

**ESKİŞEHİR-KARAÇAM LATERİTİK CEVHERİNDEN
BASINÇLI SÜLFÜRİK ASİT LİÇİ İLE NİKEL KAZANIMI**

**NICKEL EXTRACTION FROM ESKİŞEHİR-KARAÇAM
LATERITIC ORE BY PRESSURE LEACHING WITH
SULPHURIC ACID**

AYŞE NASUH

Prof.Dr. İSMAİL GİRGIN

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

DOKTORA TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2014

AYŞE NASUH'un hazırladığı “**Eskişehir-Karaçam Lateritik Cevherinden Basınçlı Sülfürik Asit Liçi ile Nikel Kazanımı**” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**’nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Birgül ZÜMREOĞLU KARAN

Başkan

.....

Prof. Dr. İsmail GİRGİN

Danışman

.....

Prof. Dr. Abbas AKSÜT

Üye

.....

Prof. Dr. A. Hakan BENZER

Üye

.....

Doç. Dr. Abdullah OBUT

Üye

.....

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **DOKTORA TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof.Dr. Fatma SEVİN DÜZ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

26/06/2014

AYŞE NASUH

ÖZET

ESKİŞEHİR-KARAÇAM LATERİTİK CEVHERİNDEN BASINÇLI SÜLFÜRİK ASİT LİÇİ İLE NİKEL KAZANIMI

Ayşe NASUH

Doktora, Maden Mühendisliği Bölümü

Tez Danışmanı: Prof.Dr. İsmail GİRĞİN

Haziran 2014, 85 sayfa

Bu tez çalışmasında, Karaçam (Mihalıççık-Eskişehir, Türkiye) lateritik nikel cevherinin yüksek basınç altında sülfürik asit ile liç edilebilme koşulları incelenmiştir. İlk olarak lateritik cevher numunesinin kimyasal ve mineralojik tanımlaması gerçekleştirilmiş ve cevherin %1,37 Ni, %0,076 Co, %47,72 Fe₂O₃ ve %1,56 MgO içeren limonitik karakterde bir nikel cevheri olduğu tespit edilmiştir. Asit/cevher oranının (0,1 – 0,6 g/g), liç sıcaklığının (200 – 240°C) ve liç süresinin (30 – 120 dakika) lateritik nikel cevheri içerisinde bulunan Ni, Co, Fe, Mg, Al, Mn, Ca, Si ve Cr bileşenlerinin çözünme oranları ve davranışları üzerindeki etkileri yapılan kimyasal analizler ve XRD analizleri ile ortaya konulmuştur.

Liç sıcaklığı veya liç süresinin artırılması çözelti fazına geçen Ni ve Co miktarlarını artırmakta iken 0,1 – 0,6 asit/cevher oranı aralığında en yüksek Ni ve Co çözünme oranlarına yalnızca 0,3 asit/cevher oranında ulaşılmaktadır. Daha yüksek asit/cevher oranlarının kullanımı ile Ni ve Co çözünme oranları azalmakta ve liç sonrası oluşan çözünmeyen

katılarda bazik ferrik sülfat (FeOHSO_4) oluşumu gözlenmektedir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda optimum çözünme koşulları 0,3 asit/cevher oranı, 240°C liç sıcaklığı ve 60 dakikalık liç süresi olarak belirlenmiş ve bu koşullarda gerçekleştirilen yüksek basınç sülfürik asit liçi deneyi sonucunda cevherde bulunan nikelin %92,8'i, kobaltın %94,3'ü, demirin %2,2'si, alüminyumun %59,8'i, magnezyumun %72,6'sı, kalsiyumun %47,5'i, manganezin %88,4'ü, kromun %2,4'ü ve silisyumun %1,9'u çözelti fazına alınmıştır.

Optimum olarak belirlenen 0,3 asit/cevher oranında yapılan liç deneyi sonucunda çözünmeden kalan katıların esas olarak hematit, kuvars ve anhidritten oluştuğu gözlenirken 0,6 asit/cevher oranında yapılan liç deneyinde, asit miktarının yüksek oluşundan dolayı, çözünmeden kalan katıların esas olarak bazik ferrik sülfattan oluştuğu gözlenmektedir. Cevher içerisinde bulunan safsızlıklardan kaynaklanan kayda değer miktardaki kalsiyum varlığı nedeniyle, CaSO_4 çökmesine bağlı olarak, liç sonrası çözünmeyen katıların içinde anhidrit oluşumunun gerçekleştiği de belirlenmiştir. Otoklav içerisinde kabuk oluşturma potansiyeli olan bu durumun yüksek kalsiyum içeren lateritik cevherlerde gözardı edilmemesi gerekmektedir.

Anahtar Kelimeler: Lateritik nikel cevheri, yüksek basınç sülfürik asit liçi, hematit, bazik ferrik sülfat, anhidrit.

ABSTRACT

NICKEL EXTRACTION FROM ESKİŞEHİR-KARAÇAM LATERITIC ORE BY PRESSURE LEACHING WITH SULPHURIC ACID

Ayşe NASUH

Doctor of Philosophy, Department of Mining Engineering

Supervisor: Prof.Dr. İsmail GİRGIN

June 2014, 85 pages

In this study, the dissolution behaviour of Karaçam (Mihalıççık-Eskişehir, Turkey) lateritic nickel ore by high pressure acid sulphuric acid leaching (HPAL) method was investigated. First of all, the ore was characterized by chemical and mineralogical analyses and it was found that Karaçam ore is a limonitic laterite ore containing 1.37% Ni, 0.076% Co, 47.72% Fe₂O₃ and 1.56% MgO. Following identification, the effects of acid/ore ratio (0.1-0.6 g/g), leaching temperature (200-240°C) and leaching time (30-120 minutes) on the dissolution behaviours and ratios of Ni, Co, Fe, Mg, Al, Mn, Ca, Si and Cr components in the ore were determined by chemical and XRD analyses.

Although the increase of leaching temperature or leaching time increased the amounts of dissolved Ni and Co components in the ore, the highest Ni and Co dissolutions were reached only at acid/ore ratio of 0.3. The use of higher amounts of acid for leaching decreased the amount of dissolved Ni and Co and caused the formation of basic ferric sulphate (FeOH₂SO₄).

The acid/ore ratio of 0.3, leaching temperature of 240°C and leaching duration of 60 minutes were determined as optimum conditions and at these conditions 92.8% of Ni, 94.3% of Co, 2.2% of Fe, 59.8% of Al, 72.6% of Mg, 47.5% of Ca, 88.4% of Mn, 2.4% of Cr and 1.9% of Si were dissolved.

Although the leach residues contained hematite quartz and anhydrite following leaching under optimum 0.3 acid/ore ratio, the leach residues obtained at 0.6 acid/ore ratio mainly contained basic ferric sulphate due to the increased amount of acid used for leaching. Because of the presence of considerable amounts of calcium originated from the impurities in the ore, anhydrite (CaSO_4) was formed and easily observable in the leach residues. This situation, which may cause scale formation in the autoclave surfaces during leaching, should not be ignored.

Keywords: Lateritic nickel ore, high pressure sulphuric acid leaching, hematite, basic ferric sulphate, anhydrite.

TEŞEKKÜR

Başta danışmanım Prof.Dr. İsmail GİRĞİN olmak üzere, bu tez çalışmasına görüş, öneri ve eleştirileri ile katkıda bulunan Prof.Dr. Birgül ZÜMREOĞLU KARAN'a, Prof.Dr. Abbas AKSÜT'e, Prof.Dr. Hakan BENZER'e ve Doç.Dr. Abdullah OBUT'a teşekkürlerimi sunarım.

SEM, FT-IR, AAS, tane boyu ve XRD analizlerindeki yardımlarından ötürü, Yrd.Doç.Dr. H. Evren ÇUBUKÇU'ya, Dr. Halil ERDOĞAN'a, Dr. Özlem BIÇAK'a, Uzm. Yasemin ÖZTÜRK'e, Yük.Müh. N. Alper TOPRAK'a ve Gülay KILINÇ'a teşekkür ederim.

Tez boyunca manevi desteğini esirgemeyen çalışma arkadaşım Yük.Mük. S. Yasin KILLIOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.

Sonsuz hoşgöruları, destekleri ve göstermiş oldukları büyük sabır dolayısıyla annem Zafer ARIKAN'a, babam Erol ÜÇYILDIZ'a ve eşim Gökhan NASUH'a teşekkürü borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
1. GİRİŞ	1
2. NİKEL HAKKINDA GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Nikel ve Nikel Mineralleri.....	3
2.2. Nikelin Kullanım Alanları	3
2.3. Nikel Yatakları	5
2.4. Dünya ve Türkiye’deki Nikel Rezervleri, Dağılımları, Üretim Miktarları ve Üretim Yöntemleri	6
3. LATERİTİK CEVHERLERDEN NİKEL KAZANIMI	11
4. YÜKSEK BASINÇ ASİT LİÇİ PROSESİNİ ETKİLEYEN PARAMETRELER	19
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	41
5.1. Deney Numunesinin Hazırlanması ve Tanımlanması	41
5.2. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Ekipmanlar	46
5.3. İstatistiksel Ön Değerlendirme	46
5.4. Yüksek Basınç Sülfürik Asit Liç Deneyleri	49
6. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ	51
6.1. Asit/Cevher Oranı	51
6.2. Liç Sıcaklığı.....	60
6.3. Liç Süresi.....	68
7. SONUÇLAR	74
KAYNAKLAR	76
ÖZGEÇMİŞ.....	85

1. GİRİŞ

Dünya karasal nikel rezervlerinin %72'sini lateritik nikel yatakları oluşturmakta, buna karşın nikel üretiminin %58'i sülfürlü nikel yataklarından sağlanmaktadır [1]. Sülfürlü yatakların azalmasına karşılık nikel ve nikel bileşiklerine olan talebin ve dolayısıyla üretimin sürekli artışı lateritik nikel yataklarının önemini artırmaktadır. Bunun bir sonucu olarak da lateritik nikel yataklarının ekonomik olarak değerlendirilebilirlikleri konusunda son yıllarda çok sayıda çalışma gerçekleştirilmiştir.

Lateritik nikel yatakları genel olarak üstten alta doğru; üst örtü tabakası ($<0,8$ Ni), limonit tabakası ($0,8-1,5$ Ni), geçiş tabakası ($1,5-1,8$ Ni), saprolit tabakası ($1,8-3,0$ Ni) ve değişime uğramamış alt serpantin kütlesinden ($0,25$ Ni) oluşmakta olup arada bahsi geçen üç tabaka nikel kazanımı bakımından önem taşımaktadır [2, 3]. Ticari öneme arz eden lateritik nikel yatakları karmaşık mineralojilere sahiptir. Bu tip yataklarda nikel, oksit ve/veya silikat minerallerine adsorplanmış ya da yerdeğiştirme ile bu minerallerin yapısına girmiş halde bulunmaktadır. Bu nedenle, geleneksel cevher hazırlama yöntemleriyle zenginleştirilmeleri verimli olmamakta [2, 4, 5] ve lateritik nikel yataklarının endüstriyel olarak değerlendirilmelerinde metalurjik (pirometalurjik ve/veya hidrometalurjik) yöntemler kullanılmaktadır.

Ülkemizde küçümsenmeyecek bir lateritik nikel kaynağı olmasına rağmen henüz ferronikel, nikel matı ve diğer rafine nikel ve kobalt bileşikleri üretimi yapılmamaktadır. Buna karşılık, henüz rezervleri tam olarak belirlenmemiş bazı yatakların incelenmeleri konusundaki çalışmalar devam etmektedir. Bu yataklardan bir tanesi de Karaçam (Mihalıççık-Eskişehir) lateritik cevherleşmesidir.

Bu tez çalışması kapsamında, Eskişehir-Mihalıççık-Karaçam'da bulunan lateritik nikel yatağından alınan cevher numunesinin yüksek basınç sülfürik asit liçi prosesiyle çözündürülme koşullarının ortaya konulması amaçlanmıştır. Bu amaca yönelik olarak, cevher yatağından alınan temsili numunelerin ilk olarak kimyasal ve mineralojik yönden tanımlanmaları gerçekleştirilmiş, daha sonra farklı koşullarda yüksek basınç sülfürik asit liçine tabi tutulan cevherin içerisinde bulunan esas olarak nikel, kobalt ve demir ile birlikte, alüminyum, magnezyum, manganez, kalsiyum, krom ve silisyum bileşenlerinin çözünme oranları ve davranımları belirlenmiştir. Elde edilen çözünme oranları dikkate alınarak Eskişehir-Mihalıççık-Karaçam lateritik nikel cevheri için optimum liç koşulları ortaya çıkarılmıştır. Ayrıca, liç sonrası çözünmeden kalan katıların XRD desenlerinin incelenmesi

sonucunda cevher içerisinde bulunan demir ve kalsiyumun ne tür çökelmelerle hangi fazlara dönüşerek çözeltiden uzaklaştıkları da ortaya konmuştur.

2. NİKEL HAKKINDA GENEL BİLGİLER

2.1. Nikel ve Nikel Mineralleri

Nikel; formülü Ni, atom numarası 28, atom ağırlığı 58,6934 g/mol, erime noktası 1455°C, kaynama noktası 2913°C ve özgül ağırlığı 8,902^(25°C) olan bir elementtir. Yerkabuğu kayaçlarındaki derişimi ortalama 90000 ppb olup bilinen 197 adet nikel minerali bulunmaktadır [6-8].

Nikelin kimyasal davranımı demir ve kobalt ile oldukça benzer olup normal koşullarda sulu sistemlerde duraylı ve değeriği +2'dir. Nikel(II) iyonları kompleks oluşturmaya oldukça yatkındır. Katı haldeki sulu nikel(II) tuzlarına ve bunların sudaki çözeltilerine yeşil rengi oktahedral $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{+2}$ katyonu vermektedir. Nikelin en farklı özelliği direkt olarak karbon monoksit ile birleşerek karbonil kompleksi oluşturmastır. Karbon monoksit metalik nikel ile 60°C'de tepkimeye sokulduğunda uçucu nikel tetrakarbonil ($\text{Ni} + 4\text{CO} \rightarrow \text{Ni}(\text{CO})_4$) bileşiği oluşmaktadır. 180°C'de parçalanan bu bileşik ise karbon monoksit ve nikel dönüşmektedir. Nikelin en önemli özelliği diğer metallerle alaşımlandığında o metalin dayanımını ve korozyon direncini geniş bir sıcaklık aralığında artırmasıdır [9]. Nikelin, yüksek olmayan sıcaklıklarda, hava, deniz suyu ve oksitleyici olmayan asitlere karşı da yüksek korozyon direnci bulunmaktadır. Ayrıca, alkalilere karşı olan korozyon direnci nedeniyle kostik sodanın üretimi ve nakliyesi işlemlerinde kullanılmaktadır. Bunun aksine, sulu amonyak çözeltileri nikel ile tepkimeye girmektedir.

Nikel, doğada çoğunlukla demirle birlikte olmak üzere sülfürler, arsenürler, antimonitler ve silikatlar/oksitler şeklinde bulunabilmektedir. Ayrıca, manganez içeren derin deniz nodüllerinde de nikel bulunabilmektedir. Çizelge 2.1.'de [10, 11] doğal olarak nikel ihtiva eden kaynaklar verilmektedir.

2.2. Nikelin Kullanım Alanları

Nikel, sahip olduğu üstün nitelikler nedeniyle endüstride gerek metal ve alaşımları ve gerekse de paslanmaz çelik olarak kullanılabilmektedir. Ticari olarak saf (%99,5), dövülmüş ve dökülmüş haldeki nikel, sahip olduğu iyi mekanik ve fiziksel özelliklerinin yanı sıra korozyona karşı gösterdiği yüksek direnç nedeniyle de endüstride geniş ve önemli bir kullanıma sahiptir. Nikel alaşımları, metal korozyonuna maruz yerlerde, kostik çözeltilerin taşınması ve muhafazasında, petrol endüstrisinde, ev ve hastane aletlerinin yapımında, uçak

ve gemi endüstrisinde, motorlu araçlar ile elektrikli makinaların parçalarında, yapı malzemeleri ile batarya ve yakıt hücrelerinde farklı amaçlarla kullanılmaktadırlar. Nikelin başlıca kullanım alanları Çizelge 2.2.'de [12] verilmektedir.

Çizelge 2.1. Doğal nikel kaynakları

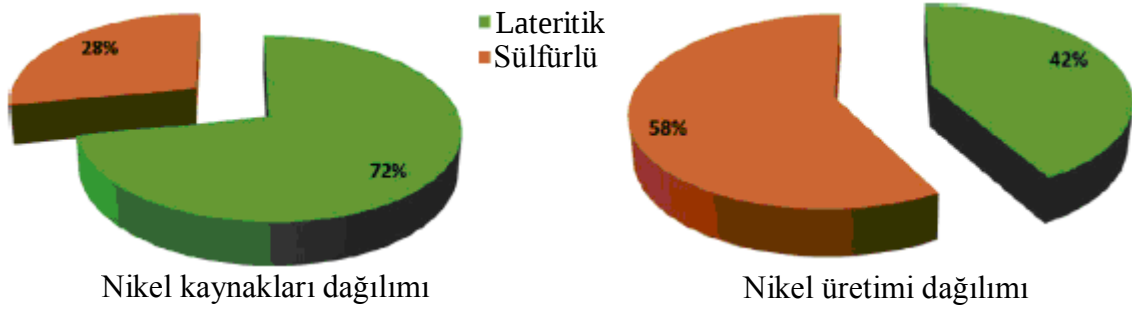
Adı	Formülü	Ni (%)
Sülfürlü yataklarda bulunabilen nikel mineralleri		
Pentlandit	$(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$	34,21
Millerit	NiS	64,67
Heazlewoodit	Ni_3S_2	73,30
Gersdorffit	NiAsS	35,42
Nikelin	NiAs	43,93
Awaruit	$\text{Ni}_2\text{Fe} - \text{Ni}_3\text{Fe} \quad \{\text{Ni}_{2,5}\text{Fe}\}$	72,43
Violarit	FeNi_2S_4	38,93
Bravoit	$(\text{Fe,Ni,Co})\text{S}_2$	9,71
Haapalait	$2(\text{Fe,Ni})\text{S} \cdot 1,6(\text{Mg,Fe})(\text{OH})_2$	10,60
Annabergit	$\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8(\text{H}_2\text{O})$	29,44
Sülfürlü yataklarda bulunabilen nikel içeren mineraller		
Pirotin	$\text{Fe}_{1-x}\text{S} \quad (x=0-0,17)$	Maks. 1,5
Mackinawit	$(\text{Fe,Ni})\text{S}_{0,9}$	Maks. 9
Arsenopirit	FeAsS	Maks. 0,5
Pirit	FeS_2	Maks. 12
Markazit	FeS_2	Maks. 6
Smitit	$(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_{11}$ veya $(\text{Fe,Ni})_{13}\text{S}_{16} \quad \{\text{Fe}_{6,75}\text{Ni}_{2,25}\text{S}_{11}\}$	Maks. 5
Tochilinit	$6\text{Fe}_{0,9}\text{S} \cdot 5(\text{Mg,Fe})(\text{OH})_2$	Maks. 5
Manyetit	Fe_3O_4	Maks. 1
Lateritik yataklarda bulunabilen nikel içeren mineraller ve kaynaklar		
Olivin	$(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$	0,25
Ortopiroksen	$(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$	0,05
Serpantin	$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	0,25
Nikelli serpantin	$(\text{Mg,Fe,Ni})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	1 - 10
Garniyerit	$(\text{Ni,Mg})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	10 - 24
Nontronit	$\text{Na}_{0,3}\text{Fe}_2(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	0 - 5
Kuvars	SiO_2	0
Götit	FeOOH	0,5 - 1,5
Asbolan (lithioporit, kriptomelan) - Mn, Fe, Co, Ni oksit		1 - 10
Derin deniz nodülleri - Mn,Fe oksitlerin karışımı (vernadit, birnessit, todorokit, amorf ferrik oksihidroksit)		
Büyük Okyanus'taki nodüller		Ort. 0,85
Atlas Okyanusu'ndaki nodüller		Ort. 0,31
Hint Okyanusu'ndaki nodüller		Ort. 0,53

Çizelge 2.2. Nikelin başlıca kullanım alanları

<u>Kullanım alanı</u>	<u>%</u>
Paslanmaz çelik _____	58
Nikel bazlı alaşımlar _____	14
Döküm ve alaşım çelikleri _____	9
Elektrokaplama _____	9
Şarj edilebilir piller _____	5
Diğer _____	5

2.3. Nikel Yatakları

Nikel, yerkabuğunda bakır, çinko ve kurşundan daha fazla bulunmasına rağmen ticari önemde büyük yatakları daha azdır. Karasal nikel rezervlerinin %72'si lateritik (silikat/oksit), %28'i sülfürlü yatlardan oluşmaktadır (Şekil 2.1.) [1]. Ayrıca, okyanus tabanlarında, özellikle de Pasifik okyanusunda, geniş alanlar kaplayan manganez kabuk ve nodüllerinde de yaygın nikel kaynaklarının varlığı bilinmektedir [10].



Şekil 2.1. Sülfürlü ve lateritik nikel kaynakları ile üretim dağılımı

Sülfürlü nikel yataklarında pentlanditin yanında pirotin, kalkopirit ve daha az miktarlarda manyetit, ilmenit, pirit ve violarit bulunmaktadır. Bu yataklar tipik olarak %0,2-2 nikel, %0,2-2 bakır, %10-30 demir ve %5-20 sülfür içermektedir. Sülfürlü yatlardan nikel üretimi sırasında yan ürün olarak bakır, kobalt, platin grubu metaller, altın, gümüş, selenyum ve teluryum da elde edilebilmektedir. En önemli sülfürlü yataklar Avustralya, Güney Afrika Cumhuriyeti, Kanada, Zimbabwe ve Rusya'dadır.

Lateritik nikel yatakları ise ~%0,25-0,30 nikel içeren ve ana minerali olivin olan peridotit kayacı veya onun alterasyon ürünü serpantin lateritleşmesi, yani sıcak iklim ve belirli miktardaki yağış koşullarında kimyasal alterasyonu sonucu oluşmaktadır. Lateritleşme neticesinde oluşan yatlara ait tipik bir kesit Şekil 2.2.'de [13] verilmektedir. Lateritleşme sırasında magnezyum, demir ve nikel çözelti fazına geçmektedir. Demir, hava ile temas

neticesinde hızlıca oksitlenip hidrolize olarak yatağın daha üst kısımlarında götit ve/veya hematit olarak çökmektedir. Çözünmüş haldeki magnezyum ve nikel ile koloidal silika, lateritik yatak içinde aşağıya doğru hareket ederken, ana kayacın çözeltiyi nötürleşirmesi ile birlikte sulu Mg-Ni silikatlar halinde çökelmektedir. Yatak içerisinde gerçekleşen bu olaylar sırasında demir ve nikel hemen hemen her zaman birlikte hareket etmektedir. Yatağın en alt kısmında ise alterasyona uğramamış ana kayaç yer almaktadır.

Yatak Kesiti	Yaklaşık Bileşim (%)					Üretim Yöntemi
	Ni	Co	Fe	Cr ₂ O ₃	MgO	
Hematitik kabuk	<0,8	<0,1	>50	>1	<0,5	Pasa, stok sahasına.
Nikelli limonit	0,8	0,1	40	2	0,5	Hidrometalurji
	1,5	0,2	50	5	5	
Altere peridotit	1,5	0,02	25	1	5	Hidrometalurji veya Pirometalurji
	1,8		40		15	
Peridotit	1,8	0,1	10	2	15	Pirometalurji
	3		25		35	
Peridotit	0,25	0,01	5	0,2	35	Yerinde bırakılır.
		0,02		1	45	

Şekil 2.2. Lateritik yatakların tipik kesiti, yaklaşık bileşimi ve üretim yöntemleri

2.4. Dünya ve Türkiye'deki Nikel Rezervleri, Dağılımları, Üretim Miktarları ve Üretim Yöntemleri

Nikel, yerkabuğundaki önemli elementlerden olup yüz yıla yakın bir süredir endüstride kullanılmaktadır. Dünyadaki en önemli nikel yatakları Kanada, Filipinler, Yeni Kaledonya, Küba, ABD, Avustralya, Endonezya ve Rusya'da bulunmaktadır. Dünyadaki önemli lateritik nikel yataklarının dağılımı Şekil 2.3.'te [14], dünya lateritik nikel kaynaklarının ülkeler

bazındaki dağılımı Şekil 2.4.'te [15], Türkiye'de belirlenmiş rezervler Çizelge 2.3.'te [16] ve dünya nikel üretimi değerleri Şekil 2.5.'te [12] verilmektedir.

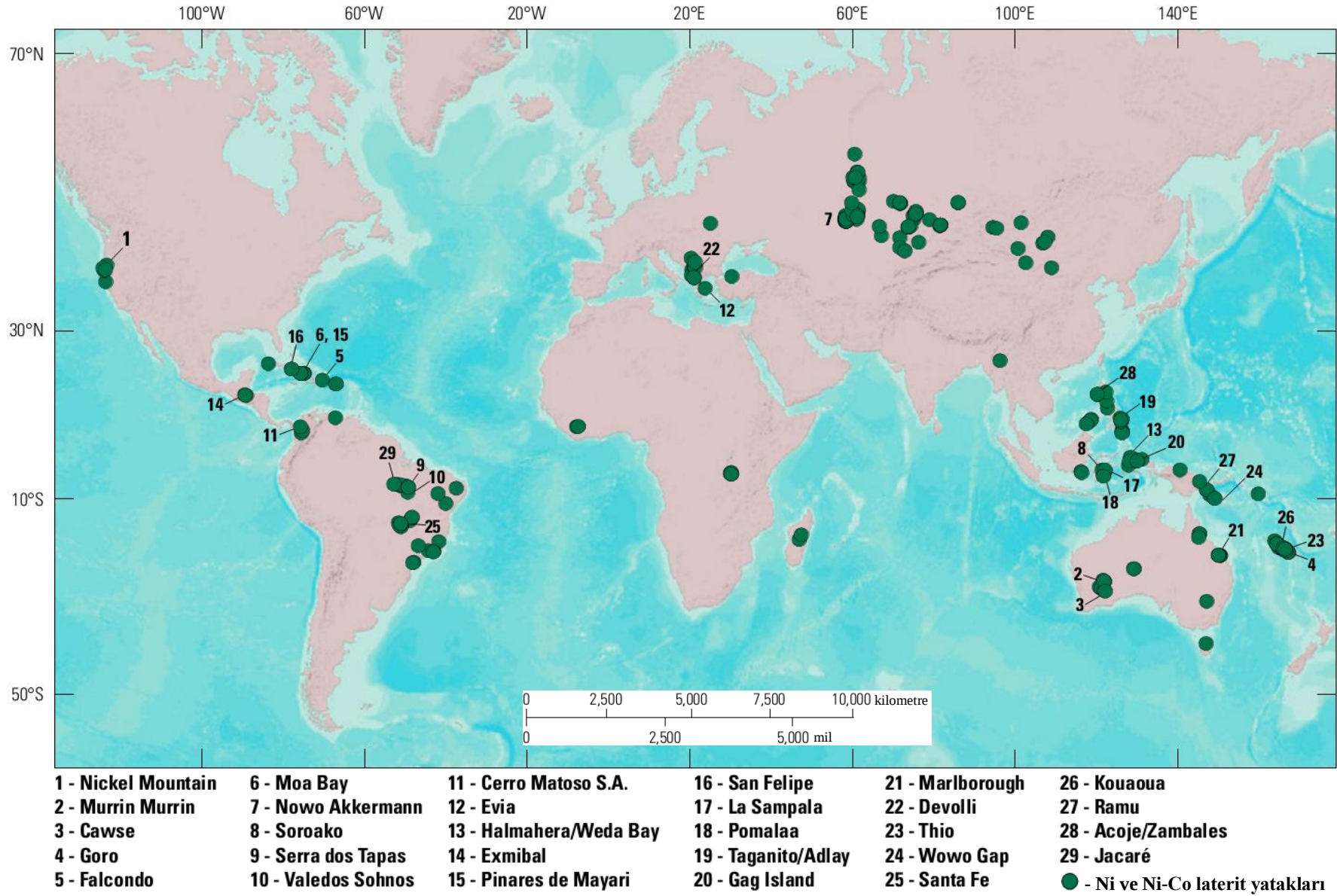
İşletilebilir limit tenörler lateritik yataklar için %0,8-1,0 Ni, sülfürlü yataklar için ise %0,2-0,3 Ni'dir. Kobalt:nikel oranının 1:30 olması durumunda aynı yataktan kobalt üretimi de ekonomik olarak yapılabilir.

Dünya Ni üretimi 1900 yılında yaklaşık 10000 ton değerlerinde iken 1950'den sonra üretim üssel olarak artmış ve 2007 yılında yaklaşık 1,6 milyon ton olmuştur.

Çizelge 2.3.'te belirtilen yerler dışında, Türkiye'de, Eskişehir-Mihalıçcık-Yunusemre'de lateritik, Sivas-Divriği-Güneş'te ve Bolu-Mudurnu-Akçaalan'da da sülfürlü nikel cevherleşmeleri bulunmaktadır.

Çizelge 2.3. Türkiye nikel rezervleri

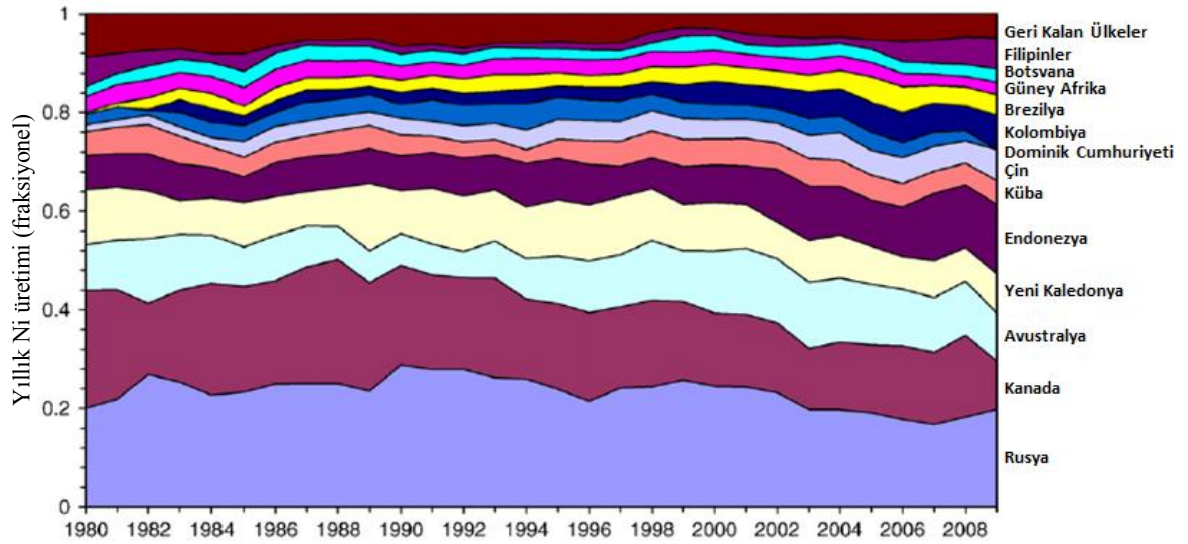
Yeri	Tipi	Tenör (%)	Görünür+Muhtemel Rezerv (ton)	Mümkün Rezerv (ton)	Toplam Rezerv (ton)
Manisa - Çaldağ	Lateritik	1,14	37.900.000	-	37.900.000
Manisa - Gördes	Lateritik	> 1	68.500.000	-	68.500.000
Bursa -Yapköy	Sülfürlü	1-4	82.000	81.000	163.000
Bitlis - Pancarlı	Sülfürlü	1,41	-	15.500	15.500
Toplam			106.482.000	96.500	106.578.500



Şekil 2.3. Dünya'daki lateritik nikel ve nikel-kobalt yataklarının dağılımı

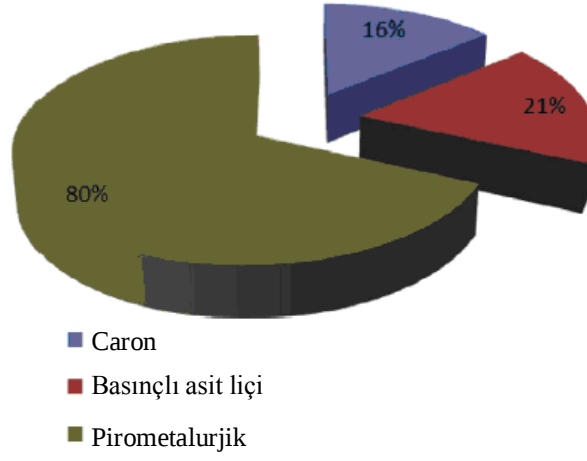
	Mt	%Ni	Mt Ni	Toplamin %'si
Avustralya	2452	0.86	21	13.1%
Afrika	996	1.31	13	8.1%
M&G Amerika	1131	1.51	17	10.6%
Karayipler	944	1.17	11	6.9%
Endonezya	1576	1.61	25	15.7%
Filipinler	2189	1.28	28	17.4%
Yeni Kaledonya	2559	1.44	37	22.9%
Asya ve Avrupa	506	1.04	5	3.3%
Diğer	269	1.18	3	2.0%
Toplam	12621	1.28	161	100%

Şekil 2.4. Dünya lateritik nikel kaynaklarının ülkeler bazındaki dağılımı

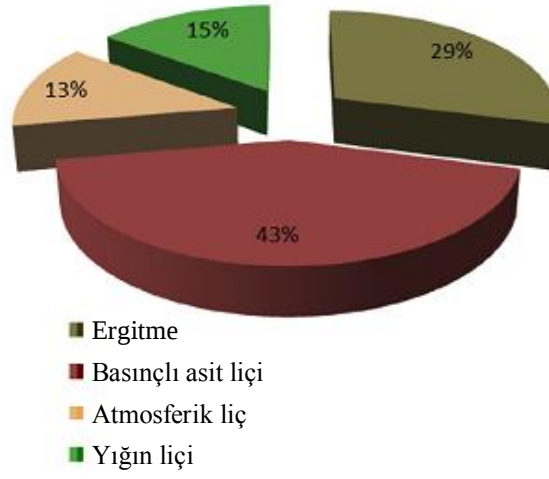


Şekil 2.5. Ülke bazında dünya nikel üretimi

2010 yılı verilerine göre, lateritik nikel cevherlerinden nikel eldesi büyük ölçüde pirometalurjik yöntemlerle yapılmakla birlikte (Şekil 2.6.), nikel üretimine ilişkin yeni planlanan projeler yüksek basınç asit liçine yönelik (Şekil 2.7.) olmaktadır [1].



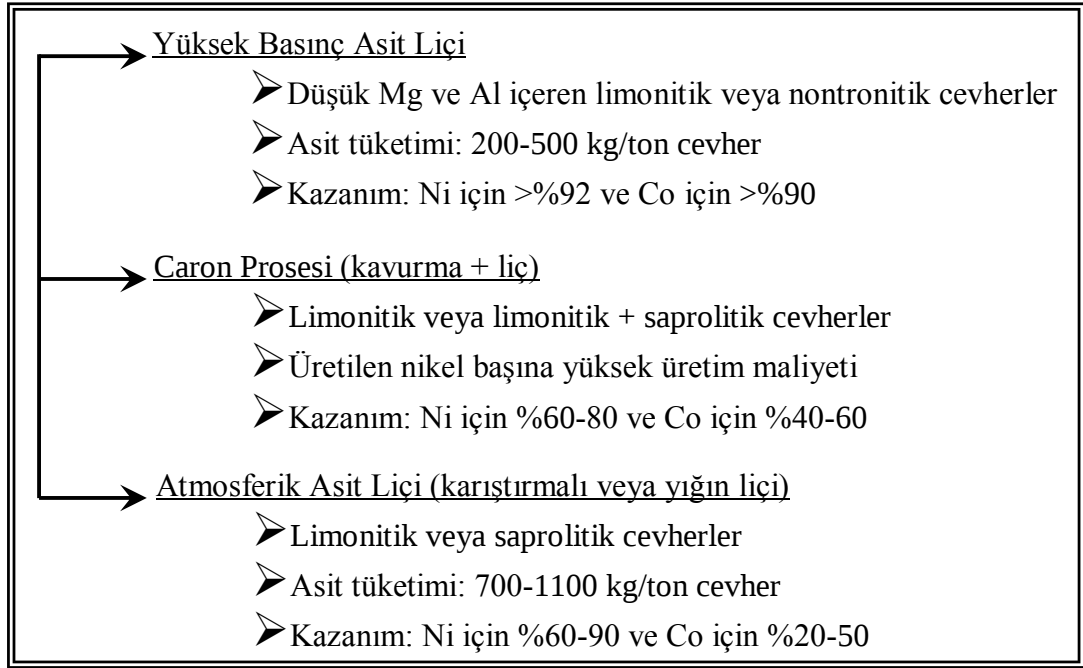
Şekil 2.6. Lateritik nikel cevherlerinden nikel eldesinin üretim yöntemine göre dağılımı



Şekil 2.7. 10 yıl içindeki muhtemel lateritik nikel üretimi yöntemleri

3. LATERİTİK CEVHERLERDEN NİKEL KAZANIMI

Lateritik nikel cevherleri, pirometalurjik ve/veya hidrometalurjik yöntemler ile değerlendirilebilmektedir. Şekil 2.2.'de de görüldüğü gibi, lateritik yataklardan nikel üretiminde kullanılacak olan yöntem yatak kesitine göre değişiklik göstermektedir. Dünya çapında lateritik cevherlerden nikel kazanımı göz önüne alındığında, genellikle saprolitik/garniyeritik tipteki lateritlerden nikel kazanımında (nikel matı, ferronikel ve nikelli pik demir) pirometalurjik yöntemler, limonitik/simektitik (nontronitik) tipteki lateritlerden nikel kazanımı için ise hidrometalurjik yöntemler kullanılmaktadır. Lateritik cevherlere uygulanabilecek metalurjik yöntemlerin bir özeti Şekil 3.1.'de verilmektedir.



Şekil 3.1. Lateritik cevherlere uygulanabilecek metalurjik yöntemler

Dünyada, endüstriyel ölçekte lateritik cevherlerden nikel kazanımı için yalnızca kombine piro+hidrometalurjik adımları içeren “Caron prosesi” ile sülfürik asitin kullanıldığı ve yalnızca hidrometalurjik adımları içeren “yüksek basınç asit liçi” prosesleri kullanılmaktadır. Atmosferik koşullardaki karıştırmalı liç veya yığın liçi çalışmaları ile sülfatlama ve bunu takiben yapılan su liçi çalışmaları şu ana kadar yalnızca pilot ölçekte gerçekleştirilmiştir.

Caron Prosesi: 1924 yılında Martinus Hendricus Caron [17] tarafından patenti alınan bu proseste pirometalurjik ve hidrometalurjik yöntemler birlikte kullanılmaktadır. Cevher ilk

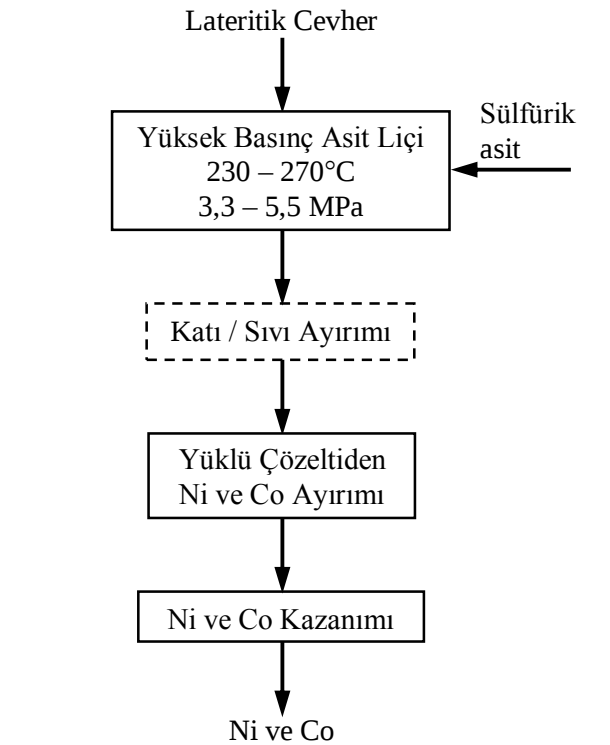
olarak kurutulmakta, daha sonra indirgen atmosfere (CO , $\text{CO}+\text{CO}_2$ veya $\text{CO}+\text{H}_2$) sahip yaklaşık 700°C 'deki fırınlarda nikel (kobalt ve demirin bir kısmı ile birlikte) metalik hale indirgenmekte ve oluşan kütle 200°C 'nin altına kontrollü bir biçimde soğutularak metalik fazların tekrar geri oksitlenmesi engellenmektedir. İndirgenerek metalik forma dönüşen metaller, amonyak-amonyum karbonat çözeltisi ile seçimli olarak çözelti fazına alınmaktadır. Katı-sıvı ayırımını takiben elde edilen yüklü liç çözeltisinin kaynatılmasıyla amonyak uzaklaştırılmakta ve bazik nikel karbonatın çökmesi sağlanmaktadır. Elde edilen çökelti ise 1200°C 'de kalsine edilerek nikel oksite dönüştürülmektedir [18-22]. Bu proseste, yalnızca limonitik veya limonitik+saprolitik karakterdeki cevherler işlenebilmektedir. Bu yöntemle yüksek basınç sülfürik asit liçine kıyasla daha yüksek magnezyum içerikli cevherler işlenebilmekte ise de üretilen nikel başına daha yüksek üretim maliyetleri ile %60-80 Ni ve %40-60 Co oranlarındaki düşük kazanım verimleri [23, 24] nedeniyle bugün çok az tesiste kullanılmakta ve daha az tercih edilmektedir. Şu anda dünyada Caron prosesine yönelik tesisler, Nicaro (Küba), Punta Gorda (Küba), Yabulu (Avustralya) ve Tocantins (Brezilya)'tedir [25].

Atmosferik Asit Liçi (karıştırmalı liç veya yağın liçi): Limonitik veya saprolitik cevherler için kullanılan bu yöntemde, asit tüketimi ton cevher başına 700-1100 kg aralığında olmakta, metal kazanım değerleri ise nikel için %60-90, kobalt için %20-50 arasında değişmektedir. Manisa-Çaldağ'da sülfürik asitin kullanıldığı yağın liçi yöntemi pilot ölçekte uygulanmıştır.

Yüksek Basınç Asit Liçi (YBAL): Caron prosesi ile birlikte şu an endüstriyel ölçekte kullanılan bir diğer yöntem de yüksek basınç asit liçi yöntemidir. Caron prosesinde toplam enerji girdisinin %50'den fazlası, doğal halde %20-50 oranında su ihtiva eden lateritik cevherin kurutulması ve yaklaşık 700°C 'ye ısıtma işlemlerine harcanmaktadır. Ancak, yüksek basınç asit liçinde bu adımlar bulunmamakta ve ocaktan gelen cevher doğrudan liç işlemine tabi tutulmaktadır [26]. Dolayısıyla, enerji tüketimi Caron prosesine kıyasla daha düşük olmakta ve yeni kurulması planlanan tesislerde öncelikle tercih edilmektedir. Yüksek koroziyflığe sahip ortamlara dayanabilen otoklavlar gerektirmesi nedeniyle ilk yatırım maliyetlerinin yüksek olması ve karmaşık proses kimyasına karşın, yüksek sıcaklık ve basınçlarda nikel ile kobaltın demire karşı seçimli olarak çözünmesi, atmosferik koşullardaki liç işlemlerine göre çok daha az asit tüketimi ve yüksek magnezyum içermeyen lateritlerin

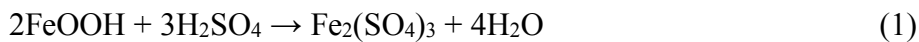
işlenmesinde ulaştığı %90'ın üzerindeki nikel ve kobalt kazanım değerleri, YBAL prosesinin Caron prosesine karşı tercih edilmesinde önemli rol oynamaktadır. Şu anda, dünyada, yüksek basınç sülfürik asit liçi üzerine çalışan tesisler Moa Bay (Küba), Murrin Murrin (Avustralya), Ravensthorpe (Avustralya), Coral Bay (Filipinler) ve Goro (Yeni Kaledonya)'da, işletmeye alınma aşamasında olan tesisler Ambatovy (Madagaskar) ve Ramu (Papua Yeni Gine)'da bulunmakta, Taganito (Filipinler)'de ise inşaat aşamasında bir tesis bulunmaktadır [25]. Manisa-Göğdes (Türkiye)'teki tesis ise işletmeye alınma aşamasındadır.

YBAL prosesinin genel akım şeması Şekil 3.2.'de verilmektedir. Bu proseste, lateritik nikel cevheri, titanyum kaplı otoklavlarda [24] genel olarak 0,2-0,5 asit/cevher (ağırlık/ağırlık) oranında 75-120 dakika liç süresince, 230-270°C sıcaklık ve 3,3-5,5 MPa basınç aralığı değerlerinde liç işlemine tabi tutulmakta ve beslemedeki nikel ile kobaltın %90'dan fazlası çözelti fazına alınmaktadır. Katı/sıvı ayırımını takiben yüklü çözeltiden nikel ile kobalt ayrılma ve saflaştırılarak elde edilmektedir.

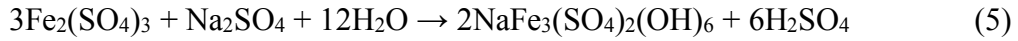
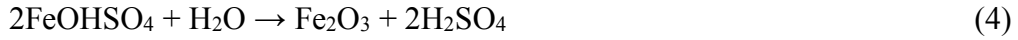
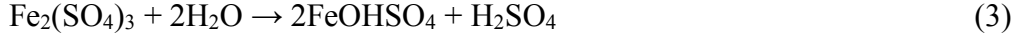


Şekil 3.2. YBAL prosesinin genel akım şeması

Otoklav içerisinde, limonitik lateritlerin ana fazı olan götit, liç işleminin başlaması ile birlikte ilk birkaç dakika içerisinde Eşitlik 1 uyarınca çözünmektedir.



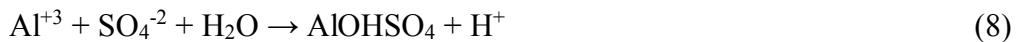
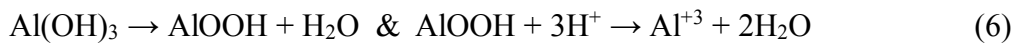
Liç işleminin başlamasından itibaren hemen çözünmeye başlayan demir, otoklav içerisindeki yüksek sıcaklık ve basınç koşullarında Eşitlik 2-Eşitlik 5 uyarınca büyük ölçüde hematit (Fe_2O_3), bazik ferrik sülfat (FeOHSO_4) ve/veya sodyumlu jarosit ($\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) olarak çökelmektedir [5, 27].



Çökelme tepkimelerinden görüleceği üzere, demir(III) büyük ölçüde çözünmeyen katı formlarına dönüşerek liç çözeltisinden ayrılmakta ve çözeltiden kazanım aşamalarında sorun yaratmamaktadır. Ayrıca, çökelme tepkimeleri sonucunda sülfürik asit oluşmakta ve dolayısıyla asit proseste kendini yenilemektedir. Ancak, jarosit oluşumu sonucunda asit oluşumu daha az olmaktadır [5].

Liç işleminin başlamasından itibaren çözünen demir(III) hızlı bir biçimde hematite dönüşmektedir (Eşitlik 2). Hematite dönüşüm direkt olabilmekle birlikte bazik ferrik sülfat oluşumundan sonra da gerçekleşebilmektedir (Eşitlik 3-Eşitlik 4) [26, 28, 29]. Bazik ferrik sülfat oluşumu ise çoğunlukla yüksek asit içeren çözeltilerde gözlenmektedir [5, 30-38].

Eşitlik 6 uyarınca çözelti fazına geçen alüminyum (limonitik cevherlerde alüminyum içeren en önemli faz gipsit ($\text{Al}(\text{OH})_3$) olup otoklavda çözeltinin ısıtılması sırasında, yaklaşık 135-155°C aralığında, böhmite (AlOOH) dönüşmektedir [35]) ise demire kıyasla çok daha yavaş bir biçimde Eşitlik 7 ve Eşitlik 8 uyarınca hidrolize olmaktadır. Alüminyum hidrolizinin asit oluşumuna katkısı demire kıyasla daha azdır. Oluşan katı bileşikler genellikle hidronyum alunit ($(\text{H}_3\text{O})\text{Al}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) veya bazik alüminyum sülfattır (AlOHSO_4). Eşitlik 7 genellikle 250°C'nin altında baskın olarak gerçekleşmekte iken 250°C'nin, özellikle de 280°C'nin üzerinde Eşitlik 8 gerçekleşmekte ve bazik alüminyum sülfat oluşumu gözlenmektedir [5, 27, 38-40].



Çökelme ile oluşan demir ve alüminyum içeren fazlar, özellikle hematit ve alunit, otoklav içerisinde kaplayarak kabuk oluşumuna neden olmaktadır. Oluşan kabukların temizlenmesine yönelik farklı metotlar bulunmakta [41] ve bazı yüzey aktif maddelerin çözeltiye eklenmesiyle otoklav içerisindeki kabuk oluşumu %37 oranında azaltılabilmektedir [42]. Tuzlu sularla yapılan liç işlemlerinde ise kabuk, esas olarak alunit ve jarositten oluşmakta, çok daha az oranlarda da hematit ve amorf silika içermektedir.

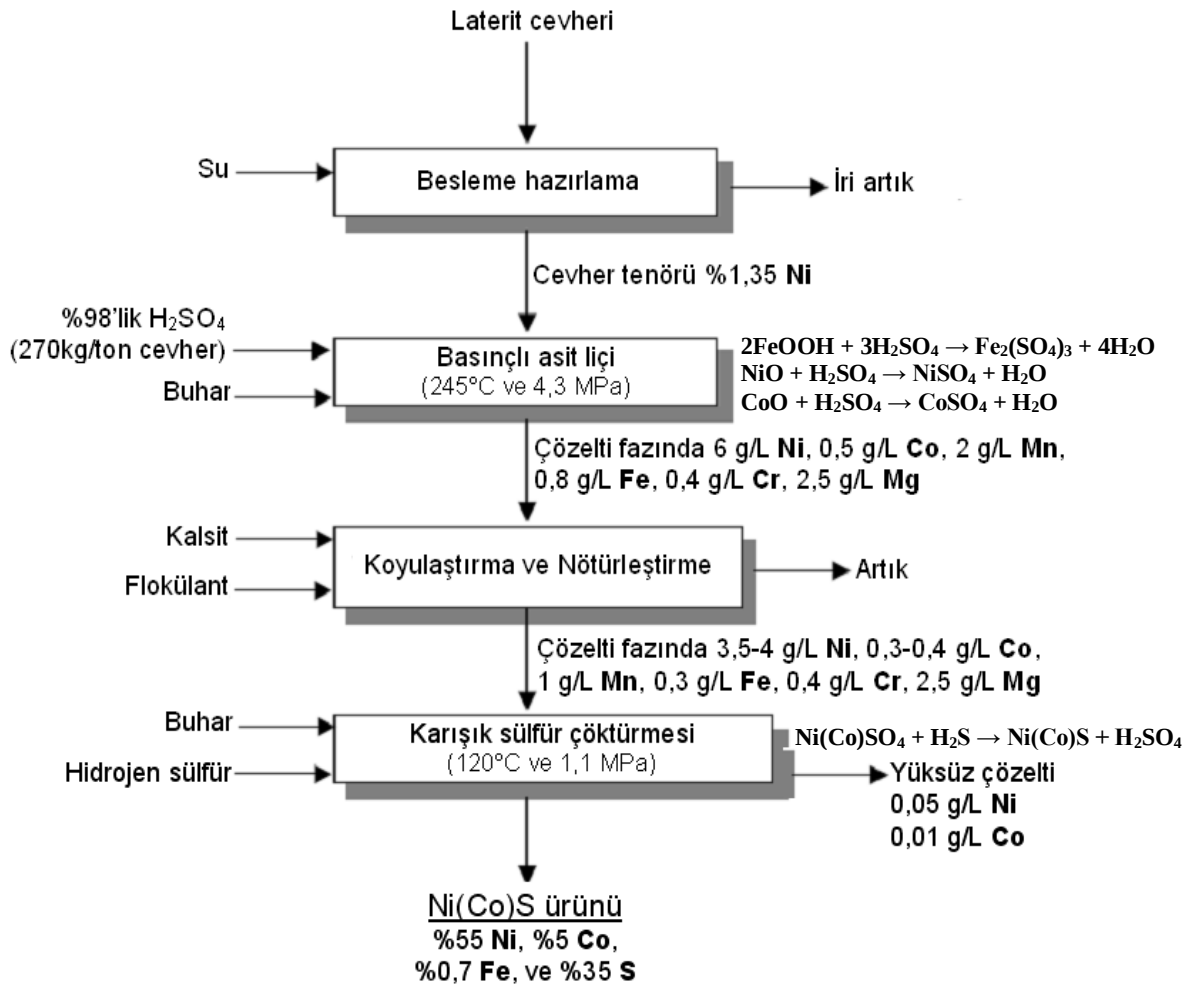
Endüstriyel ölçekte 1959 yılında çalışmaya başlayan ilk YBAL tesisi Moa Bay (Küba) olup [43] daha yeni diğer işletmelerden bazıları ise Avustralya’da bulunan Murrin Murrin, Cawse ve Bulong tesisleridir. Bu tesislerde, basınç liçi adımı temel olarak aynı olmakta, ancak çözme işleminden sonra nikel ve kobaltın eldesi adımları farklılık göstermektedir. Tesislerde işlenen cevher özellikleri ve proseslere ilişkin bazı detaylar [5] ile YBAL’nin ilk kez uygulandığı Moa Bay tesisinin genel akım şeması, sırasıyla Çizelge 3.1. ve Şekil 3.3.’te verilmektedir.

Çizelge 3.1. Lateritik cevherleri YBAL ile işleyen bazı tesisler ve proses detayları

	<i>Bulong</i>	<i>Cawse</i>	<i>Murrin Murrin</i>	<i>Moa Bay</i>
<i>Üretim Ni (ton/yıl)</i>	9000	8700	45000	20650
<i>Üretim Co (ton/yıl)</i>	650	2000	3000	Ni+Co
<i>Cevher Özellikleri</i>				
<i>Cevher tipi</i>	nontronitik	limonitik	nontronitik	limonitik
<i>Ni (%)</i>	1,11	1,00	1,24	1,35
<i>Co (%)</i>	0,08	0,07	0,089	0,12
<i>Fe (%)</i>	20,8	18,0	21,7	45
<i>SiO₂ (%)</i>	42,9	42,5	42,1	8,3
<i>Al (%)</i>	2,75	1,71	2,51	4,8
<i>Mg (%)</i>	4,62	1,58	4,02	0,55
<i>Mn (%)</i>	0,36	0,17	0,40	-
<i>Cr (%)</i>	0,60	0,92	0,88	2,0
<i>Ca (%)</i>	0,03	0,03	0,53	-
<i>Nem (%)</i>	<35	<10	~30	>20
<i>Liç Koşulları</i>				
<i>Sıcaklık (°C)</i>	250	250	255	245
<i>Süre (dakika)</i>	75	105	90	120
<i>Asit/cevher oranı (kg/t)</i>	500	375	400	270

Moa Bay tesisinde, limonitik karakterdeki lateritik cevher su ile karıştırılıp 1 mm'den yaş olarak elenerek düşük tenörlü iri boyutlu malzemeden ayrılmaktadır. 1 mm'nin altında kalan ve ~%1,35 tenöre sahip cevher, dikey ve dıştan içe kurşun, tuğla ve titanyum kaplı otoklavlarda, %45 katı oranında, 0,270 ton H₂SO₄/ton cevher oranını sağlayacak miktardaki %98'lik derişik sülfürik asit ile ~245°C sıcaklık ve 4,3 MPa basınç altında, 2 saat süre ile liç işlemine tabi tutulmaktadır. Otoklav içinde karıştırma ise alttan yüksek basınçlı buhar üflenmesi ile sağlanmaktadır. Bu koşullar altında, cevherdeki nikel ve kobaltın ~%94'ü çözelti fazına geçmektedir.

Otoklavlarda liç sonrasında elde edilen yüklü çözelti tipik olarak 6 g/L Ni, 0,5 g/L Co, 2 g/L Mn, 0,8 g/L Fe, 0,4 g/L Cr, 2,5 g/L Mg, 2 g/L SiO₂, 3 g/L Al ve 30 g/L H₂SO₄ içermektedir. Bu yüklü çözeltiden, 6 adet tikner içeren ters akışlı dekantasyon yöntemi ile %0,08 Ni, %0,01 Co ve %51 Fe içeren çözünmemiş katılar ayrılmaktadır. Bu katıların demir cevheri olarak kullanılabilme potansiyelleri de bulunmaktadır.



Şekil 3.3. Moa Bay (Küba) tesisi akım şeması

Elde edilen katılardan arınmış yüklü çözeltinin serbest asit içeriği, koral çamuru (kalsiyum karbonat) eklemek suretiyle pH=2,5-3'e yükseltilmekte ve bu aşamada çözeltideki demir, alüminyum ve manganez çökelme ile çözeltiden ayrılmaktadır. Bu çözelti 3,5-4,0 g/L Ni, 0,3-0,4 g/L Co, 1 g/L Mn, 0,3 g/L Fe, 0,4 g/L Cr, 2,5 g/L Mg ve 1,0 g/L SiO₂ içermektedir. Nikel ve kobalt, bu çözeltiden, %98-99 çöktürme verimi değerlerinde karışık nikel-kobalt sülfür konsantresi olarak elde edilmektedir. Çöktürme işlemi, 3 bölmeli ve tuğla kaplı otoklavda 120°C sıcaklık ve 1,1 MPa basınçta, Eşitlik 9 uyarınca gerçekleştirilmektedir. Çöktürme işlemi sonucunda kalan yüksüz çözelti; 0,05 g/L Ni, 0,01 g/L Co, 1,0 g/L Mn ve 7 g/L H₂SO₄ ve elde edilen Ni(Co)S ürünü de %55 Ni, %5 Co, %0,7 Fe, %0,2 Cu, %1,0 Zn ve %35 S içermektedir.



Sülfürik asitin kullanıldığı ticari yüksek basınç asit liçi prosesinin dışında, yine lateritik nikel (ve kobalt) cevherlerinden nikel kazanımına yönelik olarak pilot ve laboratuvar ölçeğinde denenmiş nitrik asitin kullanıldığı yüksek basınç liçi (liç sıcaklığı 180-185°C) [44, 45], sulu poliamin (etilendiamin, dietilentriamin, trietilteraamin ve tetraetilenpentaamin) çözeltilerinin kullanıldığı yüksek basınç liçi (liç sıcaklığı 200-220°C) [46], su+sülfürik asit+lateritik cevher içeren süspansiyonun mikrodalga enerjiye (800 W, 6 dakika) maruz bırakılmasını takiben yüksek basınç liçi (liç sıcaklığı 180-220°C) [47], alkali ön işlemi takiben limonitik lateritin karışık asit içeren ortamda yüksek basınç liçi (liç sıcaklığı 185°C) [48], asidik tiyosülfat çözeltilerinde limonitik lateritin atmosferik ve yüksek basınç liçi (liç sıcaklığı 30-140°C) [49] ve klasik yüksek basınç sülfürik asit liçi prosesinde kullanılan sülfürik asitin yerine elementer sülfür veya sülfürlü mineral konsantreleri ilavesiyle yüksek basınç liçi (liç sıcaklığı 250°C) [50] ve bu işlemin varyasyonları [51, 52, 53] gibi farklı prosesler de bulunmaktadır.

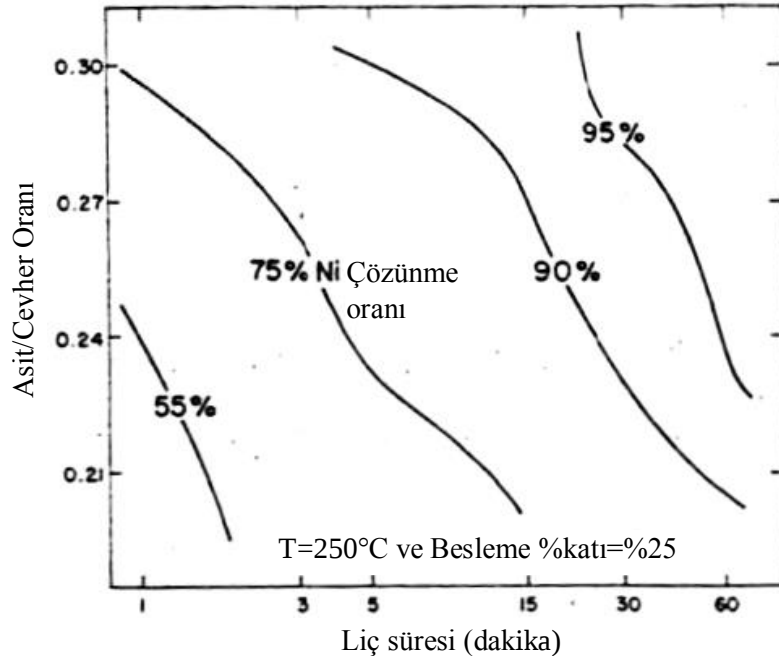
Ülkemizde lateritik nikel cevherleri üzerine farklı konularda yapılan yayınların yanında son yıllarda yapılmış tez çalışmaları da bulunmaktadır. Göveli [54], Manisa-Gördes bölgesinde bulunan lateritik cevherin hidroklorik asit liçi üzerine, Özdemir [55], Çaldağ-Manisa lateritik nikel cevherinden nikel ve kobalt elde etmek için atmosferik koşullarda sülfürik asit liçi ve iki aşamalı sülfatlama sonrası liç işlemleri üzerine, Göktaş [56], Manisa-Turgutlu-Çaldağ nikel ham cevherinin yapısal özelliklerinin ve bunlara dayalı zenginleştirilebilirliğinin araştırılması üzerine, Ağaçayak [16], Karaçam-Eskişehir lateritik nikel cevherinin (Ni: %1,80, Co: %0,034, Fe: %23,90) fiziksel ve kimyasal yöntemlerle zenginleştirilmesi üzerine, Büyükkakıncı [57], Gördes bölgesinde bulunan limonitik ve

nontronitik cevherlerden nikel kazanımına yönelik olarak atmosferik basınç altında karıştırmalı liç ve kolon liçi üzerine, Çolakoğlu [58], Manisa-Çaldağ cevherinden ferronikel üretimi üzerine, Köse [59], Manisa-Gördes lateritik nikel cevherinin kolon liç çözeltisinden çeşitli hidrometalurjik metotlar uygulayarak maksimum verimde nikel ve kobalt eldesi üzerine, Kaya [60], Gördes lateritik nikel cevherinden yüksek basınç asit liçi ile nikel kazanımı üzerine, Seçen [61], Yunusemre-Sivrihisar lateritik cevherinden (Ni: %1,405, Co: %0,093, Fe: %33,70, MgO: %1,29; SiO₂: %25,80) yüksek basınç asit liçi ile nikel kazanımı üzerine, Uzun [62], Karaçam lateritik nikel cevherinin (Ni: %1,88, Co: %0,09, Fe: %26,77, Mg: %3,39) alkol içeren hidroklorik asit ortamındaki çözünme davranımı üzerine, Gürer [63], Karaçam laterik nikel cevherinin (Ni: %1,52, Co: %0,08, Fe: %24,71, Mg: %3,60) sülfürik asit-hidrojen peroksit sistemindeki çözünme davranımı üzerine, Yıldırım [64], Van yöresi lateritik nikel cevherinden nikelli pik demir üretimi üzerine, Önal [65], Manisa-Çaldağ cevherinden yüksek basınç asit liçi ile nikel kazanımı üzerine, Korkmaz [66], Gördes refrakter nikel cevherlerinden nikel ve kobaltın kazanımına yönelik olarak yüksek basınçlı asit liçi ile karıştırmalı atmosferik liç yöntemlerinin karşılaştırılması üzerine çalışmışlardır.

4. YÜKSEK BASINÇ ASİT LİÇİ PROSESİNİ ETKİLEYEN FAKTÖRLER

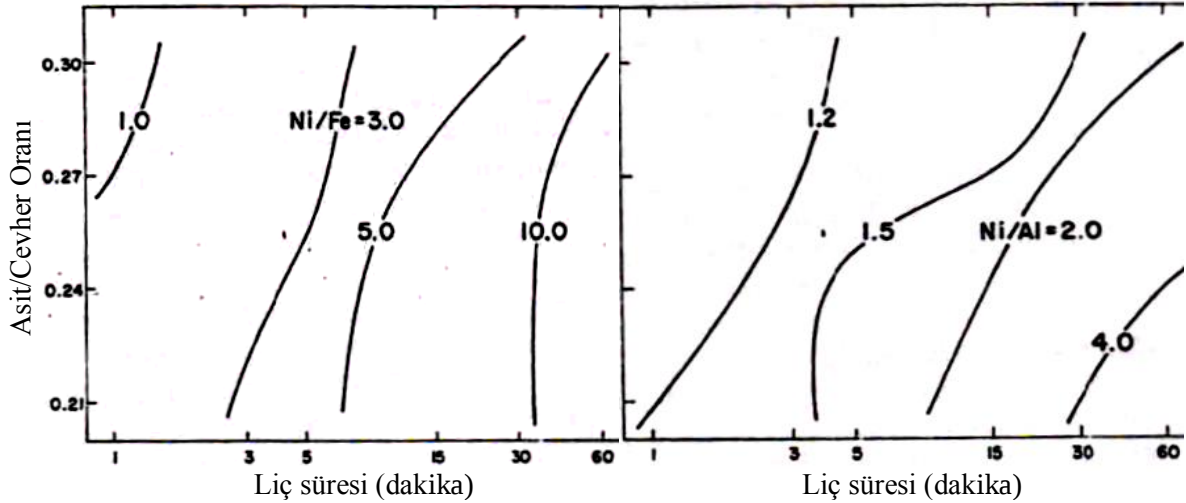
Literatür bilgileri değerlendirildiğinde, yüksek basınç asit liçi (YBAL) prosesini etkileyen en önemli faktörlerin liç sıcaklığı, liç süresi ve asit/cevher (a/c) oranı olduğu, daha az önem arz eden faktörlerin ise besleme katı oranı, besleme tane boyu ve karıştırma hızı olduğu görülmektedir. Bu faktörler dışında, cevherin kimyasal ve mineralojik bileşimleri ile çözeltiye eklenen diğer yardımcı reaktifler de YBAL prosesinin verimliliği üzerinde önemli etkilere sahiptirler. Bu bölümde, YBAL prosesini etkileyen faktörlere ilişkin literatürde yapılmış çalışmaların özetleri verilmektedir.

Chou vd. [28] tarafından yapılan çalışmada, %1,73 Ni, %41,6 Fe ve %2,6 Al içerikli limonitik laterit cevheri yüksek basınç sülfürik asit liçine tabi tutulmuş ve farklı parametrelerin metal çözünme oranları üzerindeki etkileri incelenmiştir. Araştırmacılar, 250°C'de ve %25 katı oranında yaptıkları çalışmada artan a/c oranının Ni kazanımına etkisini incelemiş ve çalışılan a/c oranı aralıklarında, a/c oranı arttıkça aynı nikel çözünme oranına daha kısa sürede ulaşıldığını belirlemişlerdir. Şekil 4.1.'den görüldüğü üzere 0,27 a/c oranında, %90 Ni çözünme oranına 15 dakika liç süresinde ulaşılırken, aynı çözünme oranına 0,30 a/c oranında yaklaşık 5 dakikada ulaşılabilmiştir.



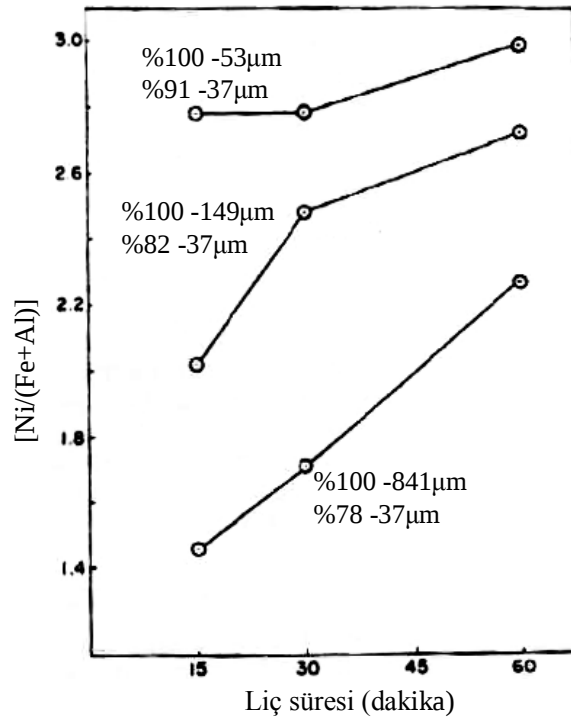
Şekil 4.1. Asit/cevher oranı ile liç süresinin nikelin çözünme oranına etkileri

Aynı çalışmada, yüksek a/c oranında yapılan deneylerde, ulaşılmak istenen kazanım için gerekli liç süresinin kısaldığı görülse de liç sonrasında elde edilen yüklü çözeltide fazla miktarda çözünmüş demir ve alüminyum bulunduğu, dolayısıyla seçiciliğin azaldığı da (Şekil 4.2.) belirlenmiştir. Şekil 4.2.'de Ni/Fe oranının, Ni/Al oranından daha hızlı artmakta olduğu görülmüş ve bu durum demir hidrolizinin alüminyum hidrolizine göre daha hızlı olması ile ilişkilendirilmiştir.



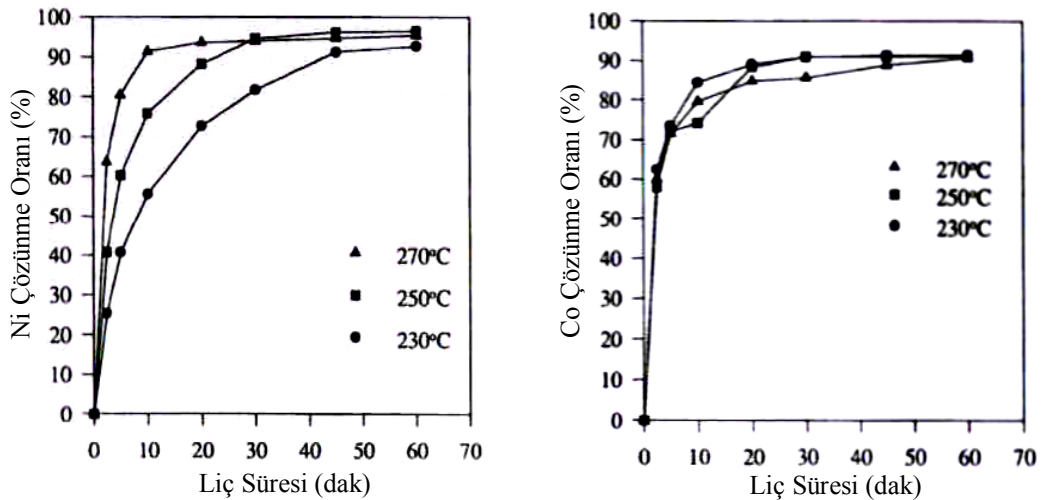
Şekil 4.2. Asit/cevher oranı ile liç süresinin seçicilik üzerindeki etkileri

Çalışmada ayrıca besleme tane boyunun nikel çözünme oranı üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla, sabit liç koşullarında (250°C sıcaklık, 0,24 a/c oranı, %33 besleme katı oranı), üç farklı tane boyundaki (53 μm , 149 μm , 841 μm) malzeme ile liç deneyleri gerçekleştirilmiş ve yaklaşık %95 olan nikel çözünme oranı değerinin değişmediği tespit edilmiştir. Bununla beraber, Şekil 4.3.'te görüldüğü gibi, tane boyundaki değişimin, liç çözeltisindeki seçiciliği, yani Ni/(Fe+Al) oranını etkilediği belirlenmiş ve tane boyu küçüldükçe oluşan yeni yüzeylerin, demir ve/veya alüminyum çökmesi sırasında çekirdek oluşturarak çökmeyi, dolayısıyla seçiciliği artırdığı sonucuna varılmıştır.



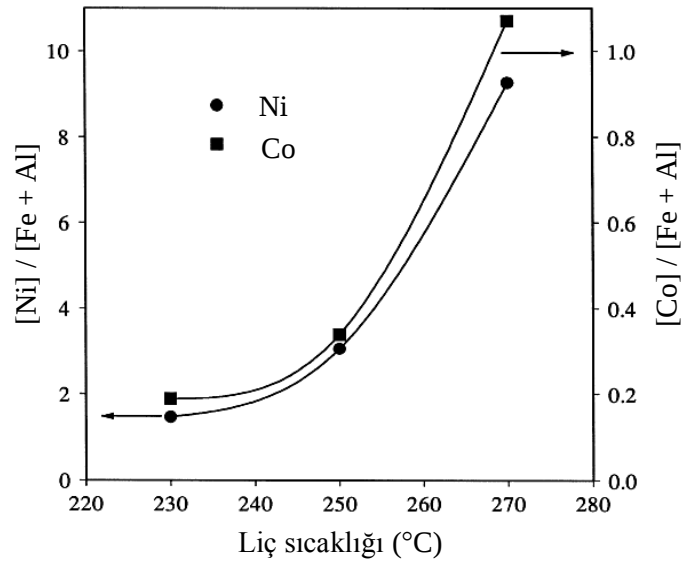
Şekil 4.3. Tane boyunun seçimliliğe etkisi

Georgiou ve Papangelakis [35], %1,22 Ni, %47,7 Fe, %3,87 Si, %1,03 Mg ve %0,14 Co içeren limonitik karakterdeki laterit cevherini, %30 besleme katı ve 0,20 a/c oranında, farklı sıcaklıklarda yüksek basınç sülfürik asit liçine tabi tutmuşlardır. Gerçekleştirdikleri deneyler sonucunda, ~%90'lık nikel çözünme oranına 250°C'de liç ile 20 dakikada ulaşırken, aynı çözünme oranına 270°C'de liç ile 10 dakikada ulaşmışlardır. Elde edilen en yüksek nikel çözünme oranı ise %97 olmuştur (Şekil 4.4.). Bununla birlikte, kobalt çözünmesi büyük oranda sıcaklıktan bağımsız gerçekleşmekte ve ilk 10 dakika sonunda %80'lik bir değere ulaşmaktadır. Elde edilen en yüksek kobalt çözünme oranı ise %91'dir (Şekil 4.4.).

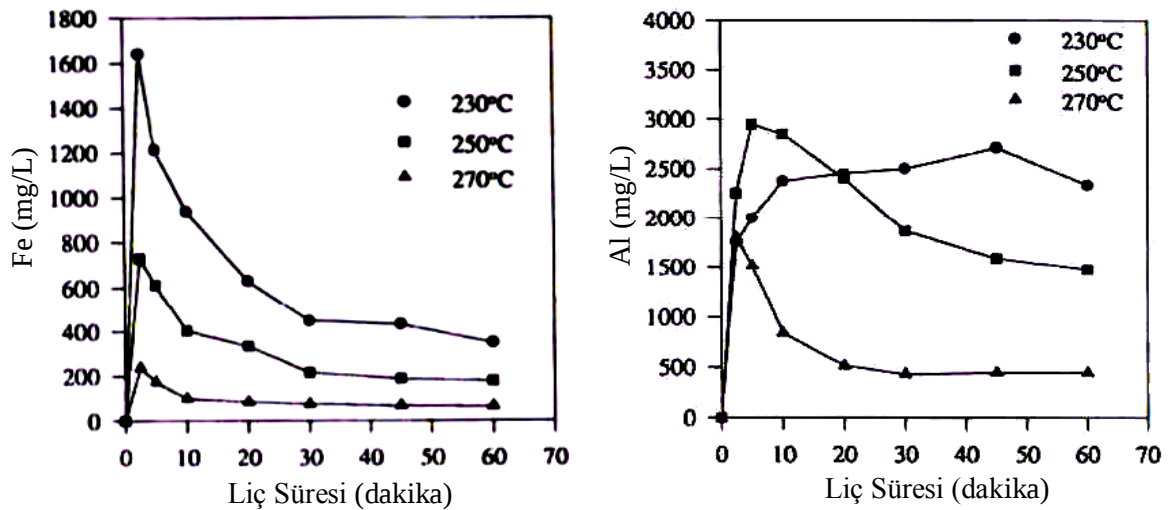


Şekil 4.4. Sıcaklığın nikel ve kobalt çözünme oranlarına etkisi

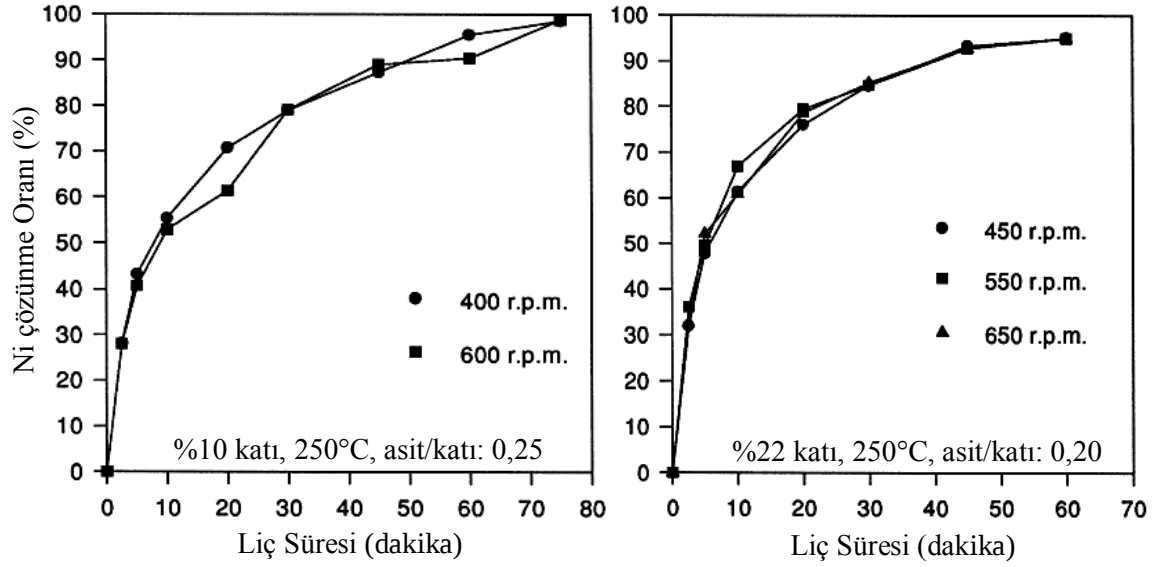
Georgiou ve Papangelakis [35], liç işlemi esnasında nikel ve kobaltın çözünme oranlarının yanı sıra, bu iki metalin demir ve alüminyuma göre seçimli çözünüp çözünmediklerini de incelemişlerdir. Yapılan çalışmada en yüksek çözünme oranının elde edildiği 1 saatlik liç koşulunda sıcaklığa bağlı olarak seçimlilikteki değişim Şekil 4.5.'te verilmektedir. Bu seçimlilik, sıcaklık ve sürenin artışı ile demirin Eşitlik 2-Eşitlik 5 alüminyumun ise Eşitlik 6-Eşitlik 8 uyarınca hidrolize olarak çözültiden uzaklaşmalarından kaynaklanmaktadır. Sıcaklık artışı, oluşan hematit ve alunitin çözünürlüğünü azaltmakta (Şekil 4.6.) ve böylece seçimliliği 6 kat oranında artırabilmektedir. Aynı çalışmada, sıcaklık ve sürenin yanı sıra karıştırma hızının etkisi de incelenmiş ve bu parametrenin nikelin çözünme kinetiği üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı (Şekil 4.7.), liç işlemi sırasında tanelerin tümünün süpansiyon içinde askıda tutulmalarının yeterli olduğu belirtilmiştir.



Şekil 4.5. Sıcaklığa bağlı olarak seçimlilikteki değişim



Şekil 4.6. Sıcaklığın çözeltideki demir ve alüminyum derişimlerine etkisi



Şekil 4.7. Karıştırma hızının nikel çözünme oranı üzerine etkisi

Whittington vd. [36] tarafından yapılan çalışmada, Bulong (Avustralya) yatağından alınan farklı mineralojilerdeki lateritik nikel cevherleri, daha önceden belirlenmiş koşullarda, tesis suyu kullanılarak yüksek basınç sülfürik asit liçine tabi tutulmuş ve liç sonrasında elde edilen çözeltilerin bileşimleri incelenmiştir. Kullanılan cevherlerin kimyasal/mineralojik bileşimleri ve bu cevherler için uygulanan liç koşulları sırasıyla Çizelge 4.1.-Çizelge 4.3.'te verilmektedir.

Çizelge 4.1. Kullanılan cevherlerin kimyasal bileşimleri (%)

Cevher Tipi	Ni	Co	Mg	Mn	Al	Fe	Si	Cr	S	Na
Limonitik	1,3	0,3	1,3	0,7	2,3	41,2	4,2	0,9	-	2,3
Saprolitik	1,8	0,1	14,1	0,2	0,5	15,2	18,1	0,5	-	0,4
Nontronitik	1,7	0,1	2,2	0,04	4,7	14,5	23,8	1,6	-	0,8
Karışık	2,3	0,1	3,2	0,3	2,3	23,9	14,4	0,5	-	0,4

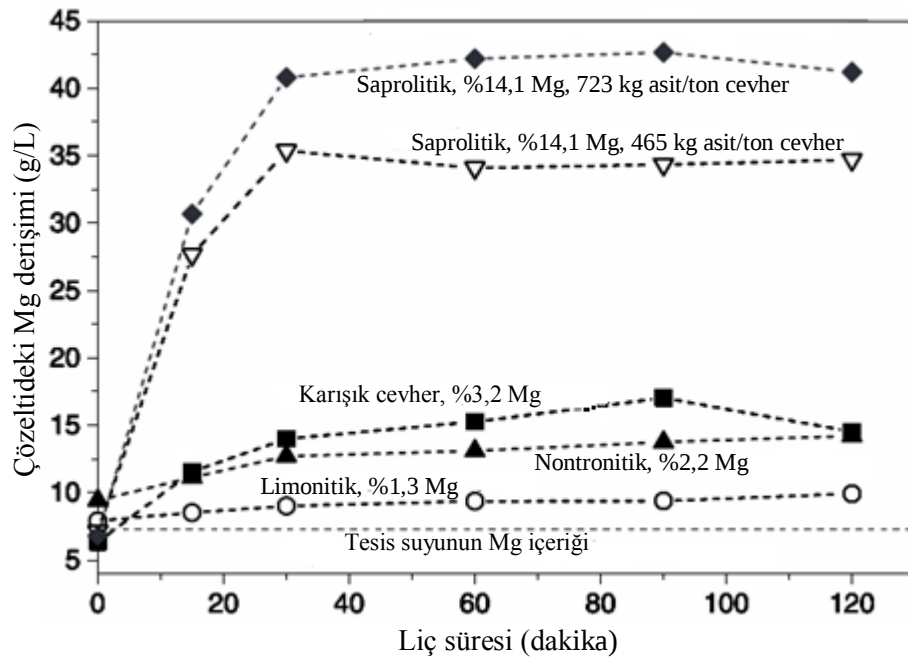
Çizelge 4.2. Kullanılan cevherlerin mineralojik bileşimleri

Cevher Tipi	Bileşimi
Limonitik	%55 götit, %15 maghemit, %6 halit, %24 tanımlanamamış kristalin ve amorf fazlar
Saprolitik	Esas olarak serpantin, %13,9 maghemit
Nontronitik	Esas olarak nontronit, az miktarda kuvars, eser miktarda klorit
Karışık	%51 nontronit, %39 limonit, %10 saprolit

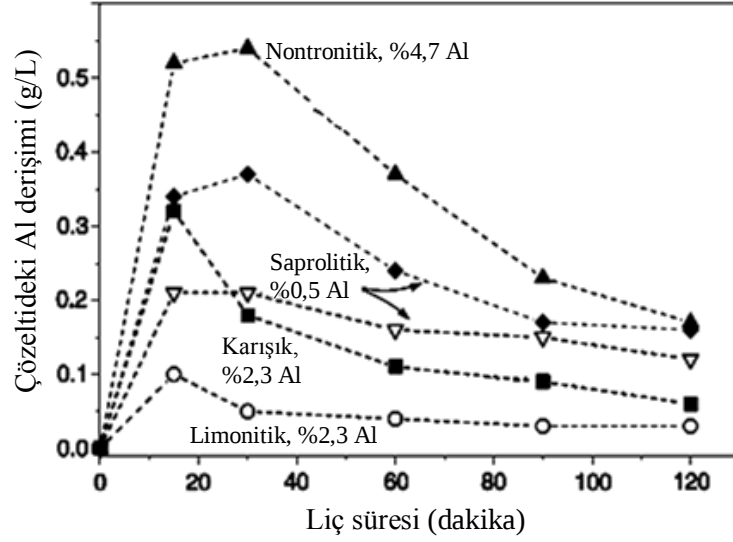
Çizelge 4.3. Uygulanan sabit liç koşulları

Cevher Tipi	Limonitik	Nontronitik	Saprolitik	Karışık
Liç Sıcaklığı (°C)	250	250	250	247
Asit/Cevher Oranı (kg/ton)	454	455	465	723
Besleme Katı Oranı (%)	22	22,2	22,9	21,8

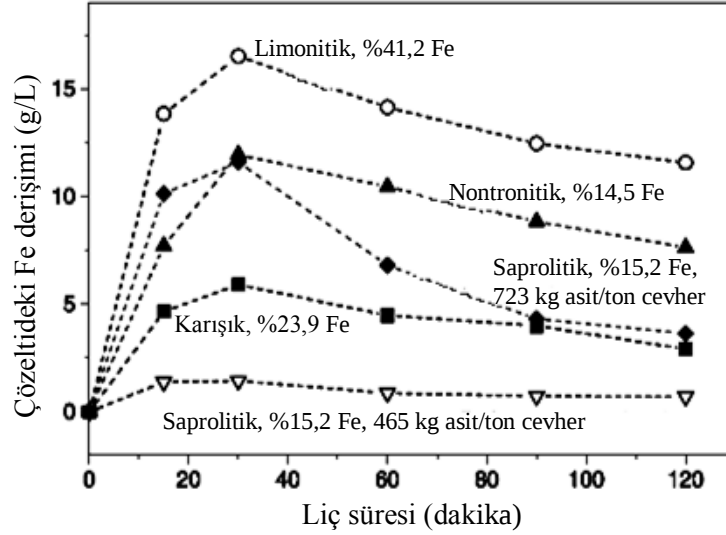
Whittington vd. [36] tarafından gerçekleştirilen liç çalışmaları sonucunda elde edilen liç çözeltilerinin magnezyum içerikleri, farklı cevher tipleri için Şekil 4.8.'de verilmektedir. Görüldüğü gibi cevher bileşimindeki magnezyum miktarına bağlı olarak çözeltide çözünmüş halde kalan magnezyum miktarı da artmaktadır. Normal olarak 250°C'de kieserit ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) bileşiğinin çökmesi ve çözünmüş magnezyum miktarlarının azalması gerekirken, numune alma ve analizleme işlemleri sırasında sıcaklık azaldığı için kieserit yeniden çözünmektedir. Liç sonrası, çözeltideki demir ve alüminyum miktarları, farklı mineralojilerin neden olduğu farklı çökme proseslerine bağlı olarak farklı değerlerde kalmaktadır (Şekil 4.9. ve Şekil 4.10.).



Şekil 4.8. Farklı cevher tiplerinin liç sonrası yüklü çözeltilerdeki magnezyum derişimleri

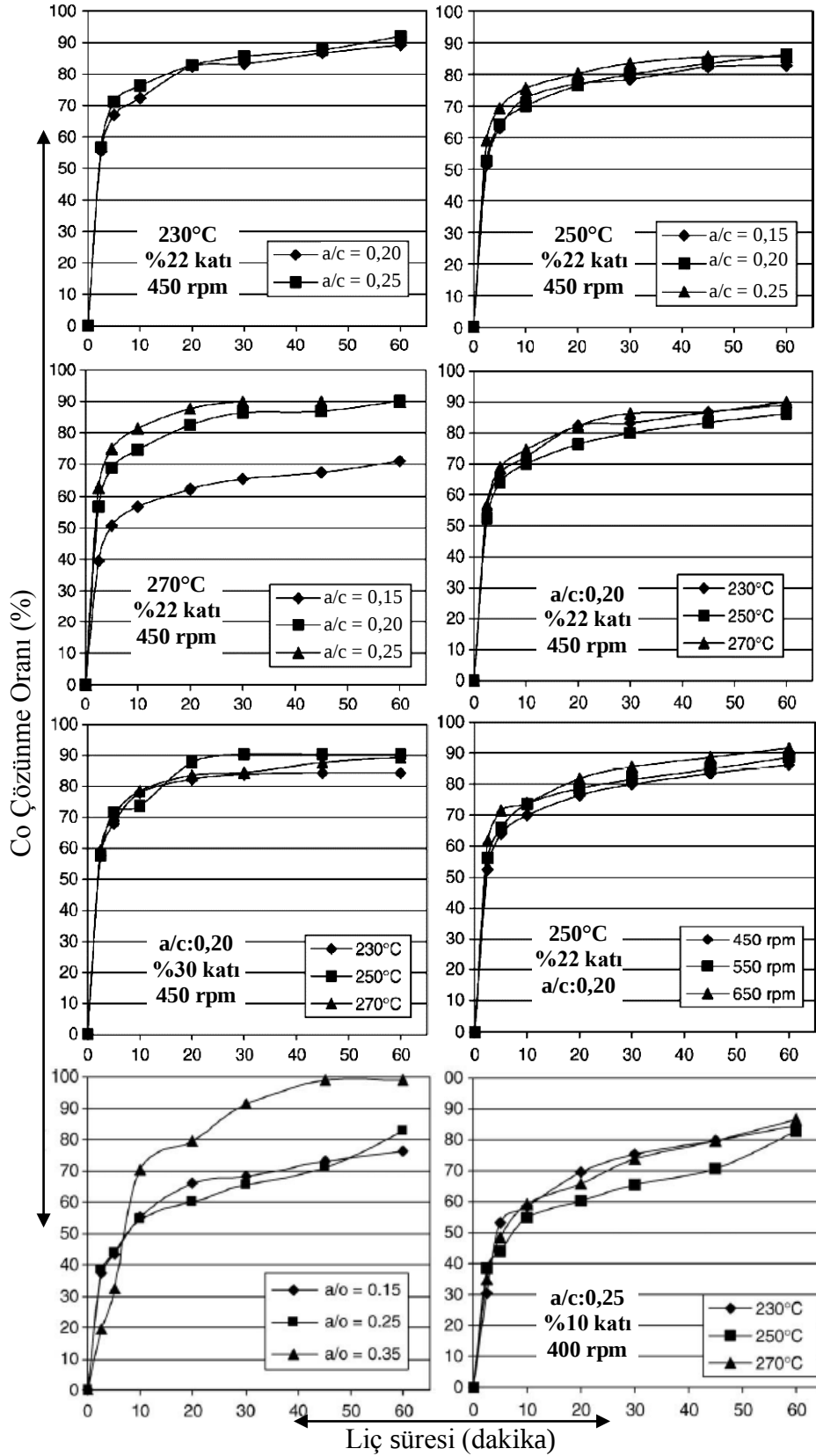


Şekil 4.9. Farklı cevher tiplerinin liçi sonrası yüklü çözeltilerdeki alüminyum derişimleri



Şekil 4.10. Farklı cevher tiplerinin liçi sonrası yüklü çözeltilerdeki demir derişimleri

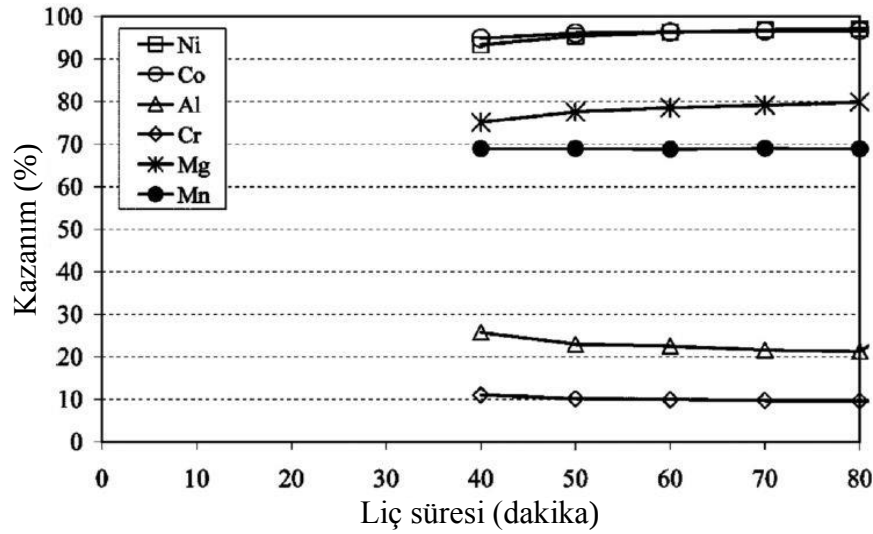
Georgiou ve Papangelakis [67] tarafından yapılan çalışmada, %1,22 Ni, %47,7 Fe, %3,87 Si, %1,03 Mg, %1,56 Cr, %0,97 Mn, %0,14 Co içeren lateritik cevherdeki kobaltın, farklı koşullarda gerçekleştirilen yüksek basınç sülfürik asit liçi sırasındaki davranımı incelenmiştir. Araştırmacıların elde ettikleri sonuçlar Şekil 4.11.'de görülmektedir. Asit/cevher oranları ve sıcaklık değerlerine bakıldığında, cevherdeki kobaltın %70'lik bir kısmı ilk 10 dakikada çözelti fazına geçmekte ve bu süreden sonra kobalt çözünmesi yavaşlamaktadır. %90'lık Co çözme oranlarına ulaşmak için 0,20-0,25 a/c oranı ve %10-30'luk katı oranının yeterli olacağı görülmüştür. Çalışmada, sıcaklık, % katı oranı ve karıştırma hızının Co çözünme oranı üzerinde kayda değer bir değişiklik oluşturmadığı sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.11. Farklı koşullarda gerçekleştirilen lıç deneylerinde kobaltın davranımı

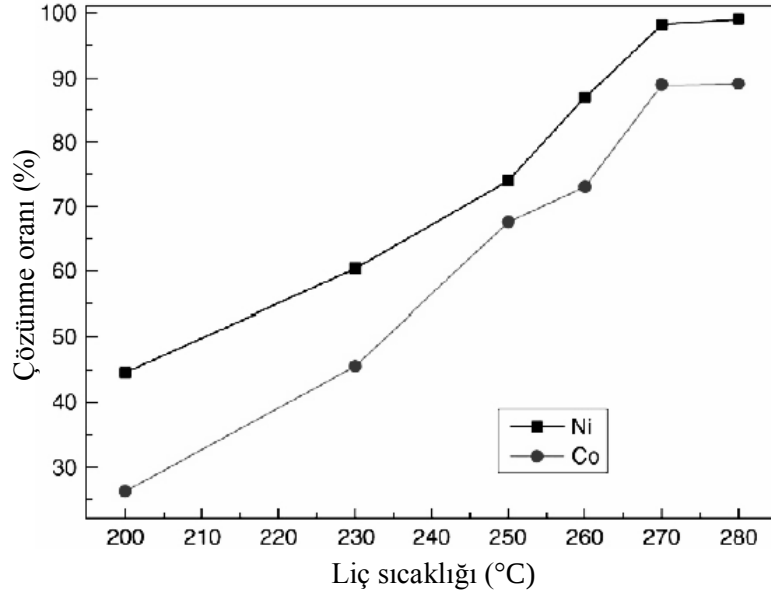
Chalkley vd. [68], Ni içeriği %1,13 olan Moa (Küba) lateritik cevherini 245°C’de 297 kg/t asit/cevher oranında yüksek basınç sülfürik asit lıçına tabi tutmuşlardır. Şekil 4.12.’de

görüldüğü gibi Ni ve Co'nun çözünme davranımı benzer bir seyir izlemiş ve 40 dakika sonunda %90'ın üzerindeki çözünme oranlarına ulaşmıştır.



Şekil 4.12. Liç süresine bağlı metal kazanımları

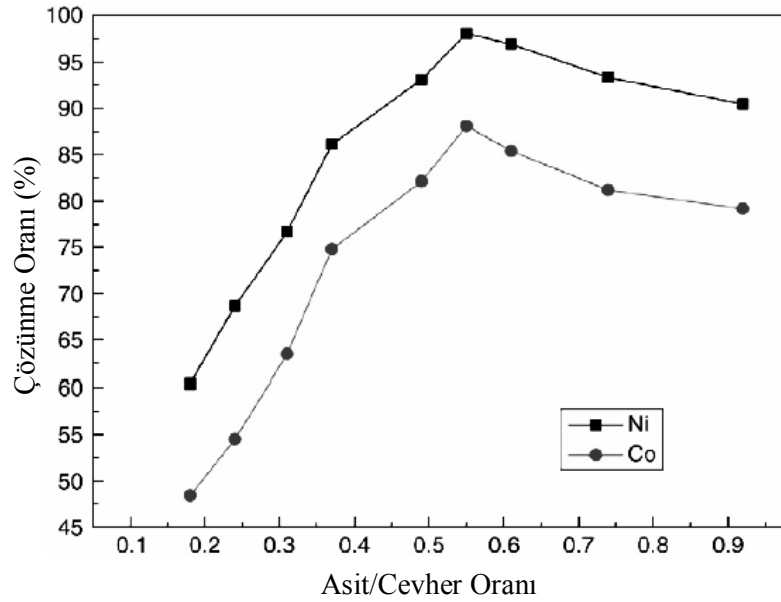
Liu vd. [69] tarafından yapılan bir diğer çalışmada, ana minerali maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) olan ve %0,90 Ni, %0,058 Co, %60,3 Fe, %0,3 Mg, %4,6 Si içeren lateritik cevherin yüksek basınç sülfürik asit liçi ile çözünme koşulları incelenmiştir. Sabit liç koşullarında (0,55 a/c oranı, 600 rpm karıştırma hızı, 75 dakika liç süresi) sıcaklığın nikel ve kobalt çözünme oranları üzerindeki etkisini belirlemeye yönelik yaptıkları deneysel çalışmalar sonucunda Şekil 4.13.'te verilen çözünme oranı değerlerini elde etmişlerdir. Buna göre, sıcaklık 200°C'den 270°C'ye çıkarıldığında Ni ve Co çözünme oranları düzenli bir biçimde artmakta ve 270°C'den sonra nikel ve kobalt için sırasıyla ~%98 ve %89 değerlerinde sabitlenmektedir. Araştırmacılar ayrıca, liç süresinin çözünme oranlarına etkisini de incelemişlerdir. Çizelge 4.4.'ten görüldüğü üzere en yüksek nikel ve kobalt çözünme oranlarına 75. dakikada ulaşılmış ve bu süre optimum liç süresi olarak kabul edilmiştir. Liç süresinin daha da artırılması ile çözünme oranlarında gözlenen azalmanın, sürenin uzaması ile nikel ve muhtemelen kobaltın çöken amorf silikanın bünyesinde kalmalarından kaynaklandığı belirtilmiştir. Yapılan bu çalışmada, sabit liç koşullarında (270°C sıcaklık, 600 rpm karıştırma hızı, 75 dakika liç süresi) a/c oranının etkisi de incelenmiş ve Şekil 4.14.'te verilen nikel ve kobalt çözünme oranları elde edilmiştir.



Şekil 4.13. Nikel ve kobalt çözünme oranlarının sıcaklıkla değişimi

Çizelge 4.4. Liç süresinin nikel ve kobalt çözünme oranları üzerindeki etkisi

Liç Süresi (dakika)	15	30	45	60	75	90	120
Ni çözünme oranı (%)	60,2	85,2	91,7	94,1	98,1	92,4	89,3
Co çözünme oranı (%)	48,5	61,6	76,5	83,4	88,8	82,9	77,6



Şekil 4.14. Nikel ve kobalt çözünme oranlarının asit/cevher oranıyla değişimi

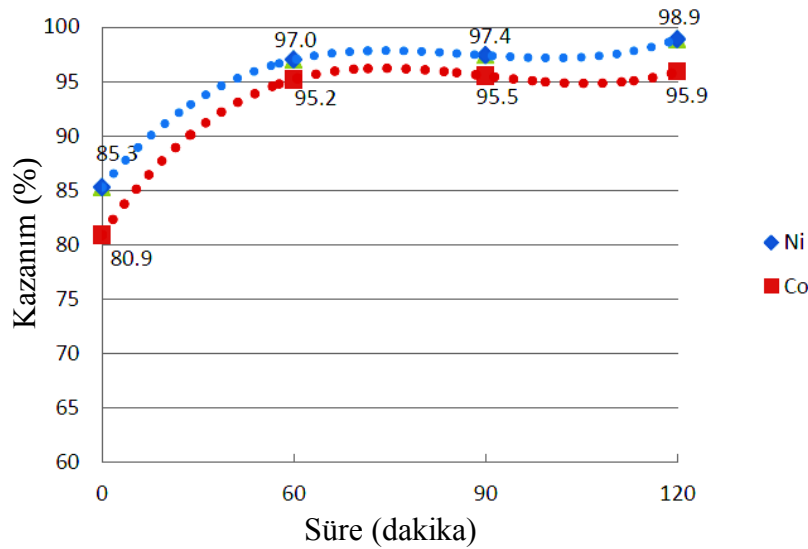
Şekil 4.14.'te görüldüğü gibi nikel ve kobalt çözünme oranları 0,55 a/c oranına kadar artmakta, bu orandan daha yüksek asit ilavelerinde ise azalmaya başlamaktadır. Liu vd. [69],

bu durumun yüksek asit ilavelerinde demirin hidrolize olması ile oluşan hematitin yanında büyük miktarlarda bazik demir sülfatın da çökmeye başlaması ve çökme sırasında çözeltideki nikel ve kobaltın bir kısmını da bünyesine almasından kaynaklandığını belirtmişlerdir. Araştırmada sabit liç koşullarında (250°C sıcaklık, 0,55 a/c oranı, 75 dakika liç süresi) yapılan deneyler ile karıştırma hızının çözünme oranı üzerindeki etkisi de incelenmiş ve belli bir karıştırma hızından sonra çözünme oranlarının kayda değer bir oranda değişmediği gözlenmiştir (Çizelge 4.5.).

Çizelge 4.5. Karıştırma hızının nikel ve kobalt çözünme oranları üzerindeki etkisi

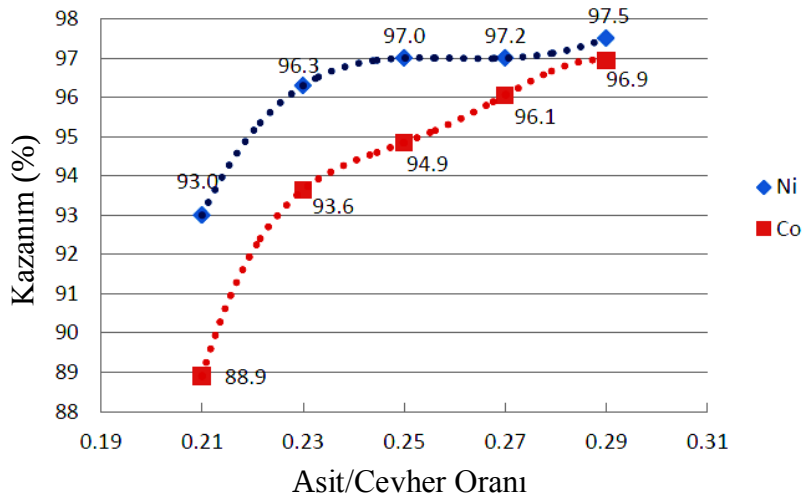
Karıştırma Hızı (rpm)	150	300	450	600	750
Ni çözünme oranı (%)	89,2	93,2	96,1	98,1	98,3
Co çözünme oranı (%)	75,5	80,2	84,5	88,8	88,1

Seçen [61] tarafından yapılan tez çalışmasında, %1,26 Ni ve %0,082 Co içeren Sivrihisar lateritik nikel cevheri yüksek basınç sülfürik asit liçine tabi tutulmuştur. Çalışmada, 255°C sıcaklık ve 0,27 a/c oranında 0-120 dakika süresince bir seri deney gerçekleştirerek liç süresinin Ni ve Co kazanımına etkisi araştırılmış (Şekil 4.15.) ve 1 saatlik süre sonunda Ni kazanımı %97, Co kazanımı %95,2 olarak belirlenmiştir. Her ne kadar 2 saatlik süre sonunda Ni ve Co kazanımları sırasıyla %98,9 ve %95,9 değerlerine kadar yükselse de araştırmada 1 saatin üzerindeki bu artış işlemin ekonomisi bakımından kayda değer bulunmamıştır.

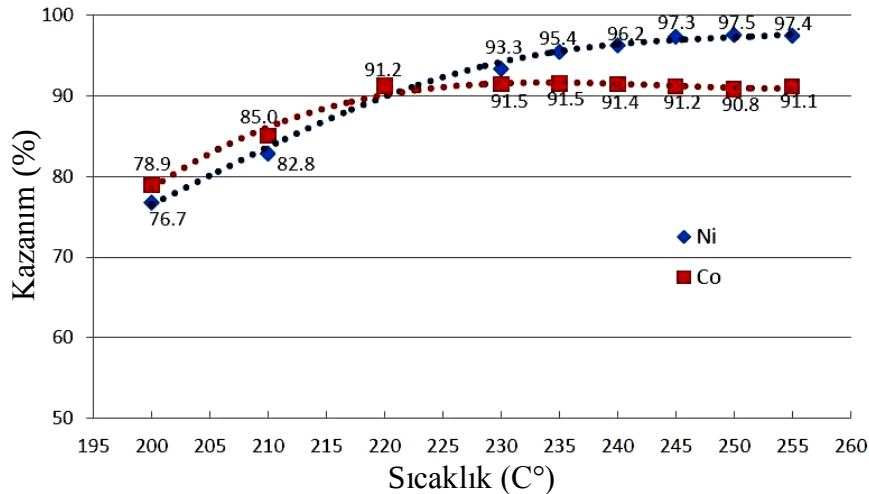


Şekil 4.15. Metal kazanımına sürenin etkisi

Aynı araştırmada, 255°C’de 1 saatlik liç süresinde, 0,21-0,29 aralığındaki a/c oranının metal kazanımına etkisi de incelenmiş ve artan asit eklemesiyle çözeltiye alınan Ni ve Co miktarlarının da arttığı görülmüştür (Şekil 4.16.). Asit eklemesinin 0,23 a/c oranına kadar azaltılması çözelti fazına geçen metal miktarında bir miktar düşüşe neden olsa da metal kazanımı belli bir değerin altına inmemiş, ancak a/c oranının 0,23’den 0,21’e indirilmesi ile birlikte hem Co hem de Ni kazanım değerlerinde keskin bir düşüş gözlenmiştir. Çalışmada ayrıca, 0,23 a/c oranı ve 1 saat süreyle 200-255°C arasında, sıcaklığın metal kazanımlarına etkisi de araştırılmıştır. Şekil 4.17.’de görüldüğü gibi çözünen Ni miktarı artan sıcaklıkla düzenli olarak artarken 220°C’nin üzerinde çözelti fazına geçen Co miktarında herhangi bir artış gözlenmemiştir. 220°C’nin altında çözünen metal miktarlarında ciddi bir düşüş görülmüş ve bu durum cevherdeki ana minerallerin (götit, hematit) bu sıcaklıktaki yetersiz çözünme miktarına bağlanmıştır.

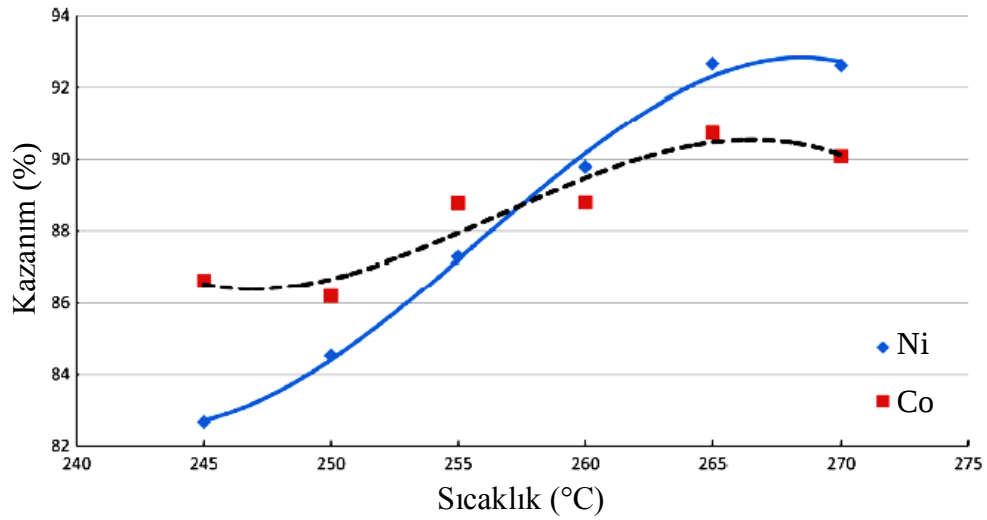


Şekil 4.16. Metal kazanımına asit/cevher oranının etkisi

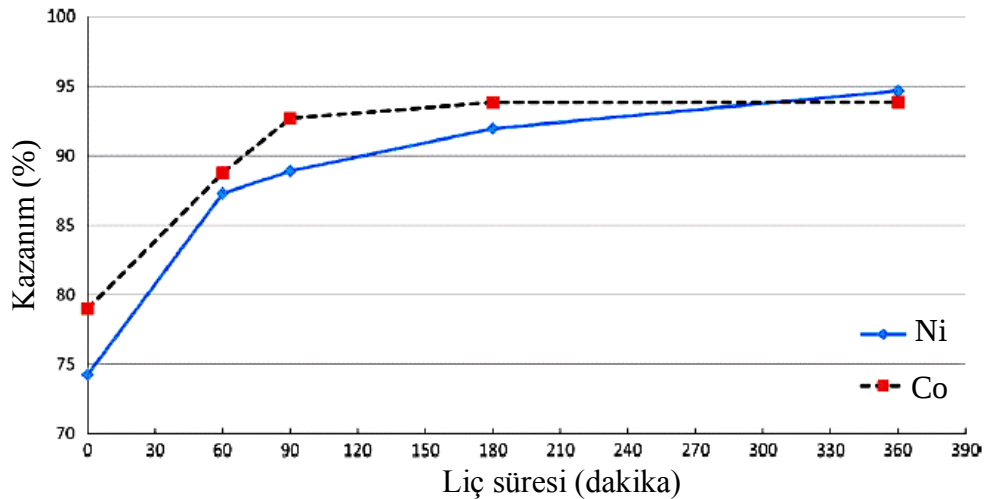


Şekil 4.17. Metal kazanımına sıcaklığın etkisi

Kaya ve Topkaya [70], %1,28 Ni ve %0,083 Co içeren limonitik tipteki Gördes lateritik cevherini 0,3 a/c oranında, 245-270°C arasında değişen sıcaklıklarda, 1 saat süreyle yüksek basınç sülfürik asit liçine tabi tutmuşlardır. Şekil 4.18.'de görüldüğü gibi sıcaklık artışı ile birlikte nikel ve kobalt kazanım değerlerinde 265°C'ye kadar artış gözlenmiştir. Araştırmacılar, Ni kazanımı bakımından daha kuvvetli olduğu gözlenen bu etkinin 265°C'nin üzerinde azalmaya başlamasını, bu sıcaklığın üzerinde oluşmaya başlayan (Mg,Ni)SO₄·H₂O bileşiğinin, çökerken çözeltiden Ni ve Co kayıplarına sebep olmasına bağlamışlardır. Araştırmada 0,3 a/c oranında, 255°C sıcaklıkta, 0-360 dakika arasında liç süresinin metal kazanımına etkisi de araştırılmıştır. Şekil 4.19.'da görüldüğü gibi liç süresinin uzatılması ile çözelti fazına geçen Ni ve Co miktarları da artmaktadır. Ancak, 180-360 dakika aralığında nikel kazanımı artış hızında yavaşlama görülmekte ve bu durum cevher içerisinde çözünmeyi zorlaştıran hematit fazının varlığına bağlanmaktadır.

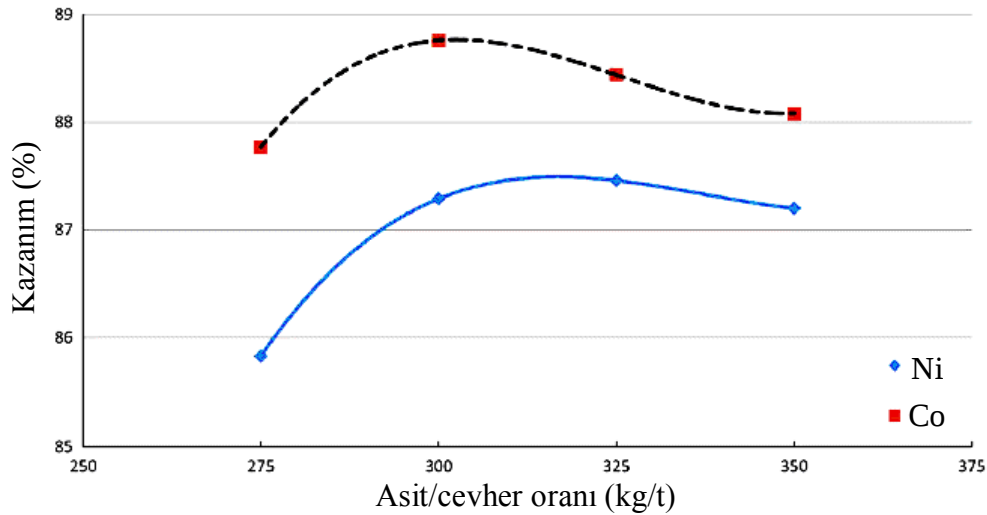


Şekil 4.18. Sıcaklığın nikel ve kobalt kazanımına etkisi

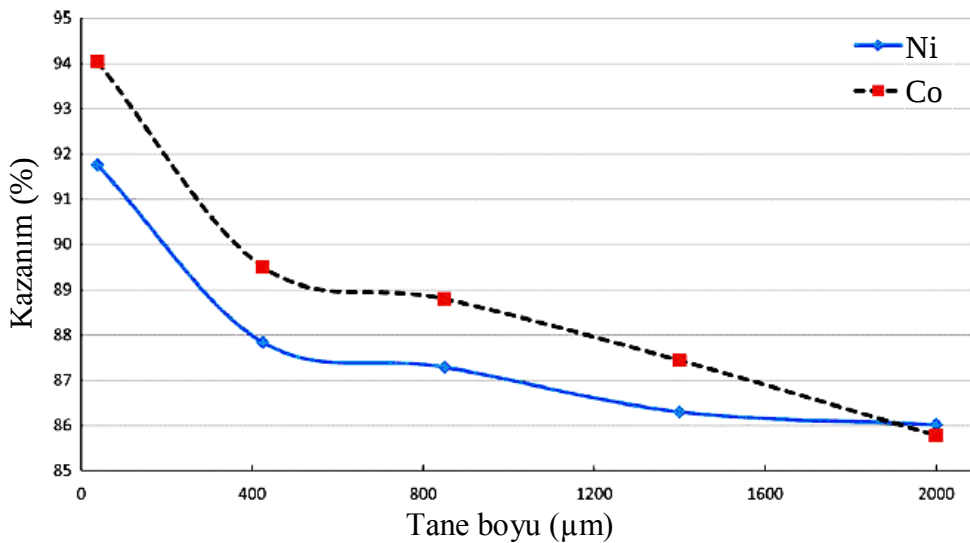


Şekil 4.19. Liç süresinin nikel ve kobalt kazanımına etkisi

Kaya ve Topkaya [70], 255°C sıcaklıkta, 275-350 kg/t arasında değişen a/c oranlarında, 1 saat süreyle gerçekleştirdikleri deneylerde ise söz konusu cevher için en uygun a/c oranını 300 kg/t olarak belirlemiş ve bu değerin üzerindeki asit ilavelerinde Co kazanımında düşüş gözlenirken, Ni kazanımında kayda değer bir artış görülmediğini belirtmişlerdir (Şekil 4.20.). Çalışmada ayrıca, farklı tane boylarındaki kazanım değerlerini belirlemek amacıyla 255°C sıcaklık ve 300 kg/t a/c oranında, 1 saat süreyle deneyler gerçekleştirilmiştir. Tane boyundaki incelmenin metal kazanımları üzerinde olumlu etkisi Şekil 4.21.'de görülmektedir. Özellikle, 425 μm 'den ince tane boylarında bu etki daha da belirgindir. Araştırmacılar bu durumu, cevher içerisindeki zor çözünen kuvars ve hematit fazlarının yüzey alanlarındaki artış sonucu bu fazların içerisinde bulunan Ni ve Co'nun çözelti fazına daha kolay geçmesine bağlamışlardır.



Şekil 4.20. Asit/cevher oranının nikel ve kobalt kazanımına etkisi

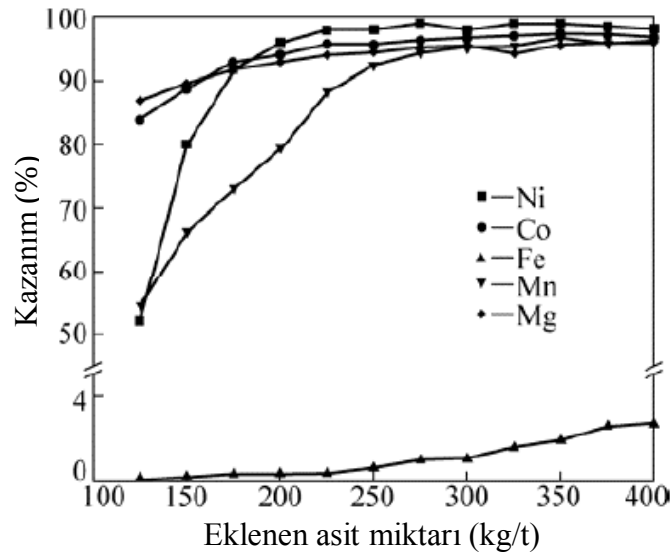


Şekil 4.21. Tane boyunun nikel ve kobalt kazanımına etkisi.

Guo vd. [71], kimyasal analizi Çizelge 4.6.'da verilen Tubay (Filipinler) lateritik cevherini yüksek basınç sülfürik asit liğine tabi tutarak, asit miktarı, liç sıcaklığı, liç süresi ve sıvı/katı oranının metal kazanımına etkilerini incelemişlerdir. 250°C'de 3:1 sıvı/katı (L/kg) oranında 125 kg/t'dan 400 kg/t a/c oranına kadar 1 saat süreyle gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen metal kazanım eğrileri Şekil 4.22.'de görülmektedir. Buna göre, artan asit eklemesiyle Ni kazanımı artış göstermiş ve 250 kg/t asit/cevher oranında %98'lik bir değere ulaşmıştır. Bu şartlarda Mn çözünme davranımı da Ni ile benzerlik gösterirken, Co ve Mg kazanımlarındaki artış daha yavaş seyretmiş ve çözeltiliye geçen Fe miktarı da artan asit eklemesiyle %0,15'ten %2,70'e yükselmiştir.

Çizelge 4.6. Lateritik cevherin kimyasal bileşimi (%)

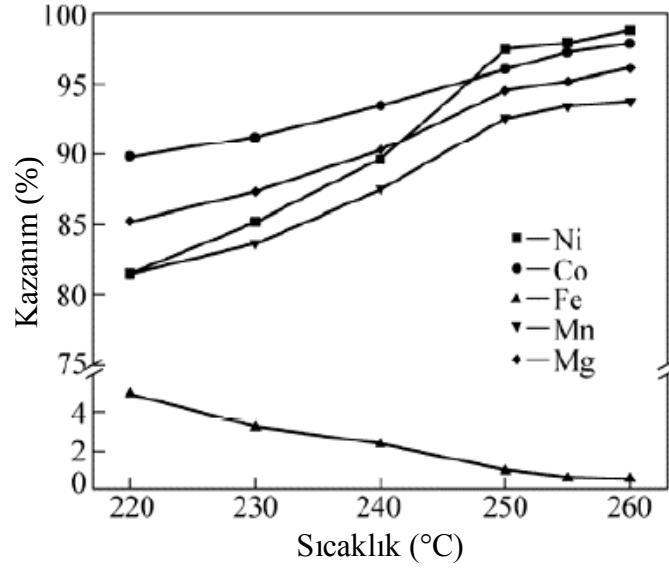
Fe	Al	Si	Cr	Ca	Mg	Mn	Ni	Co	Zn	Cu
45,81	2,90	1,55	1,22	1,01	0,76	0,86	1,28	0,17	0,15	0,01



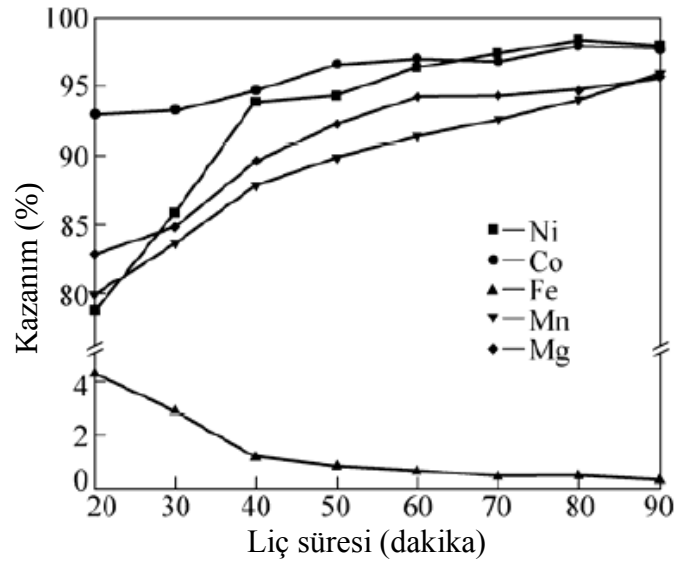
Şekil 4.22. Sülfürik asit miktarının metal kazanımına etkisi

Şekil 4.23.'te Guo vd. [71]'nin, 250 kg/t a/c ve 3:1 sıvı/katı oranlarında, 1 saat süreyle farklı sıcaklıklarda yaptıkları deneylerden elde ettikleri metal kazanım değerleri görülmektedir. Ni, Co, Mn ve Mg kazanımları 250°C'ye kadar hızlı bir artış gösterirken, 250°C'nin üzerinde artış hızı azalmaya başlamıştır. Sıcaklık artışının Fe çözünmesi üzerindeki olumsuz etkisi de Şekil 4.23.'te görülmektedir. Araştırmacılar, 250°C'de 3:1 sıvı/katı ve 250 kg/t a/c oranında, farklı sürelerde gerçekleştirdikleri deneylerde metal kazanımına sürenin etkisini de araştırmışlardır (Şekil 4.24.). Ni ve Co kazanımında ilk 1 saat

içerisinde önemli bir artış gözlenmiş, sürenin 1 saatin üzerine çıkması durumunda gözlenen artış kayda değer bulunmamıştır. Mn ile Mg benzer çözünme davranımı sergilerken, Fe çözünmesindeki süreye bağlı azalmanın 40 dakika sonunda yavaşladığı görülmüştür.

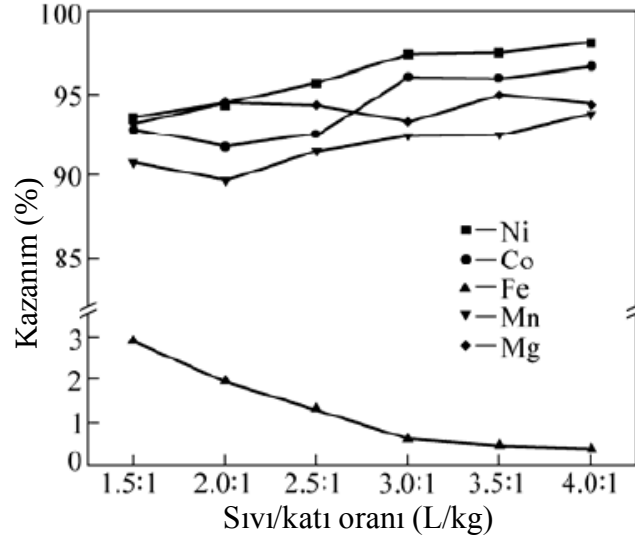


Şekil 4.23. Liç sıcaklığının metal kazanımına etkisi



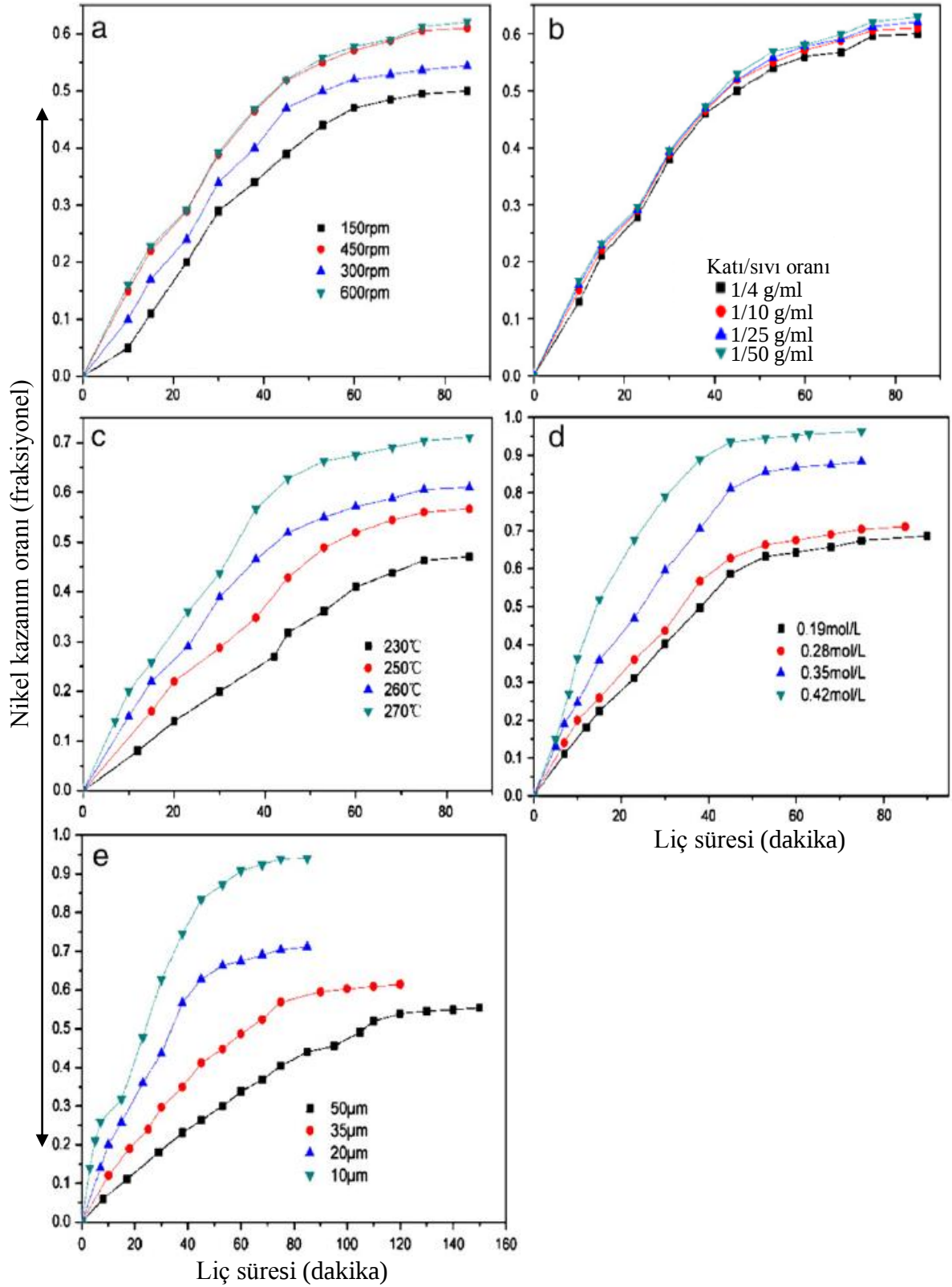
Şekil 4.24. Liç süresinin metal kazanımına etkisi

Aynı çalışmada ayrıca, sıvı/katı oranının metal kazanımlarına etkisi de araştırılmış ve bu kapsamda 250°C'de, 250 kg/t a/c oranında, 1 saat süreyle deneyler gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.25.'te görüldüğü üzere sıvı/katı oranının artmasıyla Ni, Co, Mn ve Mg kazanımlarında hafif bir artış gözlenmiş, Fe çözünmesi ise özellikle 3:1 sıvı/katı oranına kadar hızlı bir düşüş sergilemiştir.



Şekil 4.25. Sıvı/katı oranının metal kazanımına etkisi

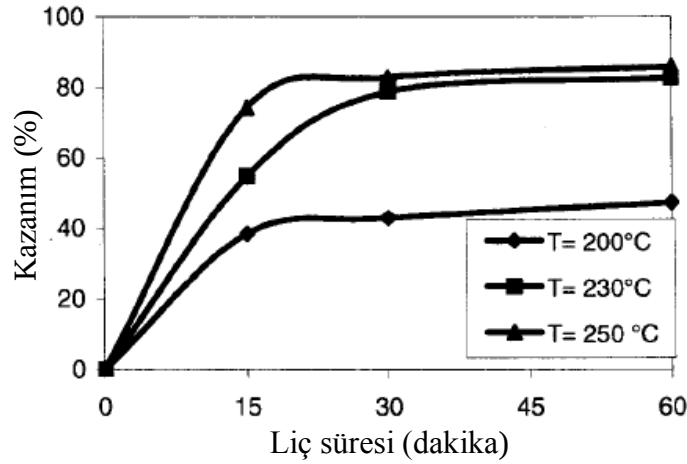
Liu vd. [72], %0,90 Ni içeren lateritik nikel cevherini farklı koşullarda yüksek basınç sülfürik asit liçine tabi tutmuşlardır. Şekil 4.26a.'da görüldüğü gibi karıştırma hızının 150 rpm'den 450 rpm'e yükselmesiyle Ni çözülme oranında artış gözlenirken, bu değerin 600 rpm'e yükselmesi çözünme oranı üzerinde kayda değer bir etki oluşturmamıştır. Farklı katı/sıvı oranlarında gerçekleştirilen deneyler neticesinde, katı/sıvı oranının Ni çözünme oranı üzerinde önemli bir etkisi olmadığı sonucuna varılmıştır (Şekil 4.26b.). Şekil 4.26c. ve Şekil 4.26d.'de sıcaklık ve asit miktarındaki artışın Ni çözünme oranı üzerindeki olumlu etkisi görülmektedir. 60 dakikalık liç süresi göz önüne alındığında, 0,19 mol/L'lik asit derişiminde en yüksek Ni kazanımı ~%65 iken asit derişiminin 0,42 mol/L'ye artırılmasıyla nikel kazanımı ~%95'e yükselmiştir. Şekil 4.26e.'de görüldüğü gibi incelen tane boyu ile çözünen Ni miktarı artmış ve tane boyu 10 μm 'ye indirildiğinde Ni kazanımı 60 dakika ve daha uzun liç sürelerinde %90'ın üzerine çıkmıştır.



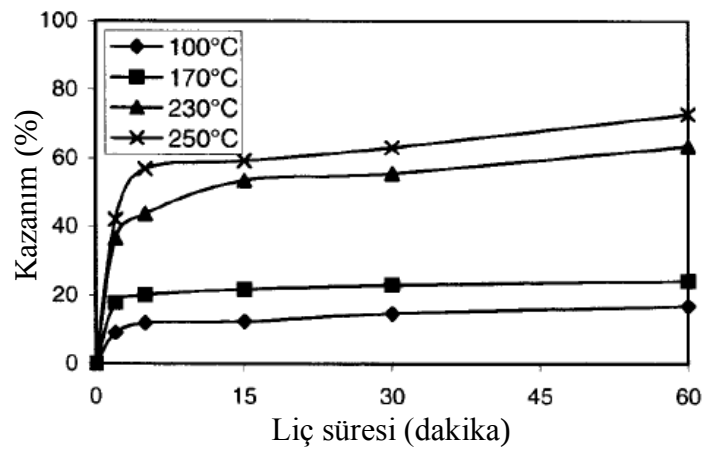
Şekil 4.26. Farklı liç parametrelerinin nikel kazanımına etkisi

(a. Karıştırma hızının etkisi, 270°C, 0,1 g/ml katı/sıvı oranı, 0,28 mol/l asit derişimi, tane boyu: 20 µm. b. Katı/sıvı oranının etkisi, 270°C, 450 rpm karıştırma hızı, 0,28 mol/l asit derişimi, tane boyu: 20 µm. c. Sıcaklığın etkisi, 450 rpm karıştırma hızı, 0,1 g/ml katı/sıvı oranı, 0,28 mol/l asit derişimi, tane boyu: 20 µm. d. Asit derişiminin etkisi, 270°C, 450 rpm karıştırma hızı, 0,1 g/ml katı/sıvı oranı, tane boyu: 20 µm. e. Tane boyunun etkisi, 270°C, 450 rpm karıştırma hızı, 0,1 g/ml katı/sıvı oranı, 0,28 mol/l asit derişimi)

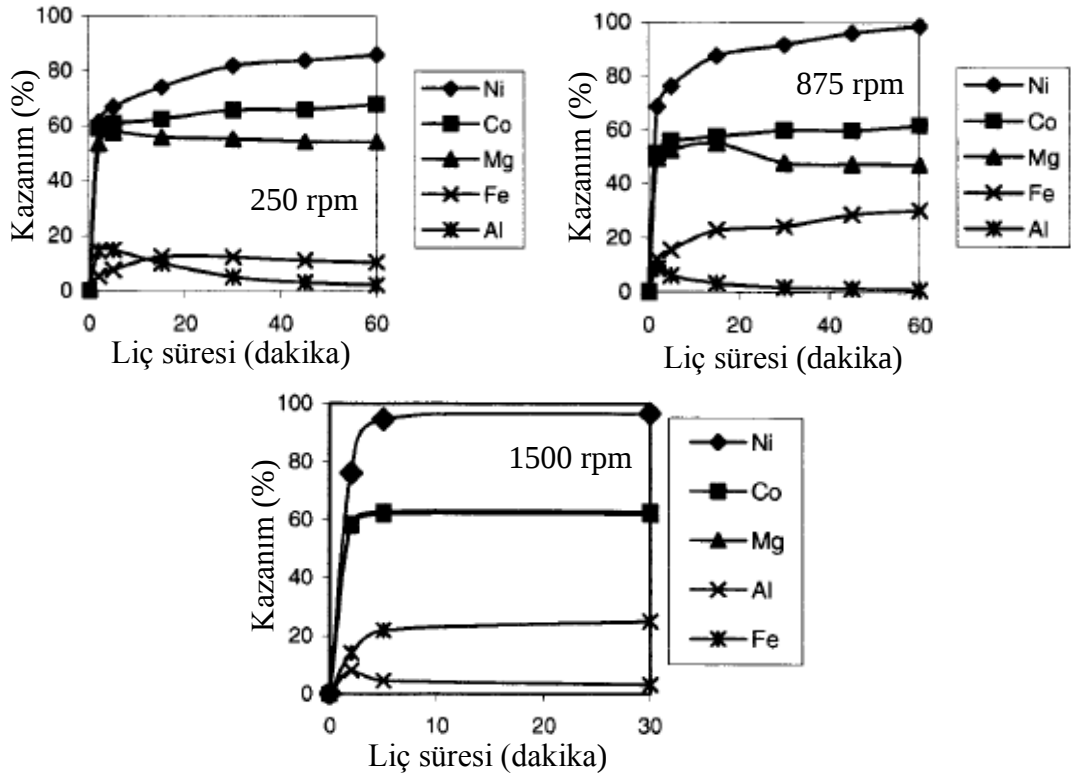
Stopić vd. [73], Ni içerikleri sırasıyla %1,13 ve %0,78 olan Rudjinci (Sırbistan) ve Silcrete (Avustralya) cevherlerinden yüksek basınç sülfürik asit liçi ile nikel kazanımı üzerine çalışmışlardır. Şekil 4.27.'de Rudjinci cevherinin Ni kazanım eğrisi görülmektedir. Buna göre 200°C'de yeterli çözünme miktarına ulaşılamazken, sıcaklığın 230°C ve daha sonra 250°C'ye yükseltilmesi ile Ni kazanımının sırasıyla %82 ve %86 değerlerine ulaştığı görülmektedir. Şekil 4.28.'de görüldüğü gibi Silcrete cevheri de farklı sıcaklıklarda 1 saate kadar liç işlemine tabi tutulmuş ve sıcaklık artışı kazanılan nikel miktarında artış sağlasa da en yüksek kazanım yüzdesi %70 değerini aşmamıştır. Çalışmada, ayrıca, karıştırma hızının kazanım kinetiğine etkisi de incelenmiş ve 1500 rpm karıştırma hızı ile 250°C'de %95'lik Ni kazanım yüzdesine 5 dakika sonunda ulaşıldığı görülmüştür (Şekil 4.29.). Ayrıca, 875 rpm karıştırma hızı ile 250°C'de 1 saat sonunda Ni kazanım yüzdesi %99'a yükselmiştir.



Şekil 4.27. Nikel çözünme kinetiği (Rudjinci, 10% katı, 250 rpm, a/c: 0,4)

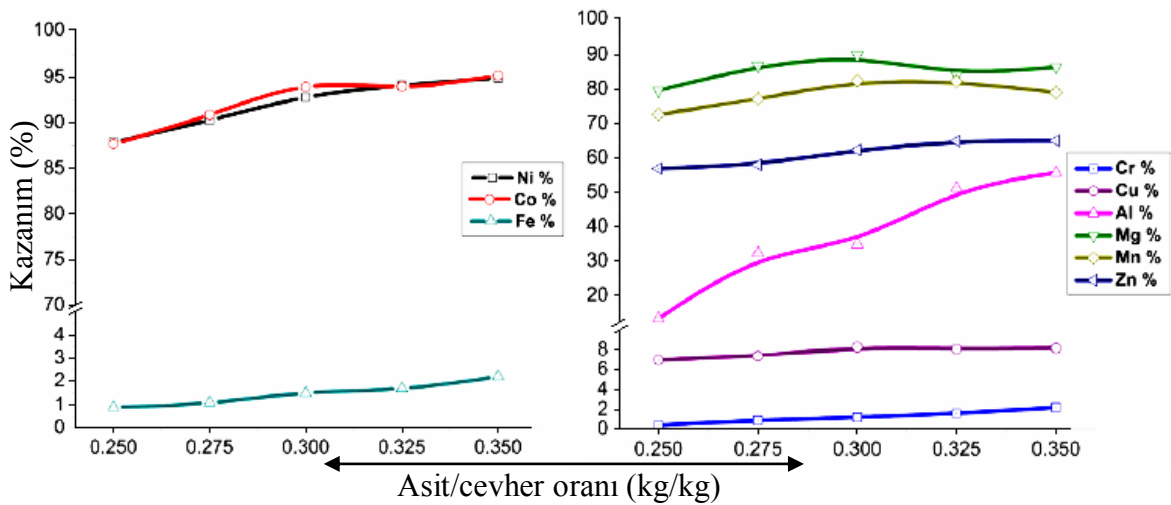


Şekil 4.28. Nikel çözünme kinetiği (Silcrete, 10% katı, 250 rpm, a/c: 0,4)



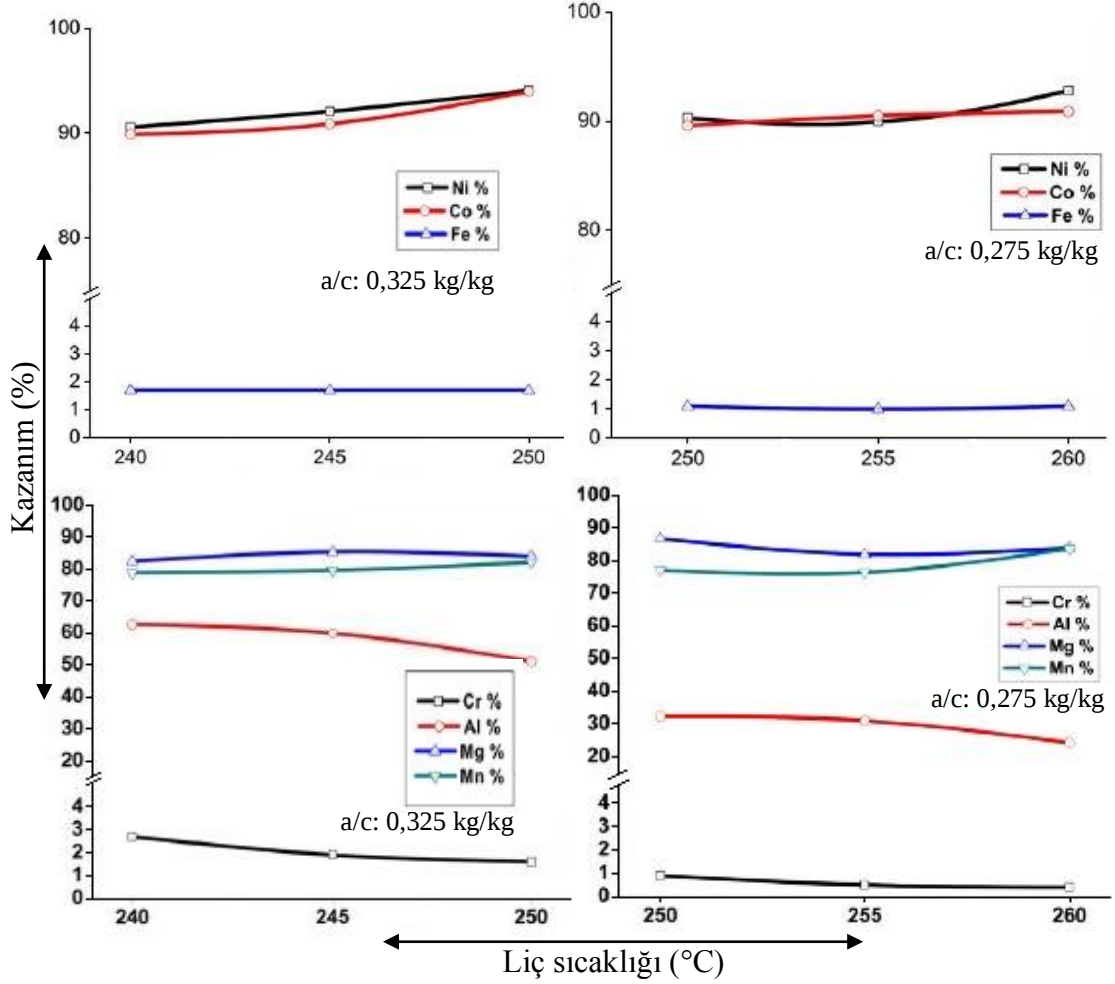
Şekil 4.29. Karıştırma hızının liç kinetiğine etkisi (Rudjinci, 250°C, 10% katı, a/c: 0,4)

Önal ve Topkaya [74] tarafından yapılan çalışmada, %1,215 Ni, %0,078 Co, %32,70 Fe ve %1,62 Mg içeren Çaldağ lateritik cevherinin yüksek basınç sülfürik asit liçi yöntemi ile liç edilebilirliği incelenmiştir. Asit/cevher oranının incelendiği deneyler neticesinde Ni ve Co çözünme oranlarının birbirlerine benzer oldukları ve 0,3 a/c oranından büyük değerlerdeki a/c oranlarında çözünme oranlarındaki artışın yavaşladığı belirtilmektedir (Şekil 4.30.).



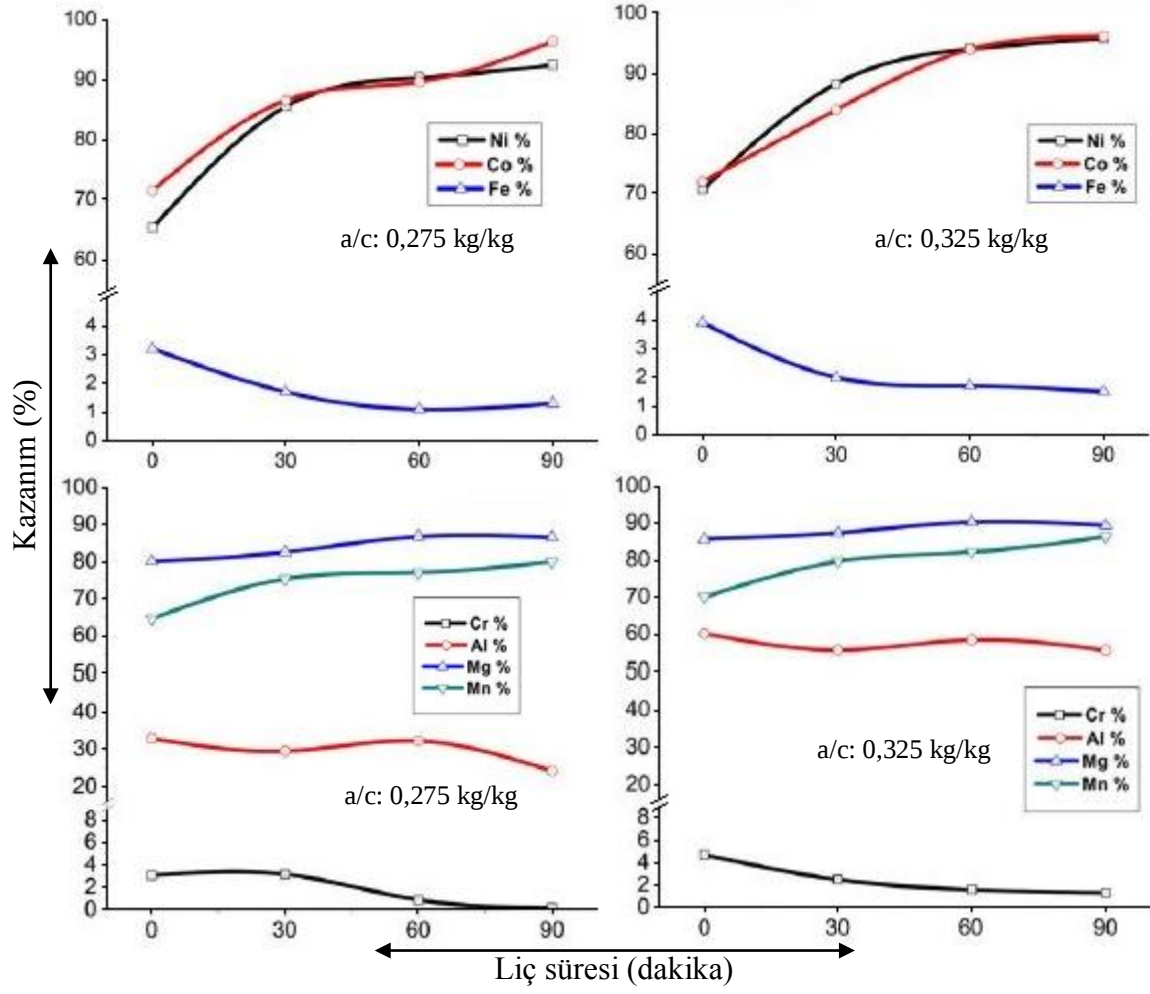
Şekil 4.30. Asit/cevher oranının metal kazanım değerleri üzerindeki etkisi

Önal ve Topkaya [74] tarafından, seçilen 0,325 ve 0,275 kg/kg a/c oranlarında farklı sıcaklıklarda liç deneyleri de yapılmış (Şekil 4.31.) ve Ni kazanımının her iki a/c oranında da sıcaklığa bağlı olarak artmasına rağmen, düşük a/c oranında, Co çözünürlüğünün liç sıcaklığından bağımsız olduğunu gözlemlemişlerdir.



Şekil 4.31. Liç sıcaklığının metal kazanım değerleri üzerindeki etkisi

Önal ve Topkaya [74] aynı çalışmada, ayrıca, seçilen 0,325 ve 0,275 kg/kg a/c oranlarında liç süresinin metal kazanımları üzerindeki etkisini 250°C liç sıcaklığında da incelemişlerdir (Şekil 4.32.). Otoklavın 250°C sıcaklığa ulaştığı ilk anda Ni ve Co için ~%70'lik kazanım oranlarına ulaşılmakta ve liç süresi artırıldıkça kazanım değerleri artarak %90'ların üzerine çıkmaktadır.

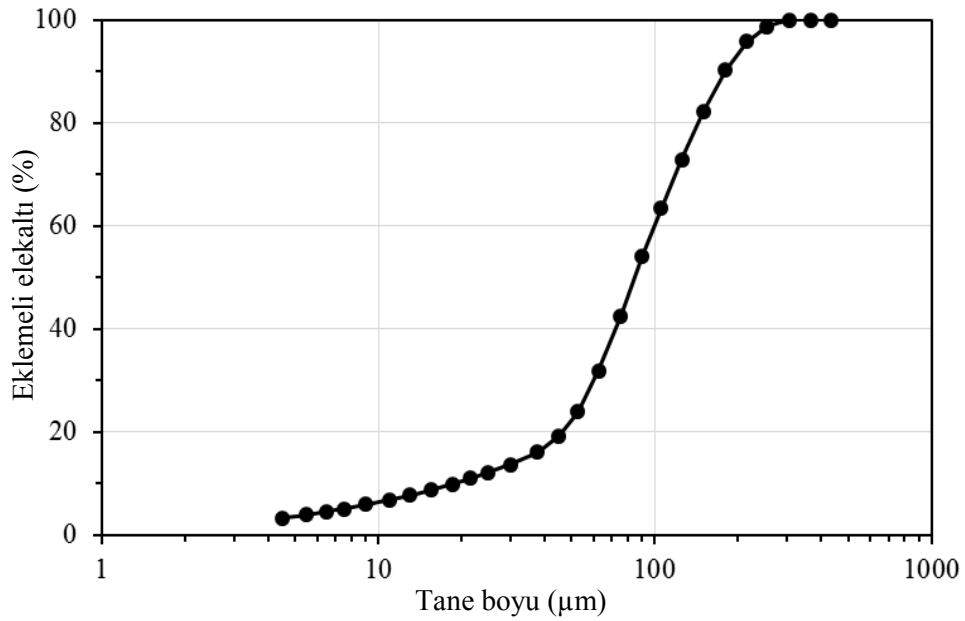


Şekil 4.32. Liç süresinin metal kazanım değerleri üzerindeki etkisi

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Deney Numunesinin Hazırlanması ve Tanımlanması

Bu tez çalışması kapsamında kullanılan numune, Eskişehir-Mihalıççık-Karaçam'da bulunan lateritik nikel cevher yatağından alınmıştır. Yataktan alınan yaklaşık 100 kg'lık numunenin tane boyu laboratuvarda kırma-öğütme-eleme işlemleriyle 500 μm 'nin altına indirildikten sonra (Şekil 5.1.) konileme-dörtleme yöntemiyle liç deneylerinde kullanılacak olan numuneler hazırlanmıştır.



Şekil 5.1. Lateritik nikel cevherinin tane boyu dağılımı

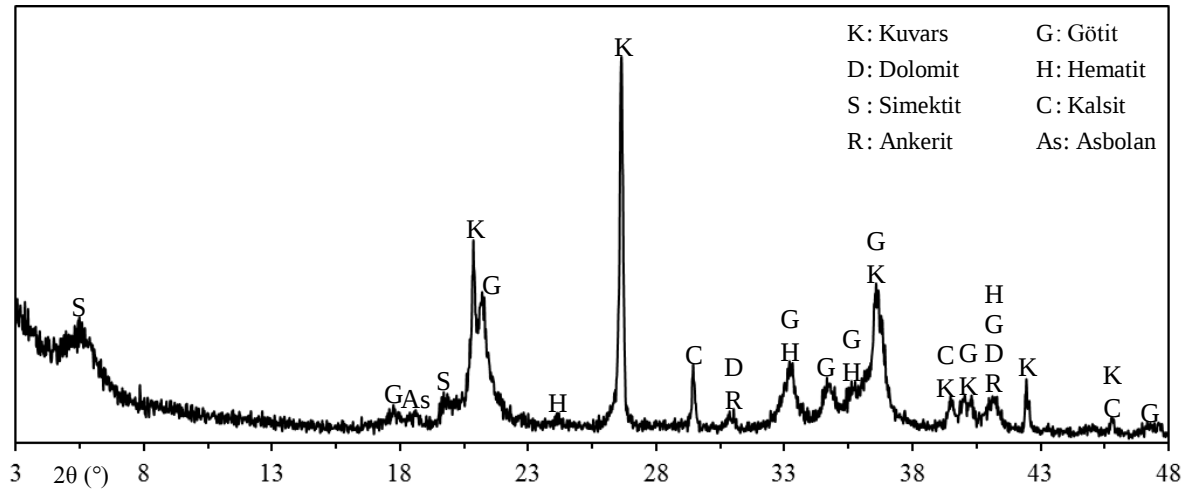
Hazırlanmış olan liç numunesinin nem değerinin sabitlenmesi, numunenin laboratuvar atmosferinde 1 hafta süresince bekletilmesiyle sağlanmıştır. 105°C'de 2 saat ısıtma sonucunda cevherin nem değerinin %3,71 olduğu belirlenmiştir. Liç numunesinin AcmeLabs tarafından ICP-ES ve Leco kullanılarak belirlenmiş olan kimyasal bileşimi ise Çizelge 5.1.'de verilmektedir.

Çizelge 5.1. Lateritik nikel cevherinin kimyasal bileşimi (%)

<i>SiO₂</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>Fe₂O₃</i>	<i>MgO</i>	<i>Ni</i>	<i>Co</i>	<i>CaO</i>	<i>K.K.*</i>
29,44	4,02	47,72	1,56	1,37	0,076	1,91	10,20
<i>Na₂O</i>	<i>K₂O</i>	<i>Cr₂O₃</i>	<i>MnO</i>	<i>P₂O₅</i>	<i>TiO₂</i>	<i>C</i>	<i>S</i>
<0,01	0,04	2,38	0,75	0,02	0,06	0,50	0,03

* Kızdırma kaybı.

Liç deneylerinde kullanılan lateritik nikel cevherinin tanımlanmasına yönelik olarak yapılan X-ışını kırınım (XRD, Rigaku, CuK α), kızılötesi spektroskopisi (FT-IR, Perkin-Elmer, KBr pelet yöntemi), ısı analiz (TG/DTA, Setaram, durgun hava atmosferi, 10°C/dakika ısıtma hızı) ve taramalı elektron mikroskobu-enerji dağılımlı X-ışını spektrometre (SEM-EDS, Carl Zeiss-Bruker) analizlerinin sonuçları sırasıyla Şekil 5.2.-Şekil 5.5.'te verilmektedir.

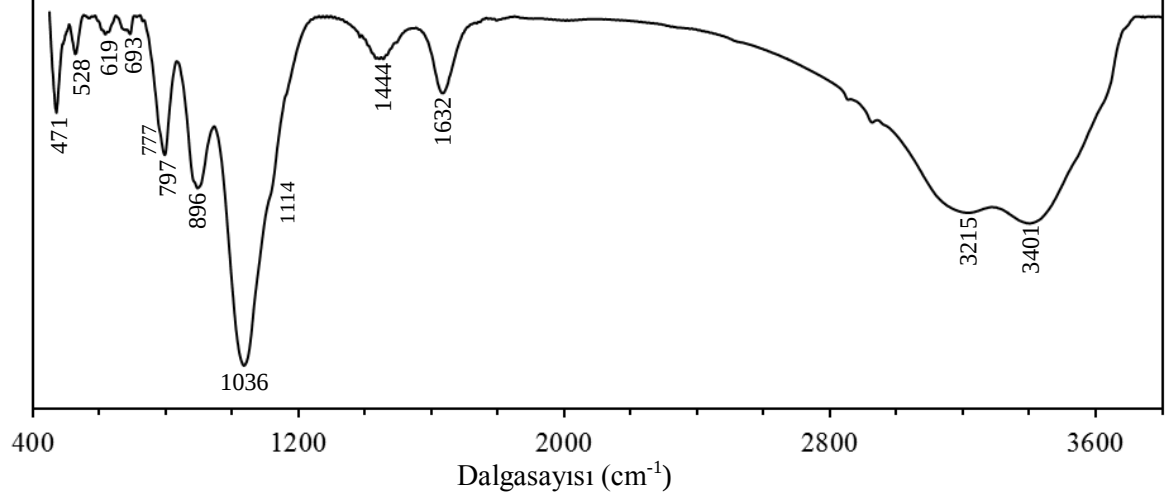


Şekil 5.2. Lateritik nikel cevherinin XRD deseni

Şekil 5.2.'den cevher içerisindeki ana fazların götit ile kuvars olduğu ve bu ana fazların yanında daha az miktarlarda simektit, karbonatlar (kalsit, dolomit ve ankerit), hematit ve asbolanın da cevher içerisinde bulunduğu görülmektedir. Bu durum ise cevherin oldukça farklı mineral grupları içerdiğini ve karmaşık bir mineralojiye sahip olduğunu göstermektedir. XRD deseninde nikel içeren ayrı bir minerale ait herhangi bir pik görülmemektedir. Bu durum ise lateritik nikel cevherleriyle ilgili pek çok literatür çalışmasında da görüldüğü gibi nikelin cevher içeriğindeki götit, kil mineralleri ve/veya asbolanın yapılarında ve/veya yüzeylerine adsorbe olmuş halde bulunduğunu işaret etmektedir [5, 75].

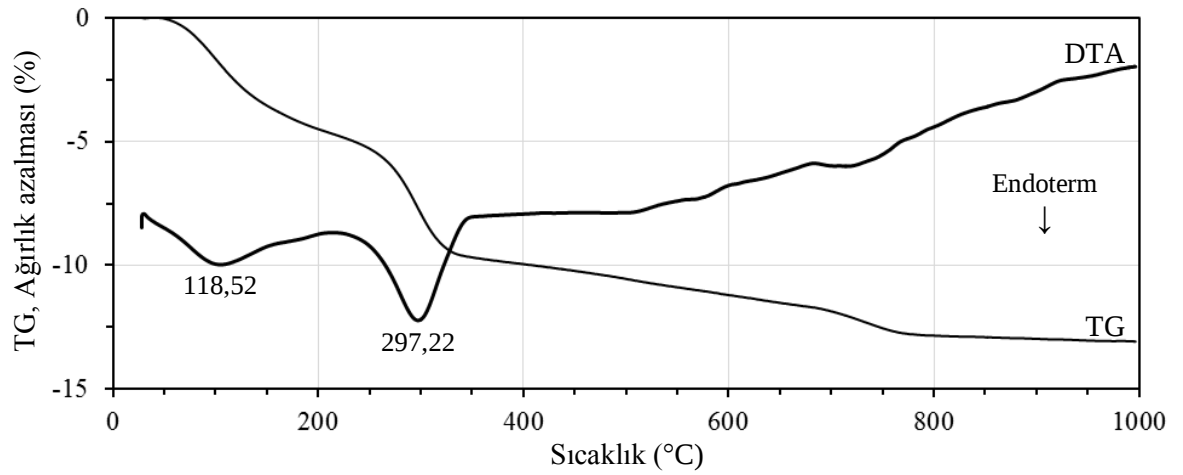
Cevherin karmaşık mineralojisi nedeniyle FTIR spektrumunda (Şekil 5.3.) da farklı gruplara ait farklı absorpsiyon piklerine rastlanmaktadır. Bu çalışmayı ilgilendiren ve cevher içindeki en önemli faz olan götite ait en önemli absorpsiyon pikleri 3215 (O-H), 896 (O-H), 797 (O-H), 619 (Fe-O) ve 471 (Fe-O) cm⁻¹ dalgasayılarında gözlenmektedir. Cevherdeki safsızlıkların (örn: kuvars) bazı absorpsiyon pikleri ile götit pikleri çakışmakla birlikte

cevher içindeki suyu (1632 cm^{-1}), karbonat minerallerini (1444 cm^{-1}) ve silisyum içeren mineralleri (1036 cm^{-1}) işaret eden pikler spektrumda açıkça görülebilmektedir [28, 76-82].



Şekil 5.3. Lateritik nikel cevherinin FTIR spektrumu

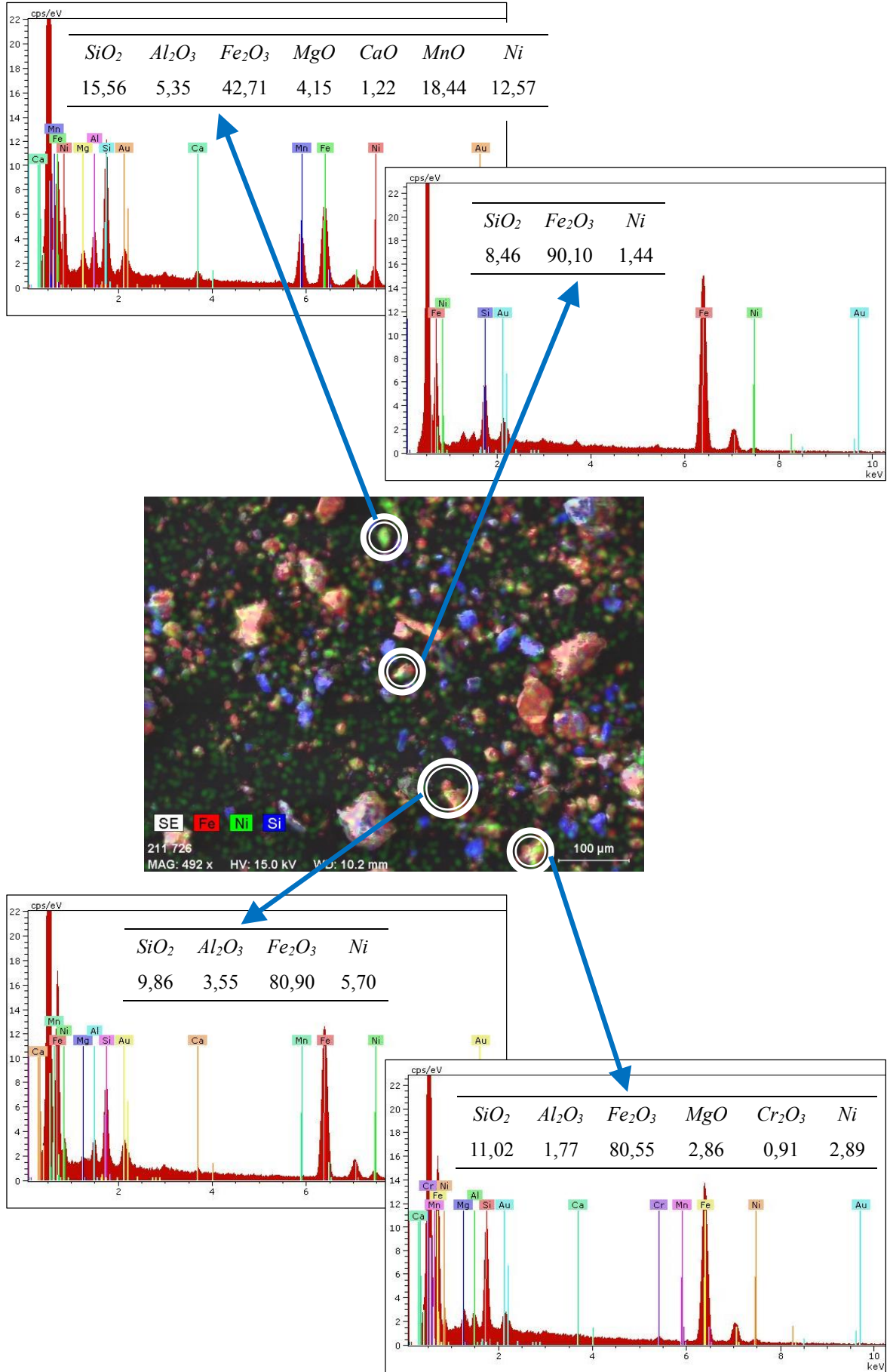
Lateritik nikel cevherinin DTA eğrisinde (Şekil 5.4.) $118,52^{\circ}\text{C}$ 'de gözlenen endotermik pik numunedeki nemin uzaklaşmasına ve $297,22^{\circ}\text{C}$ 'de görülen endotermik pik ise literatür çalışmalarında da gözleendiği gibi götitin dehidroksilasyonuna ilişkindir [81, 83-88]. Yaklaşık $450\text{-}1000^{\circ}\text{C}$ aralığında gözlenen düşük şiddetli endotermik piklerin ise kuvarsın polimorfik dönüşümünden, simektitin dehidroksilasyonundan ve karbonatların parçalanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir [89-91].



Şekil 5.4. Lateritik nikel cevherinin TG/DTA eğrileri

Sıcaklık artışı ile nemin uzaklaşması ve götitin dehidroksilasyonu, numunenin TG eğrisindeki iki kademedeki gözlenen ağırlık azalmalarına da yansımıştır. Numunenin oda sıcaklığından 200°C'ye kadar olan ağırlık azalması değeri %4,62 ve 200-450°C aralığındaki ağırlık azalması değeri %5,61'dir. 450°C ile 1000°C aralığındaki ağırlık azalması değeri ise %2,85'tir.

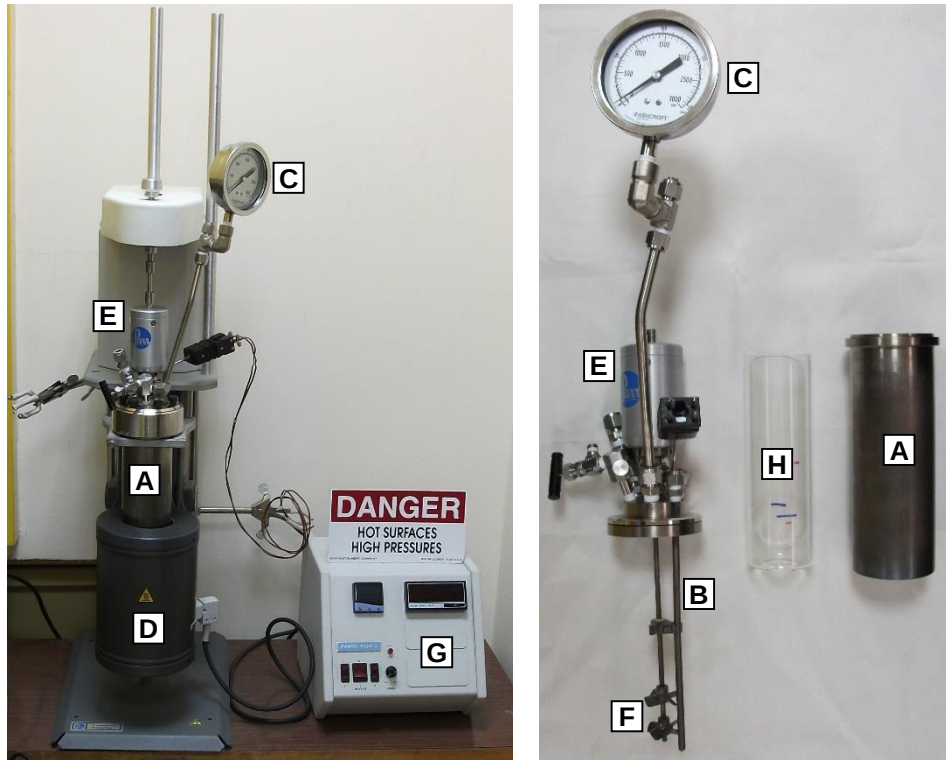
Liç deneylerinde kullanılan lateritik nikel numunesinin tanımlamasına yönelik olarak ayrıca SEM-EDS analizi de yapılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 5.5.'te verilmiştir. Buna göre, nikelin, götit taneleri, kil taneleri ve manganez içeren taneler ile birlikte bulunduğu görülmektedir.



Şekil 5.5. Lateritik nikel numunesine ait bazı SEM-EDS görüntüleri

5.2. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Ekipmanlar

Deneyisel çalışmalarda, lateritik nikel numunesi ile birlikte Merck kalitede reaktifler, cam ve seramik laboratuvar gereçleri ile saf su kullanılmıştır. Yüksek basınç asit liçi deneyleri ise Şekil 5.6.'da gösterilen tezgah üstü Parr 4563 model otoklavda gerçekleştirilmiştir. Otoklavın gövdesi (Şekil 5.6.-A) titanyumdan (Grade 4) imal edilmiş olup iç hacmi 600 mL'dir. Sıcaklık ölçümü kapağa bağlı sabit termoçift (Şekil 5.6.-B) ve basınç ölçümü de yine kapağa monte edilmiş basınç ölçer (Şekil 5.6.-C) ile yapılmaktadır. Gövde dışını saran manto şeklindeki ısıtıcı (Şekil 5.6.-D) 780 W gücündedir. Karıştırıcı (XP.50 tip manyetik motor, Şekil 5.6.-E) herbiri 4 kanatlı alt alta iki pervaneden (Şekil 5.6.-F) oluşmaktadır. Isıtma ise 4843EE-HTM tipindeki PID kontrolörü (Şekil 5.6.-G) ile yapılmaktadır. Deneylerde titanyum gövdenin içerisinde koruyucu olarak cam astar (Şekil 5.6.-H) kullanılmıştır.



Şekil 5.6. Yüksek basınç asit liçi deneylerinde kullanılan otoklav

5.3. İstatistiksel Ön Değerlendirme

Bu çalışmada kullanılan lateritik nikel cevheri, 2ⁿ faktöriyel deney tasarımı ve Yates deneysel düzen tekniği ile literatür çalışmaları dikkate alınarak seçilen asit/cevher oranı, liç sıcaklığı ve liç süresi olmak üzere 3 değişken parametre kullanılarak yüksek basınç sülfürik

asit liğine tabi tutulmuştur. 2ⁿ faktöriyel tasarımı, deney koşulları özel bir notasyon ve sıralama ile verilmektedir. Bu sıralama ve notasyona “Yates düzenlemesi” denilmektedir. Yates tekniği 2ⁿ faktöriyel tasarımı temel ve iç etkileşimlerin bulunması için kullanılan sistematik bir yöntemdir [92]. Bu yöntemde, n değişken parametre sayısını, 2ⁿ ifadesi ile yapılacak deney sayısını göstermektedir. Araştırılan parametreler için seçilen minimum ve maksimum aralıklar ile Yates düzenlemesi sırasıyla Çizelge 5.2. ve Çizelge 5.3.’te verilmektedir.

Çizelge 5.2. Araştırılan parametreler ve değer aralıkları

Değişkenler	Seviyeler		
	Minimum değer	Merkez noktası	Maksimum değer
A Sıcaklık (T , °C)	200	220	240
B Asit/Cevher oranı (a/c , g/g)	0,2	0,4	0,6
C Liç süresi (t , dak.)	30	75	120

Çizelge 5.3. Değişken parametrelerin Yates düzenlemeleri

Yates Sıralaması	T (A)	a/c (B)	t (C)	A	B	C	Ni çözünme oranı (%)
1	200	0,2	30	-	-	-	53,8
a	240	0,2	30	+	-	-	81,2
b	200	0,6	30	-	+	-	83,3
ab	240	0,6	30	+	+	-	81,0
c	200	0,2	120	-	-	+	62,2
ac	240	0,2	120	+	-	+	91,1
bc	200	0,6	120	-	+	+	90,1
abc	240	0,6	120	+	+	+	88,2
Orta değer	220	0,4	75				76,7
Orta değer	220	0,4	75				77,8
Orta değer	220	0,4	75				77,9

Yates düzenlemesine göre yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar ANOVA analizi ile birleştirilerek (Çizelge 5.4.) incelenen parametrelerin liç sonuçları üzerinde etkin olup olmadıkları araştırılmıştır. Çizelge 5.4. oluşturulurken yapılan hesaplamalar aşağıda verilmiştir.

1. Kolon: Yates sıralaması (Çalışmada liç işlemine etkisi araştırılan parametre sayısı 3 olduğundan 2^3 faktöriyel deney tasarımı için oluşturulmuştur.)

2. Kolon: Deney sonuçları

3. 4. ve 5. Kolonlar: Değeri hesaplanacak olan her bir kolon için kendisinden bir önceki kolonda bulunan sonuçlar çiftlere ayrılır. Bu çiftlerin toplamı üst yarı kolona, üst değerden alt değer çıkarılarak hesaplanan farkı ise diğer yarı kolona kaydedilir. Bu şekilde hesaplanan kolonların sayısı deneylerdeki değişken parametre sayısı ile aynıdır.

6. Kolon: 5. Kolondaki her bir değer karesinin deney sayısına bölümü

7. Kolon: Serbestlik derecesi

8. Kolon: 6. Kolonun, 7. Kolon ile deneysel hatanın* (S^2) çarpımına oranı (F-hesap kolonu)

9. Kolon: F (1, 8, 0,05) için tablodan bulunan F-istatistiğinin değeri (F-tablo kolonu)

10. Kolon: Karar kolonu (F-hesap değerinin F-tablo değerinden büyük olup olmadığına göre parametrenin etkinliği belirlenir.)

Çizelge 5.4. Deney sonuçları ve ANOVA analizi

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Yates Sıralaması	Deney Sonuçları (Ni çözünme oranı, %)				$[5]^2/2^n$	Serbestlik Derecesi	F (Hesap) $[6]/([7]*S^2)$	F(Tablo) (1,8 ;0.05)	Karar
1	53,8	135,0	299,3	630,9					
a	81,2	164,3	331,6	52,1	339,3	1	765,3	5,32	E
b	83,3	153,3	25,1	54,3	368,6	1	831,3	5,32	E
ab	81,0	178,3	27,0	-60,5	457,5	1	1032,0	5,32	E
c	62,2	27,4	29,3	32,3	130,4	1	294,2	5,32	E
ac	91,1	-2,3	25,0	1,9	0,5	1	1,0	5,32	ED
bc	90,1	28,9	-29,7	-4,3	2,3	1	5,2	5,32	ED
abc	88,2	-1,9	-30,8	-1,1	0,2	1	0,3	5,32	ED

E: Parametre etkin, ED: Parametre etkin değil.

*Deneysel hata (S^2) seçilen minimum ve maksimum değerlerin orta noktalarındaki koşullarda deneylerin 3 kere tekrarlanması ile aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır;

$$\text{Deney Ortalaması } (n_{\text{ort}}) = (\text{deney 1} + \text{deney 2} + \text{deney 3}) / 3 \quad S^2 = [(n_1 - n_{\text{ort}})^2 + (n_2 - n_{\text{ort}})^2 + (n_3 - n_{\text{ort}})^2] / (n - 1)$$

Buna göre, Çizelge 5.4.'te görüldüğü gibi araştırılması öngörülen parametrelerin (sıcaklık, asit/cevher oranı, liç süresi) kullanılacak cevherin yüksek basınç asit liçinde etkin

olan işlem parametreleri oldukları yapılan bu istatistiksel ön değerlendirmeye de gösterilmiştir.

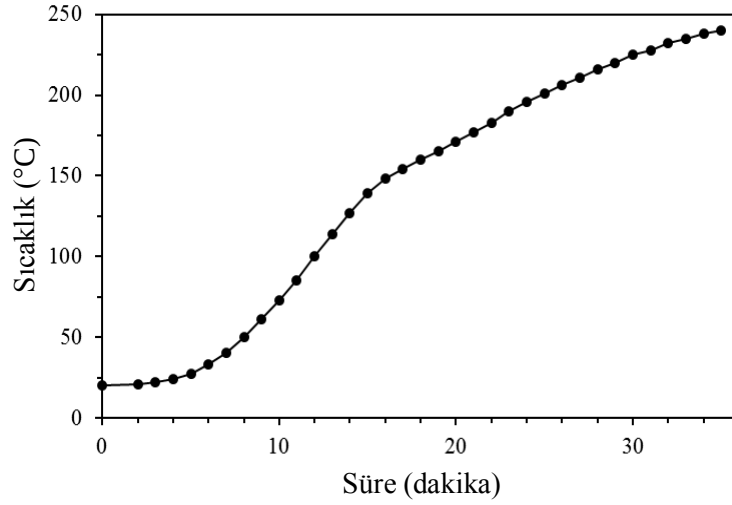
5.4. Yüksek Basınç Sülfürik Asit Liçi Deneyleri

Eskişehir-Mihalıççık-Karaçam lateritik cevherinden nikelin yüksek basınç sülfürik asit liçi ile çözündürülmesi deneylerinde, Bölüm 4'te belirtildiği üzere liç işlemini etkileyen en önemli üç parametre olan ve Bölüm 5.3.'te yapılan istatistiksel ön değerlendirmeye de gösterilen asit/cevher oranı, liç sıcaklığı ve liç süresi üzerinde çalışılmıştır. Bu üç parametreye ilişkin çalışılan aralıklar, hali hazırda çalışan tesislerde uygulanan koşullar, laboratuvar ölçeğinde yapılan deneysel literatür çalışmaları, kullanılan cevherin kimyasal bileşimi ile mineralojik özellikleri ve laboratuvar imkanları ile güvenli çalışma koşulları dikkate alınarak seçilmiştir. Bunlar dışındaki diğer parametreler (besleme katı oranı, karıştırma hızı, tane boyu) tüm deneylerde sabit tutulmuştur.

Klasik olarak bir yüksek basınç asit liçi deneyinde, seçilen asit/cevher oranı için hazırlanmış gerekli derişimde ve sabit hacimdeki (120 ml) sülfürik asit çözeltisi cam astarlı liç kabına konulmakta ve üzerine 105°C'de nemi uzaklaştırılmış, hesaplanmış miktardaki (kuru bazda sabit 40 gram) lateritik nikel cevheri numunesi ilave edilmektedir. Elde edilen süspansiyonu içeren cam liç kabı, Şekil 5.6.-A'daki titanyum gövde içine yerleştirildikten sonra uygun biçimde kapatılmakta ve Şekil 5.6.-D'deki ısıtıcı manto içine yerleştirilmektedir. Gerekli bağlantıların (termoçift bağlantıları, soğutma suyu bağlantısı) yapılması ve otoklavın hedeflenen sıcaklığa ulaşmasının ardından, süspansiyondaki katıların tümünü askıda tutacak biçimde seçilmiş sabit hızda karıştırma varlığında bir yüksek basınç sülfürik asit liçi deneyi başlatılmış olur. Şekil 5.7.'de verilen ısıtma hızında ısıtmayı takiben hedeflenen sıcaklığa ulaşıldıktan sonra karıştırma ve liç süresi başlatılmakta, sürenin tamamlanması ile karıştırma durdurulmakta ve otoklavın kendi halinde soğuması beklenmektedir.

Sıcaklığın 100°C'nin altına inmesiyle otoklav açılmakta, vakum altında filtrasyon ve yıkama işlemleri gerçekleştirilmektedir. Elde edilen çözünmemiş katılar 105°C'de kurutmayı takiben tartılmış ve kimyasal bileşimlerinin belirlenmesi için AcmeLabs'a gönderilmiştir. Bu yolla, liç işleminde kullanılan besleme malzemesi ile çözünmeden kalan katıların miktarları ve kimyasal bileşimleri bilindiği için beslemedeki her bir bileşenin çözünme oranları hesaplanmıştır. AcmeLabs'a gönderilmeyen numunelerdeki nikel ve demir çözünme oranları ise filtrasyon+yıkama adımından elde edilen yüklü liç çözeltisindeki nikel

ve demir miktarının atomik absorpsiyon (Varian) cihazı ile belirlenmesi yoluyla hesaplanmıştır.



Şekil 5.7. Kullanılan otoklavın ısınma eğrisi (sıcaklık ayarı 240°C, asit/katı: 0,4)

Yüksek basınç asit liçi deneylerine, nikel ve kobaltın çözünme oranları ve prosesin ekonomik olarak hayata geçirilebilirliği üzerindeki en önemli parametre olan asit/cevher oranı ile başlanmıştır. İlk olarak literatürde bulunan bazı ampirik eşitlikler ile kullanılan lateritik cevher için olası asit/cevher oranını belirleme yoluna gidilmiş ve gerekli asit/cevher oranının, Ferron ve Fleming [50]'de verilen eşitlikten 0,306 g/g, McDonald [93]'da verilen eşitlikten ise 0,262 g/g olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmada, hem ampirik eşitliklerden hesaplanan değerleri hem de literatürde sıklıkla karşılaşılan 0,2-0,5 asit/cevher aralığını kapsayacak şekilde, daha geniş bir aralık olan 0,1-0,6 g H₂SO₄ / g kuru lateritik cevher aralığında, diğer koşullar sabit tutularak, liçi deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde ulaşılan optimum nikel çözünme oranının elde edildiği asit/cevher oranı değerinde, liçi sıcaklığının metal çözünme oranları ve davranımlarına etkisini belirlemek amacıyla, diğer koşullar sabit tutularak, 200°C – 210°C – 220°C – 230°C ve 240°C sıcaklıklarda deneyler gerçekleştirilmiştir. Daha düşük sıcaklıklarda (20 – 120 – 150°C) da bilgi toplamak amacıyla bazı liçi deneyleri yapılmıştır. En iyi sonuçların elde edildiği asit/cevher oranı ve sıcaklık koşullarında, yine diğer koşullar sabit tutularak liçi süresinin etkisi, literatürde çalışılan süreleri de kapsayacak şekilde 30 – 60 – 90 ve 120 dakika süreli liçi deneyleri ile incelenmiştir. Yapılan tüm liçi çalışmaları sonrasında çözünmeden kalan bazı katıların XRD desenleri de değerlendirmelerde kullanılmak üzere belirlenmiştir.

6.DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ

6.1. Asit/Cevher Oranı

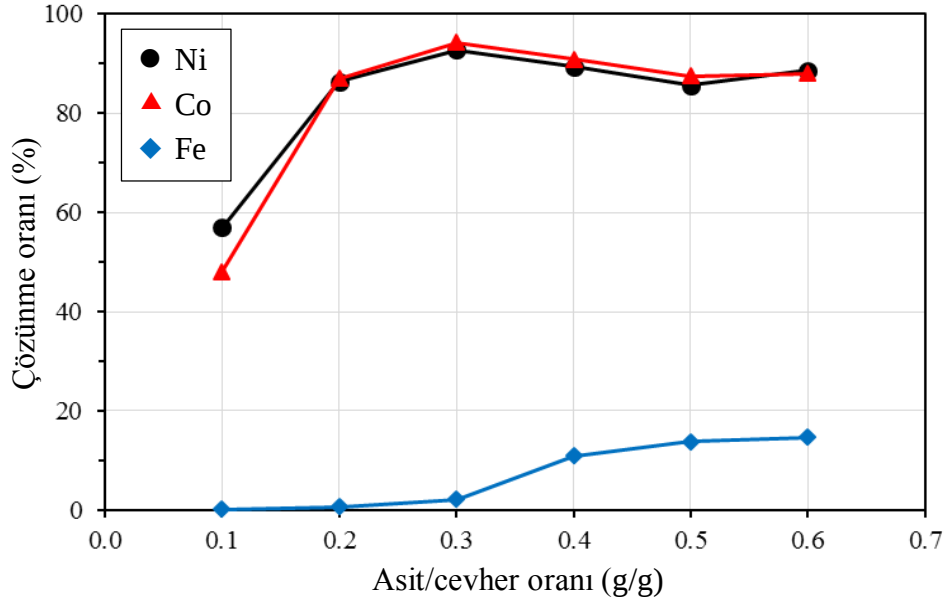
Asit/cevher (a/c) oranının, lateritik cevher içerisindeki ana bileşenlerin çözünme oranları üzerindeki etkilerinin incelenmesine yönelik gerçekleştirilen deneylere ait deneysel koşullar Çizelge 6.1.'de verilmektedir. Literatür çalışmaları ve tesis koşulları dikkate alınarak seçilen ve bu tezde üzerinde çalışılan 0,1 – 0,2 – 0,3 – 0,4 – 0,5 ve 0,6 a/c oranları için kullanılan sülfürik asit çözeltilerinin derişimleri sırasıyla 0,34 – 0,68 – 1,02 – 1,36 – 1,70 ve 2,04 molar'dır. Karıştırma hızı ve tane boyu parametrelerinin sabit tutulduğu bu seri deneylerde, besleme katı oranı değerleri, çözelti hacmi sabit tutulduğundan, %23,34 ile %24,71 gibi oldukça dar bir aralıkta değişmektedir.

Çizelge 6.1. Asit/cevher oranının etkisinin incelendiği deneysel koşullar

<i>Asit/cevher oranı (g/g)</i>	0,1 – 0,2 – 0,3 – 0,4 – 0,5 – 0,6
<i>Liç sıcaklığı (°C)</i>	240
<i>Liç süresi (dakika)</i>	60

Farklı a/c oranlarında gerçekleştirilen yüksek basınç sülfürik asit liçi deneyleri neticesinde cevher içerisindeki nikel, demir ve kobaltın çözünme oranlarındaki değişim ile çözünen demir miktarlarının çözünen nikel miktarlarına oranları sırasıyla Şekil 6.1. ve Şekil 6.2.'de verilmektedir. Şekil 6.1.'den görüldüğü üzere a/c oranı 0,1'den 0,2 ve 0,3'e yükseltildiğinde çözünme oranı değerlerinin Ni için sırasıyla %57,0'dan %86,4 ve %92,8'e, Co için de nikelde olduğu gibi çok hızlı bir biçimde %48,1'den %87,0 ve %94,3'e yükseldiği gözlenmektedir. Ni ve Co'nun çözünme oranları büyük benzerlik göstermekte olup 0,3 a/c oranında elde edilen ~%93'lük çözünme oranı ticari olarak karşılaşılan çözünme oranlarına oldukça yakındır. Şöyle ki, ilk kurulan ve yaklaşık 55 yıllık geçmişi olan Moa Bay (Küba) YBAL tesisinde 0,270 a/c oranı, 245°C liç sıcaklığı ve 120 dakika liç süresince gerçekleştirilen liç işlemi sonucunda ulaşılan Ni ve Co çözünme değerleri sırasıyla %93-95 ve %95 olmaktadır [5; 68]. Çalışma sıcaklıkları 250-255°C, kullanılan a/c oranları 0,375-0,500 ve liç süreleri 75-105 dakika olan Bulong, Cawse ve Murrin Murrin tesislerindeki Ni ve Co kazanım oranı değerleri ise sırasıyla %95-97 ve %93-96 aralıklarındadır [5]. Ayrıca, a/c oranı etkisinin çalışıldığı bu seri deneyler sonucunda ulaşılan %92,8'lik Ni ve %94,3'lük Co çözünme oranı değerleri, literatürde yapılmış farklı lateritik cevherler ve farklı liç

koşullarında elde edilen Ni ve Co çözünme oranları ile de benzerlik göstermektedir (Bölüm 4.).

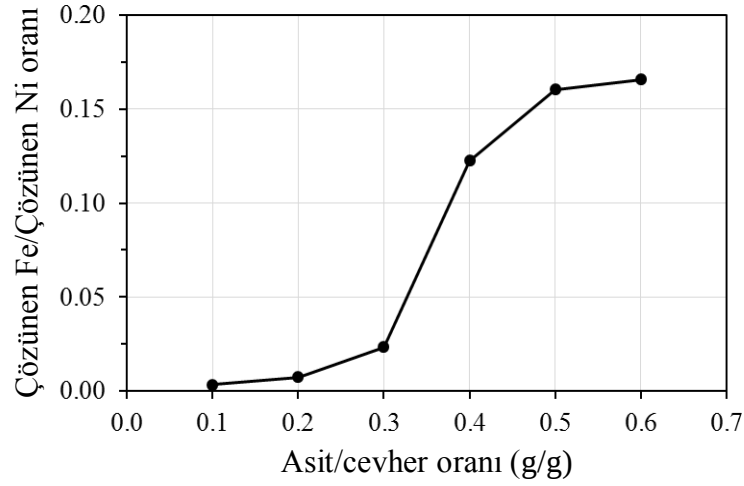


Şekil 6.1. Asit/cevher oranının Ni, Co ve Fe çözünme oranları üzerindeki etkisi

Uygulanan a/c oranının 0,3'ten 0,6'ya doğru artırılması neticesinde Ni ve Co çözünme oranlarında aynı eğilimde ve benzer miktarlarda azalmalar gözlenmektedir. 0,6 a/c oranında Ni ve Co çözünme oranları sırasıyla %89,0 ve %88,0'a gerilemektedir. Bu durumun, a/c oranı arttıkça liç çözeltisi içinde yüksek asit derişimlerinde çökelen farklı fazların (amorfsilika, hematit vb.) nikel ve kobaltı adsorbe ederek veya bünyelerine alarak çözelti fazından uzaklaştırmasından kaynaklandığı düşünülmektedir [69, 94].

Şekil 6.1.'den görüldüğü üzere a/c oranı 0,1'den 0,2 ve 0,3'e yükseltildiğinde demirin çözünme oranının Ni ve Co'ya kıyasla oldukça yavaş bir biçimde %0,2'den %0,6 ve %2,2'ye yükseldiği gözlenmektedir. 0,3 a/c oranında %2,2 olan demir çözünme oranı, asit miktarının artırılmasıyla hızlı bir biçimde yükselerek 0,6 a/c oranında %14,7'ye ulaşmaktadır.

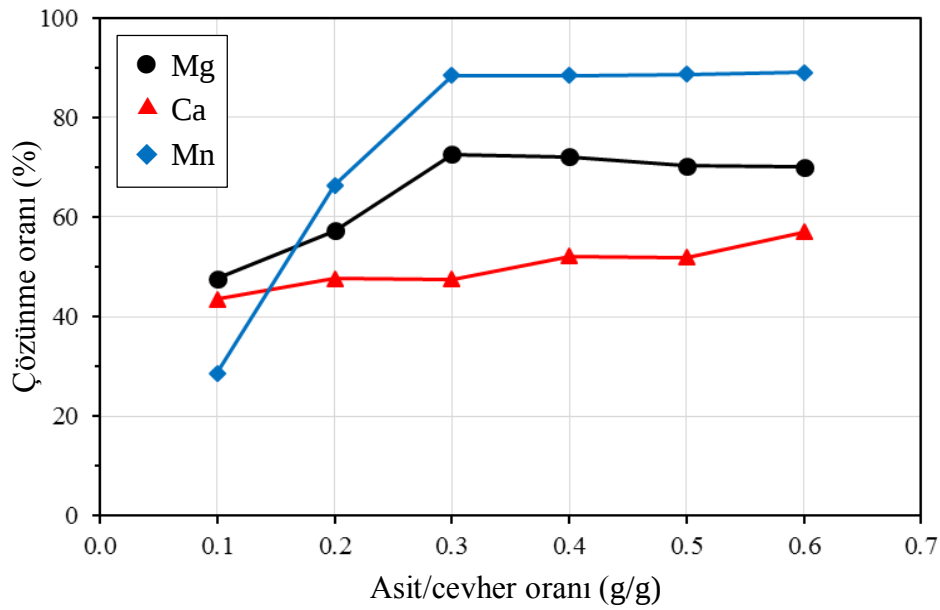
Yüklü liç çözeltisinden daha sonraki adımlarda nikel kazanımını etkileyecek faktörlerin en önemlilerinden birisi olan çözeltideki demir ve nikel miktarları ya da çözünen Fe/çözünen Ni oranları (Şekil 6.2.), 0,3 a/c oranına kadar düşük değerlerde iken 0,3 a/c oranından 0,6 a/c oranına çıkıldıkça çok hızlı bir biçimde artmaktadır. Bu oranın artması çözeltinin temizlenmesi adımlarında olumsuz bir durum oluşturmaktadır.



Şekil 6.2. Asit/cevher oranının çözünen Fe/çözünen Ni oranı üzerindeki etkisi

Sonuç olarak, hem en yüksek Ni ve Co çözünme oranlarına hem de daha düşük Fe/Ni oranına, diğer bir deyişle daha temiz yüklü liç çözeltilisine ulaşabilmek amacıyla, denenmiş olan a/c oranlarından en uygununun 0,3 a/c olduğu sonucuna varılmış ve bu aşamadan sonra yapılan deneyler 0,3 a/c oranında gerçekleştirilmiştir.

Ni, Co ve Fe dışında, cevherdeki diğer bileşenlerin de çözünme oranları bu tez çalışması kapsamına incelenmiştir. Asit/cevher oranının magnezyum, kalsiyum ve manganezin çözünme oranları üzerindeki etkileri Şekil 6.3.'te verilmektedir.



Şekil 6.3. Asit/cevher oranının Mg, Ca ve Mn çözünme oranları üzerindeki etkisi

Görüldüğü üzere magnezyum ve manganez birbirlerine benzer bir çözünme eğilimi göstermekte ve 0,3 a/c oranına kadar hızlı, daha yüksek değerlerde ise a/c oranından bağımsız bir çözünme eğilimi göstermektedirler. Mg için 0,3 ve 0,6 a/c oranlarında çözünme oranları sırasıyla %72,6 ve %70,1, Mn için ise 0,3 ve 0,6 a/c oranlarında çözünme oranları sırasıyla %88,4 ve %89,0'dır.

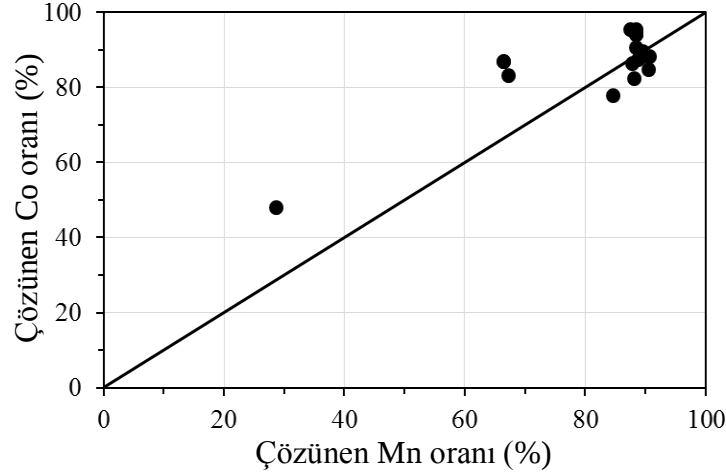
Kalsiyumun çözünme oranı değerlerinin a/c oranının artışıyla sürekli olarak arttığı (0,1 a/c oranında %43,5, 0,3 a/c oranında %47,5 ve 0,6 a/c oranında %57,0) görülmektedir. Bu durum ise çözelti fazı içinde oluşan anhidrit (CaSO_4) çökelmeleri ile ilişkilendirilmiştir. Literatürde, anhidritin yüksek basınç asit liçi koşullarında oluşabileceği de belirtilmektedir [94, 95, 96]. Şöyleki, 200-350°C sıcaklık aralığında sulu çözeltilerdeki asit miktarının artışı ile anhidrit çözünürlüğünün düzenli olarak arttığı (dolayısıyla bu çalışmada Ca çözünme oranının sürekli olarak artış göstermesi) literatürden bilinmektedir [96, 97].

YBAL prosesi ile çalışan tesislerde gerçekleşen Mg çözünme değerleri (%60-88) ile Mn çözünme değerleri (%57-97), bu çalışmada ulaşılan Mg ve Mn çözünme değerleri ile benzerlik göstermektedir [24]. Bunun yanında, laboratuvar ölçekli yapılan çalışmalarda ise kullanılan cevherlerin mineralojik bileşimi ile deneysel parametrelerin farklı olmasından dolayı Mg (%25-98,6 aralığında) ve Mn (%40-100 aralığında) için oldukça farklı çözünme oranlarına ulaşılabilmekte [5, 38, 60, 66, 68, 71, 73, 74, 98, 99], dolayısıyla Mg ve Mn için Ni, Co ve Fe'de olduğu gibi bilinen bir çözünme eğilimi ya da çözünme oranı değeri gözlenmemektedir.

Optimum olarak seçilen 0,3 a/c oranındaki Mg ve Mn çözünme oranlarının yüksekliği ve özellikle lateritik cevherlerin Mg içeriğinin artışıyla asit tüketiminin ve dolayısıyla ton cevher başına ilave edilecek asit miktarının artışı [5, 38, 68] proses ekonomisini olumsuz yönde etkilemekteyse de bu çalışmada kullanılan cevher içerisindeki miktarlarının (%0,94 Mg ve %0,58 Mn) yüksek olmayışı bu dezavantajın etkisini azaltmaktadır. Ayrıca, çözelti fazında çözünmüş halde bulunan Mg, Zn, Ni ve Cu gibi iki değerlikli katyonların hematit stabilitesini artırdığı ve bazik ferrik sülfat oluşumunu belirli asit derişimlerine kadar engellediği de bilinmektedir [5, 27, 100-102].

Yapılan literatür çalışmalarında, manganez içeren fazlar (örn: asbolan veya lithiyoportit) içerisinde bulunmasından dolayı, kobaltın çözünme davranımının manganez ile benzerlik göstermesi beklenmekle birlikte, kobaltın manganez içeren fazların içinde homojen dağılmadığı ve manganez içeren mineral tanelerinin dış yüzeylerine yakın bölgelerde

bulunduğu belirtilmektedir [5, 38, 67, 103, 104]. Bu çalışmada da kobalt ve manganezin benzer çözünme oranları (Şekil 6.4.) ve davranımı gösterdiği gözlenmekle birlikte, kobalt ve manganezin aynı fazlar içerisinde bulunup bulunmadığına yönelik detaylı bir araştırma yapılmamıştır.

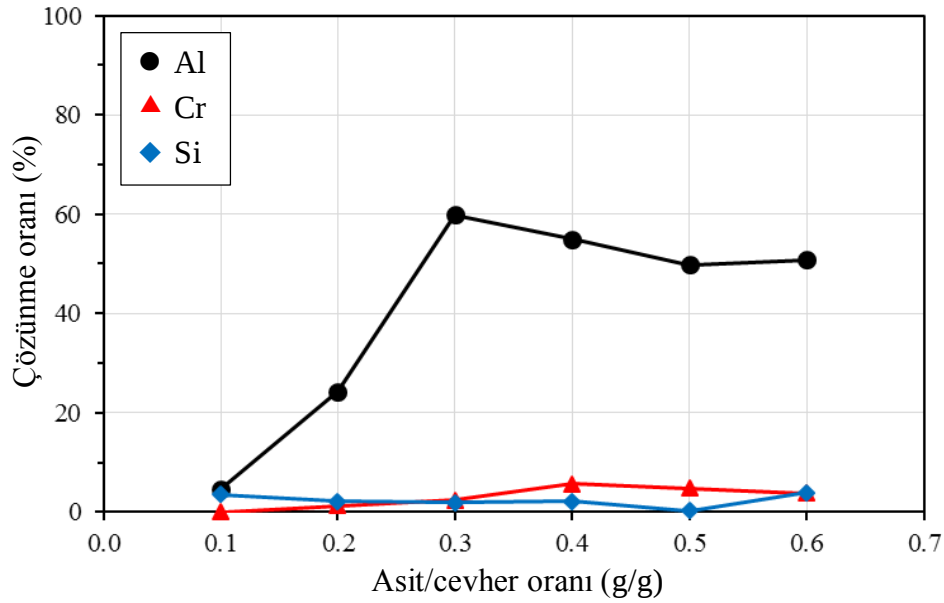


Şekil 6.4. Manganez ve kobaltın çözünme oranları arasındaki ilişki

Asit/cevher oranının alüminyum, krom ve silisyumun çözünme oranları üzerindeki etkileri ise Şekil 6.5.'te verilmektedir. Görüldüğü üzere krom ve silisyumun çözünme oranları a/c oranına herhangi bir bağımlılık göstermemekte ve 0,3 ile 0,6 a/c oranlarında Cr için %2,4 ve %3,8, Si için %1,9 ve %3,9 gibi düşük değerlerde olmaktadır. Kristalin haldeki kuvarsın çözünürlüğünün asidik çözeltilerde pH değerinden bağımsız olarak düşük olduğu, 1-100 atm aralığındaki basınç değerlerinde yine silika çözünürlüğünün düşük olduğu ve yüksek basınç asit liçi koşullarından büyük oranda etkilenmediği bilinmektedir [75, 105]. Krom da lateritik cevherlerde esas olarak kromit içerisinde bulunmakta ve yüksek basınç asit liçi koşullarında büyük oranda çözünmeyerek inert kalmaktadır [75, 94]. Alüminyumun çözünme oranı ise 0,1 a/c oranında %4,7 iken 0,3 a/c değerinde çok hızlı bir artışla %59,8'e yükselmekte ve 0,6 a/c oranında azalarak %50,8 değerine inmektedir.

Çalışan bazı YBAL tesisleri dikkate alındığında Al'nin %1,5-11 aralığında, Cr'nin %1,5-3 aralığında ve Si'nin %10'a kadar çıkan çözünme oranlarına sahip olduğu görülmektedir [24]. Literatürde yapılan deneysel yüksek basınç sülfürik asit liçi çalışmalarında ise çözünme oranlarının Al için %3,8-90, Cr için %0,55-15,3 ve Si için %0,3-2,0 aralıklarında değiştiği görülmektedir [5, 68, 74, 103, 106]. Kullanılan cevherin mineralojik ve kimyasal bileşimi ile çalışılan liçi koşullarına göre değişiklik gösteren Al, Cr ve Si çözünme oranları, bu çalışma

kapsamında yapılan tüm deneyler dikkate alındığında Al için %4,7-64,1, Cr için %0,02-7,1 ve Si için %0,3-4,6 aralıklarında gerçekleşmiştir.

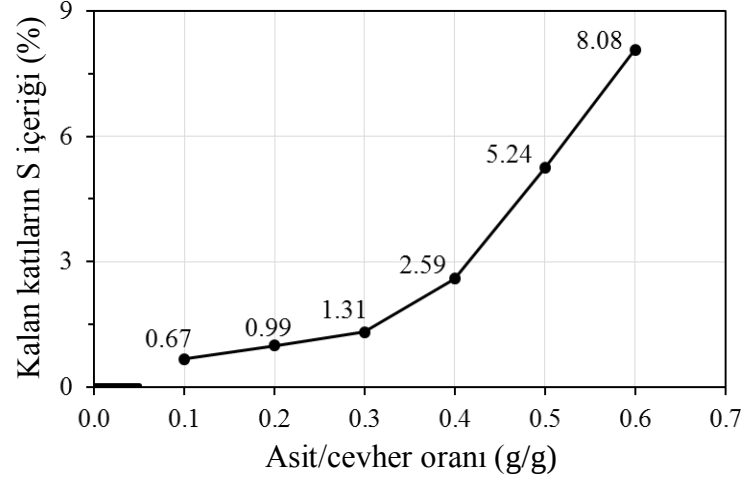


Şekil 6.5. Asit/cevher oranının Al, Cr ve Si çözünme oranları üzerindeki etkisi

Bölüm 3.'te belirtildiği üzere yüksek asit içeren liç çözeltilerinde bazik ferrik sülfat (FeOHSO_4) oluşumu gözlenmektedir. Bu çalışmada bazik ferrik sülfatın oluşumu, liç sonrası çözünmeden kalan katıların sülfür içerikleri ile XRD desenlerinin belirlenmesi yoluyla incelenmiştir. Şekil 6.6.'da artan a/c oranlarında yapılan liç deneyleri sonrasında çözünmeden kalan katıların sülfür içerikleri, Şekil 6.7.'de ise çözünmeden kalan katıların bazı bileşenleri arasındaki ilişkiler verilmektedir. Şekil 6.6. ve Şekil 6.7.'de gösterilen kısa kalın çizgiler deneylerde kullanılan orijinal lateritik cevherin sülfür içeriğini (%0,03) göstermektedir. Şekil 6.6.'dan görüldüğü üzere a/c oranının artışı ile liç sonrası çözünmeden kalan katıların sülfür içerikleri yavaş bir biçimde artmaya başlamakta ve bu artış 0,3 a/c oranından itibaren bazik ferrik sülfat oluşumu nedeniyle (Şekil 6.8.) çok daha hızlı bir biçimde gerçekleşmektedir. Bu durum da yine en uygun asit/cevher oranının 0,3 olduğunu işaret etmektedir. Chou vd. [28] tarafından yapılan liç çalışmasında da aynı sıcaklıkta a/c oranındaki artış ile çözünmeden kalan katının SO_4 içeriğinin arttığı belirlenmiştir. Loveday [107] tarafından yapılan liç çalışmasında ise yine asit miktarının artırılmasıyla kalan katılardaki SO_4 miktarının arttığı gözlenmiştir.

Liç sonrası kalan katıların Fe_2O_3 ile S içerikleri arasındaki ilişkiden de görüldüğü üzere (Şekil 6.7.) hematit yerine (teorik Fe_2O_3 içeriği %100) bazik ferrik sülfat (teorik Fe_2O_3 içeriği %47,27 ve teorik S içeriği %18,98) çökmesi olması nedeniyle kalan katıların

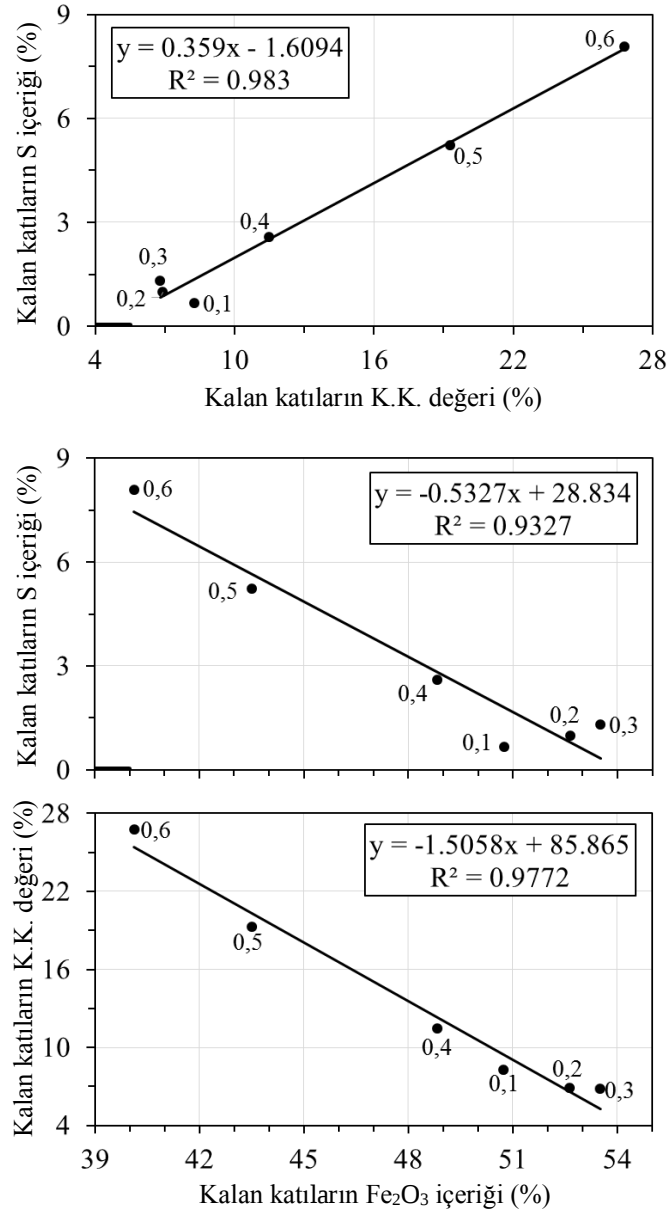
%Fe₂O₃ içerikleri a/c oranının artışıyla azalırken %S içerikleri artmaktadır. Kalan katıların %S içeriğinin artışı da %K.K. içeriklerine yansımakta ve dolayısıyla kalan katıların %Fe₂O₃ içeriklerinin azalması ile %K.K. içerikleri artmaktadır.



Şekil 6.6. Asit/cevher oranının liç sonrasında kalan çözünmemiş katıların sülfür içeriği üzerindeki etkisi

Kimyasal analizler dışında çözelti fazında bazik ferrik sülfat çökmesinin olup olmadığı çözünmeden kalan katıların XRD desenlerinden de gözlenebilmektedir (Şekil 6.8.). 0,3 a/c oranında yapılan deney sonucunda kalan katının (%S: 1,31) XRD deseninde anhidrit pikleri ile esas çökme ürünü olan yüksek şiddette hematit pikleri gözlenmekte iken bazik ferrik sülfat pikleri gözlenmemektedir. 0,5 ve 0,6 a/c oranlarında yapılan deneyler sonucunda kalan katıların (%S sırasıyla %5,24 ve %8,08) desenlerinde ise 0,3 a/c oranındakine kıyasla daha düşük şiddetli hematit ve anhidrit pikleri gözlenmekte iken artan şiddetlerde bazik ferrik sülfat pikleri gözlenmektedir. Şekil 6.8.'de fotoğrafları verilen çözünmeden kalan katıların renkleri de esas olarak hematit çökmesi olan katılar için daha koyu ve kırmızımsı olmakta iken esas olarak bazik ferrik sülfat çökmesi olan katılar için daha açık ve sarımsı olmaktadır [108].

Şekil 6.1., Şekil 6.6. ve Şekil 6.8. toplu olarak değerlendirildiğinde, a/c oranının 0,3 değerinin üzerine çıkarılmasıyla çözelti fazında bazik ferrik sülfat çökmesi olduğu sonucuna ulaşılmaktadır. Ancak, bazik ferrik sülfat oluşumu neticesinde çözelti fazında daha çok demir kalmakta ve daha kirli bir liç çözeltisi meydana gelmektedir. Daha yüksek asit/cevher oranının sadece liç sonrası çözeltideki katıların çökme özelliklerini iyileştirdiği bilinmektedir [5].



Şekil 6.7. Çalışılan asit/cevher oranlarında liç sonrasında kalan çözünmemiş katıların bileşenleri arasındaki bazı ilişkiler

Şekil 6.8. Çalışılan asit/cevher oranlarında liç sonrasında kalan çözünmemiş katıların fotoğrafları ve XRD desenleri

6.2. Liç Sıcaklığı

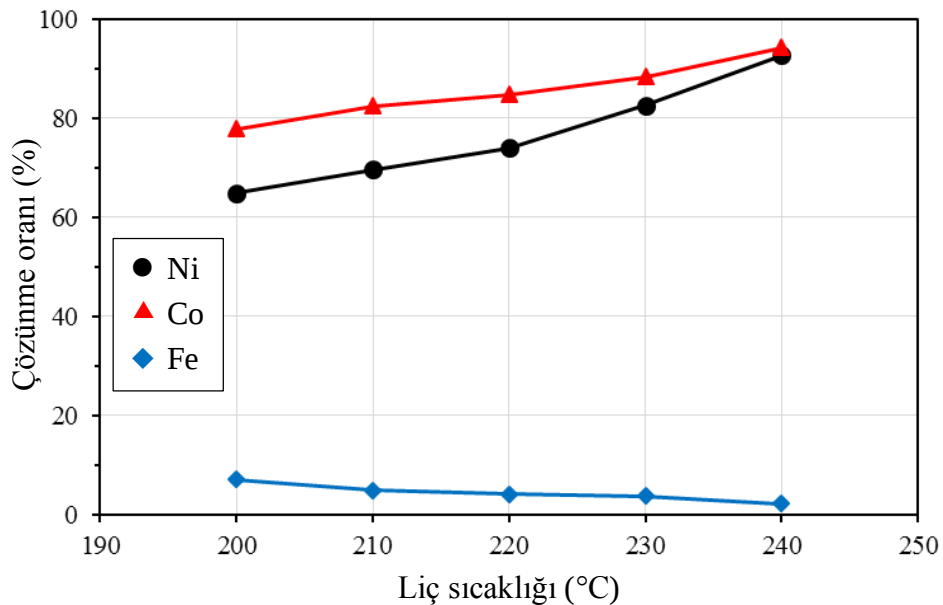
Bölüm 6.1.'de yapılan değerlendirmelere göre optimum olarak seçilen 0,3 a/c oranı ile diğer tüm deneysel koşullar (sabit besleme katı oranı %24,14) sabit tutularak, liç sıcaklığının lateritik cevher içerisindeki ana bileşenlerin çözünme oranları üzerindeki etkileri 200 – 210 – 220 – 230 ve 240°C sıcaklık değerlerinde incelenmiştir (Çizelge 6.2.).

Çizelge 6.2. Liç sıcaklığının etkisinin incelendiği deneysel koşullar

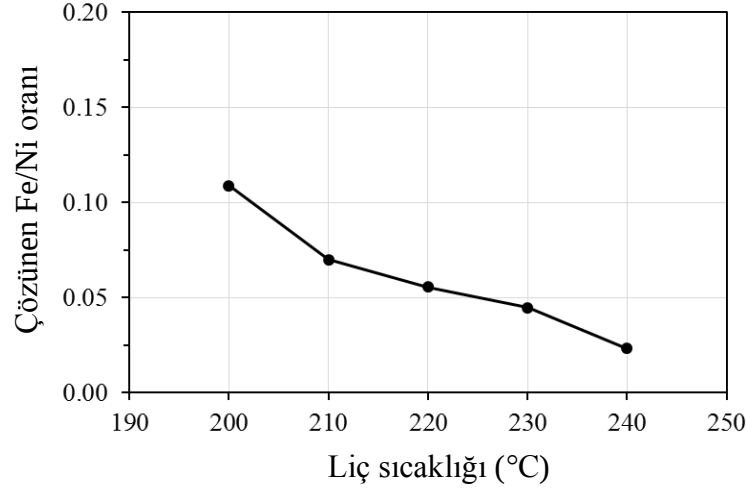
Asit/Cevher oranı (g/g)	0,3
Liç sıcaklığı* (°C)	200 – 210 – 220 – 230 – 240
Liç süresi (dakika)	60

* 20, 120 ve 150°C'de de bazı liç deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Farklı sıcaklık değerlerinde gerçekleştirilen yüksek basınç asit liç deneylerinin sonunda cevher içerisindeki nikel, demir ve kobaltın çözünme oranlarındaki değişim ile çözünen demirin çözünen nikel oranının değişimi sırasıyla Şekil 6.9. ve Şekil 6.10.'da verilmektedir. Şekil 6.9.'dan görüldüğü üzere liç sıcaklığının 200°C'den 240°C'ye yükseltilmesiyle nikel ve kobalt çözünme oranları birbirlerine benzer bir eğilim göstererek sırasıyla %65,0'dan %92,8'e ve %77,8'den %94,3'e yükselmektedir. Sıcaklık artışı ile nikel ve kobalt çözünme oranlarının belirli bir sıcaklığa kadar yükseldiği yapılan pek çok çalışmada gözlenmiştir [35, 61, 70, 71-73, 95, 109, 110]. Ancak, 250°C'den ve özellikle 270°C'den daha yüksek liç sıcaklıklarına çıkılmasının çözelti içerisinde farklı çökelmelere neden olarak nikel çözünme oranlarını azaltabildiği literatürde bilinmektedir [28, 111].



Şekil 6.9. Liç sıcaklığının Ni, Co ve Fe çözünme oranları üzerindeki etkisi

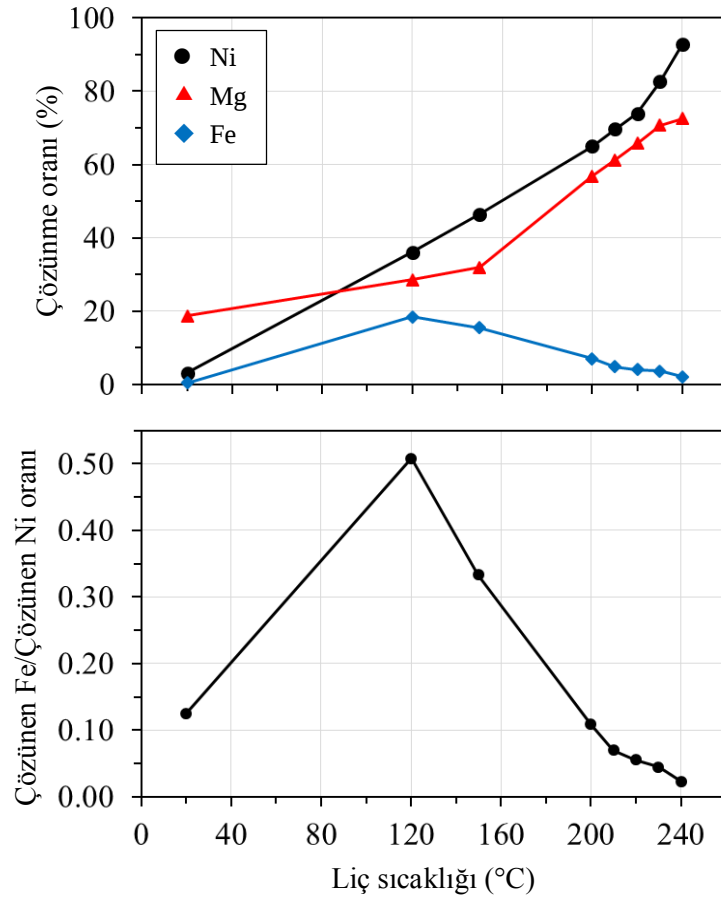


Şekil 6.10. Liç sıcaklığının çözünen Fe/çözünen Ni oranı üzerindeki etkisi

Yüksek liç sıcaklıkları demirin daha çok hidrolize olmasını sağladığından ve hematitin çözünürlüğünü azalttığından [5, 31, 35, 103] demirin çözünme oranının, sıcaklığın 200°C'den 240°C'ye yükseltilmesi ile sürekli olarak azaldığı (Şekil 6.9.) ve %7,1'den %2,2 değerine gerilediği görülmektedir. Bu durum ise azalan Fe/Ni oranlarına neden olmakta ve sonuçta daha temiz liç çözeltisinin elde edilmesini sağlamaktadır. Sonuç olarak, ulaşılan yüksek Ni ve Co çözünme oranlarının, Bölüm 6.1.'de de belirtildiği gibi, ticari olarak kabul edilebilir seviyede olması, çözünen Fe miktarının ve buna bağlı olarak çözelti içerisindeki çözünen Fe/çözünen Ni oranının düşük olması nedenleri ile en uygun liç sıcaklığı değeri olarak 240°C seçilmiştir.

Bilgi toplamak amacıyla 20, 120 ve 150°C'de de liç deneyleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 6.11.). Bu deney sonuçlarından görüldüğü üzere nikel ve magnezyumun çözünme oranları 20-240°C aralığında sürekli artış göstermekte iken demirin çözünme oranı liç sıcaklığının 120°C'yi geçmesiyle azalmaya başlamakta ve azalarak devam etmektedir. Seyreltik ferrik sülfat çözeltilerinden hidroliz yoluyla 135°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda hematit elde edilebileceği [29, 112] ve 120°C gibi düşük sıcaklıklarda bile hematitin çöktürülebileceği [107] literatürde bildirilmektedir. Elde edilen deneysel sonuçlardan görüldüğü gibi çözünen Fe/Ni oranı, 120°C'den itibaren, aynı anda nikelin çözünme oranındaki artış ve demirin çözünme oranındaki azalış nedenleriyle hızlı bir biçimde azalmaktadır. Briceno ve Osseo-Asare [110] tarafından yapılan çalışmada, 25-275°C aralığında farklı cevher tipleri ve farklı deneysel koşullarda çalışılmış ve liç sonrası çözeltideki metal derişimleri ölçülerek çözünme özellikleri incelenmiştir. Buna göre, bu çalışma ile benzer olarak Briceno ve Osseo-Asare [110]'nin çalışmasında da çözeltideki demir derişimi 125°C'ye kadar artmakta iken bu

sıcaklıktan sonra 275°C'ye kadar sürekli azalmış ve çözeltilerin nikel ve kobalt içerikleri de 25-275°C sıcaklık aralığında sürekli olarak artış göstermiştir.

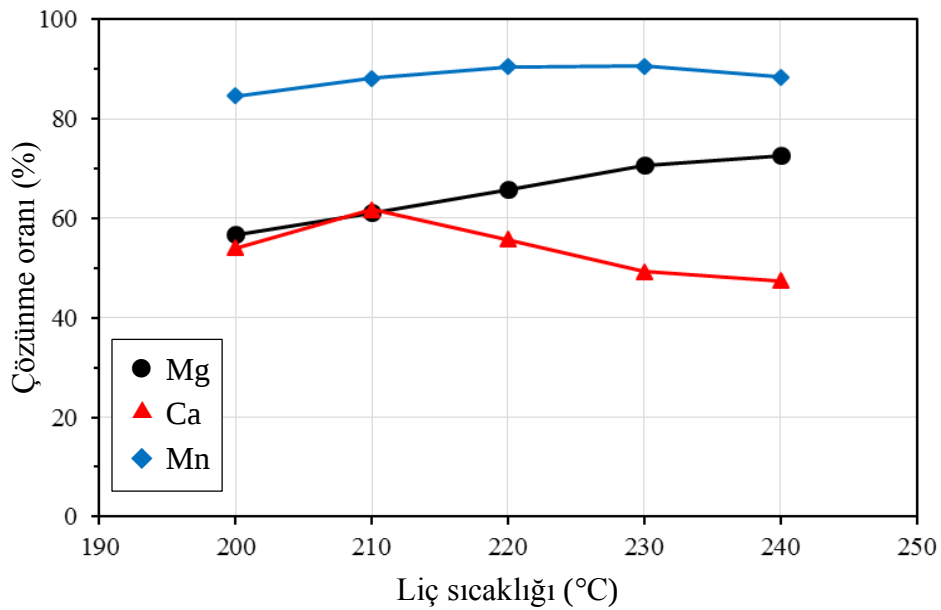


Şekil 6.11. Oda sıcaklığından itibaren liç sıcaklığının Ni, Mg, Fe çözünme oranları ile çözünen Fe/çözünen Ni oranı üzerindeki etkisi

Ni, Co ve Fe dışında, cevherdeki diğer bileşenlerin çözünme oranları da sıcaklık değişiminin gözlendiği bu seri deneylerde incelenmiştir. Liç sıcaklığının magnezyum, kalsiyum ve manganezin çözünme oranları üzerindeki etkileri Şekil 6.12.'de verilmektedir. Şekil 6.12.'den görüldüğü üzere manganezin çözünme oranları hemen hemen sıcaklıktan bağımsız olup %84,6 ile %90,6 aralığında değişim göstermektedir. Magnezyumun çözünme oranı değerleri ise çalışılan sıcaklık aralığında sürekli artış göstermekte ve 200°C'de %56,8, 240°C'de ise %72,6'dır. Kalsiyumun çözünme oranlarına ilişkin açıklamalar ise ilerleyen paragraflarda verilmektedir.

Guo vd. [71] tarafından 220-260°C sıcaklık aralığında yapılan çalışmada magnezyum ve manganez çözünme oranlarının sıcaklık ile sürekli arttığı (Mg yaklaşık %85'ten %96'ya ve Mn %82'den %94'e artmakta) gözlenmiştir. Kaya [60] tarafından 245-270°C sıcaklık

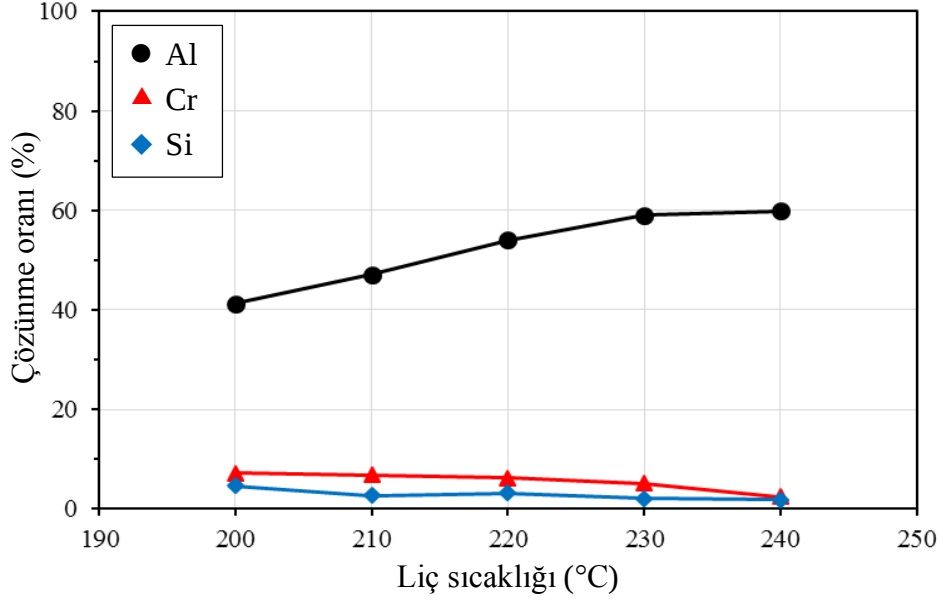
aralığında yapılan çalışmada magnezyum ve manganezin artan ve azalan olacak biçimde değişken (Mg %74,0-98,6 ve Mn %71,9-81,6 aralığında) bir davranım gösterdiği belirlenmiştir. Önal [65], yaptığı çalışmada iki farklı a/c oranında (0,275 ve 0,325) ve iki farklı sıcaklık aralığında (250-260°C ve 240-250°C) çalışarak Mg ile Mn çözünme oranlarının %80-85 seviyelerinde ve hemen hemen sıcaklıktan bağımsız olduğunu gözlemlemiştir. Briceno ve Osseo-Asare [110] tarafından 25-275°C aralığında yapılan çalışmada ise manganezin sıcaklık artışıyla birlikte sürekli olarak artarak çözelti fazına geçtiği gözlenmiştir. Dolayısıyla, Mg ve Mn için Ni, Co ve Fe’de olduğu gibi bilinen bir çözünme eğilimi ve çözünme oranı değeri gözlenmemektedir.



Şekil 6.12. Liç sıcaklığının Mg, Ca ve Mn çözünme oranları üzerindeki etkisi

Liç sıcaklığının alüminyum, krom ve silisyumun çözünme oranları üzerindeki etkileri ise Şekil 6.13.’te verilmektedir. Görüldüğü üzere silisyumun çözünme oranları (%1,9-4,6 aralığında) liç sıcaklığına herhangi bir bağımlılık göstermemektedir. Kromun çözünme oranları ise sıcaklık artışıyla, demirde olduğu gibi, az miktarda da olsa düzenli bir azalma göstermekte ve çalışılan 200-240°C sıcaklık aralığında krom çözünme oranları %7,1’den %2,4’e gerilemektedir. Benzer bir davranım Seçen [61] tarafından da gözlemlenmiş ve kromun çözünme oranının 200°C’den 255°C’ye gidildikçe %0,83’ten %0,55’e gerilediği belirlenmiştir. Kromun çözünme oranlarındaki azalmaların nedeni Whittington ve Muir [5] tarafından liç çözeltisindeki Cr^{+3} formundaki kromun liç koşullarında CrO_4^{-2} ’ye yükseltgenmesi ve daha sonra alunit yapısına girip çökelmeyle çözeltiden uzaklaşması

biçiminde açıklanmaktadır. Bunun yanında yüksek basınç asit liçi koşullarında gözlenmiş $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ve $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ fazlarına da rastlanılmıştır.

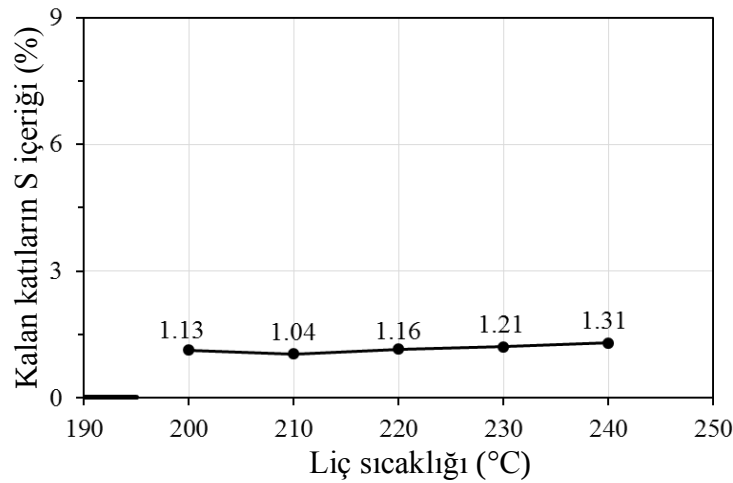


Şekil 6.13. Liç sıcaklığının Al, Cr ve Si çözünme oranları üzerindeki etkisi

Bu çalışmada elde edilen alüminyum çözünme oranları 200°C'den 230°C'ye kadar belli miktarlarda düzenli olarak artmaktayken (%41,3'ten %59,1'e) 230°C'den sonra hemen hemen sabitlenmektedir (240°C'de %59,8). Literatür verileri dikkate alındığında alüminyumun çözelti fazındaki derişiminin sıcaklık artışıyla birlikte demire kıyasla daha yavaş bir biçimde azaldığı görülmekte ve bu azalış artan sıcaklıklarda alunit çözünürlüğünün düşmesiyle açıklanmaktadır. Nitekim, pek çok laboratuvar ölçekli deneysel çalışmada da sıcaklık artışıyla alüminyumun çözünme oranlarının azaldığı gözlenmektedir [74, 103, 110]. Ancak, Stopić vd. [113]'nin çalışmasında sıcaklığın 200°C'den 230°C'ye artırılmasıyla alüminyumun çözünme oranının arttığı ve 230°C'den 250°C'ye doğru gidildikçe de azaldığı gözlemlenmiştir. Bu çalışmada da sıcaklığın 200°C'den 230°C'ye yükseltilmesiyle alüminyumun çözünme oranının arttığı ancak 230°C'den 240°C'ye doğru gidildikçe azalmayıp hemen hemen sabitlendiği gözlenmektedir. Bu durumun, her ne kadar ilk bakışta çalışılan deneysel koşullarda alunit yerine anhidrit çökmesinden kaynaklanabileceği düşünülse de detaylı olarak araştırılması gerekmektedir.

Şekil 6.14.'te artan liç sıcaklıklarında yapılan liç deneyleri sonrasında çözünmeden kalan katıların sülfür içerikleri, Şekil 6.15.'te ise çalışılan liç sıcaklıklarında liç sonrasında kalan

çözünmemiş katıların bileşenleri arasındaki bazı ilişkiler verilmektedir. Şekil 6.14. ve Şekil 6.15.'teki kısa kalın çizgiler deneylerde kullanılan beslemenin sülfür içeriğini (%0,03) göstermektedir. Şekil 6.14. ile Şekil 6.12. kıyaslandığında, liç sonrası çözünmeden kalan katıların sülfür içeriği ile kalsiyumun çözünme oranları arasında zıt bir ilişki olduğu gözlenmektedir. Kalsiyumun çözünme oranı 200°C'de %54,0 iken kalan katının S içeriği %1,13 olmakta, kalsiyumun 210°C'de en yüksek çözünme oranı değeri %61,8 iken kalan katının S içeriği en düşük %1,04 olmakta ve kalsiyumun çözünme oranı değeri daha sonra 240°C'ye doğru devamlı olarak azalarak en düşük %47,5 değerini almaktayken, kalan katının S içeriği de 240°C'ye doğru devamlı olarak artarak en yüksek %1,31 değerini almaktadır. Dolayısıyla, kalsiyumun çözünme davranımı anhidrit çökmesi ile ilişkili görünmektedir. Literatür çalışmalarından görüldüğü üzere sıcaklık 200°C'den 350°C'ye doğru artırıldıkça genel eğilim olarak anhidrit çözünürlüğü sürekli bir azalma göstermekte ve dolayısıyla Ca çözünürlüğü de sıcaklık artışıyla genel bir azalma eğilimi sergilemektedir. Ayrıca, Şekil 6.9. ve Şekil 6.12.'den görüldüğü gibi sıcaklık artışıyla Ni ve Mg çözünme oranları sürekli olarak artmaktadır. Çözelti içerisindeki artan Ni ve Mg miktarları da yine anhidrit çözünürlüğünü düzenli olarak azaltmaktadır [97]. Bu durum da sıcaklık artışıyla kalsiyumun çözünme oranında gözlenen azalma ile uyum göstermektedir.

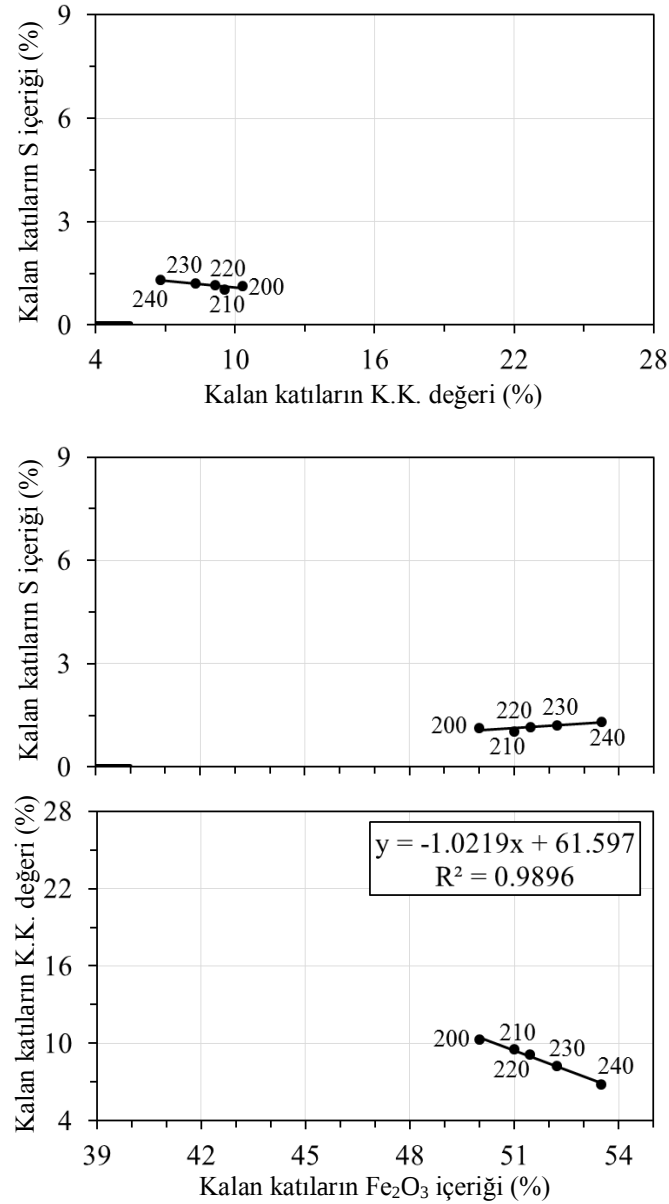


Şekil 6.14. Liç sıcaklığının liç sonrasında kalan çözünmemiş katıların sülfür içeriği üzerindeki etkisi

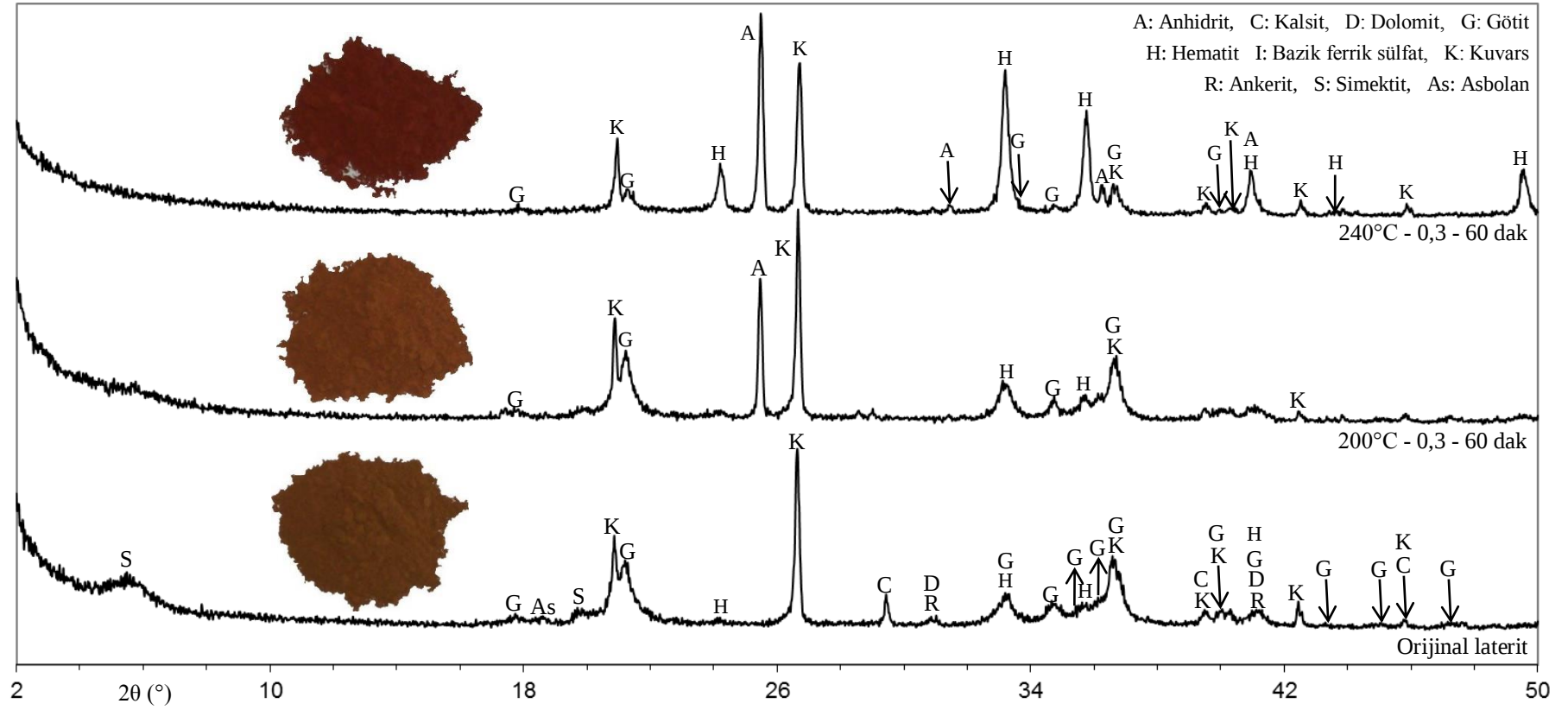
Bunların yanında, Şekil 6.15.'te verilen kalan katıların Fe₂O₃ içeriği - kalan katıların S içeriği grafiğinden de görüldüğü üzere kalan katıların demir içeriği ile sülfür içeriği arasında bir ilişki görünmemekte, dolayısıyla bazik ferrik sülfat çökmesi gözlenmemektedir (Şekil 6.16.). Bu durum, Bölüm 6.1.'de de belirtildiği gibi çözünmeden kalan katıların sülfür

içeriklerinin esas olarak asit/cevher oranından etkilendiğinin, yani bazik ferrik sülfat çökmesiyle değiştiğinin göstergesidir.

200°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda saf ferrik sülfat çözeltilerinde hidronyum jarosit ((H₃O)Fe₃(SO₄)₂(OH)₆) oluşumu gözlenmemektedir [29]. 200°C ile 240°C'de yapılan liç deneyleri sonucunda çözünmeden kalan katıların XRD desenlerinde de (Şekil 6.16.) herhangi bir hidronyum jarosit pikine rastlanmamıştır.



Şekil 6.15. Çalışılan liç sıcaklıklarında liç sonrasında kalan çözünmemiş katıların bileşenleri arasındaki bazı ilişkiler



Şekil 6.16. Çalışılan sıcaklık değerlerinde liç sonrasında kalan çözünmemiş katıların fotoğrafları ve XRD desenleri

6.3. Liç Süresi

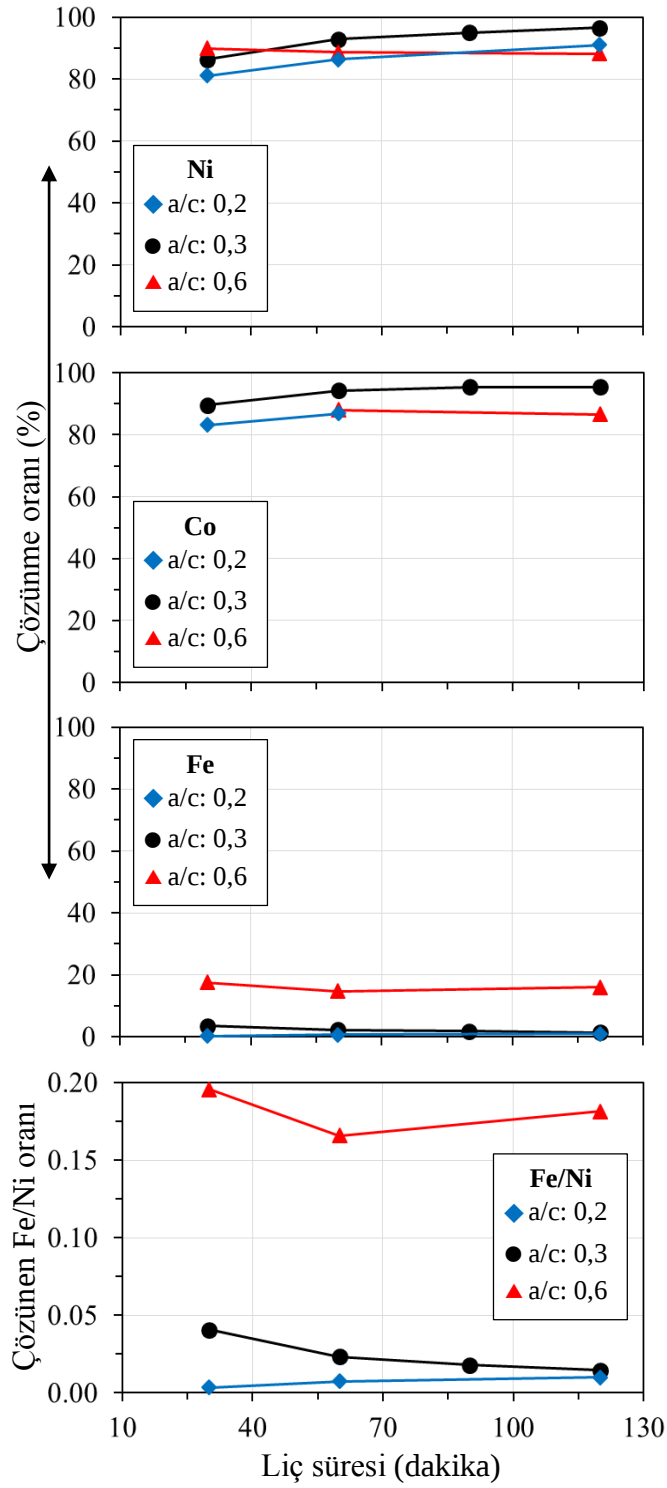
Liç süresinin lateritik cevher içerisindeki ana bileşenlerin çözünme oranları üzerindeki etkileri, Bölüm 6.1. ve Bölüm 6.2.’de elde edilen sonuçlar neticesinde belirlenen 0,3 asit/cevher oranı ve 240°C sıcaklıkta, 30 – 60 – 90 ve 120 dakikalık liç süresi değerlerinde, diğer tüm deneysel koşullar sabit tutularak incelenmiştir (Çizelge 6.3.). Sürenin etkisi asıl olarak en uygun a/c oranı olan 0,3’te incelenmiş, bilgi toplamak amacıyla 0,2 ve 0,6 a/c oranlarında da farklı sürelerde bazı deneyler gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 6.3. Liç süresinin etkisinin incelendiği deneysel koşullar

<i>Asit/Cevher oranı (g/g)</i>	0,2	0,3	0,6
<i>Liç sıcaklığı* (°C)</i>	240	240	240
<i>Liç süresi (dakika)</i>	30 – 60 – 120*	30 – 60 – 90 – 120	30* – 60 – 120

* İşaretli sürelerde yapılan deneylerde yalnızca Ni ve Fe çözünme oranları belirlenmiştir.

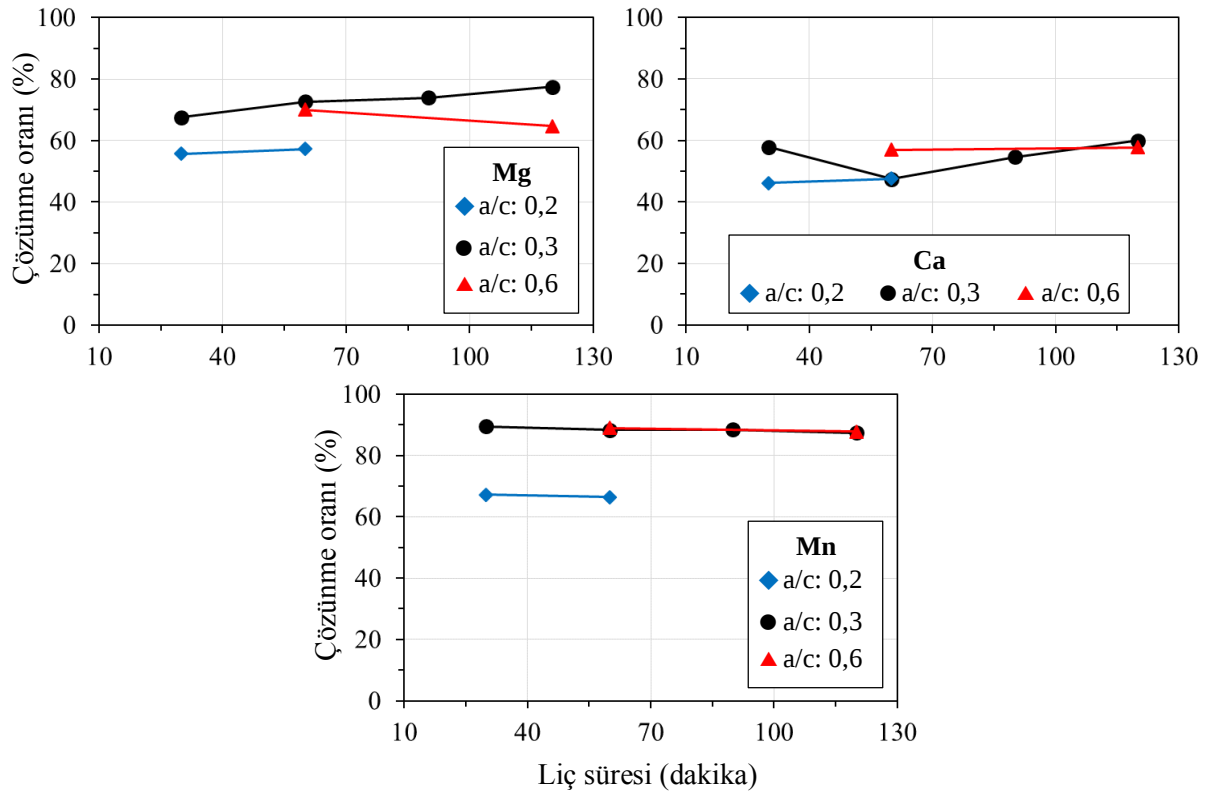
Farklı liç sürelerinde gerçekleştirilen yüksek basınç asit liçi deneyleri sonucunda cevher içerisindeki nikel, demir ve kobaltın çözünme oranlarındaki değişim ile çözünen demir miktarının çözünen nikel miktarına oranındaki değişim Şekil 6.17.’de verilmektedir. Görüldüğü üzere süre artışı ile Ni ve Co çözünme oranları düzenli bir biçimde artarken Fe çözünme oranı da düzenli bir biçimde azalmaktadır. 0,3 a/c oranı değerinde 30 – 60 – 90 – 120 dakika liç sonucunda elde edilen Ni, Co ve Fe çözünme oranı değerleri sırasıyla %86,4 – 92,8 – 95,1 – 96,6, %89,7 – 94,3 – 95,4 – 95,5 ve %3,5 – 2,2 – 1,7 – 1,4’tür. Çözünen demir oranının azalışı liç sonrasında çözünmeden kalan katıların XRD desenlerindeki (Şekil 6.22.) hematit piklerinin şiddetlerinin artışı ve dolayısıyla daha çok demirin hematit olarak çökerek çözünmeyen katıların içerisinde kalmasıyla açıklanabilmektedir. Ayrıca, sürenin uzaması ile birlikte hematit çökmesinin daha fazla olması nedeniyle Şekil 6.22.’de görüldüğü gibi kalan katının rengi daha da kırmızı olmaktadır. 0,3 asit/cevher oranında yapılan deney sonuçlarına bakıldığında (Şekil 6.17.) çözünen Fe/çözünen Ni oranındaki azalma hızı 60. dakikadan itibaren düşmeye başladığından 60 dakikalık liç süresi en uygun liç süresi olarak seçilmiştir. Ayrıca, genel bir kural olarak yüksek basınç asit liçi proseslerinde, kesikli olarak çalışılan laboratuvar koşullarında bulunan liç süresinin, sürekli çalışan tesis ölçeğindeki otoklavlarda gerçekleştirilen sürenin 1,5 katı daha az olduğu görülmektedir [68]. Dolayısıyla optimum olarak seçilen 60 dakika, tesis ölçeğinde 90 dakikalık liç süresine denk gelmekte ve Çizelge 3.1.’den de görüldüğü gibi bu süre tesis ölçeğindeki süreler (75-120 dakika) ile uyumlu olmaktadır.



Şekil 6.17. Liç süresinin Ni, Co ve Fe çözünme oranları ve çözünen Fe/Ni oranı üzerindeki etkileri

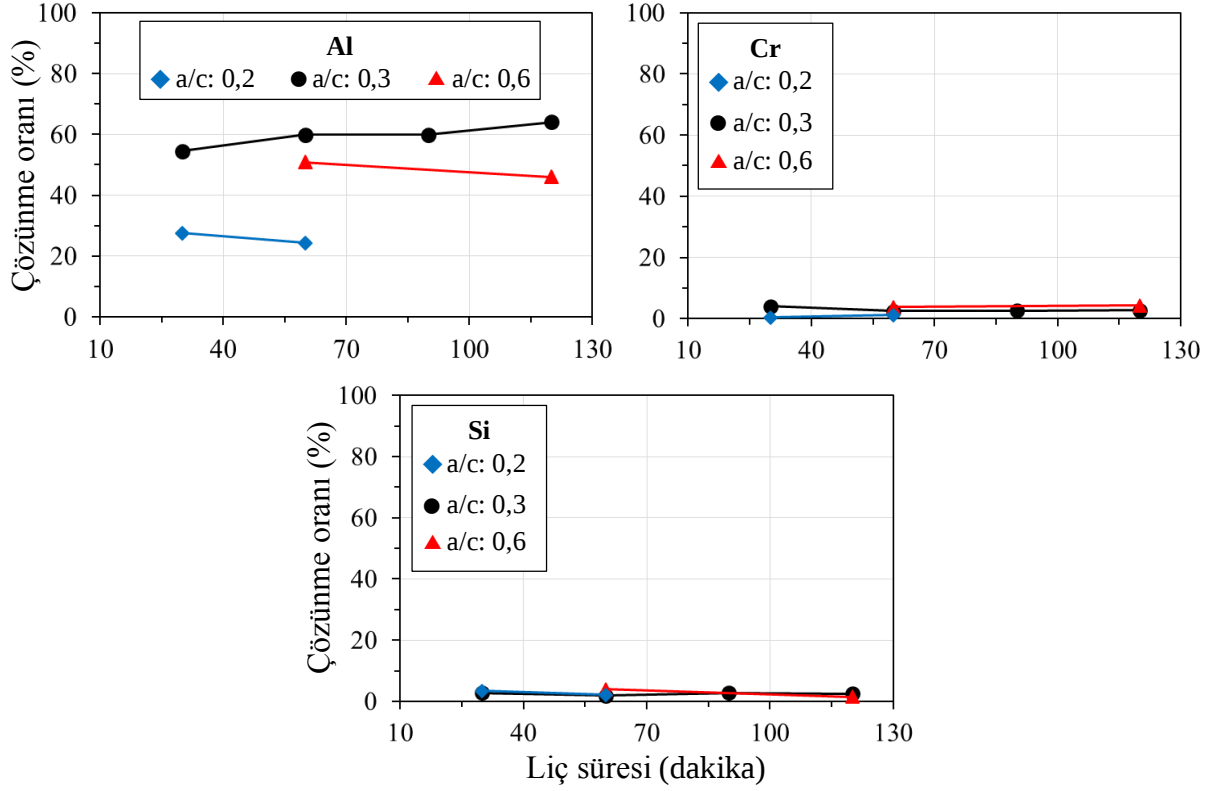
Ni, Co ve Fe dışında, cevherdeki diğer bileşenlerin çözünme oranları da liç süresinin değişiminin gözlendiği bu seri deneylerde incelenmiştir. Liç süresinin, 0,3 a/c oranında yapılan deneyler neticesinde, magnezyum, kalsiyum ve manganezin çözünme oranları üzerindeki etkileri Şekil 6.18.'de verilmektedir. Görüldüğü üzere manganezin çözünme

oranları hemen hemen süreden bağımsız olup çok düşük miktarda bir azalma göstermekte ve ulaşılan Mn çözünme oranları %89,5 – 87,4 aralığında değişmektedir. Magnezyumun çözünme oranı değerleri ise çalışılan 30 – 120 dakika liç süresi aralığında sürekli artış göstermekte olup çözünme oranı 30 – 60 – 90 ve 120 dakika liç süreleri için sırasıyla %67,5 – 72,6 – 73,9 ve 77,4 olmaktadır. Kalsiyumun çözünme oranı değerleri 30. dakikada %57,9 iken 60. dakikada en düşük değeri olan %47,5'e gerilemekte ve daha sonra 120. dakikaya kadar artarak %59,9 değerine yükselmektedir. Kalsiyumun çözünme oranının en düşük olduğu yani çökerek en fazla miktarda katı fazda kaldığı 60 dakikalık liç süresi sonunda çözünmeden kalan katıların XRD desenindeki (Şekil 6.22.) anhidrit pikinin de 120 dakikalık ile kıyaslandığında en yüksek şiddette olduğu gözlenmektedir.



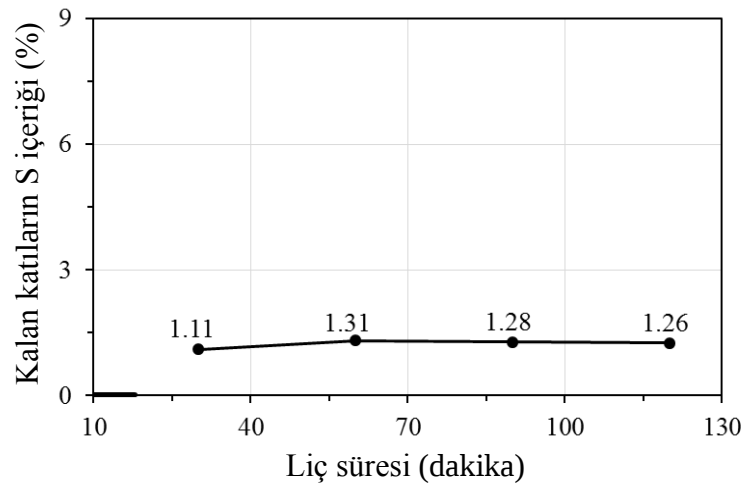
Şekil 6.18. Liç süresinin Mg, Ca ve Mn çözünme oranları üzerindeki etkisi

Liç sıcaklığının alüminyum, krom ve silisyumun çözünme oranları üzerindeki etkileri ise Şekil 6.19.'da verilmektedir. Silisyumun çözünme oranları (%1,9-2,8 aralığında) ile kromun çözünme oranları (%2,4-4,0 aralığında) liç süresine herhangi bir bağımlılık göstermemektedir. Alüminyumun çözünme oranı değerleri ise liç süresinin artışıyla küçük miktarlarda da olsa artmakta ve 30 – 60 – 90 ve 120 dakika liç süreleri için sırasıyla %54,6 – 59,8 – 59,9 – 64,1 olmaktadır.

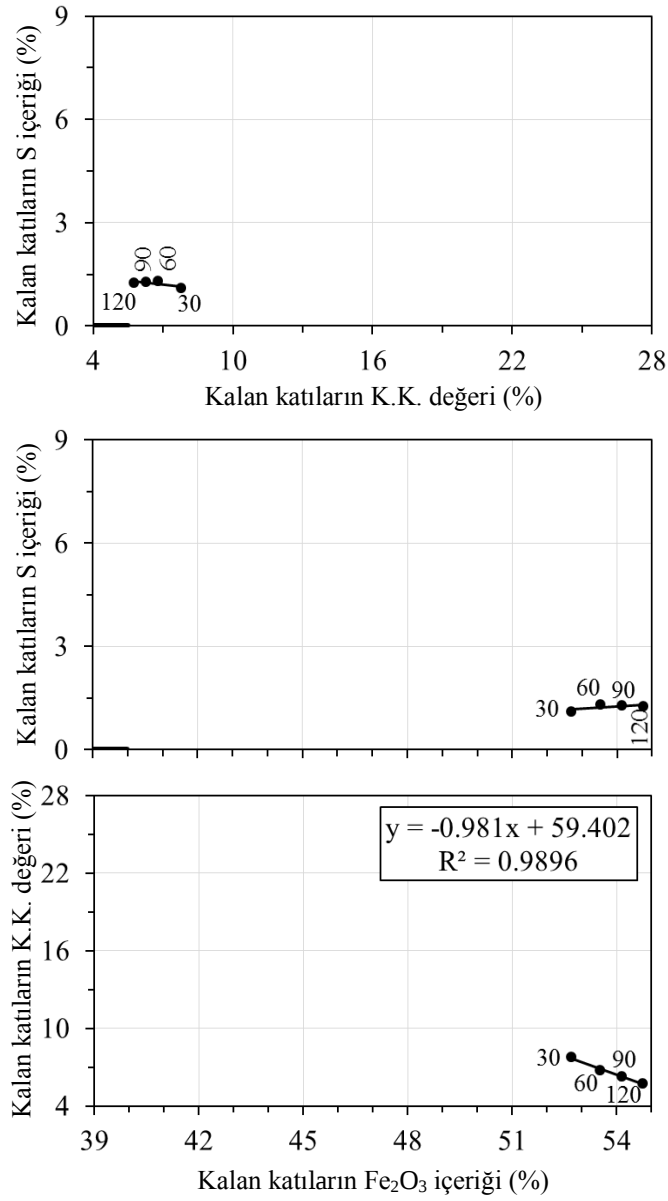


Şekil 6.19. Lıç süresinin Al, Cr ve Si çözünme oranları üzerindeki etkisi

Şekil 6.20.'de artan lıç sürelerinde yapılan lıç deneyleri sonrasında çözünmeden kalan katıların sülfür içerikleri ve Şekil 6.21.'de ise çalışılan lıç sürelerinde lıç sonrasında kalan çözünmemiş katıların bileşenleri arasındaki bazı ilişkiler verilmektedir. Şekil 6.20. ve Şekil 6.21.'de verilen kısa kalın çizgiler deneylerde kullanılan beslemenin sülfür içeriğini (%0,03) göstermektedir.

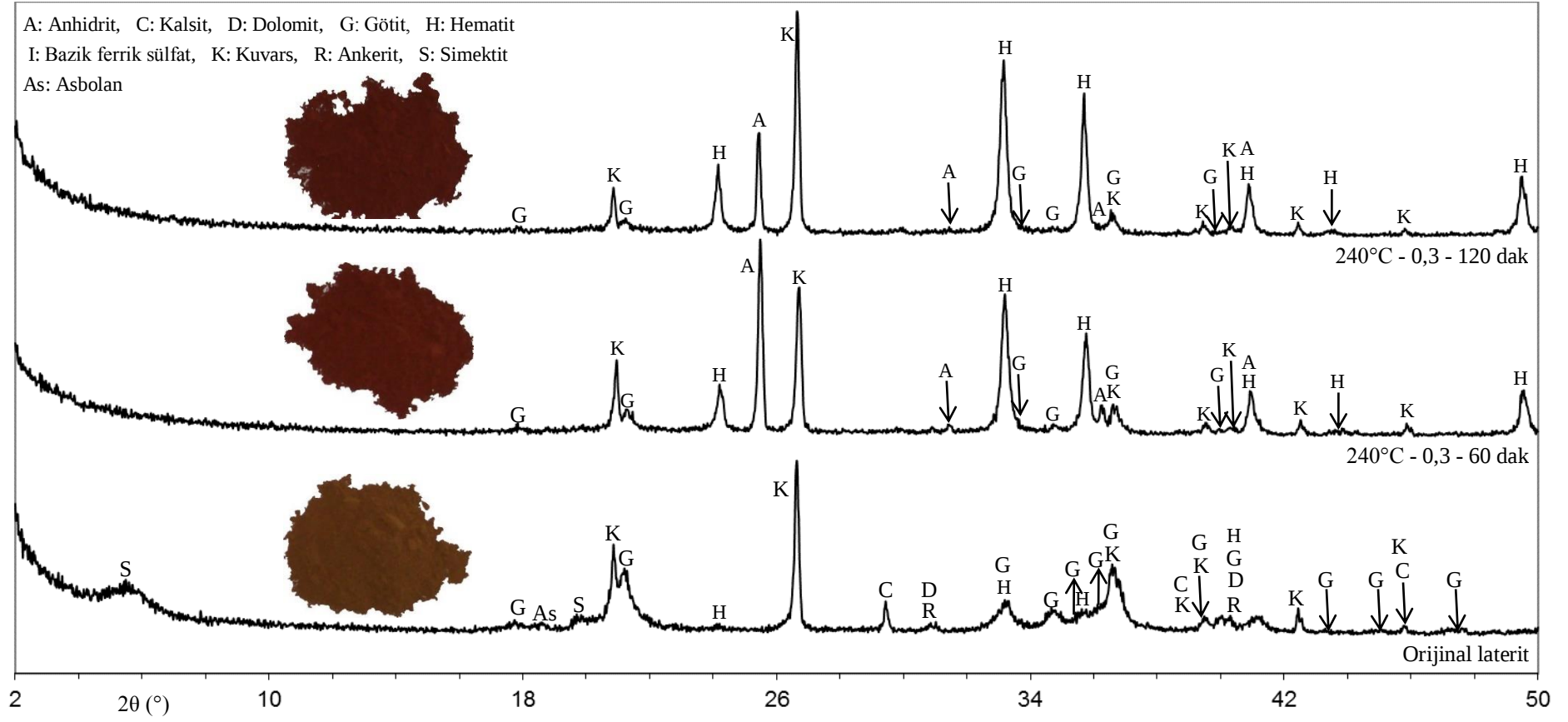


Şekil 6.20. Lıç süresinin lıç sonrasında kalan çözünmemiş katıların sülfür içeriği üzerindeki etkisi



Şekil 6.21. Çalışılan liç sürelerinde liç sonrasında kalan çözünmemiş katıların bileşenleri arasındaki bazı ilişkiler

Şekil 6.20. ile Şekil 6.18. kıyaslandığında, liç sonrası çözünmeden kalan katıların sülfür içeriği ile kalsiyumun çözünme oranları arasında yine Bölüm 6.2.'de olduğu gibi zıt bir ilişki olduğu gözlenmektedir. Kalsiyumun çözünme oranı 30 dakikalık liç sonrasında %57,9 iken kalan katının S içeriği %1,11 olmakta, kalsiyumun 60 dakikalık liç sonrasında çözünme oranı değeri %47,5'e düşmekte iken kalan katının S içeriği %1,31'e yükselmekte ve daha sonra kalsiyumun çözünme oranı değeri 120 dakikaya doğru devamlı olarak artarak %59,9 değerini almaktayken, kalan katının S içeriği de azalarak %1,26 değerini almaktadır. Ayrıca, Şekil 6.21.'de görüldüğü üzere, kalan katıların demir içeriği ile sülfür içeriği arasında bir ilişki görünmemektedir.



Şekil 6.22. Çalışılan liç sürelerinde liç sonrasında kalan çözünmemiş katıların fotoğrafları ve XRD desenleri

7. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasının amacı, Eskişehir-Mihalıççık-Karaçam'da bulunan lateritik nikel yatağından alınan cevher numunesindeki nikel ve kobaltın yüksek basınç sülfürik asit liçi prosesiyle çözündürülme koşullarının incelenmesidir. Bu amaca yönelik olarak, cevher yatağından alınan temsili numune, tane boyunun 500 µm'nin altına indirilmesini takiben, kimyasal ve mineralojik olarak tanımlanmış ve farklı deneysel koşullarda yüksek basınç sülfürik asit liğine tabi tutulmuştur. Cevher içerisinde bulunan nikel ve kobaltın yanında demir, alüminyum, magnezyum, manganez, kalsiyum, krom ve silisyum bileşenlerinin de çözünme oranları ve davranımları belirlenmiş, yapılan deneysel çalışmalar neticesinde aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.

Eskişehir-Mihalıççık-Karaçam'da bulunan lateritik nikel yatağından alınan cevherin kimyasal bileşiminin Ni: %1,37, Co: %0,076, Fe₂O₃: %47,72, Al₂O₃: %4,02, Cr₂O₃: %2,38, SiO₂: %29,44, K.K.: %10,20, CaO: %1,91, MgO: %1,56, MnO: 0,75, TiO₂: %0,06, P₂O₅: %0,02, K₂O: %0,04, Na₂O: <%0,01, C: %0,50 ve S: %0,03 olduğu belirlenmiştir. Buna göre, bu çalışmada kullanılan Karaçam cevheri, %1,37 oranında nikel içeren, demir ve silis içerikleri yüksek ve magnezyum içeriği düşük limonitik karakterde bir lateritik nikel cevheridir. XRD, TG/DTA ve FT-IR analizleri sonuçlarının toplu olarak değerlendirilmesi neticesinde cevherin esas olarak götit ve kuvarstan oluştuğu, bunların yanında daha az miktarlarda kil, karbonatlar ve asbolan içerdiği belirlenmiştir. Nikel içeren ayrı bir faza rastlanılmamış ve bu tip yataklarla uyumlu olarak nikelin esas olarak götit, kil mineralleri ve asbolan ile ilişkili olduğu görülmüştür.

Karaçam lateritik nikel cevherinin yüksek basınç altında çözünme davranımını belirlemek amacıyla yapılan liç deneylerinde asit/cevher oranı (0,1 - 0,6 g/g), liç sıcaklığı (200 - 240°C) ve liç süresi (30 - 120 dakika) optimize edilmiştir. Buna göre, farklı deneysel koşullarda yapılan yüksek basınç sülfürik asit liçi deneylerinin sonuçlarından, Ni ve Fe'nin çözünme davranımları dikkate alınarak, en uygun çözeltiye alma koşulunun 0,3 asit/cevher oranı, 240°C liç sıcaklığı ve 60 dakikalık liç süresi olduğu belirlenmiştir. Optimum koşullarda yapılan liç deneyinde cevher içerisindeki bileşenler için ulaşılan çözünme oranı değerlerinin Ni için %92,8, Fe için %2,2, Co için %94,3, Al için %59,8, Mg için %72,6, Ca için %47,5, Mn için %88,4, Cr için %2,4 ve Si için %1,9 olduğu tespit edilmiştir.

Asit/cevher oranının 0,3 değerinin üzerine çıkarılması bazik ferrik sülfat oluşumuna ve çözelti fazında daha fazla demir kalmasına neden olmaktadır. Bu yolla daha kirli liç çözeltisi

oluşacağından, liç çözeltisinden nikel kazanımı adımlarında problem oluşması beklenmektedir.

Besleme malzemesinde bulunan ve esas olarak karbonatlı safsızlıklardan kaynaklanan kalsiyumun miktarı (%Ca: 1,37) genel olarak yüksek olup, bu durumun hem sülfürik asit tüketimine hem de otoklav içerisinde kabuk oluşum problemlerine [95] sebep olabilecek anhidrit çökelmelerine neden olması beklenmektedir. Dolayısıyla, YBAL çalışmalarında cevher içerisindeki kalsiyum miktarının da göz ardı edilmemesi gerektiği görülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Oxley, A., Barcza, N., Hydro-pyro integration in the processing of nickel laterites, *Minerals Engineering*, 54, 2-13, **2013**.
- [2] Zubryckyj, N., Evans, D.J.I., Mackiw, V.N., Preferential sulfation of nickel and cobalt in lateritic ores, *Journal of Metals*, 17, 478-486, **1965**.
- [3] Canterford, J.H., The treatment of nickeliferous laterites, *Minerals Science and Engineering*, 7, 3-17, **1975**.
- [4] Queneau, P.E., The recovery of nickel from its ores, *Journal of Metals*, 22, 44-48, **1970**.
- [5] Whittington, B.I., Muir, D., Pressure acid leaching of nickel laterites: A review, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 21, 527-600, **2000**.
- [6] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, (ed: Lide, D.R.), CRC Press, **2010**.
- [7] <http://www.webelements.com/nickel/geology.html>
- [8] <http://www.webmineral.com/Chem-Ni.shtml>
- [9] Kerfoot, D.G.E., Strassburg, F.W., Lascelles, K., Nichols, D., Morgan, L.G., Nickel, *Handbook of Extractive Metallurgy*, Vol II, (ed: Habashi, F.), 715-791, **1997**.
- [10] Alcock, R.A., The character and occurrence of primary resources available to the nickel industry, *Extractive Metallurgy of Nickel and Cobalt*, (eds: Tyroler, G.P., Landolt, C.A.), 67-89, **1988**.
- [11] <http://www.webmineral.com>
- [12] Mudd, G.M., Global trends and environmental issues in nickel mining: Sulfides versus laterites, *Ore Geology Reviews*, 38, 9-26, **2010**.
- [13] Roorda, H.J., Queneau, P.E., Recovery of nickel and cobalt from limonites by aqueous chlorination in sea water, *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy*, 82, C79-C87, **1973**.
- [14] Marsh, E., Anderson, E., Gray, F., Nickel-cobalt laterites – A deposit model, *Chapter H of Mineral Deposit Models for Resource Assessment*, U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2010-5070-H, **2013**, <http://pubs.usgs.gov/sir/2010/5070/h/>
- [15] Dalvi, A.D., Bacon, W.G., Osborne, R.C., The past and future of nickel laterites, *PDAC 2004 International Convention, Trade Show & Investors Exchange*, 1-27, **2004**.
- [16] Ağa ayak, T., *Karaçam (Eski ehir) Lateritik Nikel Cevherinin Fiziksel ve Kimyasal Y ntemlerle Zenginle tirilmesi*, Doktora Tezi, Sel uk Üniversitesi, Konya, **2008**.

- [17] Caron, M.H., Process of Recovering Values from Nickel and Cobalt-Nickel Ores, *US Patent 1487145*, **1924**.
- [18] Caron, M.H., Fundamental and practical factors in ammonia leaching of nickel and cobalt ores, *Journal of Metals*, 2, 67-90, **1950**.
- [19] Evans, D.J.I., Zubryckyj, N., Process for Treating Low-Iron Nickeliferous Ores, *US Patent 3655364*, **1972**.
- [20] Power, L.F., Geiger, G.H., The application of the reduction roast-ammoniacal ammonium carbonate leach to nickel laterites, *Minerals Science and Engineering*, 9(1), 32-51, **1977**.
- [21] de Graaf, J.E., The treatment of lateritic nickel ores-A further study of the Caron process and other possible improvements Part I. Effect of reduction conditions, *Hydrometallurgy*, 5, 47-65, **1979**.
- [22] Chander, S., Sharma, V.N., Reduction roasting/ammonia leaching of nickeliferous laterites, *Hydrometallurgy*, 7, 315-27, **1981**.
- [23] Roorda, H.J., Hermans, J.M.A., Energy constraints in the extraction of nickel from oxide ores (II), *Erzmetall*, 34(4), 186-190, **1981**.
- [24] Crundwell, F.K., Moats, M.S., Ramachandran, V., Robinson, T.G., Davenport, W.G., Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum-Group Metals, *Elsevier*, **2011**.
- [25] Taylor, A., Laterites-Still a frontier of nickel process development, *Ni-Co 2013*, (eds: Battle, T., Moats, M., Cocalia, V., Oosterhof, H., Alam, S., Allanore, A., Jones, R., Stubina, N., Anderson C., Wang, S.), 3-23, **2013**.
- [26] Blakey, B.C., *Synthesis and Solubility of Hydronium Alunite Under Direct Sulphuric Acid Pressure Leaching Conditions*, MSc Thesis, University of Toronto, **1994**.
- [27] Chen, G., *Pressure Acid Leaching of Nickel Laterite*, MSc Thesis, The University of British Columbia, **1998**.
- [28] Chou, E.C., Queneau, P.B., Rickard, R.S., Sulfuric acid pressure leaching of nickeliferous limonites, *Metallurgical Transactions B*, 8B, 547-554, **1977**.
- [29] Voigt, B., Göbler, A., Formation of pure haematite by hydrolysis of iron(III) salt solutions under hydrothermal conditions, *Crystal Research Technology*, 21(9), 1177-1183, **1986**.
- [30] Umetsu, Y., Sasaki, K., Equilibrium diagram in the system, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$, at elevated temperatures – Hydrometallurgical studies on hydrolysis of ferric sulphate solutions at elevated temperatures (1st Report), *Journal of the Mining and Metallurgical Institute of Japan*, 92(1064), 681-684, **1976**.

- [31] Umetsu, Y., Tozawa, K., Sasaki, K., The hydrolysis of ferric sulphate solutions at elevated temperatures, *Canadian Metallurgical Quarterly*, 16(1), 111-117, **1977**.
- [32] Sasaki, K., Ootsuka, K., Tozawa, K., Equilibrium diagram in the system, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$, at elevated temperatures – Hydrometallurgical studies on hydrolysis of ferric sulphate solutions at elevated temperatures (2nd Report), *Shigen-to-Sozai*, 109, 871-877, **1993**.
- [33] Sasaki, K., Ootsuka, K., Tozawa, K., The effect of addition of magnesium sulphate on hydrolysis of ferric sulphate solutions at elevated temperatures – Hydrometallurgical studies on hydrolysis of ferric sulphate solutions at elevated temperatures (3rd Report), *Shigen-to-Sozai*, 110, 643-652, **1994**.
- [34] Das, G.K., Acharya, S., Anand, S., Das, R.P., Jarosites: A review, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 16, 185-210, **1996**.
- [35] Georgiou, D., Papangelakis, V.G., Sulphuric acid pressure leaching of a limonitic laterite: chemistry and kinetics, *Hydrometallurgy*, 49, 23-46, **1998**.
- [36] Whittington, B.I., Johnson, J.A., Quan, L.P., McDonald, R.G., Muir, D.M., Pressure acid leaching of arid-region nickel laterite ore Part II: Effect of ore type, *Hydrometallurgy*, 70, 47-62, **2003**.
- [37] Zhu, X., *Solubilities of Iron, Aluminum, Magnesium and Nickel in Sulfuric Acid Media Between 230° and 270°C*, MSc Thesis, University of Toronto, **2003**.
- [38] Cheung, M., *Modelling of the Nickel and Cobalt Kinetics During Pressure Acid Leaching of Laterites Using Aspen Plus 11.1TM and OLI*, MSc Thesis, University of Toronto, **2004**.
- [39] Blakey, B.C., Papangelakis, V.G., A study of solid-aqueous equilibria by the speciation approach in the hydronium alunite-sulfuric acid-water system at high temperatures, *Metallurgical and Materials Transactions B*, 27B, 555-566, **1996**.
- [40] Baghalha, M., Papangelakis, V.G., The ion-association-interaction approach as applied to aqueous $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-MgSO}_4$ solutions at 250°C, *Metallurgical and Materials Transactions B*, 29B, 1021-1030, **1998**.
- [41] Kambossos, J., *Characterization and Dissolution of Scale Formed During Continuous Pressure Acid Leaching of Laterites*, MSc Thesis, University of Toronto, **2005**.
- [42] Perdikis, P., *Scale Formation in Batch Reactor Under Pressure Acid Leaching of a Limonitic Laterite*, MSc Thesis, University of Toronto, **1996**.
- [43] Simons, C.S., The production of nickel extractive metallurgy – past, present, and future, *Extractive Metallurgy of Nickel and Cobalt*, (eds: Tyroler, G.P., Landolt, C.A.), 91-134, **1988**.

- [44] Ma, B., Wang, C., Yang, B., Yin, F., Zhang, Y., Pilot plant study on pressure leaching of nickel laterite in nitric acid medium, *The Chinese Journal of Process Engineering*, 11(4), 561-566, **2011**.
- [45] Ma, B., Wang, C., Yang, W., Yang, B., Zhang, Y., Selective pressure leaching of Fe(II)-rich limonitic laterite ores from Indonesia using nitric acid, *Minerals Engineering*, 45, 151-158, **2013**.
- [46] Eresen, N., Kammel, R., Nickel extractions from limonite type laterite ores by pressure leaching with aqueous solutions of polyamines, *Hydrometallurgy*, 7, 41-60, **1981**.
- [47] 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, 189-193, **2009**.
- [48] Zhang, Y., Wang, C., Xu, Z., Pressure leaching of alkali-pretreated limonitic laterite ore, *The Chinese Journal of Process Engineering*, 10(2), 263-269, **2010**.
- [49] Li, G., Rao, M., Jiang, T., Huang, Q., Peng, Z., Leaching of limonitic laterite ore by acidic thiosulfate solution, *Minerals Engineering*, 24, 859-863, **2011**.
- [50] Ferron, C.J., Fleming, C.A., Co-treatment of limonitic laterites and sulphur bearing materials as an alternative to the HPAL process, Technical Paper 2003-16, *SGS Minerals Services*, 1-9, **2003**.
- [51] Seidel, D.C., Fitzhugh, E.F.Jr., A hydrothermal process for oxidized nickel ores, *Mining Engineering*, April, 80-86, **1968**.
- [52] Bush, P.D., Engle, L.F., Gates, E.H., Vijayaraghavan, M.D., The pressure leaching–cementation–in-pulp process for nickel laterites and sulfides, *International Symposium on Hydrometallurgy*, AIME, 63-91, **1973**.
- [53] Opratko, V., Ferrajulo, R.V., Bell, J.A.E., Acid leaching of lateritic ore, *Canadian Patent CA 922903*, **1973**.
- [54] Göveli, A., *Nickel Extraction from Gördes Laterites by Hydrochloric Acid Leaching*, MSc Thesis, Middle East Technical University, Ankara, **2006**.
- [55] Özdemir, V., *Hydrometallurgical Extraction of Nickel and Cobalt From Çaldağ Lateritic Ore*, MSc Thesis, Middle East Technical University, Ankara, **2006**.
- [56] Göktaş, M., *Manisa-Turgutlu-Çaldağ Nikel Nikel Ham Cevherinin Yapısal Özelliklerinin ve Bunlara Dayalı Zenginleştirilebilirliğinin Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir, **2007**.
- [57] Büyükkıncı, E., *Extraction of Nickel from Lateritic Ores*, MSc Thesis, Middle East Technical University, Ankara, **2008**.

- [58] Çolakoğlu, C., *Yerel Kaynaklı Lateritik Nikel Cevherlerinden Ferronikel Üretimi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, **2008**.
- [59] Köse, C.H., *Hydrometallurgical Processing of Lateritic Nickel Ores*, MSc Thesis, Middle East Technical University, Ankara, **2010**.
- [60] Kaya, Ş., *High Pressure Acid Leaching of Turkish Laterites*, MSc Thesis, Middle East Technical University, Ankara, **2011**.
- [61] Seçen, B., *Pressure Leaching of Sivrihisar-Yunusemre Nickel Laterites*, MSc Thesis, Middle East Technical University, Ankara, **2011**.
- [62] Uzun, E., *Karaçam Lateritik Nikel Cevherinin Alkol İçeren Hidroklorik Asit Ortamındaki Çözünme Davranımı*, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, **2011**.
- [63] Gürer, Ç.T., *Karaçam Laterik Nikel Cevherinin Sülfürik Asit-Hidrojen Peroksit Sistemindeki Çözünme Davranımı*, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, **2011**.
- [64] Yıldırım, H., *Yerel Lateritik Nikel Cevherinden Nikel Pik Demir Üretimi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Ankara, **2012**.
- [65] Önal, M.A.R., *Pressure Leaching of Çaldağ Lateritic Nickel Ore*, MSc Thesis, Middle East Technical University, Ankara, **2013**.
- [66] Korkmaz, K., *Comparative Study of High Pressure and Atmospheric Acid Leaching for the Extraction of Nickel and Cobalt from Refractory Nickel Laterite Ores*, MSc Thesis, Middle East Technical University, Ankara, **2014**.
- [67] Georgiou, D., Papangelakis, V.G., Behaviour of cobalt during sulphuric acid pressure leaching of a limonitic laterite, *Hydrometallurgy*, 100, 35-40, **2009**.
- [68] Chalkley, M.E., Collins, M.J., Iglesias, C., Tuffrey, N.E., Effect of magnesium on pressure leaching of Moa laterite ore, *Canadian Metallurgical Quarterly*, 49(3), 227-234, **2010**.
- [69] Liu, K., Chen, Q., Hu, H., Yin, Z., Wu, B., Pressure acid leaching of a Chinese laterite ore containing mainly maghemite and magnetite, *Hydrometallurgy*, 104, 32-38, **2010**.
- [70] Kaya, Ş., Topkaya, Y.A., High pressure acid leaching of a refractory lateritic nickel ore, *Minerals Engineering*, 24, 1188-1197, **2011**.
- [71] Guo, X., Shi, W., Li, D., Tian, Q., Leaching behavior of metals from limonitic laterite ore by high pressure acid leaching, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 21, 191-195, **2011**.

- [72] Liu, K., Chen, Q., Yin, Z., Hu, H., Ding, Z., Kinetics of leaching of a Chinese laterite ore containing maghemite and magnetite in sulfuric acid solutions, *Hydrometallurgy*, 125&126, 125-136, **2012**.
- [73] Stopić, S., Friedrich, B., Anastasijević, N., Kinetics of high pressure leaching of nickel lateritic ores, *Proceedings of 34th Annual Hydrometallurgy Meeting*, (eds: Collins, M.J., Papangelakis, V.G.), 247-258, **2004**, http://www.metallurgie.rwth-aachen.de/new/images/pages/publikationen/kinetics_of_hig_id_7664.pdf.
- [74] Önal, M.A.R., Topkaya, Y.A., Pressure acid leaching of Çaldağ lateritic nickel ore: An alternative to heap leaching, *Hydrometallurgy*, 142, 98-107, **2014**.
- [75] Georgiou, D., Papangelakis, V.G., Characterization of limonitic laterite and solids during sulfuric acid pressure leaching using transmission electron microscopy, *Minerals Engineering*, 17, 461-463, **2004**.
- [76] Huang, C.K., Kerr, P.F., Infrared study of the carbonate minerals, *The American Mineralogist*, 45, 311-324, **1960**.
- [77] Rice, N.M., Strong, L.W., The leaching of lateritic nickel ores in hydrochloric acid, *Canadian Metallurgical Quarterly*, 13(3), 485-493, **1974**.
- [78] Mendelovici, E., Yariy, S., Villalba, R., Aluminium-bearing goethite in Venezuelan laterites, *Clays and Clay Minerals*, 27(5), 368-372, **1979**.
- [79] Ruan, H.D., Frost, R.L., Klopogge, J.T., The behavior of hydroxyl units of synthetic goethite and its dehydroxylated product hematite, *Spectrochimica Acta Part A*, 57, 2575-2586, **2001**.
- [80] Ruan, H.D., Frost, R.L., Klopogge, 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*, 58, 967-981, **2002**.
- [81] Prasad, P.S.R., Shiva Prasad, K., Krishna Chaitanya, V., Babu, E.V.S.S.K., Sreedhar, B., Ramana Murthy, S., In situ FTIR study on the dehydration of natural goethite, *Journal of Asian Earth Sciences*, 27, 503-11, **2006**.
- [82] Tong, G., Guan, J., Zhang, Q., Goethite hierarchical nanostructures: Glucose-assisted synthesis, chemical conversion into hematite with excellent photocatalytic properties, *Materials Chemistry and Physics*, 127, 371-378, **2011**.
- [83] Naono, H., Fujiwara, R., Micropore formation due to thermal decomposition of acicular microcrystals of α -FeOOH, *Journal of Colloid and Interface Science*, 73(2), 406-415, **1980**.
- [84] Rendon, J.L., Cornejo, J., de Arambarri, P., Serna, C.J., Pore structure of thermally treated goethite (α -FeOOH), *Journal of Colloid and Interface Science*, 92(2), 508-516, **1983**.

- [85] Schwertmann, U., The double dehydroxylation peak of goethite, *Thermochimica Acta*, 78, 39-46, **1984**.
- [86] Balek, V., Šubrt, J., 1995, Thermal behaviour of iron(III) oxide hydroxides, *Pure & Applied Chemistry*, 67(11), 1839-1842, **1995**.
- [87] Mitov, I., Paneva, D., Kunev, B., Comparative study of the thermal decomposition of iron oxyhydroxides, *Thermochimica Acta*, 386, 179-188, **2002**.
- [88] López, F.A., Ramirez, M.C., Pons, J.A., López-Delgado, A., Alguacil, F.J., Kinetic study of the thermal decomposition of low-grade nickeliferous laterite ores, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 94(2), 517-522, **2008**.
- [89] Grim, R.E., *Clay Mineralogy*, 2nd Ed., McGraw-Hill, **1968**.
- [90] Patterson, E., Swaffield, R., Thermal analysis. *A Handbook of Determinative Methods in Clay Mineralogy*, (ed: Wilson, M.J.), Blackie & Son Ltd., 99-132, **1987**.
- [91] Papadopoulou, D. N. Lalia-Kantouri, M., Kantiranis, N., Stratis, J.A., Thermal and mineralogical contribution to the ancient ceramics and natural clays characterization, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 84(1), 39-45, **2006**.
- [92] Özensoy, E., *Teknolojik ve Bilimsel Araştırmalarda Modern Deney Tasarımcılığı ve Optimizasyon Yöntemleri*, MTA Enstitüsü Yayınları, Eğitim Serisi, No. 14, **1982**
- [93] McDonald, R., The importance of mineralogy to the high pressure acid leaching of nickel laterites, *Proceedings of 39th Annual Hydrometallurgy Meeting*, (eds: Budac, J.J., Fraser, R., Mihaylov, I., Papangelakis, V.G., Robinson, D.J.), 485-498, **2009**.
- [94] Whittington, B.I., Johnson, J.A., Pressure acid leaching of arid-region nickel laterite ore. Part III: Effect of process water on nickel losses in the residue, *Hydrometallurgy*, 78, 256-263, **2005**.
- [95] Azimi, G., *Evaluating the Potential of Scaling due to Calcium Compounds in Hydrometallurgical Processes*, PhD Thesis, University of Toronto, **2010**.
- [96] Azimi, G., Papangelakis, V.G., The solubility of gypsum and anhydrite in simulated laterite pressure acid leach solutions up to 250°C, *Hydrometallurgy*, 102, 1-13, **2010**.
- [97] Marshall, W.L., Jones, E.V., Second dissociation constant of sulfuric acid from 25 to 350° evaluated from solubilities of calcium sulfate in sulfuric acid solutions, *The Journal of Physical Chemistry*, 70(12), 4028-4040, **1966**.
- [98] Rubisov, D.H., Krowinkel, J.M., Papangelakis, V.G., Sulphuric acid pressure leaching of laterites – universal kinetics of nickel dissolution for limonites and limonitic/saprolitic blends, *Hydrometallurgy*, 58, 1-11, **2000**.
- [99] Liu, K., Chen, Q., Hu, H., Ding, Z., Yin, Z., Characteristics of scales formed from pressure leaching of Yuanjiang laterite, *Hydrometallurgy*, 109, 131-139, **2011**.

- [100] Umetsu, Y., Sasaki, K., Otsuka, K., Effects of addition of zinc sulphate on the hydrolysis of ferric sulphate solutions at elevated temperatures – Hydrometallurgical studies on hydrolysis of ferric sulphate solutions at elevated temperatures (2nd Report), *Journal of the Mining and Metallurgical Institute of Japan*, 94(1081), 175-179, **1978**.
- [101] Umetsu, Y., Sasaki, K., Otsuka, K., Effects of addition of copper sulphate on the hydrolysis of ferric sulphate solutions at elevated temperatures – Hydrometallurgical studies on hydrolysis of ferric sulphate solutions at elevated temperatures (3rd Report), *Journal of the Mining and Metallurgical Institute of Japan*, 95(1102), 883-887, **1979**.
- [102] Sasaki, K., Ootsuka, K., Tozawa, K., The effect of addition of sodium sulphate on hydrolysis of ferric sulphate solutions at elevated temperatures – Hydrometallurgical studies on hydrolysis of ferric sulphate solutions at elevated temperatures (4th Report), *Shigen-to-Sozai*, 110, 1107-1113, **1994**.
- [103] Kuxmann, U., Landau, M., Untersuchungen zur Typisierung von nickel-, kobalt- und chromführenden limonitischen Lateriterzen bei der schwefelsauren Drucklaugung, *Metallwissenschaft und Technik*, 35(5), 408-417, **1981**.
- [104] Roqué-Rosell, J., Mosselmans, J.F.W., Proenza, J.A., Labrador, M., Galí, S., Atkinson, K.D., Quinn, P.D., Sorption of Ni by “lithiophorite-asbolane” intermediates in Moa Bay lateritic deposits, eastern Cuba, *Chemical Geology*, 275, 9-18, **2010**.
- [105] Queneau, P.B., Berggren, M.H., Cooperrider, M.W., Doane, R.E., Control of silica deposition during pressure let-down of acidic leach slurries, *Proceedings of the 3rd International Symposium on Hydrometallurgy*, (eds: Osseo-Asare, K., Miller, J.D.), 121-137, **1983**.
- [106] Whittington, B.I., McDonald, R.G., Johnson, J.A., Muir, D.M., Pressure acid leaching of arid-region nickel laterite ore Part I: effect of water quality, *Hydrometallurgy*, 70, 31-46, **2003**.
- [107] Loveday, B.K., The use of oxygen in high pressure acid leaching of nickel laterites, *Minerals Engineering*, 21, 533-538, **2008**.
- [108] Posnjak, E., Merwin, H.E., The system, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$, *Journal of the American Chemical Society*, 44, 1965-1994, **1922**.
- [109] Carlson, E.T., Simons, C.S., Acid leaching Moa Bay’s nickel, *Journal of Metals*, 12, 206-213, **1960**.
- [110] Briceno, A., Osseo-Asare, K., Particulates in Hydrometallurgy: Part I. Characterization of laterite acid leach residues, *Metallurgical and Materials Transactions B*, 26B, 1123-1131, **1995**.

- [111] da Silva, F.T., A thermodynamic approach for the sulphuric acid pressure leaching of nickeliferous laterites, *Minerals Engineering*, 5(9), 1061-1068, **1992**.
- [112] Scott, T.R., Hydrolysis of acid leach liquors at elevated temperatures, *The International Symposium on Unit Processes in Hydrometallurgy*, (eds: Wadsworth, M.E., Davis, F.T.), 169-182, **1963**.
- [113] Stopić, S., Friedrich, B., Anastasijević, N., Kinetics of leaching of the Serbian nickel lateritic ore, *Tsvetnye Metals*, 12, 1-13, **2003**, http://www.metallurgie.rwth-aachen.de/data/publications/stopic_cvetni_m_id_6708.pdf

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Ayşe NASUH
Doğum Yeri : Ankara
Medeni Hali : Evli
E-posta : ucuyildiz@hacettepe.edu.tr
Adresi : Hacettepe Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü,
06800, Beytepe, Ankara, Türkiye

Eğitim

Lise : Ankara Anadolu Lisesi
Lisans : Hacettepe Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans: Hacettepe Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü
Doktora : Hacettepe Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü

Yabancı Dil ve Düzeyi

İngilizce – İyi

İş Deneyimi

Hacettepe Üniversitesi'nde Araştırma Görevlisi

Deneyim Alanları

Cevher hazırlama, üretim metalurjisi

Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

-

Tezden Üretilmiş Yayınlar

-

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar

-