

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**LATERİTİK NİKEL CEVHERLERİNİN ASİT
LİÇİ KOŞULLARININ ARAŞTIRILMASI**

Furkan Okan US

Ocak, 2023

İZMİR

LATERİTİK NİKEL CEVHERLERİNİN ASİT LİÇİ KOŞULLARININ ARAŞTIRILMASI

Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, Cevher Hazırlama Programı

Furkan Okan US

Ocak, 2023

İZMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

FURKAN OKAN US tarafından **DOÇ.DR. ABDULLAH SEYRANKAYA** yönetiminde hazırlanan **‘LATERİTİK NİKEL CEVHERLERİNİN ASİT LİÇİ KOŞULLARININ ARAŞTIRILMASI’** başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Abdullah SEYRANKAYA

Yönetici

Prof. Dr. Erol KAYA

Jüri Üyesi

Prof. Dr. Aylin DELİORMANLI

Jüri Üyesi

Prof. Dr. Okan FISTIKOĞLU

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Her şeyden önce, kıymetli fikir ve tecrübeleri ile beni yönlendiren, tez konusu seçiminde ve tüm tez süresi boyunca her aşamada bana desteklerini esirgemeyen, akademik alanda kendimi geliştirmemde büyük rol sahibi olan ve tez çalışmalarımı yapma fırsatı sunan saygıdeğer danışmanım Doç. Dr. Abdullah SEYRANKAYA'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım süresince değerli yardımlarını gördüğüm, bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, beni sabırla destekleyen saygıdeğer hocalarım Doç. Dr. Erkan GÜLER'e ve Araş. Gör. Dr. Vedat Taylan ENGİN'e teşekkürü bir borç bilirim. Tezimin hazırlanmasına deneysel çalışmalarla katkı sunan değerli hocalarım Prof. Dr. Mümtaz ÇOLAK'a, Araş. Gör. Zeynep BÜÇKÜN'e, Araş. Gör. Dr. Ebru ÖZPEK'e, Araş. Gör. Dr. Tuğçe ÖNGEN'e, Araş. Gör. Çağrı ÇERİK'e, Öğr. Gör. Fatih TURAN'a, Öğr. Gör. Hilmiye Deniz Ertuğrul UYGUN'a, Müh. Abdulvahit ÇELEBİ'ye ve kimyager Ziya ÇOBAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Lisans eğitimimden itibaren bana her konuda destek olan ve her zaman yardımlarını esirgemeyen değerli büyüklerim Müh. Ersan GÜNEL'e ve Öğr. Gör. Dr. Filiz BARBAROS'a ayrıca teşekkürlerimi iletirim.

Üniversite eğitimim süresince çoğu alanda maddi ve manevi desteğini gördüğüm, engin tecrübelerinden yararlandığım ve kendimi birçok alanda geliştirmemi sağlayan saygıdeğer hocam Öğr. Gör. Sefa İlter YELBUĞA'ya teşekkür ederim. Son olarak hayatım boyunca koşulsuz destek gördüğüm, her halime sabırla katlanan başta Annem olmak üzere tüm Ailem'e ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Furkan Okan US

LATERİTİK NİKEL CEVHERLERİNİN ASİT LİÇİ KOŞULLARININ ARAŞTIRILMASI

ÖZ

Bu tez çalışması kapsamında, Manisa-Gördes yöresine ait lateritik nikel cevherinden atmosferik basınçta asit liçi yöntemi uygulanarak nikel kobalt ve demir elementlerinin yüksek verimle kazanılması amaçlanmıştır. Deney koşullarının optimizasyonu yanıt yüzey yöntemlerinden Box-Behnken deney tasarımı kullanılarak yapılmıştır. Bu tasarımda, bağımsız değişkenler olarak belirlenen sıcaklık, liç süresi, asit miktarı ve katı oranı, bağımlı değişkenler olan nikel, kobalt ve demir çözünme verimleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Üç boyutlu ve kontur cevap yüzeyi grafikleri çizilerek elde edilen sonuçlar değerlendirilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, nikel, kobalt ve demir çözünme verimleri için düzeltilmiş belirleme katsayıları sırasıyla yüzde (99,6, 96,3, 99,5) olduğu görülmüş ve tahmin edilen değerler ile deneysel verilerin yüksek seviyede uyumlu olduğu belirlenmiştir. Uygulamalar sonucunda (99,2) güvenilirlik katsayısı ile optimize edilen liç parametreleri 80 derece sıcaklık, 360 dakika liç süresi, 1050 kg/t asit miktarı ve yüzde 20 katı oranı olarak belirlenmiştir. Optimum şartlarda ise yüzde 93,69 nikel, yüzde 46,14 kobalt ve yüzde 67,82 demir çözünme verimleri elde edilmiştir. Ayrıca, nikel, kobalt ve demir için liç kinetiği shrinking core modellerine göre difüzyon kontrollü olduğu ve aktivasyon enerjilerinin sırasıyla 68,50, 47,42 ve 27,72 kJ/mol olduğu Arrhenius denklemiyle hesaplanmıştır.

Anahtar kelimeler: Lateritik nikel, atmosferik liç, deney tasarımı, liç kinetiği.

INVESTIGATION OF ACID LEACHING PARAMETERS OF LATERITIC NICKEL ORES

ABSTRACT

The purpose of this thesis, it is aimed to obtain nickel, cobalt, and iron elements with high efficiency by applying the acid leaching method at atmospheric pressure to lateritic nickel ore from the Manisa-Gö rdes region. Optimization of the experimental conditions was made using the Box-Behnken experimental design, which is one of the response surface methods. In this design, the effects of temperature, leaching time, amount of acid, and solid ratio, determined as independent variables, on the dependent variables nickel, cobalt, and iron dissolution efficiencies were investigated. The results obtained by drawing three-dimensional and contour-responsive surface graphics were evaluated. The corrected determination coefficients for nickel, cobalt, and iron dissolution efficiencies were found to be 99.6, 96.3, and 99.5 percent, respectively, and it was determined that the predicted values were in high agreement with the experimental data. As a result of the applications, the leaching parameters optimized with the reliability coefficient (99.2) were determined as 80 derece temperature, 360 min leaching time, 1050 kg/t acid amount, and a 20 percent solids ratio. Under optimum conditions, 93.69 percent nickel, 46.14 percent cobalt, and 67.82 percent iron dissolution efficiencies were obtained. In addition, the leaching kinetics for nickel, cobalt, and iron were calculated by the Arrhenius equation as diffusion-controlled according to the shrinking core models, and the activation energies were 68.50, 47.42, and 27.72 kJ/mol, respectively.

Keywords: Lateritic nickel, atmospheric leaching, experimental design, leaching kinetics.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZ	iv
ABSTRACT.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
TABLolar LİSTESİ.....	xi
KISALTMALAR	xiii
BÖLÜM 1 - GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2 - GENEL BİLGİLER	4
2.1 Nikel	4
2.1.1 Nikel'in Tarihçesi	4
2.1.2 Nikelin Özellikleri	5
2.1.3 Nikelin Kullanım Alanları	7
2.1.4 Nikelin Doğada Bulunuşu ve Temel Mineralleri.....	8
2.1.5 Nikel Yatakları.....	10
2.1.5.1 Sülfürlü Nikel Yatakları.....	10
2.1.5.2 Hidrotermal Nikel Yatakları	11
2.1.5.3 Lateritik Nikel Yatakları	11
2.1.6 Dünya'da ve Türkiye'de Nikel	12
2.2 Lateritik Nikel Cevherlerinin Zenginleştirme Yöntemleri	14
2.2.1 Pirometalurjik Yöntemler	14

2.2.2 Hidrometalurjik Yöntemler.....	15
2.2.2.1 Yüksek Basıncılı Asit Liçi (HPAL)	16
2.2.2.2 Atmosferik Asit Liçi (AL)	17
2.2.2.3 Yığın Liçi	18
2.2.2.4 Caron Prosesi	19
2.2.2.5 EPAL Prosesi	21
2.2.3 Yeni Teknolojiler	22
2.2.3.1 SAL Prosesi.....	22
2.2.3.2 Hidroklorik Asit Liçi Prosesleri	23
2.2.3.3 Jaguar Nikel Atmosferik Klorür Liçi	24
2.2.3.4 Intec Laterit Prosesi.....	24
2.2.3.5 ARNi Prosesi.....	25
2.3 Deneyisel Tasarım	27
2.3.1 Yanıt Yüzey Yöntemi	27
2.3.2 Merkezi Kompozit Tasarımı	29
2.3.3 Box-Behnken Dizayını.....	30
2.4 Lateritik Nikel Cevherleri üzerine Yapılmış Çalışmalar.....	31

BÖLÜM 3 - MATERYAL VE YÖNTEM 42

3.1 Cevher Hazırlama.....	42
3.2 Atmosferik Liç İşlemleri	43
3.3 Yüksek Basıncılı Asit Liçi.....	44
3.4 Liç Kinetiği Modelleri.....	45

BÖLÜM 4 - DENEYSEL ÇALIŞMALAR	50
4.1 Cevher Numunesi ve Karakterizasyonu	50
4.1.1 Tane Boyutu.....	50
4.1.2 Kimyasal İçerik.....	50
4.1.3 XRD ve SEM Analizleri	52
4.2 Atmosferik Liç Ön Testleri	54
4.3 Box-Behnken Dizayn yöntemi ile deneysel verilerin incelenmesi ve istatistiksel açıdan değerlendirilmesi.....	57
4.4 Liç Çözünme Kinetiği Uygulaması	73
4.5 Yüksek Basıncılı Asit Liçi Testleri	81
4.6 Mevcut Çalışmanın Literatürdeki Yeri.....	82
BÖLÜM 5 - SONUÇ VE ÖNERİLER	86
KAYNAKLAR	88

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 Nikel kullanım alanları	8
Şekil 2.2 Nikelin sektörlerdeki dağılımı	8
Şekil 2.3 Önemli nikel mineralleri	10
Şekil 2.4 Lateritik nikel cevher tipleri ve profilleri	12
Şekil 2.5 Lateritik cevherlerde pirometalurjik yöntemlerin uygulanması	15
Şekil 2.6 Basınç liçi yönteminin şematik gösterimi.....	17
Şekil 2.7 Atmosferik liç yönteminin şematik gösterimi.....	18
Şekil 2.8 Yığın liçi yönteminin şematik gösterimi.....	19
Şekil 2.9 Caron prosesinin şematik gösterimi.....	21
Şekil 2.10 EPAL yöntemi şematik gösterimi	22
Şekil 2.11 SAL prosesinin şematik görüntüsü	23
Şekil 2.12 Intec prosesi şematik gösterimi.....	25
Şekil 2.13 ARNi prosesinin şematik gösterimi.....	26
Şekil 2.14 Üç faktörlü merkezi kompozit dizayn yapısı.....	30
Şekil 2.15 CCD ve BBD yöntemlerinin 3 seviyeli sistemdeki şematik gösterimi.....	31
Şekil 3.1 Uygulanan yöntemlerin akım şeması.....	43
Şekil 3.2 Deneylerde kullanılan atmosferik liç düzeneği.....	44
Şekil 3.3 Deneylerde kullanılan yüksek basınçlı asit liçi düzeneği	45
Şekil 4.1 Öğütülmüş cevherin tane boyutu ölçüm sonucu	50
Şekil 4.2 Cevherin XRD paterni	52
Şekil 4.3 Cevherin XRD kil paterni	53
Şekil 4.4 Ham cevherin 500 kat yakınlaştırılmış görüntüsü	53
Şekil 4.5 Ham cevherin 1000 kat yakınlaştırılmış görüntüsü	54
Şekil 4.6 40 °C deki ön test sonuçları	55
Şekil 4.7 60 °C deki ön test sonuçları	56
Şekil 4.8 80 °C deki ön test sonuçları	57
Şekil 4.9 Nikel çözünme verimi için deneysel ve tahmin değerlerinin karşılaştırılması	59
Şekil 4.10 Kobalt çözünme verimi için deneysel ve tahmin değerlerinin karşılaştırılması	60

Şekil 4.11 Demir çözünme verimi için deneysel ve tahmin değerlerinin karşılaştırılması	60
Şekil 4.12 Sıcaklık ve sürenin nikel çözünme verimine etki grafiği	66
Şekil 4.13 Sıcaklık ve sürenin nikel çözünme verimine etki kontur grafiği	66
Şekil 4.14 Asit miktarı ve sürenin nikel çözünme verimine etki grafiği	67
Şekil 4.15 Asit miktarı ve sürenin nikel çözünme verimine etki kontur grafiği	67
Şekil 4.16 Sıcaklık ve sürenin demir çözünme verimine etki grafiği	68
Şekil 4.17 Sıcaklık ve sürenin demir çözünme verimine etki kontur grafiği	68
Şekil 4.18 Sıcaklık ve asit miktarının demir çözünme verimine etki grafiği	69
Şekil 4.19 Sıcaklık ve asit miktarının demir çözünme verimine etki kontur grafiği ..	69
Şekil 4.20 Sıcaklık ve katı oranının demir çözünme verimine etki grafiği	70
Şekil 4.21 Sıcaklık ve katı oranının demir çözünme verimine etki kontur grafiği	70
Şekil 4.22 Süre ve asit miktarının demir çözünme verimine etki grafiği	71
Şekil 4.23 Süre ve asit miktarının demir çözünme verimine etki kontur grafiği	71
Şekil 4.24 Liç artığı XRD paterni	72
Şekil 4.25 Nikel kimyasal model grafiği	74
Şekil 4.26 Nikel film difüzyon model grafiği	74
Şekil 4.27 Nikel difüzyon model grafiği	75
Şekil 4.28 Nikel çözünme kinetiği için çizilen Arrhenius grafiği	76
Şekil 4.29 Cobalt kimyasal model grafiği	76
Şekil 4.30 Cobalt film difüzyon model grafiği	77
Şekil 4.31 Cobalt difüzyon model grafiği	77
Şekil 4.32 Kobalt çözünme kinetiği için çizilen Arrhenius grafiği	78
Şekil 4.33 Demir kimyasal model grafiği	79
Şekil 4.34 Demir film difüzyon model grafiği	79
Şekil 4.35 Demir difüzyon model grafiği	80
Şekil 4.36 Demir çözünme kinetiği için çizilen Arrhenius grafiği	81
Şekil 4.37 Cevher üzerinde test edilen liç uygulamalarının akım şeması	85

TABLÖLAR LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 2.1 Nikel elementinin özellikleri	6
Tablo 2.2 Temel nikel mineralleri	9
Tablo 2.3 Dünya'daki nikel üretim ve rezervleri	13
Tablo 2.4 Türkiye'de yıllara göre tüvenan nikel üretim değerleri	14
Tablo 2.5 Lateritik cevherler üzerine son yıllarda yapılmış yabancı çalışmalar.....	39
Tablo 2.6 Lateritik cevherler üzerine son yıllarda yapılmış yerli çalışmalar.....	40
Tablo 4.1 Kimyasal analiz sonuçları.....	51
Tablo 4.2 Yaş elek analizi ve fraksiyonel kimyasal analiz sonuçları	51
Tablo 4.3 Ön testler deney şartları	55
Tablo 4.4 40 °C deki deneyde zamana göre nikel, kobalt ve demir çözünme verimleri	55
Tablo 4.5 60 °C deki deneyde zamana göre nikel, kobalt ve demir çözünme verimleri	56
Tablo 4.6 80 °C deki deneyde zamana göre nikel, kobalt ve demir çözünme verimleri	56
Tablo 4.7 BBD ile oluşturulmuş atmosferik liç deney şartları ve sonuçları	58
Tablo 4.8 Nikel çözünme verimini için deneysel tasarım yöntemine ait varyans analiz	61
Tablo 4.9 Kobalt çözünme verimini için deneysel tasarım yöntemine ait varyans analizi	62
Tablo 4.10 Demir çözünme verimini için deneysel tasarım yöntemine ait varyans analizi	64
Tablo 4.11 Optimum liç şartlarında tahmini ve deneysel sonuçların karşılaştırılması	72
Tablo 4.12 Nikel çözünmesi için kinetik modellere ait görünür hız sabiti ve korelasyon katsayısı.....	75
Tablo 4.13 Kobalt çözünmesi için kinetik modellere ait görünür hız sabiti ve korelasyon katsayısı	78
Tablo 4.14 Demir çözünmesi için kinetik modellere ait görünür hız sabiti ve korelasyon katsayısı	80

Tablo 4.15 Yüksek basınçlı asit liçi deney şartları ve çözünme verimleri.....	82
Tablo 4.16 Literatürdeki diğer istatistiksel çalışmaların karşılaştırılması	82
Tablo 4.17 Literatürdeki diğer kinetik çalışmaların karşılaştırılması	84



KISALTMALAR

TMMOB: Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği

HL: Heap Leach (Yığın Liçi)

AL: Atmosferik Liç

HPAL: High Pressure Acid Leach (Yüksek Basıncılı Asit Liçi)

EPAL: Enhanced Pressure Acid Leaching (Geliştirilmiş Basıncılı Asit Liçi)

SAL: Sulphation Atmospheric Leach (Sülfatlama Atmosferik Liçi)

ARNi: Anglo Research Nikel Process (Anglo Araştırma Nikel Yöntemi)

RSM: Response Surface Methods (Yanıt-Yüzey Yöntemleri)

R^2 : Belirleme Katsayısı

CCD: Central Composite Design (Merkezi Bileşik Tasarımı)

BBD: Box-Behnken Design (Box-Behnken Dizayını)

USGS: United States Geological Survey

CD: Compact Disk (Yoğun Disk)

DVD: Digital Versatile Disc (Çok Amaçlı Sayısal Disk)

USB: Universal Serial Bus (Evrensel Seri Veriyolu)

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Son on yılda, dünyadaki maden kaynakların hızla tükenmesi, bütün endüstriler için yeni hammadde ihtiyacını ortaya çıkarmakla birlikte çoğu endüstride de geri kazanım süreçlerinin önemini arttırmıştır. Asırlar önce yeryüzünde metal içeriği bakımından oldukça zengin halde bulunan madenler günümüzde zenginliklerini yitirmişlerdir. Bu sebeple önceki yıllarda üretilmemiş düşük tenör (metal içeriği) değerine sahip madenlerin işlenmesi artık önemli bir ihtiyaç haline gelmiştir. Teknolojinin de gelişmesiyle çeşitli endüstrilerdeki özellikli alanlarda metalik madenlerin kullanımı oldukça artmıştır. Böylece tüm endüstrilerin hammadde ihtiyacını karşılamak amacıyla düşük tenör değerli cevherlerin mümkün olabildiğince yüksek verimle kazanılması amaçlanmalıdır. Bu amaca ulaşmak üzere mevcut zenginleştirme yöntemlerinin geliştirilmesi ve yeni yöntemlerin keşfedilmesi için yapılacak çalışmaların önemi aşikârdır.

Nikel elementi dünyada stratejik öneme sahip olmakla beraber neredeyse her sektörde kullanılması mümkün nadir bir metaldir. Dünya’da en çok geri dönüştürülen metal nikelidir. Yerkabuğunun %0,008’ini oluşturmaktadır. Nikel, sahip olduğu kendine özgü çok yüksek ve çok düşük sıcaklıklarda gösterdiği dayanıklılık gibi çeşitli fiziksel ve kimyasal özellikler taşımaktadır. Bu özellikler sayesinde denizcilik, havacılık, inşaat ve ulaştırma sektörlerinde, mimari uygulamalarda, madeni para yapımı ve tıbbi cihazların üretimi gibi yaklaşık 300 bin farklı çeşit üründe kullanılmaktadır (Akgök ve Eroğlu, 2018; Nikel Raporu, 2012).

Nikel’in doğada bulunuş şekli yalın halde değildir. Ekonomik olarak işlenmesi mümkün olan nikel, lateritik ve sülfürlü yataklar olmak üzere iki farklı cevher türünden üretilmektedir. Dünyanın bilinen nikel kaynaklarının büyük çoğunluğunu laterit yatakları oluşturmaktadır. Sülfürlü yataklar magmatik süreçlerle oluşmaktadır. Sülfürlü yataklardan nikel kazanımı için cevher hazırlama alanında geleneksel işlemler olan kırma, öğütme ve flotasyon yöntemleri kullanılmaktadır. Nihai nikel bakımından

zengin konsantre, fırınlarda eritilerek pirometalurjik olarak işlenmektedir. Lateritik nikel yatakları ise nikel içeren ultramafik ve mafik (peridotitler, serpantinitle, piroksenitler ve gabrolar) kayaçların doğal olaylar ile ayrışması sırasında oluşurlar. Lateritik nikel cevherleri tipik olarak limonit ve saprolit zonundan oluşmaktadır. Her iki bölge de farklı miktarda demir, magnezyum ve silika içerdiği için nikelin verimli bir şekilde kazanılması farklı cevher zenginleştirme yöntemleri gerektirmektedir. Bu tür cevherlerden nikel kazanımı için ferronikel ergitme ve mat ergitme prosesleri gibi pirometalurjik ve Caron prosesi, yığın liçi, atmosferik liç, yüksek basınçlı asit liçi gibi hidrometalurjik yöntemler kullanılmaktadır (Göveli, 2006; Huang ve Lv, 2011).

Hidrometalurjik yöntemler, su, asit, baz ve tuz gibi liç çözücüler ve/veya bakteri kültürleri kullanılarak cevherde bulunan değerli metallerin çözeltiye alınması ve sonrasında yüklü liç çözeltilerinden çöktürme, iyon değiştirme ve elektroliz gibi yöntemlerle çözünen metalleri selektif biçimde geri kazanılması süreçlerini kapsamaktadır. Bu alanda yapılan akademik çalışmalarda çoğunlukla ham cevherin direkt olarak kullanılması, nadiren de zenginleştirme işlemi sonucunda elde edilen konsantre üründen metallerin liç metotları ile kazanılması biçiminde planlanmaktadır. Konsantre üründen veya ham cevherlerden metallerin liç yöntemleri ile kazanılmasında etkili olan çözücü miktarı, katı-sıvı oranı, liç süresi, sıcaklık ve tane boyutu gibi birçok önemli parametre mevcuttur. En uygun liç yöntemi şartlarının belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmalarda, metal kazanma verimine etki edeceği öngörülen fazla sayıdaki parametreler öncelikle tahmin edilir sonrasında belirli değerlendirme aralıklarında çalışılır. Geleneksel liç çalışmalarında, yalnız bir parametrenin değişken olarak incelendiği, geriye kalan etkili parametrelerin ise belirli bir noktada sabit tutulduğu görülmektedir. Metal kazanma verimine olan etkisi araştırılan parametrelerin tek tek değerlendirilmesinden dolayı bu parametrelerin birbirleriyle olan etkileşimi açığa çıkartılamamaktadır. Öte yandan tüm parametrelerin ele alındığı bir araştırmanın oldukça fazla sayıda deneysel çalışmaya gereksinim duyması aşîkârdır. Sonuçlara etki eden parametrelerin fazla sayıda olduğu sistemler üzerinde, parametrelerin birbiriyle olan etkileşimini de açığa çıkartmak amacıyla deney tasarımı ve sonuçların yorumlanmasını içeren istatistiksel yöntemler geliştirilmiştir. Yanıt Yüzey Yöntemleri (Response Surface Methods, RSM) istatistik

bilimini esas alarak uygulanan başlıca yöntemlerdendir. RSM olası minimum sayıda gözlem değeri ile sonuçlar üzerinde etkili değişkenlerin maksimum noktaya ulaşmasını hedefleyen deney sistemini ortaya koymaktadır. Ayrıca proseslerin iyileştirilmesi ve optimizasyonu için gerekli olan matematiksel ve istatistiksel becerileri eş zamanlı kullanabilen bir yöntem olarak da bilinir (Turan ve Altundoğan, 2011). En fazla uygulama alanına sahip olan RSM; ‘CCD ve BBD’ tasarımlarıdır (Erdoğan, 2007).

Deneyssel tasarım kullanılarak optimum parametre koşullarının sağlanması, esas iki fayda meydana getirmektedir. Bu faydalardan birincisi, önceki metotlara kıyasla daha az sayıda deney gerçekleştirerek proses verimi ve parametre ilişkisinin tayin edilebilmesidir. Böylelikle hem ekonomik açıdan hem de zaman tasarrufu açısından önemli fayda sağlanmış olur. Kazançlardan ikincisi ise elde edilecek bilgiler istatistiksel olarak da incelenebildiğinden, parametreler arasında oluşabilecek etkileşimlerin doğru bir biçimde tayin edilip sürecin daha iyi anlaşılması ve daha sağlıklı kararların alınabilmesidir (Öney ve Samanlı, 2017).

Bu tez çalışması kapsamında, Manisa-Gördes yöresine ait lateritik nikel cevherinden atmosferik basınçta asit liçi (AL) yöntemi uygulanarak nikel kobalt ve demir elementlerinin yüksek verimle kazanılması amacıyla deney koşullarının optimizasyonu yanıt yüzey yöntemlerinden (RSM) Box-Behnken deney tasarımı kullanılarak yapılmıştır. Bu tasarımda, bağımsız değişkenler olarak belirlenen sıcaklık (x_1), liç süresi (x_2), asit miktarı (x_3) ve katı oranı (x_4) bağımlı değişkenler olan %Ni çözünme verimi (y_1) %Co çözünme verimi (y_2) ve %Fe çözünme verimi (y_3) üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Üç boyutlu cevap yüzeyi grafikleri çizilerek elde edilen sonuçlar değerlendirilmiştir. Elde edilen matematiksel modeller varyans analizi (ANOVA) ile irdelenmiş, modellerin geçerliliği ve doğruluğu tartışılmıştır.

BÖLÜM 2

GENEL BİLGİLER

2.1 Nikel

2.1.1 *Nikel'in Tarihçesi*

Milattan önce 3500'lü yıllardan beri kullanıldığı bilinen Nikel elementinin, kimyasal özelliklerinin tanımlanması yalnızca birkaç yüzyıl evvel gerçekleşmiştir. Çok sayıda toplumun, büyük olasılıkla bilinçsiz bir şekilde, binlerce yıl boyunca bu değerli metalin alaşımlardaki avantajlarından faydalandığı bilinmektedir. Günümüz arkeologları tarafından yapılan eski paralar hakkındaki çalışmalarda 'Baktrian' paralarının nikel içerdiği ispatlanmış olsa da eski paralarının üretildiği zamanlarda metal içeriklerinin ayrı ayrı tanımlanamadığı kabul edilmektedir. İsveç'li mineralog ve kimyager olan Baron Axel Frederik Cronstedt 1751 yılında (Nikolit) Nikelin (bakır içermemesine rağmen bakır renginde olan nikel arsenit) (NiAs) mineralinden bakır elde etmeye çalışırken, bakır yerine beyaz renkte bir metal elde ederek Nikel elementini keşfetmiştir. Ticarete ise ilk olarak 'Pai-thung' veya 'Beyaz bakır' olarak bilinen bir Çin alaşımı, 1700'lü yılların sonlarına doğru Avrupa'ya gelerek Gümüş'e karşılıklı ucuz bedelle önerilmiştir. 1823 yılında ise Alman kimyager, hekim, botanikçi ve mucit olan Ernst August Geitner, 1830'larda Almanya ve İngiltere'de 'Alman Gümüşü' olarak popüler hale gelen yeni bir Cu-Ni (Bakır-Nikel) alaşımı icat etmiştir. Hemen sonrasında Gersdorff, 1824 yılında Avusturya'da nikel üretimi için ilk metalürjik tesisi kurmuştur. Nikel kazanımı ilk defa 1848 yılında Norveç'te %1-2 nikel değerine sahip sülfürlü yataklardan yapılmıştır. Bundan tam 15 yıl sonra yani 1863'te Fransız mühendis olan Jacque Jules Garnier, Yeni Kaledonya'nın Fransız topraklarına ait bölgedeki Dumbea Nehri'nde oldukça yüksek tenör değerine sahip (%12) 'garniyerit' isminde bir nikel minerali keşfetmiştir ve bu laterit yatakları 1875 yılında nikel üretiminde kullanılmıştır. 1886 yılında ise Kanada, Ontorio, Sudbury bölgesinde Cu-Ni cevherleşmesinden oluşan, bir nikel yatağı keşfedilmiştir. Bu yatağın üretimi amaçlanırken, bakır ile nikeli birbirinden ayırmak için 'Orford prosesi' geliştirilmiştir.

Teknolojinin gelişmesi ve nikel talebin artmasıyla, dünyanın farklı yerlerinde yeni nikel yataklarının keşifleri de devam etmiştir. 21. Yüzyılın başlarında bu değerli metal, genellikle çelik alaşımlarda, pil yapımında ve kimyasal ürünlerde olmak üzere çeşitli kullanım alanına sahip olarak önemini arttırmıştır. Günümüzde de tüketim alanı hızla genişleyen nikel, ihtiyacı ve üretimi her yıl kayda değer bir şekilde artmaktadır (Caner, 1970; Mudd, 2010; Nikel Raporu, 2012).

2.1.2 Nikelin Özellikleri

Birçok farklı endüstride kullanılmasıyla stratejik öneme sahip olan Nikel, yer kabuğundaki elementlerin bolluk sıralamasında 24'üncü sırada yer almaktadır. Periyodik tablonun 4'üncü periyodunda ve 8B grubunda bulunan, 'Ni' sembolü ile gösterilen, kristal yapısı kübik ve parlak gümüş renginde olan bir geçiş metalidir. Genellikle kobalt ve demir ile birlikte bulunmaktadır ve onlar gibi oda sıcaklığında ferromanyetik özellik taşımaktadır. Bu üç metalden oluşan grup, parlaklık özelliğine sahip ve elektriksel olarak iletkendirler. Ayrıca korozyona karşı direnç gösterirler ve doğada birlikte oluşurlar. Özellikle alkalilerden meydana gelen korozyona karşı oldukça dayanıklı olan nikel, kolaylıkla hem çözücü hem de çözünen alaşımlar yapmaya eğilimli olup katalitik davranış sergiler. Yumuşak bir yapıya sahip olması tel ve levha haline gelebilmesini sağlar. Hem yüksek sıcaklık altında kırılma olmadan mukavemetini korurken, hem de sıfırın altındaki sıcaklıklarda ise sünekliğini ve tokluğunu korumaktadır. Böylece sıcak ve soğuk ortamlarda kolayca işlenmesi mümkündür. Kimyasal olarak reaktif özellik göstermeyen nikel, soğuk veya sıcak suda, amonyakta, konsantre nitrik asitte ve alkalilerde çözünmez. Seyreltilmiş nitrik asit, hidroklorik asit ve sülfürik asit ile zaman ve sıcaklık parametrelerine göre çözünme gerçekleşir. Nikel 352 °C nin üzerinde yitirdiği bazı manyetik özelliklere sahiptir. Özellikle metalürjik işlemlere tabi tutulduğunda oldukça elastik bir hal alır. Işık yansıtma özelliği epey yüksektir. Nikelin sahip olduğu özellikler, çoğunlukla fiziksel haline, kimyasal oluşumuna bir de saflık derecesi ile bağlantılıdır. Nikelin oksitlenmiş hali çoğunlukla +2 değerliklidir fakat 0, +1, +3, +4 değerlikleri de gözlemlenmiştir. Ayrıca +6 değerlikli nikelin varlığı da mümkün olabilir. Günümüzde son derece önemli bir metal haline gelen nikelin fiyatı, arz yetersizliği ile dönemin

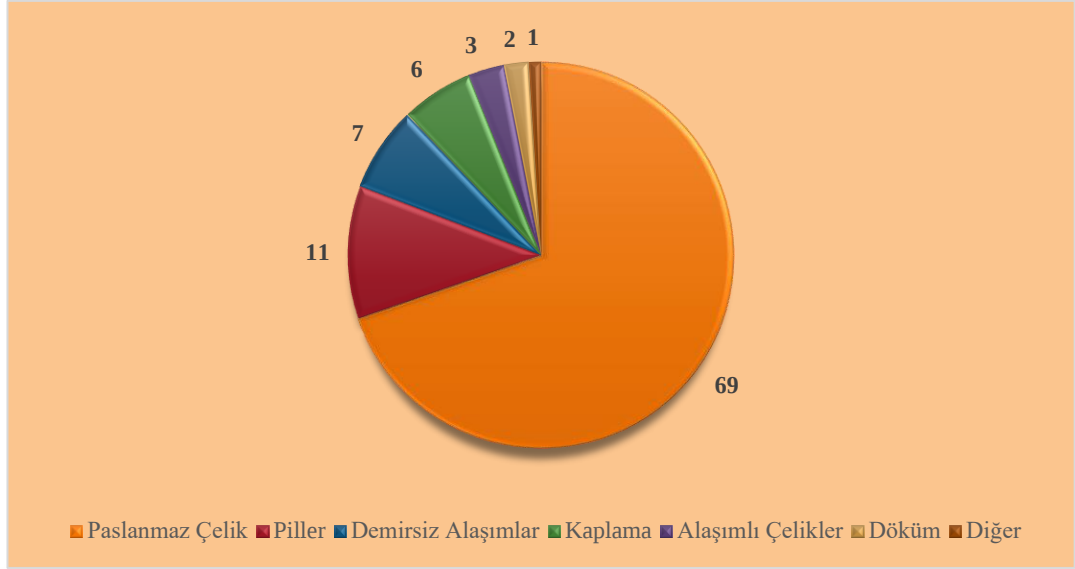
siyasal ve ekonomik koşulları içerisinde 2007 Mayıs ayında 50.000 \$/t değerini dahi aştığı görülmüştür (Caner, 1970; Habashi, 1997; Mishra, 2011; Nikel Raporu, 2012). Nikel elementinin çeşitli özellikleri Tablo 2.1'deki gibidir.

Tablo 2.1 Nikel elementinin özellikleri (Bide ve diğ, 2008)

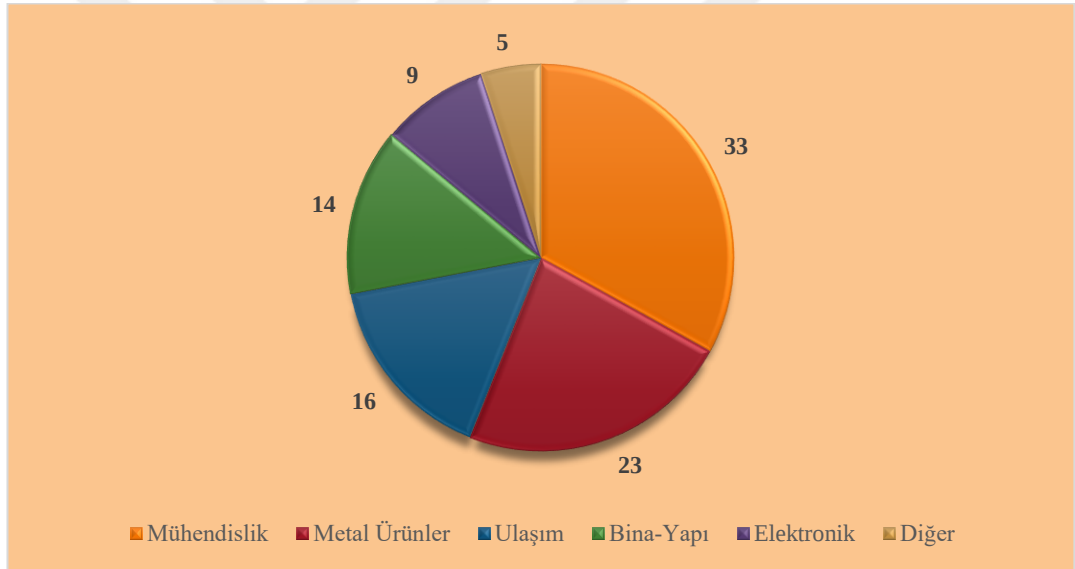
Genel Özellikler	
Sembolü	Ni
Atom Numarası	28
Element Serisi	Geçiş Metali
Grup, Periyot, Blok	10, 4, d
Görünüşü	Parlak, Metalik, Gümüş
Atom Ağırlığı	58,9634 g/mol
Elektron Dizilimi	[Ar] 3d ⁸ 4s ²
Enerji Seviyesi Dizilimi	2, 8, 16, 2
Fiziksel Özellikler	
Maddenin Hali	Katı (Ferromanyetik)
Yoğunluğu	8,908 g/cm ³
Erime Noktası	1453 °C
Kaynama Noktası	2913 °C
Buharlaşma Isısı	377,5 kJ/mol
Isı Kapasitesi	26,07 J/K.mol
Atomik Özellikler	
Kristal Yapısı	Yüzey Merkezli Kübik
Elektronegatifliği	1,91 Pauling Ölçeği
Atom Yarıçapı	135 pm
Kovalent Yarıçapı	121 pm
Diğer Özellikler	
Elektrik Direnci	69,3 nΩ.m
Isı Elitkenliği	90,9 W/m.K
Mohs Sertliği	4,0

2.1.3 Nikelin Kullanım Alanları

Nikel elementi sahip olduğu yüksek korozyon direnci ve yüksek darbe mukavemeti sayesinde arzu edilen diğerk elektriksel, termal ve manyetik özelliklere sahip paslanmaz çelik ve demir dışı alaşımların üretiminde öncelikli olarak kullanılan stratejik bir metaldir (Zhang, 2015). Nikel, kendine özgü çeşitli fiziksel ve kimyasal özellikleriyle denizcilik, havacılık, inşaat ve ulaştırma sektörlerinde, mimari uygulamalarda, madeni para yapımı ve tıbbi cihazların üretimi gibi yaklaşık 300 bin farklı çeşit üründe kendine yer bulmuştur. Bu endüstrilerin dışında elektronik ürünlerden olan cep telefonları ve bilgisayarların üretimlerinde, CD, DVD ve USB'lerde, Ni-Cd pillerin ve zırh kaplamaların üretimlerinde, yakıt ve batarya hücrelerinde, atık su arıtma tesislerinde, mutfak eşyalarında ve seramik malzemelerde hatta top ve mermi yapımında bile kullanıldığı bilinmektedir. Ayrıca insanın yaşamı için vazgeçilmez bir alan olan tıp sektöründe de nikel elementinin yeri oldukça büyüktür. Kalp-damar hastalıklarında kullanılan stent gibi birçok tıbbi araç gereçlerin üretiminde kullanılmaktadır. Bunun yanında, çevreyi korumak amacıyla üretilen yenilenebilir enerji sistemleri için de nikel vazgeçilmez bir metaldir. Rüzgâr, güneş ve nükleer enerji sistemleri gibi ileri teknoloji ürünlerinde kullanılır. Günümüzde ise elektrikli araçların pilleri ve aküleri için de nikelin önemi büyüktür (Akgök ve Eroğlu, 2018). Nikel kullanım alanları Şekil 2.1 ve 2.2'de gösterilmiştir (Nickel institute, 2022).



Şekil 2.1 Nikel kullanım alanları (Nickel institute, 2022)



Şekil 2.2 Nikelin sektörlerdeki dağılımı (Nickel institute, 2022)

2.1.4 Nikelin Doğada Bulunuşu ve Temel Mineralleri

Nikel, yerkabuğunun %0.008'ini oluşturmaktadır ve çekirdeğin iç kısımlarında demir, oksijen, silis ve magnezyumdan sonra en fazla bulunan beşinci elementtir. Doğada saf halde bulunmayan nikel, genellikle demir ile birlikte olacak şekilde sülfürler, arsenürler, laterit kökenli silikatlar-oksitler halinde bulunur. Doğada bulunuş bakımından en önemli nikel mineralleri; anaberjit, garniyerit, kloantit, millerit, nikelin

ve pentlandittir. Ticari anlamda önemli mineraller ise garniyerit, götit ve pentlandittir. Ayrıca, çoğunlukla kobalt mineralleri bile bu gruptan sayılabilir. Temel nikel mineralleri Tablo 2.2’de gösterilmiştir (Barthelmy, 2007; Rosenberg, 1968; Rao, 2000).

Tablo 2. 2 Temel nikel mineralleri (Rosenberg, 1968)

Mineral Tipi	Mineral İsmi	İdeal Formülü	Nikel İçeriği (%)
Sülfürler	Pentlandit	$(\text{Ni, Fe})_9\text{S}_8$	25-41
	Millerit	NiS	65
	Heazlewoodit	Ni_3S_2	73
	Smitit	$(\text{Fe, Ni})_9\text{S}_{11}$	15
	Polidimit	Ni_3S_4	57
	Violarit	Ni_2FeS_4	33-40
	Siegenit	$(\text{Co, Ni})_3\text{S}_4$	29
Arsenitler	Nikolit	NiAs	44
	Maucherit	$\text{Ni}_{11}\text{As}_8$	51
	Ramnielsbergit	NiAs_2	28
	Gersdorfit	NiAsS	35
Arsenat	Annaberjit	$\text{Ni}_3\text{As}_2\text{O}_8 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	29-42
Antimonit	Breithauptit	NiSb	32
Silikat ve Oksitler	Garniyerit	$(\text{Ni, Mg})_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	10-24
	Götit	$(\text{Fe, Al, Ni})\text{OOH}$	0.5-1.5



Şekil 2.3 Önemli nikel mineralleri (Akgök ve Eroğlu, 2018)

2.1.5 *Nikel Yatakları*

Yaklaşık olarak %0,5 veya daha fazla nikel tenörüne sahip yeryüzündeki kaynakların, %60'ı lateritlerde ve %40'ı sülfür yataklarında olmak üzere en az 300 milyon ton nikel içerdiği tanımlanmıştır. Okyanus tabanındaki manganez kabukları ve nodüllerinde de geniş nikel kaynakları bulunmaktadır. Nikel mineralleri çeşitli jeolojik ortamlardaki yataklarda ve kayaçların bileşenlerinde bulunmaktadır. Fakat ekonomik açıdan değerlendirilen nikel yatakları; sülfürlü, hidrotermal ve lateritik yataklar olmak üzere başlıca üç grupta incelenmektedir (Akgök ve Eroğlu, 2018; Nikel Raporu, 2012).

2.1.5.1 *Sülfürlü Nikel Yatakları*

Sülfürlü yataklar bazik-ultra bazik magmatik kayaçlarda oluşur. Temel cevher minerali ise pentlandittir. Nikel sülfitler genellikle magnezyum ve demirce zengin ultramafik kayaçlarla ilişkilidir. Magmanın soğumasıyla metaller, kükürtü bünyelerine alarak sülfid damlacıkları oluştururlar. Magmada yoğunlaşan sülfid damlacıkları likit formda birbirleriyle karışmadan silikatlı yapıdan ayrılır ve çöker. Bu sayede platin, nikel ve bakır grubu metallerini barındıran sülfürlü yatakları meydana getirirler. Sülfürlü yataklar, kırma ve öğütme işlemleri sonrasında, fiziksel veya fizikokimyasal yöntemlerle zenginleştirilmektedir (Akgök ve Eroğlu, 2018; Dalvi, 2004; Nikel Raporu, 2012).

2.1.5.2 Hidrotermal Nikel Yatakları

Hidrotermal yataklar ultramafik kayaçları kesen volkanik ve genç plütonik kayaçlarda oluşur. Çoğunlukla nikel tenörleri yüksek, rezervleri düşük miktarda olan yataklardır. Genç magmatik yataklarla ilişkili hidrotermal çözeltilerin veya kayaçların yakınlarında bulunan ısınmış yüzeysel kökenli suların, ultramafik kayaçlardan çözdükleri nikeli kırık ve çatlak hatları süresince yeniden çökelmeleri sayesinde oluşmuşlardır (Nikel Raporu, 2012).

2.1.5.3 Lateritik Nikel Yatakları

Lateritik yataklar, yeryüzünde Prekambriyen'den Tersiyer dönemine kadar uzanan çeşitli jeolojik ortamlar ile birbirine bağlı olan bünyesinde ferro-magnezyum mineraller (olivin, piroksen, amfibol) bulunduran ultramafik kayaçların geçmişte ya da mevcut dönemde uzun süreyle tropikal iklime mağruz kalarak dekompozisyona uğramasıyla meydana gelmektedir. Bahsedilen ultramafik kayaçlar içerisinde hornblendit, periodit proksenit, serpantinit, dünit ve mevcuttur. Serpantin, yaklaşık 200-500 °C' de H₂O ile olivinin alterasyona uğramış halinde en yaygın gözlenen kayaçtır. Serpantinleşme olayı düşük silika ile çok magnezyumun ortamdan ayrılması sayesinde meydana gelir. Serpantinleşme süresince nikel içeriğinin bir kısmı hareketli konumda iken, diğer kısmı ise serpantinle ya da manyetitle birleşmiş konumdadır. Serpantin varlığı ile yokluğu atmosferik koşullardaki bozunma işlemi için önemli bir etkidir. Atmosferik etkiler sayesinde gelişimini bitirmiş lateritik yataklar katmanlar haline göre farklı yapılara sahiptirler. Katmanları yapısal karakteri, kimyasal özellikleri ve mineralojik çeşitliliği laterit profilini oluşturur. Yeryüzüne yaklaşan bölgelerde demir bakımından zengin zonlar bulunurken, derinlere inildikçe magnezyum bakımından zengin zonlar gözlenmektedir (Dalvi, 2004). Ticari öneme sahip lateritik cevherlerin karmaşık mineralojik yapıları, nikelin demir ve/veya kil mineralleri ile bulunabilmesinden kaynaklanmaktadır. Nikel, ya götit, hematit vb gibi minerallerin yapısında ya da yüzeyinde adsorp halde görülmektedir. Kil minerallerinde bulunduğu durumda ise ya katmanlar arasında ya da katmanların iç yapısında bulunur. Lateritik nikel yataklarının endüstriyel olarak değerlendirilmesinde

nikel ayrı bir mineral halinde bulunmadığından dolayı klasik cevher zenginleştirme yöntemleri yerine pirometalurjik ve/veya hidrometalurjik yöntemler kullanılmaktadır (McDonald ve Whittington, 2008). Lateritik nikel cevher tipleri ve profilleri Şekil 2.4'te gösterilmiştir (Crundwell vd, 2011).

Laterit Profilleri	Genel İsimleri	Mineraller	Yaklaşık İçerik %			
			Fe	MgO	Ni	Co
Ferricrete	Demirli Tabaka	Götüt	>50	<0.5	<0.8	<0.1
Limonite	Limonit	Oksitli FeO(OH)	40-50	0.5-5	0.8-1.5	0.1-0.2
Smectite	Smektit	Nontronit	10-30	5-15	0.6-2	0.02-0.1
Saprolit	Saprolit	Serpantin Sepriyolit Nontronit	10-25	15-35	1.5-4	0.02-0.1
Serpentinized Peridotite	Ana Kaya	Peridotit	5	35-40	0.3	0.01

Şekil 2.4 Lateritik nikel cevher tipleri ve profilleri (Crundwell vd, 2011)

2.1.6 Dünya’da ve Türkiye’de Nikel

Yaklaşık olarak %0,5 veya daha fazla nikel tenörüne sahip yeryüzündeki kaynakların, %60’ı lateritlerde ve %40’ı sülfür yataklarında olmak üzere en az 300 milyon ton nikel içerdiği tanımlanmıştır. Okyanus tabanındaki manganez kabukları ve nodüllerinde de geniş nikel kaynakları bulunmaktadır. Bilinen en önemli nikel rezervleri Avustralya, Brezilya, Rusya, Yeni Kaledonya, Küba, Filipinler ve Endonezya’da bulunmaktadır. Ayrıca Amerikan Yerbilimsel Araştırma Kurumu’nun yaptığı (USGS, Mineral Commodity Summaries, 2022) nikel raporunda yer alan 2022 yılına ait kesin verilere göre, en fazla rezerve sahip ilk üç ülke sırasıyla; Avustralya, Endonezya ve Brezilyadır. Tablo 2.3’te Dünya’daki nikel üretim ve rezervleri verilmiştir (USGS 2022).

Tablo 2.3 Dünya'daki nikel üretim ve rezervleri (Mineral commodity summaries, 2022)

Ülkeler	Üretim (t) 2018	Üretim (t) 2019	Üretim (t) 2020	Üretim (t) 2021* ^e	Rezervler (t)
A. B. D	17.600	13.500	16.700	18.000	340.000
Avustralya	170.000	159.000	169.000	160.000	21.000.000
Brezilya	74.400	60.600	77.100	100.000	16.000.000
Kanada	176.000	181.000	167.000	130.000	2.000.000
Çin	110.000	120.000	120.000	120.000	2.800.000
Küba	51.000	49.200	-	-	5.500.000
Endonezya	606.000	853.000	771.000	1000.000	21.000.000
Y. Kaledonya	216.000	208.000	200.000	190.000	-
Filipinler	345.000	323.000	334.000	370.000	4.800.000
Rusya	272.000	279.000	283.000	250.000	7.500.000
Diğer	366.000	366.900	373.000	410.000	20.000.000
Toplam	2.400.000	2.610.000	2.510.000	2.700.000	>95.000.000

*e: tahmini değerler, (t) ton. (USGS, 2019, 2020, 2021, 2022).

Ülkemizde ise MTA'nın kurulduğu zamandan itibaren metalik maden arama faaliyetleri başlamıştır. Bu çalışmalar sonucunda hem lateritik hem de sülfürik tipte nikel cevherleri tespit edilmiştir. Farklı bölgelerde nikel cevherleşmesi gözlenip rezerv testipi yapılmıştır. Bilinen en önemli nikel yataklarımız; Manisa-Çaldağ, Manisa-Gördes ve Eskişehir-Mihalıççık yörelerinde bulunmaktadır. Ayrıca Uşak-Banaz, Bitlis-Pancarlı, Bursa-Orhaneli, Sivas-Divriği, Bolu-Mudurnu ve Hatay-Payas'ta nikel yatakları tespit edilmiştir. Günümüzde ekonomik ve işletilebilir olarak var olan nikel oluşumları Manisa-Çaldağ, Manisa Gördes ve Eskişehir-Mihalıççık lateritik cevherleridir. Diğer yatakların cevher tipleri ise; Uşak-Banaz, Bolu-Mudurnu ve Hatay-Payat lateritik, Bitlis-Pancarlı, Bursa-Orhaneli ve Sivas-Divriği sülfürik tipte yataklardır. Türkiye'de çıkarılan nikel cevherleri doğrudan yurtdışına ihraç edilirken, son yıllarda kurulan Meta nikel tesislerinde üretim yapılmaya başlanmıştır. Manisa-Çaldağ yöresinde ortalama %1,16 tenör değerine sahip 400 bin ton rezerv ve Manisa-Gördes yöresinde ortalama %1 tenör değerine sahip 300 bin ton nikel rezervi bulunmaktadır. Türkiye genelinde ise bilinen toplam nikel cevheri rezervi yaklaşık

olarak 40 milyon tondur (Akgök ve Eroğlu, 2018). Ülkemizdeki son beş yılda yapılmış nikel üretimleri ton cinsinden Tablo 2.4'te gösterilmiştir (Mapeg, 2022).

Tablo 2.4 Türkiye'de yıllara göre tüvenan nikel üretim değerleri (Mapeg, 2022)

Nikel	2017	2018	2019	2020	2021
(t)	1.306.800	1.199.944	419.659	1.787.715	1.030.670

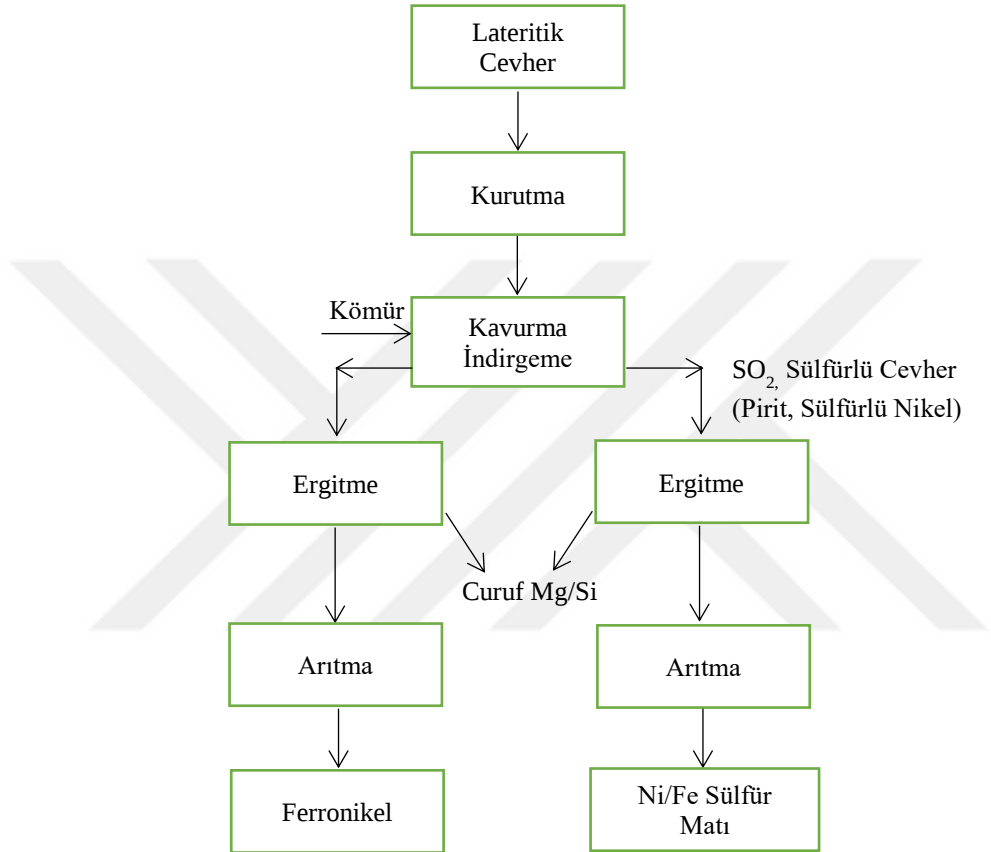
2.2 Lateritik Nikel Cevherlerinin Zenginleştirme Yöntemleri

Cevher yataklarının oluşum süreçlerindeki farklılıklar, yatakların mineralojik yapılarını ve bileşimlerini tamamen değiştirebilmektedir, böylelikle zenginleştirme aşamalarında uygulanacak proseslerin seçiminde cevher yatağının yapısı oldukça önemlidir. Cevherin başlıca magnezyum içeriği ve Ni/Fe oranı dikkate alınarak lateritik cevherlerden Ni-Co eldesi için hidrometalurjik ve pirometalurjik olmak üzere iki temel yöntem kullanılmaktadır. Ayrıca bu geleneksel yöntemlerin dışında farklı bir alternatif olan biyolojik (bakteri) liç uygulamaları da yapılmaktadır (Atik ve Çiftçi, 2014). Lateritik nikel cevherlerine uygulanan yöntemlerin tanımlamaları Bacon (2003), Simons (1988) ve Taylor (2000) tarafından sağlanmıştır (Dalvi, 2004).

2.2.1 Pirometalurjik Yöntemler

Pirometalurjik yöntemler çoğunlukla düşük Ni/Fe oranlı ve düşük nem içeren saprolit cevherlerde kullanılmaktadır. Bu cevherler limonitik cevherlere oranla daha düşük kobalt ve demir içerirler. Böylelikle ferro-nikel ve mat üretmek için ergitilirler. Elektrikli fırınlarda nikel demir ile birlikte indirgenerek ferronikel alaşımı ya da kükürt ilavesi sonrasında nikel matı olarak kazanılır. Elde edilen ferronikel ürünün nikel içeriği %20 ile %50 arasında değişmektedir. Lateritik nikel cevherinden ferronikel ve nikel-demir matı üretimi için ilk olarak 100 °C'de cevher kurutma işlemine tabi tutulup neminden uzaklaştırılır. Sonrasında sırasıyla karbon içeren ortamda kavurma ya da ön ısıl işlem ile indirgeme (850-1000 °C) ve ergitme (1500-1600 °C) işlemleri uygulanır. Ergitme işlemi sonrası arıtılan eriyik sonucunda ferronikel elde edilir. Ferro-nikel

üretimine ilaveten ergitme aşamasına SO_2 veya sülfürlü nikel ya da FeS_2 ilave edilirse nikel-demir sülfür matı üretilir. Bu alandaki bilgilerin derlemesi Bergman (2003) tarafından yapılmıştır. Şekil 2.5'te lateritik nikel cevherlerine pirometalurjik yöntemlerin uygulanması gösterilmiştir (Whittington ve Muir, 2000, Dalvi, 2004).



Şekil 2.5 Lateritik cevherlerde pirometalurjik yöntemlerin uygulanması (Whittington ve Muir, 2000)

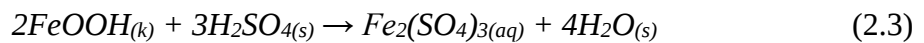
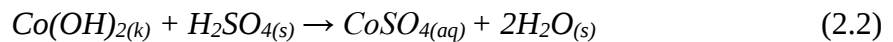
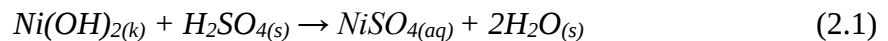
2.2.2 Hidrometalurjik Yöntemler

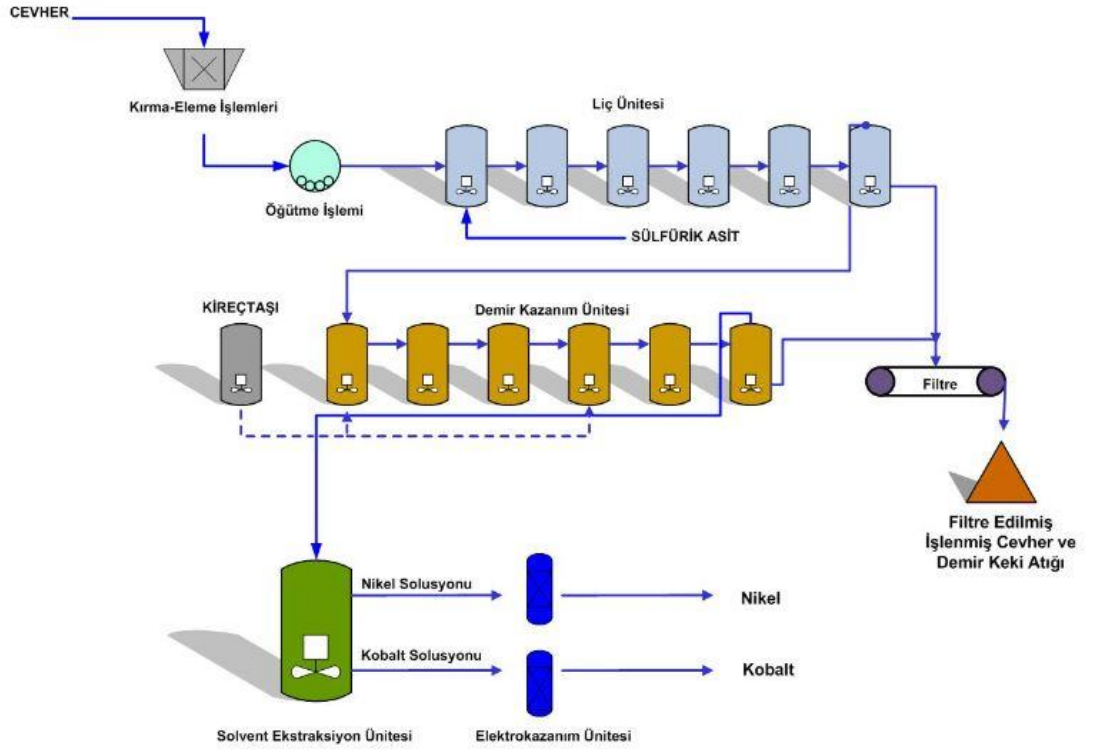
Pirometalurjik yöntemlerle zenginleşmeye uygun olmayan mineral yapısına sahip lateritik cevherler, hidrometalurjik yöntemler ile zenginleştirilir. Kimyasal ve mineralojik açıdan homojen olan limonitik nikel cevherleri Co, Cr ve Fe gibi yan ürünlerin de elde edilebilmesi mümkün olduğu için hidrometalurjik prosesler bakımından ideal cevherler olarak görülmektedir. Fe oranı yüksek laterit cevherlerde nikel çoğunlukla götit ($\alpha\text{-FeOOH}$) formda demirin içinde hapsolmuş şekilde bulunurken, kobalt ise genellikle mangan oksitler ile birlikte. Nikel ve kobaltın

kazanımı, esasen bu metallerin demir ve mangandan ayrıştırılmasına dayanmaktadır. Hidrometalurjik zenginleştirme proseslerinin başında liç yöntemleri gelmektedir. Liç işlemi kimyasal bir cevher zenginleştirme metodudur. Genellikle asidik olmak üzere nadiren bazik reaktiflerin de kullanıldığı, cevherdeki değerli metallerin çözülerek sıvı ortamına alınması esasına dayanmaktadır. Liç yöntemleri atmosferik ve basınçlı olacak şekilde iki temel alanda incelenir. Liç işlemine tabi tutulacak cevher kırma, öğütme ve kavurma gibi ön hazırlıklara tabi tutulabilir (Demirel, 2020). Bu alandaki çalışmalar ise Reid ve Barnett (2002) tarafından derlenmiştir.

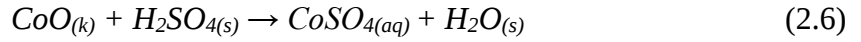
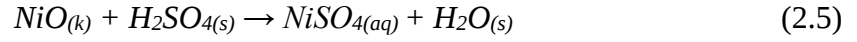
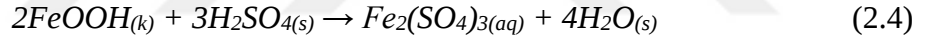
2.2.2.1 Yüksek Basınçlı Asit Liçi (HPAL)

Yüksek basınçlı asit liçi, metalurjik yöntemler arasında endüstriyel olarak uygulandığı bilinen önemli bir hidrometalurjik yöntemdir. HPAL prosesi cevherin mineralojik yapısına ve tenörüne bağımlı bir yöntem değildir. Çoğunlukla nikelin siliyum ya da killi mineral grubuna bağlı olduğu, yüksek demir ve az magnezyum içeriğinden oluşan limonit karakterli laterit cevherler için kullanılır. Aynı zamanda saprolit ve limonit-saprolit tipteki cevherler içinde kullanımı yaygındır ancak saprolit cevherler yüksek miktarda magnezyum gibi yüksek asit tüketimi gerektirecek elementler içerir. HPAL yöntemi öğütülmüş cevherin titanyum kaplı otoklavda, 250 °C sıcaklık civarlarında ve 40-50 bar basınç ile, çeşitli asitler ile çözündürülmesi işlemidir. Nikel, götit, hematit ve manyetit gibi demir taşıyan minerallerle bağlantılıdır. Lateritik cevherlerde ise nikel taşıyan birincil mineral götitti bu sebeple yüksek nikel çözünme verimine ulaşmak için götitin tamamen ayrıştırılması gereklidir. HPAL prosesinde oluşan reaksiyon denklemleri aşağıdaki gibidir. Ayrıca HPAL prosesi akım şeması Şekil 2.6’de verilmiştir (Crundwell ve diğ, 2011; Çetintaş, 2020; Demirel, 2020; McDonald ve Whittington, 2008; Whittington ve Muir, 2000).





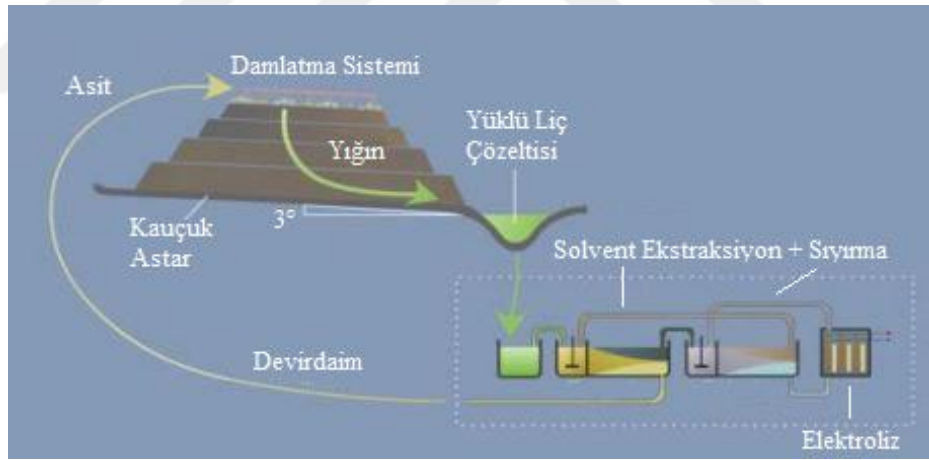
Şekil 2.7 Atmosferik liç yönteminin şematik gösterimi (Çaldağ nikel, 2022)



2.2.2.3 Yığın Liçi

Yığın liçi, genellikle metalik cevherler için uygulanan değerli bir prodestir. İlk çalışmalar 1990'lı yılların başlarında hematit ve klorit içinde nikel içeren yunan lateritlerine uygulanmıştır. 120 kg/L'lik asit tüketimi ile %80 Ni ve %60 Co verimine ulaşılmıştır. HPAL ve Ferro nikel eritme teknolojilerinin yüksek maliteyinden dolayı yığın liçi çalışmaları hızla önem kazanmıştır. Başlangıçta yalnızca saprolitik cevherlere uygulanabileceği düşünülen yığın liçi, sonrasında limonit tipteki lateritler içinde uygulama alanı bulmuştur. Liç uygulaması için hazırlanan cevher, yığınlar halinde istiflenir ve yığının üst kısmından asit ile muamelesi gerçekleşir. Yığının en

alt kısmından yüklü liç çözeltisi toplanır, yeniden asitlendirilip çözelti tenörünü oluşturmak için geri dönüştürülür. Yapılan çalışmalarda, 120-150 gün süresince 200-600 kg/t sülfürik asit tüketimleriyle %65-85 arasında nikel kazanımı görülmüştür. Bu çalışmalar (Oxley vd, 2006; Readett ve Fox, 2009; Steemson ve Smith, 2009; Wen vd, 2006) tarafından yapılmıştır (Kyle, 2010). Yığın liçi prosesi uzun yıllar boyunca elektroliz ve katı-sıvı ayırımı yöntemleri ile katot bakır eldesi için kullanılırken son yıllarda ise nikel ve çinko için de kullanım alanı bulmuştur. Yüksek yatırım maliyeti gerektirmediği için küçük işletmelerde kolaylıkla uygulanabilmektedir. Geçmiş yıllarda Avustralya’da, Murrin Murrin, GME Resources, Nickelore Kalgoorlie ve Metallica Minerals, Yunanistan’da Triada ve Kastoria, Arnavutluk’ta Devolli, Filipinler’de ENK, Kolombiya’da BHP Billiton, Brezilya’da Anglo American ve Xstrata olmak üzere çeşitli projeler yapılmıştır (Oxley vd, 2016). Ayrıca HL prosesi Şekil 2.8’da verilmiştir (Ağaçayak, 2008; Dalvi vd, 2004; Göveli, 2006; Göktaş, 2007).

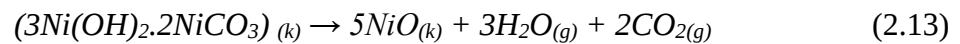
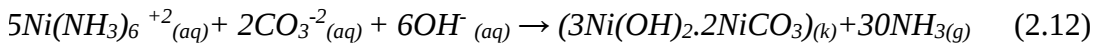
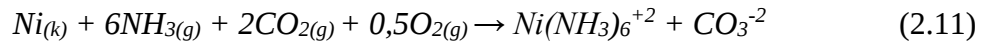
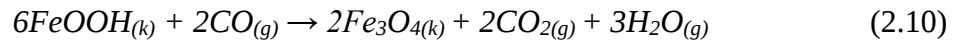
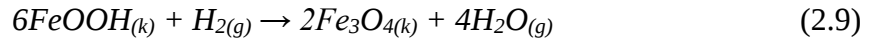
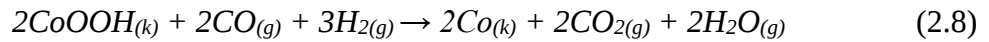
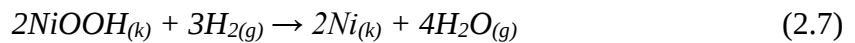


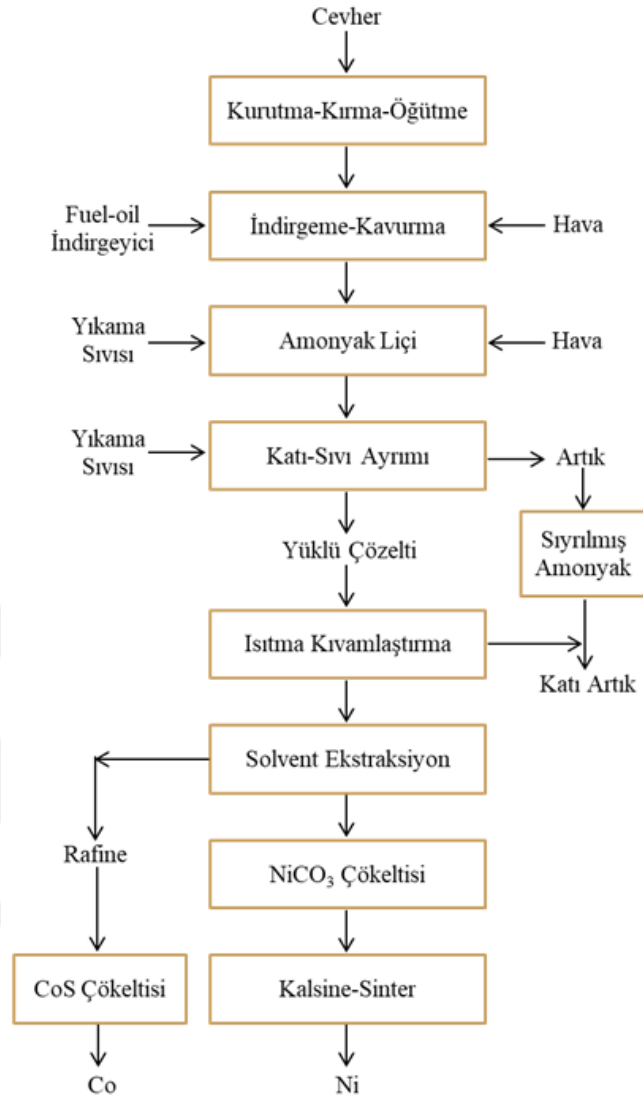
Şekil 2.8 Yığın liçi yönteminin şematik gösterimi (Cöcen 2017)

2.2.2.4 Caron Prosesi

Nikel oksit sinter (%90 Ni, %10 O) ve diğer ürünleri üretmek üzere genellikle yüksek demir tenörlü limonit özellikteki lateritik cevherin (%1,4 Ni, %0,1 Co) ya da limonit-saprolit cevher karışımları için uygulanan piro-hidrometalurjik bir yöntemdir. Aşamaları ise; (1) Kurutma ve öğütme: Cevher, sahip olduğu nem içeriğinin minimize

edilmesi için indirgeyici bir gaz ilavesiyle döner fırında kurutulur ve ardından 75 mikron civarına öğütülür. (2) İndirgeme ve Kavurma: 760 °C’de fuel-oil ve hava ile sağlanan indirgeyici ortamda kalsinasyon işlemi ile nikel ve kobalt mineralleri metalik Ni-Co-Fe alaşımına indirgenir. (3) Kalsine Ni-Co alaşımı, nikel ve kobaltın yeniden okside olmasını önlemek amacıyla söndürme tanklarında 150 °C’ye kadar soğutulur. (4) Oksitleyici koşullarda Ni-Co alaşımı düşük sıcaklıkta amonyak liçine tabi tutulur. (5) Liç işlemi sonrası liç artığı yoğunlaştırıcı filtreler ile nikel ve kobalt bakımından zengin çözeltiden ayrılır. (6) Çözelti, Co-Cu-Fe-Zn vb safsızlıkların solvent ekstraksiyon işlemi ya da sülfür çöktürme işlemi ile uzaklaştırılır. (7) Amonyagın, ters akım buharla ısıtılarak çözeltiden ayrılmasıyla yüksek saflıktaki katı halde NiCO₃ ürünü elde edilir. (8) Elde edilen nikel karbonat ürünü (3Ni(OH)₂.2NiCO₃) nötr bir atmosferdeki döner fırında 1300 °C’ye kadar ısıtılması sayesinde nikel oksit (NiO) tozu elde edilir. (9) Nikel ile zenginleşmiş sinter parçaları eldesi amacıyla NiO+kömür karışımı, yüksek sıcaklık altında gezer ızgara sinterleme makinaları sayesinde sinterlenir. Ürün ise %85 - 90 Ni içerir ve %75 nikel geri kazanımı mevcuttur. Caron prosesinin en büyük dezavantajı, nispeten düşük toplam metal kazanımı ile liç sırasındaki kobalt kaybıdır. Caron prosesinde oluşan reaksiyon denklemleri aşağıdaki gibidir ilaveten Caron prosesi akım şeması Şekil 2.9’da verilmiştir (Crundwell ve diğ, 2011; Çetintaş, 2020; Monhemius, 1987; Zhai ve diğ, 2009).



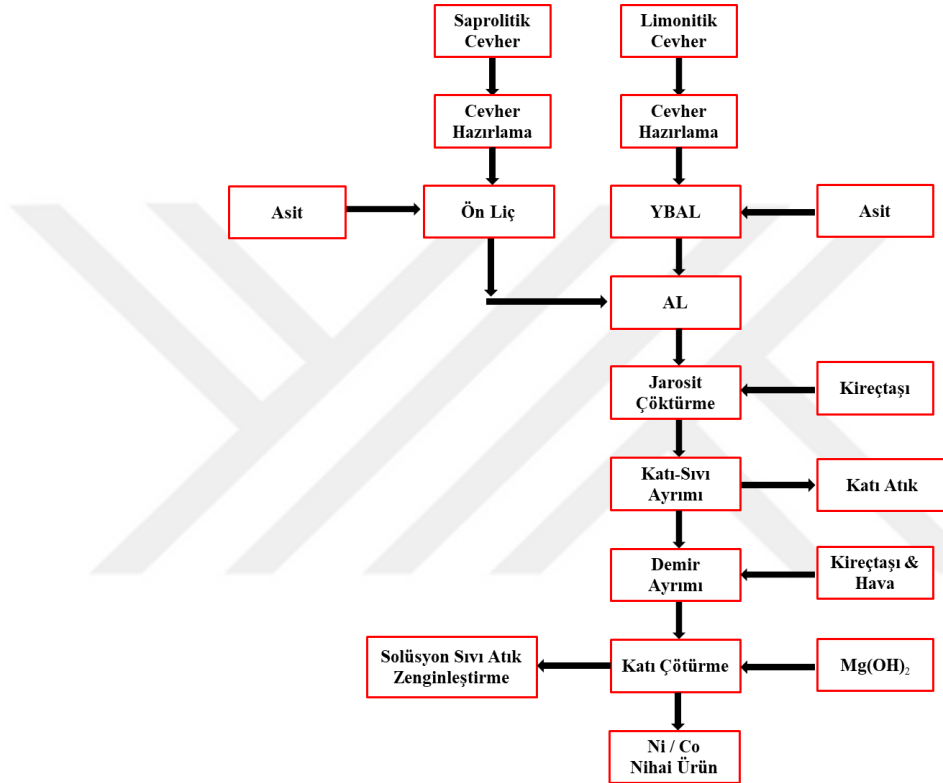


Şekil 2.9 Caron prosesinin şematik gösterimi (Monhemius, 1987)

2.2.2.5 EPAL Prosesi

EPAL prosesi, yüksek basınçlı asit liçi prosesi sonrasına bir ilave adım olan atmosferik basınçlı liç prosesi eklenerek oluşturulmuştur. Yüksek basınçlı asit liçine maruz kalmış saprolitik cevher atmosferik basınçta asit ilave edilerek tekrar liç edilir. Böylelikle bu yöntem daha fazla ham cevher tüketebilir. Yöntemin ilk aşamasında, HPAL sonrası kalan yüksek asitli pülpü nötralize etmek için cevher eklenerek AL işlemi gerçekleştirilir. Böylece liç çözeltisinin nikel tenörü arttırılır. İkinci aşamada ise çözeltiden götit veya natrojarozit olarak bir miktar demir çökmesi için kireç taşı

eklenerek pH arttırılır ve indüklenmiş jarosit çökmesi meydana gelir. Sonrasında katı-sıvı ayrımı gerçekleşir, tekrar kireç taşı eklenerek demir ayrılır ve kalan ürün $Mg(OH)_2$ ilavesi ile çöktürülerek nikel ve kobalttan oluşan nihai ürün elde edilir. Bu yöntem (BHP 2001, ve Liu vd, 2004) öncülük etmişlerdir. Yöntemin akım şeması Şekil 2.10’de verilmiştir (Dalvi 2004, Kyle, 2010).



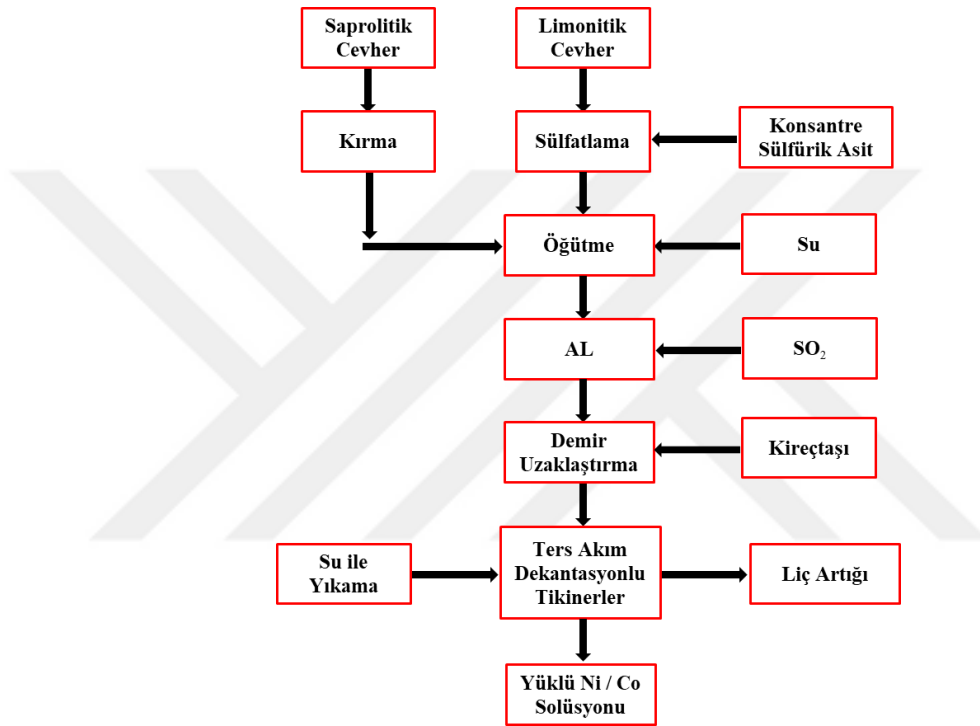
Şekil 2.10 EPAL yöntemi şematik gösterimi (Kyle, 2010)

2.2.3 Yeni Teknolojiler

2.2.3.1 SAL Prosesi

Bu prosesteki yenilik; cevher hazırlama aşamalarından öğütme kısmında, konsantre sülfürik asidin doğrudan limonit cevherine eklenmesidir. Yüksek asitlik, reaksiyon ısısıyla birleşerek nikel ve kobaltın iyi sülfatlanmasını sağlamaktadır. Sülfatlamanın ardından, limonit cevheri kırılmış saprolit cevheri ile su ilavesiyle karıştırılarak değirmende öğütülür. Öğütme sonrasında çıkan pülp atmosferik basınçlı asit liçi işlemi

için beslenmeye hazır hale gelmiştir. Atmosferik liçte kobalt çözünmesini arttırmak için SO_2 ilavesi yapılabilir. Demirin ise götit olarak uzaklaştırılması kireç taşı ilavesiyle gerçekleştirilir. Sonrasında tikinerlerdeki ters akımlı çökeltme ile yüklü liç çözeltisi saflaştırılır ve nikel ve kobalt rafinelerine satılmak üzere karışık bir hidroksit çökeltisi üretilir. Bu veriler (Verbaan vd, 2007) tarafından sağlanmıştır. Prosesin akım şeması Şekil 2.11’de verilmiştir (Kayle 2010).



Şekil 2.11 SAL prosesinin şematik görüntüsü (Kyle 2010)

2.2.3.2 Hidroklorik Asit Liçi Prosesleri

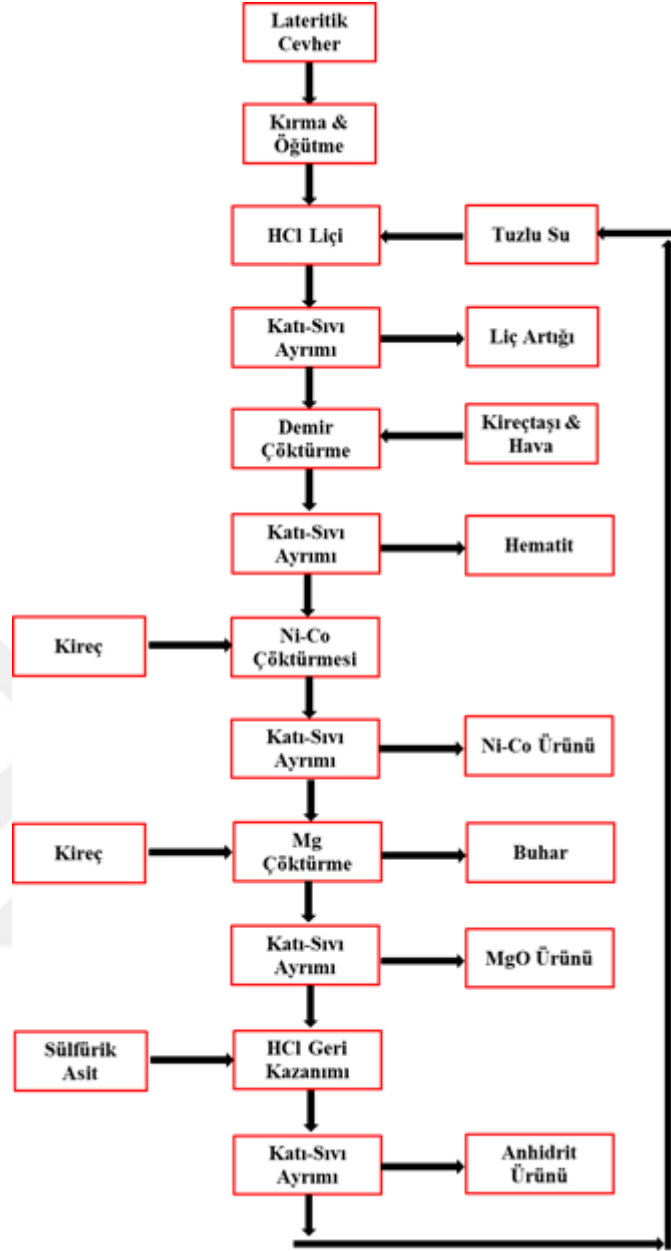
Lateritik nikel cevherlerinin atmosferik liçinde hidroklorik asit kullanılmasının, sülfürik asite göre satılabilir hematit üretimi için daha düşük asit sarfiyatı, hem saprolit hem de limonitik cevherlere uygulanabilirliği, liç sıvısının nihai nikel oksit ürünü üretmek için daha elverişli olması gibi avantajları olduğunu savunmuşlardır (Gibson ve Rice, 1977; McDonald and Whittington, 2008). Hidroklorik asit liçi prosesleri üç bölümden oluşmaktadır.

2.2.3.3 Jaguar Nikel Atmosferik Klorür Liçi

Lateritik nikel cevherlerinin asit liçi yöntemiyle hidrometalurjik olarak işlenmesindeki demir kontrolü ve asit tüketimi gibi iki büyük sorunun üstesinden gelebilme amacıyla ilk olarak 2003 yılında sunulmuştur. (Harris vd, 2006) patent başvurusunda demirin çöktürülmesinin çok az miktarda (<150 kg/t) hidroklorik asit ilavesiyle gerçekleşebileceğini savunmuştur. Bunun kaynağı olarak da yüksek tuzlu su konsantrasyonunun hidroklorik asidin aktivitesini arttırmasını göstermiştir (Harris vd, 2004). Bu yaklaşıma göre hidroklorik asit, nikel ve kobalt eldesinden sonra magnezyum klorür çözeltisinin pirohidrolizi yoluyla geri kazanılacaktı fakat (McDonald ve Whittington, 2008) tarafından hidrojen klorür gazının aşındırıcılığı ve pirohidroliz aşaması için oldukça yüksek enerji gereksinimi sebebiyle getirdiği eleştiri getirilmiştir. Buna rağmen çalışmalarına devam eden (Harris vd, 2006a, 2006b, 2008) pirohidroliz yöntemini hidroklorik asitin damıtılmasıyla değiştirip prosesin gelişimine devam etmiştir (Kayle 2010).

2.2.3.4 Intec Laterit Prosesi

Jaguar prosesine benzer bir yöntem olan İntec, hidroklorik asidin geri dönüşümü için sülfürik asit kullanarak pirohidroliz ihtiyacını ortadan kaldırmıştır. Ayrıca magnezyum klorür tuzlu suyundan daha ekonomik bir alternatif olan kalsiyum klorürü kullanmıştır. Ancak bu yöntemle 2 saat içinde %95'ten fazla nikel ve kobalt çözünmesi elde etmek için 150-180 °C gibi yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulmaktadır. Proses, liç edilen cevhere hidroklorik asit ve kalsiyum klorür eklenmesini gerektirir. Bassanit ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) kalsiyum klorür çözeltisine sülfürik asit eklenmesiyle işlemin bir yan ürünü olarak meydana gelir ve liç artığı ile bertaraf edilmesi veya bir yan ürün olarak satılması gerekir. Bu prosesin akım şeması (Moyes vd, 2005; Wood ve Tong, 2005) tarafından sağlanmıştır. Akım şeması Şekil 2.12'te verilmiştir (Kayle 2010).



Şekil 2.12 Intec prosesi şematik gösterimi (Kayle 2010)

2.2.3.5 ARNi Prosesi

The ARNi prosesi, birincil reaktifleri geri kazanmayı ve liç sonrası oluşan atık akışlarını mümkün olduğunda minimum seviyeye indirmeyi amaçlayan bir atmosferik basınçlı hidroklorik asit liçi işlemidir. İlk olarak limonitik cevher, sülfürik asitten daha ucuz olan magnezyum uzaklaştırma aşamasıyla yenilenen hidroklorik asit ile atmosferik liç işlemi gerçekleşir. Bu aşamada, hidroklorik asidin aktivitesi limonit liçi

2.3 Deneysel Tasarım

Çeşitli kullanım alanına sahip olan deneysel tasarım yöntemleri; bilim dünyasında önemli yer tutan deneyler, prosesler veya sistemlerin çalışma mekanizmasını anlamak için uygulanmaktadır. Çoğunlukla prosesler ile ilgili veri elde etmek için deney yapılmasında ve deneylerden alınan verilerin değerlendirilip yeni varsayımların oluşmasında rol oynamaktadır. Deneysel tasarım yöntemlerinin dört temel alanda incelendiği bilinmektedir. (1) Tarama: Uygulanan prosesteki önemli faktörlerin tespit edilmesini sağlamaktadır. Prosesi etkileyen fazla sayıda faktör olduğunda, hangi faktörlerin üzerinde durulması ve uygun şartların belirlenmesinin önemini ortaya koymaktadır. Plackett-Burman ile faktöriyel dizaynları bu amaçla kullanılmaktadır. (2) Optimizasyon: Tarama dizaynları ile elde edilen etkili parametrelerin en uygun sonuçlarının tespit edilmesidir. Sistematik uygulamalarda, kaliteli optimizasyon işlemi sayesinde hızlı bir şekilde sonuçlara ulaşmak mümkündür. Çoğunlukla uygulanan optimizasyon metotları ise Simpleks algoritması ile merkezi kompozit dizaynlardır. (3) Zaman Tasarrufu: Temel yöntemlerle yapılan testlerde parametrelerin etkisi, bir parametrenin değiştirilip öbür parametrelerin sabit tutulmasıyla gözlemlenebilir. Fazlaca faktörün etkilerinin incelenmesi için klasik yöntem oldukça zaman ve yüksek maliyet gerektirmektedir. Deneysel tasarım uygulamalarının özellikle endüstriyel alanlarda sağladığı en büyük avantaj kısa zamanda gerçekleşmesidir. (4) Modelleme: Tarama tasarımıyla optimizasyon sonuçları tüm faktörlerin etkilerini matematiksel model sayesinde ifade edebilmektedir. Modelden hesaplanarak tahmini deney sonucu değerleri bulunur. Bu sayede tahmin edilen sonucun deneysel anlamda da tutarlılığını test etmek mümkündür (Çetintaş, 2014; Oehlert, 2010).

2.3.1 Yanıt Yüzey Yöntemi

Yanıt yüzey yöntemleri, en yararlı yanıt koşullarını elde etmek üzere bağımsız değişkenlerin (faktörlerin) en uygun koşullarının belirlenmesi için model yaratmakta kullanılan matematiksel ve istatistiksel yöntemlerin bütünüdür.

$$y = f(x_1, x_2) + \varepsilon \quad E(y) = f(x_1, x_2) \quad (2.14)$$

Eşitlikte; y yanıt, x_1 ve x_2 parametre düzeyleri, ε hata, E ise tahmin edilen yanıt fonksiyonudur. Genellikle, yanıt; x_1 ve x_2 düzeylerine göre oluşturulan yanıt yüzey grafikleriyle, yüzey şekline görsel açıdan bakmamızı sağlayan kontür grafikleriyle gösterilir. Bu grafiklerde, sabit yanıt çizgileri x_1 ve x_2 düzleminde çizilir ve tüm kontürler, yanıt yüzeyinin bir yükseklik noktasına karşılık gelmektedir. Yanıt yüzey yöntemlerindeki genel problemler, yanıt ve bağımsız değişkenler etkileşiminin bilinmeyişiinden kaynaklanır. Bu sebeple, yanıt yüzey yöntemlerindeki öncelik yanıt ve bağımsız değişkenlerin gerçek ve fonksiyonel bağlantının tanımlanmasıdır. Yanıt ve bağımsız değişkenler doğrusal fonksiyonla iyi bir şekilde modellendiği zaman, o fonksiyon 1. dereceden modeli ifade eder.

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + \varepsilon \quad (2.15)$$

Sistemde eğrisellik varsa, ikinci dereceden bir model kullanılmalıdır (Çetintaş, 2014; Hinkelmann ve Kempthorne, 2005).

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (2.16)$$

Eşitlikte; x_1, x_2, x_k yanıtı etki eden değişkenler, β_0 sabit, i ($i= 1, 2, k$) lineer katsayı, β_{ii} ile β_{ij} ($i= 1, 2, k$ ve $j= 1, 2, k$) 2. Dereceden bir katsayı ve etkileşim katsayısı ve ε ise hatadır.

2.3.2 Merkezi Kompozit Tasarımı

Merkezi kompozit tasarımı, sistemde etkili temel etkenler incelendikten sonra tasarımı fazla kapsamlı modelle tanımlamak üzere kullanılmaktadır. Merkezi kompozit tasarımı, en yüksek ya da en düşük sonuç için en uygun koşulların belirlenmesinde optimizasyon amaçlı, aynı zamanda sonuçların parametreler ile bağlantısını matematiksel bir biçimde tahmininde modelleme amacıyla da uygulanmaktadır. Merkezi kompozit tasarımı ile tespit edilmiş faktörlerin etkileri ve etkileşimleri, aynı şartlarda yapılan testler sayesinde bulunan deneysel hataların kontrolü ve tüm parametrelerin parabolik etkilerini tanımlayan deney matrisi sonrasında elde edilen polinom model vasıtasıyla incelenerek optimum şartlar bulunmaktadır (Çetintaş 2014, Montgomery, 2017).

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{1 \leq i < j \leq k} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (2.17)$$

Seçilen bağımsız değişkenler (X_i) ve girilmiş değerler (x_j) arasındaki eşitlik aşağıdaki gibidir.

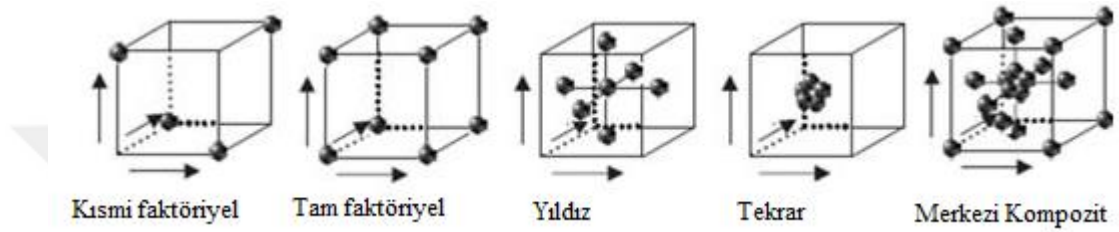
$$x_i = \frac{(X_i - X_0)}{\Delta x} \quad (2.18)$$

Denklemden, X_0 merkez noktasında bulunan X_i 'nin girilmemiş değeri ve Δx düzey değişimini ifade etmektedir.

$$N = 2^k + 2k + 1 \quad (2.19)$$

Eşitlikte k faktör sayısıdır. 2^k ise faktöriyel tasarımdaki test sayılarını, $2k$ yıldız tasarım test sayılarını ve 1 ise orta düzeydeki test sayısı anlamını taşır. 2^k da bulunan düzeyler $(+1)$, $2k$ da bulunanlar $(\pm\alpha)$, 1 de bulunanlar ise (0) dır. ' α ' değeri dairesel ve ortogonal tasarıma göre çeşitli düzeylerde yer almaktadır.

$$\alpha = \pm\sqrt[k]{2^k} \text{ (Dairesel Tasarım)}, \alpha = \pm\sqrt{k} \text{ (Ortogonal Tasarım)} \quad (2.20)$$



Şekil 2.14 Üç faktörlü merkezi kompozit dizayn yapısı (Brereton, 2007)

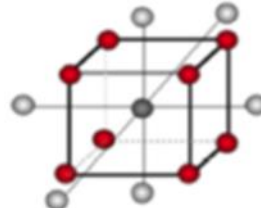
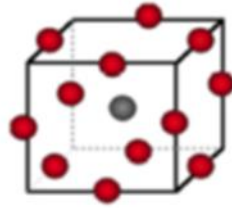
2.3.3 Box-Behnken Dizaynı

Box ve Behnken öncülüğünde 1960'lı yıllarda oluşturulan tasarımda, üç ya da daha fazla değişkenli prosesler düşük orta yüksek olmak üzere üç farklı seviyede incelenebilecek bir matris kullanılmaktadır. CCD ile karşılaştırıldığında oldukça avantajlı bir metot olan BBD, deney sayısı $2k(k-1) + nc$ formülüyle belirlenir. Toplam deney sayısındaki k değişken sayısını, nc ise merkez noktasındaki deney sayısını ifade etmektedir. Ayrıca BBD, CCD ile aynı şartlarda bile daha az deney sayısı gerektirmektedir. BBD tüm küresel tasarımlara sahip olması ve yalnızca 3 seviyeli bir çalışma gerektirmesi dolayısıyla avantajlı konumdadır. Diğer bir yandan her değişken ayrı ayrı üç farklı seviyede incelenebildiğinden ve tüm değişkenlerce minimum ve maksimum sınırlar eş zamanlı kapsanamaması sebebiyle, sınırdaki değerlerin sebep olabileceği uyumsuz sonuçlar önlenmiş olur. Tasarımın başlıca adımları; Seçilen değişkenlere göre deney planı tasarlanır. İstatistiksel olarak tasarlanmış deneyler gerçekleştirilir. Matematiksel modeldeki katsayılar tahmin edilir ve modelin doğruluğu kontrol edilir. Son olarak optimize koşulları tahmin etmek için cevap analizi yapılır ve bu tahminler deneysel olarak onaylanır. Şekil 2.15'de CCD ve BBD

yöntemlerinin 3 seviyeli bir sistemdeki şematik gösterimi verilmiştir (Erkoç, 2021; Ferreira ve diğ, 2017; Mousavi ve diğ, 2018; Narendran ve diğ, 2019; Wang ve Wan, 2009).

Box-Behnken Tasarımlar

Merkezi Kompozit Tasarımlar



Şekil 2.15 CCD ve BBD yöntemlerinin 3 seviyeli sistemdeki şematik gösterimi (Mousavi vd, 2018)

2.4 Lateritik Nikel Cevherleri üzerine Yapılmış Çalışmalar

Bu bölümde, literatür taraması yapılmış olup ülkemizde ve dünyada ilgili çalışmalar yıllara göre özet halde sunulmuştur.

Senanayake vd, (2004) yapmış oldukları çalışmada; Bulong, Batı Avusturalya bölgesi 90-125 µm tane boyutundaki, götit manyetit ve hematit içeren limonitik nikel lateritlerine. 0-0,72 mol/l sülfürik asit, 6 saat liç süresi, %10 katı oranı ve 90 °C sıcaklıkta atmosferik liç deneylerini uygulamışlardır. Nikel ve demirin çözünmelerinin aynı eğilimde olduğunu ve küçülen çekirdek modelinden katı ürün tabakası modeline uygunluğunu belirlemiştir. (Senanayake ve Das, 2004).

Onur, (2005) yapmış olduğu tez çalışmalarında, Orhaneli (Bursa) yöresi nikel cevherinin mika yapısı içinde bulunduğunu, fiziksel ve fizikokimyasal yöntemlerle zenginleştirilemediğini ve nikel ile kobaltı sülfürik asit liçi yöntemiyle kazandıklarını belirtmiştir. Optimum çözündürme koşullarında (623,4 kg/t asit tüketimi, 60 °C ortam sıcaklığı ve 8 saatlik çözündürme) %86,9 Ni ve %81,3 Co çözünme verimlerine ulaşılmışlardır (Onur, 2005).

Göveli, (2006) yapmış olduğu tez çalışmalarında, Manisa-Gördes yöresi lateritik nikel cevherine atmosferik liç deneyleri uygulamıştır. Optimum koşulları; %87,26 Ni, %81,85 Co ve %79,72 Fe çözünme oranları için, 3 M HCl asit konsantrasyonu, 180 dakika liç süresi, 100 °C sıcaklık, %30 katı oranı, -1 mm tane boyutu olarak belirlemiştir (Göveli, 2006).

Ağaçayak, (2008) yapmış olduğu tezi kapsamında, zenginleştirme yöntemlerini uygulamış ve en yüksek nikel çözünme verimini sülfürik asit (H₂SO₄), hidroklorik asit (HCl) ve nitrik asit (HNO₃) kullanarak asit liçi yöntemiyle elde etmiştir. Kullanılan bütün asitlerde, nikel çözünmesi %100'e ulaşmış ve nikel çözündürmesinin teknolojik olarak mümkün olabileceğini ortaya koymuştur. (Ağaçayak, 2008).

Büyükakıncı ve Topkaya, (2009) yapmış oldukları çalışmalarında, Gördes (Manisa) nikel yatağından nontronitik ve limonitik tip lateritlerle, atmosfer basıncında sülfürik asit liçi deneylerini uygulamışlardır. 95 °C sıcaklıkta, 24 saatin sonunda nontronitik cevher için %96 Ni, %63,4 Co çözünme verimleri bulurken, Limonitik cevher için %93 Ni ve %75 Co çözünme verimleri elde etmişlerdir. Nontronitik cevher için 669 kg/t, Limonitik cevher içinse 714 kg/t sülfürik asit harcamışlardır (Büyükakıncı ve Topkaya, 2009).

Kaya ve Topkaya, (2010) yapmış oldukları çalışmalarında, Manisa-Gördes yöresi lateritik nikel cevherine yüksek basınçlı asit liçi deneyleri uygulamışlardır. Liç sıcaklığı, süresi, asit/cevher oranı, tane boyutu gibi parametreler, liç işlemi öncesi ısıtma işlemi, HCl, NaCl, Na₂SO₄, ve FeSO₄ eklentilerinin nikel kazanımına olan etkilerini çalışıp optimum koşulları elde etmişlerdir. Koşullar; %90 Ni verimi eldesi için, 60-90 dakika, 255 °C sıcaklık, 300 kg/t asit tüketimi, %30 katı oranı ve -1.4 mm tane boyutu olarak belirlemiştir (Kaya ve Topkaya 2010).

Luo vd, (2010) yaptıkları çalışmalarında, Çin'in güneybatı bölgesindeki saprolitik laterit cevherine farklı süre ve sıcaklık koşullarında atmosferik basınçta sülfürik asit liçi deneyleri uygulamışlardır. Sonuç olarak, 500 devir/dk karıştırma hızı, 90 °C

sıcaklık, hacimce %10 sülfürik asit, 5 dakika liç süresi ve 1/3 katı oranı koşullarında %84,8 nikel verimi elde etmişlerdir (Luo vd, 2010).

Kaya ve Topkaya, (2011) yapmış oldukları çalışmalarında Gördes (Manisa) yöresi lateritik nikel cevherlerine yüksek basınçlı asit liçi deneyleri uygulamışlardır. 255 °C sıcaklık, 0.3 sülfürik asit/cevher, -850µm tane boyutu ve 1 saat liç süresi şartları altında %87,3 Ni ve %88,8 Co çözünme verimleri elde etmişlerdir. Ayrıca nikel ve kobaltın çözünme verimlerini HCl, demir iyonları, bakır iyonları ve kükürt gibi çeşitli katkı maddeleri ilavesi ile %3 oranında arttırdıklarını vurgulamışlardır (Kaya ve Topkaya, 2011).

Girgin vd, (2011) yapmış oldukları çalışmalarında Adatepe (Eskişehir) bölgesi lateritik nikel cevherine atmosferik basınçlı sülfürik asit liçi deneyleri uygulamışlardır. Nikel çözünme verimlerini, 120 dakika sürede 95 °C sıcaklığında %45 ve %60 sülfürik asit oranlarında %98,6 ve %99,2 olarak bulmuşlardır. Ayrıca sülfürik asit konsantrasyonunun 95 °C'de %60'ın üzerine çıkması silikon içeren ferrik sülfat tipi bileşiklerin muhtemel oluşumu nedeniyle Ni çözünmesini olumsuz yönde etkilediğini vurgulamışlardır (Girgin vd, 2011).

Ağaçayak ve Zedef, (2012) yapmış oldukları çalışmalarında, Karaçam (Eskişehir) bölgesi lateritik nikel cevherine sülfürik asit liçi uygulamışlardır. Nikel çözünme yüzdelерinin, artan H₂SO₄ konsantrasyonu, liç sıcaklığı ve azalan tane boyutu ile arttığını belirlemişlerdir. Nikelin difüzyon kontrollü olduğunu ve aktivasyon enerjisinin 68,66 kJ/mol olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca karıştırma hızının çözünme yüzdelерini önemli ölçüde etkilemediğini göstermişlerdir (Ağaçayak ve Zedef, 2012).

Thubakgale vd, (2013) yaptıkları çalışmada, Güney Afrika bölgesi saprolitik laterit nikel cevherine, sülfürik asit ile atmosferik basınçta liç deneyleri uygulamışlardır. Tane boyutu ve katı oranı değişkenleriyle yaptıkları testlerde 90 °C de 480 dakika sonunda 106-75 µm fraksiyonunda %98 nikel çözünme verimi elde etmişlerdir. Ayrıca liç kinetiğinin nikel için difüzyon kontrollü, kobalt için 25 °C de difüzyon 90 °C de kimyasal reaksiyon kontrollü olduğunu belirtmişlerdir (Thubakgale vd, 2013).

Çoban, (2014) yapmış olduğu yüksek lisans tezi kapsamında, lateritik cevhere öncelikle atmosferik basınçlı asit liçi daha sonra asitle muamele-kavurma-liç sürecini uygulamışlardır. Direkt olarak sülfürik asit ile 150 g/lit asit konsantrasyonunda, 80 °C liç sıcaklığı ve 120 dakika liç süresinde, %10 pülp yoğunluğu ile tane boyutu -0,074 mm, altındaki şartlarda, %69,89 Ni ve %62,80 Co liç verimleri elde ederlerken, cevherin 1,5 katı asit miktarında ve 300 °C kavurma sonunda ise %76,80 Ni ve %45,75 Co çözünme verimleri elde etmişlerdir (Çoban, 2014).

Mohammadreza vd, (2014) yaptıkları çalışmada Fars eyaleti (iran) bölgesi %0,88 Ni, %0.06 Co ve %29.89 Fe içeren, dolomit kuvars manyetit ve götit ana minerallerinden oluşan, lateritik nikel cevherine. Sülfürik ve sitrik asit ile atmosferik basınçta karıştırma liçi deneyleri uygulamışlardır. Çalışma sonucunda 4 saat sonunda, 95 °C sıcaklıkta, 5 N asit konsantrasyonunda ve 1000 devir/dk karıştırma hızıyla %83 nikel verimi elde etmişlerdir (Mohammadreza vd, 2014).

MacCarthy vd, (2014) yapmış oldukları çalışmalarında, Batı Avusturalya bölgesi lateritik nikel cevherine atmosferik asit liçi yöntemini uygulamışlardır. Silisli götit ve götit minerallerinden oluşan bu cevherde silis içeren götit mineralinin daha fazla asit tükettiğini, -2 mm boyutundaki cevherlerin verimleri aynı olduğu için tane boyutu etkisinin gözlenmediğini ve 4 saat liç süresi sonucunda, sıcaklık artışıyla (70 => 95 °C) nikel ile kobalt ekstraksiyonlarının (<%20 => %76) arttığını vurgulamışlardır (MacCarthy vd, 2014).

Saka, (2014) yapmış olduğu yüksek lisans tezi kapsamında, Manisa-Gördes bölgesi lateritik nikel cevherine atmosferik liç testleri uygulamıştır. Optimum koşulları; 104 °C sıcaklık, 1/5 katı/sıvı oranı, 378 g/L nitrik asit konsantrasyonu, -600 mikron tane boyutu 500 devir/dk karıştırma hızı ve 48 saat liç süresi olarak belirlemiştir. Bu sonuçlara göre %95,4 Ni, %96,6 Co ve %78,8 Fe çözünme verimi elde etmiştir (Saka, 2014).

Önal ve Topkaya, (2014) yapmış oldukları çalışmalarında Çaldağ (Manisa) bölgesi lateritik nikel cevherine yüksek basınçlı sülfürik asit liçi deneylerini uygulayıp optimum

şartları 250 °C sıcaklık, 325 kg/t sülfürik asit, 1 saat liç süresi ve -1 mm olarak belirlemişlerdir. Optimum şartlarda %94,1 Ni, %94,0 Co çözünme verimleri elde etmişlerdir. Ayrıca HPAL prosesi ile yığın liçinden daha yüksek verimler elde edildiğini ve yüksek oranda skandiyum ekstrakte ettiklerini vurgulamışlardır (Önal ve Topkaya, 2014).

Korkmaz, (2014) yılında yapmış olduğu yüksek lisans çalışmasında, Manisa-Gördes yöresi limonitik nikel laterit cevherine atmosferik ve yüksek basınçlı asit liç deneyleri uygulamıştır. Optimum şartları; HPAL, 255 °C sıcaklık, 60 dakika, 324 kg/t asit konsantrasyonu, -850 mikron tane boyutu, %30 katı oranı ve 400 devir/dk karıştırma hızı olarak belirleyip %73,2 Ni, %76,8 Co ve %2,7 Fe çözünme verimleri elde etmiştir. AL, -1,7 mm tane boyutu, 48 saat liç süresi nitrik ve sülfürik asit için, 24 saat hidroklorik asit için, 5 M asit konsantrasyonu, %20 katı oranı ve 500 devir/dk karıştırma hızı olarak belirleyip %93 ün üzerinde Ni ve Co, %80 in üzerinde ise Fe çözünme verimleri elde etmiştir (Korkmaz, 2014).

Baştürkçü ve Acarkan, (2016) çalışmalarında, Çaldağ (Manisa) yöresine ait lateritik nikel cevherine Digestion (Asit ile muamele), Roasting (Kavurma), Leaching (Liç), Precipitation (Çöktürme) (DRLP) süreçlerini uygulamışlardır. Optimum şartları, 200 °C’de 1 saat boyunca ağırlıkça %40 sülfürik asitle muamele, 700 °C’de 15 dakika kavurma, 1/5 katı oranında 30 dakika boyunca su ile liç ve 60 °C’de pH 3 değerinde çöktürme olarak belirlemişlerdir. Bu koşullarda %86,2 Ni ve %94,2 Co çözünme verimleri elde etmişlerdir. Ayrıca kavurma aşamasında eklenen Na₂SO₄ miktarı arttıkça Ni, Co ve Fe ekstraksiyonlarında arttığını göstermişlerdir (Baştürkçü ve Acarkan, 2016).

Çiftçi, Atik ve Gürbüz, (2016) yapmış oldukları çalışmalarında, asidofilik mezofilik At. ferrooxidans ve At. Thiooxidans bakteri kültürlerini kullanarak Çaldağ (Manisa) lateritik nikel cevherinden biyoliç yöntemi uygulamışlardır. En yüksek nikel, demir ve kobalt çözünme verimleri At. thiooxidans bakteri kültürü ile elde etmişlerdir. Biyoliç deneyleri 135 devir/dk. çalkalama hızında ve 30 °C sıcaklık şartları altında %1 katı

oranı ve %7 kükürt içeren ortamda yapılmış ve %94 Ni, %83 Co ve %92,6 Fe çözünme verimleri elde etmişlerdir (Çiftçi, Atik ve Gürbüz, 2016).

Çetintaş ve Bingöl, (2016) yapmış oldukları çalışmalarında Uzunpınar (Kayseri) bölgesi lateritik nikel cevherine sülfürik asit liçi deneylerini uygulamışlardır. RSM ile liç parametrelerini optimize etmişlerdir. Optimum şartları, 95 °C sıcaklık, -106 µm tane boyutu, 3,1 mol/L H₂SO₄ asit miktarı, 27,5 mL/g katı oranı, 4 saat liç süresi olarak belirlemişlerdir. Optimum şartlarda %97,99 Ni çözünme verimi elde etmişlerdir (Çetintaş ve Bingöl, 2016).

Kurşunoğlu ve Kaya, (2016) yapmış oldukları çalışmalarında Çaldağ (Manisa) bölgesi lateritlerine atmosferik basınçlı asit liçi deneyleri gerçekleştirmişlerdir. Bu koşullar altında (2 M sülfürik asit, -0.053 mm tane boyutu, 90 °C, 10/1 sıvı-katı oranı, 6 saatlik bir liç süresi ve 500 devir/dk karıştırma hızı) nikel ve kobaltın %90'ından fazlası ekstrakte edildiğini göstermişlerdir. Ayrıca sıvı-katı oranının Çaldağ lateritik nikel cevherinden nikel ve kobalt ekstraksiyonunda etkili bir rol oynadığını vurgulamışlardır (Kurşunoğlu ve Kaya, 2016).

Baştürkçü vd, (2016) yapmış oldukları çalışmalarında, Manisa-Gördes bölgesi laterit cevherine atmosferik liç deneyleri uygulamışlardır. 500 devir/dk karıştırma hızı, 80 °C sıcaklık, 1/8 katı/sıvı oranı 725 kg/t sülfürik asit tüketimi ve 24 saat liç süresi şartları ile %94,3 Ni, %90 Fe ve %96,2 Co çözünme verimleri elde etmişlerdir (Baştürkçü vd, 2016).

Üçyıldız ve Girgin, (2017) yapmış oldukları çalışmalarında, %1,37 Ni, %0,076 Co ve %47,72 Fe₂O₃'e sahip yerel bir lateritik nikel cevheri örneğinin yüksek basınçlı sülfürik asit liç davranışını, kimyasal ve X-ışını kırınım analizleri kullanarak araştırmışlardır. Optimum şartları, 240 °C sıcaklık , 2 saat liç süresi, 0,3 asit/cevher H₂SO₄ miktarı ve -305 µm tane boyutu olarak belirlemişlerdir. Bu şartlar altında, %96,6 Ni ve %95,4 Co çözünme verimleri elde etmişlerdir. Liç sıcaklığı ve liç süresinin artmasının, çözülmüş Ni ve Co miktarını sürekli olarak arttırdığını ve

lateritik nikel cevherinden çözünmüş Fe miktarını sürekli olarak azalttığını göstermişlerdir (Üçyıldız ve Girgin, 2017).

Aras ve Ağaçayak, (2017) yapmış oldukları çalışmalarında, Gördes (Manisa) yöresi lateritik nikel cevherlerine hidrojen peroksitli hidroklorik asit ile çözündürüp Taguchi yöntemiyle optimize etmişlerdir. Optimum şartları, %1 katı-sıvı oranı, 70 °C sıcaklık, 3M HCl + 0,1 M H₂O₂, 240 dk liç süresi olarak belirlemişlerdir. Bu şartlar altında %90,66 Ni çözünme verimi elde etmişlerdir. Ayrıca nikel ekstraksiyonuna en çok etki eden parametrenin sıcaklık olduğunu göstermişlerdir (Aras ve Ağaçayak, 2017).

Ağaçayak ve Aras, (2017) yapmış oldukları çalışmalarında, sodyum florür içeren sülfürik asit çözeltisinde Gördes (Manisa) lateritik cevherinden nikelin çözünme kinetiğini araştırmışlardır. 600 devir/dk karıştırma hızı, 40-80 °C sıcaklık, 0,1-0,5 mol/L sülfürik asit konsantrasyonu ve -150+106 µm tane boyutu şartları altında nikelin aktivasyon enerjisini 41,24 kJ/mol olarak hesaplamışlardır. Nikel çözünme hızının liç sıcaklığı, karıştırma hızı, sülfürik asit ve sodyum florür konsantrasyonundaki bir artışla arttığını göstermişlerdir (Ağaçayak ve Aras, 2017).

Baştürkçü vd, (2017) yapmış oldukları çalışmalarında Çaldağ (Manisa) bölgesinden temin ettikleri lateritik nikel cevherine atmosferik sülfürik asit liçi deneylerini mekanik aktivasyon ile gerçekleştirmişlerdir. 85 °C sıcaklıkta, %30 sülfürik asit konsantrasyonunda, (1/2,5) katı/sıvı oranında ve 2 saat liç süresinin sonunda %80,6 Ni, %84,5 Co çözünme verimleri elde etmişlerdir. Mekanik aktivasyonun, lateritik nikel cevherinin liç kinetiğini 4 kez hızlandırdığını ve asit tüketimi konusundaki avantajlarını vurgulamışlardır (Baştürkçü vd, 2017).

Parlak, (2017) yapmış olduğu doktora tezi çalışmasında, Manisa-Çaldağ yöresi limonitik tip lateritik nikel cevherine atmosferik liç testleri uygulamıştır. 240 dakikada, %20 katı oranı, 95 °C sıcaklıkta ve %10 sülfürik asit konsantrasyonu ile %91,04 Ni, %47,98 Co ve %86,96 Fe çözünme verimleri elde etmiştir. Önerdiği akım şeması ise 15 dakika mekanik aktivasyon sonrası 60 dakika 75 °C sıcaklıkta %20 katı oranında %10 H₂SO₄ konsantrasyonunda liç testidir (Parlak, 2017).

Kurşunoğlu vd, (2018) yapmış oldukları çalışmalarında, Çaldağ (Manisa) laterit nikel cevherlerinin sülfürik asit liçine askorbik, sitrik, maleik ve stearik asitlerin eklenmesinin nikel ve kobaltın çözünme oranları üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. 1 mol/L sülfürik asit, 4 g/L askorbik asit, 80 °C sıcaklık ve 1/10 katı/sıvı oranı şartları altında %98 Ni ve %99 Co çözünme verimleri elde etmişlerdir. Ayrıca Askorbik Asit ilavesinin verimleri arttırdığını vurgulamışlardır (Kurşunoğlu vd, 2018).

Özcan vd, (2019) yapmış oldukları çalışmalarında, Mihalıççık-Eskişehir bölgesine ait lateritik bir nikel cevherinin detaylı mineralojisi ve zenginleştirme olasılıklarını araştırmışlardır. Tüm zenginleştirme çalışmaları sonucunda alınan en optimum sonucun tüvenan cevherden elenerek elde edilen -38 µm fraksiyonunda yüksek alan şiddetli yaş manyetik ayırma ile elde etmiştir. (Özcan vd, 2019).

Abalı vd, (2020) yapmış oldukları çalışmalarında, Manisa-Gördes bölgesi lateritik nikel cevherine atmosferik asit liçi deneyleri uygulamışlardır. Optimum koşullar; 95 °C sıcaklık, 150 dakika liç süresi, 20g/100 mL katı sıvı oranı ve %65 (w/v) sülfürik asit konsantrasyonu olarak belirleyip %90 Ni çözünme verimine ulaşmışlardır (Abalı vd, 2020).

Li vd, (2020) yapmış oldukları çalışmada; %1,15 Ni, %0,08 Co %14,06 Fe ve %29,35 Mg içeren, 150-75 µm tane boyutundaki, Yuanjiang (Çin) bölgesi laterit cevherine. 90 °C sıcaklıkta, 3 mol/L amonyum klorür ve 2 mol/L hidroklorik asit konsantrasyonunda, 1/6 katı oranında ve 1.5 saat süresince liç testleri yapmışlardır. Sonuç olarak; çözünme sırasını, Götite > Serpantin > Hematit > Manyetit olarak bulup Nikel için 4,01 kJ/mol, Kobalt için 3,43 kJ/mol ve Demir için 1,87 kJ/mol aktivasyon enerjilerini hesaplamışlardır (Li vd, 2020).

Çoban vd, (2021) yapmış oldukları çalışmalarında; Manisa çaldağ yöresi limonitik tipteki lateritik nikel cevherine atmosferik basınçta sülfürik asit liçi testleri gerçekleştirmişlerdir. Optimum liç koşullarını 150 g/l sülfürik asit konsantrasyonu, 80 °C sıcaklık, 90 dakika liç süresi, 74 µm tane boyutu ve %10 katı oranı olarak

belirlemişlerdir. %68,9 Nikel, %61,8 Kobalt çözünmesini optimum şartlarda elde edilmiştir (Çoban ve diğ., 2021).

Lateritik nikel cevherlerine uygulanmış diğer yerli ve yabancı çalışmalar ise Tablo 2.5 ve 2.6’da verilmiştir. Çalışmanın son bölümünde mevcut uygulamalar literatürdeki çalışmalarla karşılaştırılmıştır.

Tablo 2.5 Lateritik cevherler üzerine son yıllarda yapılmış yabancı çalışmalar

Maden Yatağı	Cevher Tipi	Cevher İçeriği	Yöntem	Deney Koşulları	Verim	Kaynak
Chahegheyb Fars, İran	Limonitik Laterit	%0,88 Ni %0,06 Co %29,89 Fe	AL	95 °C, 5 N H ₂ SO ₄ , 1000 d/dk, 4 sa, %15 k/s, -100µm	%83 Ni	Moham madreza vd, 2014
Mpumalanga Güney Afrika	Saprolitik Laterit	%0,1 Ni %0,01 Co %13,32 Fe	AL	90 °C, 4 M H ₂ SO ₄ , 200 d/dk 8 sa, -106+75 µm	%98 Ni	Thubakg ale vd, 2013
Yuanjiang Çin	Laterit	%1,15 Ni %0,08 Co %14,06 Fe	AL	2 M HCl + 3 M NH ₄ Cl, 300 d/dk, 90 °C, 1,5 sa -150+74 µm, 1/6 k/s,	%87 Ni %75 Co %21 Fe	Li vd, 2018
Batı Avustralya	Saprolitik Laterit	%0,93 Ni %0,04 Co %22,01 Fe	AL	95 °C, 640 kg/t H ₂ SO ₄ , 600-1000 d/dk, 4 sa, %40 k/s, -2mm	%80 Ni %78 Co	MacCart hy vd, 2016
Yuanjiang Güney batı Çin	Saprolitik Laterit	%1,38 Ni %0,023 Co %7,5 Fe	AL	90 °C, %10 v/v H ₂ SO ₄ , 500 d/dk, 5 dk, 1/3 k/s, d ₅₀ 25 µm	%84,8 Ni	Luo vd, 2010
Rudjinci Sırbistan	Laterit	%1,13 Ni %0,046 Co %14,90 Fe	AL	90 °C, 0,2 mol/L H ₂ SO ₄ , 700-900 d/dk, 2 sa, %10 k/s -200 µm	%78 Ni	Stopić vd, 2003
Endonezya	Limonitik Laterit	%1,22 Ni %0,14 Co %47,7 Fe	HPAL	250-270 °C, 600 d/dk, %20 H ₂ SO ₄ , 1 sa, %30 k/s, 1 µm	%>95 Ni %>90Co	Georgiou ve Papangelakis, 1998
Güney Yeni Kaledonya	Limonitik Laterit	%1,73 Ni %0,16 Co %41,6 Fe	HPAL	0,21-0,24 H ₂ SO ₄ a/c, 600 d/dk, 840 µm %25-33 k/s, (a) 250 °C (b) 270 °C	(a) %>90Ni (b) %>92Ni	Chou vd, 1977
Triada Yunanistan	Laterit	%0,73 Ni %0,06 Co %35,58 Fe	HL	660 kg/t H ₂ SO ₄ , 114 gün, -18mm	%60 Ni %36 Co	Agatzini vd, 2021
Rzanovo Makedonya	Saprolitik Laterit	%0,85 Ni %0,04 Co %27,70 Fe	AL	90 °C, 3 M H ₂ SO ₄ , 600 d/dk, 2 sa, %20 k/s, -37 µm	%84 Ni	Petrovski vd, 2019

Tablo 2.5 Devamı

Rzanovo Makedonya	Saprolitik Laterit	%0,85 Ni %0,04 Co %27,70 Fe	AL ve UT	75 °C, 3 M H ₂ SO ₄ , 2,5 sa, %20 k/s, -37 µm	%91,8 Ni	Paunovic vd, 2019
Rudjinci Sırbistan	Laterit	%1,13 Ni %0,046 Co %14,90 Fe	HPAL	220-240 °C, 210 g/L H ₂ SO ₄ , 2 sa,	%95 Ni	Stopić vd, 2004
Kastoria Yunanistan	Serpentin Laterit	%1,94 Ni %0,07 Co %13,17 Fe	HL	40 kg H ₂ SO ₄ /kg Ni, 10 gün, -15 mm	%60 Ni %45 Co	Agatzini ve Zafiratos 2004
Kastoria Yunanistan	Serpentin Laterit	%1,94 Ni %0,07 Co %13,17 Fe	AL	80 °C, 55 kg H ₂ SO ₄ kg/Ni, 2 sa, -150 µm	%74 Ni %51 Co	Agatzini ve Zafiratos 2004
Devolli Güneydoğu Arnavutluk	Laterit	%0,5-1,2 Ni*	HL	75 g/L H ₂ SO ₄ , 200 gün,	%80 Ni	Russel, 2011
Ba Sırbistan	Laterit	%1,12 Ni %30,66 Fe	HPAL	220-240 °C, 210 g/L H ₂ SO ₄ , 2sa, %40 k/s,	%85 Ni	Kambero vić vd, 2014

Tablo 2. 6 Lateritik cevherler üzerine son yıllarda yapılmış yerli çalışmalar

Maden Yatağı	Cevher Tipi	Cevher İçeriği	Yöntem	Deney Koşulları	Verim	Kaynak
Orhaneli Bursa	Laterit	%0,96 Ni %0,06 Co %14,61 Fe	AL	60 °C, 8 sa, 600 d/dk 120 g/L H ₂ SO ₄ , %10 k/s, -38 µm	%86,9 Ni %81,3Co	Onur, 2005
Gördes Manisa	Laterit	%1,84 Ni %0,132 Co %41,02 Fe	AL	100 °C, 3 N HCl, 3 sa, %30 k/s, -1mm	%87,26 Ni %81,85 Co %79,72 Fe	Göveli, 2006
Karaçam Eskişehir	Laterit	%1,84 Ni %0,03 Co %23,14 Fe	AL	80 °C, 200 d/dk 2 M H ₂ SO ₄ , 4 sa, -106 µm %20 k/s	%>99 Ni %79,48 Fe	Ağaçayak, 2008
Gördes Manisa	Limonitik Laterit	%1,28 Ni %0,083 Co %28,70 Fe	HPAL	255 °C, 1 sa, 0,3 a/c H ₂ SO ₄ , -850 µm %30 k/s	%87,3 Ni %88,8 Co	Kaya ve Topkaya, 2011
Adatepe Eskişehir	Limonitik Laterit	%1,28 Ni	AL	95 °C, -435 µm, %60 H ₂ SO ₄ , 2 sa, %30 k/s	%99,2 Ni	Girgin ve Üçyıldız, 2011

Tablo 2.6 Devamı.

Çaldağ Manisa	Limonitik Laterit	%1,41 Ni %0,062 Co %24,94 Fe	AL	80 °C, 2 sa, %10 k/s, -74 µm, 150 g/L H ₂ SO ₄ ,	%68,89 Ni %61,80 Co %46,2 Fe	Çoban, 2014
Çaldağ Manisa	Limonitik Laterit	%1,22 Ni %0,078 Co %32,7 Fe	HPAL	250 °C, -1mm, 1s 325kg/t H ₂ SO ₄ , %30 k/s, 400d/dk	%94,1 Ni %94 Co %1,7 Fe	Önal ve Topkaya, 2014
Uzunpınar Kayseri	Limonitik Laterit	%1,40 Ni %32,1 Fe	AL	95 °C, -106 µm, 3,1 mol/L H ₂ SO ₄ , 27,5 mL/g, 4 sa,	%97,99 Ni	Çetintaş ve Bingöl 2016
Gördes Manisa	Limonitik Laterit	%1,02 Ni %0,08 Co %31,47 Fe	AL	80 °C, -38 µm, 500 d/dk, 24 sa, 725 kg/t H ₂ SO ₄ , %12,5 k/s,	%94,3 Ni %90 Fe %96,2 Co	Bastürkçü vd, 2016
Orta Anadolu	Lateritik	%1,37 Ni %0,076 Co	HPAL	240 °C, 2 sa, 0,3 a/c H ₂ SO ₄ , -305 µm,	%96,6 Ni %95,4Co	Üçyıldız ve Girgin, 2017
Çaldağ Manisa	Limonitik Laterit	%1,47 Ni %0,12 Co %31,59 Fe	AL	95 °C, 4 sa, %20 k/s, -75 µm %20 H ₂ SO ₄ ,	%91,04 Ni %47,98 Co %86,96 Fe	Parlak, 2017
Çaldağ Manisa	Lateritik	%1,13 Ni %0,064 Co %22,18 Fe	AL	80 °C, 4sa, -53µm 1 m/L H ₂ SO ₄ + 4 g/L C ₆ H ₈ O ₆ , 1/10 k/s,	%98 Ni %99 Co	Kurşunoğlu vd, 2018
Gördes Manisa	Lateritik	%0,64 Ni %0,036 Co %18,18 Fe	AL	95 °C, -50 µm %65 H ₂ SO ₄ 20g/100mL 2,5sa	%90 Ni	Abalı, 2020
Çaldağ Manisa	Limonitik Laterit	%1,41 Ni %0,062 Co %24,94 Fe	AL	80 °C, 1,5sa, -74µm, %10 k/s 150g/L H ₂ SO ₄	%68,9 Ni %61,8 Co %46,2 Fe	Çoban vd, 2021

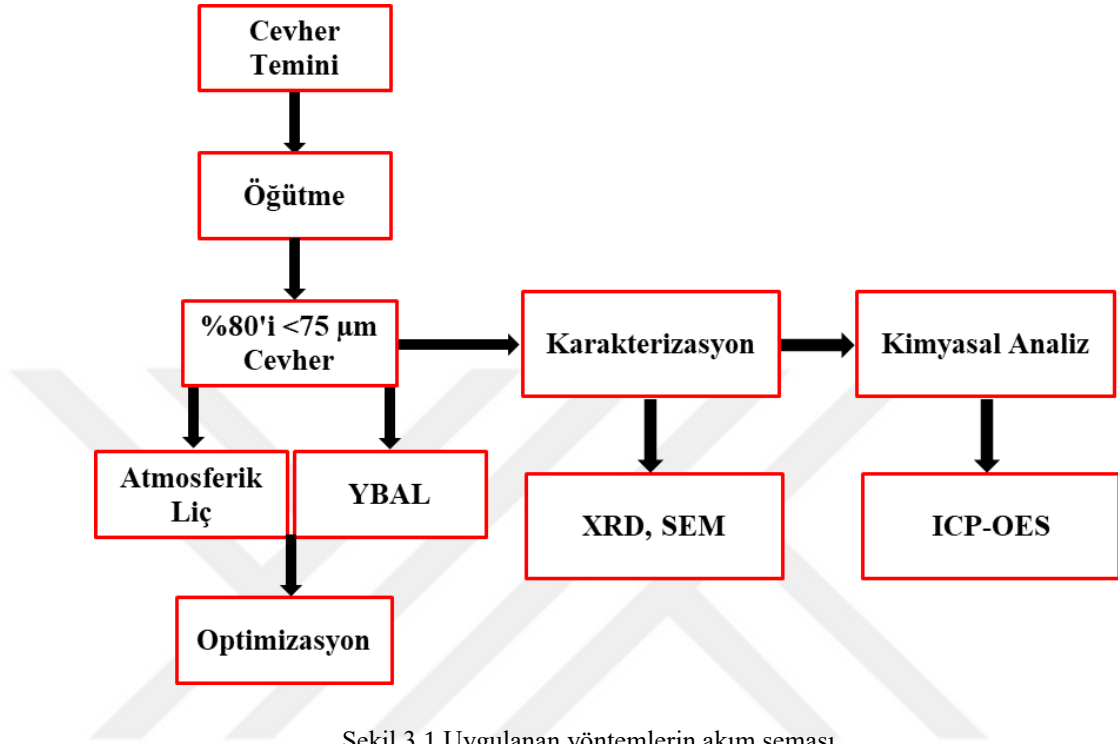
BÖLÜM 3

MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Cevher Hazırlama

Tez çalışması kapsamında deneysel aşamalarda değerlendirilen lateritik nikel cevheri, Manisa-Gördes yöresi lateritik nikel yatağından temin edilmiştir. Temin edilen cevher numunesi, DEÜ Maden Mühendisliği Bölüm laboratuvarlarında öncelikle ortam sıcaklığında kurutulmuştur. Yaklaşık 12 kg olan cevher numunesi konileme-dörtleme yöntemiyle eşit parçalara ayrılıp, döner numune bölücü ile homojenizasyonu sağlanmıştır. Numune karakterizasyon işlemleri için %80'i 75 mikronun altında olacak şekilde çubuklu değirmende öğütülmüştür. Öğütülmüş ve kimyasal analiz için hazırlanmış (vezin kabında etüvde bekletilip nem içeriği minimize edilmiş) cevher, CEM marka MARS6 model Mikrodalga Yakma Sistemi cihazı ile 45 dakika boyunca 200 °C sıcaklıkta 10'ar mL üçlü asit (Florik, Nitrik ve Klorik) ilavesiyle çözündürülmüştür. Yüklü çözelti sıvısı 100 mL cam balon jöjeye saf suyla tamamlanıp, Varian marka 710 ICP-OES model spektrofotometre ile metal içerikleri mg/L cinsinden okunmuştur. Ayrıca cevhere Eltra marka CS2000 model karbon kükürt analiz cihazıyla %C, %S tayini ve Hareus marka tüp fırında 1000 °C sıcaklıkta, 24 saat boyunca kızdırma kaybı testi yapılmıştır. Öğütülmüş cevherin tane boyutu analizi ise Horiba marka LA-950 model lazer saçınımlı tane boyutu dağılım analizörü cihazıyla ölçülmüştür. Son olarak helyum piknometresiyle yoğunluk tayini yapılan cevherin yoğunluğu 2,75 g/cm³ tür. Liç deneylerine tabi tutulacak Manisa-Gördes bölgesi lateritik nikel cevherine, DEÜ Jeoloji bölümü laboratuvarlarında, Rigaku marka MiniFlex600 modelindeki x-ışını difraktometresi ile CuK_α radyasyon ($\lambda=1.54059 \text{ Å}$) ve Ni filtre kullanılarak tarama hızı 2°/dk olacak şekilde, 33 kV voltaj ve 15 mA akım şartlarında analiz yapılmıştır. Ayrıca 3 farklı fazda (normal oda koşullarında, 60°C'de etilen glikole doyurulmuş ve 550°C'de pişirilmiş) çekimi, $2\theta=2-40^\circ$ aralığındaki şartlarda kil mineralleri analizi de yapılmıştır. Son olarak numunenin tanecik boyutunu ve yapısını incelemek üzere COXEM EM-30 Plus marka taramalı

elektron mikroskobu ile görüntüleri alınmıştır. Yapılan çalışmalar akım şeması halinde Şekil 3.1’de verilmiştir.



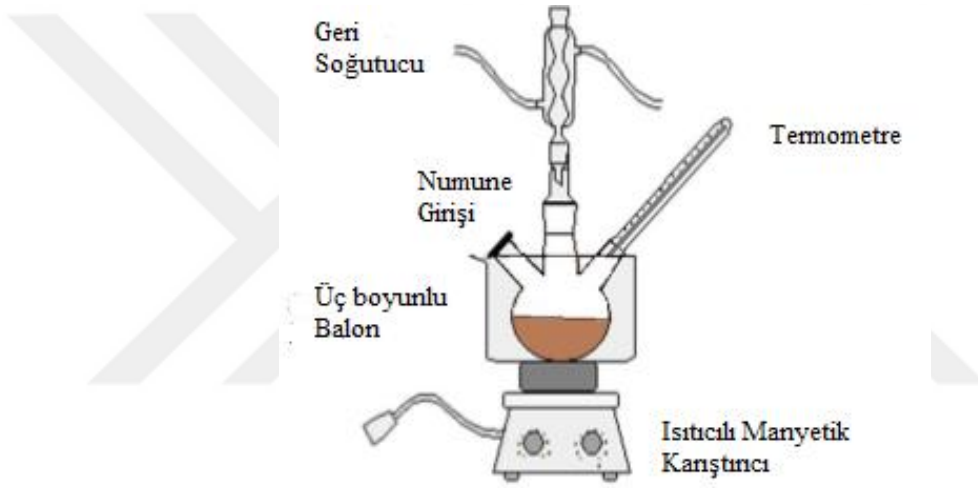
Şekil 3.1 Uygulanan yöntemlerin akım şeması

3.2 Atmosferik Liç İşlemleri

Manisa-Gördes lateritik nikel cevherinden, nikel kazanımı amacıyla %96 saflıkta sülfürik asit (H_2SO_4) ile atmosferik basınçta liç testleri yapılmıştır. 50 g cevher ile 150 mL (asit + saf su) çözeltisi, 40-80 °C sıcaklıklarda, 500 mL hacimli üç boyunlu balonda manyetik balık karıştırıcı ile 400 devir/dakika da karıştırılmıştır. Liç işlemi için Heidolph marka MR Hei Tec model ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. İstenilen ortam sıcaklığı cam hassas termometre ile kontrollü bir şekilde sağlanmıştır. Yüklü liç çözeltisi deney süresi sonrası bekletilmeden kantitatif filtre kağıdı (siyah 125 mm) ile vakum pompası ile süzölmüştür. Liç artığı saf suyla yıkanıp etüvde 60 °C’de kurutulurken, yüklü liç çözeltisi 0,20 mikron boyutunda mikrofiltreden süzülerek ve seyreltilerek ICP-OES spektrofotometresinde çözeltiye alınan % metal miktarını hesaplamak için okuma analizlerine tabi tutulmuştur.

Liç verimleri aşağıdaki eşitlikteki (3.1) gibi hesaplanmıştır. C, cihazdan okunan değer (mg/L), SF, seyretme faktörü, vL, sıvı hacmi (L), Bm, Besleme malındaki metal miktarı (Ni, Co, Fe vb) (mg) gibidir. Şekil 3.2’de Liç düzeneği ve süzme işlemi şekli gösterilmiştir.

$$\% \text{Metal Çözünme Verimi} = \frac{C \times SF \times vL \times 100}{Bm} \quad (3.1)$$

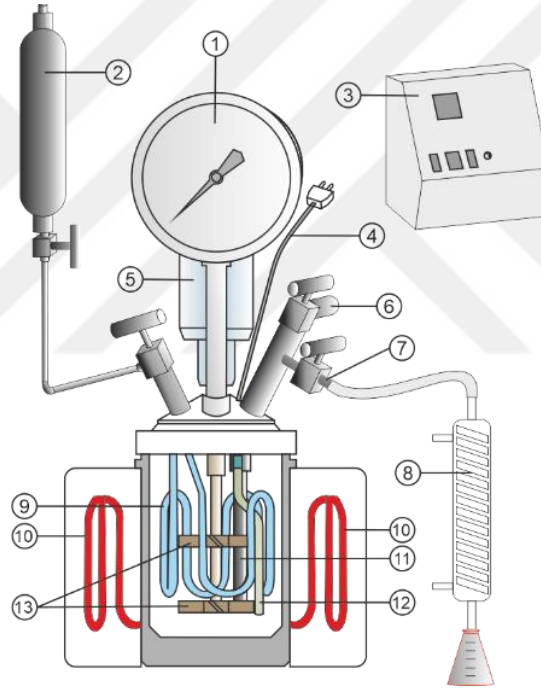


Şekil 3.2 Deneylerde kullanılan atmosferik liç düzeneği (Abalı, 2020)

3.3 Yüksek Basıncılı Asit Liçi

Atmosferik liç işlemlerindeki yüksek asit tüketiminden dolayı, yüksek basınçlı asit liç yöntemiyle daha düşük asit tüketimi ile yüksek demir nikel ve kobalt çözünme verimleri elde edilip edilemeyeceği ayrıca araştırılmıştır. Bu yöntemde 250 °C sıcaklıkta farklı asit miktarı kullanarak en verimli ve en ekonomik şartların saptanması amaçlanmıştır. Cihaz olarak Kontrol Ünitesi (Parr 4843), 1 L Reaktör Kabı (Titanyum), Karıştırma Ünitesi (Magnetic Drive), Soğutma Kangalı (Serpentin tip, Ti) ve Sıvı Besleme Aparatı (150 ml, max 1800psi) ile kombine edilmiş halde kullanılmıştır. Yöntemde asit olarak %96 saflıkta H₂SO₄ kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir.

Deney sonrası yüklü liç çözeltisi bekletilmeden kantitatif filtre kağıdı ile vakum pompası ile süzölmüştür. Liç artığı saf suyla yıkanıp etüvde kurutulurken, yüklü liç çözeltisi mikrofiltreden süzölerek ve seyreltilerek ICP-OES spektrofotometresinde çözeltiye alınan % metal miktarını hesaplamak için okuma analizlerine tabi tutulmuştur. Liç verimleri 3.1'deki formülle hesaplanmıştır. Aşağıdaki şekilde basınç liçi düzeneği gösterilmiştir. (1-Basınç göstergesi, 2-Sıvı besleme aparatı, 3-Kontrol ünitesi, 4-Termokupl, 5-Manyetik karıştırıcı, 6-Gaz girişi, 7-Numune çıkışı, 8-Numune soğutucu, 9-Soğutma bobini, 10- Isıtma bobini, 11-Termovel, 12-Dip borusu, 13-6 bıçaklı pervane) (Seyrankaya, 2022).



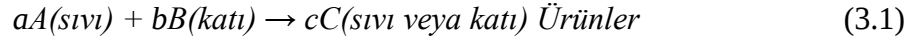
Şekil 3.3 Deneylerde kullanılan yüksek basınçlı asit liçi düzeneği (Seyrankaya, 2022)

3.4 Liç Kinetiği Modelleri

Liç yöntemi heterojen bir süreçten oluşur. Heterojen faz, sıvı halde bulunan bir çözöcö liç reaktifi ve bir katı numuneyi içermektedir. Bu süreç halinde katı numunenin barındırdığı bileşikler çözünerek sıvı faza geçmektedir. Sürecin kinetik açıdan değeriendirilmesi ise, liç yöntemine tabi tutulan katının sahip olduğı özelliklere ve

yöntemi oluşturan koşulların da önem arz ettiği çoğunlukla heterojen faz reaksiyonların kinetik modeller sayesinde incelenmesidir (Ağaçayak, 2008).

Metallerin liç kinetiği; Sıvı ve katı tanecikler arasındaki tepkime şu şekilde ifade edilmektedir:



Bu şekildeki tepkimelerde sıvı ve katı tanecikler için hız kontrolünün 3 temel sebeple ilişkili olduğu düşünülmektedir. (1) Taneye temas eden sıvı arayüzeyi içindeki reaksiyona giren veya reaksiyondan çıkan ürünler arasındaki kütle transferi. (2) Tane yüzeyindeki heterojen reaksiyon. (3) İçsel gözenek yayılımı (Kurşunoğlu, 2016; Levenspiel, 1972).

Oksitli cevherlerin çözünme kinetiği sistemleri içerisinde protonların aktivitesi ile oluşmaktadır. Oksitli cevherlerin çözünmesi ise limitli arayüzey tabakasına doğru uzanım ile ya da tane yüzeyindeki kimyasal tepkimelerle kontrol edilmektedir (Kurşunoğlu, 2016; Sohn ve Wadsworth, 1979).

Çözünme reaksiyonlarının kinetiği genellikle küçülen çekirdek modeli ile tanımlanır. Küçülen çekirdek modeline göre katı ve sıvı reaktanlar arasındaki reaksiyonun katının dış yüzeyinde gerçekleştiği düşünülmektedir. Bu nedenle bu çalışmada kimyasal reaksiyon modeli ve difüzyon model incelenmiştir. Lateritik nikel cevherinden nikelin çözünmesi, aşağıdaki gibi ifade edilebilen bir küçülen çekirdek modeli ile açıklanabilir (Ağaçayak ve Aras, 2017).

Küçülen çekirdek modelinde geçen zamanla çekirdeğin bileşiklerle etkileşiminden sonra, çekirdek küçüldüğü esnada katı bünyesinde mevcut tepkimeye girmemiş ya da tepkime ürünlerinin de bulunduğu bir poroz tabakanın büyümesi gerçekleşir. Bu modelde tepkime kimyasal olarak kontrol ediliyor ise eşitlik,

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - x)^{\frac{1}{3}} \quad (3.2)$$

şeklinde gösterilmektedir. Denklemden, t , liç süresi, x , sıfır ile bir arasında olan değerler ile reaksiyonun ilerleme seviyesi anlamına gelmektedir. τ ise, reaksiyonun tamamlanması için gereken süreyi ifade etmektedir.

$$\tau = \frac{\rho_B R_o}{b k_s C_{Ag}} \quad (3.3)$$

3.3'teki eşitlikte ρ_B , katı bileşiğin molar yoğunluğu, R_o parçacığın başlangıçtaki çapı, b , liç reaksiyonu için stokiometrik katsayı (Eşitlik 3.1), k_s , reaksiyon hız sabiti C_{Ag} ise akışkan bileşiğin ara yüzey konsantrasyonu anlamını taşımaktadır.

Modelde tepkime, difüzyon kontrollü ise eşitlik,

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - x)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - x) \quad (3.4)$$

şeklindedir. Difüzyon kontrollü durumda τ 'nin değeri ise eşitlik 3.5'teki gibi hesaplanmaktadır.

$$\tau = \frac{\rho_B R_o^2}{6 b D_e C_{Ag}} \quad (3.5)$$

Bu denklemde, D_e etkin difüzyon katsayısı anlamına gelmektedir.

Küçülen partikül modelinde, geçen tepkime süresine göre dönüşen bileşik kesrindeki bir artış ile partikülün boyutunda devamlı bir azalma gözlenmektedir. Bu durumdaki kütle aktarımına karşı direnç gösterecek iki reaksiyon, katı taneciğin dış yüzeyindeki akışkan film süresince açığa çıkacak difüzyon ve yüzey reaksiyonlarıdır. Liç kinetiğinin belirlenmesindeki husus ise, bu iki reaksiyondan hangisinin daha yavaş ilerlediğidir. Bahsedilen modelde, reaksiyon kontrollü tepkime için aynı eşitlik geçerlidir ve film difüzyon kontrollü tepkime için ise eşitlik 3.6'da belirtildiği gibidir.

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - x)^{\frac{2}{3}} \quad (3.6)$$

Bu eşitlikte τ 'nin değeri,

$$\tau = \frac{\rho B R o^2}{2 b D C A g} \quad 3.7$$

eşitlik 3.7'deki gibidir. Eşitlikte D, difüzyon katsayısı anlamına gelmektedir. Eşitlikler, hesaplanması daha kolay bir duruma indirgemek amacıyla mevcut $1/\tau$ değerleri, k ile gösterilen görünür hız sabitleri ile ifade edilmektedir.

Sıcaklık ile k değeri arasında bir ilişki mevcuttur. Bu ilişkiyi üstel bir şekilde tanımlamak mümkündür. Sıcaklık ile reaksiyon hızı arasındaki ilişkiyi ise en iyi biçimde tanımlayan eşitlik (3.8)'de gösterilen Arrhenius eşitliğidir.

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (3.8)$$

Eşitlik 3.8’de T , sıcaklığı (Kelvin) A , Arrhenius sabitini, R , ideal gaz sabitini (8,314), E_a , aktivasyon enerjisini (kJ/mol) ve k , görünür hız sabitini (dk^{-1}) ifade etmektedir. Bahsedilen modellerdeki görünür hız sabiti değerlerini logaritma işlemine tabi tutup, y eksenini ve $1/T$ değeri x eksenini olacak şekilde çizilen doğrunun eğimi ($\tan\alpha$), $-E_a/R$ ’ye karşılık geleceğinden, liç yönteminin aktivasyon enerjisini hesaplamak mümkündür (Ağaçayak, 2008).



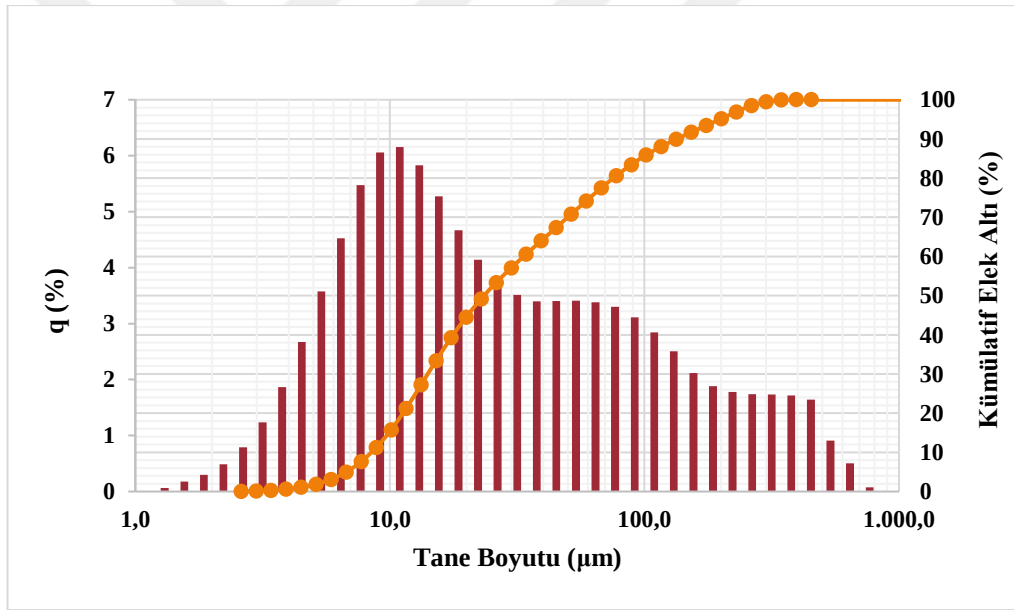
BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Cevher Numunesi ve Karakterizasyonu

4.1.1 Tane Boyutu

Cevher, deneylerde kullanılmak üzere %80'i 75 μm altına geçecek şekilde öğütülmüştür. Ölçüm sonucu Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1 Öğütülmüş cevherin tane boyutu ölçüm sonucu

4.1.2 Kimyasal İçerik

Öğütülen cevher kimyasal analize tabi tutulmuştur. Manisa-Gördes yöresine ait lateritik nikel cevheri, %0,78 Ni, 310 ppm Co ve %20,23 Fe içermektedir. Tablo 4.1'de cevherin kimyasal bileşimi gösterilmiştir (KK, kızdırma kaybıdır). Ayrıca ham

cevhere elek analizi yapılmış ve fraksiyonel olarak kimyasal bileşimi incelenmiştir. Analiz sonuçları Tablo 4.2’ de gösterilmiştir.

Tablo 4. 1 Kimyasal analiz sonuçları.

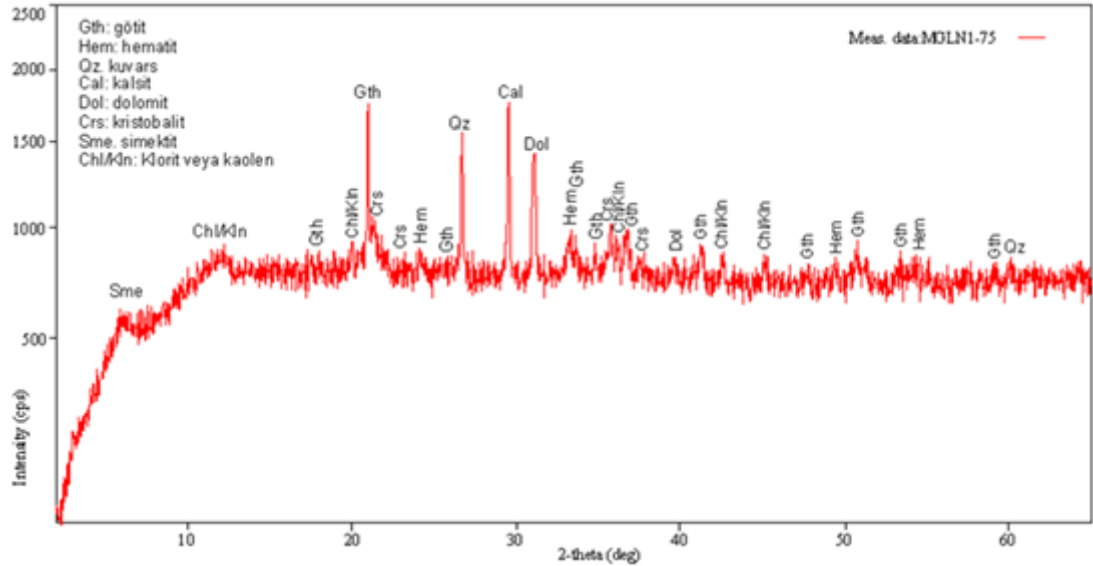
Element	Birim	Değer	Element	Birim	Değer
Al	%	2.065	Mo	ppm	32
C	%	2.52	Na	%	0.06
Ca	%	5.36	Ni	%	0.78
Co	ppm	310	P	%	0.013
Cr	%	0.43	S	%	1.07
Fe	%	20.23	Si	%	12.77
K	%	0.13	Ti	%	0.054
Mg	%	3.85	Zn	ppm	78
Mn	%	0.25	KK	%	18.62

Tablo 4. 2 Yaş elek analizi ve fraksiyonel kimyasal analiz sonuçları

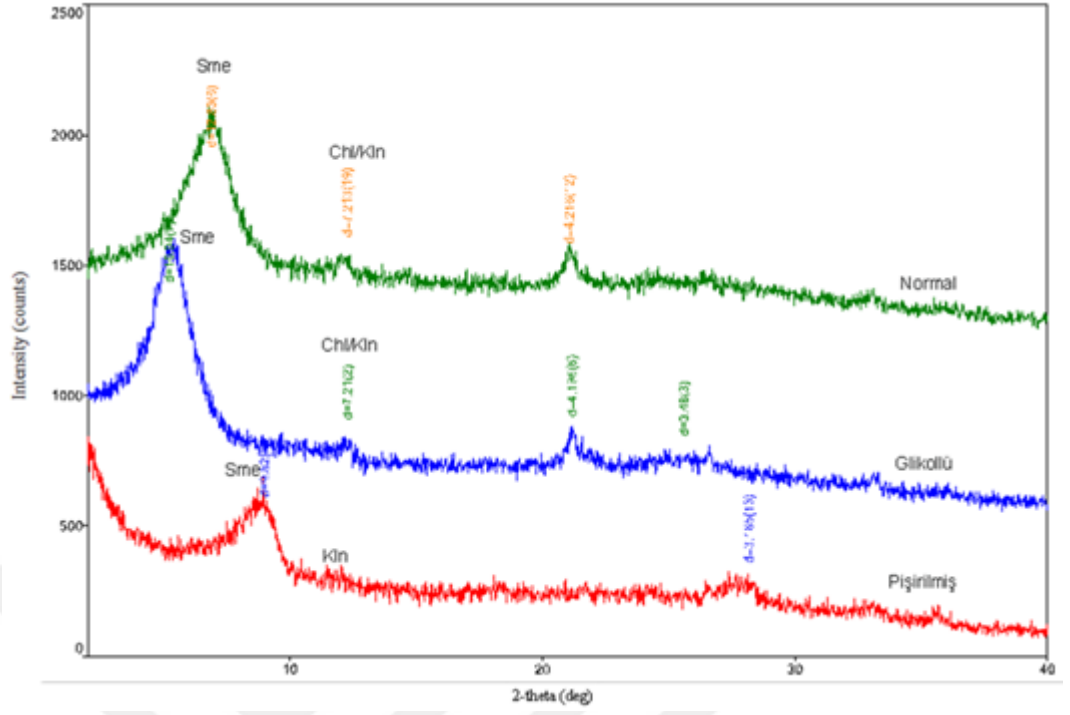
Tane Boyutu μm	Ağırlık %	%Ni		%Co		%Fe	
		Tenör %	Dağılım %	Tenör ppm	Dağılım %	Tenör %	Dağılım %
+1000	7,65	0,76	7,45	268,26	7,04	19,03	7,28
-1000+710	10,72	0,70	9,69	233,48	8,59	18,53	9,93
-710+500	11,98	0,71	10,89	244,02	10,03	18,82	11,28
-500+250	5,76	0,58	4,25	203,37	4,02	17,66	5,09
-250+106	8,11	0,59	6,18	211,91	5,89	17,71	7,18
-106+75	4,74	0,66	4,02	302,43	4,92	18,20	4,31
-75+38	10,38	0,75	9,96	305,87	10,89	19,98	10,37
-38	40,66	0,91	47,28	348,66	48,63	21,93	44,58
Toplam	100,00	0,78	100,00	291,54	100,00	20,00	100,00

4.1.3 XRD ve SEM Analizleri

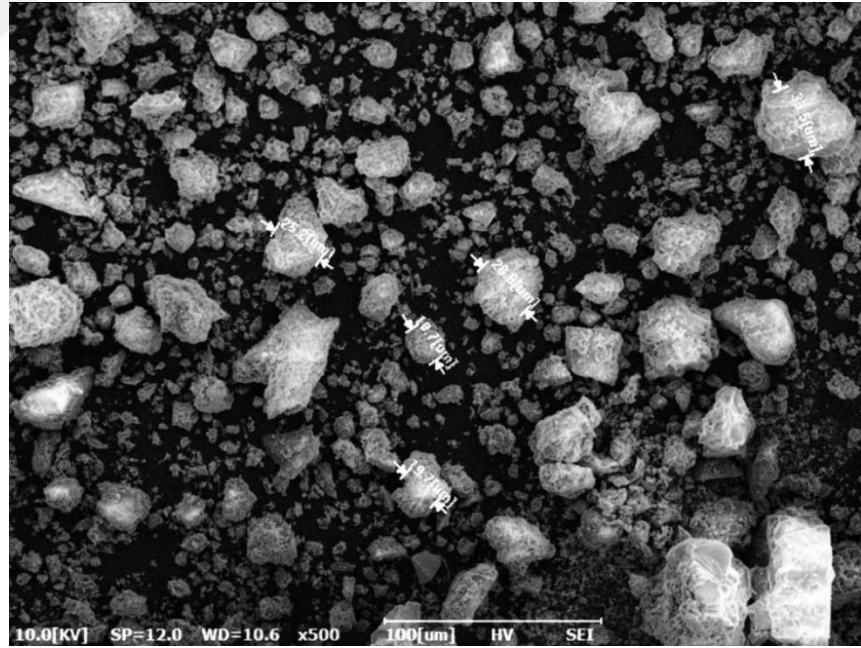
Cevherin mineralojik yapısını tanımlamak üzere XRD, tanecik yapısını ve boyutunu incelemek için de SEM analizleri yapılmıştır. XRD analizi sonucu dikkate alındığında, cevherde yüksek yoğunlukta demir mineralleri olarak götit ve hematit, kalsit, kuvars ve dolomit, düşük yoğunlukta ise cristobalit, kil minerallerinden ise simektit, klorit veya kaolen bulunduğu görülmektedir. SEM analizi sonuçlarına göre ise öğütme sonrası taneciklerin 10-40 µm arasına küçüldüğü ve parçacıkların homojen bir dağılımda bulunduğu gözlenmiştir. XRD analizlerinin sonuçları Şekil 4.2 ve 4.3'te, SEM analizlerinin sonuçları ise Şekil 4.4 ve 4.5'te gösterilmiştir.



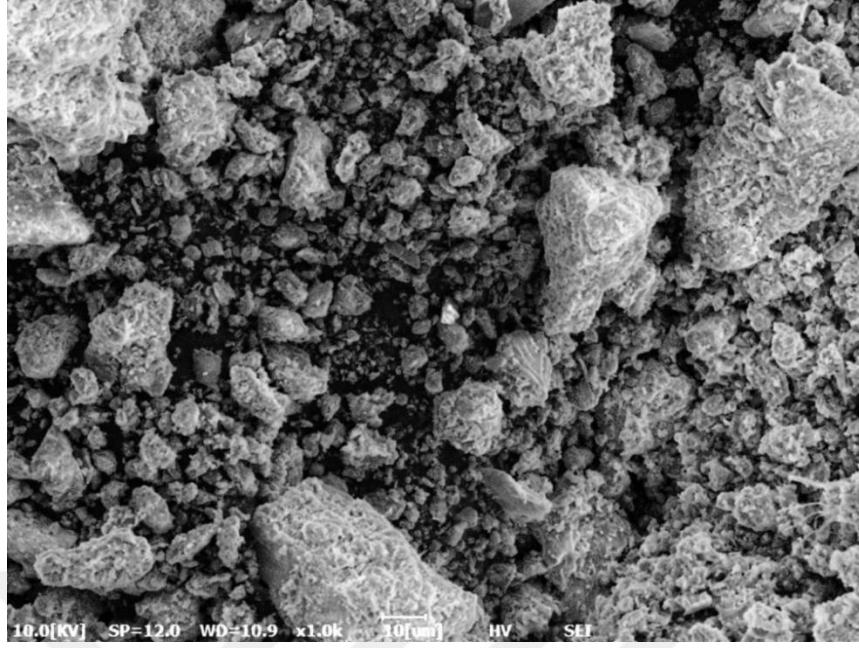
Şekil 4.2 Cevherin XRD paterni



Şekil 4.3 Cevherin XRD kil paterni



Şekil 4.4 Ham cevherin 500 kat yakınlaştırılmış görüntüsü



Şekil 4.5 Ham cevherin 1000 kat yakınlaştırılmış görüntüsü

4.2 Atmosferik Liç Ön Testleri

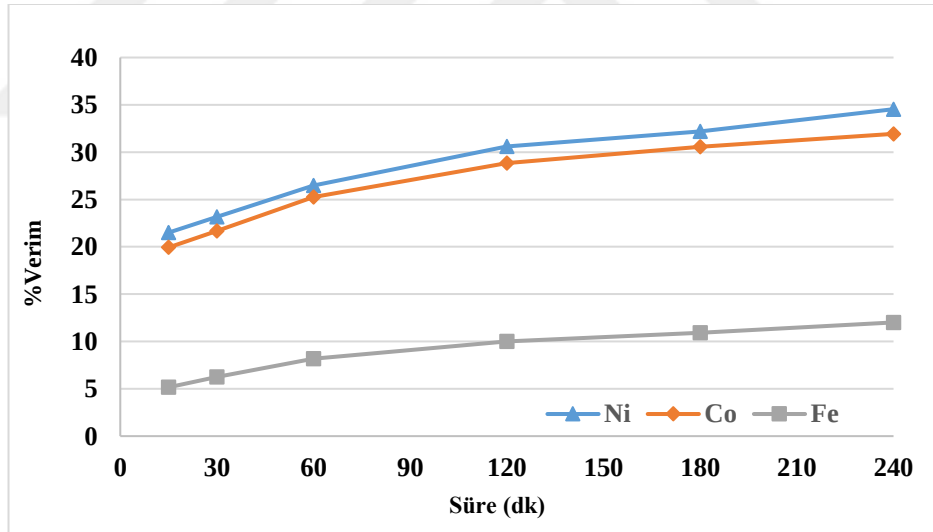
Tez çalışması kapsamında, lateritik cevherden kimyasal zenginleştirme yöntemi olan atmosferik liç prosesi deneysel tasarım yöntemi ile uygulanarak nikel, kobalt ve demir kazanma verimine göre optimum deney şartlarını belirlenmesi amaçlanmıştır. Nikel, kobalt ve demirin atmosferik liç prosesindeki davranışlarını öngörmek ve liç parametrelerinin etkilerini tahmin etmek için farklı sıcaklıklarda ön testler yapılmıştır. Ön testler 40, 60 ve 80 °C sıcaklıkta, 240 dk süresince, 1500 kg/t asit miktarında ve %25 katı oranı şartlarında yapılmıştır. Ayrıca ön test sonucunda zamana bağlı olarak Ni, Co ve Fe çözünme verimleri incelenmiştir ve liç kinetikleri küçülen çekirdek modelleri uygulanarak araştırılmıştır. Arrhenius eşitliği kullanılarak nikel, kobalt ve demir için aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.

Tablo 4. 3 Ön testler deney şartları

Sıcaklık °C	Asit Miktarı kg/t	Katı g	Katı Oranı %	Süre dk
40	1500	50	25	240
60	1500	50	25	240
80	1500	50	25	240

Tablo 4.4 40 °C deki deneyde zamana göre nikel, kobalt ve demir çözünme verimleri

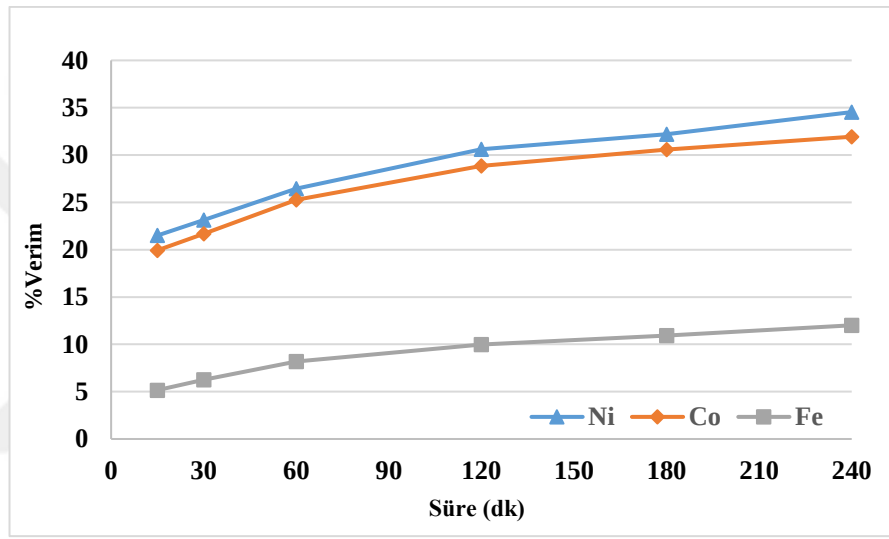
Süre (dk)	%Ni	%Co	%Fe
15	21,50	19,94	5,16
30	23,15	21,68	6,26
60	26,46	25,26	8,19
120	30,62	28,84	10,00
180	32,19	30,58	10,91
240	34,54	31,94	12,01



Şekil 4.6 40 °C deki ön test sonuçları

Tablo 4.5 60 °C deki deneyde zamana göre nikel, kobalt ve demir çözünme verimleri

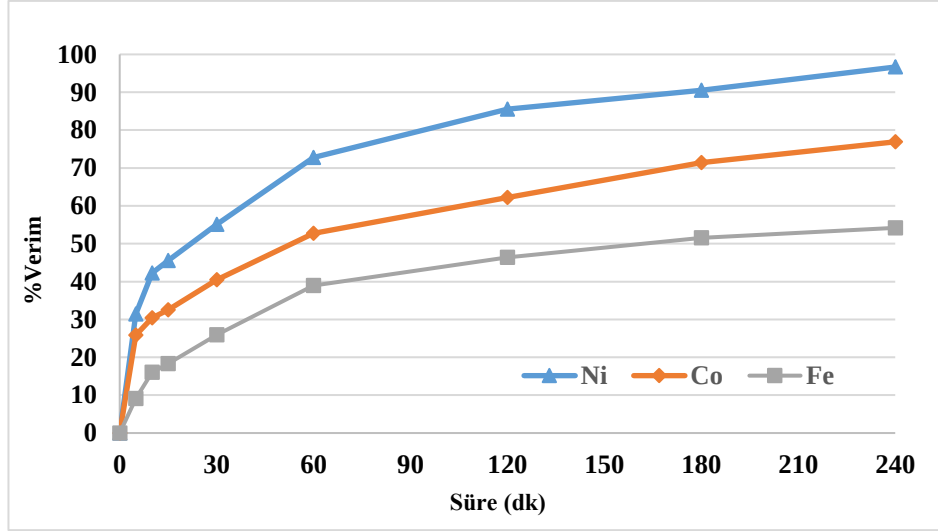
Süre (dk)	%Ni	%Co	%Fe
15	31,88	27,69	10,93
30	36,62	30,79	14,55
60	45,04	36,43	20,58
120	52,85	44,25	29,02
180	62,62	55,05	39,28
240	68,50	59,61	44,12



Şekil 4.7 60 °C deki ön test sonuçları

Tablo 4.6 80 °C deki deneyde zamana göre nikel, kobalt ve demir çözünme verimleri

Süre (dk)	%Ni	%Co	%Fe
15	45,50	32,50	18,34
30	55,12	40,46	25,92
60	72,81	52,72	38,97
120	85,58	62,17	46,40
180	90,50	71,40	51,55
240	96,69	76,92	54,19



Şekil 4.8 80 °C deki ön test sonuçları

4.3 Box-Behnken Dizayn yöntemi ile deneysel verilerin incelenmesi ve istatistiksel açıdan değerlendirilmesi

Bu tez çalışmasında, Manisa-Gördes yöresi lateritik nikel cevherine atmosferik basınçta sülfürik asit ile liç testleri, nikel kobalt ve demir çözünme verimlerini incelemek ve liç koşullarının çözünme verimlerine olan etkisini incelemek amacıyla deneysel tasarım yöntemi uygulanmıştır. Liç parametrelerinin nikel, kobalt ve demir çözünme verimlerine göre optimizasyonu için yöntem olarak, RSM yöntemlerinden Box-Behnken tasarımı seçilmiştir. Tasarımda nikel kobalt ve demirin çözünme verimine göre, sıcaklık °C (x_1), süre dk (x_2), asit derişimi kg/t (x_3) ve katı oranı % (x_4) olmak üzere dört faktörün etkileri araştırılmıştır. Faktörler ön test sonuçlarına göre belirlenmiştir.

Farklı deney şartları kombinasyonunda toplam 27 adet deney yapılmıştır. Deneyler sistematik hataları minimize etmek için rastgele düzende bir deney planı oluşturulmuştur. Atmosferik liç testleri, sıcaklık (40-80 °C), süre (60-360 dk), asit miktarı (750-1500 kg/t) ve katı oranı (15-30 %) olmak üzere faktörlerin seçilen aralıklarında BBD ile oluşturulmuş deneysel plana göre gerçekleştirilmiştir. Uygulanan model, tahmin edilen ve deneysel çözünme verimleri ile Tablo 4.7’te verilmiştir. En yüksek nikel ve demir çözünme verimi %97,28 ve %66,66, kobalt

çözünme verimi %38,23 olarak 19 numaralı deneyde, 80 °C sıcaklık, 360 dk süre, 1125 kg/t asit miktarı ve %22,5 katı oranı şartları altında elde edilmiştir.

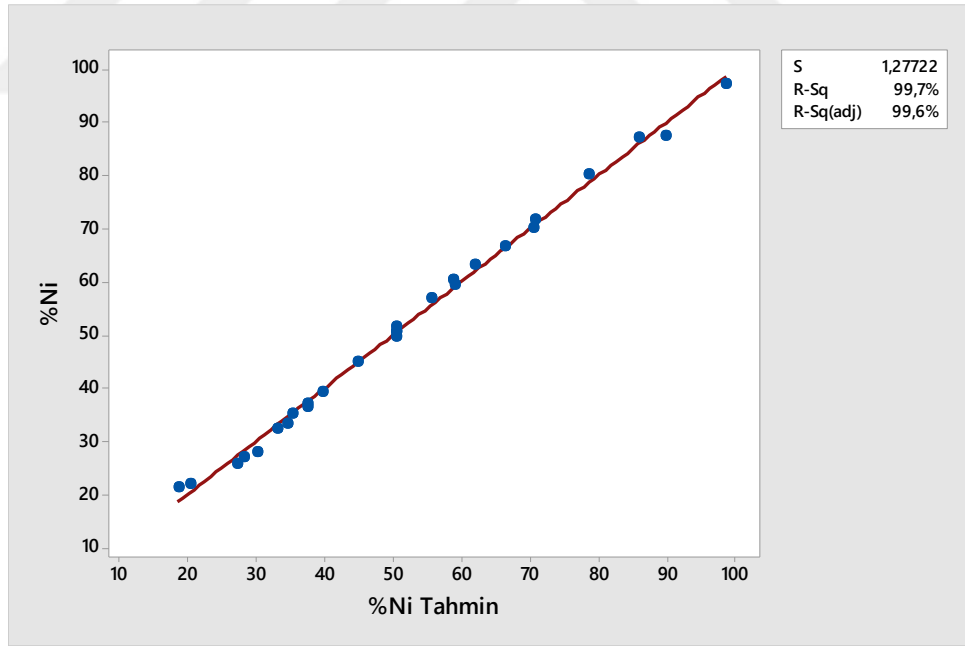
Tablo 4.7 BBD ile oluşturulmuş atmosferik liç deney şartları ve sonuçları

Deney No	Bağımsız Değişkenler				Bağımlı Değişkenler					
	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄	%Ni	%Ni ^t	%Co	%Co ^t	%Fe	%Fe ^t
1	0	0	1	-1	60,38	58,70	41,21	39,14	35,67	34,93
2	1	0	0	1	80,33	78,55	31,79	29,39	46,77	45,71
3	-1	0	0	-1	28,08	30,23	21,31	23,28	8,53	9,12
4	0	0	0	0	51,44	50,52	27,94	26,94	24,55	23,51
5	1	-1	0	0	63,23	61,98	28,08	27,12	35,71	34,91
6	0	-1	0	-1	36,57	37,60	24,07	25,95	13,54	15,29
7	-1	0	-1	0	21,95	20,40	17,09	15,02	5,28	3,75
8	-1	-1	0	0	21,20	18,56	14,97	12,97	4,76	2,44
9	0	1	-1	0	50,65	50,43	30,02	30,29	22,10	21,56
10	0	-1	-1	0	27,02	28,17	18,03	18,07	7,39	7,54
11	0	1	0	1	59,34	59,13	30,84	28,82	29,59	28,42
12	0	0	1	1	56,77	55,71	26,54	26,92	28,38	26,91
13	-1	0	0	1	25,87	27,30	17,70	17,35	6,64	8,56
14	0	-1	1	0	39,17	39,75	25,67	24,96	14,48	14,55
15	1	0	1	0	87,52	89,89	35,60	37,53	61,07	63,18
16	0	-1	0	1	33,32	34,45	17,71	19,46	9,70	10,85
17	-1	0	1	0	32,46	33,02	22,28	23,21	9,24	9,89
18	0	0	0	0	50,52	50,52	26,84	26,94	23,46	23,51
19	1	1	0	0	97,28	98,73	38,23	40,80	66,66	68,87
20	1	0	0	-1	87,01	85,95	42,4	42,32	64,26	61,87
21	1	0	-1	0	70,21	70,47	32,85	31,79	40,42	40,35
22	0	1	0	-1	66,62	66,31	43,07	41,19	41,26	40,69
23	0	0	0	0	49,59	50,52	26,05	26,94	22,51	23,51
24	0	0	-1	-1	44,99	44,86	29,2	29,39	19,43	20,79
25	0	1	1	0	71,67	70,89	37,8	37,33	44,13	43,51

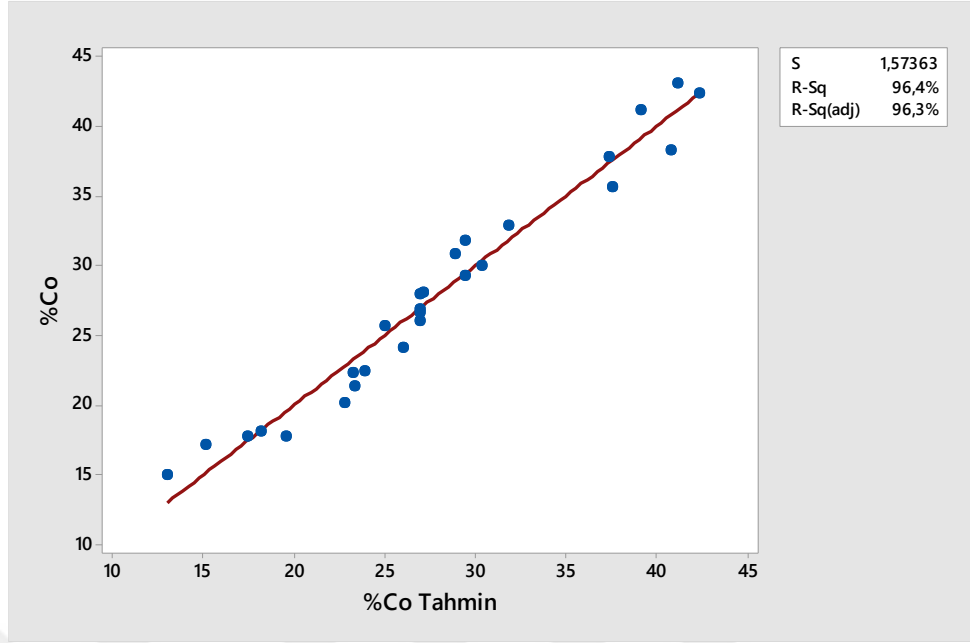
Tablo 4.7 Devamı

26	-1	1	0	0	35,15	35,21	22,35	23,88	10,77	11,46
27	0	0	-1	1	37,03	37,52	20,11	22,75	11,47	12,10
Bağımsız Değişkenler				Kodlar	Seviye					
					-1	0	1			
Sıcaklık				x ₁	40	60	80			
Süre				x ₂	60	210	360			
Asit Miktarı				x ₃	750	1125	1500			
Katı Oranı				x ₄	15	22,5	30			

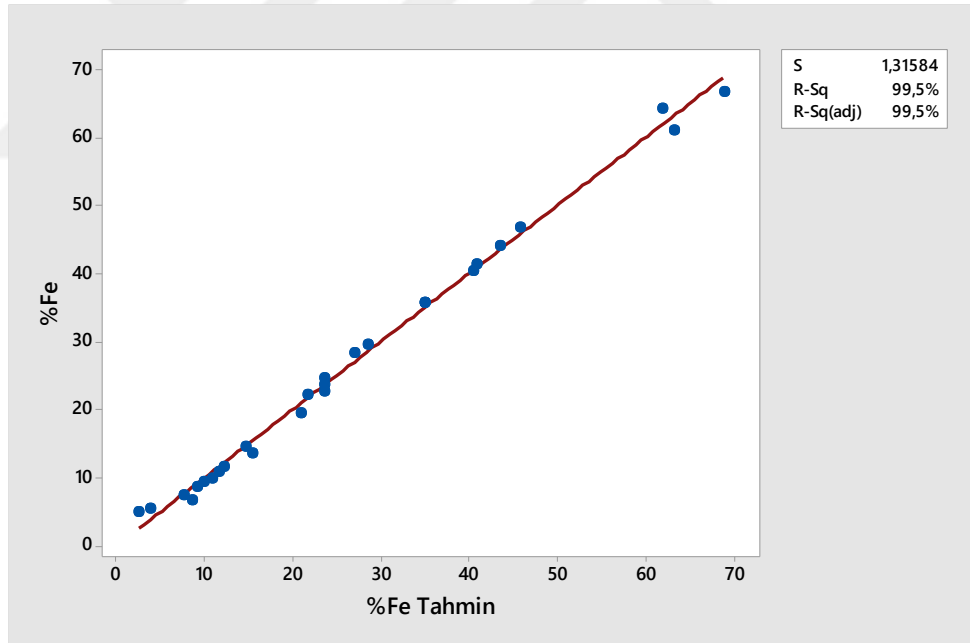
Şekil 4.9, 4.10 ve 4.11'e bakıldığında nikeli kobalt ve demir çözünme verimleri için deneysel ve tahmini veriler arasında oldukça yüksek bir korelasyon sırasıyla ($R^2 > 99$), ($R^2 > 96$), ($R^2 > 99$) olduğu görülmektedir.



Şekil 4.9 Nikel çözünme verimi için deneysel ve tahmin değerlerinin karşılaştırılması



Şekil 4.10 Kobalt çözünme verimi için deneysel ve tahmin değerlerinin karşılaştırılması



Şekil 4.11 Demir çözünme verimi için deneysel ve tahmin değerlerinin karşılaştırılması

Tablo 4.8, 4.9 ve 4.10'da KT, kareler toplamı, d, düzeltilmiş değer, KO, kareler ortalaması, SD, serbestlik derecesi, t, tahmini değer anlamlarına gelmektedir. Tablo 4.8, 4.9 ve 4.10' daki, modelin uygulanabilirliğini belirten, model uyumsuzluğu (lack of fit) değeri ($p > 0,05$) tespit edilmiştir. Bu tespit, modeldeki bağımsız değişkenlerin

(liç parametreleri) belirlenen aralıklarda herhangi bir kombinasyonda nikel, kobalt ve demir çözünme verim değerlerinin tahmin edilmesinde kullanılabilirliğini ortaya koymaktadır. Ayrıca p değeri ($p < 0,05$) durumu parametrelerin metal çözünme verimine etkisinin önemli olduğunu göstermektedir, diğer durumda ise parametreleri değerlendirmek mümkün değildir.

Varyans analizi sonuçları incelendiğinde, Sıcaklık > Süre > Asit miktarı > Katı oranı olacak şekilde, tüm parametrelerin nikel çözünme verimine etkisinin önemli olduğu görülmektedir. Sıcaklık haricinde süre, asit miktarı ve katı oranı parametreleri karesel terimlerinin önemli bir etkiye sahip olmadığı anlaşılmaktadır. İnteraksiyon verileri bakımından ise Sıcaklık*Süre ve Süre*Asit miktarı etkileşimleri nikel çözünme verimini önemli ölçüde etkilemiştir.

Tablo 4. 8 Nikel çözünme verimini için deneysel tasarım yöntemine ait varyans analiz

Kaynak	SD	KT	KO	F Değeri	p Değeri
Model	14	11923,2	851,65	250,60	0,000
Doğrusal	4	11568,4	2892,10	850,99	0,000
Sıcaklık	1	8579,8	8579,80	2524,57	0,000
Süre	1	2138,7	2138,67	629,30	0,000
Asit Miktarı	1	769,9	769,92	226,55	0,000
Katı Oranı	1	80,0	80,03	23,55	0,000
Karesel	4	208,7	52,18	15,35	0,000
Sıcaklık*Sıcaklık	1	113,7	113,75	33,47	0,000
Süre*Süre	1	12,3	12,25	3,60	0,082
Asit Miktarı*Asit Miktarı	1	15,2	15,24	4,49	0,056
Katı Oranı*Katı Oranı	1	0,7	0,73	0,22	0,651
İnteraksiyon	6	146,0	24,34	7,16	0,002
Sıcaklık*Süre	1	101,0	101,00	29,72	0,000
Sıcaklık*Asit Miktarı	1	11,6	11,56	3,40	0,090
Sıcaklık*Katı Oranı	1	5,0	5,00	1,47	0,249
Süre*Asit Miktarı	1	19,7	19,67	5,79	0,033

Tablo 4. 8 Devamı

Süre*Katı Oranı	1	4,1	4,06	1,19	0,296
Asit Miktarı*Katı Oranı	1	4,7	4,73	1,39	0,261
Hata	12	40,8	3,40		
Model Uyumsuzluğu	10	39,1	3,91	4,54	0,194
Saf Hata	2	1,7	0,86		
Toplam	26	11963,9			
Model Özeti	S = 1,84	R ² = 99,66	R ² _d =99,26	R ² _t = 98,09	

Varyans analizi sonuçlarına göre, Sıcaklık > Süre > Katı oranı > Asit miktarı olacak şekilde tüm parametrelerin çözünme verimine etkisinin önemli olduğu görülmektedir. Karesel terimleri ve interaksiyon verileri bakımından kobalt çözünme verimine önemli bir etkiye sahip olmadığı anlaşılmaktadır. Bu sebeple üç boyutlu yanıt yüzeyi ve kontur grafikleri incelenmemiştir.

Tablo 4. 9 Kobalt çözünme verimini için deneysel tasarım yöntemine ait varyans analizi

Kaynak	SD	KT	KO	F Değeri	p Değeri
Model	14	1655,54	118,253	22,92	0,000
Doğrusal	4	1590,54	397,634	77,08	0,000
Sıcaklık	1	724,63	724,630	140,46	0,000
Süre	1	453,62	453,624	87,93	0,000
Asit Miktarı	1	145,60	145,603	28,22	0,000
Katı Oranı	1	266,68	266,680	51,69	0,000
Karesel	4	32,94	8,235	1,60	0,238
Sıcaklık*Sıcaklık	1	3,10	3,097	0,60	0,453
Süre*Süre	1	0,00	0,001	0,00	0,991
Asit Miktarı*Asit Miktarı	1	2,66	2,663	0,52	0,486
Katı Oranı*Katı Oranı	1	19,26	19,262	3,73	0,077
İnteraksiyon	6	32,06	5,343	1,04	0,449
Sıcaklık*Süre	1	1,92	1,918	0,37	0,553
Sıcaklık*Asit Miktarı	1	1,49	1,488	0,29	0,601

Tablo 4.9 Devamı

Sıcaklık*Katı Oranı	1	12,25	12,250	2,37	0,149
Süre*Asit Miktarı	1	0,00	0,005	0,00	0,976
Süre*Katı Oranı	1	8,61	8,614	1,67	0,221
Asit Miktarı*Katı Oranı	1	7,78	7,784	1,51	0,243
Hata	12	61,91	5,159		
Model Uyumsuzluğu	10	60,11	6,011	6,67	0,137
Saf Hata	2	1,80	0,901		
Toplam	26	1717,44			
Model Özeti	S = 2,27	R ² = 96,40	R ² _d =92,19	R ² _t = 79,61	

Varyans analizi sonuçlarından anlaşılabacağı üzere, nikel çözünme veriminde olduğu gibi, Sıcaklık > Süre > Asit miktarı > Katı oranı halinde, tüm parametrelerin demir çözünme verimine etkisinin önemli olduğu görülmektedir. Sıcaklık haricinde süre, asit miktarı ve katı oranı parametreleri karesel terimlerinin demir çözünme verimi için önemli bir etkiye sahip olmadığı anlaşılmaktadır. İnteraksiyon verileri bakımından ise Sıcaklık*Süre, Sıcaklık*Asit miktarı, Sıcaklık*Katı oranı ve Süre*Asit miktarı, etkileşimleri demir çözünme verimini önemli ölçüde etkilerken Süre*Katı oranı ve Asit miktarı*Katı oranı etkileşimlerinin önemli bir etkisi olmadığı görülmüştür.

Tablo 4. 10 Demir çözünme verimini için deneysel tasarım yöntemine ait varyans analizi

Kaynak	SD	KT	KO	F Değeri	p Değeri
Model	14	8973,22	640,94	177,69	0,000
Doğrusal	4	8283,92	2070,98	574,13	0,000
Sıcaklık	1	6060,16	6060,16	1680,04	0,000
Süre	1	1385,25	1385,25	384,03	0,000
Asit Miktarı	1	629,01	629,01	174,38	0,000
Katı Oranı	1	209,50	209,50	58,08	0,000
Karesel	4	332,08	83,02	23,02	0,000
Sıcaklık*Sıcaklık	1	240,01	240,01	66,54	0,000
Süre*Süre	1	3,36	3,36	0,93	0,353
Asit Miktarı*Asit Miktarı	1	4,54	4,54	1,26	0,284
Katı Oranı*Katı Oranı	1	6,45	6,45	1,79	0,206
İnteraksiyon	6	357,22	59,54	16,51	0,000
Sıcaklık*Süre	1	155,50	155,50	43,11	0,000
Sıcaklık*Asit Miktarı	1	69,64	69,64	19,31	0,001
Sıcaklık*Katı Oranı	1	60,84	60,84	16,87	0,001
Süre*Asit Miktarı	1	55,80	55,80	15,47	0,002
Süre*Katı Oranı	1	15,33	15,33	4,25	0,062
Asit Miktarı*Katı Oranı	1	0,11	0,11	0,03	0,863
Hata	12	43,29	3,61		
Model Uyumsuzluğu	10	41,20	4,12	3,95	0,219
Saf Hata	2	2,08	1,04		
Toplam	26	9016,51			
Model Özeti	S = 1,90	R ² = 99,52	R ² _d = 98,96	R ² _t = 97,32	

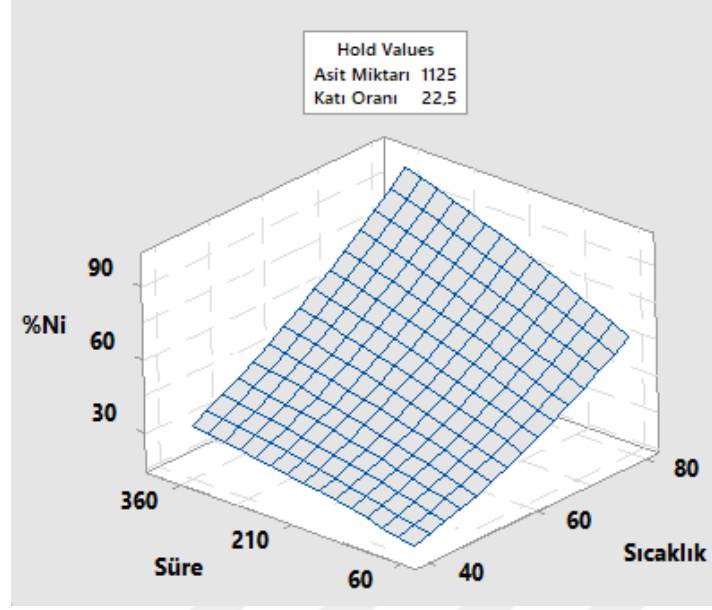
Kullanılan parametre seviyeleri ve yanıtlar arasındaki ilişkiyi ortaya koyan, regresyon analizi sonucu elde edilen nikel kobalt ve demir çözünme verimleri için model eşitlikleri aşağıda verilmiştir.

$$\begin{aligned} \%Ni = & 3,3 - 0,488 x_1 - 0,0074 x_2 + 0,0178 x_3 - 0,441 x_4 + 0,01155 x_1 * x_1 - \\ & 0,000067 x_2 * x_2 - 0,000012 x_3 * x_3 + 0,0066 x_4 * x_4 + 0,001675 x_1 * x_2 + \quad (4.1) \\ & 0,000227 x_1 * x_3 - 0,00745 x_1 * x_4 + 0,000039 x_2 * x_3 - 0,000896 x_2 * x_4 + \\ & 0,000387 x_3 * x_4 \end{aligned}$$

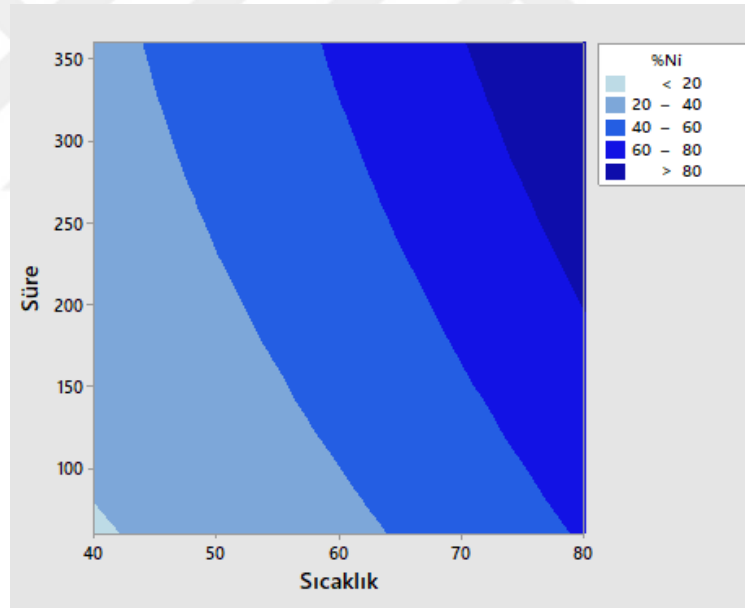
$$\begin{aligned} \%Co = & -21,6 + 0,923 x_1 + 0,0056 x_2 + 0,0139 x_3 - 0,62 x_4 - 0,00191 x_1 * x_1 + \quad (4.2) \\ & 0,000001 x_2 * x_2 + 0,000005 x_3 * x_3 + 0,0338 x_4 * x_4 + 0,000231 x_1 * x_2 - 0,00081 \\ & x_1 * x_3 - 0,01167 x_1 * x_4 + 0,000001 x_2 * x_3 - 0,00130 x_2 * x_4 - 0,000496 x_3 * x_4 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \%Fe = & 29,9 - 1,366 x_1 - 0,0738 x_2 - 0,0146 x_3 + 0,422 x_4 + 0,01677 x_1 * x_1 - \quad (4.3) \\ & 0,000035 x_2 * x_2 - 0,000007 x_3 * x_3 + 0,0195 x_4 * x_4 + 0,002078 x_1 * x_2 + \\ & 0,000556 x_1 * x_3 - 0,02600 x_1 * x_4 + 0,000066 x_2 * x_3 - 0,001740 x_2 * x_4 + \\ & 0,000060 x_3 * x_4 \end{aligned}$$

Şekil 4.12 ve 4.13 incelendiğinde nikel çözünme verimine en büyük etki sıcaklığın artışı olmuştur. Nikel çözünme verimi sıcaklık ve süre artışı ile yükselmektedir. %22,5 katı oranı ve 1125 kg/t asit miktarı sabit tutulduğunda, düşük sıcaklık değerinde (<50 °C) süre artsa bile verim %40'ı geçemezken, yüksek sıcaklık altında (80 °C) yaklaşık 3,5 saat içerisinde nikelin çözünme verimi %80'e ulaşmaktadır.

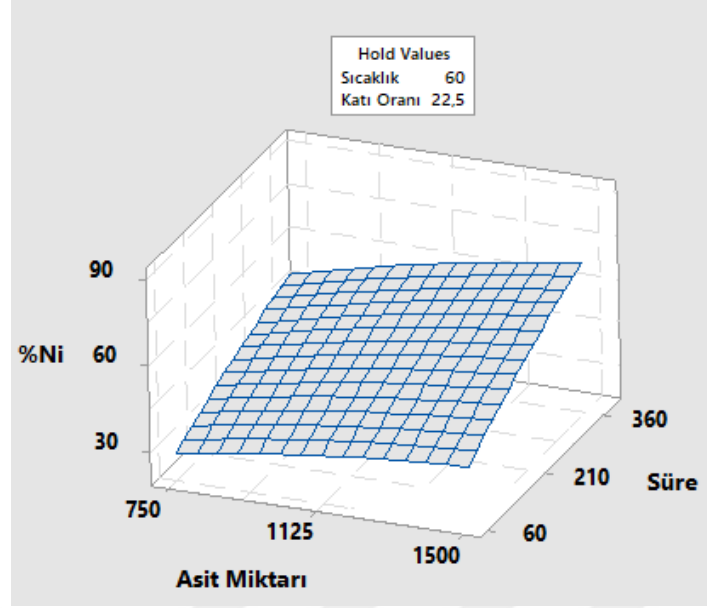


Şekil 4.12 Sıcaklık ve sürenin nikel çözünme verimine etki grafiği

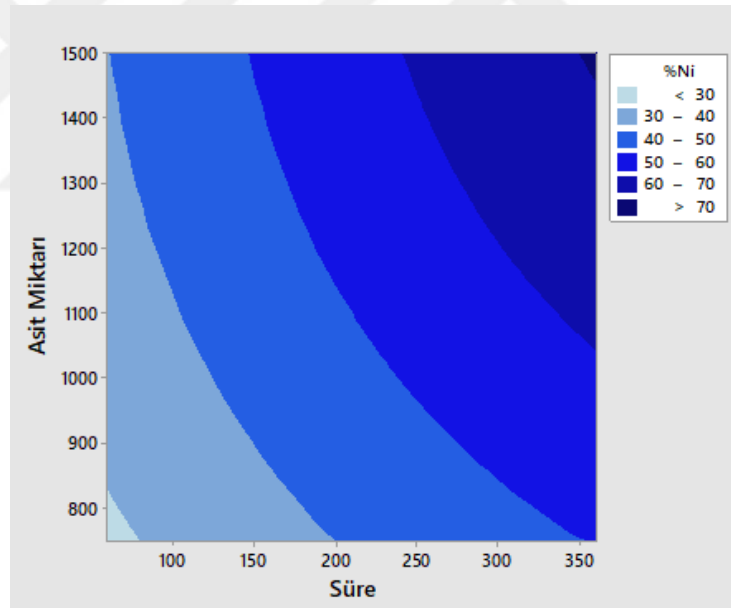


Şekil 4.13 Sıcaklık ve sürenin nikel çözünme verimine etki kontur grafiği

Şekil 4.14 ve 4.15'e göre nikel çözünme verimi zamanın ve asit miktarının artmasıyla artmıştır. Sürenin asit miktarına göre etkisi daha yüksektir. 60 °C ve %22,5 katı oranı sabit tutulduğunda, kısa sürede yüksek asit miktarı kullanılsa bile nikel çözünme verimi %50'nin altında kalırken, bu değeri geçmesi için liç süresinin en az 3 saat olması gerekmektedir.

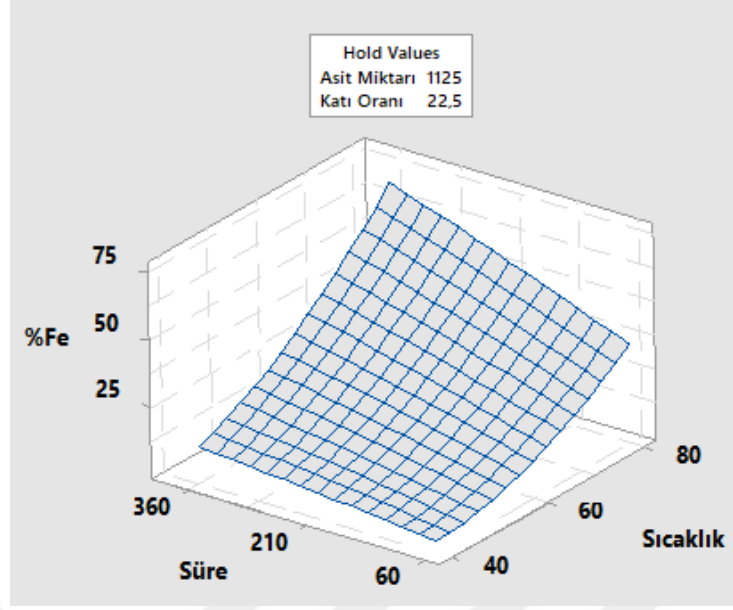


Şekil 4.14 Asit miktarı ve sürenin nikel çözünme verimine etki grafiği

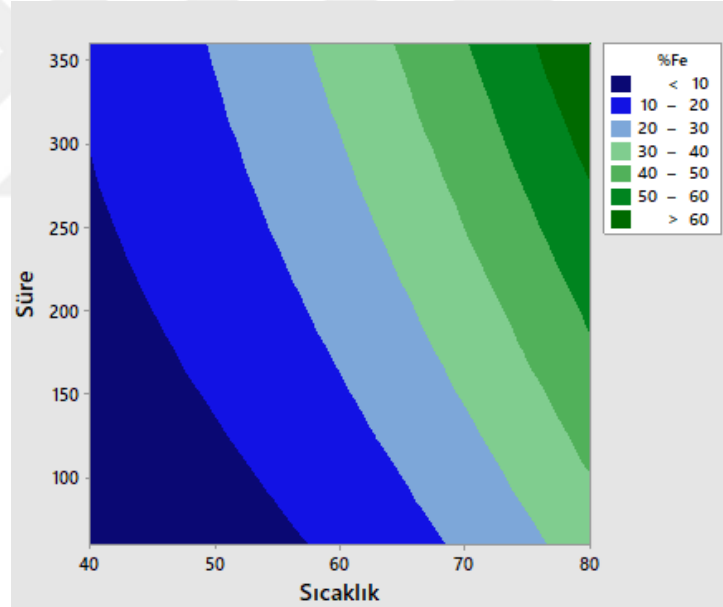


Şekil 4.15 Asit miktarı ve sürenin nikel çözünme verimine etki kontur grafiği

Şekil 4.16 ve 4.17'ye bakıldığında demir çözünme verimi için sıcaklık artışı en önemli faktördür. Demir çözünme verimi sıcaklık ve sürenin artışıyla artmaktadır. Katı oranı %22,5 ve asit miktarı 1125 kg/t olduğu durumda, sıcaklık 60 °C'nin altında süre artsa bile demir çözünme verimi %30'u geçemezken, 80 °C'de 3 saatin sonunda %50'yi geçmektedir.

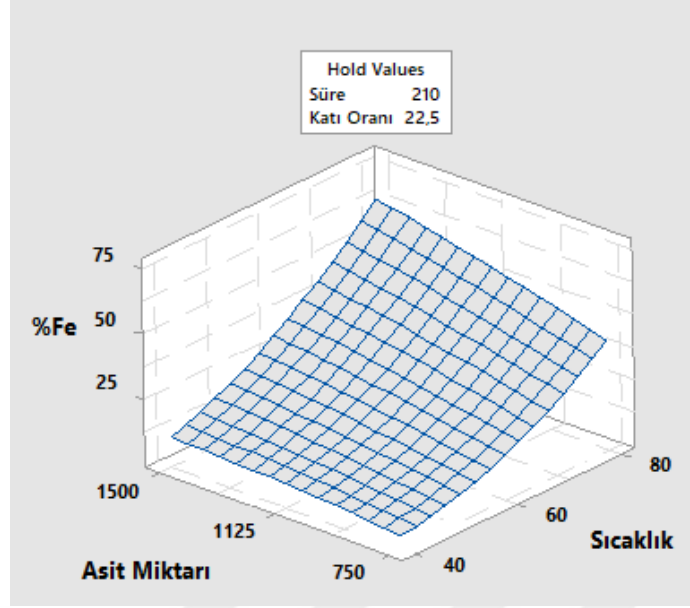


Şekil 4.16 Sıcaklık ve sürenin demir çözünme verimine etki grafiği

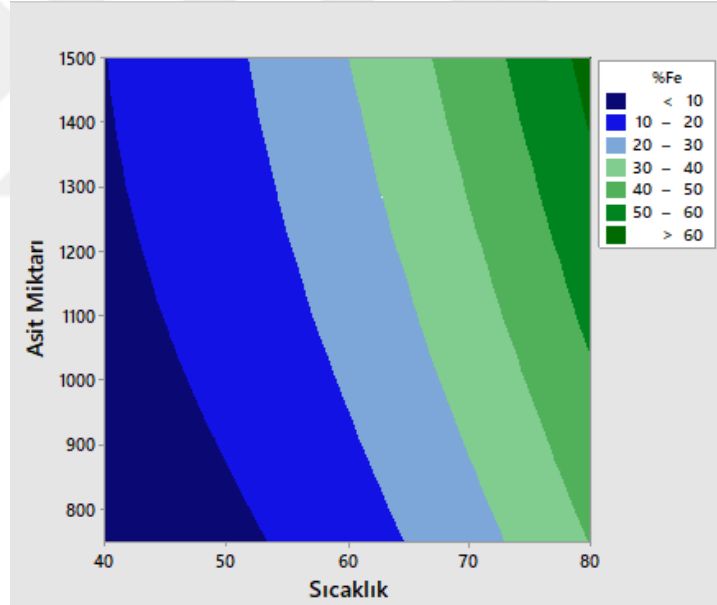


Şekil 4.17 Sıcaklık ve sürenin demir çözünme verimine etki kontur grafiği

Şekil 4.18 ve 4.19’da ise asit miktarı ve sıcaklığın artışının demir çözünme veriminde olumlu bir etki yarattığı görülmektedir. Sürenin 210 dk ve katı oranının %22,5 olduğu durumda demir çözünme verimi, 60 °C’nin altında en yüksek asit tüketimi gerçekleşse bile, %30’u geçemezken, 80 °C’de 1100 kg/t asit tüketimi ile %50’yi geçmektedir.

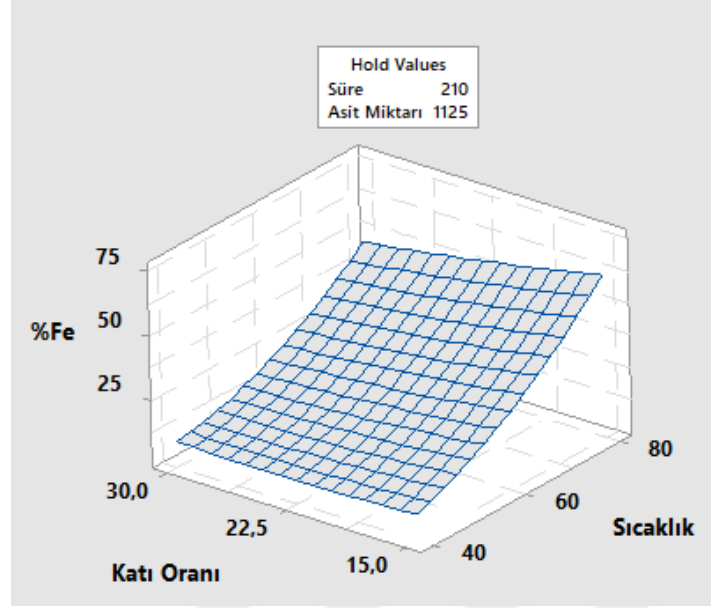


Şekil 4.18 Sıcaklık ve asit miktarının demir çözünme verimine etki grafiği

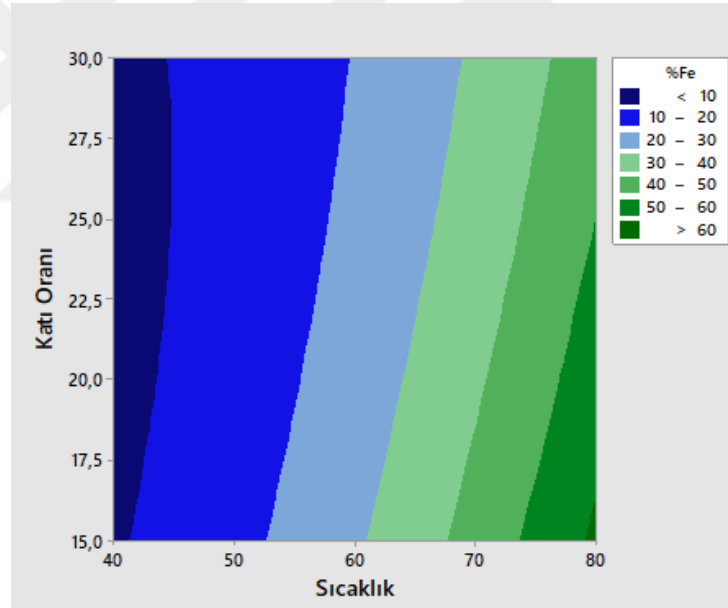


Şekil 4.19 Sıcaklık ve asit miktarının demir çözünme verimine etki kontur grafiği

Şekil 4.20 ve 4.21’de görüldüğü üzere, sıcaklığın artışı demir çözünme verimini olumlu etkilerken, katı oranındaki artış olumsuz etkilemektedir. Asit miktarının 1125 kg/t, sıcaklığın 80 °C ve sürenin 210 dk olduğu şartlar altında, katı oranı %15’ten %25’e çıkarıldığında, demir çözünme verimi %60’ın üzerinden %50’nin altına düşmektedir.

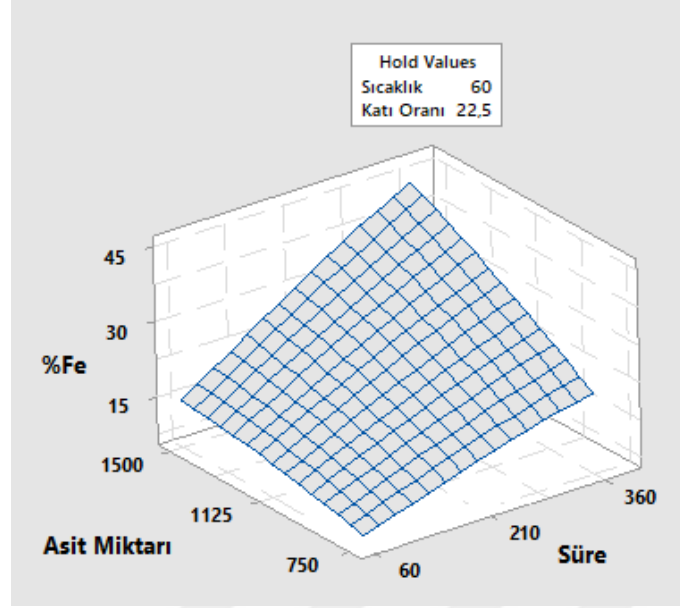


Şekil 4.20 Sıcaklık ve kati oranının demir çözünme verimine etki grafiği

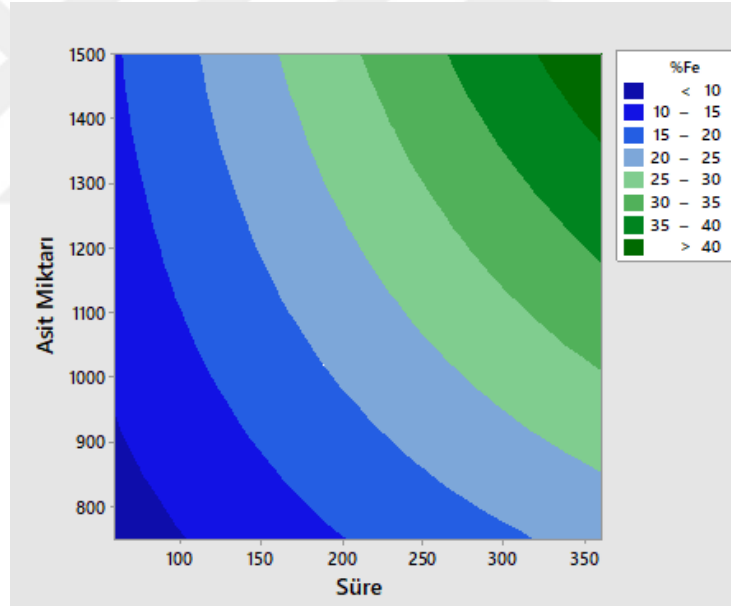


Şekil 4.21 Sıcaklık ve kati oranının demir çözünme verimine etki kontur grafiği

Şekil 4.22 ve 4.23 dikkate alındığında, asit miktarı ve süre arttıkça demir çözünme verimi de artmaktadır. Sıcaklık 60 °C ve kati oranı %22,5 iken, asit miktarı ve süre en yüksek seviyelerde olsa bile demir çözünme verimi %40'larda kalmaktadır. Bu durum da sıcaklığın, yüksek demir çözünme verimi için en önemli etken olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.22 Süre ve asit miktarının demir çözünme verimine etki grafiği



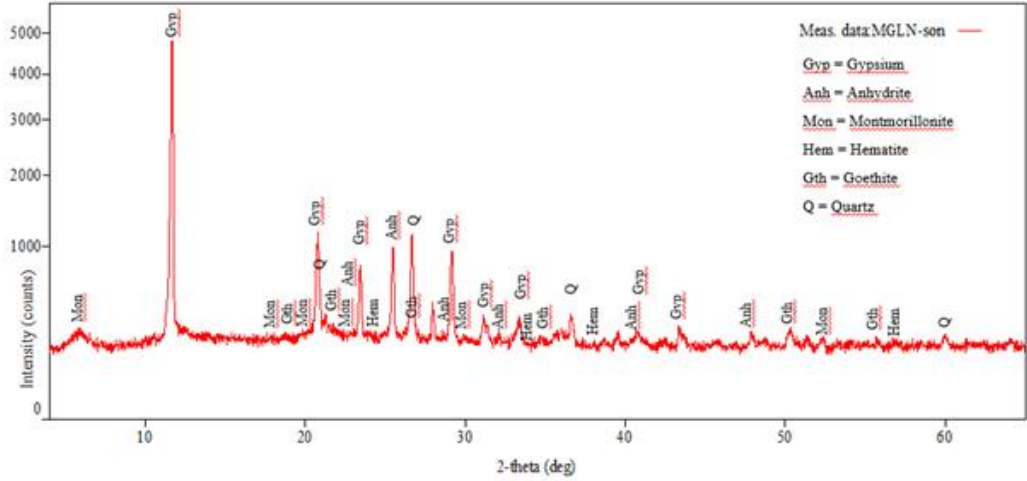
Şekil 4.23 Süre ve asit miktarının demir çözünme verimine etki kontur grafiği

Box-Behnken deneysel tasarım modeline göre optimum koşullar belirlenmiştir. Ayrıca optimum koşullarda test yapıp tahmin ve deneysel sonuçlar karşılaştırılmıştır. Sonuçlar Tablo 4.11’de verilmiştir. Tablo 4.11’de belirtildiği gibi deneysel tasarım ile optimize edilmiş şartlardaki liç verimleri, deneysel verimler ile örtüştüğü ve modelin uygunluğu anlaşılmıştır.

Tablo 4. 11 Optimum liç şartlarında tahmini ve deneysel sonuçların karşılaştırılması

Sıcaklık	Süre	Asit Miktarı	Katı oranı	%Fe	%Co	%Ni	R ²
80 °C	360 dk	1050 kg/t	%20	70,02	42,46	98,00	0,9922
				67,82	46,14	93,69	

Ayrıca en yüksek Ni ve Fe çözünme verimine ait liç artığı mineral yapısındaki değişimin gözlenmesi amacıyla XRD analizine tabi tutulmuştur. XRD analizine göre liç sonucunda kalsit minerali sülfürik asit ile tepkimesinden sonra kalsiyum sülfat halinde çöktüğü jips ve anhidrit piklerinin yoğunluğundan anlaşılmaktadır. Hematit ve götit minerallerinin varlığı ise liç işlemi sonrasında hala çözünmeyen demir içeriği kaldığını açıklamaktadır. Montmorillonit varlığı ise liç sırasında çözünen Al ve Mg bakımından zengin smektit kil grubu minerali olduğu düşünülmektedir. Kuvars yoğunluğu ise kuvarsın neredeyse liç işlemini bozunmadan tamamladığını göstermektedir.



Şekil 4.24 Liç artığı XRD paterni

4.4 Liç Çözünme Kinetiği Uygulaması

Bölüm 4.2’de bahsedilen ön test sonuçlarına, bölüm 3.4’te verilmiş olan çözünme modelleri uygulanmış olup, korelasyon katsayısı en yüksek olan model çözünme modeli olarak tanımlanmıştır.

Sülfürik asit ortamında üç farklı sıcaklıkta yapılan atmosferik liç testleri sonucunda elde edilmiş verilerin hangi çözünme modeline uyduğunu belirlemek amacıyla, tepkimenin kimyasal kontrollü olduğu durumda,

$$1-(1-X)^{1/3} = kst \quad (4.4)$$

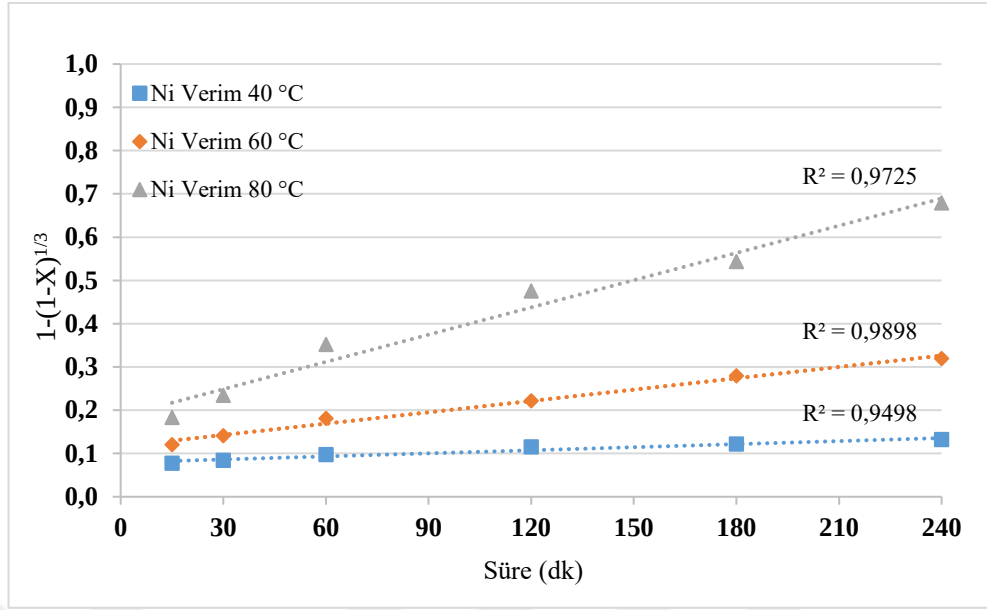
Tepkimenin film difüzyonu kontrollü olduğu durumda,

$$1-(1-X)^{2/3} = kdt \quad (4.5)$$

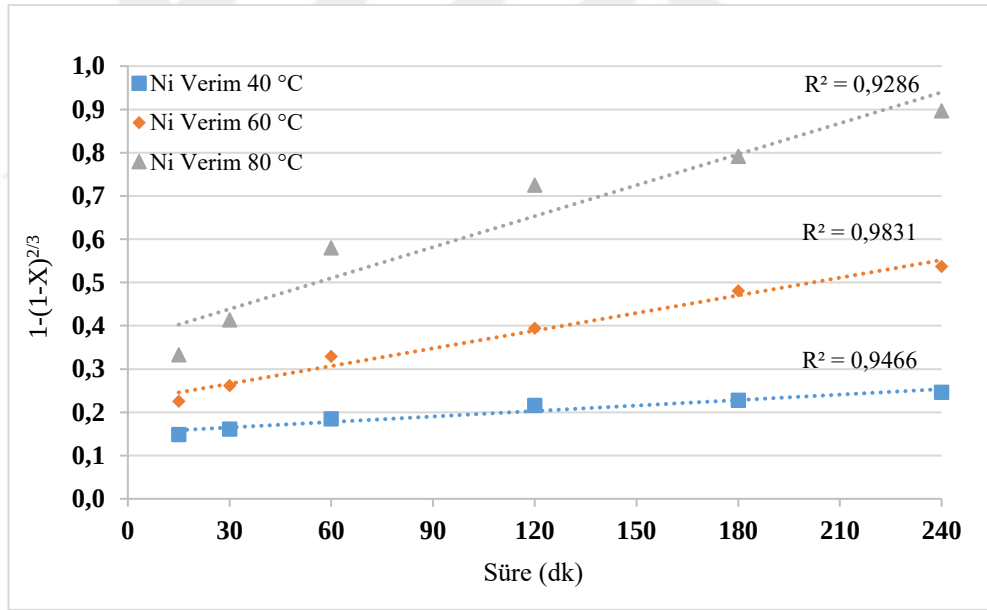
Tepkimenin ürün tabakasından difüzyonla kontrol edildiği durumda ise,

$$1-2/3X-(1-X)^{2/3} = kdft \quad (4.6)$$

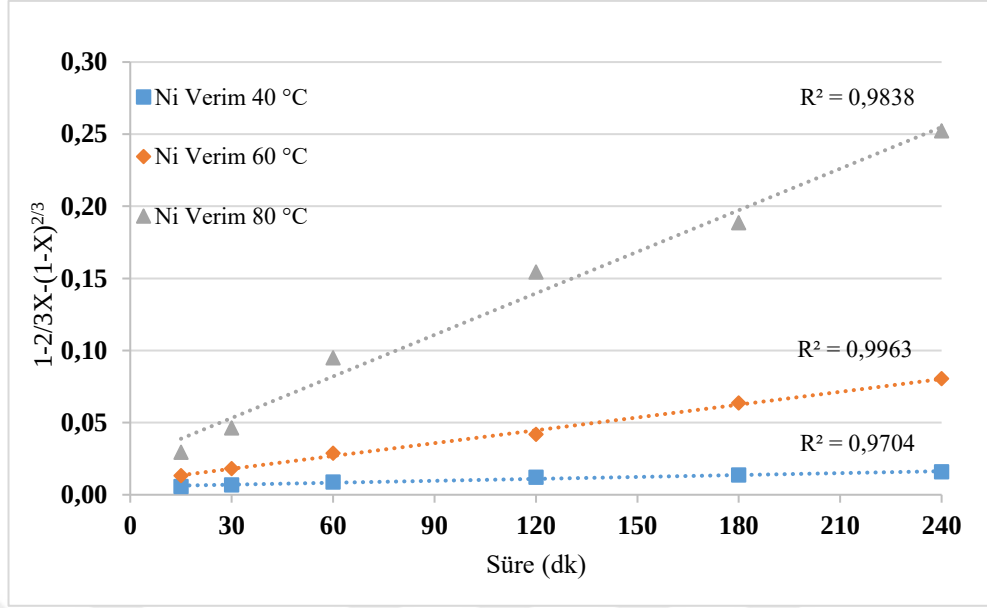
Eşitlikleri uygulanmıştır. Eşitliklerde X, metalin herhangi bir zamandaki dönüşüm kesridir ve çözünme veriminin 100’e bölümü ile elde edilir. t liç süresi (dk), ks kd ve kdif görünür hız sabitleri (dk-1) anlamına gelmektedir. Nikel, kobalt ve demir için elde edilen sonuçlar aşağıdaki şekillerde gösterilmiştir.



Şekil 4.25 Nikel kimyasal model grafiği



Şekil 4.26 Nikel film difüzyon model grafiği



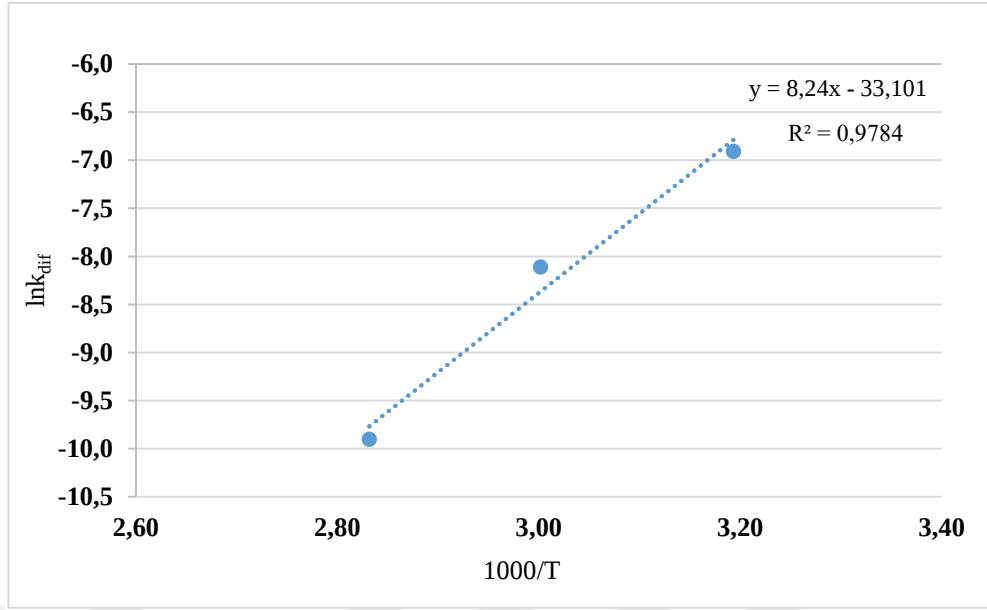
Şekil 4.27 Nikel difüzyon model grafiği

Süre ve modellerin eşitliklerine göre çizilen grafikteki doğrunun eğimi, görünür hız sabiti (k) değerini vermektedir. Aşağıdaki tabloda tüm modeller için farklı sıcaklıklarda görünür hız sabiti ve korelasyon katsayısı değerleri verilmiştir.

Tablo 4. 12 Nikel çözünmesi için kinetik modellere ait görünür hız sabiti ve korelasyon katsayısı

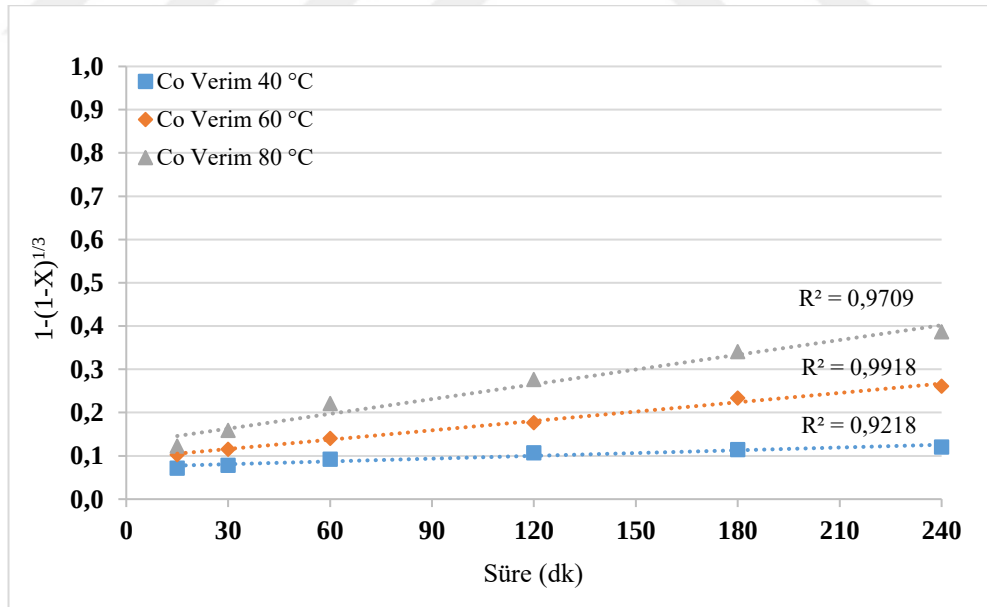
Sıcaklık (°C)	Kimyasal Model $1-(1-X)^{1/3}$		Film Difüzyon Modeli $1-(1-X)^{2/3}$		Difüzyon Modeli $1-2/3X-(1-X)^{2/3}$	
	Gör. Hız Sabit ($k_s \times 10^{-3}$)	Kor. Katsayısı (R^2)	Gör. Hız Sabit ($k_d \times 10^{-3}$)	Kor. Katsayısı (R^2)	Gör. Hız Sabit ($k_{dif} \times 10^{-3}$)	Kor. Katsayısı (R^2)
40	0,2	0,9498	0,4	0,9466	0,05	0,9704
60	0,9	0,9898	1,4	0,9831	0,3	0,9963
80	2,1	0,9725	2,4	0,9286	1,0	0,9838

Tablo 4.12’da 40-80 °C aralığında cevherden nikelin çözünmesi difüzyon model kontrollü olduğu görülmektedir.

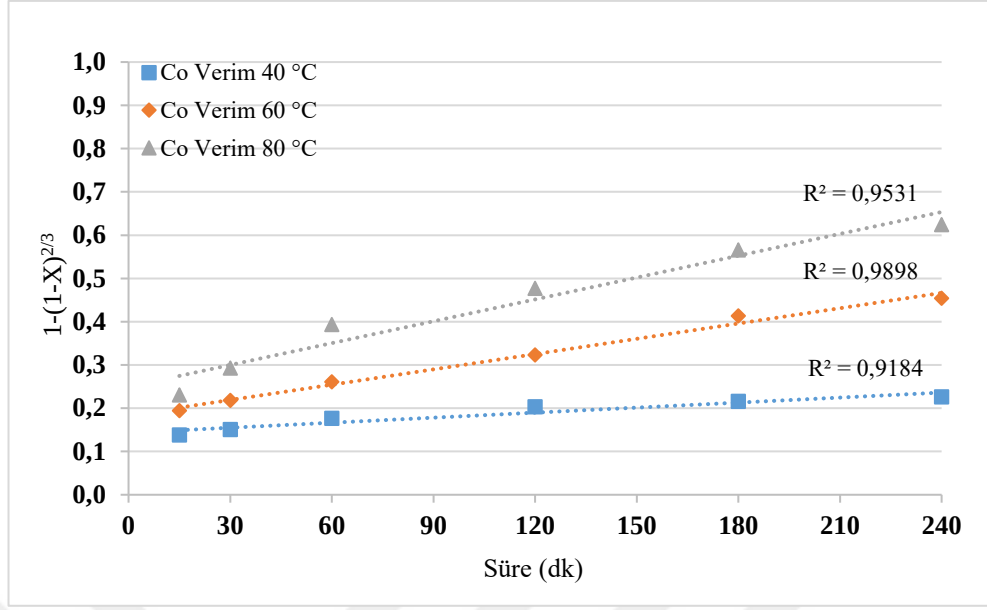


Şekil 4.28 Nikel çözünme kinetiği için çizilen Arrhenius grafiği

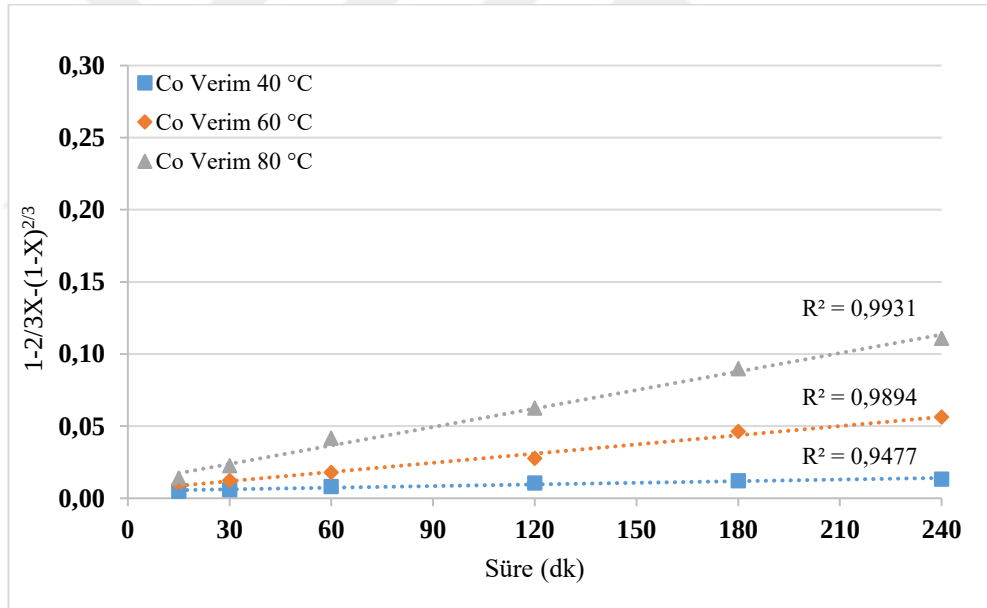
40-80 °C aralığındaki verilere göre çizilen doğrunun eğiminden nikel için hesaplanan aktivasyon enerjisi 68,50 kJ/mol dür.



Şekil 4.29 Cobalt kimyasal model grafiği



Şekil 4.30 Cobalt film difüzyon model grafiği



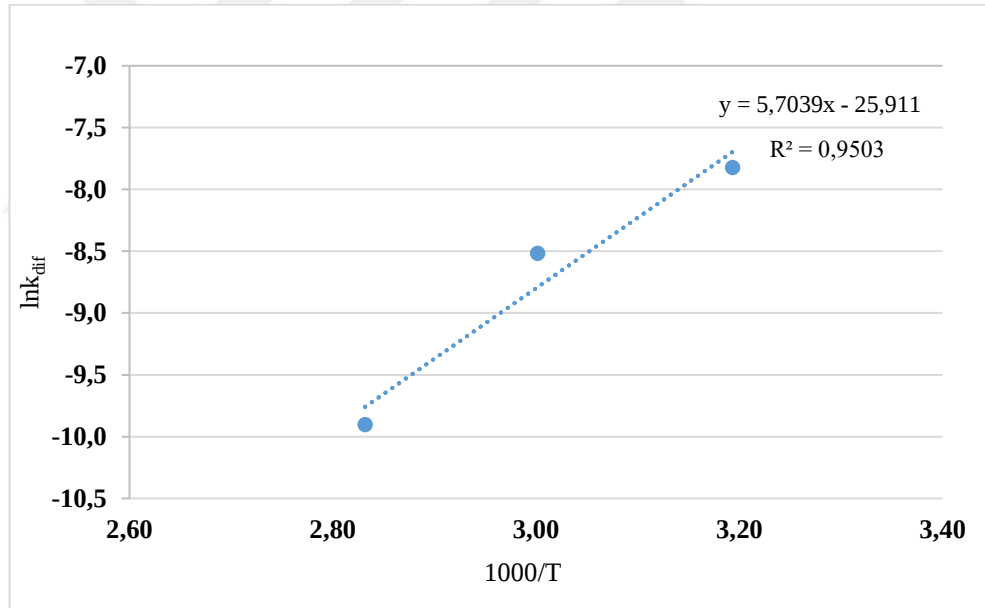
Şekil 4.31 Cobalt difüzyon model grafiği

Süre ve modellerin eşitliklerine göre çizilen grafikteki doğrunun eğimi, görünür hız sabiti (k) değerini vermektedir. Aşağıdaki tabloda tüm modeller için farklı sıcaklıklarda görünür hız sabiti ve korelasyon katsayısı değerleri verilmiştir.

Tablo 4. 13 Kobalt çözünmesi için kinetik modellere ait görünür hız sabiti ve korelasyon katsayısı

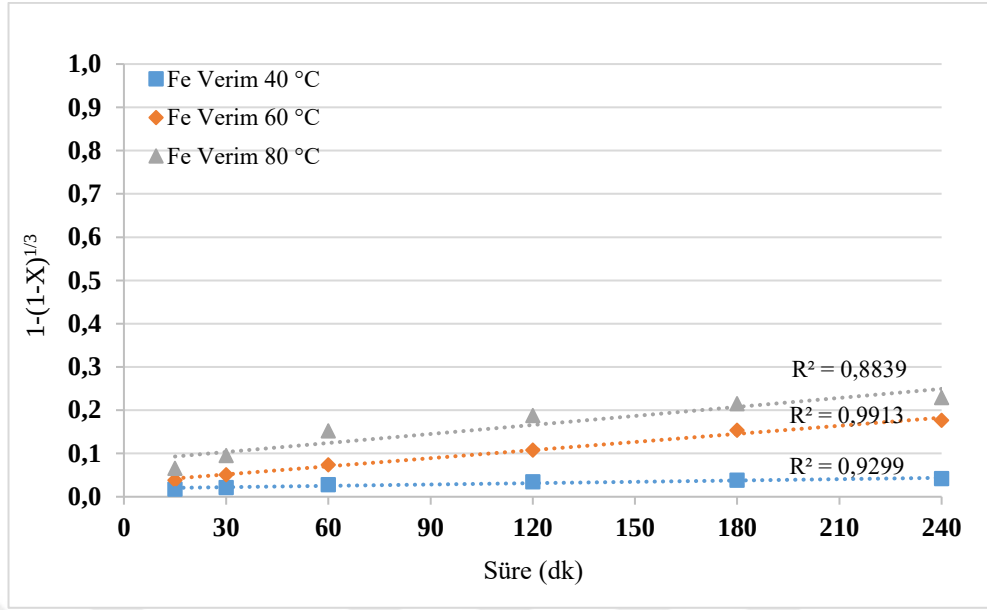
Sıcaklık (°C)	Kimyasal Model $1-(1-X)^{1/3}$		Film Difüzyon Modeli $1-(1-X)^{2/3}$		Difüzyon Modeli $1-2/3X-(1-X)^{2/3}$	
	Gör. Hız Sabit ($k_s \times 10^{-3}$)	Kor. Katsayısı (R^2)	Gör. Hız Sabit ($k_d \times 10^{-3}$)	Kor. Katsayısı (R^2)	Gör. Hız Sabit ($k_{dif} \times 10^{-3}$)	Kor. Katsayısı (R^2)
40	0,2	0,9218	0,4	0,9184	0,05	0,9477
60	0,7	0,9918	1,2	0,9898	0,2	0,9894
80	1,1	0,9709	1,7	0,9531	0,4	0,9931

Tablo 4.13'den 40-80 °C aralığında cevherden kobaltın çözünmesi difüzyon model kontrollü olduğu anlaşılmaktadır.

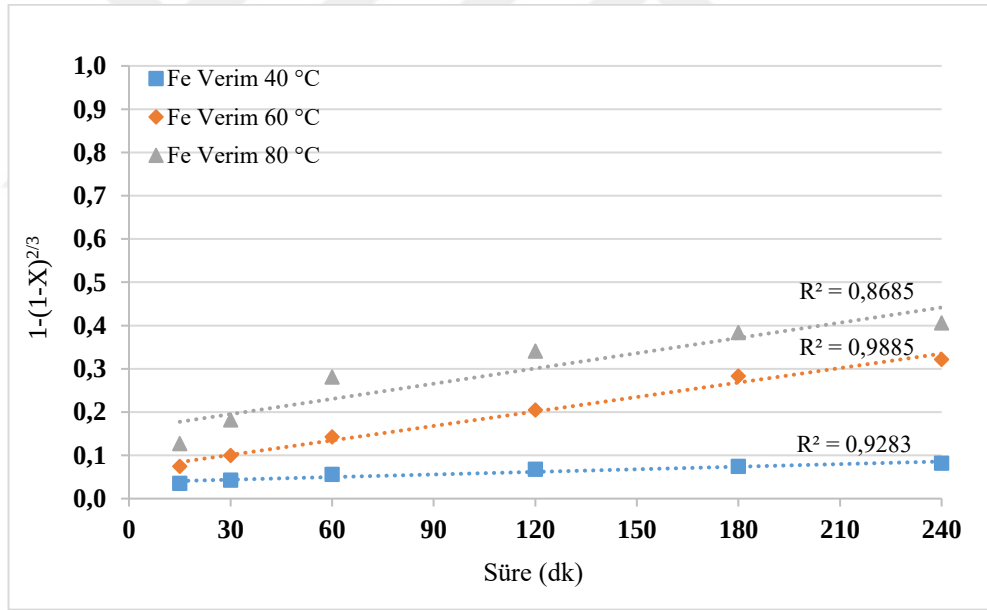


Şekil 4.32 Kobalt çözünme kinetiği için çizilen Arrhenius grafiği

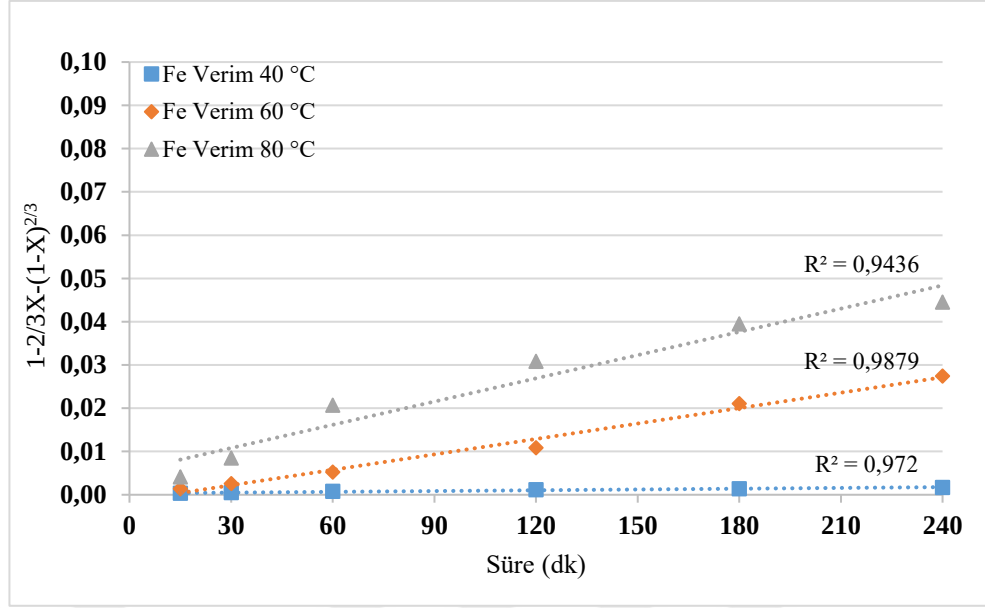
40-80 °C aralığındaki verilere göre çizilen doğrunun eğiminden kobalt için hesaplanan aktivasyon enerjisi 47,42 kJ/mol dür.



Şekil 4.33 Demir kimyasal model grafiği



Şekil 4.34 Demir film difüzyon model grafiği



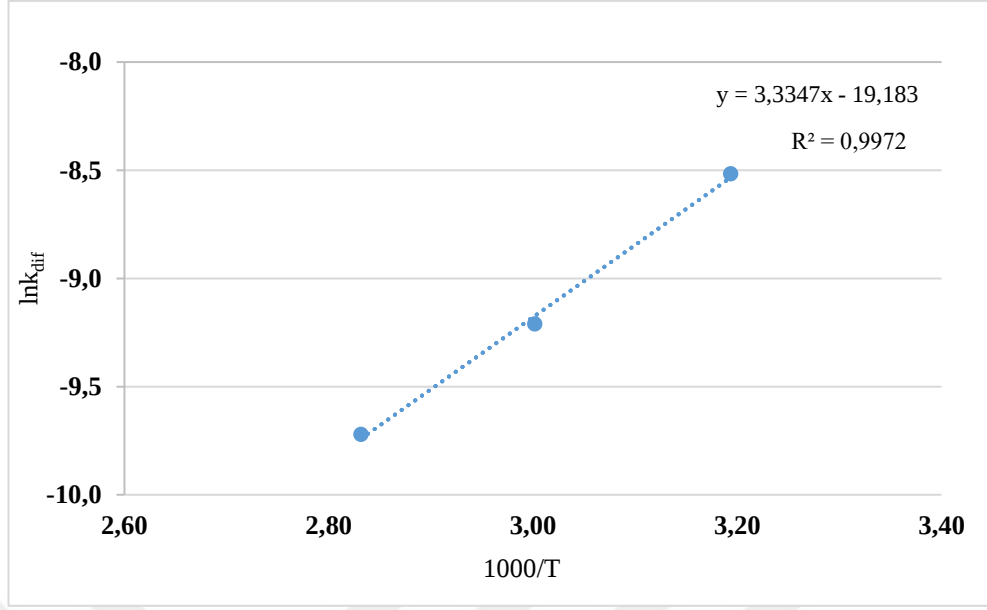
Şekil 4.35 Demir difüzyon model grafiği

Süre ve modellerin eşitliklerine göre çizilen grafikteki doğrunun eğimi, görünür hız sabiti (k) değerini vermektedir. Aşağıdaki tabloda tüm modeller için farklı sıcaklıklarda görünür hız sabiti ve korelasyon katsayısı değerleri verilmiştir.

Tablo 4. 14 Demir çözünmesi için kinetik modellere ait görünür hız sabiti ve korelasyon katsayısı

Sıcaklık (°C)	Kimyasal Model $1-(1-X)^{1/3}$		Film Difüzyon Modeli $1-(1-X)^{2/3}$		Difüzyon Modeli $1-2/3X-(1-X)^{2/3}$	
	Gör. Hız Sabiti ($k_s \times 10^{-3}$)	Kor. Katsayısı (R^2)	Gör. Hız Sabiti ($k_d \times 10^{-3}$)	Kor. Katsayısı (R^2)	Gör. Hız Sabiti ($k_{dif} \times 10^{-3}$)	Kor. Katsayısı (R^2)
40	0,1	0,9299	0,2	0,9283	0,06	0,9720
60	0,6	0,9913	1,1	0,9885	0,1	0,9879
80	0,7	0,8839	1,2	0,8685	0,2	0,9436

Tablo 4.14 dikkate alındığında 40-80 °C aralığında cevherden demirin çözünmesi nikel ve kobalt için olduğu gibi difüzyon model kontrollüdür.



Şekil 4.36 Demir çözünme kinetiği için çizilen Arrhenius grafiği

40-80 °C aralığındaki verilere göre çizilen doğrunun eğiminden demir için hesaplanan aktivasyon enerjisi 27,72 kJ/mol dür.

4.5 Yüksek Basıncılı Asit Liçi Testleri

Atmosferik basınçlı liç yöntemindeki yüksek asit tüketimi dikkate alınarak belirli sıcaklıkta üç farklı asit miktarı ile yüksek basınçlı asit liçi testleri yapılarak nikel ve kobalt çözünme verimleri incelenmiştir. Ayrıca aynı numuneye önce atmosferik ardından basınçlı asit liçi deneyi hibrit proses şeklinde uygulanmıştır. Deneyin yapılışı; deneyler 100 g kuru numune kullanılarak %25 katı oranında ve sabit 250 °C sıcaklık altında yapılmıştır. Toplam sıvı hacmi (asit + saf su) 300 ml olacak şekilde daha önceden hesaplanmış oranda asit ilavesi yapılmıştır. Otoklav tamamen kilitlendikten sonra cihaza yerleştirilir. Termokupl ve soğutma hortumları takılı olup olmadığı kontrol edildikten sonra devir ayarlanır ve karıştırıcı devreye girer. Bütün testlerde karıştırma hızı 400 d/dk olarak uygulanmıştır. Asit deney sıcaklığına ulaşıldığında özel bir aparatla otoklava ilave edilirdi ve deney süresi başlatılır. Deney süresi sonunda otoklav soğutulur ve liç işlemi sonlandırılır. Deney şartları ve çözünme verimleri aşağıdaki tabloda gösterilmiştir. Tablo 4.15'ten anlaşılacağı üzere yüksek

basıncılı asit liçi yöntemi yüksek verimle nikel ve kobalt kazanımı için alternatif bir yöntem olarak varsayılabılır.

Tablo 4. 15 Yüksek basınçlı asit liçi deney şartları ve çözünme verimleri

Yöntem	Sıcaklık	Asit Miktarı	Süre	%Ni	%Co	%Fe
HPAL	250 °C	300 kg/t	120 dk	66,57	76,53	0,30
HPAL	250 °C	375 kg/t	120 dk	86,81	87,40	0,75
HPAL	250 °C	450 kg/t	120 dk	94,05	95,38	0,98
AL+HPAL	80 °C + 250 °C	150+300 kg/t	30+90 dk	93,88	94,71	0,82

4.6 Mevcut Çalışmanın Literatürdeki Yeri

Literatürde, çeşitli lateritik nikel cevherlerine asit liçi yöntemleri uygulanarak yapılmış birçok çalışma mevcuttur (Tablo 2.5 ve 2.6). Tablo 4.16’te ise bu tez kapsamında yapılan çalışma, %Ni çözünme verimine dayanarak literatürde belirtilen diğer istatistiksel çalışmalar ile atmosferik asit liçi için optimum koşullar bakımından karşılaştırılmıştır. Mevcut çalışmada, diğer çalışmalara göre daha düşük sıcaklık ile daha yüksek katı oranında nispeten daha yüksek nikel çözünme verimi elde edilmiştir.

Tablo 4. 16 Literatürdeki diğer istatistiksel çalışmaların karşılaştırılması

Cevher	Yöntem	Optimum Koşullar	%Ni	Kaynak
Morovali, Endonezya	Box- Behnken	%10 k/s, 90°C, 2M H ₂ SO ₄ , 180dk	%87	Prameswara vd, 2022
Eskişehir, Türkiye	Box- Behnken	10/500 g/mL, 80°C, 2M H ₂ SO ₄ , 90dk	%87,85	Ağaçayak ve Ahmet, 2020
Orissa, Hindistan	Box- Behnken	%2 k/s, 80°C, 180dk 150mol/L Oxalic asit	%63,61	Biswas vd, 2014
Gördes-Manisa, Türkiye	Taguchi	%1 k/s, 70°C, 3M HCl + 0,1 M H ₂ O ₂ , 240 dk	%90,66	Aras ve Ağaçayak, 2017

Tablo 4.16 Devamı

Gördes-Manisa, Türkiye	Taguchi	0,2 g/mL, 95°C,150dk %65w/v H ₂ SO ₄ ,	%90	Abalı vd, 2020
Khorasan, İran	RSM	0,1 k/s, 90°C, 5M H ₂ SO ₄ , 120 dk	%65,9	Hosseini Nasab vd, 2020
Kayseri, Türkiye	CCD	27,9 mL/g, 95°C, 3,08 mol/L H ₂ SO ₄ , 240 dk	%97,99	Çetintaş ve Bingöl, 2016
Gördes-Manisa, Türkiye	Box- Behnken	%20 k/s, 80°C, 360dk, 1050kg/t H ₂ SO ₄	%93,69	Mevcut Çalışma

Metallerin çözünmesinde sıcaklığın etkisi: Yapılan atmosferik asit liçi deneylerinin sonuçlarına göre sıcaklık metal çözünme verimine en çok etki eden liç parametresidir. Sıcaklığın artmasıyla metal çözünme verimleri de artmaktadır. Literatürde yapılmış olan çalışmalar da benzer görüşte olup, sıcaklığın artışı daha yüksek bir difüzyon hızını sağlayacağından, çözücü maddenin reaksiyona giren tane yüzeyi bölgesine transferinin artacağından kaynaklandığını varsaymışlardır (Ağaçayak ve Zedef, 2012; Aras ve Ağaçayak, 2017; Biswas vd, 2014; MacCarthy ve diğ, 2014; Üçyıldız ve Girgin, 2017;).

Metallerin çözünmesinde süre ve asit miktarının etkisi: Yapılan atmosferik asit liçi deneylerinin sonuçlarından da görüldüğü üzere, artan asit konsantrasyonu ve liç süresi metal çözünme verimlerini olumlu yönde etkilemiştir. Daha önce literatür çalışmalarında da belirtildiği gibi, lateritik cevherlerde atmosferik asit liçi yöntemi ile değerli metallerin yüksek verimle kazanılması için yüksek asit tüketimi ve uzun liç sürelerine ihtiyaç duyulmaktadır. Bunun sebebi ise yüksek demir ve kil minerallerinin varlığı olarak varsayılmaktadır (Ağaçayak ve Zedef, 2012; Büyükkakıncı ve Topkaya 2009; Kurşunoğlu ve Kaya, 2016; MacCarthy ve diğ, 2016; Üçyıldız ve Girgin, 2017).

Metallerin çözünmesinde katı oranının etkisi: Yapılan atmosferik asit liçi deneyleri sonuçları incelendiğinde katı oranının bir seviyeye kadar artması metal çözünme verimini arttırırken, katı oranı miktarındaki fazla artış ise metal çözünme verimini azaltmaktadır. Literatürde daha önceden yapılmış çalışmalar da bu durumu

destekleyici yöndedir. Bu durumun sebeplerinin ise: (1) cevherin yüksek miktardaki silis içeriği partikül yüzeylerinde bir difüzyon tabakası oluşturmaması (Littlejohn ve Dreisinger, 2007), (2) partiküllerin yüzeyinde gözenekli katı ürün tabakası oluşması nedeniyle H^+ iyonlarının reaksiyona girmemiş yüzeylere erişiminin kısıtlanması, (3) hematit ve götit gibi refrakter mineral fazlarının daha yavaş liç davranışı olabileceği varsayılmaktadır (Kurşunoğlu ve Kaya, 2016; MacCarthy vd, 2014).

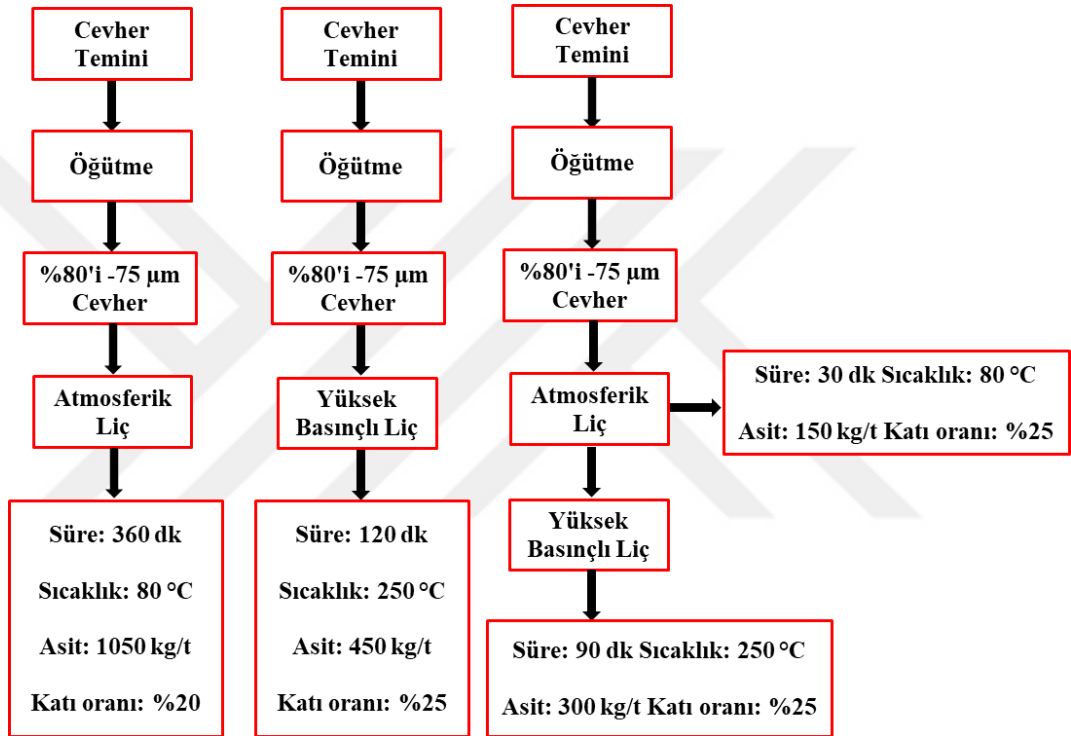
Tablo 4.17 ile mevcut tez çalışmasındaki lateritik nikel cevherinin atmosferik asit liçinde nikel çözünme kinetiği bulguları bakımından karşılaştırılmıştır. Tablo 4.17’teki değerlere bakacak olursak, lateritik cevherlerde atmosferik asit liçi yöntemiyle incelenmiş nikel çözünme kinetiği için literatürdeki değerler, 45-75 kJ/mol aralığında seyretmekte ve çoğunlukla difüzyon kontrollü olduğu görülmektedir. Mevcut çalışmadaki değerler, literatürdeki değerlere oldukça yakındır.

Tablo 4. 17 Literatürdeki diğer kinetik çalışmaların karşılaştırılması

Cevher	Yöntem	Ni Ea (kJ/mol)	Kaynak
Çaldağ, Türkiye	AL	47,34 (Difüzyon)	Arslan vd, 2006
Eskişehir, Türkiye	AL	68,66 (Difüzyon)	Ağaçayak, 2008
Kayseri, Türkiye	AL	47,31 (Difüzyon)	Çetintaş, 2014
Çaldağ, Türkiye	AL	51,60 (Kimyasal)	Kurşunoğlu, 2016
Çaldağ, Türkiye	AL	67,85 (Difüzyon)	Parlak, 2017
Orissa, Hindistan	AL	74 (Difüzyon)	Biswas vd, 2014
Malezya	AL	69,3 (Difüzyon)	İsmail vd, 2016
Avusturalya	AL	75,5 (Kimyasal)	MacCarthy vd, 2016
Yuanjiang, Çin	AL	53.9 (Kimyasal)	Luo vd, 2010
Gördes-Manisa Türkiye	AL	68.50 (Difüzyon)	Mevcut Çalışma

Benzer cevher tipleri için uygulanabilecek sülfürik asit liçi yöntemleri akım şeması halinde Şekil 4.37’te verilmiştir. Atmosferik basınçlı asit liçinde optimum şartlar altında %93,69 nikel, %46,14 kobalt ve %67,82 demir çözünme verimleri elde edilmiştir. Yüksek basınçlı asit liçinde ise 450 kg/t asit tüketimi ile %94,05 nikel, %95,38 kobalt ve %0,98 demir çözünme verimleri elde edilmiştir. Diğer yandan

atmosferik ve yüksek basınçlı asit liçi yöntemlerinin hibrit proses şeklinde uygulanması sonucunda da yüksek (%93,88 nikel, %94,71 kobalt ve %82 demir) metal çözünme verimleri elde edilmiştir. Ayrıca atmosferik basınçlı asit liçi yönteminde %67'ye kadar çözeltiye alınan demir miktarı, yüksek basınçlı asit liçi yönteminde ise %1 civarındadır. Bu durum çözeltilen demirin uzaklaştırılması hususunda yüksek basınçlı asit liçi yönteminin avantajlı yönlerinden birisidir.



Şekil 4.37 Cevher üzerinde test edilen liç uygulamalarının akım şeması

BÖLÜM 5

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmaları kapsamında, atmosferik asit liçi yöntemi Box-Behnken deneysel tasarım yöntemiyle kombine halde uygulanıp yüksek verimle nikel kazanımı sağlanmıştır. Liç parametreleri, maliyet değerleri düşünülerek optimize edilmiş, her bir parametrenin nikel, kobalt ve demir çözünme verimine etkisi incelenmiştir. Demir nikel ve kobalt için liç kinetiği incelenmiş ve aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Ayrıca alternatif olarak yüksek basınçlı asit liçi testleri yapılmış ve akım şeması halinde Şekil 4.37’de sunulmuştur.

Kimyasal analiz sonuçlarına göre, Manisa-Gördes yöresi lateritik nikel cevherinin, %20,23 oranında demir, %12,77 oranında silisyum, %0,78 oranında nikel, 310 ppm kobalt, %5,36 oranında kalsiyum ve %3,85 oranında magnezyum içerdiği tespit edilmiştir.

XRD sonuçlarına göre cevherdeki ana fazlar götit, kuvars, kalsit ve dolomittir. Bunun yanında minör fazlar ise hematit, kristobalit simektit ve klorit veya kaolendir. Nikel ve kobalt için herhangi bir faz tespit edilememiştir.

Box-Behnken deneysel tasarım modelini kullanılarak, Manisa-Gördes lateritik nikel cevherinin liç parametreleri, enerji maliyeti ve asit sarfıyatı gibi endüstriyel anlamda önemli ekonomik unsurlar açısından değerlendirilerek (minimum maliyet, maksimum kazanç ilkesiyle) optimize edilmiştir. İstatistiksel modelin optimizasyon önersine birleşik güvenilirlik katsayısı (0,9922) ile sunduğu çözüm aşağıdaki gibidir. Optimum liç parametrelerinde uygulanan deney sonucunda %67,82 Fe, %46,14 Co ve %93,69 Ni çözünme verimleri elde edilmiştir. Yüksek basınçlı asit liçinde kobalt çözünme verimi %95,38’i bulurken, atmosferik liç yönteminde %50’nin altında kaldığı görülmüştür.

Atmosferik basınçta sülfürik asit liçi ile demir nikel kobalt için liç kinetiği incelenmiş ve aktivasyon enerjileri Arrhenius eşitliği ile hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjileri demir için, 27,72, nikel için, 68,50 ve kobalt için 47,42 kJ/mol olarak bulunmuştur.

Yüksek basınçlı asit liçi deneylerinde ise 250 °C’de, 450 kg/t asit miktarı, %25 katı oranı ve 120 dk liç süresi şartları altında; nikel, %94,05, kobalt, %95,38 ve demir için %0,98 metal çözünme verimleri elde edilmiştir. Atmosferik basınçlı liç yönteminde demirin %67,82’si çözeltiye alınırken, yüksek basınçlı asit liçi yönteminde demirin çoğunluğu hidroliz olarak çökeldiği tespit edilmiştir.

Yapılan atmosferik liç deneyleri için uygulanan tasarımların, ele aldığı parametrelerin temel efekti yanı sıra birbirleriyle olan etkileşimlerini de incelemesi yanıt yüzey yöntemlerinin klasik yaklaşımlara göre daha avantajlı olduğu saptanmıştır. Uygulanan Box-Behnken dizayn yöntemi Manisa-Gördes yöresi lateritik nikel cevherinden yüksek verimle nikel kazanımı açısından olumlu sonuçlar vermiştir. Büyük belirleme katsayıları ($R^2 > \%99$) ile BBD nin liç parametrelerinin optimizasyonunda ve nikel verimleri tahminlerinde uygun bir yöntem olduğu açığa çıkmıştır. Manisa-Gördes yöresi lateritik cevherlerinden, yüksek verimle nikel kazanımı amacıyla yapılmış olan bu tez çalışmaları kapsamında, ülkemizdeki kaynakların verimli bir şekilde değerlendirilmesi ve ekonomik açıdan avantaj sağlanması ile önem taşımaktadır.

KAYNAKLAR

Abali, Y., Yemiř, F., Demirel, N., Arslan, O., ve Yilmaz, O. (2020) Lateritik cevherlerden sülfürik asitle nikelin atmosfer liçi ile zndrlmesinin optimizasyonu. *Soma Meslek Yüksekokulu Teknik Bilimler Dergisi*, 1(30), 1-14.

About nickel and its applications. (1 Eyll 2022). *Nickel Institute*
<https://nickelinstitute.org/en/about-nickel-and-its-applications/>

Agacayak, T. ve Zedef, V. (2012). Dissolution kinetics of a lateritic nickel ore in sulphuric acid medium. *Acta Montanistica Slovaca*, 17(1), 33.

Agacayak, T., ve Ahmed, M. T. (2020). Optimization and modeling of leaching parameters affecting nickel dissolution from lateritic ore in Eskisehir (Mihaliccik–Yunusemre) using Box–Behnken experimental design. *J Environ Anal Chem*, 7(1), 1-7.

Agatzini-Leonardou, S., ve Zafiratos, I. G. (2004). Beneficiation of a Greek serpentinitic nickeliferous ore Part II. Sulphuric acid heap and agitation leaching. *Hydrometallurgy*, 74(3-4), 267-275.

Agatzini-Leonardou, S., Oustadakis, P., Dimaki, D., Zafiratos, J., Tsakiridis, P., Karidakis, T., ve Drougas, J. (2021). Heap Leaching of Greek Low-Grade Nickel Oxide Ores by Dilute Sulphuric Acid at a Pilot-Plant Scale. *Materials Proceedings*, 5(1), 65.

Aaçayak, T. ve Aras, A. (2017). Dissolution kinetics of nickel from Gördes (Manisa-Turkey) lateritic ore by sulphuric acid leaching under effect of sodium fluoride. *Selçuk Üniversitesi Mühendislik, Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 5(3), 353-361.

Aaçayak, T. (2008). *Karaçam (Eskişehir) lateritik nikel cevherinin fiziksel ve kimyasal yöntemlerle zenginleřtirilmesi* [Doktora Tezi] Selçuk Üniversitesi.

- Aras, A. ve Aaçayak, T. (2017). Optimization of nickel extraction from lateritic ore in hydrochloric acid solution with hydrogen peroxide by taguchi method. *Selcuk University Journal of Engineering, Science ve Technology*, 5(3). 341-352.
- Arslan, F., Perek, K. T., ve Onal, G. (2006). Acidic leaching of Turkish lateritic nickel ore. In *Sohn International Symposium; Advanced Processing of Metals and Materials Volume 3: Thermo and Physicochemical Principles:-Special Materials-Aqueous and Electrochemical Processing* (Vol. 3, pp. 339-345).
- Bacon, W. G. (2003, March). Nickel Outlook and Production Processes. In *TMS Annual Meeting*.
- Barthelmy, D. (1 Eylöl 2022). *Mineralogy database*, <http://www.webmineral.com>
- Basturkcu, H. ve Acarkan, N. (2016). Separation of nickel and iron from lateritic ore using a digestion–roasting–leaching–precipitation process. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 52.
- Basturkcu, H., Acarkan, N. ve Gock, E. (2017). The role of mechanical activation on atmospheric leaching of a lateritic nickel ore. *International Journal of Mineral Processing*, 163, 1-8.
- Basturkcu, H., Dizman, D., Yilmaz, E., ve Acarkan, N. (2016) The role of scrubbing pre-treatment in atmospheric leaching of a limonitic laterite ore. *Organizing Committee Honorary Chair*, 737.
- Bergman, R. A. (2003). Nickel production from low-iron laterite ores: process descriptions. *CIM bulletin*, 96(1072), 127-138.
- Bide, T., Hetherington, L., ve Gunn, G. (2008). Nickel. https://nora.nerc.ac.uk/id/eprint/8725/1/0910_Nickel_Profile.pdf. (5 aralık 2022).

- Biswas, S., Chakraborty, S., Chaudhuri, M. G., Banerjee, P. C., Mukherjee, S., ve Dey, R. (2014). Optimization of process parameters and dissolution kinetics of nickel and cobalt from lateritic chromite overburden using organic acids. *Journal of Chemical Technology ve Biotechnology*, 89(10), 1491-1500.
- Brereton, R. G. (2007). *Applied chemometrics for scientists*. 4th ed., John Wiley ve Sons. Ltd., England. 44-49.
- Büyükakinci, E. ve Topkaya, Y. A. (2009). Extraction of nickel from lateritic ores at atmospheric pressure with agitation leaching. *Hydrometallurgy*, 97(1-2), 33-38.
- Caner, G. (1970). Nikel. *Bilimsel Madencilik Dergisi*, 9(4), 35-49.
- Chou, E. C., Queneau, P. B., ve Rickard, R. S. (1977). Sulfuric acid pressure leaching of nickeliferous limonites. *Metallurgical Transactions B*, 8(3), 547-554.
- Cöcen, Ü. (2017). *Hidrometalurjik süreçlerin endüstriyel uygulamaları*. <https://mme.deu.edu.tr/wp-content/uploads/2017/10/Hidrometalurjik-sureclerin-endustriyel-uygulamalari.pdf>.
- Crundwell, F., Moats, M., Ramachandran, V., Robinson, T., ve Davenport, W. G. (2011). *Extractive metallurgy of nickel, cobalt and platinum group metals*. Elsevier, Amsterdam, 123-134.
- Crundwell F. K., Moats M. S., Ramachandran V., Robinson T. G., Davenport W. G., (2011). *Extractive metallurgy of nickel, cobalt and platinum group metals*. Elsevier, Amsterdam, 553-558.
- Çaldağ nikel projesi üretim akım şeması (5 aralık 2022). *Erişim adresi* <https://www.caldagnikel.com.tr/isletme.html>

- Çetintaş, S. ve Bingöl, D. (2016). Response surface methodology approach to leaching of nickel laterite and evaluation of different analytical techniques used for the analysis of leached solutions. *Analytical Methods*, 8(15), 3075-3087.
- Çetintaş, S. (2014). *Lateritik cevherden sülfürik asit ile nikel kazanımına deneysel tasarım yaklaşımı ve kinetik modelleme* [Yüksek Lisans Tezi]. Kocaeli Üniversitesi.
- Çetintaş, S. (2020). *Reaktif destekli mekanokimyasal yöntem kullanılarak lateritik cevherden yüksek verimli nikel geri kazanımı* [Doktora Tezi]. Kocaeli Üniversitesi.
- Çiftçi, H. ve Atik, S. (2014). Lateritik cevherlerden nikel kazanımında biyoliç yöntemi. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fen Bilimleri Dergisi*, 30(4), 275-284.
- Çiftçi, H., Atik, S. ve Gürbüz, F. (2015). Lateritik nikel cevherinin asidofilik bakteriler ile biyoliçi. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 22(6), 546-552.
- Çoban, O. (2014). *Çaldağ Lateritik Nikel Cevherlerinden Hidrometalurjik Yöntemlerle Nikel Ve Kobalt Eldesi*. [Yüksek Lisans Tezi]. İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Çoban, O., Başlayıcı, S., Buğdaycı, M., ve Açma, M. E. (2021). Hydrometallurgical nickel and cobalt production from lateritic ores: Optimization and comparison of atmospheric pressure leaching and pug-roast-leaching processes. *Acta Metallurgica Slovaca*. 27(1), 17-22.
- Dalvi, A. D., Bacon, W. G., ve Osborne, R. C. (2004, March 7-10). The past and the future of nickel laterites. In *PDAC 2004 International Convention, Trade Show ve Investors Exchange* (pp. 1-27). Toronto: The prospectors and Developers Association of Canada.

- Demirel, N. (2020). *Lateritik cevherlerde atmosferik liç verimini artırmaya yönelik yöntem geliştirilmesi* [Yüksek Lisans Tezi]. Gazi Üniversitesi.
- Erdoğan, F. (2007). Yükseltilmiş d-optimal dizayn yöntemi kullanılarak mühendislik dizaynlarında etkinliğin geliştirilmesi: ‘sentetik jet’ dizayn optimizasyon çalışması. *Journal of Aeronautics and Space Technologies*, 3(1), 51-63.
- Erkoç, NT. (2021) *Box-Behnken deneysel tasarım yöntemi uygulanarak turuncgillerin antioksidan aktiviteleri için ekstraksiyon yönteminin optimizasyonu* [Doktora Tezi] Yıldız Teknik Üniversitesi.
- Eroğlu, G. ve Akgök, Y. Z. (22 Ağustos 2022). *Dünyada ve Türkiye’de Nikel*. <https://www.mta.gov.tr/v3.0/sayfalar/bilgi-merkezi/maden-serisi/img/Nikel.pdf>
- Ferreira, S. L., Caires, A. O., Borges, T. D. S., Lima, A. M., Silva, L. O. ve Dos Santos, W. N. (2017). Robustness evaluation in analytical methods optimized using experimental designs. *Microchemical Journal*, 131, 163-169.
- Georgiou, D., ve Papangelakis, V. G. (1998). Sulphuric acid pressure leaching of a limonitic laterite: chemistry and kinetics. *Hydrometallurgy*, 49(1-2), 23-46.
- Gibson, R. W., ve Rice, N. M. (1997). A hydrochloric acid process for nickeliforous laterites. *Nickel Cobalt*, 97, 247.
- Girgin, I., Obut, A. ve Üçyıldız, A. (2011). Dissolution behaviour of a Turkish lateritic nickel ore. *Minerals Engineering*, 24(7), 603-609.
- Göktaş, M. (2007). *Manisa-turgutlu-çaldağ nikel nikel ham cevherinin yapısal özelliklerinin ve bunlara dayalı zenginleştirilebilirliğinin araştırılması*. [Yüksek Lisans Tezi]. Dokuz Eylül Üniversitesi.

- Göveli, A. (2006). *Nickel extraction from gördes laterites by hydrochloric acid leaching*. [Yüksek Lisans Tezi]. Orta Doğu Teknik Üniversitesi.
- Habashi, F. (1997). A new look at the periodic table. *Interdisciplinary Science Reviews*, 22(1), 53-60.
- Harris, G. B., Magee, T. J., Lakshmanan, V. I., ve Sridhar, R. (2004, March). The Jaguar Nickel Inc. Sechol laterite project atmospheric chloride leach process. In *Proceedings of International Laterite Nickel Symposium* (pp. 14-18).
- Harris, G. B., White, C. W., ve Demopoulos, G. P. (2006, October). Iron control in high concentration chloride leach processes. In *Iron Control Technologies (JE Dutrizac and PA Riveros, Editors), Proceedings of the Third International Symposium on Iron Control in Hydrometallurgy, 36th Annual CIM Hydrometallurgical Meeting, Montreal* (p. 445).
- Harris, B., White, C., Jansen, M., ve Pursell, D. (2006). A new approach to the high concentration chloride leaching of nickel laterites. *ALTA Ni/Co*, 11, 15-17.
- Harris, B., ve White, C. (2008). Recent developments in the high-strength chloride leaching of base metal sulphide ores. *ALTA Nickel/Cobalt, Perth, Australia*.
- Hinkelmann, K., ve Kempthorne, O. (2005). Design and Analysis of Experiments. Advanced Experimental Design. Volume 2. New Jersey: A John Wiley ve Sons. Inc., Publication. (1), 14-22
- Hosseini Nasab, M., Noaparast, M., ve Abdollahi, H. (2020). Dissolution optimization and kinetics of nickel and cobalt from iron-rich laterite ore, using sulfuric acid at atmospheric pressure. *International Journal of Chemical Kinetics*, 52(4), 283-298.
- Huang, Q. ve Lv, X. (2011). Phases transformation of nickel lateritic ore during dehydration. *Journal of Mining and Metallurgy B: Metallurgy*, 47(1), 45-51.

- Hussaini, S., Ichlas, Z. T., Top, S., Kursunoglu, S. ve Kaya, M. (2021). Selective leaching of a mixed nickel-cobalt hydroxide precipitate in sulphuric acid solution with potassium permanganate as oxidant. *Separation Science and Technology*, 56(14), 2475-2484.
- Ismail, Suhain. A., Hussin, Hashim., Hashim, S. F. S., ve Abdullah, N. S. (2016). Leaching and kinetic modeling of Malaysian low grade manganese ore in sulfuric acids. In *Advanced Materials Research* (Vol. 1133, pp. 629-633). Trans Tech Publications Ltd.
- Kamberović, Ž., Korać, M., Anđić, Z., Uljarević, J., Mihailović, A., ve Vučurović, D. (2014). Technological and environmental aspects of nickel production in Serbia. *Metallurgical ve Materials Engineering*, 20(4), 275-284.
- Kaya, Ş. ve Topkaya, Y. A. (2011). High pressure acid leaching of a refractory lateritic nickel ore. *Minerals Engineering*, 24(11), 1188-1197.
- Kaya, Ş. ve Topkaya, Y. A. (2011). High pressure acid leaching of a turkish laterite ore. 15th International Metallurgy and Materials Congress.
- Kyle, J. (2010) *Nickel laterite processing technologies – where to next?* In: ALTA 2010 Nickel/Cobalt/Copper Conference, 24 - 27 May, Perth, Western Australia.
- Korkmaz, K. (2014). *Comparative study of high pressure and atmospheric acid leaching for the extraction of nickel and cobalt from refractory nickel laterite ores.* [Yüksek Lisans Tezi]. Orta Doğu Teknik Üniversitesi.
- Kursunoglu, S. ve Kaya, M. (2016). Atmospheric pressure acid leaching of Caldag lateritic nickel ore. *International Journal of Mineral Processing*, 150, 1-8.

- Kursunoglu, S., Ichlas, Z. T. ve Kaya, M. (2018). Dissolution of lateritic nickel ore using ascorbic acid as synergistic reagent in sulphuric acid solution. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 28(8), 1652-1659.
- Kurşunoğlu, S. (2016). *Çaldağ lateritik nikel cevherinden liç ve solvent ekstraksiyon ile nikel ve kobalt kazanımı*. [Doktora Tezi]. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi.
- Levenspiel, O. (1972). Chemical Reaction Engineering. *New York*, 578.
- Li, J., Li, D., Xu, Z., Liao, C., Liu, Y., ve Zhong, B. (2018). Selective leaching of valuable metals from laterite nickel ore with ammonium chloride-hydrochloric acid solution. *Journal of Cleaner Production*, 179, 24-30.
- Li, J., Yang, Y., Wen, Y., Liu, W., Chu, Y., Wang, R., ve Xu, Z. (2020). Leaching kinetics and mechanism of laterite with NH_4Cl -HCl solution. *Minerals*, 10(9), 754.
- Littlejohn, P., ve Dreisinger, D. (2007). Technical Review—Copper Solvent Extraction in Hydrometallurgy. *Submitted to Dr. David Dreisinger*, grudzień. 9-10.
- Luo, W., Feng, Q., Ou, L., Zhang, G. ve Chen, Y. (2010). Kinetics of saprolitic laterite leaching by sulphuric acid at atmospheric pressure. *Minerals Engineering*, 23(6), 458-462.
- MacCarthy, J., Addai-Mensah, J., ve Nosrati, A. (2014). Atmospheric acid leaching of siliceous goethitic Ni laterite ore: effect of solid loading and temperature. *Minerals Engineering*, 69, 154-164.
- MacCarthy, J., Nosrati, A., Skinner, W., ve Addai-Mensah, J. (2016). Atmospheric acid leaching mechanisms and kinetics and rheological studies of a low grade saprolitic nickel laterite ore. *Hydrometallurgy*, 160, 26-37.

Maden İstatistik. (1 Eylül 2022). Mapeg.
<https://www.mapeg.gov.tr/Custom/Madenistatistik>

McDonald, R. G. ve Whittington, B. I. (2008). Atmospheric acid leaching of nickel laterites review: Part I. Sulphuric acid technologies. *Hydrometallurgy*, 91(1-4), 35-55.

McDonald, R. G., ve Whittington, B. I. (2008). Atmospheric acid leaching of nickel laterites review. Part II. Chloride and bio-technologies. *Hydrometallurgy*, 91(1-4), 56-69.

Mineral commodity summaries. (1 Eylül 2022). USGS.
<https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2022/mcs2022.pdf>

Mishra, B. (2001). Cobalt and nickel production. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 1288-1294.

Mohammadreza, F., Mohammad, N. ve Ziaeddin, S. S. (2014). Nickel extraction from low grade laterite by agitation leaching at atmospheric pressure. *International Journal of Mining Science and Technology*, 24(4), 543-548.

Monhemius, A. J. (1987). Treatment of laterite ores of nickel to produce ferronickel, matte or precipitated sulphide. *Extractive Metallurgy of Nickel*, 63-71.

Montgomery D. C., (2017) *Design and Analysis of Experiments*, 9th ed., John Wiley ve Sons Ltd., (6), 285-289.

Mousavi, L., Tamiji, Z., ve Khoshayand, M. R. (2018). Applications and opportunities of experimental design for the dispersive liquid–liquid microextraction method–A review. *Talanta*, 190, 335-356.

- Moyes, A. J., Houllis, F., ve Tong, A. (2005, May). The Intec nickel laterite process. In *Proceedings of the ALTA* (pp. 16-18).
- Mudd, G. M. (2010). Global trends and environmental issues in nickel mining: Sulfides versus laterites. *Ore Geology Reviews*, 38(1-2), 9-26.
- Narenderan, S. T., Meyyanathan, S. N., ve Karri, V. V. S. R. (2019). Experimental design in pesticide extraction methods: A review. *Food chemistry*, 289, 384-395.
- Nikel Raporu, (2012). (1 Ağustos 2022). TMMOB Maden Mühendisleri Odası. *Erişim Adresi* http://www.maden.org.tr/resimler/ekler/ed6e86027795f79_ek.pdf.
- Oehlert G. W., (2010). Fractional Factorials, Editors: Tomaselli V., Hamlin P., *A First Course in Design and Analysis of Experiments*, University of Minnesota, 471-536.
- Onur, B. (2005). *Bursa Orhaneli Nikel Yataklarının Zenginleştirme Olanaklarının Araştırılması*. [Yüksek Lisans Tezi]. İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Oxley, A., Sirvanci, N., ve Purkiss, S. (2007). Çaldağ nickel laterite atmospheric heap leach project. *Metalurgija*, 13(1), 5-10.
- Oxley, A., Smith, M. E., ve Caceres, O. (2016). Why heap leach nickel laterites?. *Minerals Engineering*, 88, 53-60.
- Önal, M. A. R. ve Topkaya, Y. A. (2014). Pressure acid leaching of Çaldağ lateritic nickel ore: an alternative to heap leaching. *Hydrometallurgy*, 142, 98-107.
- Öney, Ö. ve Samanlı, S. (2017). Kütahya-Altıntaş grafitlerinin kaba flotasyon parametrelerinin Box-Behnken deney tasarımı kullanılarak optimizasyonu ve modellenmesi. *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 19(56), 532-542.

- Özcan, Ö., Can, N. M. ve Can, İ. B. (2019). Karaçam lateritik nikel cevherinin mineralojik karakterizasyonu ve fiziksel zenginleşme davranımının belirlenmesi. *Bilimsel Madencilik Dergisi*, 58(4), 287-298.
- Parlak, T. T. (2017). *Lateritik nikel cevherinden nikel ve kobalt kazanım koşullarının geliştirilmesi*. [Doktora Tezi]. Sakarya Üniversitesi.
- Paunović, P., Načevski, G., Petrovski, A., Tomova, A., Grozdanov, A., ve Dimitrov, A. T. (2019). Kinetic analysis of ultrasound leaching of nickel laterite ore. Bulgarian Academy of Sciences.
- Petrovski, A., Načevski, G., Dimitrov, A. T., ve Paunović, P. (2019). Kinetic models of nickel laterite ore leaching process. *Machines. Technologies. Materials.*, 13(11), 487-490.
- Prameswara, G., Tyassena, F. Y. P., Pasaribu, M., Trisnawati, I., ve Petrus, H. T. B. M. (2022). Nickel Recovery Optimization and Kinetic Study from Morowali Laterite Ore.
- Rao, G. V. (2000). Nickel and Cobalt ores: flotation. *Encyclopedia of Separation Science*, 3491-3500.
- Readett, D. J., ve Fox, J. (2009). Development of heap leaching and its integration into the Murrin Murrin operations. In *Proceedings, ALTA Nickel Cobalt Conference, Perth*, 14p.
- Reid, J., ve Barnett, S. (2002). Nickel Laterite Hydrometallurgical Processing Update, Nickel-Cobalt-8, Technical Sessions Proceedings, Alta Metallurgical Services, Perth, W.
- Rosenberg, S. J. (1968). *Nickel and its alloys* (Vol. 106). US Department of Commerce, National Bureau of Standards, 2p.

- Russell, N. S. (2011). Optimization of mining and processing for an Albanian nickel-laterite mine.
- Saka, O. (2014). *Extraction of nickel and cobalt from lateritic ores by nitric acid* [Yüksek Lisans Tezi]. Orta Doğu Teknik Üniversitesi.
- Senanayake, G. ve Das, G. K. (2004). A comparative study of leaching kinetics of limonitic laterite and synthetic iron oxides in sulfuric acid containing sulfur dioxide. *Hydrometallurgy*, 72(1-2), 59-72.
- Seyrankaya, A. (2022). Pressure Leaching of Copper Slag Flotation Tailings in Oxygenated Sulfuric Acid Media. *ACS omega*, 7(40), 35562-35574.
- Simons, C. S. (1988). The Production of Nickel: Extractive Metallurgy - Past, Present, and Future. *Extractive Metallurgy of Nickel and Cobalt*, 91-134.
- Steemson, M. L., ve Smith, M. E. (2009). The development of nickel laterite heap leach projects. In *ALTA 2009 Nickel/Cobalt Conference* (pp. 25-30).
- Stopić, S., Friedrich, B., ve Fuchs, R. (2003). Sulphuric acid leaching of the Serbian nickel lateritic ore. *Erzmetall*, 56, 198-203.
- Stopić, S., Friedrich, B., ve Anastasijević, N. (2004). Kinetics of high pressure leaching of nickel lateritic ores.
- Taylor, A. (2000). Review of Nickel-Cobalt Laterite Processes, Nickel-Cobalt-6, Technical Sessions Proceedings, Alta Metallurgical Services, Perth, W.
- Thubakgale, C. K., Mbaya, R. K. K. ve Kabongo, K. (2013). A study of atmospheric acid leaching of a South African nickel laterite. *Minerals Engineering*, 54, 79-81.

- Tufan, E. A. (2014). Ni-Lateritlerin Oluşumu ve Özellikleri. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 16(2), 68-78.
- Turan, M. D. ve Altundoğan, H. S. (2011). Hidrometalurjik araştırmalarda yanıt yüzey yöntemlerinin (yyy) kullanımı. *Bilimsel Madencilik Dergisi*, 50(3), 11-23.
- Ucyildiz, A. ve Girgin, I. (2017). High pressure sulphuric acid leaching of lateritic nickel ore. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 53(1), 475-488.
- Verbaan, N., Sist, F., Mackie, S., ve Todd, L. (2007). Development and piloting of skye resources' sulphation atmospheric leach process at sgs minerals'. In *Proc. ALTA* (pp. 2-3).
- Wadsworth, M. E., ve Miller, J. D. (1979). Hydrometallurgical processes. In *Rate processes of extractive metallurgy* (pp. 133-244). Springer, Boston, MA.
- Wang, J. ve Wan, W. (2009). Experimental design methods for fermentative hydrogen production: a review. *International journal of hydrogen energy*, 34(1), 235-244.
- Wen, J. K., Ruan, R., ve Guo, X. J. (2006, May). Heap leaching—An option of treating nickel sulfide ore and laterite. In *Proceedings of the Nickel/Cobalt Conference, Perth, Australia* (pp. 15-17).
- Whittington, B. I. ve Muir*, D. (2000). Pressure acid leaching of nickel laterites: a review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 21(6), 527-599.
- Zhai, X., Fu, Y., Zhang, X., Ma, L. ve Xie, F. (2009). Intensification of sulphation and pressure acid leaching of nickel laterite by microwave radiation. *Hydrometallurgy*, 99(3-4), 189-193.

Zhang, P., Guo, Q., Wei, G., Meng, L., Han, L., Qu, J. ve Qi, T. (2015). Extraction of metals from saprolitic laterite ore through pressure hydrochloric-acid selective leaching. *Hydrometallurgy*, 157, 149-158.

