

**LATERİTİK NİKEL CEVHERLERİNDE YÜKSEK
BASINÇLI KADEMELİ ASİT LİÇİ UYGULAMA
PARAMETRELERİNİN PROSES VERİMİ VE
SÜREKLİLİĞİ ÜZERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

**INVESTIGATION OF THE EFFECTS OF HIGH
PRESSURE INCREMENTAL ACID LEACHING
APPLICATION PARAMETERS ON PROCESS
EFFICIENCY AND CONTINUITY IN LATERITIC
NICKEL ORES**

BÜŞRA ÖZSOY DUMAN

DOÇ. DR. İLKAY B. CAN
Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin
Maden Mühendisliği Anabilim Dalı için Öngördüğü
DOKTORA TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2023

ÖZET

LATERİTİK NİKEL CEVHERLERİNDE YÜKSEK BASINÇLI KADEMELİ ASİT LİÇİ UYGULAMA PARAMETRELERİNİN PROSES VERİMİ VE SÜREKLİLİĞİ ÜZERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Büşra ÖZSOY DUMAN

Doktora, Maden Mühendisliği Bölümü

Tez Danışmanı: Doç. Dr. İlkey B. CAN

Ocak 2023, 138 sayfa

Lateritik nikel cevherlerinin işlenmesinde kullanılan yüksek basınçlı asit liçi (HPAL) prosesinde, çözünme ve çökelme mekanizmalarının sonucunda meydana gelen ve otoklav ile aktarma ekipmanlarının yüzeylerinde birikerek çalışma verimini doğrudan etkileyen kabuklaşma (scale) önemli bir sorun oluşturmaktadır. Scale oluşumları çalışma günü kayıplarına sebep olan tesis duruşları ile temizlendiğinden, proses sürekliliğini bozan bu hususun ortadan kaldırılması önem taşımaktadır.

HPAL yönteminde, sülfürik asit genellikle otoklavın ilk bölmesinden beslenmektedir. Bu çalışma kapsamında, sülfürik asidin otoklav içerisine kademeli ve değişken oranlarda dozajlanmasının metal ekstraksiyon verimi ve scale oluşumuna bağlı proses sürekliliği üzerine etkileri incelenmiştir. Yüksek basınç ve sıcaklık altında çalışan otoklav içerisine istenilen miktarda asitin belirli zaman aralıklarında ilave edilebilmesi için laboratuvar ölçekli otoklav üzerinde bazı modifikasyonlar uygulanarak yeni bir tasarım yapılmıştır.

Liç için gerekli toplam asit miktarı değiştirilmeden, bu miktarın otoklava tek seferde eklenmesinin yanı sıra iki ve üç kademede ve bu kademelerde de artan, eşit ve azalan oranlarda asit dozajlanarak yüksek basınçlı asit liçi testleri yapılmıştır. Tüm rutinler arasında üç kademede ve eşit oranda asit dağılımı deney koşulu (3K-E), standart sistem olan tek kademe asit dozajı (STD) deneyine göre hem değerli metal ekstraksiyon verimi hem de scale oluşum oranında iyileşme sağlamıştır. Üç kademeli eşit dağılım rutinine göre ekstraksiyon verimi nikel bazında %2,5 ve kobalt bazında %4,1 oranında artarken aynı zamanda liç sonrası yüklü solüsyon (PLS) içeriğindeki safsızlıklar azalarak

seçimlilik artmıştır. Üç kademe eşit asit dağılımı ile standart koşul kıyaslandığında scale oluşum oranı %96 azalmaktadır.

Ekstraksiyon verimi ve scale oluşum oranı verilerinin deney grupları arasında güvenilirlik ve anlamlılık düzeyini belirlemek için istatistik analiz yöntemlerinden tek yönlü varyans analizi ve post-hoc testi uygulanmıştır. En iyi koşul olarak belirlenen 3K-E deney sonuçlarının standart koşula göre anlamlı düzeyde farklı olduğu bulunmuştur. Bu iki deneye ait liç kinetiği incelenerek reaksiyon hızını etkileyen mekanizma modeli belirlenmiştir. Ayrıca 3K-E koşulunda sıcaklık, asit cevher oranı, tane boyu ve karıştırıcı hızı parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Bu kapsamda incelenen parametrelerin değerli metal ekstraksiyon verimi üzerinde bir iyileştirme sağlamadığı ancak tane boyutunun incelenmesi ve karıştırıcı hızının artması ile PLS seçimlilik değerinin bir miktar arttığı belirlenmiştir.

Üç kademe eşit asit dağılımı deneyinden elde edilen yüklü solüsyonun liç sonrası prosese etkisinin belirlenebilmesi amacıyla saflaştırma ve karışık hidroksit çökelti (MHP) eldesi deneyleri yapılmış ve standart yöntemle elde edilen PLS ile karşılaştırılarak incelenmiştir. Standart koşula ait PLS içeriğinde daha yüksek miktarlarda bulunan safsızlıkları gidermek, bu safsızlıkların çökmesi sırasında daha yüksek nikel, kobalt kayıplarına yol açmış ve safsızlık konsantrasyonlarını istenen seviyelere düşürmek için daha yüksek miktarda alkali reaktifi gerekli olmuştur. Kademeli deneyden elde edilen yüklü solüsyonun hedeflenen oranda saflaştırılması için gereken reaktif tüketimi standart koşula göre %21 daha düşüktür. Her iki koşul için MHP kalitesi gözetilmiş ve deneyler satılabilir ürün özelliklerini sağlayacak şekilde tasarlanmıştır. Standart koşula ait MHP ürünü %38,4 Ni ve %2,2 Co içerirken, kademeli koşula ait MHP ürünü %38,9 Ni ve %2,2 Co içermektedir. Kademeli deneyde standart koşula göre miktarca %12 daha fazla kuru bazda MHP ürünü elde edilmiştir. Buradaki iyileşme kademeli asit dağılımı sonucunda elde edilen değerli metal çözünme verimi ile bağlantılıdır.

Anahtar Kelimeler: Yüksek basınçlı asit liçi, laterit, nikel, kobalt, kademeli asit ekleme, kabuklaşma

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE EFFECTS OF HIGH-PRESSURE INCREMENTAL ACID LEACHING APPLICATION PARAMETERS ON PROCESS EFFICIENCY AND CONTINUITY IN LATERITIC NICKEL ORES

Büşra ÖZSOY DUMAN

Doctor of Philosophy, Department of Mining Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. İlkey B. CAN

January 2023, 138 pages

In the high-pressure acid leaching process of lateritic nickel ores, scaling, which occurs as a result of dissolution and precipitation mechanisms and accumulates on the surfaces of autoclave and transfer equipment, is an important problem that directly affects the working efficiency. Since scale formations are cleaned with plant shutdowns that cause working day losses, it is important to eliminate this issue that disrupts process continuity. In the HPAL process, sulfuric acid is usually fed from the first compartment of the autoclave. Within the scope of this study, the effects of incremental and variable sulfuric acid dosing into the autoclave on metal extraction recovery and process continuity due to scale formation was examined. A new design has been made by applying some modifications on the laboratory-scale autoclave in order to add desired amount of acid at certain time intervals to the autoclave operating under high pressure and temperature. Without changing the total amount of acid required for leaching, besides adding this amount to the autoclave at once, high-pressure acid leaching tests were performed by dosing acid in two and three stages and in these stages at increasing, equal and decreasing rates. The test condition (3K-E) of equal distribution in three stages across all routines provided significant improvement on both the precious metal extraction recovery and the scale formation rate compared to the standard system of single-stage acid dosage (STD) experiment. According to the three-stage equal distribution routine, the extraction recovery increased by 2.5% on nickel basis and 4.1% on cobalt basis, while at the same time impurities in the pregnant leach solution (PLS) content decreased and selectivity

increased. When 3K-E is compared with the standard condition, the scale formation rate decreases by 96%.

One-way analysis of variance and post-hoc tests were applied as statistical analysis methods to determine the reliability and significance level of extraction recovery and scale formation rate data between experimental groups. It was found that the results of the 3K-E experiment, which was determined as the best condition, were significantly different from the standard condition.

The mechanism model controlling the reaction rate was determined by examining the leaching kinetics of these two experimental conditions. Also, the effects of temperature, acid-to-ore ratio, particle size, and agitator speed parameters were investigated in the 3K-E condition. In this context, it was determined that the parameters did not provide an improvement in the precious metal extraction, but the PLS selectivity increased a little with the fine grain size and the higher agitator speed.

Neutralization and mixed hydroxide precipitate (MHP) experiments were carried out to determine the effect of the PLS obtained from the 3K-E test on the downstream process and compared with the PLS of STD condition. Removing impurities contained in higher quantities in the PLS content of the STD condition led to higher nickel and cobalt losses during the precipitation of these impurities, and a higher amount of alkaline reagent was required to reduce the impurity concentrations to the desired levels. The reagent consumption required to purify the PLS of the 3K-E experiment was 21% lower than the STD. MHP quality was considered for both conditions and experiments were designed to provide saleable product characteristics. The MHP products of the STD and 3K-E contain 38,4% Ni, 2,2% Co, and 38,9% Ni and 2,2% Co, respectively. In the 3K-E, 12% more dry-based MHP product was obtained compared to the standard condition. This improvement here is correlated with the precious metal dissolution ratio obtained as a result of incremental acid distribution.

Keywords: High pressure acid leaching, laterite, nickel, cobalt, staged-addition of acid, scale formation

TEŞEKKÜR

Hayatımın her aşamasında sonsuz sevgi ve destekleriyle yanımda olan, tüm teşekkürlerin yetersiz kaldığı çok sevgili annem Esin ÖZSOY, babam Recai ÖZSOY ve kardeşim Sena ÖZSOY'a,

Bu yoğun süreçte her zaman yanımda olan ve desteğini esirgemeyen sevgili eşim Ozan DUMAN'a,

Sadece doktora çalışmalarında değil tüm yüksek öğretim hayatım boyunca mesleki donanımı ve hayata karşı duruşu ile her alanda bana örnek olan, sabırla yaklaşan, kılavuzluğu ile yolumu aydınlatan danışman hocam Doç. Dr. İlkey Bengü CAN'a,

Kapsamlı ve nesnel eleştirileri ile farklı bakış açıları sunarak, kalıpların dışında düşünmem için bana ilham veren tez izleme komitesi hocalarım Prof. Dr. Ş. Levent ERGÜN ve Prof. Dr. N. Emre ALTUN'a,

Hassas içgörü ve keskin zekasıyla çalışmamın her adımında yanımda olan, motivasyon kaynağım, onsuz nasıl ilerlerdim tahayyül dahi edemediğim, sadece meslektaşım değil benim için paha biçilemez değerde olan Öykü KESKİN'e,

Değerli bilgileri ile farklı yaklaşımlar geliştirmeme yardımcı olan Doç. Dr. N. Metin CAN, Prof. Dr. Gül ERGÜN, Prof. Dr. Murat ERDEMOĞLU ve Doç. Dr. Abdullah SEYRANKAYA'ya,

Deneyisel çalışmalarımı yürütmeme imkân tanıyan Meta Nikel Kobalt Madencilik A.Ş. yöneticileri Orhan YILMAZ, Yücel YALÇINOĞLU, Recep ŞEKERCİ, Ayhan YILDIZ, Nuray DEMİREL'e, başta laboratuvar müdürü Ruhi ÇİÇEK olmak üzere analiz desteği sağlayan tüm laboratuvar ekibine ve manevi desteği ile yanımda olan Ar&Ge mühendisi sevgili Ruhsal KANGAL'a,

Çalışmalarımın fazladan yol kat etmesine yardım eden, tüm risklere benimle göğüs geren, onlarsız deneyisel çalışmalarımın hiçbir zevk alamayacağım Süleyman KARABACAK ve H. Cem KARACA'ya,

Tüm şikayetlerimi sabırla dinleyen ve ne zaman ihtiyaç duysam mesleki donanımı ile çalışmamı ivmelendiren Ömer İPLİKÇİOĞLU'na,

En stresli anlarımda yüzümü gülümseten ve beni mutlu eden kedim Leblebi'ye,

En içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Kapsamı	3
2. GENEL BİLGİLER	4
2.1. Nikel ve Nikelin Özellikleri	4
2.2. Nikel Talebi ve Nikel Pazarı	6
2.3. Nikelin Doğada Bulunuşu ve Nikel Mineralleri	10
2.3.1. Nikel Yatakları	12
2.3.2. Sülfürlü Nikel Yatakları	13
2.3.3. Oksitli (Lateritik) Nikel Yatakları	14
2.4. Dünya ve Türkiye’de Nikel Rezervleri	17
2.5. Endüstride Bulunan Nikel Ürünleri	18
3. NİKEL ÜRETİM YÖNTEMLERİ	20
3.1. Sülfürlü Cevherlerden Nikel Üretimi	20
3.2. Lateritik Cevherlerden Nikel Üretimi	21
3.2.1. Pirometalurjik Yöntemler	22
3.2.2. Caron Prosesi	24
3.2.3. Hidrometalurjik Yöntemler	25
3.3. Atmosferik Asit Liçi	26
3.4. Yüksek Basıncılı Asit Liçi (HPAL)	29
3.4.1. Liç Kimyası	32

3.4.2.	Liç Kinetiği.....	37
3.4.3.	Scale Oluşum Mekanizması	38
3.4.4.	MHP (Karışık Hidroksit Çöktürme) Prosesi	40
3.4.5.	Liç Prosesini Etkileyen Parametreler	45
3.4.5.1.	Asit Cevher Oranı	45
3.4.5.2.	Sıcaklık	47
3.4.5.3.	Karıştırma Hızı	48
3.4.5.4.	Tane Boyu.....	49
4.	MALZEME VE YÖNTEM	52
4.1.	Numune Hazırlama.....	52
4.2.	Karakterizasyon Çalışmaları.....	54
4.2.1.	Fiziksel Karakterizasyon	54
4.2.2.	Kimyasal Karakterizasyon.....	55
4.2.3.	Mineralojik Karakterizasyon	56
4.3.	Deney Düzenegi	62
4.4.	Deneyisel Çalışmalar	65
4.4.1.	Yüksek Basıncılı Kademeli Asit Liçi Testleri	65
4.4.2.	Koşul İyileştirme Testleri	68
4.4.3.	Liç Kinetiği Testleri.....	69
4.4.4.	Yüklü Solüsyondan MHP Üretimi	69
4.5.	Analiz Yöntemleri	71
5.	DENEYSEL SONUÇLAR	72
5.1.	Asit Kademe Değişiminin Liç Verimine Etkisi.....	72
5.2.	Asit Kademe Değişiminin Scale Oluşumuna Etkisi	77
5.3.	Liç Kalıntısı ve Scale Karakterizasyonu	80
5.4.	İstatistik Analiz ve Optimum Proses Koşulunun Belirlenmesi	83
5.5.	Liç Prosesinin Kinetik Modeli.....	87
5.6.	Üç Kademe Eşit Dağılım Koşulunda Proses Optimizasyonu.....	91
5.6.1.	Asit Cevher Oranı	91
5.6.2.	Sıcaklık	93
5.6.3.	Tane Boyu	95
5.6.4.	Karıştırıcı Hızı	96
5.6.5.	STD Koşul İçin Optimizasyon Çalışmaları	97

5.7. Liç Sonrası Çamur Çökme Davranımı	100
5.8. Yüklü Liç Çözeltilisinden Ürün Eldesi.....	102
6. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE ÖNERİLER.....	109
KAYNAKLAR	116
EKLER.....	122
EK 1 – Cevher Besleme Numunelerinin Spektrum İmajları	122
EK 2 – Kütle Denkliği Hesaplamaları	124
EK 3 – Tekrarlı Terslere Ait Ekstraksiyon Verim Değerleri.....	134
EK 4 – Tezden Türetilmiş Yayınlar.....	135
EK 5 – Tez Çalışması Orijinallik Raporu.....	136
ÖZGEÇMİŞ	137

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Dünya çapında nikel tüketiminin endüstriye göre dağılımı	7
Şekil 2.2.	Batarya sektöründe global nikel kullanımı	8
Şekil 2.3.	Dünya genelinde nikel üretiminin ülkelere göre dağılımı	9
Şekil 2.4.	2014-2022 yılları arası ortalama nikel fiyatları	10
Şekil 2.5.	Lateritik ve sülfürlü cevher yataklarından nikel ve ferronikel eldesi	13
Şekil 2.6.	Sülfürlü nikel yataklarının global dağılımı.....	14
Şekil 2.7.	Nikel laterit yataklarının tenör dağılımı.....	15
Şekil 2.8.	Lateritik nikel yataklarının küresel dağılım oranları	16
Şekil 2.9.	2000-2021 yılları dünya toplam nikel rezerv miktarları	17
Şekil 2.10.	Nikel rezervleri global dağılım oranı	17
Şekil 2.11.	Kimyasal içeriklerine göre nikel ürünleri	19
Şekil 2.12.	Biçimlerine göre nikel ürünleri.....	19
Şekil 3.1.	Sülfürlü cevherlerde uygulanan üretim yöntemleri	21
Şekil 3.2.	Endüstriyel ölçekte uygulanan nikel laterit zenginleştirme yöntemleri özeti	22
Şekil 3.3.	Ferronikel ve mat üretimi tipik akım şeması	24
Şekil 3.4.	Caron prosesi genel akım şeması	25
Şekil 3.5.	Ambatovy HPAL prosesi akım şeması	31
Şekil 3.6.	Scale oluşumları.....	39
Şekil 3.7.	Metal hidroksit çökelme eğrileri (25°C)	41
Şekil 3.8.	Meta Nikel Kobalt Madencilik MHP üretim akım şeması	42
Şekil 3.9.	n+1 kademe yıkama yapılan bir CCD prosesi	43
Şekil 3.10.	Asit cevher oranı değişiminin verim ve serbest asit üzerine etkisi.....	46
Şekil 3.11.	Sıcaklık değişiminin Ni verimi ve seçimlilik üzerine etkisi	47
Şekil 3.12.	Sıcaklığın scale büyüme hızına etkisi	48
Şekil 3.13.	Tane boyunun seçimliliğe etkisi	50
Şekil 3.14.	Tane boyu değişiminin Ni ve Co verimine etkisi	50
Şekil 4.1.	Numune alım noktası	53
Şekil 4.2.	Beslemeye ait boyut dağılımı.....	54
Şekil 4.3.	Boyut dağılımına bağlı nikel ve kobalt içeriği.....	56

Şekil 4.4. Tüm fraksiyonlar için ortalama modal mineraloji	58
Şekil 4.5. Nikele ait elementel dağılım (%)	58
Şekil 4.6. Ni-Mn oksit fraksiyonel serbestleşme verileri	59
Şekil 4.7. Ni-Mn oksit BSE görüntüleri	60
Şekil 4.8. Ni-Al silikat fraksiyonel serbestleşme verileri	61
Şekil 4.9. Ni-Al silikat BSE görüntüleri	61
Şekil 4.10. Çeşitli fraksiyonlara ait örnek MLA mineral haritalaması	62
Şekil 4.11. Otoklav detayları (a: gövde, b: karıştırıcı başlık b1: soğutma serpantini, b2: karıştırıcı, b3: numune alma hattı, c: kontrol paneli).....	63
Şekil 4.12. Deney düzeneği.....	64
Şekil 4.13. Flokülasyon materyalleri a)yıkama suyu ve liç çamuru karışımı, b) çökme sonrası faz farkı, c) plunger d) flokülant ve enjektör.....	67
Şekil 4.14. MHP üretimine ait deney prosedürü	69
Şekil 5.1. Kademeli liç deneylerine ait nikel ve kobalt ekstraksiyon verimleri.....	74
Şekil 5.2. Kademeli liç deneylerine ait safsızlık ekstraksiyon verimleri	75
Şekil 5.3. Deneylere göre serbest asit analiz sonuçları	76
Şekil 5.4. Deneylere göre seçimlilik sonuçları.....	77
Şekil 5.5. Deney koşullarına göre scale miktarının değişimi.....	78
Şekil 5.6. Test sonu scale oluşumları	79
Şekil 5.7. Scale numuneleri elementel analiz sonuçları	80
Şekil 5.8. STD ve 3K-E deneylerine ait XRD desenleri	82
Şekil 5.9. Zamana bağlı metal çözünme oranları	88
Şekil 5.10. Zamana bağlı serbest asit değişimi	89
Şekil 5.11. Asit dozaj değişiminin reaksiyon kinetiği üzerine etkisi	90
Şekil 5.12. Asit cevher oranının değerli metal verimi ve serbest asit miktarı ile ilişkisi.....	92
Şekil 5.13. Asit cevher oranının seçimlilik üzerine etkisi.....	93
Şekil 5.14. Sıcaklık değişiminin Ni ve Co liç verimine etkisi	94
Şekil 5.15. Sıcaklığın seçimlilik ve serbest asit konsantrasyonuna etkisi.....	95
Şekil 5.16. Hazırlanan besleme numunelerinde boyut dağılımı	95
Şekil 5.17. Tane boyutunun seçimlilik üzerine etkisi	96
Şekil 5.18. Karıştırıcı hızının seçimlilik üzerine etkisi	97
Şekil 5.19. STD koşul ince boyut besleme numunesinde tane boyu dağılımı.....	98
Şekil 5.20. STD koşul için liç parametrelerinin Ni ve Co çözünme oranına etkisi	98
Şekil 5.21. Optimizasyon parametrelerinin seçimlilik ve scale oluşum oranına etkisi..	99

Şekil 5.22. Scale numunesinde kimyasal analiz sonuçları (%).....	100
Şekil 5.23. Çökme test sonu üst akışta berraklık a. STD koşul ve b. 3K-E koşulu	101
Şekil 5.24. PLS içerisinde Si konsantrasyonunun zamana bağlı değişimi.....	102
Şekil 5.25. Birincil nötralizasyon deney süreci.....	103
Şekil 5.26. PN deneyi süresince pH değişimi	103
Şekil 5.27. PN deneyine ait metal çökme verim değerleri	104
Şekil 5.28. SN deney numuneleri a. PN sonu filtrelenmiş, b. SN test sonu.....	105
Şekil 5.29. SN deneyi boyunca pH değişimi.....	105
Şekil 5.30. SN metal çökme verimleri	106
Şekil 5.31. MHP deney başlangıç ve bitiş numuneleri	107
Şekil 5.32. STD ve 3K-E koşullarından elde edilen MHP ürünleri	108

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1.	Nikel elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	6
Çizelge 2.2.	Nikel mineralleri	11
Çizelge 3.1.	Hidrometalürjik yöntemlerin karşılaştırılması	26
Çizelge 3.2.	Satılabilir MHP ürün spektri	44
Çizelge 4.1.	Temsili numunede yoğunluk, özgül ağırlık ve nem değerleri.....	54
Çizelge 4.2.	Besleme ve fraksiyonel kimyasal analiz verileri.....	55
Çizelge 4.3.	Lateritik numunede modal mineraloji	57
Çizelge 4.4.	Asit dozaj prosedürü	66
Çizelge 4.5.	Optimizasyon test parametreleri	68
Çizelge 4.6.	Kireçtaşı karışımının fiziksel ve kimyasal özellikleri	70
Çizelge 4.7.	MgO numunesinde fiziksel ve kimyasal özellikler	71
Çizelge 5.1.	Kademeli asit liçi deney koşulları	72
Çizelge 5.2.	Kademeli asit dozaj deneylerine ait elementel analiz verileri.....	73
Çizelge 5.3.	Besleme, liç katısı ve scale numuneleri mineralojik özet tablosu.....	83
Çizelge 5.4.	Besleme numunelerinde varyans analizi sonuçları	84
Çizelge 5.5.	Gruplara ait tanımlayıcı istatistik verileri	84
Çizelge 5.6.	Ekstraksiyon verimlerine ait ANOVA analizi	85
Çizelge 5.7.	Metal ekstraksiyonu bazında gruplar arası karşılaştırma	86
Çizelge 5.8.	Scale oluşum oranına ait ANOVA analizi	86
Çizelge 5.9.	Scale oluşum oranı bazında gruplar arası karşılaştırma	87
Çizelge 5.10.	Ana metaller için küçülen çekirdek modelinin korelasyon katsayıları ...	90
Çizelge 5.11.	Asit cevher oranının safsızlık ekstraksiyon verimi ile ilişkisi	92
Çizelge 5.12.	Sıcaklık değişiminin safsızlık ekstraksiyon verimi üzerine etkisi	94
Çizelge 5.13.	Tane boyu değişiminin etkisi	96
Çizelge 5.14.	Karıştırıcı hızının liç koşulları üzerine etkisi	97
Çizelge 5.15.	STD koşul için optimizasyon parametreleri.....	97
Çizelge 5.16.	STD koşula ait optimizasyon parametrelerinin safsızlık verimine etkisi	99
Çizelge 5.17.	PN deneyi kimyasal analiz sonuçları	104
Çizelge 5.18.	SN deneyi kimyasal analiz sonuçları	106
Çizelge 5.19.	MHP deneyi kimyasal analiz sonuçları ve metal çökelme verimleri....	108

SİMGELER VE KISALTMALAR

Birimler

ppm	Milyonda parça
%	Yüzde
°C	Derece Celcius
g/cm ³	Yoğunluk
g/t	gram/ton
dk	Dakika
mL	Mililitre

Simgeler

Ni	Nikel
Co	Kobalt
Fe	Demir
Al	Alüminyum
Mg	Magnezyum
Mn	Mangan
MgO	Magnezyum Oksit
Ca(CO) ₃	Kalsiyum Karbonat

Kısaltmalar

HPAL	Yüksek Basıncılı Asit Liçi (High Pressure Acid Leaching)
MHP	Karışık Hidroksit Çökeltisi (Mixed Hydroxide Precipitate)
PLS	Yüklü Liç Çözeltisi (Pregnant Leach Solution)
PN	Birincil Nötralizasyon (Primary Neutralisation)
SN	İkincil Nötralizasyon (Secondary Neutralisation)
MTA	Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü
MLA	Mineral Serbestleşme Analizi
XRD	X-Ray Difraktometresi
ICP-OES	İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi
BSE	Geri saçılmış elektron (Backscattered electrons)

1. GİRİŞ

Nikel; cazip fiziksel ve kimyasal özellikleri sebebiyle birçok sektörde ve binlerce üründe kullanılmakta olan vazgeçilmez bir elementtir. Yüksek erime sıcaklığı, korozyon ve oksidasyon dayanıklılığı, kolay biçimlendirilmesi, manyetik özelliği ve tamamen geri dönüştürülebilir olması bu özelliklerden bazılarıdır. Günlük hayatta sıklıkla kullanılan madeni paralar, mıknatıslar, şarj edilebilen pillerin yanı sıra bilgisayar sabit diskleri, hibrit otomobiller gibi gelişmekte olan elektronik uygulamalarda da kullanım alanı bulmaktadır. Ancak, paslanmaz çelik endüstrisi nikel kullanımında pastanın büyük dilimini oluşturmaktadır. Üretilen nikelin yaklaşık %69'u paslanmaz çelik imalatında, %12'lik alaşımlı ürünleri ise özel endüstriyel, havacılık ve askeri uygulamalarda kullanılmaktadır. Ayrıca bu oranın yaklaşık %16'sı batarya endüstrisinde elektronik piller ve hibrit otomobiller için kullanılırken, %5'i kaplama uygulamaları ve yaklaşık olarak %1'i boya ve kimya sektörlerinde kullanılmaktadır [1].

Uluslararası nikel çalışma grubu verilerine göre, nikel kullanımı 2020 yılında yıllık ortalama %3,8 büyüme oranıyla 2,385 milyon tona ulaşmıştır [2]. Londra Metal Borsası 2022 yılı yıllık ortalama nikel fiyatı, elektrikli araç akülerinde nikel kullanımının artması beklentilerine ve paslanmaz çeliğe yönelik güçlü talebin devam etmesine bağlı olarak 2021 yılına kıyasla yaklaşık %36 oranında bir artış meydana gelmiştir [3].

Dünya nikel kaynaklarının yaklaşık %70'ini lateritik cevherler oluşturmalarına rağmen, yüksek nikel tenörü ve daha ucuz maliyetli üretim yöntemleri nedeniyle yakın zamana kadar nikel üretiminin %60'ı sülfürlü cevherlerden yapılmıştır. Sülfürlü cevher rezervlerinin azalması, global ölçekte nikel talebinde artış, hidrometalurjik üretim yöntemlerinin gelişmesi sebebi ile lateritik cevherlerin zenginleştirilmesi her geçen gün daha fazla önem kazanmakta ve bu da deneysel çalışmaların bu alanda yoğunlaşmasına sebep olmaktadır [4].

Lateritik cevherlerin jeolojik süreçler sonucunda meydana gelen ana kayaç alterasyonları sebebiyle karmaşık bir yapıya ve mineralojiye sahip olması bu cevherlerin fiziksel metotlarla zenginleştirilmesini zorlaştırmaktadır. Kompleks cevher yapısı, düşük tenörlü lateritlerin etkin bir şekilde kullanılabilmesi için yeni ve daha ekonomik zenginleştirme

teknolojilerinin gelişmesine yol açmıştır. Lateritik cevherlerinin endüstriyel olarak işlenebilmesine olanak sağlayan bu yöntemler hidrometalurjik ve pirometalurjik yöntemler olarak sınıflandırılabilir [4–6]. Pirometalurjik yöntemlerde cevher, kavurma, kurutma, kalsinasyon, ergitme gibi yüksek sıcaklıklarda belirli işlemlerden geçirilir. Hidrometalurji ise temel olarak metallerin, metal tuzların veya diğer metal bileşiklerinin sulu ve organik çözeltiler içeren kimyasal reaksiyonlar aracılığıyla üretildiği yöntemleri kapsamaktadır. Hidrometalurji proseslerinin güçlü noktaları sulu çözeltilere ekstrakte edilmiş metallerin elde edilebilmesi için geniş ve çeşitli teknikler ve bu tekniklerin kombinasyonunun kullanılabilmesidir. Ayrıca, pirometalurjik prosesler daha yüksek tenörlü cevherlere ihtiyaç duymakla birlikte, hidrometalurjik tekniklere kıyasla daha yüksek enerji gereksinimlerine ve daha düşük kobalt geri kazanımlarına sahiptirler [7,8]. Yüksek basınçlı asit liçi (High Pressure Acid Leaching, HPAL) ve yığın liçi, tank liçi proseslerini kapsayan atmosferik asit liçi başlıca hidrometalurjik yöntemlerdir. HPAL prosesinde, palp haline getirilen cevher, titanyum kaplı otoklavda buhar ve sülfürik asit enjeksiyonu ile 250–255°C'ye ısıtılmakta ve nikel, kobalt gibi değerli metallerin yanı sıra demir, alüminyum ve diğer safsızlıklar da asidik çözeltiliye ekstrakte edilmektedir. Bu liç koşullarında demir ve alüminyum, hematit ve bir dizi karışık alunit/jarosit fazı olarak hidrolize olarak çökelmekte ve asit rejenerasyonu meydana gelmektedir [9]. Atmosferik asit liçi düşük sıcaklıklarda ve atmosferik basınç altında gerçekleştirildiği için düşük operasyon maliyetine sahiptir. HPAL prosesinde otoklav kullanımına bağlı yüksek ilk yatırım maliyetine rağmen atmosferik liç yöntemine kıyasla hızlı liç süresi, düşük asit tüketimi ve nikel ekstraksiyonu ile eşzamanlı gerçekleşen demir hidrolizi sonucu meydana gelen seçimliliği yüksek PLS (Pregnant Leach Solution-yüklü liç çözeltisi) eldesi avantajları mevcuttur [10].

Lateritik cevherlerin HPAL prosesi ile işlenmesi aslında günlük hayatta da aşına olduğumuz “scale” (kabuk) terimini de beraberinde getirmiştir. Kabuklaşma, kireç oluşumu olarak tabir edilen scale terimi kimya endüstrisinde genellikle bir metal yüzeye iyi bağlanmış yoğun kristalli tortuyu tanımlamak için kullanılmaktadır. Scale, liç işlemi ile çözünen alüminyum ve demirin PLS içerisinde aşırı doymuş olarak bulunması sebebiyle otoklavın içerisine, karıştırıcılara ve bağlantı noktalarına alunit ve hematit formunda çökmesi sonucunda oluşmaktadır. Otoklav iç yüzeylerinde scale birikmesi, otoklavın kullanılabilir hacmindeki azalmaya bağlı olarak mevcut kapasitesini ve işlenen cevher besleme miktarını azaltmaktadır. Ayrıca, değerli metalin çözünme esnasında bir

kısının scale içinde hapsediğı ve çözünme veriminin de buna bağı olarak azaldığı bilinmektedir. Bu durum scale temizleme işlemleri için operasyonun durması sonucu üretim kayıplarına ve dolayısıyla işletme maliyetinin artmasına neden olmaktadır. Bu olgu, 1960'ların sonlarında bir HPAL tesisinde kireçlenme oluşumunun ilk kez bildirilmesinden bu yana son 62 yılda çeşitli çalışmalara konu olmuştur [11–14].

1.1.Çalışmanın Kapsamı

Çeşitli lateritik yataklar üzerinde birçok basınçlı asit liçi çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmaların kapsamını farklı lateritik nikel cevherleri için liç koşulları, scale oluşumu ve oluşumu etkileyen parametreler ve scale karakterizasyonu oluşturmaktadır. Ancak, scale oluşumunun metal kazanımı üzerindeki etkilerini ve bunun asit dozajlama sistemi ile ilişkisini inceleyen çalışma sayısı oldukça sınırlı olup literatürde yeterli bilgi bulunmamaktadır. Genel bilgiler ışığında; özellikle asidin otoklav bölmeleri arasındaki genel dağılımının, scale oluşumu, scale miktarı ve mineralojisi üzerinde ve ayrıca en önemlisi nikel ve kobaltın toplam kazanımı üzerinde önemli bir etkisi olduğu düşüncesi bu tez çalışmasının hipotezini oluşturmaktadır.

Bu amaçla, Manisa-Gördes lokasyonuna ait lateritik nikel-kobalt cevher numunesinin HPAL prosesi ile işlenmesi esnasında asit besleme rejiminde yapılan değişikliklerin scale oluşumuna ve liç verimi üzerine etkileri bu tez çalışması kapsamında araştırılmıştır. Hali hazırda işletilmekte olan HPAL tesisinden liç besleme numuneleri alınarak kimyasal ve mineralojik incelemeleri yapılmış ve bu numuneler geleneksel yöntemin aksine liç süresi boyunca belirli zamanlarda ve miktarda asidin kademeli otoklava enjekte edilebilmesine olanak sağlayacak şekilde özel tasarlanan laboratuvar ölçekli otoklavda incelenmiştir. Çalışma sonucunda saptanan scale oluşum oranları ve liç verimleri dikkate alınarak en iyi asit besleme paterni ve liç koşulları belirlenmiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasında, belirlenen en iyi kademeli asit ekleme ve standart deney koşulunda sıcaklık, asit cevher oranı, besleme tane boyutu ve karıştırıcı hızı parametrelerinin optimize edilmesi için HPAL deneyleri yapılmıştır. Ayrıca bu iki koşula ait yüklü solüsyon üzerinde iki kademeli nötralizasyon deneyleri gerçekleştirilmiş ve ardından karışık hidroksit çökeltisi elde edilmiştir. Böylece asit dozaj dağılımındaki değişimin liç sonrası prosese etkisi de ortaya konulmuştur.

2. GENEL BİLGİLER

2.1.Nikel ve Nikelin Özellikleri

Nikel alaşımları, nikelin metalik bir element olarak tanımlanmasından önce binlerce yıldır kullanılmaktaydı. Eskiçağ insanların meteorik kökenli demir-nikel alaşımlarını kullandıklarına dair güvenli kanıtlar mevcuttur. Günümüz Kuzey Irak-Ur Antik kentinde bulunan ve M.Ö. 3100 yılına ait bir hançerin parçası olduğu düşünülen eser %10,9 nikel içeriği ile doğrulanmış en eski eser olarak kayıtlara geçmiştir [15].

Ancak nikelin bilinen tarihi 16. yüzyıldan itibaren başlamaktadır. O yıllarda bakır cevheri çok önemli ve bakır yatakları madenciliğin merkez üssü haline gelmişti. 1750'de, Alman-Çek sınırı bölgesinin doğu sırtındaki Saksonyalı madenciler rengi daha açık olmasına rağmen kırmızimsı kahverengi rengi ile bakıra benzettikleri alışılmadık bir maden yatağına rastladılar. Cevheri çıkarmak, kırmak, kavurmak, eritmek gibi uzun ve zahmetli bir süreçten geçtikten sonra elde ettikleri son derece sert olan parlak ve gümüşü metali ne kadar denerlerse denesinler nasıl dövülebilir hale getireceklerini çözemediler. Birkaç sonuçsuz denemeden sonra, bu gizemli cevheri eritmekle görevlendirilenlerin zehirlenme, kusma ve ishale yol açan yoğun mide ağrıları yaşadığını, dökümhanelerde çalışanların çılgına döndüğünü, şoka girdiğini ya da öldüğünü gördüler. Sonuçta, bu cevherin bakır olmadığı sonucuna vararak bunun şeytanın bir işi olduğunu düşünüp, Sakson mitolojisinde şeytan kelimesinin konuşma dilindeki karşılığı “Yaşlı Nick” ismini kullanarak “Yaşlı Nick’in bakırı” anlamına gelen “Kupfernickel” adını verdiler.

Saksonların Kupfernickel ile bu talihsiz karşılaşması Avrupa'ya yayıldı ve Baron Axel Fredrik Cronstedt adlı İsveçli bir kimyagerin merakını uyandırdı. Kobaltı keşfeden kimyager ve mineralog Georg Brandt'in öğrencisi olan Cronstedt tüm uyarılara rağmen bakırı elde etmek için yeni teknikler geliştirmek üzere işe koyuldu. Ancak 1751'de Cronstedt'in Kupfernickel'den çıkarmayı başardığı şeyin bakır olmadığını, sert, rengi gümüşü beyaz, demir gibi güçlü ama aynı zamanda sünek, manyetik özellik gösteren ve %56 arsenik içeren bir metal olduğunu gördü. Böylece Sakson madencilerinin bir mitolojik iblisin ellerinde hastalanmadıklarını, ancak eritme sürecinde açığa çıkan arsenik tarafından zehirlendiklerini de ortaya koymuş oldu. Cronstedt, 1754 yılında bu yeni keşfedilen metale Kupfernickel kelimesini kısaltarak Nikel ismini verdi [16–18]. Alman

kimyager J. B. Richter 1804 yılında çok daha saf bir nikel numunesi elde ederek nikelin fiziksel özelliklerini daha doğru bir şekilde belirleyebildi [19].

Nikel, “Ni” sembolü ile periyodik tabloda 4. Periyod, 8B grubunda yer alan bir geçiş metalidir. Periyodik tabloda da peşi sıra yer alan demir ve kobalt ile hem fiziksel hem de mineralojik açıdan yakından ilişkilidir. Nikelin atom ağırlığı, beş kararlı izotopun bir bileşimini temsil eden 58.6934’tür. Nikel erime noktasına kadar tüm sıcaklık aralığı boyunca yüzey merkezli kübik kristal kafes şeklindedir. Altıgen bir formu da mevcuttur ancak, bu form ferromanyetik özellik taşınamakla birlikte ve 250°C’de kübik kristal kafes formuna dönüşmektedir [20]. Nikelin 25°C’de yoğunluğu 8.902 g/cm³, erime noktasında sıvı nikelin yoğunluğu 7.9 g/cm³ olmakla beraber artan sıcaklıkla ~2227 °C’de yoğunluk lineer olarak 7.9 g/cm³ değerine kadar düşmektedir. Saf nikelin elektrik direnci, aşırı düşük sıcaklıklarda ihmal edilebilir ancak, artan sıcaklık ve artan safsızlık miktarları ile artmaktadır. Nikel ortam sıcaklığında güçlü bir ferromanyetik özellik gösteren, diğer ikisi demir ve kobalt olan üç elementten biridir. Saf nikel, manyetostriksiyon uygulamaları gibi belirli özel amaçlar dışında, nadiren manyetik bir malzeme olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, birçok nikel içeren alaşım türünde nikelin ferromanyetik özelliklerinden yararlanılmaktadır. Bu alaşımlar genellikle demir bazlı olmalarına rağmen, sıklıkla %10 ila %20 aralığında veya daha fazla nikel içermektedir. Curie sıcaklığı tıpkı diğer yapısal özellikler gibi nikelin saflığına bağlı olmakta birlikte yaklaşık olarak 350°C ile 360°C değerleri arasındadır [21,22].

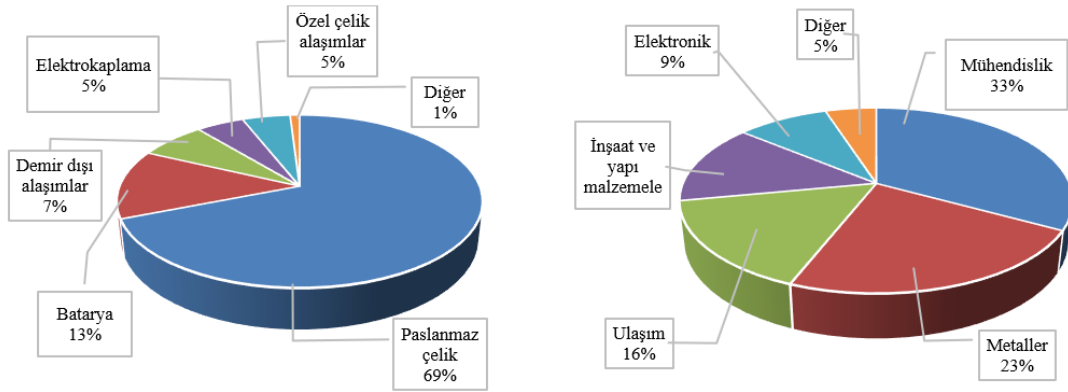
Nikelin kimyasal özellikleri demir ve kobaltın yanı sıra bakıra da benzerlik göstermektedir. En önemli oksidasyon değeri 2+ olmakla beraber 3+ ve 4+ oksidasyon dereceleri de mevcuttur. Nikel 2+ oksidasyon derecesinde sulu çözeltilerinde kararlı durumdadır. Nikel, kimyasal olarak aktif bir element olmadığı için asidik çözeltilerle kolayca tepkimeye girmemekte ve önemli miktarda korozyonun meydana gelmesi için oksitleyici şartlar gerekmektedir. Seyreltik nitrik asit, hidroklorik asit ve sülfürik asit içerisinde yavaş bir çözünme davranımı sergilemektedir. Genel olarak, kimyasal çözeltilerde indirgeyici koşullar korozyonu geciktirirken, oksitleyici koşullar nikelin korozyonunu hızlandırmaktadır. Bununla birlikte, nikel bazı oksitleyici koşullara maruz kaldığında koruyucu ve korozyona dayanıklı veya pasif bir oksit filmi oluşturabilmektedir. Nikel elementinin temel fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2.1’de sunulmaktadır [23,24].

Çizelge 2.1. Nikel elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Özellik	Değer
Sembol	Ni
Atom numarası	28
Atom ağırlığı	58,6934 g/mol
Elektron konfigürasyonu	[Ar] 3d ⁸ 4s ²
Atomik yarıçap	125 pm (pikometre)
Yükseltgenme basamağı	2+
İyonlaşma potansiyeli	Ni ²⁺ 25,8 ev
	Ni 7,61 ev
Kararlı izotopları	Ni ⁵⁸ , Ni ⁶⁰ , Ni ⁶¹ , Ni ⁶² , Ni ⁶⁴
Renk-yansıttığı ışık	Beyaz gümüş
Kristal yapısı	(α) Ni Cph, a = 2,49, c = 2,49 x 10 ⁻¹⁰ m
	(β) Ni FCC, a = 2,49 x 10 ⁻¹⁰ m
Atomlar arası en küçük mesafe	1,25 x 10 ⁻¹⁰ m
Yoğunluk	8,9 x 10 ⁻³ g/cm ³
Ergime sıcaklığı	1455 °C
Kaynama sıcaklığı	2730 °C
Özgül ısı	0,112 cal/g/°C
Termal genleşme katsayısı (20-100°C)	13,3 x 10 ⁻⁶
Termal iletkenlik	0,14 cal/cm. S. °C.
Elektrik direnci, 20°C	6,9 X 10 ⁻³ ohm cm
Sertlik (Moh's skalası)	3,5
Gerilme dayanımı	2,039 x 10 ⁵ MPa
Bükülme dayanımı	7,73 x 10 ⁴ MPa

2.2.Nikel Talebi ve Nikel Pazarı

Nikel üstün özellikleri sebebiyle 3000'den fazla alaşımı ve 300.000'den fazla ürün çeşidi ile birçok sektörde hayat bulan üst segment bir malzemedir. Günümüzde paslanmaz çelik endüstrisi, dünya genelinde üretilen nikelin yaklaşık %70'ini kullanarak birincil tüketici konumundadır. 2020 yılında %8'lik pazar payı ile ikinci büyük tüketici olan demir dışı alaşımların yerini 2021 yılında %13'lük pazar payı ile batarya sektörü almıştır [25]. Nikel için diğer talep etkenleri, nikel tüketiminin %20'sinden daha azını oluşturan demir dışı alaşımlar, özel çelik alaşımlar ve kaplama sektörleridir Şekil 2.1'de küresel ölçekte toplam nikel tüketiminin endüstri ve son kullanım basamağına bağlı dağılım oranları sunulmaktadır.



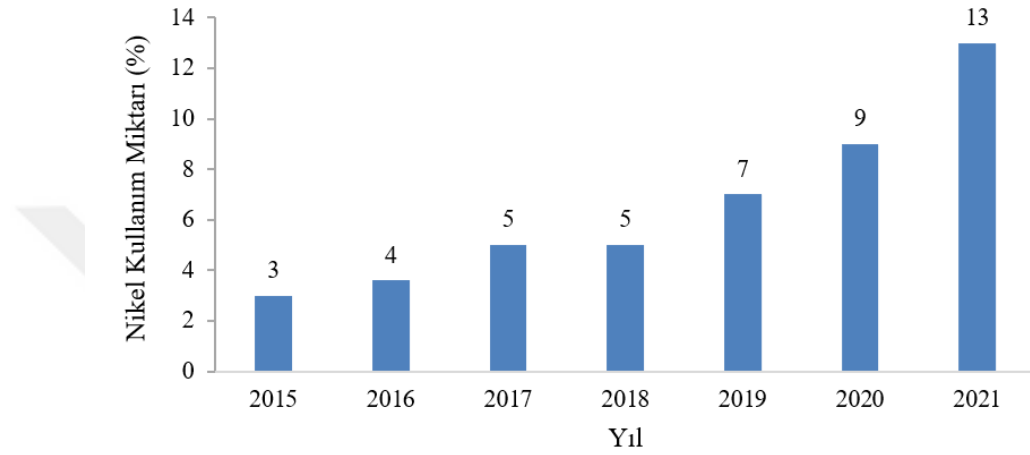
Şekil 2.1. Dünya çapında nikel tüketiminin endüstriye göre dağılımı [26,27]

Nikelin paslanmaz çeliğe sağladığı korozyon direnci, yüksek mukavemet ve hafiflik özellikleri ile düşük bakım gereksinimleri paslanmaz çeliğin bazı denizcilik uygulamaları, petrol, gaz, enerji ve kimya endüstrileri, gibi zorlu koşullar altında kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Nikelin bir diğer kullanım alanı olan kaplama, bir maddeyi korozyona karşı dirençli hale getirmenin ekonomik bir yoludur. Nikel kaplamalar endüstriyel olarak temel metalin korozyondan korunmasını sağlamanın yanı sıra bir kimyasal ürünün korozyon sebebi ile kirlenmesini önlemek için de önem teşkil etmektedir [26].

Nikel ve alaşımları ısıya dayanıklıdır. Nikel alaşımlarının 1000°C ve üzerindeki sıcaklıklarda strese ve korozyona direnç özelliği, havacılık endüstrisinde güç üreten türbinlerin en sıcak parçalarında kullanılmasına olanak sağlamaktadır. İyi alaşımlama kabiliyeti nikelin kimya, enerji ve ulaşım endüstrilerinde ihtiyaç duyulan sürtünmeye dayanıklı malzemelerin tasarlanmasına imkân sağlamaktadır. Ayrıca otomotiv endüstrisi ve askeri uygulamalar için teknolojik malzemelerin geliştirilmesinde önemli bir role sahiptir [27].

Nikel, güç kaynağı ve elektronik ekipmanlarda da önemli bir bileşendir. Nikel alaşımlarının yüksek oranda hidrojen absorplama özelliği kablolu elektrikli aletlerde, taşınabilir bilgisayarlarda ve mobil elektronik cihazlarda şarj edilebilir yüksek performanslı pillerin kullanımına olanak sağlamaktadır. Öte yandan, bilgisayar ve iletişim ekipmanlarındaki elektronik cihazların ve elektromanyetik devrelerin işlevleri, esas olarak nikel ve alaşımlarının manyetik özelliklerine dayanmaktadır. Bugüne kadar pil endüstrisi tarafından uzun süredir kullanılmaktadır ancak, elektrikli araçların otomotiv

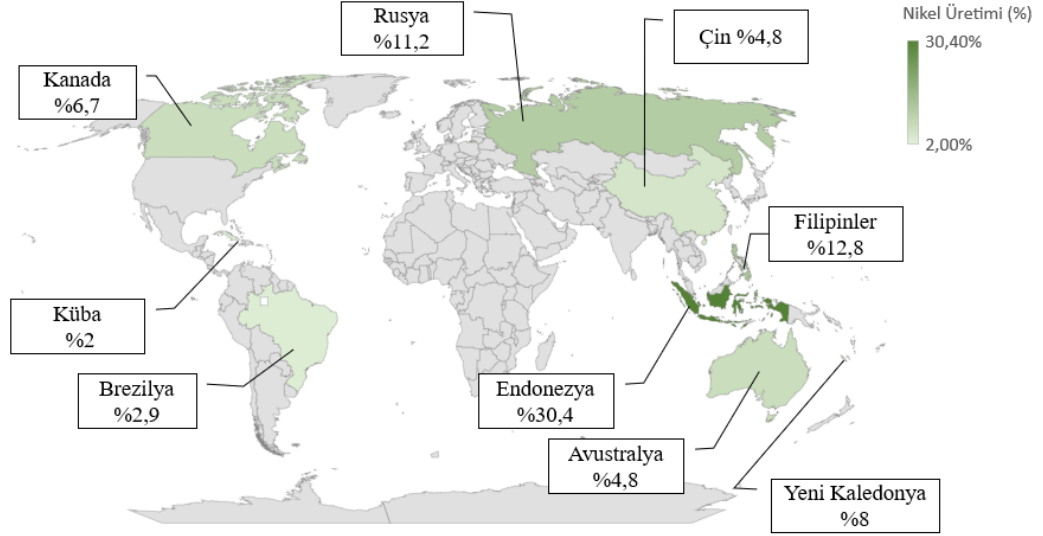
sektörüne giderek daha fazla nüfuz etmeye başlamasıyla nikel olana ilgi de artmaya başlamıştır. Batarya sektörünün gelecekte paslanmaz çelik sektörü ile en yüksek büyümeyi gösteren sektörler olacağı ön görülmektedir. COVID-19 salgınının yarattığı olumsuzluk 2020'de nikel bazlı pillere olan talebi yavaşlatırken, artan elektrikli araç satışları, 2021'de pil endüstrisinden gelen nikel talebindeki büyümeyi desteklemiştir. Nikelin global ölçekte batarya üretimi için kullanım oranı ve bu oranın 7 yıllık değişimi Şekil 2.2'de sunulmaktadır.



Şekil 2.2. Batarya sektöründe global nikel kullanımı [28]

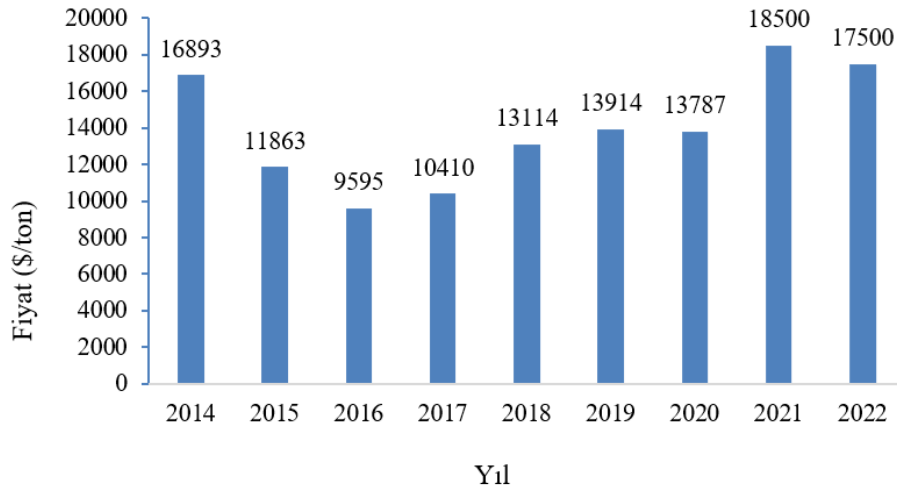
Nikel dünya çapında ticareti yapılan bir emtiadır. Küresel nikel tüketimi, sanayileşme düzeyine ve nikelin önemli bir hammadde olduğu büyük sektörlerin varlığına bağlı olarak ülkeden ülkeye değişmektedir. 2020 yılında toplam 35 ülkede nikel ihracatı bildirilirken 32 ülkede nikel ithalatı kaydedilmiştir. Çin 2015'ten bugüne nikel pazarını domine etmekte ve 2020 yılında küresel nikel tüketiminin neredeyse %63,6'sını oluşturmaktadır. Çin'in sektör üzerindeki bu hakimiyeti, ülkenin paslanmaz çelik üretiminde nikel pik demirin (NPI) yaygın kullanımından kaynaklanmaktadır.

Nikel içeren cevherler günümüzde 25'ten fazla ülkede çıkarılmaktadır. 1980'lerden beri nikel pazarına Kanada ve Rusya hakimken günümüzde küresel üretimin %30,4'ünü sağlayarak birincil üretici konumunda olan Endonezya ve üretimin %12,9'unu sağlayan Filipinler pazarı domine etmektedir. 2020 yılı verilerine göre dünya genelinde nikel üretiminin ülkelere göre dağılımı Şekil 2.3'te özetlenmiştir [29].



Şekil 2.3. Dünya genelinde nikel üretiminin ülkelere göre dağılımı

Global ölçekte nikel tüketimi 2021 yılında %17 artış ile 2,85 milyon tona yükselmiştir. Ancak 2021 yılında nikel üretimi, yıllık tüketimin %6'sından düşük değerde kalarak açık vermiştir. Açığın ana nedeni paslanmaz çelik üretimindeki güçlü artış, Endonezya'nın NPI üretimindeki yavaş artış ve pil sektöründe nikel olan talebin artışı olarak özetlenmektedir. Bu durum Londra Metal Borsası (LME) ve Shanghai Vadeli İşlemler Borsası (SHFE) toplam nikel stoklarının %60 azalmasına ve yıl sonunda 1,07 milyon tona düşmesine sebep olmuştur [30]. Stoklardaki azalma ve artan talebi ile nikel fiyatı, 2020 yılı ortalaması olan 13.789 \$/ton değerine göre %34 artarak 2021'de ortalama 18.488 \$/ton değerine ulaşmıştır. Son yıllarda nikel metalinin yıllık ortalama fiyat değişimi Şekil 2.4'te sunulmaktadır [3].



Şekil 2.4. 2014-2022 yılları arası ortalama nikel fiyatları

2.3. Nikelin Doğada Bulunuşu ve Nikel Mineralleri

Nikel oluşumunun büyük bir kısmı Dünya'nın çekirdeğinde yoğunlaşırken, kalan nikel çeşitli miktarlarda yerkabuğunun etrafına dağılmıştır. Yerkabuğunun %0,008 kadarını oluşturan nikel, çekirdeğin derin kısımlarında demir, oksijen, silis ve magnezyumdan sonra en fazla bulunan beşinci elementtir. Doğada saf olarak bulunmamakta, çoğunlukla demir ve magnezyumla birlikte oksitler, sülfürler, arsenidler ve silikatlar şeklinde oluşmaktadır [28].

Ayrıca, deniz tabanında 3500 ile 4000 m arasındaki derinliklerde yaklaşık %0,5 ile %1,5 aralığında nikel içeren mangan nodülleri bulunmaktadır. Yüzlerce kilometrelik alanı kaplayan bu nodül oluşumlarının okyanus ortasında yoğunlaşması, oluşumun volkanik bir kaynaktan olduğunu düşündürmektedir. Günümüzde okyanusların mülkiyeti ile ilgili siyasi belirsizlikler ve derin deniz sularında madenciliğin ekonomik olmaması sebebiyle bu kaynaklar değerlendirilmese de gelecekte giderek daha önemli bir nikel kaynağı haline geleceği öngörülmektedir [31].

Nikel içeren çok sayıda mineral tanımlanmış olmasına rağmen bu minerallerden azı endüstriyel olarak önem teşkil etmektedir. Nikel içeren en önemli mineraller ve formülleri Çizelge 2.2'de verilmiştir [32].

Çizelge 2.2. Nikel mineralleri

Mineral Adı	Formül	Nikel İçeriği (%)
Sülfidler		
Pentlandit	$(\text{Ni,Fe})_9\text{S}_8$	34,22
Millerit	NiS	64,67
Heazlevodit	Ni_3S_2	73,3
Linnaite	$(\text{Fe,Co,Ni})_3\text{S}_4$	Değişken
Polidimit	Ni_3S_4	57,86
Siegenit	$(\text{Co,Ni})_3\text{S}_4$	28,89
Violarite	Ni_2FeS_4	38,94
Awaruit	$\text{Ni}_2\text{Fe-Ni}_3\text{Fe} \{ \text{Ni}_2,5\text{Fe} \}$	72,43
Bravoit	$(\text{Fe,Ni,Co})\text{S}_2$	9,71
Haapalait	$2(\text{Fe,Ni})\text{S} \cdot 1,6(\text{Mg,Fe})(\text{OH})_2$	10,6
Arsenidler		
Nikelin	NiAs	43,92
Rammelsbergit	NiAs_2	28,15
Gersdorfit	NiAsS	35,42
Maucherit	$\text{Ni}_{11}\text{As}_8$	51,85
Arsenatlar		
Annabergit	$\text{Ni}_3\text{As}_2\text{O}_8 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	29,4
Antimonit		
Breithauptit	NiSb	32,53
Silikatlar ve Oksitler		
Garniyerit	$(\text{Ni,Mg})_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	10-24
Nikelli limonit	$(\text{Fe,Ni})\text{O}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$	0,8-1,5
Nikelli serpantin	$(\text{Mg,Fe,Ni})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	1-10
Asbolan	$\text{Mn}(\text{O,OH})_2(\text{Co,Ni})_x(\text{OH})_{2x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	1-10
Deniz Nodülleri		
Büyük Okyanus Nodülleri		Ort. 0,85
Atlas Okyanus Nodülleri		Ort. 0,31
Hint Okyanus Nodülleri		Ort. 0,53

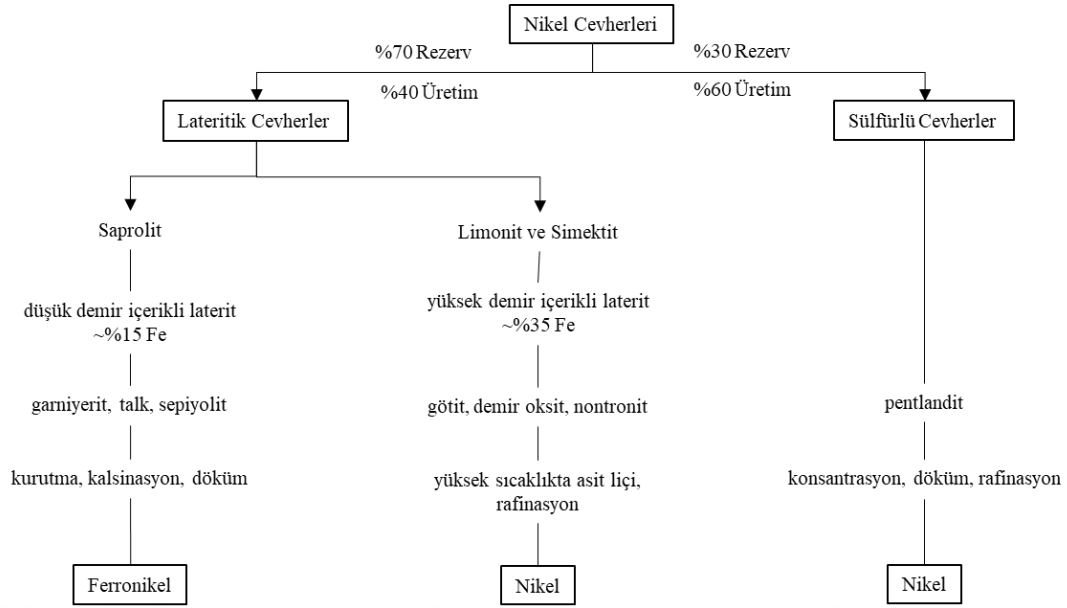
Listelenen bu minerallerden sadece pentlandit, garnierit ve limonit ekonomik olarak işletilmeye uygundur [31]. Garnierit terimi, yaygın olarak, çok çeşitli nikel içeriğine sahip bir dizi karışık nikelli silikat için genel bir isim olarak kullanılmakta ve silika ve nikel hidroksitin koloidal karışımlarını içerebilmektedir. Nikelli limonit ise ana bileşeni götit ($\alpha\text{-FeO} \cdot \text{OH}$) olan, zayıf kristalli nikel içeren demir oksitleri tanımlamak için kullanılan bir terimdir [33].

2.3.1. Nikel Yatakları

Nikel mineralleri birçok yatak ve kayaç bileşiminde yer almasına rağmen ekonomik olarak ancak magmatik kökenli sülfürlü yataklardan ve nikelin oksit veya silikat formunda bulunduğu lateritik yataklardan elde edilmektedir. Nikel sülfür yatakları genellikle ultramafik olarak adlandırılan demir ve magnezyum açısından zengin kayaçlar olmakla birlikte ve hem volkanik hem de plütonik ortamlarda bulunabilmektedir. Lateritik yataklar ise ultramafik kayaçların yağış ve sıcaklık değişimleri sebebiyle ayrışmasıyla meydana gelmekte ve sülfürlü yataklara kıyasla yüzeye yakın oluşum göstermektedir [34].

Toplam nikel kaynağının %30'unu sülfürlü yataklar ve %70'ini lateritik yataklar oluşturmalarına rağmen global ölçekte nikel üretimi kaynak miktarının aksine %60'ı sülfürlü ve %30'u ise oksitli cevherlerden yapılmaktadır. Bu durumun ana sebepleri sülfürlü cevherlerin yüksek nikel tenörü ve daha kolay yöntemlerle zenginleştirilebilmesidir. Ortalama %0,5 veya daha fazla nikel içerdiği tespit edilen kara kökenli kaynaklar, 114 milyon tonu sülfürlü kaynaklar ve 178 milyon tonu lateritik kaynaklar olmak üzere toplamda en az 300 milyon ton nikel içermektedir [29,35].

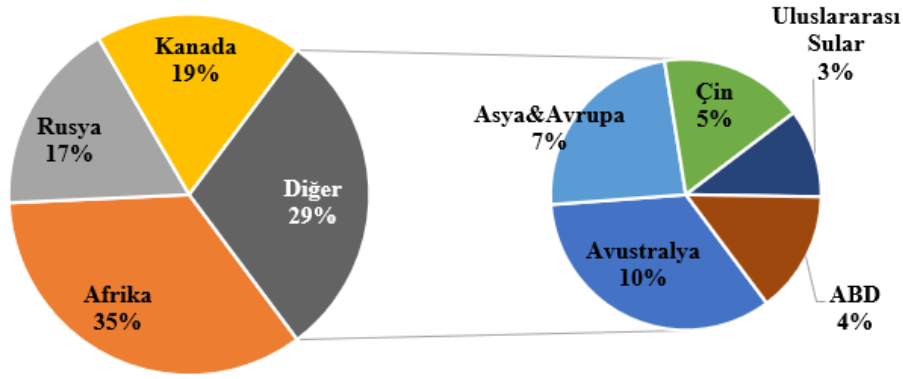
Laterit cevherler saprolit, smektit ve limonit tabakaları halinde bulunmaktadır. Farklı bileşimleri ve mineralojileri nedeniyle farklı ekstraksiyon yöntemleri gerektirmektedir. Nispeten düşük demir içeriğine sahip olan saprolit ergitilirken, demir içeriği yüksek olan limonit ve smektit cevherleri liçlenerek rafine edilmektedir. Bazı lateritlerden nikel matı üretilirken Şekil 2.5'te görüldüğü gibi çelik yapımında da kullanılmaktadır. Sülfürlü cevherler ise birinci sınıf nikel üretmek için rafine edilmektedir [36].



Şekil 2.5. Lateritik ve sülfürlü cevher yataklarından nikel ve ferronikel eldesi

2.3.2. Sülfürlü Nikel Yatakları

Nikel sülfür yatakları, magmatik süreçler sonucunda meydana gelmiş birincil nikel yataklarıdır. Nikel, erimiş magmanın bir bileşenidir ve nikel içeren sülfürler, soğuma periyodu sırasında veya sonrasında meydana gelmiştir [32]. Pentlandit ((Ni,Fe)₉S₈) minerali sülfürlü nikel yataklarında en yaygın bulunan mineraldir. Millerit, bazı yataklarda genellikle sadece küçük bir bileşen olarak bulunmaktadır. Sülfürlü yataklarda yaygın olarak pirotit (FeS₉) ve kalkopirit (CuFeS₂) mineralleri pentlandite eşlik etmektedir [36]. Sülfürlü yataklar tipik olarak %0,4-2,0 nikel, %0,2-2,0 bakır, %10-30 demir ve %5-20 kükürt içerirken kalan kısmı silis, magnezyum oksit, alüminyum oksit ve kalsiyum oksit oluşturmaktadır. [22]. Sülfürlü nikel yataklarının global ölçekli dağılım oranları Şekil 2.6’da sunulmaktadır [37].



Şekil 2.6. Sülfürlü nikel yataklarının global dağılımı

Ülkemizdeki sülfürlü nikel kaynakları günümüzde ekonomik olarak değerlendirilmeye uygun olmasa da başlıca yatak sahaları Bursa/Yapköy Dere, Bitlis/Pancarlı, Sivas/Divriği sınırları içinde bulunmaktadır [28].

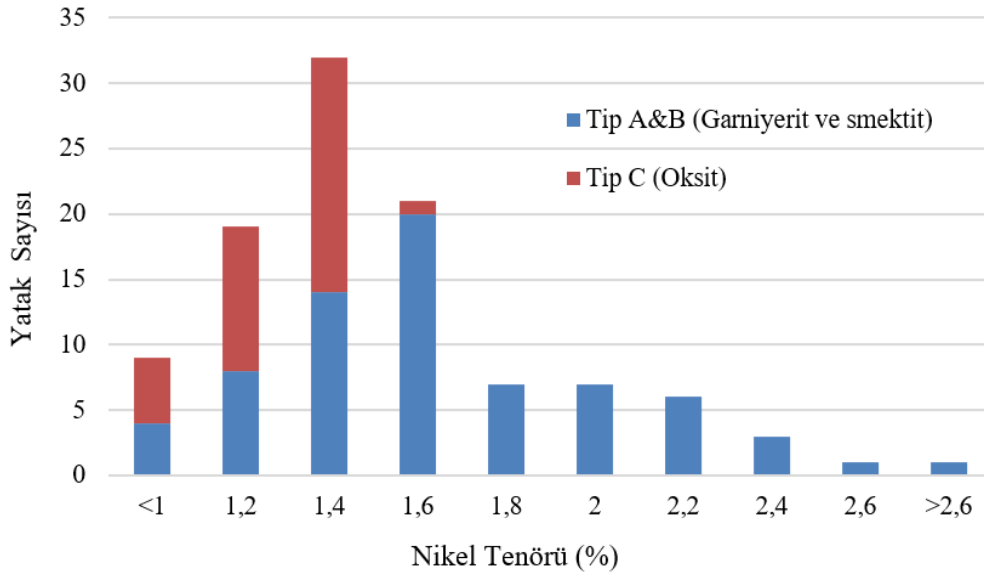
2.3.3. Oksitli (Lateritik) Nikel Yatakları

Lateritleşme terimi atmosferik, yeraltı suyu ve biyolojik süreçlerin, ana kayadaki çatlaklar ve açıkta kalan kayalar yüzeyleri ile etkileşime girerek birincil kaya minerallerini ayrıştırması ve bu ayrışma bölgesinde daha kararlı mineral fazları oluşturması yoluyla binlerce hatta milyonlarca yıl içinde gerçekleşen mekanik destekli kimyasal bir bozunma süreci olarak özetlenebilmektedir. Laterit profiller tropikal ve yarı tropikal iklimlerde sıklıkla gözlemlenmektedir. Bu durumun nedeni metalik elementleri çözen bozunma tipinin, bol yağışın ve yeraltı suyuna organik asitler ve karbondioksit sağlamak için bol miktarda çürüyen bitki örtüsünün olduğu tropik iklimlerde elverişli olmasıdır [23].

Neredeyse tüm nikel oksitler lateritik yataklarda bulunduğundan lateritik cevherler olarak adlandırılmaktadır. Nikel lateritler başlangıç nikel konsantrasyonu %0,2-0,4 aralığında değişen olivince zengin peridotit kayaların lateritik ayrışması sonucu meydana gelen metamorfik türevleridir. Bu yatakların tenör, tonaj ve mineraloji dahil olmak üzere tüm özellikleri, jeomorfolojik süreç, drenaj, yapı ve litoloji gibi iklimsel ve jeolojik faktörler ve bu faktörlerin birleşik etkileşimi tarafından kontrol edilmektedir. Literatürde çeşitli sınıflandırmalar bulunmaktadır ancak, nikelce zengin ana kayacın mineralojisine göre 3 ana sınıfa ayrılmaktadır. Bu sınıflandırma aşağıda özetlenmiştir.

- A Tipi: Hidratlı Mg-Ni silikatların (garniyerit gibi) baskın olduğu, genellikle saprolitin derinliklerinde oluşan nikel silikat yatakları
- B Tipi: Genellikle üst saprolit veya pedolitte meydana gelen smektitik killerin (nontronit gibi) hâkim olduğu nikel silikat yatakları
- C Tipi: Pedolit-saprolit sınırında bir tabaka oluşturan demir hidroksitlerin (götüt gibi) hâkim olduğu oksit yatakları

A tipinin hâkim olduğu yataklar, küresel nikel laterit kaynaklarının %80'ini oluşturmakla birlikte, bu yatakların çoğu, değişen oranlarda hem silikat hem de oksit mineralleri içermektedir. Lateritik nikel yataklarında nikel tenör dağılım oranları Şekil 2.7'de yer almaktadır [38].

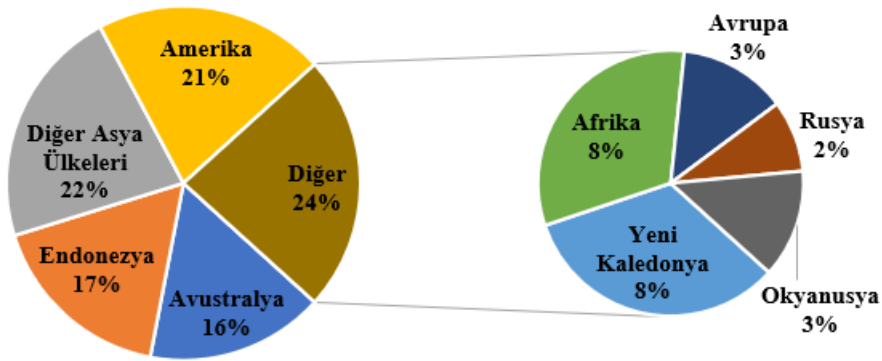


Şekil 2.7. Nikel laterit yataklarının tenör dağılımı

Nikel lateritleşme süreci, organik asitler ve karbondioksit içeren suyun bozunmaya uğramış yüzeylerden süzülürken demir, nikel, magnezyum ve silikayı çözerek bünyesine alması ile başlamaktadır. Yatağın üst kısmında, demir hava ile oksitlenerek götüt gibi hidratlı demir oksitler halinde çökmektedir. Nikel ve kobaltın da götüt yapısına katılarak çöktüğü yatağın bu kısmı limonit katman olarak tanımlanmaktadır. Genel olarak limonit, oldukça düşük miktarda Mg içerirken yaklaşık %1,4 Ni, %40'ın üzerinde Fe ve %0,15 Co içermektedir. Lateritik yataklarda derinlik arttıkça nikel içeriği de artmaktadır. Bazı

rezervlerde limonit tabakasını su akışının azaldığı ve nikel içeriği %1,5 ile %2,4 arasında smektit mineral grubuna ait killere ait bir geçiş zonu izlemektedir.

Ana kayaya daha yakın, magnezyum ve silis çökeltileri, serpantin grubunun magnezyum silikatlarını ($Mg_3Si_2O_5(OH)_4$) oluşturmaktadır. Bu süreçte nikel de nepoit ($Ni_3Si_2O_5(OH)_4$) olarak çökelmekte ve bu iki mineralin karışımı olan garniyerit minerali meydana gelmektedir. Ayrıca talk ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$), willemseite ($(Ni,Mg)_3Si_4O_{10}(OH)_2$), klinoklor ($(Mg,Fe)_5Al(Si_3Al)O_{10}(OH)_8$), nimit ($(Ni,Mg,Al)_6(Si,Al)_4O_{10}(OH)_8$), sepiyolit ($Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O$] ve falkondit ($(Ni,Mg)_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O$) mineralleri de içerebilen bu tabaka saprolit katman olarak isimlendirilmektedir. Saprolit tabakasında nem oranı görece düşük ve nikel içeriği oldukça zengindir. Geçiş zonunda bahsedilen killere, limonit veya saprolit katmanlarda bulunurken, ayrı ve farklı bir katman olarak da bulunabilmektedir. Nikel laterit yataklarının global ölçekli dağılımı Şekil 2.8’de sunulmaktadır [37] .

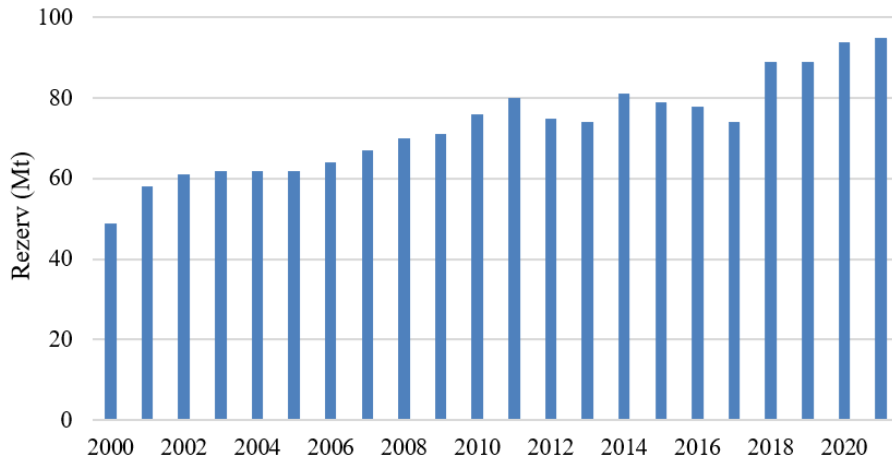


Şekil 2.8. Lateritik nikel yataklarının küresel dağılım oranları

Türkiye’de yer alan lateritik yataklar çoğunlukla ülkenin batısında yoğunlaşmış, global sınıflandırmada Asya ve Avrupa alt sınıfında yer almaktadır. Ülkemizdeki lateritik kaynak aslında dünya toplamının %0,6’lık küçük bir kısmını oluşturmaktadır. Başlıca yatak sahaları Manisa/Çaldağ, Manisa/Gördes, Uşak/Banaz ve Eskişehir/Yunussemre sınırları içinde bulunmaktadır.

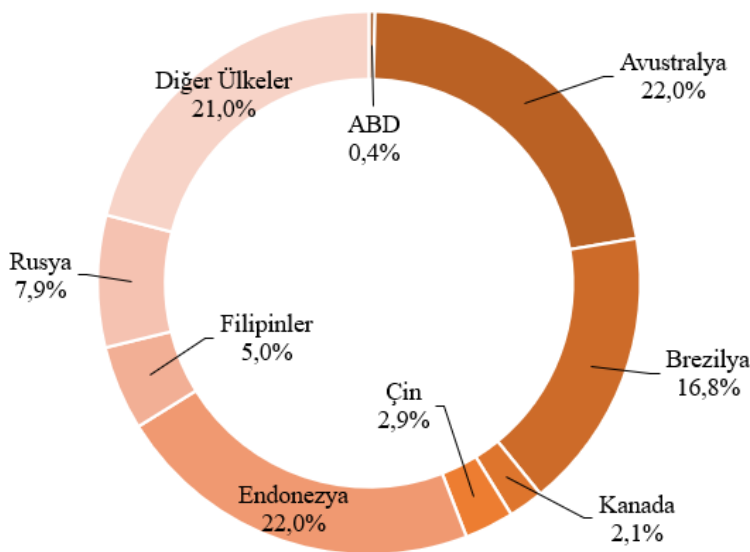
2.4.Dünya ve Türkiye’de Nikel Rezervleri

Dünya nikel kaynaklarının çıkarılabilir ve ekonomik olarak işlenebilir kısmını oluşturan nikel rezerv miktarı Amerikan Jeoloji Araştırmaları kurumunun (USGS) 2021 verilerine göre toplam 95 milyon ton olarak belirtilmiştir. Tarihsel olarak çıkarılan tüm nikelin yaklaşık %80’inin son otuz yılda çıkarılmasına rağmen, bilinen nikel rezervleri de istikrarlı bir şekilde büyümüştür. Bu büyüme profilinde cazip fiyat sebebiyle madencilik şirketlerinin artan arama faaliyetleri önemli bir rol üstlenmektedir. Son 21 yılda rezerv miktarındaki değişim Şekil 2.9’da gösterilmiştir.



Şekil 2.9. 2000-2021 yılları dünya toplam nikel rezerv miktarları [27]

Dünya nikel rezervlerinin ülke bazında dağılımı Şekil 2.10’da sunulmaktadır.



Şekil 2.10. Nikel rezervleri global dağılım oranı

MTA tarafından yapılan çalışmalarda Anadolu'nun farklı bölgelerinde hem lateritik hem de sülfürlü nikel cevherinin varlığı tespit edilmiştir. Çalışmalar sonucunda belirlenen lateritik yataklar Manisa-Gördes, Uşak-Banaz, Bolu-Mudurnu-Akçaalan, Eskişehir-Mihalıççık-Yunus Emre ve Uşak-Banaz-Murat Dağı'nda, sülfürlü yataklar ise Bitlis-Pancarlı, Bursa-Orhaneli-Yapköydere, Sivas-Divriği-Güneş ve Hatay-Payas-Dört Yol'da yer almaktadır. Yine MTA kaynaklarına göre Türkiye'nin toplam nikel rezervi 40 milyon ton olup, bunun 33 milyonu Manisa Çaldağ'da bulunmaktadır. Toplam nikel metali yaklaşık 400 bin ton olup dünya nikel rezervlerinin binde 6'sına tekabül etmektedir [42, 43].

2.5.Endüstride Bulunan Nikel Ürünleri

Endüstride diğer baz metaller gibi nikel de kullanım sıralarına (birincil ve ikincil), kimyasal içeriklerine ve şekillerine göre çeşitli şekillerde sınıflandırılmaktadır. Birincil nikel, cevherin çeşitli kimyasal yöntemlerle işlenmesi sonrasında üretilen ferronikel, nikel oksitler ve yapısında az veya çok nikel bulunduran kimyasalları tanımlamak için kullanılmaktadır. Geri dönüşüm ya da hurdadan elde edilen nikel ise ikincil nikel grubuna girmektedir. Kimyasal içeriklerine ve şekillerine göre sınıflandırılan nikel ürünleri ise sırasıyla Şekil 2.11 ve Şekil 2.12'de gösterilmektedir. Kimyasal içeriklerine göre yapılan sınıflamada MHP (Mixed Hydroxide Precipitate) ürünü, bu çalışma kapsamında numunelerin alındığı Meta Nikel Manisa Gördes tesisinde de üretilmektedir. Karışık hidroksit çökeleği olarak bilinen bu ürün kuru bazlı yaklaşık %38-40 Ni, %2-3,5 Co ve eser miktarda diğer baz metallerin (Fe, Al, Mn, Cu, Zn vb.) hidroksit formlarını bünyesinde bulunduran bir ara üründür.



Şekil 2.11. Kimyasal içeriklerine göre nikel ürünleri



Şekil 2.12. Biçimlerine göre nikel ürünleri

3. NİKEL ÜRETİM YÖNTEMLERİ

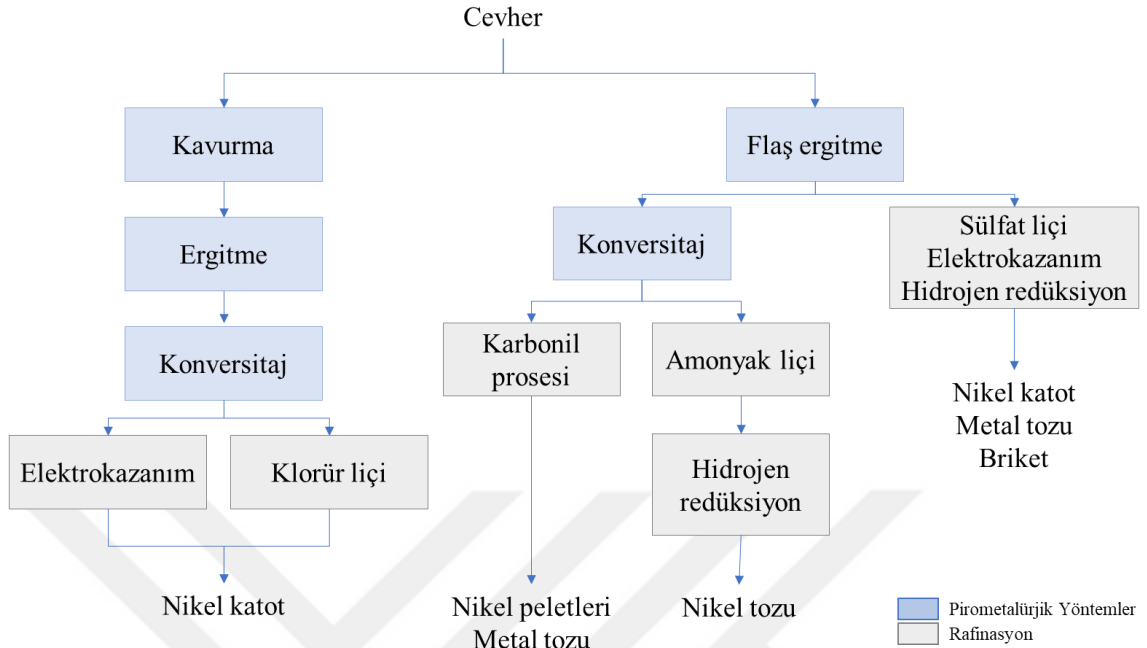
Sülfürlü cevher yatakları boyutlarına, derecelerine ve morfolojilerine bağlı olarak yer altı, açık ocak yöntemleri veya her ikisinin kombinasyonu ile çıkarılabilmektedir. Lateritik yataklar ise genel olarak yüzeye yakınlığı sebebi ile açık ocak faaliyetleri ile çıkarılmaktadır. Bazı durumlarda ince bir örtü katmanının kazınarak çıkarılması ile uygulanan ve bir tür yüzey madenciliği olan şerit madenciliği ile çıkarılmaktadır.

Nikel cevherleri ekstraktif metalürji temel yöntemlerinden pirometalurjik veya hidrometalurjik yöntemler kullanılarak zenginleştirilmektedir. Bu yöntemler cevher türüne ve mineralojisine göre tercih edilmektedir. Nikelin sülfürlü cevherlerden kazanımı sadece pirometalurjik yöntemlere dayanırken, lateritik cevherlerden kazanım hidrometalurjik, pirometalurjik ve bu yöntemlerin bir kombinasyonu olan Caron prosesi ile elde edilebilmektedir. Pirometalurji, yüksek ısıya maruz kalan metallerin erime noktası, yoğunluk ve diğer fiziksel ve kimyasal özelliklerindeki farklılıklarından faydalanılarak metali diğer bileşenlerden ayırmayı temel alırken, hidrometalurjik proseslerde metallerin uygun çözücü içerisindeki çözünürlük ve elektrokimyasal özelliklerindeki farklılıklara yönelik zenginleştirme yapılmaktadır. Hemen hemen her uygulamada cevher ekstraktif metalürji prosesine yönelik cevher hazırlama işlemlerine tabi tutulmaktadır.

3.1.Sülfürlü Cevherlerden Nikel Üretimi

Sülfürlü nikel cevherlerinin zenginleştirilmesinde boyut küçültme, sınıflandırma, fiziksel ve fizikokimyasal ayırma yöntemlerini içeren cevher hazırlama aşamasını pirometalurjik işlemler takip etmektedir. Bu süreç, ön zenginleştirme işlemleri sonucunda bir nikel konsantresinin eldesi, nikel konsantresinden nikel mat üretimi ve matın saf metallere rafine edilmesi olmak üzere 3 ana basamaktan oluşmaktadır. Genellikle %1-2 arasında nikel içeren sülfürlü cevherler boyut küçültme işlemleri ardından cevher içeriğine göre değişmekle birlikte çoğunlukla manyetik ayırma ve/veya flotasyon prosesleri ile %6-20 nikel konsantrasyonuna kadar zenginleştirilebilmektedir. Ayrıca proses tasarımı, cevher içeriğinde ekonomik olarak değerlendirilebilir miktarda bakır, altın, gümüş, kobalt gibi elementler bulunması durumunda bu elementlerden yan ürün elde edilebilecek şekilde

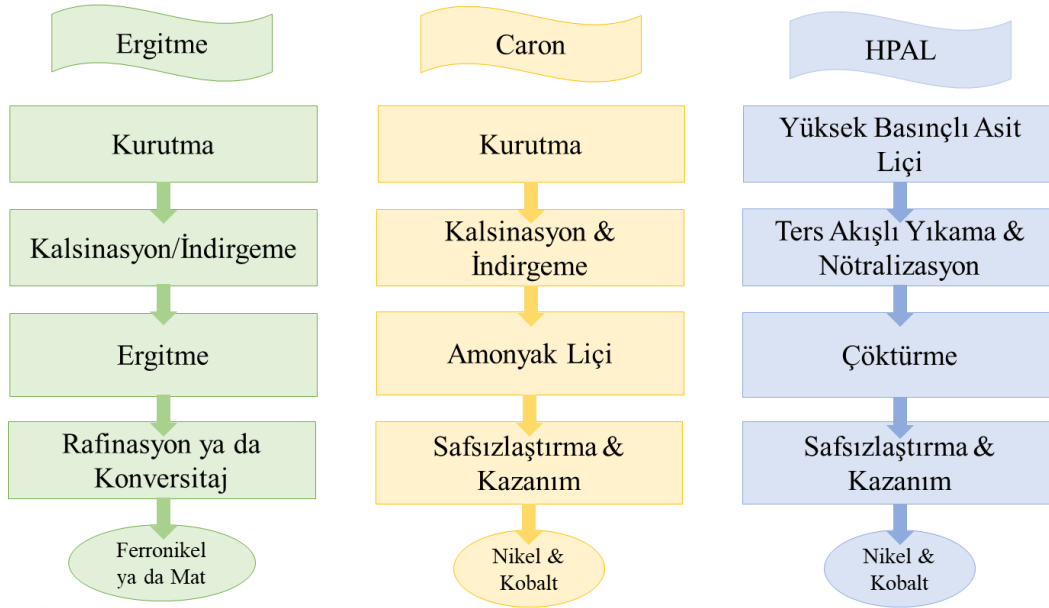
yapılmaktadır [38, 44]. Sülfürlü cevherlerden nikel üretimi için kullanılan yöntemler Şekil 3.1’de özetlenmektedir.



Şekil 3.1. Sülfürlü cevherlerde uygulanan üretim yöntemleri

3.2.Lateritik Cevherlerden Nikel Üretimi

Lateritik cevherlerin zenginleştirilmesi karmaşık mineralojileri sebebiyle sülfürlü cevherlere kıyasla daha kompleks ve zordur. Lateritik cevherlerdeki nikel, cevher içerisinde yer alan diğer minerallerin kristal kafesi içerisinde bulunduğundan, sülfürlü cevherlerde uygulanan fiziksel zenginleştirme teknikleri ile yüksek verimle konsantre edilmemektedir. Cevherden nikelin eldesi için hem pirometalürjik hem de hidrometalürjik yöntemler kullanılırken sonrasındaki süreç hedeflenen uç ürün çeşidine göre değişmektedir. Üretim yönteminin belirlenmesinde cevher içeriğindeki magnezyum ve silis miktarı ile nikelin demire olan oranı temel alınmaktadır. Saprolit karakterli lateritler pirometalürjik, limonit/nontronit karakterli lateritler ise hidrometalürjik yöntemlerle değerlendirilmektedir. İlerleyen kısımda bahsi geçecek olan Caron prosesi, pirometalürjik ve hidrometalürjik tekniklerin bir kombinasyonu olmakla birlikte limonit/nontronit karakterli lateritlerin değerlendirilmesinde kullanılmaktadır. Endüstriyel ölçekte uygulanan proseslere ait özet akım şemaları Şekil 3.2’te sunulmaktadır [7].



Şekil 3.2. Endüstriyel ölçekte uygulanan nikel laterit zenginleştirme yöntemleri özeti

3.2.1. Pirometalurjik Yöntemler

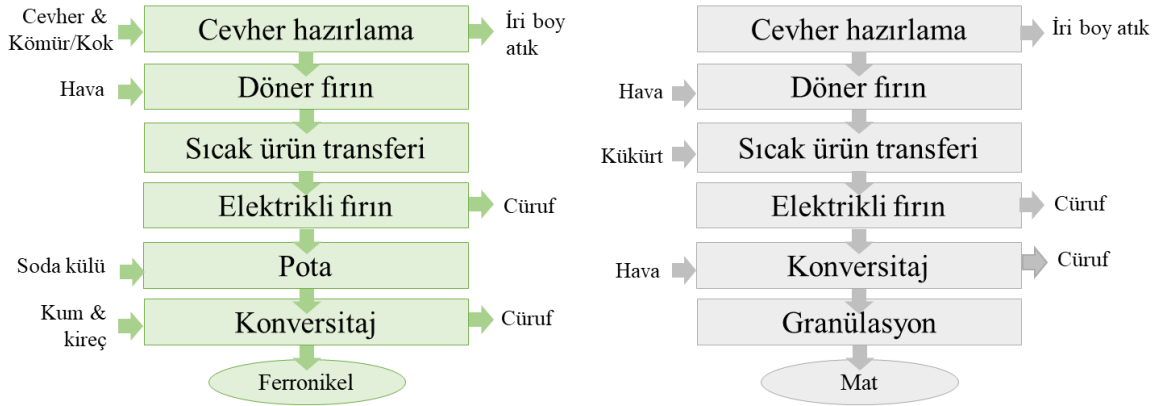
Pirometalurjik prosesler, sülfürlü nikel cevherleri zenginleştirme yöntemlerinde de bahsedildiği gibi nikelin cevherden çıkarıldığı ve yüksek sıcaklıkta pazar taleplerine göre işlendiği endüstriyel prosesler sınıfını temsil etmektedir. Bu prosesler temel olarak, kurutma, kalsinasyon/indirgeme, kavurma, ergitme gibi işlem basamaklarından oluşmakta ve bu işlemler yüksek enerji sarfıyatı gerektirdiğinden proses maliyetleri de yüksektir.

Ferronikel ve nikel matı üretimi için en iyi bilinen, en yaygın ve en eski pirometalurjik yöntem ergitme yöntemidir. Lateritlerin yaklaşık %90'ı ferronikel üretimi için ergitilirken kalan kısım mat üretimi için işlenmektedir. Lateritik nikel cevherlerinin saprolitik profillerindeki yüksek silis, nikel (tercihen >%2), magnezyum (%10-15) ve düşük demir (%13-20) içeriği ile bu tip cevherlerin iyi cüruf oluşturma kabiliyeti ferronikel ya da mat üretimine olanak sağlamaktadır [42]. Düşük demir/nikel oranına (5-6) sahip, yüksek nikel (>%2,2) ve MgO içeren lateritik cevherler, yüksek karbonlu ferronikel üretimi için işlenebilmektedir. Demir/nikel oranının daha yüksek olduğu (6-12) ancak daha düşük nikel içeriğine sahip (>%1,5) lateritik cevherler 1600°C değerinden yüksek erime noktasına sahip cüruf özelliği taşıyor ise düşük karbonlu ferronikel üretiminde kullanılabilir. Mat üretimi için en uygun cevher demir/nikel oranı nispeten yüksek

(>6), SiO₂/MgO oranı 1,8 ile 2,2 aralığında olan ve 1600°C'den düşük erime noktasında oluşan cüruf özelliği gösteren cevherlerdir [7].

Ferronikel ergitme prosesinde cevher, kömür veya kok ile karıştırılarak kurutulmakta ve ardından 900-1000°C' de kalsine edilmektedir. Kurutma aşamasında fiziksel nem, kalsinasyon aşamasında ise kristal nem uzaklaştırılmaktadır. Kalsinasyon sırasında demir ve nikelde bir miktar ön-indirgenme meydana gelebilmektedir. Kalsine malzeme daha sonra, 1550°C 'de ekstra kömür veya kok ilavesi ile ergitilerek nikelin tamamının ve demirin yaklaşık %60-70'inin indirgenmesi sağlanmaktadır. Sonraki aşamada kükürt, karbon, silis, krom ve fosfor gibi safsızlıkların giderilmesi için rafinasyon yapılmaktadır. Rafinasyon, elektrikle ısıtılan potalarda gerçekleştirilmekte ve şarj etme, fosfor giderme, kükürt giderme ve döküm olmak üzere 4 kesikli proses adımından oluşmaktadır. Ardından soda külü ilavesi ile kükürt uzaklaştırılmakta ve kükürttten arındırılmış malzeme diğer safsızlıkların uzaklaştırılması için kum ve kireç ilavesi ile konversitaj işleminden geçirilmektedir. Bu işlemler sonucunda yaklaşık %20-40 nikel ve %80-60 demir içeren nihai bir ferronikel ürünü elde edilmektedir. Ferronikel içerisinde bulunan kobalt, nikelde yüksek oranda benzeyen fiziksel ve kimyasal özellikleri sebebiyle nikel kaybı olmaksızın ayrıştırılamamaktadır. Rafinasyon prosesinde nikel genellikle %90-95 gibi yüksek verimle kazanılmaktadır [7, 39, 46-48].

Mat üretim yöntemi sülfürlü cevherlerde uygulanan yöntem ile benzerdir. Yöntemler arasındaki tek fark fırın öncesi lateritik cevherlere bir kükürt kaynağı eklenmesidir. Sülfürlü cevherlerin oluşumu gereği doğal yapısında kükürt ihtiva etmesi sebebiyle bu cevherlerde ek bir sülfür ilavesi gerekmemektedir. Kalsinasyon aşamasında indirgenmiş cevhere elementel kükürt veya pirit formundaki kükürt eklenerek kalsine malzeme içerisindeki metalik nikel ve demirin sülfidasyonu sağlanmaktadır. Elde edilen ham mat daha sonra konversitaj işlemine tabi tutularak %77-78 nikel, %21-22 kükürt ve %1'den az demir içeren nihai ürüne dönüştürülmektedir. Konversitaj işlemi tüm demiri mattan uzaklaştıran kadar devam ederken cürufta nikel kaybını en aza indirmek için cüruf da tekrar işlenmektedir. Ferronikel ve mat üretimine yönelik genel işlem basamakları özeti Şekil 3.3'te sunulmaktadır [32,42,46].

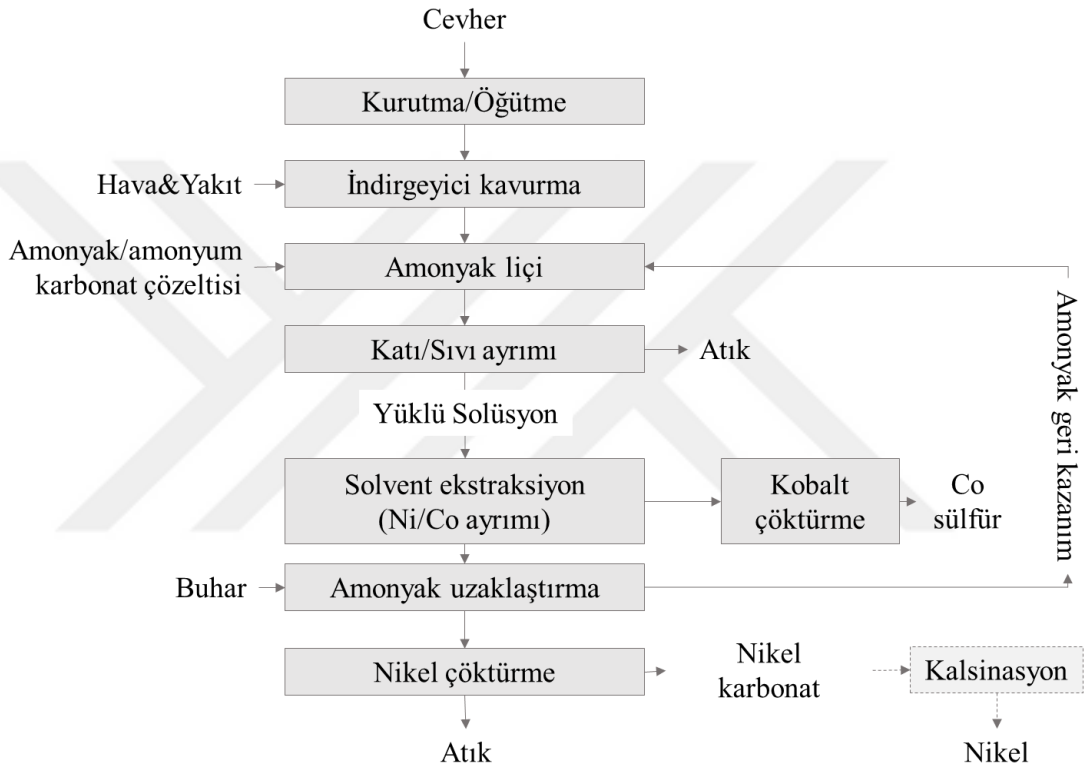


Şekil 3.3. Ferronikel ve mat üretimi tipik akım şeması

3.2.2. Caron Prosesi

Caron prosesi, 1920'lerde profesör Caron tarafından yüksek demir içerikli limonit cevherlerini işlemek için geliştirilmiş hem pirometalürjik yöntemlerden ergitme yönteminin hem de hidrometalürjik yöntemlerden liç yönteminin kullanıldığı bir prosestir. Temel prensibi nikel ve kobaltın metallere seçici olarak indirgenmesi ve ardından amonyak/amonyum karbonat çözeltisi içinde çözündürülmesine dayanmaktadır. Öncelikle cevher döner kurutucularda sahip olduğu fiziksel nemin yaklaşık %95'i giderilecek şekilde kurutulmaktadır. Ardından gelen kavurma işlemi esnasında demirin bir kısmı nikel ve kobalt ile bir ferronikel alaşım oluşturarak indirgenirken, kalan demir manyetite indirgenmektedir. Elde edilen indirgenmiş kalsine malzeme oksitleyici olmayan koşullar altında 150-200°C'ye soğutularak, nikel ve kobaltın seçici olarak çözündürülmesi için amonyak/amonyum karbonat çözeltisi içinde liçlenmektedir. Nikel ve kobalt, amonyak kompleksleri olarak çözünerek liç çözelti fazına alınırken, demir oksitlenmekte ve demir hidroksit formunda çökeltilmektedir. Yüklü solüsyon, yıkama ortamı olarak amonyak çözeltisi kullanılan ve tiknerlerden oluşan bir ters akışlı dekantasyon (CCD) yöntemi ile katı fazdan ayrılmaktadır. Katı-sıvı ayrımından sonra nikel ve kobalt solvent ekstraksiyon yöntemi ile ayrılmakta ve kobalt, kobalt sülfür olarak çöktürülerek geri kazanılmaktadır. Halen solüsyon fazındaki nikel bu çözeltiden buharla sıyırma yoluyla bazik nikel karbonat olarak çöktürülmektedir. Elde edilen bazik nikel karbonat ürünü kalsine edilerek nihai bir nikel oksit ürününe ya da rafine edilerek nikel tozu veya katoda dönüştürülebilmektedir. Caron prosesinin genel akım şeması Şekil 3.4'de sunulmaktadır.

Düşük tenörlü cevherlere uygulanabilirlik, kobalt kazanımı düşük olsa da ayrı olarak nikel ve kobaltın ürünü eldesi, amonyağın geri dönüştürülebilmesi sebebi ile düşük reaktif maliyeti, diğer yöntemlere kıyasla nispeten daha yumuşak işletme koşulları Caron prosesinin başlıca avantajları olarak sıralanmaktadır. Kurutma ve kalsinasyon aşamasındaki yüksek enerji maliyeti, nispeten düşük nikel ve kobalt verimi (%75-80 Ni, %40-50 Co), sadece düşük magnezyum içeren limonit cevherlerine uygunluk bu yöntemin dezavantajlarındandır [8,22,32,33,36,42].



Şekil 3.4. Caron prosesi genel akım şeması

3.2.3. Hidrometalürjik Yöntemler

Lateritlerin hidrometalürjisi, cevher içerisinde bulunan metallerin tümünün ya da bir kısmının uygun bir çözücü vasıtasıyla çözündürülerek seçimli olarak kazanıldığı liç yöntemlerine dayanmakta ve esas olarak limonit/nontronit cevherlerinde uygulanmaktadır. Önceki başlıklarda da bahsedildiği üzere pirometalürjik veya Caron yöntemlerinin cevherlerde ekonomik olarak uygulanabilmesi için düşük nem ihtivası ve yüksek nikel içeriği gerekmektedir. Limonit/nontronit karakterli cevherler genellikle %2'den az nikel, %25'ten fazla demir içeren ve %25-50 arasında değişkenlik gösteren yüksek nemli bir doğaya sahiptir. Ayrıca cevher içeriğindeki MgO oranı direkt olarak asit

tüketimi ile ilişki olduğundan, limonitlerin düşük MgO içeriği bu cevherleri hidrometalürjik işlemler için en uygun cevher durumuna getirmektedir. Hidrometalürjik yöntemler pirometalürjik yöntemlere kıyasla daha ekonomik ve çevre dostu uygulamalardır.

Cevher hidrometalürjik işlemler öncesinde bazı fiziksel uygulamalar vasıtasıyla işlenmeye hazırlanmakta ve bu adım cevher hazırlama prosesi olarak adlandırılmaktadır. Bu adım genel olarak daha düşük nikel içeriğine sahip olan kaba fraksiyonun beslemeden uzaklaştırılması ve boyut küçültme uygulamalarını kapsamaktadır. İri tane boyutuna sahip atıklar uygulamaya göre stoklanmakta veya yığın liçi ile zenginleştirilebilmektedir. Lateritlerin hidrometalürjik yollarla kazanımı atmosfer basıncında ve yüksek basınçta gerçekleştirilen prosesler olmak üzere iki ana başlık altında sınıflandırılabilir. Bu proseslerden nikel eldesi endüstriyel ölçekte yüksek basınçlı asit liçi (HPAL) prosesinde yoğunlaşmıştır. Teknolojilere ait genel bir niteliksel özet Çizelge 3.1’de sunulmaktadır.

Çizelge 3.1. Hidrometalürjik yöntemlerin karşılaştırılması

Yüksek Basınçlı Asit Liçi (HPAL)	Atmosferik Liç (AL)
Yüksek ilk yatırım maliyeti	Düşük ilk yatırım maliyeti
Yüksek bakım maliyeti	Düşük bakım maliyeti
Düşük asit tüketimi	Yüksek asit tüketimi
Liç solüsyonunun kolay işlenmesi	Liç solüsyonu işlemede değişken zorluklar
Kısa liç süresi	Orta ya da uzun liç süresi
Yüksek ekstraksiyon	Değişken ekstraksiyon

Atmosferik koşullar altında liç kimyası, yüksek basınç ve sıcaklık altında gerçekleştirilen liç kimyasına benzer olmakla birlikte, en büyük fark düşük sıcaklıklarda çözünmüş demir ve alüminyumun yeniden çökelme reaksiyonlarının meydana gelmemesi ve bu sebeple yüklü solüsyon içerisinde demir ve alüminyum gibi istenmeyen safsızlıkların yüksek konsantrasyona yükselmesidir. Bir diğer önemli husus ise yüksek sıcaklık ve basınç altında gerçekleşen çökelme reaksiyonlarının beraberinde asit rejenerasyonunu meydana getirmesidir.

3.3. Atmosferik Asit Liçi

Atmosferik asit liçi, cevherin nispeten düşük sıcaklıklarda ve açık atmosfer koşullarında asitle çözülmesi ve değerli metalik içeriğin sulu çözeltide toplanması işlemi olarak tanımlanabilir. Atmosferik koşullarda gerçekleştirilen liç teknikleri kendi içerisinde

çeşitli olmakla beraber nikel üretimine yönelik araştırmalar yığın liçi ve karıştırmalı liç prosesleri üzerine yoğunlaşmıştır. Atmosferik liçte sıcaklık koşulları ortam sıcaklığı ile 105°C arasında değişkenlik göstermektedir. Düşük sıcaklıklarda yeniden çökeltme meydana gelmediğinden demir ve alüminyum gibi istenmeyen safsızlıklar yüksek miktarlarda ekstrakte edilmektedir. Bu nedenle atmosferik liç yüksek demir içeren limonitten ziyade saprolitik cevherler için daha uygun kabul edilmektedir [47,48].

Yığın liçi altın, gümüş, bakır ve uranyum cevherlerinde uygulanan geleneksel yöntemlerden biridir. Bu yöntem 1990'lı yılların başında Profesör Lina Agatzini-Leonardou tarafından düşük kil içerikli Yunan lateritik cevherlerinde araştırılmış ve patenti alınmıştır. Yığın liçi prosesinde cevher asidik medyanın toprağa sızması sonucun meydana gelebilecek çevresel zararları ve aynı zamanda çözünmüş değerli metal içeren solüsyonun kaybını önlemek amacıyla özel olarak üretilmiş geçirimsiz membranlar üzerine yığın şeklinde serilmektedir. Yığın üzerine damlama sistemi ile sürekli olarak asit beslemesi yapılmakta ve beslenen asit, yığın içerisinde yerçekimi yardımıyla dip kısma doğru ilerlerken taneciklere nüfus ederek nikel içeren minerallerin çözünmesine sebep olmaktadır. Zamanla meydana gelen yüklü liç çözeltisi (PLS) yığının altında toplanarak çözelti havuzuna alınmakta ve geri kazanım için işlenmek üzere ilgili proseslere transfer edilmektedir. [49].

Yığın liçi prosesi ortam sıcaklığında gerçekleştiği ve gravite dışında bir kuvvet uygulanmadığı için reaksiyon kinetiği düşüktür ve liç süresi ay bazında değişkenlik göstermektedir. Ayrıca cevherin kil içeriği ve oluştuğu fizikokimyasal ortama bağlı olarak türü, bu prosesin başarıyla uygulanmasında önem teşkil etmektedir. Çoğu kil çeşidinin, cevher içerisinden çözücü çözeltinin sızma performansı üzerinde olumsuz bir etkisi olduğu belirlenmiştir. Yığın liçi prosesinde en önemli kontrol parametreleri demir, alüminyum, magnezyum gibi safsızlıkların miktarı, bu safsızlıkların prosesin ilerleyen adımlarında giderilmesi, asit tüketim miktarı ve optimum liç süresi olarak sıralanabilmektedir. Bu yöntemin diğer proses teknolojilerine kıyasla düşük yatırım ve işletme maliyeti, düşük enerji tüketimi, prosesin ilerleyen aşamasında işlenmek üzere üretilen yüklü solüsyonun hali hazırda süzölmüş olması sebebiyle CCD gibi palp yıkama proseslerine ihtiyaç olmaması başlıca avantajlarıdır. Ayrıca yığın liçi prosesi, laterit cevherlerinden nikeli geri kazanma prosesleri arasında en çevre dostu uygulama olma potansiyeline sahiptir. Prosesin dezavantajlarının başında uygulanabilen cevher çeşidinde

sınırlılık, yüksek asit tüketimi ve diğer yöntemlere kıyasla düşük değerli metal kazanım verimi olarak belirtilmektedir. Uzun liç süresi, yüksek oranda safsızlık içeren yüklü solüsyon, zaman içerisinde azalan yatak geçirgenliği riski, safsızlıkların giderilmesi sonucu fazla miktarda demir, magnezyum ve sülfat atığı oluşması hususları da proses zorlukları kapsamına girmektedir [42,50,51].

Atmosferik koşullar altında endüstri tarafından kullanılan bir diğer proses seçeneği de karıştırmalı liç yöntemidir. Karıştırmalı liç, yığın liçi uygulamasına teknik olarak benzerlik göstermekle birlikte liç işleminin karıştırmalı tanklarda gerçekleştirilmesi sebebiyle daha hızlı reaksiyon kinetiğine sahiptir. Reaksiyon kinetiği, çalışma sıcaklığının ortalama 95°C olması ve asit-cevher etkileşimini arttıran mekanik veya hava yolu ile karıştırma uygulamasının kullanılması sebebiyle artmaktadır. Genel olarak, hedeflenen ekstraksiyon verimi için besleme üst tane boyunun 0,5 mm ve proses çamuru kütlege katı oranının %25-30 aralığında olması gerekmektedir [47,48].

Karıştırmalı liç prosesinin yığın liçine göre daha kısa sürede daha yüksek metal kazanım verimi ve HPAL prosesine göre daha basit ekipmanların kullanıldığı, daha az bakım gerektirmesi gibi avantajları olmasına rağmen yığın liçi uygulamasında karşılaşılan birçok sorun bu uygulamada da geçerliliğini korumaktadır. Demir ve alüminyum çökeltme reaksiyonlarının gerçekleşmemesine bağlı PLS kirliliği ve asit rejenerasyonunun gerçekleşmemesine bağlı yüksek asit tüketimi gibi problemler mevcuttur [52].

Günümüzde atmosferik liç proseslerinin zayıf yönlerinin ortadan kaldırılması ve endüstriyel bazda uygulama alanlarının arttırılmasına yönelik birçok çalışma yapılmaktadır. Bu çalışmalar asit çeşidinin metal kazanım verimine etkisi, proses tasarımının iyileştirilmesi, kimyasal varyasyonlar ile reaksiyon kontrolü gibi hususlara odaklanmaktadır. Bunlardan bazıları kavurma adımını içeren bir hazırlık aşaması olabildiği gibi bazıları da HPAL ve atmosferik liç proseslerinin birlikte kullanıldığı hibrit prosesler olabilmektedir [53,54].

Swamy vd. tarafından düşük tenörlü lateritik cevher sülfürik asitle kavurma işlemi yapılmış, süzölmüş ve ardından sıcak su ile yıkanarak %85 Ni ve %2,5 Fe ekstrakte edilebileceği sonucuna varılmıştır. Basturkcü vd., lateritik nikel cevherinin atmosferik

liçinde mekanik aktivasyonun rolü incelemiş ve bu parametrenin liç kinetiğini 4 kat hızlandırdığı belirtmiştir [55,56].

3.4.Yüksek Basınçlı Asit Liçi (HPAL)

HPAL prosesinin tarihi 1959 yılına kadar uzanmasına rağmen niteliksiz mühendislik malzemeleri ve ağır işletme koşullarının neden olduğu çeşitli mühendislik sorunları nedeniyle neredeyse kırk yıl boyunca ciddi şekilde kesintiye uğramıştır. Önceki kısımlarda bahsedilen diğer hidrometalürjik yöntemlerin pirometalürjik yöntemlere kıyasla birçok avantaj sağlamasına rağmen prosese bağlı değişken sorunlara kesin çözüm getirilememesi sebebiyle geliştirilmesi gerekmektedir. Gün geçtikçe artan teknolojik gelişmeler, mekanik ve proses teknolojilerinin de gelişmesine katkıda bulunarak lateritik kaynaklardan daha etkin bir şekilde nikel kazanımına olanak sağlayan yüksek basınçlı asit liçi prosesinin tekrar dikkatleri çekmesine sebep olmuş ve bu konuda son yıllarda birçok kayda değer araştırma, iyileştirme çalışmaları yapılmıştır.

İlk HPAL tesisi 1959'da ABD Freeport Minerals Company tarafından Küba, Moa Körfezi'nde inşa edilmiştir. Bu proseste cevher yüksek sıcaklık ve basınç altında pachuca tankları olarak bilinen dikey aside dayanıklı tuğla kaplı basınçlı kaplarda liçlenmekteydi. Titanyum otoklavların imalatında artan teknolojik gelişmelerle birlikte, 1990'ların sonlarında Batı Avusturalya'da Murrin Murrin, Cawse ve Bulong adlı üç yeni proje başlatılmış ve bunlardan sadece Murrin Murrin bugüne kadar çalışmaya devam ederken, diğerleri farklı operasyonel problemlere maruz kalarak kapanmıştır. Daha önceki projelerde edinilen tecrübe ve bilgi birikiminden sonra 2004 yılında Yeni Kaledonya'da Goro ve Filipinler'de Rio Tuba gibi üçüncü nesil HPAL tesisleri kurulmaya başlanmıştır. Bu yeni nesil HPAL tesisleri ile lateritik nikel cevherlerinin işlenmesi, önceki tüm işleme yöntemleri arasında en uygulanabilir olanıdır. Sistemin modernizasyonu sayesinde bu tesisleri Avustralya, Filipinler, Yeni Kaledonya, Endonezya, Papua Yeni Gine ve Madagaskar'da Ravensthorpe, Coral Bay, Taganito, Mindora, Ramu ve Ambatovy gibi diğer tesisler izlemiştir. Bu projelerden bir tanesi de bu tez çalışmasına konu olan ve halen çalışmaya devam eden Manisa, Gördes'te bulunan Meta Nikel Kobalt Madencilik şirketine ait HPAL tesisidir [47,57].

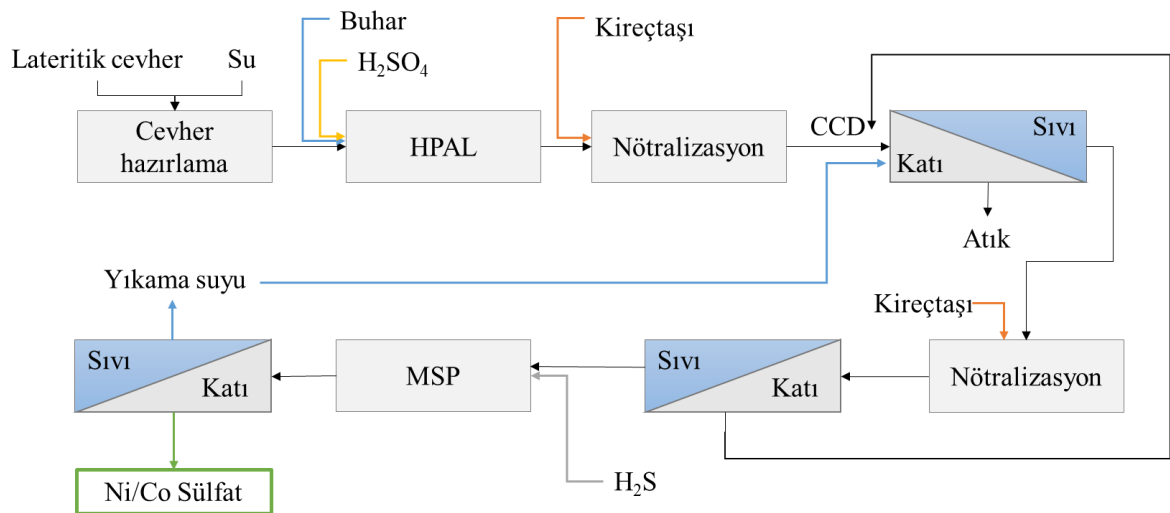
Yatağın mineralojik durumuna bağlı olarak, limonit karakterli cevher ya da belirli bir oranda limonit ve saprolit karışımı cevher otoklava beslenebilmektedir. Bu oranı

belirleyen ana faktör asit tüketimini doğrudan etkileyen sınırlayıcı Mg miktarıdır. Besleme içeriğindeki Mg miktarının artması asit tüketiminin de artmasına sebep olmaktadır. Saprolit karakterli cevher limonit karakterli cevhere kıyasla daha yüksek Mg ve Ni içermektedir. Limonit beslemeye göre daha yüksek nikel, ve saprolit beslemeye göre daha düşük Mg içeren uygun bir karışım oranının belirlenmesi ile asit tüketimi optimize edilebilmekte ve besleme nikel tenörü arttırılabilmektedir [58].

Lateritik cevherlerde nikel, ayrı bir mineral olarak bulunmak yerine demir oksitler veya killeri içinde dağıldığından, geleneksel zenginleştirme teknikleri ile ön zenginleştirme mümkün olmamakla birlikte, daha çok kırma, yıkama, öğütme ve eleme gibi basit işlemlerle ile cevher liç prosesine hazırlanmaktadır. Nikel içeren ana mineral, doğası gereği ince tane boyutlarında oluşan götit ve kil mineralleri olması sebebiyle cevher beslemesinde nikel tenörü, gang minerallerinin boyuta bağlı beslemeden uzaklaştırılması ile arttırılabilmektedir. Otoklav besleme çamuru önceden belirlenmiş çamur konsantrasyonunun sağlanması için kütlece %35-45 katı oranına kadar tikner vasıtasıyla koyulaştırılmaktadır. Birim zamanda otoklava beslenen katı miktarı, yani tesis kapasitesi, proses çamuru katı konsantrasyonunun arttırılması ile arttırılabilmekte ancak buna bağlı artan viskozite ile çamur transfer sorunları meydana gelmekte ve bu durum besleme katı oranı üst seviyesini sınırlamaktadır. Ayrıca cevher karışımındaki nontronit oranı da besleme katı oranını etkilemektedir. Kil içeriği sebebiyle karışımda artan nontronit oranı katı oranının yükseltilmesini sınırlayarak bu değeri %25-30 aralığına düşürebilmektedir. Ön ısıtma aşamasında yaklaşık 200°C' ye kadar ısıtılan proses çamuru, konsantre sülfürik asit ve yüksek basınçlı buhar ile otoklava beslenerek 240-270°C ve 33-56 bar basınç altında işlem görmektedir. Liç işleminin tamamlanması için gerekli kalma süresi 60-90 dakika arasında değişmektedir. Değerli metal kazanım verimi genellikle %90-95 aralığındadır. Liç sonrasında uygulanan proses nihai ürün çeşidine ve proses tasarımına göre değişkenlik göstermekte ve bu uygulamaların her bir aşamasını kapsayan işlemler toplamı "Downstream prosesi", diğer bir deyişle liç işlemini takip eden prosesler olarak tanımlanmaktadır. Bu prosesler, karışık hidroksit çöktürme (MHP), karışık sülfat çöktürme (MSP), iyon değişimi (IX), palp içinde reçine (RIP) ve doğrudan solvent ekstraksiyonu (DSX) yöntemlerini kapsamaktadır [7,59-64].

Liç prosesi yüksek basınç, sıcaklık ve asidik ortama dayanıklı olarak tasarlanmış, değişken sayıda kompartımandan oluşan ve her bir kompartımana ait karıştırıcıları

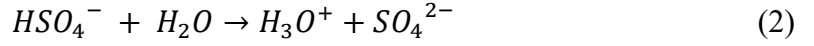
Liç için gerekli asit miktarı cevher mineralojisine ve limonit/saprolit cevher karışım oranına göre 1000 ton kuru cevher başına 200-500 ton sülfürik asit olarak değişmektedir. Otoklav çıkışında asidik çamur genellikle 20-50 g/L serbest asit içermektedir [48]. Liç işleminden sonra proses çamuru flaş soğutma tankları ile soğutulmakta ve basınçsızlandırılmaktadır. Bu aşamada elde edilen flaş buhar otoklav öncesi ısıtma tanklarında kullanılarak enerji dönüşümü sağlanmaktadır. Liçlenmiş çamur çözünmüş nikel ve kobaltın yanı sıra demir, alüminyum, magnezyum, krom gibi safsızları barındıran yüklü solüsyondan (PLS) ve genellikle hematit içerikli atık mahiyetinde katı fazdan meydana gelmektedir. Asidik çamur değişken sayıda seri bağlı tiknerlerden oluşan CCD prosesinde kademeli olarak yıkanırken askıda bulunan katı maddenin konsantre hale getirerek uzaklaştırılması prensibine dayalı katı-sıvı ayrımı yapılmaktadır [65]. Elde edilen yüklü solüsyon, nötralizasyon aşaması ardından nikel ve kobalt ürünlerinin elde edildiği proseslere transfer edilmektedir. MSP üretimi yapan Ambatovy tesisine ait akım şeması Şekil 3.5'te yer almaktadır [66].



Şekil 3.5. Ambatovy HPAL prosesi akım şeması

3.4.1. Liç Kimyası

Sülfürik asit, yüksek basınçlı liç sırasında kimyasal reaksiyon zincirini başlatan rolü ile liç kimyasının tetikleyicisi konumundadır. Sulu çözeltilerde ortam koşullarında Eşitlik 1 uyarınca kolayca hidrolize olan sülfürik asit poliprotik doğası nedeniyle Eşitlik 2 uyarınca ikincil bir ayrışma meydana getirmektedir.



Sülfürik asidin hidrasyon reaksiyonu, ortam sıcaklıklarında hızla tamamlanmakta ve bu nedenle poliprotik asidin adım adım ayrışma reaksiyonu göz ardı edilebilmektedir. Ayrıca, sıcaklığın 150°C'yi geçtiği koşullarda ikinci ayrışma reaksiyonunun hızı ciddi şekilde düşmekte ve ortamın tek proton sağlayıcısı sülfürik asit olarak monoprotik asit gibi davranmaktadır.

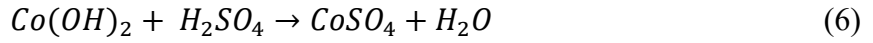
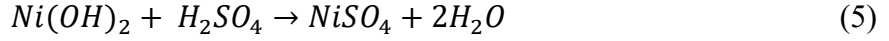
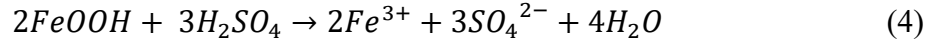
Minerallerin sülfürik asit ile çözülmesi için çözeltiliye belirli bir hidrojen iyonu aktivitesi gerekmektedir. Bu nedenle, tam ayrışma stokiyometrisine göre hesaplanan miktardan daha fazla miktarda sülfürik asit sisteme sağlanmalıdır. Krause vd. tarafından serbest asit reaksiyonuna ait basit kütle dengesi Eşitlik 3 uyarınca tanımlanmıştır. Eşitlikte birinci terim serbest asit konsantrasyonunu, eşitliğin diğer tarafı sırasıyla solüsyondaki toplam sülfat miktarını ve çözünmüş metalik iyonlarla bağlı sülfat miktarını temsil etmektedir [67].

$$[SO_4^{2-}]_{serbest} \rightarrow [SO_4^{2-}]_{toplam} - [SO_4^{2-}]_{bağlı} \quad (3)$$

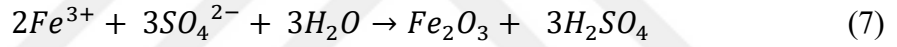
Ayrıca liç koşullarındaki asitlik miktarı ile ortam koşullarında ölçülen serbest asit değerinin arasında farklılık olduğu belirtilmektedir. Oda sıcaklığında titrasyon yoluyla ölçülen serbest sülfürik asit değerinin, liç esnasında yüksek sıcaklıklardaki hidrojen iyonlarının aktivitesini veya konsantrasyonunu yansıtmadığı ve bu iki koşuldaki PLS özellikleri arasında önemli ölçüde değişiklik olduğu yapılan çalışmalarda belirtilmiştir [68].

Önceki bölümlerde açıklandığı gibi, tipik bir laterit cevherindeki demirin varlığı esas olarak götit, hematit veya nontronit minerallerle ilişkilidir. Spesifik olarak götit

mineralinin kristal kafesi içerisinde kilitli nikelin tamamen çözünmesi, nikel desorpsiyonu için büyük önem taşımaktadır. Eşitlik 4 uyarınca gerçekleşen götit çözünme reaksiyonu sonucunda PLS içerisinde üç değerlikli demir (ferrik) konsantrasyonu artmakta ve bunu çökelme reaksiyonları takip etmektedir. Oksitli cevher formunda bulunan nikel ve kobaltın genel çözünme reaksiyonu Eşitlik 5 ve 6'da gösterilmektedir [9,69].

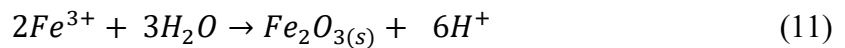
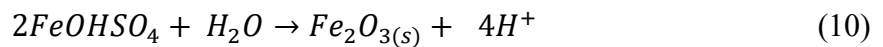
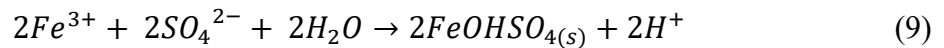


Literatürdeki verilere göre, reaksiyon baskın koşullarına bağlı olarak en az 150°C olmak kaydıyla yüksek sıcaklıklarda iki farklı demir çökeltme mekanizması meydana gelmektedir. İlk mekanizma, Eşitlik 7'te gösterildiği gibi götit çözünmesi sonucunda meydana gelen ferrik demirin herhangi bir ekstra adım olmaksızın doğrudan ve hızla hematit olarak çökmesi ile meydana gelmektedir. Genel denklem Eşitlik 8'deki gibidir.



Demirin çözünmesi ve çökelme tepkimesi birlikte incelendiğinde, çözünme tepkimesinde tüketilen sülfürik asidin çökelme tepkimesi sırasında tamamen yenilendiği görülmektedir. Böylece, kristal kafesi parçalayarak ve kararlı yeni demir hematit fazı oluşturarak götit kafes içinde nikel serbestleşmesi için net asit tüketimi sıfır olmaktadır.

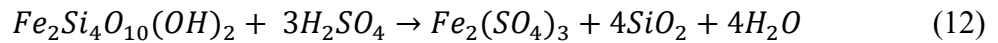
Literatürde yer alan bir diğer mekanizma daha yüksek asit konsantrasyonunda hematit oluşumundan hemen önce meydana gelen ve daha karmaşık bir yapıya sahip bazik ferrik sülfat ara ürününün oluşumu (Eşitlik 9) ve ardından hematite dönüşümüdür (Eşitlik 10). Genel denklem Eşitlik 11'de sunulmaktadır [70].



Götüt çözünmesi ile PLS içerisinde serbestleşen nikel demirin çökelme reaksiyonları esnasında çökelmeyerek yüksek bir Ni/Fe oranı sağlanmasına ve bu bağlamda seçimli bir PLS eldesine olanak sağlamaktadır. Yüksek oranda nikel ekstraksiyonu için demirin tamamını çözecek minimum oranda asit miktarı yeterli olmakta ve demir çökelme reaksiyonları sırasında meydana gelen asit rejenerasyonu nispeten düşük sülfürik asit tüketimi ile avantaj sağlamaktadır [68].

Scarlett vd., (2008) laterit cevherinde basınçlı asit liçi sonucunda meydana gelen bileşenleri, sürekli senkrotron X-ışını kırınım metodolojisi ile incelemiş ve bileşenlerin kullanılan asit konsantrasyonuna bağlı olarak farklı iki reaksiyon mekanizması ile meydana geldiğini saptamıştır. Düşük asit yükleme sonucunda hematitin yavaş oluştuğunu, ancak daha yüksek asit yükleri sonucunda herhangi bir hematit varlığı olmadan doğrudan bazik demir sülfat dönüşümü olduğunu belirtmiştir. Yüksek asitlik Eşitlik 9 uyarınca meydana gelen reaksiyonun dengesini sol kaydırarak bazik demir sülfat oluşumunu desteklemektedir. Bu ifadeyi destekleyen ve Moa Bay tesisinde otoklavın ilk kompartımanında meydana gelen bazik demir sülfat bazlı scale oluşumunu konu alan çalışma “Scale Oluşum Mekanizması” başlığı altında detaylandırılacaktır [12].

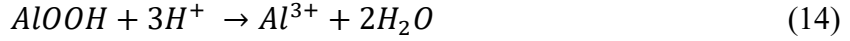
Yapısında demir ikame eden nontronit mineraline ait çözünme denklemi Eşitlik 12’deki gibidir.



PLS içerisinde çözünmüş demir türlerinin konsantrasyonunun esas olarak sıcaklığa ve asitliğe bağlı olduğu söylenilebilir. Bu sebeple çözeltideki demir kontrolü için bu parametreler uygun şekilde optimize edilmelidir. PLS içerisindeki demir konsantrasyonu saflaştırma aşaması için de önemlidir. Saflaştırma adımlarını kolaylaştırmak için demir ve diğer safsızlıkların PLS içerisinde olabildiğince düşük miktarda bulunması tercih edilmektedir.

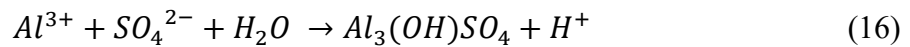
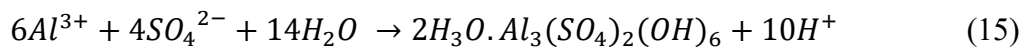
Lateritlerde alüminyum; gibsit ($Al(OH)_3$), böhmite ($AlOOH$) ve alüminyum içeren götüt veya kromit olmak üzere üç ana formda bulunmaktadır [72,73]. Gibsit lateritik yataklarda en yaygın bulunan alüminyum mineralidir ve Eşitlik 13 uyarınca 135-155°C’de termal dehidroksilasyon ile böhmite dönüşmektedir. HPAL prosesinde sıcaklık bu dönüşümün

gerçekleşmesi için yeterlidir ve gibsitlerin neredeyse tamamı böhmite dönüşmektedir. Asit ile reaksiyon Eşitlik 14 uyarınca gerçekleşmektedir [74,75].



Liç süresince alüminyum konsantrasyonu yükselirken tıpkı demir çökelme reaksiyonlarında olduğu gibi alüminyum çökelme reaksiyonları da ortam asit konsantrasyonu ve sıcaklığından etkilenmekte ve alunit ya da bazik alüminyum sülfat olarak çökelmektedir. Demir çöktirmesinden farklı olarak, alüminyum daha yavaş hidrolize olmaktadır ve hidroliz reaksiyonlarının ürünü ortam koşullarına göre daha duyarlı durumdadır.

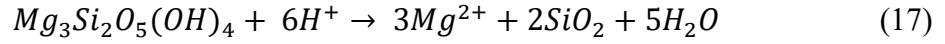
Chou vd. (1977) yaptığı çalışmada 250-220°C aralığındaki sıcaklıklarda Eşitlik 15 uyarınca gerçekleşen hidronyum alunit fazının ve 280°C'yi aşan sıcaklıklarda Eşitlik 16 uyarınca gerçekleşen bazik alüminyum sülfat fazının kararlı olduğunu belirlemiştir. 20 g/L ile 50 g/L arasındaki asitlikte alunit fazının en kararlı ürün olduğunu, ancak 280°C'nin altındaki sıcaklıklarda bile çözeltide yeterince yüksek asitlik (>50 g/L) ile bazik sülfat oluşumunun meydana gelebileceğini belirtmiştir. Alüminyum kimyasında tüketilen asidin bir kısmının rejenerasyonu sağlansa da hangi faz oluşursa oluşsun belli bir miktar asit kaybı mevcuttur.



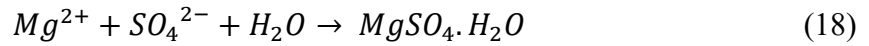
Ayrıca, nikel ve kobalt atomlarının atom yarıçapları alüminyumun ana kristal yapısında yer değiştirmeye uygun olduğundan, alunit çöktirmesinin kristal yapısında nikel ve kobalt kaybına neden olabileceği belirtilmiştir [76].

Önceki kısımlarda da bahsedildiği besleme içerisindeki magnezyum içeriği, basınçlı asit liçi için önemli faktörlerden biridir. Magnezyumun çözünme mekanizması şimdiye kadar meydana gelen reaksiyonlara benzerlik göstermemektedir. Magnezyum çözünmesi esnasında tüketilen asit, demir ve alüminyumda olduğu gibi yeniden oluşmamaktadır.

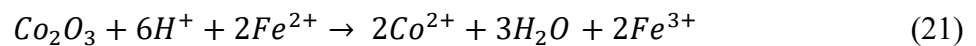
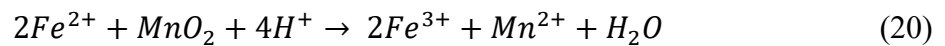
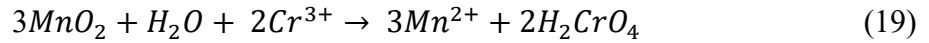
Ayrıca çökelme reaksiyonları da gerçekleşmediğinden çözünmüş magnezyumun neredeyse tamamı PLS içerisinde kalmaktadır. Bu durum, magnezyum içeriğinin toplam asit tüketimini ve PLS seçimliliği parametrelerini doğrudan etkilediğini göstermektedir. Besleme Mg içeriğini önemli bir parametre haline getiren temel sebep bu mekanizmadır. Ana minerali serpantin olan saprolitik cevhere ait çözünme reaksiyonu Eşitlik 17’de verilmiştir.



Bazı çalışmalarda PLS içerisinde yüksek konsantrasyonlarda çözünmüş Mg olduğunda magnezyum çökelme reaksiyonlarının meydana geldiği belirlenmiştir. Raporlanan tek oluşum Eşitlik 18’de gösterilen magnezyum mono-hidrat sülfat (kieserit) formunda çökelmelerdir. Ancak magnezyum çözünürlüğü sıcaklığa bağlıdır ve sıcaklık 80°C'nin altına düştüğünde magnezyum sülfat komplekslerinin çözünürlüğü artmaktadır. Bu nedenle liç sonrası soğutma aşamasında magnezyum sülfat kalıntıları tekrar çözünmekte ve liç esnasında tam olarak temsil edilemeyen bir magnezyum konsantrasyonu meydana gelmektedir [68,77,78].



Asbolan $((Co,Ni)_{1-y}(MnO_2)_{2-x}(OH)_{2-2y+2x} \cdot n(H_2O))$, lityoforit $((Al,Li)MnO_2(OH)_2)$ ve birnesit $(Na_4Mn_{14}O_{27})$ mineralleri lateritik cevherlerde başlıca mangan kaynaklarını oluşturmaktadır. Özellikle asbolan, kobalt içeriği açısından çok önemli bir mineraldir [79,80]. Genel olarak nikel, kobalt ve manganın basit oksitlere sahip olduğu kabul edilmektedir ve çözünme reaksiyonları aşağıda verilen Eşitlik 19-22 uyarınca meydana gelmektedir [9].



Ayrıca birçok çalışmada Mn kimyası üzerinde serbest asit konsantrasyonunun önemli olduğu belirtilmiştir. Silva tarafından yapılan çalışma sonucunda PLS içerisinde yeterli miktarda serbest asit bulunmaması durumunda, nikel ve kobaltın $(\text{Ni,Co})\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ formunda monohidrat tuz olarak çökelebildiği belirtilmiştir [81].

3.4.2. Liç Kinetiği

Kinetik çalışmalar kimyasal süreçlerin mekanizması hakkında bilgi veren ve reaksiyonun oluşmasına neden olan etkili parametrenin belirlenmesinde kullanılan en pratik yöntemdir. Ayrıca reaksiyon kinetiğinin nicelleştirilmesi proses tasarımının da önemli bir parçasıdır. Liç mekanizmaları, sıvının bir katıyla temas ettiği, onunla reaksiyona girdiği ve onu farklı bir ürüne dönüştürdüğü heterojen reaksiyonlar sınıfında yer almaktadır. Kinetik davranımın çözümlenmesi adına birçok model geliştirilmiş ancak, hidrometalürji alanında liç sistemlerini modellemek için yaygın olarak “küçülen çekirdek modeli” (shrinking core model) kullanılmıştır [58,68,74,82]. Bu modelde reaksiyon başlangıçta gözeneksiz kabul edilen partiküllerin dış yüzeyinde başlamakta ve reaksiyonun ilerledikçe her zaman boyut olarak küçülen reaksiyona girmemiş bir çekirdek bulunacağı savunulmaktadır. Reaksiyon bölgesi partiküle doğru ilerleyerek çekirdek etrafında tamamen dönüştürülmüş bir tabaka oluşturmakta, sıvı faz bu tabaka arasından ilerlemektedir [83–85].

Reaksiyon esnasında reaksiyonun ilerlemesine en yüksek direnç gösteren parametre reaksiyon hızını kontrol eden adım olarak kabul edilmektedir. Buna göre reaksiyonu kontrol eden hız adımları sıvı film üzerinden difüzyon, partikül yüzeyinde kimyasal reaksiyon ya da kül filminden difüzyon modeline uyum sağlayabilir. Sıvı film üzerinden difüzyon modeli, Eşitlik 23 uyarınca gerçekleşmekte ve reaksiyon hızının partikül üzerinde meydana gelen sıvı film tarafından kontrol edildiği durumlara uyum sağlamaktadır. Eğer reaksiyon hızı küçülen partikülün yüzeyinde meydana gelen kimyasal reaksiyon tarafından kontrol ediliyorsa, liç kinetiğini tanımlamak için Eşitlik 24 ile tanımlanan model kullanılmaktadır. Reaksiyon sırasında meydana gelen dönüştürülmüş ürün (kül) bu tabaka boyunca reaktanların ve ürünlerin difüzyonu ile kontrol ediliyorsa, liç kinetiğini temsil etmek için Eşitlik 25 kullanılmaktadır. Eşitliklerde k hız sabitini, X ise t zamanında çözünmüş metal miktarının fonksiyonunu ifade etmektedir [86,87]. Eşitliklere göre en yüksek korelasyon katsayısı saptanarak liç mekanizması için uygun model belirlenmektedir.

$$X = kt \quad (23)$$

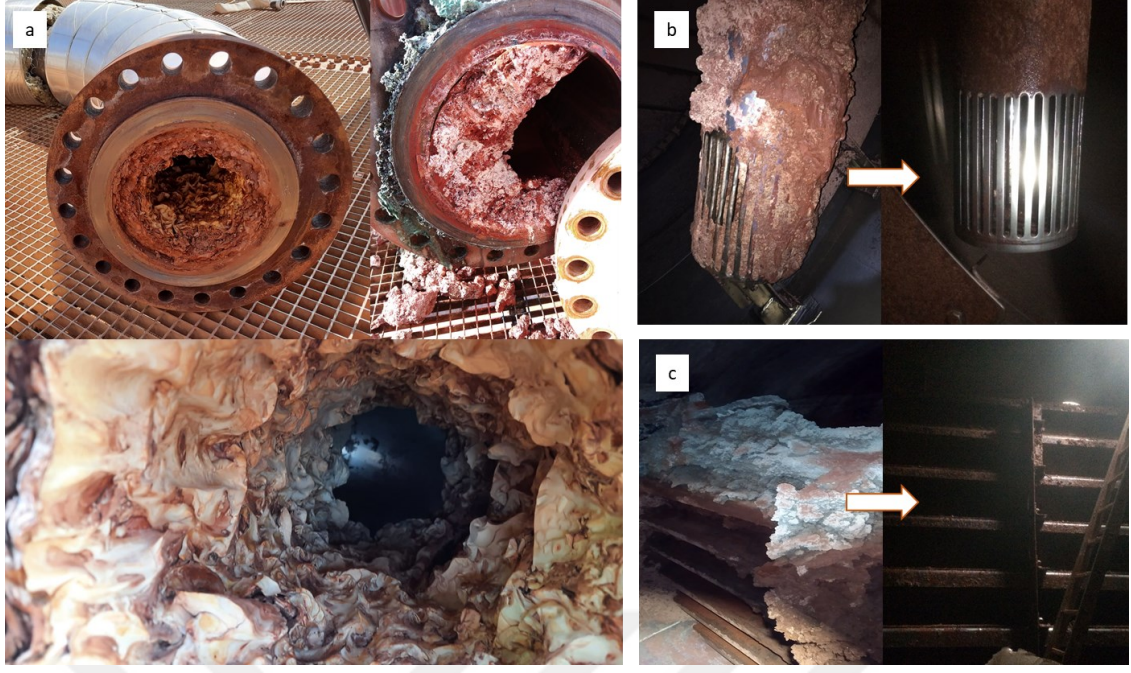
$$1 - (1 - X)^{1/3} = kt \quad (24)$$

$$1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X) = kt \quad (25)$$

3.4.3. Scale Oluşum Mekanizması

Kabuklaşma (scale) terimi, bir metal yüzeye bağlı yoğun kristalli tortuyu tanımlamak için kullanılmaktadır. Bir başka deyişle, ekipmanların yüzeylerine sulu çözeltiden çökelen inorganik bileşiklerin birikmesiyle meydana gelmektedir. Bahsedilen kimyasal çökelmenin yanı sıra akış hızının azaldığı bölgelerde çamurun fiziksel çökmesi ve doymuş çözelti ile bağlanması sonucunda da meydana gelebilmektedir. Bu oluşumlar gözenekli ve yumuşaktır, kristal birikimi oluşumlarına göre daha hızlı meydana gelmektedir [88].

Lateritlerin yüksek basınçlı asit liçinde otoklav duvarlarında, şaftlar, karıştırıcılar gibi tüm otoklav iç parçalarının yüzeylerinde ve otoklava bağlı boru sistemlerinin duvarlarında scale oluşumu gözlemlenmektedir. Bu durum çözünme-çökme reaksiyonlarının istenmeyen bir sonucudur ve operasyonel sorun teşkil etmektedir. Scale tabakasının giderek kalınlaşması, ekipmanın hacminin, ısı transfer kapasitesinin azalması, tıkanmış boru hatları ve malzeme akışının azalması nedenleriyle üretim kapasitesini ve proses verimliliğini azaltmaktadır. Ayrıca oluşumların temizlenmesi için sistemin durdurulması gerekmektedir. Duruş süreleri cevher doğasına göre değişkenlik göstermekle birlikte Moa Bay işletmesinde bu sürelerin ayda beş güne kadar sürdüğü belirtilmiştir [89,90]. Meta Nikel işletmesinde meydana gelen scale oluşumlarına ait görsel Şekil 3.6'da yer almaktadır. Görselde otoklav giriş/çıkış hatları (a), otoklav çamuru çıkış noktası (b) ve otoklav duvarlarının (c) temizlenmeden önceki ve sonraki durumu sunulmaktadır.



Şekil 3.6. Scale oluşumları

Oluşan birikintilerin temizlenmesi için literatürde çeşitli kimyasallar incelenmiş olsa da randımanlı temizlik için sistem durdurulmakta, yumuşak oluşumlar basınçlı su ile, sert oluşumlar ise çeşitli kırıcılar ile temizlenmektedir. Proses suyunun yapısı, cevher besleme mineralojisi, cevher besleme hızı, asitlik, karıştırma paterni gibi çalışma koşullarına bağlı olarak, scale birikme hızı ve scale mineralojisi değişkenlik göstermektedir. Laterit cevherlerin liç prosesinde oluşan scale genellikle hematit, alunit ve diğer minör bileşenlerden meydana gelmektedir. Kalsiyum sülfat kökenli scale oluşumları hem lateritlerin yüksek basınçlı liçi esnasında hem de kireçtaşı, sönmüş kireç gibi kalsiyum içeren bazların nötralizasyon aşamalarında kullanılması sonucunda meydana gelebilmektedir. Bu yapılar genellikle dihidrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), hemihidrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) ve anhidrit (CaSO_4) olmak üzere üç ana fazda oluşmaktadır. Kalsiyum sülfat oluşumu, liç sonrası proseste kalsiyum ve sülfat birikimini sınırlandırması açısından faydalı olsa da scale oluşumu, ekipmanın hacminin ve ısının azalması nedeniyle üretim kapasitesinin ve proses verimliliğinin düşmesine neden olduğu için istenmemektedir. Dolayısıyla, scale oluşum hızını azaltmak veya tamamen ortadan kaldırmak için oluşma mekanizmasının incelenmesi ve belirlenmesi oldukça önemlidir [91,92].

Scale oluşumunu tetikleyen mekanizma, çözeltideki metal konsantrasyonunun çözünürlük sınırını geçmesi sonucu çözeltinin aşırı doygun (süpersatürasyon) hale gelmesidir. Liç esnasında süpersatürasyon çözünme hızı, çökelme hızı ve çözünürlüğe bağlı olduğundan asitlik ile yakından ilişkilidir. Krause vd. tarafından gerçekleştirilen lateritik cevher liç deneyleri sonucunda hematit-alunit içerikli scale oluşumunun asidin ilk eklendiği ve bu bağlamda süpersatürasyon derecesinin en yüksek olduğu otoklav bölgelerinde olduğu belirlenmiştir [9,93,94].

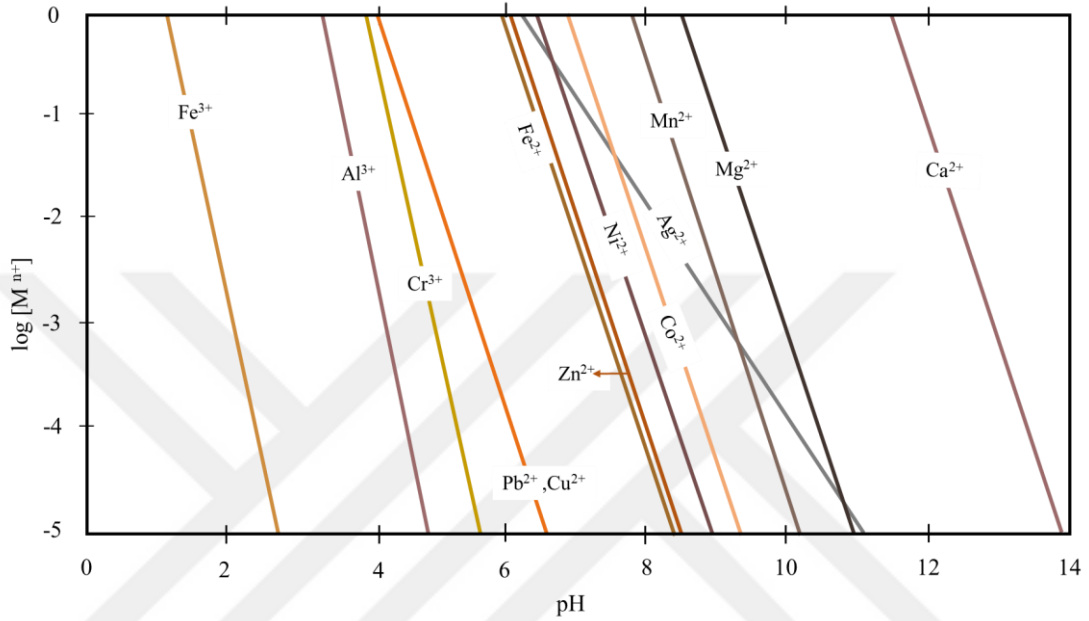
Czerny ve Whittington, lateritik cevheri seri bağlı 4 otoklavda ilk iki otoklava toplam asit miktarının kütlece 4:1 oranında dağıtarak liçlemiş ve scale oluşum mekanizmasını incelemiştir. Bu koşullar altında, yüzey tipinden bağımsız olarak scale büyüme oranının birinci otoklavda ikinci otoklava göre 1,6-1,8 kat daha yüksek olduğunu saptamıştır. İkinci otoklavdaki scale biriktirme oranının ise üçüncü otoklavdakinden 1,5- 3,8 kat daha fazla olduğunu belirtmiştir [11]. Fekete vd., tarafından yürütülen çalışmada sülfürik asit, palp içerisine kademeli olarak eklenmiş ve çözünme-çökelme reaksiyonlarına bağlı serbest asit konsantrasyonunun ve sıcaklık gradyanlarının minimize edilmesi amacıyla verimli karıştırma sağlanmıştır. Bu koşullar altında, scale oluşumu en aza indirilirken değerli metal çözünmesinin hızla gerçekleştiği belirtilmiştir [95].

3.4.4. MHP (Karışık Hidroksit Çöktürme) Prosesi

Birçok metalin sulu ortamda çözünürlük davranımı pH ile ilişkili, fiziko-kimyasal bir süreçtir ve hidrometalürjik proseslerde önemli bir kapsamdır. Çözünmüş iyonların çözünürlüğünü daha düşük seviyelerde sınırlayarak bu iyonların çöktürülmesine dönüştürmesini sağlamak için sisteme pH düzenleyici alkali reaktifler eklenmektedir. pH artışı ile iyonların çözünürlüğünün azalması sonucunda çökelme reaksiyonları tetiklenmekte ve böylece fazla iyon konsantrasyonları solüsyondan katı faz oluşumlarıyla kademeli olarak uzaklaştırılmaktadır. Çökelme reaksiyonu ve durma süresi boyunca hedeflenen pH aralığının korunması, reaksiyonunun tamamlanmasını sağlamak için yeterli miktarda reaktif ilavesi, çöken katıların etkin şekilde uzaklaştırılması kimyasal çökelme performansını etkileyen önemli parametrelerdir [96].

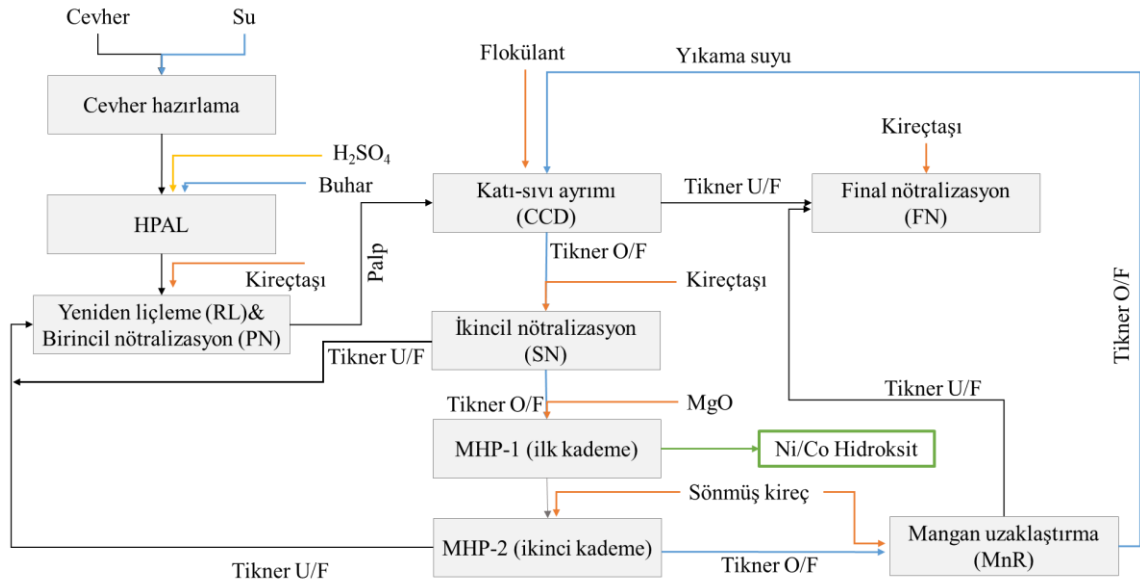
Liç işlemini takip eden proseslerden biri olan MHP prosesinde, nikel ve kobalttan hidroksit formunda bir ara ürün elde edilmektedir. Metal hidroksitlerin pH ve molarite değerlerine göre iyon stabilitesi Şekil 3.7’de yer alan Monhemius diyagramında

tanımlanmıştır [98]. Bu diyagramda, çizgilerin solundaki koşullarda metal iyonları çözeltide kararlıyken, çizgilerin sağındaki koşullar meydana geldiğinde çökelme reaksiyonları başlamaktadır. Genellikle, birincil nötralizasyon Fe^{3+} ile Al^{3+} hatları arasında, ikincil nötralizasyon Cr^{3+} ve Ni^{2+} hatları arasında gerçekleştirilirken, karışık hidroksit çöktürme Ni^{2+} ve Co^{2+} hatları bölgesinde yer almaktadır [97,98].



Şekil 3.7. Metal hidroksit çökelme eğrileri (25°C)

Çökelme sürecini etkileyen en önemli faktörlerden biri nötralize edici maddenin doğasıdır. Kireçtaşı (CaCO_3), sönmüş kireç (Ca(OH)_2), kalsine manyezit (MgO), kostik (NaOH) veya bu alkalilerin karışımı bileşikler, metal hidroksitlerin çökeltilmesi için hidroksit iyonu kaynağı olarak kullanılmaktadır. Bu reaktiflerin seçiminde performans ve tüketim maliyeti göz önünde bulundurulmalıdır. Çökelme sonucu meydana gelen koloidal katılar daha sonra koagülasyon, flokülasyon, fiziksel çöktürme, çözeltiden filtre edilme gibi katı-sıvı ayırım yöntemleri kullanılarak solüsyon fazından ayrılmakta ve atık veya ürün olma durumuna göre işlem görmektedir. Bu sebeple her bir safsızlaştırma adımını yukarıda belirtilen bir katı-sıvı ayırım adımı takip etmektedir [99]. MHP üretimi yapan Meta Nikel Kobalt Madencilik tesisinin akım şeması Şekil 3.8'de yer almaktadır.



The diagram illustrates a multi-stage CCD (Cyclone Decanter) system for wastewater treatment. The process involves three main stages: CCD 1, CCD 2- CCD n, and CCD n+1. The system is designed to separate sludge (Çamur) from the solution (Solüsyon) and achieve final neutralization (Final nötralizasyon (Atık)).

Legend:

- Solüsyon (Solution)
- Çamur (Sludge)

Process Flow:

- PN Çamuru (Pre-Nitrification Sludge):** This sludge is fed into the top of CCD 1.
- İkincil nötralizasyon (PLS) (Secondary Neutralization (PLS)):** The solution from CCD 1 is sent to this stage.
- CCD 1:** The first stage of the CCD system, where the solution and sludge are separated.
- CCD 2- CCD n:** The solution from CCD 1 is fed into this stage.
- CCD n+1:** The solution from CCD 2- CCD n is fed into this stage.
- Yıkama suyu (MnR O/F) (Washing Water (MnR O/F)):** This water is fed into the top of CCD n+1.
- Final nötralizasyon (Atık) (Final Neutralization (Waste)):** The final output of the system, where the solution and sludge are separated.

Şekil 3.9. $n+1$ kademe yıkama yapılan bir CCD prosesi

PN aşamasında demirin büyük bir oranda giderilmesine rağmen PLS içerisinde alüminyum ve kromla birlikte halen bir miktar demir bulunmaktadır. İkincil nötralizasyon (SN) adımı bu safsızlıklar sulu kireçtaşı karışımı vasıtasıyla pH 4,4-4,8 aralığında çökeltilmektedir. Nötralizasyon sırasında meydana gelen düşük oranda nikel ve kobalt kaybı RL adımı tekrar çözündürülerek sisteme kazandırılmaktadır. PN aşamasında olduğu gibi oksitlenme reaksiyonlarının desteklenmesi adına nötralizasyon tanklarına hava beslemesi yapılmaktadır. Çökelme reaksiyonların tamamlanması ile SN tiknerinde katı-sıvı ayrımı yapılarak Ni ve Co içerikli solüsyon birincil karışık hidroksit çöktürme (MHP-1) basamağına transfer edilmektedir [48,101].

MHP-1 prosesi nihai ürünün elde edildiği aşamadır. Metal hidroksit çökelme eğrilerinde görüldüğü üzere Ni^{2+} , Co^{+2} ile Mn^{+2} kararlılık eğrilerinin birbirlerine yakın olması nikel ve kobaltın seçimli olarak çöktürülmesinin önüne geçmektedir. Bu nedenle nikel ve kobalt ile eş zamanlı çökelen mangan miktarını kontrol etmek için nikel ve kobaltın iki aşamada çöktürülmesi gerekmektedir. Manganın çökmesi kontrol altına alınırken bir miktar nikel ve kobalt kaçağı sonraki aşamaya taşınmaktadır. MHP süpürme devresi olarak da tanımlanan MHP-2 prosesinde nikel ve kobalt kaçağı yakalanmaktadır. MHP-1 basamağında kalsine manyezit, MHP-2 basamağında sönmüş kireç kullanılarak pH kademeli olarak yükseltilmektedir. MHP-1 kademesinden elde edilen katı faz konsantre ürünü, solüsyon fazı ise MHP-2 basamağının beslemesini temsil etmektedir. MHP-2 katı faz ürünü içeriğindeki mangan sebebi ile satılamadığından nikel ve kobaltın kazanılması için RL tankına, solüsyon fazı ise mangan uzaklaştırma (MnR) basamağına transfer edilmektedir. Tipik bir satılabilir MHP ürününün Çizelge 3.2’de gösterilen bileşime sahip olması beklenmektedir [64,102].

Çizelge 3.2. Satılabilir MHP ürün spektri

İçerik (%)	Değer	İçerik (%)	Değer
Nikel	30-39	Çinko	1-4
Kobalt	2-5	Bakır	1-4
Demir	<0,5	Mangan	4-9
Alüminyum	<0,5	Sülfür	3-5
Magnezyum	3-5	Nem	35-45

MHP-2 adımından sonra solüsyon fazında artık büyük oranda mangan kalmakta ve bu akış sistemde genellikle tekrar kullanılmaktadır. Solüsyonun mangan yükünün giderilmeden kullanılması proste mangan birikmesine sebep olarak kaçınılmaz olarak ürün konsantrasyonunu bozacaktır. Bu nedenle, solüsyon sisteme çevrilmeden önce sönmüş kireç çözeltisi kullanılarak MnR devresinde mangan konsantrasyonu azaltılmaktadır. MnR prosesinin solüsyon fazı CCD alanında yıkama suyu kaynağını oluştururken katı fazı atık barajına gönderilmek üzere final nötralizasyon (FN) alanına transfer edilir. FN tanklarında CCD ile MnR alanından gelen çamur buluşarak sönmüş kireç çözeltisi ile nötralize edilmekte ve buradan atık barajına transfer edilmektedir [101].

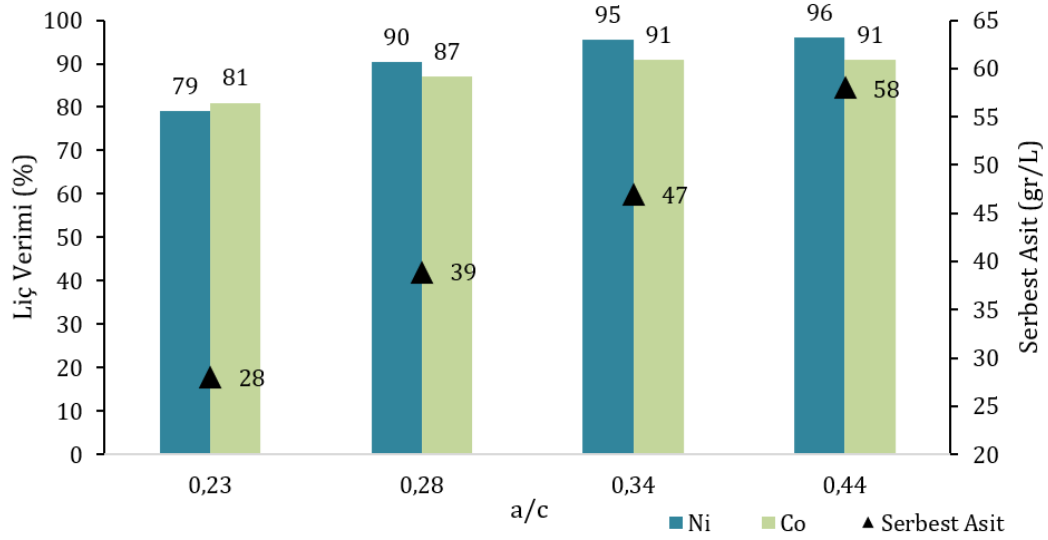
3.4.5. Liç Prosesini Etkileyen Parametreler

Birçok HPAL tasarımında operasyonel şartların benzer ve proses parametrelerinin oldukça dar bir aralıkta değişmesine rağmen, proses çıktısı ve ekstraksiyon verimi büyük ölçüde farklılık göstermektedir. Bu durumun nedeni, laterit cevherlerinin değişken, karmaşık ve lokal bileşimlerinin aynı proses şartlarında dahi farklı tepkiler göstermesidir. Bu bölümde çeşitli parametrelerin proses performansı üzerindeki etkileri, daha önce yapılmış çalışmalar temelinde özetlenmektedir.

3.4.5.1. Asit Cevher Oranı

HPAL prosesinin en etkili parametrelerinden biri asit cevher oranıdır (a/c, kg/kg). Asit miktarının ekstraksiyon verimi üzerindeki etkisi ve tüketimine bağlı ekonomik kaygılar, asit cevher oranı optimizasyonunu elzem duruma getirmektedir. Daha önce bahsedildiği gibi saprolitik cevherlerde asit tüketici içeriklerden Mg, limonitik cevherlere göre daha fazla miktarda bulunmaktadır. Bu durumda bir limonit cevherinin işlenmesi sonucunda elde edilen liç veriminin saprolitik cevherde de yakalanabilmesi için daha fazla asit kullanılması gerektiği anlamına gelmektedir. Sırasıyla düşük, orta ve yüksek miktarda Mg içeren beslemelere sahip Cawse, Murrin Murrin ve Bulong proseslerinde asit cevher oranları yine sırasıyla 0,38, 0,40 ve 0,52 olarak belirlenmiştir. Öte yandan Ramu projesinde bu oran 0,27 olarak belirtilmiştir. Görüldüğü üzere gerekli olan asit ihtiyacı tamamen cevher mineralojisine göre değişkenlik göstermektedir [9,101].

Krause vd. tarafından asit cevher oranının liç verimi ve serbest asit ile ilişkisi Yeni Kaledonya cevheri için incelenmiştir. Asit cevher oranının artması sonucunda liç verimi ve serbest asit miktarının da arttığı belirlenmiştir. Çalışma sonucunda elde edilen veriler Şekil 3.10'da yer almaktadır [93]. Sonuç olarak, düşük asit konsantrasyonları daha düşük liç verimine ve dolayısı ile palp içerisinde çözünmemiş değerli metallerin geri dönüşümsüz kaybına sebebiyet vermektedir.



Şekil 3.10. Asit cevher oranı değişiminin verim ve serbest asit üzerine etkisi

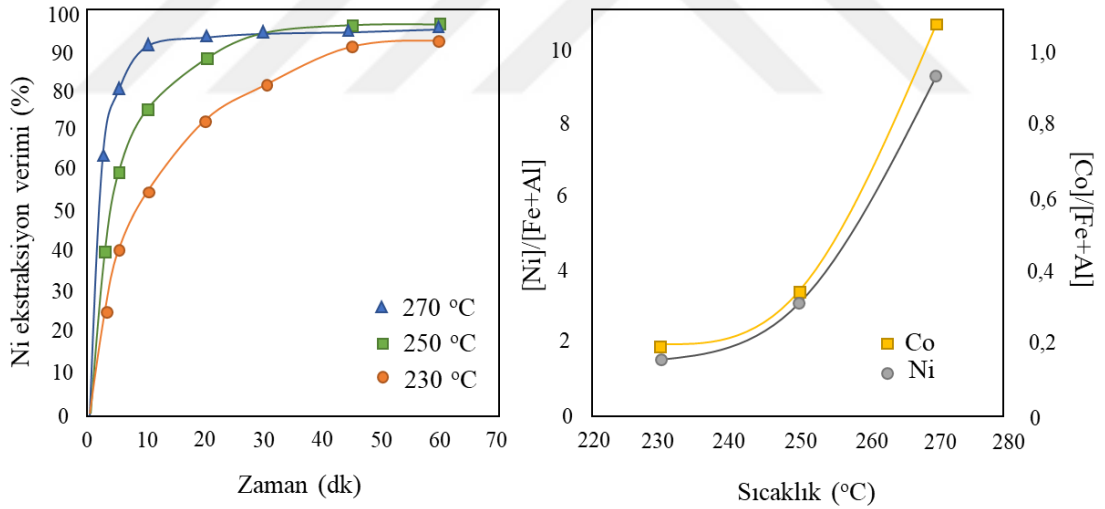
Chou vd. tarafından asit cevher oranı ile liç verimi arasındaki ilişki incelenmiş ve diğer deney koşullarının sabit olduğu çalışmada 0,27 a/c oranında %90 Ni verimi 15.dk sonunda elde edilirken, aynı ekstraksiyon verimine 0,30 a/c oranında 5. dk sonunda ulaşılmıştır. Hidrometalürjik proseslerde sadece değerli metal ekstraksiyon verimini dikkate almak yeterli değildir. Elde edilen PLS, liç sonrası aşamalarda saflaştırılacağı için seçimlilik önem arz etmektedir. Asit yükünün arttırılmasıyla hedeflenen değerli metal verimi yakalanmasına rağmen PLS içerisinde Fe ve Al miktarı da artmış ve bu durum seçimliliğin azalmasına sebep olmuştur. Ayrıca, solüsyon fazında Ni/Fe oranının Ni/Al oranına göre daha hızlı artmış olması, Fe hidroliz reaksiyonlarının Al hidroliz reaksiyonlarından daha hızlı gerçekleştiği çıkarımı ile ilişkilendirilmiştir [70].

Asit ile ilgili bir diğer önemli husus serbest asit değeridir. Genel olarak optimum nikel ve kobalt ekstraksiyon verimi için serbest asit miktarı 30-50 gr/L aralığında değişmektedir. PLS içerisindeki yüksek serbest asit miktarı, nötralizasyon için fazla reaktif tüketimine ve bu bağlamda daha yüksek işletme maliyetine sebep olacaktır. Serbest asidin silika kimyası üzerindeki etkisi CCD aşamasında çamur çökme performansını da olumsuz yönde etkileyebilmektedir [90,103,104].

3.4.5.2. Sıcaklık

Önceki kısımlarda bahsedildiği gibi hedeflenen değerli metal ekstraksiyon veriminin elde edilebilmesi için sıcaklık 240-260°C arasında değişkenlik göstermektedir. 230°C'nin altındaki sıcaklıklarda yüksek ekstraksiyon verimlerinin elde edilebilmesi için daha uzun kalma süresi gerektiği bazı araştırmacılar tarafından belirtilmiştir [9,63,67]. Öte yandan, 270°C'yi aşan sıcaklıklarda, Mg çözünürlüğünün azalması nedeniyle çözünmeyen ve nikel içeren magnezyum sülfat oluşumları meydana gelerek nikel kayıplarına neden olmaktadır [81].

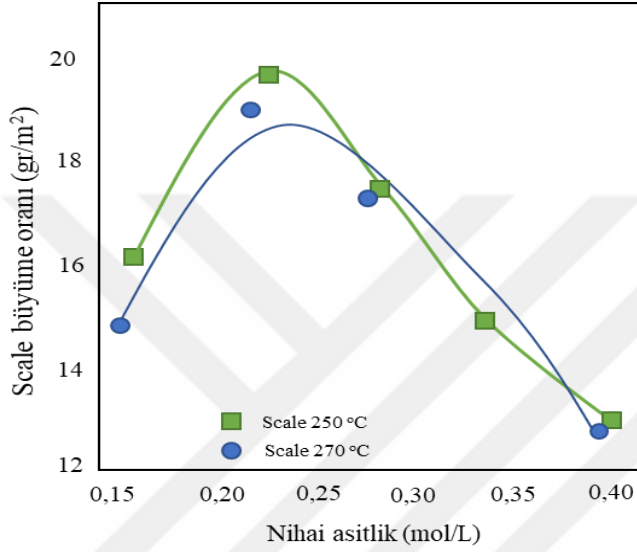
Georgiou ve Papangelakis'in yaptığı çalışmaya göre sıcaklığın 230°C'den 270°C'ye yükseltilmesi liç sıvının kalitesi arttırmıştır. Sıcaklığın artışı, Fe ve Al katyonlarının çökme hızını artırırken aynı zamanda oluşmuş hematit ile alunitin çözünürlüğünün azalmasına sebep olmaktadır. Şekil 3.11'de görüleceği gibi hem Ni hem de Co için seçimlilik altı kat kadar artmıştır. Kobalt çözünme veriminin sıcaklık değişiminden etkilenmediği de belirtilmiştir [74].



Şekil 3.11. Sıcaklık değişiminin Ni verimi ve seçimlilik üzerine etkisi

Liç sıcaklığı, liç sonrası katı atıkta oluşan sülfat miktarı üzerinde de güçlü bir etkiye sahiptir. Sülfat tuzlarından meydana gelen kompleks çökelmeler, yüksek sıcaklıklarda ve yüksek asit/cevher seviyelerinde en fazladır. Yüksek sıcaklıklarda meydana gelecek çökeltme reaksiyonlarının daha fazla olması sebebiyle daha yüksek serbest asit değerleri beklenmiş ancak böyle bir sonuç alınmamıştır [70].

Toronto Üniversitesinde, laboratuvar ölçekli otoklav içerisine titanyum kupon yerleştirilerek 250°C ve 270°C sıcaklıklarda scale oluşum hızı karşılaştırılmıştır. Sıcaklık değişiminin scale büyüme oranından bağımsız olduğu belirtilmiştir. Bununla birlikte, Şekil 3.12'deki scale büyüme verilerinin yalnızca nitel değere sahip olduğu ve kesiksiz proses koşulları altında tahmin edilebilecek scale miktarını göstermeyebileceği vurgulanmıştır [93].



Şekil 3.12. Sıcaklığın scale büyüme hızına etkisi

Dikkate alınması gereken bir diğer husus ise proses sıcaklığındaki artışın, sıcaklık-basınç ilişkisi sebebiyle ekipman tasarımlarında dayanımı yüksek malzemeleri gerektireceği ve dolayısıyla daha maliyetli olacaktır. Örnek vermek gerekirse, sıcaklık değerinin 250°C'den 260°C'ye çıkması basıncın eşzamanlı olarak 40 bar'dan 47 bar değerine yükselmesi anlamına gelmektedir. Ayrıca sıcaklık artışı enerji maliyetlerini de yükseltecektir. Dolayısıyla mümkün olan maksimum nikel ve kobalt ekstraksiyonunun en düşük sıcaklık değeriyle elde edilebilmesi için sistemlerin optimizasyonu gerekmektedir.

3.4.5.3. Karıştırma Hızı

Otoklav içerisinde cevher ve su karışımı olan palp, buhar ve asitle birleşerek liçlenmektedir. Etkin asit-cevher etkileşimi ve otoklavın tüm kompartımanlarında homojen akışın meydana getireceği ısı rejiminin sağlanması için bir dereceye kadar

karıştırma gerekmektedir ve verimsiz karıştırma prosesin performansını kesinlikle azaltmaktadır. Stopic vd., karıştırma hızının nikel ekstraksiyonu üzerinde olumlu bir etkiye sahip olduğunu bildirmiştir [105]. Bu görüşün aksine Georgiou ve Papangelakis (1998), 450 rpm ile 650 rpm arasındaki karıştırma hızının ekstraksiyon verimi üzerinde ihmal edilebilir bir etkiye sahip olduğunu iddia etmektedir [74]. Liu vd., daha yüksek karıştırma hızlarında nikel ve kobalt ekstraksiyonunun yavaşça arttığını ancak, bu parametrenin metal çözünmesi üzerine etkisinin asit cevher oranı ve sıcaklık değişiminden kaynaklanan değişim kadar belirgin olmadığını belirtmiştir. Bu sonuç Chou vd.'nin, nikel ekstraksiyonunun kısa bir ilk karıştırma periyodundan sonra çalkalamadan bağımsız olduğu gözlemine benzemektedir. Tindall ve Muir de karıştırıcı hızının 130 rpm ile 410 rpm arasında belirgin bir değişikliğe sebep olmadığı sonucuna katılmıştır [10,70,106].

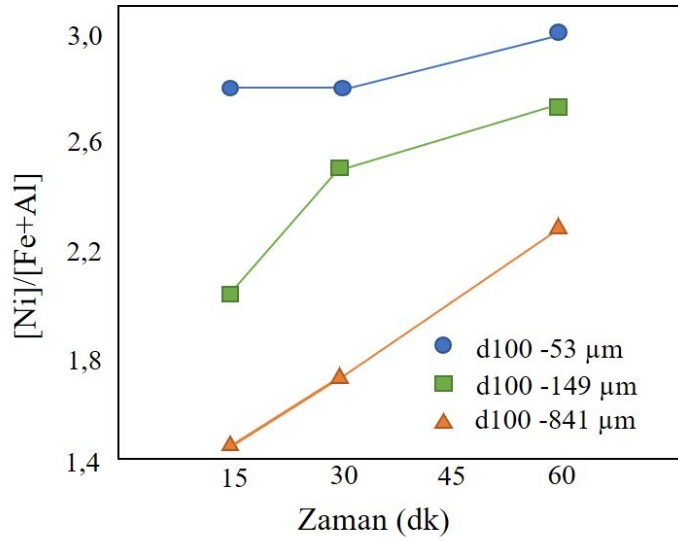
Chalkley ve Toirac, karıştırma etkisini otoklav tasarımında değişiklik yaparak sağlamak istemiş ve karıştırma veriminin scale oluşum hızını azalttığını iddia etmiştir. Moa Bay işletmesinde yapılan tasarımda, buhar giriş hat çapı artırılarak karıştırma etkisinin fazla buhar girişi ile sağlanması amaçlanmış ancak scale oluşum hızını azaltma girişimi başarısız sonuçlanmıştır [9,107]. Sobol ayrıca asit enjeksiyon noktasında cevher bulamacı ve asidin zayıf bir şekilde karıştırıldığında bu durumun scale oluşumunu desteklediğini bildirmiştir [90].

Literatürdeki farklı yaklaşımlara rağmen liç çamurunun çözücü ile homojen teması için ve yetersiz karıştırma kaynaklı fiziksel çökelmelerin önüne geçmek adına katı partikülleri daima askıda tutacak kadar türbülans oluşturacak bir karıştırma rejiminin sağlanması zaruridir.

3.4.5.4. Tane Boyu

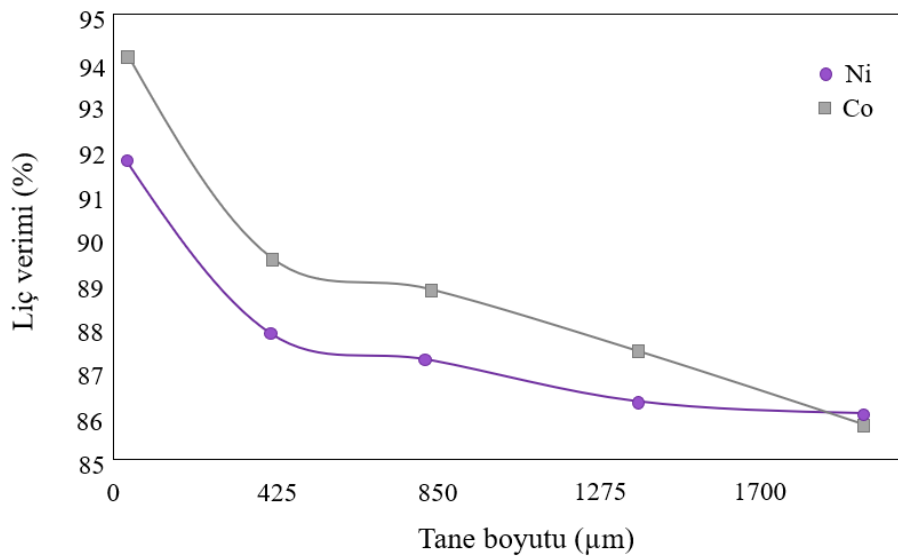
Yeni Kaledonya limonit cevherinde tane boyutundaki değişimin ekstraksiyon ve liç verimi üzerine etkisi Chou vd., tarafından incelenmiştir. Bu kapsamda cevher öğütülerek üst boyutu -841 μm , -149 μm ve -53 μm olmak üzere hazırlanmış ve bu fraksiyonların her biri 250°C, 0.24 asit/cevher oranında liçlenmiştir. Nihai olarak, nikel bazında %95 olarak hesaplanan ekstraksiyon veriminin ve liç kinetiğinin tane boyutundan bağımsız olduğu ancak PLS seçimliliğinde iyileşme meydana geldiği belirlenmiştir. PLS safsızlık konsantrasyonundaki azalmanın ince tanelerdeki yüzey alanı artışı sebebiyle demir ve

alüminyum çökeltisi için ek çekirdeklenme alanı sağladığı sonucuna varılmıştır. Çalışmaya ait bulgular Şekil 3.13'te özetlenmektedir [70].



Şekil 3.13. Tane boyunun seçiciliğe etkisi

Baillie ve Cocks, Weda Bay cevherinin öğütülmesinin yüksek basınçlı asit liçi sırasında kobalt liç verimini iyileştirdiğini bildirmiştir [103]. Tane boyutu küçülmesinin liç verimi üzerine pozitif yönde bir etki sağladığı Kaya tarafından da bildirilmiştir. Liç veriminin özellikle 425 µm'dan daha küçük boyutlarda hem nikel hem de kobalt için arttığı Şekil 3.14'te görülmektedir [108].



Şekil 3.14. Tane boyu değişiminin Ni ve Co verimine etkisi

Araştırmacıların farklı cevherler üzerinde yaptıkları çalışmalardan elde ettikleri farklı sonuçlar bu operasyonel parametrenin de cevher mineralojisine bağlı olduğu sonucunun çıkartılmasına sebep olmaktadır.



4. MALZEME VE YÖNTEM

Bu çalışma için geliştirilen deneysel program üç aşamada tanımlanabilir. İlk aşamada besleme numunesinin fiziksel, kimyasal ve mineralojik özellikleri belirlenmiştir. Ardından basınçlı asit liçi deney düzeneği tasarlanmış ve belirlenen rutinlere göre tekrarlı testler gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonucunda elde edilen PLS, liçlenmiş katı ve scale örnekleri kimyasal ve mineralojik olarak karakterize edilmiştir. Elde edilen sonuçlar değerlendirilerek en iyi deney koşulu belirlenmiştir. Belirlenen koşula bağlı proses şartlarının bir aşama daha iyileştirilebilirliğinin incelenmesi amacıyla proses parametreleri ve liç verimi arasındaki ilişki, yüksek basınçlı asit liçi deneyleri ile irdelenmiştir. Son olarak karışık hidroksit çöktürme deneyleri yapılarak MHP ürünü üretilmiştir. Detaylı liç deneylerinden elde edilen veriler scale oluşumu ve liç verimi gibi spesifik konuları açıklarken, MHP üretim çalışmaları ile belirlenen rutinin genel çerçevede prosese sağladığı faydalar belirlenmiştir.

4.1. Numune Hazırlama

Bu çalışma kapsamında kullanılan numune Manisa ili, Gördes bölgesi lateritik cevherini temsil etmektedir. Numune hali hazırda Meta Nikel Kobalt Madencilik A.Ş. tarafından işletilmekte olan HPAL tesisinin liç beslemesidir. İşleyen prosese kıyasla oluşacak değişikliklerin incelenmesi ve sonuçların ortaya konulması amacıyla yapılan bu çalışmada, cevher temininin tesisten yapılma sebebi hazırlama aşamasında meydana gelebilecek olası farklılıkların önüne geçilmesidir. Tesis beslemesi %70 limonitik ve %30 nontronitik cevher karışımından meydana gelmektedir. Numune, HPAL besleme özelliklerine göre cevher hazırlama işlemlerinden geçtiği için herhangi bir ön uygulamaya gerek kalmamıştır. Şekil 4.1’de turuncu gösterge ile işaretlenmiş canlı akıştan iki ay boyunca, iki saatte bir sıklıkla, iki litre miktarda numune alınarak depolanmıştır. Numune alım işlemi tamamlandıktan sonra tüm numune etüvde 105°C’de kurutulmuş ve kurutulan cevher birleştirilerek temsili numune hazırlama aşamasına geçilmiştir.

Yaklaşık 350 kg numune öncelikle konileme & dörtleme yöntemi ile azaltılmış ve her bir karşılıklı çeyrek kısım toplamı 50 kg olana kadar bu işlem devam etmiştir. Bu aşamadan sonra, numune bölme işlemi öncelikle büyük boy, numunenin azalması ile küçük boy Jones Riffle bölücü kullanılarak 1,5 kg miktara kadar indirilmiştir. Hazırlanan numuneler

Boyut küçültme işlemleri, ağırlıklı olarak ICP-OES, XRD numunelerinin hazırlanması ve tane boyu parametresinin liç verimi üzerine etkisinin belirlenmesi adına 106 µm deney numunesinin hazırlanması amacıyla yapılmıştır. Tüm boyut küçültme işlemleri laboratuvar ölçekli halkalı değirmende yürütülmüştür. Tane boyu parametresi için hazırlanan numunede -106 µm boyutundaki malzeme yaş eleme yöntemi ile beslemeden ayrılarak, sadece elek üstü fraksiyon kontrollü bir şekilde öğütülmüş ve bu şekilde fazla öğütmenin önüne geçilmiştir.

MLA numunesinin hazırlanması sadece eleme işlemini kapsamaktadır. Belirlenen 3 fraksiyon için yaş eleme yöntemi kullanılmış ve analiz esnasında topaklaşmayı önlemek için -20 μm fraksiyonu ultrasonik eleme yöntemi ile uzaklaştırılmıştır.

4.2.Karakterizasyon Çalışmaları

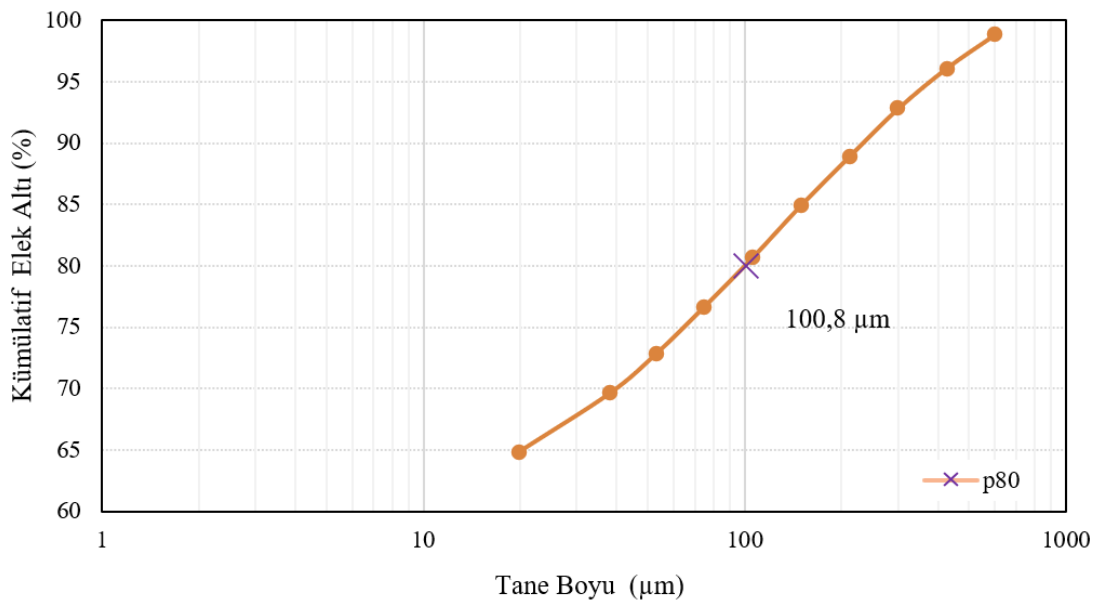
4.2.1. Fiziksel Karakterizasyon

Fiziksel karakterizasyon çalışmaları kapsamında numunenin nemi, cevher kütlesinin cevher hacmine oranına göre hesaplanmış yığın yoğunluğu ve özgül ağırlık ölçümleri yapılmıştır. Özgül ağırlık değeri piknometre ile ölçülmüştür. Nem analizi için numune sabit tartım elde edilene kadar etüvde 105°C'de bekletilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1'de yer almaktadır.

Çizelge 4.1. Temsili numunede yoğunluk, özgül ağırlık ve nem değerleri

	Yığın Yoğunluğu (g/cm ³)	Özgül Ağırlık	Nem (%) (105°C)
Numune	1,065	3,04	5,22

Fiziksel karakterizasyonun son aşamasında, cevherlerin tane boyut dağılımını belirlemek için kurutulmuş temsili numunelerde titreşimli eleme cihazı kullanılarak yaş elek analizleri yapılmıştır. Eleme işleminden sonra her elek için elek üstü fraksiyon ile -20 μm fraksiyonu 105°C'de etüvde kurutulmuş ve tartılmıştır. Elek analizine ait detaylar Şekil 4.2'de yer almaktadır. Beslemenin %80'i, 101 μm boyutundan incedir.



Şekil 4.2. Beslemeye ait boyut dağılımı

4.2.2. Kimyasal Karakterizasyon

Nikel laterit cevher yataklarında çok sayıda element birlikte bulunabilmektedir. Cevherin kimyasal yapısının anlaşılması, liç prosesleri sırasında olası kimyasal reaksiyonlar ve reaksiyon kinetiğine dair bulgular için önemlidir. Ayrıca kimyasal analiz; liçlenmiş katı ve besleme numunesinden elde edilen veriler sayesinde ekstraksiyon verimi ve dolayısı ile optimum şartların belirlenmesinde kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra, cevherin kimyasal analizi, deney aşamasında ne kadar asit kullanılması gerektiğine dair ampirik bir yaklaşımla tahmini miktar bilgisi de verebilmektedir. Mineralojik analizler dışındaki tüm analizler Meta Nikel Kobalt Madencilik şirketine ait Analiz, Ar & Ge ve Üretim Geliştirme Laboratuvar kaynakları kullanılarak yapılmıştır.

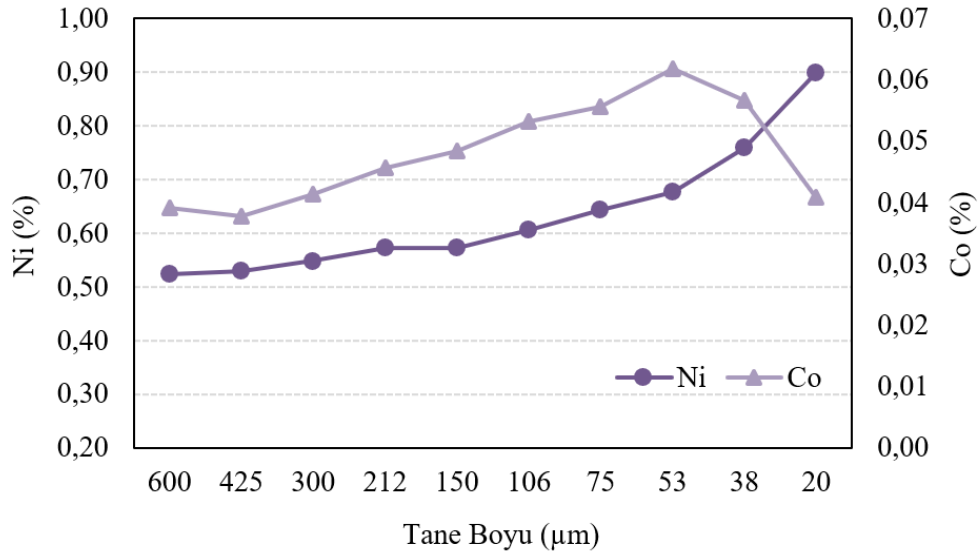
Tüm elementel analizler, İndüktif Eşleşmiş Plazma (ICP) yöntemi kullanılarak yapılmıştır. ICP-OES ve Leco kullanılarak belirlenmiş olan besleme ve fraksiyonel kimyasal analiz verileri Çizelge 4.2’de yer almaktadır. Analiz sonucunda besleme Ni ve Co içeriği sırasıyla %0,80 ve %0,04 olarak belirlenmiştir. Mineralojik inceleme aşamasında da detaylandırılacak olmasına karşın cevher beslemesinin içeriğinde majör olarak demir, silis ve kalsiyum bulunduğu söylenebilir. Silis ile krom içeriği eritiş yöntemi kullanılarak sırasıyla %10,80 ile %1,40 oranında ölçülmüştür.

Çizelge 4.2. Besleme ve fraksiyonel kimyasal analiz verileri

Tane Boy (µm)	LECO (%)		ICP-OES (%)						
	S	C	Al	Ca	Fe	Mg	Mn	Ni	Co
Besleme	0,41	2,92	2,91	5,22	21,03	3,56	0,26	0,80	0,044
-600+425	0,19	4,87	0,64	9,04	18,73	3,72	0,22	0,52	0,039
-425+300	0,13	5,03	0,57	9,53	19,21	3,73	0,22	0,53	0,038
-300+212	0,15	5,04	0,67	9,73	19,75	3,99	0,24	0,55	0,041
-212+150	0,09	4,83	0,77	9,27	19,33	3,98	0,26	0,57	0,046
-150+106	0,25	4,89	0,77	9,43	19,44	4,12	0,29	0,57	0,048
-106+75	0,12	4,85	0,82	8,89	19,10	4,09	0,32	0,61	0,053
-75+53	0,39	4,86	0,85	9,09	19,60	4,17	0,36	0,64	0,056
-53+38	0,16	5,0	0,81	9,12	20,42	4,30	0,39	0,68	0,062
-38+20	0,12	5,62	0,72	9,45	20,55	4,55	0,36	0,76	0,057
-20	0,53	1,79	4,09	3,02	21,81	3,27	0,25	0,90	0,041

Fraksiyonel dağılıma bakıldığında Ni, Al ve Ca dışındaki elementlerin hemen hemen her boyutta homojen dağılım gösterdiği söylenebilmektedir. Ni ve özellikle Al içeriği en ince

boyutta yoğunlaşırken Ca miktarının azaldığı görülmektedir. Nikel ve kobalt miktarının boyuta bağlı değişimi Şekil 4.3'te gösterilmektedir.



Şekil 4.3. Boyut dağılımına bağlı nikel ve kobalt içeriği

4.2.3. Mineralojik Karakterizasyon

Lateritik cevherin mineralojisi sadece nikel ve kobaltın değil aynı zamanda safsızlıkların da liç kinetiği ve ekstraksiyon verimi için önemli bir role sahiptir. İşlenme sonucunda oluşacak nihai atık da beslemenin başlangıç özelliklerine bağlıdır. Önceki bölümlerde bahsedilen scale oluşumu mineralojiden büyük ölçüde etkilenmektedir. Ayrıca liç esnasında doğrudan liç işlemini takip eden proses aşamasında da dolaylı olarak prosesi etkilemektedir. Tüm bunlar sebebiyle lateritik cevherlerdeki mineralleri belirlemek ve mümkünse bunları mümkün olduğunca doğru bir şekilde ölçmek oldukça önemlidir.

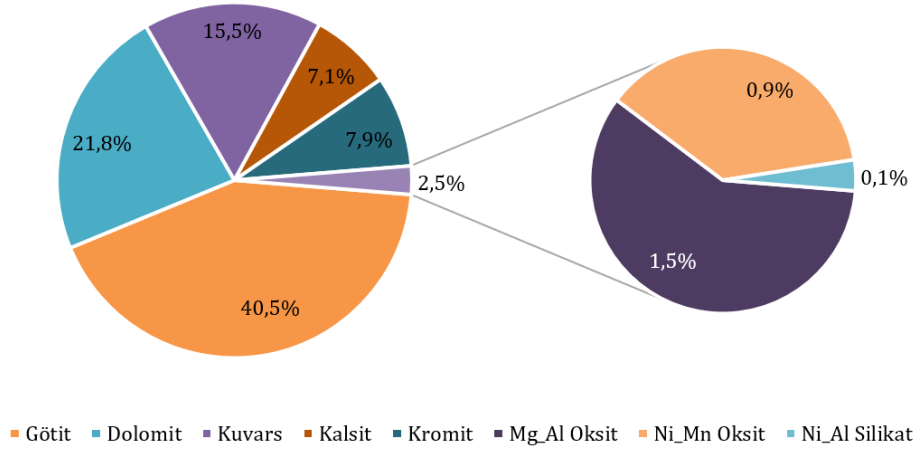
Besleme numunesinde modal mineraloji ve mineral serbestleşme, bağlılık durumlarının incelenmesi için mineral serbestleşme analizi (MLA) kullanılmıştır. Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü'nde (MTA) bulunan FEI MLA 650F cihazı ile modal mineralojik birleşim analizi, Bruker Xflash 6030 Dual ESD sistemi ile SEM (Scanning Electron Microscope) destekli görüntü (BSE, back-scattered electron) ve EDS (Energy Dispersive Spectrometry) analizleri yapılmıştır. MLA analizi için numuneler -106+53 µm, -53+38 µm ve -38+20 µm fraksiyonlarda olmak üzere dar bir dağılımda hazırlanmıştır. 20 µm boyutundan daha ince fraksiyon analizler esnasında topaklanmaya ve dolayısıyla yanlış serbestleşme verisine sebep olduğu için numuneden ayrılmıştır.

MLA analizlerine başlamadan önce numunelerin mineral içerikleri ile ilgili bilgi elde edebilmek amacıyla yine MTA laboratuvarlarında cevher mikroskobisi ve XRD analizi yapılmıştır. Cevhere dair minerallerin kabaca tayin edilebilmesi adına yapılan mikroskop incelemesinde çoktan aza doğru limonit (götit ve lepidokrosit), kromit, manyetit, mangan mineralleri, galenit, sfalerit ile tek bir numunede olduğu belirtilen minör miktarda millerit minerali tespit edilmiştir. Numunenin XRD analizi sonucunda ise dolomit, kuvars, kalsit, götit, hematit, serpantin grubu mineraller ile manyetit tespit edilmiştir.

Beslemede çok düşük miktarda kobalt olması sebebi ile MLA analizinde nikel birlikteliklerine odaklanılmıştır. Nikel içeren minerallerin Ni-Mn oksit, Ni-Al silikat, Ni sülfür ve Mn oksit olduğu dikkat çekmektedir. Tüm fraksiyonlarda götit mineralinin baskın mineral olduğu belirlenmiştir. Saptanan minerallerin fraksiyonel bazda dağılımı ve majör içeriklere göre oluşturulmuş ortalama dağılım oranı Çizelge 4.3 ile Şekil 4.4'te yer almaktadır.

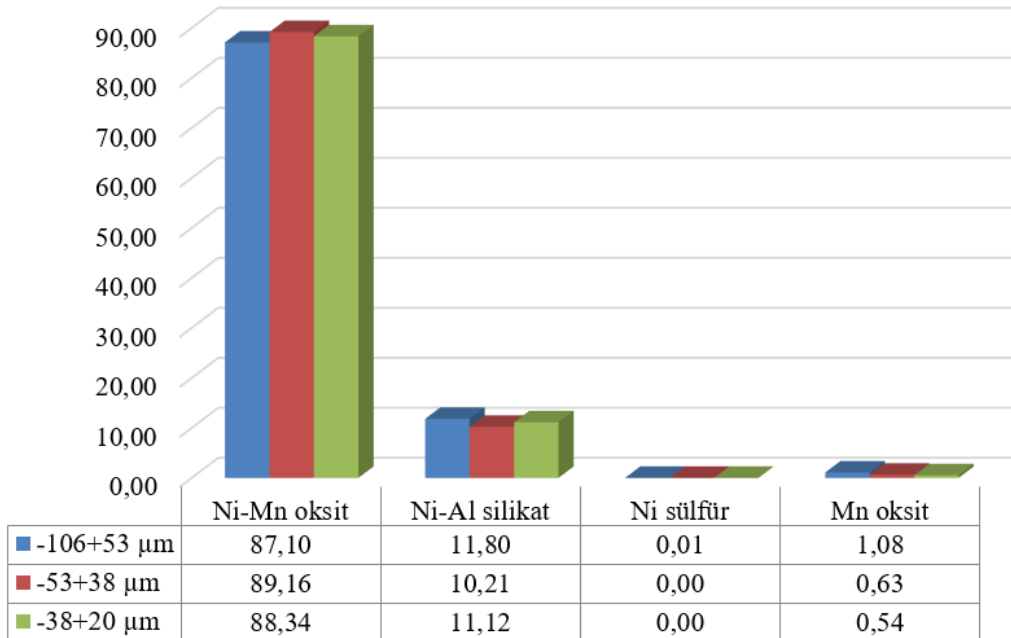
Çizelge 4.3. Lateritik numunede modal mineraloji

Mineral adı	Fraksiyonel bazda dağılım (%)		
	-106+53 µm	-153+38 µm	-38+20 µm
Kuvars	17,51	14,05	14,97
Götit	38,48	42,67	40,34
Dolomit	22,78	20,19	22,52
Kalsit	7,49	6,25	7,52
Kromit	7,23	9,65	6,89
Klorit	0,22	0,25	0,22
Mg-Al oksit	1,27	1,68	1,31
Ni-Mn oksit	0,81	0,97	0,97
Ni-Al silikat	0,09	0,09	0,1
Mn oksit	0,09	0,01	0,01
Ni sülfür	0,09	0,00	0,00
Ankerit	0,45	0,43	0,42
Mika	0,57	0,39	0,44
Serpantin	0,41	0,46	0,75
Manyetit	0,51	1,01	1,41
Jadeit	0,99	0,85	0,8
Diğer	1,01	1,05	1,33
Toplam	100,00	100,00	100,00



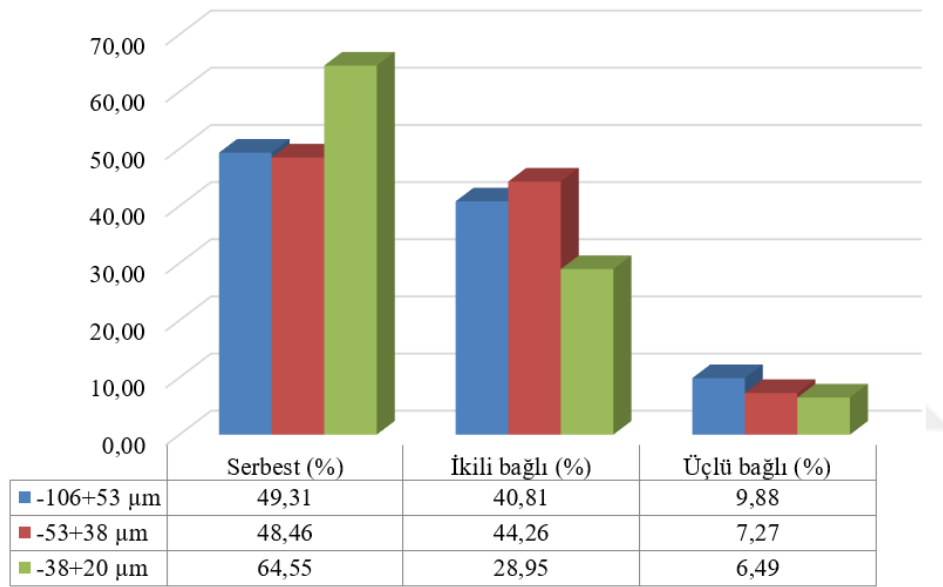
Şekil 4.4. Tüm fraksiyonlar için ortalama modal mineraloji

Nikel içeren mineraller için sadeleştirilmiş modal mineralojik birleşim incelendiğinde, nikelin ana kaynağının tüm fraksiyonlarda yoğunlukta olan Ni-Mn oksit minerali olduğu görülmektedir. Nikelin Şekil 4.5'te sunulan elementel bazda dağılım verileri incelendiğinde önceki sonuçlar gibi tüm numunelerde toplam Ni değerinin büyük bir kısmının Ni-Mn oksit, daha az bir kısmının Ni-Al silikat ve çok az miktarlarda değişen oranlarda Mn oksit ile Ni sülfür kaynaklı olduğu görülmektedir. Serbestleşme verileri de bu mineraller odağında incelenmiştir.

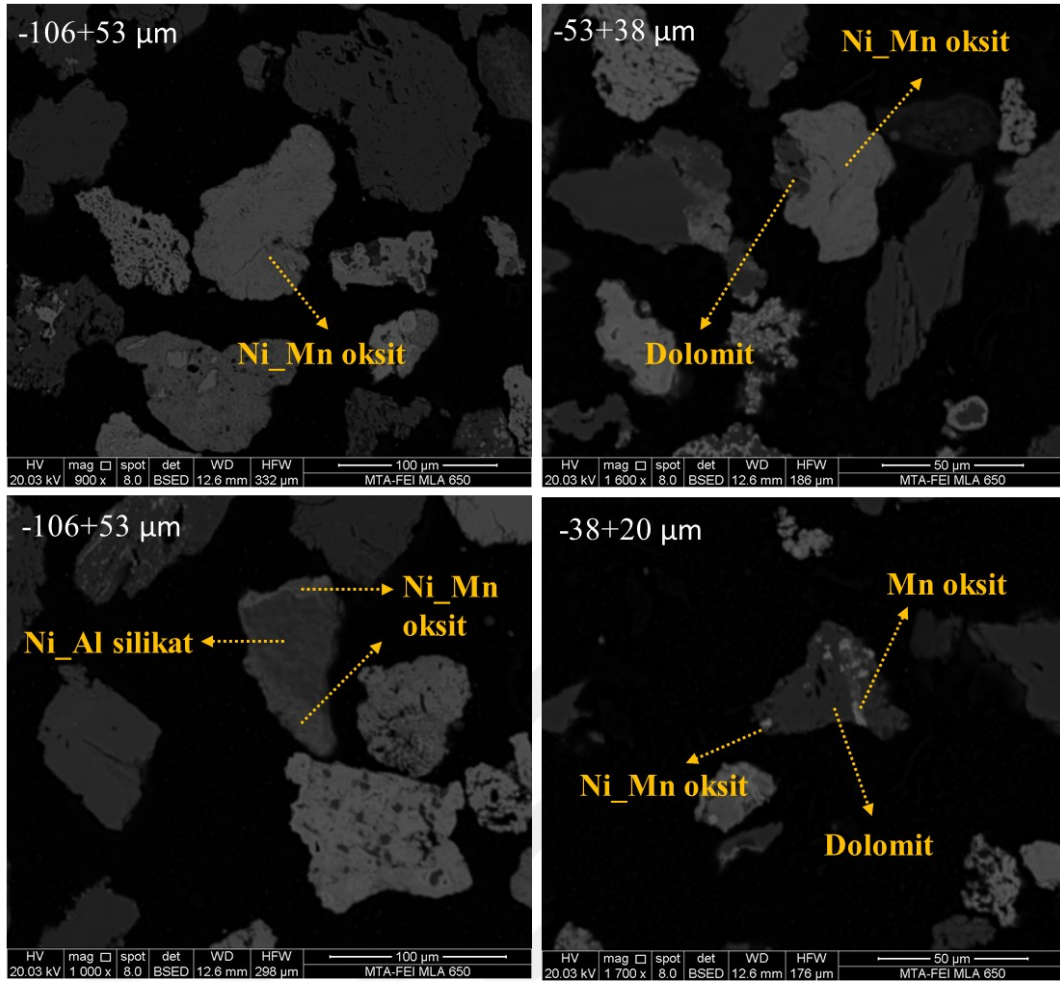


Şekil 4.5. Nikele ait elementel dağılım (%)

Nikel içeren mineraller belirlenmiş olmasına rağmen cevher içerisinde belirgin bir nikel minerali bulunmamaktadır. Serbestleşme analizine göre Ni-Mn oksit mineralinin -106+53 μm fraksiyonunda serbestleşme derecesi %49,31 değerindedir. Bir alt fraksiyon olan -53+38 μm aralığındaki numunede serbestleşme derecesi %48,46 değerindedir. En ince fraksiyona ait serbestleşme derecesi ise %64,55 olarak belirlenmiştir. Mineral ikili veya üçlü kenetlenmeleri tüm fraksiyonlarda başlıca götit, jadeit, kuvars, dolomit, Ni-Al silikat, kromit, Mn oksit ve kalsit, değişen çok az miktarda da diğer gang ve cevher mineralleri ile yapmaktadır. Ni-Mn oksit mineralinin serbestleşme tablosu Şekil 4.6'da sunulmaktadır. Ayrıca minerallerin BSE görüntüleri de Şekil 4.7'de yer almaktadır.

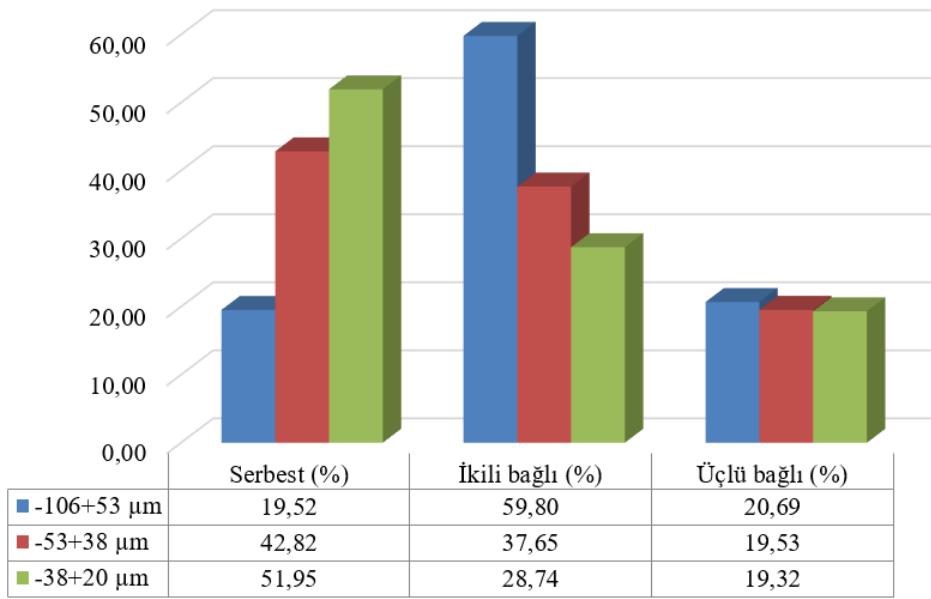


Şekil 4.6. Ni-Mn oksit fraksiyonel serbestleşme verileri

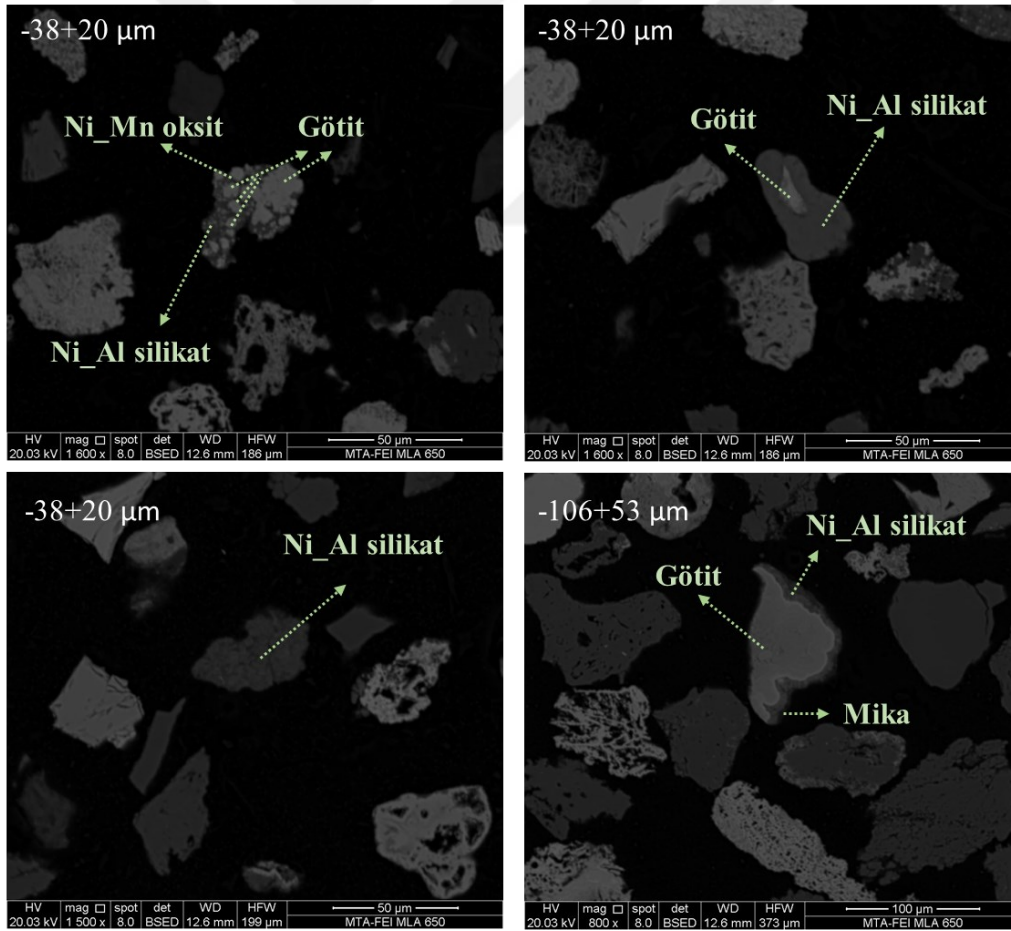


Şekil 4.7. Ni-Mn oksit BSE görüntüleri

Ni-Al silikat mineralinin yine aynı fraksiyonlarda iri boyuttan ince boyuta doğru sırasıyla serbestleşme dereceleri %19,52, %42,82 ve %51,95 olarak hesaplanmıştır. Mineralin tüm fraksiyonlarda ikili ve üçlü kenetlenmeleri başlıca götit, Ni-Mn oksit, jadeit, kaolin değişen çok az miktarda da diğer gang ve cevher mineralleri ile yapmaktadır. Ni-Mn oksit mineralinin serbestleşme tablosu ile tanelerin BSE görüntüleri Şekil 4.8 ve Şekil 4.9’da yer almaktadır. Bu görsellere ait EDS sonuçları EK-1 kısmında yer almaktadır.

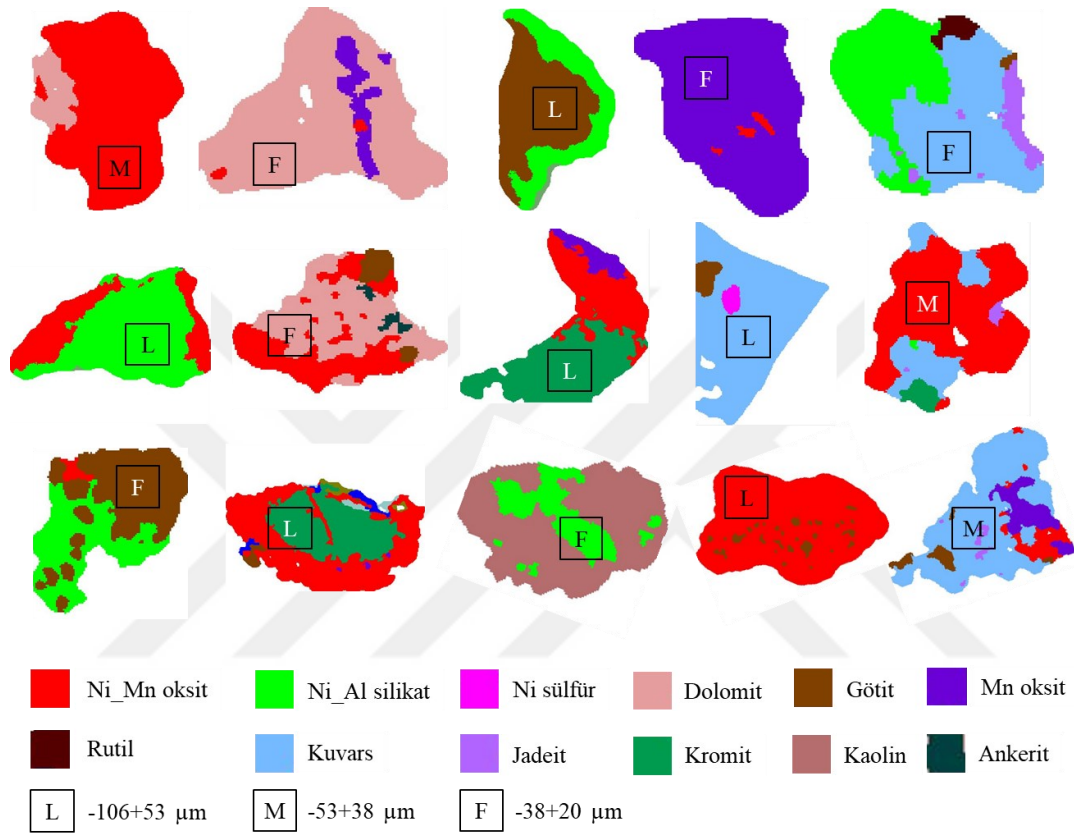


Şekil 4.8. Ni-Al silikat fraksiyonel serbestleşme verileri



Şekil 4.9. Ni-Al silikat BSE görüntüleri

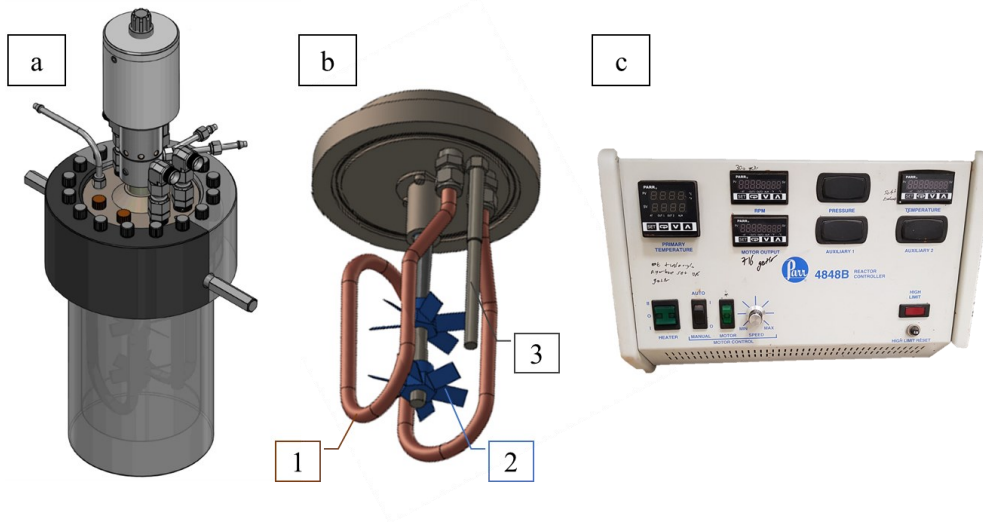
Daha önceden de bahsedildiği gibi lateritleşme sürecinde kayalar bozunmaya uğrayarak yer değiştirme mekanizmaları devreye girmiş ve kompleks cevherleşmeye sebep olmuştur. Elde edilen mineralojik bulgular da bu yargıyı destekleyici sonuçlar vermektedir. Cevher içerisinde bulunan bazı ikili, üçlü ve çoklu bağlı tanelere ait görüntüler Şekil 4.10’da sunulmaktadır.



Şekil 4.10. Çeşitli fraksiyonlara ait örnek MLA mineral haritalaması

4.3.Deney Düzenegi

Yüksek basınçlı asit liç testleri Parr marka, 4581 model laboratuvar ölçekli asit besleme sistemi ile donatılmış, tek bölmeli, dikey titanyum otoklavda gerçekleştirilmiştir. İlgili ekipman toplam hacmi 3,7 litre, maksimum basınç ve sıcaklık limitleri sırasıyla 69 bar ve 300°C’dir. Cihaz, ısıtma mantosunu harekete geçiren bir sıcaklık enstrümanı ve içinden soğutma suyu geçen bir serpantin hat vasıtasıyla $\pm 1^\circ\text{C}$ aralıkta otomatik sıcaklık kontrolü sağlamaktadır. Ayrıca, çamurda etkili karışım sağlanabilmesi için çift kat bıçaklı manyetik tahrikli karıştırıcı mevcuttur. Otoklavın bahsedilen bölümlerine ait görseller Şekil 4.11’de yer almaktadır.



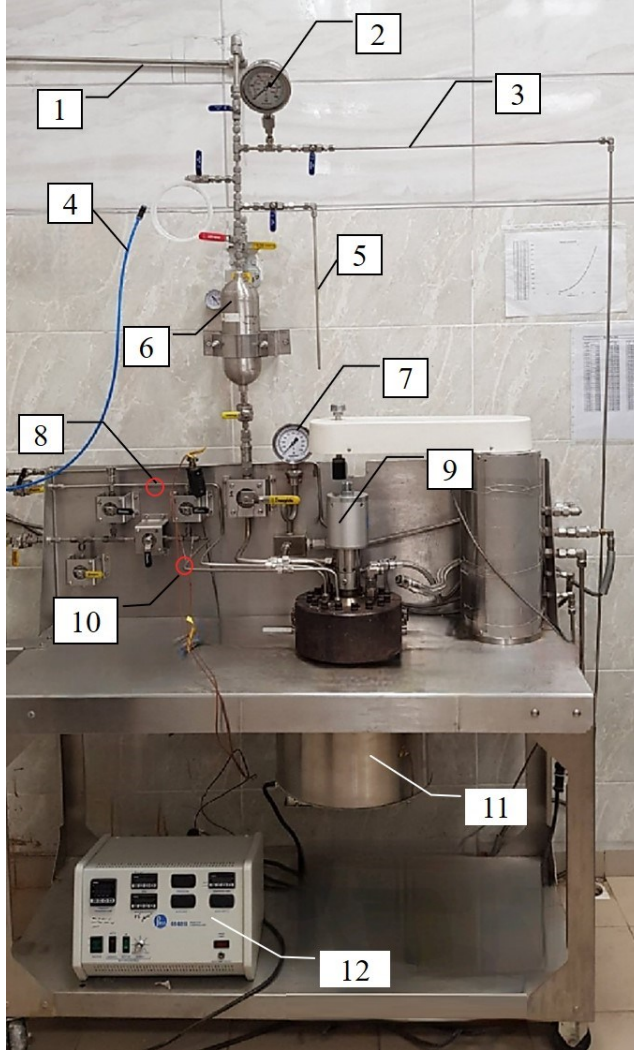
Şekil 4.11. Otoklav detayları (a: gövde, b: karıştırıcı başlık b1: soğutma serpantini, b2: karıştırıcı, b3: numune alma hattı, c: kontrol paneli)

Deneyisel çalışmaların mevcut proses koşullarını mümkün olan en iyi şekilde temsil edebilmesi amacıyla sistem üzerinde bazı modifikasyonlar da yapılmıştır. Yüksek basınca dayanıklı paslanmaz çelik asit tüpü, güvenlik için çift izolasyon vana sistemi, negatif basınçlandırma için vakum pompası, vakum hattı ve asit dozajı için azot tüpü sistemin temel bileşenlerini oluşturmaktadır. Tasarlanan deney düzeneği Şekil 4.12’de yer almaktadır.

Öncelikle, liç koşullarına ulaşan sistemde (254°C, 46 bar), herhangi bir zaman diliminde asidin otoklava dozajlanabilmesi için yüksek basınca dayanıklı bir asit tüpü sisteme entegre edilmiştir. Bir diğer husus, yüksek basınçlı otoklav ortamına asidin girebilmesi için iç basınçtan daha yüksek bir basınç kaynağı ihtiyacıdır. Bu kaynak, yüksek basınçlı bir azot tüpünün sisteme eklenmesiyle sağlanmıştır. Her ne kadar asit dozajının tamamlanmasının ardından izolasyon vanaları ile gaz girişi kesilse de gazın numuneye temas ihtimali göz önünde bulundurularak azot gazı seçilmiştir. Azotun bir inert gaz olması, numune ile temasında dahi istenmeyen kimyasal reaksiyonları meydana getirmeyecek ve bu bağlamda liç kimyasına etki etmeyecektir [109].

Asidin otoklav içerisine kademeli şekilde eklenebilmesi için ilk dozajı takip eden süreçte tüpün hızla doldurulması gerekmektedir. Asit tüpündeki fazla basıncın sistemden uzaklaştırılması için deşarj vanaları ve hattı (Şekil 4.12, 3) tasarlanmış, ardından tüp

negatif basınçlandırılarak (Şekil 4.12., 4) yüklenecek asit tüp içerisine alınmaktadır. Bu modifikasyonlar sayesinde otoklav 250°C ve 46 bar basınç altındayken sisteme sülfürik asit beslenmesi 1 dakika süreyi geçmeyecek şekilde tamamlanabilmektedir.



1. Azot hattı
2. Azot hattı basınç göstergesi
3. Azot deşarj hattı
4. Vakum hattı
5. Asit emiş hattı
6. Asit tüpü
7. Otoklav basınç göstergesi
8. Numune alma hattı
9. Otoklav karıştırıcısı
10. Fazla basınç deşarj hattı
11. Isıtma mantosu
12. Kontrol enstrümanı

Şekil 4.12. Deney düzeneği

Çözünme reaksiyonları sonucunda meydana gelen gazlar sistemde fazla bir basınç (over pressure) meydana getirmektedir. Bu basıncı kontrol altına alabilmek için sisteme fazla basınç deşarj hattı (Şekil 4.12., 10) eklenmiş ve basınç daima 46 bar olacak şekilde sabit tutulmuştur.

4.4.Deneysel Çalışmalar

4.4.1. Yüksek Basıncılı Kademeli Asit Liçi Testleri

Liç testleri temel olarak iki başlıkta yürütülmüştür. Bunlardan ilki tek değişkenin asit dozajlama modeli olduğu, diğeri ise ilk çalışma sonucunda elde edilen en iyi koşulun optimize edilebilme olasılığının incelendiği çalışmalardır. İlk çalışmalar kademeli asit liçi olarak adlandırılmış ve değişken oranlarda asit ilavesinin sistemde meydana getireceği değişikliğin belirgin bir şekilde saptanabilmesi için asit cevher oranı, liç sıcaklığı, tane boyu, karıştırıcı hızı ve liç süresi sabit tutulmuştur. Bu çalışma aynı zamanda endüstriye yönelik bir iyileştirme arzusu barındırdığından deney parametreleri mevcut proses koşulları ile aynı seçilmiştir.

Kademeli asit liçinde, asit cevher oranı yani toplam asit miktarı sabit tutulmuş ve bu miktar, belirlenen sürede otoklav içerisine tek, iki ve üç kademe olacak şekilde enjekte edilmiştir. Lateritik cevherin karmaşık mineralojisi ve dokusu nedeniyle her aşamada gerekli asit miktarını hesaplamak mümkün olmadığından asit dağılım oranları eşit, artan ve azalan oranda olacak şekilde planlanmıştır. Asit dozajlama zamanı, 6 kompartımanlı otoklav tasarımına göre ve palpın bu kompartımanlar içerisinde kalma süresi dikkate alınarak belirlenmiştir. Bir diğer deyişle liç prosesi devam ederken asidin aslında otoklavın hangi kompartımanına enjekte edildiği bilgisini temsil etmektedir.

Liç deneylerinin tümünde kütlece %38 katı içerecek şekilde hazırlanmış palp otoklav içerisine konulmuş ve otoklavın mekanik bağlantıları yapılmıştır. Isıtıcı sisteminin çalıştırılmasıyla otoklav ortamı yaklaşık 1 saat içerisinde 250°C ve 40 bar koşullarına ulaşmaktadır. Bu koşulların sağlanması ile yüksek saflıkta (%96-98) sülfürik asit, azot tüpü vasıtasıyla 55 bar basınçlandırılmış tüpten otoklav içerisine dozajlanmıştır. Liç süresi ilk asit dozajının tamamlanması ile başlamış kabul edilmektedir. Asidin sisteme girmesiyle başlayan reaksiyonlar sonucunda hızla yükselen sıcaklık ve basınç koşulları, fazla basınç deşarj vanası ve soğutma suyu ile kontrol altında tutulmaktadır. Sistem dakikalar içerisinde dengeye ulaşmakta ve liç süresince 254°C ve 46 bar değerinde sabit tutulmaktadır.

İki kademe ve üç kademe asit ilavesinin yapıldığı deneylerde asit tüpünün tekrar hesaplanan miktar kadar asit yüklenmesi için tüp içerisindeki basıncın deşarj edilmesi

gerekmektedir. İzolasyon vanaları ile sistemden bloke edilen asit tüpünün içerisinde bulunan 50 bar basınç deşarj hattı vasıtasıyla boşaltılmakta ve vakum pompası ile tekrar asit dolumu yapılmaktadır. Deneylere ait asit miktarının dozaj sayısı (kademe), oransal dağılımı ve otoklav içerisine dozajlama zamanına dair özet Çizelge 4.4’de yer almaktadır. Çizelgede, deneysel sonuçların değerlendirme esnasında kolaylık sağlaması açısından kullanılacak olan kısa kodlar da yer almaktadır. Bu kısa kodlarda kullanılan sembollerden sayı asidin kaç kademe eklendiği bilgisini verirken, “E” kodu eşit, “D” kodu azalan (düşen) ve “A” kodu artan oranlarda dozaj dağılımını ifade etmektedir.

Çizelge 4.4. Asit dozaj prosedürü

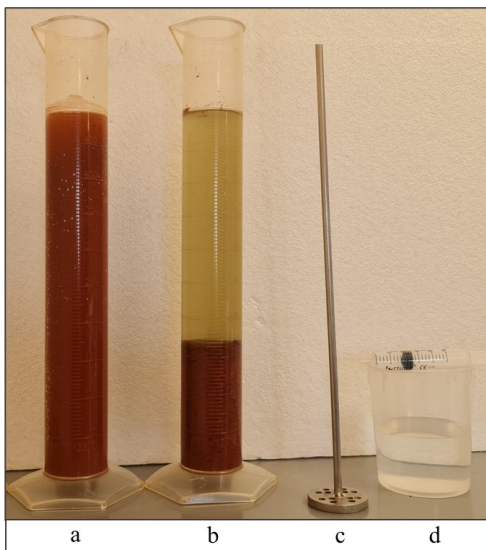
Kademe	Asit dozaj dağılımı	Deney kısa kod	Dağılım oranı	Asit ekleme zamanı
1	Tek kademe, asidin tamamı	STD	100%	Deney başlangıcında
2	İki kademe asit dozajı, eşit oranda	2K-E	50%	1. dozaj deney başlangıcında
			50%	2. dozaj deneyin 10. dakikasında
2	İki kademe asit dozajı, azalan oranda	2K-D	70%	1. dozaj deney başlangıcında
			30%	2. dozaj deneyin 10. dakikasında
2	İki kademe asit dozajı, artan oranda	2K-A	30%	1. dozaj deney başlangıcında
			70%	2. dozaj deneyin 10. dakikasında
3	Üç kademe, eşit oranda	3K-E	34%	1. dozaj deney başlangıcında
			34%	2. dozaj deneyin 10. dakikasında
			32%	3. dozaj deneyin 20. dakikasında
3	Üç kademe, azalan oranda	3K-D	50%	1. dozaj deney başlangıcında
			30%	2. dozaj deneyin 10. dakikasında
			20%	3. dozaj deneyin 20. dakikasında
3	Üç kademe, artan oranda	3K-A	20%	1. dozaj deney başlangıcında
			30%	2. dozaj deneyin 10. dakikasında
			50%	3. dozaj deneyin 20. dakikasında

Liç süresinin tamamlanmasıyla otoklav 60°C’ye kadar soğutulmuş ve otoklav tartımı alınmıştır. Otoklav içerisinden liçlenmiş çamurdan temsili numune alınmış ve ardından kalan tüm çamur basınçlı filtre ile süzölmüştür. PLS için elementel, yoğunluk, serbest asit analizleri elde edilen süzöntüden yapılmıştır. Numunenin otoklav içerisinden alınmasını takiben otoklav yıkanıp hava ile kurtulmuş, tartım alınmış ve ilk tartım arasındaki fark scale oluşum miktarı olarak kaydedilmiştir. Bazı deneyler sonucunda miktarca fazla oluşan scale, kazınarak otoklavdan ayrılmış ve karakterizasyon için ICP ve XRD analizi yapılmıştır.

Çamur numunesi PLS içerisindeki çözünmüş metallerin yeniden çökmesini engellemek amacıyla 1 pH değerli yıkama suyu kullanılarak yıkanmıştır. Yıkama işleminin iki ana amacı vardır. Bunlardan ilki katı partiküller üzerinde sıvanmış PLS’nin giderilerek katıda

güvenilir elementel analiz verilerine ulaşılmasıdır. Bir diğer husus ise PLS ile katının tamamen birbirinden ayrılarak çamur içeriğinde bulunan serbest asit kaynaklı reaksiyonların sürmesinin engellenmesidir. Hacimsel olarak 1:5 oranında çamur ile yıkama suyu karışımı 500 mL mezür içerisine alınmış ve üzerine flokülant eklenerek karıştırıcı aparat (plunger) ile karıştırılmıştır. Çamur çökme süresinin tamamlanmasıyla solüsyon fazı mezürden uzaklaştırılmış, eksilen miktar kadar yıkama suyu ilave edilerek işlem tekrarlanmıştır. Bu yıkama adımı her numune için 6 kez tekrarlanmıştır. Son aşamada numune saf su ve ardından aseton ile yıkanmaktadır. Özgül ağırlık, elementel analiz (ICP), bazı deney koşulları için XRD analizlerinde yıkanmış ve etüvde 105°C’de kurutulmuş katı numuneler kullanılmıştır.

Yıkama işlemi aynı zamanda çamur çökme davranımının da tanımlandığı standart bir flokülasyon deneyidir. Bu kapsamda yüksek molekül ağırlıklı, iyonik olmayan özellik taşıyan toz flokülant kütlece %0,1 konsantrasyonda hazırlanmış ve tüm deneylerde 10 ml dozaj kullanılmıştır. Konsantrasyon değeri, tesiste flokülant performans saptama çalışmalarında uygulanan prosedüre göre belirlenmiştir. Dozaj miktarı ise, STD koşuldaki kabul edilebilir hız limiti dikkate alınarak belirlenmiş ve referans değer olarak kabul edilmiştir. Yıkama adımı ile paralel olarak hem fiziksel çökme süresi hem solüsyon fazında berraklık değerleri kayıt altına alınmış ve sonuçlar karşılaştırılmıştır. Bu sayede deney parametrelerindeki değişimin çamur çökme davranımı üzerine etkileri de incelenmiştir. Çalışma kapsamında kullanılan materyaller Şekil 4.13’te yer almaktadır.



Şekil 4.13. Flokülasyon materyalleri a) yıkama suyu ve liç çamuru karışımı, b) çökme sonrası faz farkı, c) plunger d) flokülant ve enjektör

Kademeli asit liçi deneyleri her bir koşul için en az 3 kere olmak kaydıyla tekrarlanmıştır. Her tekrar için yukarıda bahsedilen prosedür uygulanmıştır. Tekrarlı testler sonucunda elde edilen scale oluşum miktarı ile ekstraksiyon verimi verileri SPSS programı kullanılarak incelenmiş ve veriler arasındaki anlamlılık ilişkilerine dayanarak en iyi koşul belirlenmiştir. Belirlenen koşul üzerinde daha fazla iyileştirme yapmanın mümkün olup olmadığını anlamak amacıyla STD koşul ile karşılaştırılabilir olacak şekilde bazı parametreler için liç testleri tekrarlanmıştır.

4.4.2. Koşul İyileştirme Testleri

Yüksek basınçlı kademeli asit liçi testleri sonucunda belirlenen en iyi koşul için tane boyu, asit cevher oranı, karıştırıcı hızı ve sıcaklık parametreleri denenmiştir. Bu parametreler belirlenirken günümüze kadar yapılan literatür çalışmaları ve parametrelerin çözünme mekanizmaları üzerinde etkisi dikkate alınmıştır. Mevcut parametreler tesis kurulum aşamasında ilgili cevheri en iyi şekilde işlenmesine olanak sağlayacak şekilde tasarlandığı için parametre değerlerinin seçimi ya maliyet düşürücü ya da literatürde kabul görme durumuna göre seçilmiştir. Aslında, koşul iyileştirme testlerinin amacı belirlenen parametrelerin değerli metal ekstraksiyon verimi üzerinde nasıl bir etki yaratacağının incelenmesidir. Çizelge 4.5'te sadece değişen parametreler ve parametre değerleri yer almaktadır. Her bir deneyde tek bir koşul değiştirilerek o koşulun liç prosesi üzerine etkisi incelenmiştir. Verilerin standart koşul ile karşılaştırılabilmesi amacıyla bazı koşullar STD kodlu deneyler için de gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.5. Optimizasyon test parametreleri

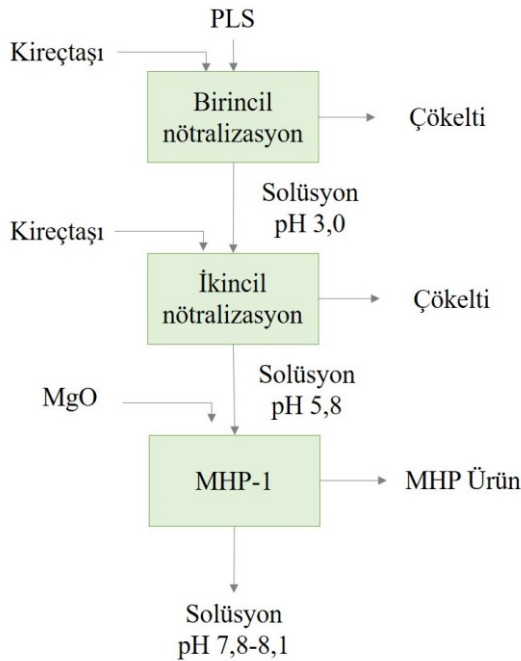
Asit Dozaj Dağılımı	Deney Kodu	Parametre	Parametre Değeri
3K-E	K300	Tane Boyu	d ₁₀₀ -300 µm
3K-E	K106	Tane Boyu	d ₁₀₀ -106 µm
STD	S106	Tane Boyu	d ₁₀₀ -106 µm
3K-E	K245	Sıcaklık	245°C
3K-E	K257	Sıcaklık	254°C
3K-E	K260	Sıcaklık	260°C
STD	S260	Sıcaklık	260°C
3K-E	K40	Asit cevher oranı	0,40
3K-E	K45	Asit cevher oranı	0,45
3K-E	K48	Asit cevher oranı	0,48
STD	S48	Asit cevher oranı	0,48
3K-E	K1000	Karıştırıcı hızı	1000 RPM
STD	S1000	Karıştırıcı hızı	1000 RPM

4.4.3. Liç Kinetiği Testleri

Liç kinetiğinin belirlenmesi için incelenmesine karar verilen koşullarda deney tekrarı yapılmış ve belirlenen sürelerde otoklav numune alma hattı vasıtasıyla otoklav içerisinden numune alınmıştır. Liçin 8., 18., 28., 40., 50., 60. ve 70. dakikasında her bir seferde 250-330 gr arası numune yüksek basınca dayanıklı numune alma tüpüne ve oradan 500 mL erlen içerisine aktarılmıştır. Numune alım zamanı ile 3 kademe asit dozaj deneylerinde asit ilave zamanının çakışmaması için numune alımı ilk yarım saat 8, 18 ve 28. Dakikada gerçekleştirilmiş ve verilerin karşılaştırılabilmesi için tüm numune alım süreleri bu şekilde planlanmıştır. Her bir numune alımında eksilen palp kayıt altına alınmış ve kütle denkliği yapılarak liç verimi hesaplanmıştır. Ayrıca tüm numunelerde liç sonrası yıkama prosedürü aynı şekilde uygulanmıştır. Liç kinetiği çalışmasında, liç süresi 70 dk sürdürülerek durma zamanının yeterliliği de kontrol edilmiştir.

4.4.4. Yüklü Solüsyondan MHP Üretimi

Liç testleri sonucunda karar verilen en iyi koşul ile STD koşula ait PLS'ten MHP üretimi yapılmış ve çalışmanın liç sonrası proses için etkileri araştırılmıştır. MHP üretim testleri PN (birincil nötralizasyon), SN (ikincil nötralizasyon) ve MHP-1 aşamalarını kapsamakta ve çalışmaya ait genel prosedür Şekil 4.14'te sunulmaktadır. Görüldüğü üzere her bir deneyden elde edilen solüsyon fazı bir sonraki aşamanın beslemesi olarak kullanılmaktadır.



Şekil 4.14. MHP üretimine ait deney prosedürü

Liç sonrası deneyler 5 ve 2 Lt hacimli beherler içerisine yerleştirilen pH elektrotları ile aşamaya göre değişen mekanik veya manyetik karıştırıcı düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. PN deneyleri sonucu elde edilen palp diğer aşamalara göre daha fazla katı içermektedir. Bu sebeple PN deneylerinde etkin karışım sağlanabilmesi için mekanik karıştırıcı, diğer deneylerde ise manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Yine aynı sebepten PN deneylerinde filtrasyon işlemi basınçlı filtre ile, SN ve MHP deneylerinde ise vakum filtre kullanılarak tamamlanmıştır. Filtrasyon ardından elde edilen katı numuneler bulundukları deney şartlarındaki pH değerlerine göre hazırlanan yıkama suyu ile yıkanmış ve yıkanan katı numunelerde elementel analiz yapılmıştır. Solüsyon analizleri filtreleme sonucu elde edilen sıvıda yapılmıştır.

Deneylerde durma zamanı mevcut proses tasarımına sadık kalınarak belirlenmiş olup bu değerler PN için 3, SN için 8 ve MHP için 3 saattir. PN ve SN deneylerinde, her iki koşul için de eşit pH hedefine ulaşıncaya kadar kimyasal ilavesi devam etmiştir. Deneyler sonunda kimyasal tüketim değerleri kayıt altına alınmış ve gerekli tartımlar alınarak metal çöktürme verimleri hesaplanmıştır. MHP deneyinde besleme solüsyonu içerisindeki Ni ve Co miktarı hesaplanarak toplam miktarın ağırlıkça %75'i kadar MgO ilave edilmiştir. Eşit pH hedefi bu aşama için MHP ürününü bozacağından stokiometrik hesaba göre mümkün olan en saf ürün elde edilmiştir. Her bir test için kimyasal ilavesinin başladığı an deney başlangıcı olarak kabul edilmiştir.

Her iki kademe nötralizasyon aşamasında da alkali reaktif olarak kireçtaşı, MHP aşamasında ise kalite kostik kalsine manyezit (MgO) kullanılmıştır. İşletmede üretilen ve proseste kullanılan kireçtaşı-su karışımına ait fiziksel ve kimyasal özellikler Çizelge 4.6'da yer almaktadır.

Çizelge 4.6. Kireçtaşı karışımının fiziksel ve kimyasal özellikleri

CaCO ₃ içeriği (%)	Ağırlıkça katı (%)	Tane boyu (p80, µm)	pH
93,58	25	38	8,0

Satılabilir özellikte MHP konsantresinin elde edilebilmesi için yüksek kalite MgO kullanılması gerekmektedir. Bu noktada, Akdeniz Mineral Kaynakları firması ait yüksek yüzey alanı için ince boyut dağılımına sahip, reaksiyona girme hızı olarak da tabir

edilebilen düşük reaktivite süresi olan ve safsızlık oranı düşük bir ürün kullanılmıştır. MgO kimyasalına ait fiziksel ve kimyasal özellikler Çizelge 4.7’de yer almaktadır [110]

Çizelge 4.7. MgO numunesinde fiziksel ve kimyasal özellikler

MgO içeriği (%)	Tane boyu (p90, µm)	Reaktivite (sn)	LOI; 1050°C (%)
97,3	45	16	2,5

4.5. Analiz Yöntemleri

PLS içerisindeki serbest asit tayini için 0,2 N sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi, referans çözelti olarak da 280 g/L di-potasyum oksalat monohidrat ($K_2C_2O_4 \cdot H_2O$) çözeltisi kullanılmıştır. 25 mL referans çözelti ile aynı miktarda saf su homojen karışana kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılmış ve karışım devam ederken içerisine 5 mL PLS solüsyonu eklenmiştir. Karışım içerisine pH probu yerleştirilerek pH değerinin sabitlenmesi beklenmiştir. Değerin sabitlenmesi ile 0,2 N NaOH çözeltisi yavaş bir şekilde karışıma eklenmiş ve pH değeri 8,5’e geldiğinde dozaj kesilmiştir. Daha sonra tüketilen sodyum hidroksit miktarından yüklü liç çözeltisinde kalan asit belirlenmiştir.

Hem katı hem de sıvı elementel analizler Agilent marka, 5900 SVDV model ICP-OES cihazı ile yapılmıştır.

5. DENEYSEL SONUÇLAR

5.1. Asit Kademe Değişiminin Liç Verimine Etkisi

Önceki kısımlarda bahsedildiği gibi sadece asit dozaj dağılımının meydana getireceği değişimin incelenebilmesi amacıyla asit cevher oranı, sıcaklık, tane boyu, karıştırıcı hızı gibi parametreler tüm deneylerde sabit tutulmuş ve Çizelge 5.1’de sunulmuştur. Bu değerler önceki kısımlarda belirtildiği gibi tesiste uygulanan yüksek basınçlı asit liçine ait proses koşullarıdır.

Çizelge 5.1. Kademeli asit liçi deney koşulları

Asit cevher oranı (t/t)	0,50
Sıcaklık (°C)	254
Kütlece katı miktarı (%)	38
Basınç (bar)	46
Karıştırıcı hızı (rpm)	800
Tane boyu, d100 (µm)	650
Liç süresi (dk)	60

Koşullara ait deneyler değişken sayılarda tekrarlanmış ve elde edilen ortalama değerler bu bölümde özetlenmiştir. Tüm koşullar için besleme, liç katısı (atık) ve PLS numunelerinde yapılan elementel analiz sonuçları Çizelge 5.2’de verilmiştir.

Çizelge 5.2. Kademeli asit dozaj deneylerine ait elementel analiz verileri

Koşul	Numune	Ni (ppm)	Co (ppm)	Fe (ppm)	Al (ppm)	Mn (ppm)	Mg (ppm)
STD	Besleme	7285,65	385,60	183431,55	27332,14	33636,43	2415,87
	Liç Katısı	1173,23	59,32	153142,60	19797,21	3209,41	561,46
	PLS	2820,95	150,08	19446,73	4229,90	14047,12	867,41
2K-D	Besleme	7218,55	389,26	202555,78	31323,17	32981,10	2369,77
	Liç Katısı	1094,90	56,17	182687,62	22534,31	3559,11	529,13
	PLS	2886,05	154,13	15013,43	4872,45	13734,72	719,59
2K-E	Besleme	7288,71	380,58	179576,95	28323,17	32525,93	2705,51
	Liç Katısı	1138,70	56,39	157771,83	19985,17	3658,73	635,06
	PLS	2975,04	157,08	16954,00	4815,95	13927,78	969,20
2K-A	Besleme	7218,55	389,26	182555,78	26323,17	32981,10	2369,77
	Liç Katısı	1283,34	61,62	157795,34	19066,40	6760,08	604,69
	PLS	2871,73	158,81	17495,75	4157,13	12715,31	799,82
3K-D	Besleme	7348,89	360,58	177566,35	27657,07	33261,47	2593,33
	Liç Katısı	969,30	40,67	158092,08	18338,49	2222,21	626,81
	PLS	3119,92	156,38	14797,07	5139,04	15119,77	886,01
3K-E	Besleme	7355,45	380,86	183826,55	27959,52	29433,47	2325,37
	Liç Katısı	993,66	42,88	176218,72	19535,98	3263,02	580,66
	PLS	3136,52	166,31	9497,99	4751,28	12875,60	870,31
3K-A	Besleme	7333,81	399,18	178798,89	27612,17	34812,43	2320,74
	Liç Katısı	988,91	48,74	167135,13	17814,24	3607,75	447,37
	PLS	3105,35	171,54	10652,83	5293,41	15244,74	921,75

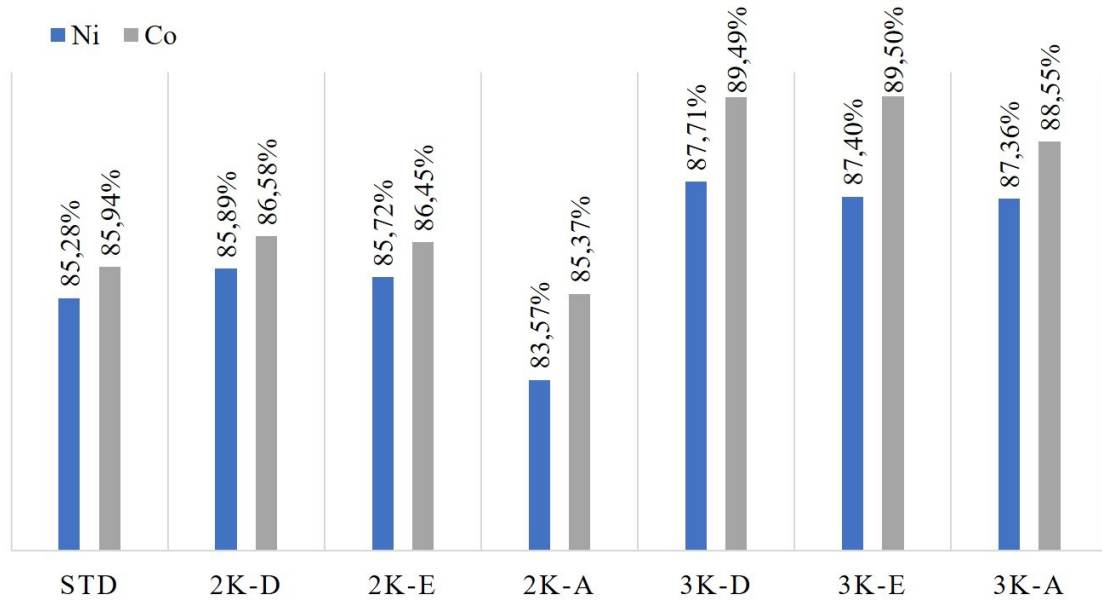
Asidin otoklava değişken kademe ve oranlarda ilavesi sonucunda elde edilen değerli metal çözünme verimleri

Şekil 5.1’de yer almaktadır. Ekstraksiyon verimi her bir metal için cevher besleme numunesi ve liç katısı üzerinden Eşitlik 27 uyarınca hesaplanmıştır. Deneylere ait ekstraksiyon hesaplamaları ve kütle denklik tabloları EK-2 bölümünde sunulmuştur.

$$Ekstraksiyon\ verimi\ (\%) = \left(1 - \frac{Liç\ sonrası\ katı\ miktarı \times Liç\ sonrası\ katıdaki\ metal\ miktarı}{Besleme\ miktarı \times Beslemedeki\ metal\ miktarı}\right) \times 100 \quad (27)$$

Toplam asit miktarının tamamının deney başlangıcında otoklava dozajlandığı “STD” kodlu test sonucunda Ni ve Co liç verim değerleri sırasıyla %85,3 ve %85,9 olarak hesaplanmıştır. İki kademe azalan “2K-D” ve eşit dağılım “2K-E” deney koşullarında da benzer sonuçlar elde edilmiştir. İki kademe ve artan oranda asit dozajı yapılan “2K-A” kodlu çalışmada, deney başlangıcında ilave edilen asit miktarının yetersiz kalması, Ni ve Co veriminde düşük değerler elde edilmesine sebep olmuştur. Bu değerler Ni için %83,6

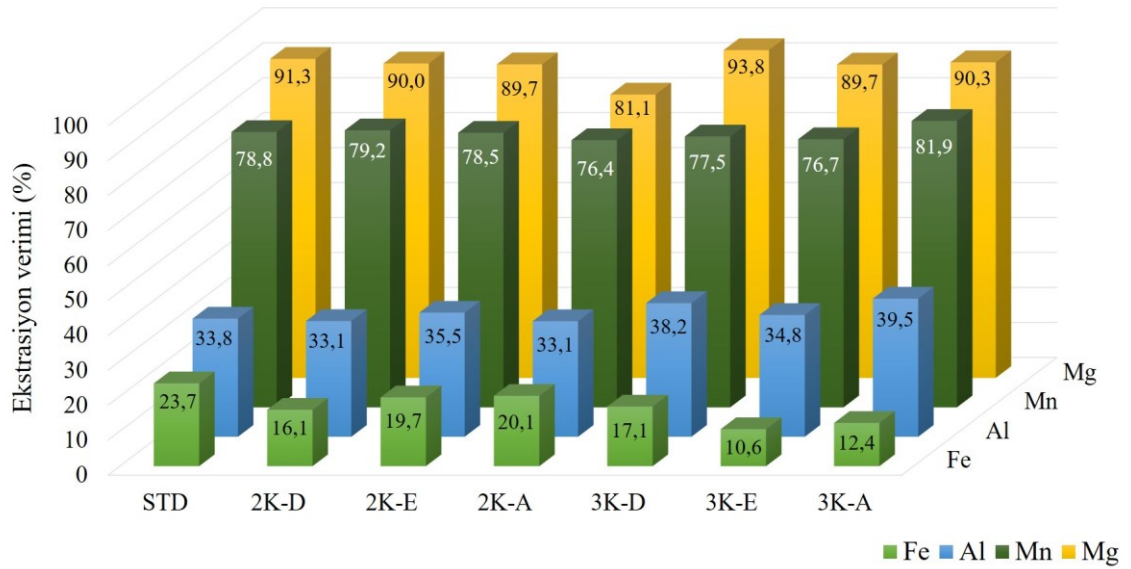
ve Co için %85,4 olarak hesaplanmıştır. Standart ve 2 kademeli testlere kıyasla, 3 kademeli tüm koşulların daha yüksek değerli metal çözünme verimi sağladığı belirlenmiştir. Üç kademeli deneylerde asit dağılım parametresinin değerli metal liç verimi üzerinde önemli bir etkisi saptanmamış, bu deney grubu kendi içinde birbiri ile yakın sonuçlar vermiştir. Fekete vd.'nin seri bağlı otoklav sisteminde, 2 kademeli %50-50 dağılım ile 3 kademe %70-15-15 dağılım oranlarında asit besleme denemeleri sonucunda farklı Ni ekstraksiyon verimleri elde edilmiştir. Çalışmaya göre 2 kademe asit dozajı ile %95 ve 3 kademe asit dozajı ile %96 Ni ekstraksiyon verimi sağlanmıştır. Bu parametrenin değerli metal ekstraksiyonu üzerine olumlu etkisi elbette ki cevherin mineralojik yapısına ve proses şartlarına göre değişkenlik gösterecektir. Ancak bu çalışmaya konu olan cevherin kademeli koşullar altında değerli metal ekstraksiyon verimindeki artış, Fekete vd. tarafından bulunan çıkarımlara benzerlik göstermektedir [95].



Şekil 5.1. Kademeli liç deneylerine ait nikel ve kobalt ekstraksiyon verimleri

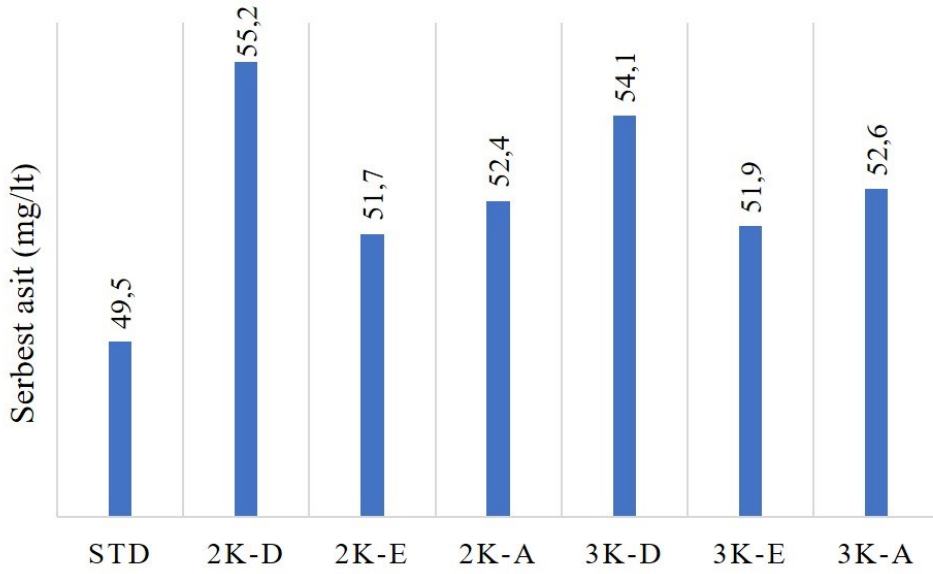
Deneyler neticesinde diğer metallere ait ortalama ekstraksiyon verimleri Şekil 5.2’de yer almaktadır. STD koşulda yapılan test sonucunda Fe, Al, Mg ve Mn çözünme verimleri sırasıyla %23,7, %33,8, %91,3 ve %78,8 olarak hesaplanmıştır. Tüm koşullar incelendiğinde, en yüksek ve en düşük Fe ekstraksiyon verimleri sırasıyla standart ve üç kademe eşit asit dağılımı deneylerinden elde edilmiştir. Diğer safsızlıkların çözünme miktarları incelendiğinde değişim oranlarının oldukça dar bir aralıkta değiştiği

görülmektedir. Ancak 3K-E deneyi sonucunda elde edilen Fe çözünme miktarı STD deneye kıyasla neredeyse %55 daha düşüktür. Bu durum, PLS işlenmesi esnasında kolaylık sağlayacak önemli bir bulgudur. İki kademeli deneylerde asidin zamanla artan bir oranda dozajlanması, Fe ekstraksiyon miktarında artan bir eğilim meydana getirmiştir. Bu artış miktarı iki kademe azalan, eşit ve artan koşullar için sırasıyla %16,1, %19,7 ve %20,1 olarak belirlenmiştir.



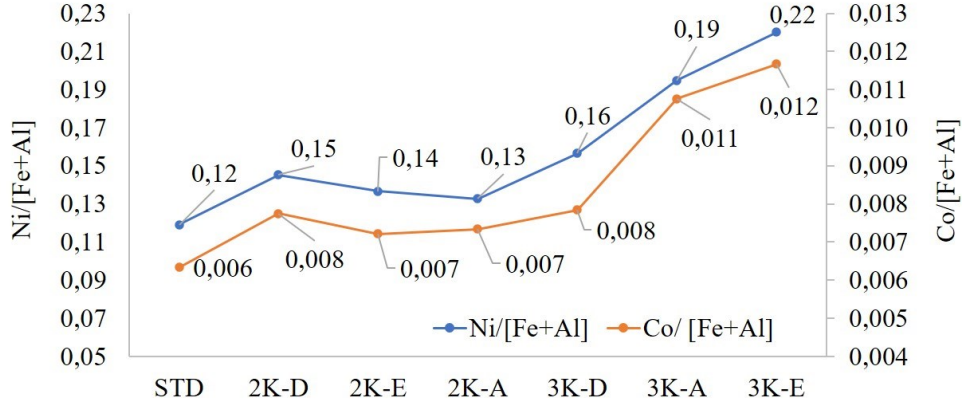
Şekil 5.2. Kademeli liç deneylerine ait safsızlık ekstraksiyon verimleri

PLS numunesinde yapılan serbest asit analiz sonuçları Şekil 5.3'te sunulmaktadır. En düşük asit konsantrasyonu STD koşul sonucunda oluşmuştur. En düşük değerler ise kademe sayısından bağımsız şekilde eşit asit dozajlarında meydana gelmiştir. Ayrıca iki ve üç kademe azalan oranda asit dozajının yapıldığı deneyler, PLS içerisinde yüksek serbest asit konsantrasyonu ile sonuçlanmıştır.



Şekil 5.3. Deneylere göre serbest asit analiz sonuçları

PLS içerisindeki Ni veya Co konsantrasyonunun toplam Fe ve Al konsantrasyonuna oranı olarak tanımlanan seçimlilik, metal çözünme verimi kadar önemli bir husustur. Deneyler sonucunda elde edilen Ni ve Co bazlı seçimlilik oranları Şekil 5.4'te yer almaktadır. Bu aşamada elde edilen veriler metal ekstraksiyon verileri ile paralel sonuçlar sağlamaktadır. STD kodlu deney sonucunda görece düşük değerli metal kazanım veriminin yanı sıra yüksek demir çözünmesi, düşük seçimlilik olarak ortaya çıkmıştır. İki kademeli ve üç kademeli deney grupları kendi aralarında benzer sonuçlar verirken, kademe sayısının artışı genel olarak PLS safsızlık miktarının azalması ile sonuçlanmıştır. En iyi sonuçlar asit dozajının üç kademede ve kademeler arasında eşit olarak eklendiği 3K-E koşulu ile sağlanmış ve STD koşula kıyasla önemli ölçüde iyileşme belirlenmiştir. PLS içerisindeki safsızlık miktarının azalması ile liç sonrası proseslerde daha düşük kimyasal sarfiyatı olacağı öngörülmektedir. Bu husus “Yüklü Liç Çözeltisinden Ürün Eldesi” deneyleri aşamasında irdelenmiştir.



Şekil 5.4. Deneylere göre seçicilik sonuçları

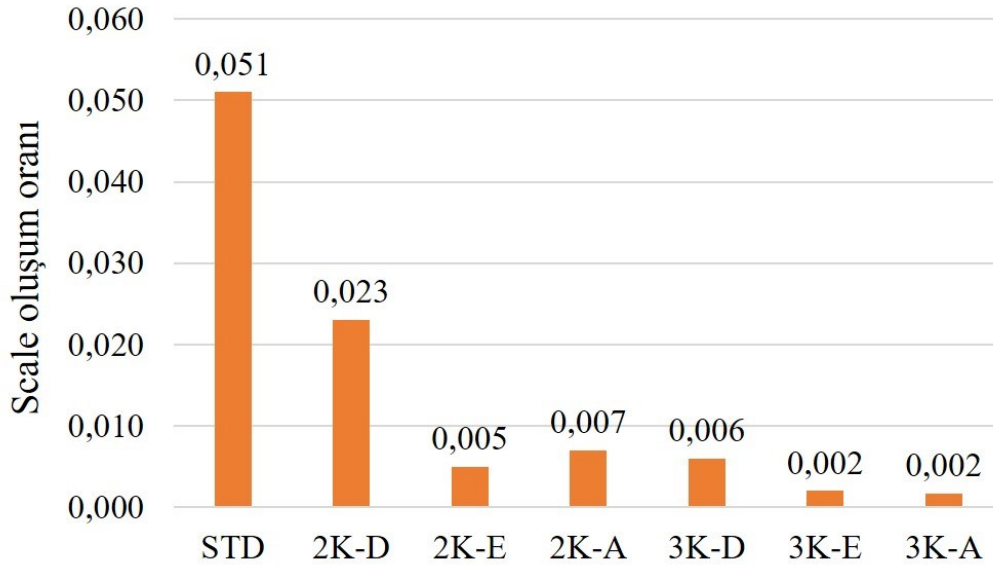
5.2. Asit Kademe Değişiminin Scale Oluşumuna Etkisi

Hedeflenen değerli metal kazanımı için gereken miktarda asidin otoklava beslenmesi kaçınılmazdır. Ancak alüminyum veya demirin çözünme ve hidroliz reaksiyonları üzerinde serbest asit konsantrasyonu ve buna bağlı sıcaklık gradyanlarının etkisini kademeli asit ilavesi ile kontrol edebilmek mümkündür. Bu hipoteze göre planlanan çalışmada asit dozaj değişiminin scale oluşumu üzerine etkisi ortaya konulmuştur. Scale oluşum miktarı, deney başlangıcındaki otoklav ağırlığının deney sonucunda palptan arındırılmış ve kurutulmuş otoklav ağırlığı arasındaki farka dayanarak oluşturulmuştur. Scale oluşum miktarının anlamlı ve matematiksel olarak karşılaştırılabilir olması için her deney sonunda oluşan scale miktarı; liç sonu katı ve scale miktarı toplamına oranlanarak hesaplanmış ve bu olgu scale oluşum oranı olarak tanımlanmıştır. Scale oluşum oranı Eşitlik 28 uyarınca hesaplanmıştır.

$$Scale\ oluşum\ oranı = \frac{Scale\ (g)}{(Scale\ (g) + Liç\ sonu\ katı\ (gr))} \quad (28)$$

Deneyler sonucunda hesaplanan oranlar Şekil 5.5'te yer almaktadır. En fazla scale oluşumu öncelikle STD, ardından 2K-D deney koşulunda gerçekleşmiştir. İki kademeli asit dozaj sistemine göre en düşük miktarda scale oluşumu eşit oranda asit dozajlanan 2K-E kodlu deneyden elde edilmiştir. Tüm koşullar içerisinde, eşit asit miktarının üç kademede otoklava dozajlandığı 3K-E deney sonucunda en düşük scale oluşumu belirlenmiştir. Benzer testler kendi içerisinde karşılaştırıldığında hem iki kademe için hem de üç kademe için homojen asit dağılımının scale oluşum miktarını azalttığı

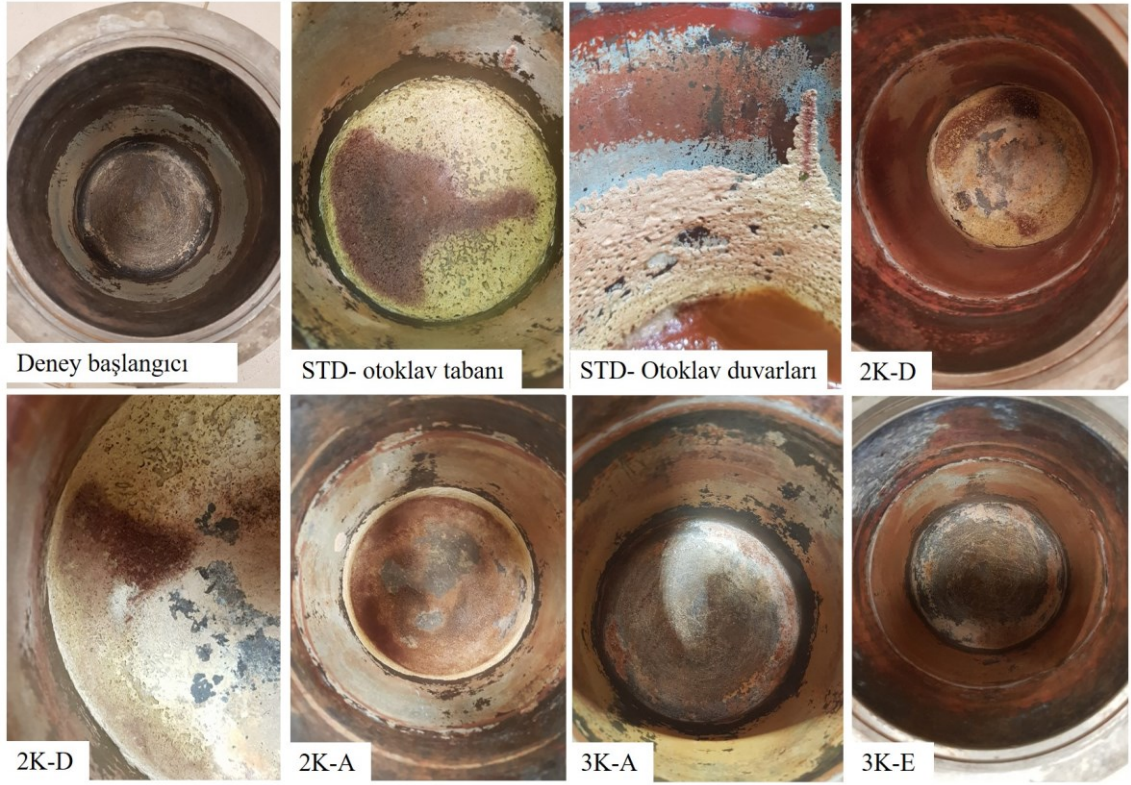
görülmektedir. Otoklava asit ilavesinin aşamalar halinde gerçekleştirilmesi sonucunda, scale oluşumunun kontrol edilebileceği ve önemli ölçüde azaltılabileceği açıkça görülmektedir.



Şekil 5.5. Deney koşullarına göre scale miktarının değişimi

Bahsedilen oranların daha net anlaşılabilmesi için deney başlangıç ve bitiş zamanlarında kayıt altına alınan görseller Şekil 5.6'da yer almaktadır. Deneyler boyunca otoklav karıştırıcı bıçaklar ve şaft üzerinde hiçbir koşulda scale oluşumu meydana gelmemiştir. Oluşumlar otoklav tabanı ile yan duvarlarda yoğunlaşmıştır.

Scale oluşumları yakından incelendiğinde aslında iki farklı yapıda scale meydana geldiği söylenebilir. Bu yapılardan ilki, STD ve 2K-D deney koşullarında oluşan kıvılcımlı, görece daha yumuşak yapı ile bir arada bulunan sarımsı, sert ve gözenekli yapıdır. Liu vd., buradaki bulgulara benzer şekilde scale oluşumunun bazik demir sülfat ve çoğunlukla hematit içeren iki ana katmandan meydana geldiğini belirtmiştir [12]. Öte yandan 2K-E, 2K-A ve 3K-D deneyleri sonucunda titanyum yüzeyi tamamen ince bir film tabakası halinde kaplamış, sert ve pürüzsüz bir dokuya sahip scale oluşumları saptanmıştır. Bu yapı genellikle, scale oluşum oranının düşük olduğu deneyler sonucunda meydana gelmektedir. Scale oluşum oranı 0,003 değerinden düşük olan deneylerde, katı fazda scale numunesi elde edilememiştir.

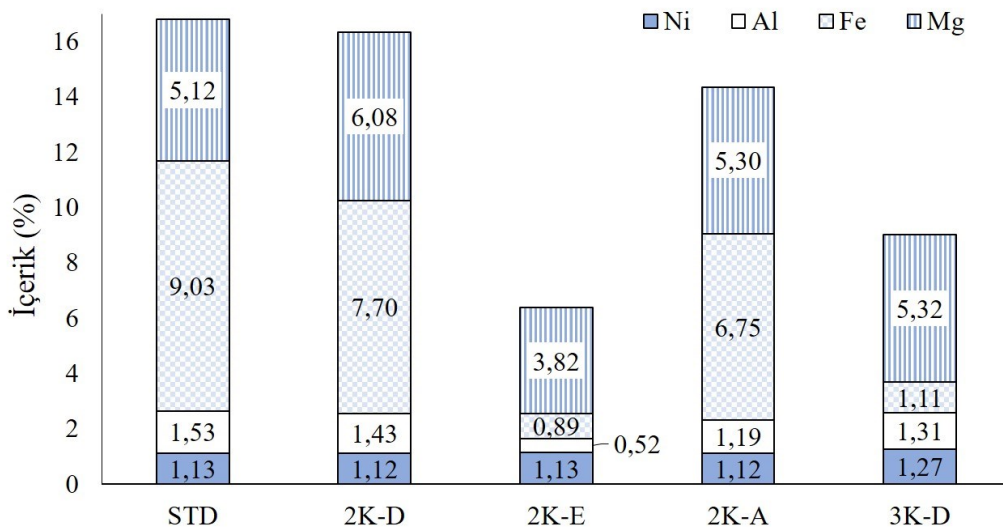


Şekil 5.6. Test sonu scale oluşumları

Fekete vd., 3 adet seri bağlı otoklavdan oluşan deney düzeneğinde, her bir otoklav içerisine asidi liç reaksiyonları tarafından tüketilen oranda yaklaşık olarak ekleyerek asit konsantrasyon değişikliklerini en aza indirmiştir. Palp içerisine tek bir aşamada asit eklenmesinin, liç başlangıcında yüksek asit konsantrasyonu ve sıcaklık gradyanları oluştuğunu ve bu yüksek asit konsantrasyonuna sahip bölgelerde demir ve alüminyumun çözünmesi hızının oldukça aşırı olduğu belirtilmiştir. Ayrıca scale oluşumunun, asit konsantrasyonu ve sıcaklık gradyanları mutlak büyüklüğünden ziyade bu faktörlere hem zamansal hem de uzamsal olarak bağlı olduğunu hipotezi savunulmuştur. Çalışma sonucunda, kademeli asit dozaj sisteminin hem scale oluşum oranında düşüş hem de Ni ekstraksiyon veriminde artış sağlama potansiyelinin olduğu belirlenmiştir. Bahsi geçen çalışma ile mevcut çalışma, çözünme ve çökelme mekanizmalarının kontrol altına alınması ile hem scale oluşumuna hem de ekstraksiyon verimine etki edeceği hususunda örtüşmektedir [96].

5.3.Liç Kalıntısı ve Scale Karakterizasyonu

Scale oluşumunu tetikleyen mekanizmaların ortaya konulabilmesi için scale numunelerinde karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Deneylerden elde edilen numunelere ait elementel analiz verileri Şekil 5.7’de yer almaktadır. Düşük scale oluşum oranı sebebiyle 3K-E ve 3K-A deney koşullarından numune alınamamıştır. Kimyasal analiz verilerine göre en yüksek Fe miktarı, %9,03 değeri ile STD koşula ait scale numunesinde saptanmıştır. Bir diğer dikkat çeken husus ise kademe sayısından ve dozaj dağılımından bağımsız olarak her scale oluşumu içerisinde neredeyse eş miktarda nikel varlığının belirlenmesidir. Bu durum scale oluşumu meydana geldiğinde nikelin kaçınılmaz bir şekilde scale yapısına katıldığını göstermektedir. Benzer durum Al için de söylenebilir. Bu aşamada scale içerisindeki metallerin yüzde dağılım olarak verilmesine rağmen her deney sonucunda oluşan miktarın farklı olduğu ve bu miktarlar üzerinden içeriklerin hesaplandığını belirtmek yerinde olacaktır. Asit dozaj parametresinin scale içerisindeki Fe konsantrasyonuna büyük orandaki etkisi, bu mekanizmayı tetikleyen ve oluşum hızını etkileyen ana faktörün demir reaksiyonlarına bağlı ilerlediği anlamına gelmektedir.

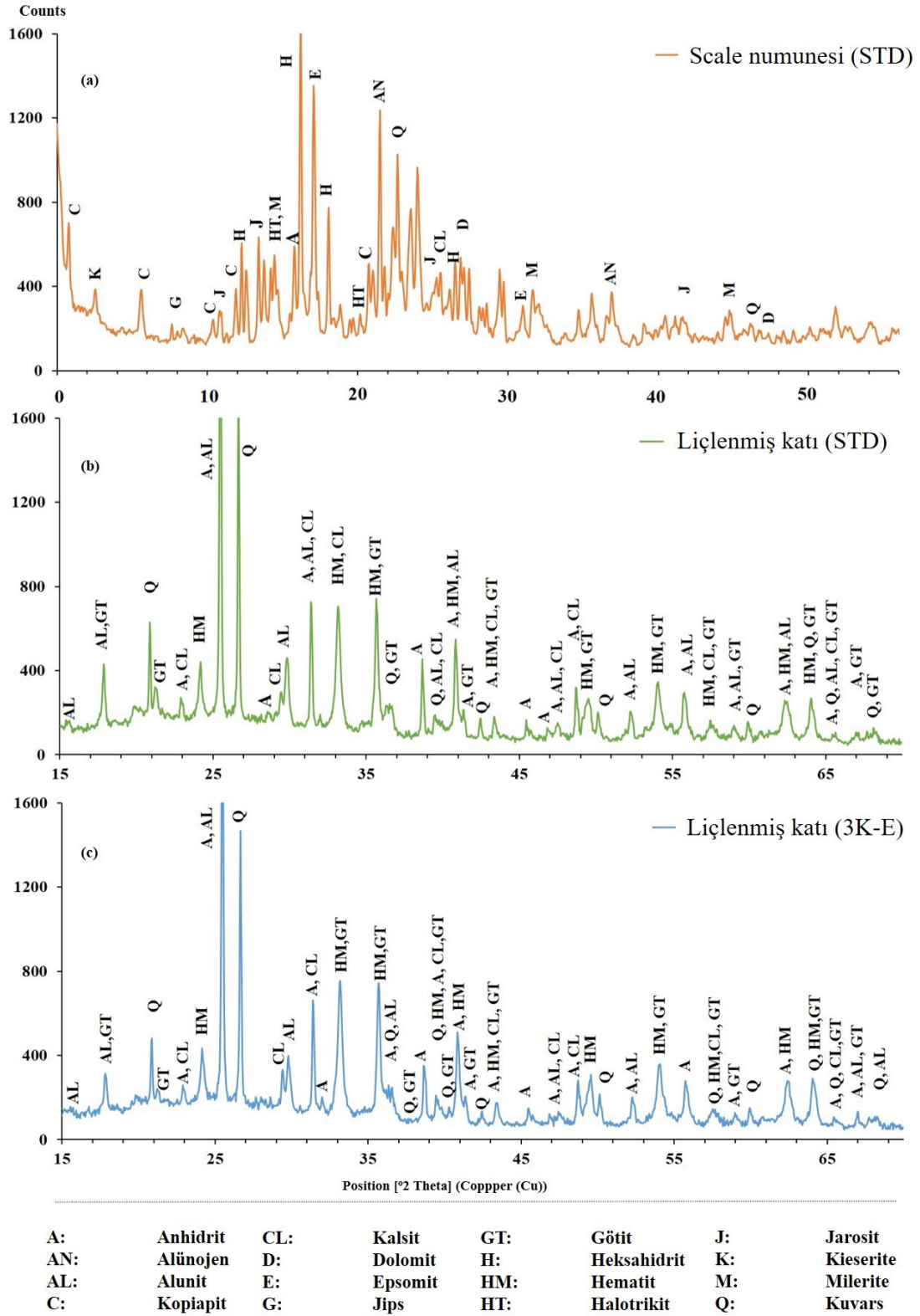


Şekil 5.7. Scale numuneleri elementel analiz sonuçları

Kimyasal analiz verileri ile genel bir çerçeve çizmek mümkün olsa da detay bilgilere erişebilmek için mineralojik analiz yöntemlerine başvurulmuştur. Mineralojik analiz için scale oluşumu bazında birbirine göre en uç değerleri sağlayan STD ve 3K-E deney koşullarına ait numuneler seçilmiştir. Hem liç sonrası katı numunelerde hem de STD koşula ait scale numunesinde XRD analizi yapılmıştır. Şekil 5.8’de yer alan STD

koşulunun XRD desenine göre scale numunesi içerisinde alüminyum (alunojen, halotrikrit), demir (kopipit, jarosit), magnezyum (kieserit, heksahidrit, epsomit), kalsiyum (jips, anhidrit) ve nikel (millerit) içeren sülfat mineralleri, kalsiyum ve magnezyum (dolomit) içeren karbonat mineralleri ile kuvars ve amorf madde tespit edilmiştir. Saptanan mineraller iki değerlikli ve üç değerlikli metal katyonlarının basit hidratlı sülfat tuzları olarak tanımlanabilir. Görüldüğü üzere scale oluşumu sadece demir, alüminyum çökelme mekanizmaları etrafında şekillenmemekte, aynı zamanda kalsiyum ve magnezyum kaynaklarından da meydana gelmektedir. Her iki liçlenmiş katı numunede anhidrit, kuvars, hematit, alunit, götit ve kalsit mineralleri belirlenmiş olmasına rağmen, 3K-E koşulunun liç kalıntı numunesinde bahsedilen mineraller miktar olarak biraz daha fazladır.





Şekil 5.8. STD ve 3K-E deneylerine ait XRD desenleri

Liç testlerine başlamadan önce cevher mineralojisinin tanımlanması aşamasında elde edilen veriler ile kıyaslamalı tablo Çizelge 5.3'te özetlenmiştir. Besleme numunesinde çok az miktarda bulunan millerit mineralinin scale numunesinde saptanmasının, bu mineralin ya sülfat tuzlarının çökelme esnasında nikeli yakalayarak yapısına aldığı ya da çözünmeden scale yapısına katıldığı şeklinde yorumlanabilir . Bu yaklaşım scale numunesi içeriğinde kimyasal analiz sonucu saptanan nikel ile örtüşmektedir. Bu bağlamda, kademeli asit ilavesi koşulunda değerli metal verimindeki bir miktar iyileşme, düşük scale oluşumuna bağlı nikel kayıplarının da azalması olarak yorumlanabilir.

Çizelge 5.3. Besleme, liç katısı ve scale numuneleri mineralojik özet tablosu

Mineral	Mineral formülü	Besleme	Liç katısı (STD)	Liç katısı (3K-E)	Scale (STD)
Kuvars	SiO ₂	+	+	+	+
Götüt	Fe ³⁺ O(OH)	+	+	+	
Dolomit	CaMg(CO ₃) ₂	+			+
Kalsit	CaCO ₃	+	+	+	+
Kromit	Fe ²⁺ Cr ³⁺ 2O ₄	+			
Ni-Mn oksit	(Al,Si,Mg,Ca)NiMn ₃ O ₇	+			
Ni-Al silikat	(Mg,Mn,Fe,Ca)NiAlSi ₂ O ₇	+			
Hematit	Fe ₂ O ₃		+	+	
Anhidrit	CaSO ₄		+	+	+
Alunit	KAl ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆		+	+	
Heksahidrit	MgSO ₄ ·6H ₂ O				+
Epsomit	MgSO ₄ ·7H ₂ O				+
Kopiapit	Fe ²⁺ Fe ³⁺ ₄ (SO ₄) ₆ (OH) ₂ ·20H ₂ O				+
Halotrikrit	FeAl ₂ (SO ₄) ₄ · 22H ₂ O				+
Alunojen	Al ₂ (SO ₄) ₃ ·17H ₂ O				+
Jips	CaSO ₄ ·2H ₂ O				+
Millerit	NiS				+

5.4.İstatistik Analiz ve Optimum Proses Koşulunun Belirlenmesi

Bu çalışma kapsamında istatistiksel yöntemler, deneylerden elde edilen verilerin analiz edilmesi ve anlamlı bir şekilde yorumlanması amacıyla kullanılmış, aynı zamanda deneysel verilere dayanarak tez hipotezi irdelenmiştir. Tüm hesaplamalar SPSS programı kullanılarak, %95 güven aralığında ($\alpha=0,05$) gerçekleştirilmiştir. İstatistiksel incelemeler temsili besleme, metal ekstraksiyon verileri ve scale oluşumu sonuçlarının güvenilirliğinin saptanması olmak üzere üç ana başlıkta toplanmaktadır. Öncelikle, her bir deneyde kullanılan besleme numunelerinin temsili alınmış olması, besleme çeşitliliğinden kaynaklanabilecek farklılıkların önüne geçecektir. Bu sebeple, her deney grubunun besleme numunesindeki ortalama metal içerikleri tek yönlü varyans analizi (ANOVA) yöntemi kullanılarak birbirleriyle karşılaştırılmıştır. Çizelge 5.4'te bulunan tüm P değerleri, 0,05 değerinden büyük olduğu için beslemenin Ni, Co, Fe ve Al içerikleri

arasında anlamlı bir fark olmadığı belirlenmiştir. Buradan yola çıkarak besleme numunelerinde deney sonuçlarında fark meydana getirecek bir değişiklik barındırmadığı belirlenmiştir.

Çizelge 5.4. Besleme numunelerinde varyans analizi sonuçları

Besleme içeriği	Varyasyon Kaynakları	df	F	P	Not
Ni	Gruplar arası	6	1.65	0.17	Anlamlı fark yok
	Gruplar içi	25			
	Toplam	31			
Co	Gruplar arası	6	0.68	0.67	Anlamlı fark yok
	Gruplar içi	25			
	Toplam	31			
Fe	Gruplar arası	6	1.29	0.30	Anlamlı fark yok
	Gruplar içi	25			
	Toplam	31			
Al	Gruplar arası	6	1.05	0.42	Anlamlı fark yok
	Gruplar içi	25			
	Toplam	31			

Kademeli asit testlerinin 7 farklı deney grubu olarak değerlendirmeye alındığı tek yönlü varyans analizi (ANOVA) ile liç verimi ve scale oluşum oranı ortalamaların anlamlılık derecesi irdelenmiştir. Deney gruplarından elde edilen tanımlayıcı istatistik tablosu yer Çizelge 5.5’te almaktadır.

Çizelge 5.5. Gruplara ait tanımlayıcı istatistik verileri

Grup Sayısı	Grup Tanımı	Deney Tekrarı	Ortalama	Standart sapma	Standart hata
1	STD	8	85.28	0.98	0.35
2	3K-D	2	87.71	0.09	0.06
3	3K-E	6	87.40	0.25	0.10
4	3K-A	3	87.36	0.22	0.13
5	2K-D	4	85.89	0.84	0.42
6	2K-E	5	85.72	0.22	0.10
7	2K-A	4	83.57	0.29	0.15
	Toplam	32	85.97	1.41	0.25

Metal ekstraksiyon verimlerinin ANOVA analizi Çizelge 5.6’da yer almaktadır. Analizler incelendiğinde asit dağılım parametresinin Ni, Co, Fe, Al ve Mg metal verimi üzerine anlamlı bir etkisinin olduğu ancak Mn çözünme davranımını etkilemediği belirlenmiştir.

Çizelge 5.6. Ekstraksiyon verimlerine ait ANOVA analizi

Ekstraksiyon verimi	Varyasyon kaynakları	df	Kareler ortalaması	F	P	Not
Ni	Gruplar arası	6	8.69	22.46	0.00	Anlamlı fark var
	Gruplar içi	25	0.39			
	Toplam	31				
Co	Gruplar arası	6	12.95	16.84	0.00	Anlamlı fark var
	Gruplar içi	25	0.77			
	Toplam	31				
Fe	Gruplar arası	6	107.11	16.00	0.00	Anlamlı fark var
	Gruplar içi	25	6.69			
	Toplam	31				
Al	Gruplar arası	6	20.66	5.78	0.00	Anlamlı fark var
	Gruplar içi	25	3.57			
	Toplam	31				
Mg	Gruplar arası	6	61.88	12.48	0.00	Anlamlı fark var
	Gruplar içi	25	4.96			
	Toplam	31				
Mn	Gruplar arası	6	12.11	1.24	0.32	Anlamlı fark yok
	Gruplar içi	25	9.79			
	Toplam	31				

Tek yönlü varyans analizleri yardımıyla gruplar ortalaması arasındaki fark belirlenebilmekte ancak, bu farkın hangi gruptan kaynaklandığı bilgisine ulaşılamamaktadır. Bu sebeple, deneysel verilerin analiz edilmesi aşamasında çoklu karşılaştırmaların yapıldığı post hoc istatistik yöntemlerinden Bonferroni testi kullanılmıştır. Nikel üzerinden yapılan değerlendirme sonucunda STD koşulunun, 2K-D ve 2K-E koşulları ile aralarında anlamlı bir fark olmadığı ancak diğer testler ile oluşan farkların anlamlı olduğu saptanmıştır. Üç kademeli deneyler incelendiğinde ise tüm üç kademeli testlerin diğer rutinlerden farklı olduğu ancak kendi içlerinde benzer olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 5.7. Metal ekstraksiyonu bazında gruplar arası karşılaştırma

Grup (1)	Grup (2)	Ortalama fark (1-2)	Standart hata	P	Anlamlılık
STD	3K-D	-2,37	0.49	0.00	Var
	3K-E	-2,17	0.34	0.00	Var
	3K-A	-2,06	0.42	0.00	Var
	2K-D	-0.60	0.38	1.00	Yok
	2K-E	-0.42	0.36	1.00	Yok
	2K-A	1,73	0.38	0.00	Var
3K-E	STD	2,17	0.34	0.00	Var
	3K-D	-0.20	0.51	1.00	Yok
	3K-A	0.11	0.44	1.00	Yok
	2K-D	1,58	0.40	0.01	Var
	2K-E	1,76	0.38	0.00	Var
	2K-A	3,90	0.40	0.00	Var
2K-E	STD	0.42	0.36	1.00	Yok
	3K-D	-1,95	0.52	0.02	Var
	3K-E	-1,76	0.38	0.00	Var
	3K-A	-1,64	0.45	0.03	Var
	2K-D	-0.18	0.42	1.00	Yok
	2K-A	2,15	0.42	0.00	Var

Aynı inceleme scale oluşum oranı için de yapılmıştır. Asit dozaj parametresinin scale oluşum oranı üzerinde anlamlı bir fark yarattığı belirlenmiş ve ardından gruplar arası karşılaştırma analizi tamamlanmıştır. ANOVA ve Bonferroni testi sonuçları Çizelge 5.8 ve Çizelge 5.9’da sunulmaktadır.

Çizelge 5.8. Scale oluşum oranına ait ANOVA analizi

	Varyasyon kaynakları	Df	Kareler ortalaması	F	P	Not
Scale oluşum oranı	Gruplar arası	6	0,007	17,571	0.00	Anlamlı fark var
	Gruplar içi	25	0,000			
	Toplam	31				

Bonferonni testine göre scale oluşum oranları arasında anlamlı düzeyde bir farklılık sadece STD deney ile 3K-E ve 3K-A koşullarında sağlanmıştır. Üç kademeli deneylerin de kendi içerisinde benzer olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 5.9. Scale oluşum oranı bazında gruplar arası karşılaştırma

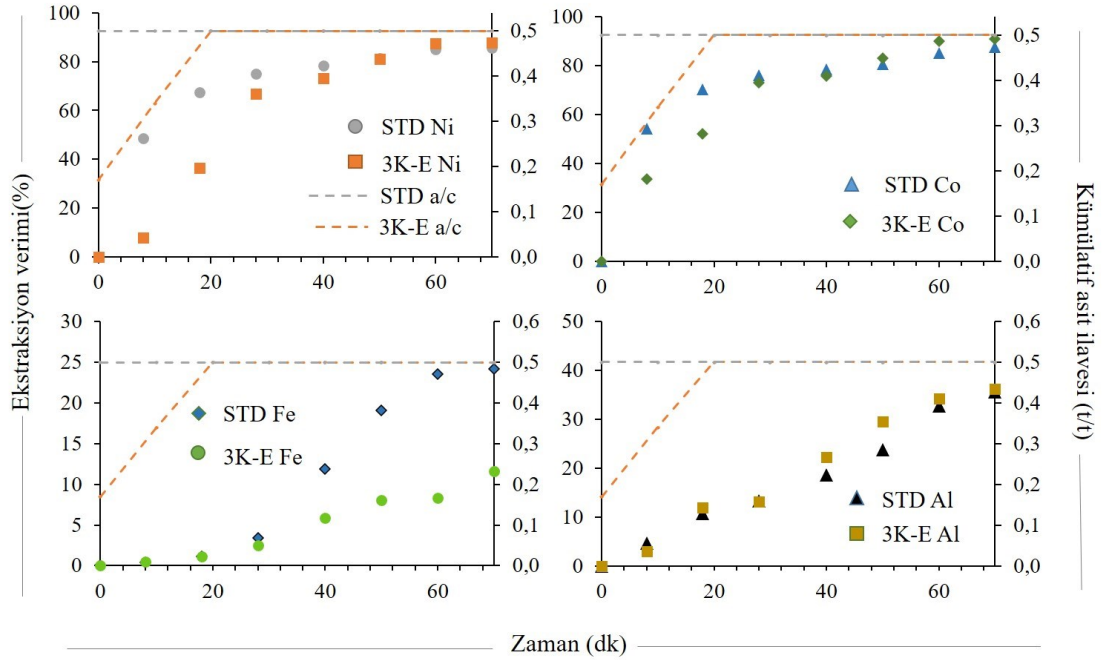
Grup (1)	Grup (2)	Ortalama fark (1-2)	Standart hata	P	Anlamlılık
STD	3K-D	-0,04	0,02	0,44	Yok
	3K-E	-0,10	0,01	0,00	Var
	3K-A	-0,08	0,01	0,00	Var
	2K-D	-0,04	0,01	0,08	Yok
	2K-E	-0,02	0,01	1,00	Yok
	2K-A	-0,01	0,01	1,00	Yok
3K-E	STD	0,10	0,01	0,00	Var
	3K-D	0,06	0,02	0,03	Yok
	3K-A	0,02	0,01	1,00	Yok
	2K-D	0,07	0,01	0,00	Var
	2K-E	0,08	0,01	0,00	Var
	2K-A	0,09	0,01	0,00	Var

Tüm incelemeler neticesinde üç kademedede eşit oranda asit dağılım koşulunun, en düşük scale oluşum oranını, yüksek değerli metal ekstraksiyon verimini ve aynı zamanda en yüksek seçimliliğe sahip PLS sağlaması üzerine en iyi proses koşulu olduğu sonucuna varılmıştır. Aynı zamanda tekrarlı testlerden elde edilen verilerin ortalama değerlerine göre STD koşula kıyasla bu koşulun farklı olduğu istatistiksel olarak da kanıtlanmıştır. Tekrarlı deneylere ait sonuçlar EK 3'te özetlenmiştir. Bu aşamadan sonra yapılan tüm çalışmalara STD ile 3K-E deneyleri konu olmuştur.

5.5. Liç Prosesinin Kinetik Modeli

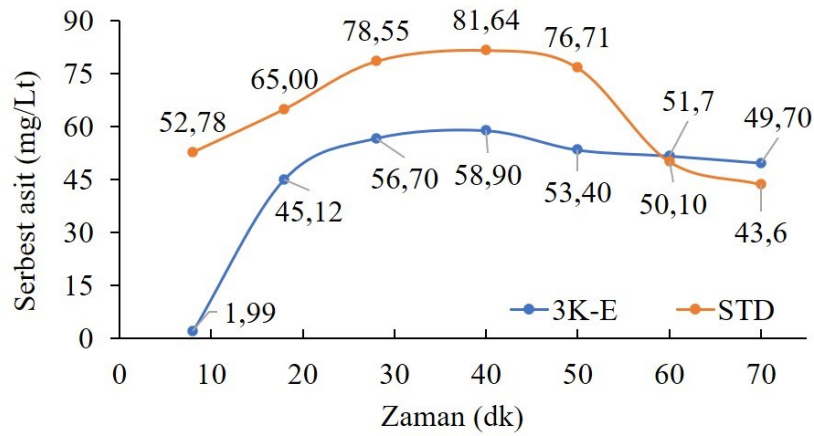
STD ve 3K-E deney koşullarında liç kinetiğinin incelenmesi amacıyla deneyler tekrarlanmış ve belirli zaman dilimlerinde otoklav içerisinde numune alınarak metal çözünme verimleri hesaplanmıştır. Aynı zamanda liç süresince serbest asit konsantrasyonunun değişimi de kayıt altına alınmıştır. Kinetik deneylerde liç süresi 70 dakika olarak belirlenmiş ve liç süresinin yeterliliği kontrol edilmiştir. Zamana göre Ni, Co ve Fe ekstraksiyon verimleri ve kümülatif asit cevher oranı Şekil 5.9'da yer almaktadır. STD testte Ni ve Co çözünmesi 28. dakikaya kadar hızla artış göstermiş ve 40. dakikadan sonra her iki koşul için de liç verimi hemen hemen eşitlenmiştir. Ancak 3K-E testinde liç prosesinin son 10 dakikasında Ni ve Co ekstraksiyon verimi her iki metal için de %2 kadar artmıştır. Tüm metaller arasında asit dozaj parametresinden en çok etkilenen Fe olmuştur. Bu iki deney koşulundan elde edilen PLS içerisindeki safsızlık oranları arasındaki fark, demirin zaman içerisinde artan konsantrasyonu ile desteklenmektedir. Al çözünme davranımı asit dozajı değişiminden etkilenmemiş ve her iki koşul için de neredeyse aynı değişim gözlemlenmiştir. Her iki koşul için, liç süresinin

70 dakikada tamamlanması Ni çözünmesi üzerinde önemli fark bir yaratmamış ancak 60. dakikadan sonra Al çözünmesi azalan bir hızla devam etmiştir. Aynı durum Fe için de gözlemlenmiştir. Bu durum liç süresinin uzaması ile PLS kalitesinin düşeceği anlamına gelmektedir.



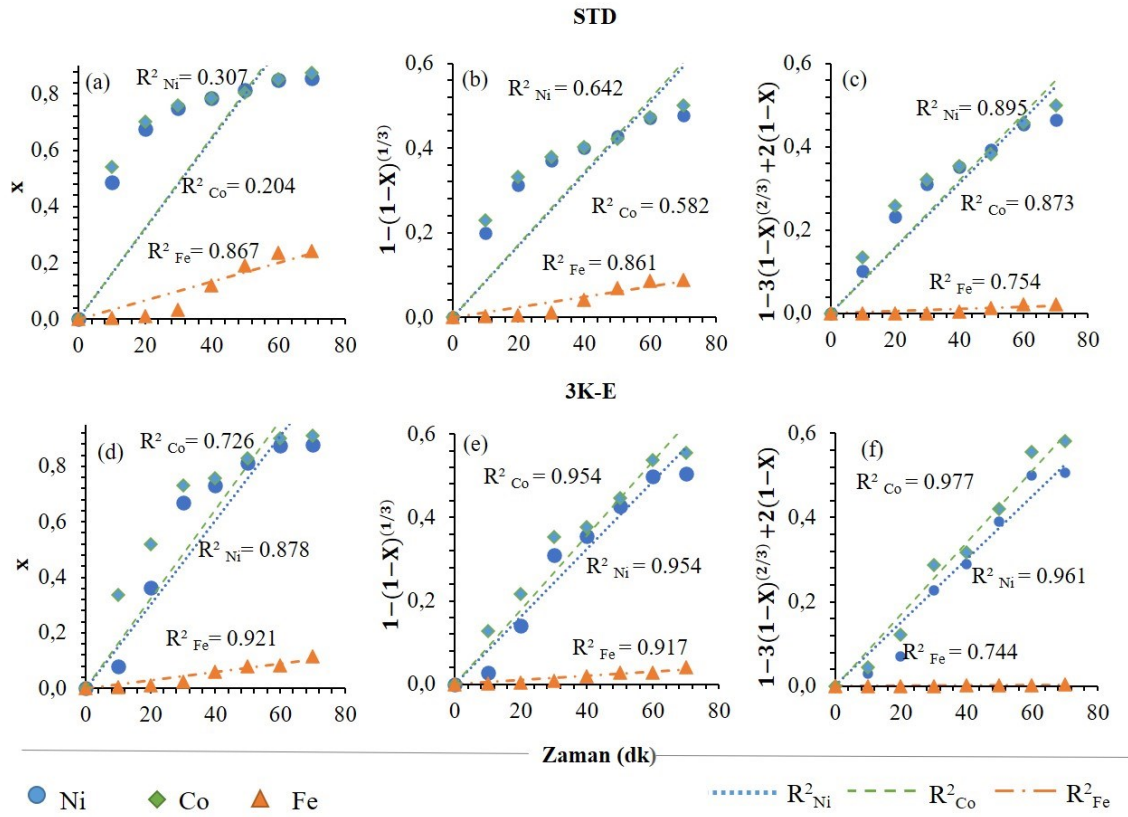
Şekil 5.9. Zamana bağlı metal çözünme oranları

Serbest asit konsantrasyonunda zamana bağlı değişim Şekil 5.10'da sunulmaktadır. STD deney koşullarında liç süresince yüksek bir asit konsantrasyonu mevcuttur. 3K-E koşulda gerçekleştirilen deneye göre STD koşul altında asit konsantrasyonu daha geniş bir aralıkta dalgalanmaktadır. Her iki koşul için de 40. dakika serbest asit konsantrasyonunun pik yaptığı noktadır. STD koşulda 50. dakikadan sonra konsantrasyon hızla düşmüş ve 60. dakikada neredeyse diğer koşul ile eşitlenmiş ve ardından düşüş eğilimi devam etmiştir. Daha önce bahsedilen asit gradyanlarının değişimi, bu sonuçlar ile doğrulanırken çözünürlük derecesinin asitlik ile bağlantısı scale oluşumuna uygun bir ortam hazırlamaktadır. STD koşul için asidin belli bir süreden sonra tekrar tüketilmeye başlaması bazı çözünme reaksiyonlarının da devam ettiğini göstermektedir.



Şekil 5.10. Zamana bağlı serbest asit değişimi

STD ve 3K-E deneylerinden toplanan veriler, liç reaksiyonlarının hız kontrol adımını belirlemek amacıyla sıvı film üzerinden difüzyon, partikül yüzeyinde kimyasal reaksiyon ve kül filminden difüzyon eşitliklerine (Eşitlik 23-25) uygulanmıştır. Eşitlikler uyarınca hesaplanan verilerin zamana karşı grafikleri çizilmiştir. Grafikten elde edilen doğruların eğimleri görünür hız sabitlerini temsil etmektedir. Bahsedilen doğrunun korelasyon katsayısı ise çözünmeyi temsil eden en uygun modeli göstermektedir. Asit dozaj değişiminin Ni, Co ve Fe çözünme davranımları için korelasyon katsayıları Şekil 5.11’de sunulmaktadır. Hem STD hem de 3K-E koşulları altında gerçekleştirilen deneylerde Ni ve Co çözünmesinin kül filminden difüzyon modeline (Şekil 5.11, c ve f) uyduğu belirlenmiştir.



Şekil 5.11. Asit dozaj değişiminin reaksiyon kinetiği üzerine etkisi

Her iki deney koşulunda Fe ve Al çözünme mekanizması sıvı film üzerinden difüzyon modeline uygun olarak belirlenmiştir (Şekil 5.11, a ve d). Cevher içerisinde bulunan majör içeriklere ait toplu değerlendirme verileri Çizelge 5.10’da özetlenmiştir. Asit dozaj dağılımının değişmesi sonucunda metal bazlı çözünme mekanizmalarında bir değişiklik meydana gelmediği belirlenmiştir.

Çizelge 5.10. Ana metaller için küçülen çekirdek modelinin korelasyon katsayıları

	STD koşul (R^2)			3K-E koşul (R^2)		
	Sıvı filminden difüzyon	Kül filminden difüzyon	Kimyasal reaksiyon	Sıvı filminden difüzyon	Kül filminden difüzyon	Kimyasal reaksiyon
Ni	0,31	0,90	0,64	0,88	0,96	0,95
Co	0,20	0,87	0,58	0,73	0,98	0,94
Fe	0,87	0,75	0,86	0,92	0,74	0,92
Al	0,99	0,80	0,98	0,98	0,86	0,98
Mn	0,28	0,89	0,57	0,25	0,96	0,53
Mg	0,01	0,73	0,43	0,13	0,81	0,53

Daha önce belirtildiği gibi heterojen liç mekanizmalarının çözünme davranımını tanımlamak için çoğunlukla küçülen çekirdek modeli kullanılmıştır. Mevcut çalışmaya benzer koşullarda yürütülen literatür çalışmaları ile elde edilen sonuçlar paralellik göstermektedir. Georgiou ve Papangelakis’in limonitik karakterli lateritik cevher

üzerinde yaptıkları kinetik çalışmalardan elde ettikleri bulgulara göre, Co çözünme kinetiğini açıklamak için küçülen çekirdek modeli kullanılmış ve reaksiyon hızının difüzyon kontrollü olduğunu belirtilmiştir [111]. Aynı araştırmacıların yürüttüğü bir diğer çalışmada ise Ni çözünme mekanizmasının saptanması için çeşitli modeller denenmiş ve sülfürik asidin limonit gözeneklerinden difüzyonu, reaksiyonun hız kontrol aşaması olarak kaydedilmiştir [75].

5.6.Üç Kademe Eşit Dağılım Koşulunda Proses Optimizasyonu

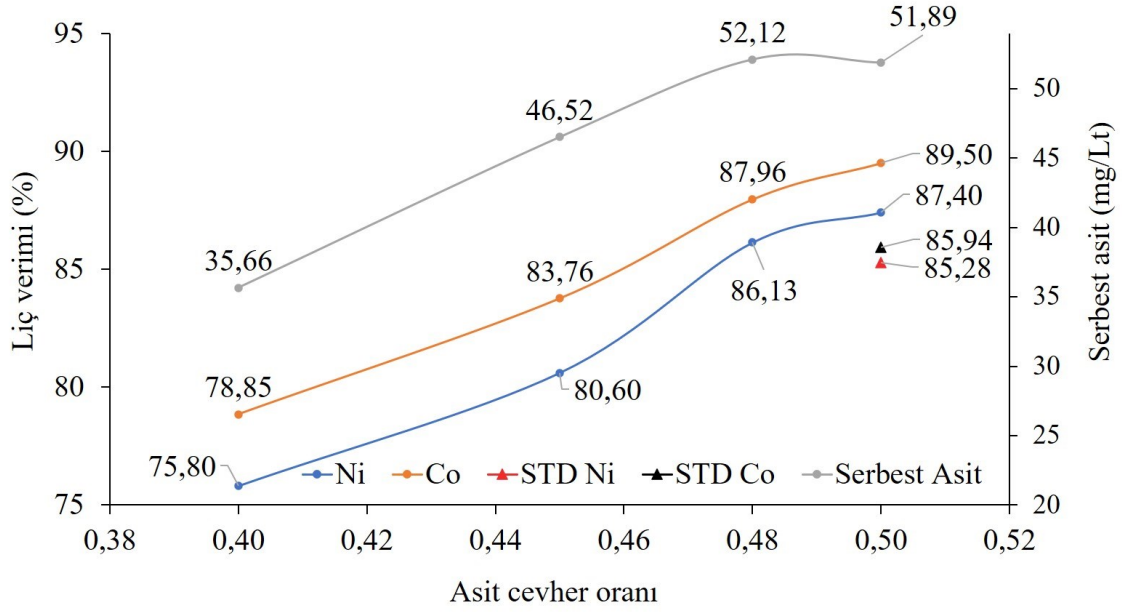
Önceki kısımda, üç kademede eşit miktarda asit dağılım deneylerinin en iyi proses koşullarını sağladığı belirlenmişti. Bu başlık altında elde edilen değerli metal veriminin biraz daha ileriye taşınabilme ihtimali incelenmiştir. Bu kapsamda asit cevher oranı, sıcaklık, tane boyu ve karıştırıcı hızı parametrelerinin liç verimi üzerine etkisi üç kademe eşit asit dağılım rutinine göre belirlenmiştir. Çalışmalarda incelenen parametre dışındaki deney parametreleri baz deney olan 3K-E deneyi ile aynı değerlerdedir (Çizelge 5.1.). Parametrelere göre elde edilen veriler ile baz deney verileri kıyaslanmıştır. Seçilen parametrelerden bazıları STD koşul için de araştırılmış ve sonuçlar “STD Koşul İçin Optimizasyon Çalışmaları” başlığı altında sunulmuştur.

5.6.1. Asit Cevher Oranı

HPAL prosesinde sülfürik asit tüketimi önemli maliyet kalemlerinden biridir. Kademeli deneylerde uygulanan asit miktarı proses ile benzerlik sağlaması amacıyla her kuru cevher tonu için 500 kg yani miktarca 0,5 oranında belirlenmiştir. Bu çalışma kapsamında asit cevher oranının üst sınırları yerine daha az tüketim ile daha yüksek değerli metal kazanımı olasılıkları incelenmiştir. Bu nedenle 0,5 oranından daha düşük olmak kaydıyla belirlenen sırasıyla 0,40, 0,45 ve 0,48 değerleri için 3 kademede ve eşit asit dozaj dağılımında liç testleri gerçekleştirilmiştir.

Asit cevher oranının değerli metallerin kazanımına etkisi ve deneyler sonucunda serbest asit değişimi Şekil 5.12’de yer almaktadır. Görüldüğü üzere asit miktarının azaltılması ile değerli metal çözünme oranı da düşmektedir. Ancak 3K-E modeli 0,48 a/c koşulu ile STD model 0,50 a/c koşulu kıyaslandığında, kademeli koşul sonucunda daha yüksek değerli metal ekstraksiyonu elde edilmektedir. Bu durum, asit dozaj modelinin değişmesi ile mevcut koşuldaki liç veriminin daha az asit kullanılarak elde edilebileceği anlamına

gelmektedir. Ancak 0,48 a/c değerinden düşük değerler metal kazanımında önemli bir düşüğe sebep olduğundan daha alt değerler proses için uygun görülmemektedir. Asit miktarının yetersiz olması, Ni ve Co metallerinin mineral içerisinde çözünerek serbest kalmasını engellediğinden düşük çözünme oranları düşük hidroliz reaksiyonları ile sonuçlanmış ve serbest asit konsantrasyonunu buna paralel olarak etkilemiştir.



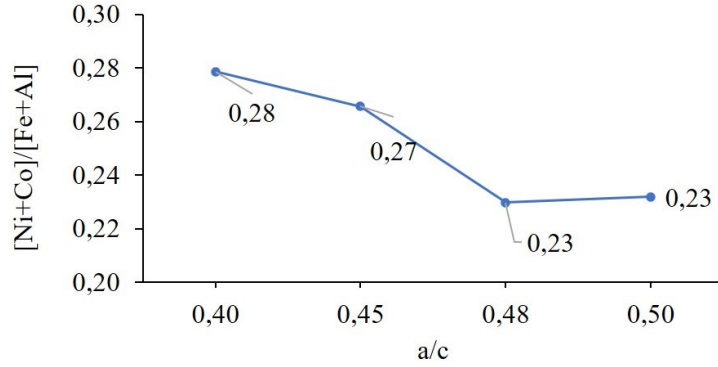
Şekil 5.12. Asit cevher oranının değerli metal verimi ve serbest asit miktarı ile ilişkisi

Asit cevher oranının safsızlıklar bazında ekstraksiyon verimi üzerine etkisi Çizelge 5.11'de yer almaktadır. Asit cevher oranı, Fe çözünme miktarını çok düşük oranda etkilemiş olsa da asit dozajının azalması demir ekstraksiyon verimini de düşürmüştür. Buna karşın Al ve Mg bu değişimden daha fazla etkilenmiş ve asit cevher oranının artışı ile çözünme oranlarında da artış meydana gelmiştir. Cevher karakterizasyonu aşamasında nikelin Fe, Al ve Mn ile birliktelikleri belirlenmişti. Mn ve Fe çözünme oranlarının asit miktarından düşük oranda etkilenmiş olması sebebiyle Ni ve Co verimindeki düşüş Ni-Al silikat mineralinin yetersiz çözünmesi olarak yorumlanabilir.

Çizelge 5.11. Asit cevher oranının safsızlık ekstraksiyon verimi ile ilişkisi

a/c	Fe (%)	Al (%)	Mg (%)	Mn (%)
0,40	8,42	14,57	82,02	78,11
0,45	9,12	24,15	86,35	76,37
0,48	10,20	33,63	89,88	76,56
0,50	10,59	34,83	89,66	76,71

PLS çözeltisinin asit miktarına bağlı seçimliliği Şekil 5.13'te yer almaktadır. Asit cevher oranının 0,40 ve 0,45 olduğu deney koşullarında Fe ve Al metallerinin Ni ve Co metallerine göre daha düşük oranda çözünmesi PLS kalitesinde artışa sebep olmuştur. Ne yazık ki değerli metal verimleri kabul edilebilir bir değerde olmadığı için PLS kalitesindeki iyileşme göz ardı edilmektedir.

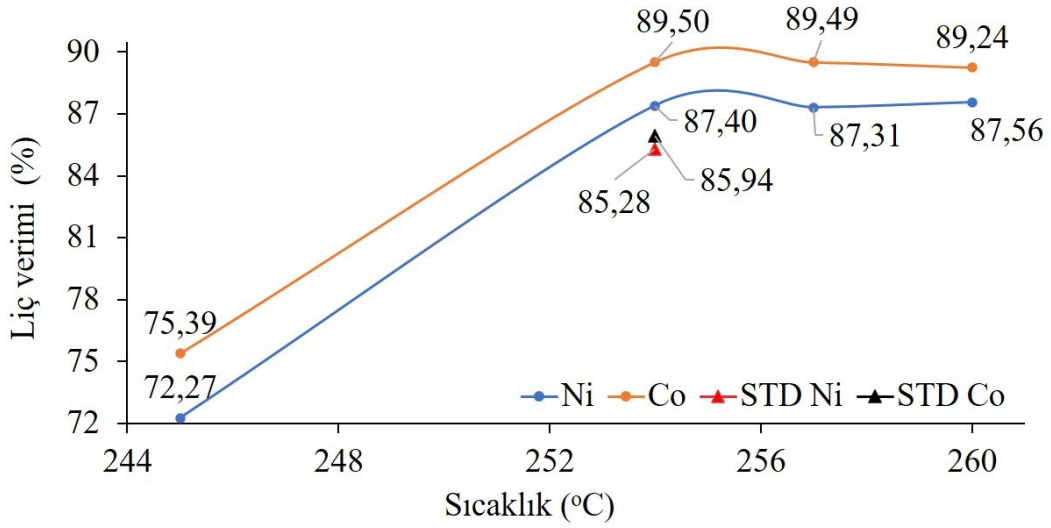


Şekil 5.13. Asit cevher oranının seçimlilik üzerine etkisi

5.6.2. Sıcaklık

Önceki bölümlerde bahsedildiği gibi, liç sıcaklığı, mineral çözünmelerini ve ardından çökelme mekanizmalarını etkileyen bir diğer önemli parametredir. HPAL prosesinde sıcaklık yüksek bir enerji maliyeti getirdiğinden, mümkün olan en düşük sıcaklıkta en yüksek değerli metal kazanımı önemlidir. Bu kapsamda sıcaklık değerleri 245 °C, 257 °C ve 260°C olarak belirlenmiştir.

Sıcaklık değişiminin değerli metal çözünme verimi üzerine etkisi Şekil 5.14'te yer almaktadır. Görüldüğü üzere 245°C kesinlikle yetersiz çözünme sağlarken 254°C ve üzerindeki sıcaklıklarda değerli metal kazanımında herhangi bir değişim meydana gelmemiştir.



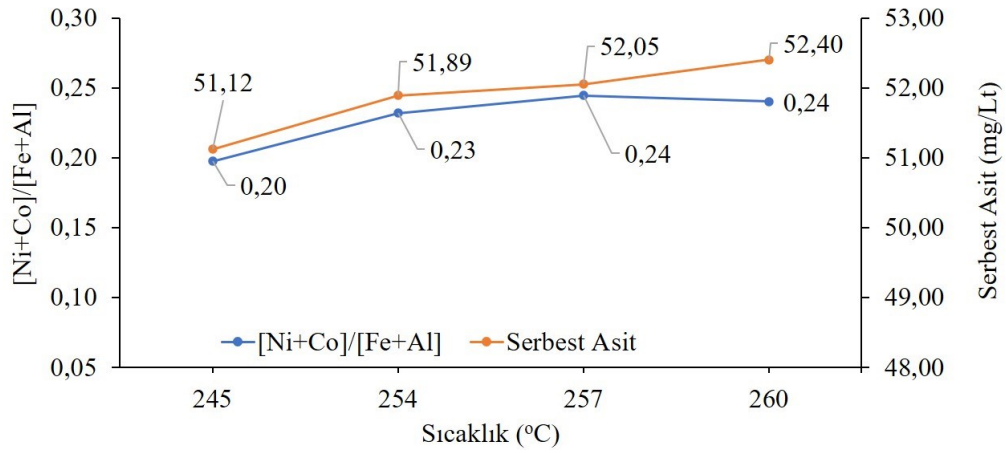
Şekil 5.14. Sıcaklık değişiminin Ni ve Co liç verimine etkisi

Sıcaklık parametresinin safsızlıklar üzerine etkisi Çizelge 5.12’de özetlenmektedir. Sıcaklığın artışı özellikle Mg ve Mn çözünmesi üzerinde etkili olmuştur. Demir çözünme oranında büyük bir değişim gözlenmezken, 254°C’den sonra Al liç veriminde düşüş meydana gelmiştir.

Çizelge 5.12. Sıcaklık değişiminin safsızlık ekstraksiyon verimi üzerine etkisi

Sıcaklık (°C)	Metal ekstraksiyon verimi (%)			
	Fe	Al	Mg	Mn
245	10,92	26,53	90,54	73,17
254	10,59	34,83	89,66	76,71
257	9,45	32,08	93,44	80,27
260	10,13	31,94	95,70	81,65

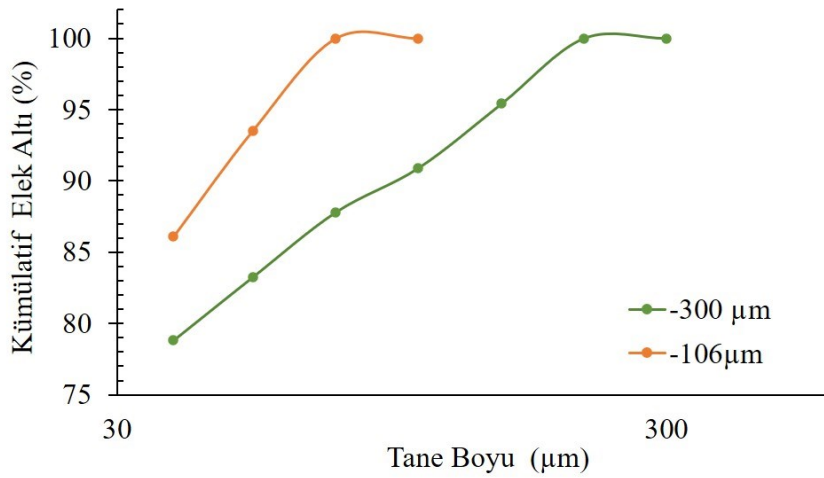
Nikel, kobalt ve demir liç veriminde herhangi bir iyileşme meydana gelmemişken alüminyum çözünme veriminin sıcaklık artışına bağlı azalması Şekil 5.15’te görüldüğü gibi 254°C’den itibaren seçimlilik üzerine pozitif etki yaratmıştır. Artan sıcaklık değerinin sulu fazda demir ve alüminyum katyonlarının çökelme hızını arttırması ve hematitin çözünürlüğünü azaltması sebebiyle seçimliliğin artması beklenen durumdur. Benzer sonuçlar daha önce Georgiou ve Papangelakis tarafından da saptanmıştır [74]. Sıcaklık değişiminin serbest asit konsantrasyonu üzerine etkisi çok minimal bir düzeydedir. Sıcaklık artışı ile paralel olarak seçimliliği arttıran hematit çökelme reaksiyonları, aynı şekilde serbest asit miktarını da etkilemektedir. Ancak belirlenen sıcaklık parametreleri dar bir aralıkta olduğu için Fe ve serbest asit değişimleri de çok düşük bir değişen oranda izlenmiştir.



Şekil 5.15. Sıcaklığın seçimlilik ve serbest asit konsantrasyonuna etkisi

5.6.3. Tane Boyu

Tane boyunun ekstraksiyon verimi üzerine etkisini görmek için besleme üst tane boyutunun standart koşul olan 650 µm'dan 300 µm ve 106 µm'a indirildiği cevher besleme numuneleri hazırlanmış ve bu iki boyut için basınçlı asit liçi testleri yapılmıştır. Her iki numune için tane boyu dağılımı Şekil 5.16'da verilmiştir.



Şekil 5.16. Hazırlanan besleme numunelerinde boyut dağılımı

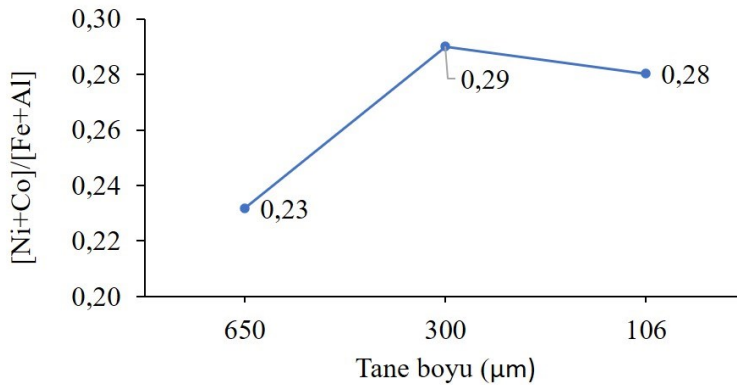
Tane boyu değişiminin değerli metal ve safsızlık verimleri ile serbest asit üzerine etkisi Çizelge 5.13'te özetlenmiştir. Buna göre; tane boyu parametresinin değerli metal çözünme veriminden bağımsız olduğu görülmektedir. Bu durumun ana sebebi nikel ve kobaltın hali hazırda ince tane boyunda yoğunlaşmış olması ve cevher yapısı sebebiyle kinetik modelde de incelendiği gibi asidin difüzyon yoluyla ilerleyerek değerli metalleri çözmesi olarak yorumlanabilir. Tane boyu değişiminden Fe ve Al olumlu yönde etkilenmiş ve başlangıç koşuluna göre liç verimleri düşmüştür. Bu durumun ana sebebinin

Chou vd. çalışmasında da belirlendiği gibi incelen tane boyutunun tane yüzey alanının artmasına sebep olması ve ortamın Fe ile Al çökmesi için çekirdeklenme alanları meydana getirmesi olarak yorumlanmıştır [70].

Çizelge 5.13. Tane boyu değişiminin etkisi

Tane boyu (μm)	Ni (%)	Co (%)	Fe (%)	Al (%)	Mg (%)	Mn (%)	Serbest Asit (mg/Lt)
650	87,40	89,50	10,59	34,83	89,66	76,71	52,05
300	87,49	89,56	8,10	30,24	89,88	73,96	52,50
106	87,59	89,72	8,17	30,69	90,61	75,39	53,02

Safsızlık çözünme oranlarının azalması Şekil 5.17’de görüldüğü gibi seçimliliğin artmasına sebep olmuştur. Ancak bilindiği üzere boyut küçültme işlemleri yüksek işletme maliyetleri getirmektedir. Bu sebeple öğütme maliyetleri ile PLS kalitesi iyileşmesi sonucu tüketim kimyasallarında meydana gelecek tasarruf oranının iyi bir şekilde karşılaştırılması gerekmektedir.



Şekil 5.17. Tane boyutunun seçimlilik üzerine etkisi

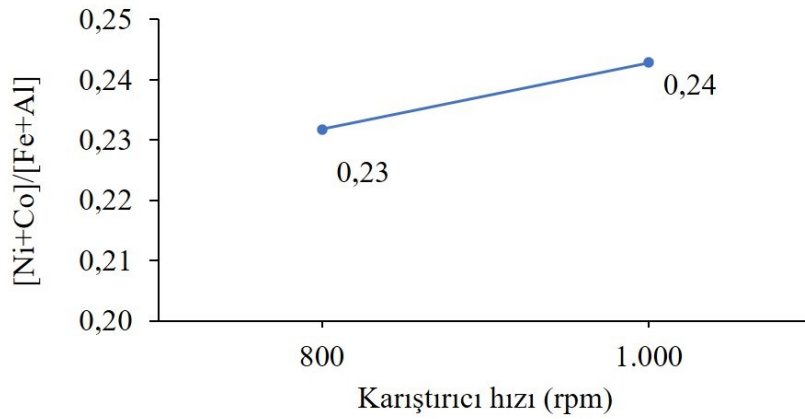
5.6.4. Karıştırıcı Hızı

Literatürde karıştırıcı hızının taneleri askıda tutabilecek ve türbülanslı karışım sağlayabilecek seviyede olması minimum gereklilik seviyesi olarak belirlenmiştir. Bir diğer deyişle aktif karıştırma sağlanabiliyorsa karıştırıcı hızı bir proses parametresi olmaktan çıkartılabilir. Ancak bu yaklaşım liç verimi üzerine oluşturulmuştur ve scale oluşumu ile karıştırma verimi arasında bağlantı mevcuttur [12]. Asit dozaj modelinde 800 rpm olan karıştırma hızı etkin karışma sağlamaya yönelik seçilmiş olsa da 1000 rpm değeri için liç koşullarındaki değişim incelenmiştir. İnceleme sonucunda karıştırma hızının Co ve Mg ekstraksiyon verimine minör orandaki etkisi dışında herhangi bir

değişikliğe sebep olmadığı görülmüştür. Bu sonuca dayanarak, karıştırma hızı parametresinde daha yüksek koşullar incelenmemiştir. Karıştırıcı hızının seçimlilik üzerindeki etkisi Şekil 5.18’de yer almaktadır.

Çizelge 5.14. Karıştırıcı hızının liç koşulları üzerine etkisi

Karıştırıcı Hızı (rpm)	Ni (%)	Co (%)	Fe (%)	Al (%)	Mg (%)	Mn (%)	Serbest Asit (mg/Lt)
800	87,40	89,50	10,59	34,83	89,66	76,71	52,05
1000	87,57	90,27	10,31	34,64	91,79	76,06	52,90



Şekil 5.18. Karıştırıcı hızının seçimlilik üzerine etkisi

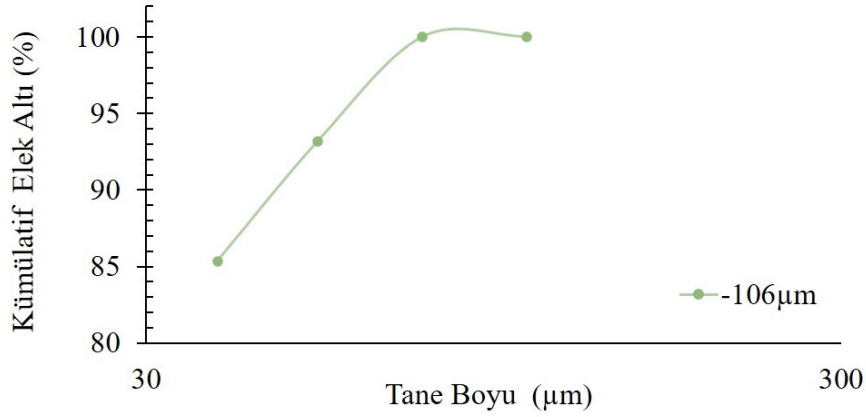
5.6.5. STD Koşul İçin Optimizasyon Çalışmaları

Üç kademeli ve eşit asit dağılımında gerçekleştirilen parametre deneylerinden elde edilen verilerin STD koşulla karşılaştırılabilir olması için her bir parametreden en iyi koşulu sağlayabilecek tek değer seçilerek liç testleri tekrarlanmıştır. STD koşul için gerçekleştirilen optimizasyon deneylerinin sonuçları toplu halde bu başlık altında sunulmaktadır. Seçilen parametreler ve ilerleyen kısımda kolay takip edilebilmesi için deneylere ait kısa kodlar Çizelge 5.15’te yer almaktadır.

Çizelge 5.15. STD koşul için optimizasyon parametreleri

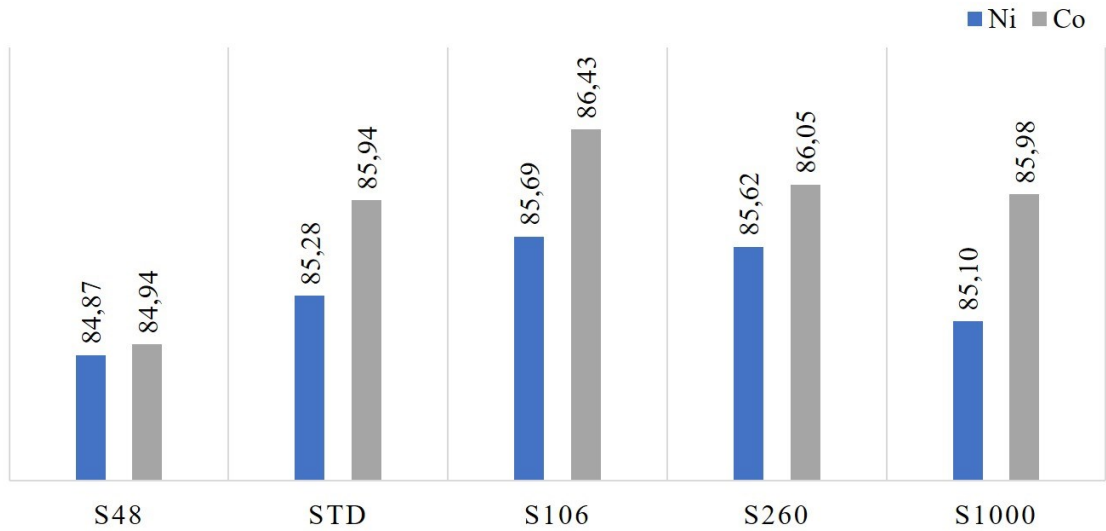
Parametre	Değer	Kısa Kod
Sıcaklık (°C)	260	S260
Asit cevher oranı	0,48	S48
Tane boyu (µm)	106	S106
Karıştırıcı hızı (rpm)	1000	S1000

Tane boyu parametresinin incelenmesi için üst boyut 106 μm boyutundan ince olacak şekilde besleme numunesi hazırlanmıştır. Numuneye ait tane boyut dağılımı Şekil 5.19’da verilmiştir.



Şekil 5.19. STD koşul ince boyut besleme numunesinde tane boyu dağılımı

Tüm parametrelerin Ni ve Co liç verimine etkisi Şekil 5.20’de yer almaktadır. Öncelikle yapılan değişikliklerin değerli metal ekstraksiyon verimlerini büyük bir oranda etkilemediği belirlenmiştir. Ancak, asit cevher oranının STD normal koşulundaki 0,5’den 0,48 değerine düşmesi hem Ni hem de Co veriminin düşmesine sebep olmuştur.



Şekil 5.20. STD koşul için liç parametrelerinin Ni ve Co çözünme oranına etkisi

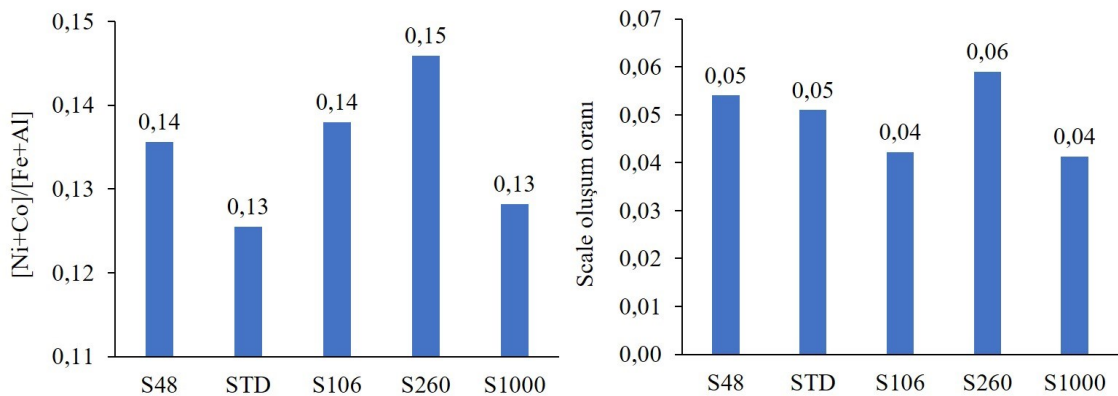
Deney parametrelerinin, safsızlık çözünme verimleri üzerine etkisi Çizelge 5.16’da özetlenmiştir. Asit cevher oranı ve tane boyutunun azalması ile sıcaklığın artışı Fe ve Al

çözünme veriminde düşüşe sebep olmuştur. Mn çözünme verimi sıcaklık dışındaki herhangi bir parametreden etkilenmemiştir. Serbest asit konsantrasyonu düşük miktarda asit beslenmesine bağlı azalmış ve yüksek sıcaklık ile ince tane boyutunda bir miktar artış göstermiştir.

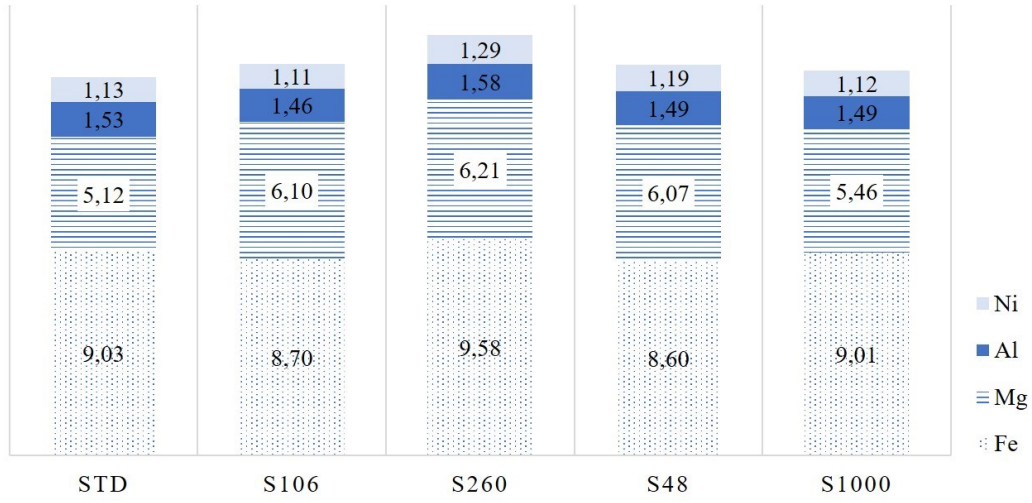
Çizelge 5.16. STD koşula ait optimizasyon parametrelerinin safsızlık verimine etkisi

Deney	Fe (%)	Al (%)	Mg (%)	Mn (%)	Serbest Asit (mg/Lt)
S48	21,12	31,69	90,44	78,17	46,19
STD	23,69	33,79	91,28	78,76	49,55
S106	21,06	31,69	90,47	78,19	50,52
S260	20,06	30,23	90,05	80,42	50,61
S1000	22,97	34,02	91,99	79,84	49,80

Değişken koşullar altında PLS karakteristiği ve scale oluşum oranları Şekil 5.21’de birlikte sunulmuştur. En yüksek seçimlilik 260°C liç sıcaklığında elde edilirken, aynı koşulda en yüksek scale oluşumu kaydedilmiştir. Buradaki PLS seçimliliği metal çözünme reaksiyonları sonucunda arzu edilen şekilde oluşmak yerine Şekil 5.22’de scale karakteristiğinde gösterildiği gibi özellikle Fe ve Mg metallerinin hidroliz reaksiyonları sonucunda meydana gelmektedir. STD koşul 260°C’de gerçekleştirilen deneyde, tüm koşullara kıyasla en yüksek scale oluşum oranı elde edilmiştir. Karıştırma hızı dışında tüm parametrelerde, baz deneye kıyasla daha yüksek seçimlilik sağlanmıştır. Tane boyutuna bağlı PLS kalitesinin bir miktar yükselmesi değerli metal çözünme verimindeki minör orandaki azalma sebebiyle meydana gelmiştir.



Şekil 5.21. Optimizasyon parametrelerinin seçimlilik ve scale oluşum oranına etkisi



Şekil 5.22. Scale numunesinde kimyasal analiz sonuçları (%)

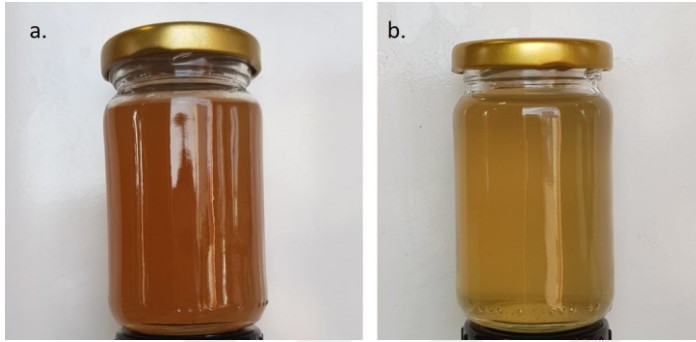
Yüksek sıcaklık altında gerçekleştirilen liç deneyi sonucunda meydana gelen scale numunesi diğer koşullara kıyasla daha yüksek Fe, Mg ve Ni içermektedir. Bu durum Fe ve Mg hidroliz reaksiyonları esnasında sülfat yapısına Ni'nin katılarak çökelindiği kanısını desteklemektedir.

5.7.Liç Sonrası Çamur Çökme Davranımı

Standart ve üç kademe eşit asit dağılımı deneylerinden elde edilen liç sonrası çamurun çökme davranımını saptayabilmek için flokülasyon testi yapılmıştır. Aslında bu çalışma, katı numunelerin yıkanması sırasında gerçekleştirilen bir işlemdir. Otoklav içerisinden alınan numune, pH değeri 1 olan yıkama suyu ile kütleye %7 katı içerecek şekilde seyreltilmiş ve 10 mL non iyonik flokülant kullanılarak çökme hızı kaydedilmiş ve aynı zamanda üst akış numunesinde askıda katı madde oranı (ppm) belirlenmiştir. STD ve 3K-E koşullarına ait deneyler sonucunda çamur çökme hızı sırasıyla 12,6 cm/dk ile 25,83 cm/dk olarak hesaplanmıştır. İki koşul arasında her ne kadar yarı yarıya fark mevcut olsa da STD koşula ait çökme hızı kabul edilebilir düzeydedir. Laboratuvar şartlarında 20 cm/dk hızı optimum çökme hızı olarak belirlenmiştir. Bu değerden daha hızlı çökme meydana geldiğinde flokülant dozaj miktarı azaltılarak optimize edilebilir. Kademeli deney ile STD koşul çamur çökme hızının eşitlendiği dozaj, kademeli deney için 8 mL olarak belirlenmiştir. Bu deneysel veriye göre kademeli deney rutininin STD koşula göre flokülant tüketiminde %20 azalma sağlayacağı mümkün görülmektedir. Kuru flokülantın,

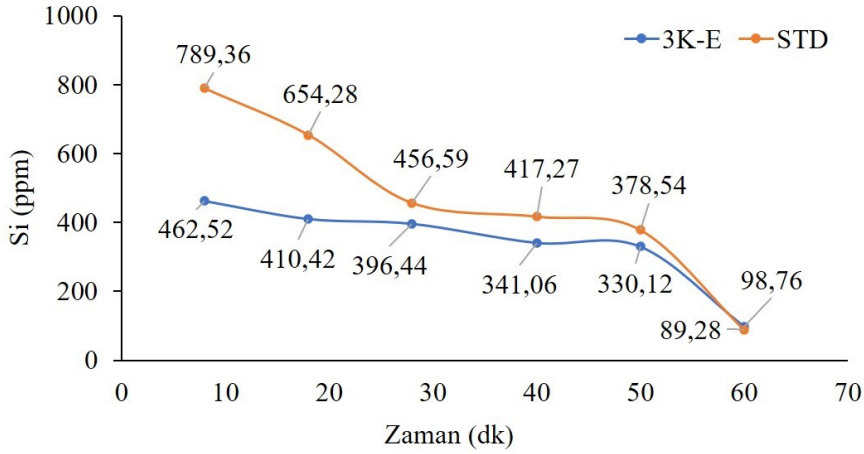
palp içerisindeki kuru katıya miktarca oranı olarak hesaplanan birim tüketim, mevcut proses için 630 g/ton değerindedir. Öngörülen iyileşme ile birim tüketim 504 g/ton değerine düşürmektedir.

Sıvı fazda bulunan askıda katı madde (AKM) miktarı, eşit flokülant tüketiminde STD ve 3K-E koşulları için sırasıyla 148 ile 32 ppm olarak belirlenmiştir. Katı-sıvı ayrımı ardından solüsyon fazından alınan numune görselleri Şekil 5.23'te yer almaktadır.



Şekil 5.23. Çökme test sonu üst akışta berraklık a. STD koşul ve b. 3K-E koşulu

Krause vd. liç sonrası katı çökme davranımının götit-hematit dönüşümüne bağlı olduğunu ve bu bağlamda Ni ekstraksiyon veriminin artmasıyla çamur çökme hızında artış meydana geldiğini bildirmiştir [93]. Bir diğer yandan lateritik cevherlerin yüksek basınçlı liçi esnasında silika çözünme miktarının, çözünen silikanın cevher tanecikleri yüzeyini kaplayarak sıfır yük noktasını değiştirmesi sebebiyle çamur çökme davranımını etkilediği belirlenmiştir [112]. Kinetik model çalışmaları aşamasında otoklav içinden belirli sürelerde alınan numunelerden çözünmüş Si konsantrasyonunun zamana bağlı değişimi Şekil 5.24'de yer almaktadır. Görüldüğü gibi STD koşulda başlangıçta dozajlanan asit miktarına bağlı olarak çözünmüş Si konsantrasyonu oldukça yüksek değerdedir ve zaman içerisinde konsantrasyon azalmaktadır. Ayrıca 3K-E koşulu altında reaksiyon daha dengeli ilerlemekte ve değişim daha dar bir aralıkta gerçekleşmektedir. Bu durum çamur çökme davranımındaki değişim hakkında bahsedilen çalışma ile örtüşmektedir.



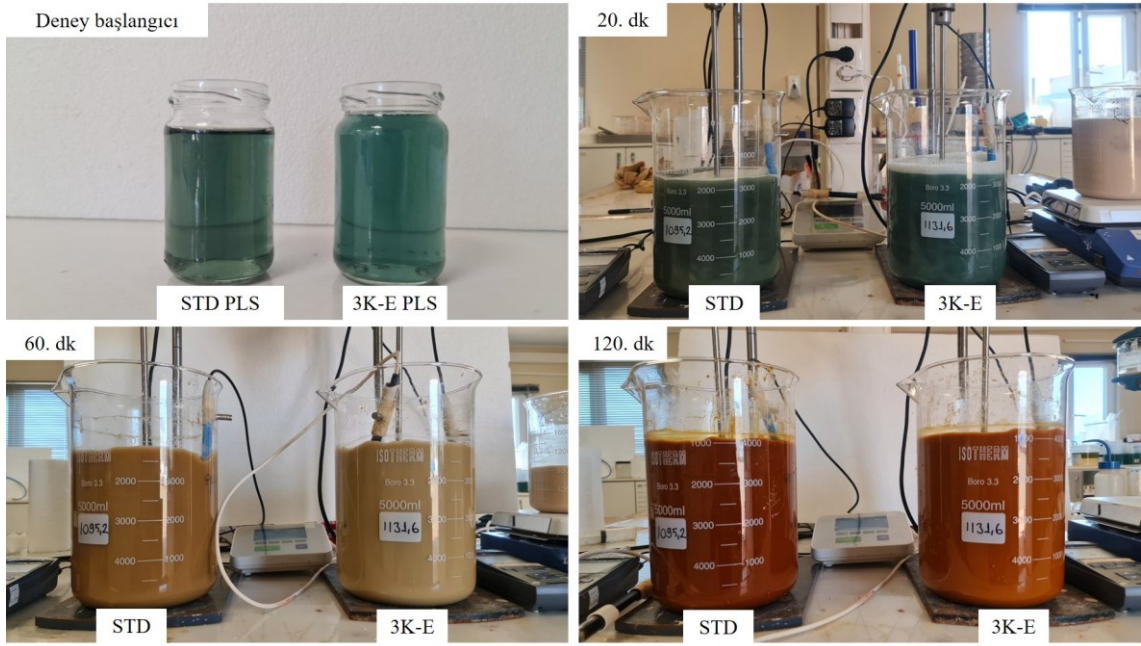
Şekil 5.24. PLS içerisinde Si konsantrasyonunun zamana bağlı değişimi

5.8.Yüklü Liç Çözeltilerinden Ürün Eldesi

MHP ürününün saflık seviyesi satılabilirlik açısından kritik öneme sahiptir ve bu nedenle yüklü çözeltinin ürün alma aşamasından önce saflaştırılması gerekmektedir. Standart ve üç kademe eşit asit dağılımı deneyleri sonucunda elde edilen PLS stok çözeltilerden MHP üretimi için sırasıyla birincil nötralizasyon (PN), ikincil nötralizasyon (SN) ve ardından MHP deneyleri gerçekleştirilmiştir. Hem PN hem de SN deneylerinde eşit pH değeri hedeflenmiş ve kireçtaşı tüketim miktarı kaydedilmiştir. PN, SN ve MHP deneylerinde metal çökelme verimleri (ME%) Eşitlik 29 uyarınca hesaplanmıştır. Kütle denklik tabloları EK-2 kısmında verilmiştir.

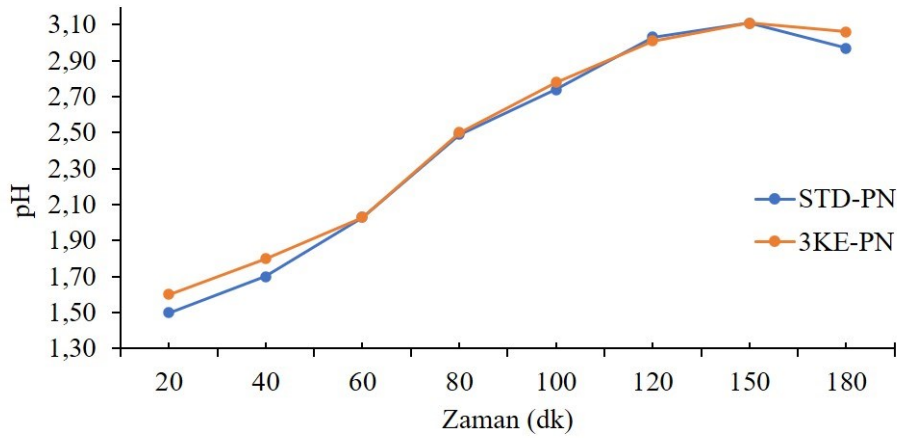
$$ME\% = \left(\frac{\text{Başlangıç PLS Hacmi} \cdot \text{Başlangıç Metal Miktarı} - \text{Son PLS Hacmi} \cdot \text{Son Metal Miktarı}}{\text{Başlangıç PLS Hacmi} \cdot \text{Başlangıç Metal Miktarı (ppm)}} \right) \times 100 \quad (29)$$

PN deneylerinde demir ve alüminyumun büyük bir oranının minimum nikel ve kobalt kaybıyla çöktürülmesi hedeflenmektedir. Deney parametreleri daha önce olduğu gibi mevcut tesis koşullarına göre belirlenmiştir. Eşit miktarda PLS numuneleri nihai pH değeri 3 olacak şekilde kireçtaşı vasıtasıyla 180 dakika boyunca ve ortam sıcaklığında nötralize edilmiştir. Kütlece %25 katı içeren kireçtaşı karışımının PLS içerisine eklenmesi ile deney başlamış kabul edilmiş ve pH dengeleme işlemi eş zamanlı olacak şekilde 120 dakika içerisinde tamamlanmıştır. Kalan 60 dakika boyunca pH değerleri takip edilmiş ve reaksiyonların tamamlanması için herhangi bir müdahalede bulunulmamıştır. Nötralizasyon aşamalarına dair görsel kayıtlar Şekil 5.25'te yer almaktadır.



Şekil 5.25. Birincil nötralizasyon deney süreci

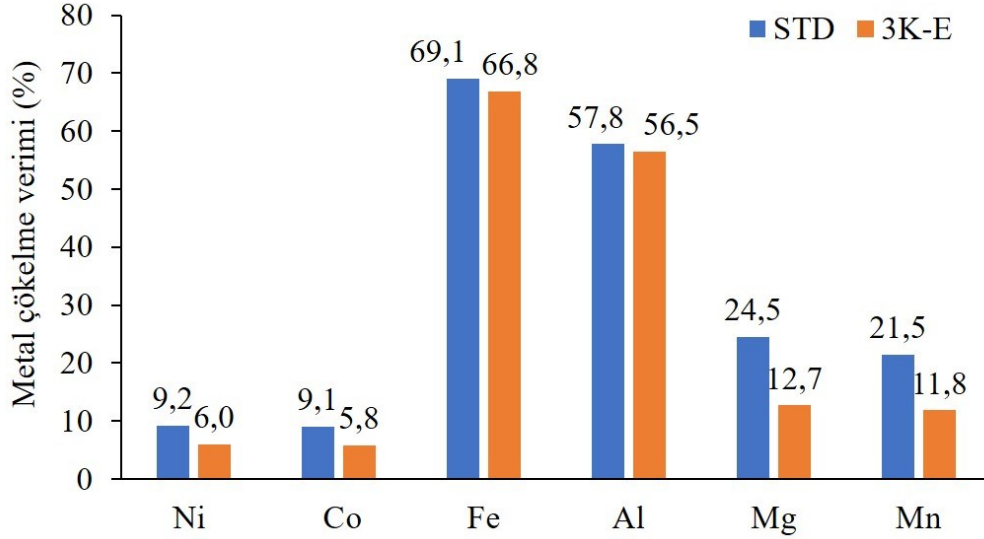
Deney süresince meydana gelen pH değişimi Şekil 5.26’da sunulmaktadır. Deney sonucunda STD ve 3K-E koşulları için pH değerleri sırasıyla 2,97 ile 3,01 değerindedir.



Şekil 5.26. PN deneyi süresince pH değişimi

Deney sonucunda hesaplanmış metal çökeltme verimleri Şekil 5.27’de özetlenmiştir. PN aşamasında hem STD hem de 3K-E koşulu için Fe ve Al metalinin büyük bir oranı PLS içerisinde çöktürülerek uzaklaştırılmıştır. Ancak görüldüğü üzere her iki koşulda da bir miktar Ni ve Co kaybı meydana gelmiştir. Bu pH değerlerinde meydana gelen Ni ve Co kaybı; çöktürmeye hazır metal iyonlarının çöktürme esnasında absorpsiyonu sonucu Ni ve

Co metallerini yapılarına katması ile meydana gelmektedir [113]. Genel olarak bakıldığında STD koşulundaki metal çökelme verimleri 3K-E koşuluna göre bir miktar daha fazladır. PN deneylerine göre hedeflenen pH değerine ulaşmak için STD koşul altında kuru bazda kireçtaşı tüketim miktarı 119,3 kg kireçtaşı/ton PLS iken 3K-E koşulu için 88,5 kg kireçtaşı/ton PLS olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5.27. PN deneyine ait metal çökelme verim değerleri

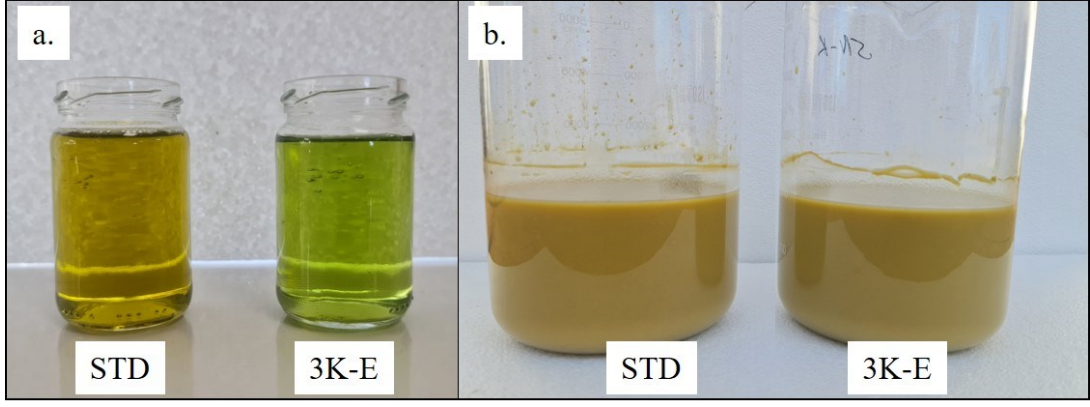
Deney numunelerine ait kimyasal analiz sonuçları

Çizelge 5.17’de yer almaktadır.

Çizelge 5.17. PN deneyi kimyasal analiz sonuçları

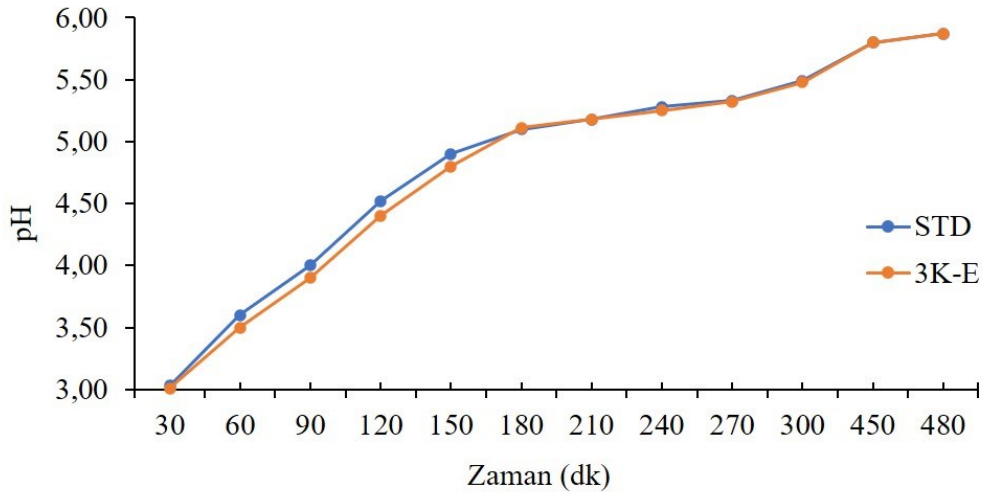
Numune		İçerik (ppm)					
		Ni	Co	Fe	Al	Mg	Mn
STD	Besleme	2892,8	157,5	19083,1	4043,8	14600,3	869,4
3K-E	Besleme	3227,6	177,9	9768,6	4266,3	12443,7	807,8
STD	Çökelti	217,0	12,7	27993,0	5285,9	10339,5	373,1
3K-E	Çökelti	74,8	4,4	18863,1	7155,2	6970,4	227,2
STD	Süzüntü	2766,1	150,8	6217,3	1798,3	11603,0	718,8
3K-E	Süzüntü	3183,4	175,8	3398,4	1944,9	11396,5	747,2

Birincil nötralizasyon deneyi sonucunda filtrelenerek elde edilen PLS solüsyonu ikincil nötralizasyon deneyinde kullanılmıştır. SN deneyi için belirlenen hedef pH değeri 5,8 ve durma zamanı 8 saattir. pH düzenleyici olarak kireçtaşı kullanılmıştır. Besleme solüsyonu ve deney sonu numune görselleri Şekil 5.28’ de yer almaktadır.

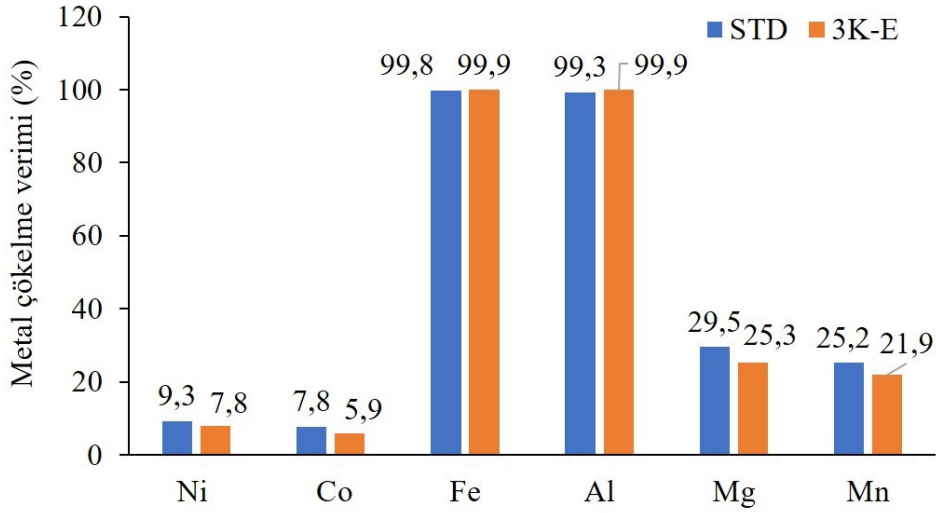


Şekil 5.28. SN deney numuneleri a. PN sonu filtrelenmiş, b. SN test sonu

Deney süresince pH değişimi ve metal çökeltme verim değerleri Şekil 5.29 ve Şekil 5.30’da yer almaktadır. SN deneylerinde hedeflenen pH değerine ulaşmak için STD koşul altında kuru bazda kireçtaşı tüketim miktarı 46,2 kg kireçtaşı/ton PLS iken 3K-E koşulu için 41,7 kg kireçtaşı/ton PLS olarak hesaplanmıştır. Deney sonucunda Fe ve Al neredeyse tamamı çökelti olarak solüsyon fazından uzaklaştırılırken yine bir miktar değerli metal kaybı meydana gelmiştir.



Şekil 5.29. SN deneyi boyunca pH değişimi



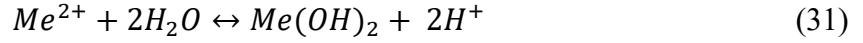
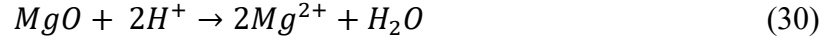
Şekil 5.30. SN metal çökelme verimleri

Deney numunelerine ait kimyasal analiz sonuçları Çizelge 5.18’de verilmiştir.

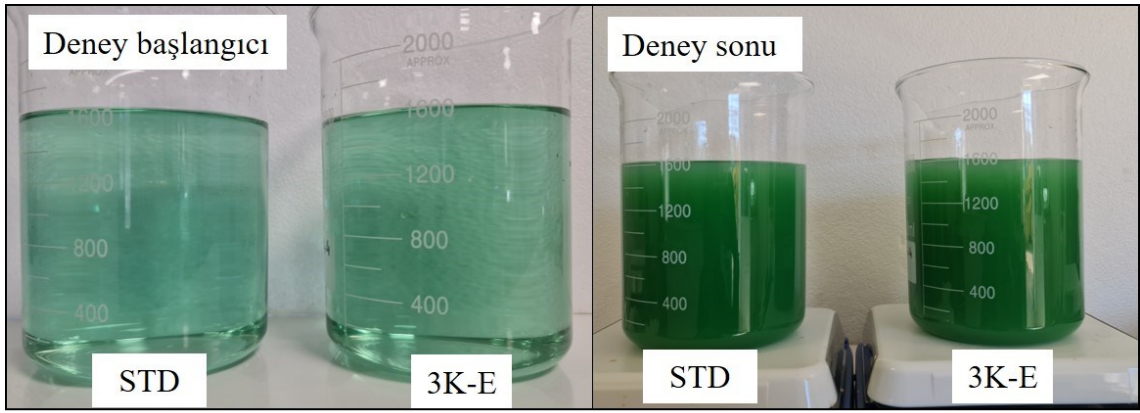
Çizelge 5.18. SN deneyi kimyasal analiz sonuçları

Numune		İçerik (ppm)					
		Ni	Co	Fe	Al	Mg	Mn
STD	Besleme	2766,1	150,8	6217,3	1798,3	11603,0	718,8
3K-E	Besleme	3183,4	175,8	3398,4	1944,9	11396,5	747,2
STD	Çökelti	612,6	26,4	20868,3	6210,8	13047,7	586,8
3K-E	Çökelti	756,3	26,3	17045,4	8781,1	12320,4	677,8
STD	Süzüntü	2926,4	162,2	17,0	15,0	9533,4	627,1
3K-E	Süzüntü	3292,0	185,6	4,0	2,0	9553,5	655,1

İkincil nötralizasyon deneyi sonucunda filtrelenerek elde edilen solüsyon MHP üretiminde kullanılmıştır. MHP deneyinde üretilecek kek kalitesini etkilememek için kimyasal dozajı belirli bir pH hedefine göre yapılmamıştır. Eşitlik 30 ve 31’de karışık hidroksit çöktürme prosesinin ana reaksiyonları sunulmaktadır [114]. Görüldüğü üzere, Me ile ifade edilen solüsyon fazındaki iki değerlikli metaller ile MgO reaksiyona girerek metal hidroksit çökeltilerini oluşturmaktadır. Besleme solüsyonu içerisindeki Ni ve Co miktarı hesaplanarak toplam miktarın %75’i kadar MgO dozajı yapılmıştır. Yüksek tenörlü konsantre elde edebilmek için bir miktar değerli metalin solüsyon fazında kalması kabul edilmiştir. Bu hesaba göre STD ve 3K-E koşulları için sırasıyla kuru bazda 3,96 ve 4,04 g MgO kullanılmıştır.



MgO dozajı ile 180 dakika olarak belirlenen deney süresi başlamış kabul edilmiştir. Bu aşamada pH takibi yapılmış ancak MgO dozajı ile ani bir şekilde pH değerleri yükselmiş ve deney süresince pH değerinde kayda değer bir dalgalanma yaşanmamıştır. Deney sonucunda STD ve 3K-E koşulları için nihai pH sırasıyla 7,89 ve 7,90 olarak kaydedilmiştir. Deney başlangıç ve bitiş görselleri Şekil 5.31’de yer almaktadır.



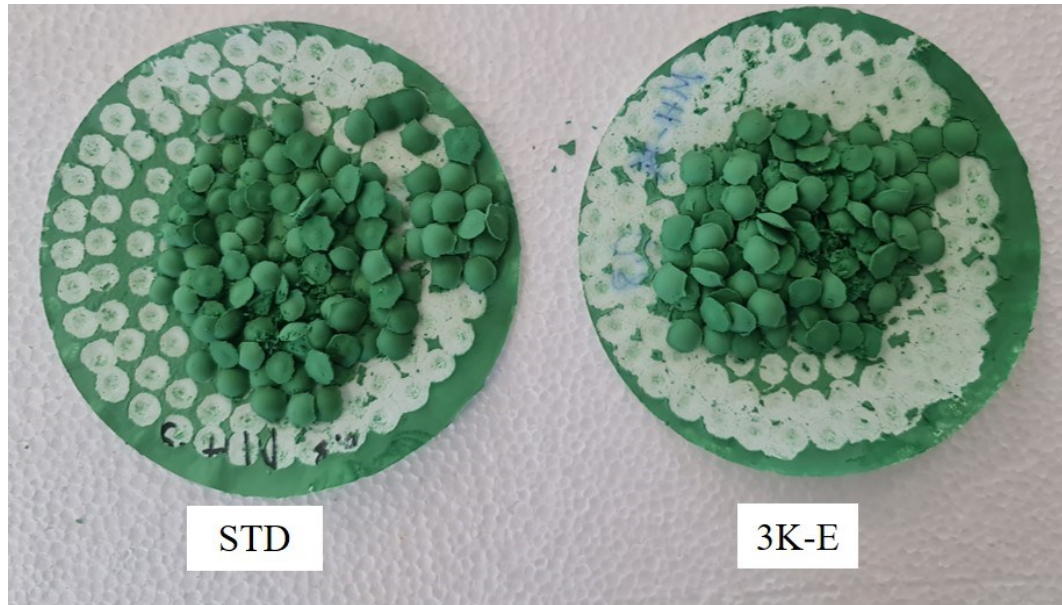
Şekil 5.31. MHP deney başlangıç ve bitiş numuneleri

Deney numunelerine ait kimyasal analiz verileri Çizelge 5.19’da yer almaktadır. Her iki deney koşulu için belirlenen MgO tüketim miktarı, aynı oranda Ni ve Co çökelme verimi sağlayacak şekilde teorik olarak hesaplanmıştır. Görüldüğü üzere her iki koşulda da Ni ve Co metal çökelme verimleri birbirine çok yakın değerlerdedir. STD koşul sonucunda %38,6 Ni, %2,18 Co ve 3K-E koşulunda %38,9 Ni ve %2,21 Co içeren MHP ürünü elde edilmiştir. Ayrıca STD koşula ait besleme solüsyonu içerisinde bulunan nötralizasyon aşamalarında giderilememiş bir miktar Fe ve Al bu aşamada çökerek, MHP içerisinde bu safsızlıkların konsantrasyonunun yükselmesine sebep olmuştur.

Çizelge 5.19. MHP deneyi kimyasal analiz sonuçları ve metal çökeltme verimleri

Numune		İçerik (ppm)					
		Ni	Co	Fe	Al	Mg	Mn
STD	Besleme	2926,4	162,2	17,0	15,0	9533,4	627,2
3K-E	Besleme	3292,0	185,6	4,0	2,0	9553,5	655,1
STD	MHP Ürün	383983,2	21737,3	2129,8	2113,4	36467,7	16584,6
3K-E	MHP Ürün	388806,3	22076,6	457,1	249,2	39997,5	14858,0
STD	Süzüntü	440,9	21,5	3,2	1,3	9128,8	510,7
3K-E	Süzüntü	484,8	26,2	0,7	0,2	9287,3	550,3
STD	ME(%)	85,1	86,9	81,4	91,2	5,2	19,4
3K-E	ME(%)	85,4	86,0	82,6	90,1	3,5	16,6

Her iki koşul için de yüksek saflıkta ürün eldesi hedeflendiği için MHP içerisindeki değerli metal konsantrasyon değerleri birbirine yakın düzeydedir. Ancak kademeli deneyden elde edilen MHP ürünü standart koşula göre bir miktar fazladır. Bu durumun temel sebebi kademeli deney koşulunda elde edilen değerli metal ekstraksiyon veriminin Ni ve Co için sırasıyla %87,4 ve %89,5 iken standart koşulda yine sırasıyla %85,3 ve %85,9 olmasıdır. Yani kademeli koşulda çözeltiye alınan değerli metal miktarı STD koşula kıyasla Ni ve Co için sırasıyla %2,12 ve %3,56 daha fazladır. STD koşuldan elde edilen ürün miktarı 10 g iken 3K-E dağılımdan elde edilen ürün miktarı 11,2 g'dır. Bu miktarda fark 3K-E deney koşulundan elde edilen ürün miktarını STD koşula kıyasla %12 arttırmaktadır. Deneyler sonucunda elde edilen MHP ürünü Şekil 5.32'de yer almaktadır.



Şekil 5.32. STD ve 3K-E koşullarından elde edilen MHP ürünleri

6. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE ÖNERİLER

Bu çalışmanın temel amacı Manisa/Görmüş bölgesine ait lateritik nikel cevherinin yüksek basınçlı asit liçi metodu ile işlenmesinde, temel deney parametresinin asit dozaj modeli olarak ele alınması ve bu bağlamda elde edilebilecek optimum koşulların incelenmesidir. Liç esnasında farklı sürelerde ve değişken miktarlarda sülfürik asit ilavesinin scale oluşum oranı ve liç verimi üzerine etkisi belirlenerek, toplam asidin otoklavın ilk kompartımanından ilave edildiği standart koşul ile karşılaştırma yapılmıştır. Asit dozaj parametresi sülfürik asidin otoklava tek seferde beslenmesinin yanı sıra iki kademe ve üç kademede ve bu çoklu kademeler için miktarca eşit, artan ve azalan oranlarda olacak şekilde belirlenmiştir. Kademeli asit deneylerinin liç prosesini kesintiye uğratmadan ve sıcaklık ile basınç değerlerinde bir değişiklik meydana getirmeden uygulanabilmesi için yeni bir deney düzeneği tasarlanmıştır. Elde edilen sonuçlar değerlendirilerek en iyi proses koşulu belirlenmiştir.

Tekrarlı deneyler sonucunda elde edilen scale oluşum oranı ve liç verimi verileri üzerinde SPSS programı kullanılarak tek yönlü varyans analizi ve post hoc istatistik yöntemlerinden Bonferroni testi uygulanmış, sonuçlar istatistiksel yaklaşımla değerlendirilmiştir. Deney grupları arasında elde edilen verilerin istatistiksel olarak da birbirinden farklı olduğu kanıtlanmıştır. Çalışma kapsamında cevherin mineralojik özelliklerinin yanı sıra liç sonrası oluşumların karakterizasyonu ve liç kinetiğine dair incelemeler yapılarak liç kimyası irdelenmiştir. Kademeli asit liçi deneylerinden en iyi proses şartlarını sağlayan koşulda liç veriminin bir adım daha ileriye taşınabilmesi için sıcaklık, tane boyu, asit cevher oranı ve karıştırıcı hızı parametrelerinin liç verimi üzerine etkisi incelenmiştir. Bir sonraki aşamada ise belirlenen en iyi koşul ile standart koşul sonucu elde edilen PLS çözeltisinden MHP üretimi yapılarak önerilen proses değişikliğinin liç sonrası proses üzerine etkileri de ortaya konulmuştur. Deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmektedir:

- ✓ Liç deneylerinde kullanılan cevher, %30 oranında nontronit ve %70 oranında limonitten oluşan lateritik karakterli bir cevher karışımıdır. Kimyasal karakterizasyon sonucunda cevherin %0,79 nikel ve %0,04 kobalt ile %21,1 demir, %2,9 alüminyum,

%3,6 magnezyum ve %5,2 kalsiyum içerdği belirlenmiştir. Tane boyut analizi cevherin %80'inin 100 µm'den ince olduğunu göstermiştir.

- ✓ Numunenin XRD analizi sonucunda majör olarak götit, kuvars, dolomit daha az miktarlarda hematit, kalsit, serpantin grubu mineraller ve manyetit tespit edilmiştir. Nikel birlikteliklerinin ortaya konulması amacıyla gerçekleştirilen MLA analizi sonucunda, nikel içeren minerallerin Ni-Mn oksit, Ni-Al silikat, Ni sülfür ve Mn oksit olduğu dikkat çekmektedir. Tanelerin BSE imajlarına göre Ni içeren mineraller cevherde bulunan diğer minerallerden götit, kuvars, dolomit, kromit, serpantin mineralleri ile kenetlilik göstermektedir. Serbestlik derecesi hem Ni-Mn oksit hem de Ni-Al silikat mineralleri için tane boyutu azaldıkça artmakta ancak yine de yaklaşık %65'in altında kalmaktadır.
- ✓ Yüksek basınçlı kademeli asit liçi deneylerinin tümü asit cevher oranı 0,5, sıcaklık 254°C, basınç 46 bar, liç süresi 1 saat ve karıştırıcı hızı 800 rpm koşulları altında gerçekleştirilmiştir. Toplam asit miktarının üç kademede ve miktarca eşit oranlarda olacak şekilde liçin ilk 20 dakikasında otoklava dozajlandığı deney (3K-E) sonucunda %87,4 Ni, %89,5 Co, %10,6 Fe, %34,8 Al, %89,7 Mg ve %76,7 Mn ekstraksiyon verimi elde edilmiştir. Toplam asidin tamamının liç başlangıcında otoklava dozajlandığı standart koşul (STD) sonucunda ise %85,3 Ni, %85,9 Co, %23,7 Fe, %33,8 Al, %91,3 Mg ve %78,8 Mn çözünme verimi sağlanmıştır. Yüksek saflıkta MHP ürünü elde edilebilmesi için PLS kalitesi çok önemli bir parametredir. Tüm deney grupları arasında elde edilen yüklü solüsyonda en yüksek seçimlilik ((Ni+Co)/(Fe+Al)) 3K-E deneyinden sağlanmıştır.
- ✓ Üç kademe eşit asit dağılımı ile standart koşul kıyaslandığında kademeli deneyin hem Ni hem de Co bazında daha yüksek liç verimi sağladığı ve bu değerlerin sırasıyla %85,3'ten %87,4'e ve %85,9'dan %89,5'a yükseldiği belirlenmiştir. Üç kademe eşit asit dağılımı ile proses maliyetlerinin önemli kalemlerinden sülfürik asit tüketimini arttırmadan, Ni bazında %2,48 ve Co bazında %4,14 ekstraksiyon verim artışı sağlanmıştır.

- ✓ Bu çalışmaya esas lateritik nikel cevherlerine benzer mineralojik ve kimyasal özellikler gösteren bir cevherin, HPAL metodu ile işlenmesi üzerine planlanacak yeni prosesler için otoklav tasarımı kademeli asit liçi yönteminin göz önünde bulundurulması proses üzerinde herhangi bir ek maliyet meydana getirmeden değerli metal kazanımını arttırabilir. Mevcut proseste otoklavın üç kademeli asit dozaj modifikasyonuna uygun olduğu varsayılırsa, liç sonrası proseste kimyasal tüketimindeki iyileşmenin göz ardı edildiği durumda bile net karlılık %28,6 oranında artmaktadır. Ayrıca tasarım değişikliğinin mümkün olduğu durumlar için mevcut izometriye yönelik hesaplamalar sonucunda, iyileştirme maliyeti değerli metal karlılığı ile 3-6 ay arasında kendini amorti etmektedir. Bu maliyet analizleri, elde edilen değerli metal verim artışı ve günümüz nikel-kobalt pazar fiyatları baz alınarak hesaplanmıştır.
- ✓ Tesiste otoklavın sadece birinci kompartımanından asit dozajı yapılmaktadır. Buna rağmen otoklav tasarımı iki nolu kompartımandan da asit dozajı yapılmasına olanak sağlayacak şekilde yapılmıştır. Bahsi geçen noktada herhangi bir borulama ve enstrüman sistemi bulunmamaktadır. İki nolu asit dozaj noktasının tasarım sebebi net olarak bilinmese de bu çalışmanın birkaç modifikasyonla endüstriyel ölçekte denenebilir duruma gelmesi için bir fırsat yaratmaktadır. Bu bağlamda, standart koşula kıyasla daha düşük Fe çözünme miktarından kaynaklanan yüksek seçicilik ve iki kademeli deneyler içerisinde en düşük scale oluşum oranının yakalandığı iki kademe eşit asit dağılım koşulu tesiste uygulanabilir.
- ✓ Kademeli liç testleri sonunda otoklav içerisinde meydana gelen scale miktarının, scale ve liçlenmiş katı toplam miktarına oranı scale oluşum oranı olarak hesaplanmıştır. En yüksek scale oluşum oranı öncelikle STD ve ardından asidin sırasıyla %70 ve %30 oranlarında iki kademede otoklava dozajlandığı (2K-D) deney sonucunda meydana gelmiştir. Elde edilen sonuçlar asidin tamamının ya da büyük bir kısmının liç işleminin başladığı ilk noktaya verilmesinin scale oluşumunu oldukça arttırdığını göstermiştir. İki ve üç kademeli deneylerde eşit asit dağılımı rutini kendi deney grupları içerisinde en düşük scale oluşumunu meydana getirmektedir. Üç kademe eşit ve artan oranda asit dağılımı deneyleri sonucunda en düşük scale oluşum oranları elde edilmiştir. Tek doz beslemeye kıyasla üç kademeli eşit asit ilavesinin, scale oluşumunu %96 oranında

azalttığı belirlenmiştir. Scale oluşumu 3K-E deney koşulunda neredeyse ortadan kalmaktadır.

- ✓ Mevcut sistemde scale oluşumuna bağlı otoklav kapasitesinin düşmesi, karıştırıcı arızaları, sıcaklık enstrümanlarının verimsiz çalışması ve lokal tıkanmalar sebebi ile mecburi duruşlar yaşanabilmektedir. Bu cevhere has gerçekleşen verilerin ortalaması incelendiğinde sadece scale temizliği için yılda iki defa toplamda 40 güne yakın plansız duruş kayıtları mevcuttur. Bu çalışmada elde edilen sonuçlara göre scale oluşum miktarında çok yüksek oranda bir azalma sağlanmıştır. Ancak bu iyileştirmenin mevcut sistemdeki yansımalarına dair daha kesin kanıya ulaşabilmek için scale oluşum oranının sürekli çalışan pilot ölçekli bir sistemde incelenmesi faydalı olacaktır.
- ✓ Tekrarlı deneylerden elde edilen verilere göre liç verimi ve scale oluşum oranı bulguları SPSS yazılımı kullanılarak istatistiksel olarak değerlendirilmiş ve ortaya koyulan farkların güvenilirlik düzeyi incelenmiştir. İstatistiksel analizler %95 güven aralığında ($\alpha=0,05$) gerçekleştirilmiştir. ANOVA ve Bonferroni testi sonucunda hesaplanan liç verimi ve scale oluşum oranı değerlerinin anlamlı bir farklılık barındırdığı ve bu farklılığın deney gruplarından STD ile 3K-E deney koşulları arasında olduğu kanıtlanmıştır. Metal ekstraksiyon ve scale oluşum oranı üzerinde sağlanan iyileşmeye ek olarak en yüksek seçicilik değeri ile PLS kalitesinin yüksek olması, en iyi deney koşulunun 3K-E olarak belirlenmesini doğrulamıştır.
- ✓ Scale oluşum mekanizmasının ortaya konulabilmesi için STD koşula ait scale ve liç sonrası katı numunesi ile 3K-E koşuluna ait liç sonrası katı numunesi hem kimyasal hem de mineralojik olarak karakterize edilmiştir. Kimyasal analiz sonuçlarına göre scale numunesi yüksek oranda Fe ve Mg ile daha düşük miktarlarda Ni ve Al içermektedir. Scale numunesine ait XRD analizinde, kimyasal analizde saptanan metallerin genellikle sülfat tuzları formunda çökerek meydana geldiği, alüminyumun alünojen, halotrikit, demirin kopiapit, jarosit, magnezyumun kieserit, heksahidrit, epsomit, kalsiyumun jips, anhidrit ve nikelin millerit minerali olarak bulunduğu belirlenmiştir. Her iki liçlenmiş katı numune hemen hemen aynı olmakla birlikte içeriğinde anhidrit, kuvars, hematit, alunit, götit ve kalsit mineralleri içermektedir. Bu

durum STD koşulda olağan metal dönüşümlerinin yanı sıra istenmeyen sülfat çökelme reaksiyonlarının da meydana geldiğini göstermektedir.

- ✓ Asit dozajının bölünerek ve eşit miktarda, neredeyse homojen bir dağılım sağlanarak otoklava dozajlanması sonucunda, alüminyum ile demirin çözünmesi ve hidrolizi kontrollü şekilde gerçekleşmekte, serbest asit konsantrasyonu ve sıcaklık gradyanlarındaki değişim olabildiğince azaltılmaktadır. Deneyler esnasında noktasal sıcaklık değerini takip edilebilecek bir sistem olmaması ve genel sıcaklık değerinin koşulların değişmemesi adına sabit tutulması sebepleriyle sıcaklık gradyanlarını incelemek mümkün olamamıştır. Buna rağmen deneysel gözlem olarak asidin miktarcı fazla dozajlandığı koşullarda (STD, 2K-A ve 2K-D) otoklav sıcaklığının hızla yükselme eğilimine girdiği ve agresif liç şartlarının oluştuğu sonucunun altını çizmekte fayda vardır.
- ✓ Serbest asit konsantrasyonundaki değişim, liç kinetiği deneylerinde ortaya konulmuştur. STD koşul altında gerçekleştirilen deneylerde serbest asit konsantrasyonundaki salınım, kademeli deney koşuluna göre çok daha geniş bir aralıkta meydana gelmektedir. Liç kinetik deneylerinden elde edilen bir diğer sonuç ise tek seferde fazla asit dozajının metal çözünme hızı üzerinde büyük oranda etkili olmasıdır. Bu koşullar altında hızla çözünen metal çözünürlük sınırını geçerek çözeltiyi aşırı doygun hale getirmektedir. Kademeli asit ilaveleri ile çözünme reaksiyonları tarafından tüketilen asit yaklaşık oranda dışarıdan ilave edilmekte ve konsantrasyon değişiklikleri bu sayede minimize edilmektedir.
- ✓ Üç kademe eşit asit dağılımı deney koşulunun iyileştirilme olasılığı sıcaklık, tane boyu, asit cevher oranı ve karıştırıcı hızı parametreleri bazında ayrıca incelenmiştir. Tane boyu ve karıştırıcı hızının değiştirildiği deneyler sonucunda değerli metal çözünme veriminde kayda değer bir iyileşme elde edilememiş ancak, mevcut sıcaklık değerinden yüksek sıcaklıklarda, çok az bir oranda olsa da PLS seçimliliği artmıştır. Ancak, yüksek sıcaklık ve buna bağlı yükselen basınç şartları, proses maliyetleri ve teknik hususlarla ilgili endişeler doğurmaktadır. Ayrıca PLS kalitesindeki iyileşmeye sebep olan yükselen sıcaklık ve basınç şartlarını sağlayacak teknoloji maliyetinin detaylı bir şekilde karşılaştırılması faydalı olacaktır.

- ✓ Üç kademeli eşit asit dağılımı sisteminin proses parametreleri incelenirken, 0,48 asit cevher oranı çalışmasının STD koşula göre liç verimini Ni bazında %1, Co bazında %2,3 oranında arttırdığı belirlenmiştir. Bu minör oranda artışın karlılık üzerine etkisi göz ardı edilse bile değerli metal veriminden kayıp olmadan asit tüketiminde meydana gelen düşüş, toplam asit maliyetini %2,7 azaltmaktadır.
- ✓ Üç kademe eşit asit dağılım koşulunun liç sonrası prosesi nasıl etkileyeceğini belirlemek için nötralizasyon proseslerinin ardından MHP üretimi yapılmıştır. Sonuçların karşılaştırılabilir olması amacıyla aynı deneyler STD koşul için de gerçekleştirilmiştir. Birincil nötralizasyon aşamasında demir ve alüminyumun büyük bir oranı solüsyondan uzaklaştırılmış ve ikincil nötralizasyonda neredeyse tamamı çökelti fazına alınarak PLS saflaştırılmıştır. Nötralizasyon prosesinde hedeflenen kalitede solüsyon elde edilebilmesi için gerekli kireçtaşı tüketimi STD ve 3K-E deneylerinde sırası ile toplam 165,5 kg kireçtaşı/ton PLS ve 130,2 kg kireçtaşı/ton PLS olarak hesaplanmıştır. Bu durumda alkali reaktif tüketimi %21,3 oranında azalmaktadır. Reaktif tüketimindeki bu azalmanın hem kimyasal maliyeti düşüreceği hem de nötralizasyon aşamalarından sonra sistemde fazladan katı yükü oluşturmuyarak katı-sıvı ayırım proseslerini kolaylaştıracağı düşünülmektedir.
- ✓ CCD prosesinde çamur çökme performansını incelemek amacıyla laboratuvar ölçekli statik flokülasyon deneyi yapılmıştır. Standart koşul ile aynı miktarda flokülant kullanımının 3K-E deneyi için doz aşımı olduğu, çökme hızı verilerindeki farklılığa dayanarak belirlenmiştir. Üç kademeli eşit asit dağılımı ile STD koşul çamur çökme hız değerlerinin eşitlenebilmesi için kademeli deneyde flokülant dozajı azaltılmıştır. Sonuç olarak 3K-E deney rutininin uygulandığı liç prosesinde, CCD alanı için kullanılacak flokülant tüketiminin kuru bazda %20 oranında azalacağı öngörülmektedir. Liçin başlangıç aşamasında sıvıda silika konsantrasyonu STD koşulda daha yüksek olmasına rağmen, liç sonunda her iki koşul için de eşitlenmiştir. Bu durum miktarca fazla çözünen silikanın, cevher tanecikleri yüzeyini kaplayarak sıfır yük noktasını değiştirmesi ile çamur çökme davranımını etkilediği görüşünü desteklemektedir.

- ✓ STD koşula ait MHP őrünü %38,4 Ni ve %2,2 Co içerirken, 3K-E koşuluna ait MHP őrünü %38,9 Ni ve %2,2 Co içermektedir. MHP őrün kalitesi her iki koşul için de gözetilmiş ve deney tasarımı bu kriter esas alınarak oluşturulmuştur. Kademeli deneylerde elde edilen yőksek Ni ve Co liç verimine bağlı olarak PLS içerisinde daha yőksek miktarda nikel ve kobalt bulunması, MHP őrününde miktarca fark meydana gelmesine sebep olmuştur. Kademeli deneyden elde edilen MHP miktarı STD koşula göre %12 daha fazladır. Bu artış miktarı, geręekleřen tesis verileri ile kıyaslandığında toplam 1 aylık nikel őretimi ile eş değerdir.



KAYNAKLAR

- [1] Nickel Institute, (n.d.). <https://nickelinstitute.org/en/about-nickel-and-its-applications/> (accessed July 11, 2022).
- [2] International Nickel Study Group, Int. Nickel Study Group. (n.d.). <https://insg.org/index.php/about-nickel/production-usage/> (accessed July 11, 2022).
- [3] LME Nickel | London Metal Exchange, Lme. (n.d.). <https://www.lme.com/Metals/Non-ferrous/LME-Nickel> (accessed July 11, 2022).
- [4] B. Altansukh, K. Haga, A. Shibayama, Recovery of Nickel and Cobalt from a Low Grade Laterite Ore, *Resour. Process.* 61 (2014) 100–109. <https://doi.org/10.4144/rpsj.61.100>.
- [5] J.H. Canterford, The treatment of nickeliferous laterites, *Miner. Sci. Eng.* (1975) 3–17.
- [6] P.E. Queneau, The Recovery of Nickel from its Ores, *JOM.* 22 (1970) 44–48. <https://doi.org/10.1007/BF03355667>.
- [7] A.D. Dalvi, W.G. Bacon, R.C. Osborne, The Past and the Future of Nickel Laterites, in: PDAC 2004 Int. Conv. Trade Show Invest. Exch., 2004.
- [8] C.K. Gupta, T.K. Mukherjee, *Hydrometallurgy in Extraction Processes*, 1990.
- [9] B.I. Whittington, D. Muir, Pressure Acid Leaching of Nickel Laterites: A Review, *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* 21 (2000) 527–599. <https://doi.org/10.1080/08827500008914177>.
- [10] K. Liu, Q. Chen, H. Hu, Z. Yin, B. Wu, Pressure acid leaching of a Chinese laterite ore containing mainly maghemite and magnetite, *Hydrometallurgy.* 104 (2010) 32–38. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.04.008>.
- [11] C.J. Czerny, B. Whittington, Scale formation in the pressure acid leach process, in: 1999: p. 37.
- [12] K. Liu, Q. Chen, H. Hu, Z. Ding, Z. Yin, Characteristics of scales formed from pressure leaching of Yuanjiang laterite, *Hydrometallurgy.* 109 (2011) 131–139. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.06.006>.
- [13] P.B. Queneau, R.E. Doane, M.W. Cooperrider, M.H. Berggren, P. Rey, Control of autoclave scaling during acid pressure leaching of nickeliferous laterite ore, *Metall. Trans. B.* 15 (1984) 433–440. <https://doi.org/10.1007/BF02657373>.
- [14] E.F.C. Somerscales, J.G. Knudsen, eds., *Fouling of heat transfer equipment*, Hemisphere Pub. Corp, Washington, 1981.
- [15] T.A. Rickard, The Use of Meteoric Iron, *J. R. Anthropol. Inst. G. B. Irel.* 71 (1941) 55. <https://doi.org/10.2307/2844401>.
- [16] E.M. Gusenius, Beginnings of Greatness in Swedish Chemistry (II) Axel Fredrick Cronstedt (1722-1765), *Trans. Kans. Acad. Sci.* 1903-. 72 (1969) 476. <https://doi.org/10.2307/3627648>.
- [17] J.L. Marshall, V.R. Marshall, Rediscovery of the Elements: Cronstedt and Nickel, *The Hexagon.* (2014) 12–17.
- [18] Old Nick's cursed metal, (n.d.). <https://magazine.cim.org/en/in-search/old-nicks-cursed-metal/> (accessed July 16, 2022).
- [19] Nickel, Palladium and Platinum, in: *Chem. Elem.*, Elsevier, 1997: pp. 1144–1172. <https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-3365-9.50033-X>.
- [20] D. Nicholls, *The chemistry of iron, cobalt and nickel*, Repr. with corr, Pergamon Pr, Oxford, 1975.

- [21] J.R. Davis, ed., Nickel, cobalt and their alloys, ASM International, Materials Park, OH, 2000.
- [22] D.G.E. Kerfoot, Nickel, in: Ullmanns Encycl. Ind. Chem., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2000: p. a17_157. https://doi.org/10.1002/14356007.a17_157.
- [23] J.L. Everhart, Engineering Properties of Nickel and Nickel Alloys, Springer US, Boston, MA, 1971. <https://doi.org/10.1007/978-1-4684-1884-2> (accessed July 17, 2022).
- [24] S.J. Rosenberg, Nickel and Its Alloys, U.S. Department of Commerce, Washington, 1968.
- [25] The world nickel factbook, International Nickel Study Group, 2021.
- [26] J.H. Weber, Nickel and Nickel Alloys: An Overview, in: Encycl. Mater. Sci. Technol., Elsevier, 2001: pp. 6145–6146. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/01089-5>.
- [27] S.K. Sahu, D.K. Mishra, A. Behera, R.P. Dalai, An overview on the effect of heat-treatment and cooling rates on Ni-based superalloys, Mater. Today Proc. 47 (2021) 3309–3312. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.07.146>.
- [28] G. Eroğlu, Y.Z. Akgök, Dünya’da ve Türkiye’de Nikel, MTA, 2018.
- [29] Mineral commodity summaries 2022, U.S. Geological Survey, Reston, VA, 2022. <https://doi.org/10.3133/mcs2022>.
- [30] Nor Nickel, Navigating the transition to a net zero world, Nor Nickel, 2021.
- [31] Nickel, British Geological Survey, Nottingham, United Kingdom, 2008.
- [32] J.R.Jr. Boldt, The Winning of Nickel Its Geology, Mining and Extractive Metallurgy, Longmans Canada Limited, 1967. <https://www.abebooks.com/Winning-Nickel-Geology-Mining-Extractive-Metallurgy/17576152947/bd> (accessed July 28, 2022).
- [33] F. Habashi, ed., Handbook of extractive metallurgy, Wiley-VCH, Weinheim ; New York, 1997.
- [34] Nickel Statistics and Information | U.S. Geological Survey, (n.d.). <https://www.usgs.gov/centers/national-minerals-information-center/nickel-statistics-and-information> (accessed July 29, 2022).
- [35] G.M. Mudd, Global trends and environmental issues in nickel mining: Sulfides versus laterites, Ore Geol. Rev. 38 (2010) 9–26. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2010.05.003>.
- [36] F.K. Crundwell, M.S. Moats, V. Ramachandran, T.G. Robinson, W.G. Davenport, Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals, Elsevier, 2011. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-63541-8>.
- [37] G.M. Mudd, S.M. Jowitt, A Detailed Assessment of Global Nickel Resource Trends and Endowments, Econ. Geol. 109 (2014) 1813–1841. <https://doi.org/10.2113/econgeo.109.7.1813>.
- [38] N.W. Brand, C.R.M. Butt, M. Elias, Nickel laterites: classification and features, AGSO J. Aust. Geol. Geophys. 17(4) (1998) 81–88.
- [39] Madencilik Özel İhtisas Komisyonu 11. Kalkınma Planı, T. C. Kalkınma Bakanlığı, Ankara, 2018.
- [40] MTA İl Maden Potansiyelleri, (2010). <https://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/il-maden-potansiyelleri> (accessed August 2, 2022).
- [41] R.G. Reddy, R.N. Weizenbach, eds., Extractive metallurgy of copper, nickel, and cobalt, The Minerals and Metals Society, Warrendale, Pa, 1993.
- [42] J. Kyle, Nickel laterite processing technologies Where to next?, in: Perth, Western Australia, 2010.

- [43] R.A. Bergman, Nickel production from low-iron laterite ores: Process descriptions, *CIM Bull.* 96 (2003) 127–138.
- [44] M.Y. Solar, I. Candy, B. Wasmund, Selection of optimum ferronickel grade for smelting nickel laterites, *CIM Bull.* 101 (2008) 1–8.
- [45] A.E.M. Warner, C.M. Díaz, A.D. Dalvi, P.J. Mackey, A.V. Tarasov, World nonferrous smelter survey, part III: Nickel: Laterite, *JOM.* 58 (2006) 11–20. <https://doi.org/10.1007/s11837-006-0209-3>.
- [46] H.H. Kellogg, Thermochemistry of Nickel-Matte Converting, *Can. Metall. Q.* 26 (1987) 285–298. <https://doi.org/10.1179/cmqr.1987.26.4.285>.
- [47] J. Reid, S. Barnett, Nickel laterite hydrometallurgical processing update, in: Melbourne, Australia, 2002.
- [48] B. Willis, Nickel/Cobalt & Copper, in: Perth, Western Australia, 2012: pp. 45–76.
- [49] S. Agatzini-Leonardou, P.E. Tsakiridis, P. Oustadakis, T. Karidakis, A. Katsiapi, Hydrometallurgical process for the separation and recovery of nickel from sulphate heap leach liquor of nickeliferrous laterite ores, *Miner. Eng.* 22 (2009) 1181–1192. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2009.06.006>.
- [50] M. Dry, Technical & Cost Comparison of Laterite Treatment Processes Part 3, in: Perth, Australia, 2015.
- [51] A. Oxley, M.E. Smith, O. Caceres, Why heap leach nickel laterites?, *Miner. Eng.* 88 (2016) 53–60. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2015.09.018>.
- [52] A. Griffin, P. Nofal, G. Johnson, H. Evans, Laterites – squeeze or ease?, in: Perth, Western Australia, 2002.
- [53] S. Chander, Atmospheric pressure leaching of nickeliferrous laterites in acidic media, *Trans. Indian Inst. Met.* 35 (1982) 366–371.
- [54] M. Valix, F. Usai, R. Malik, Fungal bio-leaching of low grade laterite ores, *Miner. Eng.* 14 (2001) 197–203. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(00\)00175-8](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(00)00175-8).
- [55] Y.V. Swamy, B.B. Kar, J.K. Mohanty, Physico-chemical characterization and sulphatization roasting of low-grade nickeliferrous laterites, *Hydrometallurgy.* 69 (2003) 89–98. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(03\)00027-6](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(03)00027-6).
- [56] H. Basturkcü, N. Acarkan, E. Gök, The role of mechanical activation on atmospheric leaching of a lateritic nickel ore, *Int. J. Miner. Process.* 163 (2017) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2017.04.001>.
- [57] A. Taylor, M.L. Jansen, Future trends in PAL plant design for Ni/Co laterites, in: Perth, Western Australia, 2000.
- [58] D.H. Rubisov, J.M. Krowinkel, V.G. Papangelakis, Sulphuric acid pressure leaching of laterites — universal kinetics of nickel dissolution for limonites and limonitic saprolitic blends, *Hydrometallurgy.* (2000) 1–11.
- [59] D. David, Design and Operations Beneficiation of Nickel Laterites for HPAL Processing, in: Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Perth, Western Australia, 2008: pp. 223–232.
- [60] N. Hazen, E. Chou, Development of process design criteria for HPAL nickel laterite projects, in: Perth, Western Australia, 1997.
- [61] J. Kyle, Pressure Acid Leaching of Australian Nickel-Cobalt Laterites, 1996.
- [62] R.G. McDonald, B.I. Whittington, Atmospheric acid leaching of nickel laterites review Part 1 Sulphuric acid technologies, *Hydrometallurgy.* 91 (2008) 35–55. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2007.11.009>.
- [63] S. Stopić, B. Friedrich, N. Anastasijevic, Kinetics of high pressure leaching of nickel lateritic ores, 2004.
- [64] B. Willis, Downstream processing options for nickel laterite heap leach liquors, in: Perth, Western Australia, 2007.

- [65] M.C. Mulligan, L. Bradford, Soluble metal recovery improvement using high density thickeners in a CCD circuit: Ruashi II as case study, in: Kasane, Botswana, 2009.
- [66] L. Valle, P. Dickson, A. Curtis, The HPAL plants that SNC-Lavalin built: Where are they now?, in: Perth, Australia, 2017.
- [67] E. Krause, A. Singhal, B.C. Blakey, V.G. Papangelakis, D. Georgiou, Sulfuric acid leaching of nickelferous laterites, in: The Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Montreal, Canada, 1997: pp. 441–458.
- [68] D.H. Rubisov, V.G. Papangelakis, Sulphuric acid pressure leaching of laterites — speciation and prediction of metal solubilities “at temperature,” *Hydrometallurgy*. 58 (2000) 13–26. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(00\)00093-1](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(00)00093-1).
- [69] E.T. Carlson, C.S. Simons, Pressure leaching of nickeliferous laterites with sulfuric acid, *Extr. Metall. Copp. Nickel Cobalt*. (1961) 363–397.
- [70] E.C. Chou, P.B. Queneau, R.S. Rickard, Sulfuric acid pressure leaching of nickeliferous limonites, *Metall. Trans. B*. (1977) 8.
- [71] N.V.Y. Scarlett, I.C. Madsen, B.I. Whittington, Time-resolved diffraction studies into the pressure acid leaching of nickel laterite ores: a comparison of laboratory and synchrotron X-ray experiments, *J. Appl. Crystallogr.* 41 (2008) 572–583. <https://doi.org/10.1107/S0021889808006894>.
- [72] C.R.M. Butt, H. Zeegers, eds., *Regolith exploration geochemistry in tropical and subtropical terrains*, Elsevier, Amsterdam ; New York, 1992.
- [73] E. Mendelovici, S. Yariv, R. Villalba, Aluminum-bearing goethite in Venezuelan laterites: *Clays & Clay Minerals*, *Clays Clay Miner.* 27 (1979) 368–372.
- [74] D. Georgiou, V.G. Papangelakis, Sulphuric acid pressure leaching of a limonitic laterite: chemistry and kinetics, *Hydrometallurgy*. 49 (1998) 23–46. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(98\)00023-1](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(98)00023-1).
- [75] D.D. MacDonald, P. Butler, The thermodynamics of the aluminium—water system at elevated temperatures, *Corros. Sci.* 13 (1973) 259–274. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(73\)90004-8](https://doi.org/10.1016/0010-938X(73)90004-8).
- [76] S.I. Sobol, Secondary Losses of Nickel and Cobalt During Autoclave Leaching of Oxidized Nickel Ores, *Tsvetnye Met.* 45(5) (1972) 28–30.
- [77] M. Baghalha, V.G. Papangelakis, Pressure acid leaching of laterites at 250 °C: A Solution chemical model and its applications, *Metall. Mater. Trans. B*. 29 (1998) 945–952. <https://doi.org/10.1007/s11663-998-0062-6>.
- [78] D. Marshall, Effect Of Magnesium Content on Sulphuric Acid Consumption During High Acid Pressure Leaching Of Laterite Ores, in: *Int. Laterite Nickel Symp.*, TMS, 2004: pp. 263–271. <https://cir.nii.ac.jp/crid/1571698600527309056> (accessed October 9, 2022).
- [79] A. Manceau, A.I. Gorshkov, V.A. Drits, Structural chemistry of Mn, Fe, Co, and Ni in manganese hydrous oxides: Part I. Information from XANES spectroscopy, *Am. Mineral.* 77 (1992) 1133–1143.
- [80] J. Roqué-Rosell, J.F.W. Mosselmans, J.A. Proenza, M. Labrador, S. Galí, K.D. Atkinson, P.D. Quinn, Sorption of Ni by “lithiophorite–asbolane” intermediates in Moa Bay lateritic deposits, eastern Cuba, *Chem. Geol.* 275 (2010) 9–18. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2010.04.006>.
- [81] F.T. Da Silva, Technical note a thermodynamic approach for the sulphuric acid pressure leaching of nickeliferous laterites, *Miner. Eng.* 5 (1992) 1061–1068. [https://doi.org/10.1016/0892-6875\(92\)90133-T](https://doi.org/10.1016/0892-6875(92)90133-T).

- [82] C.F. Dickinson, G.R. Heal, Solid–liquid diffusion controlled rate equations, *Thermochim. Acta.* 340–341 (1999) 89–103. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(99\)00256-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(99)00256-7).
- [83] O. Levenspiel, *Chemical reaction engineering*, 3rd ed, Wiley, New York, 1999.
- [84] K. Liu, Q. Chen, Z. Yin, H. Hu, Z. Ding, Kinetics of leaching of a Chinese laterite containing maghemite and magnetite in sulfuric acid solutions, *Hydrometallurgy.* 125–126 (2012) 125–136. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.06.001>.
- [85] A. Petrovski, G. Načevski, A.T. Dimitrov, P. Paunović, Kinetic models of nickel laterite ore leaching process, *Mach. Technol. Mater.* 13 (2019) 487–490.
- [86] T. Havlík, *Hydrometallurgy: principles and applications*, Cambridge International Science Publ. [u.a.], Cambridge, 2008.
- [87] J.M. Smith, *Chemical Engineering Kinetics*, McGraw-Hill, 1981.
- [88] G.I.D. Roach, J.B. Cornell, Scaling in Bayer plants, in: Perth, Western Australia, 1985: pp. 217–222.
- [89] P. Nofal, S. Allen, P. Hosking, T. Showell, Gypsum control at Bulong: the final hurdle?, in: Melbourne, Australia, 2001: pp. 543–559.
- [90] S.I. Sobol, Formation and Importance of the Crust During Leaching of Lateritic Ore at Moa Bay, *Rev. Technol.* (1967) 3–19.
- [91] J.E. Dutrizac, Calcium sulphate solubilities in simulated zinc processing solutions, *Hydrometallurgy.* 65 (2002) 109–135. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(02\)00082-8](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(02)00082-8).
- [92] J. Kambossos, *Characterization and dissolution of scale formed during continuous pressure acid leaching of laterites*, University of Toronto, 2005.
- [93] E. Krause, B.C. Blakey, V.G. Papangelakis, Sulfuric acid leaching of nickelferous laterite ores, in: Perth, Western Australia, 1998: p. 472.
- [94] P. Perdikis, V.G. Papangelakis, Scale Formation in a Batch Reactor Under Pressure Acid Leaching of a Limonitic Laterite, *Can. Metall. Q.* 37 (1998) 429–440. <https://doi.org/10.1179/cm.1998.37.5.429>.
- [95] S.O. Fekete, W. Gordon R., W.P.C. Duyvesteyn,, D.F. Shieh, Acid Leaching Of Nickeliferous Oxide Ores With Minimized Scaling, 4,098,870, 1978.
- [96] P. Oustadakis, S. Agatzini-Leonardou, P.E. Tsakiridis, Nickel and cobalt precipitation from sulphate leach liquor using MgO pulp as neutralizing agent, *Miner. Eng.* 19 (2006) 1204–1211. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2005.11.006>.
- [97] A.J. Monhemius, Precipitation diagrams for metal hydroxides, sulphides, arsenates and phosphates, *Trans. Inst. Min. Metall.* 86 (1977) 202–206.
- [98] J. Vaughan, W. Hawker, D. White, Chemical Aspects of Mixed Nickel-Cobalt Hydroxide Precipitation and Refining, in: Perth, Western Australia, 2011: pp. 45–76.
- [99] H.M. Freeman, *Standard handbook of hazardous waste treatment and disposal*, New York, NY (US); McGraw-Hill Book Co., 1989. <https://www.osti.gov/biblio/6701098> (accessed October 19, 2022).
- [100] M. Free, *Hydrometallurgy: fundamentals and applications*, TMS-Wiley, Hoboken, New Jersey, 2013.
- [101] R. Mayze, An engineering comparison of the three treatment flowsheets in WA nickel laterite projects, in: 1999: p. 633.
- [102] D.T. White, Selective precipitation of nickel and cobalt, US6409979B1, 2002. <https://patents.google.com/patent/US6409979B1/en> (accessed October 22, 2022).
- [103] M.G. Baillie, G.C. Cocks, Weda Bay Laterite Project, in: Melbourne, Australia, 1998.

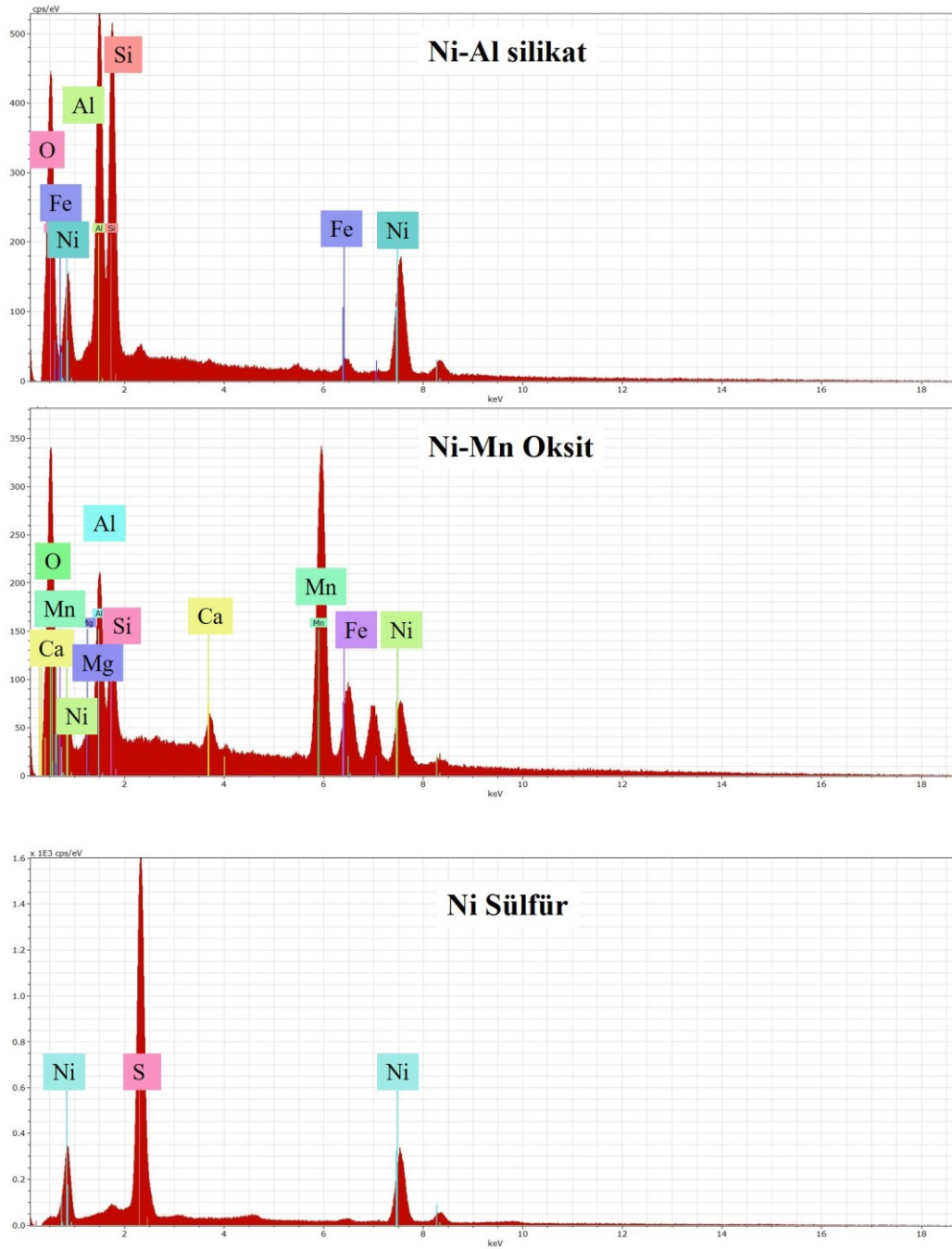
- [104] P. Mason, M. Hawker, Ramu Nickel Processing Pilot, in: Melbourne, Australia, 1998.
- [105] S. Stopic, B. Friedrich, N. Anastasijevic, Sulphuric acid leaching of the nickel laterite ore atmospheric and high pressure, *Tsvetnye Met.* (2004) 26–29.
- [106] G.P. Tindall, D.M. Muir, Settling Rates of Nickel-laterite Clay-rich Residues from High Temperature Acid Leaching, in: *NickelCobalt 97 Int. Symp.*, Sudbury; Canada, 1997: pp. 459–470.
- [107] M.E. Chalkley, I.L. Toirac, The Acid Pressure Leach Process for Nickel and Cobalt Laterite. Part I: Review of Operations at Moa, in: *Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum*, Montréal, Québec, 1997: pp. 341–354.
- [108] Ş. Kaya, High Pressure Acid Leaching Of Turkish Laterites, Middle East Technical University, 2011.
- [109] V. Gold, ed., *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology: The Gold Book*, 4th ed., International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), Research Triangle Park, NC, 2019. <https://doi.org/10.1351/goldbook>.
- [110] I. Sims, B. Brown, 16 - Concrete Aggregates, in: P.C. Hewlett (Ed.), *Leas Chem. Cem. Concr. Fourth Ed.*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1998: pp. 907–1015. <https://doi.org/10.1016/B978-075066256-7/50028-X>.
- [111] D. Georgiou, V.G. Papangelakis, Behaviour of cobalt during sulphuric acid pressure leaching of a limonitic laterite, *Hydrometallurgy*. 100 (2009) 35–40. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.09.011>.
- [112] A. Briceno, K. Osseo-Asare, Particulates in hydrometallurgy: Part I. Characterization of laterite acid leach residues, *Metall. Mater. Trans. B*. 26 (1995) 1123–1131. <https://doi.org/10.1007/BF02653996>.
- [113] C. Sist, G.P. Demopoulos, Nickel hydroxide precipitation from aqueous sulfate media, *JOM*. 55 (2003) 42–46. <https://doi.org/10.1007/s11837-003-0104-0>.
- [114] R. Harvey, R. Hannah, J. Vaughan, Selective precipitation of mixed nickel–cobalt hydroxide, *Hydrometallurgy*. 105 (2011) 222–228. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.10.003>.

EKLER

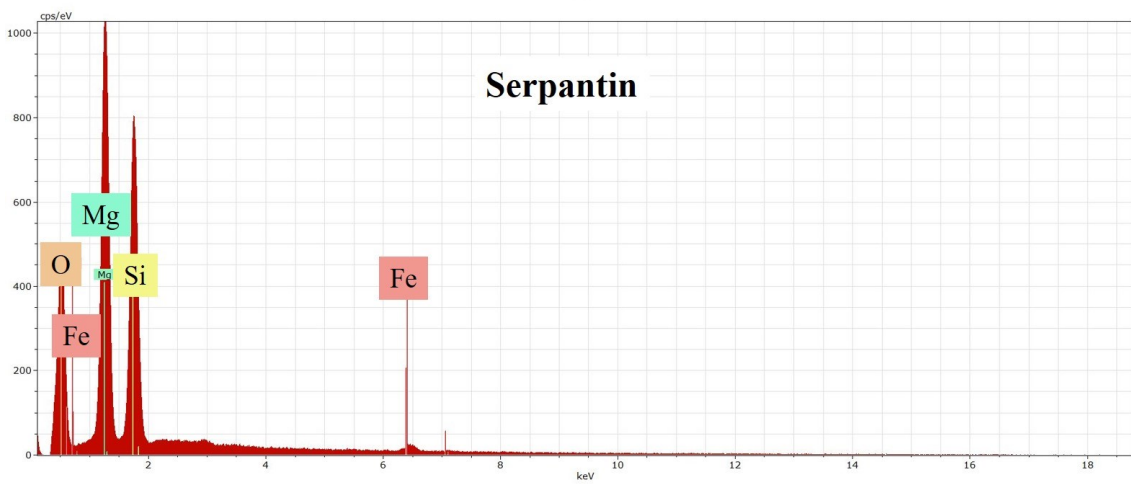
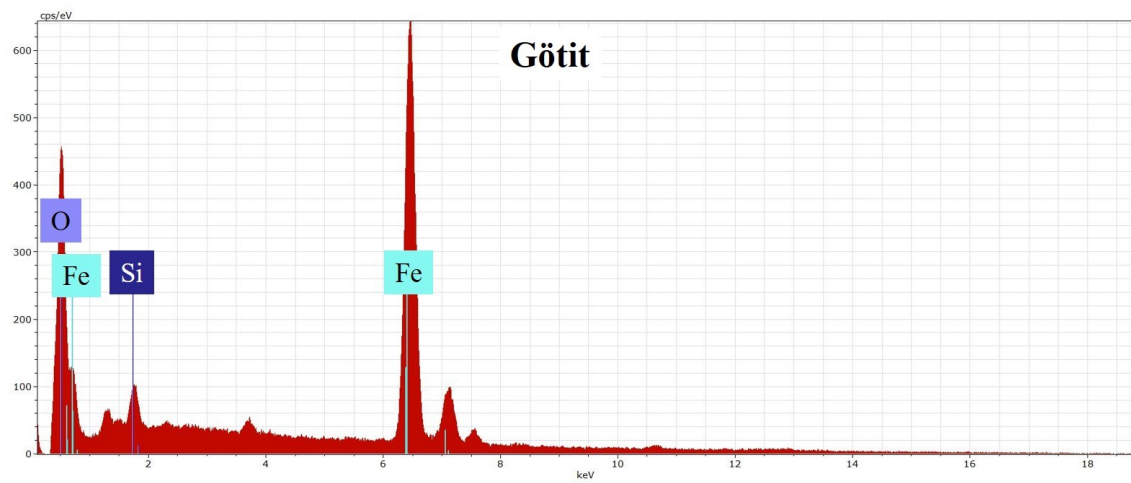
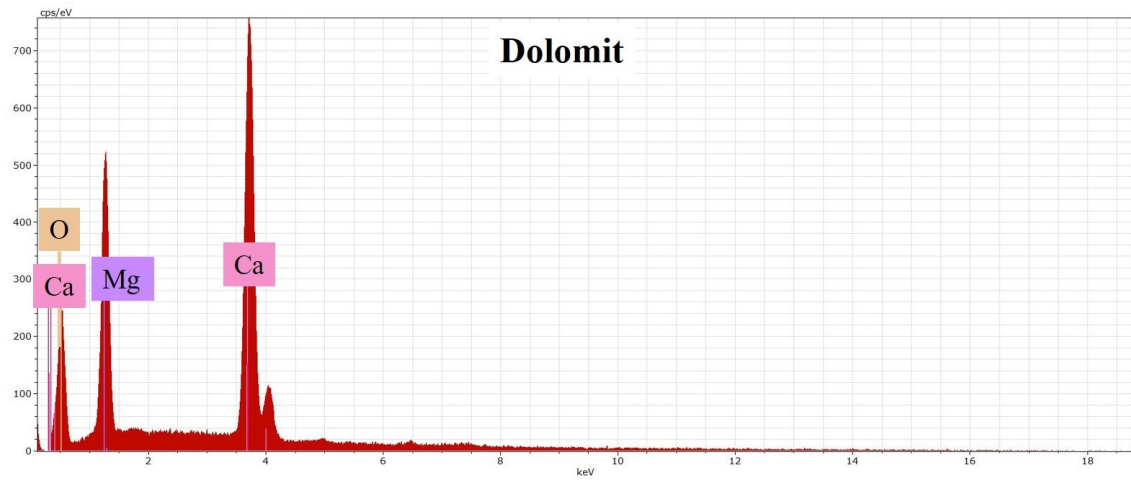
EK 1 – Cevher Besleme Numunelerinin Spektrum İmajları

Cevher besleme numunesi içerisinde saptanan minerallerden bazılarına ait BSE görüntüleri EK 1.1 ve EK 2.1’de yer almaktadır.

EK 1.1 Nikel içeren minerallerin BSE görüntüleri



EK 1.2 Diğer minerallere ait BSE görüntüleri



EK 2 – Kütle Denkliği Hesaplamaları

Yüksek basınçlı asit liçi deneylerinde metal ekstraksiyon verimleri kimyasal analiz verileri kullanılarak Eşitlik 27 uyarınca hesaplanmıştır. Deneylere ait kütle denklik tabloları EK 2.1-2.3'te yer almaktadır.

EK 2.1. Kademeli asit liçi deneylerine ait kütle denkliği

STD						
Cevher (g)	1119,33					
Liç katı (g)	1023,10					
PLS (g)	2246,00					
Scale (g)	54,98					
	Ni	Co	Fe	Al	Mg	Mn
Cevher (ppm)	7285,65	385,60	183431,55	27332,14	33636,43	2415,87
Liç katı (ppm)	1173,23	59,32	153142,60	19797,21	3209,41	561,46
PLS (ppm)	2820,95	150,08	19446,73	4229,90	14047,12	867,41
Scale (ppm)	11255,23	615,46	90251,20	15254,06	51230,43	3301,46
Besleme (g)	8,16	0,43	205,32	30,59	37,65	2,70
Katı (g)	1,20	0,06	156,68	20,25	3,28	0,57
PLS (g)	6,34	0,34	43,68	9,50	31,55	1,95
Scale (g)	0,62	0,03	4,96	0,84	2,82	0,18
2K-D						
Cevher (g)	1120,49					
Liç katı (g)	1042,00					
PLS (g)	2312,00					
Scale (g)	24,53					
	Ni	Co	Fe	Al	Mg	Mn
Cevher (ppm)	7218,55	389,26	202555,78	31323,17	32981,10	2369,77
Liç katı (ppm)	1094,90	56,17	182687,62	22534,31	3559,11	529,13
PLS (ppm)	2886,05	154,13	15013,43	4872,45	13734,72	719,59
Scale (ppm)	11204,50	867,67	77014,00	14320,00	60804,61	17946,75
Besleme (g)	8,09	0,44	226,96	35,10	36,95	2,66
Katı (g)	1,14	0,06	190,36	23,48	3,71	0,55
PLS (g)	6,67	0,36	34,71	11,27	31,75	1,66
Scale (g)	0,27	0,02	1,89	0,35	1,49	0,44

EK 2.1. Kademeli asit liçi deneylerine ait kütle denkliği (devam)

2K-E						
Cevher (g)	1120,73					
Liç katı (g)	1024,52					
PLS (g)	2334,00					
Scale (g)	5,15					
	Ni	Co	Fe	Al	Mg	Mn
Cevher (ppm)	7288,71	380,58	179576,95	28323,17	32525,93	2705,51
Liç katı (ppm)	1138,70	56,39	157771,83	19985,17	3658,73	635,06
PLS (ppm)	2975,04	157,08	16954,00	4815,95	13927,78	969,20
Scale (ppm)	11323,00	411,01	8912,00	5230,00	38232,00	23192,31
Besleme (g)	8,17	0,43	201,26	31,74	36,45	3,03
Katı (g)	1,17	0,06	161,64	20,48	3,75	0,65
PLS (g)	6,94	0,37	39,57	11,24	32,51	2,26
Scale (g)	0,06	0,00	0,05	0,03	0,20	0,12
2K-A						
Cevher (g)	1116,40					
Liç katı (g)	1031,57					
PLS (g)	2317,00					
Scale (g)	7,27					
	Ni	Co	Fe	Al	Mg	Mn
Cevher (ppm)	7218,55	389,26	182555,78	26323,17	32981,10	2369,77
Liç katı (ppm)	1283,34	61,62	157795,34	19066,40	6760,08	604,69
PLS (ppm)	2871,73	158,81	17495,75	4157,13	12715,31	799,82
Scale (ppm)	11156,90	420,49	67476,25	11934,85	52976,07	23192,31
Besleme (g)	8,06	0,43	203,81	29,39	36,82	2,65
Katı (g)	1,32	0,06	162,78	19,67	6,97	0,62
PLS (g)	6,65	0,37	40,54	9,63	29,46	1,85
Scale (g)	0,08	0,00	0,49	0,09	0,39	0,17
3K-D						
Cevher (g)	1121,78					
Liç katı (g)	1045,00					
PLS (g)	2292,00					
Scale (g)	6,31					
Metal	Ni	Co	Fe	Al	Mg	Mn
Cevher (ppm)	7348,89	360,58	177566,35	27657,07	33261,47	2593,33
Liç katı (ppm)	969,30	40,67	158092,08	18338,49	2222,21	626,81
PLS (ppm)	3119,92	156,38	14797,07	5139,04	15119,77	886,01
Scale (ppm)	12696,64	565,91	11094,76	13135,51	53182,92	35417,01
Besleme (g)	8,24	0,40	199,19	31,03	37,31	2,91
Katı (g)	1,01	0,04	165,21	19,16	2,32	0,66
PLS (g)	7,15	0,36	33,91	11,78	34,65	2,03
Scale (g)	0,08	0,00	0,07	0,08	0,34	0,22

EK 2.1. Kademeli asit liçi deneylerine ait kütle denkliği (devam)

3K-E						
Cevher (g)	1118,26					
Liç katı (g)	1043,00					
PLS (g)	2292,00					
Scale (g)	2,09					
	Ni	Co	Fe	Al	Mg	Mn
Cevher (ppm)	7355,45	380,86	183826,55	27959,52	29433,47	2325,37
Liç katı (ppm)	993,66	42,88	176218,72	19535,98	3263,02	580,66
PLS (ppm)	3136,52	166,31	9497,99	4751,28	12875,60	870,31
Scale (ppm)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Besleme (g)	8,23	0,43	205,57	31,27	32,91	2,60
Katı (g)	1,04	0,04	183,80	20,38	3,40	0,61
PLS (g)	7,19	0,38	21,77	10,89	29,51	1,99
Scale (g)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
3K-A						
Cevher (g)	1122,19					
Liç katı (g)	1052,00					
PLS (g)	2306,00					
Scale (g)	1,75					
	Ni	Co	Fe	Al	Mg	Mn
Cevher (ppm)	7333,81	399,18	178798,89	27612,17	34812,43	2320,74
Liç katı (ppm)	988,91	48,74	167135,13	17814,24	3607,75	447,37
PLS (ppm)	3109,72	171,71	10691,61	5299,33	15262,49	922,98
Scale (ppm)	10605,23	406,09	94129,13	14384,06	43078,12	3008,46
Besleme (g)	8,23	0,45	200,65	30,99	39,07	2,60
Katı (g)	1,04	0,05	175,83	18,74	3,80	0,47
PLS (g)	7,17	0,40	24,65	12,22	35,20	2,13
Scale (g)	0,02	0,00	0,16	0,03	0,08	0,01

EK 2.2. Üç kademe eşit asit dağılımı parametre deneylerine ait kütle denkliği

a/c:0,40						
Cevher (g)	1016,12					
Liç katı (g)	903,75					
PLS (g)	2052,00					
Scale (g)	0,80					
	Ni	Co	Fe	Al	Mg	Mn
Cevher (ppm)	7287,45	403,31	197230,78	29924,72	33884,97	2505,11
Liç katı (ppm)	1982,84	95,91	203084,35	28744,42	6848,75	616,64
PLS (ppm)	2735,35	157,47	8222,55	2158,54	13762,98	968,91
Besleme (g)	7,40	0,41	200,41	30,41	34,43	2,55
Katı (g)	1,79	0,09	183,54	25,98	6,19	0,56
PLS (g)	5,61	0,32	16,87	4,43	28,24	1,99
a/c:0,45						
Cevher (g)	1117,80					
Liç katı (g)	1022,20					
PLS (g)	2265,00					
Scale (g)	1,02					
	Ni	Co	Fe	Al	Mg	Mn
Cevher (ppm)	7418,60	361,50	180891,27	29601,67	30977,37	2350,65
Liç katı (ppm)	1573,89	64,18	179759,44	24552,11	4622,57	607,31
PLS (ppm)	2950,85	149,44	8145,77	3528,30	13201,46	885,99
Besleme (g)	8,29	0,40	202,20	33,09	34,63	2,63
Katı (g)	1,61	0,07	183,75	25,10	4,73	0,62
PLS (g)	6,68	0,34	18,45	7,99	29,90	2,01
a/c:0,48						
Cevher (g)	1117,80					
Liç katı (g)	1054,50					
PLS (g)	2274,00					
Scale (g)	1,18					
	Ni	Co	Fe	Al	Mg	Mn
Cevher (ppm)	7340,11	348,81	188848,24	28562,62	31839,63	2400,14
Liç katı (ppm)	1079,24	44,51	179769,05	20095,49	3416,93	596,46
PLS (ppm)	3107,62	150,82	9467,06	4721,46	14066,48	903,22
Besleme (g)	8,20	0,39	211,09	31,93	35,59	2,68
Katı (g)	1,14	0,05	189,57	21,19	3,60	0,63
PLS (g)	7,07	0,34	21,53	10,74	31,99	2,05

EK 2.2. Üç kademe eşit asit dağılımı parametre deneylerine ait kütle denkliği (devam)

Sıcaklık: 245°C						
Cevher (g)	1016,70					
Liç katı (g)	924,50					
PLS (g)	2132,00					
Scale (g)	0,90					
	Ni	Co	Fe	Al	Mg	Mn
Cevher (ppm)	7489,44	358,32	193251,34	29045,85	31263,94	2333,22
Liç katı (ppm)	2284,25	96,99	189320,39	23469,68	3253,49	688,38
PLS (ppm)	2581,02	128,82	10061,89	3674,11	13498,21	814,15
Besleme (g)	7,61	0,36	196,48	29,53	31,79	2,37
Katı (g)	2,11	0,09	175,03	21,70	3,01	0,64
PLS (g)	5,50	0,27	21,45	7,83	28,78	1,74
Sıcaklık: 257°C						
Cevher (g)	1017,28					
Liç katı (g)	914,90					
PLS (g)	2098,00					
Scale (g)	1,09					
	Ni	Co	Fe	Al	Mg	Mn
Cevher (ppm)	7357,58	378,53	197690,05	27963,06	31679,46	2362,34
Liç katı (ppm)	1038,16	44,23	199043,42	21116,90	2310,47	518,32
PLS (ppm)	3114,83	164,26	9056,87	4350,05	14353,21	919,42
Besleme (g)	7,48	0,39	201,11	28,45	32,23	2,40
Katı (g)	0,95	0,04	182,10	19,32	2,11	0,47
PLS (g)	6,53	0,34	19,00	9,13	30,11	1,93
Sıcaklık: 260°C						
Cevher (g)	1019,00					
Liç katı (g)	912,30					
PLS (g)	2107,00					
Scale (g)	1,02					
	Ni	Co	Fe	Al	Mg	Mn
Cevher (ppm)	7292,48	351,51	189137,23	27319,00	31917,18	2427,65
Liç katı (ppm)	1013,67	42,25	189860,88	20766,52	1533,52	497,64
PLS (ppm)	3087,93	151,70	9264,72	4220,59	14771,99	958,60
Besleme (g)	7,43	0,36	192,73	27,84	32,52	2,47
Katı (g)	0,92	0,04	173,21	18,95	1,40	0,45
PLS (g)	6,51	0,32	19,52	8,89	31,12	2,02

EK 2.2. Üç kademe eşit asit dağılımı parametre deneylerine ait kütle denkliği (devam)

Tane Boyu -300 µm						
Cevher (g)	1014,12					
Liç katı (g)	914,20					
PLS (g)	2117,00					
Scale (g)	1,31					
	Ni	Co	Fe	Al	Mg	Mn
Cevher (ppm)	7496,78	379,60	188012,68	28316,23	29628,08	2246,61
Liç katı (ppm)	1040,64	43,95	191672,01	21912,94	3327,38	649,05
PLS (ppm)	3141,85	162,86	7293,75	4101,68	12756,04	795,92
Besleme (g)	7,60	0,38	190,67	28,72	30,05	2,28
Katı (g)	0,95	0,04	175,23	20,03	3,04	0,59
PLS (g)	6,65	0,34	15,44	8,68	27,00	1,68
Tane Boyu: -106 µm						
Cevher (g)	1017,28					
Liç katı (g)	919,50					
PLS (g)	2124,00					
Scale (g)	1,18					
	Ni	Co	Fe	Al	Mg	Mn
Cevher (ppm)	7498,66	360,40	186633,74	30450,92	31657,86	2476,56
Liç katı (ppm)	1029,74	40,98	189614,22	23350,80	3287,14	674,29
PLS (ppm)	3145,67	154,87	7301,55	4475,55	13739,35	894,23
Besleme (g)	7,63	0,37	189,86	30,98	32,20	2,52
Katı (g)	0,95	0,04	174,35	21,47	3,02	0,62
PLS (g)	6,68	0,33	15,51	9,51	29,18	1,90
Karıştırıcı Hızı: 1000 RPM						
Cevher (g)	1113,66					
Liç katı (g)	1000,30					
PLS (g)	2240,00					
Scale (g)	1,12					
	Ni	Co	Fe	Al	Mg	Mn
Cevher (ppm)	7317,20	371,44	176703,57	27569,12	33705,59	2507,14
Liç katı (ppm)	1012,87	40,26	176449,52	20060,15	3080,87	668,13
PLS (ppm)	3185,58	166,69	9055,91	4748,42	15381,60	948,11
Besleme (g)	8,15	0,41	196,79	30,70	37,54	2,79
Katı (g)	1,01	0,04	176,50	20,07	3,08	0,67
PLS (g)	7,14	0,37	20,29	10,64	34,45	2,12

EK 2.3. Standart koşulda parametre deneylerine ait kütle denkliği

Sıcaklık: 260°C						
Cevher (g)	1019,40					
Liç katı (g)	910,08					
PLS (g)	2063,82					
Scale (g)	57,12					
	Ni	Co	Fe	Al	Mg	Mn
Cevher (ppm)	7556,98	390,61	194691,78	28577,40	32946,12	2565,07
Liç katı (ppm)	1217,23	61,04	174327,16	22334,47	3670,17	562,64
PLS (ppm)	2839,58	147,96	16641,33	3829,93	12937,21	914,97
Scale (ppm)	12875,36	652,58	95804,40	15780,06	62063,26	3754,30
Besleme (g)	7,70	0,40	198,47	29,13	33,59	2,61
Katı (g)	1,11	0,06	158,65	20,33	3,34	0,51
PLS (g)	5,86	0,31	34,34	7,90	26,70	1,89
Scale (g)	0,74	0,04	5,47	0,90	3,55	0,21
a/c: 0,48						
Cevher (g)	1019,40					
Liç katı (g)	912,08					
PLS (g)	2045,82					
Scale (g)	52,12					
	Ni	Co	Fe	Al	Mg	Mn
Cevher (ppm)	7556,98	390,61	194691,78	28577,40	32946,12	2565,07
Liç katı (ppm)	1277,97	65,73	171638,34	21818,83	3520,05	625,71
PLS (ppm)	2892,01	150,45	18298,92	4132,19	13300,30	910,02
Scale (ppm)	11923,16	584,16	86042,40	14918,75	60719,24	3499,66
Besleme (g)	7,70	0,40	198,47	29,13	33,59	2,61
Katı (g)	1,17	0,06	156,55	19,90	3,21	0,57
PLS (g)	5,92	0,31	37,44	8,45	27,21	1,86
Scale (g)	0,62	0,03	4,48	0,78	3,16	0,18

EK 2.3. Standart koşulda parametre deneylerine ait kütle denkliği (devam)

Tane Boyu: -106 µm						
Cevher (g)	1018,94					
Liç katı (g)	910,06					
PLS (g)	2045,82					
Scale (g)	40,12					
	Ni	Co	Fe	Al	Mg	Mn
Cevher (ppm)	7569,02	391,13	194512,71	28532,44	32966,57	2561,67
Liç katı (ppm)	1212,72	59,43	171919,77	21822,47	3517,61	625,55
PLS (ppm)	3012,23	157,35	18695,74	4216,54	13657,92	934,85
Scale (ppm)	11123,16	562,16	87042,40	14628,75	61019,24	3199,66
Besleme (g)	7,71	0,40	198,20	29,07	33,59	2,61
Katı (g)	1,10	0,05	156,46	19,86	3,20	0,57
PLS (g)	6,16	0,32	38,25	8,63	27,94	1,91
Scale (g)	0,45	0,02	3,49	0,59	2,45	0,13
Karıştırıcı Hızı: 1000 RPM						
Cevher (g)	1119,33					
Liç katı (g)	1023,10					
PLS (g)	2246,00					
Scale (g)	44,12					
	Ni	Co	Fe	Al	Mg	Mn
Cevher (ppm)	7296,65	396,75	183941,55	27526,11	32603,31	2486,65
Liç katı (ppm)	1189,21	60,85	155018,73	19870,52	2858,89	548,52
PLS (ppm)	2875,44	157,82	19285,63	4373,72	13873,32	923,30
Scale (ppm)	11160,66	620,50	90104,91	14909,03	54608,76	3364,49
Besleme (g)	8,17	0,44	205,89	30,81	36,49	2,78
Katı (g)	1,22	0,06	158,60	20,33	2,92	0,56
PLS (g)	6,46	0,35	43,32	9,82	31,16	2,07
Scale (g)	0,49	0,03	3,98	0,66	2,41	0,15

Liç sonrası PLS safsızlaştırma deneylerinden Birincil ve ikincil nötralizasyon ile MHP üretim deneylerinde metal çökelme verimleri kimyasal analiz verileri kullanılarak Eşitlik 29 uyarınca hesaplanmıştır. Deneylere ait tartım sonuçları ve elementel analiz verileri EK 2.4 -2.6' da yer almaktadır.

EK 2.4. Birincil ve ikincil nötralizasyon deneyleri tartım sonuçları

PLS	STD PN	3K-E PN	STD SN	3K-E SN
Miktar (g)	3500,0	3500,0	1995,0	1995,0
Yoğunluk (g/cm ³)	1,12	1,11	1,1	1,1
Hacim (mL)	3920,0	3885,0	2102,7	2098,7
Kireçtaşı Tüketimi				
Palp Miktar (g)	1670,8	1239,4	368,3	332,7
Kuru Miktar (g)	417,7	309,9	92,1	83,2
Deney Sonu				
Palp % Katı	0,3	0,3	0,3	0,2
Palp (g)	5170,8	4739,4	2363,3	2327,7
Katı (g)	1638,6	1219,2	603,9	497,3
Sıvı (g)	3532,2	3520,2	1759,4	1830,4
Sıvı Yoğunluk (g/cm ³)	1,1	1,1	1,0	1,0
Sıvı Hacim (mL)	3722,9	3703,2	1803,4	1870,7

EK 2.5. MHP deneyleri tartım sonuçları

PLS	STD MHP	3K-E MHP
Miktar (g)	1550,00	1550,00
Yoğunluk (g/cm ³)	1,03	1,02
Hacim (mL)	1588,75	1584,10
MgO Tüketimi		
Miktar (g)	3,59	4,04
Deney Sonu		
Palp (g)	1553,59	1554,04
Katı (g)	10,00	11,20
Sıvı (g)	1543,59	1542,84
Sıvı Yoğunluk (g/cm ³)	1,02	1,02
Sıvı Hacim (mL)	1572,92	1572,16

EK 2.6. Liç sonrası proses deneyleri kimyasal analiz sonuçları

PN	Ni (ppm)	Co (ppm)	Fe (ppm)	Al (ppm)	Mg (ppm)	Mn (ppm)
Besleme STD	2892,80	157,52	19083,05	4043,83	14600,29	869,37
Besleme _{3KE}	3227,61	177,93	9768,57	4266,32	12443,66	807,83
Deney sonu katı STD	216,95	12,71	27993,00	5285,86	10339,50	373,12
Deney sonu katı _{3KE}	74,81	4,44	18863,13	7155,16	6970,36	227,22
Deney sonu sıvı STD	2766,12	150,78	6217,33	1798,33	11603,04	718,82
Deney sonu sıvı _{3KE}	3183,45	175,81	3398,44	1944,90	11396,51	747,18
Kireçtaşı	2,72	5,32	2490,61	2059,40	16341,04	257,65
SN						
Besleme STD	2766,12	150,78	6217,33	1798,33	11603,04	718,82
Besleme _{3KE}	3183,45	175,81	3398,44	1944,90	11396,51	747,18
Deney sonu katı STD	612,63	26,41	20868,28	6210,83	13047,68	586,82
Deney sonu katı _{3KE}	756,26	26,30	17045,38	8781,06	12320,42	677,77
Deney sonu sıvı STD	2926,43	162,17	17,00	15,00	9533,40	627,15
Deney sonu sıvı _{3KE}	3292,03	185,64	4,00	2,00	9553,54	655,10
MHP						
Besleme STD	2926,43	162,17	17,00	15,00	9533,40	627,15
Besleme _{3KE}	3292,03	185,64	4,00	2,00	9553,54	655,10
Deney sonu katı STD	383983,25	21737,30	2129,80	2113,45	36467,70	16584,65
Deney sonu katı _{3KE}	388806,25	22076,59	457,14	249,23	39997,54	14857,99
Deney sonu sıvı STD	440,94	21,53	3,20	1,34	9128,80	510,68
Deney sonu sıvı _{3KE}	484,83	26,24	0,70	0,20	9287,27	550,28

EK 3 – Tekrarlı Terslere Ait Ekstraksiyon Verim Değerleri

EK 3.1. Kademeli deneylere ait tekrarlı metal ekstraksiyon sonuçları (%)

Koşul	Ni	Co	Fe	Al	Mg	Mn
STD	85,94	86,65	21,38	36,01	86,07	77,49
STD	85,09	86,52	25,40	34,40	93,90	79,26
STD	86,62	86,70	29,34	36,07	94,86	83,16
STD	83,21	84,11	22,60	29,47	91,16	78,24
STD	85,66	85,76	20,74	34,65	90,84	80,64
STD	85,22	86,09	22,03	35,52	91,97	81,51
STD	85,10	85,31	23,51	32,62	90,10	74,88
STD	85,41	86,37	24,51	31,62	91,34	74,88
2K-D	86,81	86,46	16,39	34,27	93,06	77,67
2K-D	85,08	85,56	11,53	31,40	90,66	71,17
2K-D	85,30	86,61	15,39	31,88	89,31	84,10
2K-D	86,38	87,69	21,20	34,84	86,83	84,00
2K-E	85,80	85,08	17,16	38,02	88,26	74,22
2K-E	85,40	86,84	19,41	33,47	90,55	78,06
2K-E	85,86	87,75	20,46	33,85	91,27	81,11
2K-E	85,93	85,63	21,44	37,47	91,57	81,75
2S-E	85,59	86,96	19,96	34,67	86,93	77,57
2K-A	83,34	86,18	18,33	33,73	80,65	76,08
2K-A	83,30	85,02	19,46	33,78	80,33	72,66
2K-A	83,84	85,27	19,98	31,23	81,82	79,02
2K-A	83,80	85,03	22,74	33,55	81,45	77,93
3K-D	87,73	90,79	16,51	37,99	98,56	76,81
3K-D	87,61	88,01	17,61	38,48	91,09	77,46
3K-D	87,80	89,67	17,06	38,23	91,68	78,18
3K-E	87,32	89,33	11,27	36,92	90,07	78,07
3K-E	87,08	89,23	10,52	34,32	90,34	77,62
3K-E	87,56	89,02	12,70	33,24	89,41	76,22
3K-E	87,45	90,39	8,37	34,25	87,75	75,11
3K-E	87,62	89,52	10,09	35,42	90,75	76,54
3K-A	87,56	88,03	12,35	39,86	90,12	81,36
3K-A	87,40	88,36	12,31	39,84	90,26	82,05
3K-A	87,12	89,26	12,44	38,85	90,47	82,37

EK 4 – Tezden Türetilmiş Yayınlar

B.Ö. Duman, İ.B. Can, Effects of staged-addition of acid on high Ni Co recovery and low scale formation in HPAL of a lateritic ore, Hydrometallurgy. 213 (2022) 105935. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2022.105935>.

