

**T.C.
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BİYOLİÇ YÖNTEMİYLE LATERİTİK CEVHERDEN NİKEL
KAZANIMI**

Süleyman ATİK

**Danışman
Doç. Dr. Hasan ÇİFTÇİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ISPARTA - 2015**

© 2015 [Süleyman ATİK]

TEZ ONAYI

Süleyman ATİK tarafından hazırlanan "**Biyoliç Yöntemiyle Lateritik Cevherden Nikel Kazanımı**" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri üyeleri önünde Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Maden Mühendisliği Anabilim Dalı**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak başarı ile savunulmuştur.

Danışman

Doç. Dr. Hasan ÇİFTÇİ
Süleyman Demirel Üniversitesi



Jüri Üyesi

Prof. Dr. A. Güleren ALSANCAK
Süleyman Demirel Üniversitesi



Jüri Üyesi

Doç. Dr. Fatma GÜRBÜZ
Aksaray Üniversitesi



Enstitü Müdürü

Doç. Dr. Yasin TUNCER



TAAHHÜTNAME

Bu tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

Süleyman ATİK



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER	i
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Motivasyon ve Amaç.....	1
1.2. Kapsam.....	4
2. KAYNAK ÖZETLERİ	6
2.1. Genel Bilgiler	6
2.1.1. Nikel'in tarihçesi.....	6
2.1.2. Nikel elementi ve özellikleri	8
2.1.3. Nikel yatakları ve özellikleri.....	10
2.1.3.1. Sülfürlü nikel yatakları.....	12
2.1.3.2. Lateritik(Kalıntı) nikel yatakları	12
2.1.3.3. Hidrotermal nikel yatakları	15
2.1.4. Nikel mineralleri	15
2.1.4.1. Pentlandit	16
2.1.4.2. Nikelin.....	17
2.1.4.3. Kloantit.....	17
2.1.4.4. Milerit.....	18
2.1.4.5. Anaberjit.....	18
2.1.4.6. Garniyerit	19
2.1.5. Nikel rezervleri	19
2.1.5.1. Dünya'da durum.....	19
2.1.5.2. Türkiye'de durum	23
2.1.6. Nikelin kullanım alanları	26
2.2. Nikel Cevherinin Zenginleştirme Yöntemleri	29
2.2.1. Sülfürlü nikel cevherlerinin zenginleştirilmesi	30
2.2.1.1 Fiziksel yöntemler	30
2.2.1.2. Fizikokimyasal yöntemler.....	30
2.2.1.3. Pirometalurjik yöntemler	30
2.2.1.4. Hidrometalurjik yöntemler.....	32
2.2.2. Lateritik cevherlerden nikel zenginleştirilmesi.....	33
2.2.2.1. Pirometalurjik uygulamalar.....	36
2.2.2.2. Hidro-pirometalurjik uygulamalar (indirgeme-kavurma, amonyak liçi	38
2.2.2.3. Hidrometalurjik uygulamalar	40
2.2.2.4. Biyohidrometalurjik uygulamalar	43
2.2.2.4.1. Asidofilik bakteriler ile biyoliç uygulamaları	48
2.2.2.4.1. <i>Aspergillus niger</i> ile biyoliç uygulamaları	52
2.3. Lateritik Nikel Cevherinin Biyoliç ile Kazanımı Üzerine Yapılmış Literatür Çalışmaları.....	55
3. MATERYAL VE YÖNTEM	58
3.1. Cevher Örneği	58

3.1.1. Numune hazırlama	59
3.1.2. Lateritik nikel cevherinin özellikleri	59
3.1.2.1. Boyut dağılım özellikleri.....	59
3.1.2.2. Kimyasal özellikleri	61
3.1.2.3. Mineralojik özellikleri.....	61
3.2. Mikroorganizma Türleri ve Özellikleri	63
3.2.1. Bakteri kültürleri	63
3.2.2. <i>Aspergillus niger</i>	65
3.3. Biyoliç Deneyleri	68
3.4. Analiz Yöntemleri	69
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	72
4.1. Mezofilik Bakteriler İle Yapılan Biyoliç Testleri	72
4.1.1. Katı oranın etkisi.....	72
4.1.1.1. <i>At. ferrooxidans</i> ile yapılan biyoliç testleri	72
4.1.1.2. <i>L. ferrooxidans</i> ile yapılan biyoliç testleri	78
4.1.1.3. <i>At. thiooxidans</i> ile yapılan biyoliç testleri.....	83
4.1.2. Kükürt oranının etkisi	87
4.1.2.1. <i>At. thiooxidans</i> ile yapılan biyoliç testleri.....	87
4.1.2.2. Karışık kültür ile yapılan biyoliç testleri.....	95
4.1.2.3. Karışık kültür ile kükürt ve Fe ⁺² içeren ortamda biyoliç testleri	102
4.2. <i>Aspergillus niger</i> İle Yapılan Biyoliç İşlemleri	109
4.2.1. Katı oranın etkisi	109
4.2.2. Sukroz oranın etkisi	113
4.3. Kimyasal Liç Testleri	121
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	123
KAYNAKLAR	127
ÖZGEÇMİŞ	136

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BIYOLİÇ YÖNTEMİYLE LATERİTİK CEVHERDEN NİKEL KAZANIMI

Süleyman ATİK

Süleyman Demirel Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Hasan ÇİFTÇİ

Uzun zamandır bir ihtiyaç kaynağı olan nikel, teknolojinin gelişmesi ile yeni ürünlerin önemli bir hammaddesi olmuştur. Cevherleşme bakımından sadece %1-3 oranında Ni içeriğine sahip yataklar üretilebilir konumundadır. Dünya nikel kaynaklarının %28'i sülfürlü ve %72'si lateritik yatlardan oluşmaktadır. Ancak, birincil nikel üretimi söz konusu olduğunda sülfürlü kaynakların kullanımı %58 olup, lateritik kaynaklar ise %42 gibi düşük bir değerde kalmaktadır. Bunun yanı sıra, sülfürlü yatlardaki rezervlerin azalmış olması da lateritik yatakların önemini artırmaktadır.

Lateritik nikel gibi değerli fakat cevherleşme açısından düşük tenörlü yataklar için, son 50 yıl içerisinde biyoteknolojik gelişmelere paralel olarak madencilik endüstrisinde biyolojik kazanım teknikleri büyük oranda önem kazanmış ve endüstride gittikçe gelişen bir uygulama alanı bulmuştur.

Bu tez çalışmasında, asidofilik bakteriler (*At. ferrooxidans*, *At. thiooxidans*, *L. ferrooxidans*) ve *Aspergillus niger* fungusu kullanılarak Çaldağ (Manisa, Türkiye) lateritik nikel cevherinden nikel, kobalt ve demirin çözünme verimleri araştırılmıştır. Biyoliç deneyleri 135 devir/dakika çalkalama hızında ve 30 °C sıcaklıkta Erlenmeyer flaslarda gerçekleştirilmiştir. Bu testlerde katı oranı, elementel kükürt miktarı, sükröz konsantrasyonu ve mikroorganizma türünün lateritik cevherden metallerin (Ni, Co, Fe) çözünmesine etkileri belirlenmiştir.

Asidofilik bakteriler ile yapılan biyoliç işlemlerinde, saf bakteri kültürleri kullanılarak katı oranı artışının ve ayrıca farklı katı oranlarında karışık kültür (*At. ferrooxidans* + *At. thiooxidans*) ve saf bakteri (*At. thiooxidans*) kültürü kullanılarak kükürt oranı (%1-10) artışının metal çözünme verimlerine etkisi incelenmiştir. En yüksek nikel, kobalt ve demir çözünme verimleri, karışık bakteri kültürü ile %1 katı oranında %7 kükürt ve 2,22 g/l Fe⁺² içeren ortamda yapılan biyoliç işleminde sırasıyla %97, %95 ve %85,7 olarak gerçekleşmiştir.

Aspergillus niger ile uygulanan biyoliç işlemlerinde katı oranı ve sükröz oranı artışının metal çözünme verimlerine etkisi incelenmiştir. *A. niger* ile yapılan deneylerde en yüksek nikel, kobalt ve demir çözünme verimleri %1 katı oranı ve %30 sükröz oranı içeren ortamda sırasıyla %95,3, %74,3 ve %50,3 olarak elde edilmiştir. Katı oranı arttıkça metal çözünme verimlerinin düştüğü görülmüştür. Katı

orani artışıının bakteri kùltùrlerinin ve *A.niger* fungusunun liç aktivitesini olumsuz etkilediği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Lateritik nikel cevheri, biyoliç, asidofilik bakteri, *Aspergillus niger*, metal kazanımı

2015, 137 sayfa

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

NICKEL EXTRACTION FROM LATERITIC ORE USING BIOLEACHING METHOD

Süleyman ATİK

Süleyman Demirel University
Graduate School of Applied and Natural Sciences
Department of Mining Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Hasan ÇİFTÇİ

For a long time demand for Nickel, has been considered as an important resource as raw material for manufacturing new products by developing new technologies. Only ore beds with Ni content of 1-3% are productive in terms of mineralization. Ni resources however are comprised of 28% sulphide and 72% lateritic ore beds. When it comes to primary Ni production, the use of sulphide resources is 58%; the use of lateritic resources is as low as 42%. Conversely the decrease in the sulphide reserves increases the importance of lateritic ores.

In conjunction with biotechnological developments, biological recovery techniques in the mining industry have shifted into an increasingly important and innovative field of developing applications for valuable but low grade ores for mineralization such as lateritic Ni.

In this M.Sc. thesis, the dissolution capacities of nickel, iron and cobalt from Çaldağ (Manisa, Turkey) lateritic nickel ores were investigated employing acidophilic bacteria (*At. ferrooxidans*, *At. thiooxidans*, *L. ferrooxidans*) and *Aspergillus niger* fungus. Bioleaching tests were conducted in Erlenmeyer flasks at 135 rpm and 30 °C. In these tests, the effects of solid ratio, amount of elemental sulphur, sucrose concentration and microorganism type on metals (Ni, Co, Fe) dissolution from the lateritic ore were examined.

During the bioleaching processes carried out with acidophilic bacteria, the effects of the increase of solid ratios by using pure bacterial cultures, and an increase in the sulphur ratio (1-10%) at different solid ratios by the use of mixed (*At. ferrooxidans* + *At. thiooxidans*) and pure (*At. thiooxidans*) bacterial cultures on the metal dissolution efficiency are examined. The maximum dissolution yield of nickel, cobalt, iron were determined respectively as 94%, 92.6% and 83% by bioleach processes which containing 7% sulphur, 2.22 g/l Fe^{2+} , 1% solid ratio and the mixed bacterial culture.

The effects of an increase of the solid ratio and sucrose ratio on the metal dissolution efficiencies in bioleaching processes when treated with *Aspergillus niger* are investigated. The maximum dissolution yield of nickel, cobalt, iron in tests which were performed by *A. niger* were determined respectively as 94%, 92.6% and 83% by bioleach processes which containing 30% sucrose and 1% solid ratio. The

increase in the solid ratio was shown to adversely influence the leaching activity of the bacterial cultures and *A. niger* fungus.

Keywords: Lateritic nickel ore, bioleaching, nickel, acidophilic bacteria, *Aspergillus niger*, Metal recovery

2015, 137 pages

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca yardımını esirgemeyen bilgi ve tecrübesiyle yol gösteren sayın danışman hocam Doç. Dr. Hasan ÇİFTÇİ'ye şükranlarımı sunarım.

Bu yüksek lisans tezini 3716-YL1-13 no'lu proje ile destekleyen Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi Başkanlığı'na teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca bu tez çalışmasını 213M593 no'lu proje ile destekleyen TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Okul hayatım boyunca hem maddi olarak hem de manevi olarak her zaman yanımda olan sevgili babam İsmail ATİK, annem Şerife ATİK, kardeşim Ö.Semih ATİK ve tez çalışmalarım esnasında zaman zaman ihmal ettiğim, manevi desteğini benden hiçbir zaman esirgemeyen sevgili nişanlım Goncagül İNCE'ye teşekkürlerimi sunarım.

Süleyman ATİK
ISPARTA, 2015

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Dünya nikel maden yatakları	11
Şekil 2.2. Türkiye ve Balkanlar'daki nikel maden yatakları.....	11
Şekil 2.3. Yeni Kaledonyada peridotitik sahalarının şematik kesiti ve nikel zenginleşmeleri.....	13
Şekil 2.4. Lateritik Nikel Cevherinin Profil Şeması	15
Şekil 2.5. Pentlandit	16
Şekil 2.6. Nikelin	17
Şekil 2.7. Kloantit	17
Şekil 2.8. Milerit	18
Şekil 2.9. Anaberjit	19
Şekil 2.10. Garniyerit	19
Şekil 2.11. Dünya nikel kaynakları	20
Şekil 2.12. Dünya nikel üretim oranları	21
Şekil 2.13. Lateritik ve sülfütlü yatakların yeryüzündeki dağılımı	21
Şekil 2.14. Nikel kullanım alanlar	27
Şekil 2.15. Nikel alaşımları ile paslanmaz çeliklerin kullanım alanlarının (nikel ürünlerinin ikincil tüketimleri) dağılımı.....	28
Şekil 2.16. Sülfürlü cevherlerden nikel üretiminin şematik gösterimi	32
Şekil 2.17. Lateritik nikel cevherlerinden nikel üretimi	36
Şekil 2.18. Lateritik nikel cevherleri pirometalurjik uygulamalarının genel akım şeması	37
Şekil 2.19. Caron prosesi	40
Şekil 2.20. Bakterilerin Gelişim Evreleri.....	47
Şekil 2.21. <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	50
Şekil 2.22. <i>Leptospirillum ferrooxidans</i>	51
Şekil 2.23. <i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>	52
Şekil 2.24. <i>Aspergillus niger</i>	53
Şekil 3.1. Manisa-Çaldağ bölgesi lateritik nikel cevherleşmesi bölgesi gösterimi	58
Şekil 3.2. Lateritik nikel cevherinin numune hazırlama akım şeması	60
Şekil 3.3. Deneylerde kullanılan lateritik nikel cevherinin kümülatif elek altı ve kümülatif elek üstü eğrisi.....	61
Şekil 3.4. Cevher numunesinin XRD analizi sonucu.....	62
Şekil 3.5. Sterilizasyon işlemlerinin gerçekleştirildiği Hirayama marka 50 L kapasiteli otoklav	64
Şekil 3.6. (a) Bakteri içermeyen steril kontrol besiyeri, (b) <i>At. ferrooxidans</i> türü bakterinin demir(II) içeren besiyerinde 7. gün sonundaki demir oksidasyonu	65
Şekil 3.7. (a) Bakteri içermeyen steril kontrol besiyeri, (b) <i>At. thiooxidans</i> türü bakterinin sülfür (S ₀) içeren besiyerinde 7. gün sonunda sülfür oksidasyonu.....	65
Şekil 3.8. <i>A. niger</i> 'in katı besiyerinde gelişimi için kullanılan inkübatör/etüv.....	66
Şekil 3.9. <i>A. niger</i> fungusunun katı besiyeri içerisinde 7. gün sonundaki gelişimi	66
Şekil 3.10. (a) <i>A. niger</i> 'in ekim yapılmadan öncesi sıvı besiyeri (b) 7. gün sonunda <i>A. niger</i> gelişimi ve misel oluşumları	67

Şekil 3.11.SANYO Gallenkamp marka çalkalamalı inkübatörün görünümü.....	68
Şekil 3.12. Çözeltiden katı kısmı uzaklaştırmak için kullanılan santrifüj cihazı.....	70
Şekil 3.13. Bakteri Sayım Lamı Şematik Gösterimi.....	70
Şekil 3.14. Thermo Orion marka 420A pH/mV/ORP cihazı görünümü.....	71
Şekil 4.1. <i>At. ferrooxidans</i> ile yapılan biyoliç işleminde nikel çözünme verimi.....	73
Şekil 4.2. <i>At. ferrooxidans</i> ile yapılan biyoliç işleminde demir çözünme verimi.....	73
Şekil 4.3. <i>At. ferrooxidans</i> ile yapılan biyoliç işleminde kobalt çözünme verimi.....	74
Şekil 4.4. <i>At. ferrooxidans</i> ile yapılan biyoliç işleminde katı oranına göre pH değişimi	75
Şekil 4.5. <i>At. ferrooxidans</i> ile yapılan biyoliç işleminde katı oranına göre redoks potansiyelinin değişimi	76
Şekil 4.6. <i>At. ferrooxidans</i> ile yapılan biyoliç işleminde katı oranına göre Fe+2 konsantrasyonunun değişimi	77
Şekil 4.7. <i>At. ferrooxidans</i> ile yapılan biyoliç işleminde katı oranına göre bakteri sayısının değişimi	78
Şekil 4.8. <i>L. ferrooxidans</i> ile yapılan biyoliç işleminde nikel çözünme verimi.....	79
Şekil 4.9. <i>L. ferrooxidans</i> ile yapılan biyoliç işleminde demir çözünme verimi.....	80
Şekil 4.10. <i>L. ferrooxidans</i> ile yapılan biyoliç işleminde kobalt çözünme verimi.....	80
Şekil 4.11. <i>L. ferrooxidans</i> ile yapılan biyoliç işleminde katı oranına göre pH değişimi	81
Şekil 4.12. <i>L. ferrooxidans</i> ile yapılan biyoliç işleminde katı oranına göre redoks potansiyelinin değişimi	82
Şekil 4.13. <i>L. ferrooxidans</i> ile yapılan biyoliç işleminde katı oranına göre Fe+2 konsantrasyonunun değişimi	82
Şekil 4.14. <i>L. ferrooxidans</i> ile yapılan biyoliç işleminde katı oranına göre bakteri sayısının değişimi	83
Şekil 4.15. <i>At. thiooxidans</i> ile yapılan biyoliç işleminde nikel çözünme verimi.....	84
Şekil 4.16. <i>At. thiooxidans</i> ile yapılan biyoliç işleminde demir çözünme verimi.....	84
Şekil 4.17. <i>At. thiooxidans</i> ile yapılan biyoliç işleminde kobalt çözünme verimi.....	85
Şekil 4.18. <i>At. thiooxidans</i> ile yapılan biyoliç işleminde katı oranına göre pH değişimi	86
Şekil 4.19. <i>At. thiooxidans</i> ile yapılan biyoliç işleminde katı oranına bağlı olarak bakteri sayısının değişimi	87
Şekil 4.19.%1 katı ve %1-10 S içeren ortamda <i>At. thiooxidans</i> ile biyoliç işleminde (A) Nikel çözünme verimi,(B) Demir çözünme verimi ve (C) Kobalt çözünme verimi.....	89
Şekil 4.20.%3 katı ve %1-10 S içeren ortamda <i>At. thiooxidans</i> ile biyoliç işleminde (A) Nikel çözünme verimi,(B) Demir çözünme verimi ve (C) Kobalt çözünme verimi.....	90

Şekil 4.21.%5 katı ve %1-10 S içeren ortamda <i>At. thiooxidans</i> ile biyoliç işleminde (A) Nikel çözünme verimi,(B) Demir çözünme verimi ve (C) Kobalt çözünme verimi.....	91
Şekil 4.22.(A) %1 katı, (B) %3 katı, (C) %5 katı oranı ve %1-10 S içeren ortamda <i>At. thiooxidans</i> ile biyoliç işleminde pH değişim değerleri.....	93
Şekil 4.23.(A) %1 katı,(B) %3 katı (C) %5 katı oranı ve %1-10 S içeren <i>At. thiooxidans</i> ile biyoliç işleminde bakteri sayısı değişim değerleri.....	94
Şekil 4.24.%1 katı ve %1-10 S içeren ortamda karışık kültür ile biyoliç işleminde (A) Nikel çözünme verimi,(B) Demir çözünme verimi ve (C) Kobalt çözünme verimi.....	96
Şekil 4.25.%3 katı ve %1-10 S içeren ortamda karışık kültür ile biyoliç işleminde (A) Nikel çözünme verimi,(B) Demir çözünme verimi ve (C) Kobalt çözünme verimi.....	97
Şekil 4.26.%5 katı ve %1-10 S içeren ortamda karışık kültür ile biyoliç işleminde (A) Nikel çözünme verimi,(B) Demir çözünme verimi ve (C) Kobalt çözünme verimi.....	98
Şekil 4.27.(A) %1 katı, (B) %3 katı (C), %5 katı oranlarında ve %5-10 S içeren ortamda karışık kültür ile biyoliç işleminde pH değişimi.....	100
Şekil 4.28. (A) %1 katı, (B) %3 katı (C), %5 katı oranlarında ve %5-10 S içeren otamda karışık kültür ile biyoliç işleminde bakteri sayısının değişimi	101
Şekil 4.29.%1 katı, %1-10 S ve demir içeren ortamda karışık kültür ile biyoliç işleminde (A) Nikel çözünme verimi,(B) Demir çözünme verimi ve (C) Kobalt çözünme verimi	103
Şekil 4.30.%3 katı, %1-10 S ve demir içeren ortamda karışık kültür ile biyoliç işleminde (A) Nikel çözünme verimi,(B) Demir çözünme verimi ve (C) Kobalt çözünme verimi	104
Şekil 4.31.%5 katı, %1-10 S ve demir içeren ortamda karışık kültür ile biyoliç işleminde (A) Nikel çözünme verimi,(B) Demir çözünme verimi ve (C) Kobalt çözünme verimi	105
Şekil 4.32.(A) %1 katı, (B) %3 katı, (C) %5 katı oranlarında, %5-10 S ve demir içeren ortamda karışık kültür ile biyoliç işleminde pH değişim değerleri	107
Şekil 4.33.(A) %1 katı, (B) %3 katı, (C) %5 katı oranlarında, %5-10 S ve demir içeren ortamda karışık kültür ile biyoliç işleminde bakteri sayısının değişimi	108
Şekil 4.34A. <i>niger</i> ile farklı katı oranlarında yapılan biyoliç işlemlerinde elde edilen nikel çözünme verimleri.....	109
Şekil 4.35.A. <i>niger</i> ile farklı katı oranlarında yapılan biyoliç işlemlerinde elde edilen demir çözünme verimleri	110
Şekil 4.36. A. <i>niger</i> ile farklı katı oranlarında yapılan biyoliç işlemlerinde elde edilen kobalt çözünme verimleri.....	110
Şekil 4.37. A. <i>niger</i> ile farklı katı oranlarında yapılan biyoliç işlemlerinde elde edilen pH değişim değerleri	112
Şekil 4.38 A. <i>niger</i> ile farklı katı oranlarında yapılan biyoliç işlemlerinde elde edilen pH değişim değerleri	113

Şekil 4.39.%1 katı ve %10-30 Sukroz içeren ortamda <i>Aspergillus niger</i> ile biyoliç işleminde (A) Nikel çözünme verimi,(B) Demir çözünme verimi ve (C) Kobalt çözünme verimi	114
Şekil 4.40.%3 katı ve %10-30 Sukroz içeren ortamda <i>Aspergillus niger</i> ile biyoliç işleminde (A) Nikel çözünme verimi,(B) Demir çözünme verimi ve (C) Kobalt çözünme verimi	115
Şekil 4.41.%5 katı ve %10-30 Sukroz içeren ortamda <i>Aspergillus niger</i> ile biyoliç işleminde (A) Nikel çözünme verimi,(B) Demir çözünme verimi ve (C) Kobalt çözünme verimi	116
Şekil 4.42.(A) %1 katı oranı (B) %3 katı oranı (C) %5 katı oranı %10-30 sukroz oranında <i>Aspergillus niger</i> ile biyoliç işleminde pH değişim değerleri	118
Şekil 4.43.(A) %1 katı oranı (B) %3 katı oranı (C) %5 katı oranı %10-30 sukroz oranında <i>Aspergillus niger</i> ile biyoliç işleminde gelişim değerleri	120
Şekil 4.40.%1 katı oranında farklı asit ile yapılan kimyasal liç işleminde (A) Nikel çözünme verimi,(B) Demir çözünme verimi ve (C) Kobalt çözünme verimi	122

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 1.1. Tez kapsamı	5
Çizelge 2.1. Nikel elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri	8
Çizelge 2.2. Nikel elementinin muhtelif izotopları.....	9
Çizelge 2.3. Dünya nikel rezerv verilerinin metal eşdeğeri olarak yıllara göre değişimi.....	22
Çizelge 2.4. Türkiye’de bilinen nikel maden yatakları ve toplam rezervleri	24
Çizelge 2.5. Nikelin ticari kullanım şekilleri	29
Çizelge 2.6. Nikel cevherlerinin işlenmesi için mevcut teknolojilerin karşılaştırmalı tanımları	34
Çizelge 2.7. Lateritik nikel cevherine uygulanan işlemlerin avantaj ve dezavantajları	44
Çizelge 3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılacak lateritik nikel cevherinin elek analizi	60
Çizelge 3.2. Lateritik nikel cevherinin kimyasal analizi.....	62
Çizelge 3.3. Mezofilik bakteri kültürleri için kullanılan besin ortamı.....	63
Çizelge 3.4. <i>A. niger</i> fungusunun gelişi için kullanılan sıvı besiyerinin içeriği	67
Çizelge 3.5. Biyoliç deneylerinde uygulanan sabit ve değişken parametreler	69
Çizelge 5.1. %1 katı oranında karışık kültür ve <i>A. niger</i> fungusu ile 40. gün sonunda elde edilen en yüksek çözünme verimlerinin karşılaştırılması.....	125

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AL	Atmosferik asit liçi
Co	Kobalt
ÇED	Çevresel etki değerlendirmesi
Fe	Demir
ICP-OES	İndüktif eşleşmiş plazma – optik emisyon spektrometresi
M.Ö.	Milattan önce
Ni	Nikel
ORP	Oksidasyo-redüksiyon potansiyeli
PGM	Platin grubu metaller
ppm	Parts per milion(Milyonda bir birim)
rpm	Revolutions per minute (devir/dakika)
S	Kükürt
SDÜ	Süleyman Demirel Üniversitesi
TMMOB	Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği
USGS	Amerika Birleşik Devletleri Jeolojik Araştırma
XRD	X-Işınları Difraktometre
XRF	X-Işınları Floresans Spektrometre
YBAL	Yüksek basınçlı asit özütlemesi
YTÜ	Yıldız Teknik Üniversitesi

1. GİRİŞ

1.1. Motivasyon ve Amaç

İnsanoğlunun yaşamına girmesinin üzerinden binlerce yıl geçmiş olsa bile, nikelin, sanayi için bir meta haline gelmesi, yalnızca bir-iki asır önce gerçekleşmiştir. Sahip olduğu fiziksel ve kimyasal özellikler sayesinde, kullanım alanı hızla genişleyen bu metalin cevherleşmesine yönelik aramalar yoğunlaşmış, teknolojik gelişmelerin de katkısıyla üretim ve tüketimi zaman içinde büyük artış göstermiştir. Mevcut veriler, nikelin 21. yüzyılda daha da fazla aranan bir metal haline geleceğine işaret etmektedir (TMMOB, 2012).

Nikel doğada demirle birlikte olmak üzere sülfürler, arsenürler ve silikatlar (lateritik kökenli) şeklinde bulunmaktadır. Nikelin doğada bulunuş şekli, yataklanma tipleri ve jeolojik şartları göz önünde bulundurulduğu zaman, Türkiye nikel bakımından çok elverişli bir alana sahiptir. Nikelin içerisinde bulunduğu ultramafik kayalar ve asit plütonik kayalar ülkemizde büyük bir alana yayılmıştır. Bu nedenle; bu tür oluşumların incelenmesi ve nikelin ekonomik olarak yatakladığı yerlerin tespit edilmesi büyük önem arz etmektedir (Aslaner, 1979).

Geçmişten günümüze, nikel ağırlıklı olarak sülfürlü kaynaklardan üretilmiştir. Ancak üretim, giderek lateritik cevherlere kaymakta olup, 2012 itibarıyla %50'yi geçmesi beklenmektedir (Dalvi, 2004). Bu gidişatın sebebi, yeni aramalar sonucu lateritik tipteki rezervlerin artmasına ve metal kazanımında hidrometalurjinin artan kullanımına dayandırılmaktadır (Moskalyk, 2002). Xinfang (2008)'da, bu görüşü destekleyerek, büyük lateritik nikel yatakları sayesinde, lateritlerin geleceğinin parlak olduğunu ve baskın kaynağa dönüşeceğini vurgulamaktadır. Son zamanlarda azalan rezervler ve artan talep doğrultusunda lateritik cevherlerin önemi fazlalaşmıştır. Önümüzdeki yıllarda lateritik cevherlerden nikel üretiminin sülfürlü cevherlerden üretimi geçeceği öngörülmektedir. Genel olarak birincil kaynaklardan nikel üretiminde pirometalurjik yöntemler, hidrometalurjik yöntemler ve kombine yöntemler kullanılmaktadır (TMMOB, 2012).

Lateritik nikel cevherlerinin yaklaşık %61'i hidrometalurjik yöntemler kullanılarak değerlendirilmektedir. Limonitik tipteki düşük nikel ve yüksek demir içeriğinin olduğu lateritlerde ya da nontronit killerce zengin nikel cevherleri gibi kimyasal bileşimi karmaşık olan durumlarda yalnızca hidrometalurjik ya da hidrometalurjik ve pirometalurjik uygulamaların birlikte kullanıldığı prosesler bulunmaktadır. Lateritik nikel cevherinin nem içeriği oldukça fazladır (Simate vd., 2009). Pirometalurjik yöntemlerde maliyetin en önemli bir kısmı, cevheri kurutma ve kavurma aşamalarında gerçekleşmektedir. Bu nedenle cevher bünyesindeki suyu uzaklaştırmak için oldukça yüksek bir enerji tüketimi gerekmektedir. Ayrıca pirometalurjik yöntemlerde çevreye salınan gazlar büyük bir sorun oluşturmaktadır. Hidrometalurjik yöntem ile bu gibi kaygılar giderilmiş olmaktadır. Lateritik nikel yataklarından nikel kazanımının bir diğer sorunu ise, gang minerali olarak oldukça yüksek miktarda Fe içermesidir. İnorganik asitler ile direkt olarak yapılan hidrometalurji yöntemlerinde Ni kazanımı için oldukça yüksek miktarda asit tüketimi gerçekleşmektedir. Bu da kontrolü oldukça hassas ve maliyetli bir sistem zorunluluğu gerektirmektedir. Nikel gibi değerli fakat cevherleşme açısından düşük tenörlü yataklar için, son 50 yıl içerisinde biyoteknolojik gelişmelere paralel olarak madencilik endüstrisinde biyolojik kazanım teknikleri büyük oranda önem kazanmış ve endüstride gittikçe gelişen bir uygulama alanı bulmuştur (Hsu ve Harrison, 1995; Çiftçi ve Atik, 2014).

Biyoliç, normal basınç altında ve 5 ile 90 °C sıcaklık aralığında mikroorganizmaların katalizör etkisini kullanarak cevher veya konsantrelerden metalik bileşiklerin çözüldürülmesi işlemi olup, basit, ekonomik ve çevreye dost bir yöntemdir (Watling, 2008; Simate vd., 2009). Biyoliç işlemlerinde genel itibarıyla mezofilik bakteriler kullanılmaktadır. Mezofilik bakterilerle yapılan liç işlemlerinde tüketilen reaktifin yerinde üretilmesi, yöntemin teknik ve ekonomik açıdan fizibilitesini etkileyen önemli bir faktördür. Örneğin liç boyunca ferrik demir (Fe^{+3}), ferros demire (Fe^{+2}) indirgenerek tüketilmektedir. Böylece ortamın oksitleyici potansiyeli de, Fe^{+3}/Fe^{+2} oranındaki azalmaya bağlı olarak düşmekte ve liç işlemi yavaşlamaktadır. Bu bakımdan liç işleminin etkin olarak ilerlemesi, Fe^{+3}/Fe^{+2} oranının yüksek olması için ferrik demirin yerinde tekrar üretilmesi (ferros demirin ferrik demire oksitlenmesi) gerekmektedir. Ortamda asidofilik demir oksitleyici bakteriler bulunduğu takdirde,

ferros demirin ferrik demire oksitlenmesi, bu bakterilerin katalitik etkisi nedeniyle 10^5 - 10^6 kat daha hızlı gerçekleşmektedir. Ancak ferros demirin ferrik demire oksidasyonu asit tüketen reaksiyonlar olduğu için ortam koşullarının sabit tutulması ve ferrik demirin çökmemesi için asit eklemek suretiyle pH'ın uygun aralıkta ($\text{pH} < 2$) kontrol edilmesi gerekir. Ayrıca başlangıçta ortamda yeterli miktarda çözünmüş demir bulunması liç işleminin etkin şekilde ilerlemesi için gereklidir (Alibhai vd., 1993). Lateritik nikel cevherlerinde gang mineralleri olarak oksitler ve silikatlar yer almaktadır. Bu nedenle asidofilik bakteriler ile yapılan liç işlemlerinde ortamda ferros demir veya sülfür bileşikleri bulunmaması asidofilik bakteriler ile uygulanan biyoliç işlemlerinin en önemli zorluğudur. Bu sebepten dolayı bakterilerin yaşamsal aktivitesini ve liç işlemi için ortamda yeterli ferrik demir ve/veya sülfürik asiti sürdürmek için dışarıdan kükürt veya ferros demir ilave edilmesi gerekmektedir.

Lateritik nikel cevherlerinde gang mineralleri olarak oksitler ve silikatlar yer almaktadır. Bu nedenle asidofilik bakteriler ile yapılan liç işlemlerinde ortamda ferros demir veya sülfür bileşikleri bulunması gerektiğinden, funguslar ile yapılan biyoliç işlemleri daha uygun olmaktadır. Literatürde fungusların kullanılmasını içeren çeşitli biyoliç çalışmaları yapılmıştır. Biyoliç işlemleri, fungusun salgıladığı organik asitler ve şelat oluşumları (karmaşık bileşikler) ile gerçekleşmektedir (Bosecker, 1896). Genel olarak kullanılan iki fungus türü bulunmaktadır. Bunlar *Aspergillus* ve *Penicillium*'dur (Valix vd., 2001). Funguslar ile yapılan biyoliç işlemlerinde, ortam sıcaklığı 20 - 45 °C arasında olmalıdır. Biyoliç işlemlerinde genel olarak, indirekt olarak mikrobiyal ürünler, organik asit, amino asit ve diğerlerini içerir. Biyoliç işleminde 4 mekanizma etkilidir. Bunlar; proton saldırısı/asidiklik, şelat oluşumu, redoks ve biyoürünler'dir (Berthelin, 1983). İlk üç mekanizma fungus tarafından salgılanan metabolitler ile ilgili iken, 4. mekanizma ise fungusun çözültiden metal iyonlarını aktif (metabolizmaya bağlı alım) veya pasif (metabolizmadan bağımsız sorpsiyon) olarak alımı ve katı ile çözünmüş metal arasındaki dengenin bozulması ile metalin çözünmesi gerçekleşmektedir (Le vd., 2006).

Bu tez çalışması kapsamında lateritik nikel cevheri üzerine yapılan biyoliç işlemlerinde başlıca amaçlar aşağıda ifade edilmektedir.

- ✓ Lateritik nikel cevherine üç farklı asidofilik bakteri (*Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans*) ve fungus (*Aspergillus niger*) ile biyoliç işlemleri uygulanarak nikel, kobalt ve demir çözünme verimleri belirlenmiştir.
- ✓ Asidofilik bakteriler ve fungus ile uygulanan biyoliç işlemlerinde katı oranı artışının metal çözünme verimlerine etkisi incelenmiştir.
- ✓ Kükürt oksitleyici bakteriler üzerinde saf kültür ve karışık kültür ile kükürt oranının artışının farklı katı oranları üzerinde metal çözünme verimlerine etkileri incelenmiştir.
- ✓ Fungus ile uygulanan biyoliç işlemlerinde sukroz oranı artışının farklı katı oranlarında metal çözünme verimlerine etkisi incelenmiştir.
- ✓ Fungus ile uygulanan biyoliç işlemiyle karşılaştırmak üzere organik asitler (sitrik, oksalik, asetik asit) ile kimyasal liç işlemleri uygulanmıştır.

1.2. Kapsam

Tez kapsamında; lateritik nikel cevherine asidofilik bakteriler (*At. ferrooxidans*, *L. ferrooxidans* ve *At. thiooxidans*) ve fungus (*Aspergillus niger*) kullanılarak biyoliç işlemiyle metal kazanım verimleri incelenmiştir. Tez çalışması kapsamında incelenen parametreler Çizelge 1.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 1.1. Tez kapsamı

Bulgular ve tartışma kapsamında ilgili başlık no	Kapsam
4.1 4.2	✓ Lateritik nikel cevherine tane boyut dağılımlarının, elementel ve mineralojik içeriklerinin belirlenmesi için elek analizi, tam kimyasal analiz ve XRD analizleri yapılmıştır. ✓ Biyoliç deneylerinde saf bakteri kültürü, karışık kültür ve fungus olarak; • Saf bakteri kültürleri (<i>At. ferrooxidans</i>, <i>L. ferrooxidans</i>, <i>At. thiooxidans</i>), • Karışık bakteri kültürü (<i>At. ferrooxidans</i> + <i>At. thiooxidans</i>), • Fungus (<i>Aspergillus niger</i>) kullanılmıştır. ✓ Biyoliç deneyleri çalkalamalı inkübatör kullanılarak erlenmayer flasklarda gerçekleştirilmiştir. ✓ Biyoliç işlemlerinde tüm mikroorganizmalar için katı oranı (%1-10) artışının metal çözünme verimine etkisi incelenmiştir. ✓ Karışık kültür ve kükürt oksitleyici saf bakteri kültürü üzerinde kükürt oranı (%1-10) artışının metal çözünme verimine etkisi incelenmiştir. ✓ Fungus ile uygulanan biyoliç işleminde sukroz oranı (%10-30) artışının metal çözünme verimlerine etkisi incelenmiştir. ✓ Bakteri kültürlerinin liç etkinliğini belirlemek için deneyler boyunca pH, redoks potansiyeli, Fe^{+2} konsantrasyonu, mikroorganizma sayısı ve metal konsantrasyonları (nikel, kobalt, demir) belirlenmiştir. ✓ Fungusun biyoliç performansını belirlemek amacıyla pH, kuru ağırlık ve metal konsantrasyonları (nikel, kobalt, demir) gözlenmiştir.
4.3	✓ Biyoliç işlemlerinde fungus ürettiği organik asite paralel olarak kimyasal liç işlemleri gerçekleştirilmiştir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Genel Bilgiler

Bu bölümde, nikel ile ilgili genel bilgiler verilmiştir. Bu çerçevede nikel'in ilk bulunuşunu içeren genel bir tarihçe, nikel elementinin özellikleri, yatakları ve özellikleri, nikel mineralleri, nikel rezervleri ve kullanım alanları hakkında bilgileri içermektedir.

2.1.1. Nikel'in tarihçesi

Kullanımının M.Ö. 3500'lere kadar uzandığı bilinmektedir. Suriye'de bulunan bronz eserlerde %2'ye varan oranlarda nikel rastlandığı kayıtlara geçmiştir. "Pai thung" veya "beyaz bakır" olarak bilinen alaşım ise 1700'lerin sonlarında Çin'den Avrupa'ya getirilmiştir ve gümüşe karşı ucuz bir seçenek olarak sunulmuştur (Mudd, 2010).

Nikelin bazı doğu kaynaklarında Ortadoğu ve Çin'de Bakır Devri'nden itibaren kullanıldığına dair kanıtların olduğu görülmüştür. Nikelin varlığı bu alaşımlarda empürite şeklinde olup %5 civarındadır. Kuzey Afganistan'da %20 nikel içeren bakır nikel alaşımı M.Ö. 200–165 yıllarında para yapımında kullanılmış ve bu işlem için yüksek nikel içerikli bakır cevherlerinden faydalanılmıştır. Çin'de bakır, nikel, çinko, gümüş alaşımlarının Ortaçağ'da üretildiği ve bunun daha eski zamanlardan beri yapıldığı bilinmektedir (Yıldırım, 2012).

Nikel elementinin keşfi 1751'de, İsveçli bir mineralog olan Baron Axel Fredrik Cronstedt, gersdorfit (NiAsS) minerali üzerinde yaptığı çalışmalar sonrasında ortaya çıkmış ve alman madencilerin kullandığı sahte bakır anlamına gelen Kupfernickel'den nikel ismi türemiştir. 1800–1805 yılları arasında Richter saf nikeli üretmiştir. Bununla birlikte nikel metalurjide kullanılan önemli bir metal haline gelmiştir (Betteridge, 1984).

Nikel açısından önemli bir diğer tarih, Avusturya'da, Gersdorff tarafından ilk metalurjik tesisin açıldığı 1824'tür. Bu arada, 1823'de, Ernest August Geitner yeni

bir Cu-Ni alaşımı bulmuş ve “Alman gümüşü” olarak adlandırılan bu alaşım, 1830’larda Almanya ve İngiltere’de çok tutulur hale gelmiştir. Sonrasında, nikelin insan yaşamındaki yeri giderek sağlamlaşmıştır. İlk madeni para, ki altındır, M.Ö. 700’lerde Lidya’da kullanılmışken, saf nikelden yapılmış paralar, 1881’de İsviçre’de tedavüle girmiştir (Molloy, 2001).

Modern anlamda ilk nikel üretimi 1848 yılında Norveç’te gerçekteştirilmiştir. Sözü edilen dönemde, tüm Avrupa’da ufak çaplı nikel madenciliği ve izabesi yapılırken, Güney Norveç’te de, 1870 itibariyle, 40 kadar küçük nikel madeni faal haldedir. Bunlar, yaklaşık %1-2 civarında Ni içeren sülfürlü yataklardır (Mudd, 2010).

1800’lü yıllarda Avrupa ve Rusya’da sülfürlü cevherlerden az miktarlarda nikel üretilmiştir. İlk rafine metalik nikel 1838 yılında Almanya’da üretilmiş olsa da, 1876 yılına kadar dünya nikel üretimi 1.000 t/yıl değerini geçememiştir. 1863 yılında, PierreGarnier Yeni Kaledonya bölgesindeki nikel oksit cevherlerini keşfetmiş ve 1875’ten sonra bu Fransız sömürge adası dünyanın temel nikel üreticisi olmuştur. 1905 yılında bu ünvanı Kanada eline almıştır. Ontorio, Kanada’daki sülfürlü cevherler 1886 yılında tespit edilmiş ve bu nikel maden yatakları 20. yy’ın önemli nikel kaynağı olmuştur. Günümüzde hala Sudbury bölgesi önemli nikel maden yataklarına sahiptir. Birinci Dünya Savaşı sırasında sadece askeri uygulamalarda kullanılan nikelin günümüzde bilinen değişik kompozisyonlarda kullanılan birçok alaşımı mevcuttur (Çolakoğlu, 2008).

Çelik endüstrisinde kullanılmaya başlanıp, 1889 senesinde, paslanmaz çelik üretimine geçilmesi ile birlikte nikel en önemli metallerinden biri haline gelmiştir. Öyle ki, I. Dünya Savaşı öncesinde, aşağı yukarı 20.000 t mertebesindeki üretim, 1918’de 44.000 t’u aşmıştır. Dünya ekonomik krizinin yaşanmaya başlandığı 1920’lerde azalan nikel üretimi, 1936’da 95.500 t’a ulaşmış, II. Dünya Savaşı sırasında, 1943’de 130.000 t’u geçmiştir. Bu artışlarda, 1930’lu yıllarda Sovyetler Birliği tarafından Kola ve Taimyr Yarımadaaları’nda (Peninsula) bulunan sülfürlü sahaların rol oynadığı söylenebilir. Bir yandan teknoloji gelişir ve talep artışı yaşanırken, dünyanın farklı bölgelerinde yeni yatakların keşfi de sürmüştür. Kanada’da, Kuzey Manitoba’daki Thompson nikel yatağı 1956’da, Çin’in Kuzey-

batisındaki Gansu Bölgesi'nde sülfürlü büyük Jinchuan nikel cevherleşmesi ise 1960'ların başlarında bulunmuştur (TMMOB, 2012).

Öte yandan, 20. yüzyılın sonu ve 21. yüzyılın başlangıcı itibariyle, alaşımlarda nikel, özellikle çelik, ilâveten kimyasal ürünler ve piller gibi bir dizi kullanım alanlarında, önemli rol oynamaya devam etmektedir. Niorilsk ve Rusya'nın yanı sıra, Avustralya, Yeni Kaledonya, Endonezya ve Çin gibi diğer üreticilerin yükselmesiyle, Kanada'nın en baştan beri süren egemenliği gerilemiştir (Mudd, 2010).

2.1.2. Nikel elementi ve özellikleri

Nikel periyodik tablonun 8B grubuna ait atom ağırlığı 58,69 g/mol, yoğunluğu 8,908 g/cm³, ergime noktası 1453 °C (1728 K) ve kaynama noktası 2913 °C (3186 K) olan bir elementtir (Betteridge, 1984). Nikelin fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Nikel elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri (El-Dahshan, 1996).

PARAMETRELER	ÖZELLİKLER
Sembol	Ni
Atom Numarası	28
Atom Ağırlığı	58,69
Atom Yarıçapı	1,25x10 ⁻¹⁰ m
Değerliği	+2
İzotopları	Yarılanma süresi
Ni56	6 gün
Ni57	36 gün
Ni59	105 gün
Ni63	85 gün
Ni65	2,6 saat
Ni66	56 saat
Rengi	Gümüş renkli
Kaynama sıcaklığı	2730°C
Yoğunluğu	8,9x10 ⁻³ kg/m ³
Ergime sıcaklığı	1455°C
Sertliği (Mohs)	3,5

Nikel Mendelyef Tablosunda demir grubun iki valanslı metalleri arasında kobaltın yanında yer almıştır. Demir ile olan bağıntısı özelliklerinin birçoğunda görülmektedir. Atom ağırlığının tayininde bazı güçlükler ile karşılaşmıştır. Şöyle

ki, atom numarası 28 olan nikelin çekirdeği elektronların negatif yükü ile dengeyi temin eden pozitif elektrik yüklü 28 proton ihtiva etmektedir. Fakat nötronların sayısı, metali teşkil eden muhtelif izotoplara göre değişmektedir (Çizelge 2.2). Bu duruma göre metalin atom ağırlığı, bu beş izotopun atomik kitlelerin ortalaması alınarak 68,60 veya 58,70 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca nükleer reaksiyonlar esnasında, metalin atomik kitleleri 56, 57, 59, 63, 65 ve 66 olan altı tanede suni izotopu olduğu görülmüştür (Caneb, 2007).

Çizelge 2.2. Nikel elementinin muhtelif izotopları (Caneb, 2007)

58 Ni (30 nötron)	Toplam Kitlenin %67,76 sını teskil eder
60 Ni (32 nötron)	Toplam Kitlenin %26,16 sını teskil eder
61 Ni (33 nötron)	Toplam Kitlenin %1,25 sını teskil eder
62 Ni (34 nötron)	Toplam Kitlenin %3,66 sını teskil eder
64 Ni (36 nötron)	Toplam Kitlenin %1,16 sını teskil eder

Özellikle metalürjik işleme tabi tutulduğu zaman çok elastikidir. Gümüş beyazı renginde metal olan nikel gayet güzel cila kabul eder, ışık yansıtma özelliği çok yüksektir. Ticarete peletleme veya toz halinde işlem görür. Alaşımları çok çeşitli olup, ısıya, aşınmaya, asitlere karşı oldukça dayanıklıdır (Caneb, 2007).

Nikel, doğada demirle birlikte olmak üzere sülfürler, arsenürler ve silikatlar şeklinde bulunmaktadır. Nikel kayaçların türüne göre değişim göstermekte olup, mafik kayaçlarda 130 ppm, ultramafik kayaçlarda 2.000 ppm, granitik kayaçlarda 5 ppm, kireçtaşlarında 20 ppm, kumtaşlarında 2 ppm ve şey'lerde 75 ppm dağılım göstermektedir (Özcan, 2006).

Atmosfer şartlarında korozyonu çok yavaştır ve 20 yıllık test numunelerinde yalnızca 5 µm/yıl bir ortalama penetrasyon göstermiştir. Doğal kaynak su ve distile suya direnci çok yüksektir. 1 m/s hızla ile metal yüzeyine gelen deniz suyunda penetrasyon 25 µm/yıl olup çok düşük seviyededir (Betteridge, 1984).

Nikelin asitlere olan direnci genel olarak iyidir. %10'luk sülfürik asit (H₂SO₄) normal sıcaklıklarda hava ile temas olmadan 50 µm/yıl, % 5'lik kaynar asitte 860 µm/yıl, %50'lik asitte 86.000 µm/yıl ve %96'lık asitte 58.000 µm/yıl bir penetrasyon

saptanmıştır. Maximum penetrasyonda bile asit metale çok yavaş etki etmektedir. Hidroklorik asitte (HCl) de benzer özellikler gösterir (Yıldırım, 2012).

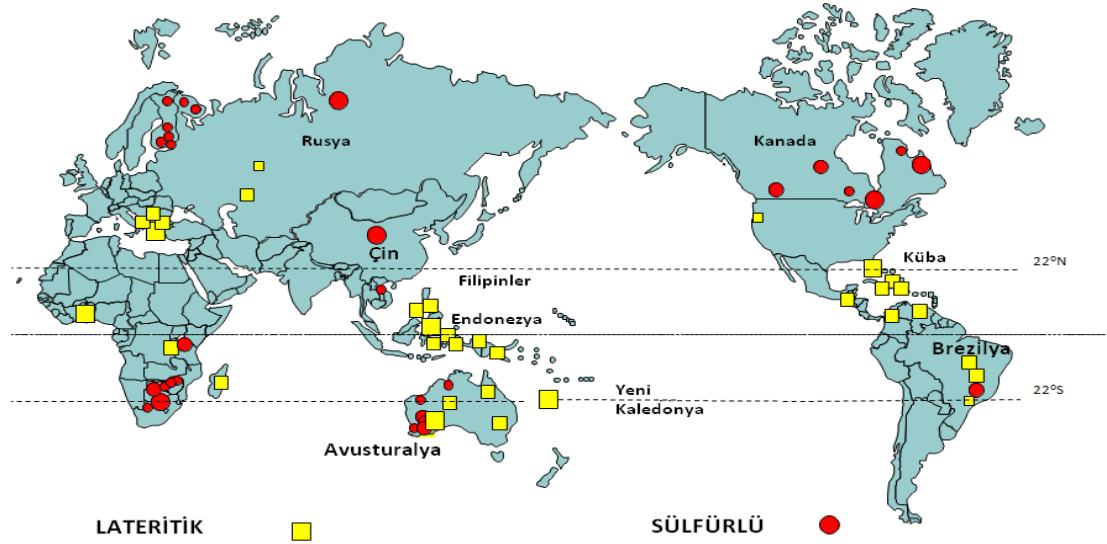
Hidroflorik asite (HF) korozyon direnci iyidir. Ortalama şartlarda saf nikel 500 µm/yıl penetrasyon gösterirken, 110 °C’de %35’lik bir HF asit çözeltisinde 28.000 µm/yıl penetrasyon gösterir. Nikel özellikle nitrik asit (HNO₃) gibi oksitleyici asitlere ile hemen tepkimeye girer. Yüksek konsantrasyonlarda nikel pasifleşebilir. Organik malzemeler tuzlar ve kostik alkalilere direnci yüksektir (Büyükkakıncı, 2008).

Nikel oksijen ile oda koşullarında neredeyse hiç tepkime vermez ve yüksek sıcaklıklarda ancak tepkimeler görülür. Sülfürlü gazlarla 643 °C’nin üzerindeki sıcaklıklarda nikel ile kükürt arasında ötektik oluşur ve bu ötektik yüksek sıcaklıklarda taneler arası kırılmaya neden olur. Karbon monoksit (CO) 50-150 °C arasında nikel ile tepkimeye girer ve uçucu karbonil [Ni(CO)₄] bileşiğini oluşturur. Azot ile bir tepkime vermez. Bilinen nikel nitrür yoktur. Kuru kloro karşı nikel iyi bir direnç sergiler. 500 °C’ye kadar kararlıdır ve 650 °C’de 15 mm/yıl penetrasyon değeri vardır (Büyükkakıncı, 2008).

2.1.3. Nikel yatakları ve özellikleri

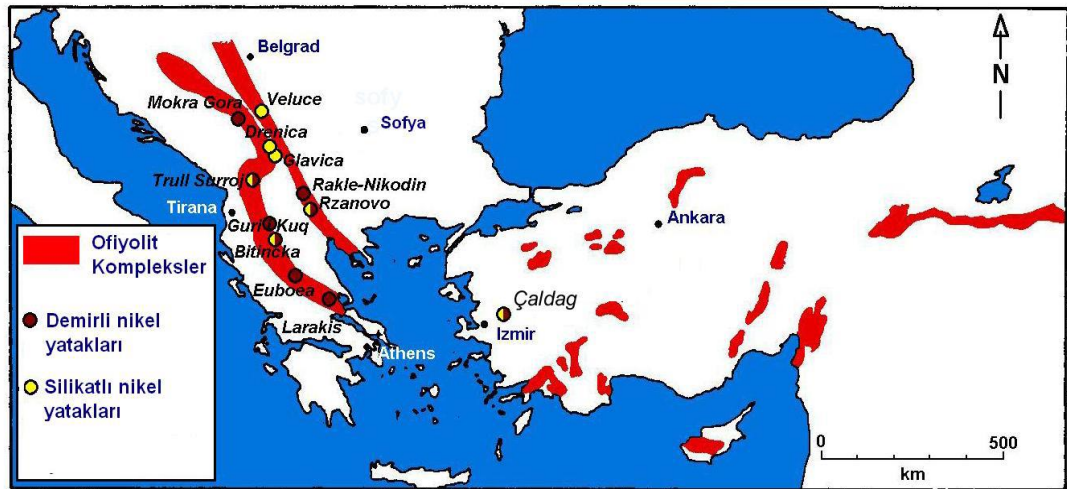
Dünya nikel rezervlerinin toplamı 81 milyon ton, görünür ve muhtemel rezervlerin toplamı 130 milyon tondur. Rusya, Avustralya, Kanada, Yeni Kaledonya ve Endonezya Dünya nikel rezervlerinin %70’ine sahiptirler (USGS, 2005).

Şekil 2.1’de Dünyadaki nikel maden yatakları görülmektedir. Lateritik cevherler özellikle tropikal ve sub-tropikal bölgelerde yoğunlaşmıştır. Rusya, Güney Afrika ve Kanada’daki sülfürlü cevherler genellikle bakır ve platin grubu metaller (PGM) ile beraber bulunmaktadır (Sauvage Gabriel, 2008).



Şekil 2.1. Dünya nikel maden yatakları (Butt, 2007)

Türkiye ve Balkanlar'daki nikel cevherleri genellikle lateritik olup bilinen bazı sülfürlü cevher yatakları da vardır. Şekil 2.2'de Türkiye ve Balkanlar'daki nikel yatakları görülmektedir.



Şekil 2.2. Türkiye ve Balkanlar'daki nikel maden yatakları (Masurenko, 2004)

Nikel mineralleri birçok jeolojik ortamda yatak ve kayaçların bileşimine girmektedir. Ancak, ekonomik nikel yatakları başlıca erken magmatik evre nikel sülfür cevherleşmeleri, hidrotermal nikel yatakları ve nikelli lateritler (kalıntı yatakları) olmak üzere üç şekilde bulunmaktadır (Masurenko, 2004).

2.1.3.1. Sülfürlü nikel yatakları

Sülfürlü nikel yatakları magmatik ortamda oluşan birincil nikel yataklarıdır (Reimann vd., 1999). Bu tip yataklanmalar, ultra bazik ve bazik magmatik kayaçların içinde yer almaktadır. Ultra bazik ve bazik magmalar demir ve tali olarak bakır, nikel platin grubu metaller bakımından zengindir. Magmanın soğuması sırasında bu metaller kükürtle birleşerek sülfid damlacıkları meydana getirirler. Magmanın içinde zenginleşen sülfid damlacıklar liküasyon (sıvı halde karışmazlık) süreçleri ile silikatlı kısımdan ayrılarak dibe çökerler. Böylece nikel, bakır ve platinoid metallerinin sülfid mineralleri ince seviyeler halinde yatak oluştururlar (Ağaçayak, 2008).

Gabrolarla ilişkili olan Ni-Sülfid yatakları yüksek Cu/Ni oranına sahiptirler. Bu tip Cu-Ni-Fe yataklarının oluşabilmesi için magmanın kükürtçe zengin olması ve soğuyan magmanın içinde oluşan sülfid damlacıklarının ani olarak çökmesi gerekmektedir (Zedef, 2005). Bu yatakların oluşumu sırasında Ni daima bakır cevherinin üzerinde oluşmakta ve nadiren Co içermektedir (Gümüş, 1979).

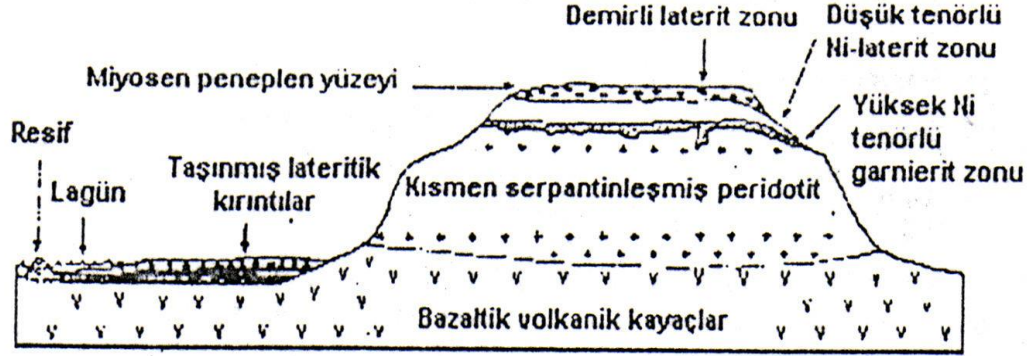
Sülfürlü nikel cevherleri nikel içerikli pirotit (Fe_7S_8), petlandit ($(\text{Ni,Fe})_9\text{S}_8$) ve kalkopirit (CuFeS_2) içerirler. Diğer içerdiği mineraller ise, manyetit (Fe_3O_4), pirit (FeS_2), millerit (NiS), ilmenit (FeTiO_3), heazlevodit (NiS_3), polidimit (Ni_3S_4), violarit (Ni_2FeS_4)'dir (Göveli, 2006). Bu yataklar nikel yatakları içinde en yaygın olarak üretim yapılan yataklar olup sülfürce zengin magmatik eriyikler içinde sülfürlü minerallerin sıvı ayrışım süreçleri ile silikatlı kısımdan ayrılarak zenginleşmesi şeklinde oluşmuş sıvı ayrışım tipi maden yataklarıdır (Ross ve Troviss, 1981).

2.1.3.2. Lateritik (Kalıntı) nikel yatakları

Ultramafik kayaçların yüzeysel koşullarda bozunması sırasında minerallerin yapısında bulunan elementler iyonlar halinde serbestleşmektedir. Bu sırada hareketli olan Mg^{+2} iyonu ve az hareketli SiO_2 iyonu içinde çözülmüş olarak uzaklaşırken, hareketliliği az olan demir iyonları bozunma bölgesinde hidroksitli ve oksitli mineraller halinde hemen tutuklanmaktadır. Yüzeysel ortamlarda nikelin hareketliliği Mg ve Fe arasında olup, su içinde çözülmüş olarak kısmen taşınmakta ve bozunma

zonunun taban seviyelerinde ya demir minerallerinin üzerine adsorplanarak veya garnierit ve diğer nikelli fillosilikatlar şeklinde tutunarak zenginleşmektedir (Göktaş, 2007).

Bu tip yataklar G.Amerika Kıta'sının doğu kesimlerinde Afrika Kıta'sının orta ve güney kesiminde ve Yeni Kaledonya'da yaygın gözlenmektedir.



Şekil 2.3. Yeni Kaledonyada peridotitik sahalarının şematik kesiti ve nikel zenginleşmeleri (Göktaş, 2007).

Lateritik yataklarının yanında bazen nikelin su içinde çözülmüş olarak yakındaki bir sulu ortama taşınıp çökmesi sonucu oluşmuş kimyasal sedimanter veya daha önce oluşmuş kalıntı tipi yataklardan türeyen nikelli tanelerinin yakınındaki bir sulu ortam içinde birikmesi şeklinde oluşmuş ve taşınmış lateritik nikel yatakları oluşmaktadır (Göktaş, 2007).

Lateritik yataklar yer kabuğunun üzerinde atmosfer veya hidrosferdeki olaylara yani dış kökenli olaylara bağlı olarak gelişebilir. Fe, Ni, Co, Al, Mn yatakları kalıntı olarak gelişirler. Ayrıca asbest, manyezit, kil tuğla, kiremit toprakları (terraroza) sepiyolit vb. yataklar kalıntı yatakları olarak gelişirler (Agaçayak, 2008).

Alüminyumca fakir olan ultramafikler üzerinde gelişen lateritik oluşumlar hem demir yatağı özelliği gösterirler hem de nikel konsantrasyonları içerirler. Bol yağış alan bölgelerde ultramafiklerin fiziksel ve kimyasal ayrışması sonucu Mg, Si gibi elementler farklı yollar izleyerek ortamdan uzaklaşırken geride Fe, Ni, Co'ca zengin kısımlar kalır. Daha sonra demir hidroksit şeklinde çöker. Ultramafikler üzerinde demirli oluşumlar başlar. Demirli lateritikler içerisine dağılarak büyük lateritik nikel

yataklarını oluştururlar. Taşınan nikeller ise arit bölgelerde sedimenter nikel yataklarını oluştururlar. Ayrıca; bu gibi yataklarda %1-2 den %25-30'a kadar nikel zenginleşmesi olabilmektedir (Boyalı, 1984).

İklim ve oluşum yaşına bağlı olarak 20 ile 150 m arasında lateritik nikel oluşumları gözlenmektedir. En önemli mineral oluşumları limonit $(\text{Fe,Ni})\text{OOH}$ ve garniyerit/saprolit $((\text{Ni,Mg})\text{SiO}_3.n\text{H}_2\text{O})$ 'tir. Limonitli zonlar %1-2 arasında nikel içerirken, saprolitli-garniyeritli zonlar %1,5-3,5 arasında nikel içermektedirler (Zainol, 2005).

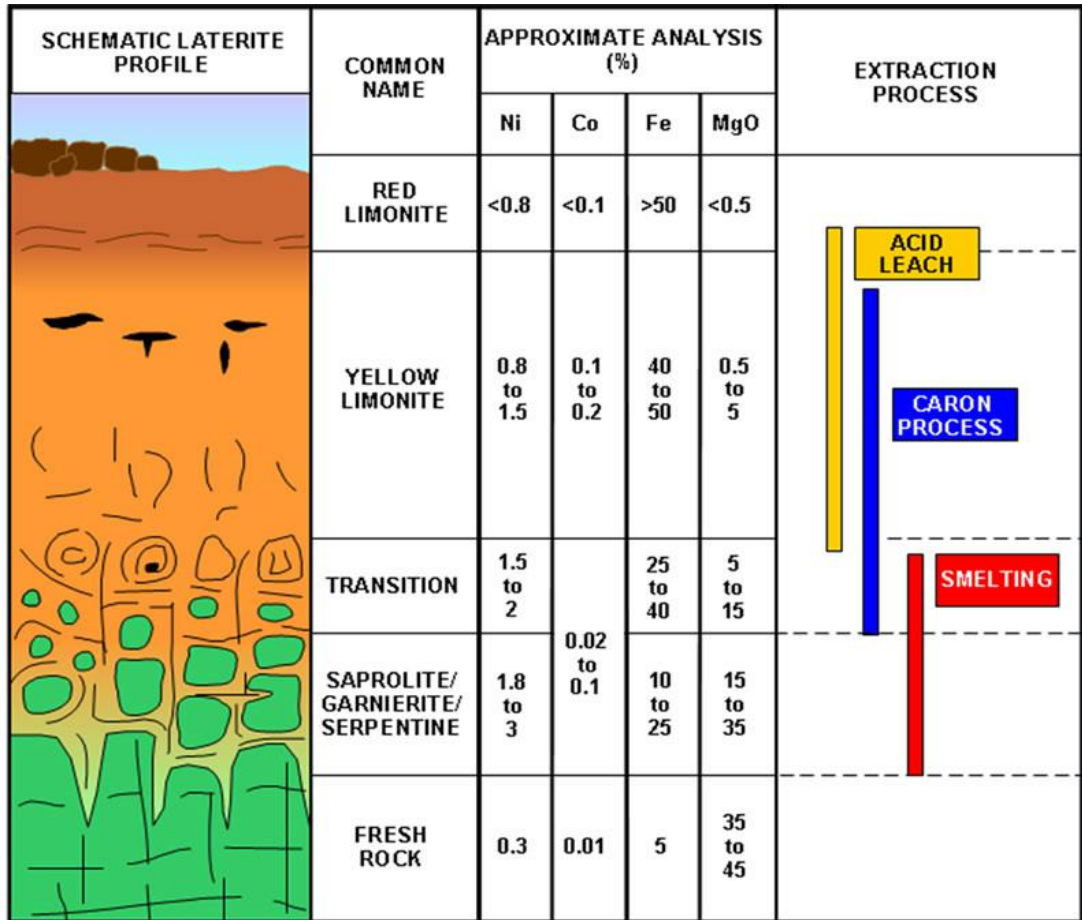
Özetle, lateritik cevherleşmeler 3 ayrı zon içerirler.

Silisli zon: Limonit zonunun üstünü örten tepe noktalarında örtü tabakası olarak bulunurlar. Kalınlıkları 1-2 m veya 10-15 m'ye kadar çıkabilmektedir.

Limonitli, gtitli, hematitli zon: Ayrışmış toprağımsı serpantinit zonunun üzerinde yer almaktadır. Çeşitli mağnezyum silikat bileşikleri içerirler. Demir, mağnezyum, nikel ve silika içerikleri orta düzeyde olduğu bilinmektedir. Kalınlıkları 1-2 m veya 50 m'ye kadar çıkabilmektedir.

Garniyerit zonu: Limonitli zonun altında yer alırlar. Mineralojik ve kimyasal içerikleri oldukça heterojen olarak dağılmıştır. Mağnezyum silikat ve nikel bakımından oldukça zengindir (Georgiou, 1995).

Nikel içerikli lateritik cevher yatağının ideal oluşumu ve derinliğe bağlı olarak, çeşitlilik göstermekte olan önemli element ve bileşik analizleri şekil 2.4'de gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Lateritik Nikel Cevherinin Profil Şeması (Kerfoot, 2002; Wedderburn, 2009)

2.1.3.3. Hidrotermal nikel yatakları

Bu tip yataklar, ultramafik kayaçları kesen genç plütonik ve volkanik kayaçlar içerisinde oluşmuş, genellikle damar tipi, rezervleri küçük tenörleri yüksek yataklardır. Genç magmatik yataklarla ilişkili olan hidrotermal çözeltilerin veya kayaçların yakınında bulunan ısınmış yüzeysel kökenli suların çevresindeki ultramafik kayaçlardan çözdükleri nikeli kırık ve çatlaklar boyunca yeniden çökeltilmeleri sonucu oluşmuş yataklardır (Gökçe, 1995).

2.1.4. Nikel mineralleri

Yerkabuğunun %0,008 kadarını oluşturan nikel, çekirdeğin derin kısımlarında demir, oksijen, silis ve magnezyumdan sonra en bol bulunan beşinci elementtir. Nikel doğada oksitler, sülfürler ve silikatlar halinde bulunur. Belli başlı nikel mineralleri

arasında pentlandit ((Ni,Fe)₉S₈), nikelin (NiAs), kloantit (NiAs₂₋₃), milerit (NiS), anaberjit ((Ni)₃(AsO₄)₂.8H₂O) ve garniyerit (Ni, Mg)₃Si₂O₅(OH)₄ sayılabilir. Yine, sıklıkla nikel ile birlikte bulunan bazı kobalt mineralleri de bunlara dâhil edilebilir. Lateritik nikel cevherleşmelerinde, mineralden çok Co, Fe, ve Mn oksitleri ile silis ve alüminyumun karışımı olarak tanımlanıp (Co,Ni)_{1-y}(MnO₂)_{2-x}(OH)_{2-2y+2x}nH₂O veya (Ni,Co)_x(Mn(O,OH)₄.nH₂O) gibi farklı formüllerle verilen asbolan ile litiyofanit'e (Al,Li)MnO₂(OH)₂ de rastlanır (TMMOB, 2012).

2.1.4.1. Pentlandit

Kübik sistemde kristalleşir. Sertliği 3-4 (Mohs), yoğunluğu 4,5-5 g/cm³'dür. Ortalama %30-33 Fe, %34-35 Ni ve %32-34 S ihtiva eder. Ayrıca hemen, hemen daima, %0,4-1,6 oranında nikelin yerine geçmiş olan kobalt mevcuttur. Açık bronz sarısı olan mineral net kristaller halinde bulunmayıp yığın ve agregalar teşkil eder. Metalik parlaklığa sahiptir(Şekil 2.5). Umumiyetle küçük enklüzyonlar şeklinde pirotin içersinde bulunduğundan gözle tayini çok zordur. Jenetik olarak bazik ve ultrabazik kayalara (gabro, norit ve peridotitler) bağla olan pentlandit, daima pirotin ve kalkopirit ile beraber bulunur. Esas mineral daima pirotin olup pentlandit ve kalkopirit ancak yüzde bir kaç ünite olarak iştirak ederler. Mesela Sudbury'de %1-5 Ni ve %2-3 Cu mevcuttur. Ayrıca pentlandit bazik kayaların segregasyonu neticesi, Türkiye ve Norveç'de olduğu gibi kromit, ilmenit veya titano - manyetit ile birlikte de bulunabilir. Pentlandit semantasyon zonunda esas olarak millerit'e dönüşür (Caneb, 2007).



Şekil 2.5. Pentlandit (TMMOB, 2012)

2.1.4.2. Nikelin

Nikolit adıyla da bilinen, kristal yapısı hegzagonal, grimsi kırmızı veya soluk bakır kırmızısı rengine, yaklaşık $7,8 \text{ g/cm}^3$ yoğunluğunda ve sertliği 5,0-5,5 arasında değişen bir mineraldir. Çizgi rengi kahverengimsi siyahtır(Şekil 2.6). Diğer nikel sülfürler, kalkopirit ve pirotinin yanı sıra, gümüş ve kobalt mineralleri ile birlikte masif ya da saçınımlı halde bulunur (TMMOB, 2012). Alterasyon ile kolayca annaberjit'e dönüşür. Genellikle kobalt - nikel gümüş ile birlikte hipotermal filonlard'a rastlanır (bu tip yataklar kanada, Peru, Japonya ve Cezair'de mevcuttur). Diğer taraftan bazik kayalara (bilhassa noritlere) bağlı olarak sülfürlü mineraller içerisinde pirotin, pentlandit ve kalkopirit ile beraber bulunur (Sudbury), ıspanya'da peridotit ve norttler içerisinde kromit ve moserit'e refakat eder. İskandinavya'da olivin bakımından zengin norttler içerisinde pentlandit ve manyetit ile birlikte, Tanganikada dünitler içerisinde bulunur (Caneb, 2007).



Şekil 2.6. Nikelin (TMMOB, 2012)

2.1.4.3. Kioantit

Skutterudit grubundan, beyaz veya gri renkli, metalik parlaklıkta, izomerik kristaller olarak bulunan bir mineraldir. Rengi kalay beyazından çelik grisine değişkendir(Şekil 2.7). Sertliği 6, yoğunluğu ise $6,4-6,8 \text{ g/cm}^3$ arasındadır (TMMOB, 2012).



Şekil 2.7. Kioantit (TMMOB, 2012)

2.1.4.4. Milerit

Romboedrik sistemde kristalleşir. Sertlik derecesi 3-4, yoğunluğu $5,2-5,6 \text{ g/cm}^3$ 'dür. %64,7 Ni ihtiva eder. Kristalleri oldukça uzun olup pirinç sarısı rengindedir. Metalik parlaklığa sahiptir(Şekil 2.8). Nadir bulunan bir mineraldir. Bazen bazik kayalara bağlı olarak nikelli bakır yataklarında bulunur. Nikel sülfür ve arsenürlerine eşlik eder. Ayrıca, şiddetli alterasyona uğramış ve serpantinleşmiş peridotitlerin çatlaklarında kuvars, talk ve karbonatlarla birlikte rastlanır. Semantasyon zonunda pentlandit, polidimit gibi mineralleri kolayca ramplase edebilir, istisnai olarak, organik maddelerin mevcudiyeti halinde, alterasyona uğrayan ultrabazik kitlelerden gelen nikelli solüsyonların indirgenmesi yolu ile de teşekkül edebilir (Caneb, 2007).



Şekil 2.8. Milerit (TMMOB, 2012)

2.1.4.5. Anaberjit

Kristal sistemi monoklinik olup, yoğunlu $3,18 \text{ g/cm}^3$, sertliği 1,5-2,5 aralığında, camsı parlaklıktadır. Koyu morumsu kırmızı, pembe renktedir(Şekil 2.9). Çizgi rengi de kırmızıdır. Eritrit ($\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) ile izomorf yapıdadır. Kobalt ve nikel içeren birincil minerallerin oksitlenme yüzeylerinde ikincil olarak oluşur (TMMOB, 2012). Meteoritler ekseriyetle saf nikel de ihtiva ederler. Meteorik demirler bazı nikelli çeliklere çok yakın bir bileşime sahiptirler. Sert ve dayanıklı olduklarından sık sık aranmışlardır. Yapılan araştırmalarda meteorik demirden yapılmış hançerler bulunmuştur. Eskimolar zıpkınlarında ve diğer silahlarında kullanırlar (Caneb, 2007).



Şekil 2.9. Anaberkite (TMMOB, 2012)

2.1.4.6. Garniyerit

Monoklinik sistemde kristalleşen, bünyesinde nikel ile beraber magnezyum silikat bulunan bir serpantin mineralidir. Rengi, bünyesindeki safsızlık varlığına bağlı olarak yeşilimsi sarıdan koyu yeşile değişkendir(Şekil 2.10). Sertliği 2,0-2,5, yoğunluğu 2,27-2,87 g/cm³ aralığındadır. Nikelce zengin olivin ve serpantin kayaların bozulması sonucunda oluşur. Nipuit, numeit isimleriyle de anılan bu mineral aynı zamanda bir süs taşıdır (TMMOB, 2012).



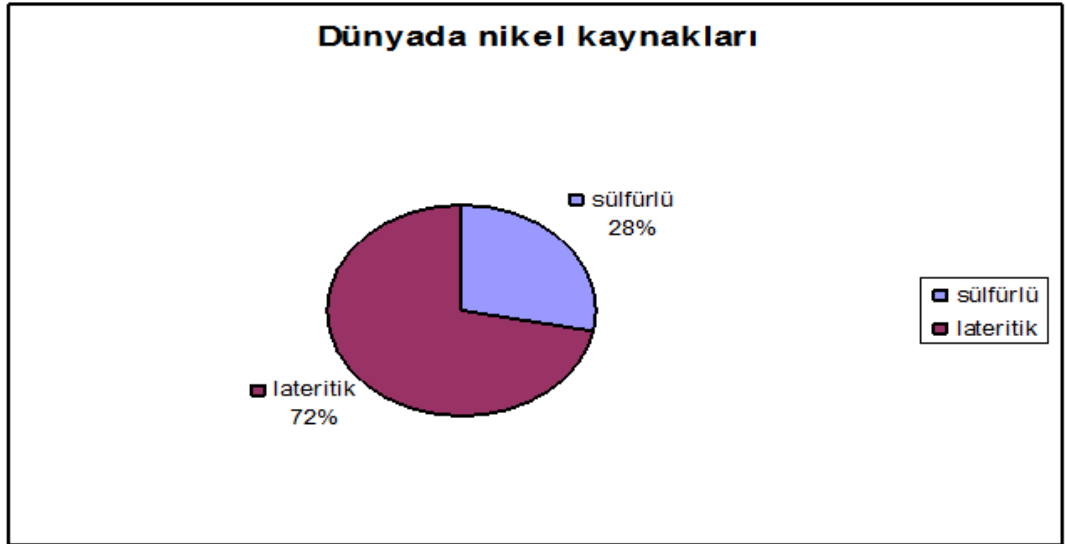
Şekil 2.10. Garniyerit (TMMOB, 2012)

2.1.5. Nikel rezervleri

2.1.5.1. Dünya’da durum

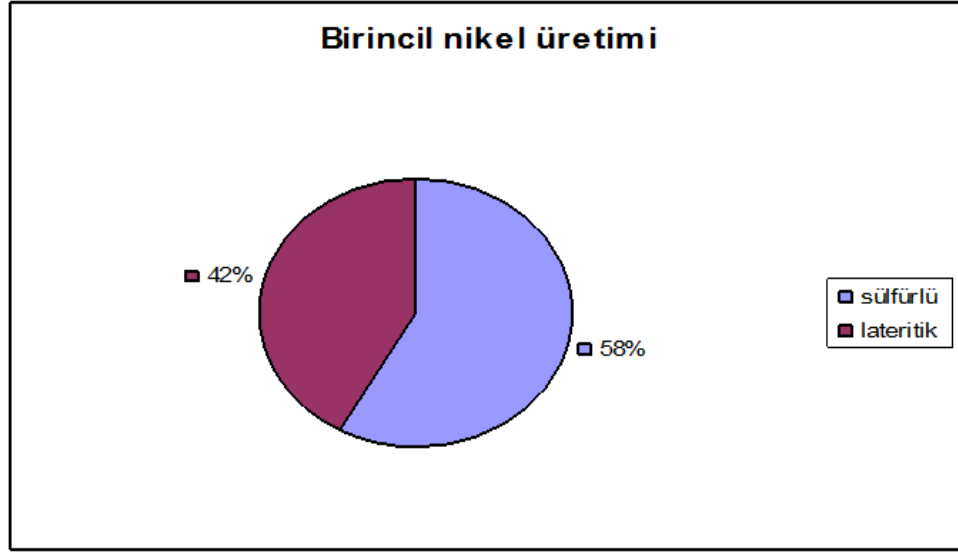
Dünya’da ortalama yıllık 1.400.000 t nikel üretimi gerçekleştirilmektedir. Lateritik cevherler toplam nikel cevherlerinin %70’ini teşkil etmesine rağmen üretimin yarısından fazlasını sülfürlü cevherlerden oluşmaktadır. Bunun nedeni lateritik cevherlerin sülfürlü cevherler gibi zenginleştirilememesidir (Superiadi, 2007).

Dünya nikel kaynaklarının %28'i sülfürlü ve %72'si lateritik yatlardan oluşmaktadır. Ancak, birincil nikel üretimi söz konusu olduğunda sülfürlü kaynakların kullanımı %58 olup lateritik kaynaklar ise %42 gibi düşük bir değerde kalmaktadır. Bunun yanı sıra sülfürlü yatlardaki rezervlerin azalmış olması da lateritik yatlaların önemini arttırmaktadır. Dünyadaki en önemli nikel yatlaları Kanada, Yeni Kaledonya, Küba, ABD, Avustralya, Endonezya, Filipinler ve Eski Sovyetler Birliği'nde bulunmaktadır. Ortalama %1 ve daha fazla nikel içeren dünya nikel kaynaklarının 140 milyon ton olduğu tahmin edilmektedir. Dünyanın sülfürlü nikel kaynaklarının yarısından fazlası Kanada ve ABD'de bulunmaktadır. Dünya lateritik nikel kaynaklarının yarısından fazlası ise Yeni Kaledonya (%37) ve Endonezya (%19) olmak üzere iki ülkeye dağılmış durumdadır (Mudd, 2010).

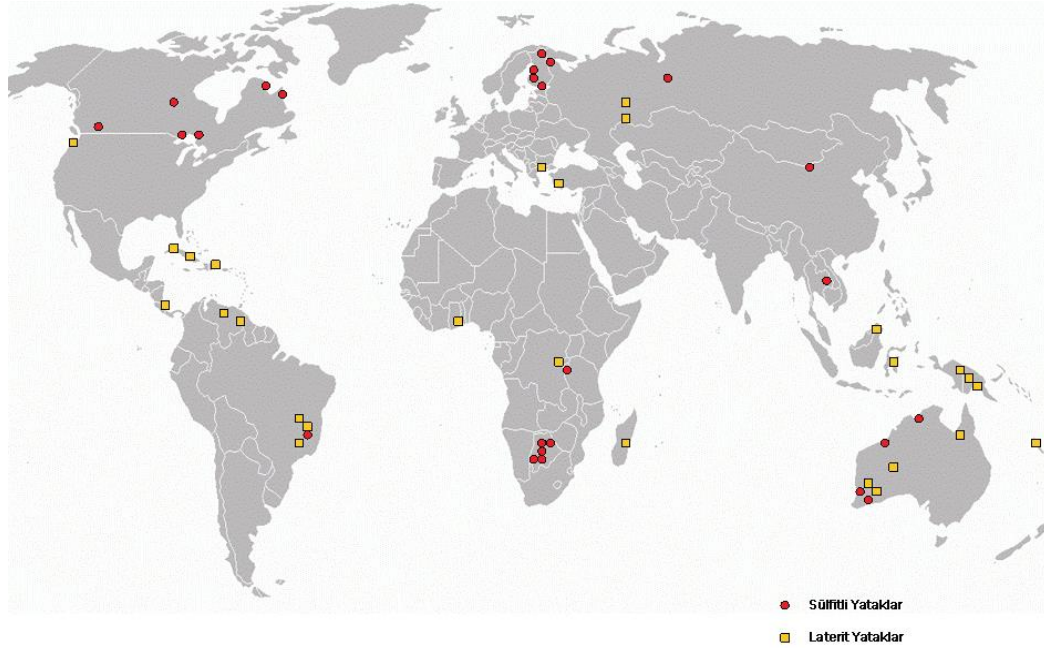


Şekil 2.11. Dünya nikel kaynakları (Chang, 2010)

Tüm dünyada, tenörü %1 veya daha yüksek olan kaynakların en az 130 milyon t kadar nikel içerdiği ifade edilmektedir (Kuck, 2012). Bunun yaklaşık %60'ı lateritlerde ve %40'ı da sülfürlü yatlarda yer almaktadır. Ayrıca, mangan tabakalarındaki ve yumrucuklardaki (nodüller) derin deniz nikel kaynakları, özellikle Pasifik Okyanusu'nda olmak üzere, okyanus tabanında geniş alanlar kaplamaktadır.



Şekil 2.12. Dünya nikel üretim oranları (Chang, 2010)



Şekil 2.13. Lateritik ve sülfürlü yatakların yeryüzündeki dağılımı (Sardes Nikel Madencilik, 2005)

Geleneksel maden bölgelerinde yeni sülfürlü yatakların bulunmasındaki uzun dönemli azalma, maden şirketlerinin, aramaları Arap Yarımadası, merkezi doğu Afrika ve Güney Kutbu gibi daha fazla ilgi duyulan alanlara kaydırmasına neden olmaktadır. Ayrıca 2007’de, Kanada’da, Ontario’nun kuzey-batısındaki James Bay ovalarında, umut vadeden yüksek tenörlü sülfür kaynakları bulunmuştur. Doğal demir-nikel alaşımı olan, pentlandite kıyasla daha kolay zenginleştirilebilen ve Kanada’nın diğer

bölgelerinde bulunan avaruit ($\text{Ni}_2\text{Fe} - \text{Ni}_3\text{Fe}$) yataklarının geliştirilmesi durumunda, uzun vadedeki Ni konsantrasi açığının giderilmesine katkı yapacağı öne sürülmektedir (Kuck, 2012).

Genellikle %1-3 civarında nikel içeren sülfütlü yatakların büyük rezervli olanları Kanada, Güney Afrika Cumhuriyeti, Rusya, Finlandiya ve Avustralya'da bulunurken, daha düşük nikel içerikli lateritik yatakların Küba, Yeni Kaledonya, Endonezya, Filipinler, Avustralya, Madagaskar, Papua Yeni Gine ve Brezilya'da olduğu görülmektedir (Çizelge 2.3).

Çizelge 2.3. Dünya nikel rezerv verilerinin metal eşdeğeri olarak yıllara göre değişimi (USGS, 2000, 2005, 2010, 2012)

Ülke	Rezervler (t) 2000	Rezervler (t) 2005	Rezervler (t) 2010	Rezervler (t) 2012
Avustralya	9.100.000	22.000.000	26.000.000	24.000.000
Botsvana	780.000	490.000	490.000	490.000
Brezilya	670.000	4.500.000	4.500.000	8.700.000
Çin	3.700.000	1.100.000	1.100.000	3.000.000
Dominik	720.000	720.000	840.000	1.000.000
Endonezya	3.200.000	3.200.000	3.200.000	3.900.000
Filipinler	410.000	940.000	940.000	1.100.000
Güney Afrika	2.500.000	3.700.000	3.700.000	3.700.000
Kanada	6.300.000	4.800.000	4.100.000	3.300.000
Kolombiya	560.000	830.000	1.700.000	720.000
Küba	5.500.000	5.600.000	5.500.000	5.500.000
Madagaskar	-	-	-	1.600.000
Rusya	6.600.000	6.600.000	6.600.000	6.000.000
Venezuela	-	560.000	490.000	-
Y. Kaledonya	4.500.000	4.400.000	7.100.000	12.000.000
Yunanistan	450.000	490.000	490.000	-
Zimbabve	240.000	15.000	-	-
Diğer	450.000	1.300.000	3.800.000	4.600.000
Toplam	46.000.000	62.000.000	71.000.000	80.000.000

Dünya nikel kaynak ve rezervleri verilerine ilişkin ilgi çekici ayrıntı değişen değerlerdir. Kuşkusuz, yeni bulunan yataklar, önceden kaynak olarak nitelenen sahaların sonradan ortaya çıkan bulgularla rezerve dönüşmesi ve sürdürülen üretimler gibi sebeplerle değişmesi doğaldır (TMMOB, 2012).

2.1.5.2. Türkiye’de durum

Karmaşık jeolojisinin bir sonucu olarak bazı maden türleri ve maden çeşitliliği açısından görünen Türkiye, mevcut verilere göre, nikel rezervleri bakımından zengin değildir. Ancak eldeki bilgilerin gerçeği ne denli yansıttığı şüphelidir. Kalkınma plânlarının sonuncusunda, konu hakkında yapılan bir yorumlamada, “Türkiye maden rezervlerinin zenginlik sınıflandırması yönünden nikel, çok zengin ve zengin olmayan “normal-fakir” grubunda yer almaktadır” değerlendirmeler, sınıflandırmalar sübjektif ve rezervlere ilişkin bilgiler çoğu zaman tartışmalıdır. Bu bakımdan bu konuda yapılan değerlendirmeleri belirli bir ihtiyatla karşılamak daha gerçekçi bir yaklaşımdır (DPT, 2006). Çünkü nikel cevherleşmelerine ilişkin rezerv ve içerik değerleri, muhtemelen başlangıç verilerinin düşük tenörlere işaret etmesi veya ekonomik ve teknik koşullar sebebiyle, sondaj sıklığı ve derinlikleri de dikkate alındığında, birçok sahada yeterli aramanın yapılmadığını düşündürmektedir. Ayrıca, “Nikelin doğada bulunuş şekli incelenirken belirtilmiş olan yatak tipleri ve jeolojik ortamlar gözden geçirildiğinde, hemen ortaya çıktığı gibi, Türkiye nikel bakımından çok elverişli olanaklara sahiptir. Şöyle ki, nikelin sıkı bir beraberlik gösterdiği ultramafik kayaçlar yurdumuzda önemli bir yer kaplarlar. Keza nikelin birlikte bulunduğu asit plütonik kayaçlar da memleketimizde bol olarak bulunurlar. Dolayısıyla sorun, bu elverişli ortamların nerelerinde nikelin ekonomik olarak birikimler yapmış olduğunu ortaya koymaktır, Bu da her bir yatak tipi için kendine özgü ve uygun bir arama yöntemi kullanmakla olasıdır. Nitekim son yıllarda, eski verileri kullanan ve üzerine yeni çalışmalar ekleyerek sahalarda arama ve rezerv geliştirme çabalarını sürdüren özel sektör madenciliğinin bulgularının, nikel madenciliğinin geleceğine dair umutları arttırdığı gözlemlenmektedir (TMMOB, 2012).

Bulunan rezervlerin en önemlisi, 1940’lardan itibaren bir demir yatağı olarak bilinen, ama 1977’de nikel için prospeksiyon çalışmalarına geçilen Manisa-Turgutlu-Çaldağ’da yer almaktadır. Çaldağ dışındaki lateritik yataklar; Manisa-Görces, Uşak-Banaz, Murat Dağı’nda bulunmaktadır. Bitlis-Pancarlı, Bursa-Orhaneli-Yapköyde, Sivas-Divriği-Güneş ve Hatay-Payas-Dörtöyöl ise sülfürlü yataklardır. Bolu-Mudurnu-Akçaalan, Eskişehir-Mihalıççık-Yunus Emre’de ve Uşak-Banaz Murat Dağı’nda

bulunmaktadır. Bitlis-Pancarlı, Bursa-Orhaneli-Yapköydere, Sivas-Divriği-Güneş ve Hatay-Payas-Dörtüol ise sülfürlü yataklardır (TMMOB, 2012).

Türkiye’de bilinen nikel cevher rezervi 106 milyon ton civarındadır. Ülkemizi yıllık 1.500–2.000 ton nikel ihtiyacını ithalat ile karşılamaktadır. Türkiye gerekli yatırımlar yapılırsa kendi nikel ihtiyacını karşılayabilecek potansiyele sahiptir. Meta Madencilik 2005 yılının mayıs ayında ilk üretimine başlamış olup, ilk 4 aylık dönemde 50.000 ton nikel cevheri üretimi gerçekleştirilmiş ve bu cevher Yunanistan ve Makedonya ya ihraç edilmiştir. Çizelge 2.4’te Türkiye’de bilinen nikel maden yatakları ve toplam rezervleri (görünür+ muhtemel) gösterilmiştir (DPT, 2006).

Çizelge 2.4. Türkiye’de bilinen nikel maden yatakları ve toplam rezervleri (DPT, 2006)

Maden yatağının yeri	Tip	Tenör,%	Toplam Rezerv (Görünür+muhtemel), t
Manisa-Çaldağ	Lateritik	1,14	37.900.000
Manisa-Gördes	Lateritik	>1	68.500.000
Bursa-Yapköy	Sülfürlü	1-4	163.000
Bitlis-Pancarlı	Sülfürlü	1,41	15.500
Van Yöresi	Lateritik	0,3-1,1	-
Toplam			106.578.500

Manisa-Turgutlu-Çaldağ nikel yatağı: Çaldağ lateritik demir, nikel-kobalt yatağı Manisa İli, Turgutlu İlçesi'nin yaklaşık 25 km kuzeyinde bulunmaktadır. Ayşekızı Tepesi'nin güneyinde, lateritik demir, nikel-kobalt yatakları yaklaşık 2 km²'lik bir alana sahiptirler. Bu bölgede bulunan kayalar Paleozoyik, Mesozoyik ve Tersiyer yaşlıdır (Oğuz, 1967). Peridotitler ve taze serpantinitle, Turekian ve Wedepohl (1961)’e göre ortalama, %0,2 Ni, %0,015 Co; Vinogradov (1962)’ye göre %0,2 Ni, %0,02 Co içermektedirler. Manisa Çaldağ yatağı, %1,14 Ni ve %0,05 Co içermekte olup yaklaşık 40 milyon ton rezerve sahiptir. Yatak yüzeye çok yakın ve açık ocak madenciliği ile kolaylıkla işletilebilecek konumdadır. Üstüne üstlük sülfirik asit ile de liç edilebilecek özellikte ve ekonomik ömrü ise 16 yıl olarak öngörülmektedir (Ağaçayak, 2008).

Manisa-Gördes nikel yatağı: Nikel yatakları, Manisa ili sınırları içerisinde, Akhisar ve Gördes ilçeleri arasında, Fundacık, Kalemoğlu ve Çiçekli köyleri kıyısında yer

almaktadır. Analizler neticesinde yarmaların birçoğunun Ni tenörünün %1'in altında olduğu, daha yüksek, örneğin %1,23-%2,80-%2,99-%10,24 vb gibi, tenörlerin silika şapkalarının altında ya da laterit oluşumunun daha derin kısımlarında olduğu belirtilmiştir. MTA tarafından yapılan, çalışmalar sonucunda 5,3 km² alan içerisinde %1 ve üzerinde Ni içeren 68,5 milyon tahmini rezerv olduğu saptanmıştır. Yüksek Ni içerikleri genel de limonitli zonda yer almakta ve ana nikelce zengin mineral olan garniyeritler de görülmektedir (Ağaçayak, 2008).

Eskişehir-Mihalıççık-Yunusemre nikel yatağı: Nikel yatakları, Eskişehir sınırları içerisinde, Mihalıççık ve Sivrihisar- Yunusemre ilçeleri arasında, Dürmek, Karaçam, Dumluca köyleri arasında yer almaktadır. Silisli lateritik zonlar ve ayrılmış serpantinler izlenmektedir. Silisli kabuk, limonitli götütli zon, ayrılmış serpantin ve serpantinler sırasıyla yer almaktadır. MTA tarafından yapılan çalışmalarda, Karaçam bölgesinde, Adatepe, Sarnıçtepe ve Karasivri de yapılan araştırmalar sonucunda %1-4 Ni ve %0,2-0,3 Co değerlerine rastlanmıştır. Yaklaşık sahanın 50 km²'lik alanının nikel ve kobalt açısından da oldukça ilginç olduğu belirtilmektedir (Boyalı, 1984).

Uşak-Banaz nikel yatağı: Nikel yatakları, Uşak ili sınırları içerisinde, Banaz ilçesi Murat Dağı yakınlarında yer almaktadır. MTA tarafından, Türkiye'nin ilk lateritik nikel potansiyeli bu bölgede keşfedilmiştir. (Ağaçayak, 2008).

Bitlis-Pancarlı nikel yatağı: Bitlis masifinin, metamorfizması sonucunda Pancarlı Ni-Cu yatakları oluşmuştur Tatvan –Pancarlı ve Bitlis-Pancarlı (Kavakbaşı) olmak üzere iki farklı nikel oluşumu yer almaktadır. Sülfid türü olan bu yataklanmalar da, Tatvan-Pancarlı'da %1,34 Cu, %2-3 Ni 15.500 ton mümkün rezerve sahiptir. Bitlis-Pancarlı'da %1-4 Ni içermekte ve rezervinde, 120.000 t olduğu tahmin edilmektedir(Çağatay, 1987).

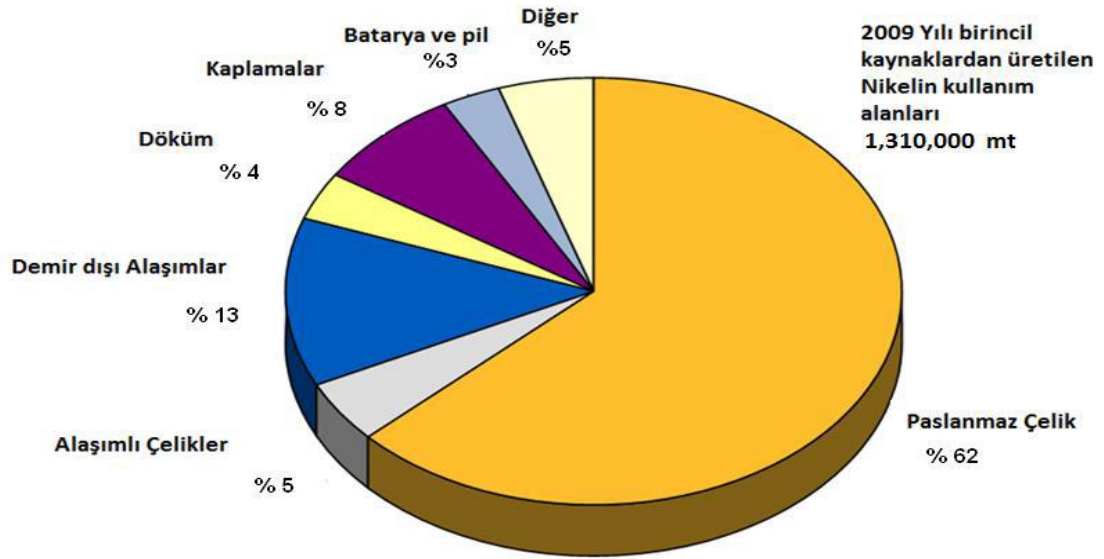
Bursa-Orhaneli-Yapköydere nikel yatağı: Oluşumu hidrotermal olarak bilinen sülfid tipi yataklanmalardan birisidir. Ultrabazik, granadorit formasyonları nikelin ilişkili olduğu söylenilmektedir. %1-4 nikel içermekte ve 99,200 ton görünür+muhtemel, 81,000 ton mümkün rezerv olduğu tahmin edilmektedir (MTA, 2000).

Hatay-Payas-Dörtyol nikel yatağı: %25-35 yer yer %55-63 Fe tenörüne sahip olan lateritik nikel yataklanması, %0,004-1,57 arasında değişen miktarlarda Ni değerine sahiptirler. Yatağın, 6,1 milyon ton görünür, 12 milyon ton mümkün rezervi tespit edilmiştir (Ağaçayak, 2008).

2.1.6. Nikelin kullanım alanları

Paslanmaz çelik başta olmak üzere, korozyona dirençli alaşımların elde edilmesinde kullanılır. Binalarda, asansörlerde kullanılan paslanmaz yüzeylerde, ısı tasarruflu radyatörlerde, otomobillerde, uçak ve gemi endüstrisinde, uçakların gaz tribünlerinde ve jet motorlarında, elektronik ürünlerde, bilgisayarlarda ve bilgi depolamak için kullanılan CD ve DVD'lerde, nikel-kadmiyum pillerin ve zırh kaplamalarının yapımında, batarya ve yakıt hücrelerinde, cep telefonları pillerinde, su arıtmada, gıda hazırlamada, sağlık aletlerinde, mutfak araç-gereçlerinde, sıvı yağların ve sabunun katılaştırılmasında, su armatürlerinde, seramik malzemelerde emaye ile demir arasında bağlayıcı olarak, madeni paraların yapımında, toplu taşıma araçlarında, zırhlı araçlarda, top ve mermi yapımında, deniz suyu taşıma borularında, metro durakları, terminaller, hava alanları gibi yerlerde paslanmaz, dayanıklı ve bakım gerektirmeyen malzemeler olarak ve hayatımızı kolaylaştıran 3 bini aşkın üründe nikel kullanılmaktadır (TÜBİTAK, 2010).

Nikelin en önemli hammadde olarak kullanım alanları Şekil 2.14'de görülmektedir. Nikel hammaddelerinin kullanımının %62'lik büyük bir kısmını paslanmaz çelik üretimi, %8'lik kısmını demir içermeyen alaşımların üretimi oluşturmaktadır. %3'lük kısmı dökümhanede kullanılmaktadır. Elektro kaplama yalnızca %11'lik nikel tüketimini gerektirmektedir. Paslanmaz çeliklerin yüksek dayanımı, ağırlığının az olması ve bakım giderlerinin düşük olması konstrüksiyon ve makinecilikte tramvay ve tank römorklarının gelişmekte olan kullanımlarına büyük katkı sağlamıştır (Habashi, 1997). Özellikle paslanmaz çeliklerdeki çok sayıda uygulama için kimya endüstrisi nikel için 4. büyük marketi oluşturmaktadır. Paslanmaz çeliğin çevresel bir kontrol ekipmanı ve yemek üretim malzemesi olarak kullanılmasından dolayı mimari uygulamalardaki paslanmaz çelik kullanımı giderek yaygınlaşmaktadır (Öztürk, 2008).

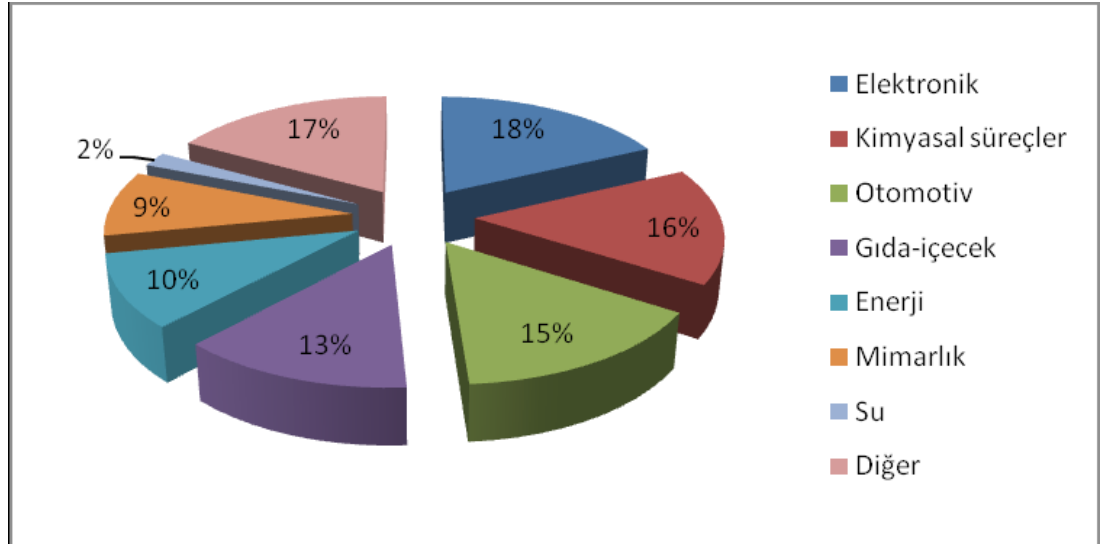


Şekil 2.14. Nikelin kullanım alanları (Barkas, 2010)

Nikel paslanmaz çeliğin içerisine ilave edildiği zaman, metalin korozyona karşı direncini oldukça artırmaktadır. Nikel metal ve alaşım olarak, kimyasal sanayinde, deniz suyu taşıma borularında, oldukça yüksek basınç altında olan motorlu taşıt aksamalarında ve para yapımında oldukça geniş kullanım alanına sahiptir. Nikel alaşımları, sıcaklığa ve yük altında kırılmaya karşı oldukça dayanıklıdır. Bu üstün özelliklerinden yararlanılarak, korozyon etkisi olan kimyasalların ve sıvı gazların taşınmasında ve depolanmasında kullanılmaktadır. Ayrıca, yüksek sıcaklıklara dirençli olmasından dolayı uçakların gaz türbinlerinde ve jet motorlarında nikelin alaşımları kullanılmaktadır. Nikel stratejik bir öneme sahip olup, zırhlı araçlarda, top ve mermi yapımında da kullanılmaktadır. Tane boyutu toz ölçeğine getirilen nikel önemli indirgeme katalizörü olarak sıvı yağların ve sabunun katılaştırılmasında kullanılmaktadır (Göveli, 2006).

Nikelli çelikler çeşitli makinelerin ve aletlerin çok hareket eden kısımlarının yapımında ve paslanmayı önlemek amacıyla yüzeylerin kaplanmasında kullanılmaktadır. Bu amaçla özellikle iş makineleri, otomobil, uçak, gemi, kesici öğütücü ve çelik mutfak eşyalarının imalinde tüketilmektedir. Nikelli bakır alaşımları para ve bronz malzeme imalinde kullanılmaktadır. Bunların dışında az miktarlarda da olsa pil, makyaj malzemesi, boya katkısı, katalizör ve haşere ilacı üretimlerinde kullanılabilir (Gökçe, 1995).

Elektronik endüstrisindeki nikel kullanımı her yıl %10'dan fazla artış göstermektedir. Bakır-nikel-tin alaşımı, C72500, yay ve makas üretiminde kullanılmakta iken demir-nikel alaşımı, alaşım 42, kursun çerçevelerde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Güç sanayisinde nikel içerikli paslanmaz çelikler yaygın bir şekilde nükleer güç istasyonlarında kullanılmaktadır ve petrol ve kömür yakma güç istasyonlarının uçucu gazlarından sülfür dioksitin uzaklaştırılması için kurulmuş fırçalama ünitelerinde kullanımı gittikçe artmaktadır. Nikel içerikli malzemeler petrol endüstrisinde kazıcı uçlardan borulara kadar değişen uygulamalarda petrokimyasal tesislerin süreç kanallarında ve üretim platformlarının konstrüksiyonunda kullanılmaktadır. Denizcilik ürünleri kategorisinde nikel içerikli malzemeler gemilerde ve tuz üretim tesislerinde kullanılmaktadır. Uzun endüstrisinde nikel 1000 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda baskı ve korozyona dayanımı nedeniyle süper alaşımlar olarak adlandırılan malzemelerdeki anahtar element olarak bilinmektedir. Nikel kimyasalları sebze yağlarının hidrojenasyonunda, ağır yağ rafinerisinde elektro kaplamada nikel tuzları olarak kullanılması için nikel katalizörlerinin üretiminde kullanılmaktadır(Habashi, 1997).



Şekil 2.15. Nikel alaşımları ile paslanmaz çeliklerin kullanım alanlarının (nikel ürünlerinin ikincil tüketimleri) dağılımı (Anonim, 2008)

Çelik üretiminde nikel, genellikle krom ile birlikte kullanılmaktadır. Krom nikelli çelikler paslanmaz olup, yüksek sıcaklığa dayanıklıdır. Çelikte nikel içeriği oldukça değişkendir. Otomobil sanayinde hareketli miller, sübaplar ve benzeri makine elemanları yapımında kullanılan sementasyon çeliklerinde nikel oranı %0,5-1,5

arasındadır. Yaklaşık 100 °C'a kadar boyut değişimine uğramadığından laboratuvar aletlerinin üretiminde tercih edilen çeliklerde %36-46, elektrik direnç telleri yapılan çeliklerde %24-32 ve tuzlu su ve korozyona karşı dayanıklı çeliklerde de %22 nikel bulunmaktadır (Yıldız, 2010).

Çizelge 2.5. Nikelin ticari kullanım şekilleri (Habashi, 1997)

Ürün Türü	Ni (%)	Co (%)	Cu (%)	Fe (%)	C (%)	S (%)	O (%)
Katotlar	>99,90		0,005	0,002	0,01	0,001	
Pelet	>99,97	10-5	0,001	0,0015	<0,10	0,0003	
Toz	99,74			<0,10	<0,10	<0,010	<0,15
Briket	99,90	0,03	0,001	0,01	0,01	0,0035	
Rondel	99,25	0,37	0,046	0,022	0,022	0,004	0,042
Ferronikel	20-50	1-2		kalan	1,5-1,8	<0,3	
Nikel oksit	76,0	1,0	0,75	0,30		0,006	

2.2. Nikel Cevherinin Zenginleştirme Yöntemleri

Bilindiği gibi, cevherlerin oluşum süreçlerindeki farklılıklar, yatakların mineralojik bileşim ve yapısını bütünüyle değiştirebilmekte, bu da hazırlama ve zenginleştirme aşamalarında, uygulanacak yöntemler bakımından belirleyici olmaktadır. Sülfürlü nikel cevherlerinde serbestleşme tane boyutuna inildikten sonra cevher, flotasyon veya manyetik ayırımla zenginleştirilirken, lateritik yataklarda genellikle cevherin mineralojik yapısına göre, hidrometalurjik, pirometalurjik veya her ikisinin birleştirildiği yöntemlerden biri tercih edilmektedir (TMMOB, 2012).

Son zamanlarda azalan rezervler ve artan talep doğrultusunda lateritik cevherlerin önemi fazlalaşmıştır. Önümüzdeki yıllarda lateritik cevherlerden nikel üretiminin sülfürlü cevherlerden üretimi geçeceği öngörülmektedir. Genel olarak birincil kaynaklardan üretimi pirometalurjik yöntemler, hidrometalurjik yöntemler ve kombine yöntemler olarak sınıflandırabilmektedir.

2.2.1. Sulfürlü nikel cevherlerinin zenginleştirilmesi

2.2.1.1 Fiziksel yöntemler

Metalce zengin konsantre kazanımı için, sulfürlü nikel cevherlerine manyetik ayırma uygulanabilmektedir. Örneğin; pirotinin ferromanyetik özelliğinden yararlanılarak petlandit ve kalkopiritten ayrılması mümkün olabilmektedir (Toguri, 1975). Manyetik zenginleştirmeye tabi tutulmak için -1+0,5, -0,5+0,3, -0,3+0,1 ve -0.1 mm fraksiyonlarına ayırmış ve +2 mm boyutundaki malzeme elde etmek amacıyla jig kullanmıştır (Amil, 2006).

2.2.1.2. Fizikokimyasal yöntemler

Günümüzün düşük metal içerikli sulfürlü nikel cevherleri flotasyon ile zenginleştirilir. Flotasyonda temel amaç birbirinden ayrı nikel (petlandit), bakır (kalkopirit) ve demir (pirotit) metal konsantreleri oluşturmaktır. Pirotitin pentlandit taneleri arasında inklüzyon gibi dağılmasından dolayı tam olarak bir ayırım söz konusu değildir. Pirotit flotasyon sırasında manyetik özelliğinden yararlanılarak ayrıştırılabilir. Tipik bir nikel konsantresi ortalana %5 ile %15 arasında Ni + Cu tenörüne sahiptir ve bazı yüksek tenörlü Ni konsantreleri %28'e kadar Ni içerebilir. Daha sonra bu konsantreler pirometalurjik veya hidrometalurjik olarak işlenebilir (Habashi, 1997).

Genellikle, %0,3-0,5 Ni tenörlü sulfürlü nikel cevherlerinin değerlendirilebilmesi için ön zenginleştirmeye tabii tutularak, %4-12 Ni tenörüne ulaştırılmaktadır. Nikel cevheri içerisinde bulunan Cu, Co, Pt grubu metaller Au, Ag gibi elementler, yan ürün olarak elde edilmesi halinde cevherin ekonomik değerini arttırmak mümkün olabilmektedir (Ağaçayak, 2008).

2.2.1.3. Pirometalurjik yöntemler

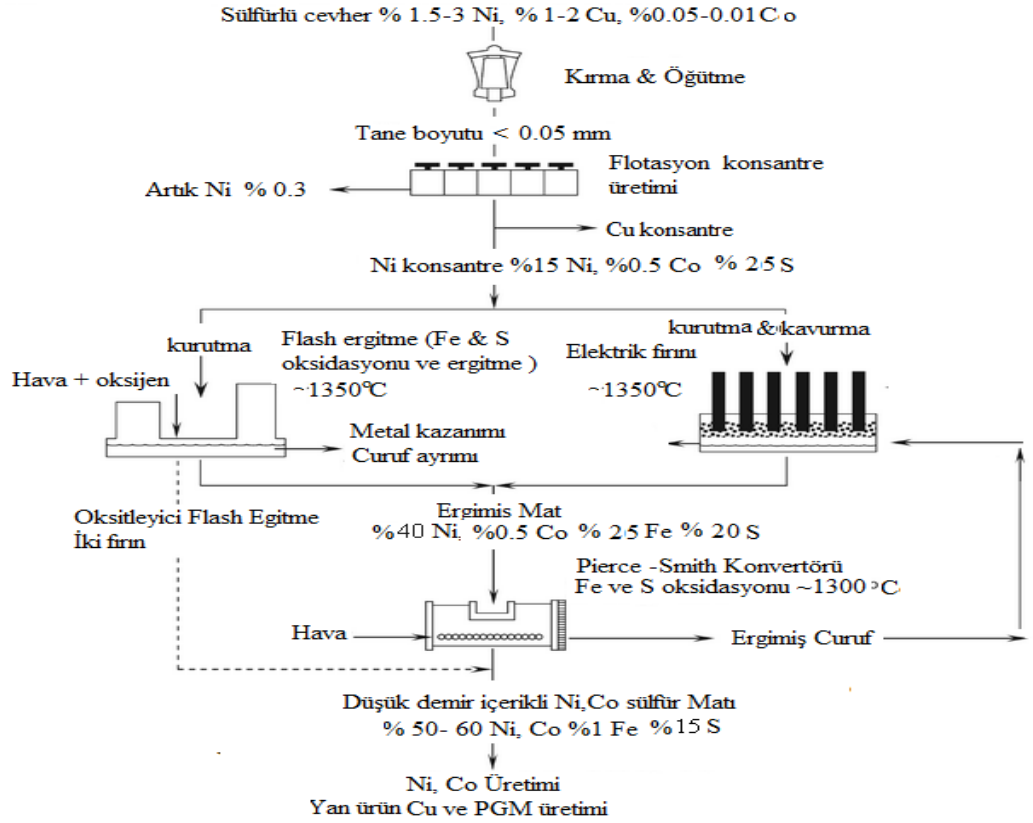
Dünya'da sulfürlü cevherlerden üretimin %90'a yakın kısmı pirometalurjik yöntemler ile yapılmaktadır. Sulfürlü cevherler boyut küçültme işleminin ardından

flotasyona ile zenginleştirilir. Bu aşamadan sonra, genel olarak kavurma, ergitme, konvertisaj ve rafinasyon kademelerinden geçerek üretim yapılır (Habashi, 1997).

Kavurma: Kavurma, işlemi yüksek oranda oksijen ihtiva eden bir gazla nikel ve bakır konsantrelerini 600–700 °C'ye ısıtılması ve kükürdün oksitlenmesi amaçlanmıştır. Termodinamik olarak 1200–1300 °C'de sülfür ve oksitlerin birbirinden ayrılması mümkündür. Demir en yüksek oksijen afinitesine sahiptir ilk olarak demir oksitlenir. Daha sonra sırasıyla kobalt, nikel ve bakır oksitlenir (Burkin, 1982).

Ergitme: Ergitme işlemi yüksek oranda nikel-bakır matı elde etmek için 1250–1350 °C civarında yapılır. Kavurma işlemi sonrasında elde edilen demir oksit, nikel- bakır sülfür ve gang mineralleri silika içerikli bir flaks ilave edilerek ergitilir. Ergitme işleminde biribiri içerisinde çözünmeyen iki farklı eriyik oluşturulur. Demir oksitler silika ile birleşerek fayalit ($2\text{FeO}.\text{SiO}_2$) tipinde cüruflar oluşur. Yoğunluğu düşük olan demir oksit, gang mineralleri ve silikatların oluşturduğu cüruf yoğunluğu yüksek olan nikel ve bakır sülfür matının üstünde yüzer. Cüruf sıyrılarak mat konvertisaj işlemine gönderilir. Ergitme işlemi flaş ergitme fırınlarında da yapılabilir. Kavurma işlemi olmaksızın nikel konsantrelerin yüksek oksijen ihtiva eden hava ile birlikte flaş ergitme fırınlarında (Otokumpu, Inco, Kivcet) daha hızlı bir şekilde ergitilir. Flaş ergitme fırınlarının ayrıştırılan cüruflarlarda nikel konsantrasyonu daha fazladır. Bu yüzden flaş ergitme fırınlarından elde edilen cüruf işlenmek üzere farklı bir işleme tabi tutulur (Burkin, 1982).

Konvertisaj: Konvertisaj işlemi ikincil bir ergitme işlemidir. Ergitme işleminde sonra eriyikte kalan demir sülfürlü yapılarına uzaklaştırılması bu kademede yapılır. Hava ya da oksijenle zenginleştirilmiş hava ergiyik halde matın içine doğru verilir ve demir sülfür demir okside dönüşür. Silikat içerikli cüruflaştırıcılar katılarak demir silikatlar oluşması sağlanır (Yıldırım, 2012).



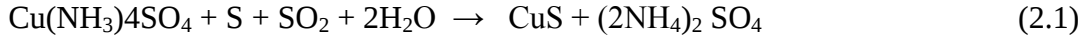
Şekil2.16. Sülfürlü cevherlerden nikel üretiminin şematik gösterimi (Crundwell,2011)

2.2.1.4. Hidrometalurjik yöntemler

Nikel sülfür cevherlerinden önemli bir yan ürün olan platin grubu metaller oldukça önemlidir. Özellikle Güney Afrika ve Rusya'daki nikel-bakır-kobalt sülfür cevherlerinden platin grubu elementler elde edilir. Flotasyon sonrası elde edilen nikel konsantreleri veya pirometalurjik olarak elde edilen nikel matları hidrometalurjik olarak işlenebilir (Habashi, 1997).

Sheritt Gordon amonyak liçi: Nikel sülfür konsantre ve matları, 80-95 °C'de ve 8,5 bar hava basıncı altında amonyum sülfat ile liç işlemine tabi tutulur. Nikel, kobalt ve bakır amonyaklı solüsyon içerisinde çözülmüş ve amonyaklı kompleks bileşikler oluştururlar. Demir oksitlenerek pirit ile beraber liç ile tepkime vermeyen bir hidratlı bileşik oluşturur. Liç çözeltisi 50-60 g/l Ni, 1-2 g/l Co, 5-10 g/l Cu, 130 g/l NH₃ ve nikel, kobalt ve bakır tiosülfat, tionat tuzlar ve amonyum sülfamatlardan (H₂NSO₃NH₄) oluşur. Çözeltiden amonyağın uzaklaştırılması için çözelti buharlaştırılır. Kükürt ve kükürt dioksit çözeltiye eklenerek çözeltideki bakırın,

bakır(II) sülfür şeklinde çökmesi sağlanır (Yıldırım, 2012). Reaksiyon tepkime 2.1’de gösterilmiştir.



Bakır ihtiva etmeyen amonyaklı nikel sülfat çözeltisi 235 °C’de 4MPa basınç altında oksitlenerek nikel sülfürler sülfat formuna dönüştürülür. Nikel ve kobalt sülfat, kobalt eldesi için rafınasyona gönderilir. Son olarak nikel hidrojen ile redüklenerek nikel tozları elde edilir (Burkin, 1982).

Otokumpu sülfürik asit liçi: Otokumpu asit liçi yüksek bakır içerikli düşük nikel sülfürlü cevherlere uygulanan bir yöntemdir. İnce öğütülmüş nikel matı 80 °C’de sülfürik asit ile üç ayrı liç kademesinde işleme tabi tutulur (Yıldırım, 2012). İlk kademe bakırı olmayan yüksek oranda nikel sülfat içerikli bir solüsyon elde etmektedir. Bu aşamada pH 6,0 seviyesinde tutularak bakırın yeniden çözünmesi ve demir çökmesi sağlanır. Kurşun, baryum hidroksit katılarak sülfat şeklinde çöktürülür. Kobalt ise daha sonraki adımlarda nikel(III) hidroksit ile çöktürülür. Nikel ise saf nikel sülfat çözeltisinde elektro kazanım ile Ni katot olarak kazanılmaktadır (Habashi, 1997).

2.2.2. Lateritik cevherlerden nikel kazanımı

Nikel lateritlerinin işlenmesinde kullanılabilecek birçok yöntem bulunmaktadır. Bu yöntemlerin sınıflandırılması aşağıdaki gibi özetlenebilir (Dalvi vd., 2004).

- Limonit : (%0,8-1,5 Ni, %0,05-0,2 Co) Basınçlı asit liçi veya Caron prosesi
- Nontronit : (%1,5-2 Ni, %0,02-0,1 Co) Basınçlı asit liçi veya Pirometalurji
- Saprolit : (%1,8-3,0 Ni, %0,02-0,1 Co) Pirometalurji

Endüstriyel uygulamalarda lateritik nikel cevherlerine genel olarak yığın özütlemesi ve yüksek basınç özütlemesi uygulamaları kullanılır. Bunun da şüphesiz en büyük nedeni lateritik nikel cevherlerinin üretim açısından ekonomik olmamasıdır fakat son zamanlarda geliştirilen teknoloji ve yapılan yeni çalışmalar sayesinde lateritik nikel cevherinden üretimin daha ekonomik bir şekilde diğer yöntemlerle uygulanmasının

önünü açacaktır. Nikel cevherlerinin işlenmesi için mevcut teknolojilerin karşılaştırılması Çizelge 2.6'da verilmiştir.

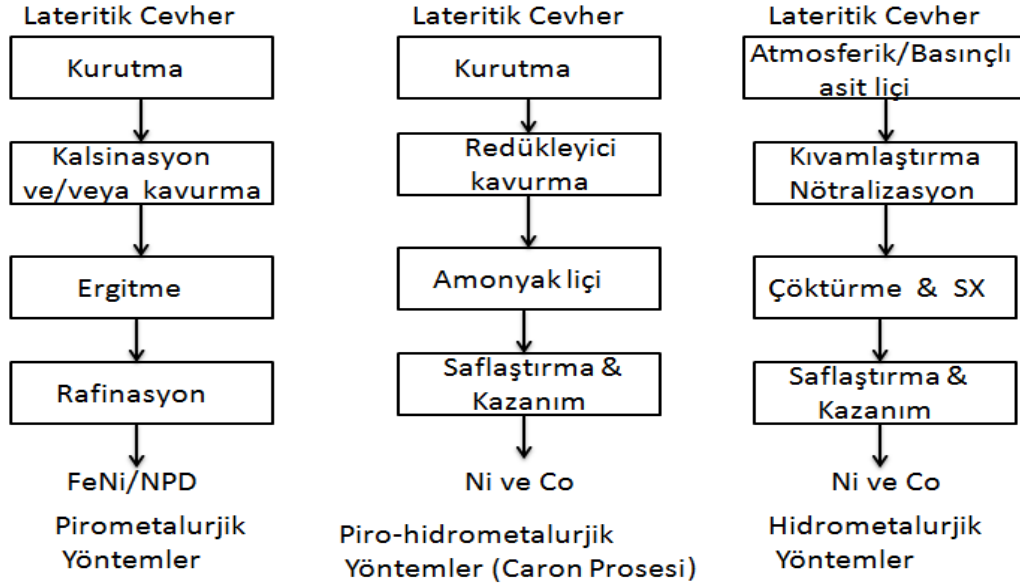
Çizelge 2.6. Nikel cevherlerinin işlenmesi için mevcut teknolojilerin karşılaştırmalı tanımları (TMMOB, 2012)

Nikel Cevheri Mevcut İşleme Teknolojileri	Uygulama Alanı	İşlenmiş Atık Depolama Gereksinimi
Pirometallurjik (tüm cevherin, demir-çelik sanayinde kullanılan izabe yöntemlerine benzer tekniklerle, çok yüksek sıcaklıkta ergitilip “nikel mat” üretilmesi ve daha sonra rafinasyonu veya ferro-nikel elde edilmesi)	Genelde, nikel içeriği % 4'den yüksek cevher ve Nikel hurdalarının rafinasyonunda, entegre tesislerde kullanılmaktadır.	Arta kalan cüruf ve tozlar atık olarak depolanır.
Hidro-Pirometallurjik (tüm cevherin, öğütme sonrasında, yüksek sıcaklıkta indirgenmek üzere kavrulup amonyak ile özütlenmesi ve rafinasyon/solvent ekstraksiyonu sonrasında, nikel oksit ve/veya metalik nikel eldesi) (Caron yöntemi)	Eski bir teknolojidir. Son 20 yılda kurulan tesislerde uygulanmamaktadır.	Nikeli alınmış olan çamur halindeki işlenmiş cevher atık barajına gönderilir.
Yüksek Basınçlı asit özütlemesi	Cevherin, öğütme sonrasında, otoklavlar içinde 250 °C üzerinde sıcaklık ve 40-45 atmosferlik basınç altında sülfürik asit içerisinde çözündürülmesi, daha sonra, bu bulamacın açık tanklara alınması ve kireçtaşı ilâve edilip içerisindeki Fe, Al ve Cr'un çöktürülerek ayrılması, ardından, nikel ve kobaltın, kalan çözeltiden hidrojen sülfür ilâvesiyle çöktürülmesi	Nikeli alınmış olan çamur halindeki işlenmiş cevher atık barajına gönderilir.

Çizelge 2.6. (devam)

Nikel Cevheri Mevcut İşleme Teknolojileri	Uygulama Alanı	İşlenmiş Atık Depolama Gereksinimi
Yığın Özütleme	Ocaktan çıkarılan cevherin, öğütmeksizin kırılarak (-30 mm), tabanı geçirimsiz tabakalar üzerine serilmesi ve damlama yöntemi ile üzerine seyreltik (% 5lik) sülfürik asit verilmesi, süzülen asit tarafından çözeltiye alınan nikel, kobalt, demir ve manganez gibi metallerin yığın tabanından özel havuzlara alındıktan sonra fiziko kimyasal yöntemlerle içerisindeki nikel ve kobaltın hidroksit bileşiminde kazanılması	İçerisindeki nikel alınmış cevher için ayrıca bir atık depolama barajına gereksinim yoktur. Cevher asidi yıkanmış yığında kalacaktır.
Atmosferik Özütleme	Genelde, sülfürik asitle, yüksek nikel içeren (>%15) konsantre cevher ve pirometalurjik “nikel mat” ürünlerinin rafinasyonunda kullanılmaktadır.	Lateritik cevherler için uygulama projesi yoktur.
Atmosferik Klorür Özütleme	Genelde, hidroklorik asitle, pirometalurjik “nikel mat” ürünlerinin Rafinasyonunda kullanılmaktadır.	

Lateritik cevherlerden üretiminde başlıca güncel yöntemler; Yığın liçi (HL), atmosferik liçi (AL), yüksek basınçlı asit liçi (HPAL), Caron Prosesi, pirometalurjik olarak ferronikel ve NPD üretimidir. Lateritik cevherler sülfürlü cevherler gibi fiziksel olarak zenginleştirilemediği için boyut küçültme işlemlerinin ardından ya direkt olarak FeNi ya da NPD olarak redüktif ergitme ile üretilir veya çeşitli liç aşamalarında geçirilerek metalik nikel üretimi gerçekleştirilir. Lateritik cevherlerden nikel üretim yöntemleri Şekil 2.17’de şematik olarak gösterilmiştir (Dalvi, 2004).



Şekil 2.17. Lateritik nikel cevherlerinden nikel üretimi (Dalvi, 2004)

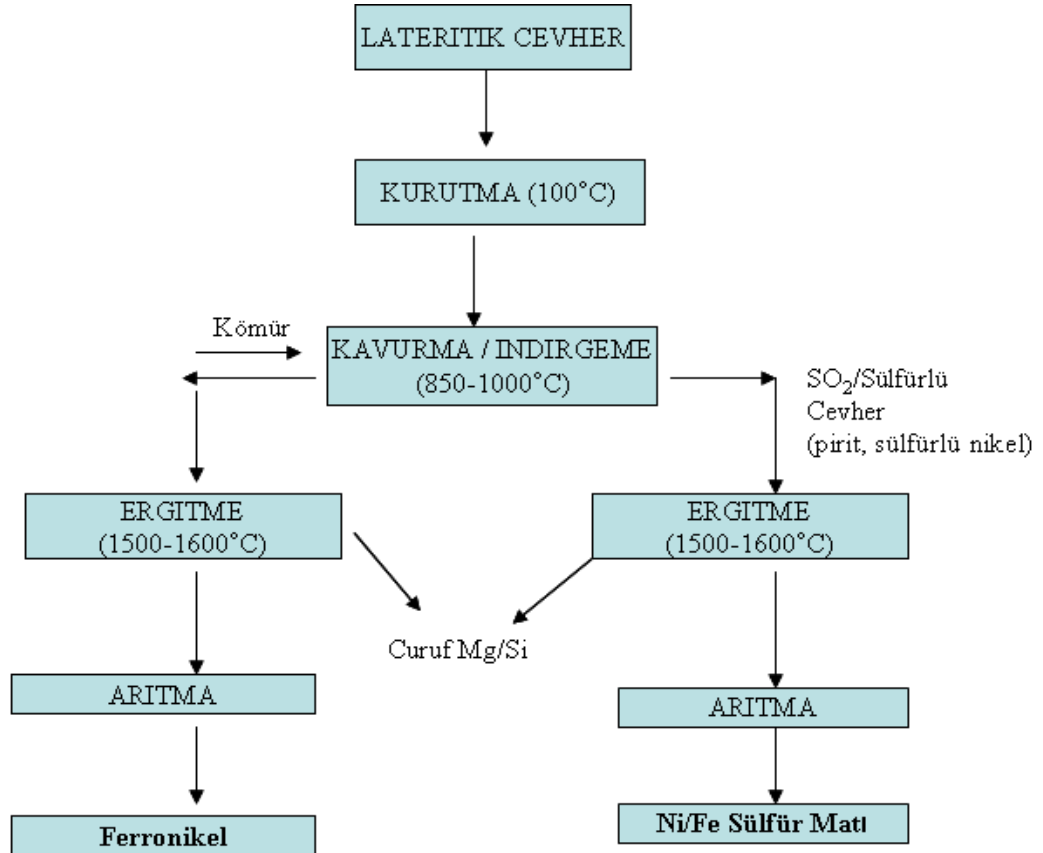
2.2.2.1. Pirometalurjik uygulamalar

Lateritik nikel cevherlerinin yaklaşık %39'u pirometalurjik yöntemler kullanılarak değerlendirilmektedir. Bu yöntemler cevherin düşük demir/nikel oranı ve düşük nem içeriğinin olduğu durumlarda geçerlidir. Limonitik cevherlerin demir içeriğinin yüksek oluşu bu tip yöntemlere uygun değilken, saprolitik türdeki cevherlerin düşük demir yüksek nikel içerikleriyle pirometalurjik yöntemlerle kazanılmaya daha uygun olduğu belirlenmiştir (Lanagan, 2002). Pirometalurjik uygulamalar sonucunda endüstride ferronikel veya nikel/demir sülfür matı olmak üzere iki çeşit nikel ürünü elde edilebilmektedir (Berezowsky, 2004).

Elektrikli fırınlarda, nikel demirle birlikte indirgenip ferro-nikel alaşımı veya kükürt ilâvesiyle nikel matına ulaşılır. Başlıca döner fırınlarda kurutma, kalsinasyon, ön indirgeme (kömür veya kokla) ve ark fırınında ergitme işlemlerini içerir. Ayrıca, üretilen alaşıma S ve P gibi elementlerden arıtma uygulanabilir. Elde edilen Ferro-nikel adlı ürünün nikel içeriği %20 ile %50 arasında değişmektedir. Bu yöntemde, cürufun ergime noktasını kontrol edebilmek için cevher şarjının demir, magnezyum ve silika içeriğinin belli oranlarda sabit tutulması çok önemlidir. Bu yöntem, genel olarak düşük nikel içerikli ve demir içeriği %25'den yüksek cevherler için kullanılmaz (TMMOB, 2012).

Sülfürlü cevherlerde olduğu gibi lateritik nikellerin izabesi de cevherin tipine göre değişmektedir. Silikatik cevherler genellikle pirometalurjik, oksidik cevherler de hidrometalurjik yöntemlerle izabe edilmektedir. $>5\%$ MgO ve $>30\%$ SiO₂ içeren lateritik nikeller pirometalurjik yöntemle zenginleşirken, $<2\%$ MgO ve $<5\%$ SiO₂ içeren oksidik laterit nikel cevherleri hidrometalurjik yöntemlerle değerlendirilmektedir (Kaestner vd., 1978).

Kurutma işlemi ile nemi uzaklaştırılan lateritik cevhere sırası ile kavurma veya ön ısıtma işlemi indirgeme (850-1000 °C sıcaklıkta, karbon içeren ortamda) ve ergitme (1500-1600 °C sıcaklıkta, Ni/Fe fazının Mg/Si'den ayrılması için) işlemleri uygulanmaktadır. Ergitme işlemi sonrasında arıtılan eriyik sonucu ferronikel elde edilmektedir. Ferronikel üretimine ek olarak ergitme işlemi sırasında eriyiğe SO₂ ya da sülfürlü cevher (pirit, sülfürlü nikel) ilavesi ile de nikel/demir sülfür matı elde edilmektedir. Şekil 2.18'de pirometalurjik işlemlerin genel akım şeması gösterilmiştir.



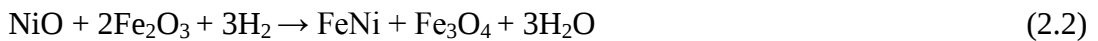
Şekil 2.18. Lateritik nikel cevherleri üzerinde pirometalurjik uygulamalarının genel akım şeması (Whittington ve Muir, 2000)

2.2.2.2. Hidro-pirometalurjik uygulamalar (indirgeme-kavurma, amonyak liçi)

Pirometalurjik ve hidrometalurjik yöntemlere alternatif olarak her iki yönteminde kullanıldığı bir prosestir. Prof. M.H. Caron 1920'li yıllarda kavurma-amonyak liçi kullanarak bu yöntemi geliştirmiş ve 1924 yılında patentini almıştır. Ancak, bu teknikle ilk ticari uygulama 1959 yılında Küba'da Nicaro tarafından yapılmıştır (Jansen, 1997). Bu yöntemin en önemli kısmı pirometalurjik aşamasıdır ve en yüksek maliyet içeren kısımda burasıdır. Bu sebepten çoğu kaynakta ayrı bir parantez içinde değerlendirilse de özünde pirometalurjik bir yöntem olarak elle alınması daha uygundur.

Caron prosesi lateritik tip cevherlerden nikel ve kobalt ekstraksiyonu için oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır (Caron, 1950). Caron prosesi, yüksek demir içeren limonitik cevherler ya da limonit ve saprolit karışımı cevherler için uygulanabilmektedir (Monhemius, 1987). Kurutma ve öğütme, indirgeme-kavurma, amonyak liçi ve metal kazanımı aşamalarını kapsamaktadır (Monhemius, 1987). İlk olarak, cevherin su içeriğinin %30-50'den %2-3'e düşürülmesi için direkt olarak döner fırında kurutma işlemine tabi tutulur. Bu işlemin ardından, cevher değirmende yaklaşık 74 µm oluncaya kadar öğütülür. Öğütülen cevher sonra, kavurma işlemine tabii tutularak 850 °C bir indirgeyici gaz veya fuel-oil ile indirgenir (Monhemius, 1987).

Kavurma reaksiyonu Monhemius (1987) tarafından Tepkime 2.2'deki gibi tanımlanmıştır.

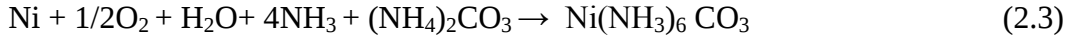


Caron Yöntemini en önemli aşaması redüksiyon kavurması kısmıdır. Öğütülen cevher 700–850 °C civarında ve kavrulur böylece nikel ve kobaltın seçimli olarak indirgenmesi sağlanır. Bu sıcaklıkta amorf magnezyum silikat fazları yeniden kristalleşerek forsterit (Mg_2SiO_4) oluştururlar. Yeniden kristallenme forsterit latisinde olur ve nikel bu esnada hemen hemen hiç redüklenmez. Limonitik yapılar 850 °C ve üzeri sıcaklıklarda redüklenebilirken, garniyetik nikel silikatların redüklenmesi çok daha zordur. Kontrollü bir redüklenmenin olabilmesi için çok

yatak katlı kavurma fırınlarında 90 dakika kadar 750-850 °C’de kuvvetli indirgeyici bir ortamda cevher kavrulur. Nikel ve kobalta ilave olarak demirin de %10’u kadarı indirgenir (Burkin, 1982).

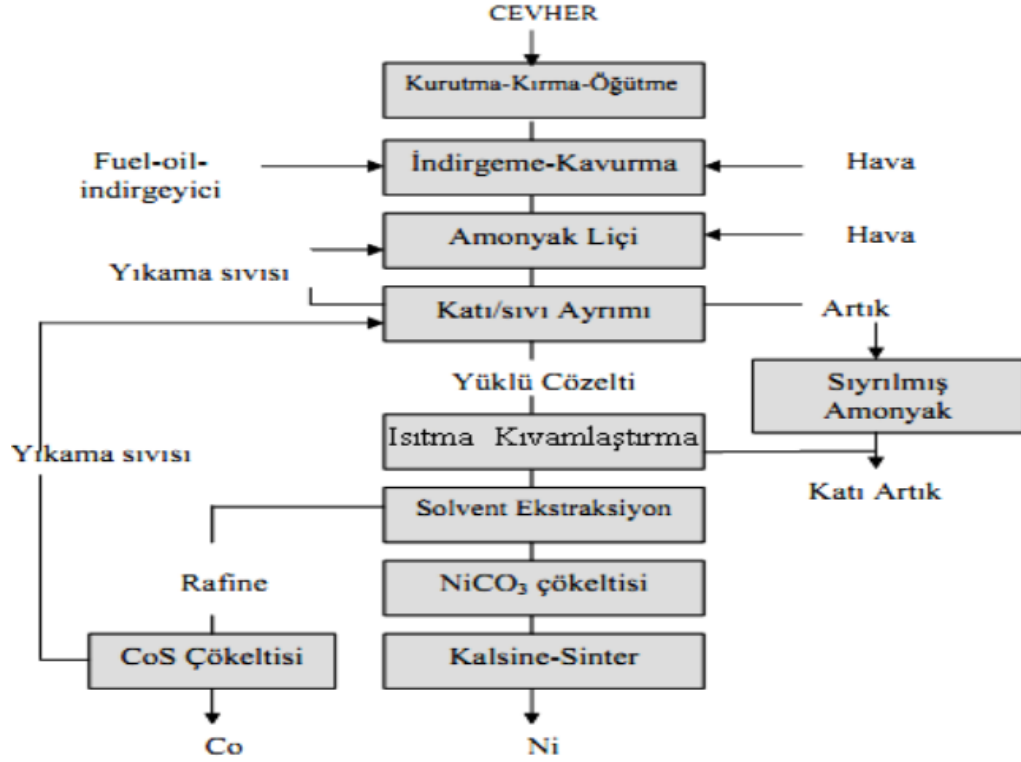
Kavrulmuş cevher, 150-200 °C’de soğuma işlemine tabii tutulur. Amonyum karbonat veya amonyak içerisinde liç işlemi gerçekleştirilir. Amonyak ile nikel ve kobalt, kompleks bir bileşik oluştururken, Fe çözelti içerisinde kararlı kalmaktadır. Fe oksitlendiği zaman ise hidroksit olarak çökelmektedir.

Jansen (1997), amonyak liçinin içerdiği reaksiyonları Tepkime 2.3 ve 2.4'deki gibi tanımlamıştır.



Bazık ortamda (pH 10) nikel ve kobalt karmaşık amin iyonları oluşturarak çözünür. Kobalt ve nikelin amonyuma olan yüksek ilgisi yüksek pH’da hidroliz olmalarını engeller. Buna karşılık, başlangıçta ferrik amin olarak çözünse de, demir hızla ferrik iyonuna oksitlenerek hidrolize olur ve çökeler. Nikel ve kobalt içeren çözelti ters akımlı çöktürücülerde katılardan ayrılır. Kobalt sülfür formunda çöktürülerek ayrılır. Geride kalan nikel çözeltisinden buhar ortamında ısıtma ile amonyak ve karbon dioksit uzaklaştırılır ve nikel karbonat formunda bir çökelti oluşturulur. Bu çökelek çözeltiden koyulaştırıcı ve filtreler kullanarak ayrılır (Yıldırım, 2012).

Caron yönteminde enerji maliyeti yüksek olup bununla beraber Ni, Kobalt verimi de nispeten düşüktür. Buna karşın MgO içeriği daha yüksek lateritik cevherlere uygulanabilmektedir (Ağaçayak, 2008). Şekil 2.19’da Caron yöntemi şematik olarak gösterilmiştir. Caron yöntemi Yabulu, Queensland (Avustralya), Nicaro (Küba) ve Punta-Gorda’da (Küba) uygulanmaktadır (TMMOB, 2012).



Şekil 2.19. Caron prosesi (Monhemius, 1987)

2.2.2.3. Hidrometalurjik uygulamalar

Uygulanacak yöntemin seçiminde iki faktör çok önemlidir. Bunlar, çevresel faktörler ve süreç ekonomisi. Bu açıdan bakıldığında çoğu kaynakta pirometalurjik yöntemlere alternatif olarak hidrometalurjik yöntemler gösterilmişse de 2 faktör açısından bakıldığında hidrometalurjik yöntemler daha avantajlı olduğu söylenebilir. Bu yöntemler artık bir alternatif değil uygulanması gereken yöntemlerdir. Ekonomik açıdan değerlendirildiğinde %40'lık bir maliyet kazancı sağladığı hatta mevsimsel değerlendirmeler ve maden sahasının topoğrafyası uygun olduğu takdirde bu oranın artacağı öngörülebilir. Tek bu veri bile bu yöntemin ne kadar avantajlı olduğunu göstermektedir.

Lateritik nikel cevherinin nem içeriği oldukça fazladır. Pirometalurjik yöntemlerde maliyetin en önemli göstergesi cevheri kurutma ve kavurma aşamalarında gerçekleşmektedir. Bu sebepten cevher bünyesindeki suyu uzaklaştırmak için oldukça yüksek bir enerji sağlamak gerekir. Ayrıca, 1980' yılından itibaren getirilen büyük yaptırımlar ile çevreye salınan gazlar pirometalurjik yöntemler için oldukça büyük bir sorun olmaktadır. Hidrometalurjik yöntem ile bu kaygıda giderilmiş olur.

Lateritik nikel cevherlerinin yaklaşık %61'i hidrometalurjik yöntemler kullanılarak değerlendirilmektedir. Limonitik karakterdeki düşük nikel ve yüksek demir içeriğinin olduğu lateritlerde ya da nontronit killerce zengin nikel cevherleri gibi kimyasal bileşimi karmaşık olan durumlarda yalnızca hidrometalurjik ya da hidrometalurjik ve pirometalurjik uygulamaların birlikte kullanıldığı prosesler bulunmaktadır. Başlıca uygulamalar şöyle sınıflandırılabilir;

- Caron Prosesi (pirometalurji + hidrometalurji)
- Yüksek Basıncılı Asit Liçi (YBAL) (hidrometalurji)
- Atmosferik Asit Liçi (AL) (hidrometalurji)

Yüksek basınçlı asit özütlemesi (YBAL): Yüksek basınçlı asit liçi 1950 yılında Küba'da geliştirilmiştir. Bu işlem yüksek derecede enerji tüketen pirometalurjik aşamanın kaldırılması ile doğrudan liç işlemi uygulanmasına dayanmaktadır (Moyes, 2006). Bu işlemin kullanıldığı cevherler daha çok limonitik türdedir. Fakat bazı durumlarda simektit içeren cevherler de bu şekilde işlenebilmektedir. Genelde YBAL uygulanacak olan cevherler asit tüketimini kontrol etmek amacıyla %4'ten az magnezyum ve düşük alüminyum içeriklerine sahip olmalıdırlar (Whittington ve Muir,2000).

Bu proses uygulanacak olan cevherlerin;

- Saprolit (saprolit zonunda genelde Ni-talk, Ni-simektit ve Ni-serpantin gözlenmektedir. Gerek limonit zonunda gerekse de saprolit zonunda garniyerit dışında bir özel nikel minerali görülmemekte, nikel genelde götit, kil vb. minerallerinin yapısına girmiş şekilde bulunmaktadır.
- Mg oranının <%4 (Mg arttıkça asit tüketimi de artar) düşük olması
- Al içeriğinin düşük olması (Killer fazla asit tüketir) gerekmektedir.

YBAL işletmelerin en önemli avantajı, kullanılan sıcaklık ve basınçlar nedeniyle elde edilen yüksek çözündürme hızları (1–2 saat) ve yüksek verimlerdir. Fakat bunun yanında birçok dezavantajı vardır. Yüksek yatırım maliyeti, cevheri ve asiti ısıtmak için gerekli olan yüksek enerji ihtiyacı ve sıcak asidin oluşturduğu işletme arızaları, Mg ve Al'un asit tüketimini artırması ve yüksek CO₂ ve SO₂ salınımları sayılabilir (Habashi, 1997).

Bu uygulamada palp halindeki cevher sülfürik asitle birlikte yüksek sıcaklıklarda (245-270 °C) ve yüksek basınçta (3800-5400 kPa), 30-90 dakika boyunca liç işlemine tabi tutulur. Proses esnasında palpın yoğunluğu %25-35 katı ve asit tüketimi bir ton kuru cevher başına 200-520 kg'dır (Moskalyk ve Alfantazi, 2002).



Bu yöntemle Caron prosesinde gereken enerjinin sadece üçte biri kullanılarak daha yüksek oranlarda kobalt ve nikel çözünürlüklerine ulaşılabilir. YBAL prosesi saprolitik cevher yönünden zengin olan yataklarda da uygulanmaktadır. Magnezyum içeriğinin fazlalığı asit tüketimini artırmakta ve prosesin ekonomik kazanım değerini düşürmektedir.

Atmosferik asit liçi (AL): Lateritik cevherlerin ekonomik olarak kazanımı üzerine yapılan çalışmalar sonucunda atmosferik asit liçi (AL) basınçlı asit liç işlemlerinin yerini almaya başlamıştır. AL uygulamaları yığın liçi ve karıştırmalı liç şeklinde yapılabilir.

Oxley vd. (2006), Çaldag lateritlerinin atmosferik yığın liçi yöntemi ile çözeltiye alınabilirliğini göstermek amacıyla bir seri çalışma yapmışlardır. Deneyler öncesinde yapılan mineralojik çalışmalar çözeltiye alınmaya uygun başlıca nikel minerallerinin götit ve asbolanın yanı sıra hematit, klorit ve kille birlikte bulunduğunu göstermiştir. Yığında -30 mm'ye indirilmiş 3251 ton aglomere cevher kullanılmıştır. 548 gün süren çalışma sonucunda 528 kg/t asit tüketilmiş ve %79,4 Ni, %82,7 Co, %29,1 Fe, %37,1 Al ve %78,9 Mn kazanılmıştır. Nötralizasyon (1.-12. gün), birincil (13.-75.

gün) ve ikincil (76.-548. gün) olmak üzere üç fazda değerlendirilen yığınlarda en fazla nikel kazanımı birinci fazda olmuştur. Çaldag nikel lateritleri elde edilen sonuçlar göz önünde bulundurularak atmosferik yığın liçi yöntemi ile işletilmeye uygun bulunmuştur.

Büyükakıncı (2008), Gördes yöresinden temin edilen limonitik ve nontronitik tipte nikel cevherleri ile karıştırmalı ve kolon liçi deneyleri yapmış ve bu çalışmada asit derişimi, sıcaklık ve süre birer değişken olarak incelenmiştir. Deneyler sonucunda her iki cevher için de optimum koşulları liç süresi için 24 saat, liç sıcaklığı için 95 °C olarak belirlemiştir. Liç başlangıç asit derişimlerini ise nontronitik cevher tipi için 192,1 g/l, limonitik cevher tipi için 240,1 g/l olarak saptamıştır. Belirlenen koşullarda nikel ve kobalt çözünürlük verimleri nontronitik cevher tipi için sırasıyla %96,0 ve %63,4; limonitik cevher tipi için ise sırasıyla %93,1 ve %75,0 olarak bulmuştur. Optimum liç koşullarında yürütülen deneyler sonucunda belirlenen sülfürik asit tüketim değerleri, nontronitik cevher tipi için 669 kg H₂SO₄/ton kuru cevher, limonitik cevher tipi için ise 714 kg H₂SO₄/ton kuru cevherdir. Yapılan kolon liçi deneyleri sonucunda nikel ve kobaltın yığın liçi yöntemiyle de liç çözeltisine alınabileceği belirlenmiştir. Nontronitik nikel cevherinin sülfürik asit ile kolon liçine daha yatkın olduğu görülmüştür. 100 g/l sülfürik asit derişimi kullanılarak 122 günlük liç sonunda elde edilen nikel ve kobalt liç verimleri sırasıyla %83,9 ve %55,2 olarak belirlenmiştir.

2.2.2.4. Biyohidrometalurjik uygulamalar

Metalik cevherlerin klasik değerlendirilmesinde en basit geleneksel madencilik, cevher yatağından cevherin çıkarılarak kırma ve öğütme gibi ufalama işleminden geçirilmesi ve daha sonra cevherden metalleri kazanmak için pirometalurjik ve/veya hidrometalurjik yöntemlerin kullanılmasını kapsamaktadır. Cevherden metallerin geleneksel kazanımında yüksek sıcaklıklar (pirometalurji) ve kimyasallar (hidrometalurji) kullanılmakta olup, bu tekniklerin çevresel ve sağlık yönünden zararları bulunmaktadır. Eğer cevher yüksek tenörlü ise, geleneksel yöntemler ile metal kazanımını ekonomik olarak yapmak mümkündür. Ancak günümüzde yüksek tenörlü cevherlerin tükenmesi sebebiyle düşük tenörlü ve ince dağılımlı kıymetli metal içeren cevherlerin de değerlendirilmesi gündeme gelmiştir. Bu tür cevherlerin

fiziksel, fiziko-kimyasal zenginleştirme ve pirometalurjik yöntemlerle değerlendirilmesi teknik ve çevresel yönden zorluklar çıkardığı gibi maliyetlerin de artmasına neden olmaktadır (Sandström ve Petersson, 1997). Bu durum karşısında son 50 yıl içerisinde biyoteknolojik gelişmelere paralel olarak madencilik endüstrisinde biyolojik kazanım teknikleri büyük oranda önem kazanmış ve endüstride gittikçe gelişen bir uygulama alanı bulmuştur (Hsu ve Harrison, 1995). Lateritik nikel cevherine uygulanan işlemlerin avantaj ve dezavantajları Çizelge 2.7’de verilmiştir.

Çizelge 2.7.Lateritik nikel cevherine uygulanan işlemlerin avantaj ve dezavantajları (Simate vd., 2010)

Yöntem	Avantajlar	Dezavantajlar
Kavurma	Endüstriyel ölçekte uygulanan bir teknoloji olması	Çevre sorunları oluşturmaması, Ekonomik olmayan bir yöntem, Yüksek sıcaklık gereksinimi, Yalnız bazı özel lateritik nikel cevherlerine uygulanabilir olması, İleri teknoloji gereksinimi
Caron proses	Endüstriyel ölçekte uygulanan bir teknoloji olması	Çevre sorunları oluşturmaması, Ekonomik olmayan bir yöntem, Yüksek sıcaklık gereksinimi, Yalnız bazı özel lateritik nikel cevherlerine uygulanabilir olması, İleri teknoloji gereksinimi
Yüksek basınç altında liç (otoklav)	Endüstriyel ölçekte uygulanan bir teknoloji olması, Kısa zamanda nikel kazanımı gerçekleştirilmesi	Çevre sorunları oluşturmaması, Ekonomik olmayan bir yöntem, Yüksek sıcaklık gereksinimi, Yalnız bazı özel lateritik nikel cevherlerine uygulanabilir olması, İleri teknoloji gereksinimi (otoklav), Proses kontrolünün zor olması, Özel oksijen gereksinimi, Yüksek basınç ihtiyacı
Biyoliç	Düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesi, Atmosferik basınçta gerçekleşmesi, Düşük proses kontrolü, Düşük tenörlü nikel cevherlerine uygulanabilmesi, Düşük maliyetli, Basit teknoloji	Uzun süreli bir işlem olması, Ticari açıdan yalnız küçük ölçekte uygulanmış olması

Biyoliçi etkileyen faktörler fiziksel, kimyasal ve biyolojik faktörlerin birçoğu biyoliçi işlemi üzerinde etkiye sahiptir. Biyoliçi işlemine etki eden bu faktörleri tam olarak anlamak işlemi optimize etmek için oldukça önemlidir (Chen ve Lin, 2000). Genel olarak biyoliçi işleminin etkinliği; mikroorganizmaların verimliliğine, liç yapılacak cevherin kimyasal ve mineralojik bileşimine ve mikroorganizmaların performanslarına bağlıdır. Maksimum metal kazanımı, mikroorganizmanın en uygun büyüme şartları ile biyoliçi şartları uyduğu zaman gerçekleşir. Biyoliçi işlemini etkileyen en önemli faktörler; besi ortamı, oksijen ve karbondioksit, pH, sıcaklık, cevherin kimyası ve mineralojisi, ağır metaller, organik mineraller, tane boyutu ve bakterilerin liç ortamına uyumudur (Bosecker, 1997).

Büyüme ortamının kimyasal ve mineralojik bileşimi çok önemlidir. Liç koşulları ve bakteriyel büyüme koşulları uyumluysa maksimum metal verimine ulaşılabilir (Telofoncu, 1995). Sülfürlü minerallerden metal ekstraksiyonu için kullanılan mikroorganizmalar kemoliototrofik bakterilerdir ve büyümeleri için sadece inorganik bileşiklere ihtiyaç duyarlar. Mikroorganizmaları gelişimleri için; demir ve sülfür bileşikleri, amonyum, fosfat, kalsiyum ve magnezyum tuzları, azot ve fosfor gibi besinler gereklidir. Mineral besinler genelde çevreden ve liç edilen malzemeden elde edilir (Bosecker, 1997; Gomez vd., 1999).

Biyoliçi işlemlerinde kullanılan mikroorganizmalar genel olarak, ototrofik ve aerobiktir, yani O_2 varlığında geliştiklerinden bakterilerin oksitleyici özellikleri oksijen ve karbondioksitin varlığına bağlıdır. Bakterilerin biyoliçi işlemlerinde verimli olabilmesi ve rahat çoğalabilmesi için ortamda yeterli çözünmüş oksijenin bulunması gerekir. Çözünmüş oksijen temini laboratuvar şartlarında havalandırma, karıştırma veya çalkalama ile sağlanabilir. Tesis şartlarında ise, özellikle yığın liçinde çözünmüş oksijenin yeterli bir şekilde temin edilmesinde bazı zorluklarla karşılaşmaktadır. Ayrıca bu ototrofik mikroorganizmalar metabolik faaliyetleri için karbon kaynağı olarak havadaki CO_2 'i kullanmaktadırlar. Biyoliçi işlemlerinde ortama verilen hava içerisindeki CO_2 , mikroorganizmaların ihtiyaçlarını karşılamak için yeterlidir ve ek olarak karbon ilavesine gerek yoktur (Bosecker, 1997).

Metallerin çözünebilmesi ve liç bakterilerinin gelişebilmesi pH değerlerinin doğru ayarlanmasına bağlıdır. Metal sülfürlerin ve Fe^{+2} 'nin bakteriyel oksidasyonu için

gerekli olan en uygun pH değerleri 2,0-2,5 arasındadır. Eğer pH 2'nin altına düşerse *At. ferrooxidans* bakterisinin aktivitesinde yavaşlama görülebilir, fakat *At. ferrooxidans* bu koşullara da adapte olabilir (Bosecker, 1997) Biyoliç işleminde özellikle zorunlu kemolitotroflar, asidofiller ve heterotrofik mikroorganizmalar için en uygun pH aralığı 1,5-2,5 olarak belirlenmiştir (Haddadin vd., 1995; Bosecker, 1997).

Her bakterinin verimli olabilmesi için biyoliç ortamının belirli bir sıcaklıkta olması gerekmektedir. Sıcaklık biyoliç sürecinde etkili olan en önemli parametrelerden birisidir. Fe^{+2} ve mineral sülfürlerin biyoliç bakterileri tarafından oksidasyonunda en uygun sıcaklık 28-35 °C arasındadır. Ancak +4 °C de bile bakır, kobalt, nikel ve çinko bakteriyel olarak çözünebilmektedir. Daha yüksek sıcaklıklarda ağır metal çözünmesinde azalmalar görülmüştür. Bu nedenle yüksek sıcaklıklarda (50-80 °C) biyoliç işlemlerinde termofilik bakteriler kullanılmaktadır (Karavakio vd., 1988).

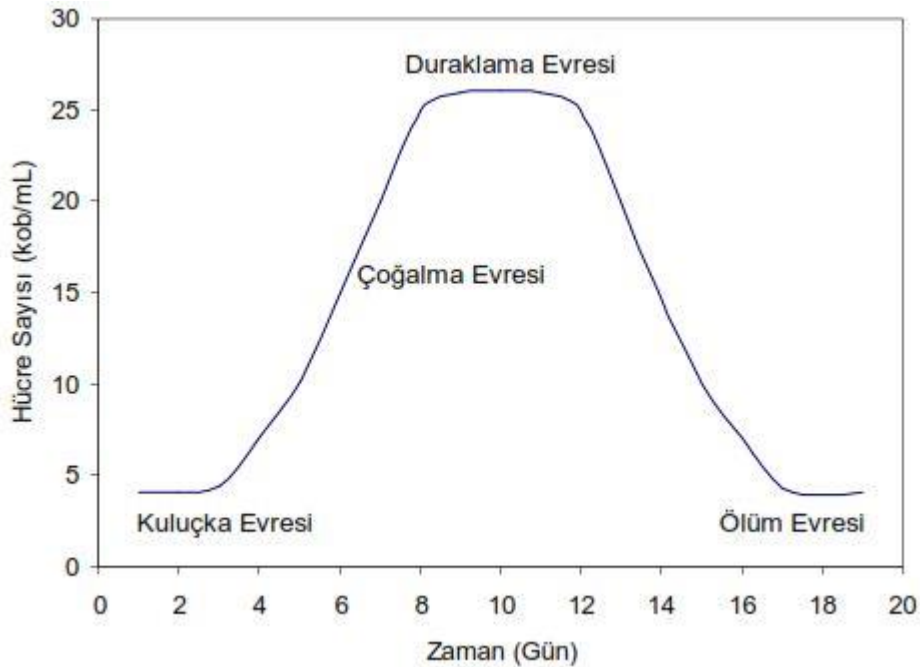
Liç edilen cevherin mineralojik özellikleri biyoliç işlemi için oldukça önemlidir. Yüksek karbonat içeren cevherler veya ganglar liç ortamının pH'ında artışa sebep olarak bakteriyel aktivitenin yavaşlamasına ve hatta tamamen durmasına neden olmaktadır. Bundan dolayı liç bakterilerinin gelişmesi için uygun pH aralığı dışardan asit ilavesi ile sağlanır (Bosecker, 1997). Mineral bileşimi büyüme ortamının ihtiyacını tam olarak karşılayamaz ve bazı mineraller dışarıdan ilave edilebilir (Telofoncu, 1995). Liç hızı liç edilecek mineralin yüzey alanı ile de orantılıdır, tane boyutu ne kadar küçük ise toplam tane yüzeyi o derece yüksektir ve böylece cevher miktarında herhangi bir değişiklik yapılmadan daha fazla metal kazanılabilir. Mineral konsantrasyonunu arttırarak da taneciğın toplam yüzey alanı arttırılabilir. Fakat mineral konsantrasyonunun arttırılması belirli bileşiklerin konsantrasyonlarının artmasına neden olur ki bunların bazıları bakterilerin üremesi için toksik etki yapar (Bosecker, 1997).

Biyoliç işlemlerinin verimliliği liç çözeltisindeki ağır metal konsantrasyonlarının artmasıyla değerlendirilir. Biyoliç işleminde etkili olan mikroorganizmalar yüksek ağır metal konsantrasyonlarını kontrol altında tutabilmektedirler ve 50 g/l Ni, 55 g/l Cu, 112 g/l Zn'yi tolere edebilmektedirler (Natarajan, 1990). Bu mikroorganizmaların bazı alt türleri ağır metaller için farklı hassasiyetler

gösterebilirler. Mineral madde veya ağır metal konsantrasyonlarının dereceli olarak artırılmasıyla bu alt türlerin yüksek ağır metal konsantrasyonlarına adaptasyonu sağlanabilir (Bosecker, 1997).

Organik çözücülerin ilavesi liç ortamında yüzey gerilimini çok düşüreceği için O₂ transferini çok yavaşlatır ve bunun sonucunda bakteriyel gelişme sürekli engellenir. Benzer bir etki ekstraksiyonda kullanılan organik çözücüler için de geçerlidir. Organik fazdan metal iyonunun geri alınması yeniden sulu faza çekme şeklinde olur. Eğer bakteriyel liç ve çözücü ekstraksiyonu birlikte uygulanır ise problem çıkabilir. En önemli problem organik çözücü evresinin tam olarak ortamdan ayrılmamasıdır. Sulu fazda kalan organik çözücü bakterinin büyümesini engeller (Telofoncu, 1995).

Bakteri kültürlerinin besiyerine ekimleri uygun koşullar altında gerçekleştirilirse, bakteriler verimli bir şekilde ürerler ve çoğalabilirler. Bakteri kültürlerinin gelişmesi zamana karşı canlı sayısı veya hücre sayısının logaritması alınarak grafik olarak şekillendirilir. Bakterilerin gelişme evreleri kuluçka evresi, çoğalma evresi, duraklama evresi ve ölüm evresi olmak üzere 4 aşamadan oluşmaktadır (Şekil 2.20).



Şekil 2.20. Bakterilerin Gelişim Evreleri (Çakmakçı ve Karahan, 1995)

Bu dönem sırasında besin maddesi ilavesi olmazsa veya atık maddeler alınmazsa, bu gibi kapalı sistemlerdeki gelişmeye durgun kültür adı verilir. Çok hücreli

organizmaların gelişmesinde de aynı kurallar geçerlidir. Böylece durgun kültür, genetik olarak sınırlandırılmış çok hücreli organizmalar gibi davranış gösterir (Çakmakçı ve Karahan, 1995).

Kuluçka evresi bakteri hücrelerinin ortama uyum sağlama ve üreme dönemidir. Kuluçka evresinin süresi hücrenin geçmiş dönemlerine, gelişme ortamına, fiziksel ve kimyasal etkilere bağlı olmaktadır. Örneğin çoğalma evresinin sonunda olan bir bakteri kültürü, gelişme şartlarına benzer bir ortama transfer edildiği zaman kuluçka evresi gözlenmemektedir.

Çoğalma evresinde bakterilerin hücre sayıları katlanarak artmaktadır ve sabit maksimum gelişme ile karakterize edilir. Gerçek logaritmik bölünme oranı, özel organizma ve gelişme koşullarına bağlıdır. Pek çok bakteride hücre büyüklüğü ve protein içeriği çoğalma evresinde sabittir. Bakteriler ikiye bölünerek çoğalırlar, çoğalmaları geometrik artış gösterir (2^0 , 2^1 , 2^2 , 2^3 2^n gibi). Ortam sürekli değişime uğrar, cevher konsantrasyonu azalır ve hücre konsantrasyonu artar (Arslan, 2008)

Mikroorganizmalar, başlıca besinlerin ve elektron alıcıların azalmasından ve zehirli maddelerin oluşması ve birikmesinden dolayı gelişemezler. Bu evrede gelişme oranı diğer faktörlere ve cevher konsantrasyonuna da bağlıdır. Çünkü kültürün gelişme oranındaki azalma tüm cevherin tüketimi ile başlar. Çoğalma evresinden duraklama evresine geçiş genellikle görecelidir. Duraklama evresinde enzimler sürekli olarak kullanılamaz hale gelir (Arslan, 2008).

Bu evrede ölen hücre sayısı, çoğalandan daha fazladır. Ortamda besin kalmayınca veya gelişmeyi engelleyen zehirli ürünler artınca, mikroorganizmanın gelişmesi ve çoğalması durmaktadır (Çakmakçı ve Karahan, 1995).

2.2.2.4.1. Asidofilik bakteriler ile biyoliç uygulamaları

Bakteriyel liç, normal basınç altında ve 5 ile 90 °C sıcaklık aralığında mikroorganizmaların katalizör etkisini kullanarak sülfürlü cevher veya konsantrelerden metalik bileşiklerin çözündürülmesi işlemi olup, basit, ekonomik ve

çevreye dost bir yöntemdir. Yaklaşık 2000 yıl önce, sülfürlü cevherlerden bakır sülfat (CuSO₄) olarak bakırın bakteriyel liçi ve sementasyon ile metalik bakırın kazanımı Avrupa’da ve Çin’de uygulanmıştır (Rossi, 1990).

Bakteriyel liç işleminin en büyük avantajı, düşük yatırım ve işletme gideri ve çevreye daha az zarar vermesidir. Bakteriyel liç işleminde kullanılan bakteriler arasında mezofilik bakteriler bilimsel açıdan yoğun şekilde çalışılmış ve endüstriyel uygulamalarda en önemli olanlardan biridir. Bu mikroorganizma çubuk şeklindedir, 30 ile 40°C sıcaklık aralığında ve aerobik (oksijenli ortamda) şartlarda gelişmekte, karbon kaynağı olarak karbondioksiti (CO₂) kullanmaktadır. 20 ile 40°C arasındaki sıcaklıklarda gelişen mezofilik bakteriler (*Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans*) Fe⁺²’in ve/veya elementel/indirgenmiş sülfürün oksidasyonu sonucu ortaya çıkan enerjiyi kullanmaktadırlar (Çiftçi, 2003; Deveci vd., 2004)

***Acidithiobacillus ferrooxidans*:** *Acidithiobacillus ferrooxidans* liç işlemlerine katkıda bulunan en önemli bakteridir. Bu bakteriler ilk defa 1947 yılında Colmer ve Hinkle tarafından asitli kömür maden ocağı sularından izole edilmişlerdir (Brierly, 1978; Bosecker, 1997). *Acidithiobacillus ferrooxidans* türü bakteriler asidofilik, aerobik, ototrofik, gram (-), 0,5 µm çapında ve 1,5-2 µm uzunluğunda çubuk şeklinde olan bakterilerdir. Spor oluşturmazlar, hareketlidirler ve mezofiliklerdir (Şekil 2.21). Bakteri hücreleri genellikle tek olurlar nadiren çift veya zincirler halinde bulunurlar. *Acidithiobacillus ferrooxidans*’ların pH 2-3 aralığında gelişimleri ve verimlilikleri maksimumdur. En iyi gelişme sıcaklığı 25-30°C arasındadır. Bu tür bakteriler amonyum sülfat, dipotasyum hidrojen fosfat iz miktarda magnezyum sülfat, kalsiyum klorit, nitrat ve potasyum klorit kaynağına gereksinim duyarlar (Colmer ve Hinkle, 1947; Torma, 1991; Telofoncu, 1995; Seifelnassr ve Abouzeid, 2002). *Acidithiobacillus ferrooxidans*’lar ototrofiktirler ve karbon kaynağı olarak havadaki CO₂’i kullanırlar (Telofoncu, 1995). Bu tür bakteriler ferros demiri (Fe⁺²) ferrik demire (Fe⁺³) oksitlerler (Deveci vd., 2004) (Tepkime 2.7).



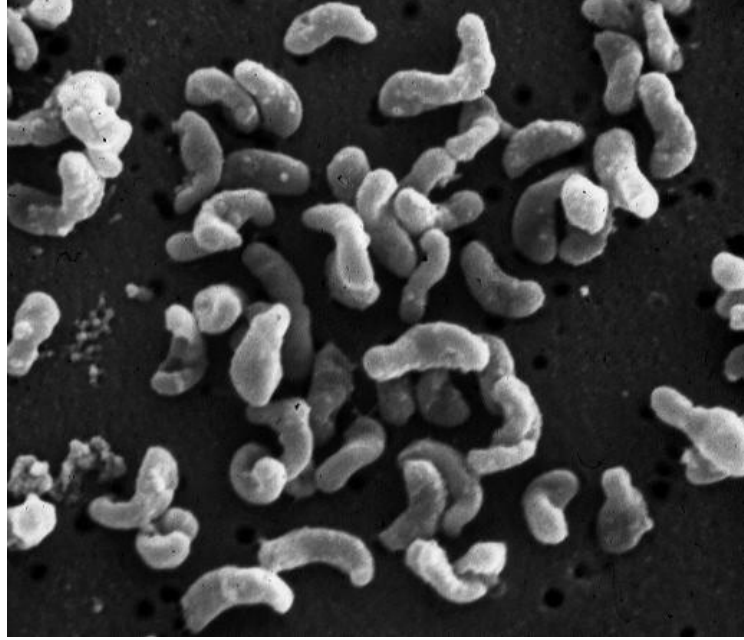
Bu reaksiyon sonucunda ortamdaki H^+ iyonları tükenir ve bundan dolayı ortamın pH'nın yükselmesi beklenir. Fakat ferik demir, hidroksitler halinde çöker ve bunun sonucunda ortamda oluşan H^+ iyonları ortamın pH'ını düşürürler. *Acidithiobacillus ferrooxidans*'lar düşük sıcaklıkta ferros demiri ferrik demire oksitleme özelliğinden dolayı mineral biyoliçinde en önemli mikroorganizmadırlar (Navake, 1986; Arslan, 2008).



Şekil 2.21. *Acidithiobacillus ferrooxidans* (Seifelnassr ve Abouzeid, 2002)

***Leptospirillum ferrooxidans*:** Bu bakteriler ilk olarak Markosyan (1972) tarafından Ermenistan'da maden ocağı suyundan izole edilmişlerdir. *Leptospirillum* sp.'lar endüstrideki biyooksidasyon tanklarında sürekli kullanılan demiri okside eden bakterilerdir. Altın madeninden arsenopirit konsantrasyonlarının işlenmesinde de yoğun olarak bu bakteriler kullanılır. Çevresel örneklerin çoğunda uygun şartlarda *Leptospirillum* sp.'ların sayısı *Acidithiobacillus* sp.'ların sayısının her zaman iki katından fazla bulunmuştur. Ayrıca 40 °C'nin üzerinde ve pH'ın 1 olduğu ortamlarda *Leptospirillum* sp.'lar *Acidithiobacillus* sp.'lardan daha çok üremişlerdir. Asit drenajının üretiminde ve çevreyle ilgili problemlerinde daha önemlidir. Bununla beraber, *Leptospirillum* sp.'lar hem kontrolsüz doğal ve endüstriyel minerallerin ayrıştırılmasında hem de biyooksidasyon işlemlerinde daha sık kullanılırlar (Holt vd., 1994). *Leptospirillum* sp. grubundaki bakteriler küçük, gram (-) ve spiral şeklinedirler. Bunlar zorunlu kemolitotrofik organizmalardır. Fe^{+3} 'ü elektron verici olarak kullanılırlar. Oksijeni ise elektron alıcı olarak kullanılırlar. Böyle zorunlu asidofilik olan bu bakteriler, pH'ın 1,3-2 aralığında olduğu değerlerde kolaylıkla üretilirler. Yapılan çalışmalarda *Leptospirillum* sp. içinde çok az su olduğu görülmüştür. Genom yapıları az sayıda olmasına rağmen oldukça değişkenlerdir.

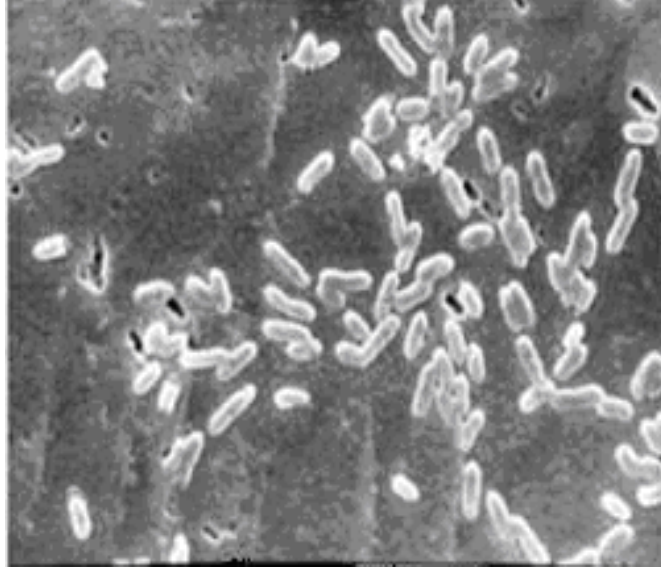
Mesela bir grup izolatta G+S oranı %51 iken bir başka grupta %55-56 olabilmektedir. Asidofilik ve mezofilik ferros demiri oksitleyebilen *Leptospirillum* sp. türü bakterilerin en önemlisi *Leptospirillum ferrooxidans*'tır (Şekil 2.22). En uygun üreme sıcaklığı 45-50 °C'dir (Caram, 2002, Arslan, 2008).



Şekil 2.22. *Leptospirillum ferrooxidans* (Caram, 2002)

***Acidithiobacillus thiooxidans*:** *Acidithiobacillus thiooxidans* türü bakteriler 1922'de Waksman ve Joffe (1922) tarafından izole edilmiştir. *Acidithiobacillus thiooxidans* lar asidofilik, aerobik ve ototrofik bakterilerdir. Genellikle 1-1,5 µm uzunluğunda çubuk formundadırlar (Şekil 2.23), küme yapmadan tek başlarına yaşarlar, düşük pH değerlerinde (~1-3) elementer sülfürü sülfürik aside oksitlemektedirler, karbon ihtiyaçlarını CO₂'den temin ederler ve morfolojik ve fizyolojik yönlerden *Acidithiobacillus ferrooxidans*'a benzemektedirler. İki tür arasındaki temel farklılık *Acidithiobacillus thiooxidans*'ın ferros demiri oksitleyememesidir (Telofoncu, 1995; Torma ve Bosecker, 1998). *Acidithiobacillus thiooxidans* türü bakteriler 1 ile 5 arasındaki pH ortamında elementel sülfürü ve tiyosülfatı sülfata oksitlemektedir (Bosecker, 1987).





Şekil 2.23. *Acidithiobacillus thiooxidans* (Torma ve Bosecker, 1998)

2.2.2.4.1. *Aspergillus niger* ile biyoliç uygulamaları

Aspergillus sp.'lar ilk defa 1815 yılında Mayer ve Emmert tarafından tanımlanmıştır. *Aspergillus sp.* ismi ise ilk defa kuşlarda, hava keselerinde çalışan Fresenius tarafından 1850 yılında kullanılmıştır. İnsanlardaki ilk enfeksiyon Sluyter tarafından 1847 yılında tanımlanmıştır. 1897 yılında Renan tüm *Aspergillus sp.*'ları içine alan bir sınıflama yapmış ve bunu yayımlamıştır. Daha sonra yapılan çalışmalarda farklı insan ve hayvan türlerinin de kolinize olup enfeksiyon oluşturan *Aspergillus sp.* türleri ile çeşitli yayınlar yapılmıştır. Günümüzde 300'den fazla *Aspergillus sp.* türü bilinmektedir. Çoğunu çevrede görmek mümkündür. Özellikle toprakta ve çürümüş bitki atıkları üzerinde bu mikroorganizmalar sıklıkla görülmektedir. *Aspergillus sp.*'ların sınıflandırılması diğer birçok mantar türünde olduğu gibi morfolojik karakterlerine göre yapılır. Buna karşın bakterilerin sınıflandırılmasında ise fizyolojik, biyokimyasal ve genetik karakterler dikkate alınır. *Aspergillus sp.* genusu aseksüel saprofit mantarlar olarak tanımlanırlar, büyük siyah veya kahverengi konidialar oluştururlar ve yumru şeklindedirler (Raper ve Fenel, 1965).

Aspergillus sp. türleri sülfürik asit, bakır sülfat banyolarında ve formalitenmiş patolojik örneklerde gösterilmiştir. *Aspergillus sp.* türleri yaşanan çevrede yaygın görülmesine karşılık sadece 8 tanesi insanlarda hastalık oluşturabilmektedir. *Aspergillus niger*'de bu 8 türden birisidir. *Aspergillus niger*, *Aspergillus sp.* familyası

içinde yer alan monofatik bir mantardır. Bu mikroorganizmalar doğada yaygın olarak bulunurlar. İnsanlarda ve değişik hayvan türlerinde özellikle akciğerlerde enfeksiyonlara neden olurlar. Bunun dışında deride kolinize oluşturabilmektedirler (Arslan, 2008).

Aspergillus niger'in en önemli kullanım alanı, fermantasyon yoluyla organik asit ve enzimlerin üretildiği alanlardır. Bu tür enzimlerin üretimi için yapılan fermantasyon alışmaları 100000 L gibi büyük silolarla yapılmaktadır. *Aspergillus niger*'ler aynı zamanda sitrik asit ve glukonik asit gibi organik asitlerin fermantasyon yoluyla üretiminde de kullanılırlar. Sitrik ve glukonik asit üretimleri 350000 tonluk fermantasyon tanklarında yapılmaktadır. *Aspergillus niger* kullanılarak yapılan sitrik asit fermantasyonu hem yüzey kültürü yapılarak hem de daldırma kültürleri yapılarak elde edilir. *Aspergillus niger*'ler SDAC Saborganın dekstroza agarda, Czapek agar'da ve Patato Dekstroza Agar'da 25 °C'de üretildiğinde 10 günlük inkübasyon (bekletme) süresinde 2,5-3 cm çapında koloniler oluştururlar. Kolonilerin görünüş renkleri beyazdan sarıya doğru değişmektedir. Daha sonra konidiel (spor taşıyan) yapıların oluşmasıyla beraber siyah renge dönüşmektedir. Konidiel sporlar siyah, yuvarlak ve büyük yapılardır. Genellikle toz şeklinde görülürler. 1-5,3 µm çapındadırlar. *Aspergillus niger* tipi mantarlar bu siyah renk sebebiyle diğer *Aspergillus sp.*'lerden kolaylıkla ayrılabilirler (Şekil 2.24) (Jin vd., 2002; Arslan, 2008).



Şekil 2.24. *Aspergillus niger* (Kim vd., 2012)

Aspergillus niger'in üretmiş olduğu asitler; Glukonik asit, sitrik asit, oksalik asit'tir. Üretmiş olduğu enzimler ise; amilaz, amiloglukozidaz, selüloz invertaz, pektinaz asit ve proteazlardır (Jin vd., 2002). Mantarlar ile biyoliç işlemlerinde genel olarak, indirekt olarak mikrobiyal ürünler, organik asit, amino asit ve diğerlerini içerir. Biyoliç işleminde 4 mekanizma etkilidir. Bunlar; proton saldırısı/asidiklik, şelat oluşumu, redoks ve biyoürünler 'dir (Berthelin, 1983; McKenzie vd., 1987). İlk üç mekanizma mantar tarafından salgılanan metabolitler ile ilgili iken, 4. mekanizma ise mantarın çözültiden metal iyonlarını aktif (metabolizmaya bağlı alım) veya pasif (metabolizmadan bağımsız sorpsiyon) olarak alımı ve katı ile çözünmüş metal arasındaki dengenin bozulması ile metalin çözünmesi gerçekleşmektedir (Le vd. 2006). Biyoliç işleminde nikelin çözünmesi ile ilgili gerçekleşmesi muhtemel tepkimeler aşağıda verilmiştir (Tzeferis, 1992):

Proton saldırısı/Asidiklik



M yerine Fe, Mg, Mn ya da Ca, vs.

İndirgenme



Şelat oluşumu



Tepkime 2.9'da proton saldırısı sonrası oluşan ürünler organik asitler ile liç işlemini hızlandırır. Lateritik nikel cevherlerinin karmaşık mineralojisi bakımından bazı nikel elementleri, cevherde bulunan başka elementlerin içinde dağılmış şekilde bulunur. Bunlar; Fe, Mg, Al, Mn, Ca, vs'dir. Proton saldırısı (Tepkime 2.10) karbonat ürünlerin içerisindeki nikeli açığa çıkarır. Bu reaksiyonlarda oldukça fazla miktarda asit tüketimi gerçekleşmektedir. Ayrıca çözünebilir halde bulunan Mn^{+4} (Tepkime

2.11) çözünerek Mn^{+2} 'ye dönüşür. Mantar tarafından üretilen organik asitler (Tepkime 2.12) cevherde bulunan değerli metaller ile tepkimeye girerek metallerin çözünmesini sağlarlar (Tang ve Valix, 2006).

2.3. Lateritik Nikel Cevherinin Biyoliç ile Kazanımı Üzerine Yapılmış Literatür Çalışmaları

Castro vd. (2000), nikel içerikli silikat cevherine bakteriler ve mantar kullanarak biyoliç uygulamışlardır. Biyoliç işlemlerinde kullanılan mikroorganizmalar; *B. Megaterium*, *B. Circulans*, *Pseudomonas*, *Sporosarcina urea* ve *Aspergillus niger*'dir. Çalışmada, *Aspergillus niger* ile uygulanan biyoliç işlemlerinde şeker oranının artışı ile üretilen asit miktarının arttığı ve buna paralel olarak metal kazanımının arttığı belirtilmiştir. Ayrıca bakteriler ve mantarın ürettiği asitler ile indirekt olarak metal kazanım değerlerini de incelenmiştir. Tüm biyoliç çalışmaları %5 katı oranında, 30 °C sıcaklıkta ve 200 d/dk karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Uygulanan biyoliç çalışmalarında *Aspergillus niger* mantarı bakterilere göre metal kazanımında daha iyi bir performans sergilediği belirtilmiştir. *Aspergillus niger* ile en yüksek nikel kazanımı yaklaşık 10 günlük liç süresinde indirekt olarak %83 olarak elde edildiği belirtilmiştir.

Valix vd. (2000), lateritik nikel cevheri üzerine biyoliç çalışması yapmışlardır. *Aspergillus niger* ve *Penicillium* sp. türü mantarların ürettiği organik asitleri kullanarak nikel kazanımını araştırmışlardır. Yapılan biyoliç çalışmalarında bu mantarların ürettiği asitler ile uygulanan indirekt biyoliç işleminin, kimyasal işleminden daha verimsiz olduğu ifade edilmiştir. Yapılan biyoliç işlemi ile birlikte en yüksek nikel kazanımının %34,6 olduğu belirtilmiştir.

Ke ve Li (2006), yüksek magnezyum içerikli nikel içeren pirotin cevheri üzerine biyoliç işlemi uygulamışlardır. Biyoliç işlemlerinde *At. ferrooxidans* türü bakteriyi kullanmışlardır. Biyoliç deneyleri sırasında pirotin cevheri içerisinde kalkopirit ve piritin bulunmasının biyoliç açısından önemini belirtmişlerdir. Yapılan deneysel çalışmalarda pH 2,0'da bakterinin gelişiminin daha iyi olduğunu ifade etmişlerdir. Biyoliç deneylerinde en iyi sonuçlar %5 katı oranı, 30 °C sıcaklık, 180 d/dk karıştırma hızında gerçekleştiğini ifade etmişlerdir. Biyoliç deneylerin sonucunda en

yüksek metal kazanımları %88 Ni, %78 Co ,%45 Cu ve %50 Mg olarak elde edildiğini belirtmişlerdir.

Mohapatra vd. (2007), nikel içeriği %0,97 olan kromit cevheri ve nikel içeriği %1,06 olan kavrulmuş kromit cevheri üzerinde biyoliç uygulamışlardır. Biyoliç işlemlerinde, mantar olarak *Aspergillus niger* ve *Aspergillus fumigatus*, bakteri olarak da karışık asidofilik bakterileri (baskın kültür *Acidithiobacillus ferrooxidans*) kullanmışlardır. Yapılan çalışmalarda bakteri ve mantarların en iyi gelişimleri 30-37 °C arasında olduğu belirlemişlerdir. Yüksek sıcaklıkların bakteri ve mantarların gelişimini olumsuz etkilediğini saptamışlardır. Asidofilik bakteriler ile yapılan çalışmalarda ortamdaki ferros demir konsantrasyonu artığında, bakterinin gelişiminin de arttığı belirtilmiştir. Asidofilik bakteriler ile uygulanan biyoliç çalışmasında en yüksek nikel kazanımı %2 katı oranı, 30 °C sıcaklık ve 150 d/dk karıştırma hızında 28 günde yapılan biyoliç işleminde %40 nikel kazanımı elde edilmiştir. Mantarlar ile yapılan çalışmalarda, her iki mantar türü içinde en yüksek nikel kazanımları %2 katı oranı, 30 °C sıcaklık ve 150 d/dk karıştırma hızı şartlarında 28 günlük deneylerde *Aspergillus niger* ile en yüksek nikel kazanımı %34, *Aspergillus fumigatus* ile en yüksek nikel kazanımının %32 olduğunu ifade etmişlerdir.

Mohapatra vd. (2009), lateritik nikel cevherine *Aspergillus niger* ile biyoliç işlemi uygulamışlardır. Biyoliç işlemleri sırasında şeker oranının artışının metal kazanımını artırdığını vurgulamışlardır. Biyoliç deneylerinde F-testi modelleme kullanarak nikel kazanım verilerini değerlendirmişlerdir. Yapılan biyoliç deneylerinde en yüksek kazanım değeri %8,75 katı oranı, 10,04 g/l şeker konsantrasyonu, 33,8 °C sıcaklık ve 37,5 gün liç süresinde %31,34 Ni kazanımı olarak elde etmişlerdir.

Gholami vd. (2011), nikel içerikli rafine katalizatör atığı üzerine biyoliç deneyleri uygulamışlardır. Bu deneylerde, *At. ferrooxidans* ve *At. thiooxidans* türü bakteriler kullanmışlardır. *At. ferrooxidans* ile yapılan çalışmalarda en yüksek metal kazanımları %63 Al, %96 Co, %84 Mo ve %21 Ni, *At. thiooxidans* ile yapılan çalışmalarda en yüksek metal kazanımı %2,4 Al, %83 Co, %95 Mo ve %16 Ni olduğunu ifade etmişlerdir.

Hallberg vd. (2011), lateritik nikel cevheri üzerinde *At. ferrooxidans* ile 2 litre reaktörde biyoliç çalışması uygulamışlardır. Steril şartlarda uygulanan biyoliç çalışmasında %5 katı oranı, 30 °C sıcaklık, 150 d/dk karıştırma hızı ve 14 günde %70 nikel kazanımı elde edilmiştir. Biyoreaktöre 1 l/dk hava vererek yaptıkları deneyde ise aynı şartlarda %10 Ni kazanımı elde edilebildiğini belirtmiştir. Dışarıdan hava vermenin biyoliç işleminde bakterinin gelişimini olumsuz etkilediğini belirtmişlerdir.

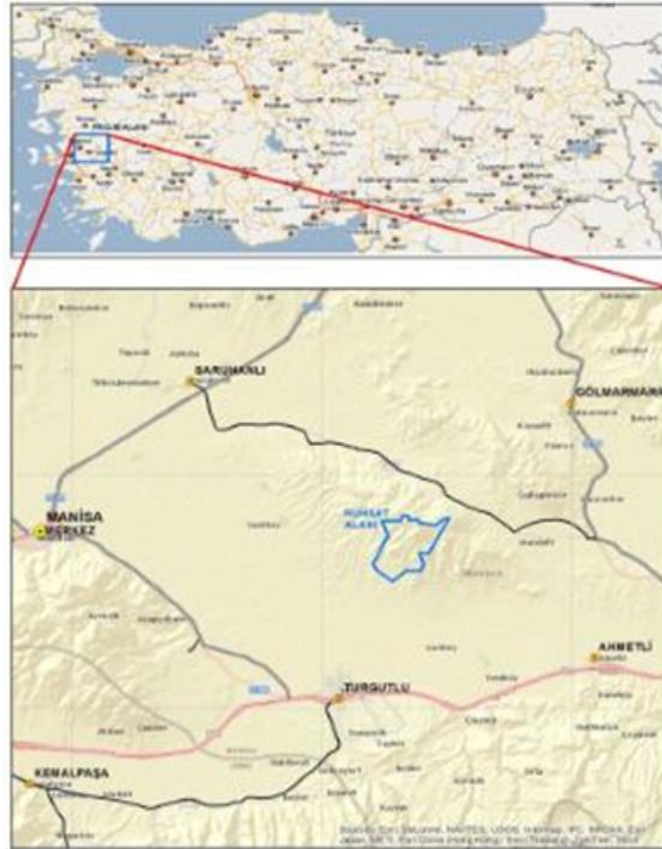
Wu vd. (2011), Nikel-molibden sülfür cevheri üzerine membran biyorektör ile metal kazanımını araştırmışlardır. Biyoliç çalışmalarında termofilik bakteri *Sulfolobus metallicus*'u kullanmışlardır. Membransız biyorektör ile yapılan biyoliç çalışmalarında, %10 katı oranı, 65 °C sıcaklık, 1 l/dk hava ve 20 gün süre sonunda en yüksek Ni ve Mo kazanımları sırasıyla %79,57 ve %56,23 elde edildiği belirtilmiştir. Membranlı biyorektör ile aynı şartlarda uygulanan biyoliç işleminde %75,59 Ni ve %54,33 Mo kazanımı elde edilmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Cevher Örneği

Deneysel çalışmalarda kullanılan lateritik nikel cevheri, Manisa il merkezinin 26 km doğusunda, Turgutlu ilçesinin 15 km kuzeyinde, Çampınar köyünün 1,3 km kuzeyinde yer alan Manisa-Çaldağ bölgesi (Şekil 3.1) lateritik nikel yatağından temsili olarak yaklaşık 100 kg alınmıştır.

Manisa-Çaldağ lateritik nikel cevherinden nikel üretimi için ilk olarak 2006 yılında Sardes Nikel Madencilik A.Ş. tarafından ÇED raporu hazırlanmış ve pilot çaplı yığın liç yöntemi denenmeye başlanmıştır. Fakat yığın liç yöntemiyle nikel üretimi düşünülen lateritik nikel cevheri, yaşanan sorunlar nedeniyle üretim faaliyetine geçirilememiştir. Son zamanlarda yeniden üretim çalışmalarına başlanan tesiste, karıştırmalı tank liçi ile nikel kazanımı düşünülmektedir.



Şekil 3.1. Manisa-Çaldağ bölgesi lateritik nikel cevherleşmesi bölgesi gösterimi (Çaldağ, 2003)

Çaldağ Nikel Madencilik San. ve Tic. A.Ş. tarafından hazırlanan ÇED raporuyla faaliyete girmesi düşünülen tesisde, ilk olarak ocaktan tüvenan halde tesise getirilen cevher, kırma-eleme ve öğütme aşamalarıyla %80'i 75 µm altına indirilerek liç için uygun olan tane boyutuna getirilmesi planlanmaktadır. Liç ortamı için uygun hale getirilen cevher %25-30 katı oranlarında, 90-100 °C sıcaklık aralığında ve 6 saat süre boyunca H₂SO₄ liçi düşünülmektedir. Liç sonrası çözeltiye alınan nikel, demir ve kobalt çöktürme ve ekstrasyon yöntemleriyle kazanılması amaçlanmaktadır (Çaldağ, 2013).

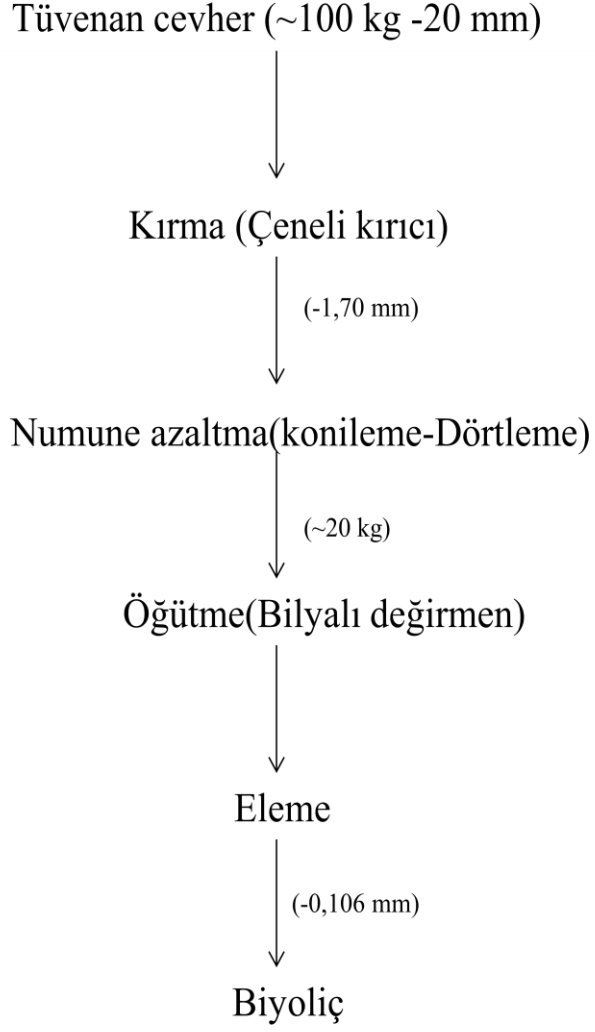
3.1.1. Numune hazırlama

Manisa-Çaldağ lateritik nikel cevher yatağından temsili olarak yaklaşık 100 kg tüvenan cevher alınmıştır. Bu numune %100'ü 106 µm altında olacak şekilde SDÜ Maden Mühendisliği Bölüm Laboratuvarlarında boyut küçültme işlemine tabi tutulmuştur. İlk olarak numunenin tamamı çeneli kırıcıda kırılmıştır. Numune azaltma yöntemi olan konileme-dörtleme ile ana kütlenin tüm özelliklerini homojen olarak temsil edecek şekilde cevher numunesi 20 kg'a azaltılmıştır. Daha sonra bilyalı değirmende kontrollü bir şekilde %100'ü 106 mikron altına öğütülmüştür. Öğütülen cevherden karelej yöntemiyle alınan temsili numuneye standart elekler ile yaş elek analizi yapılmış ve cevherin boyut dağılımı belirlenmiştir. Cevhere uygulanan numune hazırlama akım şeması Şekil 3.3'de gösterilmiştir.

3.1.2. Lateritik nikel cevherinin özellikleri

3.1.2.1. Boyut dağılım özellikleri

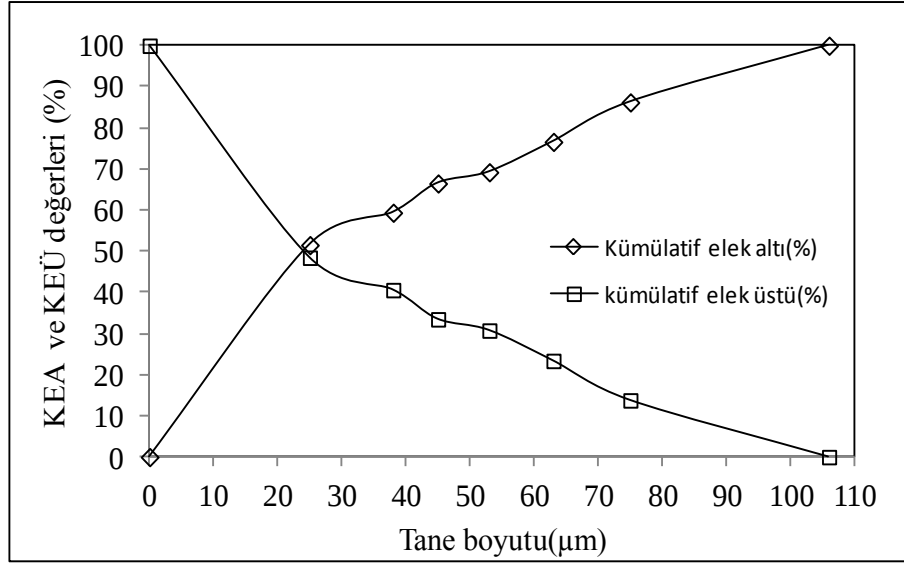
Deneyisel çalışmalar boyunca kullanılan tane boyutu 106 µm'nin altına öğütülmüş lateritik nikel numunesinden temsili olarak alınan örneğe standart elekler ile elek analizi yapılarak boyut dağılımları belirlenmiştir. Lateritik nikel cevherinin elek analizi sonuçları Çizelge 3.1 ve Şekil 3.2'de verilmiştir. Şekil 3.3'de görüldüğü üzere, tamamı 0,106 mm altına öğütülmüş cevher numunesinin %50'den daha fazlası 25 µm boyutunun altındadır.



Şekil 3.2. Lateritik nikel cevherinin numune hazırlama akım şeması

Çizelge 3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılacak lateritik nikel cevherinin elek analizi sonucu

Tane Boyutu (µm)	Miktar (%)	Kümülatif Elek Altı Miktar (%)	Kümülatif Elek Üstü Miktar (%)
-106 +75	13,78	100	13,78
-75 +63	9,60	86,22	23,38
-63 +53	7,38	76,62	30,76
-53 +45	2,73	69,24	33,49
-45 +38	7,11	66,51	40,60
-38 +25	7,87	59,40	48,47
-25	51,53	51,53	100



Şekil 3.3. Deneylerde kullanılan lateritik nikel cevherinin kümülatif elek altı ve kümülatif elek üstü eğrisi

3.1.2.2. Kimyasal özellikleri

Cevher numunesinin tam kimyasal analizi akreditasyonlu Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü (MTA) Maden Analizleri ve Teknolojileri Dairesi Başkanlığı birimi laboratuvarında yapılmıştır. Cevher numunesinin element analizleri, İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES) ve X-ışınları Floresans Spektrometre (XRF) cihazları ile gerçekleştirilmiştir. Cevher numunesinin kimyasal analiz sonucu Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Kimyasal analiz sonucunda lateritik nikel cevherinin %0,94 nikel, %0,058 kobalt ve %32,13 demir içerdiği belirlenmiştir (Çizelge 3.2). Numunede demirden sonra en fazla oranda %30,4 ile SiO_2 bulunmaktadır.

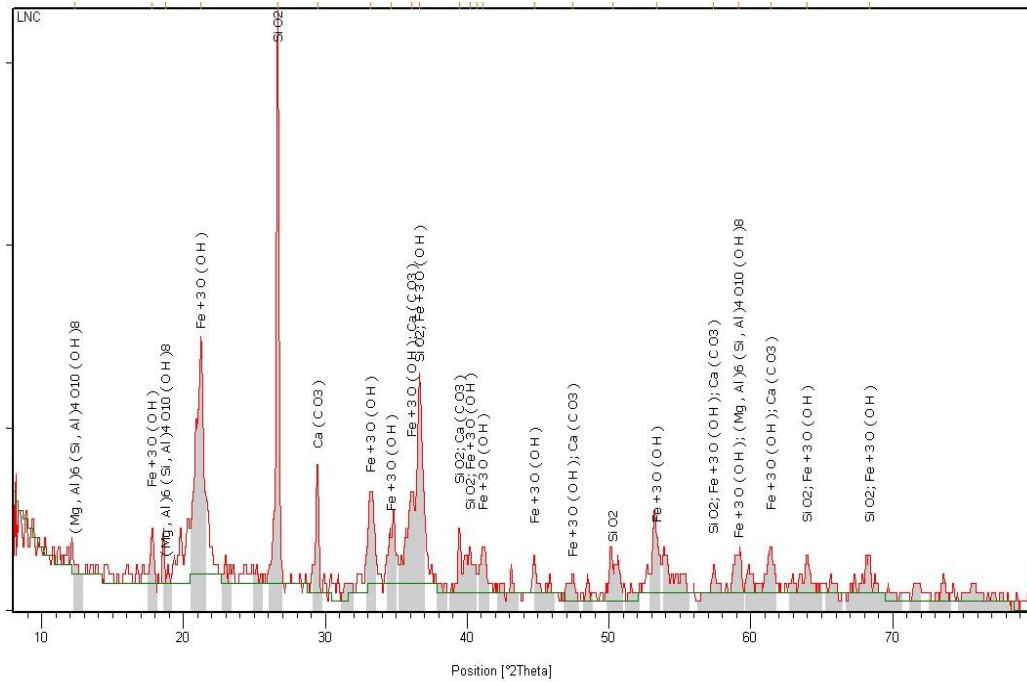
3.1.2.3. Mineralojik özellikleri

Cevher numunesinin mineralojik bileşimini belirlemek için X-Işınları Difratometre (XRD) analizi yapılmıştır. XRD analizi, SDÜ Jeotermal Araştırma Uygulama Merkezi Lab.’da bulunan PANalytical marka PW3040/X’Pert Pro model XRD cihazı ile gerçekleştirilmiştir. XRD analizi sonucunda cevherde baskın mineraller olarak götit (FeOOH) ve kuvarsın (SiO_2) bulunduğu, bunun dışında cevher numunesi kalsit

ve kil minerallerini içerdği gözlenmiştir. Cevher numunesinin XRD analiz sonucu Şekil 3.4’de gösterilmiştir.

Çizelge 3.2. Lateritik nikel cevherinin kimyasal analizi

Bileşik	%	Element	ppm
Al ₂ O ₃	4,1	Fe	32130
As ₂ O ₃	0,03	Ni	9400
BaO	0,02	Co	584
CaO	3,2	Cu	80
Co ₃ O ₄	0,08		
Cr ₂ O ₃	1,6		
CuO	0,01		
Fe ₂ O ₃	45,9		
K ₂ O	0,2		
MgO	1,7		
MnO	0,3		
Na ₂ O	<0,1		
NiO	1,20		
P ₂ O ₆	<0,1		
SO ₃	0,2		
SiO ₂	30,4		
TiO ₂	0,1		
V ₂ O ₅	0,02		
ZnO	0,04		
Kızdırma Kaybı	10,9		



Şekil 3.4. Cevher numunesinin XRD analizi sonucu

3.2. Mikroorganizma Türleri ve Özellikleri

3.2.1. Bakteri kültürleri

Lateritik nikel cevherinin biyoliğinde asidofilik mezofilik kültürler kullanılmıştır. Laboratuvar çaptaki çalışmalar kapsamında literatürde en fazla kullanılan ve oksidasyon kapasitesiteleri yüksek olan mikroorganizmalar seçilmiştir. Bakteri kültürlerinin tamamı, Deutsche Sammlung Von Mikroorganismen und Zellkulturen (DSMZ, Almanya)'den saf kültürler olarak temin edilmiştir.

Deneysel çalışmalar kapsamında kullanılan bakteri kültürleri; *At. ferrooxidans* (DSM 583), *At. thiooxidans* (DSM 504), *L. ferrooxidans* (DSM 2705) ve bu bakterilerin karışımı olan *At. ferrooxidans*+*At. thiooxidans* kullanılmıştır. Bakteri kültürleri Çizelge 3.3'de verilen besin ortamında çoğaltılmışlardır.

Çizelge 3.3. Mezofilik bakteri kültürleri için kullanılan besin ortamı

(NH ₄) ₂ SO ₄	0,4 g/L
MgSO ₄ .7H ₂ O	0,4 g/L
KH ₂ PO ₄	0,2 g/L
KCl	0,1 g/L
pH	1,8 ^a -2,1 ^b
FeSO ₄ .7H ₂ O ¹	55,6 g/L (200 mM)
Elementer sülfür ²	10 g/L

¹ *At. ferrooxidans* ve *L. ferrooxidans* bakteri kültürlerinin besin ortamında kullanılmıştır.

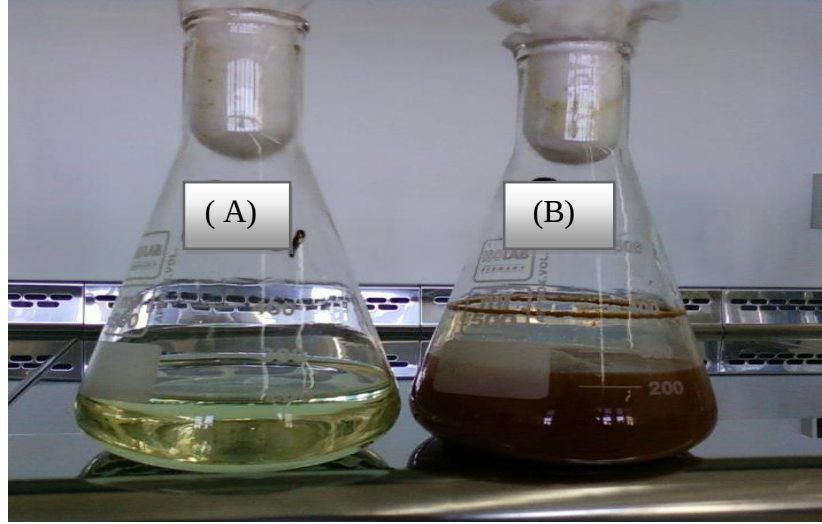
² *At. thiooxidans* ve karışık kültürün besin ortamında kullanılmıştır.

Biyoliç deneylerinden önce Çizelge 3.3'de verilen besin ortamında bakterilerin çoğaltılmaları işlemi 500 ml'lik Erlenmayer flask'larda 250 ml'lik çalışma hacminde gerçekleştirilmiştir. 250 ml hacminde hazırlanan besin ortamında 121 °C sıcaklıkta ve 1 atm basınç altında 15 dk otoklavda (Şekil 3.5) sterilize edilmiştir. Fe konsantrasyonu 121 °C sıcaklıkta bozunmaya uğraması nedeniyle, pH 1,2'ye ayarlanarak 112 °C ve 1 atm basınç altında 30 dk otoklavda sterilize edilmiştir. Elementel sülfür ise 80 °C sıcaklıkta 4 saat etüvde bekletilerek besin ortamına ilave edilmiştir.

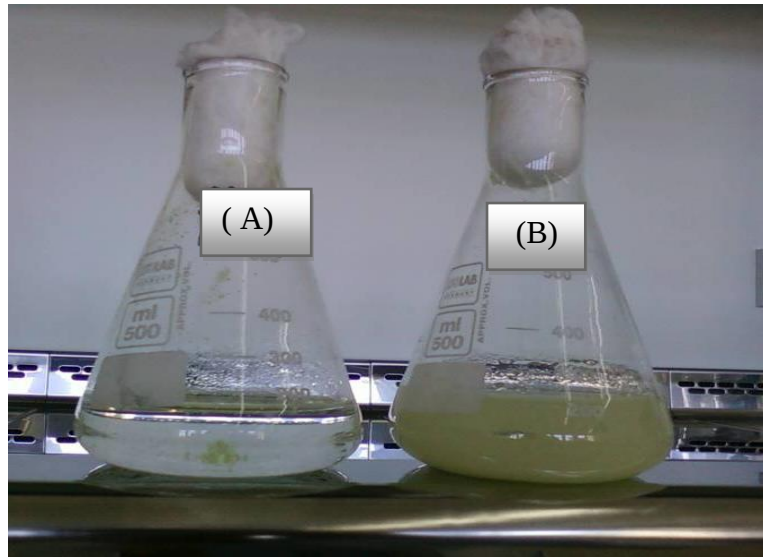


Şekil 3.5. Sterilizasyon işlemlerinin gerçekleştirildiği Hirayama marka 50 L kapasiteli otoklav

Sterilizasyon işleminden sonra DSMZ'den alınan saf bakteri kültürleriyle besin ortamına ekim yapılmıştır. Bakterilerin belirtilen ortamlarda çoğalmaları için yaklaşık 5 ile 7 gün arasında 130 d/dk'da ve kültürlerin en uygun gelişme sıcaklığına 30 °C ayarlanmış Sanyo Gallenkamp marka çalkalamalı inkübatörde bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda gelişen mikroorganizmaların bulunduğu ortamlardan 25 ml (%10 hacim/hacim) alınarak yeni hazırlanan besin ortamına (225 ml) aktararak alt kültürler oluşturulmuştur. Bu işlem laboratuvarında steril şartlarda, en az 3-4 kez kademeli şekilde tekrar edilerek gerçekleştirilmiştir. Karışık kültür ise, saf kültürlerden aynı hacimsel oranda alınarak oluşturulmuştur. Bakteri kültürlerinin gelişimi sırasında meydana gelen demir ve sülfür oksidasyonları Şekil 3.6 ve 3.7'de gösterilmiştir.



Şekil 3.6. (A) Bakteri içermeyen steril kontrol besiyeri, (B) *At. ferrooxidans* türü bakterinin demir(II) içeren besiyerinde 7. gün sonundaki demir oksidasyonu



Şekil 3.7. (A) Bakteri içermeyen steril kontrol besiyeri, (B) *At. thiooxidans* türü bakterinin sülfür (S^0) içeren besiyerinde 7. gün sonunda sülfür oksidasyonu

3.2.2. *Aspergillus niger*

Deneysel çalışmalarda kullanılan *Aspergillus niger* (*A. niger*) fungusu Prof. Dr. Osman Sağdıç'tan (YTÜ Gıda Mühendisliği Bölümü) saf halde temin edilmiştir. *A. niger* saf halde ilk olarak Merck marka patates dekstrozu agar (PDA) katı besiyeri kullanılarak hazırlanmış (39 g/l) steril Petri kaplarına sürme yöntemiyle ekim yapılmış ve 30 °C sıcaklıkta 15 gün boyunca inkübatörde/etüvde (Şekil 3.8)

bekletilerek gelişimleri sağlanmıştır. Katı besiyer üzerine sürülerek geliştirilen *Aspergillus niger* fungusunun 15. gün sonundaki gelişimi Şekil 3.9’de verilmiştir.



Şekil 3.8. *A. niger*’in katı besiyerinde gelişimi için kullanılan inkübatör/etüv



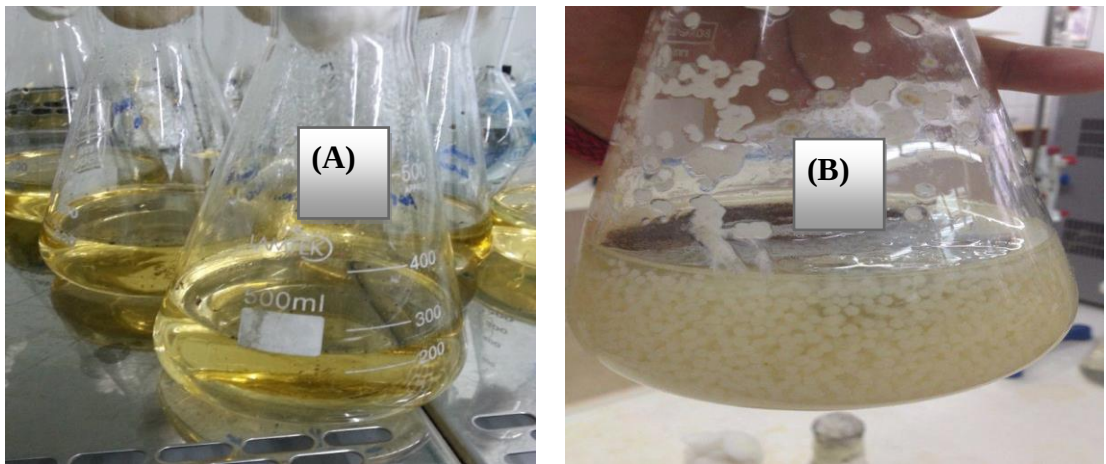
Şekil 3.9. *A. niger* fungusunun katı besiyeri içerisinde 7. gün sonundaki gelişimi

Katı besiyerinde üretilen *A. niger* fungus lif ortamına hazır hale getirmek için sıvı besiyere ekilmiştir. *A. niger* fungusunun sıvı besiyer içeriği Çizelge 3.4’de verilmiştir.

Çizelge 3.4. *A. niger* fungusunun gelişi için kullanılan sıvı besiyerinin içeriği

KH ₂ PO ₄	0,5 g/L
MgSO ₄ .7H ₂ O	0,025 g/L
KCI	0,025 g/L
NaNO ₃	1,5 g/L
Maya özü (yeast extract)	1,6 g/L
Sukroz (şeker)	100 g/L
pH	6,5-7,0

Biyoliç deneylerinden önce Çizelge 3.4’de verilen besin ortamında *A.niger* gelişim/çoğaltım işlemi 500 ml’lik Erlenmayer flask’larda 250 ml’lik çalışma hacminde gerçekleştirilmiştir. 250 ml hacminde hazırlanan besin ortamında 121 °C sıcaklıkta ve 1 atm basınç altında 15 dak otoklavda (Şekil 3.5) sterilize edilmiştir. Sterilizasyon işleminden sonra belirtilen ortamda çoğalmaları için yaklaşık 7 gün 130 d/dk ve 30 °C sıcaklığa ayarlanmış Sanyo Gallenkamp marka çalkalamalı inkübatörde bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda gelişen *A.niger* bulunduğu ortamdan 25 ml (%10 hacim/hacim) alınarak yeni hazırlanan besin ortamına (225 ml) aktarılılarak alt kültürler oluşturulmuştur. Bu işlem laboratuvarında steril şartlarda, en az 3-4 kez tekrar edilerek gerçekleştirilmiştir. *A.niger* fungusunun sıvı besiyerinde gelişimi Şekil 3.10’da gösterilmiştir.



Şekil 3.10. (A) *A. niger*’in ekim yapılmadan öncesi sıvı besiyeri (B) 7. gün sonunda *A. Niger*’in gelişimi ve misel oluşumları

3.3. Biyoliç Deneyleri

Biyoliç deneyleri 225 ml besin ortamına 25 ml aşılama ve %1-10 (ağırlık/hacim) cevher içeren 500 ml Erlenmayerlerde gerçekleştirilmiştir. Aşılamadan önce çözelti 121 °C ve 1 atm basınç altında 15 dk otoklavda bekletilerek sterilizasyon sağlanmıştır. Bakteri kültürleri için başlangıç pH'ı 10 N H₂SO₄ ile 1,8 (*At. ferrooxidans*, *L. ferrooxidans*) ve 2,1 (*At. thiooxidans* ve karışık kültür) ayarlanmıştır. Tüm deneysel çalışmalarda analitik saflıkta kimyasalar (Merck) ve ultra saf su kullanılmıştır. Erlenmayerler, 30 °C ve 130 d/dk'ya ayarlanmış SANYO Gallenkamp marka çalkalamalı inkübatöre yerleştirilmiştir. Ayrıca bakteri ve fungus içermeyen kontrol testleri de steril şartlar altında gerçekleştirilmiştir(Çizelge 3.5).



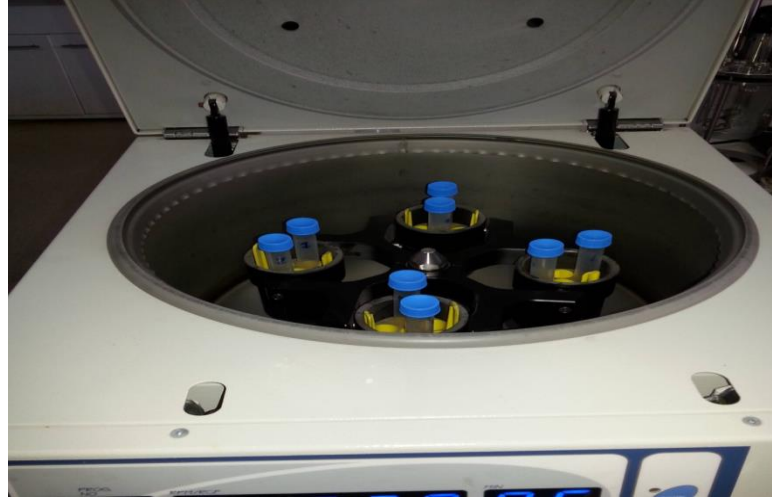
Şekil 3.11. SANYO Gallenkamp marka çalkalamalı inkübatörün görünümü

Çizelge 3.5. Biyoliç deneylerinde uygulanan sabit ve değişken parametreler

Parametreler	
Sıcaklık (sabit)	30 °C
Karıştırma hızı (sabit)	130 d/dk
Başlangıç pH'ı (sabit)	1,8 (<i>At. ferrooxidans</i> , <i>L. ferrooxidans</i>) 2,1 (<i>At. thiooxidans</i> ve karışık kültür) 7,0 (<i>A. niger</i>)
Süre (sabit)	40 gün
Katı oranı (değişken)	%1, %2, %3, %4, %5, %7, %10
Sukroz(şeker) oranı (değişken)	%10, %15, %20, %25, %30 (<i>A. niger</i>)
Elementel kükürt oranı (değişken)	%1, %3, %5, %7, %10 (<i>At. thiooxidans</i> ve karışık kültür)
Mikroorganizma tipi	<i>At. ferrooxidans</i> , <i>L. ferrooxidans</i> <i>At. thiooxidans</i> ve karışık bakteri kültürü <i>A. niger</i>

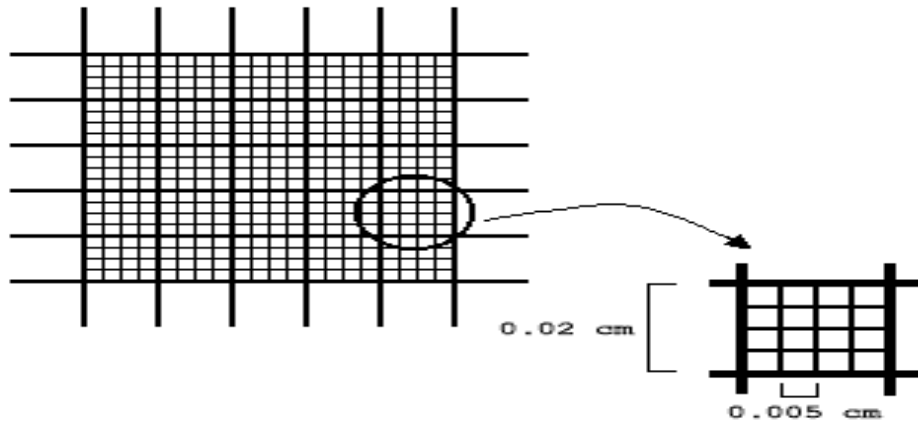
3.4. Analiz Yöntemleri

Tüm deneylerde analitik mertebede kimyasal maddeler ve saf su kullanılmıştır. Kimyasal analizler için ise ultra saf su kullanılmıştır. Biyoliç deneyleri boyunca çözeltilerde nikel, kobalt, toplam demir, demir(II) ve demir(III) konsantrasyonları, pH, bakteri ve mantar gelişimi gözlenmiştir. Biyoliç çözeltilisinden 5 ml örnek 3 gün arayla periyodik olarak Erlenmeyerlerden alınmış ve çözeltiliden katı kısmı uzaklaştırmak için 5 dakika 4.000 d/dk hızda Nüve marka santrifüj cihazında santrifüj edilmiştir (Şekil 3.12).



Şekil 3.12. Çözeltiden katı kısmı uzaklaştırmak için kullanılan santrifüj cihazı

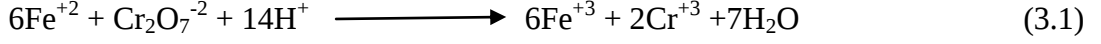
Bakteri kültürlerinin gelişimi, SOIF marka trinoküler mikroskopta Thoma Lamı kullanılarak direkt sayım yöntemi ile periyodik olarak gözlenmiştir (Şekil 3.13). Mikroskopik sayım yöntemi, popülasyondaki ölü hücreler veya yaşayan hücrelerin sayıları hakkında herhangi bir bilgi sağlamayıp sadece toplam bakteri sayısı (ölü+canlı) hakkında bilgi vermektedir. *A. niger* kültürünün gelişimi, kuru ağırlıkları belirlenerek hesaplanmıştır.



Şekil 3.13. Bakteri Sayım Lamı Şematik Gösterimi (Arslan, 2008)

Çözeltideki demir(II) konsantrasyonu, potasyum dikromatla ($K_2Cr_2O_7$) titrasyon yapılarak belirlenmiştir (Erdem ve Baylut, 1978). Titrasyonda indikatör olarak sodyum difenilamin sülfonat (%0,2 ağırlık/hacim) kullanılmıştır. Bu indikatörün indirgenmiş yapıda renksiz olan çözeltisi, yükseltgenmiş halde mavi renklidir. Demir(II) iyonlarının dikromat ile titrasyonunda öncelikle oluşan Cr(III)'ün yeşil

rengi (demir(II) ile menekşe rengi) izlenir. İndikatör renksizdir. Ancak, dikromat fazlası ile renk değiştirir ve dönüm noktasında menekşeden-maviye renk dönüşümü izlenir. Demir(II)'nin dikromatla titrasyon reaksiyonu Tepkime 3.1'de gösterilmiştir.



Çözeltideki demir(III), toplam demirden demir(II)'nin çıkarılması ile hesaplanmaktadır.

Çözeltinin pH'ı ve redoks potansiyeli Thermo Orion marka 420A+ pH/mV/ORP cihazı ile belirlenmiştir. Thermo Orion marka 420Aplus pH/mV/ORP cihazı ile yapılan pH ve redoks potansiyelinin belirlenmesinde sırasıyla Orion 9135BN AquaPro Epoxy flat pH elektrodu ve Orion 9678BN Epoxy body platinyum redoks elektrodu kullanılmıştır (Şekil 3.14).



Şekil 3.14. Thermo Orion marka 420A+ pH/mV/ORP cihazı görünümü

Çözeltide nikel, kobalt ve demir konsantrasyonu, SDÜ Jeotermal Enerji, Yeraltısuyu ve Mineral Kaynakları Araştırma ve Uygulama Merkezi Lab.'da bulunan Perkin Elmer marka DV2100 model İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES) cihazı kullanılarak belirlenmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Tez çalışması kapsamında ilk olarak katı oranının metallerin (Ni, Co, Fe) çözünme verimlerine etkisi incelenmiştir. Üç farklı mezofilik bakteri (*At. ferrooxidans*, *L. ferrooxidans*, *At. thiooxidans*) ve *Aspergillus niger* fungusu ile %1-10 (ağırlık/hacim) katı oranlarında deneyler uygulanmıştır. Ayrıca tez kapsamında *At. thiooxidans* ve karışık kültür (*At. thiooxidans*+ *At. ferrooxidans*) ile %1-10 kükürt oranlarında ve *Aspergillus niger* ile %10-30 süktroz oranlarında deneyler gerçekleştirilerek, kükürt ve süktroz oranının mikroorganizma gelişimine ve metal çözünmesine etkileri incelenmiş, elde edilen bulgular ayrı ayrı bölümler altında toplanmış ve tartışılmıştır.

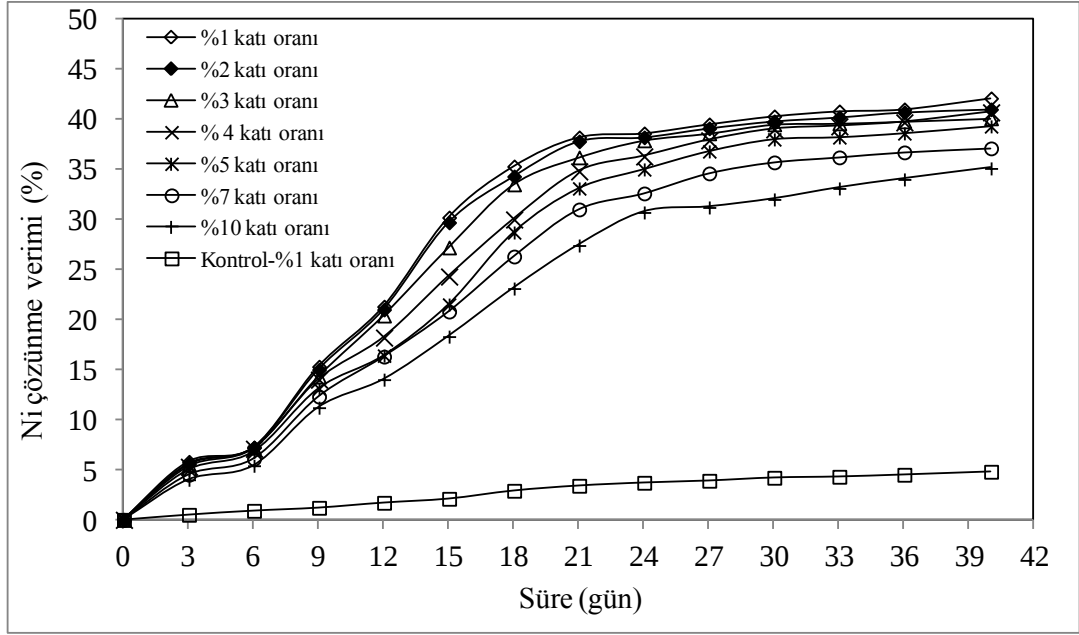
4.1. Mezofilik Bakteriler İle Yapılan Biyoliç Testleri

4.1.1. Katı oranın etkisi

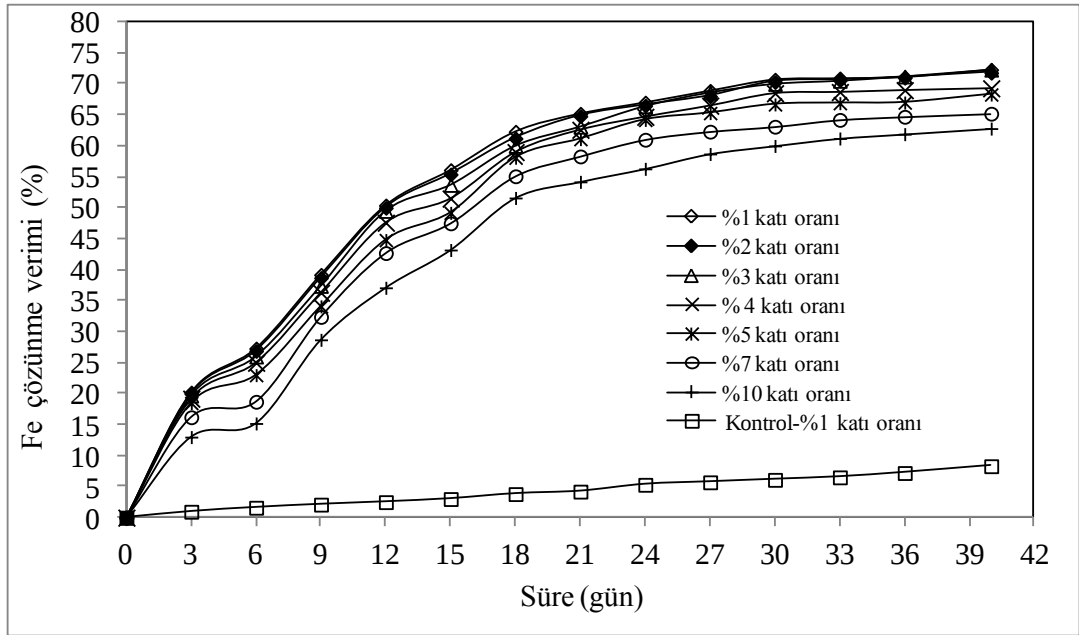
4.1.1.1. *At. ferrooxidans* ile yapılan biyoliç testleri

Lateritik nikel cevherinin farklı katı oranlarında (%1-10 ağırlık/hacim) *At. ferrooxidans* ile yapılan biyoliç deneyleri boyunca elde edilen Ni, Co ve Fe çözünme verimleri Şekil 4.1-4.3’de verilmiştir.

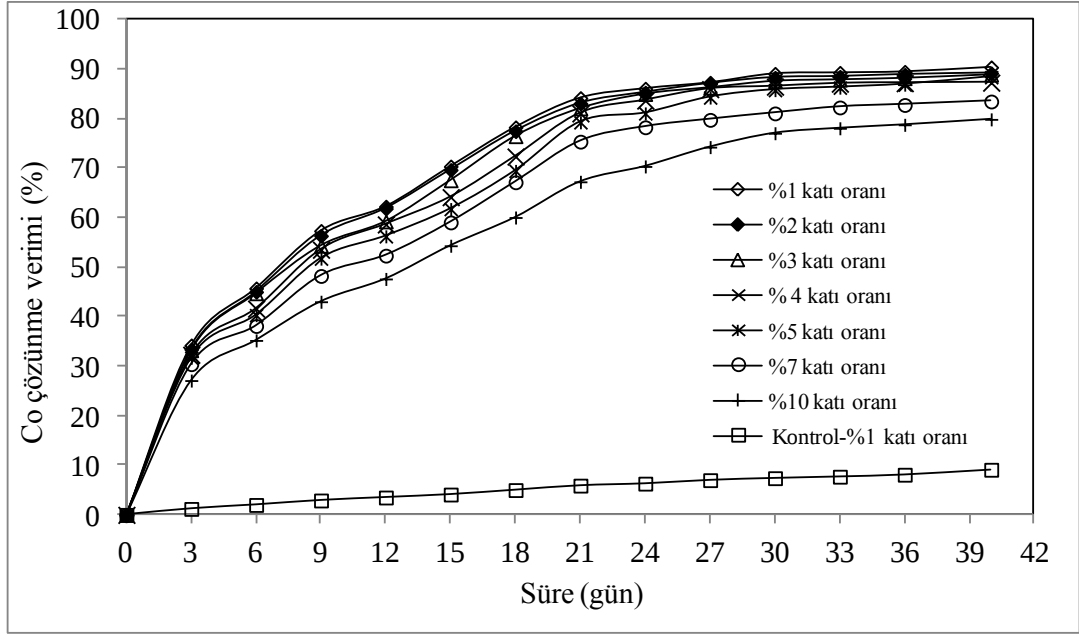
At. ferrooxidans ile yapılan biyoliç deneylerinde katı oranı arttıkça metal çözünme verimlerinin düştüğü belirlenmiştir. Tüm katı oranlarında 27. günden sonra Ni, Co ve Fe çözünme hızları azalmaktadır. Genel olarak biyoliç işleminde kullanılan bakteriler; ototrofik ve aerobik şartlarda geliştiklerinden, gelişimleri ve ferros demirin ve/veya sülfürün oksidasyonu sırasında CO₂ ve O₂ gerek duymaktadırlar. Bakterilerin gelişimleri için gerekli O₂ ve CO₂’in katı oranın artışıyla liç ortamında bulunabilirliği azalması sebebiyle, katı oranın artmasıyla metal çözünme veriminin düştüğü bir çok çalışmada belirtilmiştir (Boon ve Heijnen, 1998; Boon vd., 1998; Gomez vd., 1999). Katı oranı arttıkça metal çözünmesinde azalmanın nedeni ortamda asit tüketen minerallerin artması veya bakteri aktivitesini sınırlandırıcı CO₂ ve O₂ azalması etkenlerinin oluşması ile ilgili olabilir. Yapılan biyoliç testlerinde 40. günün sonunda en yüksek nikel çözünme verimi %1 katı oranında %42,1 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.1. *At. ferrooxidans* ile yapılan biyoliç işleminde nikel çözünme verimi



Şekil 4.2. *At. ferrooxidans* ile yapılan biyoliç işleminde demir çözünme verimi



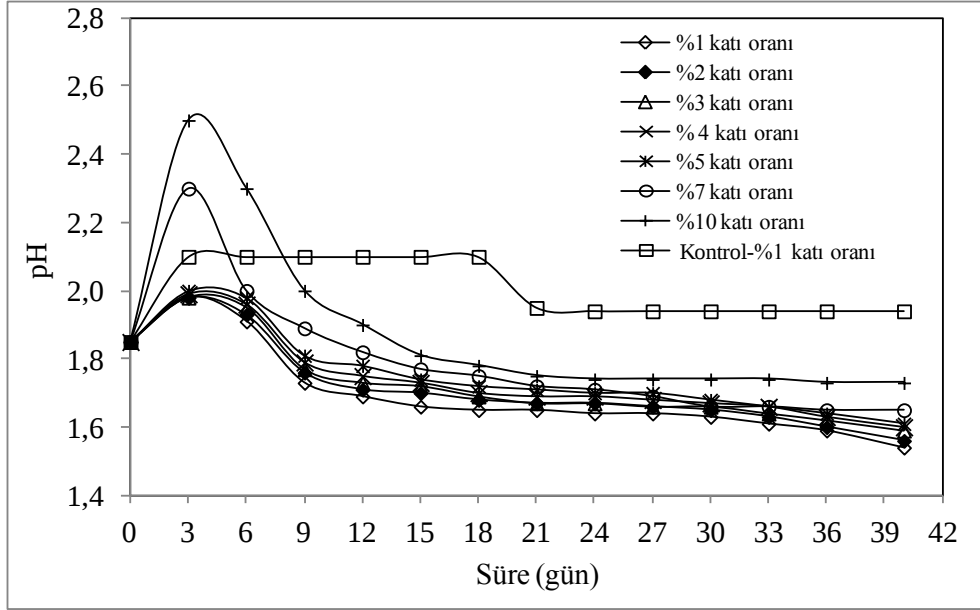
Şekil 4.3. *At. ferrooxidans* ile yapılan biyoliç işleminde kobalt çözünme verimi

Demir ve kobalt çözünme verimleri, nikel oranla daha yüksek gerçekleşmiştir (Şekil 4.1-4.3). *At. ferrooxidans* ile 40 gün süren biyoliç deneyleri sonunda en yüksek metal çözünmesi kobaltta elde edilmiş olup, %1 katı oranında kobalt çözünme verimi %90,3'tür (Şekil 4.3). Bakteri ile yapılan deneyler sonunda demir çözünme verimleri %62,8 (%10 katı oranı) ile %72,3 (%1 katı oranı) arasında değişmektedir. Bakteri içermeyen kontrol testlerinde 40. gün sonunda %7,4 Ni, %9,5 Fe ve %10,1 Co çözünmüştür.

Tüm katı oranlarında 3. güne kadar pH artmasına karşın, bu süreden sonra pH sürekli azalmıştır (Şekil 4.4). İlk başta pH artışının nedeni olarak asit tüketen minerallerin bulunması ve/veya Fe^{+2} 'in Fe^{+3} 'e oksidasyonu nedeniyle olduğu söylenebilir. Katı oranına bağlı olarak pH değişimleri incelendiğinde, belirgin bir farkın olmadığı görülmüştür. En fazla pH düşüşü %1 katı oranında olup, 40. gün sonunda 1,54 olarak gerçekleşmiştir (Şekil 4.4).

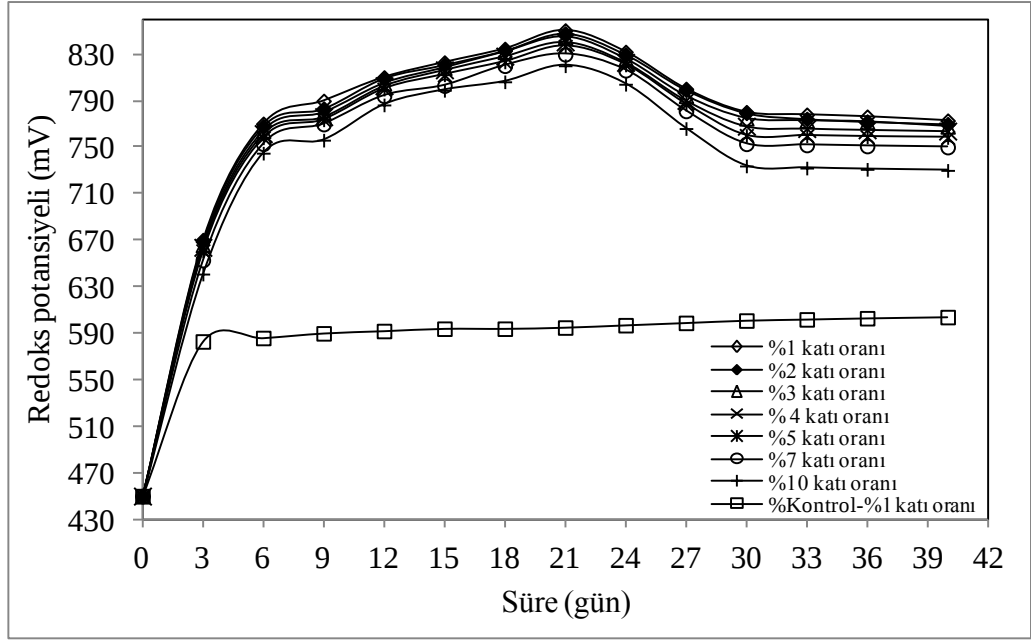
Bakteri içermeyen kontrol testlerinde cevher içerisinde bulunan asit tüketen mineraller (kalsit, dolomit vs.) sebebiyle başlangıçta pH'da yükselme olmuş ve daha sonra pH'da bir düşüş meydana gelmiştir. Literatürde yapılan çalışmalarda ise bakteri içermeyen kontrol testlerinde pH'ın zamanla arttığı vurgulanmıştır (Wei vd.,

1997). %1 katı oranında yapılan bakterisiz kontrol testinde 40. gün sonunda pH 1,85’den 1,94’e yükselmiştir..



Şekil 4.4. *At. ferrooxidans* ile yapılan biyoliç işleminde katı oranına göre pH değişimi

Biyoliç işlemlerinde demir oksitleyici bakterilerin en önemli gelişim göstergesi redoks potansiyelidir. Biyoliç ortamının redoks potansiyelinde artışın olması Fe^{+3}/Fe^{+2} oranının giderek artmasının ve bakteriyel gelişimin bir göstergesidir (Filali-Meknasi vd., 2000). Demir oksitleyici bakteriler, ortamdaki cevher (pirit vs. sülfürlü mineralleri içeren) üzerinde enzimatik etkisiyle veya dışarıdan ilave edilen demir(II)'yi kullanması ile ilişkilidir. Sülfürlü cevherler ile yapılan biyoliç veya biooksidasyon işlemlerinde redoks potansiyel değerinin devamlı arttığı görülmüştür (Deveci vd. 2003; Çiftçi, 2008). Bunun en önemli sebebi sülfürlü cevherlerin içerisinde bakterilerin Fe^{+2} 'yi Fe^{+3} 'e dönüştürebilecek cevher/besin kaynağının bulunmasıdır. Lateritik nikel cevherinde böyle bir kaynak bulunmadığı için redoks değerleri düşmektedir. Şekil 4.5’de görüldüğü üzere tüm katı oranlarında başlangıçta redoks potansiyeli 450 mV olarak ölçülmüştür.

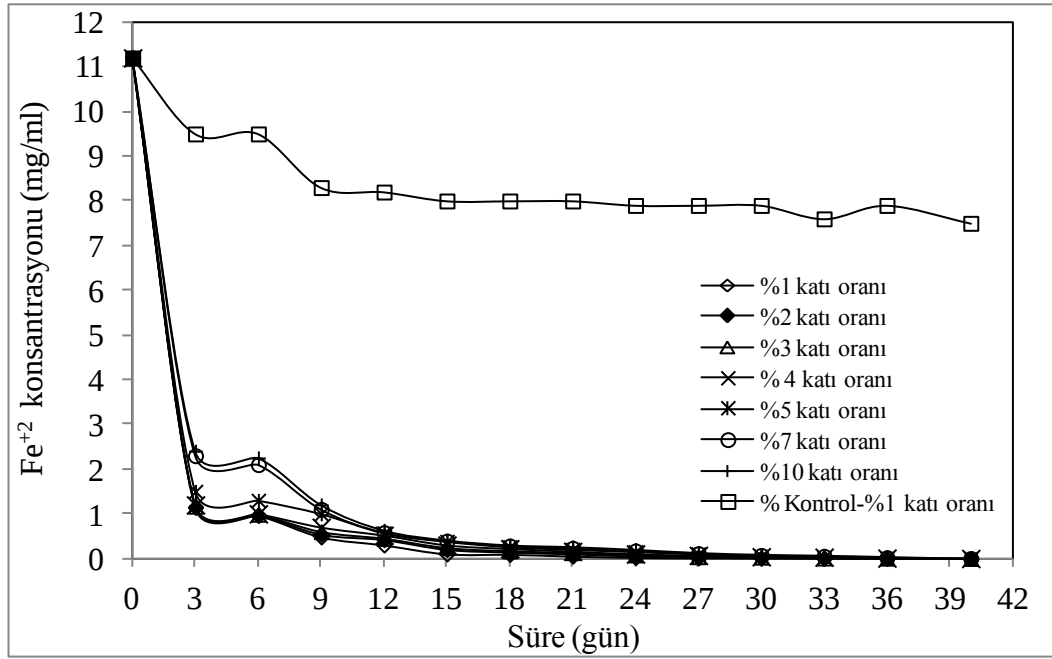


Şekil 4.5. *At. ferrooxidans* ile yapılan biyoliç işleminde katı oranının göre redoks potansiyelinin değişimi

At. ferrooxidans ile yapılan biyoliç deneylerinde tüm katı oranlarında 21. güne kadar redoks potansiyeli artmış ve bu süreden sonra azalmıştır (Şekil 4.5). Bakteri içeren tüm katı oranlarında deneyler boyunca redoks potansiyel değerleri birbirine yakın gerçekleşmiştir. 21. günün sonunda en yüksek redoks potansiyeli değeri %1 katı oranında 850,6 mV olarak ölçülmüştür. Aynı katı oranında 40. gün sonunda %1 katı oranında redoks potansiyeli 773 mV'dur. Bunun da en önemli sebebi ortamda demir(II) konsantrasyonunun azalması olabilir. Kontrol testinde 40. gün sonunda redoks potansiyeli 450 mV'dan 604 mV'a yükselmiştir. Bu artışın nedeni olarak ortamdaki Fe^{+2} 'nin liç işlemi boyunca Fe^{+3} 'e kimyasal oksidasyonundan kaynaklanıyor olabilir.

Lateritik nikel cevherinin mezofilik bakteriler ile biyoliç işlemlerinde en önemli sorun, bakterinin cevher içerisinde oksitleyebileceği ve/veya gelişimi için gerekli demir veya sülfürün bulunmamasıdır (Simate vd., 2010). Bakterinin yaşamsal aktivitesini devam ettirmesi, gelişmesi/çoğalması ve biyoliç işleminin gerçekleşebilmesi için biyoliç ortamına ilave edilecek Fe^{+2} veya elementel sülfürün etkisi önem arz etmektedir. Biyoliç başlangıcında ortama ilave edilen Fe^{+2} 'nin deney boyunca konsantrasyonunun değişimi Şekil 4.6'da verilmiştir. *At. ferrooxidans* ile yapılan deneylerin 3. gününde tüm katı oranlarında Fe^{+2} konsantrasyonu 3 mg/ml'nin

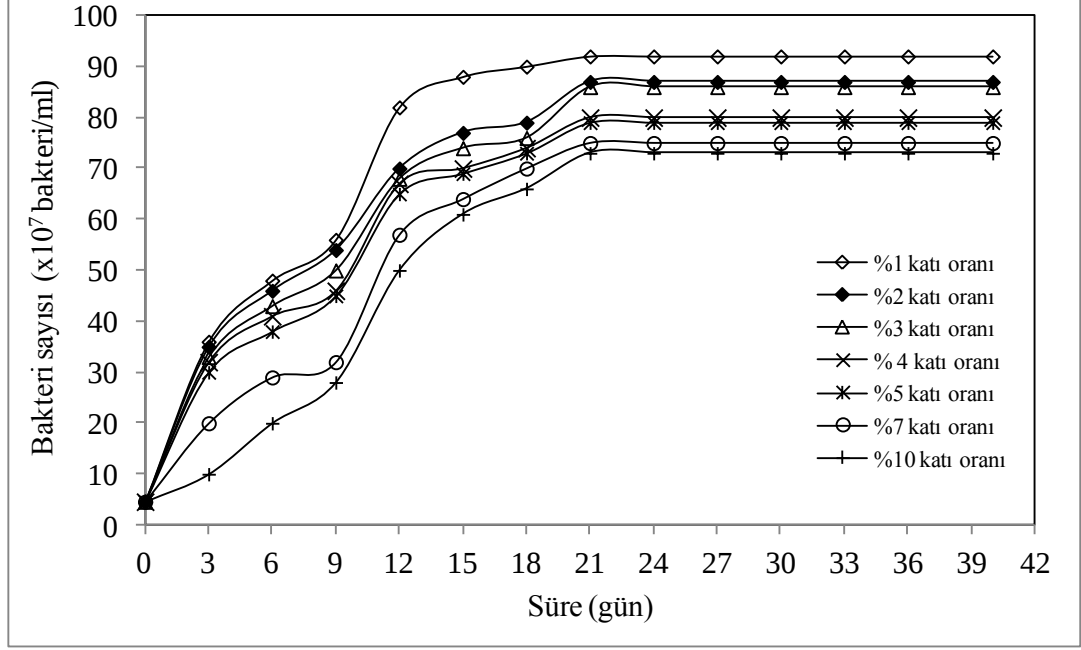
altına düşmüştür. Kontrol deneyi hariç bakteri ile gerçekleştirilen tüm katı oranlarında 15. günde ortamda bakterinin oksitleyebileceği Fe^{+2} 'nin neredeyse tükendiği saptanmıştır (Şekil 4.6). Tüm katı oranlarında deney süresince pH ve redoks potansiyelinin yakın değerlerde olmasının en önemli nedeni, bakterinin ortamdaki Fe^{+2} 'yi kısa sürede oksitlemesinden olduğu açıkça görülmektedir. %1 katı oranında gerçekleştirilen kontrol deneyinde 40. gün sonunda demir(II) konsantrasyonu 7,5 mg/ml'dir. Kontrol testi ile karşılaştırıldığında, bakteri içeren ortamda kısa sürede Fe^{+2} konsantrasyonunun azalması bakterinin oksidasyon etkinliğini ortaya koymaktadır (Şekil 4.6).



Şekil 4.6. *At. ferrooxidans* ile yapılan biyoliç işleminde katı oranına göre Fe^{+2} konsantrasyonunun değişimi

Biyoliç deneylerinde bakterilerin gelişimini sürekli takip etmek oldukça önemlidir. Bakteriler, uygun ortama ekildiği zaman belirli bir adaptasyon süresinden sonra hızlı bir şekilde çoğalmakta ve sayıları artmaktadır. Kükürdün/demirin bakteriyel oksidasyonun hızı, bakterinin gelişme hızıyla yakından ilişkilidir. Biyoliç sisteminde bakterilerin gelişimini etkileyen çeşitli faktörler bulunmaktadır. Ortamdaki besinler, ortamın pH'ı, sıcaklık, çözünmüş metal konsantrasyonu vb. faktörler bir bakteri kültürünün gelişimini etkilemekte ve belirlemektedir (Bailey ve Hansford, 1993; Garcia Frutos, 1998). Tüm katı oranlarında 15. günden sonra Fe^{+2} konsantrasyonunun ortamda oldukça azalması ile birlikte bakteri gelişimi de

yavaşlamıştır. En yüksek bakteri gelişimi %1 katı oranında $9,2 \times 10^8$ bakteri/ml olarak belirlenmiştir. Biyoliç deneylerinde bakteri aktivitesinin ne kadar önemli olduğu pH, redoks potansiyeli ve bakteri gelişimi değerleri ile ortaya konulmuştur. Nikel çözünme veriminin en fazla %40 olmasının en önemli sebebi olarak bakterinin gelişiminin 15. günden sonra önemli oranda azalması olarak gösterilebilir.



Şekil 4.7. *At. ferrooxidans* ile yapılan biyoliç işleminde katı oranına göre bakteri sayısının değişimi

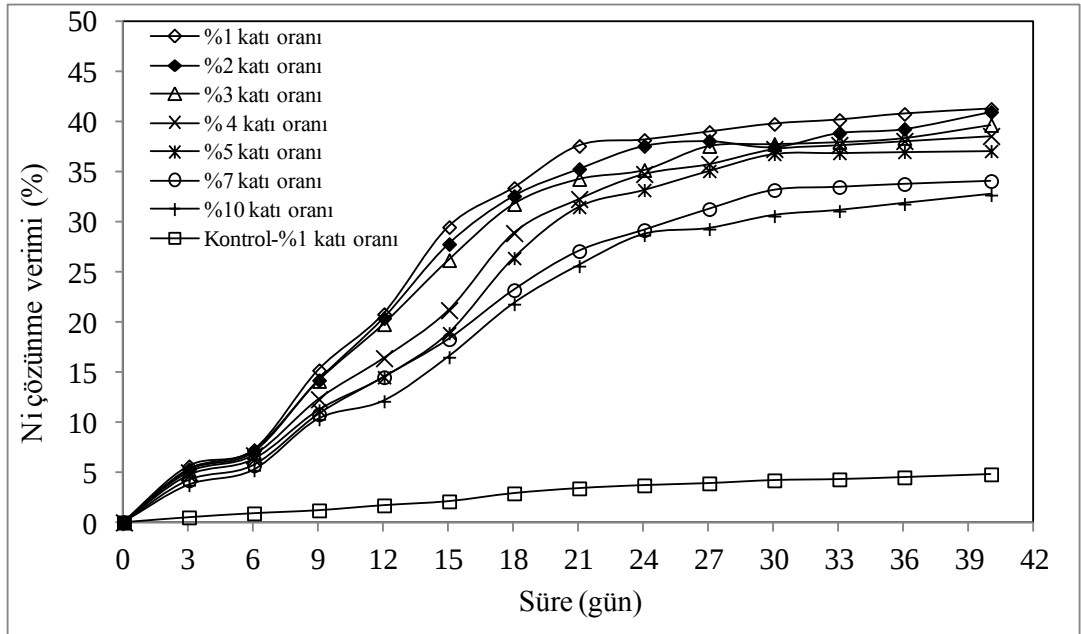
4.1.1.2. *L. ferrooxidans* ile yapılan biyoliç testleri

L. ferrooxidans ile farklı katı oranlarında (%1-10 ağırlık/hacim) yapılan biyoliç deneyleri boyunca elde edilen metal çözünme verimleri Şekil 4.8-4.10'da verilmiştir.

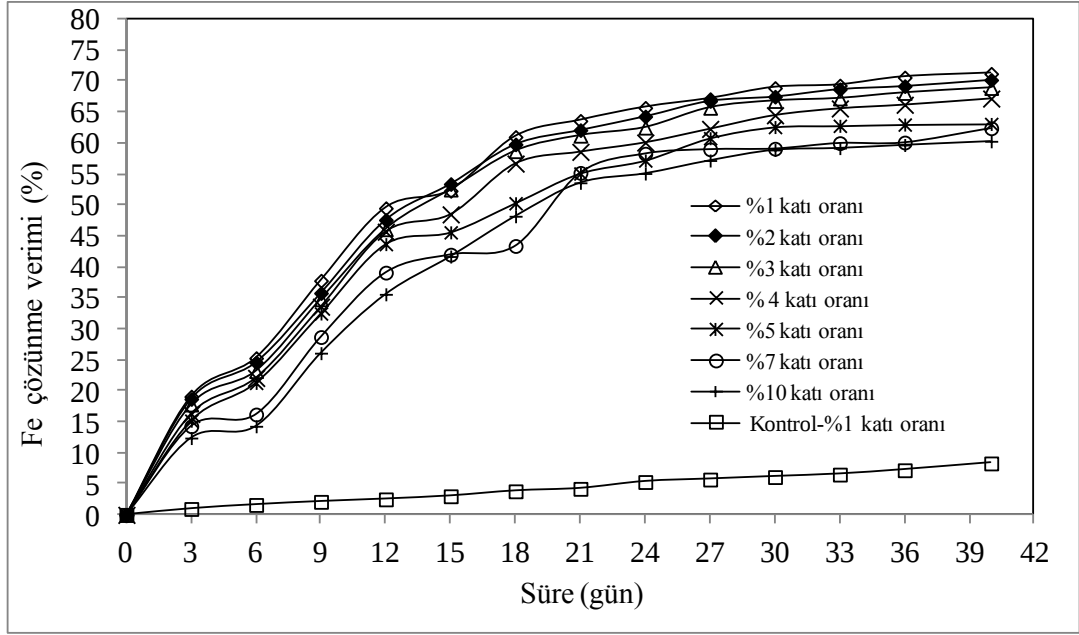
Şekil 4.8-4.10'dan görüldüğü üzere, katı oranı arttıkça metal çözünme verimleri azalmıştır. *L. ferrooxidans* ile elde edilen metal çözünme verimleri, *At. ferrooxidans* ile elde edilen değerlere yakın şekilde gerçekleşmiştir. *L. ferrooxidans* türü bakterinin sıcaklık artışına toleransı *At. ferrooxidans*'a göre daha iyi olmasına karşın, biyoliç işlemlerin uygulandığı 30 °C sıcaklıkta *At. ferrooxidans*'ın etkinliğinin daha yüksek olduğu literatürde vurgulanmıştır (Qin vd., 2009; Cameron vd., 2010). Farklı katı oranlarında *L. ferrooxidans* ile yapılan biyoliç işlemlerinde nikel çözünme verimleri %35,1 ile %41,3 arasında gerçekleşmiştir. Biyoliç deneyleri boyunca nikel

ve demire göre kobaltta daha yüksek çözünme verimi elde edilmiştir. %1 katı oranında 40. gün sonunda %90,3 kobalt çözünmesi gerçekleşirken, nikel ve demir çözünme verimleri ise sırasıyla %40,0 ve %71'dir. *L. ferrooxidans* ile yapılan biyoliç deneylerinde 21. güne kadar metal çözünme verimleri artmasına karşın, bu süreden sonra yavaşladığı görülmüştür.

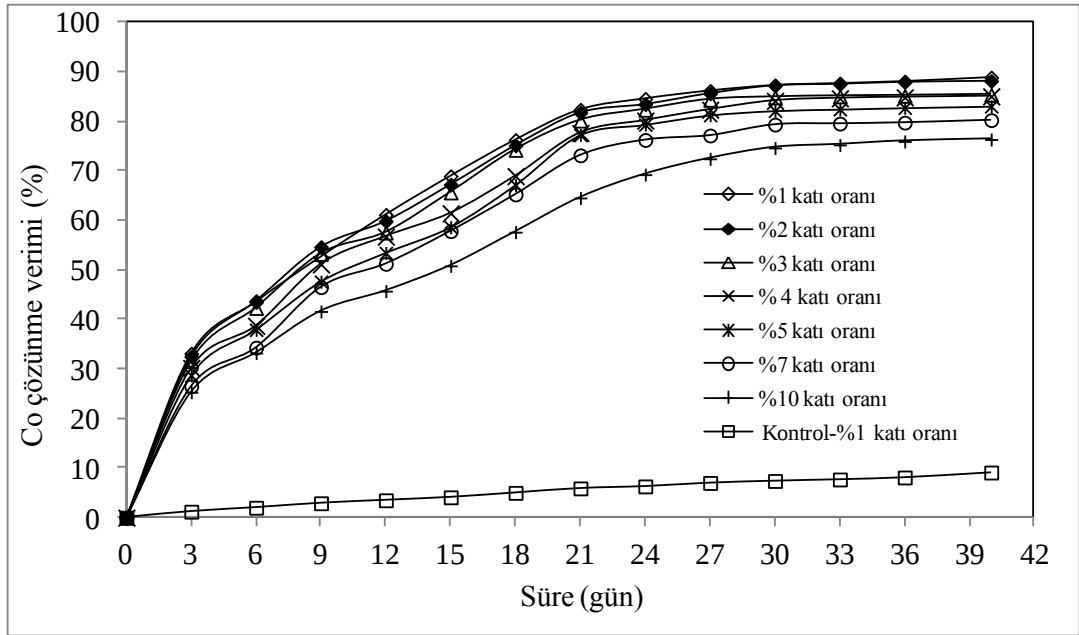
L. ferrooxidans ile yapılan biyoliç deneylerinde pH değişimleri *At. ferrooxidans* ile yapılan deneylerdekine benzer şekilde gerçekleşmiştir. Katı oranının artması ile biyoliç deneyleri boyunca ortam pH'nın arttığını, ancak belirgin bir pH farklılığının olmadığı söylenebilir. En düşük pH değeri %1 katı oranında 1,58 olarak belirlenmiştir (Şekil 4.11).



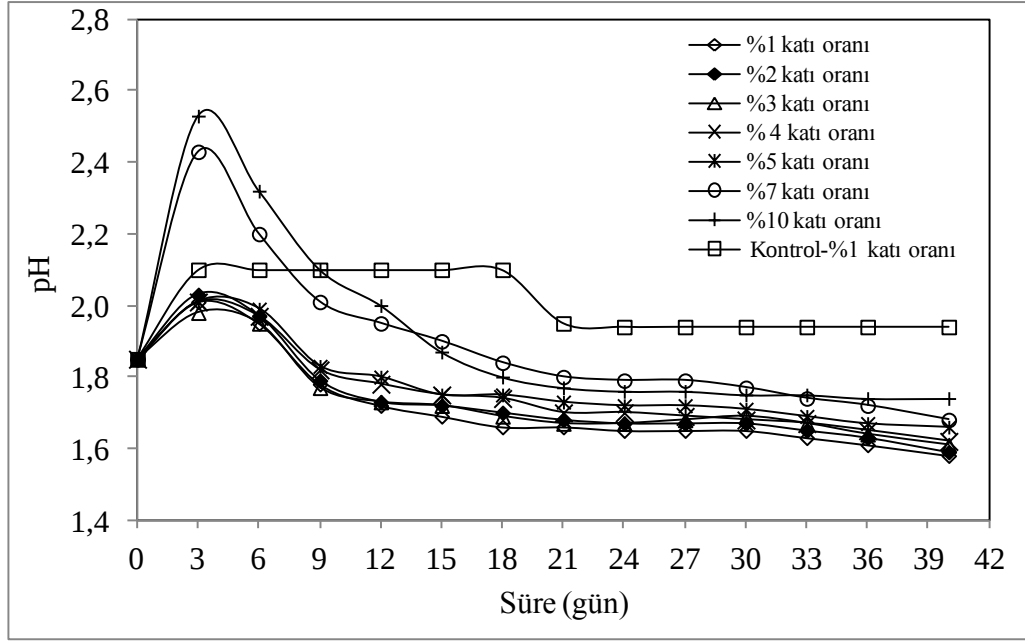
Şekil 4.8. *L. ferrooxidans* ile yapılan biyoliç işleminde nikel çözünme verimi



Şekil 4.9. *L. ferrooxidans* ile yapılan biyoliç işleminde demir çözünme verimi



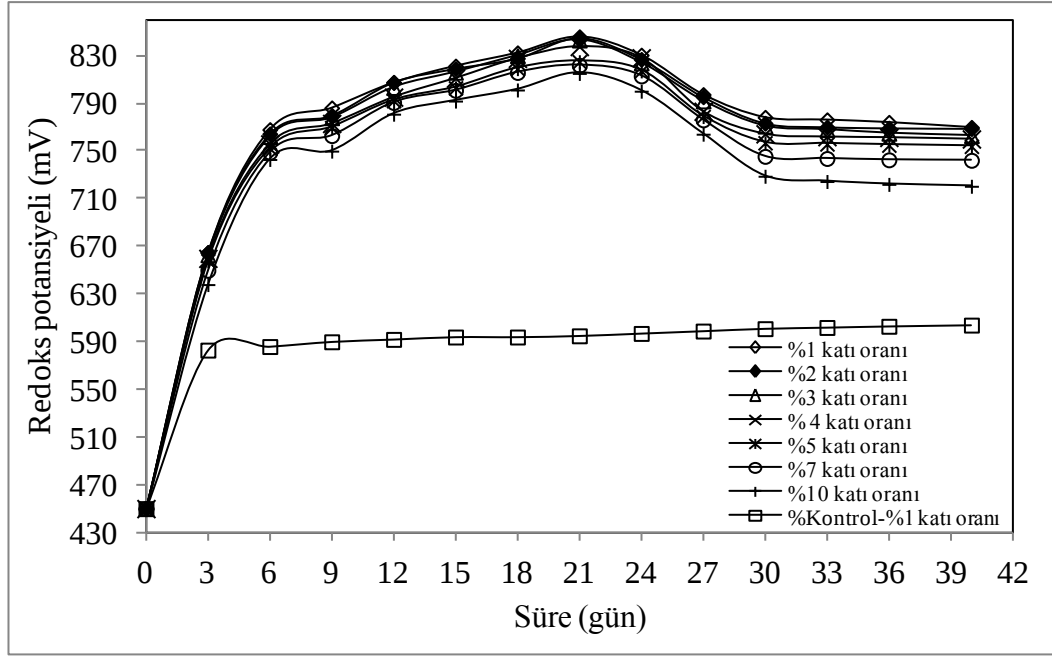
Şekil 4.10. *L. ferrooxidans* ile yapılan biyoliç işleminde kobalt çözünme verimi



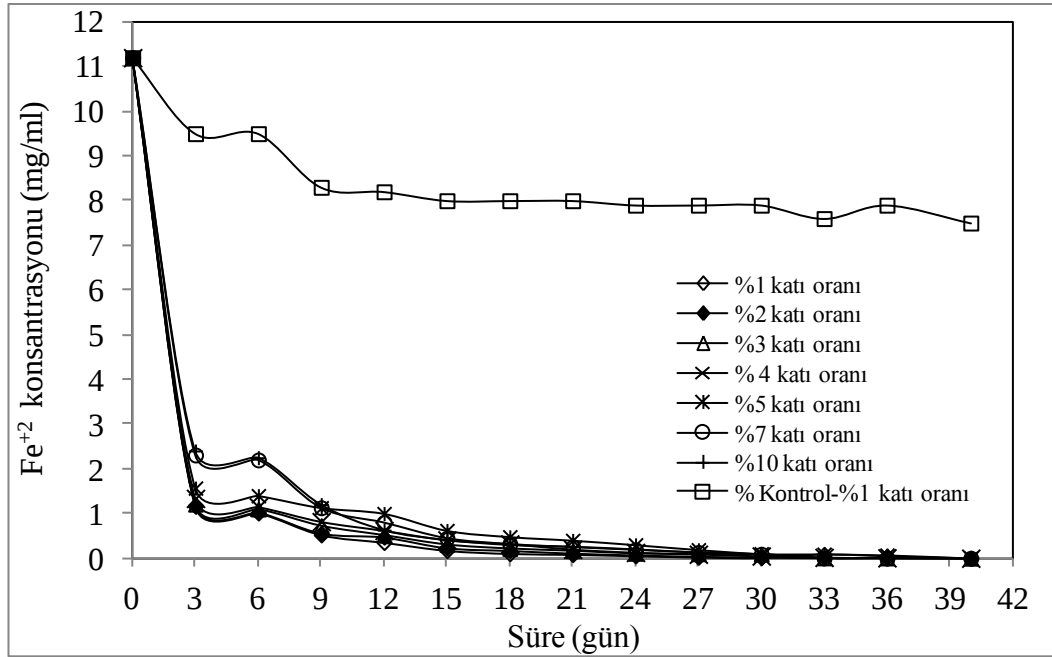
Şekil 4.11. *L. ferrooxidans* ile yapılan biyoliç işleminde katı oranına göre pH değişimi

Katı oranı arttıkça ortamın redoks potansiyel değerlerinde çok az bir azalma olmuştur. Genel olarak tüm katı oranlarında 21. güne kadar redoks potansiyelinin arttığı, 21. günden sonra ise azaldığı saptanmıştır (Şekil 4.12). En yüksek redoks potansiyeli 21. günde %1 katı oranında 846 mV olarak belirlenmiştir. Aynı katı oranında 40. gün sonunda redoks potansiyeli 770 mV'dur. Redoks potansiyelinin önce artması ve sonrasında azalması ortamdaki Fe^{+3} konsantrasyonunun azaldığını göstermektedir. Bunun muhtemel nedeni olarak ferrik demirin çökmesinden (jarosit vb.) kaynaklanmış olabileceği söylenebilir.

Şekil 4.13'de *L. ferrooxidans* ile yapılan biyoliç deneylerinde Fe^{+2} konsantrasyonunun değişimi verilmiştir. Deney başlangıçta Fe^{+2} konsantrasyonu 11,2 mg/ml'dir. Tüm katı oranlarında biyoliç deneylerinin 3. gününde Fe^{+2} konsantrasyonu 2,5 mg/ml değerinin altında olup, 15. günden sonra ortamda Fe^{+2} neredeyse bulunmamaktadır.



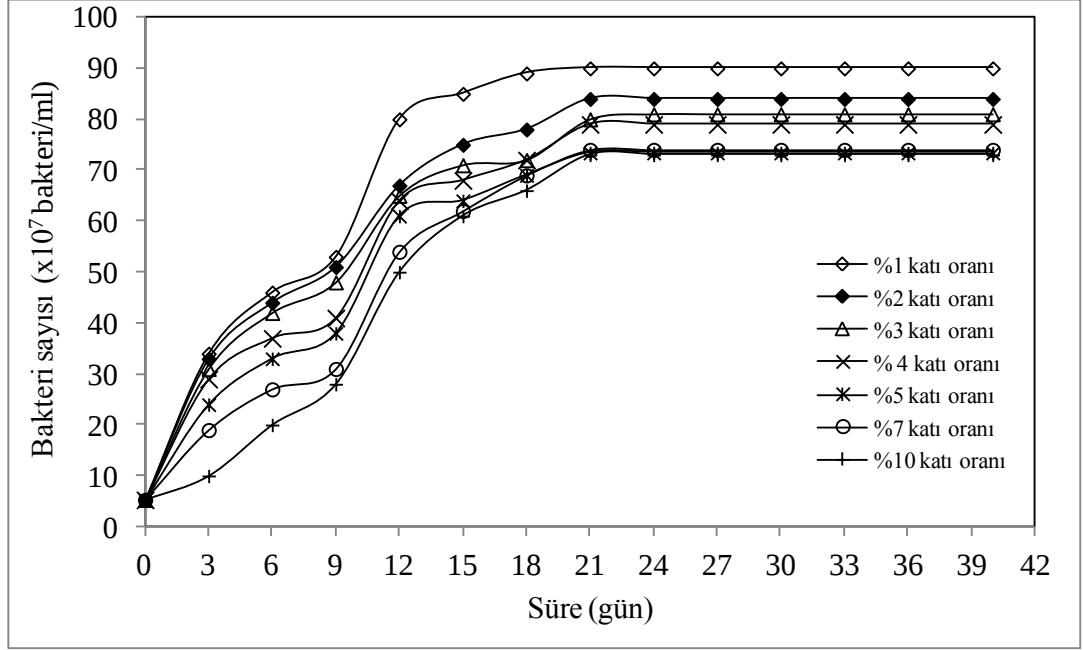
Şekil 4.12. *L. ferrooxidans* ile yapılan biyoliç işleminde katı oranının redoks potansiyelinin değişimi



Şekil 4.13. *L. ferrooxidans* ile yapılan biyoliç işleminde katı oranının Fe^{+2} konsantrasyonunun değişimi

Şekil 4.14’de *L. ferrooxidans* ile yapılan biyoliç deneylerinde farklı katı oranlarında zamana göre bakteri gelişimi gösterilmiştir. Yapılan biyoliç testlerinde 21. güne kadar bakteri gelişimin arttığı, bu süreden sonra gelişimin azaldığı belirlenmiştir. Bunun en önemli nedeni olarak ortamda Fe^{+2} konsantrasyonunun oldukça azalmasıdır

(Şekil 4.13). En yüksek bakteri gelişimi %1 katı oranında 9×10^8 bakteri/ml olduğu belirlenmiştir.

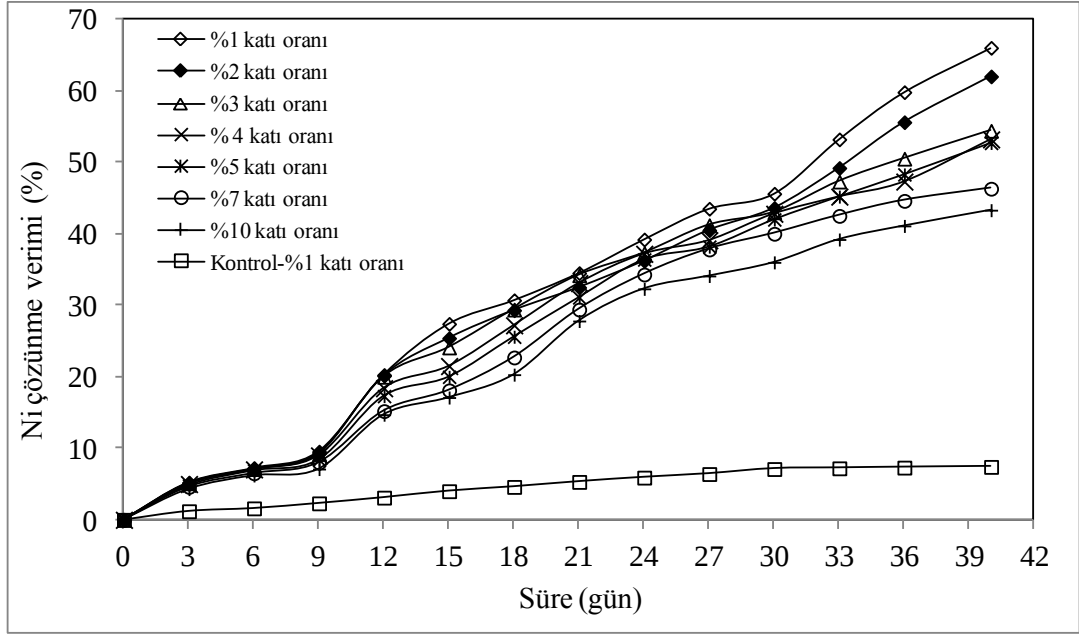


Şekil 4.14. *L. ferrooxidans* ile yapılan biyoliç işleminde katı oranının bakteri sayısının değişimi

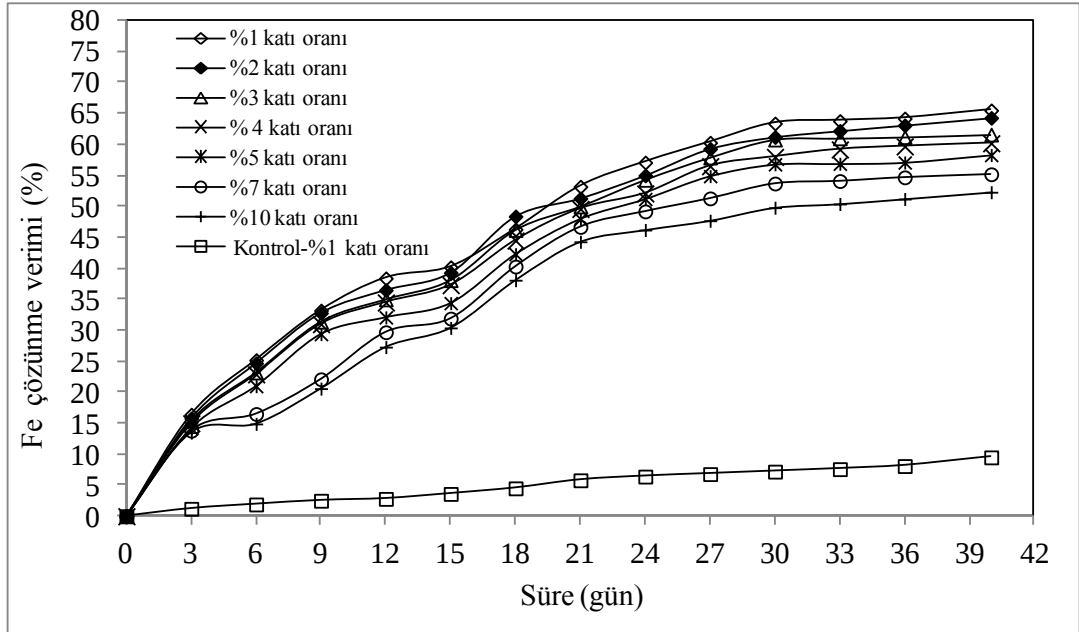
Demir oksitleyen bakterilerin birbirlerine çok yakın değerlerde gelişim gösterdiği belirlenmiştir. Demir oksitleyen bakteriler ile farklı katı oranlarında yapılan biyoliç testlerinde bakterilerin gelişimin 21. günden sonra azalmasına paralel şekilde metal çözünme verimlerinde önemli bir artış olmamıştır (Şekil 4.9-4.14). Örneğin %1 katı oranında yapılan biyoliç deneylerinde 21. günden deney sonuna kadar elde edilen Ni ve Co çözünme verimleri sırasıyla %4 ve %7,5 olarak gerçekleşmiştir. Demir oksitleyen bakterilerin gelişiminin biyoliç deneylerinin belirli bir süresinden sonra azalmasının en önemli sebebi oksitli cevherin bu tür bakteriler için gerekli besin kaynaklarını (Fe^{+2} , S^0 gibi) içermemesidir.

4.1.1.3. *At. thiooxidans* ile yapılan biyoliç testleri

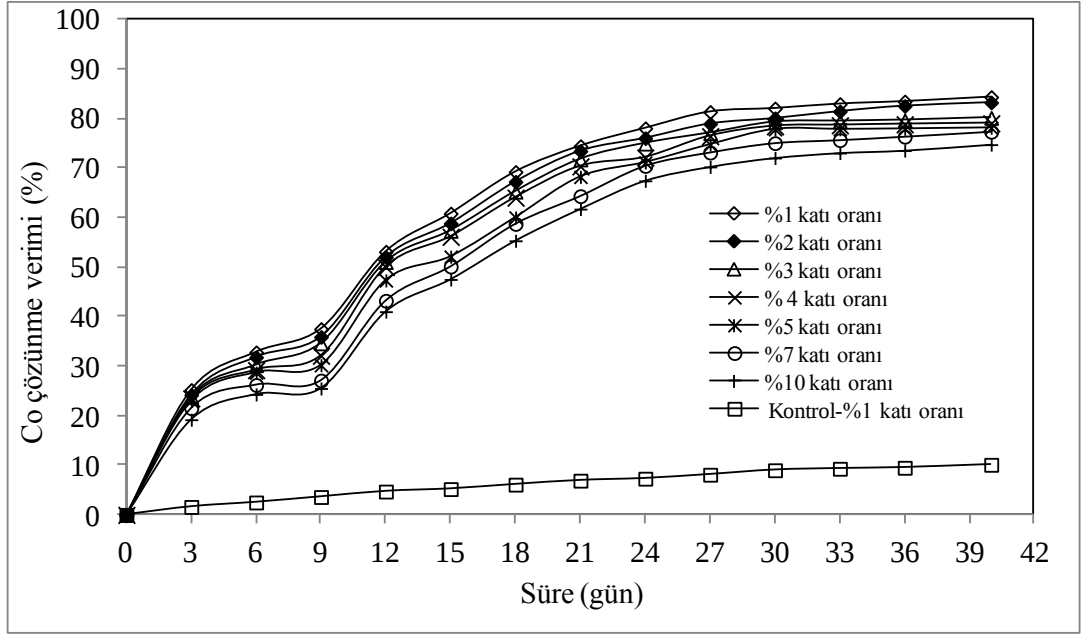
At. thiooxidans ile farklı katı oranlarında yapılan deneylerde gerçekleşen metal çözünme verimleri Şekil 4.15-4.17'de verilmiştir.



Şekil 4.15. *At. thiooxidans* ile yapılan biyoliç işleminde nikel çözünme verimi



Şekil 4.16. *At. thiooxidans* ile yapılan biyoliç işleminde demir çözünme verimi

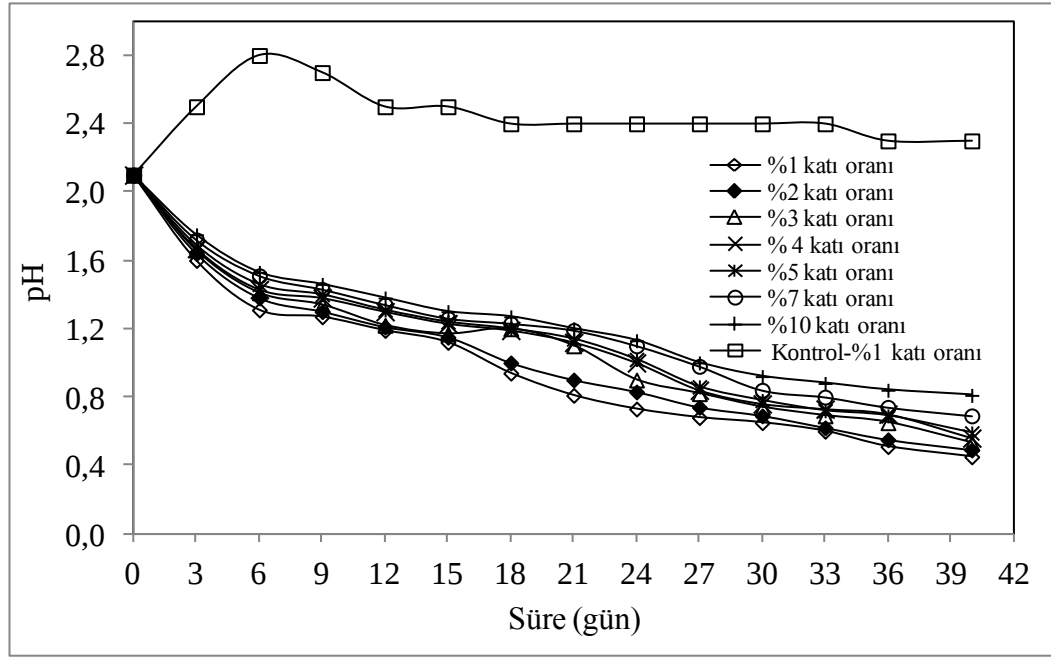


Şekil 4.17. *At. thiooxidans* ile yapılan biyoliç işleminde kobalt çözünme verimi

At. thiooxidans ile uygulanan biyoliç deneylerinde nikel çözünme verimleri %43,3-66 arasında gerçekleşmiştir. En yüksek nikel çözünme verimi %1 katı oranında %66 olarak elde edilmiştir. Demir oksitleyici bakteriler ile yapılan biyoliç testlerine göre *At. thiooxidans* ile yapılan biyoliç deneylerinde nikel çözünme verimlerinin daha iyi olduğu saptanmıştır. Bunun başlıca sebebi *At. thiooxidans* türü bakterinin gelişiminin daha iyi olması (Şekil 4.18) ve/veya diğer bakterilere göre düşük pH'lara daha dirençli olması ile ilgilidir. Farklı katı oranları ile yapılan biyoliç testlerinde en yüksek metal çözünme verimi, kobaltta gerçekleşmiştir. Ancak demir oksitleyici bakteriler ile karşılaştırıldığında *At. thiooxidans* ile demir ve kobalt çözünme verimlerinin daha düşük değerde olduğu görülmüştür. Şekil 4.17'den de görüldüğü üzere kobalt çözünme verimleri 24. günden sonra yavaşlamaktadır. En yüksek kobalt ve demir çözünme verimi %1 katı oranında sırasıyla %84,3 ve %65,51 olarak belirlenmiştir. Bakteri içermeyen kontrol testlerinde %7,4 Ni, %9,5 Fe ve %10,1 Co çözünme verimi elde edilmiştir.

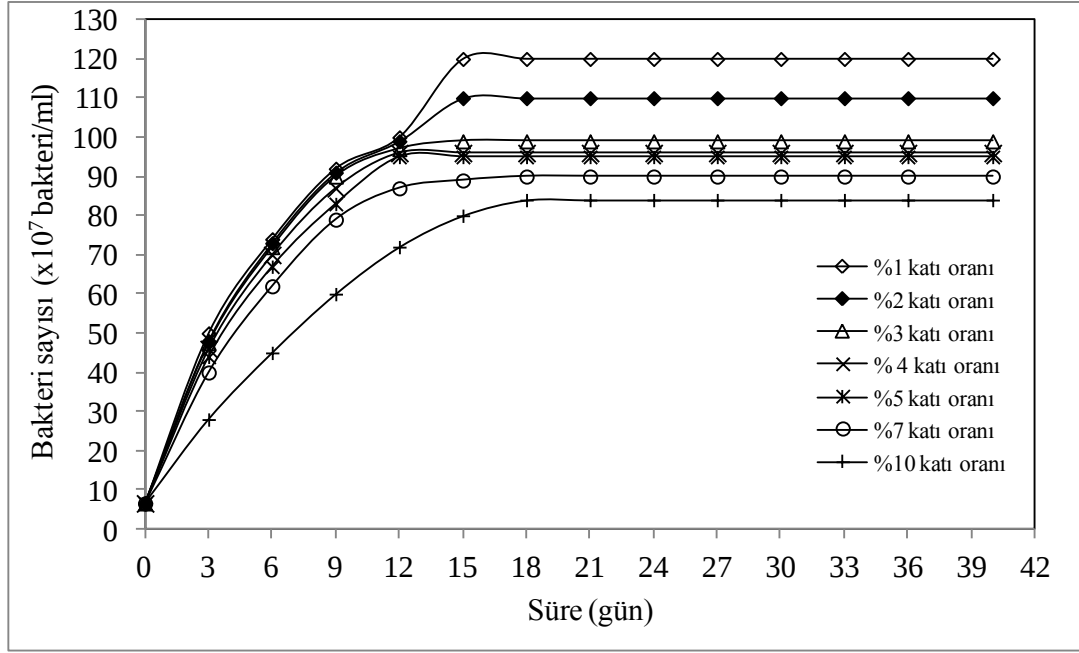
Şekil 4.18'de *At. thiooxidans* ile farklı katı oranlarında yapılan biyoliç testleri boyunca ortam pH'ının değişimi verilmiştir. Katı oranı arttıkça deney boyunca elde edilen pH değerlerinin arttığı belirlenmiştir. *At. thiooxidans* ile yapılan biyoliç işlemlerinde ortam pH'ı, kükürt oksidasyonu sonucunda demir oksitleyici bakterilere göre daha düşüktür. %1 katı oranında yapılan kontrol deneyinde 6. gün sonunda pH

2,8'e yükselmiş ve bu süreden sonra azalmıştır. Bunun başlıca nedeni asit tüketen minerallerin başlangıçta pH'ı artırmasıdır. Deneylerin 6. gününden sonra kükürdün kimyasal oksidasyonu sonucunda pH, 40. günün sonunda 2,3'e düşmüştür. *At. thiooxidans* ile yapılan biyoliç testlerinde en düşük pH değeri %1 katı oranında 0,45 olarak saptanmıştır.



Şekil 4.18. *At. thiooxidans* ile yapılan biyoliç işleminde katı oranına göre pH değişimi

Katı oranı artıktıkça *At. thiooxidans* türü bakterinin gelişimi azalmıştır (Şekil 4.19). Bunun nedeni katı oranın artışıyla ortamda daha fazla bulunan mineral tanelerinin bakterilere zarar vermesi ve çözünmüş metal konsantrasyonunun daha yüksek olmasından kaynaklanıyor olabilir. Deneylerin 15. gününden sonra *At. thiooxidans*'ın gelişimi yavaşlamıştır. *At. thiooxidans* türü bakteri, *At. ferrooxidans*'a göre daha iyi bir gelişim göstermiştir. Tüm katı oranlarında (%1-10) deney boyunca *At. thiooxidans* türü bakterinin gelişiminin daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Örneğin %1 katı oranında 40. gün sonunda *At. thiooxidans* türü bakteri ile yapılan deneyde çözültide bakteri sayısı $1,2 \times 10^9$ bakteri/ml iken, *At. ferrooxidans* ile yapılan deneyde ise $0,92 \times 10^9$ bakteri/ml olarak gerçekleşmiştir.



Şekil 4.19. *At. thiooxidans* ile yapılan biyoliç işleminde katı oranınınna bağlı olarak bakteri sayısının değişimi

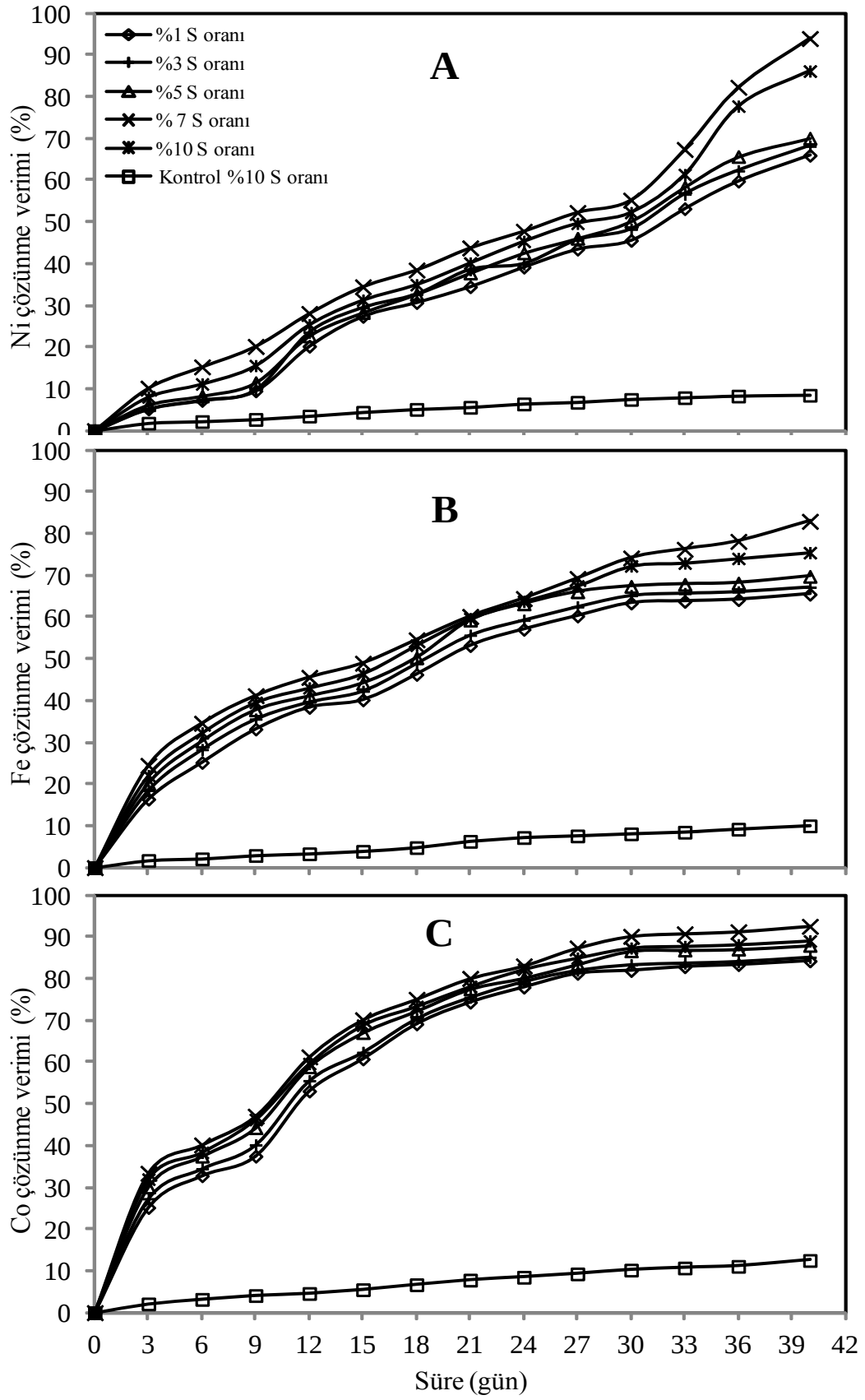
Biyoliç işleminin verimli bir şekilde gerçekleştirilebilmesi için bakteri aktivitesi sürekli yüksek tutulmalıdır. Üç farklı mezofilik tür bakteri ile yapılan biyoliç testlerinde görüldüğü üzere liç deneylerinin yarı süresinde bakteri gelişimi önemli oranda azalmaktadır. Metal çözünme verimlerinin istenilen düzeylere ulaşamamasının en önemli sebebi budur.

4.1.2. Kükürt oranının etkisi

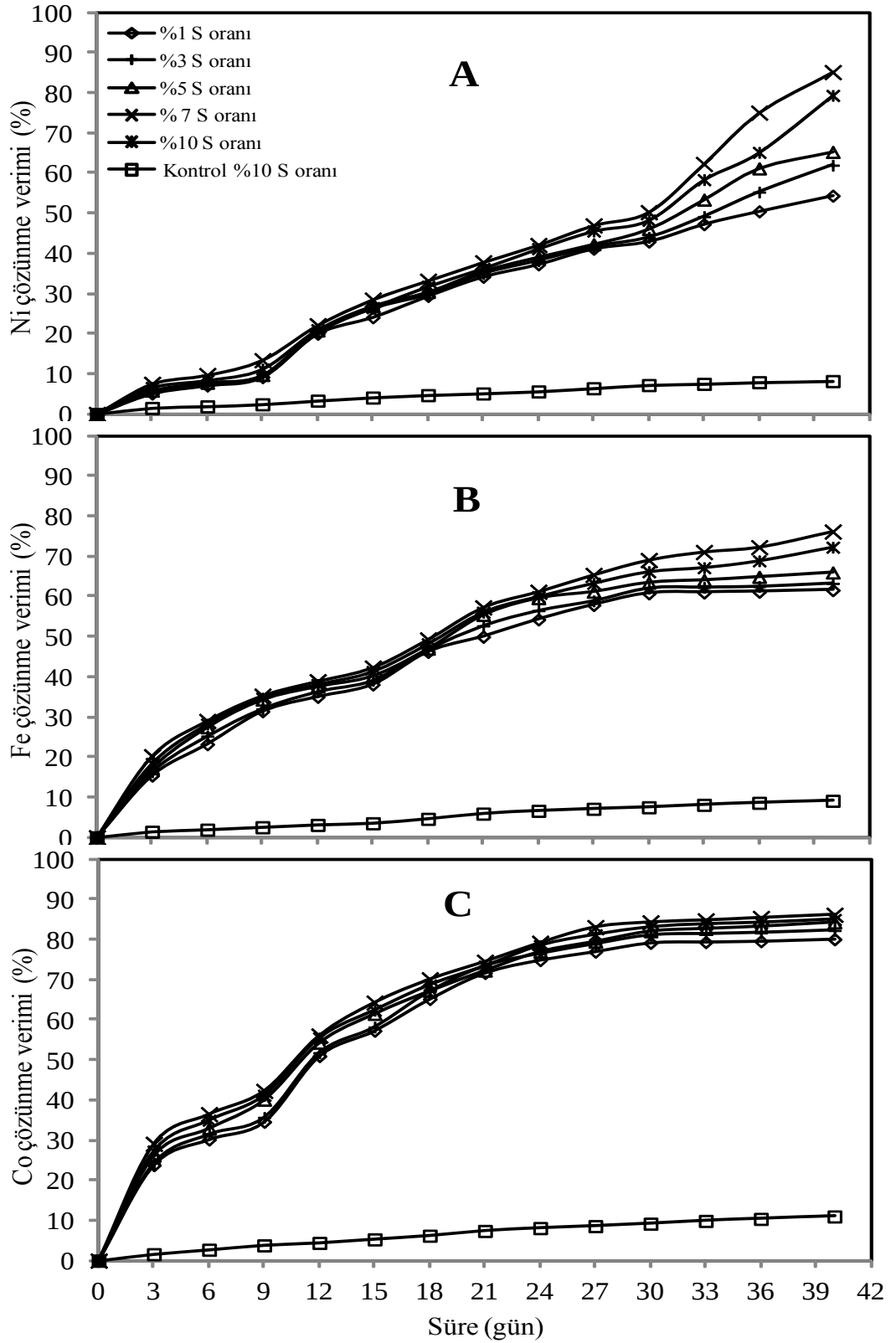
4.1.2.1. *At. thiooxidans* ile yapılan biyoliç testleri

At. thiooxidans ile yapılan farklı kükürt oranlarındaki biyoliç deneylerinde, %1-5 katı oranlarında deneyler yapılmıştır. Deneylerde 30 °C sıcaklık, 130 devir/dakika karıştırma hızı, başlangıçta bakteri sayısı $6,6 \times 10^6$ bakteri/ml ve pH değeri 2,1 olarak biyoliç işlemine başlanmıştır. Sülfürlü cevherler ile yapılan biyoliç işlemlerinde ortamda pirit miktarı arttığında *At. thiooxidans* aktivitesinin de arttığı literatürde belirtilmiştir (Quin vd., 2009; Yang vd., 2011). Bu bakımdan ortamdaki elementel kükürt oranını artırmak suretiyle bakterinin aktivitesini ve sonuçta metal çözünme verimini artırmak amaçlanmıştır.

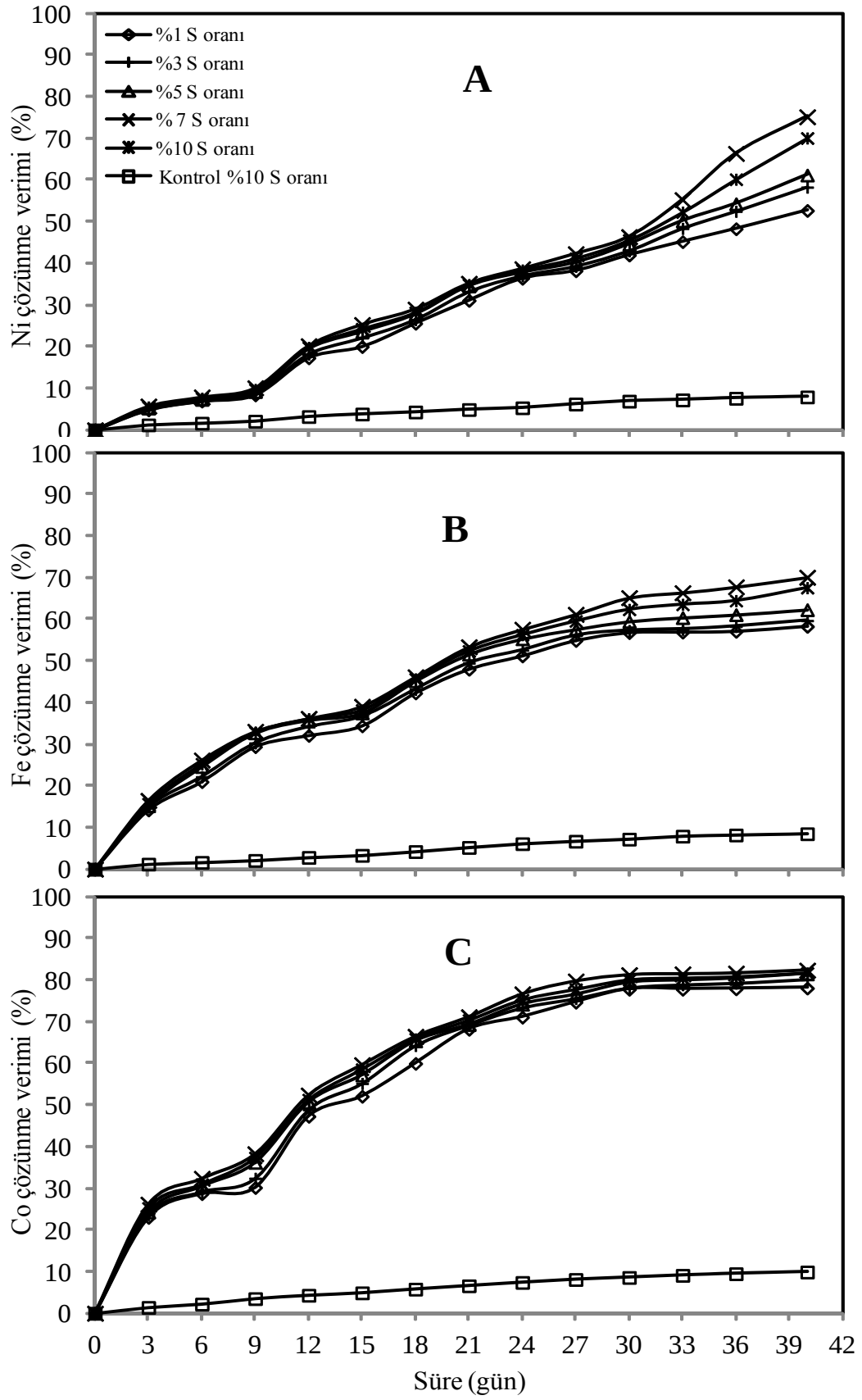
Şekil 4.19-4.21’de farklı katı ve kükürt oranlarında *At. thiooxidans* ile yapılan biyoliç testlerinde metal çözünme verimleri verilmiştir. Tüm katı oranlarında %7 kükürt oranına kadar metal çözünmesinin arttığı görülmüştür. Ancak %10 kükürt içeren ortamda metal çözünme verimlerinde azalma gözlenmiştir. Ayrıca katı oranı arttıkça metal çözünme verimleri de azalmıştır. Demir ve kobalt çözünme hızları, 27. günden sonra yavaşlamıştır. En yüksek nikel çözünme verimi %1 katı ve % 7 kükürt oranında %94 olarak gerçekleşmiştir. %10 kükürt ve %1 katı oranında yapılan kontrol testinde %8,5 Ni, %10 Fe ve %12,5 Co çözünme verimleri elde edilmiştir. Kontrol testlerinde kükürdün kimyasal oksidasyonu sonucunda ortamın pH’ında azalma gerçekleşmiş ve metal çözünme verimleri yaklaşık %10’ları bulmuştur. *At. thiooxidans* ile yapılan deneylerde, kükürt oranının artmasıyla demir ve kobalt çözünme verimlerinde önemli bir değişiklik olmamasına karşın, nikel çözünme verimlerinde yüksek çözünme verimlerine ulaşılmıştır.



Şekil 4.19. %1 katı ve %1-10 S içeren ortamda *At. thiooxidans* ile biyolojik işleminde (A) Nikel çözünme verimi, (B) Demir çözünme verimi ve (C) Kobalt çözünme verimi



Şekil 4.20. %3 katı ve %1-10 S içeren ortamda *At. thiooxidans* ile biyoliç işleminde (A) Nikel çözünme verimi,(B) Demir çözünme verimi ve (C) Kobalt çözünme verimi

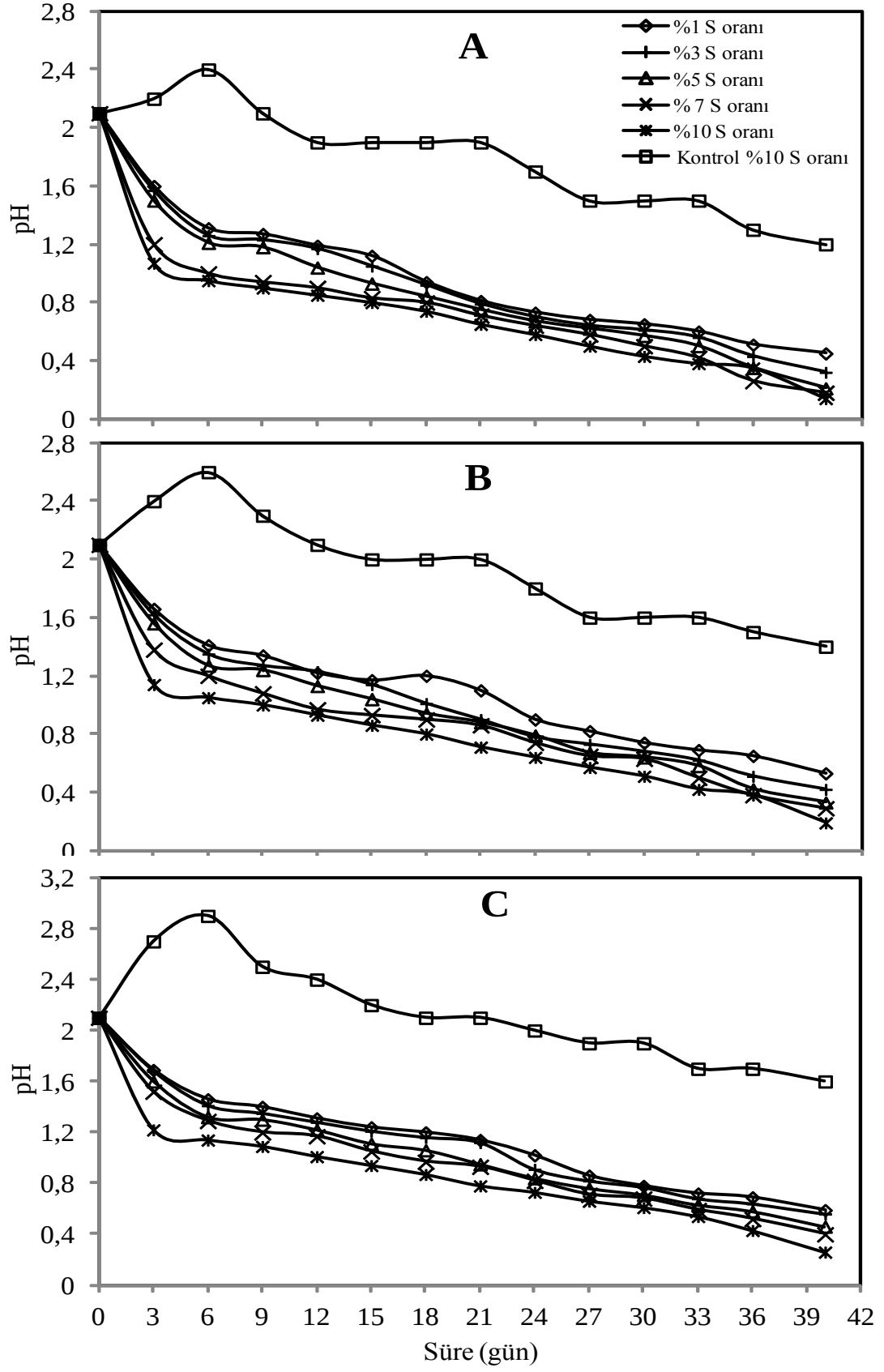


Şekil 4.21. %5 katı ve %1-10 S içeren ortamda *At. thiooxidans* ile biyoliç işleminde (A) Nikel çözünme verimi, (B) Demir çözünme verimi ve (C) Kobalt çözünme verimi

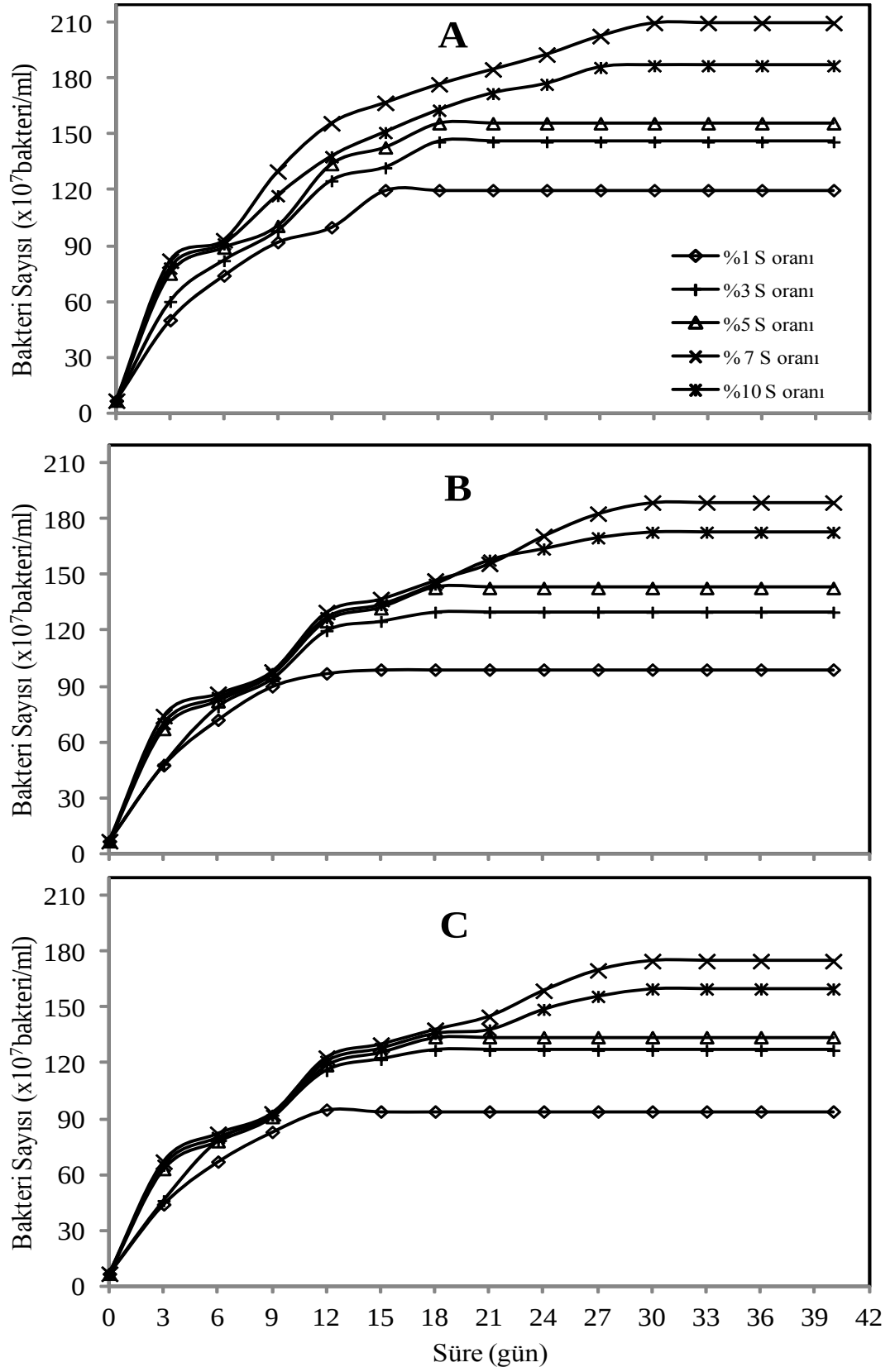
Şekil 4.22'de %1-5 katı oranları ve %1-10 S oranlarında yürütülen deneylerdeki pH'ın değişimi verilmiştir. Biyoliç testlerinde tüm katı oranlarında kükürt oranı artıkça pH'ın düştüğü gözlenmiştir. En düşük pH değeri %10 kükürt ve %1 katı oranında 0,14 olarak belirlenmiştir. Kontrol testlerinde tüm katı oranlarında 6. güne kadar pH'ın yükseldiği ve bu süreden sonra azaldığı gözlenmiştir.

Farklı katı ve farklı kükürt oranlarında *At. thiooxidans* türü bakterinin gelişimi Şekil 4.23'te gösterilmiştir. Yapılan biyoliç testlerinde kükürt oranı artıkça tüm katı oranlarında *At. thiooxidans*'ın gelişiminin arttığı belirlenmiştir. Biyoliç testlerinde %7-10 kükürt oranında 30. güne kadar bakterinin gelişimi artmasına karşın, %1-5 kükürt oranlarında ise 18. güne kadar bakteri gelişiminin arttığı tespit edilmiştir. %7 kükürt oranında metal çözünme verimlerinin yüksek olmasının yanı sıra bakterinin gelişiminin de bu katı oranında yüksek olduğu gözlenmiştir. Bu bakımdan bakteri gelişiminin ve buna bağlı olarak bakteriyel faaliyetin metal çözünme verimi üzerine etkisi açıkça görülmektedir. %10 kükürt oranında bakteri gelişimi deney boyunca devam etmesine karşın, bakteri sayısı %7 kükürt oranındaki deneye göre daha düşük seyretmiştir.

Biyoliç işlemlerinde ortamın pH'ı, bakterinin aktivitesini etkilemekte ve kontrol etmektedir (Deveci vd., 2003). Biyoliç deneylerinin özellikle son aşamasındaki ortam pH'ının oldukça düşük olması, bakteri kültürlerinin faaliyetini ve performansını olumsuz etkileyen faktörlerden birisi olabilir. Farklı kükürt oranları ile yapılan biyoliç testlerinde en yüksek bakteri gelişimi %1 katı ve %7 kükürt oranında $2,1 \times 10^9$ bakteri/ml olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.22. (A) %1 katı, (B) %3 katı, (C) %5 katı oranı ve %1-10 S içeren ortamda *At. thiooxidans* ile biyolojik işleminde pH değişim değerleri

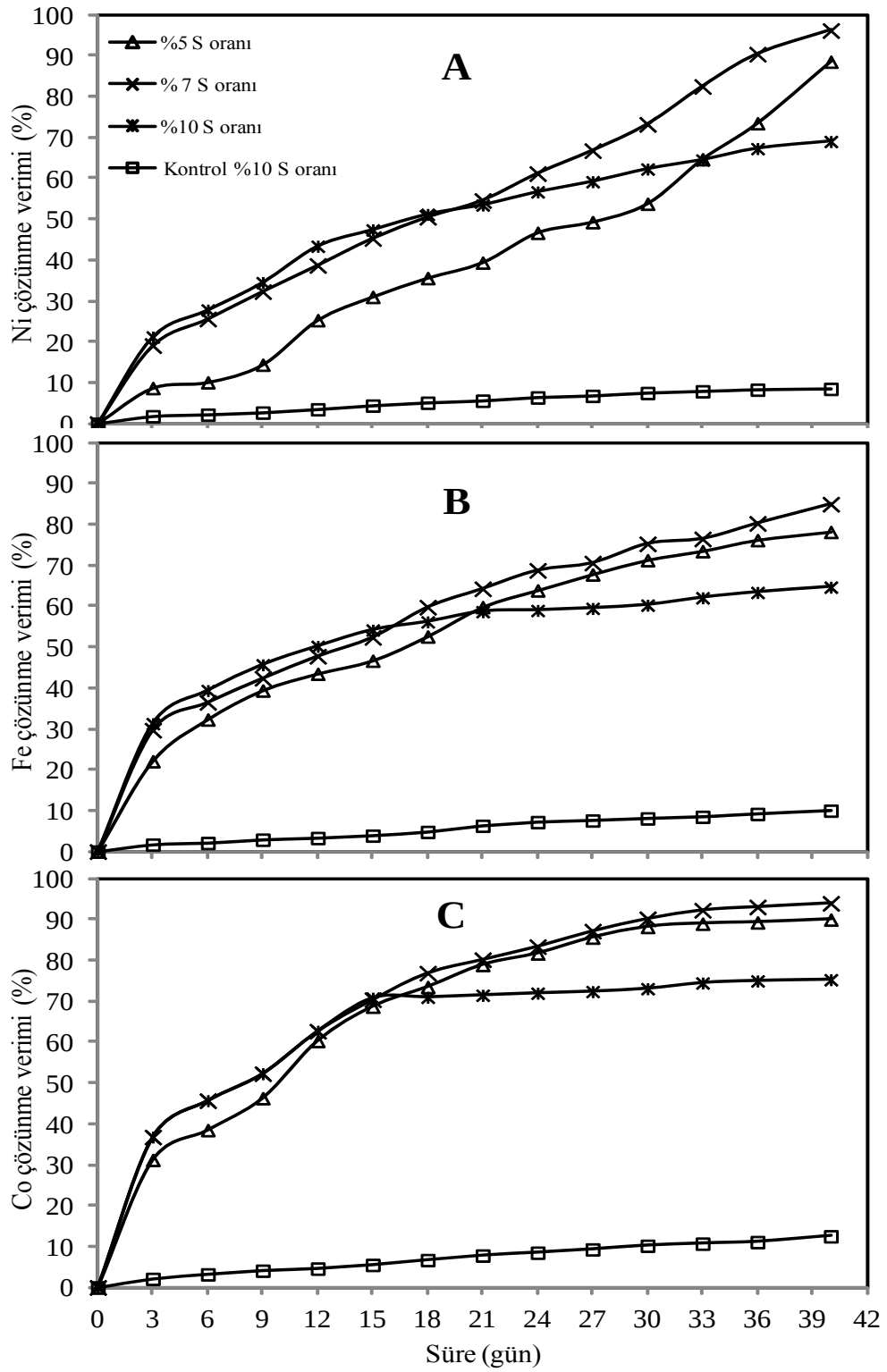


Şekil 4.23. (A) %1 katı,(B) %3 katı (C) %5 katı oranı ve %1-10 S içeren *At. thiooxidans* ile biyoliç işleminde bakteri sayısı değişim değerleri

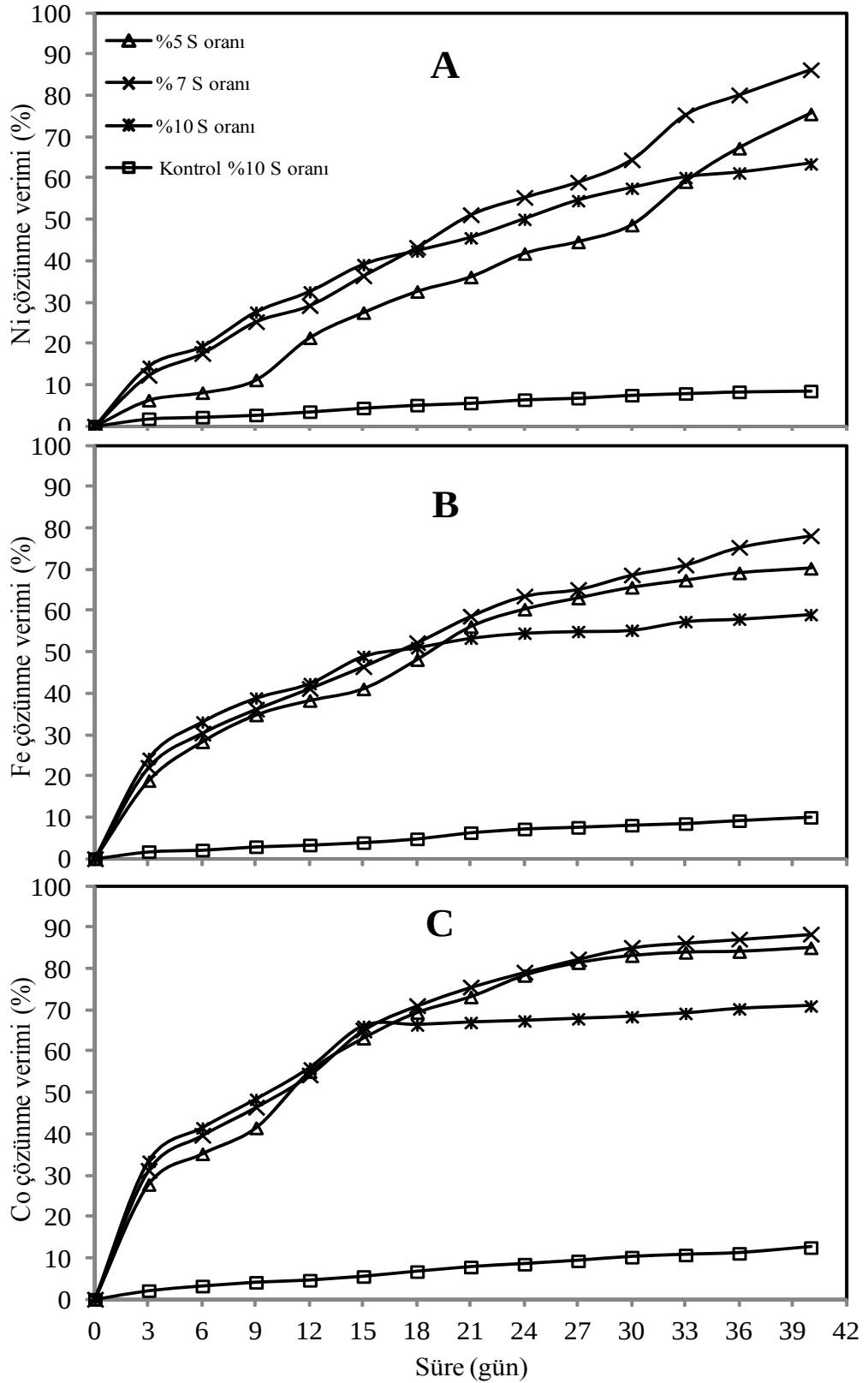
4.1.2.2. Karışık kültür ile yapılan biyoliç testleri

Karışık kültürle ile yapılan biyoliç işlemlerinde kükürt oksitleyeci *At. thiooxidans* ve *At. ferrooxidans* türü bakterilerin geliştirildiği ortamlardan eşit miktarlarda alınarak kullanılmışlardır. Demir oksitleyici bakteriler ile yapılan deneylerde demir(II) etkisinin sınırlı olduğu görüldüğünden dolayı, farklı kükürt içeren ortamlarda hem demir hem de kükürt oksitleyeci *At. ferrooxidans* ile kükürt oksitleyeci *At. thiooxidans*'ın karışık kültür olarak kullanılmasının metal çözünme verimleri üzerine etkisi incelenmiştir. Biyoliç çalışmalarında ticari olarak en yaygın kullanılan bakteri çeşitleri karışık kültürlerdir (Bacelar-Nicolau ve Johnson, 1999). Çeşitli cevherler veya atıklar üzerine uygulanan biyoliç deneylerinde karışık kültürler ile yapılan çalışmalarda metal kazanım değerlerinin daha yüksek olduğu literatürde vurgulanmıştır (Brombacher vd., 1997; Siedel vd., 1998). Bunun en önemli sebebi olarak iki farklı bakteri türünün besin rekabetine girmesi olarak ifade edilmiştir. Karışık kültür ile uygulanan biyoliç testlerinde 30 °C sıcaklık, 130 devir/dakika karıştırma hızı, pH değeri 2,1 ve başlangıçtaki bakteri sayısı $7,3 \times 10^6$ bakteri/ml olarak farklı katı (%1-5) ve kükürt (%5-10) oranlarında deneyler uygulanmıştır.

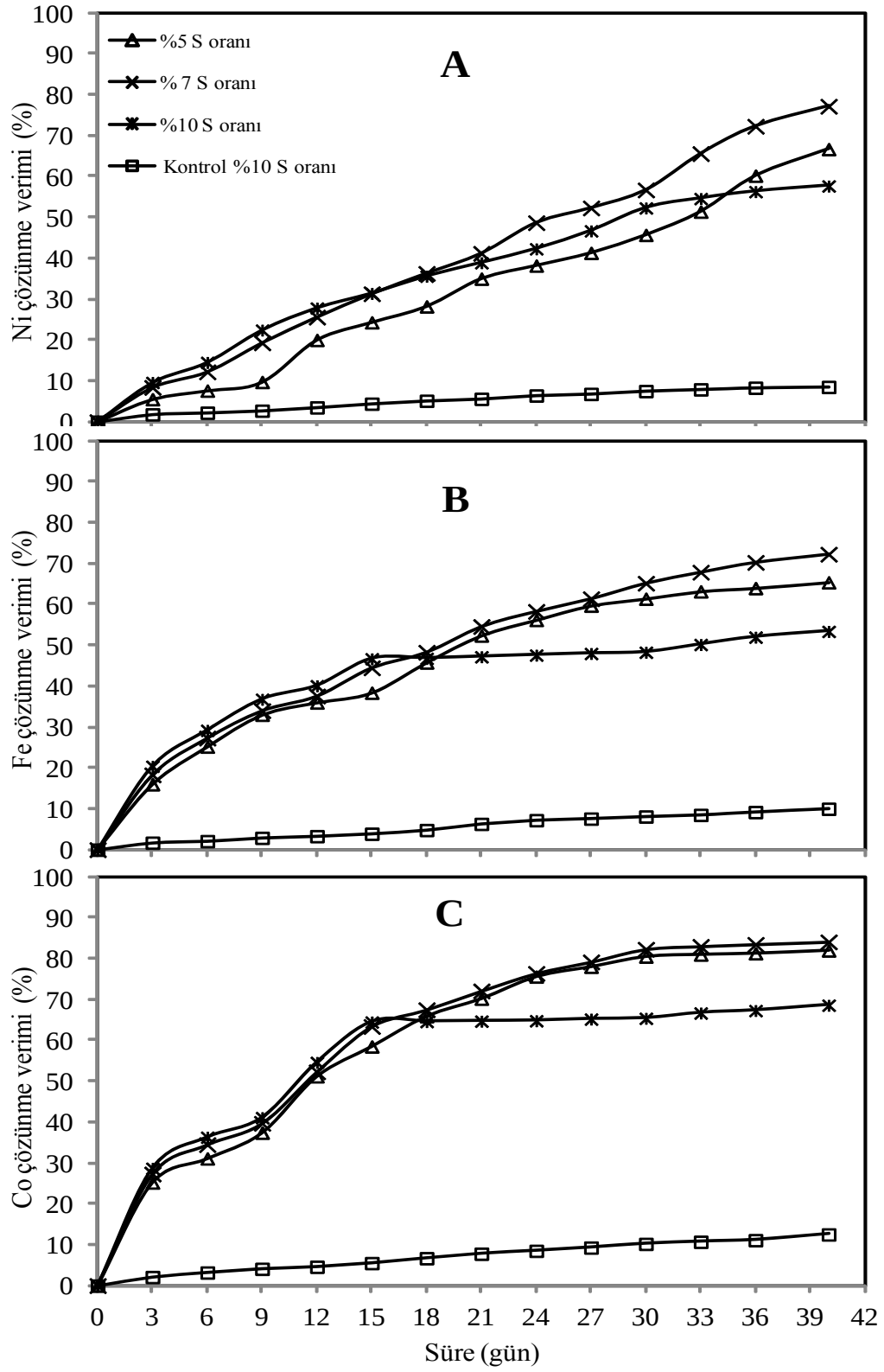
Karışık kültür ile farklı katı ve kükürt oranlarında yapılan biyoliç testlerinde elde edilen çözünme verimleri Şekil 4.24-4.26'da gösterilmiştir. *At. thiooxidans* ile yapılan testlere benzer şekilde en yüksek metal çözünme verimleri %7 kükürt oranındadır. %10 kükürt oranında 15. güne kadar metal çözünme hızı yüksek iken, bu süreden sonra çözünme hızları azalmıştır. Bunun en önemli nedeni aşırı pH düşüşünün bakterilerin faaliyetini olumsuz etkilemesidir. En yüksek metal çözünmesi %1 katı ve %7 kükürt oranında yapılan deneyde elde edilmiştir. Biyoliç deneyleri sonunda %1 katı oranında %96,2 Ni, %85 Fe ve %94 Co çözünme verimleri elde edilmiştir. *At. thiooxidans* ile yapılan biyoliç testlerine yakın sonuçlar elde edilsede, önemli bir fark deneylerin 30. gününde görülmektedir. *At. thiooxidans* ile yapılan biyoliç testinde %1 katı ve %7 kükürt oranında 30. günde %55,27 Ni kazanımı elde edilmiş iken, karışık kültür ile yapılan biyoliç testinde aynı şartlarda 30. günde %73,24 Ni çözünme verimi elde edilmiştir. Demir ve kobalt çözünme verimleri, *At. thiooxidans* ile elde edilene yakın sonuçlar gerçekleşmiştir. Karışık kültür ile yapılan biyoliç testlerindeki olumlu sonuçlar açısından liç süresinin kısaltılabileceği görülmektedir.



Şekil 4.24. %1 katı ve %1-10 S içeren ortamda karışık kültür ile biyoliç işleminde (A) Nikel çözünme verimi,(B) Demir çözünme verimi ve (C) Kobalt çözünme verimi



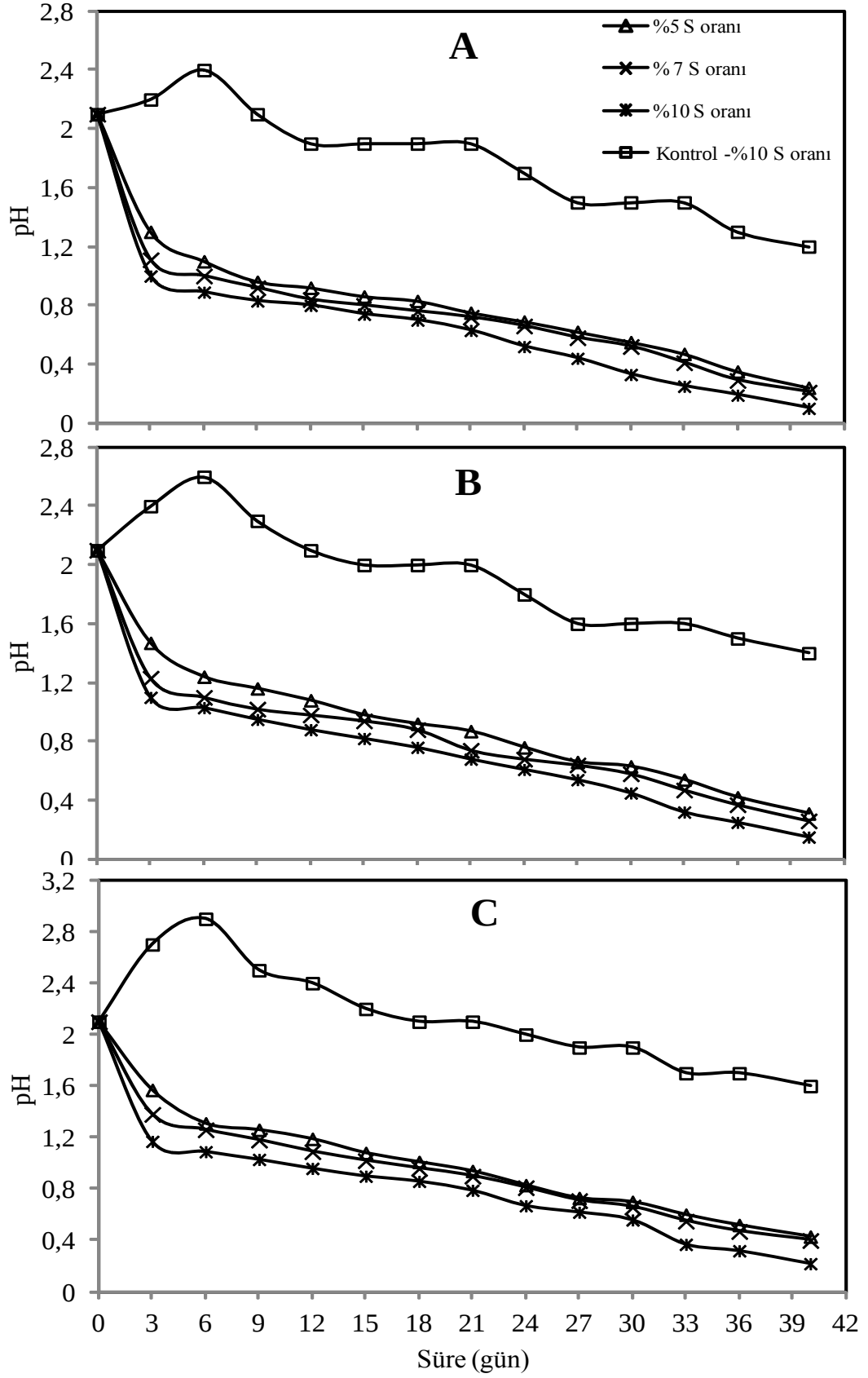
Şekil 4.25. %3 katı ve %1-10 S içeren ortamda karışık kültür ile biyoliç işleminde (A) Nikel çözünme verimi,(B) Demir çözünme verimi ve (C) Kobalt çözünme verimi



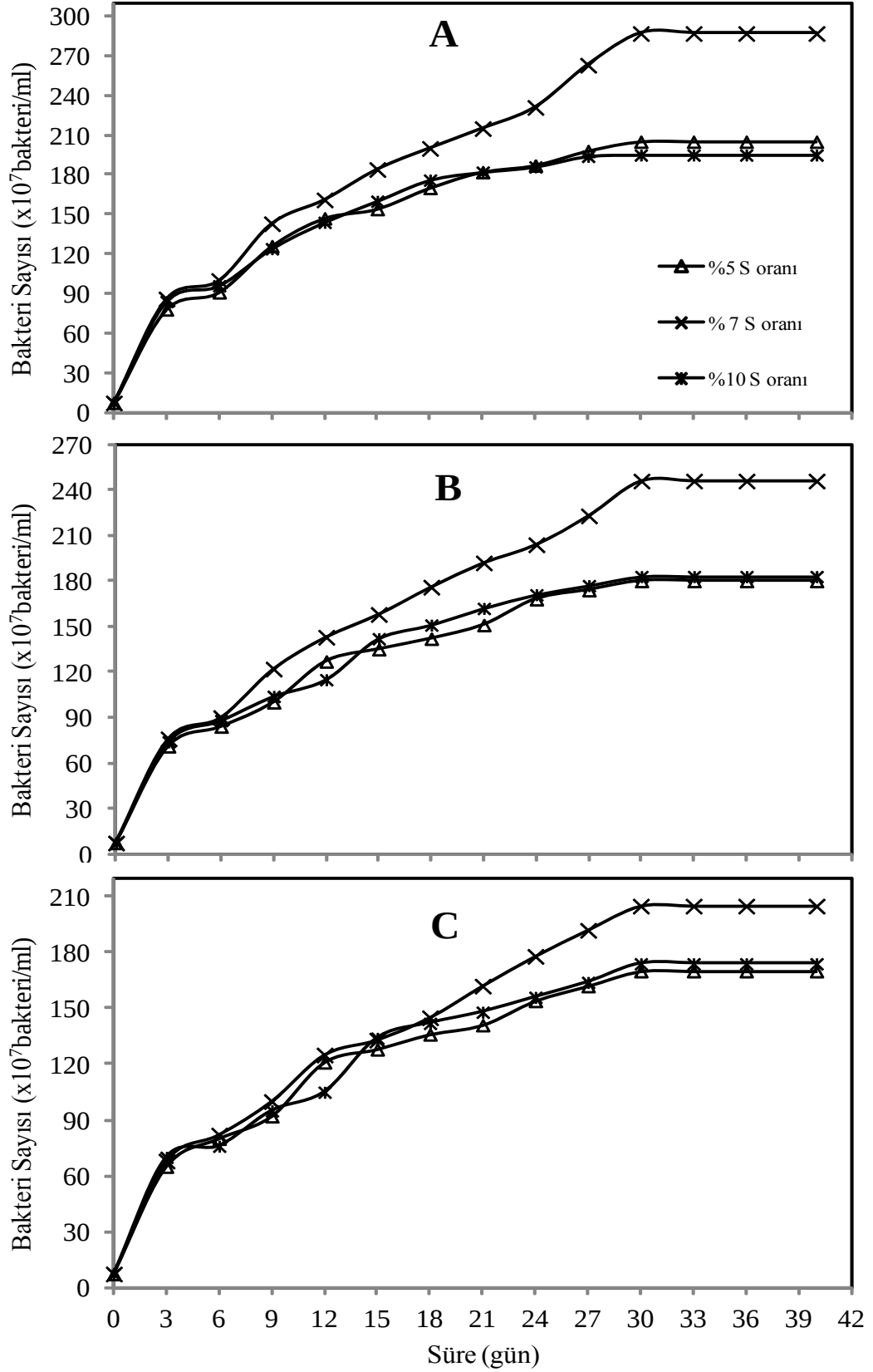
Şekil 4.26. %5 katı ve %1-10 S içeren ortamda karışık kültür ile biyoliç işleminde (A) Nikel çözünme verimi,(B) Demir çözünme verimi ve (C) Kobalt çözünme verimi

Şekil 4.27’de karışık kültürün farklı kükürt ve katı oranlarında pH değişimi verilmiştir. Kükürt oranı arttıkça pH’ın azaldığı belirlenmiştir. Karışık kültür ile yapılan biyoliç testlerinde *At. thiooxidans* ile farklı kükürt oranlarında yapılan biyoliç deneylerdeki pH'lara yakın değerlerde sonuçlar elde edilmiştir. En düşük pH, %1 katı ve %7 kükürt oranında 0,1 olarak belirlenmiştir.

Karışık kültür ile yapılan deneylerde kükürt oranı %5'den %7'ye arttırıldığında bakteri gelişimi artmış, ancak daha yüksek kükürt oranında (%10) ise azalma olmuştur (Şekil 4.28). *At. thiooxidans* ile %5 kükürt oranında yapılan biyoliç testlerinde 18. günden sonra bakterinin gelişimi azalmaya başlamış iken karışık kültürle yapılan biyoliç işleminde 30. günden sonra azalmıştır. Karışık kültür ile yapılan biyoliç testlerinde en yüksek bakteri gelişim %1 katı ve %7 kükürt oranında $2,87 \times 10^9$ bakteri/ml olarak belirlenmiştir. Karışık kültürdeki bakteri gelişimlerinin *At. thiooxidans* ile yapılan biyoliç deneylerdekine göre daha iyi olduğu görülmüştür.



Şekil 4.27. (A) %1 katı, (B) %3 katı (C), %5 katı oranlarında ve %5-10 S içeren ortamda karışık kültür ile biyoliç işleminde pH değişimi

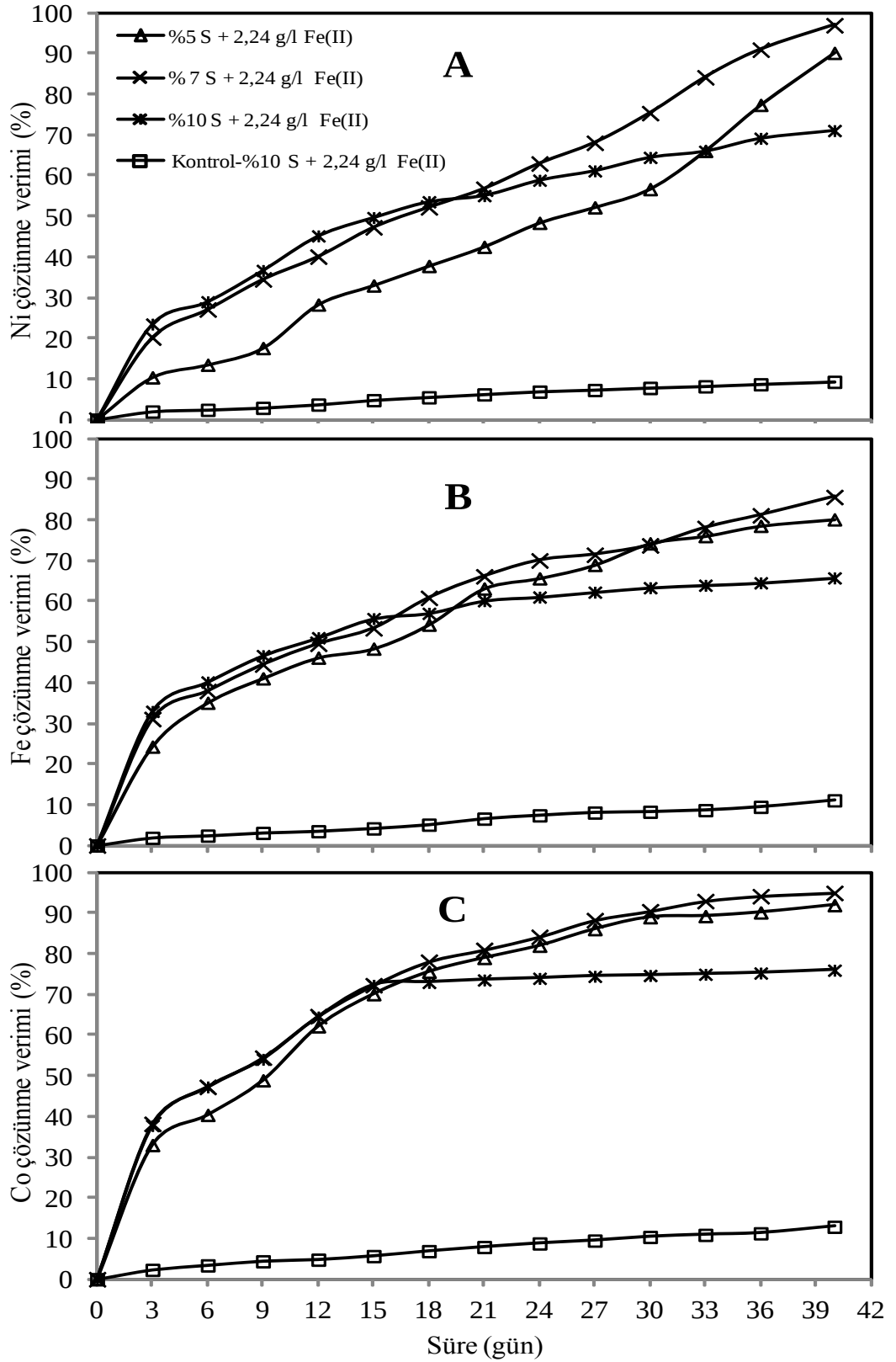


Şekil 4.28. (A) %1 katı, (B) %3 katı (C), %5 katı oranlarında ve %5-10 S içeren ortamda karışık kültür ile biyoliç işleminde bakteri sayısının değişimi

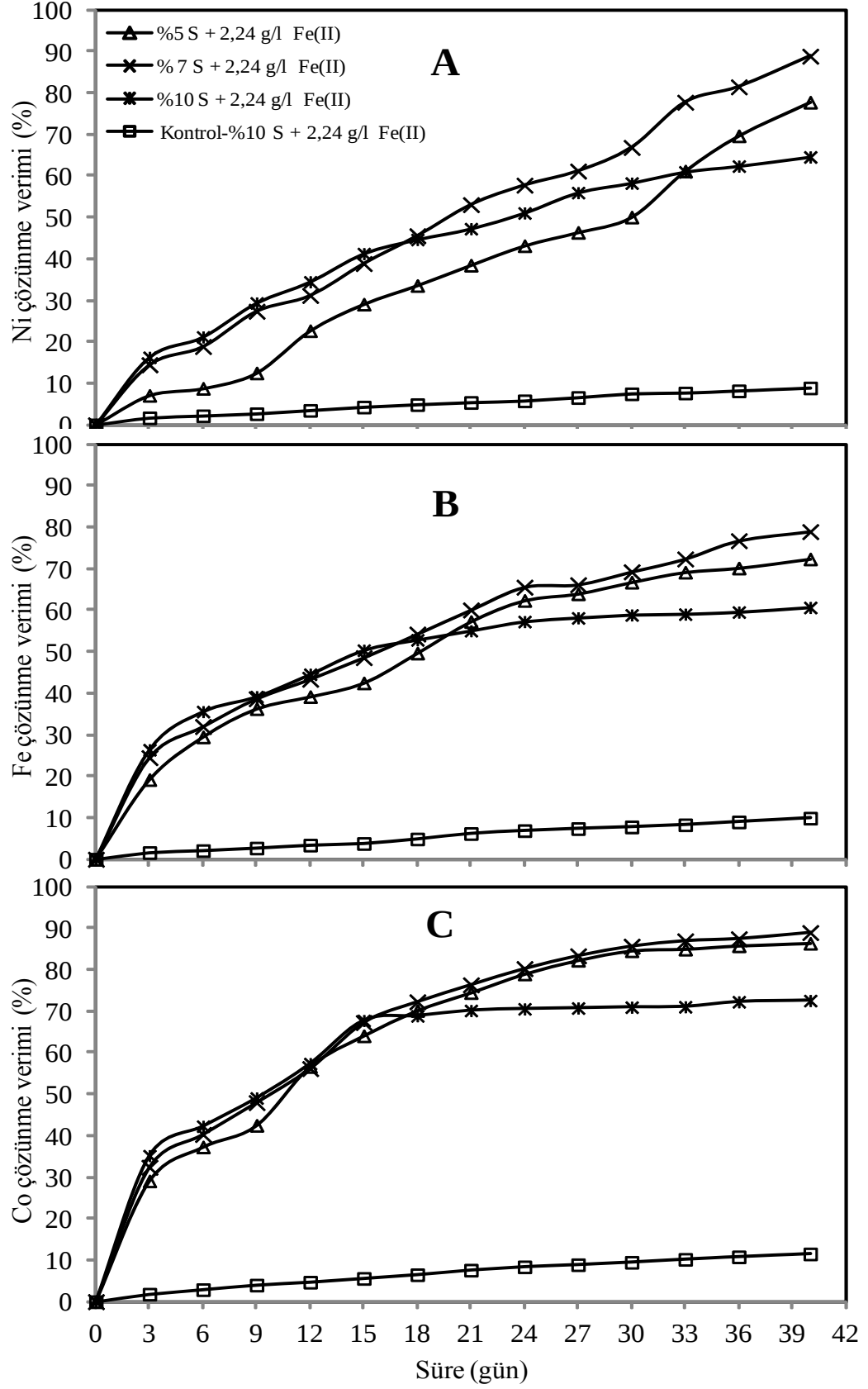
4.1.2.3. Karışık kültür ile kükürt ve Fe^{+2} içeren ortamda biyoliç testleri

Literatürde karışık kültürler ile yapılan biyoliç deneylerinde *At. thiooxidans* türü bakterinin baskın karakterde kükürt oksitleyici bakteri olarak karışık kültürde etkin rol oynadığı belirtilmiştir. *At. ferrooxidans* türü bakterinin biyoliç işleminde etkinliğini artırmak için kükürdün yanı sıra ortama Fe^{+2} ilave edilmiştir. %5-10 kükürt oranında yapılan testlerde ilave edilen Fe^{+2} ile *At. ferrooxidans*'ın gelişiminin ve oksidasyon etkinliğinin artırılması amaçlanmıştır.

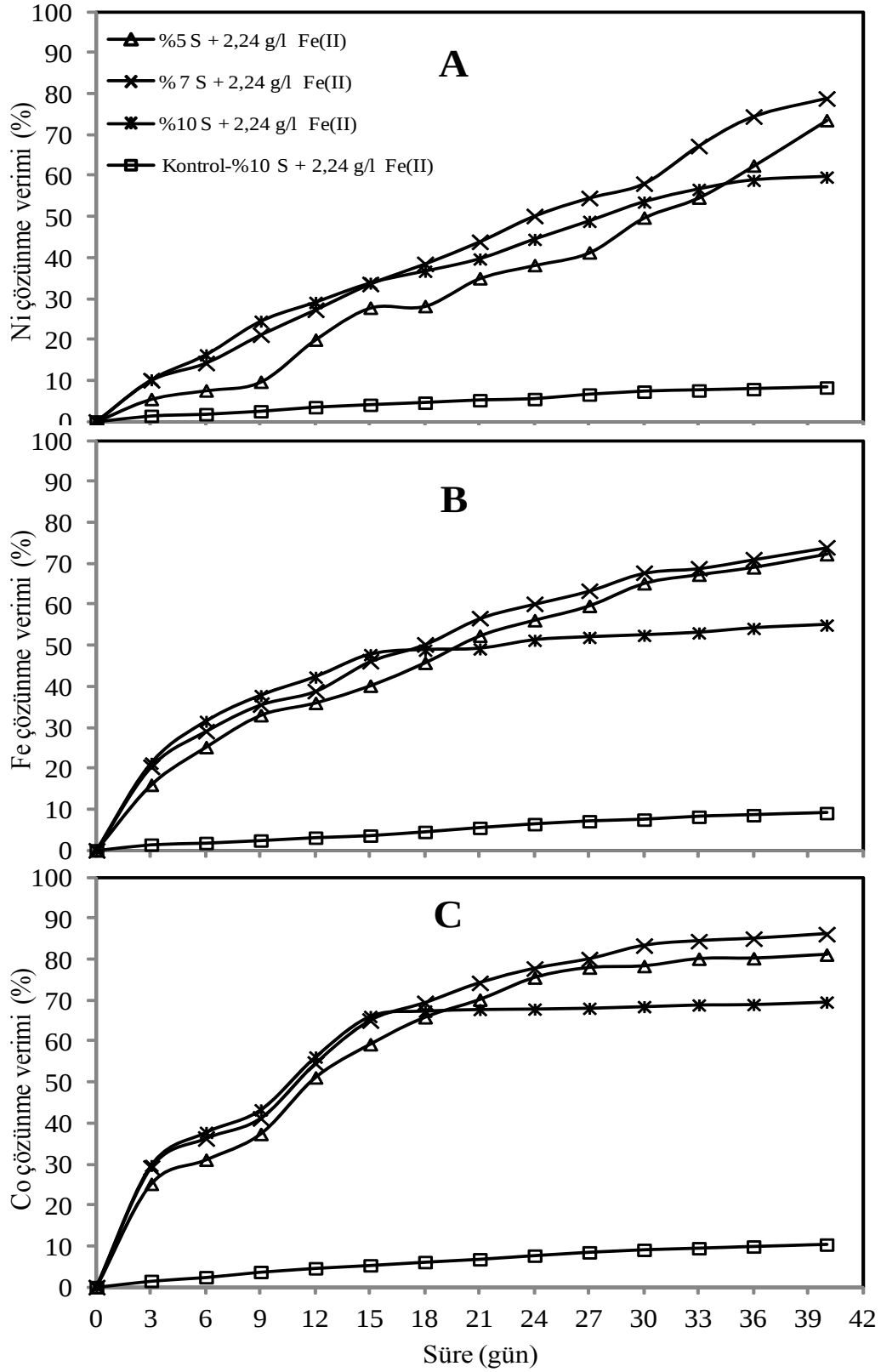
Farklı kükürt oranlarında ve Fe^{+2} içeren ortamda karışık kültür ile yapılan biyoliç işlemlerinde elde edilen metal çözünme verimleri Şekil 4.29-4.31'de verilmiştir. %1 katı oranında yapılan biyoliç işlemlerinde 15. güne kadar en yüksek metal çözünme verimleri %10 kükürt içeren ortamda elde edilmiştir. %1 katı ve %10 kükürt oranında 15. günde nikel çözünme verimi %49,7 olarak belirlenmiştir. %5 ve %7 kükürt oranlarında ise aynı sürede sırasıyla %33 ve %47,3 nikel çözünme verimi elde edilmiştir. Deneylerin 15. gününden sonra %10 kükürt oranında yapılan biyoliç işleminde nikel çözünme hızı yavaşlamıştır. Bunun da en önemli sebebi %10 kükürt oranında *At. thiooxidans* ve karışık kültür ile diğer deneylerde olduğu gibi düşük pH'ların bakterinin gelişimini olumsuz etkilemesidir. %1 katı ve %7 kükürt içeren ortamdaki biyoliç deneyinde 30. günde %75,4 Ni çözünme verimi elde edilmiştir. Karışık kültür ile demir içermeyen %1 katı ve %7 kükürt oranındaki deneyler ile demir içeren aynı şartlardaki deneyler karşılaştırıldığında 30. günde çözünme verimlerinin birbirine yakın değerlerde olduğu belirlenmiştir. %1 katı oranında ve %10 kükürt içeren kontrol testlerinde demir içeren ortamda demir içermeyene göre %0,8 Ni çözünmesi artışı olmuştur ve deney sonunda %9,3 Ni çözünmesi elde edilmiştir. En yüksek metal çözünme verimleri % 1 katı ve %7 kükürt ile yapılan biyoliç işlemlerinde 40. günde %97 Ni, %85,7 Fe ve %95 Co çözünme verimi elde edilmiştir.



Şekil 4.29. %1 katı, %1-10 S ve demir içeren ortamda karışık kültür ile biyoliç işleminde (A) Nikel çözünme verimi,(B) Demir çözünme verimi ve (C) Kobalt çözünme verimi



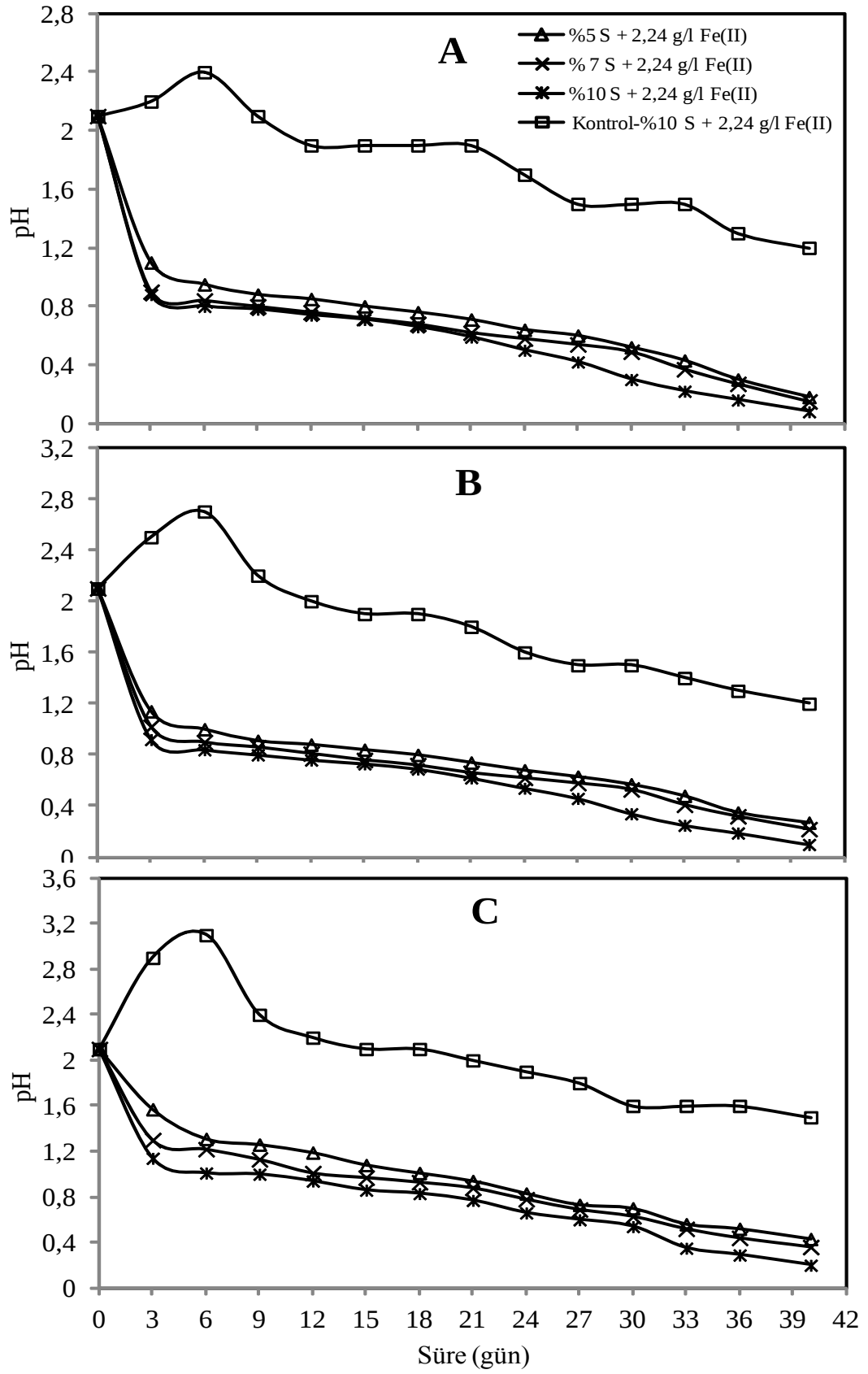
Şekil 4.30. %3 katı, %1-10 S ve demir içeren ortamda karışık kültür ile biyoliç işleminde (A) Nikel çözünme verimi,(B) Demir çözünme verimi ve (C) Kobalt çözünme verimi



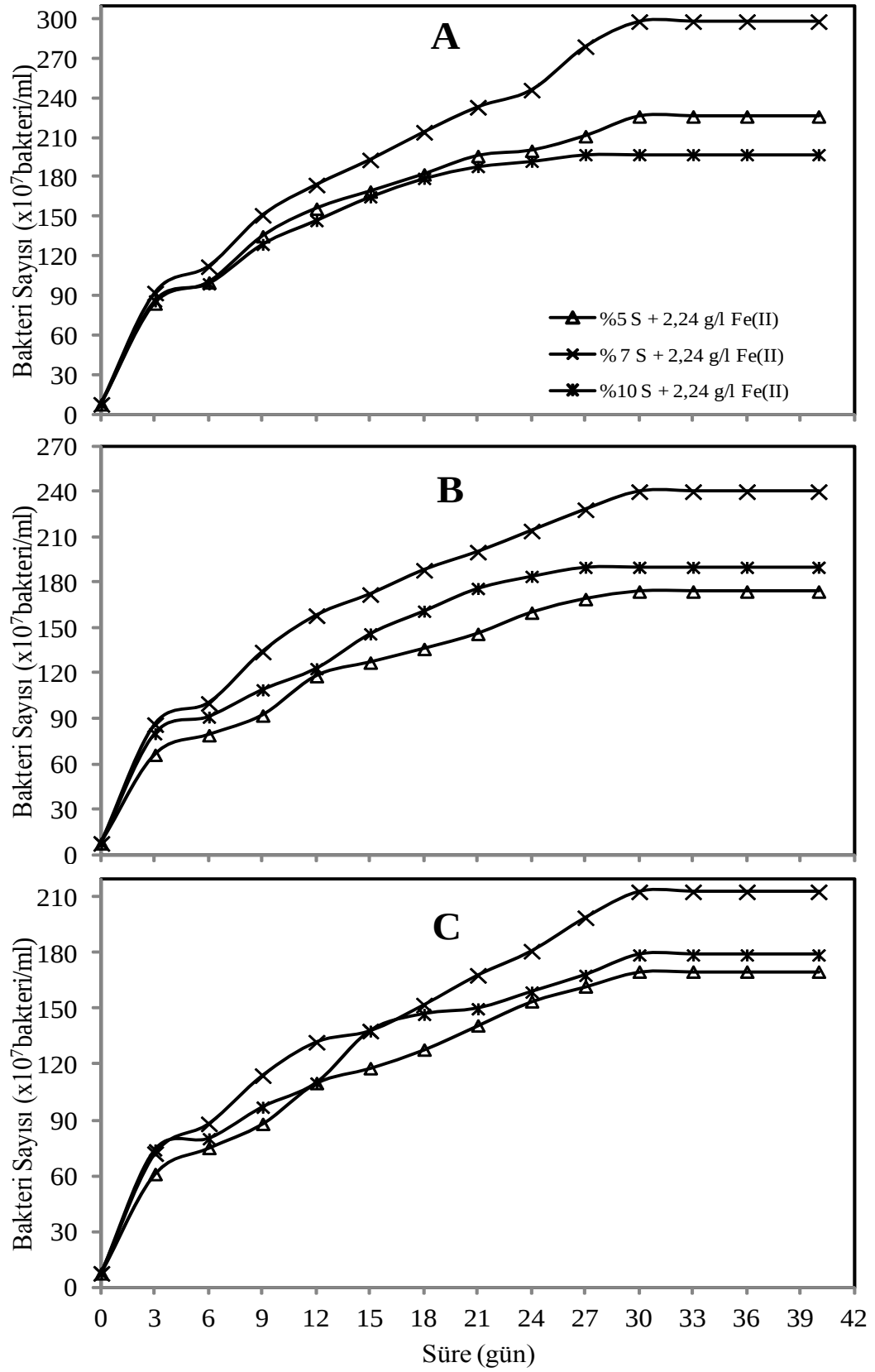
Şekil 4.31. %5 katı, %1-10 S ve demir içeren ortamda karışık kültür ile biyoliç işleminde (A) Nikel çözünme verimi,(B) Demir çözünme verimi ve (C) Kobalt çözünme verimi

Karışık kültür ile demir içeren ortamda kükürt oranı arttıkça pH değerinin düştüğü, ancak katı oranının artmasıyla pH düşüşünün azaldığı belirlenmiştir (Şekil 4.32). Tüm katı oranlarında kontrol testlerinde 6. güne kadar pH artmıştır. Karışık kültür ile demir içermeyen deneylere göre demir içeren testlerde daha yüksek pH'larda liç deneyleri seyretmiştir. Bunun en önemli sebebi Fe^{+2}/Fe^{+3} dönüşümü sırasında pH artışının olmasıdır. Deneyler sonunda en düşük pH, demir ve %10 kükürt içeren ortamda 0,08 olarak belirlenmiştir. Kimyasal liç işlemlerinde pH değerinin düşmesi metal çözünmesi açısından etkili olsa da biyoliç işlemlerinde aşırı pH düşüşü istenmeyen bir durumdur. Çünkü bakterinin gelişimini olumsuz etkilemektedir.

Demir içeren farklı kükürt ve katı oranlarında yapılan biyoliç işlemlerinde katı oranı artıkça bakteri gelişiminin azaldığı görülmüştür. Demir içermeyen testlere benzer şekilde %7 kükürt oranına bakteri gelişimi artmasın aksın, %10 kükürt oranında gelişimin azaldığı belirlenmiştir. Demir ilavesinin bakteri gelişimini arttırdığı saptanmıştır. Ancak metal çözünme verimi açısından önemli bir farklılık olmamıştır. Demir içeren deneylerde en yüksek bakteri gelişimi %1 katı ve %7 kükürt oranında $2,98 \times 10^9$ bakteri/ml olarak saptanmıştır.



Şekil 4.32. (A) %1 katı, (B) %3 katı, (C) %5 katı oranlarında, %5-10 S ve demir içeren ortamda karışık kültür ile biyolojik işleminde pH değişim değerleri

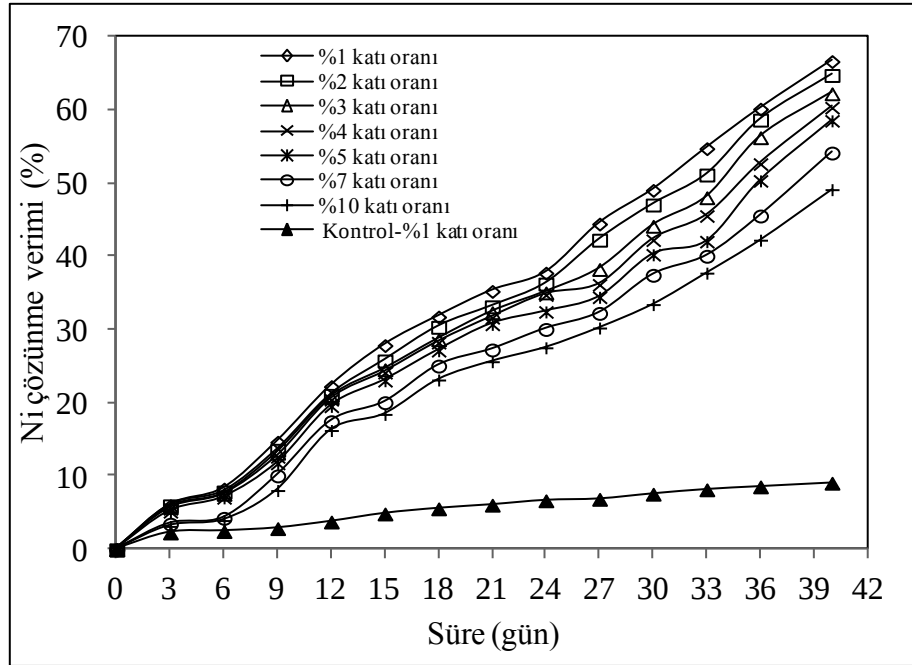


Şekil 4.33. (A) %1 katı, (B) %3 katı, (C) %5 katı oranlarında, %5-10 S ve demir içeren ortamda karışık kültür ile biyoliç işleminde bakteri sayısının değişimi

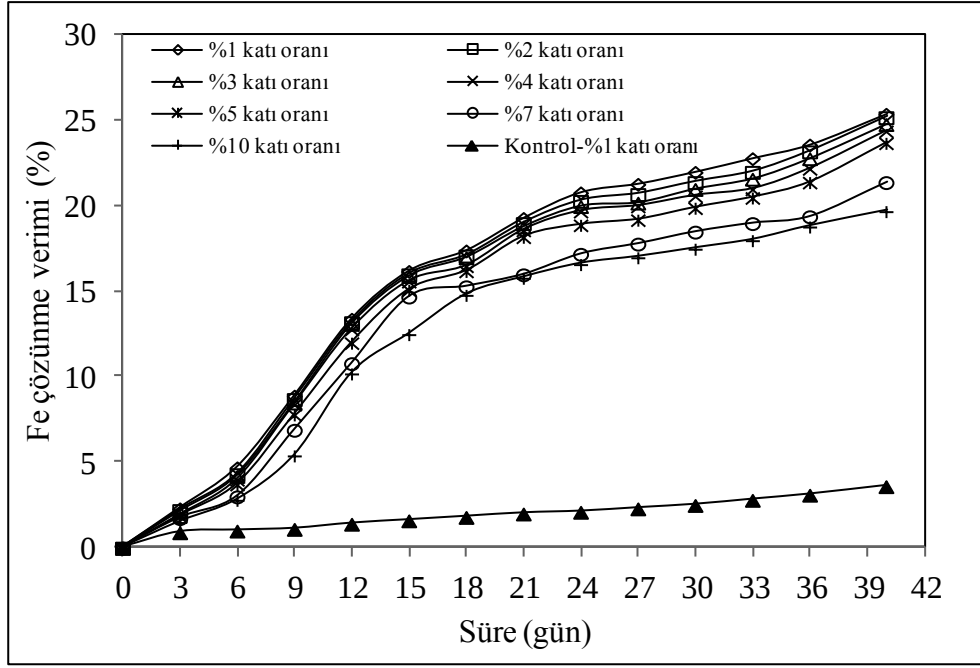
4.2. *Aspergillus niger* İle Yapılan Biyoliç İşlemleri

4.2.1. Katı oranın etkisi

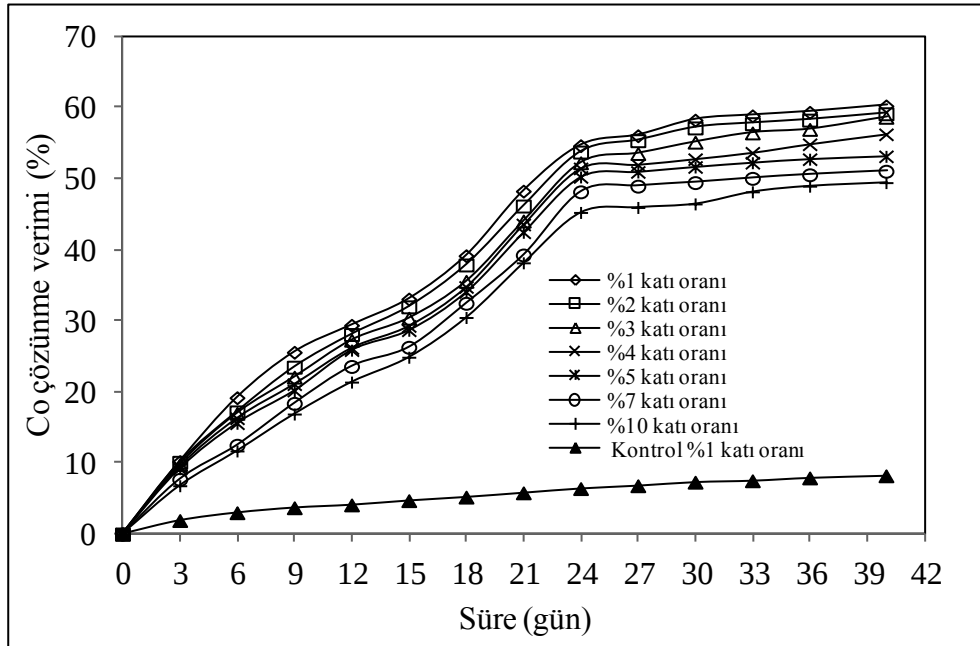
Aspergillus niger, miselli yapısından dolayı biyosorpsiyon ve ürettiği organik asitlerden dolayı da biyoliç işlemlerinde yaygın bir şekilde kullanılan fungus türüdür (Castro vd., 2000; Mulligan vd., 2004; Tang vd., 2006; Yang vd., 2009; Xu vd., 2014). *A. niger* ile yapılan biyoliç işlemlerinde fungusun ürettiği organik asitlerin yanı sıra enzimatik reaksiyonlar ile oluşturduğu karmaşık organik asitler lateritik nikel cevherinin biyoliçinde önemli parametrelerden biridir (Tzeferis, 1992). Mezofilik bakterilere göre *A. niger* fungusunun gelişimi için daha yüksek pH değerlerinin uygun olduğu ifade edilmiştir (Castro vd., 2000). Bu nedenle *A. niger* ile yapılan biyoliç işlemlerinde pH 6,50 değerinde başlatılmıştır. *A. niger* ile uygulanan biyoliç işlemleri sabit 30 °C sıcaklık ve 130 devir/dakika karıştırma hızında uygulanmıştır. *A. niger* ile farklı katı oranlarında yapılan biyoliç işlemlerinde metal çözünme verimleri Şekil 4.34-4.36’da gösterilmiştir.



Şekil 4.34 *A. niger* ile farklı katı oranlarında yapılan biyoliç işlemlerinde elde edilen nikel çözünme verimleri



Şekil 4.35. *A. niger* ile farklı katı oranlarında yapılan biyoliç işlemlerinde elde edilen demir çözünme verimleri



Şekil 4.36. *A. niger* ile farklı katı oranlarında yapılan biyoliç işlemlerinde elde edilen kobalt çözünme verimleri

A. niger ile yapılan biyoliç işlemlerinde en önemli sorunlarından biri miselli yapısından dolayı metalleri bünyesine almaları olarak gösterilebilir. Fakat yapılan bazı çalışmalarda biyoliç işlemlerinde *A. niger* fungusunun bu etkisinin göz ardı

edilebilecek düzeyde düşük olduğu ortaya konmuştur (Bosshard vd., 1996; Mulligan vd., 2004).

A. niger ile yapılan biyoliç işleminde bir diğer önemli sorun ortamda Fe, Ni, Mg, Co, Mn gibi elementlerin konsantrasyonlarının artması ile fungusun gelişiminin olumsuz etkilendiği ve buna paralel olarakta üretilen organik asitin azaldığıdır. Tzeferis (1994) tarafından yapılan bir çalışmada, *A. niger* kullanılarak lateritik cevherin biyoliçinde %10 katı oranında ortamın Ni içeriğinin 4000 ppm'in üzerine çıkması nedeniyle *A. niger*'in yaşayamadığı belirtilmiştir.

Şekil 4.34-4.36'da görüldüğü üzere, *A. niger* ile yapılan biyoliç işlemlerinde katı oranı arttıkça metal çözünme verimlerinin azaldığı gözlenmiştir. Bunun da en önemli sebebi, katı oranı arttıkça ortamda çözünmüş metal konsantrasyonunun da artması ile fungusun gelişiminin olumsuz etkilenmesi olarak söylenebilir. Yapılan biyoliç işlemleri sonunda nikel çözünme verimleri %49,2 ile %66,7 aralığında gerçekleşmiştir. En yüksek nikel çözünme verimi %1 katı oranında olup, 40. gün sonunda %66,7 nikel çözünme verimi elde edilmiştir. Yapılan biyoliç işlemlerinde 40. gün sonunda demir çözünme veriminin en yüksek %25 civarında kalması *A. niger* ile uygulanan biyoliç işleminin daha seçimli bir şekilde nikel ve kobaltın çözünmesini sağladığı belirlenmiştir. Tüm katı oranlarında biyoliç süresi boyunca metal çözünme verimlerinin arttığı görülmüştür (Şekil 4.34-4.36).

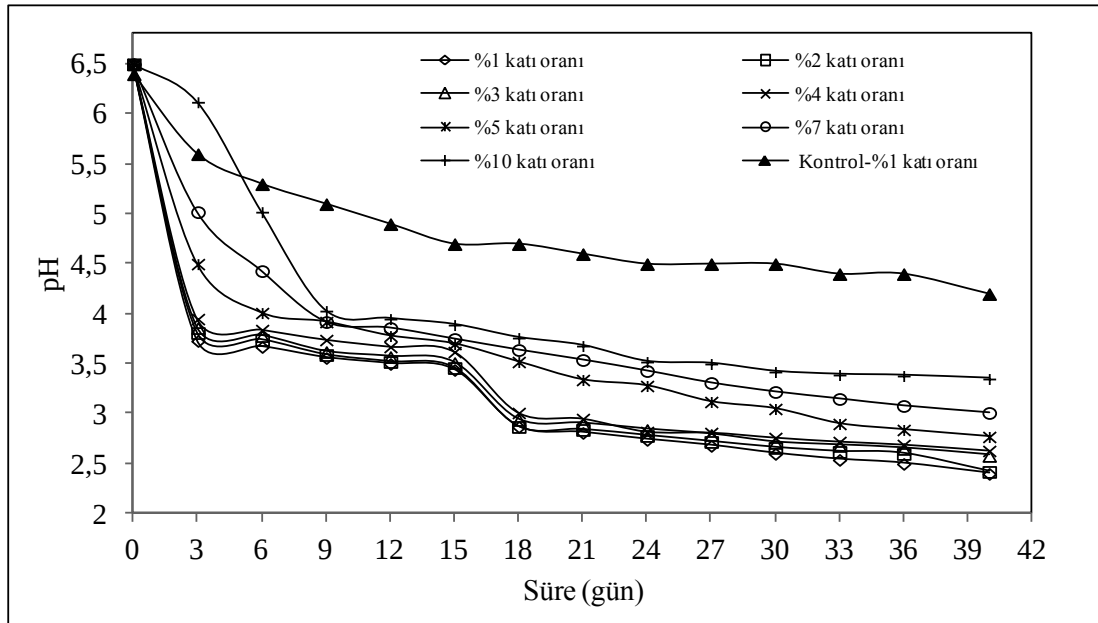
Geleneksel kimyasal liç işlemlerinde lateritik cevherden nikelin yanı sıra demirin de yüksek oranda çözünmesi nedeniyle, çözeltinin saflaştırılması için ilave işlemler gerektiği literatürde değinilmiştir. *A. niger* ile yapılan biyoliç işlemlerinde demir çözünmesinin düşük olması nedeniyle çözelti saflaştırma aşaması daha az çaba ve maliyetle gerçekleştirilebilir.

Fungus içermeyen kontrol testlerinde metal çözünme verimleri düşük değerlerdedir. Nikel ve kobalt çözünme verimleri, demire oranla daha yüksektir. %1 katı oranında yapılan kontrol deneyinde, 40. gün sonunda nikel çözünme verimi %9,1'dir.

Şekil 4.37'de *A. niger* ile farklı katı oranlarında uygulanan biyoliç işlemlerinde pH değişimleri verilmiştir. Biyoliç süresi boyunca tüm katı oranlarında pH düşmektedir.

Deney sonunda biyoliç çözeltisinin pH değerleri 2,4 ile 3,35 arasında değişmektedir. Tüm katı oranlarında 15. güne kadar pH birbirine yakın değerlerde gerçekleşmesine karşın, bu süreden sonra farklılıklar ortaya çıkmıştır. Katı oranının artması ile pH değerinde azalma meydana gelmiştir. Bunun muhtemel nedeni olarak ortamda asit üretiminin yavaşladığı ve/veya katı oranının artışıyla ortamda asit tüketen minerallerin daha fazla bulunmasından kaynaklandığı şeklinde söylenebilir. Fungus içermeyen kontrol testlerinde biyoliç süresi boyunca pH'da bir azalma gözlenmiştir. %1 katı oranında yapılan kontrol deneyinde 40. günün sonunda pH değerinin 6,5'den 4,2'ye düştüğü belirlenmiştir.

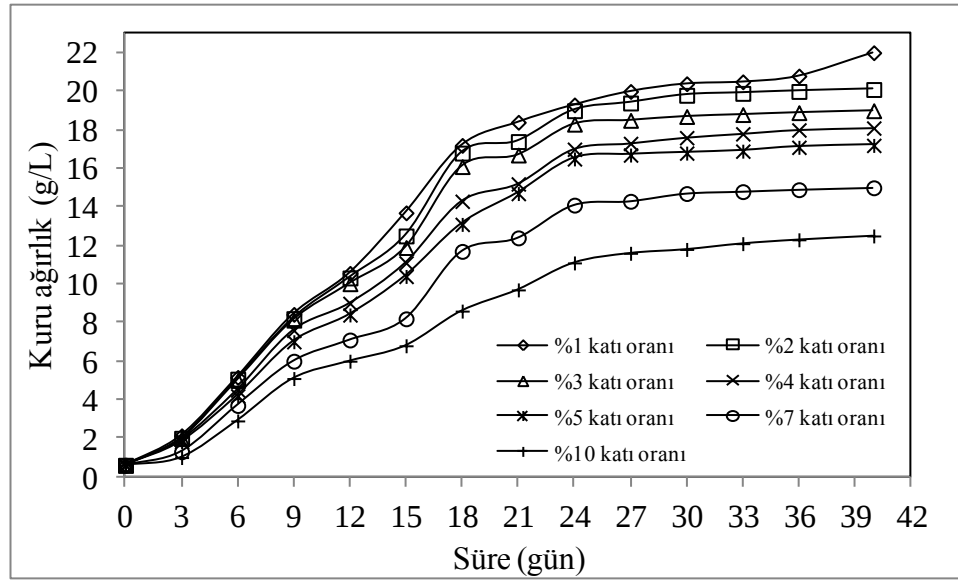
A. niger fungusu ortama ilave edilen sukrozu fermante ederek sitrik asit, oksalik asit, asetik asit ve tartarik asit gibi organik asitleri üretir. Bu durum biyoliç ortamının pH'ının azalmasını sağlar (Arslan, 2008). Ayrıca *A. niger* ortamda enzimatik reaksiyonlar ile karmaşık organik bağlarda oluşturur ve bu durum ortamın pH'ını düşüren etkenlerden biridir (Tzeferis, 1994).



Şekil 4.37. *A. niger* ile farklı katı oranlarında yapılan biyoliç işlemlerinde elde edilen pH değişim değerleri

Farklı katı oranlarında yapılan biyoliç işlemlerinde *A. niger*'in gelişimini izlemek amacıyla fungusun kuru ağırlıkları belirlenmiştir ve kuru ağırlık değerleri Şekil 4.38'de verilmiştir. Metal çözünme verimleri ve ortam pH değerleri ile

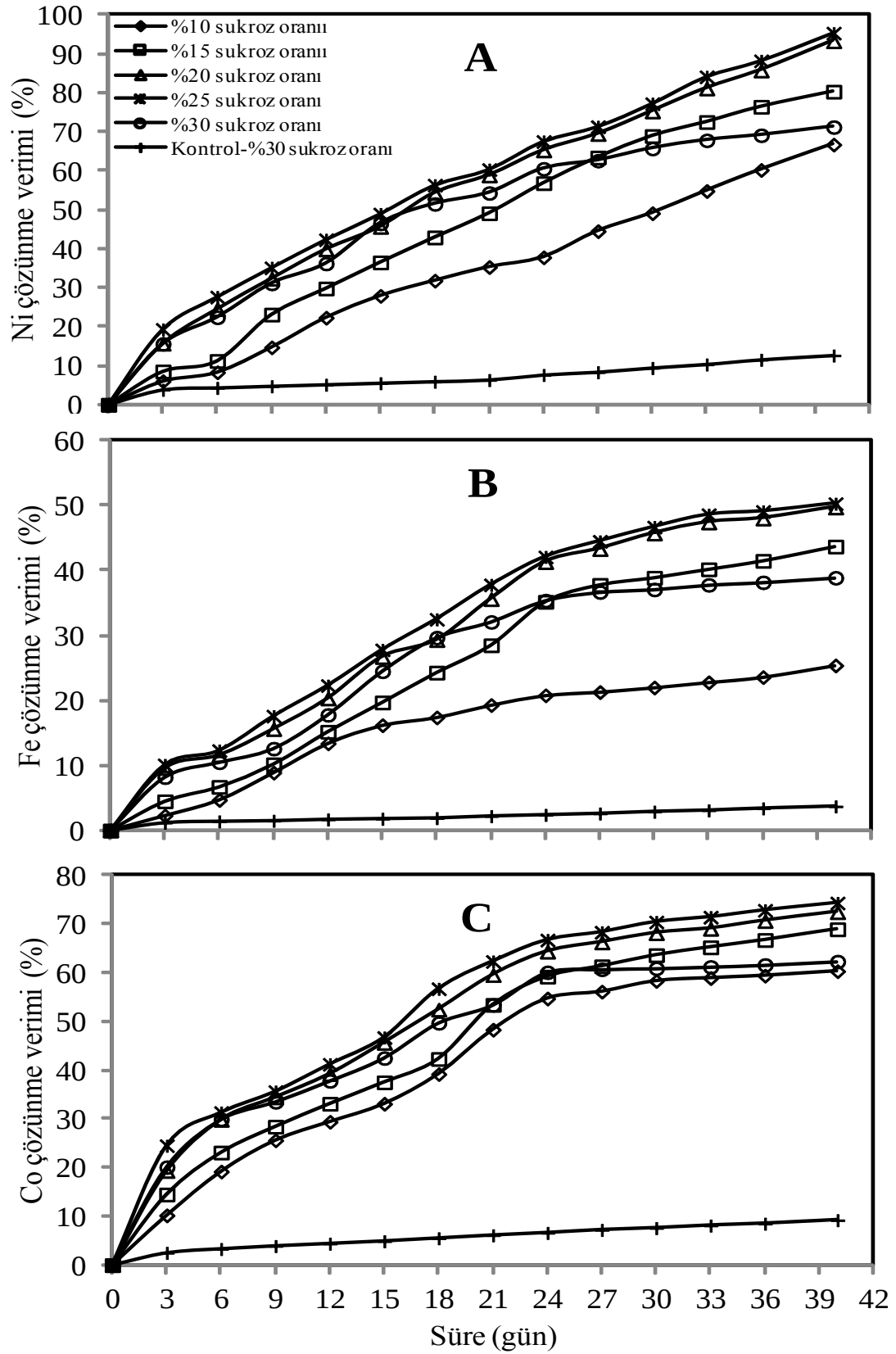
karşılaştırıldığında en yüksek *A. niger* gelişimi %1 katı oranındadır. Fungus gelişimine paralel şekilde çözünme verimleri de artış göstermiştir. Katı oranı arttıkça fungus gelişiminin azaldığı gözlenmiştir. Bunun en önemli sebebi katı miktarının artışı ile ortamda çözünmüş metal konsantrasyonunun artmasının fungus üzerinde toksik etki oluşturması olarak söylenebilir. Farklı katı oranlarında kuru ağırlık değerlerine bakıldığında fungus gelişimi yaklaşık 18. güne kadar artmakta ve sonrasında gelişim azalmaktadır. Biyoliç deneyleri sonunda en yüksek kuru ağırlık değeri, %1 katı oranında 22,01 g/L olarak saptanmıştır.



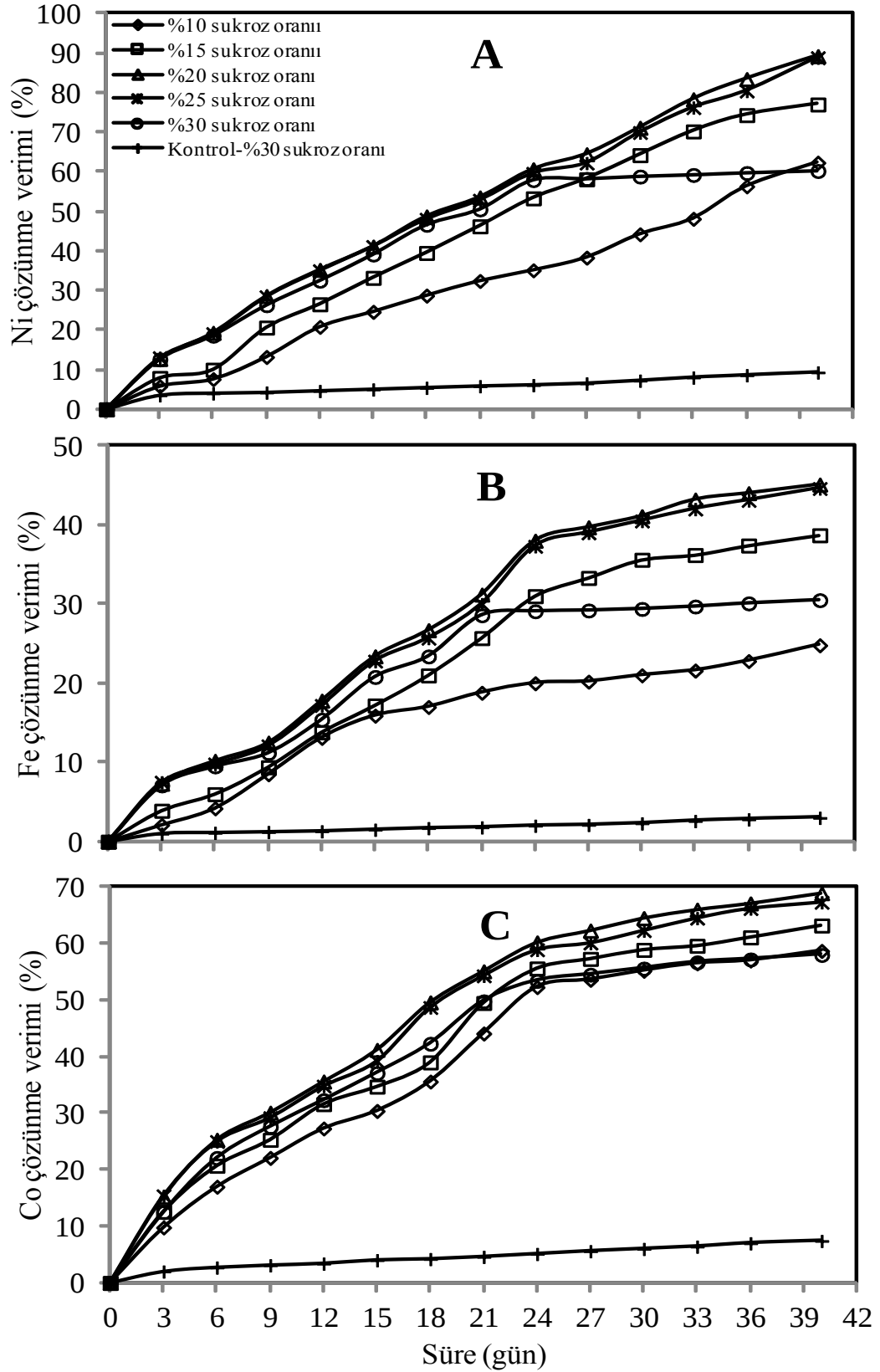
Şekil 4.38. *A. niger* ile farklı katı oranlarında yapılan biyoliç işlemlerinde elde edilen pH değişim değerleri

4.2.2. Sukroz oranının etkisi

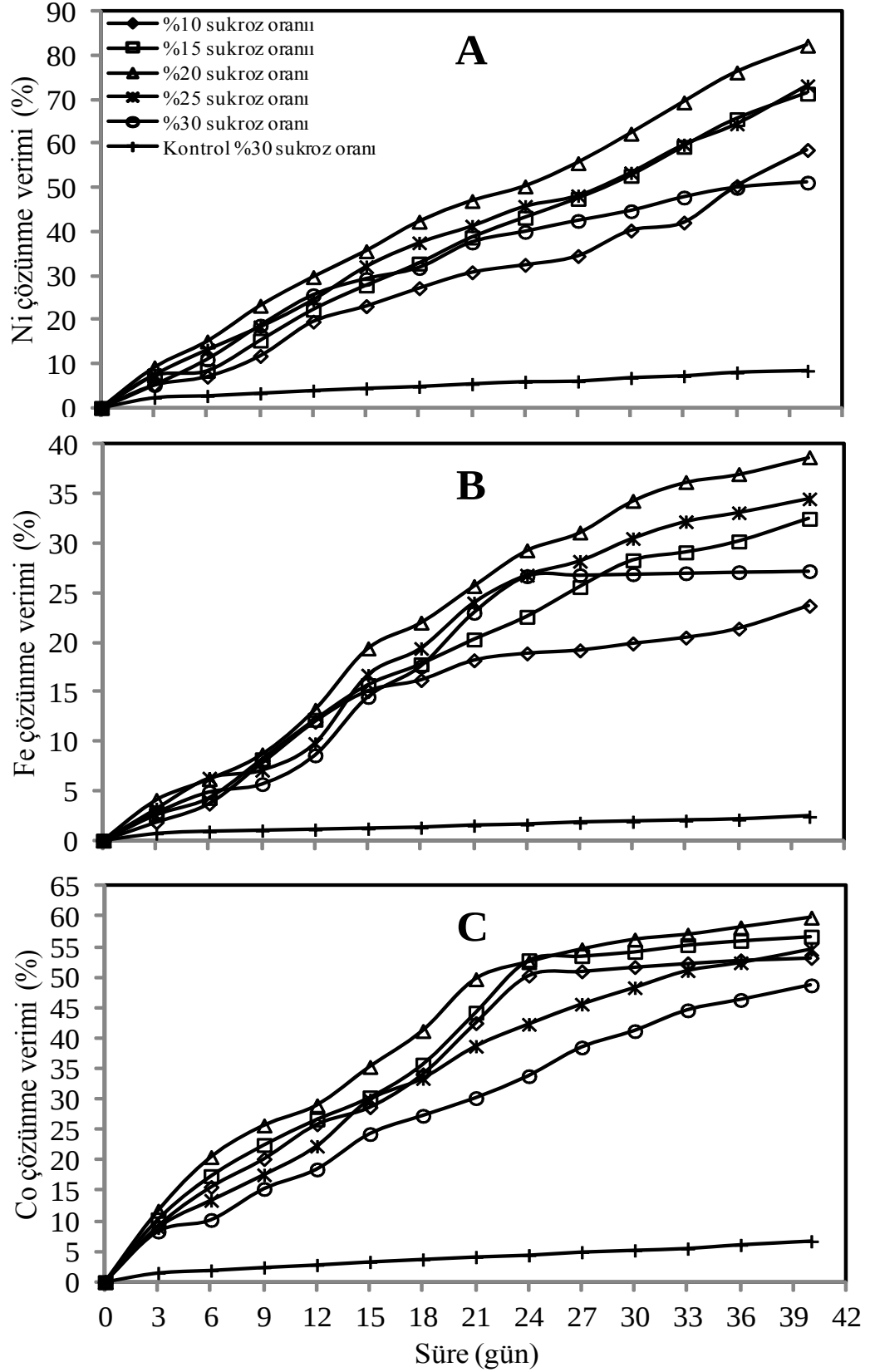
A. niger ile farklı sukroz oranlarında yapılan biyoliç işlemlerinde, 100 g/L ile 300 g/L aralığında sukroz içeren ortamlarda deneyler uygulanmıştır. Farklı sukroz oranlarındaki biyoliç deneylerinde, %1-5 katı oranlarında sıcaklık 30 °C, karıştırma hızı 130 devir/dakika, başlangıç *A. niger* kuru ağırlığı 0,6 g/L ve başlangıç pH'ı 6,5 değerinde deneyler uygulanmıştır. Yapılan biyoliç deneylerinde elde edilen metal çözünme verimleri Şekil 4.39-4.41'de gösterilmiştir.



Şekil 4.39. %1 katı ve %10-30 sukroz içeren ortamda *Aspergillus niger* ile biyoliç işleminde (A) Nikel çözünme verimi,(B) Demir çözünme verimi ve (C) Kobalt çözünme verimi



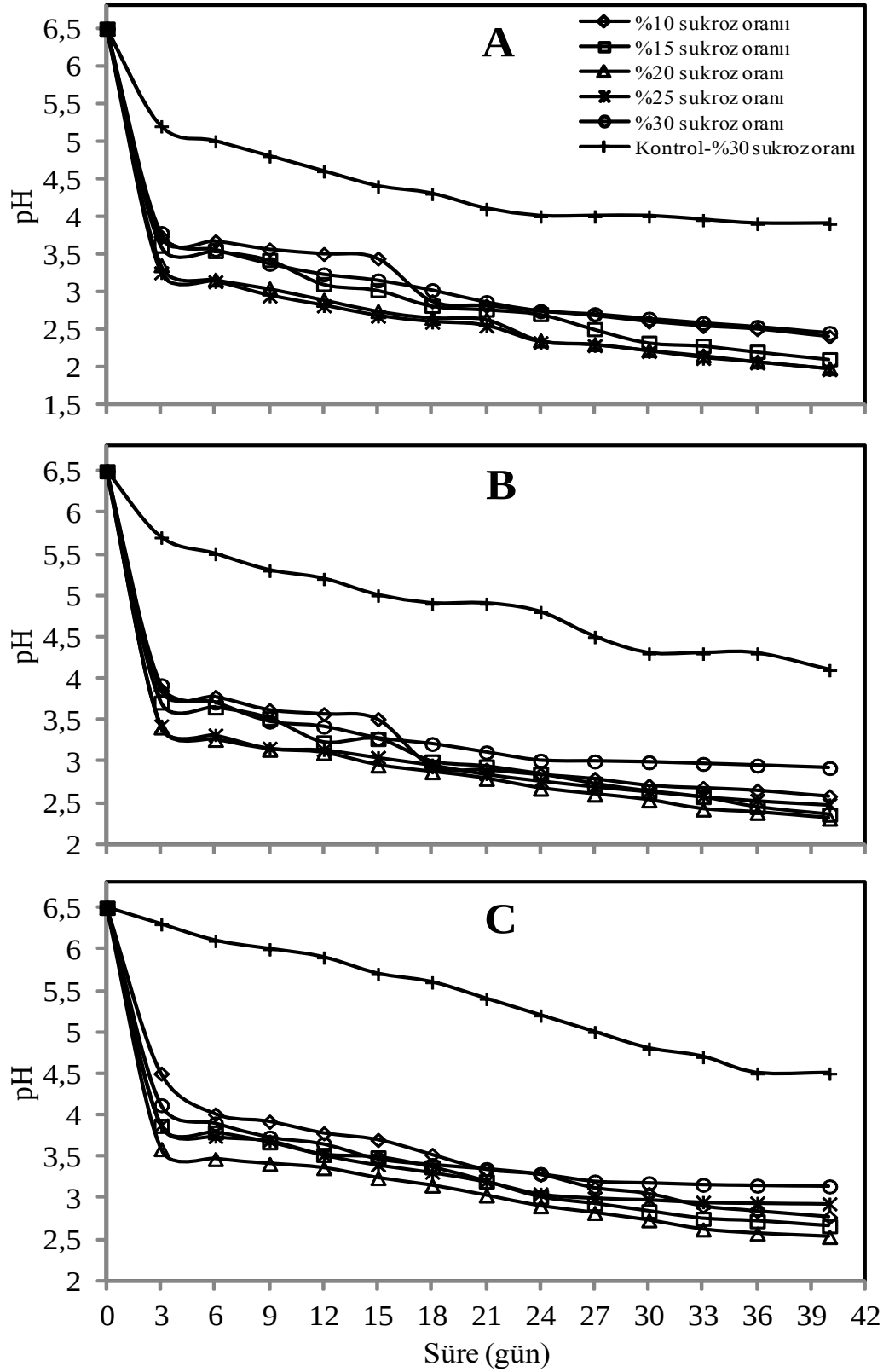
Şekil 4.40. %3 katı ve %10-30 sukroz içeren ortamda *Aspergillus niger* ile biyoliç işleminde (A) Nikel çözünme verimi,(B) Demir çözünme verimi ve (C) Kobalt çözünme verimi



Şekil 4.41. %5 katı ve %10-30 sukroz içeren ortamda *Aspergillus niger* ile biyoliç işleminde (A) Nikel çözünme verimi,(B) Demir çözünme verimi ve (C) Kobalt çözünme verimi

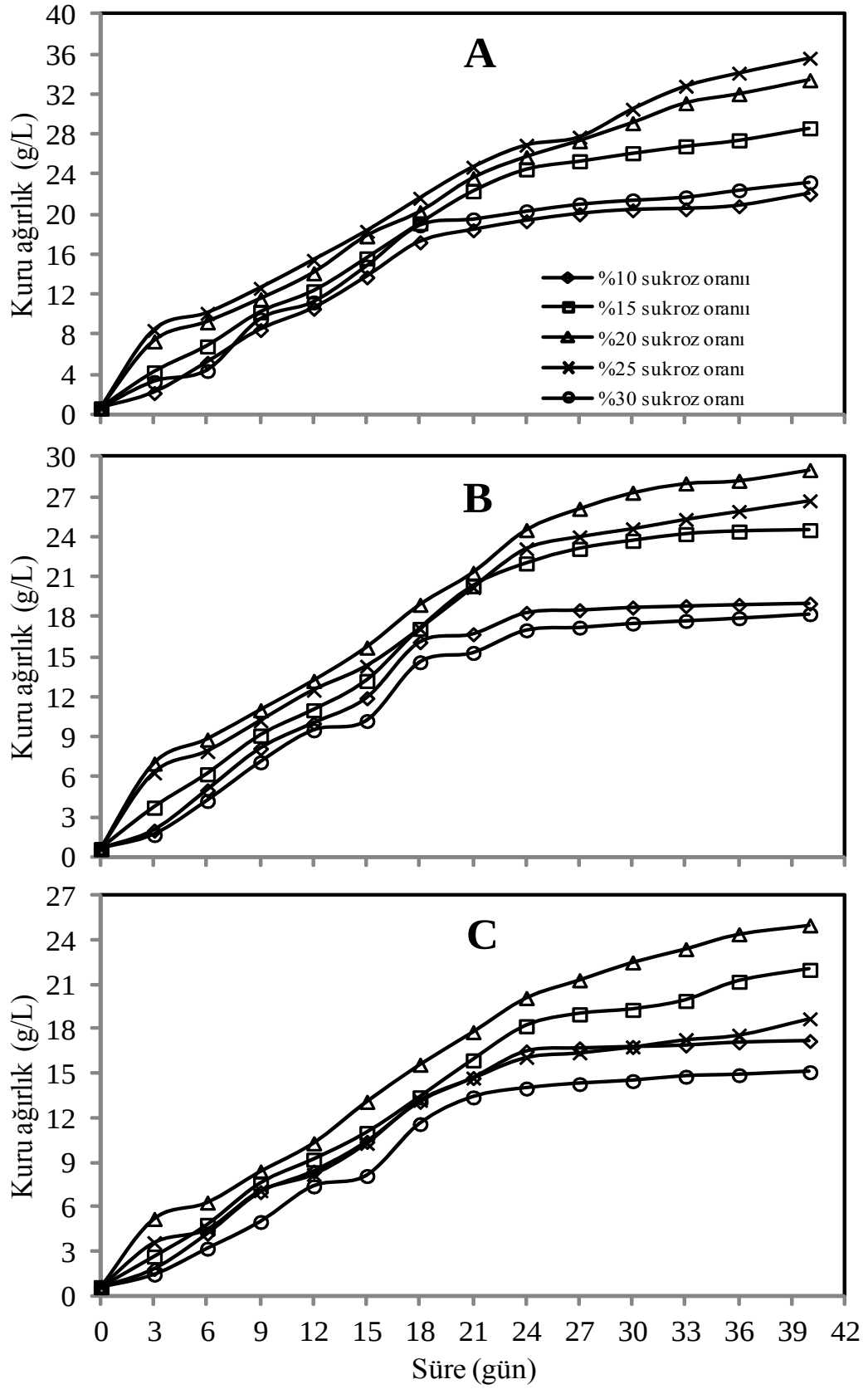
Castro vd. (2000) tarafından yapılan bir çalışmada, %15 sukroz oranına kadar yapılan deneylerde ortamda sukroz miktarının artmasıyla *Aspergillus niger*'in gelişiminin arttığı, oksalik asit ve sitrik asit miktarlarının arttığı ve buna paralel olarak biyoliç işleminin daha verimli ve etkin şekilde gerçekleştirildiği ifade edilmiştir. %1 katı oranında yapılan biyoliç işleminde sukroz oranının %10-25 arasında artışı ile metal çözünme verimlerinin arttığı belirlenmiştir. %30 sukroz oranında ise metal çözünme verimlerinin düştüğü görülmüştür. Deveci ve Özyurtun (2011) tarafından yapılan çalışmada; sukroz oranının artışı ile *A. niger*'in ürettiği sitrik asit miktarının azaldığı vurgulanmıştır. Bunun nedenin substrat inhibisyonu olduğu belirtilmiştir. Substrat inhibisyonu, mikroorganizmanın enzimatik reaksiyonlarının dengesizleşmesi ile ilgili olduğu ifade edilmektedir (Muhtar, 2000). %30 sukroz oranında metal çözünme verimlerinde azalmanın en önemli sebebi substrat inhibisyonun oluşturduğu olumsuz etki olduğu söylenebilir. %1 katı oranında en yüksek metal çözünme verimi %25 sukroz oranında gerçekleşmiştir. %3 ve %5 katı oranlarında yapılan deneylerde ise %25-30 sukroz oranlarında metal çözünme verimlerinin azaldığı görülmüştür. Bunun en önemli nedeni sukroz oranının artışının olumsuz etkisinin yanında katı oranının artışı ile ortamda çözünmüş metal konsantrasyonunun artışının fungus üzerinde toksik etki yapmasıdır. Yapılan biyoliç çalışmaları ile elde edilen yüksek metal çözünme verimleri %1 katı ve %25 sukroz oranında %95,3 Ni, %50,3 Fe ve %74,3 Co olarak elde edilmiştir. %5 katı oranında yapılan biyoliç işleminde en yüksek çözünme verimi %20 sukroz oranında %82,3 Ni, %38,7 Fe ve %59,8 Co olarak gerçekleşmiştir. Fungus içermeyen %30 sukroz oranıyla yapılan kontrol testlerinde katı oranı arttıkça çözünme verimlerinin düştüğü belirlenmiştir. Bunun da en önemli sebebi biyoliç ortamında asit tüketen minerallerin artması olarak söylenebilir. %1 katı oranında yapılan kontrol deneyinde 40. günün sonunda %12,6 Ni çözünme verimi elde edilmiştir.

A. niger ile farklı katı ve sukroz oranlarında yapılan biyoliç deneylerinde pH değişimi Şekil 4.42'de verilmiştir. Biyoliç ortamının pH'ı direkt olarak fungusun aktivitesi ile ilgilidir. Sukroz oranı artışının ortam pH'ına etkisinin olmadığı saptanmıştır. Örneğin %1 katı oranında yapılan kontrol testlerinde %10 ile %30 sukroz oranlarında pH birbirine yakın değerlerde gerçekleşmiştir. Farklı katı oranları ile yapılan biyoliç deneylerinde en düşük pH değerinin %1 katı ve %25 sukroz oranında 1,96 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.42. (A) %1 katı oranı, (B) %3 katı oranı, (C) %5 katı oranı ve %10-30 sukroz oranında *Aspergillus niger* ile biyoliç işleminde pH değışim değeri

Castro vd. (2000) tarafından yapılan çalışmada; sukroz oranı artıkça fungusun gelişimin de arttığını belirtilmiştir. Deveci ve Özyurtun (2011), yaptıkları çalışmada *A. niger*'in en iyi gelişiminin 140-180 g/l sukroz miktarında olduğunu göstermiştir. Fakat yapılan çalışmalar farklı tür cevher ve bileşikler içerisindedir. Bu tez çalışması kapsamında lateritik nikel cevherinde *A. niger*'in en iyi gelişimi için sukroz miktarının 200-250 g/l olduğu belirlenmiştir. Biyoliç işlemlerinde mikroorganizmanın aktivitesini etkileyecek birçok parametre olduğu belirtilmiştir. Biyoliç işleminde *A. niger* için en önemli iki parametre katı oranı ve sukroz oranı olduğu söylenebilir. Farklı katı oranları ile yapılan biyoliç işlemlerinde en yüksek fungus gelişimi, pH ve metal çözünmelerine paralel olarak %1 katı ve %25 sukroz oranında kuru ağırlık 35,6 g/l olarak belirlenmiştir. Fakat % 5 katı oranında yapılan biyoliç deneyinde %25 sukroz oranında fungus gelişimi 18,7 g/l iken %20 sukroz oranında 25 g/l olduğu saptanmıştır (Şekil 4.43).

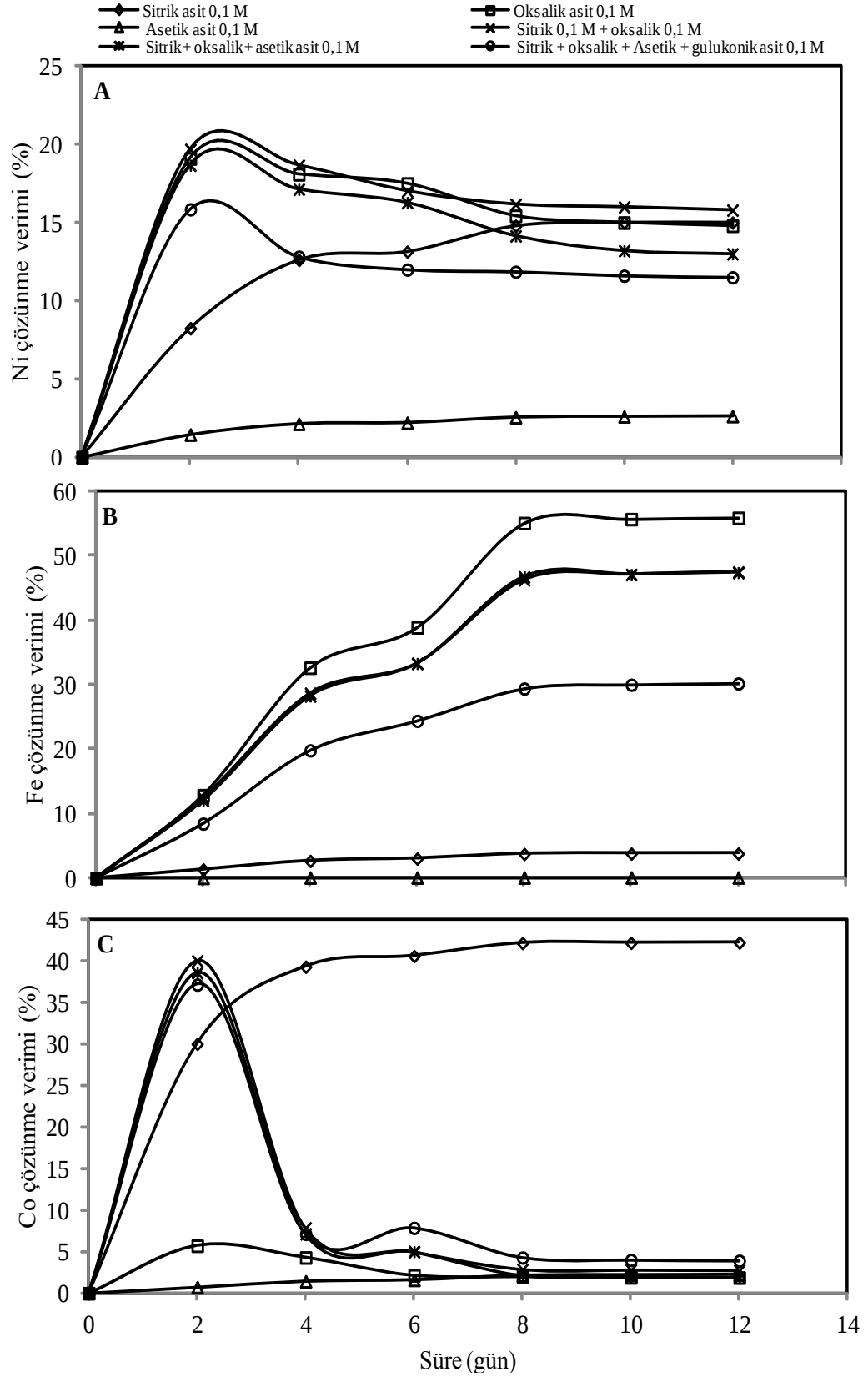


Şekil 4.43. (A) %1 katı oranı, (B) %3 katı oranı, (C) %5 katı oranı ve %10-30 sukroz oranında *Aspergillus niger* ile biyoliç işleminde gelişim değerleri

4.3. Kimyasal Liç Testleri

Biyoliç işlemlerinde mikroorganizmaların ürettiği asitler ile analitik saflıkta kimyasallar kullanılarak kimyasal liç işlemleri uygulanmıştır. *A. niger* için sitrik asit, oksalik asit ve asetik asit için 0,1 M çözeltiler hazırlanarak liç işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerin amacı biyoliç işlemi ile bir karşılaştırma sağlamaktır. Castro vd. (2000), biyoliç işlemleri ile karşılaştırmak üzere kimyasal liç işlemleri yapmıştır. Bu deneylerde *A. niger* için ise sitrik ve oksalik asit 0,1 M'de ve bunların karışımlarını kullanılmıştır. Biyoliç şartlarına uygun yapılan kimyasal liç işlemlerinde sabit sıcaklık 30 °C ve karıştırma hızı 130 rpm işlemler uygulanmıştır.

Şekil 4.40'da farklı asit türleri ile yapılan kimyasal liç işlemlerinde elde edilen metal çözünme verimleri gösterilmiştir. Organik asitler ile uygulanan kimyasal liç işlemlerinde 2. günden sonra metal çözünme hızının azaldığı görülmektedir. Bunun en önemli nedeni ortamda süre arttıkça asit miktarının giderek azalması olarak söylenebilir. Sitrik ve asetik asit ile yapılan liç işlemlerinde 12 gün boyunca metal çözünme verimleri artmıştır. Ancak oksalik asit ile yapılan kimyasal liç işlemlerinde nikel ve kobalt için liç süresi arttıkça çözünme veriminin azaldığı belirlenmiştir. Demir için ise çözünme verimi artmaktadır. Castro vd. (2000) tarafından yapılan çalışmada, oksalik asit içeren ortamda Zn ve Ni çözünme verimlerinin azaldığı gözlenmiştir ve bunun nedeni olarak oksalik asitin metalleri çöktürmesinden kaynaklandığı belirtilmiştir. Kimyasal liç deneylerinde oksalik asitte süre arttıkça Ni ve Co çözünmesinin giderek azalması, bu metallerin çökmeleri ile alakalı olabilir. Organik asitler ile yapılan kimyasal liç işlemlerinde asetik asitin etkisinin sınırlı olduğu görülmüş ve asitlerin karışımlarının fazla bir etki etmediği belirlenmiştir. En yüksek Fe çözünme verimi oksalik asitle 0,1 M'da yapılan testte 12. günde %55 olarak elde edilmiştir. En yüksek Ni ve Co çözünme verimleri sitrik asit ve oksalik asitin 0,1 M konsantrasyonu karışımında 2. günde sırasıyla %19,68 ve %40 olarak elde edilmiştir.



Şekil 4.40. %1 katı oranında farklı asit ile yapılan kimyasal liç işleminde (A) Nikel çözünme verimi,(B) Demir çözünme verimi ve (C) Kobalt çözünme verimi

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında, Manisa-Çaldağ bölgesi lateritik nikel cevherleşmesinden temsili olarak alınan lateritik nikel cevheri üzerinde mezofilik bakteriler (*At. ferrooxidans*, *At. thiooxidans*, *L. ferrooxidans* ve karışık kültür (*At. ferrooxidans* + *At. thiooxidans*)) ve fungus (*Aspergillus niger*) kullanılarak biyoliç deneyleri uygulanmıştır. Lateritik nikel cevherine uygulanan biyoliç deneyleri ile nikel, demir ve kobalt çözünme verimleri incelenmiştir. Yapılan biyoliç testlerinde mezofilik bakteriler arasında ilk olarak katı oranın etkisi incelenmiş ve sonrasında kükürt oksitleyen bakteriler ile kükürt oranının etkisi belirlenmiştir. Fungus ile biyoliç testlerinde katı oranı ve sukroz oranının metal çözünme verimi ve fungus gelişimine etkileri incelenmiştir.

Lateritik nikel cevheri üzerinde mezofilik bakteriler ile yapılan biyoliç testlerinde katı oranının artışı ile metal çözünme verimlerinin düştüğü belirlenmiştir. Demir oksitleyici (*At. ferrooxidans* ve *L. ferrooxidans*) bakterilerin metal çözünme verimlerine katkısının sınırlı olduğu saptanmıştır. Katı oranının etkisinin incelendiği deneylerde en yüksek çözünme verimi, *At. thiooxidans* kültürü ile %1 katı oranında %66 Ni, %65,51 Fe ve %84,3 Co olarak elde edilmiştir.

Kükürt oranının etkisinin incelendiği çalışmalarda, saf bakteri kültürlerine göre karışık bakteri kültürünün metal çözünmelerinde daha etkili olduğu belirlenmiştir. Karışık kültür ile biyoliç işlemlerinde metal çözünme verimlerinin daha kısa bir süre içerisinde etkili bir şekilde gerçekleştirilebileceği saptanmıştır. Kükürt oranının artışı ile metal çözünme verimleri artmıştır. En yüksek metal çözünme verimi, %1 katı oranında %7 kükürt ve 2,5 g/L Fe(II) içeren biyoliç testinde %97 Ni , %85,7 Fe ve %95 Co olarak belirlenmiştir.

Mezofilik bakteriler ile yapılan biyoliç işlemlerinde bakterilerin gelişimleri ile metal çözünme verimlerinin paralellik gösterdiği belirlenmiştir. Biyoliç işlemlerinin verimliliği açısından bakterilerin gelişimin ne derece önemli olduğu vurgulanmıştır. Katı oranının artışı ile bakterilerin gelişiminin olumsuz etkilendiği gözlenmiştir. Artan katı oranın olumsuz etkisinin “bakteri sayısı/mineral miktarı” oranının düşük olması, çözeltideki artan metal iyon konsantrasyonlarının bakteri gelişimi üzerine

yavaşlatıcı etkisi, bakteriler için gerekli O₂, CO₂ ve bazı besinlerin ortamda sınırlı şekilde bulunmaları ve artan katı oranıyla birlikte mineral tanelerin bakteri hücrelerine mekaniksel zarar vermesi sebebiyle olabileceği düşünülmektedir. Kükürt oranının artışı ile bakteri gelişimlerinin %7 kükürt oranına kadar arttığı, daha yüksek kükürt oranında (%10) ise bakterinin gelişiminin yavaşladığı görülmüştür. Bakteri gelişiminin yavaşlamasının nedeni olarak ise %10 kükürt oranında ortam pH'ının aşırı düşmesi ile bakteri gelişiminin olumsuz etkilendiği olarak söylenebilir.

Fungus ile yapılan biyoliç testlerinde ilk olarak katı oranının artışının metal çözünme verimlerine etkisinin incelendiği çalışmalarda katı oranı artıkça metal çözünme verimlerinin azaldığı belirlenmiştir. En yüksek metal çözünme verimleri %1 katı oranında elde edilmiştir. Sukroz oranının etkisinin incelendiği çalışmalarda ise sukroz oranının %10-25 arasında artışı ile metal çözünme verimlerinin arttığı görülmüştür. Ancak daha yüksek sukroz oranında (%30) ise çözünme verimleri azalmıştır. En yüksek çözünme verimleri, %25 sukroz oranında %95,3 Ni, %50,3 Fe ve %74,3 Co olarak belirlenmiştir.

Fungus kuru ağırlıklarının artışı ile metal çözünme verimlerinin artığı gözlemlenmiştir. Fungus kuru ağırlı gelişimi ile doğru orantılıdır. Katı oranının artışı ile fungus gelişimin azaldığı ve buna bağlı olarak metal çözünme verimlerinde azaldığı belirlenmiştir. Bunun en önemli sebebinin katı oranının artışı ile ortamda artan toksik element etkisi veya asit tüketen minerallerin fazlalığı olarak söylenebilir. Sukroz oranının incelendiği çalışmalarda ise %1 katı oranında %10-25 sukroz oranlarında sukroz oranının artışı ile gelişimin arttığı görülmüştür. Fakat %30 sukroz oranı ile yapılan testlerde katı oranının azaldığı belirlenmiştir. Katı oranının %3 olduğu biyoliç testlerinde %10-20 sukroz oranlarında gelişimin arttığı %20-30 sukroz oranlarında ise azaldığı görülmüştür. biyoliç ortamında ki sukroz oranının artışı ile fungusun substrat inhibisyonu etkisi altında kaldığı ve gelişimin yavaşladığı söylenebilir.

Fungus gelişiminin artışı ile metal çözünme verimlerinin de artığı gözlemlenmiştir. Katı oranının artışı ile fungus gelişiminin azaldığı ve buna bağlı olarak metal çözünme verimleri de azaldığı belirlenmiştir. Sukroz oranının etkisinin incelendiği

çalışmalarda, ortamda sukroz miktarının artışı ile fungusun substrat inhibisyonu etkisi altında kaldığı ve gelişimin yavaşladığı belirlenmiştir. (Çizelge 5.1).

Çizelge 5.1. %1 katı oranında karışık kültür ve *A. niger* fungusu ile 40. gün sonunda elde edilen en yüksek çözünme verimlerinin karşılaştırılması

Mikroorganizma türü	Ortam şartları	Metal çözünme verimleri (%)		
		Ni	Fe	Co
<i>Aspergillus niger</i>	%25 Sukroz ve %1 katı oranı	95,3	50,3	74,3
Karışık kültür	%7 kükürt, 2,24 g/l Fe ⁺² ve %1 katı oranı	97,0	85,7	95,0

Fungus ve mezofilik bakteriler ile yapılan biyoliç çalışmasında nikel çözünme verimlerinin birbirlerine yakın değerlerde olduğu belirlenmiştir. Ancak fungus ile yapılan biyoliç işleminde demir çözünme verimin en yüksek %50,3 oranında olmasına karşın, mezofilik bakterilerde ise %85 demir çözünme verimi gerçekleşmiştir. Bu nedenle fungus ile yapılan biyoliç işleminin daha selektif bir çözünmenin sağlanabileceği görülmektedir.

Biyoliç işlemi ile karşılaştırmak amacıyla uygulanan kimyasal liç işlemlerinde metal çözünme verimlerinin biyoliç işlemine göre daha düşük değerlerde kaldığı görülmüştür.

Lateritik nikel cevherlerinden nikel kazanımında en basit geleneksel madencilik, cevher yatağından cevherin çıkarılarak kırma ve öğütme gibi ufalama işleminden geçirilmesi ve daha sonra cevherden metalleri kazanmak için pirometalurjik ve/veya hidrometalurjik yöntemlerin kullanılmasını kapsamaktadır. Cevherden metallerin geleneksel kazanımında yüksek sıcaklıklar (pirometalurji) ve kimyasallar (hidrometalurji) kullanılmakta olup, bu tekniklerin çevresel ve sağlık yönünden zararları bulunmaktadır. Bu nedenle, son 50 yıl içerisinde biyoteknolojik gelişmelerden dolayı madencilik endüstrisinde biyolojik kazanım teknikleri büyük oranda önem kazanmış ve endüstride giderek artan bir uygulama alanı bulmuştur. Biyoliç, düşük tenörlü cevherlerden metallerin kazanılmasında basit, ekonomik ve çevreye dost bir yöntemdir. Lateritik nikel cevherleri oldukça yüksek oranda demir

içermesinden dolayı, hidrometalurjik proseslerde H_2SO_4 tüketimi önemli şekilde artmaktadır. Lateritik nikel cevherinden nikelin kazanımında biyoliç yönteminin uygulanması bu asit tüketiminin ekonomik olarak olumsuz etkilerini azaltması ve ayrıca çevresel açıdan daha kontrollü hale getirmesini sağlayabilir.

.

KAYNAKLAR

- Ağaçayak, T., 2008. Karaçam (Eskişehir) Lateritik Nikel Cevherinin Fiziksel ve Kimyasal Yöntemlerle Zenginleştirilmesi. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 211s, Konya.
- Alibhai, K.A.K., Dudeney, A.W.L., Leak, D.J., Agatzini, S., Tzeferis, P., 1993. Bioleaching and Bioprecipitation of Nickel and Iron from Laterites. Federation of European Microbiological Societies Microbiological Reviews, 11, 87–96.
- Amil, M.M., Kangal, O., Güney, A., 2006. Nickel Recovery from Chromite Ore, XXIII International Mineral Processing Congress, 2, 1410 – 1414.
- Arslan, V., 2008; Biyoliç Yöntemiyle Endüstriyel Hammaddelerden Safsızlıkların Uzaklaştırılmasının Araştırılması. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora tezi, 179s, Adana.
- Aslaner, M., 1979. Nikel Yatakları ve Türkiye Nikel Olanaklarına Toplu ve Yeni Bir Bakış, Jeoloji Mühendisliği, 25-36.
- Bailey, A.D., Hansford, G.S., 1993. Factors Affecting the Biooxidation of Sulphide Minerals at High Concentrations of Solids Review. Biotechnology and Bioengineering, 42, 1164-1174.
- Barkas, J., 2010. Drivers and Risks for Nickel Demand, 7th International China Nickel Conference, Shanghai.
- Berezowsky, R., 2004. Nickel Extraction Technology Developments, MEMS 13th Annual Conference.
- Betteridge, W., 1984. Nickel and Its Alloys John Willey & Sons. Leaching of Pyrite by Acidophilic Heterotrophic Iron-Oxidizing Bacteria in Pure and Mixed Cultures, Application Environmental Microbiology, 65, 585-90.
- Bosecker, K., 1997. Bioleaching: Metal Solubilization by Microorganisms. Federation of European Microbiological Societies Microbiology Reviews 20, 591–604
- Boon, M., Heijnen, J.J., Hansford, G.S., 1998. The Mechanism and Kinetics of Bioleaching Sulphide Minerals. Mineral Processing Extraction Metal Recovery, 19, 107-115.
- Boon, M., Heijnen, J.J., 1998. Gas-Liquid Mass Transfer Phenomena in Biooxidation Experiments of Sulphide Minerals Review of Literature Data, Hydrometallurgy, 48, 187-204
- Bosshard, P.B., Bachofen, R., Brandl, H., 1996. Environmental Science Technology, 30, 3066.

- Boyalı, 1984, Yunusemre-Karaçam-Doğray-Karkın-Karaburhan-Dümre (Mihalıçık, Sivrihisar ESKİŞEHİR) Yöresi Nikel–Kobalt Prospeksiyon Raporu, Maden Teknik Arama Genel Müdürlüğü, Ankara.
- Brierly, J.A., 1978. Termophilic Iron-Oxidizing Bacteria Found in Copper Leaching Dumps, *Applied and Environmental Microbiology*, 36, 523-525.
- Brombacher, C., Bachofen, R., Brandl, H., 1997. Biohydrometallurgical Processing of Solids: A Patent Review. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 48, 577-587.
- Burkin, J., 1982. *Extractive Metallurgy of Nickel*, John Willey and Sons.
- Butt, C., 2007. *Nickel Laterites Characteristics, Classification and Processing Options*, CRCLEME.
- Büyükkıncı, E., 2008. Extraction of Nickel from Lateritic Ores, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans tezi, 109s, Ankara.
- Cameron, R.A., Yeung, C.W., Greer, C.W., Gould, W.D., Mortazavi, S., Bedard, P.L., Morin, L., Lortie, L., Dinardo, O., Kennedy, K.J., 2010. The Bacterial Community Structure during Bioleaching of a Low-Grade Nickel Sulphide Ore in Stirred-Tank Reactors at Different Combinations of Temperature and pH, *Hydrometallurgy*, 104, 207–215.
- Caneb, G., 2007. Nikel, *Madencilik Dergisi*, Erişim Tarihi 26.05.2015. [www.maden.org.tr /resimler/ekler/558.pdf](http://www.maden.org.tr/resimler/ekler/558.pdf).
- Caram, N.J., 2002. *American Society for Microbiology, Environmental Microbiology*, 68, 838-845.
- Caron M.H., 1950. Fundamental and Practical Factors in Ammonia Leaching of Nickel and Cobalt Ores, *Journal Metals Transition*, 67-90, 188.
- Castro, I.M., Fietto, J.L.R., Vieira, R.X.J., Tropa, M.J.M., 2000. Bioleaching of Zinc and Nickel from Silicates Using *Aspergillus niger* Cultures, *Hydrometallurgy*, 57, 39-49.
- Chang, Y., Zhai, X., Li, B., Fu, Y., 2010. Removal of Iron from Acidic Leach Liquor of Lateritic Nickel Ore by Goethite Precipitate, *Hydrometallurgy*, 101, 84-87.
- Chen, S.Y., Lin, J.G., 2000. Influence of Solid Content on Bioleaching of Heavy Metals from Contaminated Sediment by *Thiobacillus sp.*, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 75, 649-656.
- Colmer, A.R., Hinkle, M.E., 1947. The Role of Microorganisms in Acid Mine Drainage, *A Preliminary Report Science*, 106, 253-266.
- Crundwell, F., K., 2011. *Extractive Metallurgy of Nickel Cobalt and Platinum Group Elements*, Elsevier, United Kingdom.

- Çağatay, M.N., 1987. The Pancarli Nickel-Copper Sulfide Mineralization Eastern Turkey, Mineralium Deposita, 22, 163-171.
- Çakmakçı, M.L., Karahan, A.G., 1995. Mikrobiyolojiye Giriş. Bizim Büro Basımevi, 227s., Ankara.
- Çaldağ, 2013. Çaldağ Kompleks Madeni (Nikel-Kobalt-Demir) Proje Değişikliği ve Ek Üniteler Projesi, Çaldağ Nikel Madencilik San. ve Tic. A. Ş., 72s, Ankara
- Çiftçi, H., 2003. Asidofilik Bakteriler Yardımıyla Kalkopirit Biyoliçinde Katı Oranının Etkisi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans tezi, 121s, Isparta.
- Çiftçi, H., 2008. Refrakter Altın Cevher ve Konsantrelerinin Biyooksidasyonu., Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora tezi, 356 s, Isparta.
- Çiftçi, H., Atik, S., 2014, Lateritik Cevherlerden Nikel Kazanımında Biyoliç Yöntemi (Nickel recovery from lateritic ores via bioleaching), Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 30, 4, 273-282.
- Çolakoğlu, C., 2008. Yerel Lateritik Nikel Cevherlerinden Ferronikel Üretimi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 77s, İstanbul.
- Dalvi, A.D., Bacon, G., Osborne, R.C., 2004. The Past and Future of Nickel Laterites, [Prospectors and Developers Association of Canada](#) 2004 International Convention, Trade Show and Investors Exchange, 1-27.
- Deveci, H., Jordan, M.A., Powell, N., 2003. Bioleaching of A Complex Sulphide Ore by Mesophilic and Extremely Thermophilic Bacteria: Statistical Analysis of Data Using Ergun's Test, 18th International Mining Congress and Exhibition of Turkey, Antalya, 471-477.
- Deveci, H., Akcil, A., Alp, I., 2004. Bioleaching of Complex Zinc Sulphides Using Mesophilic and Thermophilic Bacteria Comparative Importance of pH and Iron. Hydrometallurgy, 73, 293-300.
- Deveci, E.Ü., Özyurt, M., 2011. Portakal Hidrolizatı ve Melas İçerikli Besiyeri Ortamında Sitrik Asit Üretimine Başlangıç Toplam Şeker Derişiminin Etkisi, Biyoloji Bilimleri Araştırma Dergisi, 4, 43-47.
- DPT Madencilik Özel İhtisas Komisyonu, 2006. Dokuzuncu Kalkınma Plânı (2007-2013), Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, 192s, Ankara.
- El-Dashan, M.E., 1996. Fundamentals of extractive metallurgy. King Saud University, 13-21, 362, Suudi Arabistan.

- Erdem, B., Baylut, F., 1978. Analitik Kimya. Volumetri veya Titrasyon, 5. Baskı, Türkiye Cumhuriyeti İstanbul Üniversitesi Yayınları No: 2537, Kimya Fakültesi No:38, Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul.
- Filali-meknasi, Y., Tyagi, R.D., Narasiah, K.S., 2000. Simultaneous Sewage Sludge Digestion and Metal Leaching Effect of Aeration, Process Biochemistry, 36, 263-273.
- Garcia, F.J., 1998. Bacterial Leaching of Minerals Processing and The Environment, Kluwer Academic Publishers, 43-72 pp.
- Georgiou, D., 1995. Kinetics of Nickel Dissolution during Sulphuric Acid Pressure leaching of a limonitic Laterite, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry University of Toronto.
- Gholami, R.M., Borghei, S.M., Mousavi, S.M., 2011. Bacterial Leaching of a Spent Mo-Co-Ni Refinery Catalyst Using *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Acidithiobacillus thiooxidans*, Hydrometallurgy, 106, 26–31.
- Gomez, C., Blazquez, M.L., Ballaster, A., 1999. Bioleaching of Spanish Complex Sulphide Ore Bulk Concentrate, Minerals Engineering, 12, 93- 106.
- Gökçe, A., 1995 .Maden Yatakları, Cumhuriyet Üniversitesi yayınları, no:59, 246-247s, Sivas.
- Göktaş, M., 2007. Manisa-Turgutlu-Çaldağ Nikel Ham Cevherinin Yapısal Özelliklerinin ve Bunlara Dayalı Zenginleştirilebilirliğinin Araştırılması” Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü., Yüksek lisans Tezi, 97s, İzmir.
- Göveli, A., 2006. Nickel Extraction From Gördes Laterites By Hydrochloric Acid Leaching. The Graduate School of Natural and Applied Sciences of Middle East Technical University, Master thesis, 102p, Ankara.
- Gümüş A., 1979. Metalik Maden Yatakları, Ege Üniversitesi Yer Bilimleri Fakültesi, Çağlayan Basımevi, İstanbul.
- Habashi, F., 1997. Handbook of extractive metallurgy. Vol. II: Primary metals, secondary metals, light metals. Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto. Wiley-VCH 716-791.
- Haddadin, J., Dagot, C., Fick, M., 1995. Models of Bacterial Leaching, Enzyme and Microbial Technology, 17p. 290-305.
- Hallberg, K.B., Grail, B.M., du Plessis, C.A., Johnson, D.B., 2011. Reductive Dissolution of Ferric Iron Minerals: A new Approach for Bio-Processing Nickel Laterites, Minerals Engineering, 24, 620–624.

- Holt, J.G., Krieg, N.R., Sneath, P.H.A., Staley, J.T., Williams, S.T., 1994. Bergey's Manual of Determinative Bacteriology, Williams and Wilkins Publication, 9, 754p.
- Hsu, C.H., Harrison, R.G., 1995. Bacterial Leaching of Zinc and Copper from Mining Wastes, 37, 169-179.
- Jansen, M., 1997. Technical Aspects of Ammonia Leaching of Ores and Concentrates, Ni/Co ALTA 97 Pressure Leaching & Hydrometallurgy Forum, ALTA metallurgical services, Melbourne, Perth, Australia.
- Jin, B., Warburton, K., McGarry, U.P., Ramage, D., 2002. Integrated Biosystems for Sustainable Development, Rural Industries Research and Development Corporation, Rural Industries Research and Development Corporation Publication No 01/174, Rural Industries Research and Development Corporation Project No MS001-14, 181p.
- Kaestner, H., 1978. Nickel Untersuchungen Über Angebot und Nachfrage Mineralischer Rohstoffe, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, 348s.
- Karavaiko, G.L., Golovacheva, R.S., Pivovarova, T.A., Tzaplina, I.A., Vartanjan, N.S., 1988. Thermophilic Bacteria of the Genus *Sulfabacillus*, Biohydrometallurgy, 29-41.
- Ke, J., Lee, H., 2006. Bacterial Leaching of Nickel-Bearing Pyrrhotite, Hydrometallurgy, 82, 172–175.
- Kerfoot, D.G.E., 2002, Nickel, Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth edition electronic release by John Wiley and Sons, part 6-7, 58-59.
- Kim, D.M., Suh, M.K., Ha, G.Y., Sohng, S.H., 2012. Fingernail Onychomycosis Due to *Aspergillus niger*, Ann Dermatol. 24, 459–463.
- Kuck, P.H., 2012. Erişim Tarihi: 28.05.2015: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/nickel/mcs-2012-nickel.pdf>.
- Lanagan, M.G., 2002. The Solvent Extraction Behavior of Chromium with Bis (2, 4, 4-trimethylpentyl) Phosphinic Acid, Doctor of Philosophy thesis, Curtin University of Technology, 178p.
- Le, L., Tang, J.A., Ryan, D., Valix, M., 2006. Bioleaching Nickel Laterite Ores Using Multimetal Tolerant *Aspergillus foetidus* Organism. Minerals Engineering 19, 1259–1265.
- Masurenko, C., 2004. Regional Geology – Turkey and Balkans, European PLC.
- Mohapatra, S., Bohidar, S., Pradhan, N., Kar, R.N., Sukla, L.B., 2007. Microbial Extraction of Nickel from Sukinda Chromite Overburden by *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Aspergillus* strains. Hydrometallurgy 85, 1–8.

- Mohapatra, S., Pradhan, N., Mohanty, S., Sukla, L.B., 2009. Recovery of Nickel from Lateritic Nickel Ore Using *Aspergillus niger* and Optimization of Parameters, Acid Production. *Applied and Environment Microbiology* 57, 769–774.
- Molloy, B., 2001. Trends of Nickel in Coins - Past, Present and Future, International Nickel Study Group - Environmental and Economics Committee Meeting, Held in Stockholm, Sweden, Erişim Tarihi:28.05.2015, http://web.archive.org/web/20060929095200/http://www.nidi.org/index.cfm/ci_id/160.htm.
- Monhemius, A.J., 1987. Treatment of Laterite Ores of Nickel to Produce Ferronickel, Matte or Precipitated Sulphide. *Extractive Metallurgy of Nickel*, John Wiley and Sons, Chichester, pp:51-57.
- Moskalyk, R.R., Alfantazi, A.M., 2002. Nickel Laterite Processing and Electrowinning Practice, *Minerals Engineering*, 593-605.
- Mudd, G.M., 2010. Global Trends and Environmental Issues in Nickel Mining Sulfides Versus Laterites, *Ore Geology Reviews*, 38, 9–26.
- Muhtar, S., 2000. *Aspergillus niger* Kullanılarak Melastan Sitrik Asit Üretimi. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 73 s, Ankara.
- Mulligan, C.N., Kamalı, M., 2003. Bioleaching of Copper and Other Metals from Low-Grade Oxidized Mining Ores by *Aspergillus Niger*. *Journal Chemical Techonolgy Biotech.*, 78, 497-503.
- Mulligan, C.N., Kamalı, M., Gibbs, B.F., 2004. Bioleaching of Heavy Metals from a Low-Grade Mining Ore Using *Aspergillus niger*, *Journal of Hazardous Materials*, 77–84, 110.
- MTA, 2000. Maden Tetkik Ve Arama Genel Müdürlüğü Bursa İli Maden ve Enerji Kaynakları. Ankara.
- Natarajan, K.A., 1990. Electrochemical Aspects of Bioleaching of Base Metal Sulphides, *Microbial Mineral Recovery*, McGraw-Hill Coperation, 79-106.
- Navake, R., 1986. Bacterial Leaching of Ores and Other Materials, Institut für Mikrobiologie, Technische Universtat Braunschweig, Federal Replicutaion, Germany.
- Oxley, A., Sirvancı, N., Purkiss, S., 2006, Çaldag Nickel Laterite Atmospheric Heap Leach Kinetics”, XXIII International Mineral Procces Congress, 1511–1514.
- Özcan, H.İ., 2006. Nikel yatakları semineri, Selçuk Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği Bölölümü, 13s, Konya.

- Öztürk. A.T., 2008. Vanadyum ve Nikelin Atık Kül ve Kullanılmış Endüstriyel Katalizörlerden Kazanımı,. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 166s, Isparta.
- Qin, W., Zhen, S., Yan, Z., Campell, M., Wang, J., Liu, K., Zhang, Y., 2009. Heap Bioleaching of a Low-Grade Nickel-Bearing Sulfide Ore Containing High Levels of Magnesium as Olivine, Chlorite and Antigorite, Hydrometallurgy, 58–65, 98.
- Raper, K.B., Fennell, D.I., 1965. The Genus *Aspergillus*, Williams and Wilkins Company, Baltimore, Maryland.
- Reimann, M.A., O’Kane, P.T., Cruz, E.D., 1999. Nickel Laterites An Increasingly Economic Resource, Geostar Metals Incorporated.
- Rossi, G., 1990. Biohydrometallurgy, McGraw-Hill Cooperation, New York.
- Sandström, A., Petersson, S., 1997. Bioleaching of a Complex Sulphide Ore with Moderate Thermophilic and Extreme Thermophilic Microorganisms, Hydrometallurgy, 46, 181-190.
- Sardes Nikel Madencilik, 2005. Nikel Modern Hayat ve İleri Teknoloji için Vazgeçilmez Metal Triland (Mitsubishi Corporation), Erişim Tarihi: 28.05.2015, www.triland.com <http://www.fenimining.com/tr/madencilikdosyalari>.
- Sauvage Gabriel F., 2008. Overview The Future Demand of Ferronickel Market, The Euronickel Conference, Moskova.
- Seidel, H., Ondruschka, J., Morgenstern, P., Stottmeister, U., 1998. Bioleaching of Heavy Metals from Contaminated Aquatic Sediments using Indigenous Sulfur Oxidizing Bacteria: A Feasibility Study. Water Science and Technology, 23 (7), 123-131.
- Seifelnassr, A.A.S., Abouzeid, A.Z.M., 2000. Cevher Hazırlamada Yeni Eğilimler: Bakteriyel Aktivitelerin Kullanımı. Ore Dressing, 17-41.
- Simate, G.S., Ndlovu, S., Gericke, M., 2009. The Effect of Elemental Sulphur and Pyrite on the Leaching of Nickel Laterites Using Chemolithotrophic Bacteria, Hydrometallurgy Conference 2009, The Southern African Institute of Mining and Metallurgy.
- Simate, G.S., Ndlovu, S., Walubita, L.F., 2010. The Fungal and Chemolithotrophic Leaching of Nickel Laterites-Challenges and Opportunities, Hydrometallurgy 103 ,150–157.
- Superiadi, A., 2007. Processing Technology and Nickel Laterite Ore Characteristic, Pt vale Incorporation.

- Tang, J.A., Valix, M., 2006. Leaching of Low Grade Limonite and Nontronite Ores by Fungi Metabolic Acids, *Minerals Engineering* 19 (12), 1274–1279.
- Telefoncu, A., 1995. *Biyoteknoloji*, Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, No:152, İzmir.
- TMMOB Türkiye Maden Mühendisleri Odası, 2012. *Nikel Raporu*, 52s, Ankara.
- Torma, A.E., Bosecker, K., 1982. Progress in Industrial Microbiology, *Metals and Materials Society*, 16, 77-105.
- Torma, A.E., 1991. New Trends in Biohydrometallurgy Mineral Bioprocessing, *The Minerals Metals and Materials Society*, 43-55p.
- Tubitak, 2010. Çaldağ Nikel Madeni, Erişim Tarihi: 28.05.2015. <http://www.fenimining.com/tr/turkiye-ve-dunyada-madencilik>
- Tzeferis, P., 1992. Mechanisms Important for Bioleaching and Metal Accumulation by Microorganisms, *Metallurgical Chronika* 2 (1), 85–107.
- Tzeferis, P.G., Agatzini-Leonardou, S., 1994. Leaching of Nickel and Iron from Greek Nonsulphide Nickeliferous ores by Organic acids, *Hydrometallurgy* 36, 35–360.
- USGS, 2000. Mineral Commodity Summaries, Erişim Tarihi: 28.05.2015. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/nickel/nickemcs06.pdf>.
- USGS, 2005. Mineral Commodity Summaries, Erişim Tarihi: 28.05.2015. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/nickel/nickemcs07.pdf>.
- USGS, 2010. Mineral Commodity Summaries, Erişim Tarihi: 28.05.2015. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/nickel/mcs-2010-nicke.pdf>.
- USGS, 2012. Mineral Commodity Summaries, Erişim Tarihi: 28.05.2015. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/nickel/mcs-2012-nicke.pdf>.
- USGS, 2015. Mineral Commodity Summaries, Erişim Tarihi: 28.05.2015. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/nickel/mcs-2015-nicke.pdf>.
- Watling, 2008. The Bioleaching of Nickel–Copper Sulphides, *Hydrometallurgy* 91, 70–88.
- Wedderburn, B., 2009. Nickel laterite processing a shift towards heap leaching, Malachite process consulting presentation, ALTA Conference.
- Wei, Y., Zhong, K., Adamov, E.V., Smith, R.W., 1997. Semi-Continuous Biooxidation of Chongyang Refractory Gold Ore, *Minerals Engineering*, 10(6), 577-583.

- Whittington, B.I., Muir, D., 2000. Pressure Acid Leaching of Nickel Laterites: A Review, Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 21(6),527-599.
- Wu, C.J., Jie, G.J., Xiu, Z.Q., Sheng, X.L., Qing, G.Z., 2011. Leaching of Nickel-Molybdenum Sulfide Ore in Membrane Biological Reactor. Hunan Biological and Electromechanical Polytechnic, 21, 1395-1401.
- Valix, M., Usai, F., Malik, R., 2001. Fungal Bioleaching of Low Grade Laterite Ores. Minerals Engineering, 14(2), 197–203.
- Xinfang, J., 2008. Ferro-nickel/NPI Production from Laterite Nickel Ore in China, Tsinghsan Holding Group, Erişim Tarihi: 28.05.2015. www.insg.org/presents/Mr_Xinfang_Oct08.pdf.
- Xu, T.J., Ramanathan , T., Ting, Y.P., 2014. Bioleaching of Incineration Fly Ash by *Aspergillus niger* – Precipitation of Metallic Salt Crystals and Morphological Alteration of the Fungus, Biotechnology Reports ,3,8–14.
- Yang, C., Qin, W., Lai, S., Wang, J., Zhang, Y., Jiao, F., Ren, L., Zhuang, T., Chang, Z., 2011. Bioleaching of a Low Grade Nickel–Copper–Cobalt Sulfide Ore, Hydrometallurgy,106, 32–37.
- Yıldırım , H., 2012. Yerel Lateritik Nikel Cevherlerinden Nikel Pik Demir (NPD) Üretimi , İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 69s,İstanbul.
- Yıldız, N., 2010, Demir Cevheri, Ertem Basım Yayın Dağıtım Sanayi ve Ticaret Ltd. Şti., Ankara.
- Zainol, Z., 2005. The Development of a Resin-in-Pulp Process for the Recovery of Nickel and Cobalt from Laterite leach Slurries. Master thesis, Murdoch University, 258p,Western Australia.
- Zedef, V, 2005. Maden Yatakları, Ders Notları, Selçuk Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Yayın no: 58, Konya.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Süleyman ATİK

Doğum Yeri ve Yılı : Bilecik,1989

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : suleymanatk@gmail.com



Eğitim Durumu

Lise : Bilecik Ertuğrul Gazi Lisesi(Y.D.A),2007

Lisans : Süleyman Demirel Üniversitesi Maden Mühendisliği, 2012

Mesleki Deneyim

TÜBİTAK Projesi Lateritik Nikel Cevherinden Biyoliç Yöntemiyle Metallerin Kazanımı, Mart 2014, Bursiyer.

Yayınları

Çiftçi, H., Alandağ, S., Atik, S., 2014. Elektrik Ark Fırını (EAF) Atıklarından Metallerin Geri Kazanımında Çevre Dostu Yöntemler (Environmentally Friendly Processes in Metals Recovery from Electric Arc Furnace (EAF) Wastes). Recycling Industry, 80, 82-84, Mayıs 2014.

Çiftçi, H., Atik, S., 2014. Endüstriyel ve Maden Atıklarından Değerli Metallerin Biyolojik Yöntemlerle Geri Kazanımı. Recycling Industry, 82, 62-66, Temmuz 2014.

Çiftçi, H., Atik, S., 2014, Lateritik Cevherlerden Nikel Kazanımında Biyoliç Yöntemi (Nickel recovery from lateritic ores via bioleaching), Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 30, 4, 273-282.

Çiftçi, H., Atik, S., 2014. Lateritik Nikel Cevherinin Biyoliçinde Acidithiobacillus ferrooxidans ve Acidithiobacillus thiooxidans bakteri kültürlerinin Metal Kazanımına Etkisi, 11. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 2-5 Eylül 2014, Eskişehir, 1-6.

Çiftci, H., Atik, S., 2014. Nickel Recovery from Lateritic Ore Using Acidophilic Bacteria. Proceedings of 14th International Mineral Processing Symposium – Kuşadası, Turkey, 521-526.

Çiftçi, H., Atik, S., 2015. Kulemanit Artığının Mekanik Aşındırma ve Isı ile Dağıtma Yöntemleri ile Zenginleştirilmesi. SDÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 19(1), 57-62.