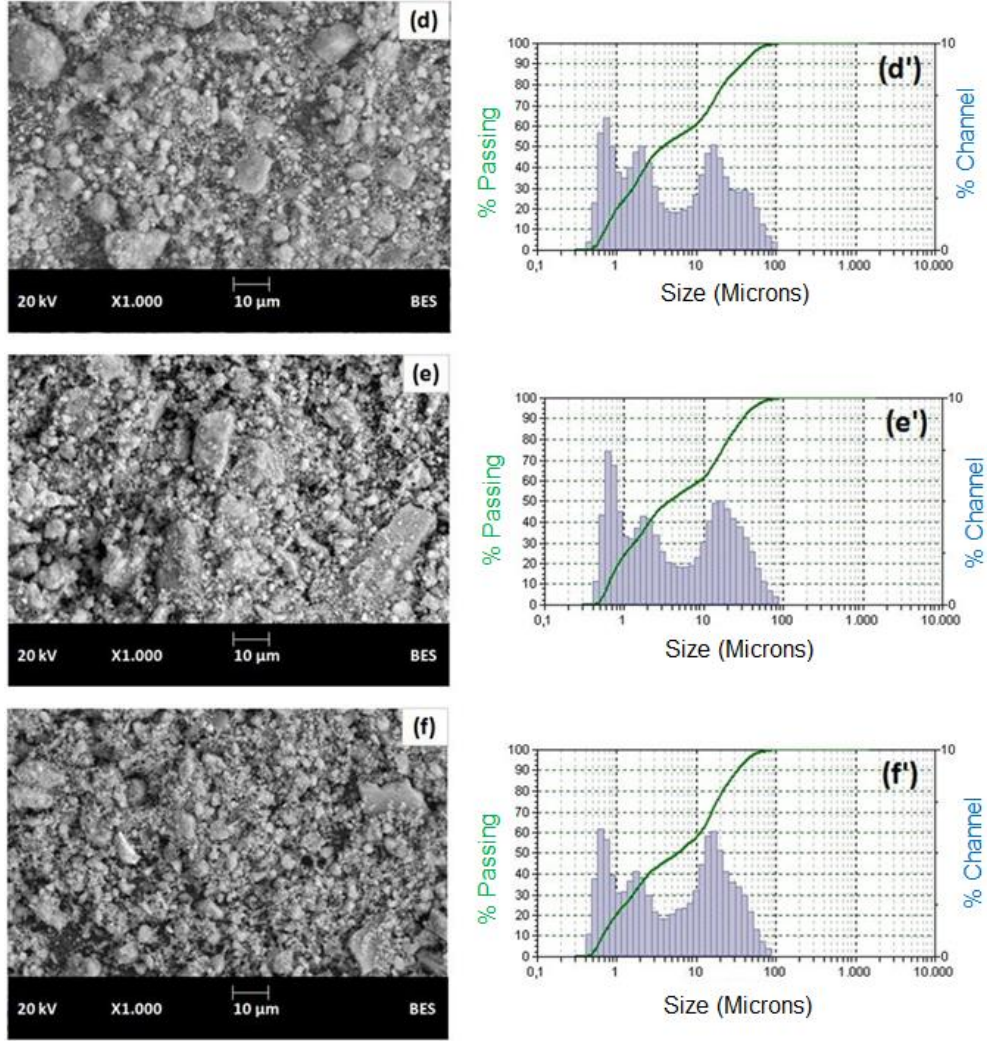
*K.D: Kümülatif dağılım.

d_{90} kümülatif dağılımına bakıldığında, mekanik aktivasyonda numune:bilya oranı arttıkça tanelerin küçüldüğü, d_{50} kümülatif dağılımına bakıldığında ise partikül

boyutunda artış olduğu gözlenmiştir. Yüksek enerjili öğütme sırasında üç kademe gözlenir; Rittinger aşamasında, sağlanan enerjiyle yeni yüzey alanı oluşumu orantılıdır, agregasyon aşamasında sağlanan enerji ile yeni yüzey alanı oluşumu orantılı değildir, aglomerasyon aşamasında ise partikül etkileşimleri nedeni ile partikül yüzey alanında azalma meydana gelir [77].



Şekil 5.9. (a) aktive edilmemiş, (b) 1:10, (c)1:20, (d) 1:25, (e)1:30 ve (f) 1:40 numune:bilya oranlarında aktive edilen lateritik cevherin (a-f) SEM ve (a'-f') tane boyut dağılım analizi.



Şekil 5.9. (Devamı)

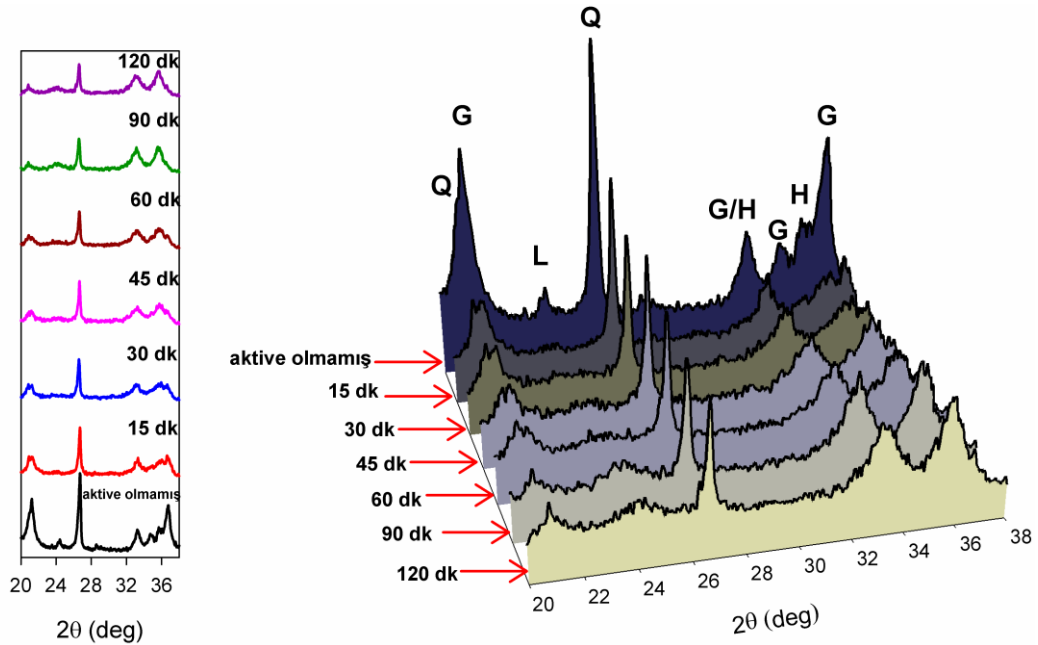
5.2.2. Farklı sürelerde aktive olmuş lateritik nikel cevherinin karakterizasyonu

Numune:bilya oranının 1:25 olarak sabitlenmesi sonrası liç deneylerinde kullanılacak mekanik aktive olmuş cevherlerin süre seçimini yapabilmek adına, farklı sürelerde aktive olmuş cevher, faz analizi, SEM, tane boyut dağılımı, elementel haritalama analizi, FTIR ve termal analiz ile karakterize edilmiştir.

5.2.2.1. Faz analizi

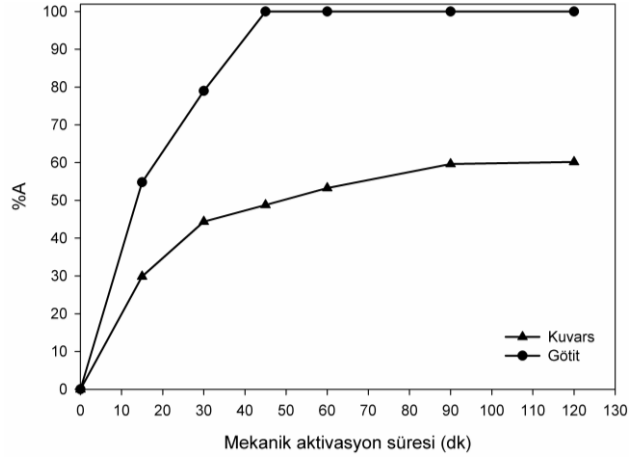
Mekanik aktivasyon süre denemeleri 15, 30, 45, 60, 90 ve 120 dk. sürelerinde gerçekleştirilmiştir ve sonuçlar Şekil 5.10.'da verilmiştir. Mekanik aktivasyon

süresinin artmasıyla, numune:bilya oran denemesinde de tespit edildiği gibi pik şiddetlerinde azalma, pik merkezlerinde daha düşük açığa doğru kayma eğilimi ve bazı piklerin kaybolduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlar, laterit cevher yapısında, yapısal düzensizliklerden ve amorflaşmadan kaynaklanmaktadır. Tromans ve Meech, uzun mesafe latis düzeninde bozulmaya neden olacak çok sayıda dislokasyonun ve buna bağlı olarak gerinim alanlarının mekanik aktivasyonla oluştuğunu ifade etmişlerdir [100].



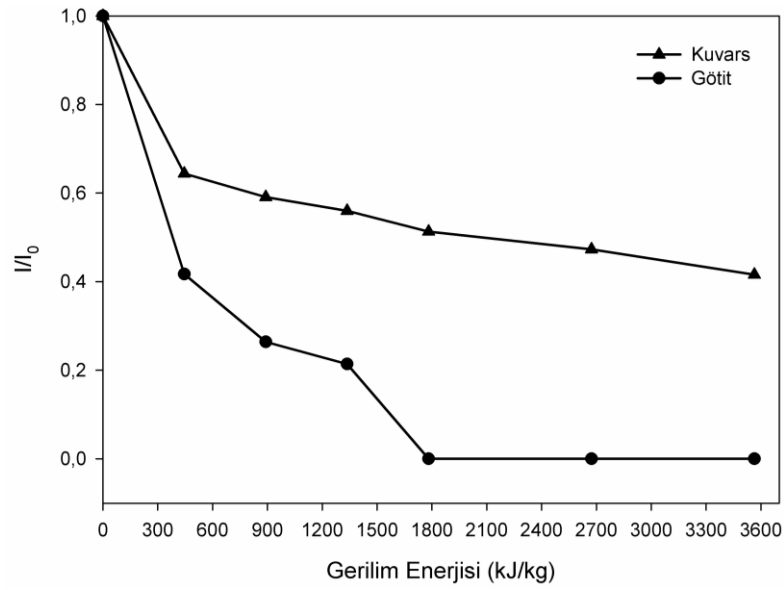
Şekil 5.10. Farklı sürelerde mekanik aktive edilen cevherin XRD analizi.

Bölüm 4.'deki Eşitlik 4.1. kullanılarak amorflaşma hesapları yapılmıştır. Bilya:numune oran denemesinde amorflaşma hesabında da bahsedilen nedenlerden dolayı, tek pik üzerinden hesaplama yapılmış olup bu pikler, kuvars için 26° , götit için ise 21° 'de bulunan piklerdir. 15, 30, 45, 60, 90 ve 120 dk. için hesaplanan amorflaşma değerleri Şekil 5.11.'de grafiksel olarak verilmiş olup sırasıyla, %29,87, %44,39, %48,77, %53,27, %59,63 ve %60,18'dir. Kuvars, bir saat sonunda %50 amorflaşmaya ulaşabilirken, sürenin iki saate çıkarılması ile bu amorflaşma sadece yaklaşık %7 artmıştır. Götit için ise %54,81 ve %78,98 olarak 15 ve 30 dk. için hesaplanabilmiştir. 30 dk.'dan sonra götit için ilgili derecedeki pikin verileri tespit edilememiştir. Götitin kuvarsa göre daha çok amorflaşmaya uğraması sertliklerine bağlı olabilir. Mohs sertlik skalasına göre kuvarsin sertliği 7 iken, götitin ki 5'dir.



Şekil 5.11. Kuvars ve götütte süreye bağlı olarak meydana gelen amorflaşma miktarları.

Bölüm 4., Eşitlik 4.2.'ye göre hesaplanan gerilim enerjisine bağlı olarak I/I_0 grafiği Şekil 5.12.'de verilmiştir.



Şekil 5.12. Gerilim enerjisine bağlı olarak pik şiddetlerindeki değişim.

Liç çalışmalarında kullanılmak üzere mekanik aktivasyon süreleri 15 ve 60 dk. olarak seçilmiştir. Kısa ve uzun sürelerin liç verimine etkisini araştırabilmek adına en kısa aktivasyon süresi olan 15 dk. ve kuvarsın yapısının yarısının amorflaşmasının gerçekleştiği 60 dk. seçilmiştir. Çünkü sürenin uzatılmasıyla, önceki süre artışıyla yakalanan amorflaşma eğilimi yakalanamamıştır ve sürenin uzatılmasına, Şekil 5.12.'de görüldüğü gibi, enerji bakımından gerek olmadığı düşünülmüştür.

5.2.2.2. SEM, tane boyut dağılım ve elementel haritalama analizi

Tablo 5.3.'de ve Şekil 5.13.'de mekanik aktivasyon süresine bağlı olarak sırasıyla tane boyut dağılım değerleri ve morfolojik yapı incelemesi ile tane boyut dağılım grafikleri verilmiştir. d_{90} değerleri dikkate alındığında mekanik aktivasyon süresinin artmasıyla boyut azalmakta daha sonra ise 90 dk.'da artışa geçmektedir. 120 dk.'da boyut artışı beklenirken, bir azalış söz konusu olmuştur.

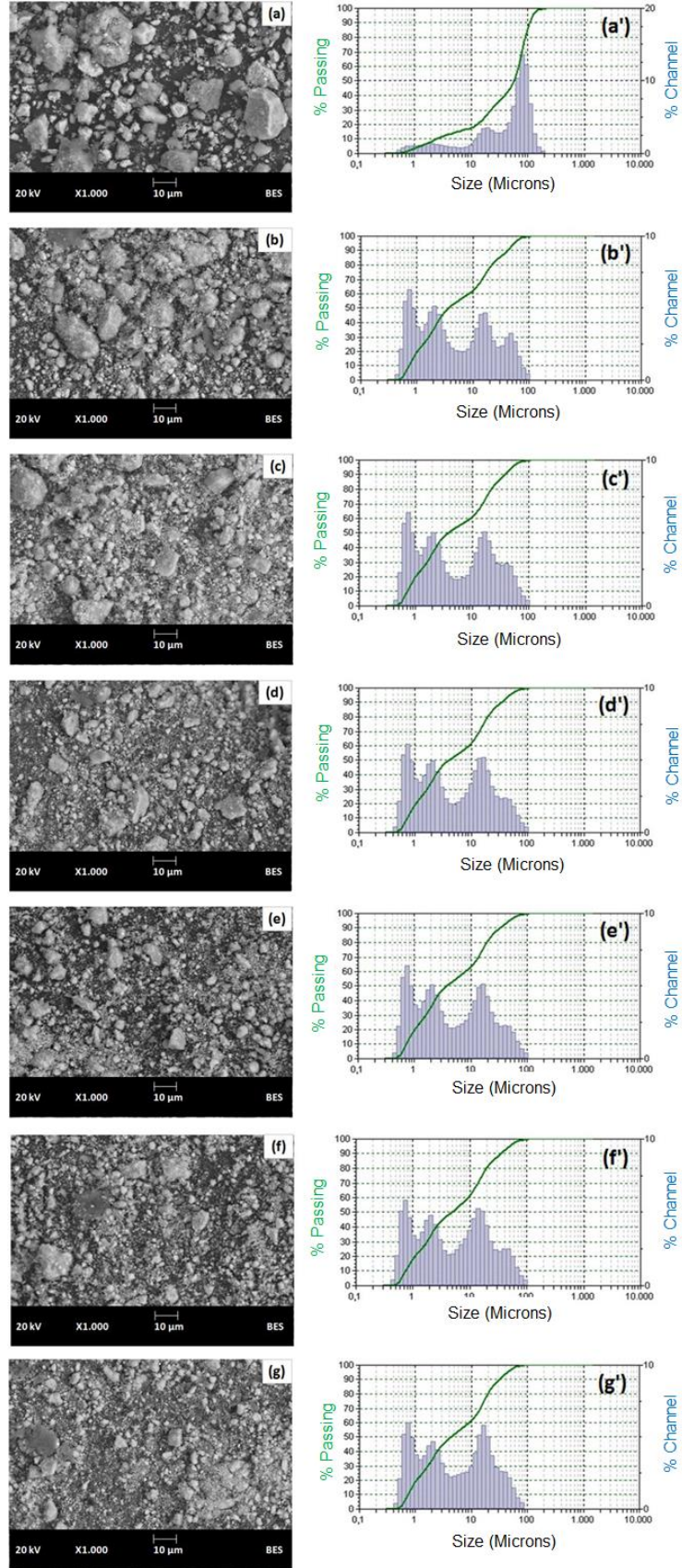
Tablo 5.3. Aktive edilmemiş ve farklı sürelerde mekanik aktive edilmiş cevherin tane boyut dağılım analizi.

K. D* (µm)	Mekanik Aktivasyon Süresi (dk.)						
	0	15	30	45	60	90	120
d₁₀	1,10	0,73	0,72	0,73	0,72	0,74	0,74
d₅₀	35,65	3,66	3,75	4,05	3,71	4,87	4,40
d₉₀	120,20	41,61	37,23	34,04	33,23	35,41	31,36

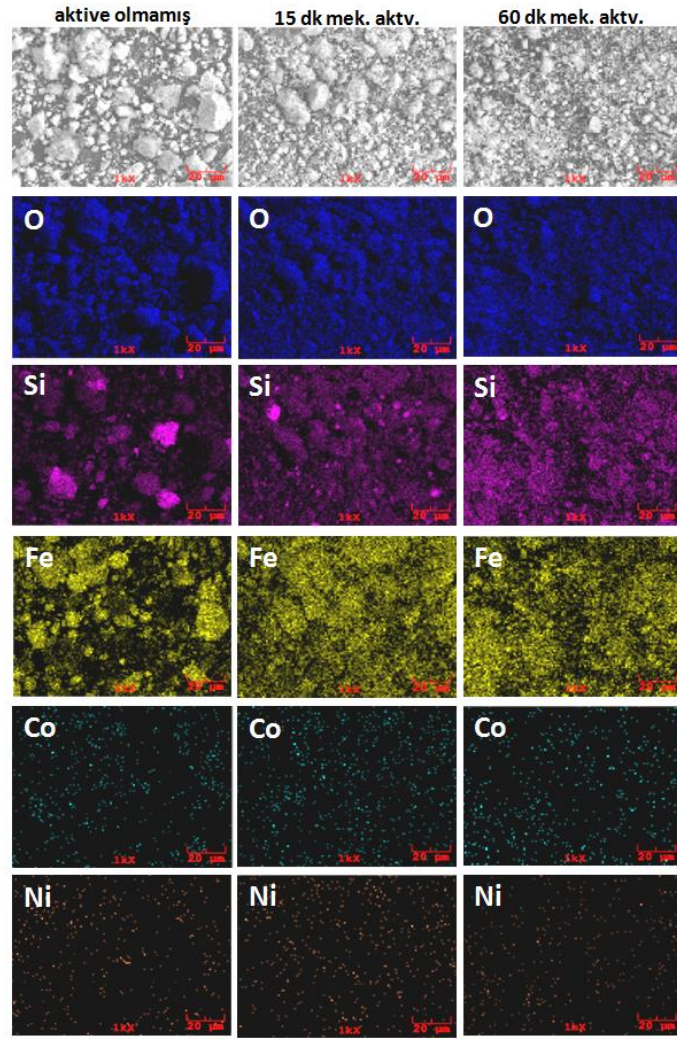
*K.D: Kümülatif dağılım.

Aktive olmamış cevherdeki taneler, keskin köşeli kenarlara sahipken mekanik aktivasyon süresinin artmasıyla kenarlarda yuvarlaklaşma başlamıştır. Mekanik aktivasyon süresinin artmasıyla küçük tanelerin bir araya toplanmasıyla oluşan, tanelerden farklı görüntüye sahip aglomerasyonlar tespit edilmiştir. Şekil 5.13.'deki tane boyut dağılım grafikleri incelendiğinde, 15 dk. mekanik aktivasyon süresi ile dağılım daha küçük boyuta kaymaya yetmiştir.

Şekil 5.14.'de aktive edilmemiş, 15 ve 60 dk. süresince aktive edilmiş cevherlerin elementel haritalama görüntüleri verilmiştir. Görüldüğü gibi mekanik aktivasyon süresinin artmasıyla, cevher yapısındaki elementlerin dağılımı homojen hale gelmeye başlamış bir nevi taneler serbestleştirilmiştir.



Şekil 5.13. (a) 0 dk., (b) 15 dk., (c) 30 dk., (d) 45 dk., (e) 60 dk., (f) 90 dk. ve (g) 120 dk. mekanik aktive edilen cevherin (a-g) SEM görüntüleri ve (a'-g') tane boyut analizleri.



Şekil 5.14. Aktive olmamış, 15 ve 60 dk. mekanik aktive olmuş cevherin elementel haritalama analizi.

Geleneksel olarak minerallerden metallerin kazanımı, cevherin başlangıç boyutun küçültme işlemini içerir. Bundan dolayı farklı mineral tanelerinin serbestleşmesi desteklenir. Bir sonraki kimyasal adımlarda da yüzey alanını artırma ve liç çözeltisinin değerli minerallere ulaşabilirliği için tane boyut küçültme işlemi önemlidir. Bu bakımdan, mekanik aktivasyon işlemi, katı fazın liç edilebilirliğini etkileyen en önemli ön işlem metotlarından biridir [101].

Değerli minerallerin ganglardan veya değerli minerallerinin birinin diğerinden, yüksek verim ve yüksek mineral yüzdesi ile ayrılabilmesi ancak yeterli ölçüde bir serbestleşme ile sağlanabilir. Kırılmış ve öğütülmüş cevher parçalarına tane adı verilmekte olup, tek bir mineral içeren taneler serbest tane, iki veya daha fazla

mineral içeren tanelere de birleşik (bağlı) tane denilmektedir. Bir mineralin serbest kalma derecesi: cevherin boyutunun küçültülmesi sonucunda elde edilen, belli bir minerale ait serbest tane miktarının o mineralin cevher içindeki toplam miktarına oranının yüzde olarak ifadesidir [102].

5.2.2.3. FTIR analizi

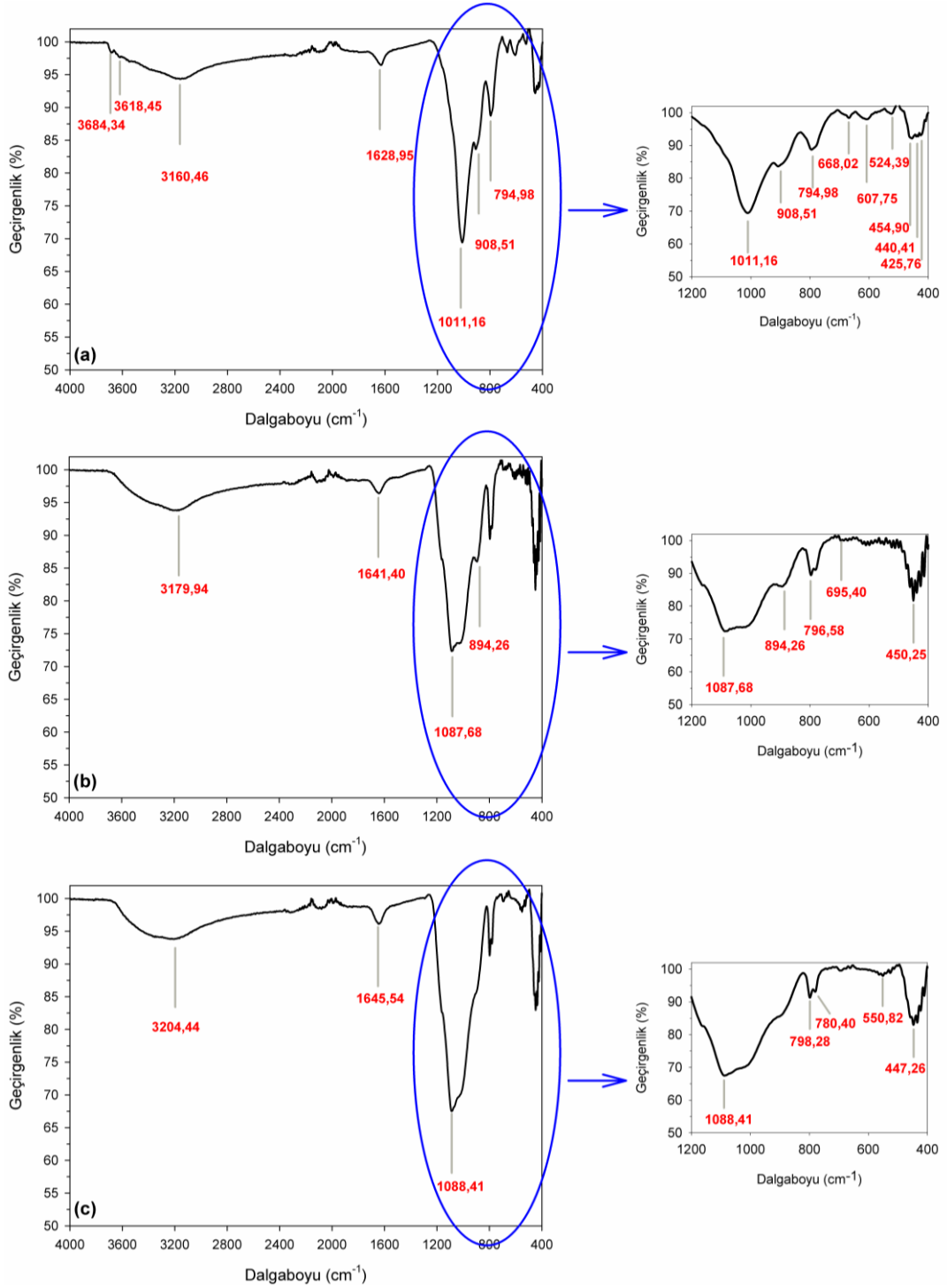
Aktive edilmemiş, 15 ve 60 dk. boyunca mekanik aktive edilmiş cevherin FTIR analizi karşılaştırmalı olarak Şekil 5.15.'de verilmiştir. Ruan ve arkadaşları, 3206-3450 cm^{-1} aralığının hidroksil (O – H) esneme bölgesi olduğunu ve buradaki bantların dehidroksilasyon sıcaklığına duyarlı olmasından dolayı, götitin dehidroksilasyonunu karakterize etmekte kullanılan en önemli bant olduğunu ifade etmişlerdir [84]. Ruan ve arkadaşları başka bir çalışmalarında, artan sıcaklıkla bant merkezlerinin daha yüksek dalga sayılarına doğru yön değiştirdiğini vurgulamışlardır [86].

Aktive olmamış numunede, 3684,34 cm^{-1} ve 3618,45 cm^{-1} 'de tespit edilen yüzey hidroksil gruplarının esneme titreşimi ile ilgili pikler aktive olmuş numunelerde tespit edilememiştir. Aktive olmamış numunede 3160,46 cm^{-1} 'de tespit edilen hidroksil esneme titreşimi ile ilgili pik 15 dk. aktive olmuş numunede 3179,94 cm^{-1} de 60 dk. aktive olmuş numunede ise 3204,44 cm^{-1} 'de tespit edilmiştir. Aktive edilmemiş numunede 1628,95 cm^{-1} 'de tespit edilen su bükülmesi ile ilgili pik 15 dk. aktive olmuş numunede 1641,40 cm^{-1} 'de, 60 dk. aktive olmuş numunede ise 1645,54 cm^{-1} 'de tespit edilmiştir.

Mekanik aktivasyon süresinin arttırılmasıyla bant merkezleri daha yüksek dalga sayısına doğru yön değiştirmektedir. Bandın daha yüksek dalga boyuna yer değiştirmesinin anlamı, bağların kuvvetinin azalmasıdır. Eğer bant daha düşük pozisyona kayarsa daha sıkı bağlanma anlamına gelmektedir [86].

Mekanik aktive edilen numunelerin faz analizinde de görüldüğü gibi, aktivasyon süresi arttıkça götit pikleri kaybolarak hematit pikleri şiddetlenmekteydi. FTIR

analizinde tespit edilen hidroksil esneme ve su bükülme bantlarının bağ kuvvetlerinin azaldığı, götüt yapısının bozulmaya başladığı anlaşılmaktadır. Fakat bu bantların hala tespit edilebilir olması, yapının tamamen hematite dönüşmediğini ifade etmektedir.



Şekil 5.15. (a) aktive olmamış, (b) 15 dk. ve (c) 60 dk. mekanik aktive olmuş numunelerin FTIR analizi.

1011,16 cm^{-1} 'de tespit edilen Si – O esneme ile ilgili bant, 15 dk. aktive olmuş numunede 1087,68 cm^{-1} 'de, 60 dk. aktive olmuş numunede ise 1088,41 cm^{-1} 'de tespit edilmiştir. SiO_2 modu ile ilgili olan diğer bir bant aktive olmamış numunede 794,98 cm^{-1} 'de tespit edilirken 15 dk. aktive numunede 796,58 cm^{-1} 'de, 60 dk. aktive olmuş numunede ise bant çifti olarak 798,28 cm^{-1} ve 780,40 cm^{-1} 'de tespit edilmiştir. SiO_2 ile ilgili bantların daha yüksek dalga boylarına kayması diğer bir deyişle bağ mukavemetinin azaldığı görülmektedir. Aktive edilen cevherin faz analizinde de görüldüğü gibi mekanik aktivasyon ile kuvars yapısının amorflaştırıldığı tekrar söylenebilir.

Aktive olmamış cevherde 668,02 cm^{-1} 'de götit yapısında bulunan FeO_6 ile ilgili bant 15 dk. mekanik aktive edilen cevherde 695,40 cm^{-1} 'e kaymıştır. Yani Fe – O bağları zayıflamıştır.

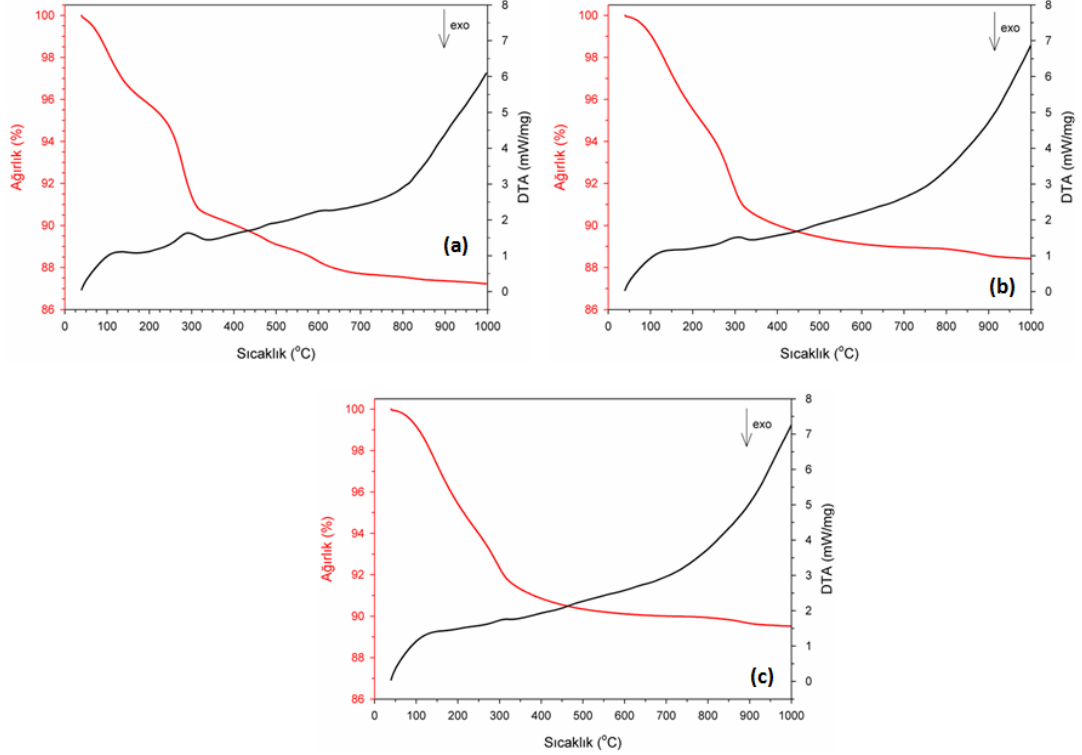
Aktive olmamış cevherde 454,90 cm^{-1} 'de bulunan bantın, götit veya SiO_2 moduna ait olabileceği çünkü bir çakışma olduğu belirtilmiştir [89]. Fakat 454,90 cm^{-1} 'deki bant mekanik aktivasyon süresi ile şiddetlenmektedir. Eğer götit ile ilgili olsaydı, 668,02 cm^{-1} 'de de yaklaşık bir şiddet artışı beklenirdi. Bu yüzden bu pikin SiO_2 ile ilgili olduğu ve mekanik aktivasyon ile SiO_2 'nin amorflaştığı söylenebilir.

5.2.2.4. DTA-TGA analizi

Şekil 5.16. (a-c)'de sırasıyla aktive olmamış, 15 dk. ve 60 dk. mekanik aktive olmuş numunelerin DTA-TGA grafikleri verilmiştir

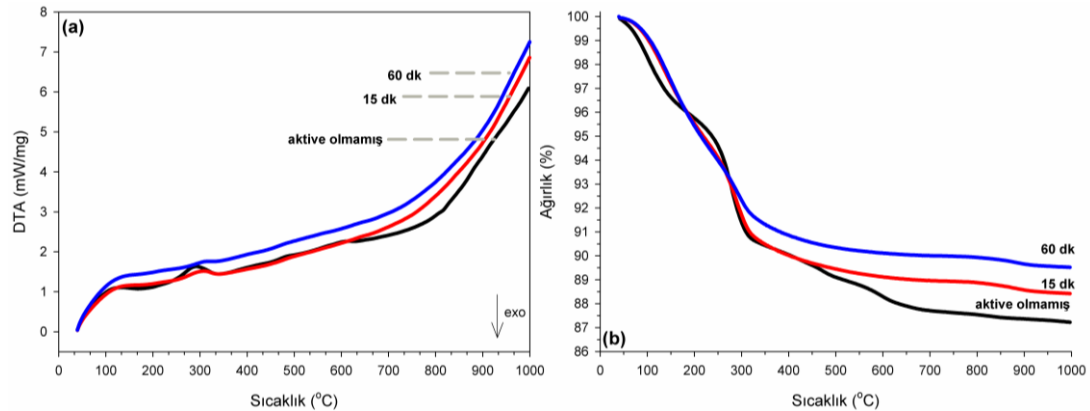
Şekil 5.16. ve 5.17. (a)'daki DTA grafikleri incelendiğinde, aktive edilmemiş numunede mevcut endotermik piklerin mekanik aktivasyon süresinin arttırılmasıyla giderek küçüldüğü görülmektedir. 60 dk. mekanik aktivasyonda ise DTA eğrisi neredeyse düz bir hale gelmektedir. DTA eğrisinde pik alanlarının, reaksiyon sırasında absorblanan ya da serbest bırakılan ısı ile orantılı olduğu literatürde ifade edilmiştir [103]. XRD sonuçlarında açıklandığı gibi kristalin yapının belirli bir noktaya kadar küçültülebilmesi ve daha sonra meydana gelen kusur artışı ve enerji

birikimi nedeniyle, DTA analizinde de görüldüğü gibi dönüşümün daha az enerjiye ihtiyaç duymasına neden olmakta ve dönüşümün mekanik aktivasyon sırasında başladığını akla getirmektedir. XRD’de de hematit oluşumunun başladığı sonucuyla DTA sonuçları uyum içerisindedir.



Şekil 5.16. (a) aktive olmamış, (b) 15 dk. ve (c) 60 dk. mekanik aktive olmuş laterit numunelerinin TGA-DTA grafikleri.

Aktive edilmemiş cevher nem kaybı ve götitin dehidroksilasyonundan kaynaklı kademeli ağırlık kaybı sergilerken aktive cevherlerde Şekil 5.16. ve Şekil 5.17. (b)'de görüldüğü gibi bu şekilde bir olay görülmemiştir. Şekil 5.17. (b)'deki TGA eğrilerinin eğimi dikkate alındığında, aktive olmamış cevherde götit-hematit dönüşümü daha yavaş gerçekleşirken, mekanik aktive edilen cevherlerde reaksiyon daha hızlı gerçekleşmektedir.



Şekil 5.17. Aktive olmamış, 15 ve 60 dk. aktive olmuş cevherin (a) DTA ve (b) TGA analizi.

TGA eğrilerinin eğimi, prosesin hızını karakterize etmektedir [104]. TGA eğrilerinden kaydedilen ağırlık kayıpları aktive olmamış, 15 ve 60 dk. mekanik aktive edilen cevher için sırasıyla %12,78, %11,58 ve %10,48'dir. Görüldüğü gibi mekanik aktivasyon süresinin artmasıyla ağırlık kaybı azalmaktadır. Mekanik aktivasyon sürecindeki etkenlerden dolayı, cevher yapısından uzaklaşabilecek nem ve $-OH$ birimleri proses esnasında uzaklaştığı TGA analizinde de kanıtlanmıştır. XRD analizinde götit fazının kaybolurken hematit fazının oluşması, FTIR analizinde $-OH$ birimleriyle ilgili piklerin yön değiştirmesine bağlı olarak bağ mukavemetlerinin azaldığı sonuçlarıyla DTA-TGA analiz sonuçları uyum içerisindedir.

Ilić ve arkadaşları, kaolinin termal ve mekanik aktivasyonunun malzemenin pozzolanik etkisi üzerine yaptıkları çalışmada, adsorblanan suyun dehidrasyonu ile ilgili endotermik pikin mekanik aktive edilmiş malzemede daha geniş bir hal aldığını, bunun da mekanik aktivasyon sırasında gerçekleşen dehidroksilasyon sonucu serbest kalan hidroksil gruplarının yeni oluşmuş aktif yüzeyle birleşmesi nedeniyle olduğunu ifade etmişlerdir. Ayrıca mekanik aktivasyon süresinin artmasıyla, kaolinitin dehidroksilasyon sıcaklığının düştüğünü, yapıdaki kusurların artmasından dolayı pikin genişlediğini ve simetrisinin de azaldığını belirtmişlerdir. Dehidroksilasyon sıcaklığının azalmasını ayrıca tane boyutunun küçülmesi ve yapısal kusurların artması ile ilişkilendirmişlerdir [105]. Yürüyen ve arkadaşlarının talk, kaolinit ve alüminadan mekanik aktivasyon ile kordiyerit üretimi ile ilgili yaptıkları çalışmada, mekanik aktivasyonun uygulanmasıyla kaolinitin ve talkın

dehidrasyonundan sorumlu endotermik piklerin aktive olmuş karışımın DTA analizinde tespit edilemediğini, dehidrasyonun mekanik aktivasyon sırasında gerçekleştiğini belirtmişlerdir [106]. Mekanik aktivasyonun etkisini belirlemek adına yapılan bir çalışmada, ekzotermik pik sıcaklığının düştüğünü bunun da mekanik aktivasyonun etkisiyle ihtiyaç duyulan ısı miktarının azalması ile ilişkilendirmişlerdir. Ayrıca TGA analizinde aktive edilen numunelerde daha az ağırlık kaybı tespit edildiğini ifade etmişlerdir [107].

5.3. Lateritik Nikel Cevherinin Atmosferik Basıncıta Liçi

Temin edilen lateritik nikel cevheri, karakterizasyon çalışmasının ardından, aktive edilmeden ve farklı sürelerde aktive edilerek deneylerde kullanılmıştır.

5.3.1. Aktive olmamış cevherin liçi

Aktive olmamış cevherin liç çalışmalarında, sıvı:kıatı oranının etkisi, yüzde asit miktarının etkisi, sıcaklık ve sürenin etkisi araştırılmıştır.

5.3.1.1. Sıvı:kıatı oranının liç verimi üzerindeki etkisi

Şekil 5.18. ve Tablo 5.4.'te değişen sıvı:kıatı (g/g) oranlarında, 25°C, 50°C, 75°C, 95°C'de, 10 dk., %10 H₂SO₄ ile liç sonucu elde edilen yüzde Ni, Co ve Fe verimleri verilmiştir.

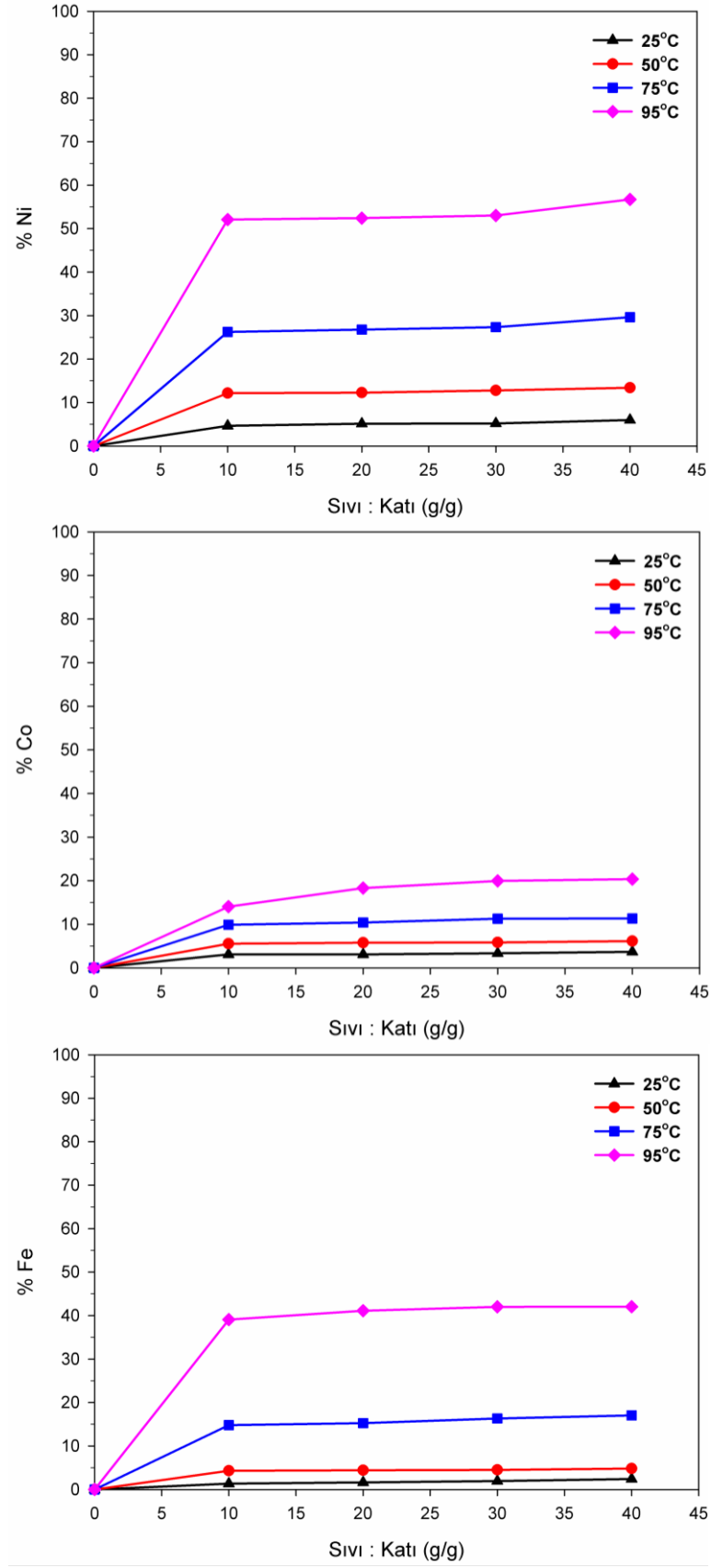
Literatürde nikel kazanımı üzerinde sıvı:kıatı oranının etkisi araştırıldığında, nikel içeren farklı tip cevherlerin, farklı davranış gösterdiği tespit edilmiştir. Örneğin, saprolitik lateritin atmosferik basınçta liçi üzerinde sıvı:kıatı oranının etkisi, hacimce %10 H₂SO₄ çözeltisi ile, 90°C'de 2 saat süresince çalışılmış ve sıvı:kıatı oranının 1 mL/g'dan 3 mL/g'a çıkarılması ile lizarditten nikel ve kobalt çözünürlüğünün arttığı dolayısıyla sıvı:kıatı oranının metal çözünürlükleri üzerinde etkisi olduğu vurgulanmıştır [108].

Tablo 5.4. Farklı sıvı:kati oran deneylerinde elde edilen Ni, Co ve Fe verimleri.

%M	Liç Sıcaklığı (°C)	Sıvı/Kati (g/g)			
		10	20	30	40
Ni	25	4,65	5,13	5,18	5,98
	50	12,16	12,26	12,76	13,41
	75	26,25	26,78	27,34	29,62
	95	52,08	52,43	53,01	56,71
Co	25	3,09	3,10	3,33	3,69
	50	5,54	5,77	5,83	6,15
	75	9,89	10,39	11,29	11,33
	95	14,05	18,29	19,95	20,37
Fe	25	1,33	1,63	1,94	2,41
	50	4,30	4,43	4,50	4,81
	75	14,80	15,25	16,34	17,05
	95	39,06	41,11	42,02	42,04

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, sabit bir sıcaklık baz alındığında, sıvı:kati oranının arttırılması ile belirgin bir artış yakalanamamıştır. İlişkili gang mineralleri içerisinde dağılmış değerli metallerin (Ni ve Co) olduğu lateritik cevherlerde, cevher mineralojisi, H₂SO₄ ile liç edilebilirliği üzerinde büyük ölçüde etkili olabilir. Örneğin nikel ve kobaltın, H₂SO₄ ile liçi, demir oksit bakımından zengin götitik cevher ile kıyaslandığında, kil ve silikatça zengin saprolitik cevherlerde daha hızlıdır veya daha hafif şartlara (düşük sıcaklık ve/veya molarite) ihtiyaç duyar. Diğer taraftan, eğer nikel, kobalt limonitik cevherlerde (götitik, hematik) bulunuyorsa, daha agresif (yüksek sıcaklık ve/veya molarite) liç şartlarına ve uzun sürelere ihtiyaç duyar [109].

Sıvı:kati oranının etkisi üzerinde yapılan başka bir çalışmada da katının sıvıya oranının 0,05'den 0,5'e arttırılmasıyla, çözelti içerisindeki H⁺ konsantrasyonunun azalması ile liç veriminin düştüğü bildirilmiştir. Yüksek kati:sıvı oranlarında sulu karışımın viskoz hale geldiği ve iyon mobilitesinin etkilendiği ve bundan dolayı da liç etkinliğinin azaldığı ifade edilmiştir [110].



Şekil 5.18. Sıvı : katı oranının Ni, Co ve Fe verimi üzerindeki etkisi.

pH=1'de çalışılan batı Avustralya düşük tenörlü laterit cevherinde, farklı liç sıcaklıklarında katı besleme oranı karşılaştırıldığında (%30 ve %45 katı içeriği), 70°C'de katı oranının 1,9 kat artırılması ile çözeltilmeye geçen metal miktarının 1,6 kat arttığı, 90°C'de ise çözeltilmeye geçen metal miktarının 1,35 kattan daha az arttığı, tane ve gang içerisindeki değerli elementlerin konsantrasyonu ile liç çözeltisi içerisindeki konsantrasyonun orantılı olmadığı belirtilmiştir. Katı yükleme artışı üzerinden, mevcut H⁺ konsantrasyonunun cevher toplam yüzey alanına oranındaki yaklaşık %60'lık azalış nedeni ile genellikle direkt olarak katı yükleme, toplam liç mekanizmasını arttırmadığını ifade etmişlerdir. Her iki sıcaklıkta da sabit pH=1'de yüksek katı besleme, her birim tane yüzey alanına düşen düşük H⁺ konsantrasyonu (düşük serbest asit konsantrasyonu) ile sonuçlandığını, bundan dolayı da liç reaksiyonunun yavaşladığı, yüksek sıcaklıklarda ise, kimyasal reaksiyonların daha hızlı olduğundan dolayı, katı yükleme miktarının artışı ile serbest asit miktarının azalış etkisinin daha belirgin olduğu ifade edilmiştir [109].

En yüksek verimlerin elde edildiği 95°C incelendiği zaman sıvı:katı oranının 10'dan 40'a artırılması ile nikel, kobalt ve demirdeki verim artışı sıra ile %4,63, %6,32 ve %2,98 olarak kaydedilmiştir.

Büyük ölçekli bir üretimde, sıvı:katı oranının yüksek tutulması durumunda, kullanılan asit miktarı düşünüldüğünde, ekonomiklik bakımından yüksek oranların uygun olmayacağı düşünülmektedir. Bundan dolayı verimlerdeki bu minimal artış göz önünde bulundurulduğunda sıvı:katı oranı 30 ve 40 elimine edilmiştir. Sıvı:katı oranı 10'dan düşük oranlarda ise katı miktarının çok olmasından dolayı, homojen bir karışım yerine çamurlaşma meydana gelmekte, liç sisteminde yeterli karıştırma ve liç sonrası süzme işlemlerinde zorluklar yaşanmaktadır. Oran 10 ve 20 arasındaki en büyük fark kobalt verimindeki artış olmuştur. Bu artış %4,24 olarak kaydedilirken nikel ve demir için sırasıyla %0,35 ve %2,05 artış hesaplanmıştır. Yukarıda sayılan, ekonomiklik, homojen bir sistem ve yüksek nikel ve kobalt veriminin yanı sıra düşük demir ekstraksiyonu istenmesi nedeniyle sıvı:katı oranı 20'de sabitlenerek tüm liç deneylerinde bu oran kullanılmıştır.

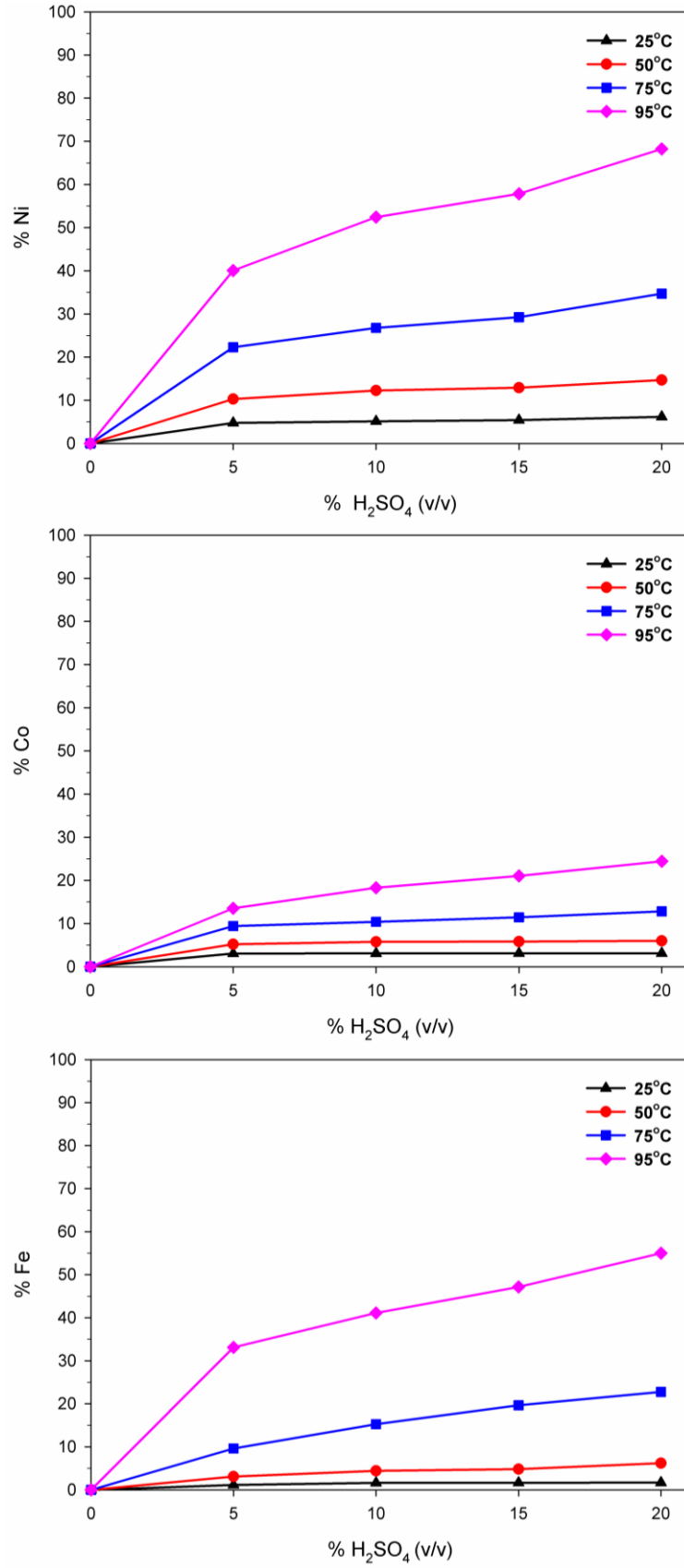
5.3.1.2. Asit konsantrasyonunun liç verimi üzerindeki etkisi

Şekil 5.19. ve Tablo 5.5.'de hacimce farklı %H₂SO₄ oranlarında, 25°C, 50°C, 75°C, 95°C'de, 10 dk. liç sonucu elde edilen yüzde Ni, Co ve Fe verimleri verilmiştir. Asit oranının %5'den %20'ye arttırılması, 25°C ve 50°C'deki metal verimlerini çok fazla değiştirmemiştir. 50°C'de oranının %5'den %20'ye arttırılması ile verimler nikel için maksimum %4,42, kobalt için %0,80 ve demir için %3,11 olarak hesaplanmıştır. Sıvı:katı oranında olduğu gibi en çok verim artışının görüldüğü liç sıcaklığı olan 95°C'de asit oranının %5'den %20'ye arttırılması ile nikelde %28,15, kobaltta %10,90 demirde ise %21,85 verim artışı hesaplanmıştır.

Tablo 5.5. 10 dk. liç sonucu asit oranının Ni, Co, Fe verimlerine etkisi.

%M	Liç Sıcaklığı (°C)	%H ₂ SO ₄ (v/v)			
		5	10	15	20
Ni	25	4,76	5,13	5,40	6,18
	50	10,28	12,26	12,92	14,70
	75	22,28	26,78	29,25	34,72
	95	40,08	52,43	57,84	68,23
Co	25	3,06	3,10	3,12	3,12
	50	5,21	5,77	5,83	6,01
	75	9,43	10,39	11,45	12,82
	95	13,52	18,29	21,03	24,42
Fe	25	1,14	1,63	1,65	1,69
	50	3,08	4,43	4,81	6,19
	75	9,61	15,25	19,65	22,78
	95	33,13	41,11	47,15	54,98

Saprolitik lateritlerin sülfürik asit liçinde asit konsantrasyonunun %10'a kadar artmasıyla belirgin bir şekilde nikel kazanımının arttığı daha fazla konsantrasyon artışının nikel çözünürlüğünde daha az etkili olduğu görülmüştür [108]. Lateritik cevherin nitrik asit liçinde de asit konsantrasyonunun arttırılması ile nikel kazanımının arttığı ifade edilmiştir [111].



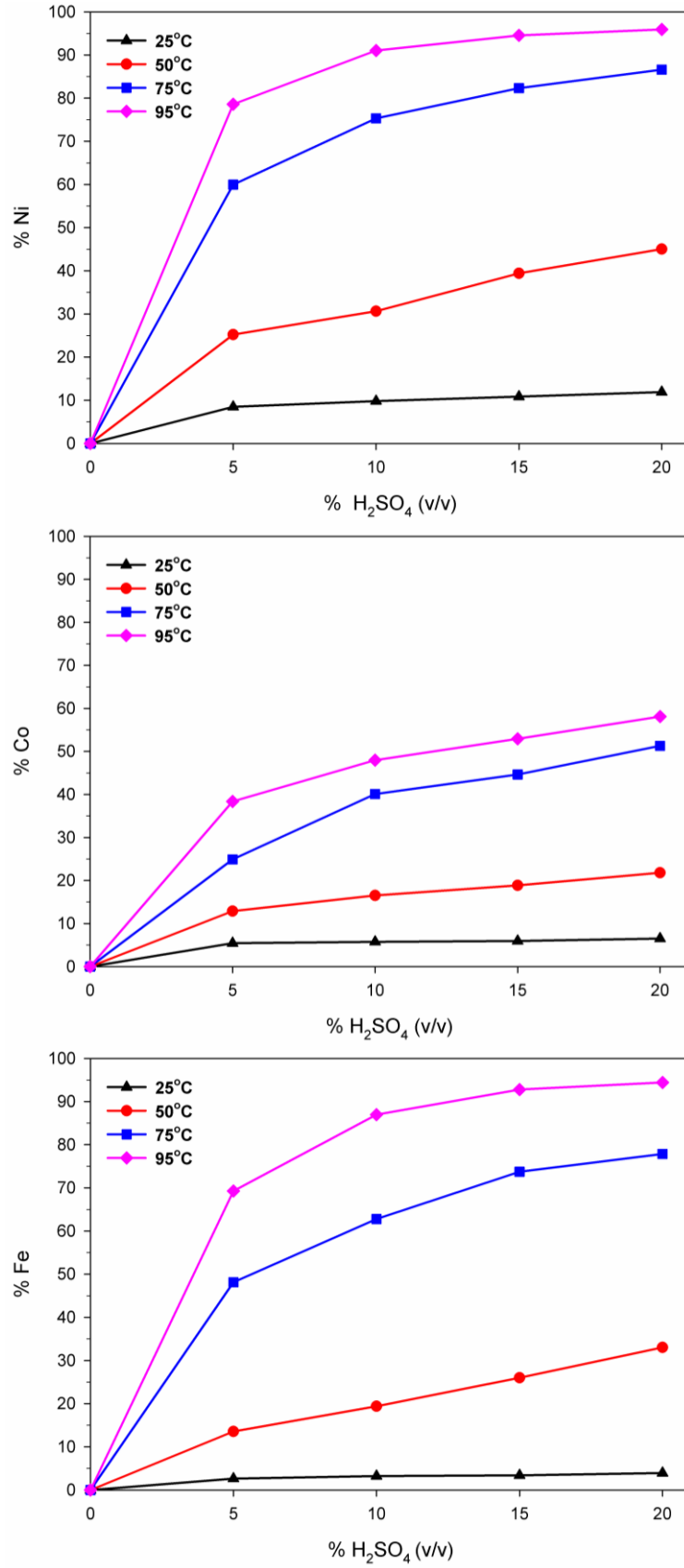
Şekil 5.19. 10 dk. liç sonrası farklı % H_2SO_4 miktarının Ni, Co ve Fe verimleri üzerindeki etkisi.

Cevherlerden kıymetli metallerin kazanılmasına yönelik yapılan liç çalışmalarında, asit oranının artırılmasıyla liç verimlerinin de arttığı ifade edilmiştir. 1M-10M aralığında hazırlanan H₂SO₄, HNO₃ ve HCl çözeltisi ile sabit sıcaklık ve süre ile yapılan liç çalışmasında, nikel kazanımının asit konsantrasyonunun artırılması ile arttığı, H₂SO₄ ile HNO₃ ve HCl kıyaslandığında sülfürik asitin nikel üzerinde etkili asit olduğu ve HCl kullanıldığında nikel ve demirin yaklaşık olarak aynı oranlarda liç edildiği, H₂SO₄ ve HNO₃'de ise nikelin daha az demir ile birlikte liç edildiği ifade edilmiştir [110].

Şekil 5.19.'da verilen 95°C'deki asit oranına bağlı verim eğrileri incelendiği zaman verim artışının devam edebileceği izlenimini verdiği için dolaylı olarak, asit oranı denemeleri daha uzun liç süresinde tekrarlanmıştır. Sonuçlar Şekil 5.20. ve Tablo 5.6.'da verilmiştir.

Tablo 5.6. 240 dk. liç sonucu asit oranının Ni, Co, Fe verimlerine etkisi.

%M	Liç Sıcaklığı (°C)	%H ₂ SO ₄ (v/v)			
		5	10	15	20
Ni	25	8,47	9,81	10,84	11,91
	50	25,23	30,63	39,42	45,04
	75	59,95	75,33	82,32	86,60
	95	78,61	91,04	94,55	95,93
Co	25	5,42	5,73	5,95	6,50
	50	12,88	16,52	18,87	21,81
	75	24,92	40,10	44,64	51,30
Fe	25	2,64	3,24	3,39	3,95
	50	13,57	19,41	26,02	33,05
	75	48,15	62,77	73,75	77,86
	95	69,27	86,96	92,78	94,42



Şekil 5.20. 240 dk. liç sonrası farklı %H₂SO₄ miktarının Ni, Co ve Fe verimleri üzerindeki etkisi.

95°C'de 240 dk. liç sonrası verimler incelendiğinde, asit oranının %5'den %10'a çıkarılmasıyla nikelde %12,43 kobaltta %9,61, demirde ise %17,69 verim artışı elde edilmiştir. %10 H₂SO₄ oranında %91,04 olarak hesaplanan nikel verimi, asit oranının arttırılmasıyla, hızlı verim artış eğilimi yavaşlayarak nikel için ~%4 seviyelerinde kalmış ve %20 H₂SO₄ için %95,93 olarak hesaplanmıştır. Kullanılan asit (%5, %10, %15 ve %20 için sırasıyla 92g H₂SO₄/lt, 184g H₂SO₄/lt, 276g H₂SO₄/lt, 368g H₂SO₄/lt) ve verim dengesi gözetildiğinde, asit oranı diğer deneyler için %10 H₂SO₄'de sabitlenmiştir.

5.3.1.3. Liç süresi ve sıcaklığının liç verimi üzerindeki etkisi

Sıvı:katı oranı 20 ve H₂SO₄ konsantrasyonu %10 olacak şekilde farklı süre ve sıcaklıklarda gerçekleştirilen liç deneylerinde, sıcaklığın fonksiyonu olarak liç süresinin Ni, Co ve Fe verimleri üzerindeki etkisi, Şekil 5.21. ve Tablo 5.7.'de verilmiştir. Sıvı:katı oran denemeleri ve asit oran denemelerinde de görüldüğü gibi, liç süre denemelerinde de sıcaklığın önemli bir faktör olduğu anlaşılmıştır. Herhangi bir t süresinde, sıcaklığın arttırılması ile verimler gözle görülür bir şekilde artmıştır. Nikel, kobalt ve demirin 25°C ve 50°C'deki verim eğrileri incelendiğinde çözünmenin zaman artışıyla çok fazla gerçekleşmediği, zaman değişiminin bu sıcaklıklarda yeterli olmadığı kanısına varılmıştır. Fakat sıcaklığın 75°C'ye yükseltilmesi ile süre artışının, verimleri de arttırdığı, hatta 240 dk.'dan daha uzun sürelerde de çözünmenin devam ederek verimin artacağı izlenimini veren sürekli artış eğilimi gözlenmiştir. 95°C'deki eğriler incelendiği zaman ise çözünme ilk olarak hızlı bir şekilde gerçekleşmekte, bir noktadan sonra ise yavaşlamaktadır. 95°C'de 5 dk. liç sonrası %35,04 Ni, %13,59 Co ve %25,60 Fe'nin çözeltilmeye geçişi sağlanmıştır. 95°C'de 5 dk. liç sonucu nikel için elde edilen %35 verim, 75°C'de ancak 15 dk'dan sonra elde edilebilmektedir. 25°C ve 50°C için ise bu verimin sağlanması ancak 240 dk.'dan sonra olacağı grafiklerden ve tablodan anlaşılmaktadır. 95°C'de nikelin yaklaşık %50'si 10 dk. sonunda çözeltilmeye geçebilirken, demir yaklaşık 15 dk. sonra kobalt ise 240 dk. sonra çözeltilmeye geçebilmektedir. 120 dk. sonunda çözeltilmeye geçiş miktarı hemen hemen sabitlenmiştir ve bu yüzden 240 dk. liç sonrası verimlerde çok fark saptanamamıştır.

95°C’de 240 dk. liç sonucu nikel, kobalt ve demir için hesaplanan verimler sırasıyla %91,04, %47,98 ve %86,96’dır.

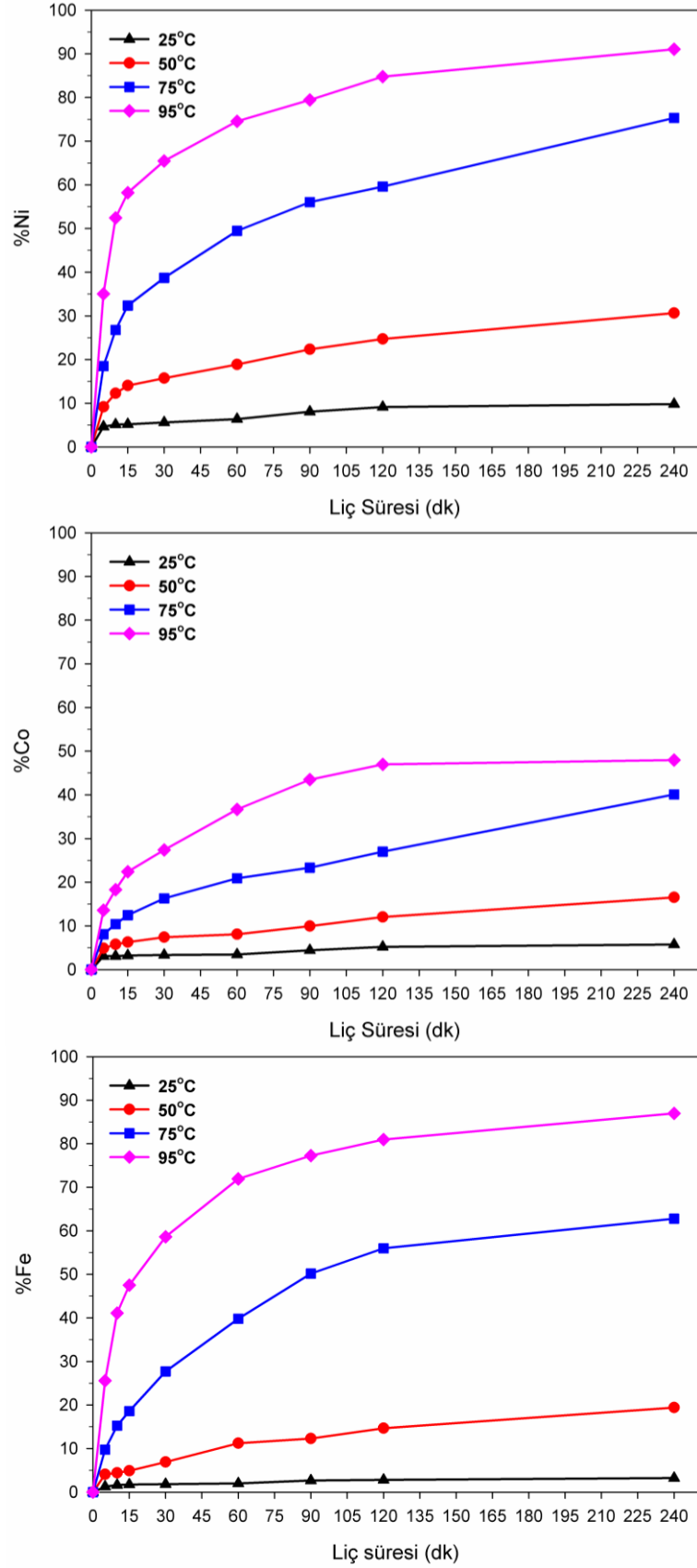
Tablo 5.7. Liç süresi ve sıcaklığının Ni, Co, Fe verimleri üzerindeki etkisi.

%M	Liç Sıcaklığı (°C)	Liç Süresi (dk.)							
		5	10	15	30	60	90	120	240
Ni	25	4,64	5,13	5,18	5,59	6,36	8,06	9,13	9,81
	50	9,17	12,26	14,05	15,73	18,87	22,35	24,72	30,63
	75	18,51	26,78	32,37	38,72	49,46	56,03	59,60	75,33
	95	35,04	52,43	58,20	65,46	74,56	79,43	84,77	91,04
Co	25	3,09	3,10	3,22	3,35	3,45	4,41	5,22	5,73
	50	4,87	5,77	6,28	7,40	8,09	9,95	12,03	16,52
	75	8,09	10,39	12,47	16,31	20,91	23,32	26,99	40,10
	95	13,59	18,29	22,39	27,39	36,67	43,49	46,98	47,98
Fe	25	1,25	1,63	1,73	1,83	1,99	2,67	2,80	3,24
	50	4,07	4,43	4,89	6,90	11,22	12,30	14,66	19,41
	75	9,75	15,25	18,58	27,70	39,82	50,18	56,00	62,77
	95	25,60	41,11	47,51	58,64	71,93	77,27	80,96	86,96

Yukarıdaki sonuçlara göre, sıcaklığın süreye göre daha önemli olduğu çıkarımı yapılabilir. Belirli bir noktadan sonra verim artışının yavaşlaması ise literatürde şu sonuçlara dayandırılmıştır [112]:

1. Reaksiyona girmemiş yüzeylerin azalması,
2. Reaksiyona girmemiş yüzeylere H⁺ ulaşabilirliğini kısıtlayan, tane yüzeylerinde ürün tabakasının oluşması,
3. Asit reaktif olan mineral fazlarının liçini kuvars ve götüt gibi refrakter mineral fazlarının yavaş liçi ile takip edilmesi.

İlk iki sonuç ihtimal dahilinde olsa da son sonuç, kullanılan cevherin faz analizine göre mümkün olmayacağı şeklindedir. Çünkü cevher ana faz olarak kuvars, götüt ve minör olarak lizardit ve hematit içermektedir.



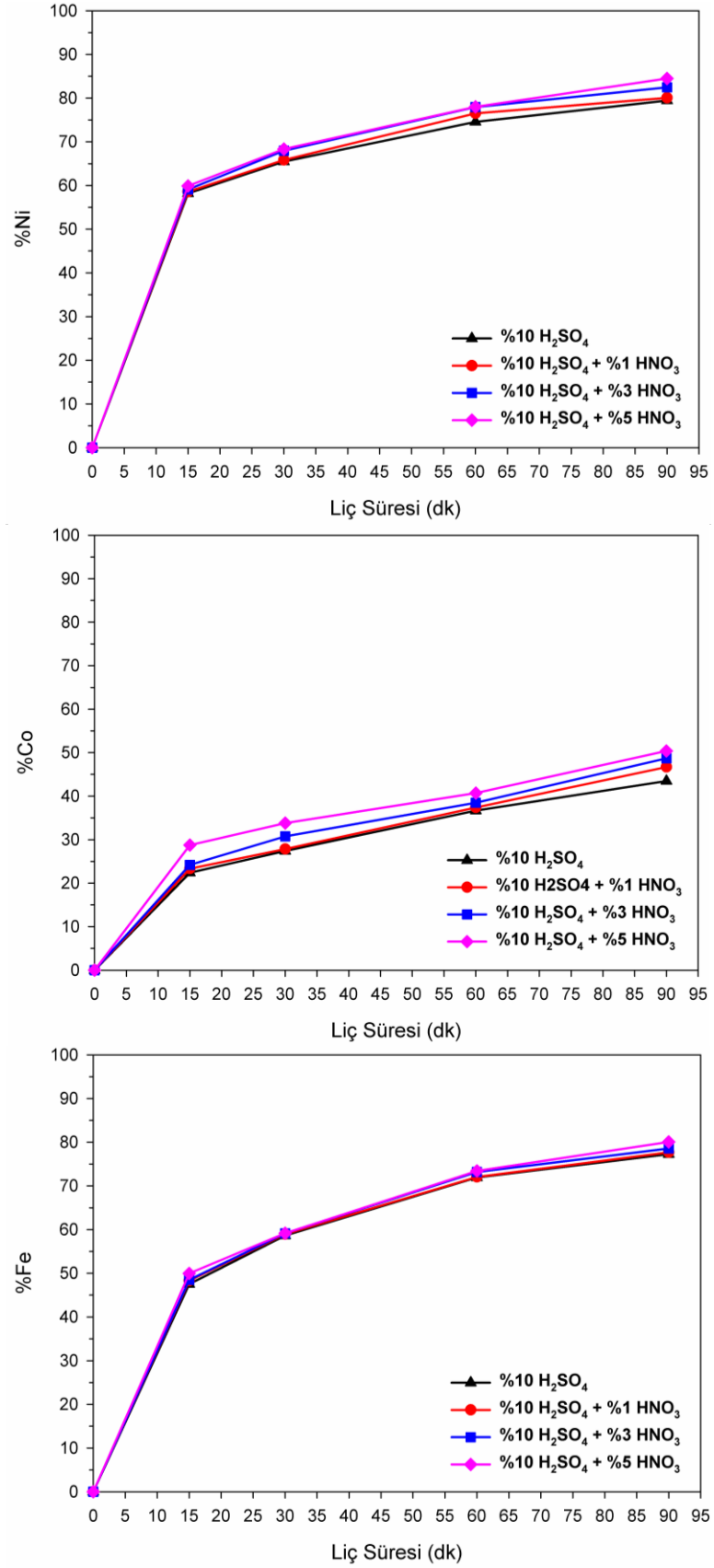
Şekil 5.21. Liç süresi ve sıcaklığının Ni, Co, Fe verimleri üzerindeki etkisi.

5.3.1.4. HNO₃ ilavesinin etkisi

Tablo 5.8. ve Şekil 5.22.'de %10 H₂SO₄'e %1 – 3 – 5 HNO₃ ilavesi ile hazırlanan çözelti ile lateritik nikel cevherinin 95°C'de, 15 dk., 30 dk., 60 dk. ve 90 dk. liçi sonucu nikel, kobalt ve demir verimleri karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. Bir önceki çalışmalarda en yüksek verimler 95°C'de elde edildiği için bu sıcaklık üzerinden deneyler yürütülmüş ve %10 H₂SO₄ ile çalışılan süre denemelerinde elde edilen verimlerin artırılıp artırılamayacağı araştırılmıştır. Görüldüğü gibi değişen oranlarda eklenen HNO₃, nikel için en fazla %5,07 verim artışı, %5 HNO₃ ilavesi ile 90 dk. liç sonunda gerçekleşirken, aynı şekilde kobalt ve demir için en yüksek verim artışları da %5 HNO₃ ilavesi ile 90 dk. liç sonunda gerçekleşmiştir. Bu değerler kobalt ve demir için sırasıyla %6,90 ve %2,78 olarak hesaplanmıştır.

Tablo 5.8. HNO₃ ilavesinin Ni, Co ve Fe verimleri üzerindeki etkisi.

%M	Liç Süresi (dk.)	%10 H ₂ SO ₄ + % HNO ₃			
		0	1	3	5
Ni	15	58,20	58,59	59,09	59,90
	30	65,46	65,83	67,96	68,34
	60	74,56	76,49	77,94	78,01
	90	79,43	80,07	82,46	84,50
Co	15	22,39	23,33	24,21	28,76
	30	27,39	27,84	30,74	33,79
	60	36,67	37,37	38,48	40,71
	90	43,49	46,70	48,71	50,39
Fe	15	47,51	48,31	48,51	49,98
	30	58,64	58,94	59,15	59,18
	60	71,93	72,05	73,17	73,42
	90	77,27	77,68	78,56	80,05



Şekil 5.22. HNO₃ ilavesinin Ni, Co ve Fe verimleri üzerindeki etkisi.

5.4. Mekanik Aktive Olmuş Lateritik Nikel Cevherinin Atmosferik Basıncıta Liçi

Bölüm 5.2.'de mekanik aktive olmuş cevherin karakterizasyonu sonuçlarına göre seçilen mekanik aktivasyon prosesi parametrelerinde, numune:bilya oranı 1:25 ve süre 15 dk. ve 60 dk. olacak şekilde hazırlanan cevher, 25°C, 50°C, 75°C ve 95°C'lerde farklı sürelerde atmosferik basınçta liçe tabi tutularak, aktive olmamış cevherin liçinde elde edilen verilerle kıyaslanarak, aktivasyonun etkisi saptanmaya çalışılmıştır.

Şekil 5.23. ve Tablo 5.9.'da 15 dk. mekanik aktive olmuş cevherin liçi sonucu elde edilen değerler verilmiştir. Mekanik aktive edilen cevherden nikel çözünürlüğü, prosesin ilk dakikalarında hızlı olarak gerçekleşmekte daha sonra ise nikel çözünürlüğü yavaşlamaktadır. 5 dk. – 120 dk. süre aralığı baz alındığında, 25°C, 50°C ve 75°C'lerde başlangıca göre verim artışı daha fazla olurken (sırası ile %9,35, %20,59, %21,11), 95°C'deki verim artışı %14,86 olarak bu sıcaklıklara göre daha düşük seviyede kalmıştır. 5 dk. liç süresindeki verimler kıyaslandığında ise 95°C'de ki verim tüm sıcaklıklara göre daha yüksektir. Mekanik aktive edilen cevherde çözünme düşük sıcaklıklarda daha uzun sürede gerçekleşirken, yüksek sıcaklıklarda daha kısa sürede gerçekleşmekte ama artan sürelerde verim artışı azalmaktadır.

Aktive edilmemiş cevher için elde edilen verilerle kıyaslandığında (Şekil 5.21. ve Tablo 5.7.) çözünmenin 25°C'de aktive olmamış cevher için %10'un aşağısında olduğu görülürken, 15 dk. aktive olmuş cevher için %40'ın üzerinde gerçekleştiği görülmektedir. 15 dk. mekanik aktive olan cevher için 95°C'de ilk 5 dk. sonrası nikel verimi %79,96 olarak hesaplanırken aktive olmamış cevher için ilk 5 dk. değeri %35,04 olarak tespit edilmiştir. Aktive olmamış cevherde 240 dk. sonunda elde edilen %91,04'lük nikel verimi, 15 dk. mekanik aktive olmuş cevherde 90 dk. sonunda %91,89 olarak elde edilebildiği gözlenmiştir. Ayrıca 15 dk. mekanik aktive olmuş cevherde ilk 5 dk. da %79,96 verimin, aktive olmamış cevherde 90 dk. sonunda %79,43 olarak elde edildiği dikkate alındığında, mekanik aktivasyonun,

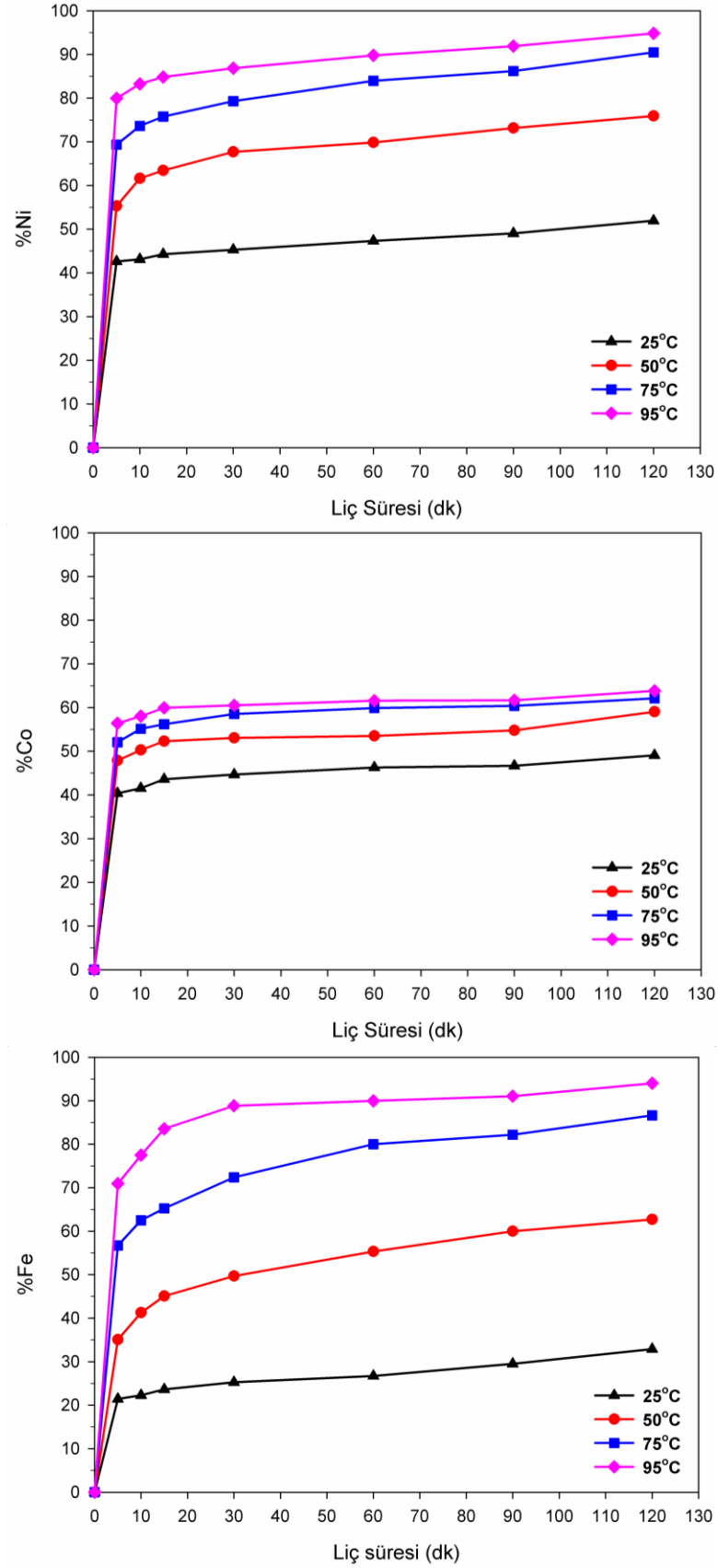
cevherin çözünme kabiliyetini artırarak, yüksek verimlere kısa liç sürelerinde ulaşılmasını mümkün kıldığı söylenebilir.

Tablo 5.9. 15 dk. mekanik aktive edilmiş cevherde, süre ve sıcaklığın Ni, Co, Fe verimleri üzerindeki etkisi.

%M	Liç Sıcaklığı (°C)	Liç Süresi (dk.)						
		5	10	15	30	60	90	120
Ni	25	42,61	43,11	44,27	45,28	47,33	49,03	51,96
	50	55,31	61,64	63,44	67,70	69,84	73,14	75,90
	75	69,35	73,61	75,76	79,31	83,95	86,19	90,46
	95	79,96	83,25	84,84	86,85	89,76	91,89	94,82
Co	25	40,37	41,54	43,59	44,68	46,27	46,66	49,08
	50	47,90	50,29	52,29	53,05	53,49	54,78	59,03
	75	52,05	55,13	56,19	58,52	59,88	60,39	62,10
	95	56,42	58,02	59,92	60,50	61,58	61,67	63,83
Fe	25	21,43	22,29	23,63	25,27	26,70	29,52	32,89
	50	35,06	41,28	45,09	49,68	55,33	60,00	62,71
	75	56,72	62,51	65,23	72,39	80,00	82,16	86,64
	95	70,95	77,48	83,55	88,83	89,98	91,04	93,99

15 dk. mekanik aktive edilen cevherde 25°C'de 5 dk. sonunda %40,37 Co çözünürlüğü sağlanırken, aktive edilmemiş cevherde bu değere ancak 95°C'de 60 dakikadan daha uzun sürelerde ulaşılabilir. Kobalt için 5 – 120 dk. aralığı incelendiğinde 120 dk. sonrasında 25°C ve 50°C için verim artışı sırasıyla %8,71 ve %11,13 olarak hesaplanırken 75°C ve 95°C'lerde daha düşük artış seviyesine sahip olup artış miktarı %10,05 ve %7,41 değerlerine düşmüştür.

Demir çözünürlüğü de nikel çözünürlüğüne benzer özellik göstererek 25°C, 50°C ve 75°C'de 120 dk. sonunda sıcaklığa göre artan verim gösterirken, 95°C'de artış eğilimi 50°C ve 75°C sıcaklıklardaki artışa nazaran daha düşük seviyede kalmıştır.



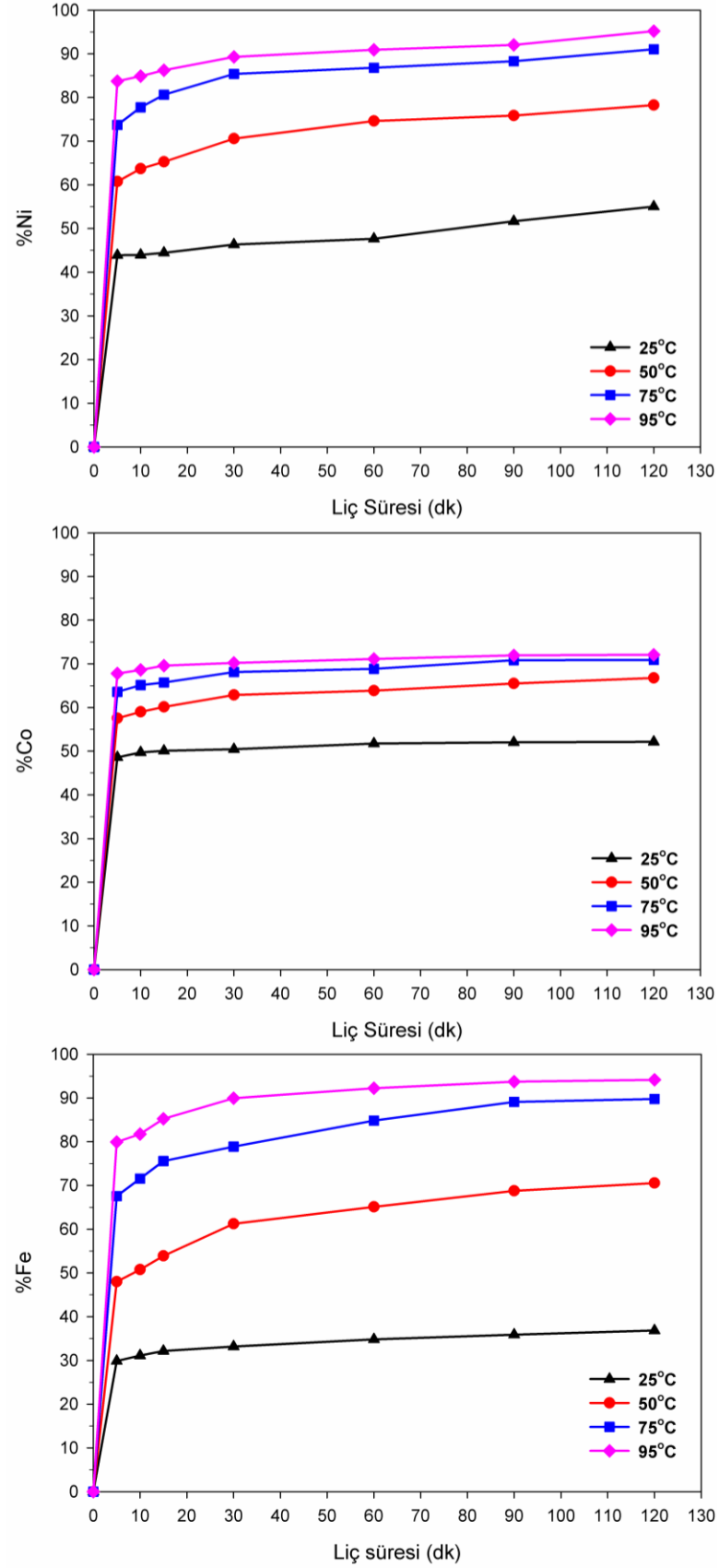
Şekil 5.23. 15 dk. mekanik aktive edilmiş cevherde, süre ve sıcaklığın Ni, Co, Fe verimleri üzerindeki etkisi.

15 dk. mekanik aktive edilen cevherin liç verimleri, aktive olmamış cevherin liç verimlerinden daha yüksek olduğu gibi HNO₃ ilavesi ile yapılan çalışmalardan da yüksek sonuçlar göstermiştir. %5 HNO₃'ün %10 H₂SO₄'e ilavesi ile 95°C'de 90 dk. liç sonunda %84,50 Ni, %50,39 Co ve %80,05 Fe verimi elde edilirken 15 dk. mekanik aktive edilen cevherde 95°C'de 90 dk. sonunda %91,89 Ni, %61,67 Co ve %91,04 Fe verimi elde edilmiştir.

Şekil 5.24. ve Tablo 5.10.'da 60 dk. mekanik aktive olmuş numunenin atmosferik liçinde sıcaklık ve sürenin nikel, kobalt ve demir verimleri üzerindeki etkisi verilmiştir. Aktive olmamış cevherin atmosferik liçine göre verimler kıyaslandığında, 15 dk. mekanik aktive olmuş cevherin atmosferik liçinde olduğu gibi verimler oldukça yüksektir. Süre ve sıcaklık değişimi ile çözeltilmeye geçebilecek metal davranışı, 15 dk. aktive olmuş cevherin liç davranışı ile aynıdır. 95 °C'de, 5 dk. sonunda %83,72 verimle nikel çözeltilmeye geçmiş ve sürenin daha fazla uzatılmasıyla verim artışı minimum seviyelerde kalmıştır. Kobalt, nikel ile benzer davranış göstermiştir. Aynı şekilde 95°C'de ilk 5 dk. sonunda %67,79 verimle kobalt çözeltilmeye geçmiş, daha fazla sürenin arttırılması ile verim artışı minimum düzeyde kalmıştır. Nikel ve kobalt için bahsedilen davranış, demir içinde geçerlidir.

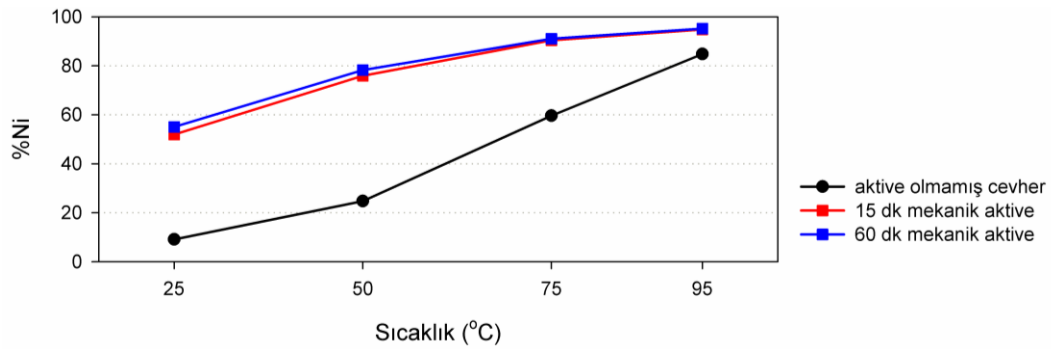
Tablo 5.10. 60 dk. mekanik aktive edilmiş cevherde, süre ve sıcaklığın Ni, Co, Fe verimleri üzerindeki etkisi.

%M	Liç Sıcaklığı (°C)	Liç Süresi (dk.)						
		5	10	15	30	60	90	120
Ni	25	43,88	43,95	44,45	46,34	47,67	51,66	55,03
	50	60,76	63,70	65,28	70,59	74,62	75,84	78,25
	75	73,70	77,75	80,61	85,40	86,82	88,30	91,04
	95	83,72	84,87	86,23	89,29	90,93	92,02	95,18
Co	25	48,60	49,70	50,07	50,45	51,76	52,02	52,14
	50	57,54	59,01	60,14	62,86	63,86	65,49	66,77
	75	63,59	65,14	65,71	68,13	68,85	70,82	70,88
	95	67,79	68,60	69,60	70,21	71,11	71,93	72,08
Fe	25	29,88	31,13	32,15	33,18	34,81	35,88	36,86
	50	48,01	50,77	53,90	61,22	65,09	68,76	70,54
	75	67,56	71,58	75,58	78,87	84,83	89,10	89,77
	95	79,91	81,76	85,24	89,95	92,23	93,71	94,13



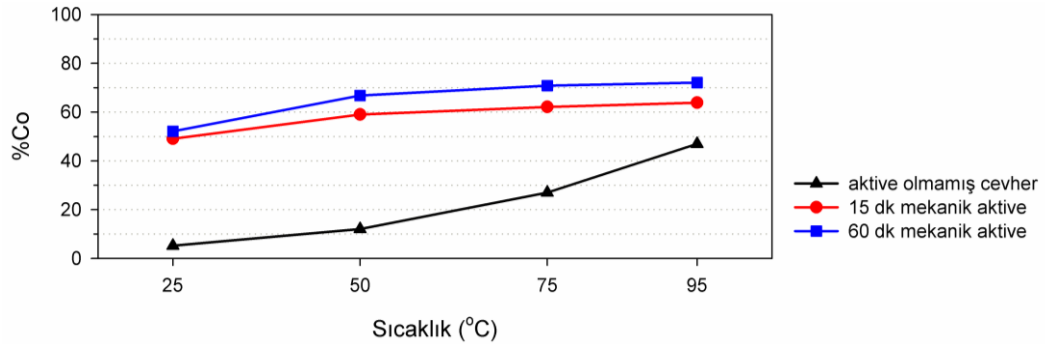
Şekil 5.24. 60 dk. mekanik aktive edilmiş cevherde, süre ve sıcaklığın Ni, Co, Fe verimleri üzerindeki etkisi.

Şekil 5.25.'de, 120 dk. sabit liç süresinde, sıcaklık artışına karşı nikelin, aktive olmamış, 15 ve 60 dk. mekanik aktive olmuş cevherde atmosferik liç davranışı grafik olarak karşılaştırma yapabilmek adına birlikte verilmiştir. Görüldüğü gibi, aktive olmamış cevherde sıcaklık artışı ile verim sürekli artmaktadır. 15 ve 60 dk. aktive olmuş cevherde ise, sıcaklığın 25°C'den 50°C'ye kadar arttırılması ile çözeltiye geçen nikel miktarı artarken, sıcaklığın daha fazla arttırılması ile bu artış eğilimi azalmıştır. Mekanik aktive olmuş numunelerde 25°C'de çözeltiye geçen nikel miktarı %50 seviyelerine 120 dk. sonunda ulaşılmıştır. Aktive olmamış cevherde 25°C'de 120 dk. sonunda bu oran %10 seviyelerinde kalmıştır. 15 ve 60 dk. aktive olmuş cevherde tüm sıcaklıklarda nikelin çözeltiye geçiş oranları birbirine oldukça yakındır.



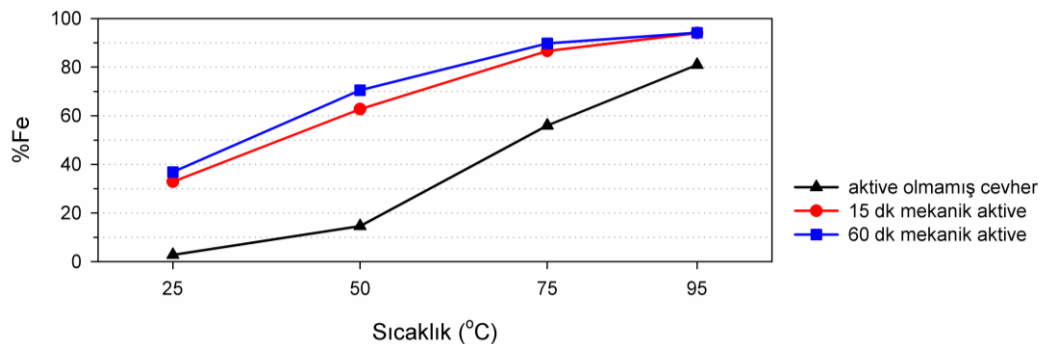
Şekil 5.25. 120 dk. sabit liç süresinde, sıcaklık artışına karşı nikelin, aktive olmamış, 15 ve 60 dk. mekanik aktive olmuş cevherde atmosferik liç davranışı.

Şekil 5.26.'da 120 dk. sabit liç süresinde, sıcaklık artışına karşı kobaltın, aktive olmamış, 15 ve 60 dk. mekanik aktive olmuş cevherde atmosferik liç davranışı grafik olarak karşılaştırma yapabilmek adına birlikte verilmiştir. Nikelin davranışından farklı olarak, Şekil 5.26. incelendiğinde kobaltın çözeltiye geçişi, aktive olmuş cevherlerde yaklaşık 50°C'de sabitlenmiştir. Nikelin çözeltiye geçişi ise yaklaşık 75°C'de sabitlenmiştir. 25°C'de 120 dk. sonunda çözeltiye geçen kobalt miktarı, aktive olmamış cevherde %10'un altında kaldığı görülürken, 15 ve 60 dk. aktive olmuş cevherde bu oran yaklaşık %50 civarındadır.



Şekil 5.26. 120 dk. sabit liç süresinde, sıcaklık artışına karşı kobaltın, aktive olmamış, 15 ve 60 dk. mekanik aktive olmuş cevherde atmosferik liç davranışı.

Şekil 5.27.'de, 120 dk. sabit liç süresinde, sıcaklık artışına karşı demirin, aktive olmamış, 15 ve 60 dk. mekanik aktive olmuş cevherde atmosferik liç davranışı grafik olarak karşılaştırma yapabilmek adına birlikte verilmiştir. Şekil 5.27. incelendiğinde, sabit sürede sıcaklığın arttırılması ile çözeltilmeye geçen demir miktarında artış olduğu görülmektedir. Fakat aktive olmuş cevherlerde 75°C'de bu artış eğilimi yavaşlamıştır. Demirin bu davranışı, nikelin davranışına benzemektedir. 15 dk. ve 60 dk. mekanik aktive olmuş numunelerin verimleri ise 75°C ve 95°C'de birbirine oldukça yakındır.



Şekil 5.27. 120 dk. sabit liç süresinde, sıcaklık artışına karşı demirin, aktive olmamış, 15 ve 60 dk. mekanik aktive olmuş cevherde atmosferik liç davranışı.

5.5. Kinetik İnceleme

Liç prosesinin daha iyi kontrolü için, liç kinetiği ve mekanizmasının nicel olarak sunulması zorunlu olduğunu ve Habashi, Sohn ve Wadsworth tarafından sunulan iki adet küçülen çekirdek modeli (shrinking core model) denklemleri kullanarak, liç reaksiyonlarının hızının kontrol edici adımının belirlenmesi ile başarılı olduğu Thubake

ve arkadaşları tarafından ifade edilmiştir [113]. Belirttikleri modeller Eşitlik 5.3. ve Eşitlik 5.4.'de verilmiştir.

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k \cdot t \quad (5.3)$$

$$1 - 2\alpha/3 - (1 - \alpha)^{2/3} = k \cdot t \quad (5.4)$$

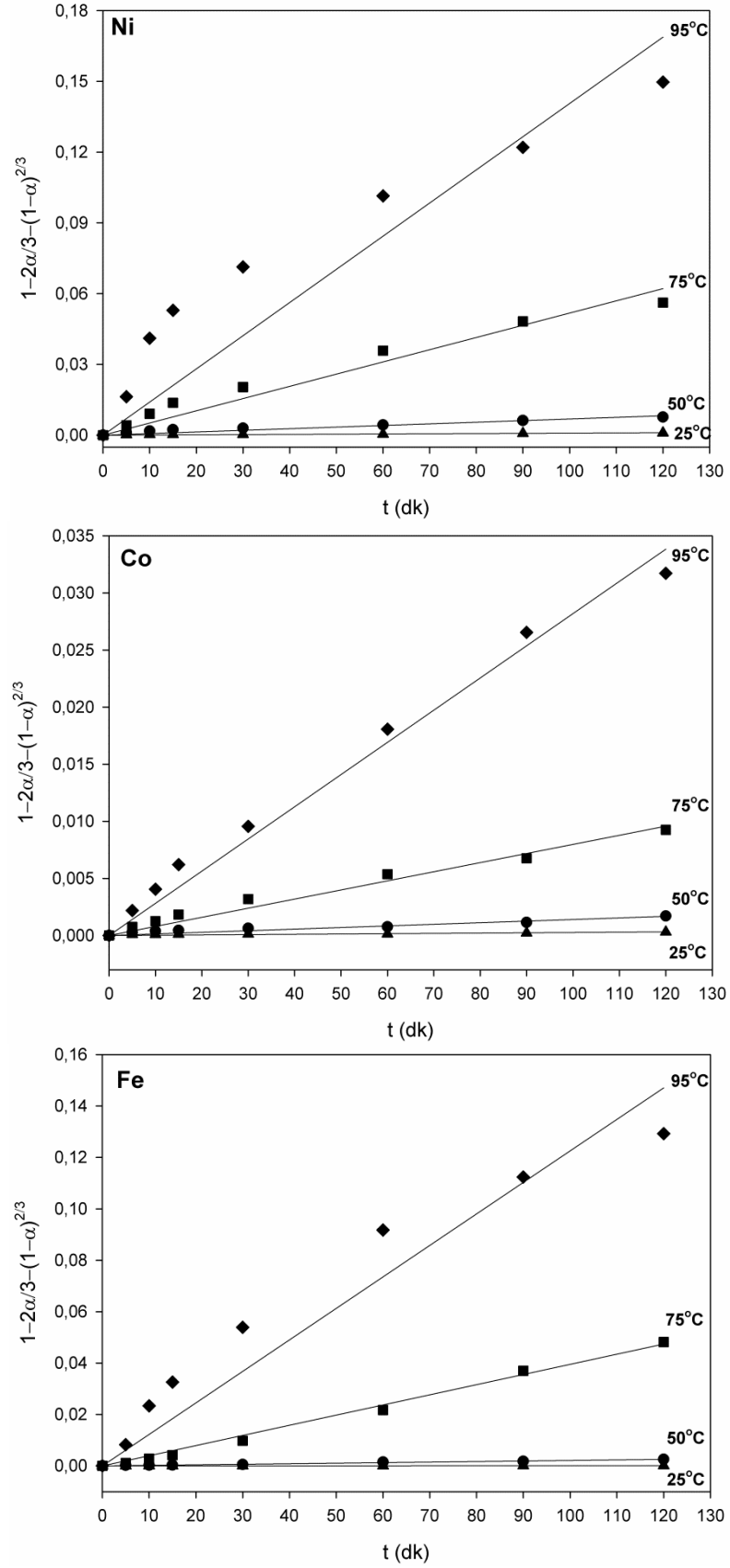
Eşitlik 5.3. ve 5.4.'teki " α " reaksiyon gerçekleşme oranını, " k " reaksiyon hız sabitini ve " t " liç süresini belirtmektedir. Eşitlik 5.3., eğer reaksiyon ara yüzey reaksiyonu ile kontrol ediliyorsa yani liç hızı kontrol adımı, mineral tanelerin yüzeyinde meydana gelen kimyasal reaksiyon tarafından kontrol ediliyor ise bu denklem kullanılmaktadır. Eşitlik 5.4. ise eğer reaksiyon difüzyon ile kontrol ediliyorsa yani mineral tane yüzeyi üzerinde oluşan ürün tabakası içerisinde liç reaktifinin difüzyonu ile gerçekleşiyorsa kullanılır [111, 113].

Kursunoglu ve Kaya, katı taneler ve sıvı arasındaki reaksiyonun hız kontrol adımının aşağıdakilerden birinin olabileceğini ifade etmişler [112];

1. Taneye bitişik olan sınır tabakasında, sıvı içindeki reaktiflerin veya ürün türlerinin kütle transferi,
2. Tane yüzeyi üzerinde heterojen reaksiyon,
3. İnternal por difüzyonu.

Oksit minerallerin liç kinetiği, sistemdeki H^+ iyonlarının aktivitesine bağlıdır. Oksit minerallerin çözünürlüğü, yüzey üzerindeki kimyasal reaksiyonlar ya da sınır tabakası film içerisinde difüzyon ile kontrol edilir [112].

Şekil 5.28.'de $1 - 2\alpha/3 - (1 - \alpha)^{2/3}$ denkleminin karşı t (zaman) grafikleri verilmiştir.



Şekil 5.28. Aktive olmamış cevherin liçinde Ni, Co, Fe çözünlülüğü için $1 - 2\alpha/3 - (1 - \alpha)^{2/3}$ denkleminde karşı t (zaman) grafiği.

Tablo 5.11., Tablo 5.12. ve Tablo 5.13.'de sırasıyla aktive olmamış cevherden Ni, Co ve Fe çözünürlüğü için Eşitlik 5.4.'de verilen Ginstling-Brounshtein denklemi yardımıyla hesaplanan kinetik verileri verilmiştir. Ginstling-Brounshtein, parabolik oran yasasını hariç tutarak Lander'in varsayımını kullanarak modele ulaşmışlardır. Parabolik oran yasası reaksiyon yüzey alanının sabit kaldığını belirtmektedir. Ancak küresel partikülleri dikkate aldıklarında, reaksiyon ilerledikçe yüzey alanının küçüldüğünü belirtmişlerdir [114].

Tablo 5.11. Aktive olmamış cevherin liçinde Ni çözünürlüğü için $1 - 2\alpha/3 - (1 - \alpha)^{2/3} = k.t$ eşitliğine göre kinetik veriler.

Sıcaklık (°C)	Zaman (dk.)	k	ln k	ln k - 1/T eğim	Ea
25	5-120	$8,43 \times 10^{-6}$	-11,68	b[0] = 15,72 b[1] = -8159,57 $r^2 = 0,997$	67,85 kJ/mol
50	5-120	$6,88 \times 10^{-5}$	-9,58		
75	5-120	$5,18 \times 10^{-4}$	-7,57		
95	5-120	$1,41 \times 10^{-3}$	-6,57		

Tablo 5.12. Aktive olmamış cevherin liçinde Co çözünürlüğü için $1 - 2\alpha/3 - (1 - \alpha)^{2/3} = k.t$ eşitliğine göre kinetik veriler.

Sıcaklık (°C)	Zaman (dk.)	k	ln k	ln k - 1/T eğim	Ea
25	5-120	$2,64 \times 10^{-6}$	-12,84	b[0] = 11,66 b[1] = -7331,13 $r^2 = 0,997$	60,96 kJ/mol
50	5-120	$1,40 \times 10^{-5}$	-11,18		
75	5-120	$7,98 \times 10^{-5}$	-9,44		
95	5-120	$2,82 \times 10^{-4}$	-8,17		

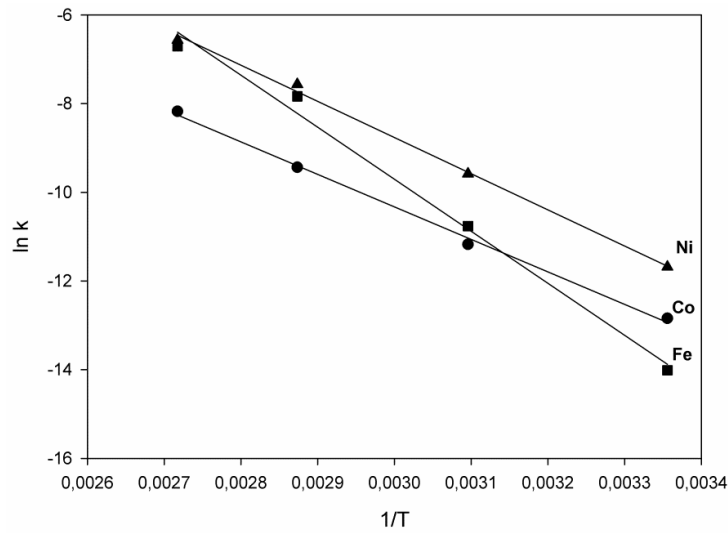
Tablo 5.13. Aktive olmamış cevherin liçinde Fe çözünürlüğü için $1 - 2\alpha/3 - (1 - \alpha)^{2/3} = k.t$ eşitliğine göre kinetik veriler.

Sıcaklık (°C)	Zaman (dk.)	k	ln k	ln k - 1/T eğim	Ea
25	5-120	$8,20 \times 10^{-7}$	-14,01	b[0] = 25,51 b[1] = -11738,56 $r^2 = 0,992$	97,62 kJ/mol
50	5-120	$2,12 \times 10^{-5}$	-10,76		
75	5-120	$3,95 \times 10^{-4}$	-7,84		
95	5-120	$1,23 \times 10^{-3}$	-6,70		

Tablo 5.11., Tablo 5.12. ve Tablo 5.13.'deki k verileri incelendiğinde, düşük sıcaklıklarda liç reaksiyon hızının oldukça yavaş olduğu ve sıcaklık arttıkça liç reaksiyonunun hızlandığı görülmektedir. Fakat 25°C'den 50°C'ye geçerken hızlanma oranı daha yüksekken, 50°C'den sonraki sıcaklıklar için hızlanma oranı artışı daha

düşüktür. Ayrıca 95°C'de nikelin çözünürlüğü daha fazla iken (demir ve kobalta göre), nikeli demir ve daha sonra kobalt takip etmektedir. Tablo 5.7.'de verilen sıcaklık ve süreye göre çözeltiye geçen nikel, kobalt ve demir oranları ile birlikte düşünüldüğünde sonuçlar gayet uyumludur.

Şekil 5.29.'da ise aktive olmamış cevherin liçi için $\ln k - 1/T$ grafiği (Arrhenius eğrisi) verilmiştir. Nikel, kobalt ve demir için ilgili eğrinin eğiminden tespit edilen aktivasyon enerjileri (E_a) sırası ile, 67,85 kJ/mol, 60,96 kJ/mol ve 97,62 kJ/mol'dür.



Şekil 5.29. Aktive olmamış cevherin liçi için $\ln k - 1/T$ grafiği (Arrhenius eğrisi).

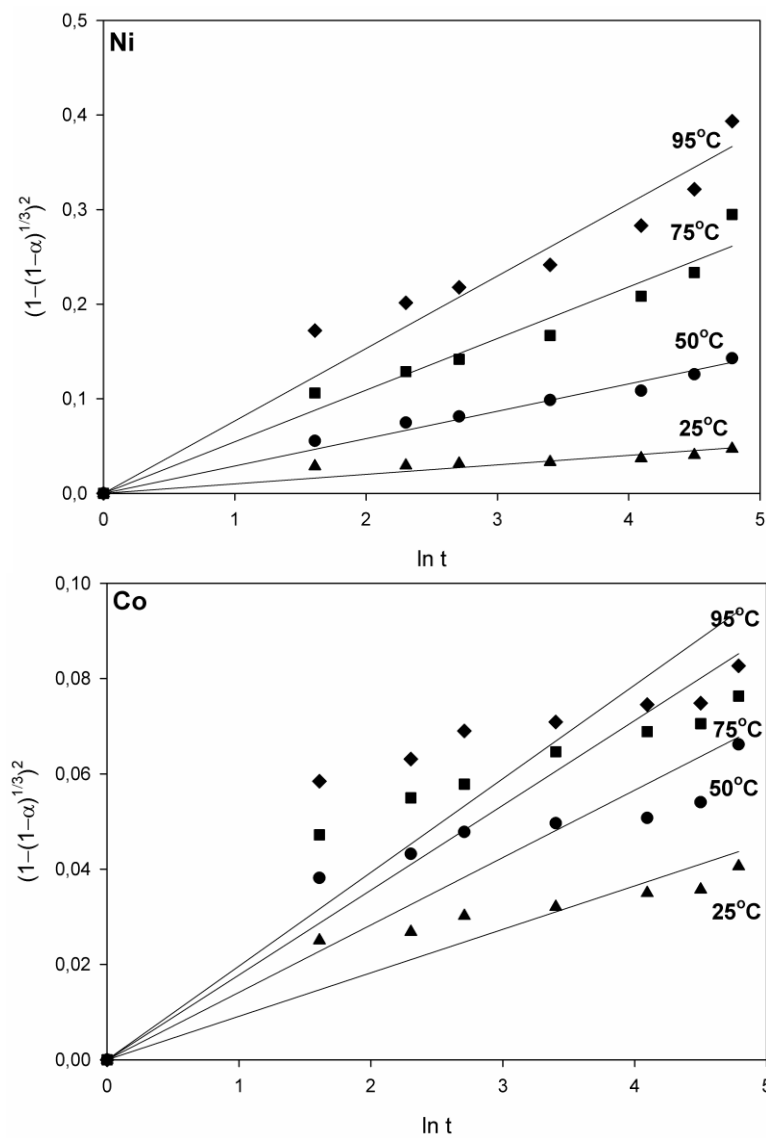
Aktive olmamış cevherde kullanılan Eşitlik 5.4.'teki Ginstling-Brounshtein denklemi, aktive olmuş cevherlere uyum göstermemiştir. Aktive olmuş cevherler için Eşitlik 5.5.'deki Kröger ve Ziegler denklemi kullanılarak liç kinetiği ve mekanizması çalışılmıştır.

$$\left(1 - (1 - \alpha)^{1/3}\right)^2 = k \cdot \ln t \quad (5.5)$$

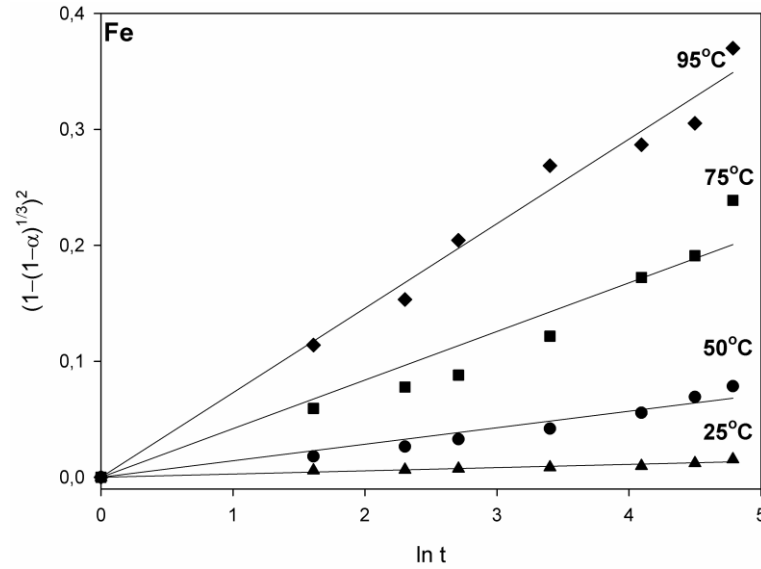
Kröger ve Ziegler denklemi de Ginstling-Brounshtein denklemi gibi difüzyon kontrollü mekanizmalarda kullanılan bir eşitliktir [115]. Kröger ve Ziegler, Lander'in sabit bir difüzyon katsayısı varsayımının tüm katı sistemlere, özellikle bir reaksiyonun erken safhasında, uygulanabilir olmadığını varsaymışlardır. Kröger ve

Ziegler, Lander geometrisini kullanmış ve taşınan türlerin difüzyon katsayısının zamanla ters orantılı olduğu belirtilmiştir [114].

Şekil 5.30.'da ise $(1 - (1 - \alpha)^{1/3})^2$ denklemine karşı $\ln t$ (zaman) grafikleri verilmiştir. Şekil 5.30.'daki kobaltın grafiği incelendiğinde ise eğrilerin noktaları kesmediği tespit edilmiştir. Kobaltın çözünürlüğü kısa sürede gerçekleşmektedir. Şekil 5.20.'den de görülebileceği gibi her bir sıcaklıkta süre artışı ile verim çok fazla değişmemektedir.



Şekil 5.30. 15 dk. aktive olmuş cevherin liçinde Ni, Co, Fe çözünürlüğü için $(1 - (1 - \alpha)^{1/3})^2$ denklemine karşı $\ln t$ (zaman) grafiği.



Şekil 5.30. (Devamı)

Tablo 5.14., ve Tablo 5.15.'de sırasıyla 15 dk. mekanik aktive olmuş cevherden Ni, Fe çözünürlüğü için Eşitlik 5.5.'de verilen, Kröger ve Ziegler denklemi yardımıyla hesaplanan kinetik verileri verilmiştir. Şekil 5.30.'da verilen kobalt grafiğinde eğrilerin noktaları kesmemesinden dolayı çözünürlük aktivasyon enerjisi hesaplanamamıştır.

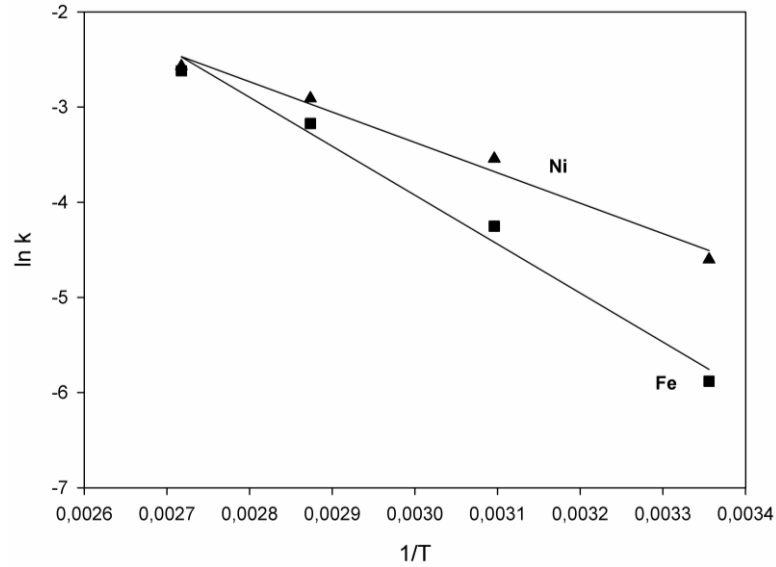
Tablo 5.14. 15 dk. aktive olmuş cevherin içinde Ni çözünürlüğü için $(1 - (1 - \alpha)^3)^2 = k \cdot \ln t$ eşitliğine göre kinetik veriler.

Sıcaklık (°C)	Zaman (dk.)	k	ln k	ln k - 1/T eğim	Ea
25	5-120	0,010031	-4,60	b[0]= 6,21 b[1]= -3192,91 r ² = 0,983	26,55 kJ/mol
50	5-120	0,028942	-3,54		
75	5-120	0,054585	-2,91		
95	5-120	0,076591	-2,57		

Tablo 5.15. 15 dk. aktive olmuş cevherin içinde Fe çözünürlüğü için $(1 - (1 - \alpha)^3)^2 = k \cdot \ln t$ eşitliğine göre kinetik veriler.

Sıcaklık (°C)	Zaman (dk.)	k	ln k	ln k - 1/T eğim	Ea
25	5-120	$2,79 \times 10^{-3}$	-5,88	b[0]= 11,51 b[1]= -5145,75 r ² = 0,988	42,79 kJ/mol
50	5-120	0,014249	-4,25		
75	5-120	0,041927	-3,17		
95	5-120	0,07291	-2,62		

Şekil 5.31.'de ise 15 dk. mekanik aktive olmuş cevherin liçi için $\ln k - 1/T$ grafiği (Arrhenius eğrisi) verilmiştir. Arrhenius eğrisinin eğiminden hesaplanan nikel ve demir çözünürlük aktivasyon enerjileri sırasıyla 26,55 kJ/mol ve 42,79 kJ/mol'dür.

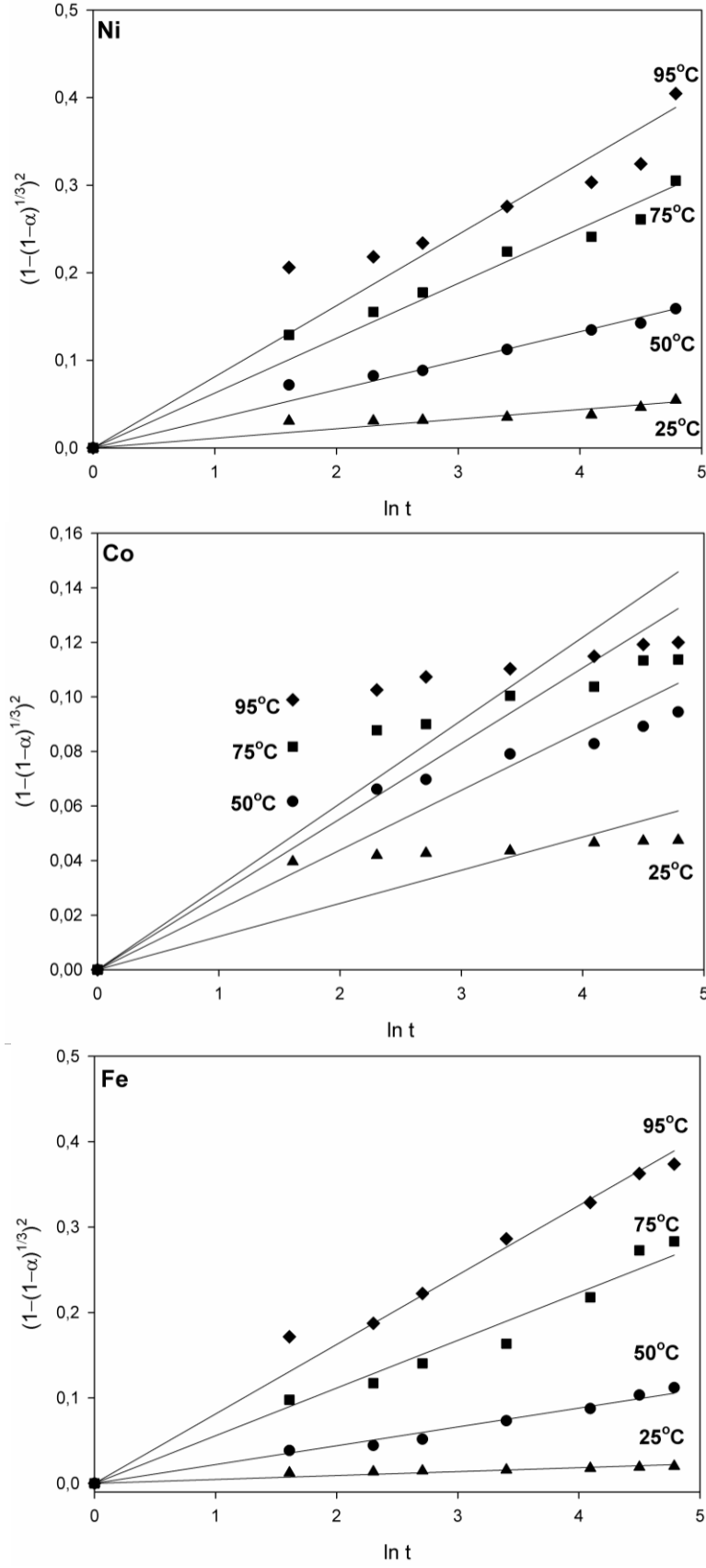


Şekil 5.31. 15 dk. aktive olmuş cevherin liçi için $\ln k - 1/T$ grafiği (Arrhenius eğrisi).

Tablo 5.14., Tablo 5.15.'den ve Şekil 5.30.'dan, 15 dk. aktive olmuş cevherde nikel ve demir çözünürlük hız sabiti değerleri, aktive olmamış cevhere göre daha yüksektir. Tablo 5.9. incelendiğinde nikelin liç reaksiyonunun ilk 5 dk. içerisinde oda sıcaklığında bile %40'ın üzerinde tamamlandığı görülmektedir. Yani 15 dk. aktive olmuş cevherde liç aktive olmamış cevhere göre kısa sürede gerçekleşmektedir

Şekil 5.32.'de ise 60 dk. aktive olmuş cevher için $(1 - (1 - \alpha)^{1/3})^2$ denkleme karşı $\ln t$ (zaman) grafikleri verilmiştir. Kobaltın grafiği incelendiğinde ise 15 dk. aktive olmuş cevherdekine benzer olarak, eğrilerin noktaları kesmediği görülmektedir.

Tablo 5.16. ve Tablo 5.17.'de sırasıyla 60 dk. mekanik aktive olmuş cevherden Ni ve Fe çözünürlüğü için Eşitlik 5.5.'de verilen Kröger ve Ziegler denklemi yardımıyla hesaplanan kinetik verileri verilmiştir. Şekil 5.33.'de verilen kobalt grafiğinde eğrilerin noktaları kesmemesinden dolayı hesaplama yapılamamıştır.



Şekil 5.32. 60 dk. aktive olmuş cevherin liçinde Ni, Co, Fe çözünürlüğü için $(1 - (1 - \alpha)^{1/3})^2$ denklemine karşı $\ln t$ (zaman) grafiği.

Tablo 5.16. 60 dk. aktive olmuş cevherin liçinde Ni çözünürlüğü için $(1 - (1 - \alpha)^{1/3})^2 = k \cdot \ln t$ eşitliğine göre kinetik veriler.

Sıcaklık (°C)	Zaman (dk.)	k	ln k	ln k – 1/T eğim	Ea
25	5-120	0,01	-4,51	b[0]= 6,24 b[1]= -3167,11 r ² = 0,971	26,34 kJ/mol
50	5-120	0,03	-3,41		
75	5-120	0,06	-2,77		
95	5-120	0,08	-2,51		

Tablo 5.17. 60 dk. aktive olmuş cevherin liçinde Fe çözünürlüğü için $(1 - (1 - \alpha)^{1/3})^2 = k \cdot \ln t$ eşitliğine göre kinetik veriler.

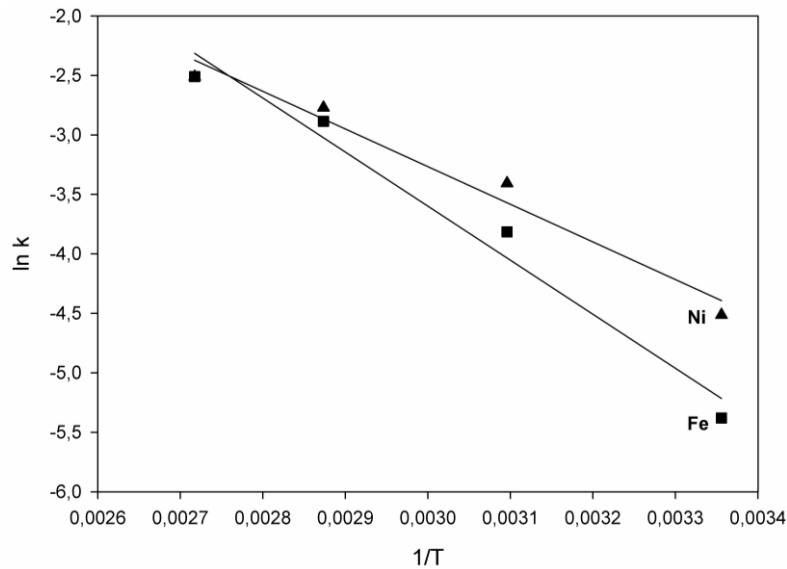
Sıcaklık (°C)	Zaman (dk.)	k	ln k	ln k – 1/T eğim	Ea
25	5-120	$4,61 \times 10^{-3}$	-5,38	b[0]= 10,03 b[1]= -4544,17 r ² = 0,973	37,79 kJ/mol
50	5-120	0,022053	-3,81		
75	5-120	0,055805	-2,89		
95	5-120	0,081307	-2,51		

60 dk. aktive cevherin reaksiyon hız sabitleri incelendiğinde, 15 dk. aktive olmuş cevherin değerlerinden biraz daha yukarıdadır. Tablo 5.9. ve 5.10. incelendiğinde 15 ve 60 dk. mekanik aktive olmuş numunelerden nikel, kobalt ve demir çözünürlüklerinin benzer oranlarda olduğu görülmektedir.

Cevherden nikel çözünürlüğünün aktivasyon enerjisinin farklı liç çözeltilerinde 53,90 kJ/mol'den 74,53 kJ/mol'e kadar değiştiği literatürdeki bir çalışmada belirtilmiştir [111]. Kullanılan cevherin mineralojisinin, tane boyutu, liç çözeltisi türü gibi parametreler çözünme davranışını değiştirebilmektedir. Girgin ve arkadaşları, %60'luk H₂SO₄ çözeltisi ile gerçekleştirdikleri deneylerde nikel çözünürlük reaksiyonunun kimyasal kontrollü olduğunu ve aktivasyon enerjisi olarak da 30,36 kJ/mol, demir için ise 38,33 kJ/mol olarak hesapladıklarını belirtmişlerdir [116]. Ağacayak ve Zedef, sülfürik asit ortamında lateritik nikel cevherinden nikel çözünürlüğünün, difüzyon kontrollü olduğunu ve 68,66 kJ/mol'lük bir aktivasyon enerjisinin hesaplandığını belirtmişlerdir [117]. Stopić ve arkadaşları, lateritik cevherinin liçinde, sülfürik asit ve ürünlerin, cevher matrisine difüzyonu ile kontrol edildiğini, kimyasal reaksiyonun oldukça hızlı olduğunu, partikül yüzeyinde poroz

SiO₂ tabakasını ürettiğini, sülfürik asitin reaksiyona girmemiş kısım ile reaksiyona girmek için bu tabakayı geçmesi gerektiğini belirtmişlerdir [118].

Şekil 5.33.'de ise 60 dk. mekanik aktive olmuş lateritin liçi için $\ln k - 1/T$ grafiği (Arrhenius eğrisi) verilmiştir. Arrhenius eğrisinin eğiminden hesaplanan nikel ve demir çözünürlük aktivasyon enerjileri sırasıyla 26,34 kJ/mol ve 37,79 kJ/mol'dür.

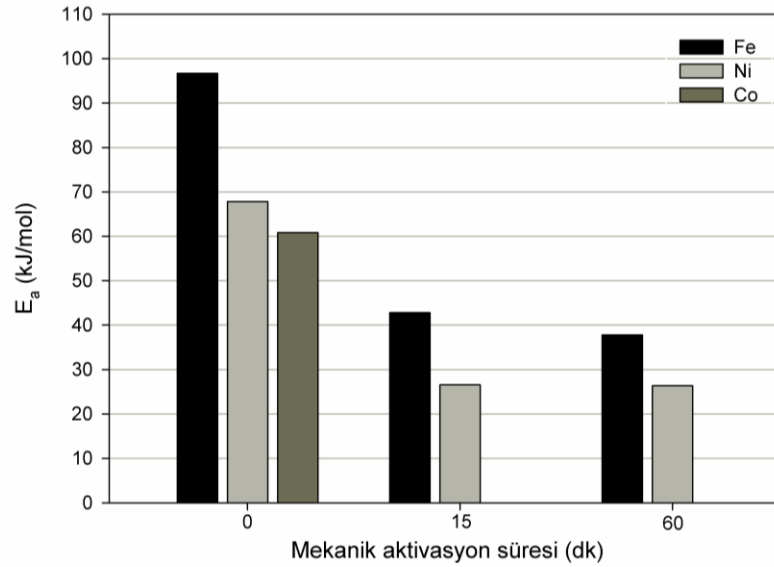


Şekil 5.33. 60 dk. aktive olmuş cevherin liçi için $\ln k - 1/T$ grafiği (Arrhenius eğrisi).

Tablo 5.18.'de ve Şekil 5.34.'te nikel, kobalt ve demirin çözünme aktivasyon enerjileri kıyaslamalı olarak verilmiştir. Görüldüğü gibi aktive olmuş numunelerde aktivasyon enerjisi, aktive olmamış cevhere göre daha düşüktür. 15 ve 60 dk. mekanik aktivasyon arasında çok az bir fark vardır. Yani aktivasyon süresinin 15 dk'dan daha fazla arttırılması gereksizdir.

Tablo 5.18. Ni, Co ve Fe'nin çözünme aktivasyon enerjileri.

Çözünen element	Aktive olmamış	15 dk.	60 dk.
	Ea (kJ/mol)	Ea (kJ/mol)	Ea (kJ/mol)
Nikel	67,85	26,55	26,34
Kobalt	60,96	-	-
Demir	97,62	42,79	37,79

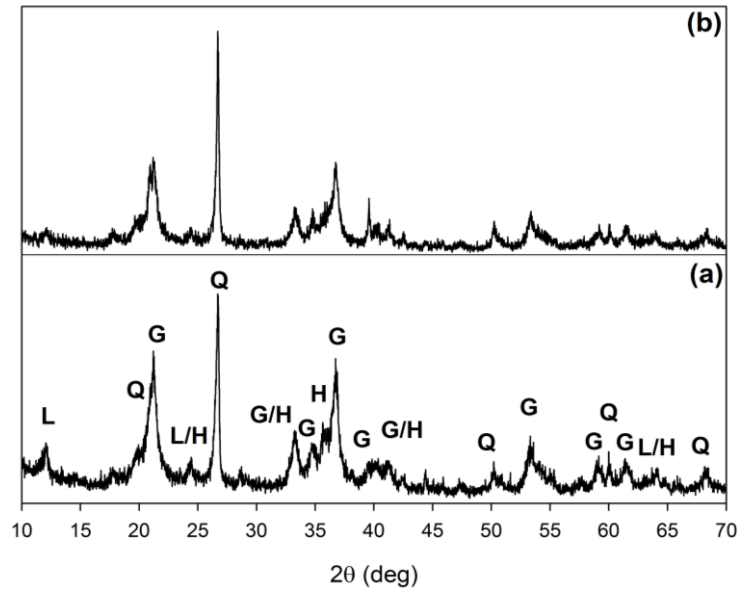


Şekil 5.34. Ni, Co ve Fe'nin çözünme aktivasyon enerjileri.

5.6. Liç Sonrası Katı Atık Karakterizasyonu

Lateritik nikel cevherinin çözünme davranışını daha iyi tanımlayabilmek adına liç sonrası katı atık, XRD, elementel haritalama ve FTIR ile analiz edilmiştir.

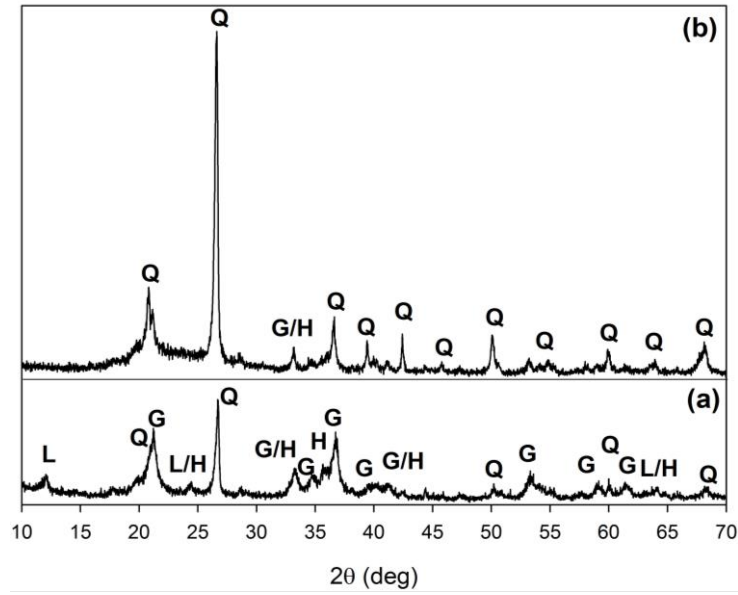
Şekil 5.35. (a-b)'de sırasıyla cevherin ve hacimce %10'luk H_2SO_4 çözeltisi ile $25^\circ C$ 'de 1:20 katı:sıvı oranında 240 dk. liçi sonucu elde edilen katı atığın karşılaştırmalı olarak XRD analizleri verilmiştir. Cevher liç sonrası hemen hemen yapısını korumuştur. Sadece götit fazına ait piklerde önemsenmeyecek bir şiddet düşüşü olmuştur. Fakat lizardit fazına ait pik, katı atıkta hemen hemen yok olmuştur. Tablo 5.7. incelenirse, $25^\circ C$ 'de 240 dk. sonunda sadece %9,81 Ni, %5,73 Co ve %3,24 Fe çözeltiliye geçebilmiştir. Yani cevherde nikel, kobalt ve demir içeren fazlar çok az çözünebilmiştir. Nikelin götit yapısı içerisinde yer alan olduğu düşünüldüğünde, demir ile aynı oranda bir çözünme beklenirdi. Fakat nikel, demirden daha fazla çözeltiliye geçmiş ve lizardit fazına ait pikinde kaybolduğu düşünüldüğünde, nikelin sadece götit yapısında değil, lizardit yapısında da bulunduğu çıkarımı yapılabilir.



Şekil 5.35. (a) cevherin ve (b) cevherin 25°C'de 240 dk. %10 H₂SO₄ liçi sonucu elde edilen katı atığın XRD analizi (Q: Kuvars, G: Götit, H: Hematit, L: Lizardit 1T).

Şekil 5.36. (a-b)'de sırasıyla cevherin ve hacimce %10'luk H₂SO₄ çözeltisi ile 95°C'de 1:20 katı:sıvı oranında 240 dk. liçi sonucu elde edilen katı atığın karşılaştırmalı olarak XRD analizleri verilmiştir. Lizardit fazına ait pik tamamen kaybolmuştur, kuvars pikleri şiddetlenmiş, yeni kuvars pikleri tespit edilebilir hale gelmiştir. Atıkta tespit edilebilen, çakışan götit ve hematit pikinde ise cevherdekine nazaran pik genişliği daralmıştır, şiddeti düşmüştür. Diğer dikkat çekici bir olay ise, 15°-30° aralığının X-eksenine olan uzaklığının, diğer bir deyişle BG değerinin artmış olmasıdır. Bu da kristal yapının liç ile bozulduğu anlamına gelir. Liç sonrası çözeltiye %91,04 Ni, %47,98 Co ve %86,96 Fe geçmiştir. Şekil 5.35.'in açıklamasında olduğu gibi, nikel demirden daha fazla çözülmüştür. Nikel oranının daha fazla olması lizardit pikinin kaybolmasına yani nikelin sadece götütte değil bu yapıda da bulunduğunu tekrar düşündürmekte, demir oranının ise %90'ı geçmemesi ise yapıda halen mevcut götit ve/veya hematit piklerinin olmasına dayandırılabilir.

Şekil 5.37. (a-b)'de sırasıyla 15 dk. mekanik aktive olmuş cevherin ve hacimce %10'luk H₂SO₄ çözeltisi ile 95°C'de 1:20 katı:sıvı oranında 120 dk. liç sonucu elde edilen katı atığın karşılaştırmalı olarak XRD analizleri verilmiştir.

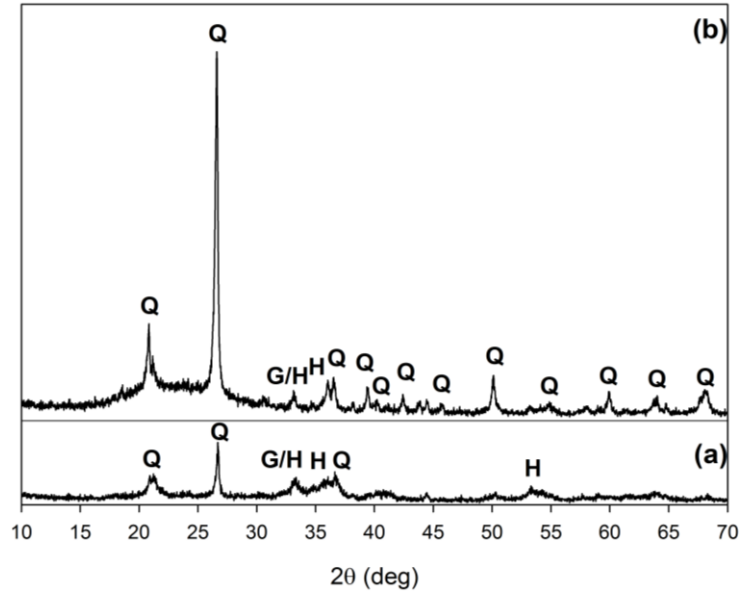


Şekil 5.36. (a) cevherin ve (b) cevherin 95°C'de 240 dk. liç sonucu elde edilen katı atığın XRD analizi (Q: Kuvars, G: Götite, H: Hematit, L: Lizardit 1T).

Şekil 5.37. (a)'da cevher yapısının amorfleştiği Bölüm 5.2.2.1.'de anlatılmıştı. Cevher tanelerinin mekanik aktivasyonla serbestleştirilmesi sonucu, aktive olmamış cevherin 95°C'de 240 dk. liç sonucu çözeltilmeye geçen miktardan daha fazla metal iyonu, %94,82 Ni, %63,83 Co ve %93,99 Fe oranında çözeltilmeye geçmiştir. Şekil 5.37. (b) incelendiği zaman kuvars piklerinin şiddetlendiği, 15°-30° arasında BG değerinin arttığı görülmektedir. Ayrıca 35°-40° aralığında bulunan hematit pikinin yanında eşlik eden kuvars piki ile birlikte şiddetleri artmıştır.

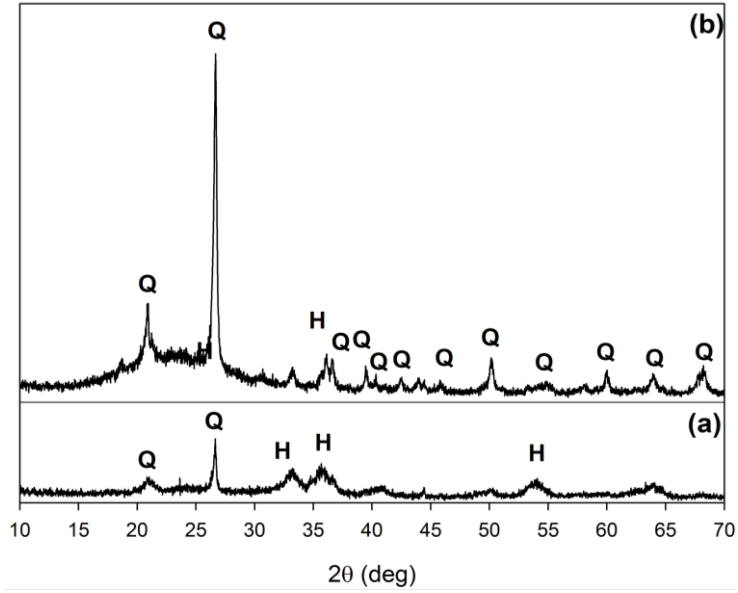
Şekil 5.38. (a-b)'de sırasıyla 60 dk. mekanik aktive olmuş cevherin ve hacimce %10'luk H₂SO₄ çözeltisi ile 95°C'de 1:20 katı:sıvı oranında 120 dk. liç sonucu elde edilen katı atığın karşılaştırmalı olarak XRD analizleri verilmiştir. 15 dk. aktive olmuş cevherin liç sonucu elde edilen katı atığa oldukça benzer bir XRD vermiştir. Tek farkı ise yaklaşık 35°'de ki hematit pikindeki artıştır.

Stopić ve arkadaşları, Si-O bağlarının mukavemetinden dolayı sonsuz silikatlar olduğunu (zincir, tabaka, ağ) daha küçük silika birimlerine parçalanamayacaklarını ve bundan dolayı sonsuz silikatların asit ataklarında silikalı atık olarak kalacaklarını ifade etmişlerdir. Kuvars pikinin şiddet artışı bu şekilde açıklanabilmektedir [118].



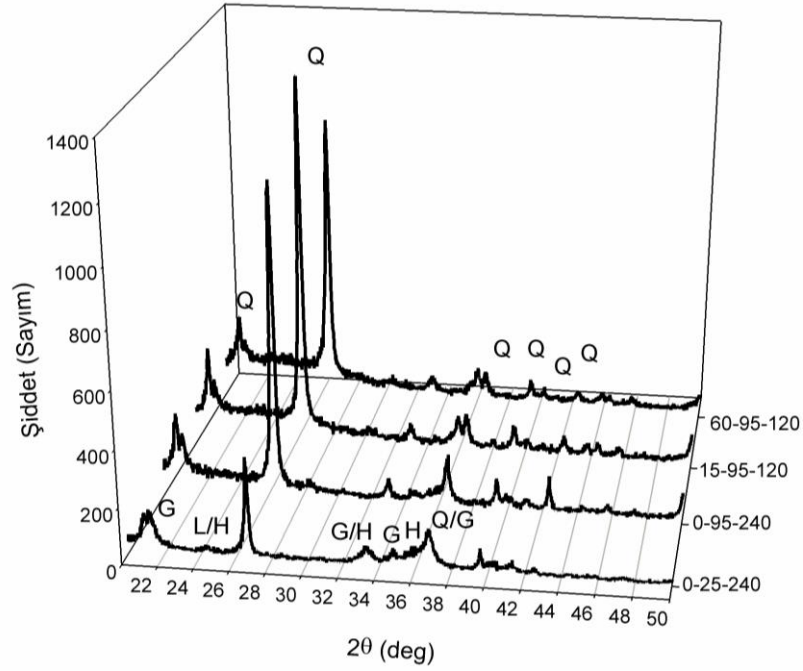
Şekil 5.37. (a) 15 dk. mekanik aktive olmuş cevherin ve (b) 15 dk. mekanik aktive olmuş cevherin 95°C'de 120 dk. liç sonucu elde edilen katı atığın XRD analizi (Q: Kuvars, G: Götite, H: Hematit).

Bir çalışmada da liç sıcaklığı ve liç süresinin hematit çökmesine neden olabileceği ifade edilmiştir [119].



Şekil 5.38. (a) 60 dk. mekanik aktive olmuş cevherin ve (b) 60 dk. mekanik aktive olmuş cevherin 95°C'de 120 dk. liç sonucu elde edilen katı atığın XRD analizi (Q: Kuvars, G: Götite, H: Hematit).

Şekil 5.39.'da katı atıkların kıyaslamalı olarak XRD analizi kuvars piklerinin şiddetlenmesini gösterebilmek adına verilmiştir.

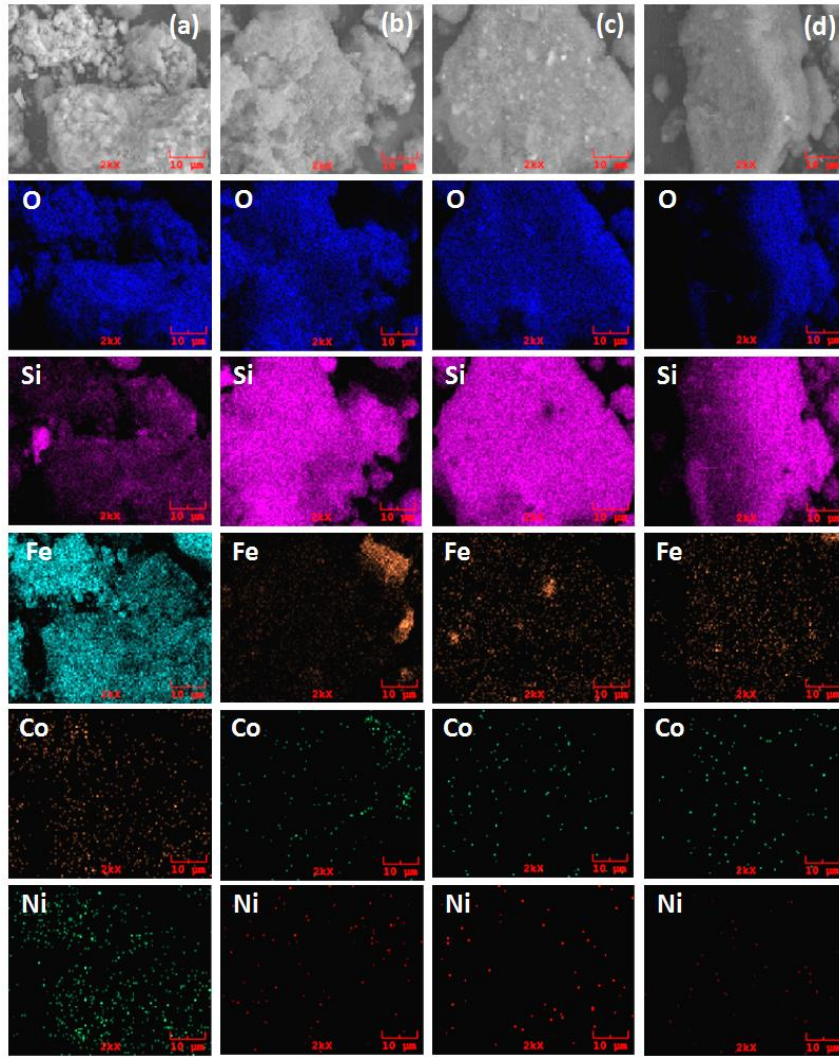


Şekil 5.39. Katı atıkların kıyaslamalı XRD analizi.

“0” aktive olmamış numune, “15” 15 dk. aktive olmuş numune, “60” 60 dk. aktive olmuş numune, “25 ve 95” 25°C ve 95°C, “120 ve 240” 120 ve 240 dk. anlamına gelmektedir. Oda sıcaklığında uzun süre yapılan liçte yapıda değişiklik gözlenmemiş, liç sıcaklığı arttıkça kuvars pikleri şiddetlenmeye başlamıştır. 60 dk. aktive olmuş cevherin liç sonrası katısında ise 15 dk. aktive olmuşunkine göre şiddette düşüş gözlenmiştir. Aynı zamanda hematit pikinde de şiddetlenme gözlenmiştir. Liç verimlerine bakıldığında 60 dk.’da 15 dk. aktive cevherle hemen hemen aynı verimi göstermiştir. Bu sonuçlara bakıldığında nikel, kobalt ve demir içeren tanelerin yüzeyinde ara bir silisyum tabakası oluştuğu, çözeltinin tane içerisine ulaşmada zorluk çektiği veya silika tanelerinin yüzeyine katyonların yapışıp çözeltiliye geçememe durumunu akla getirmektedir.

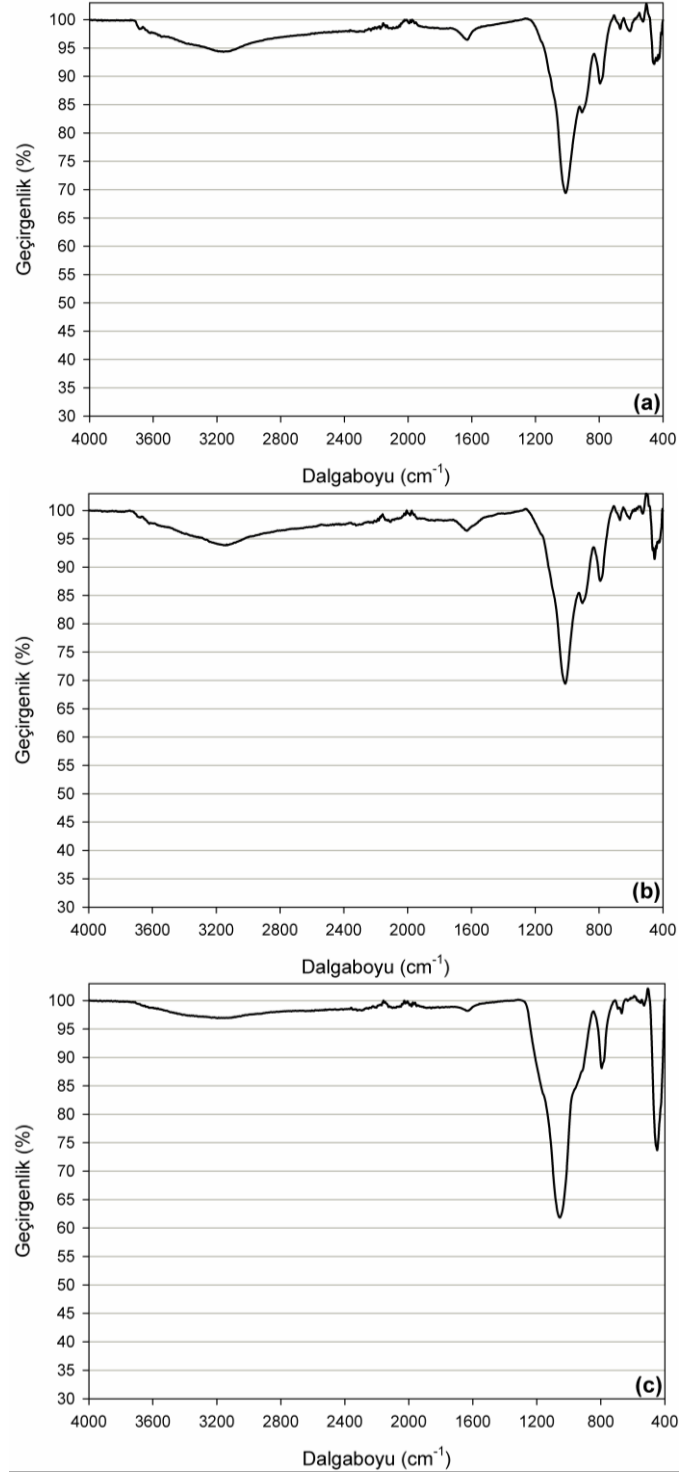
Şekil 5.40. (a-d)’de katı atıkların kıyaslamalı olarak elementel haritalama görüntüleri verilmiştir. “0” aktive olmamış numune, “15” 15 dk. aktive olmuş numune, “60” 60 dk. aktive olmuş numune, “25 ve 95” 25°C ve 95°C, “120 ve 240” 120 ve 240 dk. anlamına gelmektedir. Oda sıcaklığında uzun süre yapılan liç sonrası elde edilen katı atıkta yüksek miktarda silisyum ve demirin yanı sıra nikel ve kobalt tespit edilmiştir. Silisyum ve demir hemen hemen birbirine benzer görüntüler vermiştir. Yani birlikte

bulunduğu söylenebilir. Sıcaklığın 95°C'ye yükseltilmesi ile silisyum sinyali artarken, demir oda sıcaklığındakine göre oldukça azalmıştır. Silisyumun bulunduğu alanda, dağınık şekilde oldukça az demir sinyalleri alınmıştır. Nikel ve kobalt sinyalleri oldukça azalmıştır. 15 ve 60 dk. mekanik aktive edilen numunelerin 95°C'de liçi sonucu elde edilen elementel haritalama görüntülerinde ise aynı şekilde güçlü silisyum sinyali alınmıştır. Demir dağınık bir şekilde silisyum alanında bulunmaktadır. Oda sıcaklığındaki katıya göre demir sinyali oldukça azalmıştır. Kobalt da katı atıkta mevcuttur. Nikel sinyali ise öncelilere göre azalmıştır. Katı atıkların XRD sonuçları ile uyum içerisindedir. XRD analizinde de kuvars piklerinin baskın hale geldiği, yüksek sıcaklıkta hematitin tespit edildiği açıklanmıştır.

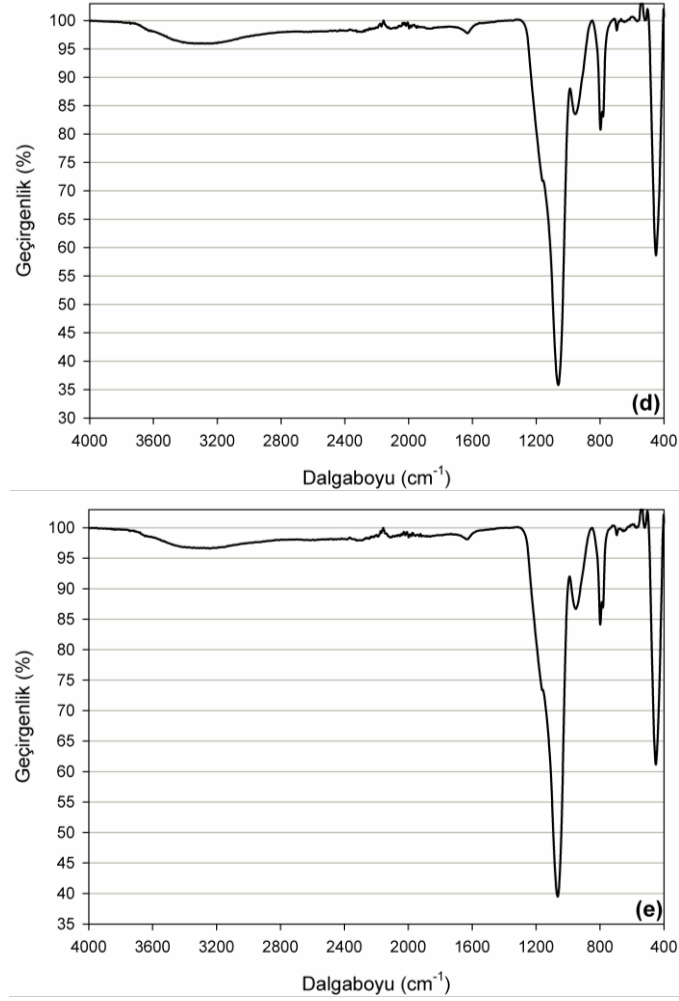


Şekil 5.40. Liç sonrası katı atığın elementel haritalama görüntüleri (a) 0-25-240, (b)0-95-240, (c) 15-95-120, (d) 60-95-120.

Şekil 5.41.'de karşılaştırmalı olarak, cevherin ve 15, 60 dk. aktive edilen cevherin farklı parametrelerde liçi sonucu elde edilen katı atığın FTIR analizleri verilmiştir. Tablo 5.19.'da ise dalga boyları ve tanımları kıyaslamalı olarak verilmiştir.



Şekil 5.41. (a) 0, (b) 0-25-240, (c) 0-95-240, (d)15-95-120, (e) 60-95-120 numunelerinin FTIR analizleri.



Şekil 5.41. (Devamı)

“0” aktive olmamış numune, “15” 15 dk. aktive olmuş numune, “60” 60 dk. aktive olmuş numune, “25 ve 95” 25°C ve 95°C, “120 ve 240” 120 ve 240 dk. anlamına gelmektedir. 0-25-240'ın anlamı aktive edilmemiş cevherin 25°C'de 240 dk. liçi anlamına gelmektedir.

Katı atıkların hiçbirinde yüzey hidroksil grupları tespit edilememiştir. Hidroksil esneme bölgesindeki piklerde ise 0-25-240 numunesinde ilk olarak düşük pozisyona 0-95-240 numunesinde ise daha yüksek dalga boyuna yön değiştirmektedir. Geçirgenliklerine bakıldığında ise 0 ile 0-25-240 benzerlik gösterirken, 0-95-240'da azalmıştır. 0 ile 0-25-240 su bükülmesinde benzer özellik gösterirken, 0-95-240'de daha yüksek dalga boyuna yön değiştirmiştir. Si-O esneme bölgesinde ise 0'dan 0-95-240'a doğru daha yüksek dalga boyuna kayarken şiddeti de artmaktadır. FeO₆ ile

İlgili pik yüksek dalga boyuna kaymıştır. 454,90 cm^{-1} 'de mevcut olan ve Bölüm 5.2.2.3.'de SiO_2 modu ile götitin çakışma durumu olduğu bahsedilen pikte ise liç sıcaklığı arttıkça daha düşük dalga boyuna kaymış, ayrıca şiddeti de artmıştır.

Tablo 5.19. 0, 0-25-240, 0-95-240, 15-95-120 ve 60-95-120 numunelerinin FTIR dalga boyları.

0	0-25-240	0-95-240	15-95-120	60-95-240	Tanım
3684,34	-	-	-	-	Yüzey hidroksil gruplarının esnemesi
3160,46	3150,48	3197,16	3241,11	3240,10	Hidroksil (O-H) esneme
1628,95	1628,64	1633,11	1631,97	1629,41	Su bükülme
1011,16	1012,06	1055,60	1062,28	1065,18	Si-O esneme
908,51	904,82	-	955,66	951,77	Hidroksil deformasyon
794,98	792,90	795,14	797,88	799,04	SiO_2 modu
-	-	-	781,21	781,87	
668,02	669,56	669,79	695,50	695,34	FeO_6
524,39	526,81	529,56	519,31	520,15	Si-O
454,90	452,47	448,16	449,83	450,65	SiO_2 modu/götit

Aktive edilen cevherler ve liçleri sonucu elde edilen katılarda ise hidroksil esneme bölgesi mevcuttur. Su bükülmesi ile ilgili pik ise daha düşük pozisyona kayarken şiddetinde pek bir değişim olmamıştır. Si-O esneme piki ise 60 dk. aktive edilen katı atığında daha yüksek pozisyonlara kaymıştır ve şiddetleri oldukça artmıştır. SiO_2 modu çift olarak tespit edilebilmiş ve aynı şekilde onun da şiddeti artmıştır. Yaklaşık 450 cm^{-1} 'deki SiO_2 modu daha yüksek dalga boyuna kayarken şiddeti 15-95-240'da daha fazla tespit edilmiştir.

Madejova, kimyasal işlemlerin, kil minerallerinin yapısı, kompozisyonu ve yapısal değişimi üzerindeki etkisini incelemek için FTIR yöntemi kullanmış ve Si-O esneme modunun yapı değişimiyle değiştiğini ifade etmiştir [120]. Montmorillonitik kile 6M HCl ile 8 saat muamele etmiş ve 1030 cm^{-1} 'deki Si-O esneme bandının 1100 cm^{-1} 'e kaydığını ifade etmiştir. Ayrıca bu bant amorf SiO_2 için Si-O bandı olarak da ifade edilir [120].

Amorf silikanın güçlü negatif yüke sahip olduğu, Ni²⁺ gibi katyonların amorf silika üzerine adsorblanabileceği belirtilmiştir [121].

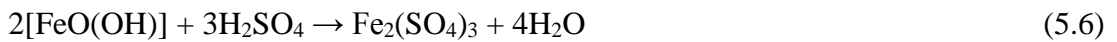
Katı atığın XRD ve elementel haritalama analizleri ile FTIR analizleri uyum içerisindedir. XRD'de SiO₂ piklerinin şiddetlendiği, BG değerlerinin arttığı, elementel haritalamada ise daha güçlü sinyal alındığı bahsedilmiştir. FTIR analizinde ise Si-O ile ilgili piklerde şiddet artışı görülmektedir. 0-25-240 hariç diğer tüm katı atık numunelerinin SiO₂'den oluştuğu söylenebilir.

5.7. Sülfatlayıcı Kavurma Çalışmaları

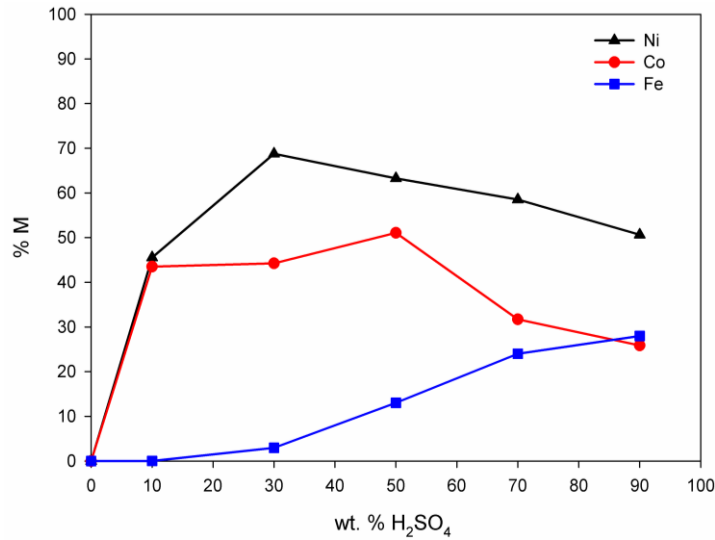
Nikel, kobalt ve demiri kavurma yöntemi ile çözeltiye alabilme imkanının araştırılması için sülfatlayıcı kavurma çalışmaları yapılmıştır.

5.7.1. Asit oranının kavurma üzerindeki etkisi

Lateritik cevherin sülfatlayıcı kavurması için yapılan çalışmada, ağırlıkça %40 su ilave edilmiş laterite, belirlenen oranlarda asit eklenmesiyle, karıştırmanın gerçekleştiği silika krozelerde sıcaklık artışı gerçekleşmiştir. Xu ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, ıslatılmış cevhere sülfürik asit ilavesi ile karışımın yaklaşık 140°C'ye ulaştığı, ekzotermik bir reaksiyonun gerçekleştiği, yüksek ısı enerjisinin sistemin sıcaklığını yükselttiği ve reaksiyon hızını arttırdığı ifade edilmiştir [122]. Swamy ve arkadaşları, nikel ve demir oksit gibi oksitlerin sülfatlanmasının, kavurma sıcaklığına bağlı olarak, SO₂ ya da SO₃ veya her ikisinin varlığında gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Bu gazların, reaksiyonun ilk aşamasında H₂SO₄'ün cevherle karıştırılması sırasında oluşan daha az kararlı ferrik sülfat, alüminyum sülfat gibi daha az kararlı sülfatların termal dekompozisyonu ile oluştuğunu ifade etmişlerdir [82]. Kar ve arkadaşları cevherin asitle karıştırılması sırasında gerçekleşen reaksiyonu Eşitlik 5.6. ve 5.7.'deki gibi vermişlerdir [123].



Cevher + wt. %40 su + wt. %10 – 90 H₂SO₄ karışımının 700°C’de 10°C/dk. ısıtma hızıyla 30 dk. kavrulması sonucu elde edilen bileşimin 80°C’de, 30 dk. su liçinde çözeltilmeye geçen % iyon konsantrasyonu Şekil 5.42. ve Tablo 5.20.’de verilmiştir.

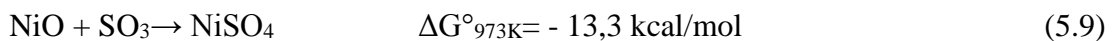
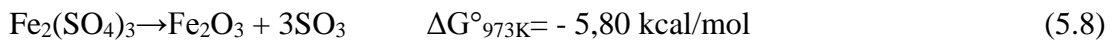


Şekil 5.42. 700°C’de ağırlıkça farklı %H₂SO₄ oranı ile kavrulan lateritin liç sonrası çözeltilmeye geçen % iyon konsantrasyonu.

Tablo 5.20. 700°C’de ağırlıkça farklı %H₂SO₄ oranı ile kavrulan lateritin liç sonrası çözeltilmeye geçen % iyon konsantrasyonu.

% M	% H ₂ SO ₄ (wt.)				
	10	30	50	70	90
Ni	45,53	68,78	63,28	58,52	50,65
Co	43,51	44,24	51,08	31,70	25,86
Fe	0,02	2,94	13,04	24,02	27,98

Kar ve arkadaşları kavurma sırasında gerçekleşen reaksiyonları Eşitlik 5.8. ve 5.9.’da gösterildiği gibi vermişlerdir [123].



Şekil 5.42. ve Tablo 5.20.’den görüldüğü gibi, nikel çözünürlüğü ağırlıkça %30 H₂SO₄’e kadar hızlı bir artış gösterirken, %30’dan sonra yavaş bir düşüş göstermiştir. Kobalt ise ağırlıkça %50 H₂SO₄’e kadar yavaş bir yükseliş gösterirken, %50’den

sonra hızlı bir düşüş göstermiştir. Demir ise ağırlıkça asit oranının arttırılması ile lineer bir artış göstermiş ve %30 H₂SO₄'den sonra çözeltiliye geçen demir miktarı oldukça artmıştır. En yüksek nikel konsantrasyonu wt. %30 H₂SO₄ ile %68,78 olarak, en yüksek kobalt konsantrasyonu %50 H₂SO₄ ile %51,08 olarak ve en yüksek demir konsantrasyonu %90 H₂SO₄ ile %27,98 olarak tespit edilmiştir. Bu nedenle, çözeltilide demir konsantrasyonunun düşük ve nikel konsantrasyonunun yüksek olması istenildiğinden dolayı, ağırlıkça asit oranı %30'da sabitlenerek, kavurma sıcaklığının etkisi çalışılmıştır.

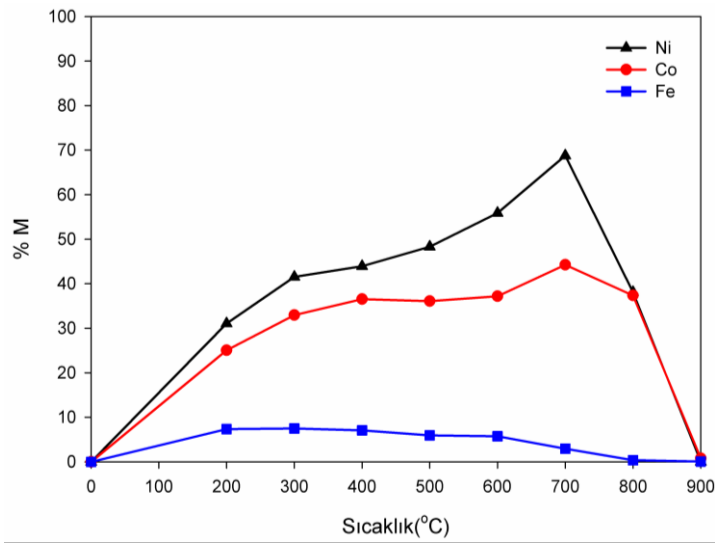
Guo ve arkadaşları, Tubay bölgesi/Filipinlerden temin ettikleri lateritik cevhere sülfatlayıcı kavurma uygulamışlardır. Kullandıkları laterit %68,20 Fe₂O₃, %2,94 SiO₂, %1,11 Ni ve %0,18 Co içermektedir. Lateritik cevheri silika kroze içerisinde ağırlıkça %20 su ile nemlendirdikten sonra hesaplanan miktarda konsantre sülfürik asit ilave etmişlerdir. Eklenen su miktarı ile ilgili olarak ağırlıkça %10'dan %40'a kadar liç verimini etkilemediğini ifade etmişlerdir. 700°C'de 30 dk. kavurma işleminde, eklenen asit konsantrasyonunun kavurma üzerindeki etkisini ise, ağırlıkça %50'ye kadar nikel ekstraksiyonu arttırdığını, ağırlıkça %50'den sonra artışın düşük miktarlarda kaldığını ifade etmişlerdir. Ayrıca ne kadar fazla asit ilavesi yapılırsa çözeltiliye o kadar çok demir geçişi olacağını bildirmişlerdir. Bu yüzden çözeltili içerisindeki demir konsantrasyonunun minimum düzeyde olması için asit oranının ağırlıkça %30 – 50 arasında tutulması gerektiğini bildirmişlerdir [124].

5.7.2. Kavurma sıcaklığının etkisi

Kavurma sıcaklığının nikel, kobalt ve demir ekstraksiyonu üzerindeki etkisi Şekil 5.43. ve Tablo 5.21.'de verilmiştir.

Guo ve arkadaşları kavurma sıcaklığının nikel, kobalt ve demir ekstraksiyonu üzerinde etkisini 200°C – 800°C aralığında incelemişlerdir. 700°C'ye kadar nikel ve kobalt ekstraksiyonunda belirgin bir şekilde artış olduğunu, 700°C'den daha yüksek sıcaklıklarda ise keskin bir şekilde ekstraksiyonda düşüş olduğunu ifade etmişlerdir. Azalmanın nedenini ise, yüksek sıcaklıklarda, ilgili metal sülfatların kısmi

parçalanması olduğunu belirtmişlerdir. Atmosfere bağlı olarak, nikel sülfat için 640°C – 676°C ve kobalt sülfat 644°C – 690°C olarak literatürde dekompozisyon sıcaklıkları verilmiştir. Guo ve arkadaşlarının çalışmasında 600°C'ye kadar demir ekstraksiyonda çok bir değişim olmadığı fakat 600°C'den sonra ekstraksiyonun, demir sülfatın demir oksite dekompozite olması nedeniyle düştüğü ifade edilmiştir. Demir sülfatın dekompozisyonu sonucu oluşan SO₃ gazının diğer metallerin sülfatlanmasında katkıda bulunduğu bildirilmiştir [124].



Şekil 5.43. Kavurma sıcaklığının nikel, kobalt ve demir ekstraksiyonu üzerindeki etkisi.

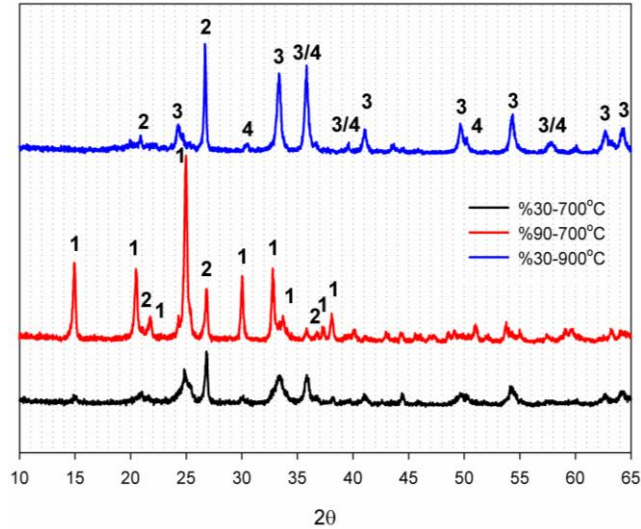
Tablo 5.21. Kavurma sıcaklığının nikel, kobalt ve demir ekstraksiyonu üzerindeki etkisi.

% M	Kavurma Sıcaklığı (°C)							
	200	300	400	500	600	700	800	900
Ni	31,05	41,52	43,94	48,30	55,88	68,78	38,10	0,002
Co	25,05	32,95	36,54	36,07	37,20	44,24	37,37	0,79
Fe	7,36	7,48	7,06	5,95	5,75	2,94	0,37	0,06

Şekil 5.43. ve Tablo 5.21.'den görüldüğü gibi kavurma sıcaklığının artması ile çözeltiliye geçen nikel ve kobalt miktarı artarken, demir miktarı azalmaktadır. Nikel ve kobalttaki bu artış 700°C'ye kadar sürmekte, bu sıcaklıktan sonra ise düşmektedir. Demirdeki düşüş ise 600°C'den sonra başlamaktadır. Termodinamik hesaplamalar, 700°C'de SO₂ ya da SO₃ ile çeşitli metal sülfatların oluşumu için reaksiyonların

serbest enerji (ΔG°) değerlerinde oldukça farklılık olduğunu göstermiştir. Bu sıcaklıkta, demir ve alüminyum sülfatlar hızlı bir şekilde parçalanırken, nikel sülfat 760°C 'ye kadar bozulmadan kalır [82].

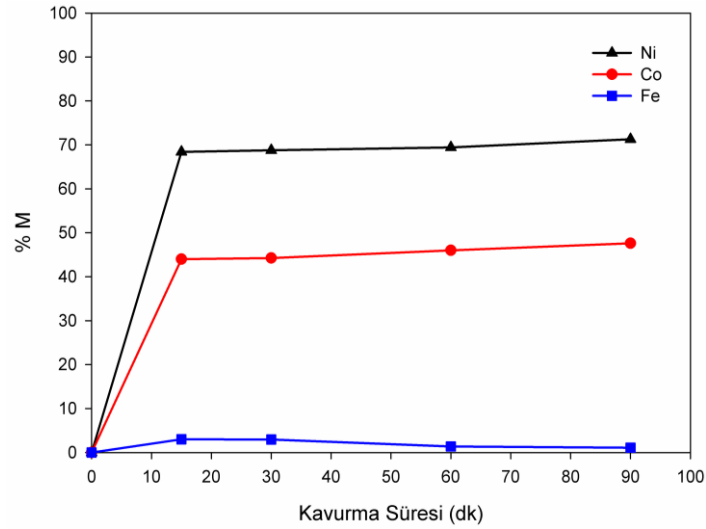
Şekil 5.44.'te ağırlıkça %30 ve %90 H_2SO_4 ile hazırlanmış karışımın 700°C ve 900°C 'de kavrulması ile elde edilen yapının XRD analizi verilmiştir. Görüldüğü gibi asit oranı arttıkça demir sülfat fazına ait pik şiddetlerinde artış tespit edilmiştir. Kavurma sıcaklığının 900°C 'ye çıkarılmasıyla yapı tamamen oksitli hale dönmüştür. Buda nikel, demir ve kobaltın çözeltilmeye geçiş miktarında meydana gelen değişimlerin asit oranı ve sıcaklık ile bağlantısını açıklamaktadır.



Şekil 5.44. Ağırlıkça %30 ve %90 H_2SO_4 ile hazırlanan karışımın 700°C ve 900°C 'de kavrulması ile elde edilen yapının XRD analizi [1: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ - [47-1774], 2: SiO_2 - [46-1045], 3: Fe_2O_3 - [84-0308], 4: Fe_3O_4 - [75-0449]].

5.7.3. Kavurma süresinin etkisi

Cevher + wt. %40 su + wt. %30 H_2SO_4 karışımının 700°C 'de $10^\circ\text{C}/\text{dk}$. ısıtma hızıyla 15, 30, 60 ve 90 dk. kavrulması sonucu elde edilen bileşimin 80°C 'de, 30 dk. su liçinde çözeltilmeye geçen % iyon konsantrasyonu Şekil 5.45. ve Tablo 5.22.'de verilmiştir.



Şekil 5.45. 700°C'de farklı sürelerde kavrulan lateritin liç sonrası çözeltiliye geçen % iyon konsantrasyonu.

Tablo 5.22. 700°C'de farklı sürelerde kavrulan lateritin liç sonrası çözeltiliye geçen % iyon konsantrasyonu.

% M	Kavrma Süresi (dk.)			
	15	30	60	90
Ni	68,40	68,78	69,42	71,28
Co	43,99	44,24	46,00	47,60
Fe	3,00	2,94	1,38	1,09

Şekil 5.45. ve Tablo 5.22.'den görüldüğü gibi, nikel ve kobalt ekstraksiyonu süre arttıkça artmış, demir ekstraksiyonu ise 15 dk.'dan sonra düşüş göstermiştir. En yüksek nikel konsantrasyonu 90 dk. kavurma süresinde %71,28 olarak, en yüksek kobalt konsantrasyonu %47,60 olarak ve en yüksek demir konsantrasyonu 15 dk. kavurma süresinde %3,00 olarak tespit edilmiştir. Bu nedenle, çözeltilide demir konsantrasyonunun düşük ve nikel konsantrasyonunun yüksek olması istenildiğinden dolayı, kavurma süresi 60 dk.'da sabit tutulmuştur. 90 dk. Seçilmemesinin nedeni, endüstriyel olarak düşünüldüğünde, nikel ve kobalttaki artışın çok düşük düzeyde kalması ve enerjiden tasarruf olarak sıralanabilir.

Guo ve arkadaşları sürenin kavurma üzerindeki etkisini araştırmak için yaptıkları çalışmada, nikel ve kobalt ekstraksiyonunun 30 dk. Kavurma süresine kadar arttığı, 30 dk.'dan daha fazla artışın, ilgili sülfatların parçalanması nedeniyle negatif etkiye

sahip olduğunu ifade etmişlerdir. Kavurma süresinin belirgin bir şekilde demir üzerinde olumsuz etkisi olduğunu tespit etmişlerdir [124].

Dong ve arkadaşları, sülfatlayıcı kavurma ile lateritten nikel kazanımını çalışmışlardır. Deneylerinde 10 gr cevheri %20 su ile nemlendirdikten sonra ağırlıkça %40 konsantre sülfürik asit ile karıştırmışlardır. Karışımı 110°C'de 5 saat kuruttuktan sonra kavurmuşlar ve su liçini 80°C'de 30 dk. süresince gerçekleştirmişlerdir. Nikel ekstraksiyonunun, sıcaklık ve zamanının artmasıyla arttığını, sıcaklık ve zamanın daha fazla arttırılmasıyla nikel sülfatın, nikel oksite parçalanmasıyla düşüşün olduğunu tespit etmişlerdir. Demir çözünürlüğünü ise, düşük sıcaklık ve zamanda çok fazla olduğunu fakat sıcaklık ve zamanın artmasıyla keskin bir şekilde azaldığını belirtmişlerdir. 629°C – 771°C kavurma sıcaklık aralığında 9 dk. – 51 dk. kavurma süresini denemişlerdir. Yüksek nikel kazanımı elde etmek için, kavurmanın yüksek sıcaklıkta kısa sürede gerçekleştirilmesi ya da orta sıcaklıkta orta sürede gerçekleştirilmesi ya da düşük sıcaklıkta uzun sürede gerçekleştirilmesi gerektiğini saptamışlardır [125].

Tablo 5.23.'de 90 dk., 600°C ve 900°C'de kavru lan numuneden elde edilen sonuçlar verilmektedir. Görüldüğü gibi sıcaklık önemli bir faktör olduğu gibi, süre de önemlidir. Tablo 5.22. ile birlikte incelendiğinde 700°C'de 15 dk. kavurma ile 600°C'de 90 dk'dan daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Ayrıca 600°C'de 90 dk. kavurma ile demirin çözeltiliye geçişi daha fazla olmuştur. Buda demir sülfatın bu sıcaklık ve sürede tamamen demir oksite parçalanmadığını göstermektedir.

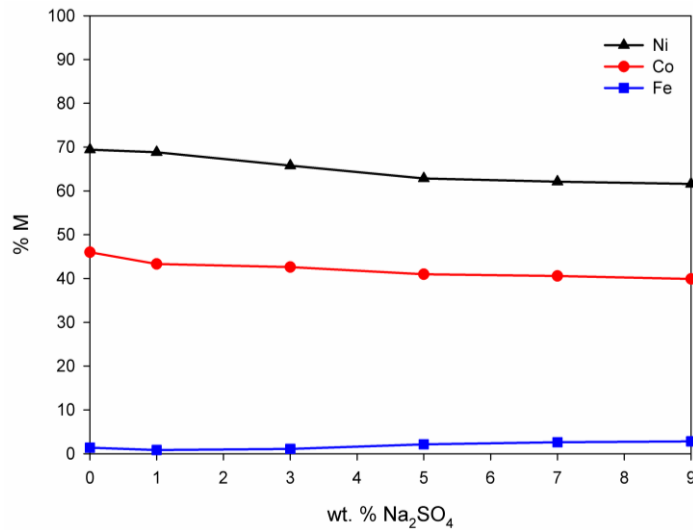
Tablo 5.23. 600°C ve 700°C'de 90 dk. kavru lan lateritin liç sonrası çözeltiliye geçen % iyon konsantrasyonu.

Sıcaklık (°C) – Süre (dk.)	% Ni	% Co	% Fe
600-90	61,42	42,54	5,11
700-90	71,28	47,60	1,09

700°C'den yukarı sıcaklıklarda nikel ekstraksiyonunun düşeceği ihtimalinden ve enerji bakımından 700°C üstündeki sıcaklıklarda süre denemesi yapılmamıştır.

5.7.4. Na₂SO₄ katkısının etkisi

Şekil 5.46. ve Tablo 5.24.'ten görüldüğü gibi sodyum sülfat katkısıyla nikel ve kobalt ekstraksiyonunda düşüş, demirde ise artış tespit edilmiştir. Guo ve arkadaşları, alkali sülfatların özellikle Na₂SO₄'ün sülfatlama prosesi üzerinde katalizleyici bir rol oynadığını ifade etmişlerdir. Nikel ve kobalt ekstraksiyonunu geliştirdiği kanıtlanırsa bile hala sodyum sülfat oranının optimize edilmediğini belirtmişlerdir. Ağırlıkça %1'den %10'a kadar sodyum sülfat ekleyerek yaptıkları çalışmada optimum olarak %4 katkıda en iyi sonuçlarını elde etmişlerdir. Sodyum sülfatın, demir sülfatın parçalanmasıyla oluşan gaz durumdaki SO₃ ile reaksiyon vererek Na-pirosülfat, Na₂S₂O₇'yi oluşturduğu ve bu bileşiğin de sıvı faz sülfatlayıcı olarak oldukça etkili olduğunu ifade etmişlerdir. Na₂S₂O₇'nin sülfatlanmış tabakayı ıslattığı, taneyi poroz yaptığı ve nikel ile kobalt oksidin sülfatlanmasını geliştirdiğini ifade etmişlerdir [124].



Şekil 5.46. Sodyum sülfat katkısının nikel, kobalt ve demir ekstraksiyonu üzerindeki etkisi.

Tablo 5.24. Sodyum sülfat katkısının nikel, kobalt ve demir ekstraksiyonu üzerindeki etkisi.

%M	% Na ₂ SO ₄ (wt.)					
	0	1	3	5	7	9
Ni	69,42	68,83	65,77	62,84	62,10	61,60
Co	46,00	43,32	42,60	40,98	40,56	39,91
Fe	1,38	0,83	1,07	2,13	2,62	2,80

Literatürde yapılan bu tür çalışmalarda kullanılan lateritik tip cevher kimyasal kompozisyonu oldukça değişiklik göstermektedir. Örneğin Guo ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada SiO_2 miktarı %2 civarındadır [124]. Bu çalışmada kullanılan cevherde ise %30 civarındadır. Sodyum sülfatın, SiO_2 ile sodyum silikatları oluşturma ihtimali olduğundan bu çalışmada sodyum silikatın etkisi tespit edilememiştir.

BÖLÜM 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1. Sonuçlar

1. Lateritik nikel cevherinin XRF sonuçlarına göre %31,59 oranında demir, %12,86 silisyum, %1,47 nikel ve %0,12 kobalt içerdiği tespit edilmiştir. 1000°C'deki kızdırma kaybı ise %12,78'dir. Cevher yüksek demir ve düşük magnezyum içeriği nedeniyle limonitik laterit cevheridir.
2. Kimyasal kompozisyona bağlı olarak lateritik nikel cevherinin faz analizinde, temel fazlar olarak kuvars (SiO_2) ve götit ($\text{FeO}(\text{OH})$) tespit edilirken, minör fazlar olarak hematit (Fe_2O_3) ve lizardit 1T ($(\text{Mg},\text{Al})_3[(\text{Si},\text{Fe})_2\text{O}_5](\text{OH})_4$) tespit edilmiştir. Nikel ve kobalt ile ilgili herhangi bir faz tespit edilememiştir. Nikel ve kobalt, götit içerisinde yer alan olarak bulunmaktadır.
3. Mekanik aktivasyonda bilya/numune oran denemelerinde ve süre denemelerinde yapının amorflaştığı XRD ve FTIR analizleri ile kanıtlanmıştır. Mekanik aktivasyonda süre denemelerinde 15, 30, 45, 60, 90 ve 120 dk. için hesaplanan amorflaşma değerleri sırasıyla, %29,87, %44,39, %48,77, %53,27, %59,63 ve %60,18'dir. Götit için ise %54,81 ve %78,98 olarak 15 ve 30 dk. için hesaplanabilmiştir. 30 dk.'dan sonra götit için ilgili derecedeki pikin verileri tespit edilememiştir.
4. Aktive edilmemiş numunenin liçinde sıvı/katı oranının arttırılması ile verimlerde önemli bir değişiklik meydana gelmemiştir.
5. 95°C'de 240 dk. liç sonrası verimler incelendiğinde, %10 H_2SO_4 oranında %91,04 olarak hesaplanan nikel verimi, %20 H_2SO_4 için %95,93 olarak hesaplanmıştır.
6. Nikel, kobalt ve demirin 25°C ve 50°C'de çözünmesinin zaman artışıyla çok fazla gerçekleşemediği kanısına varılmıştır. 25°C'de 240 dk sonunda sadece %9,81 Ni, %5,73 Co ve %3,24 Fe çözeltiliye geçebilmiştir. Fakat sıcaklığın

75°C'ye yükseltilmesi ile süre artışının, verimleri de arttığı, sürekli artış eğilimi gözlenmiştir. 95°C'de ise çözünme ilk olarak hızlı bir şekilde gerçekleşmekte bir noktadan sonra ise yavaşlamaktadır. 95°C'de 240 dk. liç sonucu nikel, kobalt ve demir için hesaplanan verimler sırasıyla %91,04, %47,98 ve %86,96'dır.

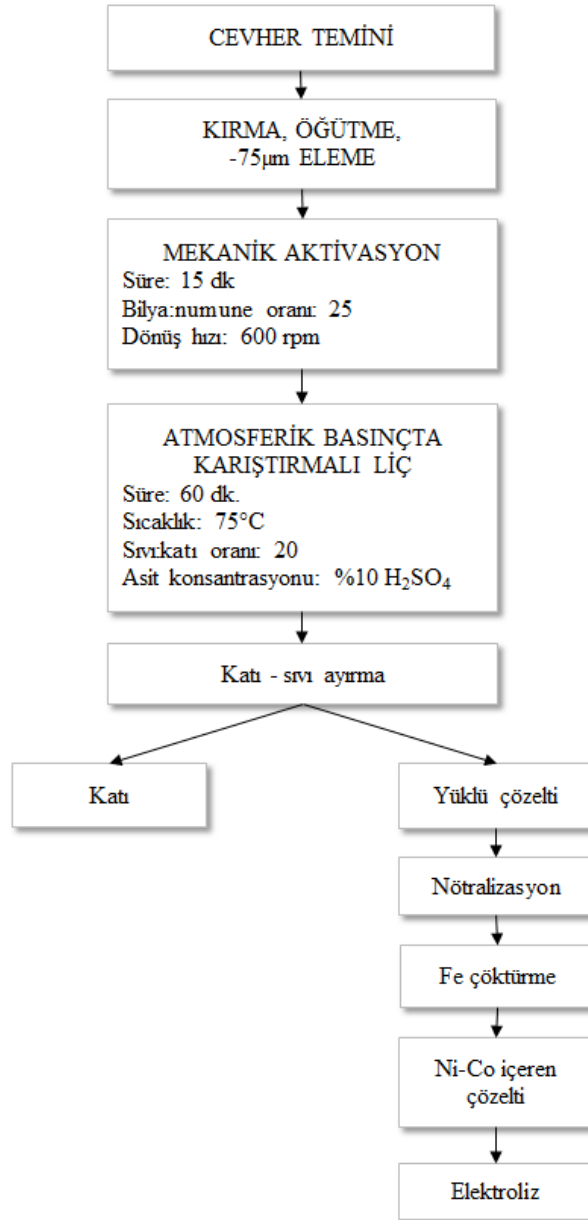
7. %5 HNO₃ ilavesi ile 90 dk. liç sonunda nikel için en fazla %5,07 verim artışı gerçekleşirken, kobalt ve demir için sırasıyla %6,90 ve %2,78 olarak hesaplanmıştır.
8. Mekanik olarak 15 ve 60 dk. aktive edilen cevherin liç verimleri birbirine oldukça yakındır. Nikel ve kobalt çözünürlüğü, aktive olmamış cevhere göre daha kısa sürelerde gerçekleşmektedir. Bununda mekanik aktivasyon sırasında oluşan tane boyut küçülmesi ve yapıda oluşturulan kusurlar nedeni ile gerçekleştiği düşünülmektedir.
9. Aktive olmamış cevherin liç kinetiği incelendiğinde, liç reaksiyonunun düşük sıcaklıklarda oldukça yavaş olduğu ve sıcaklık arttıkça reaksiyonun hızlandığı tespit edilmiştir.
10. Mekanik aktive olmuş cevherlerdeki reaksiyon hız sabitleri, aktive olmamış cevhere göre daha yüksektir.
11. Aktive olmamış ve aktive olmuş cevherlerde çözünürlük reaksiyonu difüzyon kontrollüdür fakat mekanizmaları farklıdır. Aktive olmamış cevher Ginstling-Brounshtein denkleminde uyum gösterirken, aktive cevherler Kröger ve Ziegler denkleminde uyum göstermişlerdir.
12. Mekanik olarak aktive edilen numunelerde Ni ve Fe'nin çözünme aktivasyon enerjileri, aktive olmamış cevhere göre daha düşük çıkmıştır. Aktive olmamış, 15 dk ve 60 dk mekanik olarak aktive olmuş cevherde nikel çözünürlüğü için aktivasyon enerjisi sırasıyla, 67,85 kJ/mol, 26,55 kJ/mol ve 26,34 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre aktivasyon süresinin 15 dk.'dan daha fazla uzatılmasının gereksiz olduğu düşünülmüştür.
13. Aktive olmamış cevherin oda sıcaklığında %10'luk sülfürik asit ile 240 dk. yapılan liçi sonrası elde edilen katının XRD analizinde yapının korunduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle nikel ve kobalt verimleri oldukça düşüktür.

14. Hacimce %10'luk H_2SO_4 çözeltisi ile $95^\circ C$ 'de 1:20 katı:sıvı oranında 240 dk liçi sonucu elde edilen katı atığın XRD analizinde lizardit fazına ait pik tamamen kaybolduğu, kuvars pikleri şiddetlendiği, yeni kuvars piklerinin tespit edilebilir hale geldiği bulunmuştur. Götüt ve hematit pikinde ise cevherdekine nazaran pik genişliği daralmış, şiddeti düşmüştür. Kristal yapının liç ile bozulduğu tespit edilmiştir.
15. Demir ve nikelin çözünme verimleri karşılaştırıldığında nikelin demirden daha fazla çözüldüğü tespit edilmiştir. XRD analizleri incelendiğinde ise lizardit pikinin oda sıcaklığında yapılan liçte bile kaybolduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle, nikelin sadece götüt yapısında değil, lizardit yapısında da bulunduğu çıkarımı yapılmıştır.
16. 15 dk. mekanik olarak aktive olmuş cevherin ve hacimce %10'luk H_2SO_4 çözeltisi ile $95^\circ C$ 'de 1:20 katı:sıvı oranında 120 dk. liç sonucu elde edilen katı atığın XRD analizinde kuvars piklerinin şiddetlendiği, $15^\circ - 30^\circ$ arasında BG değerinin arttığı tespit edilmiştir. Ayrıca $35^\circ - 40^\circ$ aralığında bulunan hematit pikinin yanında eşlik eden kuvars piki ile birlikte şiddetleri artmıştır.
17. 60 dk. mekanik olarak aktive olmuş cevherin ve hacimce %10'luk H_2SO_4 çözeltisi ile $95^\circ C$ 'de 1:20 katı:sıvı oranında 120 dk. liç sonucu elde edilen katı atığın XRD analizi 15 dk. aktive olmuş cevherin liçi sonucu elde edilen katı atığa oldukça benzer bir XRD vermiştir. Tek farkı ise yaklaşık 35° 'deki hematit pikindeki artıştır.
18. Katı atıkların FTIR analizinde amorf silika oluşumu tespit edilmiştir.
19. Kinetik veriler ve atık karakterizasyonu birlikte incelendiğinde, liç sırasında nikel içeren taneler üzerinde amorf silika tabakasının oluştuğu kanısına varılmıştır.
20. Sülfatlayıcı kavurmada asit oranının nikel için %30'a, kobalt için %50'ye kadar artırılması ile çözünürlük artmış bu noktalardan sonra ise düşmüştür. Demir ise ağırlıkça asit oranının artırılması ile lineer bir artış göstermiştir. En yüksek nikel konsantrasyonu wt. %30 H_2SO_4 ile %68,78 olarak, en yüksek kobalt konsantrasyonu %50 H_2SO_4 ile %51,08 olarak ve en yüksek demir konsantrasyonu %90 H_2SO_4 ile %27,98 olarak tespit edilmiştir.

21. Nikel ve kobalt ekstraksiyonu kavurma süresi arttıkça artmış demir ekstraksiyonu ise 15 dk.'dan sonra düşüş göstermiştir. En yüksek nikel konsantrasyonu 90 dk kavurma süresinde %71,28 olarak, en yüksek kobalt konsantrasyonu %47,60 olarak ve en yüksek demir konsantrasyonu 15 dk. kavurma süresinde %3,00 olarak tespit edilmiştir.
22. 700°C'de 15 dk. kavurma ile 600°C'de 90 dk.'dan daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Ayrıca 600°C'de 90 dk. kavurma ile demirin çözeltiliye geçişi daha fazla olmuştur. Bu da demir sülfatın bu sıcaklık ve sürede tamamen demir oksite parçalanmadığını göstermektedir.
23. Sodyum sülfatın, SiO₂ ile sodyum silikatları oluşturma ihtimali olduğundan bu çalışmada sodyum silikatın etkisi tespit edilememiştir.

6.2. Öneriler

1. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda, nikel ve kobaltın çözeltiliye daha fazla, demirin ise daha az geçtiği, nispeten düşük sıcaklık ve süredeki parametreler baz alınarak, metalik nikel ve kobalt eldesi için çalışmalar yapılabilir. Yapılan çalışma sonucu önerilen koşul ve yöntemler, Şekil 6.1.'de akım şeması olarak verilmiştir.
2. Farklı mekanik aktivasyon değirmenleri ile çalışmalar yapıp sonuçlar kıyaslanabilir.
3. Cevherin mekanik aktivasyonu, klorlu, sülfatlı bileşiklerin varlığında yapılabilir.
4. Cevhere kalsinasyon işlemi uygulanarak, çözünme davranışı incelenebilir.
5. Cevher mikrodalga ile muamele edilip asit liçi denenebilir.
6. Sülfatlayıcı kavurma mikrodalga ile gerçekleştirilebilir.
7. Sülfatlayıcı kavurma, demir sülfatın parçalandığı sıcaklıkta yapıldıktan sonra elde edilen yapı mekanik olarak aktive edilip su liçinde nikel, kobalt verim değişimi incelenebilir.



Şekil 6.1. Önerilen akım şeması.

KAYNAKLAR

- [1] Miller R., *The Elements: What You Really Want to Know*. Twenty-First Century Books (CT), 1 – 136, 2005.
- [2] Saravanan, R., Rani, M. P., *Metal and Alloy Bonding: An Experimental Analysis*. Springer-Verlag London Limited, 1 – 150, 2012.
- [3] Mudd, G. M., *Global trends and environmental issues in nickel mining: Sulfides versus laterites*. *Ore Geology Reviews* 38(1-2): 9 – 26, 2010.
- [4] Vemic, M., Bordas F., Comte, S., Guibaud, G., Lens, P. N. L., van Hullebusch, E. D., *Recovery of molybdenum, nickel and cobalt by precipitation from the acidic leachate of a mineral sludge*. *Environmental Technology*, 37(17): 2231 – 2242, 2016.
- [5] Crundwell, F. K., Moats, M. S., Ramachandran, V., Robinson, T. G., Davenport, W. G., *Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum-Group Metals*. Elsevier Ltd., 1 – 610, 2011.
- [6] Elliott, R., Pickles, C. A., Peacey, J., *Ferronickel particle formation during the carbothermic reduction of a limonitic laterite ore*. *Minerals Engineering*, 100: 166 – 176, 2017.
- [7] Li, J., Chen, Z., Shen, B., Xu, Z., Zhang, Y., *The extraction of valuable metals and phase transformation and formation mechanism in roasting-water leaching process of laterite with ammonium sulfate*. *Journal of Cleaner Production* 140(3): 1148 – 1155, 2017.
- [8] Oxley, A., Barcza, N., *Hydro-pyro integration in the processing of nickel laterites*. *Minerals Engineering*, 54: 2 – 13, 2013.
- [9] Nikoloski, A.N., Nicol, M. J., *The electrochemistry of the leaching reactions in the Caron process II. Cathodic processes*. *Hydrometallurgy*, 105(1 – 2): 54 – 59, 2010.

- [10] Farrokhpay, S., Filippov, L., Challenges in processing nickel laterite ores by flotation. *International Journal of Mineral Processing*, 151: 59 – 67, 2016.
- [11] Thorne, R., Herrington, R., Roberts, S., Composition and origin of the Çaldağ oxide nickel laterite, W. Turkey. *Mineralium Deposita*, 44: 581-595, 2009
- [12] Oxley, A., Sirvanci, N., Purkiss, S., Çaldağ nickel laterite atmospheric heap leach project. *Metalurgija*, 13: 5 – 10, 2007.
- [13] Xu, Y., Xie, Y., Liu, J., Yan, L., Yang, R., Enrichment of valuable metals from the sulfuric acid leach liquors of nickeliferous oxide ores. *Hydrometallurgy* 95(1–2): 28 – 32, 2009.
- [14] McDonald, R.G., Whittington, B.I., Atmospheric acid leaching of nickel laterites review: Part I. Sulphuric acid technologies. *Hydrometallurgy*, 91(1–4): 35-55, 2008.
- [15] Oxley, A., Smith, M. E., Caceres, O., Why heap leach nickel laterites? *Minerals Engineering*, 88: 53 – 60, 2016.
- [16] Zhu, D. Q., Cui, Y., Vining, K., Hapugoda, S., Douglas, J., Pan, J., Zheng, G. L., Upgrading low nickel content laterite ores using selective reduction followed by magnetic separation. *International Journal of Mineral Processing*, 106–109: 1 – 7, 2012.
- [17] Landers, M., Gilkes, R. J., Wells, M., Dissolution kinetics of dehydroxylated nickeliferous goethite from limonitic lateritic nickel ore. *Applied Clay Science*, 42(3–4): 615 – 624, 2009.
- [18] Büyükakıncı, E., Extraction of nickel from, lateritic ores. Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2008.
- [19] Khoo, J. Z., Haque, N., Bhattacharya, S., Process simulation and exergy analysis of two nickel laterite processing technologies. *International Journal of Mineral Processing* 161: 83 – 93, 2017.
- [20] Kyle, J., Nickel laterite processing Technologies – where to next? ALTA 2010 Nickel/Cobalt/Copper Konferansı, Perth, Batı Avustralya, 1 – 36, 2010.

- [21] Khoo, J. Z., Haque, N., Woodbridge, G., McDonald, R., Bhattacharya, S., A life cycle assessment of a new laterite processing technology. *Journal of Cleaner Production*, 142(4): 1765 – 1777, 2017.
- [22] Kaya, Ş., Topkaya, Y.A., High pressure acid leaching of a refractory lateritic nickel ore. *Minerals Engineering*, 24(11): 1188 – 1197, 2011.
- [23] Li, B., Wang, H., Wei, Y., The reduction of nickel from low-grade nickel laterite ore using a solid-state deoxidisation method. *Minerals Engineering*, 24(14): 1556 – 1562, 2011.
- [24] http://www.fenimining.com/upload/dosyalar/m_dosyalari_1314112237.pdf, Erişim tarihi: 24.04.2017
- [25] Liu, K., Chen, Q., Hu, H., Comparative leaching of minerals by sulphuric acid in a Chinese ferruginous nickel laterite ore. *Hydrometallurgy*, 98(3–4): 281 – 286, 2009.
- [26] Chang, Y., Zhai, X., Li, B., Fu, Y., Removal of iron from acidic leach liquor of lateritic nickel ore by goethite precipitate. *Hydrometallurgy*, 101(1–2): 84–87, 2010.
- [27] Wang, X., McDonald, R. G. , Hart, R. D., Li, J., van Riessen, A., Acid resistance of goethite in nickel laterite ore from Western Australia. Part I. The relationship between goethite morphologies and acid leaching performance. *Hydrometallurgy* 140: 48-58, 2013.
- [28] Wang, X., McDonald, R. G., Hart, R. D., Li, J., van Riessen, A., Acid resistance of goethite in nickel laterite ore from Western Australia. Part II. Effect of liberating cementations on acid leaching performance. *Hydrometallurgy*, 141: 49-58, 2014.
- [29] Abdel-Aal, E. A., Rashad, M. M., Kinetic study on the leaching of spent nickel oxide catalyst with sulfuric acid. *Hydrometallurgy*, 74(3–4): 189-194, 2004.
- [30] Gharabaghi, M., Irannajad, M., Azadmehr, A. R., Leaching kinetics of nickel extraction from hazardous waste by sulphuric acid and optimization dissolution conditions. *Chemical Engineering Research and Design*, 91(2): 325-331, 2013.

- [31] Sheik, A. R., Ghosh, M. K., Sanjay, K., Subbaiah, T., Mishra, B. K., Dissolution kinetics of nickel from spent catalyst in nitric acid medium. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44(1): 34-39, 2013.
- [32] Zhang, P., Guo, Q., Wei, G., Meng, L., Han, L., Qu, J., Qi, T., Extraction of metals from saprolitic laterite ore through pressure hydrochloric-acid selective leaching. *Hydrometallurgy*, 157: 149-158, 2015.
- [33] Ma, B., Yang, W., Yang, B., Wang, C., Chen, Y., Zhang, Y., Pilot-scale plant study on the innovative nitric acid pressure leaching technology for laterite ores. *Hydrometallurgy*, 155: 88-94, 2015.
- [34] Büyükakinci, E., Topkaya, Y. A., Extraction of nickel from lateritic ores at atmospheric pressure with agitation leaching. *Hydrometallurgy* 97(1–2): 33-38, 2009.
- [35] Nosrati, A., MacCarthy, J., Addai-Mensah, J., Acid Leaching and Rheological Behaviour of Siliceous Goethite Ni Laterite Ore: Effect of Solid Loading and Temperature. *Chemeca 2013, Avustralya*, 404-412, 2013.
- [36] Luo, W., Feng, Q., Ou, L., Zhang, G., Chen, Y., Kinetics of saprolitic laterite leaching by sulphuric acid at atmospheric pressure. *Minerals Engineering*, 23(6): 458-462, 2010.
- [37] Zhai, Y., Mu, W., Liu, Y., Xu, Q., A green process for recovering nickel from nickeliferous laterite ores. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 20(1): s65-s70, 2010.
- [38] Mu, W., Zhai, Y., Desiliconization kinetics of nickeliferous laterite ores in molten sodium hydroxide system. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 20(2): 330-335, 2010.
- [39] Mu, W., Zhai, Y., Liu, Y., Leaching of magnesium from desiliconization slag of nickel laterite ores by carbonation process. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 20(1): s87-s91, 2010.
- [40] Li, G., Rao, M., Jiang, T., Huang, Q., Peng, Z., Leaching of limonitic laterite ore by acidic thiosulfate solution. *Minerals Engineering*, 24(8): 859-863, 2011.

- [41] Petersen, J., Heap leaching as a key technology for recovery of values from low-grade ores – A brief overview. *Hydrometallurgy*, 165(1): 206-212, 2016.
- [42] Dhawan, N., Safarzadeh, M., Miller, J., Rajamani, R., Moats, M., Insights into Heap Leaching Technology. SME Annual Meeting, Seattle, Washington, ABD, 560-567, 2012.
- [43] Xu, D., Liu, L. X., Quast, K., Addai-Mensah, J., Robinson, D. J., Effect of nickel laterite agglomerate properties on their leaching performance. *Advanced Powder Technology*, 24(4): 750-756, 2013.
- [44] Dalvi, A. D., Bacon, W. G., Osborne, R. C., The Past and the Future of Nickel Laterites. PDAC 2004, Kanada, 1-27, 2004.
- [45] Zhai, X., Fu, Y., Zhang, X., Ma, L., Xie, F., Intensification of sulphation and pressure acid leaching of nickel laterite by microwave radiation. *Hydrometallurgy*, 99(3-4): 189-193, 2009.
- [46] Guo, Q., Qu, J., Qi, T., Wei, G., Han, B., Activation pretreatment of limonitic laterite ores by alkali-roasting method using sodium carbonate. *Minerals Engineering*, 24(8): 825-832, 2011.
- [47] Purwanto, H., Shimada, T., Takahashi, R., Yagi J., Recovery of nickel from selectively reduced laterite ore by sulphuric acid leaching. *ISIJ International*, 43(2): 181-186, 2003.
- [48] Guo, Q., Qu, J., Han, B., Zhang, P., Song, Y., Qi, T., Innovative technology for processing saprolitic laterite ores by hydrochloric acid atmospheric pressure leaching. *Minerals Engineering*, 71: 1-6, 2015.
- [49] Fan, C., Zhai, X., Fu, Y., Chang, Y., Li, B., Zhang, T., Leaching behavior of metals from chlorinated limonitic nickel laterite. *International Journal of Mineral Processing*, 110-111: 117-120, 2012.
- [50] Ma, B., Yang, W., Pei, Y., Wang, C., Jin, B., Effect of activation pretreatment of limonitic laterite ores using sodium fluoride and sulfuric acid on water leaching of nickel and cobalt. *Hydrometallurgy*, 169: 411-417, 2017.
- [51] Zhai, X., Wu, Q., Fu, Y., Ma, L., Fan, C., Li, N., Leaching of nickel laterite ore assisted by microwave technique. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 20(1): s77-s81, 2010.

- [52] Forster, J., Pickles, C. A., Elliott, R., Microwave carbothermic reduction roasting of a low grade nickeliferous silicate laterite ore. *Minerals Engineering*, 88: 18-27, 2016.
- [53] Jang, H., Valix, M., Overcoming the bacteriostatic effects of heavy metals on *Acidithiobacillus thiooxidans* for direct bioleaching of saprolitic Ni laterite ores. *Hydrometallurgy*, 168: 21-25, 2017.
- [54] Balaz, P., Mechanical activation in hydrometallurgy. *International Journal of Mineral Processing*, 72(1-4): 341-354, 2003.
- [55] Balaz, P., Achimovicova, M., Balaz, M., Billik, P., Cherkezova-Zheleva, Z., Criado, J. M., Delogu, F., Dutkova, E., Gaffet, E., Gotor, F. J., Kumar, R., Mitov, I., Rojac, T., Senna, M., Streletskii, A., Wiczorek-Ciurowa, K., Hallmarks of mechanochemistry: from nanoparticles to technology. *Chem. Soc. Rev*, 42: 7571-7637, 2013.
- [56] Balaz, P., Alacova, A., Achimovicova, M., Ficeriova, J., Godocikova, E., Mechanochemistry in hydrometallurgy of sulphide minerals. *Hydrometallurgy*, 77(1-2): 9-17, 2005.
- [57] Gotor, F. J., Achimovicova, M., Real, C., Balaz, P., Influence of the milling parameters on the mechanical work intensity in planetary mills. *Powder Technology*, 233: 1-7, 2013.
- [58] Pourghahramani, P., Forssberg, E., The characterization of structural changes in hematite ground in a confined particle bed using Rietveld analysis. *Int. J. Miner. Process.*, 83(1-2): 47-59, 2007.
- [59] Pourghahramani, P., Forssberg, E., Microstructure characterization of mechanically activated hematite using XRD line broadening. *Int. J. Miner. Process.*, 79(2): 106-119, 2006.
- [60] Pourghahramani, P., Pålson, B., Forssberg, E., Multivariate projection and analysis of microstructural characteristics of mechanically activated hematite in different grinding mills. *International Journal of Mineral Processing* 87(3-4): 73-82, 2008.
- [61] Pourghahramani, P., Forssberg, E., Changes in the structure of hematite by extended dry grinding in relation to imposed stress energy. *Powder Technology*, 178(1): 30-39, 2007.

- [62] Pourghahramani, P., Forssberg, E., Comparative study of microstructural characteristics and stored energy of mechanically activated hematite in different grinding environments. *Int. J. Miner. Process.*, 79(2): 120-139, 2006.
- [63] Alves, A. K., Bergmann, C. P., Berutti, F. A., High-energy milling. *İçinde: Novel Synthesis and Characterization of Nanostructured Materials*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 77-85, 2013.
- [64] Pourghahramani, P., Altin, E., Mallembakam, M. R., Peukert, W., Forssberg, E., Microstructural characterization of hematite during wet and dry millings using Rietveld and XRD line profile analyses. *Powder Technology*, 186(1): 9-21, 2008.
- [65] Zhang, D. L., Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling. *Progress in Materials Science*, 49(3-4): 537-560, 2004.
- [66] Pourghahramani, P., Forssberg, E., Effects of mechanical activation on the reduction behavior of hematite concentrate. *Int. J. Miner. Process.*, 82(2): 96-105, 2007.
- [67] Pourghahramani, P., Forssberg, E., Reduction kinetics of mechanically activated hematite concentrate with hydrogen gas using nonisothermal methods. *Thermochimica Acta*, 454(2): 69-77, 2007.
- [68] Tan, Q., Deng, C., Li, J., Effects of mechanical activation on the kinetics of terbium leaching from waste phosphors using hydrochloric acid. *Journal of Rare Earths*, 35(4): 398-405, 2017.
- [69] Basturkcu, H., Acarkan, N., Gock, E., The role of mechanical activation on atmospheric leaching of a lateritic nickel ore. *International Journal of Mineral Processing*, 163: 1-8, 2017.
- [70] Shalchian, H., Khaki, J. V., Babakhani, A., Parizi, M. T., Investigating the effect of mechanical activation parameters on structural changes and leaching rate of molybdenite concentrate. *Procedia Materials Science*, 11: 754-760, 2015.
- [71] Alex, T. C., Kumar, R., Roy, S. K., Mehrotra, S. P., Towards ambient pressure leaching of boehmite through mechanical activation. *Hydrometallurgy*, 144-145: 99-106, 2014.

- [72] Li, X., Zhang, Y., Pan, L., Wei, Y., Effect of mechanical activation on dissolution kinetics of neutral leach residue of zinc calcine in sulphuric acid. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 23(5): 1512-1519, 2013.
- [73] Hashemzadehfini, M., Ficeriova, J., Abkhoshk, E., Shahraki, B. K., Effect of mechanical activation on thiosulfate leaching of gold from complex sulfide concentrate. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China Volume 21(12)*: 2744-2751, 2011.
- [74] Obradović, N., Filipović, S., Đorđević, N., Kosanović, D., Marković, S., Pavlović, V., Olćan, D., Djordjević, A., Kachlik, M., Maca, K., Effects of mechanical activation and two-step sintering on the structure and electrical properties of cordierite-based ceramics. *Ceramics International*, 42(12): 13909-13918, 2016.
- [75] Tunç, T., Apaydin, F., Yildiz, K., Structural alterations and thermal behaviour of mechanically activated alunite ore. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 118(2): 883-889, 2014.
- [76] Parlak, T. T., Apaydin, F., Yildiz, K., Formation of SrTiO₃ in mechanically activated SrCO₃-TiO₂ system. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 127(1): 63-69, 2017.
- [77] Balaz, P., *Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering*, Springer Verlag, Berlin, 1-413, 2008.
- [78] Erdemoğlu, M., Aydoğan, S., Gock, E., Effects of intensive grinding on the dissolution of celestite in acidic chloride medium. *Minerals Engineering*, 22(1): 14-24, 2009.
- [79] Georgiou, D., Papangelakis, V.G., Sulphuric acid pressure leaching of a limonitic laterite: chemistry and kinetics. *Hydrometallurgy* 49(1-2): 23-46, 1998.
- [80] Landers, M., Gilkes, R. J., Wells, M. A., Rapid dehydroxylation of nickeliferous goethite in lateritic nickel ore: X-Ray diffraction and Tem investigation. *Clays and Clay Minerals* 57(6): 751-770, 2009.
- [81] Beukes, J.P., Giesekke, E.W., Elliott, W., Nickel retention by goethite and hematite. *Minerals Engineering* 13(14-15): 1573-1579, 2000.

- [82] Swamy, Y. V., Kar, B. B., Mohanty, J. K., Physico-chemical characterization and sulphatization roasting of low-grade nickeliferous laterites. *Hydrometallurgy* 69(1-3): 89-98, 2003.
- [83] Liu, K., Chen, Q., Hu, H., Yin, Z., Characterization and leaching behaviour of lizardite in Yuanjiang laterite ore, *Applied Clay Science* 47(3-4): 311-316, 2010.
- [84] Ruan, H.D., Frost, R.L., Kloprogge, J.T., Duong, L., Infrared spectroscopy of goethite dehydroxylation. II. Effect of aluminium substitution on the behaviour of hydroxyl units. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 58(3): 479-491, 2002.
- [85] Eisazadeh, A., Kassim, K. A., Nur, H., Solid-state NMR and FTIR studies of lime stabilized montmorillonitic and lateritic clays. *Applied Clay Science* 67-68: 5-10, 2012.
- [86] Ruan, H.D., Frost, R.L., Kloprogge, J.T., Duong, L., Infrared spectroscopy of goethite dehydroxylation: III. FT-IR microscopy of in situ study of the thermal transformation of goethite to hematite. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 58(5): 967-981, 2002.
- [87] Ruan, H.D., Frost, R.L., Kloprogge, J.T., The behavior of hydroxyl units of synthetic goethite and its dehydroxylated product hematite. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 57(13): 2575-2586, 2001.
- [88] Belver C., Munoz, M. A. B., Vicente, M. A., Chemical activation of a kaolinite under acid and alkaline conditions. *Chem. Mater.* 14(14): 2033-2043, 2002.
- [89] Prasad, P. S. R., Prasad, K. S., Chaitanya, V. K., Babu, E. V. S. S. K., Sreedhar, B., Murthy, S. R., In situ FTIR study on the dehydration of natural goethite. *Journal of Asian Earth Sciences* 27(4): 503-511, 2006.
- [90] Nayak, P. S., Singh, K., Instrumental characterization of clay by XRF, XRD and FTIR. *Bulletin of Material Science* 30(3): 235-238, 2007.
- [91] Cudennec, Y., Lecerf, A., Topotactic transformations of goethite and lepidocrocite into hematite and maghemite. *Solid State Sciences* 7(5): 520-529, 2005.

- [92] O'Connor, F., Cheung, W. H., Valix, M., Reduction roasting of limonite ores: Effect of dehydroxylation. *Int. J. Mineral Processing* 80(2-4): 88-99, 2006.
- [93] Pickles, C.A., Microwave heating behavior of nickeliferous limonitic laterite ores. *Minerals Engineering* 17(6): 775-784, 2004.
- [94] Fan, R., Gerson, A. R., Nickel geochemistry of a Philippine laterite examined by bulk and microprobe synchrotron analyses, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75(21): 6400–6415, 2011.
- [95] Landers, M., Gilkes, R. J., Dehydroxylation and dissolution of nickeliferous goethite in New Caledonian lateritic Ni ore. *Applied Clay Science* 35(3-4): 162–172, 2007.
- [96] Wells, M. A., Fitzpatrick, R. W., Gilkes, R. J., Thermal and mineral properties of Al-, Cr-, Mn-, Ni- and Ti-substituted goethite. *Clays and Clay Minerals* 54(2): 176-194, 2006.
- [97] Özdemir, Ö., Dunlop, D. J., Intermediate magnetite formation during dehydration of goethite. *Earth and Planetary Science Letters* 177(1-2): 59-67, 2000.
- [98] Balaz, P., *Extractive Metallurgy of Activated Minerals. İçinde: Process Metallurgy*, Elsevier, 1-278, 2000.
- [99] German, R. M., *Toz Metalurjisi ve Parçacıklı Malzeme İşlemleri. Türk Toz Metalurjisi Derneği Yayınları*, 1-574, 2007.
- [100] Tromans, D., Meech, J. A., Enhanced dissolution of minerals: stored energy, amorphism and mechanical activation. *Minerals Engineering* 14(11): 1359-1377, 2001.
- [101] Vieceli, N., Nogueira C. A., Pereira, M. F. C., Dias, A. P. S., Durão, F. O., Guimarães, C., Margarido, F., Effects of mechanical activation on lithium extraction from a lepidolite ore concentrate. *Minerals Engineering* 102: 1-7, 2017.
- [102] Önal, G. *Cevher Hazırlamada Flotasyon Dışındaki Zenginleştirme Yöntemleri. İstanbul Teknik Üniversite Matbaası*, 1-228, 1980.

- [103] Seguin, M. K., The stability of gaspeite in atmosphere and in air. *Canadian Mineralogist* 12: 26-32, 1973.
- [104] Nagata, H., Shimoda, S., Sudo, T., On dehydration of bound water of sepiolite. *Clays and Clay Minerals* 22: 285-293, 1974.
- [105] Ilić, B., Radonjanin, V., Malešev, M., Zdujić, M., Mitrović, A., Effects of mechanical and thermal activation on pozzolanic activity of kaolin containing mica. *Applied Clay Science* 123: 173–181, 2016.
- [106] Yürüyen, S., Toplan, N., Yildiz, K., Toplan, H. Ö., The non-isothermal kinetics of cordierite formation in mechanically activated talc–kaolinite–alumina ceramics system. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 125(2): 803–808, 2016.
- [107] Sahraoui, T., Belhouchet, H., Heraiz, M., Brihi, N., Guermat, A., The effects of mechanical activation on the sintering of mullite produced from kaolin and aluminum powder. *Ceramics International* 42(10): 12185–12193, 2016.
- [108] Luo, W., Feng, Q. M., Ou, L. M., Lu, Y. P., Zhang, G. F., A comprehensive study of atmospheric pressure leaching of saprolitic laterites in acidic media. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy* 118(2) 109-113, 2009.
- [109] MacCarthy, J., Addai-Mensah, J., Nosrati, A., Atmospheric acid leaching of siliceous goethitic Ni laterite ore: effect of solid loading and temperature. *Minerals Engineering* 69: 154–164, 2014.
- [110] Panda, L., Rao, D. S., Mishra, B.K., Das, B., Characterization and dissolution of low-grade ferruginous nickel lateritic ore by sulfuric acid. *Minerals & Metallurgical Processing* 31(1): 57-65, 2014.
- [111] Agacayak, T., Zedef, V., Aras, A., Kinetic study on leaching of nickel from Turkish lateritic ore in nitric acid solution. *Journal of Central South University* 23(1): 39-43, 2016.
- [112] Kursunoglu, S., Kaya, M., Atmospheric pressure acid leaching of Caldag lateritic nickel ore. *International Journal of Mineral Processing* 150: 1-8, 2016.

- [113] Thubakgale, C. K., Mbaya, R. K. K., Kabongo, K., A study of atmospheric acid leaching of a South African nickel laterite. *Minerals Engineering* 54: 79-81, 2013.
- [114] Hulbert, S. F., Popowich, M. J., 1967. Kinetics and Mechanism of the Reaction Between TiO₂ and SrCO₃. *International Symposium on Special Topics in Ceramic*, New York, 422-441.
- [115] Cao, Y., Harjanto, S., Shibayama, A., Naitoh, I., Nanami T., Kasahara, K., Okumura, Y., Fujita, T., Kinetic Study on the leaching of Pt, Pd and Rh from automotive catalyst residue by using chloride solutions. *Materials Transactions* 47(8): 2015-2024, 2006.
- [116] Girgin, İ., Obut, A., Üçyıldız, A., Dissolution behaviour of a Turkish lateritic nickel ore. *Minerals Engineering* 24(7): 603-609, 2011.
- [117] Agacayak, T., Zedef, V., Dissolution kinetics of a lateritic nickel ore in sulphuric acid medium. *Acta Montanistica Slovaca* 17(1): 33-41, 2012.
- [118] Stopić, S., Friedrich, B., Fuchs, R., Sulphuric acid leaching of the Serbian nickel lateritic ore"ERZMETALL 56(4): 198-203, 2003.
- [119] Ucyıldız, A., Girgin, I., High pressure sulphuric acid leaching of lateritic nickel ore. *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 53(1): 475-488, 2017.
- [120] Madejová, J., FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrational Spectroscopy* 31(1): 1-10, 2003.
- [121] Luo, W., Feng, Q., Ou, L., Zhang, G., Lu, Y., Fast dissolution of nickel from a lizardite-rich saprolitic laterite by sulphuric acid at atmospheric pressure. *Hydrometallurgy* 96(1-2): 171-175, 2009.
- [122] Xu, Y., Xie, Y., Yan, L., Yang, R., A new method for recovering valuable metals from low-grade nickeliferous oxide ores. *Hydrometallurgy* 80(4): 280-285, 2005.
- [123] Kar, B. B., Swamy, Y. V., Murthy, B. V. R., Design of experiments to study the extraction of nickel from lateritic ore by sulphatization using sulphuric acid. *Hydrometallurgy* 56(3): 387-394 2000.

- [124] Xueyi, G., Dong, L., Kyung-Ho, P., Qinghua, T., Zhan, W., Leaching behavior of metals from a limonitic nickel laterite using a sulfation–roasting–leaching process. *Hydrometallurgy* 99(3-4): 144-150, 2009.
- [125] Dong L., Kyung-ho P., Zhan W., Xueyi G., Response surface design for nickel recovery from laterite by sulfation-roasting-leaching process. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 20: s92-s96, 2010.

ÖZGEÇMİŞ

Tuğba TUNÇ PARLAK, 27.10.1986 yılında Malatya’da doğdu. İlkokulu Konya’da, ortaokulu, İzmir’de okudu. İzmir Menemen Anadolu Lisesinde ortaöğretimini tamamladı. 2005 yılında, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümünde lisans eğitimine başladı ve 2009 yılında mezun oldu. 2009 yılında, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği anabilim dalında başladığı yüksek lisans eğitimini 2011 yılında bitirdi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği anabilim dalında doktora eğitimine 2011 yılında başladı. Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünde 2011 yılından beri Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır. Evlidir.