



**T.C.  
SIVAS CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**GÖRDES LATERİTİK NİKEL CEVHERİNDEN YÜKSEK  
BASINÇTA ASİT LİÇİ SONRASI TERS AKIŞLI DEKANTASYON  
PROSES ATIĞINDAN NİKEL ve KOBALTIN KAZANIMI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Ruhsal KANGAL  
(20199226013)**

**Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı  
Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sema SALGIN**

**SIVAS  
ŞUBAT 2023**

**Ruhsal KANGAL**'ın hazırladığı ve “**GÖRDES LATERİTİK NİKEL CEVHERİNDEN YÜKSEK BASINÇTA ASİT LİÇİ SONRASI TERS AKIŞLI DEKANTASYON PROSES ATIĞINDAN NİKEL ve KOBALTIN KAZANIMI**” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

**Tez Danışmanı Prof. Dr. Sema SALGIN**

Sivas Cumhuriyet Üniversitesi

**Jüri Üyesi**

**Dr. Öğr. Üyesi Onur DÖKER**

Mersin Üniversitesi

**Jüri Üyesi**

**Dr. Öğr. Üyesi Nagihan SOYER**

Sivas Cumhuriyet Üniversitesi

Bu tez, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

**Prof. Dr. Nevcihan GÜRİSOY**

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Bu tez, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Senatosu'nun 20.08.2014 tarihli ve 7 sayılı kararı ile kabul edilen Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırlanmıştır.



Bütün hakları saklıdır.

Kaynak göstermek koşuluyla alıntı ve gönderme yapılabilir.

© Ruhsal KANGAL, 2023

## ETİK

Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- ✓ Bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- ✓ Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- ✓ Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu ve atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- ✓ Bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- ✓ Tezin herhangi bir bölümünü, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi veya bir başka üniversitede, bir başka tez çalışması olarak sunmadığımı; beyan ederim.

26.12.2022

Ruhsal KANGAL

## **KATKI BELİRTME VE TEŞEKKÜR**

Bu tez çalışmasında bilgi ve deneyimleriyle her daim yardımcı olan, motivasyon ve desteğini en içten şekilde hissettiren değerli hocam Prof. Dr. Sema SALGIN'a sonsuz sabrı için minnettarlığımı sunarım.

Tez sürecinde tecrübe ve destekleri ile yanımda olan sevgili arkadaşlarım Ezgi KAYA ve Feyza Uçan YAĞCI'ya teşekkür ederim.

META Nikel Kobalt Madencilik San. ve Tic. A.Ş. Laboratuvar Müdürlüğüne, çalışmalar sırasında yapmış oldukları analizler için ve Proses Müdürlüğünde görev alan Ahmet ÇAKMAK'a çalışmalar esnasında yardımcı olduğu için teşekkür ederim.

Son olarak her daim yanımda olan kardeşlerim Hamit Batuhan KANGAL ve Seval SÖZEN'e, bu zamana kadar beni yetiştiren hiçbir zaman desteklerini esirgemeyen annem Ayten KANGAL'a ve babam Hamit KANGAL teşekkür ederim.

## ÖZET

# GÖRDES LATERİTİK NİKEL CEVHERİNDEN YÜKSEK BASINÇTA ASİT LİÇİ SONRASI TERS AKIŞLI DEKANTASYON PROSES ATIĞINDAN NİKEL ve KOBALTIN KAZANIMI

**Ruhsal KANGAL**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman: Prof. Dr. Sema SALGIN**

**2022, 57+xv sayfa**

Endüstriyel atıklarda bulunan değerli metallerin (Ni, Co, Sc, vb.) geri kazanılması, çözeltiliye alınarak faydalı hale dönüştürülmesi ekonomik açıdan oldukça önemlidir. Bu sebeple işletmeler atıklarının içerdikleri metal iyonlarını bertaraf etme ya da metallerin geri kazanımı yollarına başvurumaktadırlar.

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, Manisa-Gördes bölgesinde bulunan Meta Nikel Kobalt Madencilik San. ve Tic. A.Ş.'ye ait lateritik cevherin 245-250°C sıcaklık ve 44-46 bar basınç altında liçlenmesi ve sonrasında uygulanan saflaştırma işlemleri ile elde edilen karışık hidroksit çökeleği (MHP) ara ürün öncesi basamaklarından, ters akımlı dekantasyon (CCD) tikiner basamağının alt akım bölgesindeki atık olarak değerlendirilen çamurdan kobalt ve nikel gibi değerli metallerin liç, nötralizasyon ve solvent ekstraksiyonu yöntemleri ile geri kazanımı amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda, CCD tikiner çamur atığı liçlenerek bünyesindeki metaller çözeltiliye alınmış, ardından metalce yüklü çözeltinin içerisindeki safsızlıklar (Mn, Fe, Cu vb.) nötralizasyon ve solvent ekstraksiyonu yöntemiyle uzaklaştırılarak nikel yönünden daha zengin bir çözelti elde edilmiştir.

Liçleme basamağında H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>OH, NaOH reaktifleri kullanılarak liç verimi üzerinde pH, sıcaklık, %katı miktarı ve süre gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir. En iyi liç koşullarına H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile pH=0.5, 90°C sıcaklık, %30 (w/w) katı oranı ve 2h liç süresinde, %44.1 Ni ve %74.6 Co verimi ile ulaşılmıştır. Liç işlemi sonrası metal yüklü çözeltide bulunan safsızlıkların uzaklaştırılması için nötralizasyon işlemi uygulanmış, Ca(OH)<sub>2</sub> ile

farklı pH'larda çalışılarak pH 4.5'te en iyi sonuca ulaşılmıştır. Nötralizasyon işleminin ardından uygulanan solvent ekstraksiyon basamağında fosfonik asit Cyanex 272 ve fosforik asit D2EHPA ile, farklı derişimlerde, organik /sulu faz oranları 1/1 tutularak çalışılmıştır. %20'lik D2EHPA ile oda sıcaklığında pH 3.5'te Mn %97, Al %100, Ca %93 ekstrakte edilirken, %5'lik Cyanex 272 ile 50°C'de pH 5.2'de %95 kobalt ekstrakte edilmiştir. Örnekler, indüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektroskopisi (ICP-OES), boyut analizi ve X-ışını kırınım (XRD) analizleri ile karakterize edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Liç, nötralizasyon, solvent ekstraksiyon, MHP, CCD, kobalt, nikel.



## **ABSTRACT**

### **RECYCLING OF NICKEL & COBALT FROM GORDES LATERITIC NICKEL ORE FROM HIGH PRESSURE ACID LEACHING AND COUNTER CURRENT DECANTATION PROCESS WASTE**

**Ruhsal KANGAL**

**Master of Science Thesis**

**Department of Chemistry Engineering**

**Supervisor: Prof. Dr. Sema SALGIN**

**2022, 57+xv pages**

It is very important economically to recycle precious metals (Ni, Co, Sc, etc.) which can be existing in industrial wastes & convert into solution and make them useful. For this reason, facilities choose to eliminate metal ions or recycle metals according to the characteristics of their wastes.

In this master thesis, slurry which is considered as waste from the counter current decantation (CCD) underflow area, nickel, cobalt, and precious metal's recovery is aimed by leaching and solvent extraction methods before obtaining mixed hydroxide precipitate (MHP) intermediate product by leaching laterite ore at 245-250°C temperature and 44-46 bar pressure which is belong to Meta Nickel Cobalt Mining Industry and Trade Plc. located in Manisa/Gördes, and subsequent purification steps. For this purpose, CCD thickener sludge waste was leached and the metals in it were taken into solution, then the impurities (Mn, Fe, Cu, etc.) in the metal-loaded solution were removed by neutralization and solvent extraction method to obtain a more nickel-rich solution.

The effects of pH, temperature, solid amount%, and time parameters on the leaching yield were investigated by using H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>OH, NaOH reactives on leaching step. Optimum conditions 44.1 Ni% and 74.6% Co yields in 2h leaching time- were achieved by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> with pH=0.5, 90°C, %30 (w/w) solids ratio. After the leaching process, the precipitating agent and the pH effect were examined in the neutralization step and it was determined that the most suitable conditions were provided at pH 4.5 with Ca(OH)<sub>2</sub>. In the solvent extraction step applied following the neutralization process, phosphonic acid Cyanex 272 and phosphoric acid D2EHPA were studied at different concentrations by

keeping the constant organic/aqueous phase ratio. The best extraction efficiency was achieved by 20% D2EHPA at pH 3.5, Mn 97%, Al 100%, Ca 93% and 5% Cyanex 272 at pH 5.2 at 50°C and 95% cobalt results. The samples were characterized by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-OES), size analysis and X-ray diffraction (XRD) analyses.

**Key words:** Leaching, neutralization, solvent extraction, MHP, CCD, cobalt, nickel.



## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

<b>KATKI BELİRTME VE TEŞEKKÜR</b> .....	V
<b>ÖZET</b> .....	VI
<b>ABSTRACT</b> .....	Viii
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	XI
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	Xiii
<b>SİMGELER DİZİNİ</b> .....	XIV
<b>KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....	XV
<b>1. GİRİŞ</b> .....	1
<b>2. KAYNAK ARAŞTIRMASI</b> .....	4
2.1. Kobalt Elementinin Özellikleri ve Uygulama Alanları.....	4
2.2. Nikel Elementinin Özellikleri ve Uygulama Alanları.....	6
2.3. Nötralizasyon .....	20
2.4. Solvent Ekstraksiyonu.....	21
<b>3. MATERYAL VE METOT</b> .....	31
3.1. Liç Deneyleri.....	31
3.2. Nötralizasyon Deneyleri.....	32
3.3. Solvent Ekstraksiyon Deneyleri.....	33
3.4. Karakterizasyon.....	34
<b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE SONUÇLAR</b> .....	37
4.1. CCD-6 Alt Akışı (U/F) Çamurunun Karakterizasyonu .....	37
4.2. Liç Sonuçları .....	40
4.3. Nötralizasyon Sonuçları .....	46
4.4. Solvent Ekstraksiyon Sonuçları .....	47
<b>5. SONUÇLAR</b> .....	51
<b>KAYNAKLAR</b> .....	52
<b>ÖZGEÇMİŞ</b> .....	56

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa

<b>Şekil 1.1</b>	Meta Nikel Kobalt Madencilik Sanayi ve Ticaret A.Ş. proses akım şeması... 2
<b>Şekil 2.1</b>	Kobalt minerali (Url-1). ..... 4
<b>Şekil 2.2</b>	Kobalt ve bileşiklerinin endüstriyel kullanım alanları (Roberts ve Gunn, 2014)..... 6
<b>Şekil 2.3</b>	Lateritik ve sülfütlü cevher yataklarından nikel ve ferronikel eldesi..... 10
<b>Şekil 2.4</b>	Ni-laterit ve Ni-sülfid yataklarının dünyadaki dağılımı (Hoatson vd.,2006; Brand vd., 1998; Elias, 2002)..... 11
<b>Şekil 2.5</b>	Ni-laterit profilleri ve cevher tiplerinin dağılımı (Brand vd., 1998; Alcock, 1988)..... 13
<b>Şekil 2.6</b>	Lateritik cevherlerden nikel ve kobalt kazanımı için kullanılan genel yöntemler (Url-7). ..... 15
<b>Şekil 2.7</b>	Yerinde liç (Anantharaman ve Meera Sheriffa Begum, 2013). ..... 16
<b>Şekil 2.8</b>	Yığın liçi (Anantharaman ve Meera Sheriffa Begum, 2013). ..... 17
<b>Şekil 2.9</b>	Yüksek sıcaklık otoklavı. .... 18
<b>Şekil 2.10</b>	MHP ürünü için HPAL sürecinin akış şeması..... 19
<b>Şekil 2.11</b>	İyonların molar konsantrasyonu ve pH'a karşı çökme davranışları (Monhemius, 1977)..... 20
<b>Şekil 2.12</b>	CCD sistemi (Green ve Perry, 2008)..... 21
<b>Şekil 2.13</b>	Solvent ekstraksiyonu ayırma hunisi (Rydberg, 2004). ..... 23
<b>Şekil 2.14</b>	Mixersettler ekipmanı ve çalışma prensibi..... 24
<b>Şekil 2.15</b>	Solvent ekstraksiyon akış şeması. .... 25
<b>Şekil 2.16</b>	Eş yönlü akış, çapraz akış ve ters akış prosesleri. .... 26
<b>Şekil 2.17</b>	Cyanex 272 reaktifinin kimyasal yapısı (Anonim, 2022). ..... 28
<b>Şekil 2.18</b>	Cyanex 272 kimyasalının pH'a dayalı olarak %ekstraksiyon eğrileri (Anonim, 2022). ..... 28
<b>Şekil 2.19</b>	D2EHPA reaktifinin kimyasal yapısı (Anonim, 2022). ..... 29
<b>Şekil 2.20</b>	D2EHPA kimyasalının pH'a dayalı olarak %ekstraksiyon eğrileri (Anonim, 2022) ..... 29
<b>Şekil 3.1</b>	Liç ve süzme deney düzeneği a. pH metre b. Geri soğutucu c. Termometre d. Balon e. Buhner hunisi f. Nuçe erleni g. Manyetik karıştırıcı. .... 32
<b>Şekil 3.2</b>	Farklı % konsantrasyonlarda hazırlanan D2EHPA çözeltileri. .... 34
<b>Şekil 3.3</b>	Farklı % konsantrasyonlarda hazırlanan Cyanex 272 organik çözeltileri. .... 34

<b>Şekil 3.4</b>	Mastersizer 3000 cihazı.....	35
<b>Şekil 3.5</b>	ICP-OES Agilent technologies 5900 SVDV cihazı. ....	36
<b>Şekil 4.1</b>	CCD-6 U/F numunesi X – Işını difraktogramı.....	37
<b>Şekil 4.2</b>	Solvent ekstraksiyon sonrası gözlemlenebilen üçüncü faz (crud).....	38
<b>Şekil 4.3</b>	CCD-6 U/F numunesi boyut analizi.....	38
<b>Şekil 4.4</b>	pH'm liç verimine etkisi.....	40
<b>Şekil 4.5</b>	Farklı pH değerleri için Mg, Ni, Co, Mn liç verimleri.....	41
<b>Şekil 4.6</b>	Sürenin liç verimine etkisi.....	42
<b>Şekil 4.7</b>	Sıcaklığın liç verimine etkisi.....	43
<b>Şekil 4.8</b>	Katı oranının liç verimine etkisi.....	44
<b>Şekil 4.9</b>	Reaktifin liç verimine etkisi.....	45
<b>Şekil 4.10</b>	Nötralizasyon işleminde pH'ın nötralizasyon verimine etkisi.....	47
<b>Şekil 4.11</b>	%10, %20, %30 ve %40'lık D2EHPA ekstraksiyon sonu O/A fazları.....	48
<b>Şekil 4.12</b>	Ekstraksiyon sonrası organik ve rafinat fazlar.....	48
<b>Şekil 4.13</b>	Farklı % D2EHPA konsantrasyonlarında ekstraksiyon çalışmaları.....	49
<b>Şekil 4.14</b>	Farklı derişimlerde Cyanex 272 ile yapılan ekstraksiyon sonucunda fazların ayrılması.....	49
<b>Şekil 4.15</b>	Cyanex 272 ile farklı % konsantrasyonlarda ekstraksiyon çalışmaları.....	50
<b>Şekil 5.1</b>	Tez çalışması blok diyagram, nikel ve kobalt kazanımı.....	51

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
<b>Çizelge 2.1</b> Kobalt elementinin kimyasal özellikleri.....	4
<b>Çizelge 2.2</b> Kobalt elementinin fizikokimyasal özellikleri .....	5
<b>Çizelge 2.3</b> Nikel elementinin temel özellikleri .....	7
<b>Çizelge 2.4</b> Ülkemizde ekonomik rezerve sahip işletme yapılan sahalar.....	12
<b>Çizelge 2.5</b> Endüstride en sık kullanılan seyrelticiler. ....	27
<b>Çizelge 4.1</b> CCD-6 U/F numunesinin tane boyutu dağılım oranları. ....	39
<b>Çizelge 4.2</b> CCD-6 U/F numunesi bileşimi.....	39
<b>Çizelge 4.3</b> Liçleme çalışmasında kullanılan saf su bileşimi. ....	39

## SİMGELER DİZİNİ

- D** : X çözünen maddesinin dağılım oranı  
**E** : Ekstraksiyon  
**K<sub>D</sub>** : Dağılım sabiti  
**V** : Çözelti hacmi (mL)  
**X** : Çözünen madde  
**X<sub>aq</sub>** : Sulu fazda X'in konsantrasyonu  
**X<sub>org</sub>** : Organik fazda X'in konsantrasyonu



## KISALTMALAR DİZİNİ

<b>ADT</b>	: Atık depolama tesisi
<b>AKM</b>	: Askıda katı madde
<b>CCD</b>	: Ters akımlı dekantasyon (Counter current decantation)
<b>Cyanex 272</b>	: Bis (2,4,4-trimetil pentil) fosfinik asit
<b>D2EHPA</b>	: Di (2-etil hekzil) fosforik asit
<b>HBz</b>	: Benzoik asit
<b>HPAL</b>	: Yüksek basınç asit liçi (High pressure acid leach)
<b>ICP-OES</b>	: İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi
<b>MHP</b>	: Karışık hidroksit çökeleği (Mixed hydroxide precipitate)
<b>NCA</b>	: Nikel kobalt alüminyum (Nickel cobalt aluminum)
<b>Ni-MH</b>	: Nikel metal hidrit
<b>NMC</b>	: Nikel mangan kobalt (Nickel manganese cobalt)
<b>O/A</b>	: Organik/sıvı faz oranı
<b>O/F</b>	: Üst akım (over flow)
<b>ORP</b>	: İndirgeme potansiyeli (Oxidation reduction potential)
<b>PLS</b>	: Yüklü liç çözeltisi (Pregnant leach solution)
<b>SX</b>	: Solvent ekstraksiyonu
<b>U/F</b>	: Alt akım (Under flow)
<b>XRD</b>	: X-Ray difraktometresi

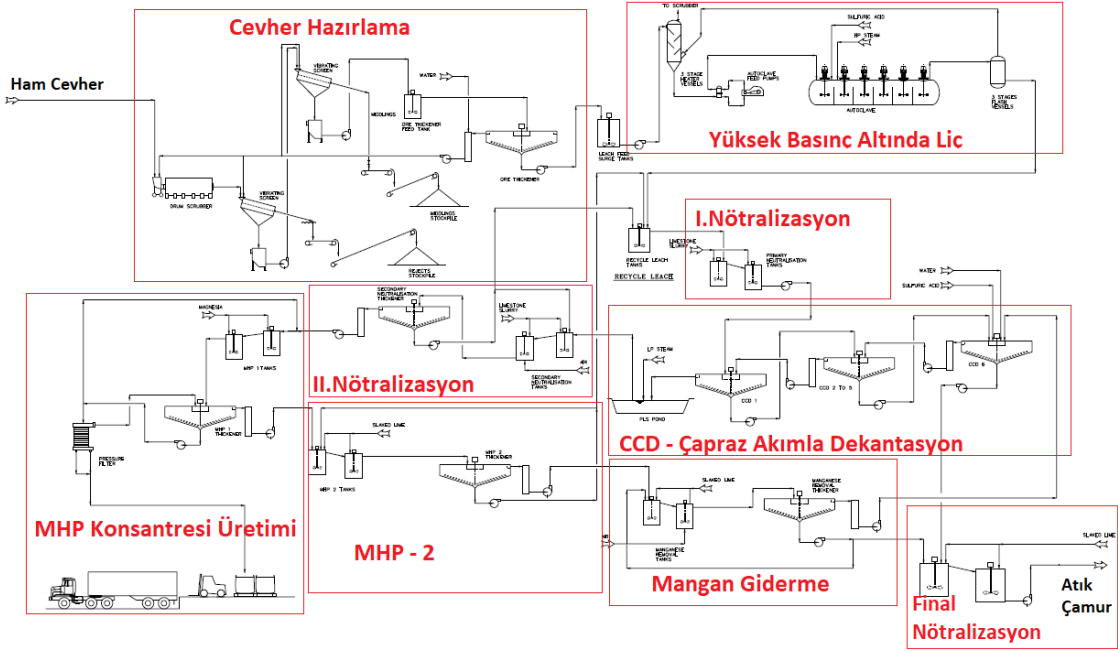
## 1. GİRİŞ

Dünyada ve ülkemizde gelişen ve her geçen gün artan sanayileşme ile birlikte üretim tesislerinde oluşan endüstriyel atıkların oluşturduğu ekolojik sorun karşısında çevrenin korunması giderek daha önemli hale gelmiştir. Suların (göller, nehirler, vb.), endüstrilerden ve yaşam alanlarından büyük miktarda atığın çevreye deşarj edilmesi ile kirlenme oranları artmaktadır. Yüksek oranda kimyasalların kullanıldığı proseslerde oluşan atıklar genellikle ağır metal iyonları içermektedir. Ağır metal iyonlarının yüksek yoğunluk ( $4.5 \times 10^3$  g/L), yüksek erime noktası, parlaklık, ısı ve elektriği iyi iletme, kolay şekil alma gibi fiziksel özelliklerinden dolayı bu metaller endüstrinin farklı dallarında pek çok uygulama alanı bulsalar da düşük konsantrasyonlarda bile parçalanamayan, uzun süre kalıcı, zehirli ve toksit etkileri nedeniyle çevre üzerinde olumsuz etkilere neden olurlar. Bu ağır metal iyonlarının çevreye verilmesiyle birlikte ekolojik dengeye verecekleri zararlardan ötürü metal iyonları içeren atıkların deşarjlarında çevre yasalarınınca kısıtlamalar getirilmiştir. Bu nedenle endüstriyel atıklarında metal iyonları içeren işletmeler, bu atıklardaki metallerin kazanılmasına veya bertarafına yönelik işlemlerde bulunmaları gerekmektedir (Wolowicz ve Hubicki, 2018).

Atıktan metallerin uzaklaştırılması veya geri kazanılması için mevcut yöntemler üzerine birçok akademik araştırma ve endüstriyel uygulama yapılmıştır. Çevresel yükümlülüklerin yanı sıra atıkta bulunan metallerin ekonomik değeri işletmeleri bu çalışmaları yapmaya zorunlu bırakmıştır. Yapılan çalışmalarda en önemli amaç yapılan işlemin ekonomik olması ve metal geri kazanımı veriminin yüksek olmasıdır. Solvent ekstraksiyon yöntemi gelişen teknoloji ile atıklarda metal geri kazanımında kullanılmaya başlanan yöntemlerden biri haline gelmiştir. Nikel ve kobaltın sinerjik solvent ekstraksiyonu 1960'lardan beri önemli bir araştırma konusu olmuştur (Cheng vd., 2011; Esenboğa, 2014).

Meta Nikel Kobalt Madencilik Sanayi ve Ticaret A.Ş'nin prosesinde (Şekil 1.1) ikincil nötralizasyon bölgesi sonrası yer alan CCD üniteleri, liçlenerek katı fazdan sıvı faza geçen bazı metallerin bulunduğu metal yüklü çözelti ile liç sonunda kalan liç artığının ayrıştırıldığı, yani katı-sıvı ayrımının ters akımlı yıkama prensibi ile yapıldığı prosesin kademesidir. Bu kademedeki liç sonu çözünen ve katı üzerinde kalan nikel, kobalt

yıkılarak sıvı faza alınırken katıda kalan nikel ve kobalt son nötralizasyon bölgesine gönderilerek atık olarak depolanmaktadır. CCD alt akım bölgesinde katı içeriği %29-32 (w/w), pH'ı 3-3.5 olan metal yüklü çamur saatte ~450-550 m<sup>3</sup> olacak şekilde atık bölgesine gönderilmektedir.



Şekil 1.1 Meta Nikel Kobalt Madencilik Sanayi ve Ticaret A.Ş. proses akım şeması.

CCD ünitesi çıkışı, final nötralizasyon bölgesine gönderilerek depolanır. İçerisinde nikel-kobalt gibi değerli metalleri bulunduran kompleks atıktaki metallerin liç, nötralizasyon ve solvent ekstraksiyon yöntemleri kullanılarak saflaştırılıp çözelti olarak kazanılması bu tezde amaçlanmıştır. Ayrıca bu süreçlerde sulu fazların bileşimlerinin ve katı malzemelerin (çözünme sonrası) indüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektroskopisi (ICP-OES) analizi yapılmış, katı malzemelerin nem değeri belirlenmiştir. Atığın liçlenmesi öncesi yapısını belirlemek ve kristal yapı hakkında bilgi edinmek için X-ışını kırınım (XRD) ve katı partikül boyut dağılımı analizleri yapılmıştır. Yapılan liç, nötralizasyon ve solvent ekstraksiyon deneylerinin tamamında sıcaklık ve pH değerleri sürekli olarak kontrol edilmiştir. Çalışma sonrasında elde edilen katı/sıvı faz numunelerin tamamında metal oranlarının takip edilebilmesi için ICP-OES analizleri tüm basamaklarda tekrarlanmış, katı fazların nem değerleri etüvde 104°C sıcaklıkta

bulunmuştur. Sıvı fazların ise pH, oksidasyon / indirgeme potansiyeli (ORP) değerleri ölçülmüştür.



## 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

### 2.1. Kobalt Elementinin Özellikleri ve Uygulama Alanları

Kobalt, oldukça yaygın bir element olmasına rağmen yer kabuğunda %0.002 oranında bulunmaktadır. Kobalt, sert ve koyu renge sahip, dayanıklı ve oksitlenmeye karşı dirençli bir metaldir (Şekil 2.1). Doğada kobaltın yaklaşık 70 kadar minerali bulunmaktadır. Kobalt genellikle nikel, demir ve mangan mineralleri ile birlikte bulunmaktadır (Donald ve Walden, 1973). Antik çağlarda içeriği tam anlaşılmadan boya maddesi olarak kullanılmış. Nikele oranla keşfi daha geç gerçekleşmiş bir metal olan kobalt, İsveçli kimyager ve mineralog George Brandt tarafından 1751 yılında bulunmuştur (Wolowicz ve Hubicki, 2018).



Şekil 2.1 Kobalt minerali (Url-1).

Çizelge 2.1 ve 2.2’de kobalt elementinin bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri sunulmuştur (Url-2; Url-3; Url-4).

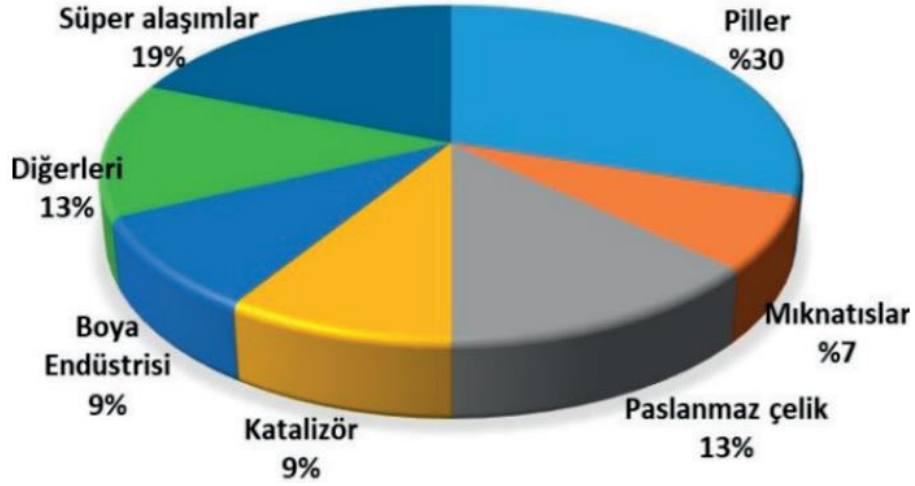
Çizelge 2.1 Kobalt elementinin kimyasal özellikleri

Atom numarası	27
Grup, periyot	9B, 4
Görünüş Metal/ Sülfat form	Metalik gri/ pembe rengi
Atom ağırlığı	58.9331
Elektron dizilişi	[Ar] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>7</sup>

**Çizelge 2.2** Kobalt elementinin fizikokimyasal özellikleri

Maddenin hali	Katı
Yoğunluk	8.86 g/cm <sup>3</sup>
Sıvı haldeki yoğunluğu	8.01 g/cm <sup>3</sup>
Ergime noktası	1768 K (1495°C veya 2723°F)
Kaynama noktası	3200 K (2927°C veya 5301°F)
Ergime ısısı	16.06 kJ/mol
Buharlaştırma ısısı	377 kJ/mol
Isı kapasitesi	24.81 J/mol.K
Molar hacmi	6.67 mL/mol
Spesifik ısı	420 J/kg.K
Genleşme katsayısı	0.0000138 cm/°C (0°C)

Kobalt yatakları, Yemen ve Batı Avustralya'da keşfedilen kobalt içeren polimetallik mineraller ile ayrıca nikel ve bakır içeren (Kanada, Batı Avustralya, Demokratik Kongo Cumhuriyeti (DRC), Madagaskar, Filipinler, Zambiya, vb.) yapılarda bulunmaktadır. Yakın zamana kadar, kobalt ağırlıklı olarak Afrika'dan (DRC ve Zambiya) tedarik edilmekteydi ancak daha sonra Avustralya, Brezilya, Kanada, Rusya ve Küba'dan (Afrika %60, Amerika %11, Avustralya %8, Rusya %5, Asya %10) kazanılmaya başlanmıştır. Kobalt pek çok alışımda (gaz türbinli uçak motorlardaki parçalar için süper alaşımlar, korozyona dirençli alaşımlar, yüksek hızlı çelikler, sementte karbürler), petrol ve kimya endüstrileri için katalizör olarak, boyalar için kurutma maddesi olarak kullanılır. Kobalt, demir gibi mıknatıslanabilir ve bu nedenle mıknatıs yapımında kullanılmaktadır. Özellikle güçlü mıknatıslar yapmak için alüminyum ve nikel ile alaşımlanmıştır. Kobalt metali, çekici görünümü, sertliği ve korozyona karşı direnci nedeniyle bazen elektro kaplamalarda kullanılır. Şekil 2.2'de kobalt ve bileşiklerinin endüstriyel kullanım alanları sunulmuştur.



**Şekil 2.2** Kobalt ve bileşiklerinin endüstriyel kullanım alanları (Roberts ve Gunn, 2014).

Pil sektörü hızlı bir şekilde artış göstermektedir. Önümüzdeki 10-15 yıl içinde kobalt ve nikel bileşiklerinin kullanımı, hali hazırda hibrit ve elektrikli araçlara güç sağlayan şarj edilebilir piller için çok önemlidir. Bu uygulamalar için kobalt dihidroksit veya trikobalt tetraoksit, lityum iyon pillerin katotlarında kullanılan lityumlu kobalt oksitlere ( $\text{LiCoO}_2$ , NMC veya NCA) dönüştürülür. Kobalt bileşikleri ayrıca nikel bazlı pillerin (Ni-Cd ve Ni-MH) elektronlarında bulunan kobalt dihidroksit üretimi için öncelikli kimyasal arasındadır. Elektrikli araçlarda ve enerji depolamada önümüzdeki yıllarda kobalt ve nikel talebinin artması bekleniyor (Url-4).

## 2.2. Nikel Elementinin Özellikleri ve Uygulama Alanları

1751'de, Baron Axel Fredrik Cronstedt bakırı nikolitten ayırmaya çalışırken, nikeli elde etmiştir. Saf nikelden yapılmış olan bozuk paralar ise ilk defa 1881'de İsviçre'de üretildi (Url-8).

Yerkabuğunun %0.008 kadarını oluşturan nikel, çekirdeğin derin kısımlarında demir, oksijen, silis ve magnezyumdan sonra en bol bulunan beşinci elementtir. Doğada saf olarak bulunmaz, çoğunlukla demir ve kobalt ile birlikte oksitler, sülfidler ve silikatlar şeklinde oluşur. Parlak gümüş beyazı renğinde olup bakır, krom, alüminyum, kurşun, kobalt, altın ve gümüş gibi metallerle birlikte alaşımlarda kullanılır. Nikel, çelik endüstrisi, askeri endüstri, havacılık, pil ve diğer alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Rao vd., 2020).

Çizelge 2.3'te nikel elementinin bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri sunulmuştur (Url-9).

**Çizelge 2.3** Nikel elementinin temel özellikleri

Atom numarası	28
Atom ağırlığı	58.69
Ergime noktası	1728 K (1455°C)
Kaynama noktası	3186 K (2913°C)
Yoğunluk	8.902 g/cm <sup>3</sup> (25°C)
Elektron dizilimi	[Ar]3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>
Element serisi	Geçiş metalleri
Grup, periyot, blok	9, 4, d
Görünüş	Gümüşümsü parlak
Ergime ısısı	16.756 kJ/mol
Isı kapasitesi	24.752 J/mol.K
Molar hacmi	6.59 cm <sup>3</sup> /mol
Spesifik ısı	440 J/kg.K

Nikelin korozyona karşı dayanıklı olması ve alüminyumun aksine alkalilerin etkisine karşın tam bir mukavemete sahip olması en fazla göze çarpan özelliklerindedir. Son derece yüksek sıcaklıklara dayanma kabiliyeti nedeniyle nikel, süper alaşımları yapmak için tercih edilen metaldir. Soğukta ferromanyetik olan nikel 370°C'de bu özelliğini kaybeder. Tel ve levha haline getirilebilir. Toz halindeki nikel önemli bir indirgeme katalizörüdür. Örneğin sıvı yağların katılaştırılmasında bu özelliğinden yararlanır. (Url-10).

Nikel, iki tür maden yatağından elde edilir. Bunlardan birincisi; ana mineralleri limonit ve garniyerit olan lateritik yataklar, ikincisi ise; ana minerali pentlandit olan sülfidik yataklardır.

Levha, toz, pelet ya da külçe halinde satılan nikel, taşıdığı kimyasal ve fiziksel niteliklere binaen, kullanım yelpazesi son derece geniş, genişleme süreci de sürmekte olan bir metaldir. Buna karşın, yaklaşık %85'i diğer metallerle alaşımı yapılarak ve böylelikle, farklı fiziksel ve mekanik özellikler kazandırılarak kullanım alanları bulmaktadır.

Bakır ve nikel alaşımının, özellikle 19. yüzyıldan itibaren, değişik ülkelerde para yapımında kullanımı yaygındır. Binalarda, altyapılarda, kimyasal üretiminde, haberleşmede, enerji arzında, çevre korumada, gıda hazırlamada, su arıtmada ve daha

birçok alanda nikel, bünyesine girdiği malzemelere kazandırdığı nitelikler ve ikamesinin güçlüğü dolayısıyla önemli bir metaldir. Nikel gelişme gösteren kurşun/pil ve şarj edilebilir pillerde, paslanmaz çelik sektöründe önemli bir yer almaktadır (Putois, 2000; Watling, 2008; Url-6)

### 2.2.1 Nikel Mineralleri

**Pentlandit:** Kübik sistemde kristallenen, yoğunluğu 4.5-5.0 g/cm<sup>3</sup> ve sertliği 3-4 (Mohs ölçeği) arasında olan pentlandit, açık bronz sarısı rengindedir. Görünümü metalik parlaklıkta ve çizgi rengi yeşilimsi siyahtır. Pirotin, kalkopirit ve bazik, ultrabazik kayalarla ilişkili diğer sülfid cevherleri ile birlikte bulunur.



**Nikelin:** Nikolit adıyla da bilinen, kristal yapısı hekzagonal, grimsi kırmızı veya soluk bakır kırmızısı renginde, yaklaşık 7.8 g/cm<sup>3</sup> yoğunluğunda ve sertliği 5.0-5.5 (Mohs ölçeği) arasında değişen bir mineraldir. Çizgi rengi kahverengimsi siyahtır. Gümüş ve kobalt mineralleri ile birlikte masif ya da saçınımlı halde bulunur.



**Kloantit:** Skutterudit grubundan, beyaz veya gri renkli, metalik parlaklıkta, izomerik kristaller olarak bulunan bir mineraldir. Rengi kalay beyazından çelik grisine değişkendir. Sertliği 6, yoğunluğu ise 6.4-6.8 g/cm<sup>3</sup> arasındadır.



**Milerit:** Hekzagonal sistemde kristallenen milerit, romboedral dilinimli, metalik parlaklıkta, yoğunluğu 5.2-5.6 g/cm<sup>3</sup> arasında değişen, sertliği 3.0-3.5 olan, pirinç sarısı renginde, opak bir mineraldir. Çizgi rengi yeşilimsi siyahtır.



**Anaberjit:** Kimyasal bileşiminden de görüldüğü gibi, sulu nikel arsenattır. Kristal sistemi monoklinik olup, yoğunluğu  $3.18 \text{ g/cm}^3$ , sertliği 1.5-2.5 aralığında, camsı parlaklıktadır. Koyu morumsu kırmızı, pembe renktedir. Çizgi rengi de kırmızıdır. Kobalt ve nikel içeren birincil minerallerin oksitlenme yüzeylerinde ikincil olarak oluşur.

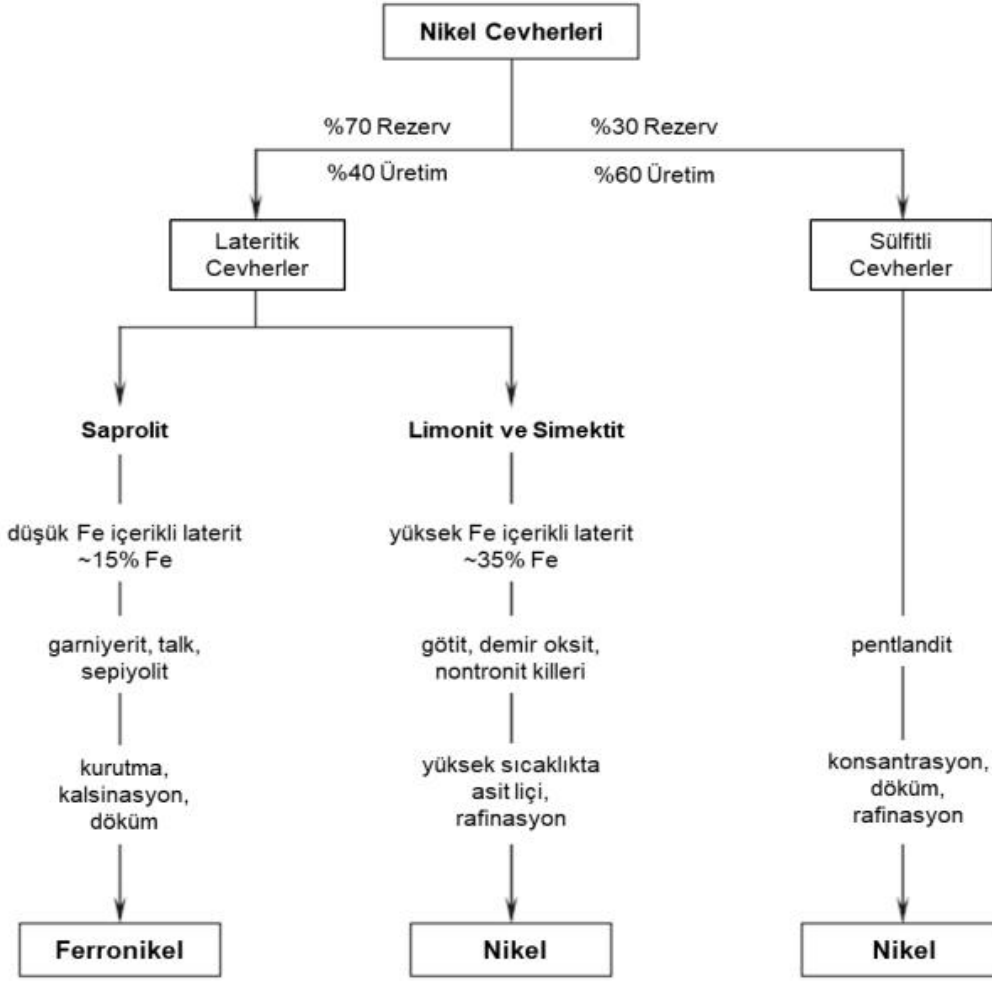


**Garniyerit:** Monoklinik sistemde kristalleşen, bünyesinde nikel mineralidir. Rengi, bünyesindeki safsızlık varlığına bağlı olarak yeşilimsi sarıdan koyu yeşile değişkendir. Sertliği 2.0-2.5, yoğunluğu  $2.27-2.87 \text{ g/cm}^3$  aralığındadır. Nikelce zengin olivin ve serpantin kayaçlarının bozuşması sonucunda oluşur.



## 2.2.2 Nikel cevheri ve proses yöntemleri

Nikel cevherleri doğada genel olarak iki şekilde bulunur. Bunlar sülfür ve oksitli formlardır. Dünya rezervlerinin yaklaşık %70'i oksit tipi lateritik cevherler geri kalan %30'u sülfid tipindedir. Metal formdaki nikel üretiminin %40'ında lateritik cevherler kullanılmaktadır. Lateritik cevherler saprolit, smektit ve limonit tabakalarından meydana gelirler. Farklı oluşumları ve mineralojileri sebebi ile üretimi için farklı yöntemler kullanılmaktadır. Lateritik ve sülfidli cevher yataklarından nikel ve ferronikel elde edilmesi Şekil 2.3'te verilmiştir (Crundwell vd., 2011).

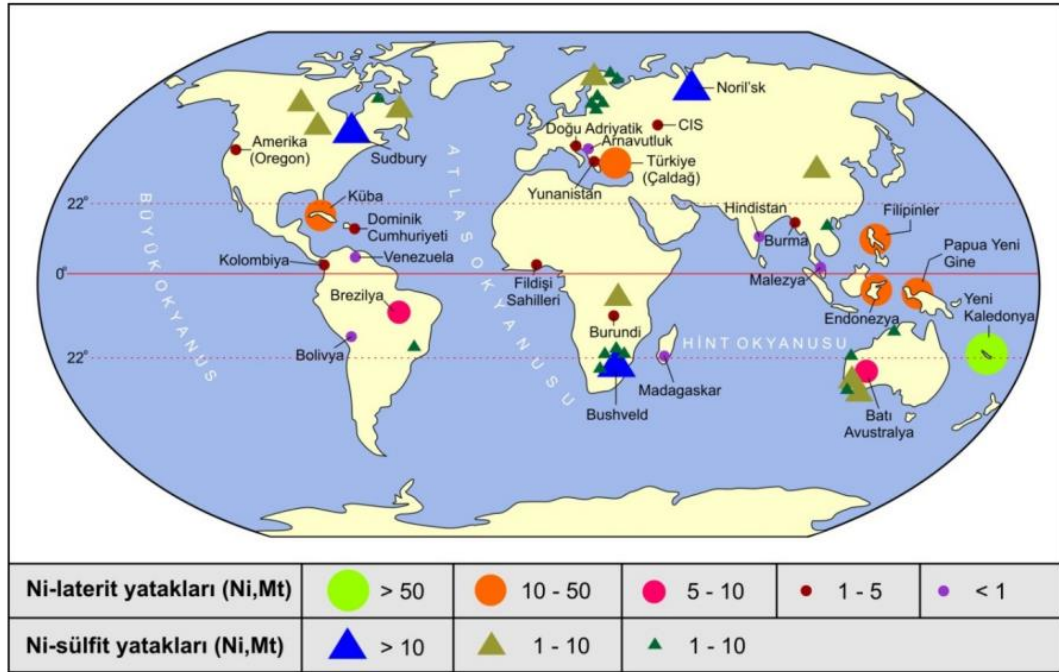


**Şekil 2.3** Lateritik ve sülfürlü cevher yataklarından nikel ve ferronikel eldesi.

Jeolojik dönemler boyunca tropik ve/veya subtropik iklim koşulları altında, aşırı yağış ve sıcaklık değişimlerine maruz kalan mağmatik kökenli kayaların doğal ayrışması neticesinde ortaya çıkan kayalar lateritik kayalar olarak tanımlanır. Lateritleşme, madencilik teknolojisi açısından irdelendiğinde, yerinde doğal bir özütlenme (liç) sürecidir. İçeriklerinde genelde, %0.1-0.3 nikel ve kobalt türü metaller bulunan ultramafik kökenli ana kayaların atmosferik ve hidrosferik olaylarla ayrışması sonucu lateritleşmesiyle birlikte, %1-3 tenörlü lateritik nikel cevher yatakları oluşur. Ana cevher mineralleri limonit ve garniyerittir. Lateritik yataklarda, nikelin yanı sıra kobalt da bulunur. Ni-laterit yatakları, ilk kez J.Garnier tarafından 1864 yılında Yeni Kaledonya’da keşfedilmiştir. Dünyanın en geniş lateritik nikel yatağı olarak kabul edilen Yeni Kaledonya Ni-lateritleri, 1875 yılında işletilmeye başlanmıştır ve halen ekonomik olarak

işletilmektedir. Çoğu lateritik nikel yatakları, tektonik olarak aktif çarpışma zonları ve nemli tropikal iklim kuşaklarında görülür.

Sülfürlü nikel yatakları ise ultra bazik ve bazik magmatik kayalarında gelişir. Bunlarda esas cevher minerali pentlandittir. Nikel sülfitler çoğunlukla ultramafik olarak adlandırılan demir ve magnezyumca zengin kayalarla ilişkilidir. Ayrıca, bu tip yataklarda bakır ve platin grubu minerallere de sıklıkla rastlanır. 20. Yüzyılın ortalarında Sudbury sülfid yataklarının keşfedilmesi ile araştırmalar Ni-sülfitler üzerine yoğunlaşmış, madencilik sektöründe geliştirilen yeni teknolojiler üretimin artmasını sağlamıştır (Şekil 2.4). Nispeten yüksek tenörlerine karşın, çok küçük rezervleri olan ve daha az öneme sahip olan hidrotermal yataklar ise üçüncü tip olarak verilebilir. Ultramafik kayaları kesen genç plütonik ve volkanik kayalar içinde meydana gelir. Hidrotermal çözeltilerin ultramafik kayalardan çözdükleri nikelin kırık ve çatlaklar boyunca yeniden çökelmeleri sonucu bu tip yataklar oluşurlar. Bunlara ek olarak, özellikle Pasifik ve Hint Okyanusu tabanında manganez kabukları ve nodülleri de önemli miktarlarda nikel içermektedir (Eroğlu ve Akgök, 2018).



**Şekil 2.4** Ni-laterit ve Ni-sülfid yataklarının dünyadaki dağılımı (Hoatson vd.,2006; Brand vd., 1998; Elias, 2002).

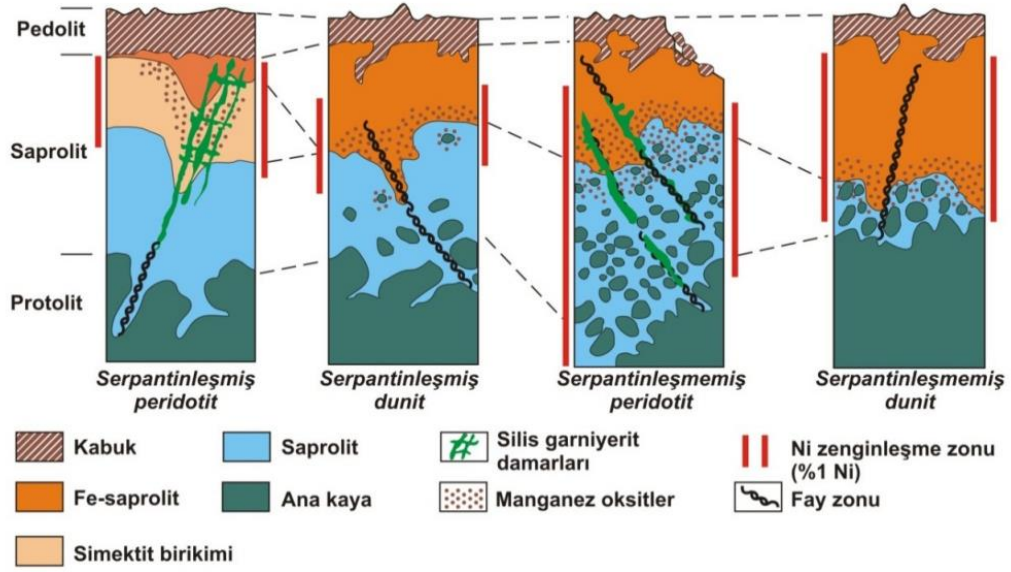
Nikel tüketiminde Çin, Japonya, ABD, Almanya ve Güney Kore ilk sıralarda yer almasına rağmen, bu ülkeler nikel ihtiyaçlarını dışalım yoluyla karşılamaktadır. Dünya genelinde mevcut nikel rezervleri toplamı 62 milyon ton civarındadır. Bu rezervlerin %35'i Avustralya'da, %11'i Rusya'da, %9'u Küba'da, %8'i Kanada'da, %7'si Brezilya'da, %7'si Yeni Kaledonya'da, kalan %23'ü ise diğer ülkelerde bulunmaktadır (Tufan, 2014).

Ülkemizde nikel madenciliği Meta Nikel Kobalt Madencilik A.Ş. tarafından yapılmakta ve bilinen toplam nikel cevheri rezervi yaklaşık 40 milyon tondur, bunun yaklaşık 30 milyon tonu Manisa-Çaldağ sahasında bulunmaktadır. Ülkemizde ekonomik rezerve sahip ve işletme yapılan sahalar Çizelge 2.4'te gösterilmiştir (Url-7).

**Çizelge 2.4** Ülkemizde ekonomik rezerve sahip işletme yapılan sahalar.

<b>BÖLGE</b>	<b>CEVHER TİPİ</b>
Manisa-Turgutlu-Çaldağ *	L A T E R İ T İ K
Manisa-Gördes *	
Eskişehir-Mihalıççık-Yunus Emre *	
Uşak-Banaz	
Bolu-Mudurnu- Akçaalan	
Hatay- Payas- Dörtyol	
Bitlis-Pancarlı	S Ü L F İ T İ K
Bursa-Orhaneli- Yapköydere	
Sivas-Divriği-Güneş	

Ni-lateritler, ekonomik olarak işletilebilecek oranda Ni ve Co rezervleri içeren ultramafik kayalardan şekillenen regolit materyalleridir. Ana kaya, iklim, drenaj, jeomorfoloji ve bileşim baz alınarak Ni-lateritler ile ilgili farklı sınıflamalar literatürde mevcuttur. Ni-lateritler mineralojisine göre 3 ana tipte sınıflandırılarak Şekil 2.5'te gösterilmiştir (Alcock vd., 1998).



Şekil 2.5 Ni-laterit profilleri ve cevher tiplerinin dağılımı (Brand vd., 1998; Alcock, 1988).

**I. Tip A (Sulu Mg-silikat yataklar):** Alt-saprolit bölgesi sulu Mg-Ni-silikatlar bakımından zengindir. Sulu Mg-silikat yatakları “garniyerit” şeklinde bilinen Ni-içeren hidrosilikatların ve talk, klorit, sepiyolit, serpantinitten başlıca nikel türlerinden meydana gelen oldukça değişken bir mineralojiye sahiptir.

**II. Tip B (Kil silikat yataklar):** Orta-üst saprolit bölgesinde yaygın olarak Ni-zengin simektit (örneğin; nontronit, saponit) içermektedir. Bu minerallerdeki nikel, %4’ün üzerinde ortalama konsantrasyon ile oktahedral tabakadaki  $Fe^{3+}$ ’ın yerine geçmekte veya yapısal tabakalar arasında tutunabilmektedir. Genellikle ortalama %1.20 (%1-1.50) Ni içerir.

**III. Tip C (Oksit yataklar):** Pedolit-saprolit sınırında bir tabakada oluşan Feoksidhidroksitler (örn. götit)’den meydana gelir. Literatürde yaygın olarak limonit şeklinde bilinen demir oksitler, bu yataklarda egemendir. Götit ve zayıf kristalleşmiş Fe-oksidhidroksitler, bu yataktaki nikel ev sahipliği yapan ana minerallerdir. Deneysel çalışmalar götitin %5.40’ün üzerinde Ni içerdiğini göstermiştir. Mangan oksitler (örn. asbolan, litoforit) yaygındır ve nikel kobalt açısından zenginleşmektedir. Cevherli zonda

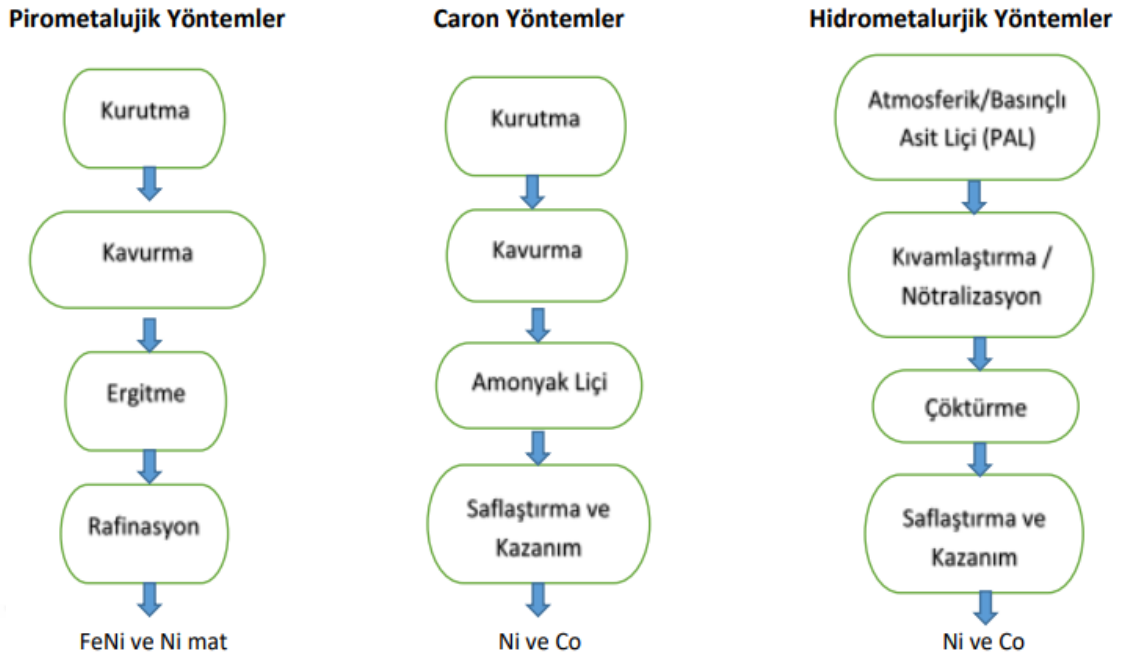
daha az oranda bulunan diğerk demir oksitler, düşük Ni içeriklerine sahiptir (Brand vd., 1998; Tufan, 2014).

### **2.2.3 Nikel madenciliği ve zenginleřtirme yöntemleri**

Sülfürlü cevherler pirometalurjik veya hidrometalurjik uygulamalar direk kullanım için uygun değildir. Bu sebeple nikel mineralleri serbest taneler haline gelerek boyutları küçültülüp sonrasında fiziksel ya da fizikokimyasal zenginleştirme ile konsantre hale getirilir.

Flotasyon yönteminde dikkat edilecek nokta bakır konsantresi içerisinde nikelin kalmasındansa, nikel konsantresi içerisinde bakırın kalması tercih edilmektedir. Bunun sebebi ergitme sürecindeki bakır konsantresinde bulunan nikelin kaybı fazla olurken, nikel konsantresi içerisindeki bakır çok yüksek verimlerle kazanılabilmektedir. Flotasyonla %20'lere kadar nikel içeren bir konsantre %90 verimlerle (Averbury ve Mt. Keith- Avustralya) elde edilebilmektedir (Url-7).

Lateritik cevherlerden nikel kazanımı, magnezyum içeriği ve nikel/demir oranına bağlı olarak hidrometalurjik, pirometalurjik ve hidrometalurjik-pirometalurjik (caron) yöntemlerin birlikte uygulanması olmak üzere üç farklı yöntemle gerçekleştirilmektedir (Şekil 2.6).



**Şekil 2.6** Lateritik cevherlerden nikel ve kobalt kazanımı için kullanılan genel yöntemler (Url-7).

**Pirometalurjik,** 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 edilmesidir. Uygulama alanı, genelde nikel içeriği %4’den yüksek cevher ve nikel hurdalarının rafinasyonunda, entegre tesislerde, kullanılmaktadır.

**Hidro-Pirometalurjik (Caron),** Tüm cevherin, öğütme sonrasında, yüksek sıcaklıkta indirgenmek üzere kavrulup amonyak ile özütlenmesi ve rafinasyon/solvent ekstraksiyonu sonrasında, nikel oksit ve/veya metalik nikel eldesidir. Uygulama alanı, eski bir teknolojidir. Son 20 yılda kurulan tesislerde uygulanmamaktadır (Nicol vd., 2003; Fittock, 2013).

**Hidrometalurjik,** Ocaktan çıkarılan cevherin, öğütme sonrasında, otoklav 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 çöktürülmesidir (Önal vd., 2008).

## 2.2.4 Liç ve Liç Yöntemleri

Minerallerin çözücü sıvı ile karşılıklı tepkime sonucu metallerin seçimli olarak çözeltiye alınması işlemlerine çözme veya liçleme denir.

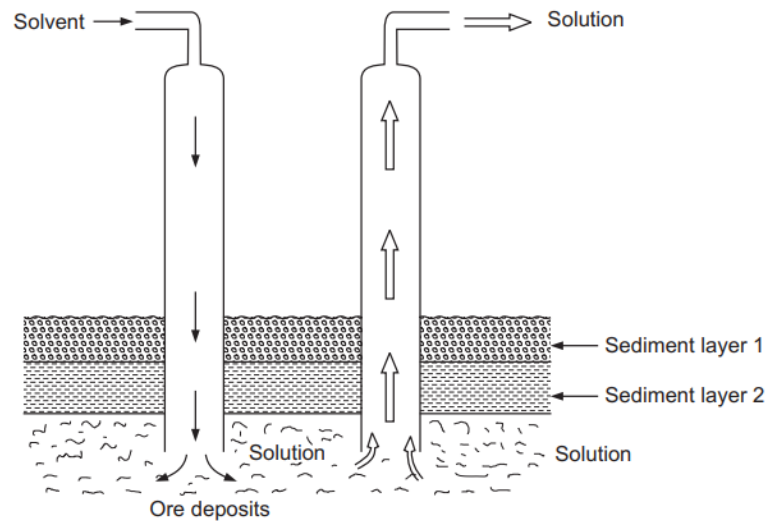
Çözündürmeyi etkileyen faktörler; tane boyutu, çözücü bileşimi ve derişimi, çözücü – cevher temas süresi, çözündürme sıcaklığı, katı oranı, karıştırma (heterojen sistemlerde tepkime oluşumunu etkiler).

Bir mineralin çözünmesinin kolay olabilmesi genellikle o mineralin kimyasal yapısına ve mineralojisine bağlıdır (Çakır ve Bor, 1974).

Bir cevher ya da atık malzemenin liç işlemi için seçilecek metot, esas olarak malzemenin metal içeriğine, öğütme maliyetlerine, cevheri yüzeye çıkarma maliyetlerine, kavurma gibi liç işlemi öncesi yapılması gereken işlemlere ve çözünme olayının kolaylığına bağlıdır. Tercih edilecek metot düşük operasyon maliyetleri içermeli, çözünme olayı hızlı olmalı ve yüksek yüzde verim gerçekleştirmelidir. Bunlara bağlı olarak uygulanan liç metotları aşağıda sunulmuştur.

### Yerinde Liç

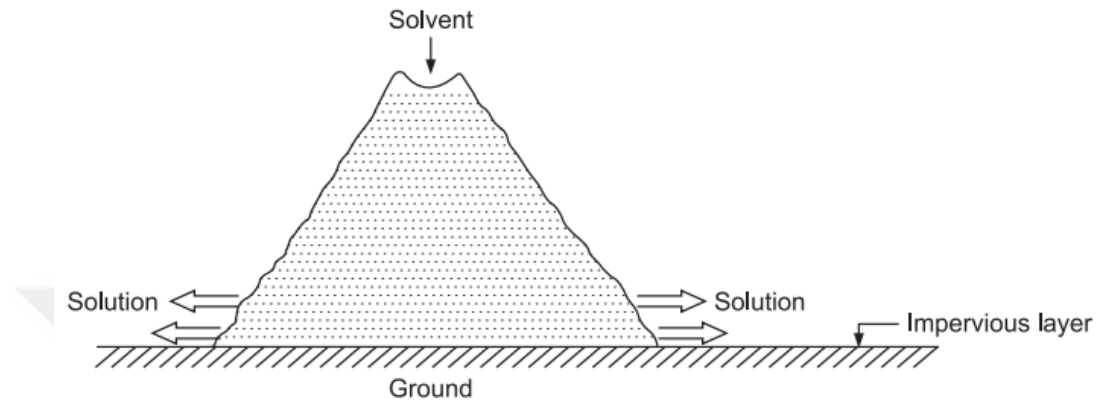
Madencilik ve taşıma maliyetlerini karşılama açısından düşük tenöre sahip olan cevherlere uygulanmaktadır. Cevher uzun zaman periyodunda bulunduğu yerde Şekil 2.7’de gösterildiği gibi (cevher yatağında ya da maden ocağında) liç edilmektedir.



Şekil 2.7 Yerinde liç (Anantharaman ve Meera Sheriffa Begum, 2013).

### **Yığın Liçi**

Geçirimsiz bir tabaka üzerine yığılmış olan malzemeye Şekil 2.8’de gösterildiği şekilde, çözücü kimyasalların verilmesiyle, metallerin çözeltilmeye alınmasıdır. Liç yapılmak istenen malzemenin tabanına, liç çözeltilmesini geçirmeyecek bir yalıtım yapılır. Bu şekilde liç çözeltilmesi kolayca toplanır ve çevre kirliliği önlenir.



Şekil 2.8 Yığın liçi (Anantharaman ve Meera Sheriffa Begum, 2013).

### **Süzülme Liçi**

Süzülme liçi, yaklaşık 1-2 cm arası boyutta cevherlerin beslendiği tanklarda gerçekleştirilen kesikli liç tekniğidir. Kırılmış cevher büyük tanklara doldurularak ve liç solüsyonu aşağıdan yukarı veya ters yönde hareket ettirilerek liç edilir.

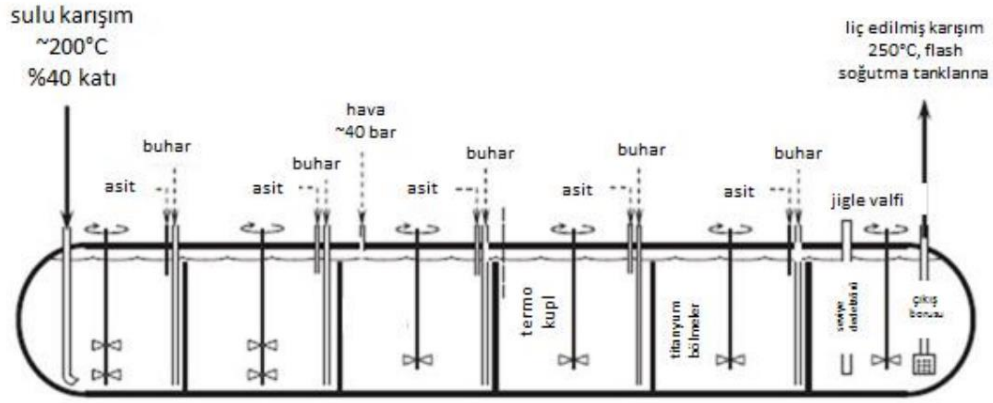
### **Karıştırma/Tank Liçi**

Öğütülmüş cevher tank içinde liç solüsyonu ile karıştırılarak liç edilir. Genel olarak kullanılan liç solüsyonları, silisli gang içeren bakır cevherleri için sülfürik asit, karbonatlı gang içerenler veya nabit bakır için ise amonyaklı solüsyonlardır. Bunlar içinde en çok tercih edilen asit liç işlemidir.

### **Yüksek Basınç-Sıcaklıkta Asit Liçi (HPAL)**

Limonit cevherleri yaklaşık 250°C sıcaklıkta 40 bar basınçta sülfürik asit miktarı minimumda tutularak demir bileşiklerinin çözünmesinin sağlandığı procestir. Bu proses yüksek basınç asit liçi ya da HPAL prosesi olarak adlandırılır. Laterit cevher basınç liçi

otoklavının şematik gösterimi Şekil 2.9.'da verilmiştir. Bu sıcaklıktaki ferrik sülfatın ( $Fe_2(SO_4)_3$ ) çözünürlüğü belli miktarda azalır ve sıcaklık arttıkça, çözünürlük azalmaya devam eder. Liç basıncı ise sadece çamur içindeki sıvının kaynamasını engellemek içindir. Bu yüksek sıcaklıklara çıkılmasıyla çözelti içerisindeki demir, hematit olarak çöker ve nikel ile kobalt yüksek oranda çözeltiye alınır (Canterford, 1978; Crundwell vd., 2011).



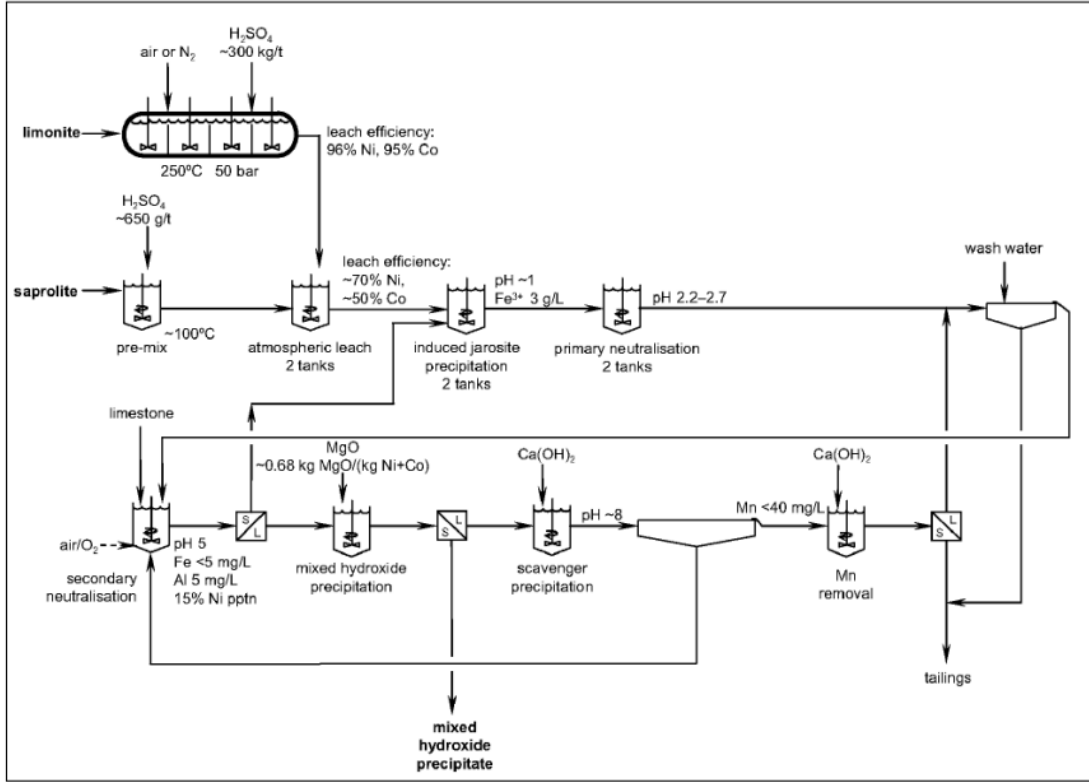
Şekil 2.9 Yüksek sıcaklık otoklavı.

Liçleme, yüksek konsantrasyonlu sülfürik asidin ve yüksek basınçtaki buharın otoklavın ilk kompartımanına girişi ve parçalı olarak ısıtılmış çamurla buluşması ile başlar. Yüksek basınçlı buhar ve asit, operasyon sıcaklığına ulaşmak için gerekli son ısı miktarını sağlar.

HPAL'daki avantaj, asit nikelin büyük kısmını barındıran götit ( $FeOOH$ ) matriksini, nikel ve kobaltı çözer. Aynı şekilde Ni, Co içeren diğer minerallerde çözünür. Ferrik sülfat ( $Fe_2(SO_4)_3$ ) çözünürlük limitine ulaşır ulaşmaz demir kristal olmuş, çözünmez hematit ( $Fe_2O_3$ ) şeklinde çöker, yine götitin çözülmesi için asit rejenere olup 50-60 g/L serbest asit bırakır (McDonald ve Whittington, 2008).

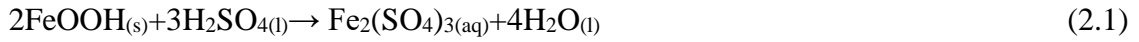
HPAL'den elde edilen yüklü liç çözeltisi (PLS) demir konsantrasyonu ve sülfürik asit tüketimi atmosferik liç çözeltisi ile kıyaslandığında daha düşüktür. Yaklaşık asit tüketimi 300 kg/ton kuru cevherdir (Köse, 2010; Crundwell, 2011).

HPAL tesisi kurulum aşamasında yüksek bir sermaye istemektedir. HPAL tesisi akış şeması Şekil 2.10'da otoklav, tanklar ve tikinerler gösterilerek detaylandırılmıştır (Crundwell, 2011).

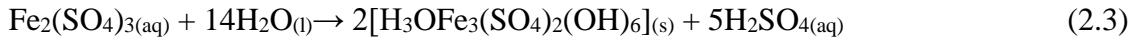
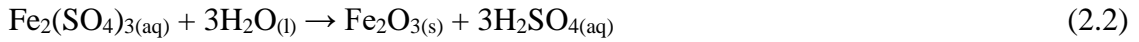


Şekil 2.10 MHP ürünü için HPAL sürecinin akış şeması.

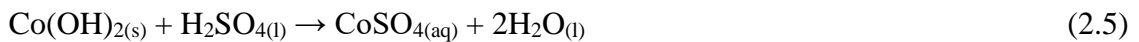
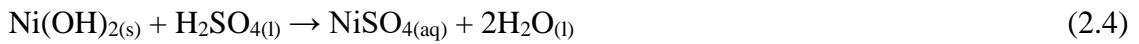
Liç sırasında götit içerisindeki demirin çökme reaksiyonu Eşitlik 2.1'de verildiği şekilde gerçekleşir.



Eşitlik 2.1'de verilen reaksiyonun ürünü hızlı bir şekilde hidroliz olur ve yüksek sıcaklıklarda Eşitlik 2.2'ye göre hematit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ya da Eşitlik 2.3'e göre jarosit ( $\text{H}_3\text{OFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ) olarak çöker.



Nikel ve kobalt, götit ( $\text{FeOOH}$ ) minerali latisi içerisinde yaklaşık maksimum %6'ya kadar demirin yerini alabilir. Götit içerisindeki yük dengesi  $\text{O}^{2-}$  yerini  $\text{OH}^-$  iyonları alması ile sürdürülür. Bu yüzden götit içerisindeki nikel kümeleri  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  olarak gösterilebilir. Bu yüzden nikel ve kobalt liçi Eşitlik 2.4 ve 2.5'de verildiği gibi gösterilebilir.

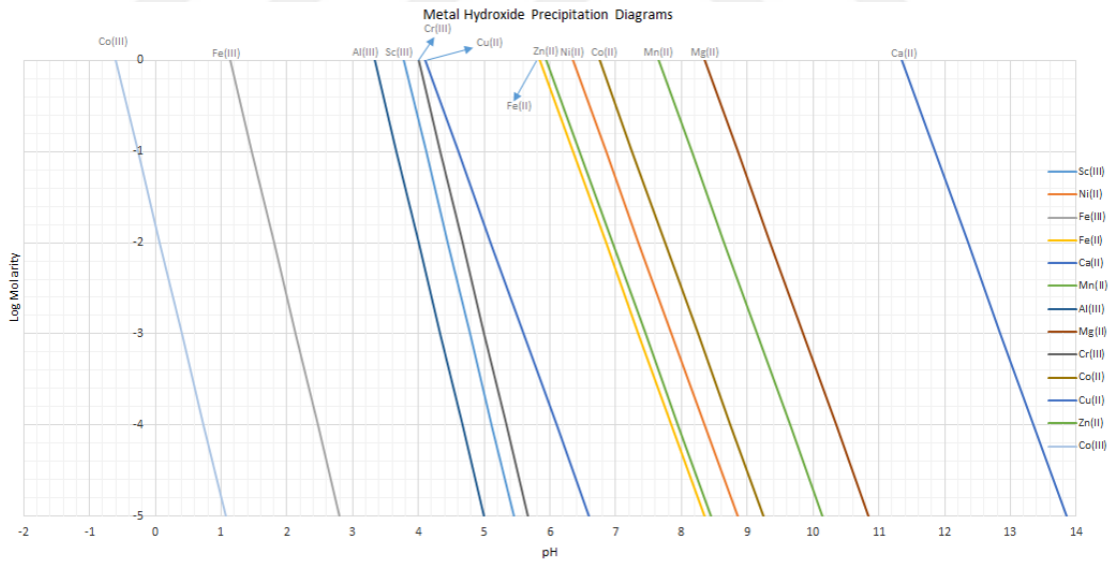


Götüt yapısı içerisinde nikel ve kobalt bulunduğundan yüksek verim elde etmek için götüt tanelerinin tam çözünmesine ihtiyaç vardır (Crundwell vd., 2011).

### 2.3. Nötralizasyon

Sülfürik asidin kobalt ve nikel ile beraber başta demir, alüminyum, bakır, krom olmak üzere istenmeyen metal safsızlıkları da sıvı ortama aldığı görüldüğünden solvent ekstraksiyon işlemi öncesinde nikel kaybını minimum seviyede tutarak bir ön temizleme (nötralizasyon) işlemi yapılmaktadır. Bu yöntem tesiste yüksek basınçlı asit liçi sonrası nikel ve kobalt ile beraber sıvı ortama alınan demir, krom, alüminyum gibi metallerin ürün öncesi çöktürülerek nihai üründeki safsızlık oranlarının düşürülmesi için de kullanılmaktadır.

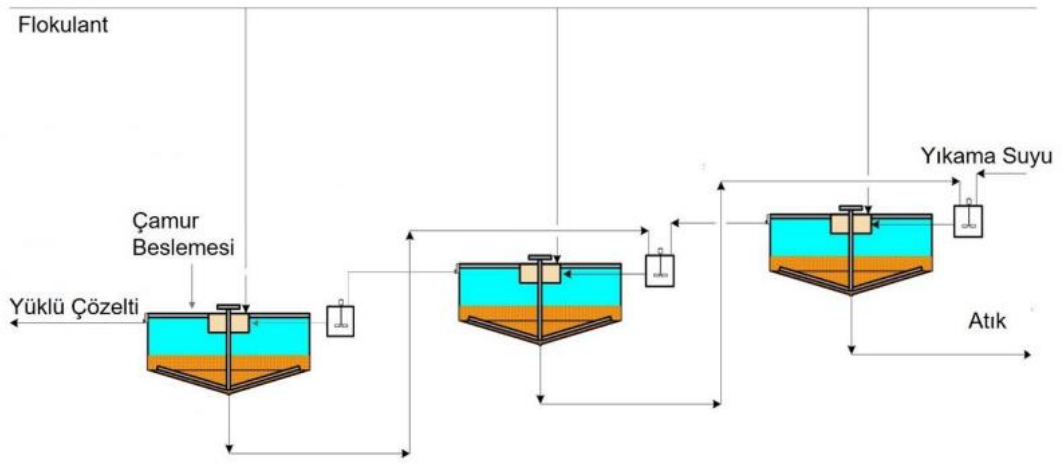
HPAL'den sonra uygulanan fiziksel ve kimyasal işlemlerden birisi de nötralizasyondur. Nötralizasyon işleminde çözünür metaller, alkali reaktifler ve artan pH ile Şekil 2.11'de verilen çözünen metaller tuz formlarına dönüşerek sıvı fazdan katı faza geçerler (Sist ve Demopoulos, 2003).



**Şekil 2.11** İyonların molar konsantrasyonu ve pH'a karşı çökme davranışları (Monhemius, 1977).

HPAL sonrası çamurun pH'ı  $\text{CaCO}_3$  kireçtaşı çamuru ile yaklaşık 3'e yükseltilerek birincil nötralizasyon alanında nötrale edilir. Fe ve Al'nin büyük çoğunluğu sıvı fazdan

katı faza aktarılır. Kısmen nötralize edilmiş çamur susuzlaştırma veya katı/sıvı ayrımı için CCD ünitelerine gönderilir. CCD devresi Şekil 2.12’de gösterilmektedir;



Şekil 2.12 CCD sistemi (Green ve Perry, 2008).

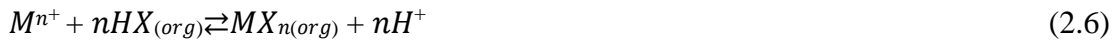
CCD çevrimi 6 adet yıkama aşamasından oluşmaktadır. Her aşama kendi karıştırıcı besleme tankına sahiptir ve her tankta işlem görme süresi yaklaşık iki dakikadır. İçeriğin, sistemi dolaşması yerçekimi ile sağlanır. CCD 1 üst akışı (O/F – over flow) boru sistemi ile direk olarak doygun liç çözeltisi havuzuna (PLS Pond) yerçekimi ile akar. Bu kademeden sonraki bütün CCD üst akışları bir önceki CCD’nin besleme tankına yıkama çözeltisi olarak gönderilir. Kıvamlandırılmış CCD alt akışı (U/F) ise bir sonraki CCD’nin besleme tankına gider ve burada daha önce anlatıldığı gibi gelen üst akış (O/F) ile karıştırılır. CCD 6 alt akışı ise son nötralizasyon alanına oradan da final nötralizasyon bölgesine gönderilir.

#### 2.4. Solvent Ekstraksiyonu

Solvent ekstraksiyonu, bir kimyasal maddeyi bulunduğu ortamdaki istenmeyen safsızlıklardan uzaklaştırmak amacıyla yapılan temel bir işlemdir. Solvent ekstraksiyonu, uygulamaları ilk kez uranyum çalışmaları ile başlamış ve günümüzdeki çalışmalar ile önemli bir yer almıştır. Solvent ekstraksiyonu, iki karışmaz (veya az çözünür) çözücü arasındaki çözünürlük veya dağılım katsayısı farkı nedeniyle bir bileşiğin bir çözücünden diğerine aktarıldığı işlemdir. Maddenin denge durumunda sıvılardaki çözünürlüklerinin farklı olduğunu yüz yıl önce Nernst tarafından bulunmuştur. Solvent ekstraksiyonu kimya

mühendisliği açısından kütle transfer olayıdır (Grayson, 1980). Solvent ekstraksiyon basamakları ekstraksiyon, yıkama ve sıyırma aşamalarından oluşmaktadır.

Solvent ekstraksiyonunda besleme çözeltisi (metal taşıyan) çözücü fazı (organik ve organik seyreltici reaktif içerir) ile temas ederek ekstraksiyon işlemi gerçekleşir, hedef metaller çözelti fazından organik faza aktarılır. Ekstraksiyon sonunda metalin uzaklaştığı faza rafinat, zenginleşen faza ise ekstraktan veya yüklü organik adı verilir. Ekstraksiyonda pH, sıcaklık ve organik reaktifin özelliğine bağlı olarak reaksiyon denklemi 2.6'da gösterildiği gibi gerçekleşir. Nikel ve kobalt ekstraksiyon reaksiyonları sırasıyla 2.7 ve 2.8'de verilmiştir.



Ekstraksiyon ekstrakte edilen maddeye özgüdür. Ancak ekstrakte edilen maddeyle birlikte bulunan bileşenler veya metaller ana bileşenle birlikte ekstrakte edilebilir. Safsızlıklar olarak adlandırılan bu birlikte ekstrakte edilen bileşenler sulu çözelti ile yüklendiği organik üzerinden uzaklaştırılabilir. Bu aşamaya yıkama (temizleme) aşaması denilmektedir (Rydberg, 2004).

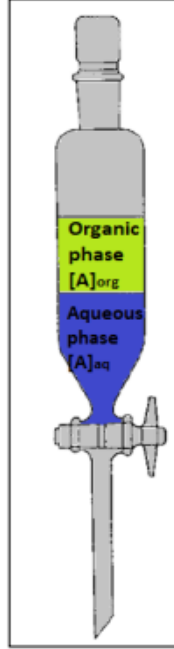
Hedef metallerle birlikte ekstrakte edilen bileşenler veya metaller, pH değeri azalan asidik sulu çözelti üzerine alınarak yüklü organik temizlenmiş olur. Bu aşamanın amacı yüklü organik üzerindeki metallerin mümkün olduğunca hedef metalleri içermesini sağlamaktır. Yıkama reaksiyonu ile sıyırma reaksiyonu benzer mekanizmalardır.

Temizlenen ekstraktan sulu bir çözelti ile temas ettirilerek organikten sıyrılıp sulu çözelti fazına alınır. Bu aşamanın amacı hedef metal veya bileşeni sulu çözelti fazına almaktır. Sıyrılmış organik fazın geri dönüşümü için bir rejenerasyon işlemine tabii tutulur. Rejenerasyon işleminden sonra tekrardan organik kullanılmak üzere depolanabilir. Sırasıyla 2.9 ve 2.10 nikel ve kobaltın sıyırma reaksiyonlarını vermektedir.



Genel olarak laboratuvar ölçekli ön çalışmaların yapıldığı solvent ekstraksiyonu ayırma hunisinde (Şekil 2.13) gerçekleştirilmektedir. Sulu bir çözeltide bulunan farklı metal

iyonlarından arzu edilen metali tercihli olarak ayırmaya yarayan bir yöntemdir. Birbirleriyle karışmayan iki sıvı faz bulunmaktadır ve bu sıvı fazlar sulu ve organik çözücülerini içermektedir. Genel olarak organik solvent sulu fazdan daha hafiftir ancak bunun tersi de mümkündür.



Şekil 2.13 Solvent ekstraksiyonu ayırma hunisi (Rydberg, 2004).

X maddesi çözünen ise ve yalnızca sıvı içinde çözünmüşse bu çözünen X, sulu faz ve organik faz arasında dağılır. Dengeye ulaştığında sulu fazda X'in konsantrasyonu  $[X]_{aq}$  olarak, benzer şekilde organik fazda X'in konsantrasyonu  $[X]_{org}$  olarak simgelenirse çözünen X'in dağılım oranı (D), aşağıda verilen Eşitlik 2.11 ile ifade edilir. D, organik fazda çözünen X konsantrasyonunun sulu fazdaki çözünen X konsantrasyonuna oranıdır.

$$D = [X]_{org}/[X]_{aq} \quad (2.11)$$

Endüstriyel uygulamalarda daha çok tercih edilen yüzde ekstraksiyon veya ekstraksiyon faktörü aşağıdaki eşitlik ile ifade edilmektedir.

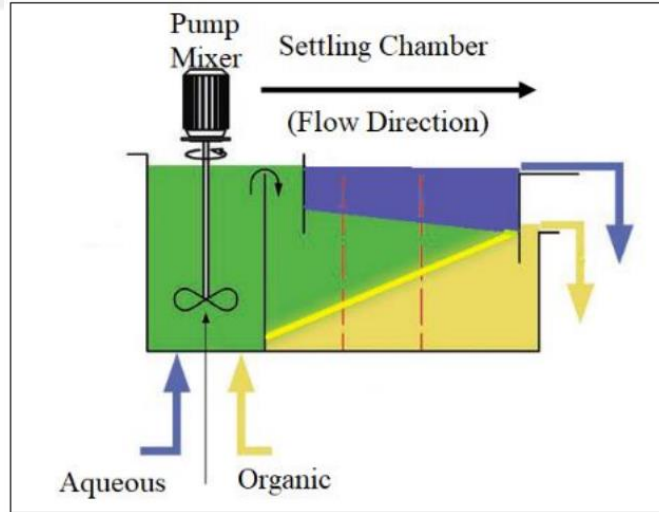
$$\%E = 100 D/(1+D) \quad (2.12)$$

D bileşeni dağılım oranı olarak tanımlanır. Örneğin  $D=1$  olduğunda çözünen X'in %50'si organik fazda bulunur ve çözünen A'nın %50'si sulu fazda bulunur. Dağılım

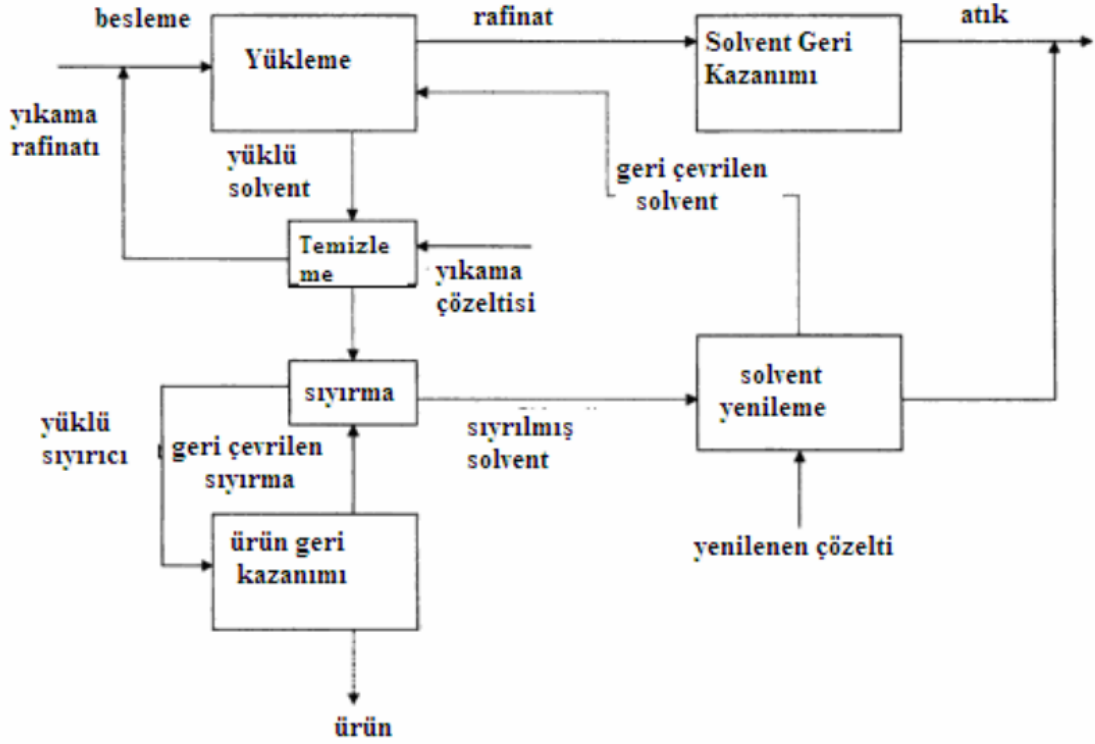
oranı, çözünen ve çözücü fiziksel kimyası, sulu kompleksleşme ve çözünenin aktifleşme faktörleri arasındaki etkileşimle ilgilidir.

Solvent ekstraksiyonu biyomedikal, ağır organikler, metaller ve atık arıtma gibi saf kimyasallar üreten çeşitli kimya endüstrilerinde tercih edilen bir proses yöntemidir.

Laboratuvarlarda solvent ekstraksiyon çalışmalarında test ve deneyler için tüpler, ayırma hunileri, beherler kullanılır. Ancak tesis bazında solvent ekstraksiyon çalışmaları sürekli olarak yürütülmektedir. Bu tür proses ölçekli çalışmalarda pompalar ve mixer-settlerlar kullanılır. Mixer, sistem içerisinde karıştırıcı bulunduran bir kaptır. Ekipmanın mixer bölümünde sulu veya organik olan sıvı diğer faz içerisinde küçük damlacıklar halinde fiziksel olarak dağılarak bir karışım oluşturur. Daha sonra bu karışım uzun bir tank olarak bulunan settler bölümüne akarak fazların yerçekimi etkisiyle birbirinden ayrılması sağlanır. Üst akış organik olan hafif sıvıdır ve alt akış ağır olan sulu fazdır. Solvent ekstraksiyonun mixer-settlerde çalışma prensibi Şekil 2.14'te şematik olarak gösterilmiştir. Solvent ekstraksiyonu çalışma basamaklarının proses akış seması Şekil 2.15'te gösterilmiştir (Rydberg, 2004; El-Nadi, 2017).



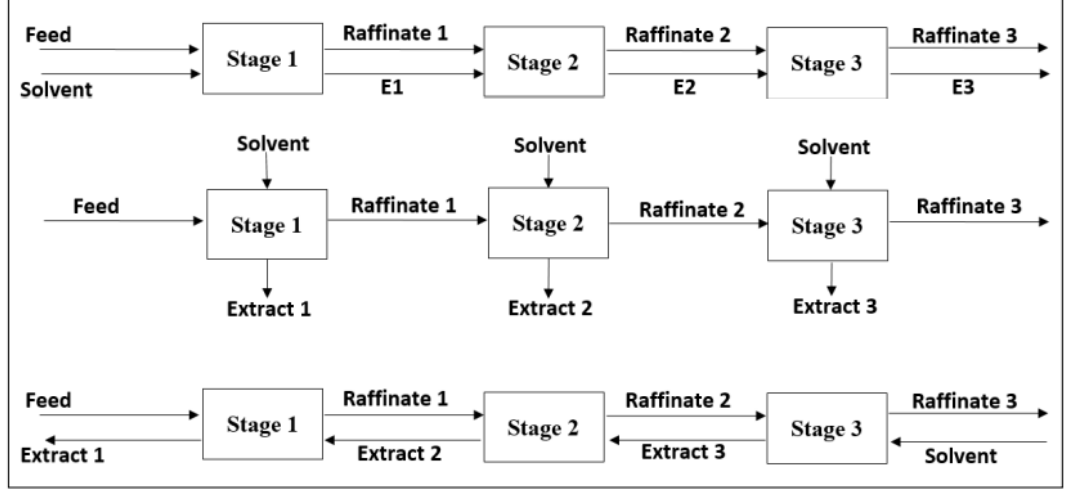
**Şekil 2.14** Mixersettler ekipmanı ve çalışma prensibi.



Şekil 2.15 Solvent ekstraksiyon akış şeması.

Tek basamaklı ekstraksiyon aşaması ayırma için yeterli değildir. D değeri 100 ise ( $E = \%99$ ) bu ekstraksiyon adımından sonra organik fazın 99 kısmı ve sulu fazın ise 1 kısmını alacağı anlamına gelmektedir. Ekstraksiyonu arttırmak için sulu bir faz olan rafinat, organik solvent ile mixer-settler içerisinde temas ettirilir. 0.99'u yeni organik maddeye aktarılacak ve 0.01'i ise sulu fazda kalacaktır. Toplamda %99.99 ekstraksiyon verimi elde edilecektir (Rydberg, 2004).

Çok kademeli ekstraksiyonda, birden fazla kademe vardır. Kademe veya Kademelerde temas etmenin üç farklı yöntemi vardır. Bunlar eşyönlü akış, çapraz akış ve karşı akıştır (Şekil 2.16) (Rydberg, 2004). Eş yönlü ekstraksiyon durumunda hem organik hem de sulu fazlar aynı yönde birlikte akar. Ancak ilk aşamada dengeye ulaşıldığı için verimli bir seçim değildir. Çapraz akış ekstraksiyonunda rafinat faz taze ve yeni bir organik solvent ile temas ettirilir. Karşı akışlı ekstraksiyon metal transferinde maksimum itici gücü sağladığından endüstri için en çok tercih edilen akıştır.



Şekil 2.16 Eş yönlü akış, çapraz akış ve ters akış prosesleri.

#### 2.4.1 Organik ekstraktantlar ve seyrelticiler

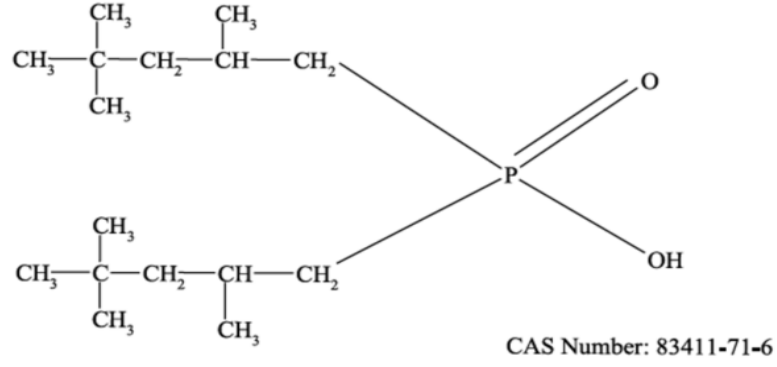
Seyreltici, solventi oluşturabilmek için organik fazın içinde ekstraktantla beraber çözülmüş olarak bulunan sıvı bir yapıdır. Solvent ekstraksiyonunda seyrelticiler genellikle alifatik, aromatik ve bunların karışımı olan hidrokarbonlardan seçilir (Çizelge 2.5). Aromatik (tolüen, ksilen) ve alifatik (hekzan, penten) yapıdaki seyrelticilere göre klasik gaz yağı (kerosen-D80&D60) olarak adlandırılan seyrelticiler fiyat, parlama noktası ve ekstraksiyon verimleri birlikte düşünüldüğünde daha uygun olduğu görülmüştür (Ritcey vd., 2006). D2EHPA ve Cyanex 272 gibi organik ekstraktantlar için bir tane ilave seyreltici yeterlidir (Gupta ve Mukherjee, 2017).

**Çizelge 2.5** Endüstride en sık kullanılan seyrelticiler.

Diluent	Specific Gravity (20°C)	Boiling Point (°C)
<b>Aromatic Group</b>		
Benzene	0.833	80
Toluene	0.873	110
Xylene	0.870	138
Solvesso 100	0.876	157
Solvesso150	0.931	188
Shellsol D60	0.78-0.81	179-213.9
EXXSOL D80 Fluid	0.798	200-250
<b>Medium Aromatic Group</b>		
Escald 100	0.797	193
<b>Low Aromatic</b>		
Escaid 100	0.816	199
Naptha 140 Flash	0.785	60.5
<b>Aliphatic</b>		
Mineral Spirits	0.785	157
Odorless 360	0.761	177
<b>Aliphatic with Napthenes Group</b>		
Isoparo L	0.767	189
Shell 140	0.79	
Kermac 470 B	0.81	

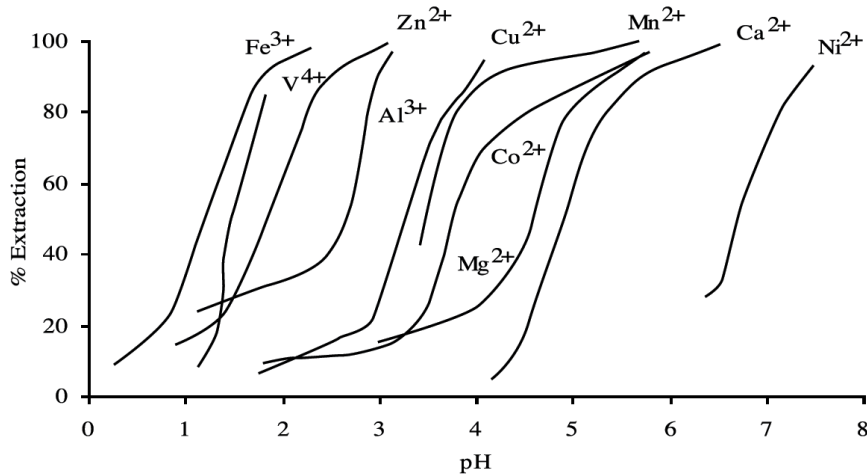
Solvent ekstraksiyon yönteminin temel çalışma prensibi üç ana adımdan oluştuğu söylenebilir. Bu adımların ilki ekstraksiyon işlemidir. Organik faza ekstraksiyon işlemi sonrası yüklü organik olarak tabir edilirken, metal yüklü çözelti ekstraksiyon işlemi sonrası rafinat faz ismini alır.

Kobaltın sulu çözeltide nikelden ayrılması, hidrometalurjistler için her zaman bir problem olmuştur. Sülfat bazlı nikel için nikel lateritlerin basınçlı asit liçinde üretilen yüklü çözeltilerde karşılaşılan yüksek nikel/kobalt oranı nedeniyle, çok yüksek ayırma faktörleri (>1000) gerekmektedir. Bu nedenle dialkil fosfinik asit Cyanex 272 bu tür görevler için tercih edilen reaktif haline gelmiştir (Flett, 2004). Şekil 2.17’de Cyanex 272 reaktifinin kimyasal yapısı verilmiştir.



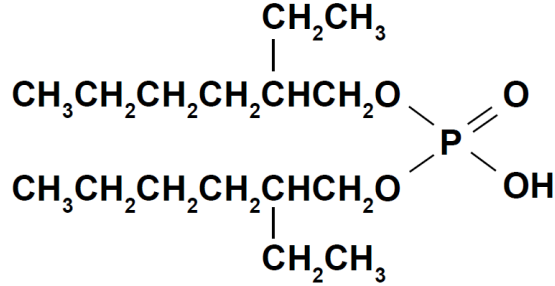
Şekil 2.17 Cyanex 272 reaktifinin kimyasal yapısı (Anonim, 2022).

Ekstraksiyon işlemi, organik faza hedef metalin belirli sıcaklık ve pH'ta seçimli olarak yüklenmesini içermektedir. Örneğin Şekil 2.18 incelendiğinde, çözeltilerde bulunan kobaltın organik faza maksimum verim ile yüklenmesi istendiğinde pH değerinin 5.5 civarında olması istenir. Ancak, ortamda Co ile birlikte Mn, Mg ve Ca iyonlarının bulunması bu metallerin de organik yapıya yüksek oranda yüklenmesinin muhtemel olduğunu göstermektedir. Cyanex 272 organik reaktif için pH'a bağlı olarak seçimlilik serisi incelendiğinde  $Fe^{+3} > Zn^{+2} > Cu^{+2} > Co^{+2} > Mg^{+2} > Ca^{+2} > Ni^{+2}$  şeklinde olduğu görülür. Yani ortamda  $Fe^{+3}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$  ve  $Mn^{+2}$  iyonlarının bulunması,  $Co^{+2}$  iyonunun seçimli olarak organik faz üzerine yüklenmesinde ciddi bir problem oluşturmaktadır. Bundan dolayı da ilk olarak D2EHPA ekstraksiyonu gerçekleştirilir (Flett, 2004).



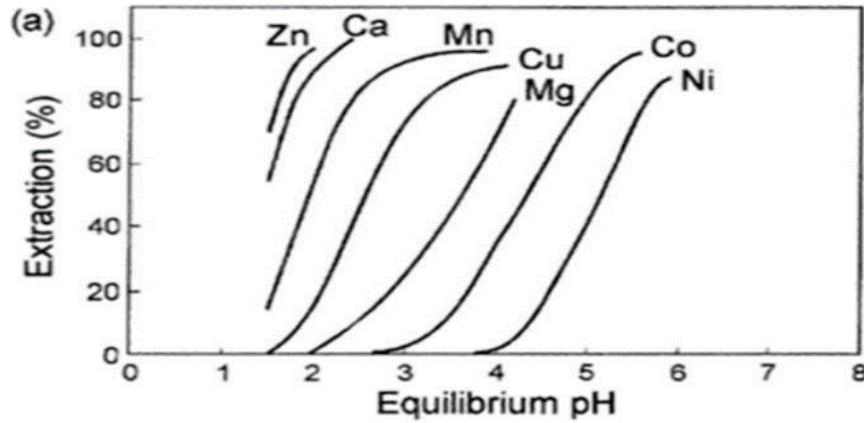
Şekil 2.18 Cyanex 272 kimyasalının pH'a dayalı olarak %ekstraksiyon eğrileri (Anonim, 2022).

D2EHPA reaktifinin kimyasal yapısı Şekil 2.19’da verilmiştir. Yükleme mekanizması D2EHPA devresinde de  $Mn^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Ca^{+2}$  safsızlıkları için gerçekleşmektedir.



Şekil 2.19 D2EHPA reaktifinin kimyasal yapısı (Anonim, 2022).

Şekil 2.20’de verilen saf metal sülfatlara ait olarak elde edilmiş grafikteki verilere göre, D2EHPA reaktifi için seçimlilik sırası  $Fe^{+3} > Zn^{+2} > Ca^{+2} > Mn^{+2} > Cu^{+2} > Mg^{+2} > Co^{+2} > Ni^{+2}$  şeklindedir.



Şekil 2.20 D2EHPA kimyasalının pH’a dayalı olarak %ekstraksiyon eğrileri (Anonim, 2022)

% ekstraksiyon – pH eğrileri, her bir elementin saf halde sülfat formunda bulunduğu bir sistemde ekstraksiyon işlemine tabi tutularak ilgili pH değerinde elde edilmiş ve sonrasında bu eğriler tek bir grafikte toplanmıştır. Yani üretilen metal yüklü liç çözeltisi çok sayıda metal ihtiva ettiği için farklı metallerin bir arada bulunmalarından kaynaklı

olarak ekstraksiyon eğrilerinde gerek girişim gerek sinerjik etkiden dolayı farklılık görülmesi muhtemeldir.



### 3. MATERYAL VE METOT

Meta Nikel Kobalt Madencilik San. ve Tic. A.Ş. atık depolama sistemine gönderilen CCD-6 U/F çamurunun içerisinde yaklaşık 1300 ppm nikel ve 50 ppm kobalt bulunmaktadır. Bu çamur, nikel ve kobaltın kazanılabilmesi amacıyla liç, nötralizasyon ve solvent ekstraksiyonu deneysel işlemlerinde girdi olarak kullanılmıştır.

Deneysel çalışmalarda CCD-6 U/F çamurunda bulunan metallerin sıvı faza alınarak kazanılabilmesi ve organiklerden metallerin sıyrılması için sülfürik asit kullanılmıştır. Kullanılan sülfürik asit teknik olup asit oranı %97.10 ve yoğunluğu 1.834 g/mL dir. Nötralizasyon basamağında kullanılan Ca(OH)<sub>2</sub> kimyasalı teknik olup Meta Nikel Kobalt Tesisinde %20'lik olacak şekilde hazırlanmakta ve kullanılmaktadır. Solvent ekstraksiyon esnasında kullanılan sodyum hidroksit (NaOH) ve amonyum hidroksit (NH<sub>4</sub>OH) Merck marka olarak temin edilmiştir. Deneysel çalışmalarda Çiçekli Barajı'ndan temin edilen ve DEM tesisinde arıtılan saf su kullanılmıştır.

Solvent ekstraksiyon çalışmalarında kullanılan organiklerden Cyanex 272 ve D2EHPA Cytec Solvay Firmasından tedarik edilmiştir. Kullanılan seyreltici kerosen olarak Exxon Mobil Exxsol D80 kullanılmıştır.

#### 3.1. Liç Deneyleri

Atıkta bulunan nikelin ve kobaltın kazanılması için öncelikli olarak katı formdan liçlenerek sıvı forma alınması gerekmektedir. Liçlenme esnasında katı bünyesinde bulunan nikel ve kobaltın sıvı faza geçmeleri aşağıda verilen reaksiyonlarla gerçekleşmektedir.

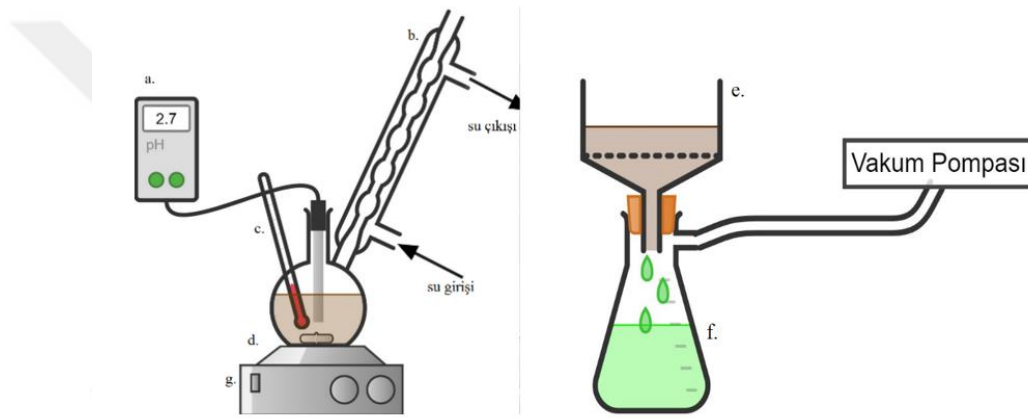


Liç sonrası metallerin sıvı faza geçiş verimlilikleri Eşitlik 3.4 ile hesaplanmıştır.

$$\% \text{Liç verimi} = \frac{(\text{Cevherdeki metal kütlesi} - \text{Cevherde liç sonrası kalan metal kütlesi})}{\text{Cevherdeki metal kütlesi}} \times 100 \quad (3.4)$$

Liç işlemi öncesinde CCD-6 tikiner alt akımından alınan çamur süzülerek katı/sıvı ayrımı yapılmıştır. Süzme işlemi sonlarında katının %35 nem içerdiği tespit edilmiş, liç öncesi

istenen % katı ayarlanabilmesi için saf su ilave edilmiştir. % katı oranı ayarlandıktan sonra ısıtıcı tabla üzerine yerleştirilen cam balon/beher manyetik balıkla karıştırılarak istenen sıcaklığa ayarlanmıştır (Şekil 3.1). Liç deneylerinde liç süresi (1-3 h), liç reaktifleri ( $H_2SO_4$ ,  $NH_4OH$ ,  $NaOH$ ), sıcaklık (30, 60,  $90^\circ C$ ), % katı oranı (10, 20, 30) ve pH (0.5-3) gibi parametrelerin liç verimine etkisi incelenmiştir. Liç işlemi sonunda tekrar süzme düzeneğinde katı/sıvı ayrımı yapılmış ve katı içerisinde liç sonu sıvı kalmaması için saf su ile yıkanmış ardından süzme işlemi tekrarlanmıştır. Süzme sonrası elde edilen çözeltilerden ve liç artığından analiz edilmek üzere numuneler alınmıştır. Tüm numunelerde elementel ICP-OES analizi yapılmış ve liç verimleri hesaplanmıştır.



**Şekil 3.1** Liç ve süzme deney düzeneği a. pH metre b. Geri soğutucu c. Termometre d. Balon e. Buhner hunisi f. Nuçe erleni g. Manyetik karıştırıcı.

### 3.2. Nötralizasyon Deneyleri

Liç işlemi sonrasında çözeltilere alınan ve safsızlık olarak değerlendirilen metallerin bir kısmının çözeltiden uzaklaştırılması için nötralizasyon işlemi uygulanmıştır. Nötralizasyon deneylerinde kullanılan nötralizasyon ajanlarından  $Na_2CO_3$  ve  $NaOH$  karşılaştırıldığında,  $Na_2CO_3$  maliyetinin  $NaOH$ 'a göre daha ucuz olduğu ve pH kontrolünün kolay olduğu bilinmektedir. Ancak nötralizasyon adımı sodyum bazlı bir reaktif kullanımı PLS'teki sodyum oranını neredeyse iki kat arttırmaktadır. Bu sebeple alternatif nötrleştirme ajanları olarak  $MgO$ ,  $CaCO_3$  veya  $Ca(OH)_2$ 'in de kullanımı mümkündür. Ancak sülfürik asidi çözeltide nötrleştirmek için eklenen  $MgO$  de magnezyum sülfat formunda çözeltilere geçecek ve çözeltideki  $Mg$  iyon konsantrasyonunu artıracaktır.  $MgSO_4$   $20^\circ C$ 'de 35.1 g/100 mL'lik bir çözünürlüğe sahiptir ve artan

sıcaklıkla çözünürlüğü artar. CCD-6 U/F pulpu hali hazırda Mg safsızlığı içermektedir ve içeriği görece yüksektir. Bu nedenle nötralizasyon sırasında nötrleştirici kimyasal olarak MgO'nun kullanılması SX prosesinde ilave problemlere neden olacaktır. SX proseslerinde en ufak bir safsızlıkla bile ilerleyen akımlarda zenginleşmiş olarak karşılaşılabildiğinden, başlangıç çözeltilisinin mümkün olabildiğince saf olarak SX prosesine verilmesi önemlidir. MgO yerine alternatif olarak CaCO<sub>3</sub> ya da Ca(OH)<sub>2</sub> kullanıldığında nötrleşme reaksiyonu sonucu oluşacak olan CaSO<sub>4</sub>'ün çözünürlüğü 20°C'de sadece 0.2 g/100 mL'dir ve sıcaklık arttıkça çözünürlüğü düşer. Bu nedenle, nötrleştirme deneylerinde CaCO<sub>3</sub>'a göre daha saf olan Ca(OH)<sub>2</sub> kullanımı tercih edilmiştir.

Nötralizasyon deneylerinde liç sonu metal yüklü çözelti beher içerisinde ısıtıcı tabla üzerine yerleştirilerek manyetik balık ile karıştırılmış, 60°C sıcaklıkta %20'lik Ca(OH)<sub>2</sub> ile pH'lar 3.5, 4.5 ve 5.5 getirilerek üç farklı deney yapılmıştır. Nötralizasyon deneylerinin süresi 4'er saat kabul edilmiş, nötralizasyon işlemi sonrasında buhner hunisine mavi süzgeç kâğıdı yerleştirilerek 6 bar basınç altında katı/sıvı ayrımı yapılmıştır. Nötralizasyon işlemi sonucunda denenen her bir parametre için nötralizasyon verimleri Eşitlik 3.4'e benzer şekilde hesaplanmıştır.

### **3.3. Solvent Ekstraksiyon Deneyleri**

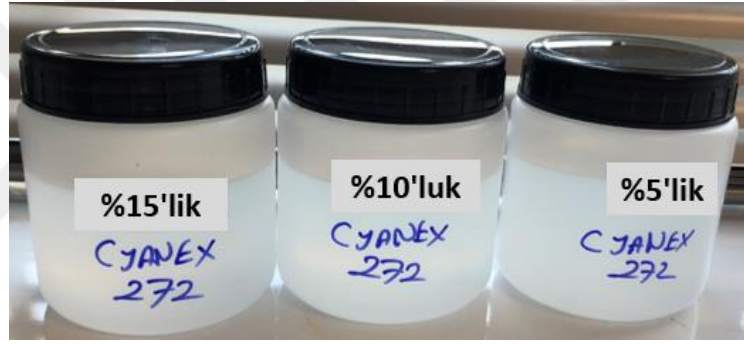
Solvent ekstraksiyon deneyleri rafinat fazda bulunan metallerin seçimli olarak organik faza alınması işlemidir. Rafinat fazda bulunan metallerin konsantrasyonları baz alınarak % organik çözeltiler (v/v) kerosen (D80) seyreltici kullanarak hazırlanmıştır. D2EHPA ve Cyanex 272 organik kimyasalların farklı % derişimlerdeki ekstraksiyon verimi üzerine etkileri araştırılmıştır.

D2EHPA ekstraksiyonunda, % konsantrasyonun belirlenmesi için hacimce %10, %20, %30 ve %40'lık organik çözeltiler (Şekil 3.2) hazırlanmıştır.



**Şekil 3.2** Farklı % konsantrasyonlarda hazırlanan D2EHPA çözeltileri.

Cyanex 272 organik çözeltilisi % konsantrasyonunun belirlenmesi için hacimce %5, %10 ve %15'lik çözeltiler hazırlanmış ve D2ehpa deneysel basamağının benzer adımları uygulanmıştır (Şekil 3.3).



**Şekil 3.3** Farklı % konsantrasyonlarda hazırlanan Cyanex 272 organik çözeltileri.

Ekstraksiyon işlemi sonucunda incelenen her bir parametre için ekstraksiyon verimleri Eşitlik 3.5'te benzer şekilde hesaplanmıştır.

$$\%Ekstraksiyon\ verimi = \frac{(PLS\ metal\ konsantrasyonu - Ekstraksiyon\ sonu\ rafinat\ faz\ metal\ konsantrasyonu)}{PLS\ metal\ konsantrasyonu} \times 100 \quad (3.5)$$

### 3.4. Karakterizasyon

Deneysel süreçlerde sulu fazların bileşimlerinin ve katı malzemelerin (çözündürme sonrası) indüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektroskopisi (ICP-OES) analizleri yapılmış, katı malzemelerin nem değeri belirlenmiştir. Katı/sıvı ayırım öncesinde boyut analizleri yapılarak partikül boyut dağılımına bakılmıştır. Atığın liçlenmesi öncesi

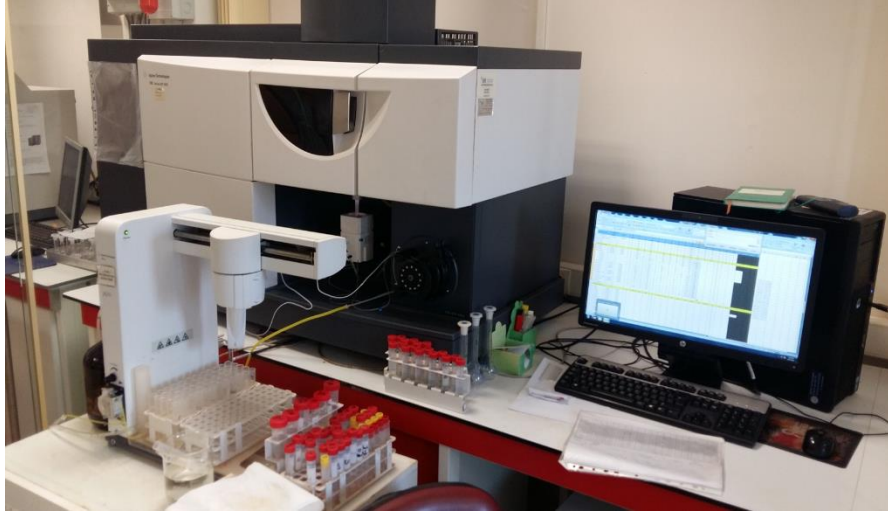
yapısını belirlemek ve kristal yapı hakkında bilgi edinmek için X ışını kristalografisi (XRD) analizi yapılmıştır.

Mastersizer 3000 (Malvern) lazer difraksiyonu partikül boyut analiz cihazı (Şekil 3.4); yaş dispersiyon ünitesi ile hızlı, doğru ve kolay partikül boyut dağılımı sağlar. 0.01 – 2000  $\mu\text{m}$  arasındaki parçacıkların ölçümü bu cihazda yapılır. Cihaz içerisinde büyük partiküllerin ölçülebilmesini sağlayan, 632 nm dalga boyuna sahip kırmızı ışık, küçük partiküllerin ölçülebilmesini sağlayan, 466 nm dalga boyuna sahip mavi ışık bulunmaktadır.



**Şekil 3.4** Mastersizer 3000 cihazı.

İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES) çözeltilerdeki elementel kompozisyonu belirlemektedir. Çalışmalarda verilen Agilent Technologies marka 5900 SVDV model cihaz (Şekil 3.5) kullanılmıştır. ICP cihazı, bir optik emisyon spektrometresidir. Bu teknik elektromanyetik indüksiyonla 10.000 K sıcaklığa ulaştırılan argon plazması tarafından örneğin uyarılmasını ve uyarılan elementlerin yaydıkları spesifik dalga boylarına göre belirlenmesini içerir. Plazma elektromanyetik olarak argon gazının indüksiyon sarımlarında bir radyo frekans jeneratörü ile uyarılmasıyla elde edilir. Sıcak plazmanın gelen gazı iyonlaştırması ve işlemin sürekli olarak devam etmesiyle bu olay gerçekleşir.



**Şekil 3.5** ICP-OES Agilent technologies 5900 SVDV cihazı.

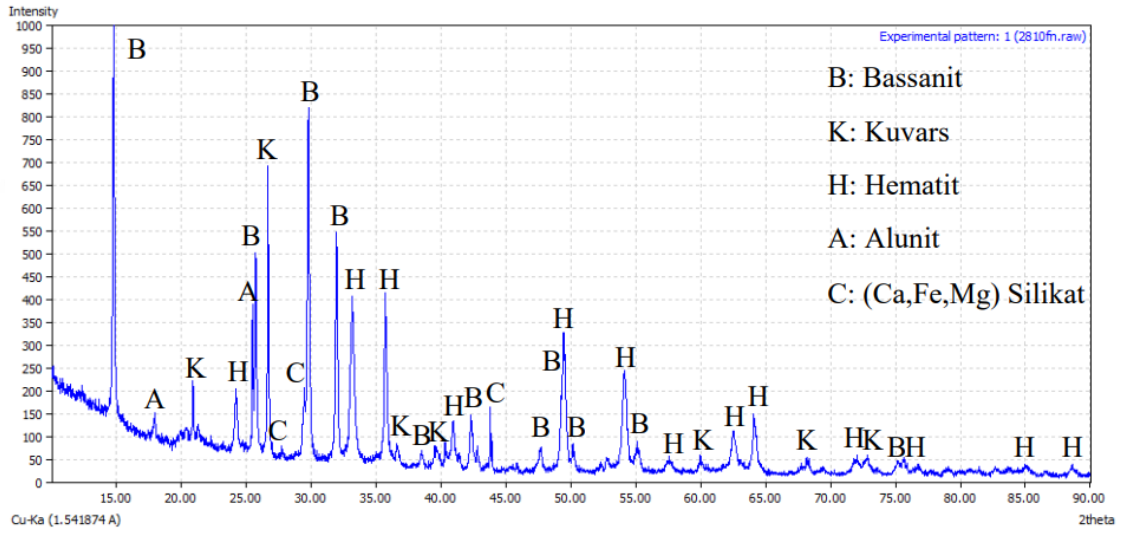
Katı numunelerinin nem değerlerini belirlemek için Binder ED720 marka etüv kullanılmıştır. Cihaz sıcaklığı  $+5^{\circ}\text{C}$  ve  $300^{\circ}\text{C}$  arasındaki değerlerde ayarlanabilmektedir.

Numune tartımları Sartonet PMA35001 ve Precisa XB 220A tartılarıyla, pH ölçümleri WTW marka el tipi 3110 cihazla ve ORP ölçümü Mettler Toledo S400 ile yapılmıştır. Manyetik karıştırıcılı ısıtıcı olarak İka marka C-MAG HS7 kullanılmıştır.

## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE SONUÇLAR

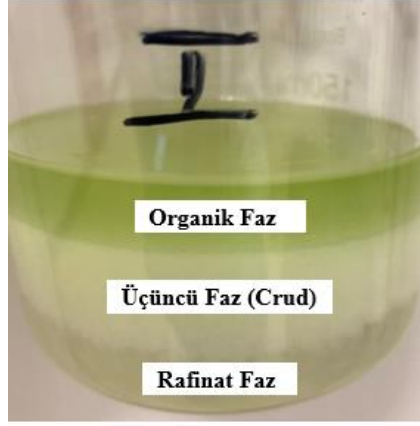
### 4.1. CCD-6 Alt Akışı (U/F) Çamurunun Karakterizasyonu

Difraktogramda yer alan pikler değerlendirildiğinde CCD-6 U/F numunesinin majör olarak bassanit (yapısında yarım mol su içeren kalsiyum sülfat minerali), kuvars ve hematit karakteristik piklerini içerdiği gözlemlenmiştir. Bununla birlikte, alunit (Al-sülfat minerali) karakteristik pikleri görülmüş, ek olarak ise (Ca,Fe,Mg) silikat minerallerinin minör piklerine rastlanmıştır (Şekil 4.1).



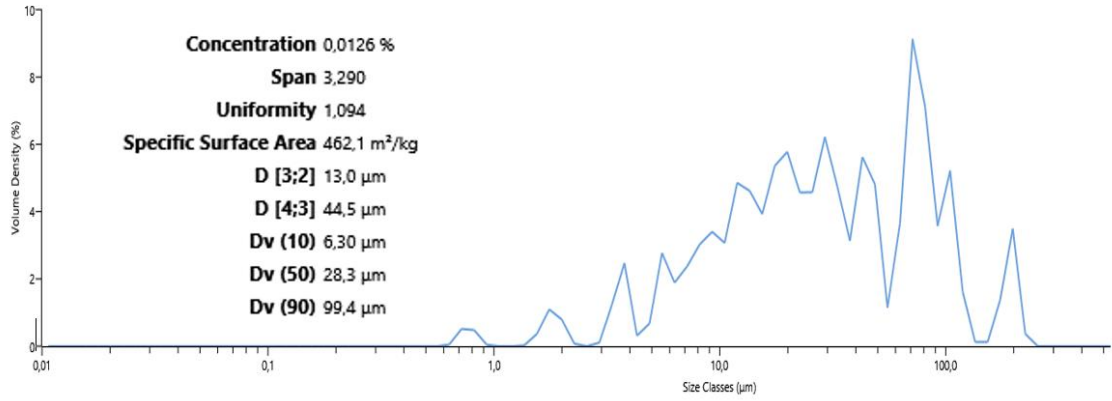
Şekil 4.1 CCD-6 U/F numunesi X – Işını difraktogramı.

CCD-6 U/F numunesinin liç deneylerinden önce partiküllerinin boyut analizi yapılmıştır. Boyut analizi yapılmasının amacı liç öncesi ve liç sonrasında partikül boyutlarındaki değişiklikleri gözlemlemektir. Partiküllerin % boyut dağılımının bilinmesi liç ve nötralizasyon işlemleri sonrasında katı/sıvı ayrımı yapılan pilot ölçekli filtre presin bez seçiminde ve deneysel çalışmalarda kullanılan süzgeç kağıdının gözenek çaplarını belirlemede önemli bir parametredir. Süzme performansı sonrasında elde edilen metal içerikli çözeltinin askıda katı madde miktarı (AKM) 20 ppm üzerinde olduğunda (iyi bir süzme işlemi yapılmadığında) solvent ekstraksiyon çalışmalarında üçüncü faz (organik ve rafinat faz harici) denilen Şekil 4.2’de gösterilen olay gerçekleşebilmektedir. Bu istenmeyen bir durum olup solvent ekstraksiyon deneylerinde verim ve organik kayıplarına sebep olmaktadır (Kaya, 2021; Gupta ve Mukherjee, 1990).



Şekil 4.2 Solvent ekstraksiyon sonrası gözlemlenebilen üçüncü faz (crud).

Boyut analizi sonucunda partiküllerin %90'ı 99.4  $\mu\text{m}$ , %50'si 28.3  $\mu\text{m}$  ve %10'nun ise 6.30  $\mu\text{m}$  ortalama boyuta sahip olduğu görülmüştür (Şekil 4.3).



Şekil 4.3 CCD-6 U/F numunesi boyut analizi.

CCD-6 U/F numunesinin Mastersizer-3000 ile yapılan partikül boyut dağılım oranları ise Çizelge 4.1’de verilmiştir;

**Çizelge 4.1** CCD-6 U/F numunesinin tane boyutu dağılım oranları.

Tane boyut aralığı (µm)	Dağılım oranı (%)
(0;10)	18.41
(10;38)	40.88
(38;53)	10.28
(53;75)	10.54
(75;107)	12.69
(107;150)	2.72
(150;212)	4.45
(212;300)	0.03
(300;425)	0
(425;600)	0
(600;850)	0
(850)	0

CCD-6 U/F numunesi sulu fazların bileşimlerinin ve katı malzemelerin (çözünme sonrası) indüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektroskopisi (ICP-OES) analizi yapılarak Çizelge 4.2’de verilmiştir. Liçleme çalışmasında kullanılan saf su analiz sonuçları ise Çizelge 4.3’te sunulmuştur.

**Çizelge 4.2** CCD-6 U/F numunesi bileşimi.

NUMUNE AÇIKLAMASI	pH	ORP	Yoğunluk gr/lt	ICP-OES									
				Al ppm	Ca ppm	Co ppm	Fe ppm	Mg ppm	Mn ppm	Na ppm	Ni ppm	Sc ppm	Zn ppm
CCD-6 U/F çamur süzme sonu katı				11313	69375	42	156670	9215	1125	990	805	22	48
CCD-6 U/F çamur süzme sonu sıvı	5.53	392.60	1.06	14	478	2	2	13842	527	489	63	0	2

**Çizelge 4.3** Liçleme çalışmasında kullanılan saf su bileşimi.

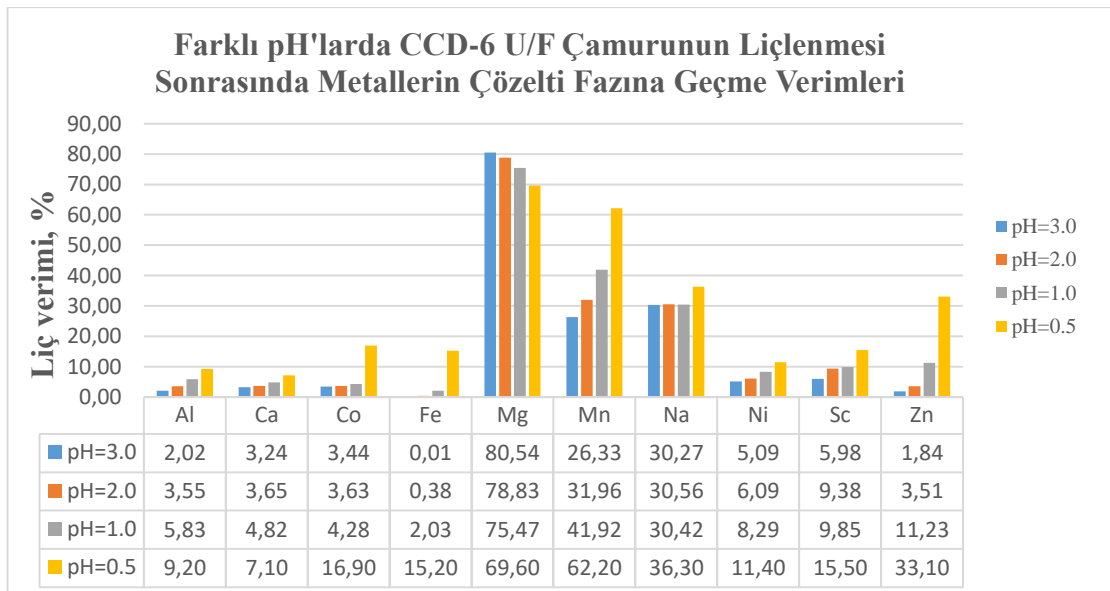
NUMUNE AÇIKLAMASI	ICP OES										
	Al ppm	Ca ppm	Co ppm	Cu ppm	Fe ppm	Mg ppm	Mn ppm	Na ppm	Ni ppm	Sc ppm	Zn ppm
Saf su	1	3	1	0	3	2	0	11	0	0	0

## 4.2. Liç Sonuçları

### 4.2.1 pH etkisi

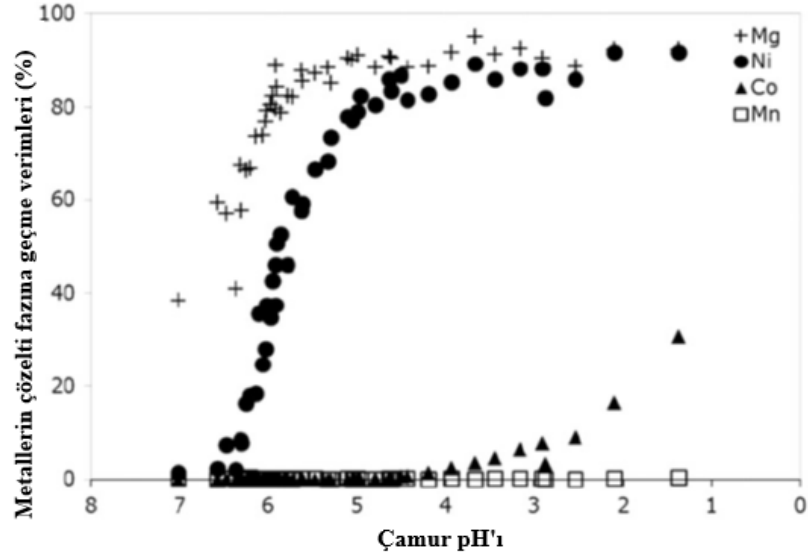
CCD-6 U/F çamurunun liç işlemi parametrelerinden pH'ın etkisini incelemek için diğer parametreler (sıcaklık, süre, %katı oranı ve reaktif) sabit değerlerde tutularak deneyler gerçekleştirilmiştir. Liç deneylerinin başlangıcında CCD-6 U/F nemli kütlesi üzerine saf su ilave edilerek %20 (w/w) oranında pulp elde edilmiştir. Beher içerisine alınan çamur ısıtıcı tabla üzerine yerleştirilerek manyetik balıkla karıştırılıp H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile pH 0.5-3 aralığında 60°C sıcaklıkta 1 saat liç süresince deneyler gerçekleştirilmiştir.

Uygun pH seçimi yaparken esas amaç maksimum oranda nikel ve kobaltın katı fazdan sıvı faza alınmasıdır. Ancak liç işleminde nikel ve kobalt haricinde safsızlık olarak nitelendirdiğimiz empüriteler de (Al, Ca, Fe, Mg, Mn, Na, Sc ve Zn) sıvı faza geçmektedir. Bu safsızlıkların minimum oranda çözeltilmeye geçmeleri için pH seçiminin doğru yapılması gerekmektedir. Farklı pH'larda yapılan liç deneylerinin verimleri hesaplanarak Şekil 4.4'te sunulmuştur. Nikel ve kobaltın en iyi oranda çözeltilmeye geçtiği pH 0.5 dir ve bu pH'ın üzerine çıkıldıkça verimlerin çok düştüğü görülmektedir. Liç pH değerleri düştükçe safsızlıkların çözeltilmeye geçiş oranları artsa da önceliğimiz nikel ve kobaltı en iyi oranda kazanmak olduğu için liç pH'ı 0.5 kabul edilmiştir.



Şekil 4.4 pH'ın liç verimine etkisi.

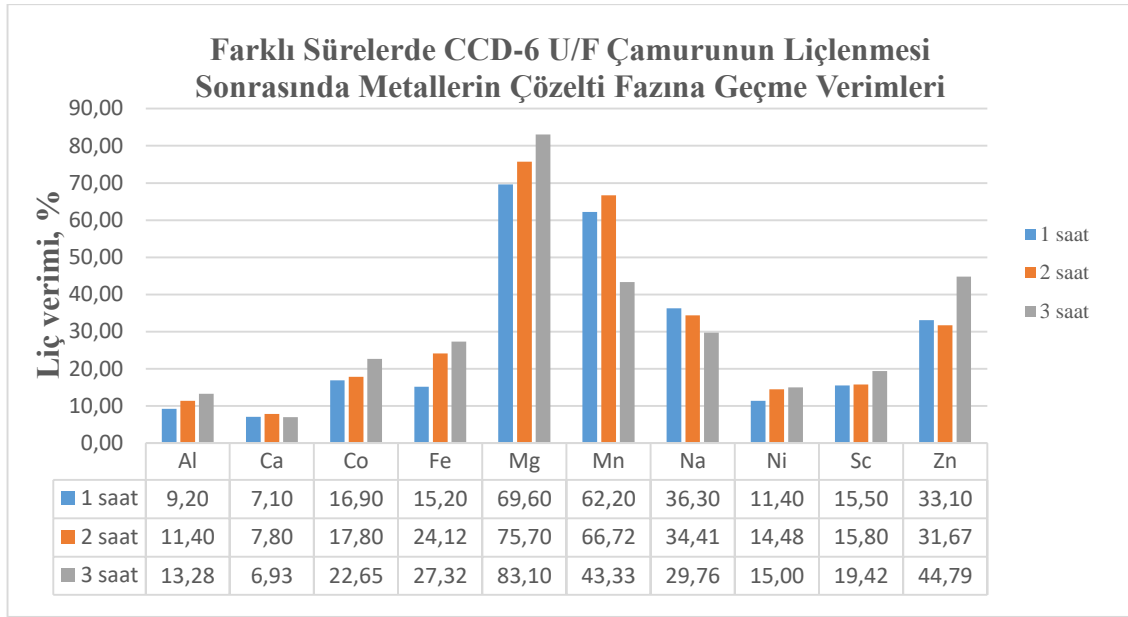
Şekil 4.5'te sunulan grafik, liç çözeltisi içerisinde asit konsantrasyonunun artmasıyla birlikte liç veriminin arttığını vurgulamaktadır (Williams vd., 2013) dolayısıyla liç işleminde pH etkin bir parametredir.



Şekil 4.5 Farklı pH değerleri için Mg, Ni, Co, Mn liç verimleri.

#### 4.2.2 Süre etkisi

Liç verimine süre etkisi, %20 katı oranında CCD-6 U/F içeren pulp ile 60°C sıcaklıkta bir önceki aşamada belirlenen pH=0.5 değerinde 1, 2 ve 3 saatlik sürelerde incelenmiştir. Liç verimlerinin sürenin artmasıyla arttığı ancak bu artışın 2 ve 3 saat liç sürelerinde özellikle nikel için sabit kaldığı, kobalt için bir miktar artış olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.6). Nikel ve kobalt liç veriminin en iyi, enerji maliyeti açısından da uygun liç süresinin 2 saat olduğu kabul edilmiştir.

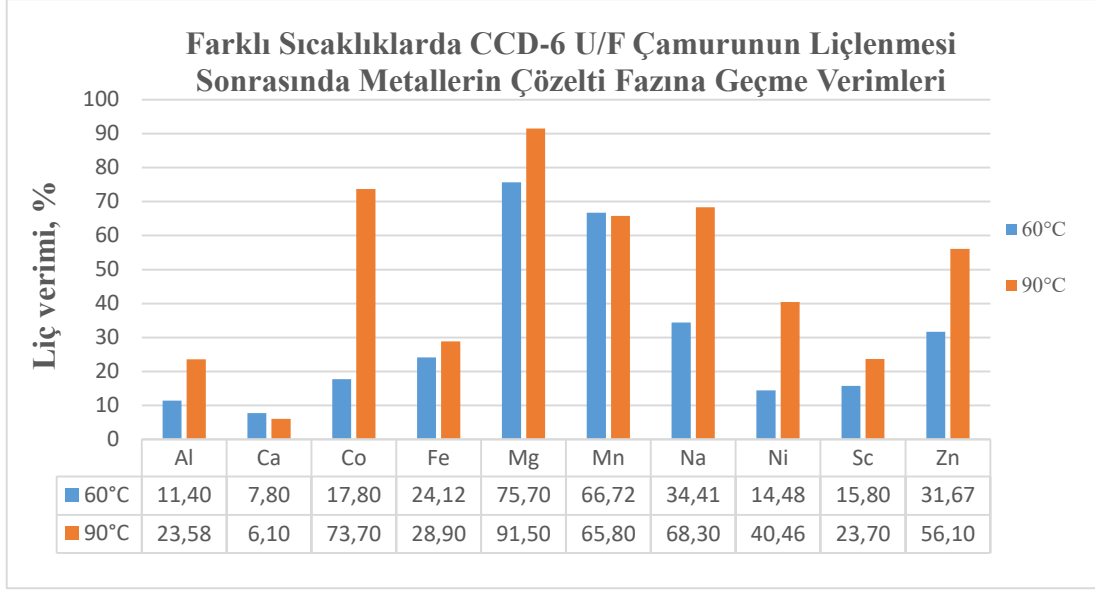


**Şekil 4.6** Sürenin liç verimine etkisi.

Kurşunoğlu MHP numunesi ile liç süresinin nikel ve kobalt liç verimleri üzerine etkisini incelediği çalışmasında %10 katı oranında MHP pulpu hazırlanmış, 70°C sıcaklıkta 0.75 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile 0.5, 1, 2 ve 3 saat liç sürelerinde deneylerini gerçekleştirmiştir. En iyi liç süresinin MHP pulpu için 1 saat olduğunu bildirmiştir (Kurşunoğlu, 2019).

#### 4.2.3 Sıcaklık etkisi

Sıcaklığın liç verimine etkisini incelemek için CCD-6 U/F nemli katısı ile %20 (w/w) katı oranında pulp hazırlanarak H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile pH'ı 0.5 değerine ayarlanmış, 2 saat liç süresinde 60°C ve 90°C sıcaklıklarda deneyler gerçekleştirilmiştir. Deney sonrası hesaplanan liç verimleri incelendiğinde en iyi nikel ve kobalt kazanımının 90°C sıcaklıkta olduğu görülmüştür (Şekil 4.7). Liçleme işleminde katı fazda bulunan metallerin sıvı faza alınmasında sıcaklık artışının liç reaktifine bağlı olmak kaydıyla çoğunlukla verimi arttırdığı literatürce bilinmektedir (Kaya, 2011). Sıcaklığın düşmesiyle liç kinetiğinin düştüğü gözlemlendiğinden 30°C sıcaklıktaki liç deneyi yapılmamıştır.

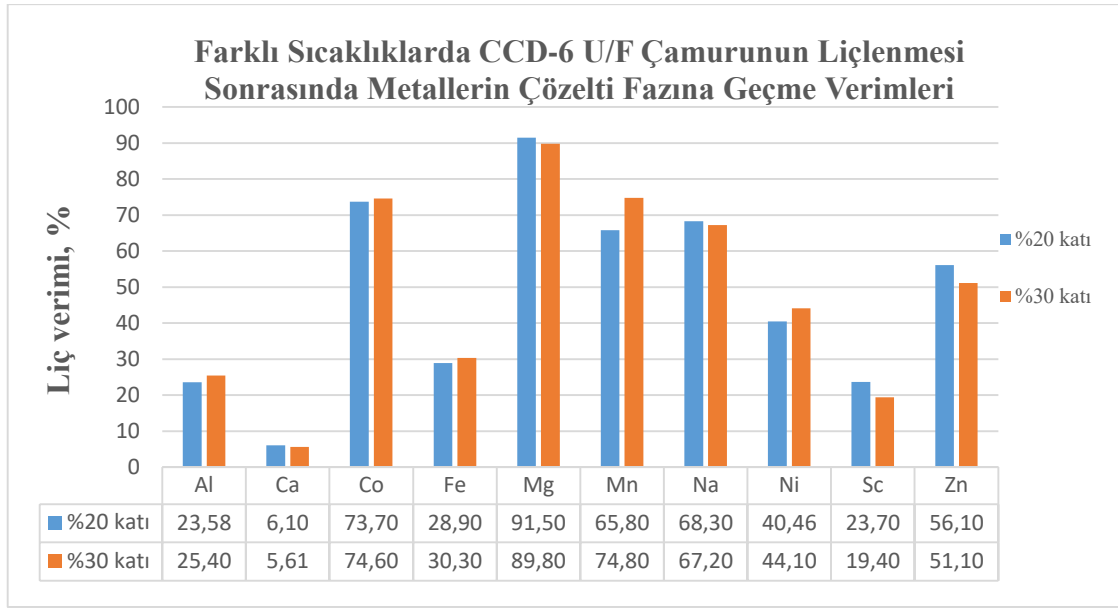


**Şekil 4.7** Sıcaklığın liç verimine etkisi.

Sıcaklık ile metallerin çözünme davranışları hakkında Fuerstenau ve Han (1977) yaptıkları çalışmada nikel çözünürlüğünün sıcaklığa bağlılığının yüksek olduğunu ve bunu sırasıyla demir ve manganın takip ettiğini bildirmişlerdir. Metal oksit fazlarının sıcaklık arttıkça asit ortamında giderek daha kararlı hale geldiğini ve aslında yüksek sıcaklıkta asit liçlerinin lateritik cevherlerde başarılı olmalarının da asıl nedeninin bu olduğunu belirtmişlerdir (Fuerstenau ve Han, 1977).

#### 4.2.4 Katı oranı etkisi

Liç deneylerinde % katı oranının etkisini incelemek için CCD-6 U/F nemli katası ile %20 ve %30'luk pulplar hazırlanmıştır. 90°C sıcaklıkta H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile pH'ı 0.5 de sabit tutularak 2 saat liç süresinde deneyler gerçekleştirilmiştir. Katı oranı belirlemek için liç verimleri karşılaştırıldığında nikel ve kobaltın maksimum oranda kazanıldığı uygun değer %30 (w/w) olduğu görülmüştür (Şekil 4.8). Liç işleminde %30 (w/w) katı oranının üzerine çıktığında viskozitenin arttığı ve karışmadığı buna bağlı olarak verimde düşüş olduğu görülmüştür.



**Şekil 4.8** Katı oranının liç verimine etkisi.

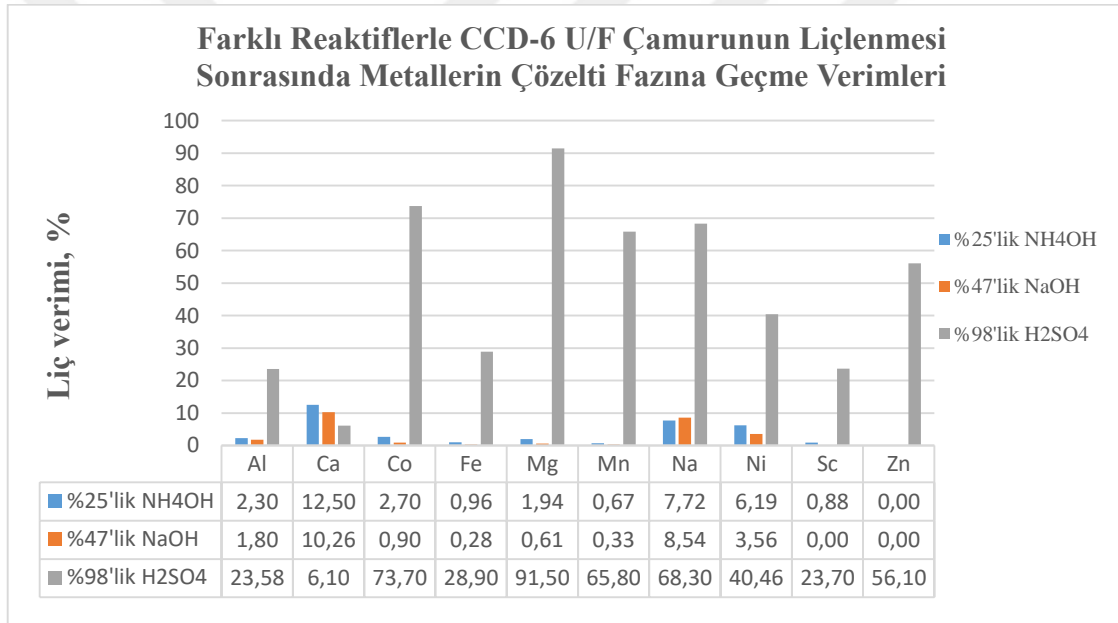
Katı besleme hızı ve pulp yoğunluğu verimlilik bakımından oldukça önemli parametrelerdir. Madencilik uygulamalarında genellikle %25 katı oranının liç için uygun olduğu belirtilse de her cevher tipi ve her proses kendine göre optimizasyona ihtiyaç duyulmaktadır (Macdonald, 2007).

Hong ve arkadaşları kullanılmış lityum-iyon bataryalardan nikel kazanımı konusunda yapmış oldukları çalışmalarında katı oranının liç verimi üzerinde etkisini incelemişlerdir. Katı oranının artmasıyla Al ve Mn' da pek değişiklik olmadığını özellikle %20 katı oranından itibaren nikel ve kobaltın liç verimlerinde önemli ölçüde düşüşlerin olduğunu bildirmişlerdir. Düşük katı/sıvı oranının, sıvı ile temas eden katı alanlarının liç reaksiyonunu hızlandırıcı etkisi olduğu düşüncesiyle çalışma oranı olarak %10' u tercih etmişlerdir (Zheng vd., 2016).

Dolayısıyla % katı oranı belirlenirken öncelikle çalışılacak olan malzemenin iyi tanınması gerekmektedir. Bu oran üzerinde aslında malzemenin tane boyutunun da etkisi önemlidir. Malzemenin kullanılan asidik veya bazik liç reaktifine karşı sergilemiş olduğu davranış ve buna bağlı olarak süzme sırasında sağlayacağı işletme kolaylığı önemlidir. Proseste katı oranının artışı ile birim zamanda beslenen kütle miktarı artırılarak proses kapasitesi yükseltilebilir ancak bu artış sırasında beslenen katıdan etkin bir şekilde hedef metallerin sıvıya alınması oranı da önemlidir.

#### 4.2.5 Liç reaktifinin etkisi

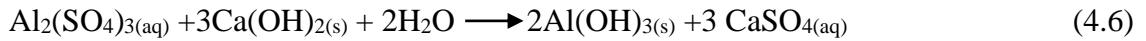
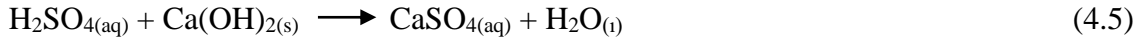
Liç verimini etkileyen parametrelerden birisi de reaktiftir. Literatür çalışmaları incelendiğinde liçlenen maddeye göre reaktifler asidik veya bazik yapıda olabilmektedir. Buradan yola çıkarak gerçekleştirilen çalışmalarda hem asidik hem de bazik karakterli reaktifler kullanılmıştır. %30 katı içerikli CCD-6 U/F pulpu, 90°C sıcaklık ve 2 saat liç süresi koşullarında, %25'lik NH<sub>4</sub>OH, %47'lik NaOH ve %98'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> reaktifleri kullanılarak üç farklı çalışma yapılmıştır. Her bir reaktifle işlem sonrası yapılan ICP-OES analizi sonucu hesaplanan liç verimleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.9). Liçleme reaktifi olarak hem fiyat hem de performans bakımından en uygun kimyasalın H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> olduğuna deneysel çalışmalar sonrasında karar verilmiştir.



Şekil 4.9 Reaktifin liç verimine etkisi.

### 4.3. Nötralizasyon Sonuçları

Nötralizasyon deneyleri %20'lik Ca(OH)<sub>2</sub> ile farklı pH değerinde (3.5, 4.5 ve 5.5), 60°C sıcaklık ve 4 h süre ile gerçekleştirilmiştir. Ni kaybının en az olacağı ve safsızlık olarak nitelendirilen Al, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Sc ve Zn'nin çöktürülüp çözeltinin temizlenmesi işleminin gerçekleştiği nötralizasyon işleminde Ca(OH)<sub>2</sub> ile gerçekleşen nötralizasyon reaksiyonları, Eşitlik 4.5- 4.8'de sunulmuştur.

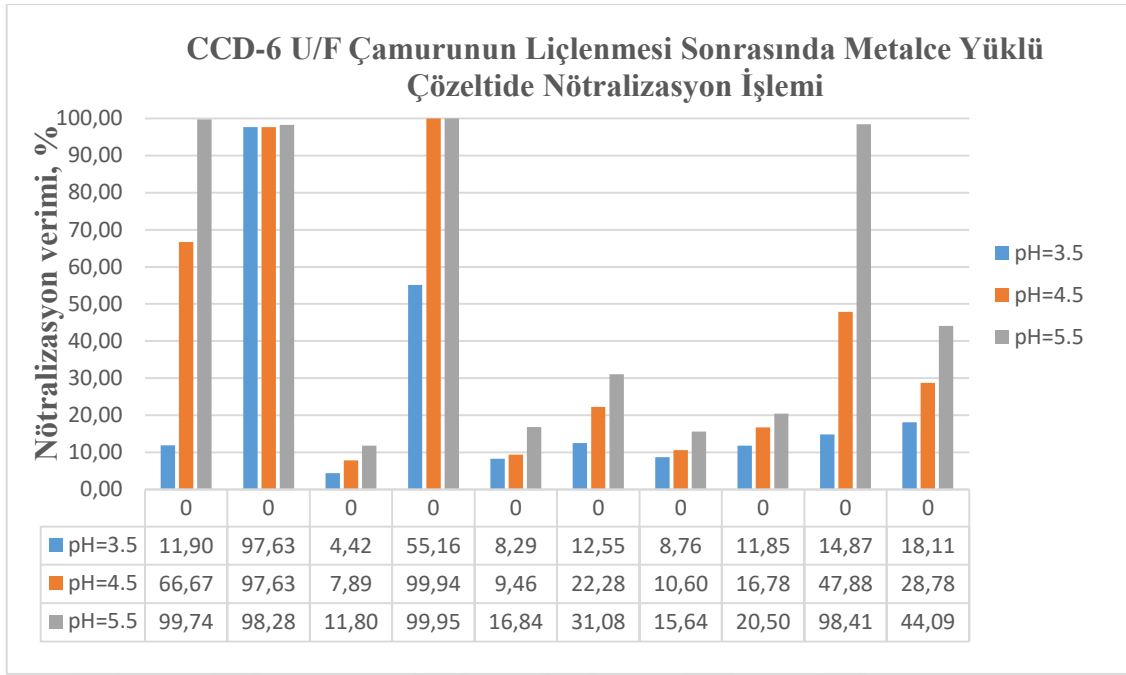


Nötralizasyon deneyleri sonucunda nötralizasyon verimleri hesaplanmış ve Şekil 4.10'da karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. pH=3.5'te gerçekleştirilen deney sonrasında Al=%11.9, Cu=%9.41, Fe=%55.16, Mn=%12.55, Sc=%14.87 ve Zn=%18.01 oranlarında çözeltilerden uzaklaştırılarak katı faza geçmiştir. Bu işlem sırasında %11.8 nikel kaybı hesaplanmıştır.

pH=4.5'te gerçekleştirilen deneyde ise Al=%66.67, Cu=%6.53, Fe=%99.94, Mn=%22.28, Sc=%47.88 ve Zn=%28.78 oranlarında çözeltilerden uzaklaştırılarak katı faza geçmiştir. Bu işlem sırasında %16.78 nikel kaybı gözlenmiştir.

pH=5.5'te gerçekleştirilen deneyde, Al=%99.74, Cu=%91, Fe=%99.95, Mn=%31.08, Sc=%98.41, Zn=%44.09 oranlarında çözeltilerden uzaklaştırılarak katı faza geçmiş ve daha saf çözelti elde edilmiştir. Bu işlem sırasında da %20.50 oranında nikel kaybı olmuştur.

Yapılan üç farklı nötralizasyon çalışmasında nikel ve kobalt kaybının az olduğu ve safsızlıkların katı faza alındığı pH=4.5 değeri uygun çalışma pH'ı olarak kabul edilmiştir.



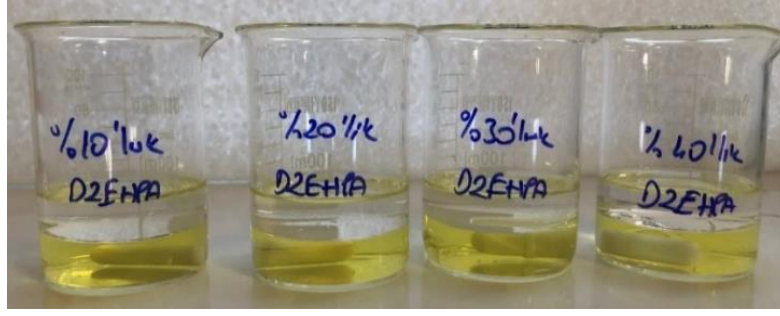
**Şekil 4.10** Nötralizasyon işleminde pH'ın nötralizasyon verimine etkisi.

#### 4.4. Solvent Ekstraksiyon Sonuçları

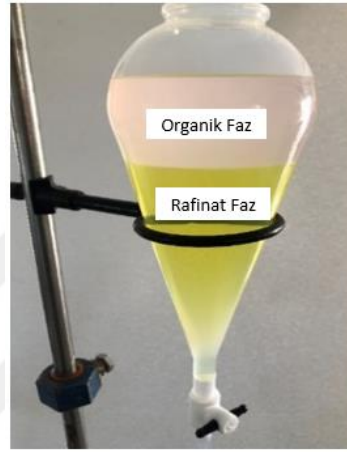
Liçleme ve nötralizasyon çalışma adımları sonrası elde edilen yüklü çözelti içerisinde metallerin seçimli olarak alınabilmesi için solvent ekstraksiyon yöntemi kullanılmıştır.

D2EHPA ekstraksiyonu öncesinde %10, %20, %30 ve %40'luk D2EHPA organik çözeltileri hazırlanmıştır. Beherlere PLS çözeltisini (liç+nötralizasyon sonu çözelti) ardından da üzerlerine hazırlanan farklı % konsantrasyonlarda D2EHPA organik çözeltileri eklenmiştir. Organik/sulu faz oranı hacimce 1/1 olacak şekilde ayarlanmış ve manyetik karıştırıcılı tabla üzerinde oda sıcaklığında (~25°C) istenen pH değerinde sabitlenene nötralizasyon ajanı eklenerek karıştırılmıştır. Ekstraksiyon sırasında çözeltiliye geçen hidrojen iyonları ortam pH değerini düşüreceği için NaOH bazik kimyasalı ortama beslenmiştir. Şekil 2.20'de verilen D2EHPA kimyasalının pH'a dayalı olarak % ekstraksiyon eğrisi baz alınarak ekstraksiyon pH değeri 3.5'de sabit tutulmuştur.

Ekstraksiyon sonu organik-rafinat fazların görünümü Şekil 4.11 ve Şekil 4.12'de verilmiştir.

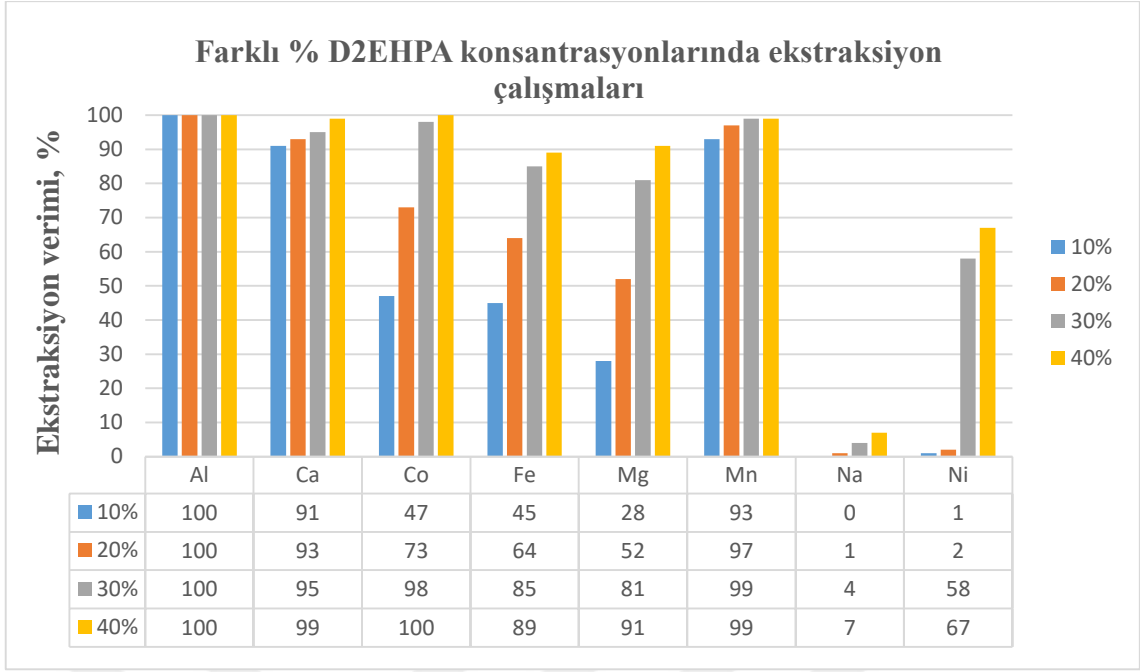


Şekil 4.11 %10, %20, %30 ve %40'lık D2EHPA ekstraksiyon sonu O/A fazları.



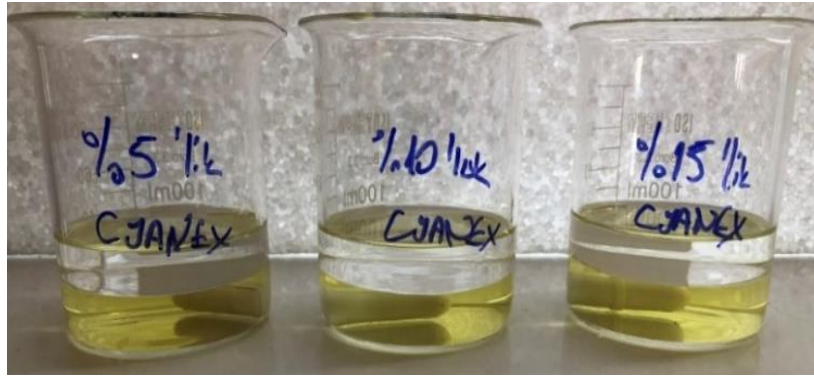
Şekil 4.12 Ekstraksiyon sonrası organik ve rafinat fazlar.

Şekil 4.13'te farklı D2EHPA derişimlerinde yapılan ekstraksiyon sonucu elde edilen ekstraksiyon verimleri hesaplanmış ve safsızlıkların en iyi oranda uzaklaştırıldığı nikel kaybının en az olduğu çalışmanın %20'lik D2EHPA ekstraksiyonu ile sağlandığı belirlenmiştir. Mn %97, Al %100, Ca %93, Mg %52 oranlarında çözeltiden uzaklaşmış olup nikelde %2'lik bir kayıp olmuştur.



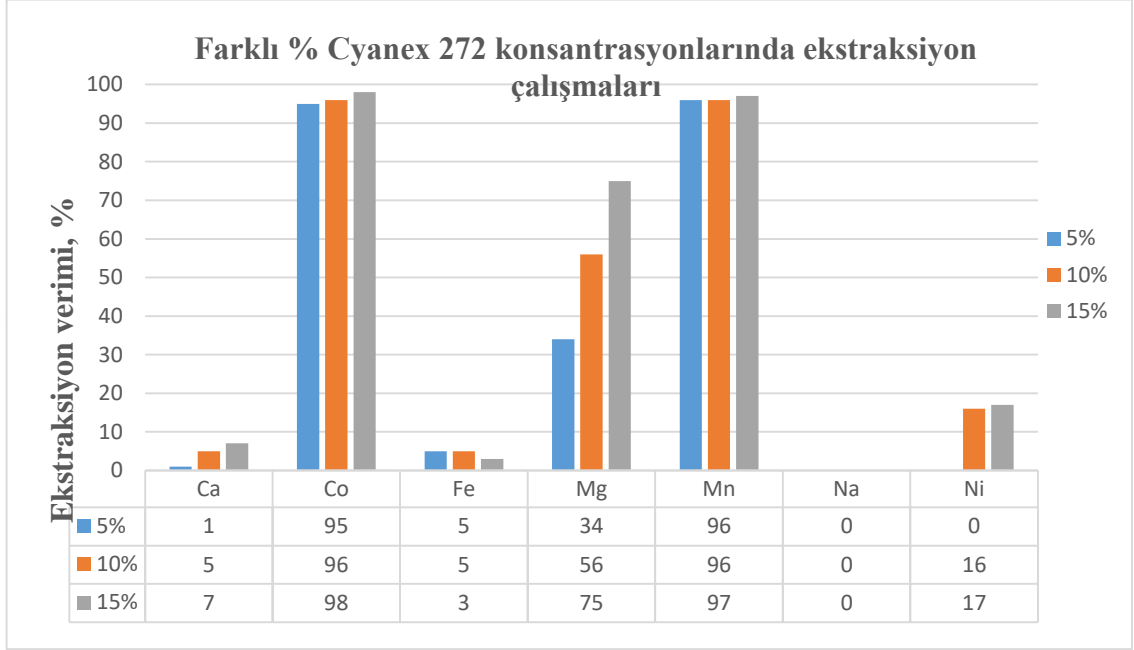
**Şekil 4.13** Farklı % D2EHPA konsantrasyonlarında ekstraksiyon çalışmaları.

%20'lik D2EHPA ekstraksiyonu ile ortamdan uzaklaştırılan  $Fe^{+3}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$  ve  $Mn^{+2}$  sonrasında Cyanex 272 ile farklı % konsantrasyonlarda çalışmalar yapılmıştır (Şekil 4.14). Beherlere %20'lik D2EHPA ekstraksiyon sonrası rafinat fazı ardından da üzerlerine hazırlanan %5, %10 ve %15'lik Cyanex 272 organik çözeltileri ilave edilmiş ve organik/ sıvı faz oranı hacimce 1/1 olacak şekilde ayarlanmıştır. Yaklaşık 50°C sabit sıcaklıkta yapılan karışma esnasında çözeltiliye geçen hidrojen iyonları ortam pH değerini düşüreceğinden ve bu pH değerinin 5.2'de sabit tutulması için NaOH bazik kimyasal reaksiyon sırasında ortama beslenmiştir. Cyanex 272 kimyasalının pH'a dayalı % ekstraksiyon eğrisi baz alınarak ekstraksiyon pH değeri 5.2'de (Şekil 2.18) seçilmiştir.



**Şekil 4.14** Farklı derişimlerde Cyanex 272 ile yapılan ekstraksiyon sonucunda fazların ayrılması.

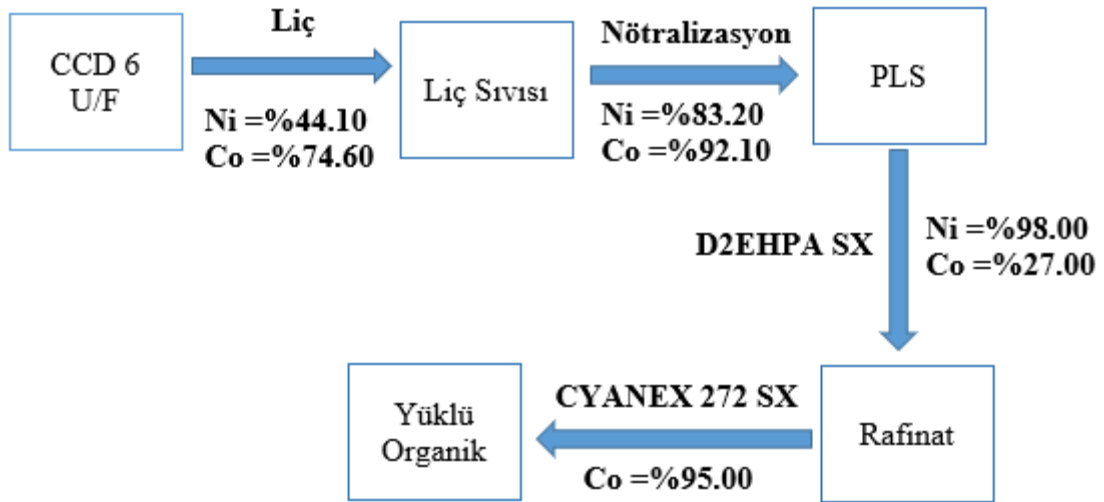
Farklı % konsantrasyonlarda Cyanex 272 organik çözeltileri ile yapılan ekstraksiyon işlemi sonucunda, en iyi ekstraksiyon veriminin %5'lik Cyanex272 ile elde edildiği ve ekstraksiyon verimlerinin %95 kobalt, %34 magnezyum, %96 mangan ve en az nikel kaybı olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.15). %5'in üzerine çıktığında nikel kaybının olduğu görülmektedir.



**Şekil 4.15** Cyanex 272 ile farklı % konsantrasyonlarda ekstraksiyon çalışmaları.

## 5. SONUÇLAR

“Lateritik Nikel Cevherinin Yüksek Basınçlı Asit Liçi Sonrası Proses Atığından Liç Yöntemi ile Nikel ve Kobaltın Geri Kazanımı” konulu tez çalışmasında ana çıkış noktası olan atık olarak depolanan CCD 6 U/F çamurundan nikel ve kobaltın kazanılabilmesi için çeşitli hidrometalurjik yöntemlerden yararlanılmıştır (Şekil 5.1).



Şekil 5.1 Tez çalışması blok diyagram, nikel ve kobalt kazanımı.

CCD 6 U/F atık çamurundan nikel ve kobalt kazanımı aşamalarına bakıldığında her basamakta Ni ve Co kaybı söz konusudur. Toplam geri kazanım verimi incelendiğinde ise %36 nikel %17.6 kobalt kazanımı gerçekleşmiştir. Bu çalışmayla birlikte atık oluşumu en aza indirilip değerli metallerin kazanımı ile prosesin devamlılığının sağlanabileceği düşünülmektedir.

## KAYNAKLAR

- Alcock, R.A.**, (1988). The Character and Resources Available to the Nickel Industry, Extractive Metallurgy of Nickel and Cobalt: Proceedings of a Symposium, The Metallurgical Society, C.P. Tyroler and C. A. Landolt Ed., 117th TMS Annual Meeting, Phoenix, Arizona, 67-89.
- Anantharaman N., Meera Sheriffa Begum K.M.**, (2013). Mass Transfer Theory and Practice, 355-361.
- Anonim**, <https://www.solvay.com/en/product/cyanex-272>, Cytec Industries Incorporation. Erişim Tarihi: 20.10.2022
- Anonim**, <https://www.solvay.com/en/product/dehpa>, D2EHPA Technical Data Sheet. Solvay, Ed. Erişim Tarihi: 20.10.2022
- Brand, N.W., Butt, C.R.M., Elias, M.**, (1998). Nickel laterites: classification and features. AGSO Journal of Australian Geology and Geophysics, 17, 81-88.
- Canterford, J.H.**, (1978). Leaching of some Australian nickeliferous laterites with sulphuric acid at atmospheric pressure. The Australasian Institute of Mining and Metallurgy, 265, 19-26
- Cheng C.Y., Barnard K.R., Zhang W., Robinson D.J.**, (2011). Synergistic Solvent Extraction of Nickel and Cobalt: A Review of Recent Developments. Solvent Extraction and Ion Exchange, 29: 719–754.
- Crundwell, F. K., Moats, M. S., Ramachandran, V., Robinson, T. G., Davenport, W. G.**, (2011). Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals. Elsevier, 610-622.
- Crundwell, F.K.**, (2011). Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals, Elsevier, Amsterdam, Chapter 1.
- Çakır, A.F., Bor, F. Y.**, (1974). Hidrometalürji ve Elektrometalürjideki Gelişmeler. Bilimsel Madencilik Dergisi, 13 (2), 75-95.
- Donald, A. B., Walden, P. P.**, (1973). United States Mineral. Cobalt. John, S.V., Donald, A. Allen, V. 143- 156.
- Elias, M.**, (2002). Nickel laterite deposits – Geological overview, resources and exploitation. In: David, R.C., June, P. (Eds.), Giant ore Deposits: Characteristics, Genesis and Exploration. Codes Special Publication, 4, 205–220.

- El-Nadi, Y.**, (2017). Solvent Extraction and Its Applications on Ore Processing and Recovery of Metals: Classical Approach. *Separation & Purification Reviews*, 46.
- Eroğlu, G., Akgök, Y. Z.**, (2018). Maden Teknik ve Arama Genel Müdürlüğü, Dünyada ve Türkiye’de Nikel
- Esenboğa, A.**, (2014). Atık Çözeltilerden Solvent Ekstraksiyon Yöntemi ile Bakır, Nikel ve Çinko Kazanımı. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul.
- Fittock, J.E.**, (2013). Nickel and cobalt refining by cyanidation. Qld, Tesis Raporu, Yabulu, 32-33.
- Flett, D.**, (2004) “Cobalt-Nickel Separation in Hydrometallurgy: a Review”, *Chemistry for Sustainable Development*, 81-91.
- Fuerstenau D.W., Han K.N.**, (1977). “Extractive Metallurgy”, In *Marine Manganese Deposits*, Glasby, G.P., ed., Elsevier Oceanographic Series, 15. Elsevier, Amsterdam, NL, 357–390.
- Grayson, M.**, (1980). Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology, Vol. 6, Wiley, New York, 481.
- Green, D.W., Perry, R.H.**, (2008). Perry’s Chemical Engineers’ Hand book, 8th Edition, McGraw-Hill, New York, Chapter 18.
- Gupta, C.K., Mukherjee, T.K.**, (1990). Hydrometallurgy in Extraction Processes, Vol II, C. Solvent Extraction, 75-95.
- Hoatson, D.M., Jaireth, S., Jaques, A.L.**, (2006). Nickel sulfide deposits in Australia: Characteristics, resources, and potential. *Ore Geology Reviews* 29, 177-241.
- Kaya, E.**, (2021). Optimisation Of Organic Phase Pre-Neutralisation Stage In Purification Studies With Solvent Extraction For Mhp (Mixed Hydroxide Precipitate) Produced From Gördes Laterite Ore And Investigation Of Its Effect On Extraction. İzmir Institute of Technology, 35, 53.
- Kaya, Ş.**, (2011). High pressure acid leaching of Turkish laterites. Yüksek Lisans Tezi, Orta Dođu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 12-14.
- Köse, C. H.**, (2010). Hydrometallurgical Processing of Lateritic Nickel Ores. Middle East Technical University, Ankara.
- Kurşunoğlu, S.**, (2019). Extraction of nickel from a mixed nickel-cobalt hydroxide precipitate.
- Macdonald E.H.**, (2007). “Handbook of Gold Exploration and Evaluation”, Metallurgical Process and Design, Woodhead Publishing, 8, 488-552.

- McDonald, R.G., Whittington, B.I.,** (2008). Atmospheric acid leaching of nickel laterites review: Part I. Sulphuric acid technologies. *Hydrometallurgy*, 91(1– 4): 35-55.
- Monhemius, J.** (1977). Precipitation diagrams for metal hydroxides, sulphides, arsenates and phosphates. *Transactions Institution of Mining & Metallurgy*, 86, C202-C206.
- Nicol, M.J., Nikoloski, A.N., Fittock, J.E.** (2003). The passivation of iron during the leaching of pre-reduced laterite ores in ammoniacal solutions. 203rd Meeting of The Electrochemical Society, Paris, Fransa, 102-104.
- Önal, G., Acarkan, N., Arslan, F., Açma, E., Gül, A., Gürkan, V., Burat, F., Alpyıldız, A.S.,** (2008). Development of a process flow sheet for nickel recovery from the chromite plant tailings. XXIV International Mineral Processing Congress, Beijing, China, 3.
- Putois, F.,** (2000). Market for nickel-cadmium batteries. *Journal of Power Sources*, Pages 67-70.
- Rao, M., Zhang, T., Li, G., Zhou, Q., Luo, J., Zhang, X., Zhu, Z., Peng, Z., Jiang, T.,** (2020). Solvent Extraction of Ni and Co from the Phosphoric Acid Leaching Solution of Laterite Ore by P204 and P507, *Metals*, 10, 545.
- Ritcey, G.M.,** (2006). Solvent extraction in hydrometallurgy: Present and future. *Tsinghua Science And Technology*, 11(2), 137-152.
- Roberts, S., Gunn, G.,** (2014). *Critical Metals Handbook*, Birinci Baskı, John Wiley & Sons Ltd.
- Rydberg, J.,** (2004). *Solvent extraction principles and practice, revised and expanded.*
- Sist, C., Demopoulos, G. P.** (2003). Nickel hydroxide precipitation from aqueous sulfate media, 55 (8), 42-46.
- Tufan, E. A.** (2014). Ni-Lateritlerin Oluşumu ve Özellikleri. Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Watling, H.R.,** (2008). The bioleaching of nickel-copper sulfides. *Hydrometallurgy*, Pages 70-88
- Williams, C., Hawker, W., & Vaughan, J. W.** (2013). Selective Leaching Of Nickel From Mixed Nickel Cobalt Hydroxide Precipitate. *Hydrometallurgy*, 138, 84–92.
- Wolowicz, A., Hubicki, Z.,** (2018). Comparison of ion-exchanger resin for efficient cobalt(II) removal from acidic streams. *Chemical Engineering Communications*, Vol. 205, No. 9, 1207–1225

**Zheng, X., Gao, W., Zhang, X., He, M., Lin, X., Cao, H., Zhang, Y., Sun, Z.,** (2016).  
“Spentlithium-ion battery recycling –  
Reductiveammonialeachingofmetalsfromcathodescrapbysodiumsulphite”, Waste  
Management, 680-688.

**Url-1** <<https://ogreniyo.com/kobalt/>>, alındığı tarih: 13.08.2022

**Url-2**<<https://www.mta.gov.tr/v3.0/metalik-madenler/kobalt>>, alındığı tarih: 13.08.2022

**Url-3**<<https://evrimagaci.org/kobalt-9871>>, alındığı tarih: 18.08.2022

**Url-4** <<https://www.cobaltinstitute.org/statistics.html>>, alındığı tarih: 07.08.2022

**Url-5**<[https://www.researchgate.net/publication/341311962\\_NIKEL\\_Ni\\_Nickel](https://www.researchgate.net/publication/341311962_NIKEL_Ni_Nickel)>,  
alındığı tarih: 13.09.2022

**Url-6**<[http://www.maden.org.tr/resimler/ekler/ed6e86027795f79\\_ek.pdf](http://www.maden.org.tr/resimler/ekler/ed6e86027795f79_ek.pdf)>, alındığı  
tarih: 14.08.2022

**Url-7** <<https://www.mta.gov.tr/v3.0/sayfalar/bilgi-merkezi/madenserisi/img/Nikel.pdf>>,  
alındığı tarih: 21.08.2022

**Url-8** <<https://tr.wikipedia.org/wiki/Nikel>>, alım tarihi: 08.08.2022

**Url-9** <<https://www.britannica.com/science/nickel-chemical-element>>, alım tarihi:  
28.11.2022

**Url-10** <<https://www.mta.gov.tr/v3.0/metalik-madenler/nikel> >, alım tarihi: 28.11.2022