



**LATERİTİK NİKEL-KOBALT CEVHERLERİNİN LİÇ SONRASI
KADEMELERİNDEN FARKLI İYON DEĞİŞİM REÇİNELERİ
KULLANARAK DEĞERLİ METALLERİN KAZANIMI**

Hilal Seda KUTLUATA

**DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

HAZİRAN 2022

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Hilal Seda KUTLUATA

24/06/2022

LATERİTİK NİKEL-KOBALT CEVHERLERİNİN LİÇ SONRASI
KADEMELERİNDEN FARKLI İYON DEĞİŞİM REÇİNELERİ KULLANARAK
DEĞERLİ METALLERİN KAZANIMI

(Doktora Tezi)

Hilal Seda KUTLUATA

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Haziran 2022

ÖZET

Bu tez çalışması kapsamında Gördes lateritik nikel cevherlerinin yüksek basınçlı sülfürik asit liçi yöntemine alternatif olarak atmosferik basınç altında fosforik asit ile liç prosesi geliştirilmesi ile batarya endüstrisinde önemli bir yere sahip katot hammaddelerden olan nikel sülfat hegzahidrat eldesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda %70 limonit-%30 nontronit özellikteki cevherin atmosferik koşullarda fosforik asit ile liç çalışmaları gerçekleştirilmiş ve sülfürik asit için hem atmosferik laboratuvar koşullarında hem de endüstrideki mevcut yüksek basınçlı koşullardaki liç yöntemi ile karşılaştırılmıştır. Cevhere ön ısıtma işlem uygulanması sonrası fosforik asit liçi ile düşük demir içeren liç çözeltisi eldesi için uygun liç koşulları tespit edilmiştir. Fosfatlı liç ortamından nikel kazanım için uygun iyon değiştirici reçinenin ve çalışma koşullarının tespiti ile ilgili çalışmalar yapılarak nikelin sülfatlı ortamlardan kazanımının yapıldığı çalışmalara, fosfatlı ortamlardan yapılan kazanım çalışmaları ile yenilik getirilmiştir. İyon değişimi çalışmaları hem yükleme hem de desorpsiyon koşulları bakımından geliştirilerek çalkalama testlerinden elde edilen veriler kolonda çalışılmıştır. 4,5 g/L nikel içeriğinin yanı sıra kobalt, mangan, demir, alüminyum, magnezyum gibi safsızlıklara da sahip olan desorpsiyon çözeltisinden antisolvent kristalizasyonu yöntemi kullanılarak batarya endüstrisine hizmet edecek nitelikte nikel sülfat eldesi çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Çözeltideki başlıca metaller olan nikel, kobalt ve demir sülfat için ayrı ayrı farklı oranlarda hem aseton-su hem de isopropanol-su karışımlarında çözünürlük değerleri tespit edilmiştir. Antisolvent olarak hem geri kazanım kolaylığı hem de çöktürme verimleri ve kristal morfolojisi avantajı dolayısıyla aseton kullanılmasına karar verildikten sonra desorpsiyon çözeltisinden elde edilen nikel sülfat kristalinin kalitesini artırmaya yönelik safsızlık kontrolü çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Saf asetonun 5 ml/dk ekleme hızında eklenirken 0,5 ml/dk hıza düşürüldüğünde sentezlenmiş olan saf nikel sülfat çekirdeğinin ilave edilmesi ile %22,3 Ni içeren $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kristalleri %63,5 verim ve %99,8 saflıkta elde edilmiştir. Geliştirilen proses ile elde edilen kristallerin klasik buharlaştırma-soğutma yöntemi ile kristalizasyonu arasında kg nikel sülfat başına gereken enerji için basit hesaplamalar yapılmış ve antisolvent kristalizasyonu ile yaklaşık 1,5 kat daha az enerji sarfıyatı ile kristal elde edilebileceği görülmüştür. Tez çalışmasında izlenen liç yönteminin mevcut yüksek basınçlı liç yöntemi ile karşılaştırılması yapılmış, tez çalışmasında kurgulanan prosesin teknik ve ekonomik anlamda basınçlı liçe kıyasla daha güvenli ve ekonomik bir proses olduğu görülmüştür.

Bilim Kodu : 91212
Anahtar Kelimeler : Lateritik cevher, atmosferik liç, iyon değişimi, antisolvent kristalizasyonu, nikel sülfat hegzahidrat
Sayfa Adedi : 215
Danışman : Prof. Dr. Özkan Murat DOĞAN

ACHIEVEMENT OF VALUE METALS FROM POST-LEACHING STAGES OF
LATERITIC NICKEL-COBALT ORES USING OF DIFFERENT ION EXCHANGE
RESINS

Ph.D. Thesis

Hilal Seda KUTLUATA

GAZI UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

June 2022

ABSTRACT

In the scope of this thesis, it is aimed to obtain nickel sulfate hexahydrate, which is an important cathode raw material in the battery industry, by developing a leaching process with phosphoric acid under atmospheric pressure as an alternative to the high pressure sulfuric acid leaching method of Gördes lateritic nickel ores. For this purpose, leaching of 70% limonite-30% nontronite ore with phosphoric acid under atmospheric conditions was carried out and compared with the leaching method for sulfuric acid both in atmospheric laboratory conditions and in high pressure conditions in the industry. Suitable leaching conditions were determined for obtaining phosphoric acid leaching and low iron-containing leaching solution after pre-heating of the ore. Studies have been carried out to determine the suitable ion exchange resin and operation conditions for nickel recovery from phosphate media, and innovations have been brought to the studies in which nickel is recovered from sulphate medias, with recovery studies made from phosphate media. Ion exchange studies were developed in terms of loading and desorbing, and the datas obtained from the shaking tests were studied in the column. Studies have been carried out to obtain nickel sulphate, which will serve the battery industry, by using the antisolvent crystallization method from the desorption solution, which has impurities such as cobalt, manganese, iron, aluminum and magnesium, as well as a nickel content of 4.5 g/L. Solubility values were determined separately for nickel, cobalt and iron sulfate, which are the main metals in the solution, in both acetone-water and isopropanol-water mixtures at different ratios. After it was decided to use acetone as an antisolvent due to its ease of recovery, precipitation efficiency and crystal morphology advantage, impurity control studies were carried out to increase the quality of the nickel sulfate crystal obtained from the desorption solution. $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ crystals containing 22.3% Ni were obtained in 63.5% yield and 99.8% purity by adding the synthesized pure nickel sulfate core when pure acetone was added at 5 ml/min addition rate and reduced to 0.5 ml/min until O/S=2 ratio is obtained. Basic calculations of the energy required per kg nickel sulfate were made between the crystallization of the crystals obtained with the developed process by the classical evaporation-cooling method, and it was seen that crystals could be obtained with approximately 1.5 times less energy consumption with antisolvent crystallization. The leaching method followed in the thesis study was compared with the existing high pressure leaching method, and it was seen that the process designed in the thesis study is a safer and more economical process compared to the pressure leaching in technical and economic terms.

Science Code : 91212

Key Words : Lateritic ore, atmospheric leach, ion exchange, antisolvent crystallization, nickel sulphate hexahydrate

Page Number : 215

Supervisor : Prof. Dr. Özkan Murat DOĞAN

TEŞEKKÜR

Bu tez kapsamındaki deneysel çalışmalar okulumuz TEMENAR laboratuvarında, KTH Kraliyet Teknoloji Enstitüsü Kimya Mühendisliği Bölümü Kaynakların Gerikazanımı laboratuvarlarında ve Meta Nikel Kobalt A.Ş. Ar-Ge Merkezi laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Başta tüm tez sürecim boyunca teşvik ve desteklerini esirgemeyen, hayatımda çok önemli dokunuşlara sahip, kıymetli Sektör Başkanım Dr. Orhan YILMAZ olmak üzere tüm Meta Nikel Kobalt A.Ş. ailesindeki çalışma arkadaşlarıma, değerli bilgi birikimlerini benimle paylaşmalarının yanı sıra manevi desteklerini de esirgemeyen çok değerli hocalarım Prof. Dr. Bekir Zühtü UYSAL, Prof. Dr. Özkan Murat DOĞAN ve Dr. Öğr. Üyesi Duygu UYSAL'a, tez izleme süreçlerine olan katkıları ve daima motive edici konuşmalarıyla Prof. Dr. H. Canan CABBAR ve Prof. Dr. Halil KALIPÇILAR'a, yüksek lisans çalışmalarımın beri hep destekçim sevgili Merve GÖRDESEL'e ve tüm tatlı Temel İşlemler ekibimize, kıymetli tecrübelerini, arşivini ve sabrını esirgemeyen Prof. Dr. Yavuz Ali TOPKAYA'ya, daima pozitif enerji veren ve yol gösteren Dr. Şerif KAYA'ya, Stockholm'de evim gibi hissettiğim bir 6 ay geçirmemi sağlayan, güler yüzü, desteği ve yönlendirmeleri hiç eksik olmayan sevgili Doç. Dr. Kerstin FORSBERG'e, Doç. Dr. Michael Svärd'a ve beni yalnız hissettirmeyen laboratuvar arkadaşlarım Edvard Peters ile Meher Geetika Sanku'ya ve 2214-A bursu ile KTH'da araştırmacı olma fırsatını bana sağlayan TÜBİTAK'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bana olan inançlarını bir an olsun yitirmeyen, desteklerini ve sevgilerini hiç esirgemeyen, tüm eğitim hayatım boyunca karşılaştığım her zorlukta koşulsuz yanımda olan, gücüme güç katan, bugünümün mimarları canım annem meslek idolüm Nuray DEMİREL, canım babam kahramanım Ergin Uğur DEMİREL ve biricik kardeşim, diğer yarım Nur Tuba DEMİREL'e, mesafeleri yok eden sevgisiyle güçlendiğim, beni daima motive eden, her anıma anlam katan yol arkadaşım ve canım eşim Onur Berk KUTLUATA'ya sonsuz saygı, sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xiii
RESİMLERİN LİSTESİ	xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xviii
1. GİRİŞ.....	1
2. LATERİTİK NİKEL VE KOBALT CEVHERLERİ.....	7
2.1. Dünyada Nikel ve Kobalt Cevherleri	9
2.2. Türkiye’de Nikel ve Kobalt Cevherleri.....	15
2.3. Nikelin Genel Özellikleri ve Kullanım Alanları	16
2.4. Nikel Sülfatın Genel Özellikleri ve Kullanım Alanları.....	18
3. LATERİTİK NİKEL CEVHERLERİNİN İŞLEME YÖNTEMLERİ	21
3.1. Pirometalürjik Yöntemler.....	22
3.2. Hidrometalürjik Yöntemler	25
3.2.1. Basınçlı asit liçi	26
3.2.2. Atmosferik liç.....	29
3.3. Piro-Hidrometalürjik Yöntemler	34
3.4. Biyo-Hidrometalürjik Yöntemler	36
4. LİÇ İŞLEMLERİ SONRASI KULLANILAN AYIRMA, SAFLAŞTIRILMA VE METAL KAZANIM YÖNTEMLERİ.....	39
4.1. Solvent Ekstraksiyonu Yöntemi.....	39
4.2. İyon Değişimi Yöntemi.....	42

	Sayfa
4.3. Çöktürme ve Kristalizasyon Yöntemi	45
4.4. Elektroliz ile Metalik Ürün Eldesi Yöntemi	48
5. KAYNAK ARAŞTIRMASI DEĞERLENDİRMESİ.....	51
5.1. Liç Yöntemleri	51
5.2. Ayırma, Saflaştırma ve Metal Kazanım Yöntemleri.....	61
6. MATERYAL VE YÖNTEM	69
6.1. Yöntem.....	69
6.2. Kullanılan Kimyasallar	71
6.3. Analizlerde Kullanılan Cihaz ve Malzemeler	76
6.4. Analiz Yöntemleri.....	80
7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	83
7.1. Atmosferik Liç Çalışmaları.....	83
7.1.1. Cevhere uygulanan ön ısıtma işlemi	86
7.1.2. Liç reaktif asit ve konsantrasyonu	88
7.1.3. Liç sıcaklığı.....	88
7.1.4. Liç süresi	88
7.1.5. Cevher tane boyutu	89
7.1.6. Cevher katı oranı	89
7.1.7. Ardışık liç işlemi.....	89
7.1.8. Liç sonrası çözeltide nötrleştirme işlemi.....	90
7.2. İyon Değişimi Çalışmaları	91
7.2.1. Reçine tiplerinin karşılaştırılması	93
7.2.2. Çalkalama süresi ve yatak hacmi oranı.....	94
7.2.3. Çalkalama sıcaklığı	94
7.2.4. Reçineden metal desorpsiyon koşulları.....	94
7.2.5. Kolon çalışmaları ve kırılma noktası eğrileri.....	95

	Sayfa
7.3. Kristalizasyon ve Ürün Eldesi.....	98
7.3.1. Saf metal sülfatlar ile antisolvent kristalizasyonu ve çözünürlük tespiti ..	99
7.3.2. Desorpsiyon çözeltisinde antisolvent kristalizasyonu ve antisolvent seçimi	101
7.3.3. Desorpsiyon çözeltisine antisolvent besleme hızı.....	102
7.3.4. Desorpsiyon çözeltisine beslenen antisolvent konsantrasyonu.....	103
7.3.5. Kristalizasyon ortamına çekirdek eklenmesi	104
8. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	105
8.1. Atmosferik Liç Prosesi.....	105
8.1.1. Ön ısıt işlem uygulama etkisi.....	105
8.1.2. Liç reaktifi asit ve konsantrasyonunun etkisi.....	107
8.1.3. Liç sıcaklığı etkisi	112
8.1.4. Liç süresi etkisi	112
8.1.5. Cevher tane boyutu etkisi.....	116
8.1.6. Cevher katı oranı etkisi	117
8.1.7. Ardışık liç etkisi	119
8.1.8. Nötralizasyon etkisi.....	121
8.2. İyon Değişimi Prosesi	128
8.2.1. Uygun reçine tipinin belirlenmesi.....	128
8.2.2. Çalkalama süresi ve yatak hacmi oranı etkisi	133
8.2.3. Çalkalama sıcaklığı etkisi	140
8.2.4. Desorpsiyon çözeltisi etkisi.....	142
8.2.5. Kolon çalışmaları	145
8.3. Kristalizasyon ve Ürün Eldesi.....	149
8.3.1. Antisolvent etkisi ve çözünürlük verileri	149
8.3.2. Antisolvent besleme hızı etkisi	166

	Sayfa
8.3.3. Antisolvent konsantrasyonu etkisi	167
8.3.4. Çekirdek ekleme etkisi.....	169
8.3.5. Antisolvent kristalizasyonunu diğer kristalizasyon yöntemleri ile karşılaştırılması	173
8.4. Tez Çalışmasında Kurgulanan Prosesin Genel Değerlendirmesi ve Mevcut Nikel Konsantresi Üretim Tesisi ile Kıyaslanması	179
9. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	187
KAYNAKLAR	193
EKLER.....	205
EK-1. Periyodik liç analizleri	206
EK-2. Tane boyutu analizleri.....	208
EK-3. Aseton ve isopropanol için O/S=1’de zamana karşı Ni konsantrasyonu verileri.	211
EK-4. 25°C’de farklı O/S oranlarında Fe(III) konsantrasyonları a) aseton, b) isopropanol.....	212
EK-5. Çözünürlük çarpımı hesaplama yöntemi.....	213
ÖZGEÇMİŞ	Hata
! Yer işareti tanımlanmamış.	

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Dünyada nikel rezervleri ve üretim miktarlarının ülkelere göre dağılımı..	10
Çizelge 2.2. Yer kabuğundaki başlıca nikel mineralleri.....	17
Çizelge 2.3. Başlıca lateritik nikel mineralleri	18
Çizelge 5.1. Metal kazanımında yaygın olarak kullanılan reçineler	65
Çizelge 7.1. Atmosferik liç parametreleri	84
Çizelge 7.2. Nötrleştirme çalışma planı.....	91
Çizelge 7.3. Nötrleştirilmeden önce ve sonra temsili liç çözeltisi konsantrasyonu, ppm.....	92
Çizelge 7.4. Sentetik desorpsiyon çözeltisi	99
Çizelge 7.5. Çözünürlük tespiti için hazırlanan çözeltilerin özellikleri	99
Çizelge 7.6. Farklı hacimsel O/S oranlarında organiklerin konsantrasyonları.....	100
Çizelge 7.7. Desorpsiyon çözeltisine farklı koşullarda antisolvent deney koşulları	102
Çizelge 8.1. Farklı H_3PO_4 konsantrasyonları için karşılaştırmalı sıvıya geçme verimleri, %.....	108
Çizelge 8.2. Bazı bileşiklere ait çözünürlük çarpımı sabitleri.....	111
Çizelge 8.3. Metallerin nötrleştirme sonrası çökme oranları, %	122
Çizelge 8.4. Nötrleştirme öncesi ve sonrası çözelti konsantrasyonları ile çökme verimleri	126
Çizelge 8.5. Farklı konsantrasyonlarda 7 YHO'da desorpsiyon verileri.....	143
Çizelge 8.6. Farklı YHO'da 4 M H_2SO_4 ile desorpsiyon verileri.....	144
Çizelge 8.7. Metallerin iyon yarıçapları	146
Çizelge 8.8. Desorpsiyon çözeltileri karşılaştırması	148
Çizelge 8.9. Antisolvent ilavesinden 24 saat sonra aseton-su ve izopropanol-su sistemlerinde konsantrasyonlar	154
Çizelge 8.10. Bazı katyonların hidrasyon enerjileri	160
Çizelge 8.11. O/S=2 ve 4 oranlarında elde edilen katıların içerikleri ve kristalizasyon verimleri	165

Çizelge	Sayfa
Çizelge 8.12. Farklı hızlarda aseton ilavesi sonrası kalan çözelti konsantrasyonları, kristalizasyon verimleri ve katı faz bileşimleri	167
Çizelge 8.13. Seyreltik aseton ilavesi sonrası kalan çözelti konsantrasyonu, kristalizasyon verimleri ve katı faz bileşimi.....	168
Çizelge 8.14. Çekirdek ilavesi sonrası kalan çözelti konsantrasyonu, kristalizasyon verimleri ve katı faz bileşimi	171
Çizelge 8.15. Aşırı doygunluk oluşturma yöntemlerine göre kristalizasyon uygulamaları	171
Çizelge 8.16. Kristalizasyon için gerekli enerji hesaplamalarında kullanılan önemli veriler.....	177
Çizelge 8.17. Basınçlandırma tankları, otoklav ve genişletme tanklarına ait basınç ve sıcaklık değerleri	184

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Lateritik cevher sınıfları	8
Şekil 2.2. Çin, Avrupa ve A.B.D. üretimli elektrikli araçlarda kullanılan batarya kimyası.....	13
Şekil 2.3. Nikelin son 10 yıla ait LME fiyat grafiği	15
Şekil 2.4. Kobaltın son 10 yıla ait LME fiyat grafiği	15
Şekil 3.1. Ferronikel üretimi için tipik akım şeması.....	24
Şekil 3.2. Nikel matı üretimi için tipik akım şeması.....	24
Şekil 3.3. Nikel ve kobalt çökelti eldesi için tipik basınçlı asit liçi akım şeması a) sülfürlü çökelti, b) hidroksitli çökelti	27
Şekil 3.4. Tipik atmosferik liç akım şeması.....	30
Şekil 3.5. Çeşitli yığın liçi yöntemleri a) tepe yamacında yığın liçi, b) çukurda yığın liçi, c) düz zeminde yığın liçi	31
Şekil 3.6. Kolon liçi yöntemi akım şeması	33
Şekil 3.7. Yerinde liç yöntemi akım şeması	33
Şekil 3.8. Piro-hidrometalurjik yöntemlere ait tipik akım şeması	35
Şekil 3.9. Lateritik cevherlerde biyoliç uygulaması temel basamaklar	37
Şekil 4.1. Genel bir solvent ekstraksiyonu devresi.....	41
Şekil 4.2. Genel bir iyon değişimi devresi.....	44
Şekil 4.3. Tipik bir kristalizasyon işlemi	47
Şekil 4.4. Tipik elektroliz hücresi.....	48
Şekil 5.1. Gördes nikel kobalt işletmesi temel proses basamakları	58
Şekil 5.2. Hidroksit çöktürme diyagramı, 25°C.....	60
Şekil 6.1. Temsili %70 limonit-%30 nontronit cevher karışımına ait DT/TG grafiği....	74
Şekil 7.1. Liç ve süzme işlemi düzenekleri	85
Şekil 7.2. Kalsine %70 limonit-%30 nontronit cevher karışımına ait XRD grafiği	85
Şekil 7.3. Ardışık liç işlemi akışı.....	90

Şekil	Sayfa
Şekil 8.1. Cevhere uygulanan ısı işlem ile sıvıya geçme verimleri davranışı	106
Şekil 8.2. 400°C’de kalsine edilmiş cevherin farklı konsantrasyonlarda H ₃ PO ₄ ile liçi.	108
Şekil 8.3. Isıl işlem uygulanmamış cevherin farklı asitler ile sıvıya geçme verimleri... ..	109
Şekil 8.4. 110°C’de ısıtılmış cevherin farklı asitler ile sıvıya geçme verimleri	109
Şekil 8.5. 400°C’de kalsine edilmiş cevherin farklı asitler ile sıvıya geçme verimleri ..	110
Şekil 8.6. 400°C’de kalsine cevherin H ₃ PO ₄ ile farklı sıcaklıklarda sıvıya geçme verimleri.....	112
Şekil 8.7. 400°C’de kalsine cevherin H ₃ PO ₄ ile farklı sürelerde sıvıya geçme verimleri.....	113
Şekil 8.8. Ni ⁺² , Co ⁺² ve Fe ⁺³ Konsantrasyonlarının pH’ a Dayalı Çökme Eğrisi	114
Şekil 8.9. Tüvenan cevherin 6,5 saatlik liçi sırasında alınan periyodik numuneler	114
Şekil 8.10. Kalsine cevherin 6,5 saatlik liçi sırasında alınan periyodik numuneler	115
Şekil 8.11. 400°C’de kalsine cevherin H ₃ PO ₄ ile farklı tane boyutlarında sıvıya geçme verimleri	117
Şekil 8.12. Tüvenan cevherin farklı katı oranlarında sıvıya geçme verimleri.....	118
Şekil 8.13. Kalsine cevherin farklı katı oranlarında sıvıya geçme verimleri	118
Şekil 8.14. Kademeli liç sıvıya geçme verimleri (1-2-3-4 yolu için).....	120
Şekil 8.15. Kademeli liç sıvıya geçme verimleri (1-5-6-7 yolu için).....	120
Şekil 8.16. CaCO ₃ ile çökme oranları a) DN pH=3 ve 4,5, b) IN pH=3 ve 4,5, c) pH=3 DN ve IN, d) pH=4,5 DN ve IN.....	123
Şekil 8.17. Ca(OH) ₂ ile çökme oranları a) DN pH=3 ve 4,5, b) IN pH=3 ve 4,5, c) pH=3 DN ve IN, d) pH=4,5 DN ve IN.....	124
Şekil 8.18. NaOH ile çökme oranları a) DN pH=3 ve 4,5, b) IN pH=3 ve 4,5, c) pH=3 DN ve IN, d) pH=4,5 DN ve IN.....	125
Şekil 8.19. Reçinelerin nötrleştirme öncesi ve sonrası çözeltiden yükleme kapasiteleri	129
Şekil 8.20. TP220 reçinesinin nötrleştirme öncesi farklı süre ve YHO’da kapasitesi a) 1 saat, b) 3 saat, c) 8 saat.....	134
Şekil 8.21. TP220 reçinesinin nötrleştirme öncesi farklı süre ve YHO’da verimleri, a)1 saat, b) 3 saat, c) 8 saat.....	135

Şekil	Sayfa
Şekil 8.22. TP220 reçinesinin nötrleştirme sonrası farklı YHO ve sürelerde kapasite ve verimleri	136
Şekil 8.23. VPOC1026 reçinesinin farklı parametrelerdeki kapasiteleri a) süre, b) pH, c) YHO	138
Şekil 8.24. VPOC1026 reçinesinin farklı parametrelerdeki iyon değişimi verimleri a) süre, b) pH c) YHO	139
Şekil 8.25. TP220 reçinesinin nötrleştirme sonrası farklı sıcaklık ve sürelerde kapasite ve verimleri	140
Şekil 8.26. Sıcaklığın sülfatlı ortamda nikel yükleme verimi üzerindeki etkisi.....	141
Şekil 8.27. TP220 reçinesinin nikel bakımından kırılma noktası eğrisi.....	145
Şekil 8.28. Nikel dışındaki önemli metallerin kırılma noktası eğrileri	147
Şekil 8.29. 25°C'de farklı O/S hacim oranları için Ni konsantrasyonları a) aseton ile b) isopropanol ile.....	150
Şekil 8.30. 25°C'de farklı O/S hacim oranları için Co konsantrasyonları a) aseton ile b) isopropanol ile.....	151
Şekil 8.31. 25°C'de farklı O/S hacim oranları için Fe konsantrasyonları a) aseton ile b) isopropanol ile.....	152
Şekil 8.32. 25°C'de farklı O/S hacim oranlarında oluşan fazlardaki Fe yüzdesel dağılımı a) aseton ile b)isopropanol ile	152
Şekil 8.33. 24 saat sonunda molariteler cinsinden antisolvent-su sistemleri çözünürlükleri.....	153
Şekil 8.34. Aseton ile elde edilen nikel sülfat katıları XRD grafikleri a) O/S=2, b) O/S=4	156
Şekil 8.35. İzopropanol ile elde edilen nikel sülfat katıları XRD grafikleri a) O/S=2, b) O/S=4	157
Şekil 8.36. Aseton ile elde edilen kobalt sülfat katıları XRD grafikleri a) O/S=2, b) O/S=4	158
Şekil 8.37. İzopropanol ile elde edilen kobalt sülfat katıları XRD grafikleri a) O/S=2, b) O/S=4	159
Şekil 8.38. Set-1'den elde edilen katılara ait XRD grafikleri aseton için a) O/S=2, b) O/S=4 ve izopropanol için, c) O/S=2 d) O/S=4.....	163
Şekil 8.39. Farklı O/S oranlarında 25°C'de antisolvent ilavesi sonrası konsantrasyonlar (a) (b) (c) aseton için ve (d) (e) (f) izopropanol için.....	164

Şekil	Sayfa
Şekil 8.40. Çekirdeklenme sırasında seyreltik aseton kullanım etkisi	168
Şekil 8.41. Farklı koşullarda aseton eklenen deneylerden elde edilen katılara ait XRD grafikleri	169
Şekil 8.42. Çekirdek ekleme etkisi	170
Şekil 8.43. Çekirdek ilavesi yapılan deneylerden elde edilen katılara ait XRD grafikleri	171
Şekil 8.44. Elde edilen katılara ait mikroskop görüntüleri	172
Şekil 8.45. İkili tuz-su sisteminin faz diyagramı	174
Şekil 8.46. Li_2SO_4 , NiSO_4 , CoSO_4 ve MnSO_4 'ın sudaki çözünürlük eğrileri	175
Şekil 8.47. 100 birim nikele göre kurulan akış ve kütle denkliği	179

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 2.1. Gördes lateritik cevher tabakaları	7
Resim 5.1. Gördes nikel kobalt işletmesi tüvenan cevher ve MHP ürünü	60
Resim 7.1. Tüvenan cevher.....	87
Resim 7.2. 105°C ısıtma sonrası cevher	87
Resim 7.3. 400°C kalsine edilme sonrası cevher	87
Resim 7.4. Çalkalama testlerinin yapıldığı çalkalayıcı su banyosu.....	92
Resim 7.5. İyon değişimi kolon düzeneği.....	97
Resim 7.6. Antisolvent kristalizasyonu test sistemi.....	100
Resim 8.1. Nötralizasyon sırasında çamurlaşma a) kireç ilavesi sonrası, b) 5 dakika sonrası.....	127
Resim 8.2. İminodiasetik asit fonksiyonel gruplu reçinelerde görülen çökmeler.....	132

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklamalar
%	Yüzde
μm	Mikrometre(mikron)
$\mu\text{S/cm}$	Mikro siemens/santimetre
cm^3	Santimetreküp
g	Gram
J	Joule
kg	Kilogram
L	Litre
m	Metre
m^3	Metreküp
$^{\circ}\text{C}$	Derece santigrat
rpm	Rotate per minute
T	Sıcaklık
Kısaltmalar	Açıklamalar
Fe_2O_3	Hematit
FeOOH	Götite
GSMH	Gayri safi milli hasıla
H_2SO_4	Sülfürik asit
H_3PO_4	Fosforik asit
ICP-OES	İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Nikel sülfat heksahidrat
ppm	Part per million (milyonda bir)
XRD	X-Ray Difraktometresi

1. GİRİŞ

Toplumda oldukça önemli bir yeri olan madencilik, gelişmiş ülkelerin sahip oldukları teknoloji ve refah düzeyinde ulaşmalarında geçmişten günümüze en etkili faktörlerden biri olarak görülmektedir. Ekonomiye doğrudan ve dolaylı olarak sağladığı katkıları da göz ardı edilemeyecek düzeydedir. Genellikle kırsal alanlara yakın bölgelerde olması dolayısıyla bölgesel kalkınmaya destek olarak kentlere göç oranlarının artışı da engelleyici bir role sahip olmaktadır. Ancak gelişmiş ülkelerin ekonomik büyüklükleri dikkate alındığında madencilik sektörünün Gayri Safi Milli Hasıla (GSMH) içindeki payı %15 seviyelerinde kadar ulaşırken, bu pay bizim ülkemizde %1 seviyelerinde kalmaktadır. Bu durumun temel sebepleri, madenciliğin öngörülemeyen riskler barındırması, işletme zorlukları, verilere güven problemleri ve pazardaki hızlı ekonomik değişimler olarak görülmektedir. Bunların yanı sıra maden arama ve işletmeye başlama aşamaları için alınması gereken izinlerin uzun süreçleri ve getirdiği ilave ekonomik yükler yatırımcıları zora sokmaktadır. Yaşanan riskler ve olumsuz koşullar dolayısıyla maden ruhsat sayıları ve maden üretim kabiliyetlerinde her geçen yıl düşüşler yaşanmaktadır. Olumsuzlukların madencilik ve ekonomi üzerindeki etkisinin azaltılabilmesi ve GSMH içinde madenciliğin payının artırılabilmesi için arama, işletme ve yatırım süreçleri başta olmak üzere tüm madencilik faaliyetlerinin desteklenmesi gerektiği görüşleri bulunmaktadır. Halk tarafından yanlış bilinen doğruların ilgili kurum, kuruluşlar ve sektörden temsilciler tarafından doğru şekilde aktarılarak bilinçlendirmeler yapılması ve bilgi kirliliklerinin ortadan kaldırılması, arama ve işletme safhalarındaki izin süreçlerinin kısaltılması, geçmişte yapılan maden etütlerine ait verileri günümüz teknolojilerinde bakış açıları ile yeniden değerlendirmek faaliyetlerin desteklenmesinde ilk adımlar olarak görülmektedir.

Cevher zenginliklerimizin tüvenan (işlenmemiş) halde veya yarı-mamul olarak daha yüksek katma değer elde edilebilme ihtimali bulunmasına karşın ihraç edilmesi durumlarına düzenleme getirilmesi gerekmektedir. Birlikte, ülke dışına çıkan her kaynağın rezervlerimizde azalışa sebep olmakta ve yüksek meblağlar ödenerek uç ürünlere dönüştürülmüş vaziyette ülkemize geri dönmektedir. Dünya pazarında hâkimiyeti olan ülkelerin, üretilen madenleri uç ürüne dönüştüren ve kendi faydaları için kullanan ülkeler olduğu açık bir gerçektir. Ülkemizde de maden üretiminin hedefi madenlerin hammadde veya yarı mamul olarak ihraç edilmesinden ziyade, ülke sanayisinin gelişmesine katkıda bulunacak katma değeri yüksek

ürünlere dönüşüm çalışmalarını desteklemeye yönelik olmalıdır. Böylece nitelikli iş gücü artışı da sağlanmış olacaktır [1].

Bu bakış açısı ile ülkemizin sahip olduğu yer altı zenginliklerinden katma değeri yüksek ve ülke ekonomisine olumlu getirileri olabilecek ürünlerin kazanımına yönelik çalışmalar yapabilmek için azami gayretin gösterilmesi amaçlanmıştır. Ülkemizdeki tek hidrometalürjik nikel işletmesi olan Meta Nikel Kobalt A.Ş.'nin Manisa'nın Gördes ilçesinde yer alan ve yüksek basınçlı asit liçi teknolojisine sahip olan tesisinde ortalama %0,7 Ni ve %0,5 Co tenörüne sahip tüvenan lateritik nikel cevherleri işlenerek %38-40 Ni, %1,5-2 Co ihtiva eden %50 nem içerikli MHP (Mixed Hydroxide Precipitate) olarak adlandırılan nikel-kobalt hidroksit ara ürün konsantresi üretilmekte ve tamamen yurt dışına ihraç edilmektedir. Gördes'in yanı sıra Manisa-Çaldağ, Eskişehir-Yunusemre-Mihallıççık, Uşak-Banaz bölgelerinde de cevher sahaları bulunan işletme tarafından MHP ihracatı yapılan ülkeler arasında Çin, Güney Kore, Japonya, Hong Kong, Belçika ve Kanada gibi ülkeler yer almaktadır. Özellikle son zamanlarda bataryaların katot aktif maddelerinde kullanım oranı artmış olan nikel ve kobalt, müşteri profilinden de anlaşılacağı üzere, elektrikli araçlar başta olmak üzere, taşınabilir elektrikli aletlerin bataryalarında kullanılmak üzere yüksek saflıkta batarya kimyasalları üreten ülkeler tarafından rağbet görmektedir [2].

Elektrikli araçlar, kameralar ve dronlar gibi çeşitli elektronik ekipmanlar, lityum-iyon bataryalar ile çalışmaktadır. Artan dünya nüfusu ve kişi başına tüketim, bu bataryaların üretimi için gerekli olan hammaddelere olan talebi artırmaktadır. Nikel, kobalt ve mangan elementlerinin baş harflerinin kısaltması şeklinde NCM olarak adlandırılan nikel açısından zengin katot malzemesi, $\text{Li}[\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y]\text{O}_2$, yaygın olarak lityum-iyon bataryaların katotlarında kullanılmaktadır. NCM tipi katotlar, farklı nikel-kobalt ve mangan oranlarına göre değişkenlik göstermekle birlikte yaklaşık 200 mAh/g'lik büyük tersinir kapasitelere ve 4,5 V'a kadar yüksek çalışma voltajlarına sahiptir [3]. Bir lityum-iyon bataryanın katot malzemesi hem performans hem de maliyet açısından rekabet edebilirlik üzerinde büyük bir etkiye sahiptir. Tipik bir NCM 622 lityum-iyon batarya hücresi için hammadde maliyetlerinin kırılımında, katot %38 oranla en büyük paya sahiptir. Katot içinde, lityum maliyetinin %21'ini, nikel ise %48'ini oluşturur [4]. Lityum iyon bataryaların farklı bileşimleri arasında günümüzde en yaygın kullanılanları NCM 111, NCM 532 ve NCM 622'dir. Ancak nikel ve kobaltın tedarik zincirindeki zorluklara ve termal kararlılıkla ilgili henüz tam anlamıyla çözülememiş olan sorunlara rağmen yüksek enerji yoğunluğu ve fiyat avantajı

nedeniyle 2030 yılında NCM 811 tipindeki bileşimin piyasada hakim olacağı öngörülmektedir [5]. Bu durum, batarya üretiminde kullanılacak nikel talebinin artacağını göstermekte, mevcut nikel kaynaklarının etkin bir şekilde değerlendirilmesi, özellikle batarya üretiminde kullanılan nikel sülfat eldesi ve saflaştırma işlemlerinin geliştirilmesi gerekliliğini ve önemini vurgulamaktadır [6]. Son on yılda, dünya çapında duyurulan enerji ve çevre politikası hedefleri, özellikle lityum, nikel, kobalt ve mangan gibi çeşitli metal piyasalarını güçlü şekilde etkileyecek olan elektrikli araç dönüşümünü teşvikler niteliktedir. Uluslararası Enerji Ajansı'nın (IEA) Paris Anlaşması'nın iklim hedefleriyle uyumlu olacak şekilde tasarlanan Sürdürülebilir Kalkınma Senaryosu (SDS), 2019'da yaklaşık 7,2 milyon olan küresel elektrikli araç stoğunun yaklaşık 30 kat artarak 2030'a kadar 245 milyona çıkmasını beklemektedir [7].

En büyük nikel tedarikçileri, Meta Nikel Kobalt A.Ş.'nin de içlerinde yer aldığı lateritik ve sülfür nikel cevherlerinin işlendiği hidrometalurji tesisleridir. Bu tesislerde nikel, ara ürün konsantresinin bir parçası olarak elde edilir. Piyasada kabul gören ve ticari olarak kullanılan batarya kalitesinde nikel sülfat ($\geq 22\% \text{ Ni}$) elde etmek için ise ilave saflaştırma aşamaları gereklidir [8]. Batarya kalitesinde nikel sülfat, çeşitli safsızlıkların içeriğine bağlı olarak düşük, ortalama ve yüksek kalite olarak sınıflandırılır [9, 10]. Genellikle ara konsantre için gerekli saflaştırma aşamaları, ara konsantrenin yeniden liçlenerek görece seçimli olarak hedef metallerin sıvıya alınması, liç sıvısında solvent ekstraksiyonu ve iyon değişimi gibi saflaştırma yöntemlerinin uygulanmasından sonra nispeten daha saf nikel sülfat çözeltileri elde edilmesi olarak sıralanabilir [11, 12]. İstenen ürün kalitesine ulaşmanın en önemli son adımı ise ürünün kristallendirilerek katı halde elde edildiği adımdır. Endüstride batarya kalitesinde $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ elde etmek için buharlaştırarak ve soğutarak kristalizasyon yöntemleri kullanılmaktadır, ancak kristalizasyon koşullarının ve sonraki işlemlerin ürün saflığı üzerindeki etkisini netleştirmek için daha fazla araştırmaya ihtiyaç duyulmaktadır [13]. Ayrıca yerli elektrikli otomobil projesinin gündeme gelişi ile bu otomobilin bataryasında kullanılacak malzemelerin ülke kaynaklarımızca karşılanabilmesi için araştırmacılar ve sanayicilerden beklentiler de artmıştır. Yerli otomobil projesinin 5 ana yüklenicisinden biri olan Zorlu Holding bünyesinde yer alan Meta Nikel Kobalt A.Ş. de bu kapsamdaki Ar-Ge faaliyetlerini hızlandırmıştır [14]. Çeşitli patent firmalarının sunduğu raporlara göre son 5 yılda elektrikli araçlar hakkındaki patent başvurularında %100 artış meydana geldiği bilgisi edinilmiştir. Sektörde Toyota, Hyundai, Tesla ve Honda'nın liderliğinin sürdüğü belirtilmektedir [15].

Yerli kaynaklarımızın değerlendirilmesine katkıda bulunabilmek ve yüksek saflıkta nikel-kobalt bileşiklerinin eldesine bir ışık tutabilmek amacıyla başlatılan bu çalışmanın ilk aşamasında nikel-kobalt cevherlerimizin mineralojik yapısının incelenmesi ve çalışmanın yapı taşlarını oluşturacak nitelikte bilgi birikimi edinildikten sonra cevherin ülkemizdeki mevcut işleme prosesine alternatif bir yöntem geliştirilmesi ile metal yüklü çözelti elde edilmesi amaçlanmıştır. Sonrasında hedef nikel metalinin seçimli olarak metal yüklü çözeltiden ayrılması ve saflaştırma yöntemi olarak işletim kolaylığı ve çevre dostu olması avantajı da göz önünde bulundurularak son zamanlarda yaygın olarak kullanılmaya başlayan iyon değişimi teknolojisi çalışma yöntemi olarak belirlenmiştir. Nikel dışında safsızlık olarak görülen metallere göre saflaştırılmış olan nikel yüklü çözeltinin kristalizasyonu ile de ekonomik olarak değerlendirilebilir nitelikte nihai nikel sülfat heksahidrat ürünü eldesinin gerçekleştirilmesi planlanmıştır. Böylece mevcut kaynak ve kurulu tesis imkânlarının değerlendirilerek, ülkemizde endüstriyel olarak üretimi henüz gerçekleştirilmeyen ve batarya kimyasalları arasında büyük öneme sahip nikel sülfat heksahidrat eldesi için ülke ekonomimize katkıda bulunulabilecek özgün bir proses geliştirilmesi öngörülmüştür.

Yer kabuğundaki nikel kaynaklarının %40'ını sülfür içerikli, %60'ını ise oksit içerikli (lateritik) cevherler meydana getirmektedir. Sülfürlü nikel cevherlerinin atık gaz çıkışına sebebiyet vermeleri gibi dezavantajları olsa da manyetik ayırma, flotasyon gibi yöntemler ile zenginleştirildiklerinden madencilik ve işletmecilik bakımından görece daha az karmaşık bir prosese sahip olması ve daha az maliyetli oluşu dolayısıyla nikel üretiminin %58'i sülfürlü cevherlerden karşılanmaktadır. Kanada menşeli Inco ve WMC firmaları sülfürlü cevherlerin işletilmesi ile nikel üretimi gerçekleştirildiği sırada enerji maliyetinin 100 GJ/ton Ni olduğu ancak bu değer lateritik cevherlerde 252 - 572 GJ/ton Ni arasında olduğu bilgisi verilmiştir. Elbette sülfürlü cevherlerin kullanım oranının yüksek oluşu sülfürlü cevher rezervlerinde azalışa sebebiyet vermesiyle lateritik cevherler ile gerçekleştirilen faaliyetlerin günden güne önem kazanmasını sağlamıştır [16, 17].

Tez çalışmasında böylece lateritik cevherlerin kullanımıyla nikel sülfat eldesi ile ilgili geliştirilecek olan yöntem ile hem literatüre hem de Gördes'te bulunan ve dünyadaki ender yüksek basınçlı asit liçi teknolojisinin kullanıldığı nikel ara konsantre üretimi işletmesinde uygulanabilir nitelikte yüksek basınç ve sıcaklık etkisinin ortadan kaldırıldığı alternatif bir yöntem önerisi getirilecektir. Bu öneri cevherden uç ürüne kadar uygulana adımları

kapsayacak olup atmosferik liç işlemi sonrası elde edilen liç çözeltisi ortamında çalışmaya uygun ve nikel seçimli iyon değiştirici reçine tespiti sonrasında reçine ile saflaştırılıp nispeten konsantre edilen çözeltide kristalizasyon ile nikel sülfat heksahidrat eldesi basamaklarını kapsamaktadır. Çalışmanın hem endüstriyel hem de akademik bakımdan değerli katkılar sunabileceği düşünülmektedir.

2. LATERİTİK NİKEL VE KOBALT CEVHERLERİ

Lateritik özelliğe sahip nikel-kobalt cevherleri ağırlıklı olarak demir, alüminyum, magnezyum, silisyum ve mangan ihtiva eden oksitli yapılar olup azot, fosfor ve potasyum içerikleri düşüktür. Laterit kelimesi, Latince tuğla anlamına gelen kelimedenden türetilmiştir ve ihtiva ettiği demir oranı yüksek olduğundan Gördes sahalarına ait Resim 2.1'den de görüldüğü üzere sarımsı-kırmızımsı renk geçişlerine sahiptir. Cevherleşme yüksek sıcaklık ve yoğun yağış koşulları altında oluşmaktadır. Yağışın fazla olması toprağın bir bakımdan liçlenmesine de sebep olduğundan demir ve alüminyum bakımından zengindir. Düşük azot, fosfor ve potasyum içeriği nedeniyle tarıma elverişli olduğu pek söylenemez [18]. Laterit cevher oluşumu fiziksel, kimyasal ve mineralojik yapılarına bağlı olarak Şekil 2.1'de görüldüğü gibi limonit, geçiş (non-tronit) ve saprolit olmak üzere üç temel sınıfa ayrılmaktadır.



Resim 2.1. Gördes lateritik cevher tabakaları

Laterit profili	İçerdiği mineral tanımı	Ortalama Analiz Değerleri, %			
		Fe	MgO	Ni	Co
Demirli toprak örtüsü	Götüt	>50	<0,5	<0,8	<0,1
Limonit	Götüt	40-50	0,5-5	0,8-1,5	0,1-0,02
Smektit	Nontronit	10-30	5-15	0,6-2	0,02-0,1
Saprolit	Nontronit Sepiyolit Serpantin	10-25	15-35	1,5-4	0,02-0,1
Serpantin/ Ana kayaç	Peridotit	5	35-40	0,3	0,01

Şekil 2.1. Lateritik cevher sınıfları

Farklı sınıfların ihtiva ettikleri farklı oranlardaki mineral içeriklerine göre işleme yöntemleri de farklılıklar göstermektedir. Düşük magnezyum-silisyum oksit ve nikel içeriğine sahip olan limonit ve non-tronit sınıfları, genellikle yüksek basınçlı atmosferik liç (High Pressure Acid Leach, HPAL) ve atmosferik liç (atmospheric leach, AL) gibi Bölüm 3'te detaylandırılmış olan hidrometalurjik yöntemler ile işlenir. Limonit cevherlerin asit tüketimi bakımından ekonomik olarak işlenebilmesi için magnezyum içeriğinin %5'in altında olması gerekmektedir. Daha derin katman toprağında bulunan saprolit, limonite göre daha yüksek magnezyum-silisyum oksit ve nikel içeriğine sahiptir. Asit tüketimi limonitik cevherlere kıyasla daha yüksek olduğundan genellikle pirometalurjik yöntemler ile işlenmektedir. Son zamanlarda, nikel cevherlerinin neredeyse %80'i, yüksek geri kazanımı ve yıllardır bilinen bir teknoloji olması dolayısıyla pirometalurjik yöntemler ile işlenmektedir. Bu yöntem ayrıca ferronikel üretimi için de yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak bu koşullarda kobalttan bir değer kazanımı mümkün olmamaktadır. Pirometalurjik yöntemlerde yüksek sıcaklık fırınları dolayısıyla gerekli olan yüksek enerji tüketimi dolayısıyla daha ekonomik proseslerin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Limonitik cevherlere ya da limonitik ve saprolitik cevherlerin uygun oranlarda gerçekleştirilen cevher karışımlarına Caron prosesi olarak adlandırılan piro/hidro kombinasyonları uygulanabilmektedir. Yüksek silisyum, düşük demir ve magnezyum içeriğine sahip olup limonit/saprolit oranı düşük karakterdeki cevherlerde de yığın liçi yöntemi

uygulanabilmektedir. Bu yöntem uzun liç süreleri gerektirse de düşük asit ve enerji tüketimi dolayısıyla düşük nikel içerikli cevherler için hidrometalürjik ve pirometalürjik yöntemlere bir alternatif görülmektedir [20].

2.1. Dünyada Nikel ve Kobalt Cevherleri

Kaynak ve rezerv ifadelerinin arasındaki farkın tanımlanmasıyla başlanacak olursa, kaynaklar genellikle “maden yatağının ekonomik kriterleri tamamen karşılayamayan kısımları” olarak ifade edilirken rezervler “kaynakların çıkarılabilir kısmı” olarak tanımlanmaktadır. Bu durum kaynakların teknik ve ekonomik olarak işletilmesi zor olan kısımları da ihtiva ettiği anlamını taşımaktadır. Dolayısıyla kaynakların rezerve dönüştürülebilmesi stratejik yönetimler sonucu alınan kararlara bağlıdır [21]. Bu bağlamda Amerika Birleşik Devletleri’ne (ABD) ait bir bilimsel kuruluş olan Amerika Birleşik Devletleri Jeolojik Araştırma Kuruluşu’nun (USGS) her yıl düzenli olarak yayınlamakta olduğu maden emtia özet raporunda 2021 yılı verilerine göre dünyada tenör değeri %1 ve üzeri olan nikel rezervi yaklaşık 95 milyon ton olarak belirtilmektedir. Nikel tenörü % 0,5 ve üzeri olan ve okyanus tabakalarındaki kayalar da dahil edildiğinde tespit edilebilir nikel kaynaklarının 300 milyon tonu bulunduğu belirtilmektedir. Bu kaynakların %60’ını lateritik, %40’ını ise sülfürlü cevherler oluşturmaktadır. Nikel madeninin üretim miktarı ise 2020 yılında 2,5 milyon tondan 2021 yılında 2,7 milyon tona çıkmıştır. 9 Kasım 2021’de ABD tarafından yayınlanan kritik mineraller listesine nikel ve çinko da dâhil edilmiş olup, 2018 yılında dâhil edilmiş olan helyum, potasyum, renyum, stronsiyum ve uranyum çıkarılmıştır. Belirtilen 95 milyon tonluk nikel rezervinin ülkelere göre dağılımı ise Çizelge 2.1’ de verilmiştir [22].

Çizelge 2.1. Dünyada nikel rezervleri ve üretim miktarlarının ülkelere göre dağılımı

Ülke	Rezerv, ton	2021 üretim miktarı, ton
Endonezya	21.000.000	1.000.000
Avustralya	21.000.000	160.000
Brezilya	16.000.000	100.000
Rusya	7.500.000	250.000
Yeni Kaledonya	-	190.000
Filipinler	4.800.000	370.000
Çin	2.800.000	120.000
Kanada	2.000.000	130.000
ABD	340.000	18.000
Diğer	20.000.000	410.000
TOPLAM	95.440.000	2.748.000

Rezerv tablosunda belirtilen diğer ülkeler sınıfında Güney Afrika, Küba, Guatemala, Madagaskar, Kolombiya, Finlandiya, Türkiye gibi ülkeler yer almaktadır. Bu ülkeler arasında Çizelge 2.1’den de görüleceği üzere hem rezerv hem de üretim bakımından ilk sırada yer alan ülke Endonezya’dır. Bu durumun sağladığı ekonomik fırsatların farkındalığı ile elektrikli araçların tedarik zincirine sağlanan katkının artması amacıyla üretim kapasitesine yönelik yatırımlarını artırmaya odaklanmaktadır. Endonezya’nın Enerji ve Maden Kaynakları Bakanlığı tarafından belirlenen nikel stratejisi, büyük çoğunluğu lateritik kaynaklardan meydana gelen nikel cevherlerini ihraç etmekten ziyade rezervlerine değer katmayı hedeflemek olarak belirtilmektedir. Dolayısıyla ülkede 2020 yılı itibarıyla cevher ihracatında yasaklar başlatılmıştır. Bu ihracat yasağı, kısa vadede ihracat kazançlarını, küresel işleri ve hükümet gelirlerinde kayıplar yaşanması anlamına gelse de Endonezya, nikel işletilmesi bakımından ülkeye yatırım çekme ve böylece uzun vadede nikel kaynaklarına değer katma konusunda kazançlı çıkmıştır. Endonezya’nın en büyük nikel cevheri müşterileri olan Çinli şirketlerin ülkede yatırımlar yaparak Endonezya’nın yaklaşık 30 milyar \$’lık tedarik zinciri sağlanmasını taahhüt etmişlerdir. Böylece başta nikel pik demir olmak üzere rafine nikel ürünlerinde hem yerli Pazar hem de Çin çelik endüstrisinde üretim değerleri 2014’te 24.000 ton’dan 2020’de 636.000 ton’a kadar yükselmiştir. Son yıllarda ülkede entegre bir çelik tedarik zincirinin geliştiği şimdi ise batarya üretim merkezi ve bataryalar için küresel bir nikel tedarikçisi olmayı istediği belirtilmektedir [23].

Endonezya ile benzer miktarına sahip olan ülke olan Avustralya'da nikelinin önemli bir kısmı ülkenin batı bölgesinde yer alan sülfürlü ve lateritik yataklarda bulunmaktadır. Avustralya'da da tıpkı Endonezya'da olduğu gibi elektrikli araç sektörü dolayısıyla büyüyecek bir nikel pazarı olduğuna inancı dolayısıyla nikel sülfat üreticiliğinde yakın vadede rakip olarak gördüğü Japonya ve Tayvan'ı geçmeyi hedeflediği belirtilmektedir [24].

Nikel üretimi sıralamasında Endonezya'dan sonra ikinci sırada gelen Filipinler'de 2019 ve 2020 yıllarında olağandışı şiddetli yağmurlar dolayısıyla yaşanan sel felaketleri, tonlarca cevherin okyanuslara sürüklenmesine sebep olmuştur. Buna rağmen Filipinler'in önde gelen şirketlerinden Nickel Asia firması ile birlikte Coral Bay ve Taganito gibi diğer birçok firmanın 2021 yılında nikel üretiminde geçmiş yıllara kıyasla yaklaşık %29 artış olduğu belirtilmiştir. Coral Bay ve Taganito firmaları da dünyadaki ender yüksek basınçlı asit liçi teknolojisine sahip firmalar arasındadır. 2025 yılında toplam üretimin 500.000 tona yükseleceği tahmin edilmektedir [25].

Nikel madenciliğinde genellikle nikel ile benzer oluşum süreçlerinden geçen ve benzer cevher yataklarında bulunmakta olan kobaltın da, cevherdeki Co/Ni oranının genellikle 1/30 ve üzeri olduğu durumlarda nikel ile birlikte aynı yataktan üretimi yapılabilir. Hatta dünyadaki kobalt üretiminin tamamına yakını başta nikel ve bakır olmak üzere diğer platin grubu metaller için madenciliğin bir eş veya yan ürünüdür. Türkiye, Avustralya, Papua Yeni Gine, Madagaskar Filipinler gibi ülkelerde kobalt nikel lateritleri ile birlikte bulunurken, Demokratik Kongo Cumhuriyeti, Finlandiya, Kanada'nın bir kısmı ve Amerika'da bakır yataklarında ve Kanada'nın diğer bir kısmı ile Brezilya ve Rusya'da magmatik Ni-Co-Cu-Pt grubu metallerin sülfürlü yataklarında bulunmaktadır [26].

USGS 2022'ye göre okyanus ve karasal kaynakların tümü dâhil edildiğinde yaklaşık 120 milyon ton kobalt kaynağı tespit edildiği ancak kullanılabilir toplam kobalt rezervlerinin yaklaşık 7,6 milyon ton olduğu belirtilmektedir. Bu rezerv ve 2021 yılı üretim bilgileri ülkelere göre belirtilmiş olarak Çizelge 2.2'de yer almaktadır [22].

Çizelge 2.1. Dünyada kobalt rezervleri ve üretim miktarlarının ülkelere göre dağılımı

Ülke	Rezervler, ton	2018 yılı üretim miktarları, ton
Demokratik Kongo Cumhuriyeti (DRC)	3.500.000	120.000
Avustralya	1.400.000	5.600
Endonezya	600.000	2.100
Küba	500.000	3.900
Filipinler	260.000	4.500
Rusya	250.000	7.600
Kanada	220.000	4.300
Madagaskar	100.00	2.500
Çin	80.000	2.200
Papua Yeni Gine	47.000	3.000
Amerika	69.000	700
Fas	13.000	2.300
Diğer	610.000	6.600
TOPLAM	7.649.000	165.300

DRC, dünya kobalt madeni üretiminin %70'inden fazlasını sağlamasının yanı sıra rezervlerin de büyük bir kısmına sahiplik yapmaktadır. Fas ve DRC gibi el ile maden çıkarma uygulamasının yapıldığı DRC'de çıkarılan haricinde kobalt, bakır veya nikel cevherlerinin bir yan ürünü olarak çıkarılır. Çin ise çoğu DRC'den ithal edilen kısmen rafine edilmiş kobaltı hammadde olarak kullanmakta olup dünyanın önde gelen rafine kobalt üreticisidir. Üretilen kobaltın ise %80'inden fazlası batarya endüstrisinde kullanılmaktadır.

Kobaltın bataryalarda kullanımı ile bataryanın aşırı ısınmasının engellenmesi ve kapasite artırması sayesinde özellikle elektrikli otomobillerde menzilin de artması sağlanmaktadır. Ancak metalin yüksek fiyatı ve kobalt üretiminin büyük oranla gerçekleştiği yer olan DRC'deki tehlikeli ve sağlıksız madencilik koşulları, düşük ücretlere çalıştırılan çocuk işçiler nedeniyle “bataryaların kanlı elması” olarak bilinir hale gelmiştir. Bu durum da özellikle elektrikli araç ve batarya üreticilerini endişeye sokmuş olup harekete geçmeleri üzerine beklentiler oluşmasına sebep olmuştur. Bataryalarda kobalta ikame alternatifler arayan üreticiler aynı zamanda tedarik tercihlerini Avustralya ve Fas gibi görece küçük rezervlere sahip ancak sürdürülebilir madencilik anlayışının hâkim olduğu diğer ülkelerden yana kullanmayı planladıklarını da belirtmektedirler. Kobalt Enstitüsü, benzer düşünceye sahip kuruluşlarla işbirliği yaparak, maden sahalarında adil çalışma koşulları sağlamayı,

çocuk işçi çalıştırılmayan sahalar geliştirmeyi ve gelir elde edebilmek için kötü koşullarda çalışılmasının kök sebebi olan yoksulluğu da ele alarak bölgede teknik destek, işçi eğitimi ve güvenli bir çalışma ortam sağlamayı amaçladıklarını belirtmektedir [26, 27].

Özellikle Avrupa’da yaygın olarak kullanılmakta olan nikel-mangan-kobalt (NMC) tipi batarya katotlarında nikel içeriği git gide artmaktadır. Yapılan çalışmalar, nikelin sağladığı yüksek enerji yoğunluğu dolayısıyla kararlı hal dengesinin sağlanmasında yaşanan güçlüklerin üstesinden gelinmesi üzerine yoğunlaşmış vaziyettedir [28]. Mevcut durumda Avrupa ülkelerinde en yaygın batarya katot kimyasının NMC 721 olduğu Şekil 2.2’de verilen ilk 10 araç modeline karşılık araçta kullanılan batarya kimyası listesinde görülmektedir [29].

ÇİN		AVRUPA		A. B. D.	
İlk 10 model	Batarya kimyası	İlk 10 model	Batarya kimyası	İlk 10 model	Batarya kimyası
Hongguang mini EV	LFP & NMC	Tesla Model 3	NCA & LFP	Tesla Model Y	NCA & NCMA
Tesla China Model 3	LFP & NCA	Renault Zoe	NMC 721	Tesla Model 3	NCA & LFP
Tesla China Model Y	LFP & NCMA	VW ID.3	NMC 721	Chevy Bolt	NMC 721
Ora R1	LFP & NMC	VW ID.4	NMC 721	Mustang Mach-E	NMC 811
BYD Han **	LFP for BEV	Ford Kuga **	NMC 532	Nissan Leaf	NMC 532
GAC Aion S	NMC	Skoda Enyaq IV	NMC 721	VW ID.4	NMC 721
Cherry eQ	NMC	Fiat 500 Electric	NMC 622	Audi E-tron	NMC 622
CCAG Benben EV	LFP	Hyundai Kona Electric	NMC 622 / NCMA	Porsche Taycan	NMC 622
XPeng Motors	LFP	Kia eNiro	NMC 622	Tesla Model S	NCA
NIO ES6	NMC 811	Peugeot e208 **	NMC 532	Tesla Model X	NCA

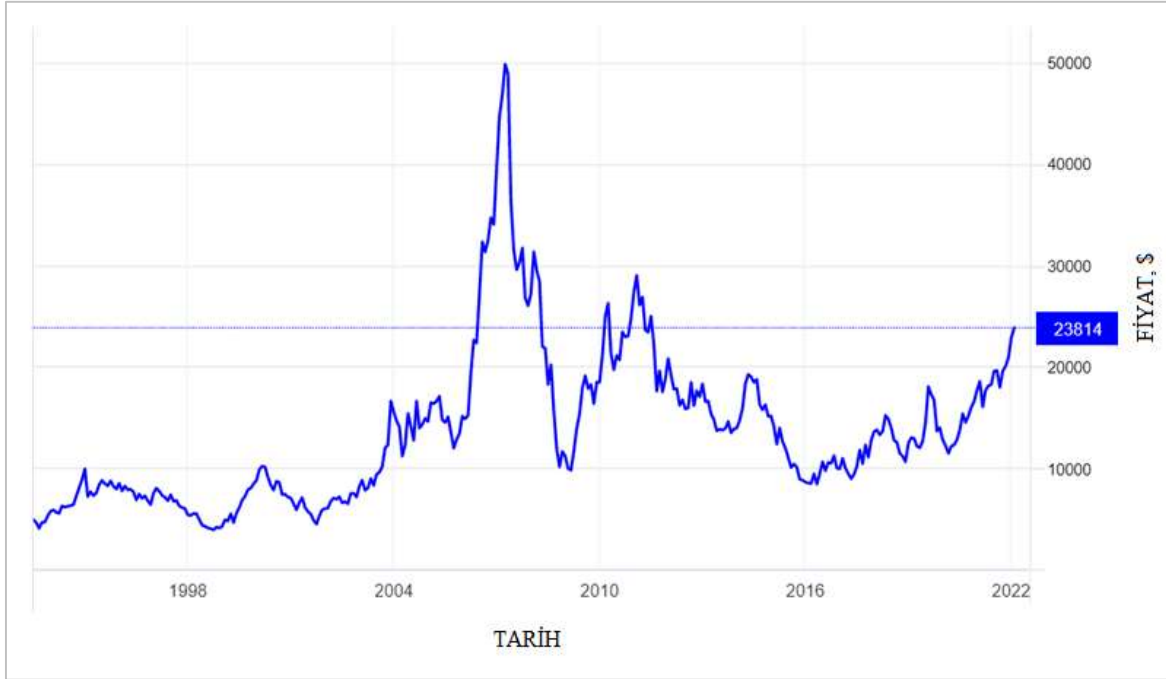
Şekil 2.2. Çin, Avrupa ve A.B.D. üretimli elektrikli araçlarda kullanılan batarya kimyası [29]

BloombergNEF’e göre yüksek nikel içeriklerine doğru artan eğilim ile 2040’lı yıllarda katot piyasasında NMC811 kimyasının %50’den fazla bir orana sahip olacağı öngörülmektedir. Şekil 2.2’ de görüleceği üzere lityum demir fosfat (LFP) bataryalar da özellikle Çin pazarında önemli bir yere sahiptir. Şarj/deşarj verimliliklerinin yüksek olması, uzun ömürlü ve bakım gerektirmeyen bataryalar olmaları dolayısıyla, kurşun asit ve diğer lityum iyon bataryalara göre birçok avantaj sunmaktadır. Ayrıca aşırı ısınma ve yanma gibi sorunlara da yol açmamaktadır. Bu sebeple LFP bataryaların da piyasada kullanımı hala yaygındır. Hatta Tesla firması nikel tedarikinde yaşanabilecek endişelerinin üstesinden gelmek ve daha ucuz ve güvenli bataryalar kullanabilmek adına Model 3 ve Model Y araçlarında nikel kobalt alüminyum oksit (NCA) yerine LFP bataryaların kullanımını tercih edeceğini duyurmuştur. NMC’lere kıyasla daha az enerji yoğunluğuna sahiptirler ancak kısa menzilli araçlar için bu

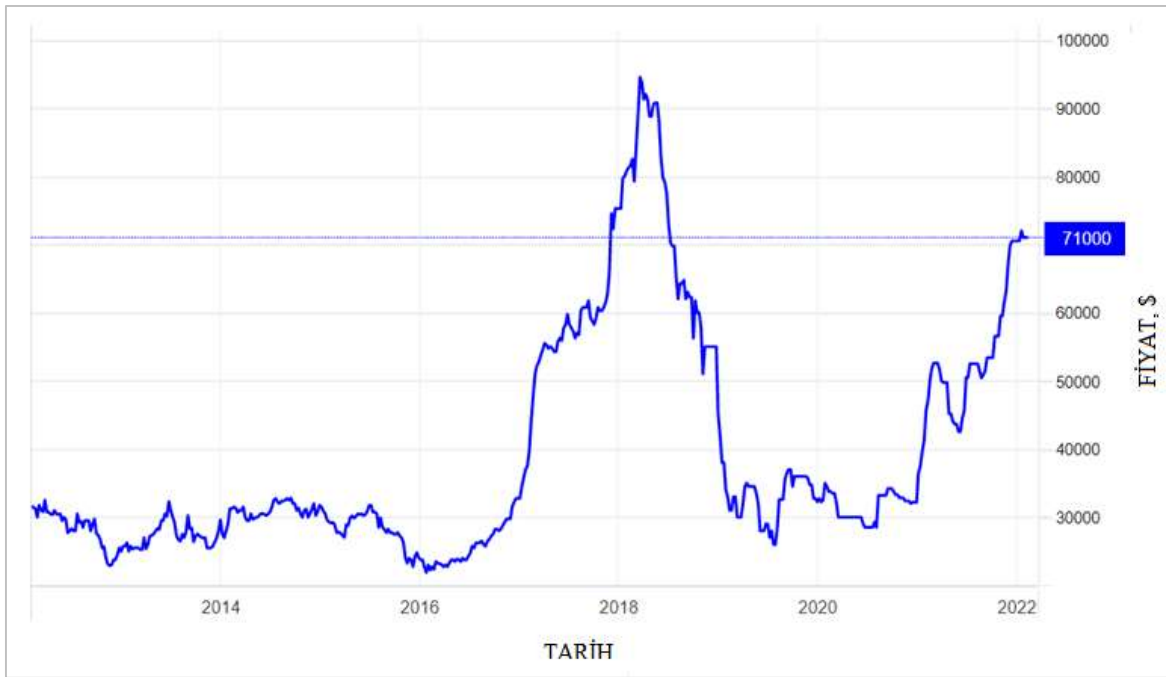
kimyaya sahip nikel ve kobaltsız bataryaların kullanımının uygun olabileceği belirtilmektedir. Tesla bu plan doğrultusunda Çin'in önde gelen batarya şirketi CATL'den, özellikle Model 3 ve Model Y modelleri için 45 GWh LFP siparişinde bulunduğu bildirilmiştir. Bu miktarın 2022 yılında 1,5 milyon elektrikli araç üretimini karşılayacak kapasitede olduğu belirtilmektedir [30, 31].

18.yüzyılın ikinci yarısında İngiltere'de başlayan sanayi devrimi sonrasında dünyada ihtiyacı karşılayacak metal fiyatlarının belirlenebilmesi adına 1877 yılında Londra Metal Borsası(London Metal Exchange- LME) kurulmuştur. Nikel, çinko, alüminyum, bakır, demir ve demir dışı metaller gibi birçok madenin işlem görmekte olduğu bu borsa zamanla dünyada metal fiyatlarına yön verilen yer olmuştur. Madencilikte tedarik zincirinin bütün bölümleri tarafından tamamen kabul edilmiş ve benimsenmiş LME fiyatları kullanılmaktadır [32]. Nikel ve kobaltın son 10 yıla ait LME fiyat tarihçeleri Şekil 2.3 ve Şekil 2.4'ten görüleceği üzere oldukça dalgalı bir grafiğe sahip olmuştur.

Nikelin 2007 yılından itibaren başlayan düşüş eğilimin temel sebebi olarak Çin'in artan paslanmaz çelik ihtiyacını karşılayabilmek adına yüksek tenörlü-yüksek maliyetli ferro-nikel ürünleri kullanmak yerine daha düşük tenörlü-düşük maliyetli nikel pik demir kullanımının gündeme gelmesi görülmektedir. Bu amaç doğrultusunda Çin'de atıl vaziyetteki yüksek sıcaklık fırınlarının tekrar devreye alınması ile paslanmaz çelik ihtiyacına yönelik olarak 2005 yılından itibaren nikel pik demir üretimi artmaya başlamıştır [33]. Kobaltın büyük çoğunluğunun el madenciliği ile uygunsuz çalışma koşullarında çıkarılması dolayısıyla çekilen tepkiler ile düşen fiyatlar, hem kobalt hem de nikel için stoklardaki azalış ile tekrar artma eğilimine geçmiştir.



Şekil 2.3. Nikelin son 10 yıla ait LME fiyat grafiği



Şekil 2.4. Kobaltın son 10 yıla ait LME fiyat grafiği

2.2. Türkiye’de Nikel ve Kobalt Cevherleri

Maden Tetkik ve Arama (MTA) Genel Müdürlüğü Fizibilite Etütleri Daire Başkanlığı tarafından hazırlanarak 2018 yılında yayınlanmış olan Dünyada ve Türkiye’de Nikel

Raporu'na göre ülkemizde tespit edilen başlıca nikel yatakları Manisa-Gördes, Manisa-Turgutlu-Çaldağ, Eskişehir-Mihalıççık-Yunusemre, Bursa-Orhaneli-Yapköydere, Uşak-Banaz, Bitlis-Pancarlı, Bolu-Mudurunu-Akçaalan, Hatay-Payas-Dörtyol ve Sivas-Divriği-Güneş bölgelerinde yer almaktadır. Bu yataklar arasında Bitlis-Pancarlı, Bursa-Orhaneli-Yapköydere ve Sivas-Divriği-Güneş sülfürlü yapıya sahip olup diğer yataklar lateritik özelliktedirler. Lateritikler arasında yer alanlardan Eskişehir-Mihalıççık-Yunusemre, Manisa-Gördes ve Manisa-Turgutlu-Çaldağ yatakları tenörleri dolayısıyla ekonomik olarak işletilebilir görülmektedir. Şekil 2.2'den de görüleceği üzere 2000'lerde nikel fiyatlarında olumlu yönde yaşanan gelişmeler dolayısıyla nikel madenciliği girişimlerinde de hareketlenmeler başlamıştır. Ülkemizin tespit edilebildiği kadarıyla 40 milyon tonluk nikel-kobalt rezervinin 30 milyon tonluk kısmı Manisa bölgesinde yer almaktadır [36].

2004 yılı başlarında European Nickel PLC firması tarafından, Bosphorus Nickel Madencilik Ticaret A.Ş. adı altında Manisa-Çaldağ'da atmosferik yığın liçi pilot tesisi kurulmuştur. Ancak sülfürik asitin toprak ile doğrudan teması dolayısıyla yaşanan tepkiler ve çevresel izin süreçleri, projenin ticarileşemeyerek durdurulmasına sebep olmuştur. Atmosfere açık yığın liçi proseslerinde gerekli önlemler alınmadığı takdirde cevher yığınları üzerinden meydana gelebilecek asit yağmurları özellikle çevredeki tarım alanları için zararlı olabilmektedir. Dolayısıyla Zorlu Holding bünyesinde yer alan Meta Nikel Kobalt A.Ş. firması tarafından Çaldağ bölgesine komşu olan Gördes'te lateritik nikel cevherlerinin işlenmesi için yüksek basınçlı asit liçi teknolojisine sahip tesisin 2006 yılında kurulum faaliyetleri başlamıştır. Firma 10 bin ton/yıl nikel eşleniği ara ürün konsantresi üreterek ihracat yapmakta ve Türkiye'nin tek nikel üretim tesisi olarak günümüzde hala ticari faaliyetlerini sürdürmektedir. [2, 37].

2.3. Nikelin Genel Özellikleri ve Kullanım Alanları

Periyodik cetvelde sembolü “Ni” olan nikelin atom numarası 28 ve molekül ağırlığı 58,71 gramdır. Geçiş metalleri arasında 8B grubunda yer alan nikel, 1455°C erime noktası, 2730°C kaynama noktası, 25°C'de 8,90 g/cm³ ve erime noktasında sıvı haldeyken 7.81 g/cm³ özkütleyle sahiptir. Klorür, sülfat, nitrat gibi farklı formlarda tuzları halinde çözünebilmektedir. En yaygın yükseltgenme değeri +2'dir, ancak 0, +1, +3 ve +4 değerlerine de nadiren rastlanmaktadır [38].

Endüstride yüz binlerce üründe kullanımı ile nikeli vazgeçilmez kılan fiziksel ve kimyasal özellikleri bulunmaktadır. Yüksek erime noktası, korozyona ve oksitlenmeye karşı dayanıklılığı, dövülmeye uygun ve kolay şekillendirilebilir olması, farklı metaller ile alaşımlamaya uygunluğu, oda koşullarında manyetik özelliğe sahip olması, elektrokaplama yapılabilmesi ve elektrolitik olarak metalik formda eldesi, katalitik özelliklere sahip olması ve tamamen geri dönüştürülebilir olması yaygın olarak tercih edilmesine sebep olan başlıca özellikler arasında yer almaktadır. Nikel, gümüşü beyaz, parlak bir görünüme sahip, doğal olarak oluşan metalik bir elementtir. Dünyadaki en yaygın beşinci element olup yer kabuğunda yaygın olarak bulunur. Çizelge 2.2’de yer yüzünde bulunan başlıca nikel mineralleri yer almaktadır [39].

Çizelge 2.2. Yer kabuğundaki başlıca nikel mineralleri

Mineral	Formül	Nikel içeriği, %
<i>Arsenitler</i>		
Nikelin	NiAs	43,92
Rammelsberjit	NiAs ₂	28,15
Gersdorfit	NiAsS	35,42
Anaberjit	((Ni) ₃ (AsO ₄) ₂ .8H ₂ O)	29,40
<i>Antimonitler</i>		
Breyithoptit	NiSb	32,53
<i>Silikat ve oksitler</i>		
Garniyerit	(Ni,Mg) ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	<24
Limonit	(Fe,Ni)O(OH).nH ₂ O	düşük
<i>Sülfidler</i>		
Pentlandit	(Ni,Fe) ₉ S ₈	34,22
Milerit	NiS	64,67
Heazlevudit	Ni ₃ S ₂	73,30
Polidimit	Ni ₃ S ₄	57,86
Siejenit	(Co,Ni) ₃ S ₄	28,89
Violarit	Ni ₂ FeS ₄	38,94

Çizelge 2.3’te ise lateritik nikel cevherlerine ait başlıca mineraller Şekil 2.2’deki bölgelere göre yer almaktadır [40].

Çizelge 2.3. Başlıca lateritik nikel mineralleri

Mineral	Formül	Nikel içeriği, %
<i>Peridotit bölge</i>		
Olivin	$(\text{Mg,Fe,Ni})_2\text{SiO}_4$	0,25
Ortopiroksen	$(\text{Mg,Fe,Ni})\text{SiO}_3$	0,05
Serpantin	$(\text{Mg,Fe,Ni,Al,Zn,Mn})_{2-3} (\text{Si,Al,Fe})_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	0,25
<i>Saprolit bölge</i>		
Nikelli serpantin	$(\text{Mg,Fe,Ni})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	1-10
Kuvars	SiO_2	0-5
<i>Geçiş bölgesi</i>		
Nontronit	$(\text{Ca,Na,K})_{0,5}\text{Fe}^{3+}, \text{Ni, Mg, Al})_4(\text{Si, Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	0-5
<i>Limonit bölge</i>		
Götit	$(\text{Fe,Al,Ni})\text{OOH}$	0-0,15
Asbolan	Ni,Co,Fe,Mn oksit	1-10

Nikel ilk olarak 1751 yılında İsveçli kimyager Axel Cronstedt tarafından bir element olarak tanımlanmıştır. 19. yüzyılda kaplamada ve alaşımlarda özellikle bakır ve çinko ile birlikte kullanılmaya başlanmıştır. İlk olarak 1857'de ABD'deki madeni paralarda bakırla nikel alaşımı olarak, 1881'de de İsviçre'de madeni paralar için nikel saf olarak kullanılmıştır. Farklı oranlarda nikel, krom, demir metallerinin birleşimiyle paslanmaz çelikler ise 20. yüzyılın başlarında keşfedilmiştir. Yüksek mukavemet ve korozyona karşı direnç gerektiren özellikle havacılık ve savunma sanayii gibi alanlarda nikel karşı geçtiğimiz yüzyılda güçlü bir talep artışı yaşanmıştır ve günümüzde de hala devam etmektedir. Üretilen nikelin yaklaşık %69'u paslanmaz çelik üretiminde kullanılmaktadır. Geriye kalan %15'i çelik ve demir dışı alaşımlarda, %8'i kaplama endüstrisinde, %3'ü ise dökümhanelerde ve dökümlerde, %3'ü taşınabilen ve taşınamayan elektroniklerin bataryaların ve elektrikli otomobillerde, %2'si ise kimyasal, katalizör ve boya sanayiinde kullanılmaktadır. Bugün anahtar, fermuar, kolye, ortopedi malzemeleri, gözlük çerçeveleri, pil ve bataryalar gibi günlük hayatta kullanılan birbirinden farklı bir çok malzemede nikelin yeri vardır [41].

2.4. Nikel Sülfatın Genel Özellikleri ve Kullanım Alanları

Bilindiği üzere teknoloji gelişmeye devam ettikçe ve elektronik aletler hayatımızın vazgeçilmez birer parçası haline dönüştükçe lityum iyon bataryaların da yeri azımsanamayacak derecede önem kazanmıştır. Nikel sülfat da batarya endüstrisi için büyük

önem taşıyan bir kimyasaldır. Bataryaların katot aktif malzemelerinin üretimi, bataryanın kompozisyonuna ve içerdiği diğer metallere göre değişiklik göstermekle beraber yaygın olarak birlikte çöktürme metodu ile yapılmaktadır. Örneğin NMC 622 tipi bir batarya için nikel, kobalt ve mangan sülfat bileşikleri uygun oranlarda sulu ortamda çözülür ve uygun çöktürücü ajan ile tümü birlikte çöktürülür. Elde edilen çökeltiye prekürsör adı verilir. Sonra bu prekürsöre lityumlama işlemi yapılarak bataryanın katot aktif maddesinin eldesi gerçekleştirilmiş olur. Tıpkı nikel sülfat gibi mangan ve kobalt için de sülfat formlarının prekürsör eldesinde kullanılmasıdaki temel sebep çözünürlüklerinin yüksek olmasıdır [42].

Nikel sülfat yapı olarak susuz, 6 mol sulu ve 7 mol sulu olmak üzere farklı formlarda sentetik olarak elde edilebilmektedir. Doğada kendiliğinden çok nadir olarak retgersit ((Ni.Mg.Fe)SO₄.6H₂O), morenosit ((Ni.Mg.Fe)SO₄.7H₂O) ve dwornikit ((Ni.Fe)SO₄.H₂O) olarak bulunabilmektedir [43].

Batarya endüstrisi için büyük önem taşıyan ve yaygın olarak üretimi gerçekleştirilen 6 mol sulu nikel sülfat heksahidrat (NiSO₄.6H₂O) hem lateritik hem de sülfürlü cevherlerin hidrometalürjik yöntemlerle işlenmesi ile elde edilmektedir. Bu tesislerde nikel, ara ürün konsantresi olarak elde edilir. Tetraonal yapıdaki NiSO₄.6H₂O kristalleri 262,85 g molekül ağırlığı ve 2,07 g/cm³ özkütleyle sahip olup yeşil-mavi rengindedir. Alkolde çözünürlüğü bulunmazken 20°C’de 100 ml suda 44,4 g çözünürlüğe sahiptir [44].

Piyasada ticari olarak kabul gören batarya kalitesinde NiSO₄.6H₂O (≥%22 Ni) elde etmek için ilave saflaştırma yöntemleri gerekmektedir [8, 45]. İçeriğinde bulunan çeşitli safsızlıklara bağlı olarak elde edilen NiSO₄.6H₂O ürünü düşük, ortalama ve en yüksek kalite olarak sınıflandırılır [46]. Çoğu durumda, ara konsantre yeniden liç edilerek nikel sülfatın sıvı ortama alınması ve safsızlıklarından seçimli olarak ayrılabilmesi için solvent ekstraksiyonu ile iyon değişimi gibi saflaştırma yöntemlerinin uygulanmasından sonra nispeten saf nikel sülfat çözeltileri elde edilmektedir [47, 48]. İstenen ürün kalitesine ulaşmanın en önemli adımlarından biri, ürünün kristalize edilerek katı halde elde edildiği son adımdır. Bu adım için yaygın olarak sırasıyla buharlaştırma ve soğutma adımlarından meydana gelen geleneksel kristalizasyon yöntemi uygulanır [49].

Ekonomik faaliyetlerin coğrafyası ve dinamiklerine odaklanarak The Massachusetts Institute of Technology (MIT) tarafından geliştirilmiş olan bir çevrimiçi veri toplama ve

dağıtım platform olan OEC'nin (The Observatory of Economic Complexity) 2019 verilerine göre nikel sülfat dünyada toplam 668 Milyon \$'lık pazar hacmine sahiptir. İhracatçılar arasında %37,4'lik pay ile Çin ilk sırada yer alırken, ithalatçılar arasında ilk sırada %50'lik par ile Japonya bulunmaktadır. 2018 ve 2019 yılları arasında yapılan karşılaştırmalara göre ihracat hacmini artıran ülkelerin Güney Kore, Çin, Güney Afrika, Avustralya ve İsveç olduğu, ithalat hacmini artıran ülkelerin ise Japonya, Kanada, Finlandiya, Hindistan ve Endonezya olduğu görülmüştür. Nikel sülfatın batarya kimyasalları sektöründe önemli bir yere sahip olduğu düşünüldüğünde hem ithalat hem ihracat verileri Çin ve Japonya'nın bu sektördeki hakimiyetini göstermektedir [50].

3. LATERİTİK NİKEL CEVHERLERİNİN İŞLEME YÖNTEMLERİ

Lateritik nikel cevherleri karmaşık bir mineralojiye sahiptir ve nikel genellikle farklı mineral fazlarının içinde ince tanecikler şeklinde dağılmış vaziyette bulunur. Dolayısıyla nikelin serbestleşebilmesi için çeşitli ön zenginleştirme basamaklarından geçirilmesi cevherin işlenmesi neticesinde elde edilecek verimleri olumlu yönde etkilemesi bakımından önemlidir. Öğütme ve boyutlandırma işlemleri fiziksel ön zenginleştirme yöntemleri arasında en yaygın kullanılan yöntemlerdir. Geleneksel bilyalı öğütmeye kıyasla karıştırmalı öğütme ile seçimlilik sağlanarak değerli minerallerin serbestleşireceği belirtilmektedir. Cevherin öğütülme derecesi arttıkça tanecikler hafifleyecek, yüzey alanı ve viskozitede artış gerçekleşecektir. Dolayısıyla cevher karakterine özgü uygun tane boyutu için karakterizasyon çalışmaları yapılmasına endüstride önem verilmektedir [40].

Silisli götit minerallerinin karıştırmalı öğütme ile farklı boyutlara öğütülmeleri neticesinde serbestleşme davranışlarının incelendiği bir çalışmada 38 μm 'den düşük tane boyutlarının değerli element içeriği açısından daha zengin olduğu görülmüş ve 38 μm üzerindeki kısmın ise daha düşük tenörlere sahip ıskarta (reject) olarak adlandırılabilceği belirtilmiştir. Cevherdeki nikel tenörü, öğütme ve boyutlandırma sonrasında %0,73'ten %1,3'e çıkarılarak %76,8 oranında zenginleştirilebilmektedir. Bu sırada nikel ile birlikte magnezyum da zenginleşirken, silisli kısım cevherden görece uzaklaştırılabilmektedir. Cevherde reject olarak nitelendirilen görece düşük tenörlü olan elek üstü kısım, ilerleyen bölümlerde bahsedilecek olan yığın liçi yöntemine tabi tutulabilir veya metal fiyatlarında artış gerçekleştirildiğinde mevcut sistemde hammadde olarak değerlendirilmek üzere stoklanabilir. Bu fiziksel zenginleştirme işleminde nikelin elek üstü ve elek altında kalan kısmının kütesel değerinin ekonomik karşılığı iyi analiz edilmelidir. Aksi takdirde öğütme işlemi ekonomiklikten uzaklaşabilir [51].

Gravimetrik (yerçekimi ile) ayırma, elektrostatik ayırma, manyetik ayırma, kavurma, flotasyon (yüzdürme) gibi çeşitli fiziksel yöntemlerin de ön zenginleştirme amacıyla uygulanabilseler de nikel lateritlerinin karmaşık mineralojisi dolayısıyla öğütme ve boyutsal sınıflandırma ile seçimlilik sağlanan ön zenginleştirme yöntemi günümüzde ticari olarak uygulanan en yaygın ve en ekonomik yöntemdir [52]. Ancak unutulmamalıdır ki teknoloji sürekli olarak gelişmekte ve cevher de canlı bir mekanizma olarak görülmektedir. Tesislerde ekonomik şartlar elverdiğince geniş sondaj çalışmaları yapılsa da cevher sahasına tamamen

hâkim olmak ve uzun vadeli öngörülerde bulunmak madencilik sektöründe oldukça zordur. Cevher tenörlerinde bölgeden bölgeye değişiklikler olabilir ve günümüzde ekonomik görülmeyen bir zenginleştirme yöntemi ileride sermaye ve işletme yatırımlarını karşılayacak getiriye sahip avantajlı bir yöntem haline dönüşebilir. Dolayısıyla cevher karakterizasyonuna göre literatürdeki zenginleştirme yöntemlerinin belirli aralıklar ile değerlendirilmesinde fayda vardır.

Düşük tenörlü cevherlerin geçmişte işlenmesinin ekonomik görülmediği ancak geliştirilen teknolojiler ile artık günümüzde düşük tenörlü nikel cevherlerinin de verimli ve ekonomik şekilde işlenebildiği bu duruma örnek olarak verilebilir. Tenörü yüksek olan cevherlerin tercih edilerek kurutma, kalsinasyon/indirgeme, kavurma ve ergitme basamaklarını içeren geleneksel yöntemlerin kullanıldığı pirometalürjik yöntemlere alternatif olarak atmosferik ve yüksek basınçlı liç yöntemleri ile yığın liçini içeren hidrometalürjik yöntemler geliştirilmiştir. Her iki yöntemin birleşimi olan Caron prosesi ise piro-hidrometalurjik yöntemler arasında yer almaktadır. Bu yöntemlere ek olarak son zamanlarda çevre bilincinin git gide önem kazanmasıyla bakterilere dayalı biyolojik liç yöntemleri de uygulanmakta ve geliştirilmeye devam etmektedir [53, 54].

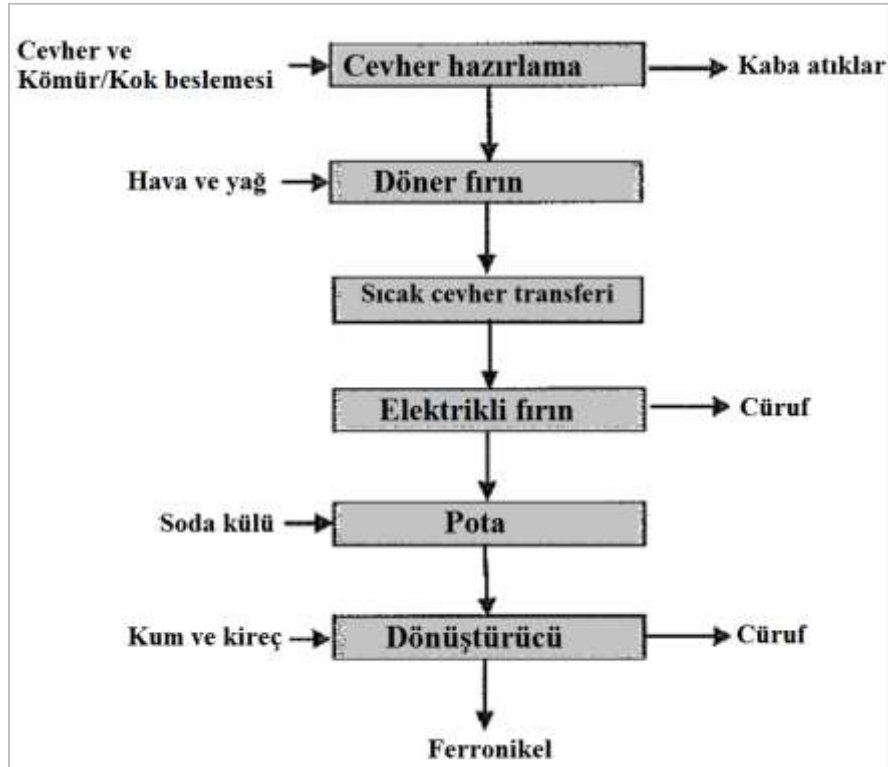
Çizelge 2.3'te detaylandırılmış olan çeşitli kimyasal ve mineralojik özelliklere sahip laterit profilinde yer alan minerallerin teknik ve ekonomik olarak işleme yöntemleri de değişkenlik göstermektedir. Örneğin kırmızı limonitler için en uygun işleme yöntemi olarak yüksek basınçlı liç yöntemi tercih edilirken, sarı limonit için bunun yanında Caron prosesi de uygun olarak görülür. Geçiş bölgesi için atmosferik liç, yığın liçi, biyolojik liç ve pirometalurjik yöntemler uygulanabilirken serpantin/garniyerit için yalnızca pirometalurji tercih edilir [55].

3.1. Pirometalürjik Yöntemler

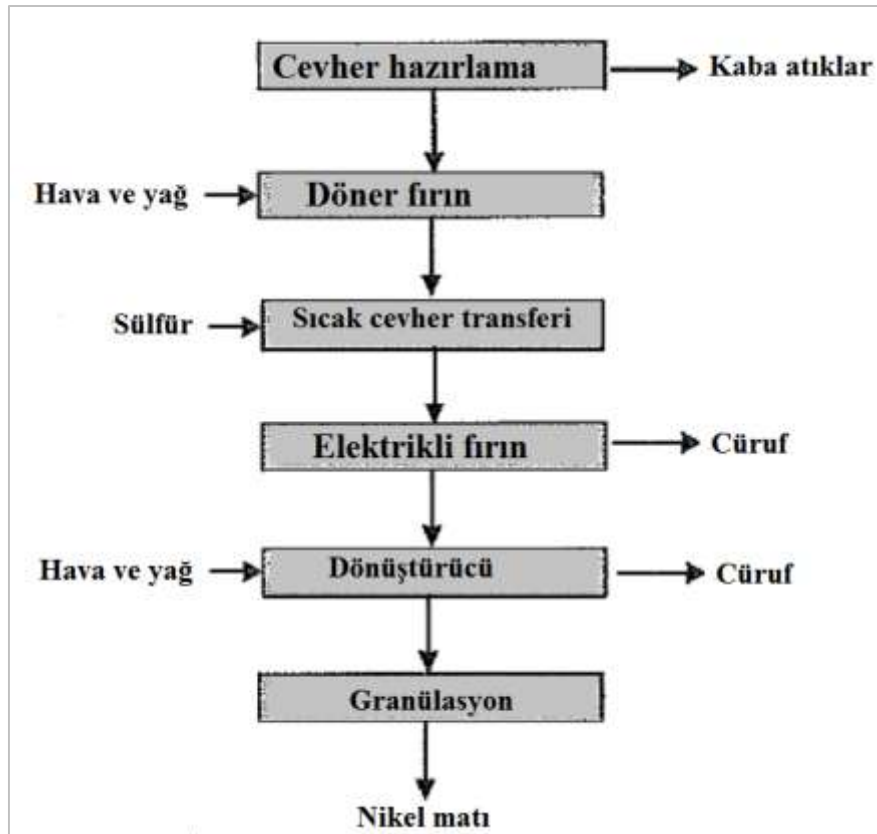
Pirometalurjik süreçler, nikelin yüksek sıcaklıklı döner fırın-elektrikli fırın kullanılarak enerji yoğun teknikler ile rafine edildiği süreçleri içermektedir. Yüksek nikel ($>1\%$), magnezyum ($10-15\%$) ve düşük demir ($13-20\%$) ile saprolit cevherlerinin işlenmesinde tercih edilen yöntemlerdir. Genelde kurutma, kalsinasyon/indirgeme, kavurma ve ergitme basamaklarını içerir. Bu teknoloji, ferronikel veya nikel mat üretimi için iyi bilinen, güvenilir ve yaygın olarak uygulanmaktadır. Pirometalurjik süreçlerde demir oksitlerin

metalik demire indirgenmesini önlemek zordur, bu nedenle pirometalurji ürünleri genellikle ferro-nikel alaşımlarıdır. Nikeli ferronikelden ayırmak ve saf metalik nikel elde etmek ise maliyetli bir işlemdir. Nikel ve demir, paslanmaz çeliğin ana bileşenleridir. Bu nedenle, nikel ve demir formundaki ferronikel paslanmaz çelik endüstrisinde yaygın olarak kullanılabilir. Çin, ülkesinde atıl vaziyetteki yüksek sıcaklık fırınları içeren tesislerinde yapmış olduğu modernizasyonlar sonrasında artan paslanmaz çelik üretimi ile dünyanın en büyük nikel tüketicilerinden biri haline gelmiştir. Yerli sülfürlü nikel cevheri kaynakları tükenmek üzere olduğundan lateritik cevherlerin ithal edilmesi Çin ekonomisi için büyük önem taşımaktadır [56].

Şekil 3.1’de temel basamakları verilen, döner fırın - elektrikli fırın kullanılan ferronikel üretim prosesinde cevher kömür veya kok ile karıştırılarak kurutulur ve döner fırında 900-1000°C’de kalsine edilir. Bu aşamada demir ve nikelde bir miktar ön-indirgenme meydana gelebilir. Kalsine daha sonra, ferronikel oluşturmak üzere tüm nikel ve demirin yaklaşık %60-70’i indirgenmek üzere 1550°C’de bir elektrikli fırında ekstra kömür veya kok ile ergitilerek ferronikel elde edilir. Kalan demir, magnezyum ve silika cüruf olarak ayrılır. Ferronikel daha sonra kükürt, karbon, silikon, krom ve fosfor gibi safsızlıklarından arındırılarak rafine edilir. Kükürt önce bir pota içinde soda külü eklenerek uzaklaştırılır ve kükürten arındırılmış ferronikel, diğer safsızlıkları gidermek ve doğrudan paslanma çelik sektöründe kullanılabilecek yaklaşık %25 nikel içeren nihai bir ferronikel ürünü üretmek bir dönüştürücüde kum ve kireç ile muamele edilir. Klasik bir pirometalurji prosesinde beslenen cevher tenörüne göre değişmekle birlikte %15-25 Ni içeren ferronikel ürünleri elde edilmektedir. Nikel %90 verim ile kazanılırken kobalt büyük oranda cürufıta kaldığından bu yöntemler ile kobalttan ekonomik bir getiri elde etmek pek mümkün değildir. Şekil 3.2’de ise pirometalurjik yöntemlerin bir diğer ürünü olan nikel matının temel üretim basamakları yer almaktadır. Bu proseste nikel matı, kalsine edilmiş ve indirgenmiş cevhere elementel kükürt veya pirit formundaki kükürt eklenmesiyle elde edilebilir. Sülfür ilavesi sonrası elektrikli fırına beslenen ve daha sonra hava beslemesine tabi tutulan ürün %77-78 nikel, %21-22 kükürt ve %1’den az demir içeren nihai nikel matı ürününe dönüştürülür. Bir nikel matı üretmek için en uygun cevherler, nispeten yüksek Fe/Ni oranı yaklaşık 6 ve SiO₂/MgO oranı 1,8-2,2 olan cevherlerdir [55].



Şekil 3.1. Ferronikel üretimi için tipik akım şeması



Şekil 3.2. Nikel matı üretimi için tipik akım şeması

Pirometalurjinin başlıca avantajları:

- Süreç basit ve kendini kanıtlamıştır.
- Yüksek magnezyum ve yüksek nikel içeren cevherler işlenebilir.
- Nikel geri kazanımları %90 oranında olup yüksektir.
- Proses artıkları taneciklidir ve kolaylıkla bertaraf edilebilir.
- Kullanılan reaktifler genellikle ucuzdur ve temini kolaydır.

Başlıca dezavantajları:

- Yatırım maliyetleri yüksektir.
- Enerji tüketimi yüksektir ve prosesin ekonomisi enerji maliyetinden kolay etkilenebilir durumdadır.
- Magnezyumu yüksek cevherler beslemeleri gerektirir ve SiO_2/MgO oranının korunabilmesi için cevher harmanlaması gerekir.
- Kobaltın ayrı bir ürün olarak geri kazanımı mümkün olmamaktadır.

Dezavantajlarına rağmen pirometalurjik yöntemlerin uygulandığı izabe tesisleri günümüzde hala lateritlerden üretilen nikelin önemli bir bölümünü oluşturmaktadır ve bu yöntem kullanılarak projeler geliştirilmeye devam etmektedir. Mevcut proseslere örnek olarak Endonezya'da Cerro Matoso (Hanna, BHP Billiton, Columbia), Doniambo (Eramet, Yeni Kaledonya), Pomalaa (Aneka Tambang) ve Soroako (PT Inco), Rusya'da Norinickel (Norilsk Nickel) ve Brezilya'da Onça Puma (Vale Inco) gösterilebilir. Yeni Kaledonya'daki Koniambo (Xstrata Nickel) tesisi de gelişmiş tesisler arasında yer almaktadır. Ayrıca Filipinler, Endonezya ve Yeni Kaledonya'dan ithal edilen cevheri işleyen çok sayıda Japon izabe tesisi de bulunmaktadır. Ülkemizde nikelin pirometalurjik yöntemlerle kazanımı ile ilgili endüstriyel bir uygulama bulunmamaktadır [55].

3.2. Hidrometalurjik Yöntemler

Temel prensip olarak cevherin sıvı kimyasallar ile muamelesine dayanan hidrometalurjik yöntemler katı-sıvı özütlemesini (ekstraksiyon) ifade etmektedir. Bu yöntemler ile değerli metallerin cevherden ayrılması, zenginleştirilmesi veya geri dönüştürülerek kazanılması amaçlanır. Dünyadaki lateritik cevherlerin yaklaşık %60'ına hidrometalurjik yöntemler

uygulanır. Bu yöntemler de basınçlı asit liçi, atmosferik liç ve yığın liçi olmak üzere cevherin mineralojik yapısına göre tercih edilen üç alt yöntemle ayrılmaktadır.

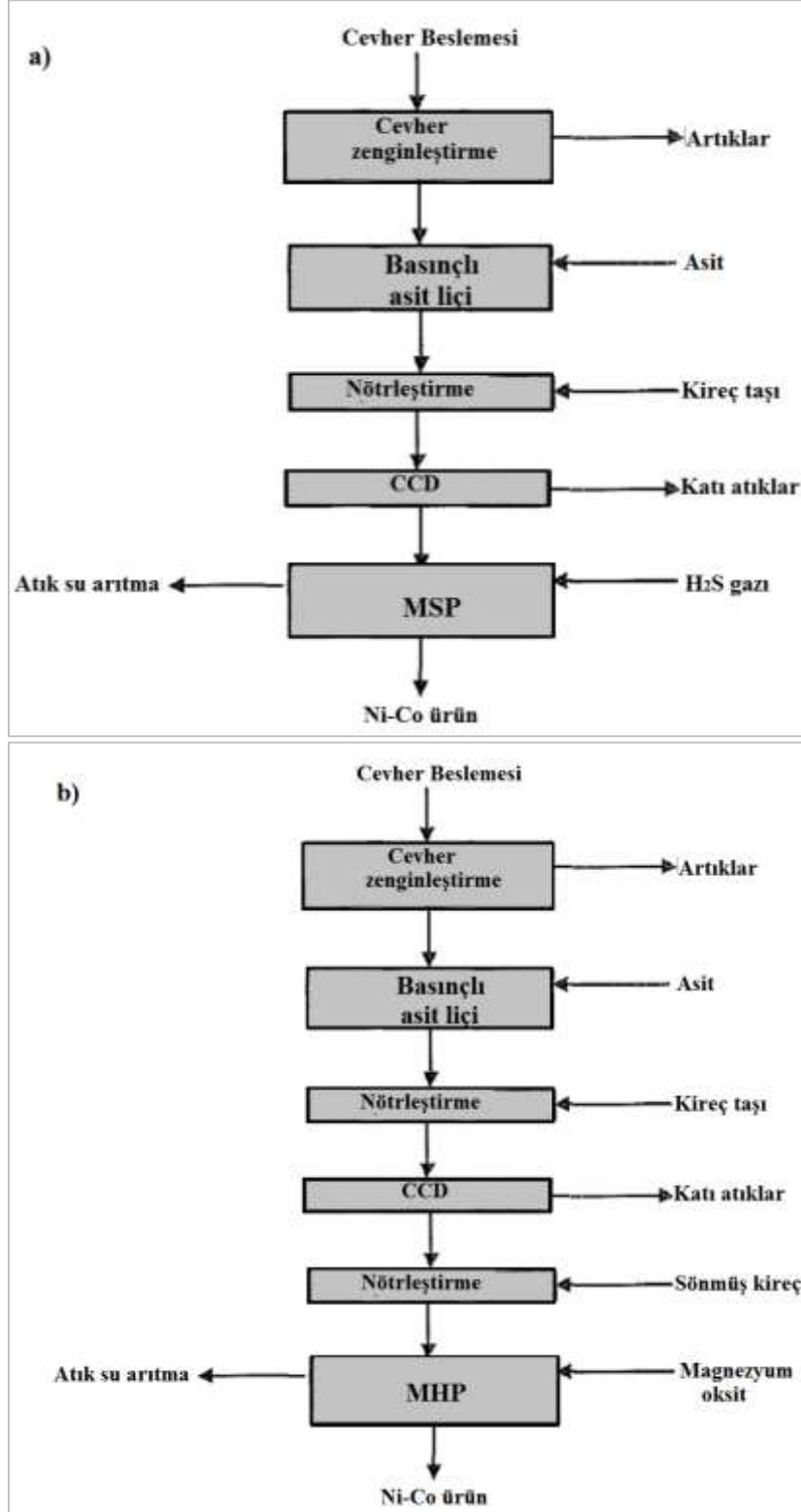
3.2.1. Basınçlı asit liçi

Bu yöntemin uygulanması için en uygun cevher türü olarak limonit cevherler tercih edilmektedir. 40 - 45 bar arası değerlerde basınçlı reaktörlerde 240-270°C’de belirli katı/sıvı oranlarına göre suyla çamurlaştırılan cevherin sülfürik asit ile reaksiyona girmesiyle gerçekleştirilen bu prosesler buhar ve enerji bakımından maliyetlidir ancak liç sırasında çözünen demir tüketmiş olduğu asitin önemli bir kısmını Eş.3.1, Eş.3.2 ve Eş.3.3 uyarınca yüksek sıcaklık ve basıncın etkisiyle geri verir. Bu yöntem kullanıldığında asit tüketimi diğer yöntemlere kıyasla daha düşüktür [57].



60-90 dakika arası hızlı reaksiyon sürelerinde cevherden kazanılması hedeflenen nikel ve kobalt gibi metaller %90-95 oranında çözülerek sıvıya alınır. İstenmeyen ve sıvı ortama geçmiş olan alüminyum, demir, krom gibi metallerin uzaklaştırılması için pH’a dayalı olarak kademeli nötrleştirme işlemleri uygulanır. Sonrasında süspansiyon haldeki çamurun katı-sıvı ayrımının sağlandığı aynı zamanda liç katısının da yıkanarak nikel ve kobalt bakımından zayıf bir çözelti eldesinin gerçekleştiği ters akımlı yıkama (Counter Current Decantation-CCD) işlemi uygulanır. Bu uygulamalarda kimi zaman çöktürmeyi ve katı-sıvı ayrımını kolaylaştıran polimer bazlı kimyasallar kullanılabilir. Artık büyük oranda sıvıda bulunan nikel ve kobalt bakımından zengin çözeltiden hem hidroksit hem de sülfür formunda çöktürülerek karışık sülfürlü çökelti (Mixed Sulphide Precipitation-MSP) ve karışık hidroksitli çökelti (Mixed Hydroxide Precipitation-MHP) ürünleri elde edilebilir. Her iki farklı ürün eldesi yöntemi için tipik proseslere ait akım şemaları Şekil 3.3’te verilmiştir. Basınçlı liç sonrası ortamda 40-45 g/L arası serbest asit bulunur. Bu asit kireç ilave edilen basamaklarda nötrleştirilir. Tipik bir basınçlı liç prosesinde asit tüketimi 1 ton cevher başına

350-500 kg arası değişir. Özellikle alüminyum ve magnezyum başta olmak üzere asit tüketimini artıran unsurlara bağlı olarak bu değer artıp azalabilir [57, 58].



Şekil 3.3. Nikel ve kobalt çökelti eldesi için tipik basınçlı asit liçi akım şeması a) sülfürlü çökelti, b) hidroksitli çökelti

MHP eldesinde çöktürme ajanı magnezyum oksite alternatif olarak farklı kimyasallar da kullanılabilir. Ancak her birinin farklı dezavantajları bulunduğundan henüz endüstride en yaygın ajan magnezyum oksittir. Örneğin sodyum hidroksitin fiyat yüksekliği, sodyum karbonatın düşük seçimliliği, kirecin ürünün nikel oranını azaltacak miktarda CaO içermesi ve ayrıca ortama sülfat kattığı için amonyak rafinerileri tarafından istenmemesi gibi nedenler dolayısıyla yaygın kullanımları bulunmamaktadır [8].

Basınçlı liç başlıca avantajları:

- Görece düşük nikel tenörüne sahip (<%1,5) lateritik cevherler için uygundur.
- Nikel ve kobalt liç verimleri yüksektir ve gerekirse nikel ve kobaltın ayrı ürünler olarak kazanımı mümkündür.
- Demirin hidrolizi dolayısıyla asit tüketimi düşüktür.
- Bu tür proseslerin uygulandığı işletmelerde sülfürik asit üretiminin de işletmede gerçekleştirilmesi, gerekli olan enerji, buhar ve elektrik tedariki için olumlu bir katkı sağlar.
- Cevher kurutma ve kalsine etme gibi enerji yoğun işlemler ortadan kalkar.
- Bazı cevherlerin işlenmeden önce yalnızca eleme yoluyla tenörlerinin artırılması mümkündür.

Başlıca dezavantajları:

- Yüksek konsantrasyonlarda asit tüketen gang mineralleri olarak nitelendirilen ticari olarak değerli görülmeyen kuvars, kalsit, feldispat gibi minerallerini içeren saprolitik cevherlere ekonomik olarak uygulanamamaktadır.
- Basınçlı asit liçi ekipmanlar için aşındırıcı bir prosestir ve fiyatı yüksek inşaat malzemeleri ile kapsamlı ve maliyetli bakım-onarım gerektirir.
- Liç sıvısındaki yüksek safsızlık seviyeleri, karışık bir hidroksitli veya sülfürlü çökelti ara ürünlerinden rafine nikel ve kobalt ürünlerinin üretimi için ilave maliyetlere gereksinim duyulur.
- Liç işleminin sonunda ortamda kireç ile nötralize edilmesi gereken fazla miktarda serbest sülfürik asit kalır.

- Proses sonunda bertaraf edilmesi, geri dönüştürülmesi veya yan ürünlere dönüştürülmesi gereken büyük miktarda magnezyum sülfat içeren atık oluşur. Bunun için büyük hacimli atık depolama havuzlarının olması gerekir.

Otoklav teknolojisindeki ve aside dayanıklı malzemelerdeki gelişmeler, daha yüksek enerji maliyetleri ve düşük kükürt maliyetleri ile bazı projeler için nispeten ucuz sülfürik asidin bulunması dolayısıyla son 10-15 yılda basınçlı liç işleminin popüleritesi oldukça artmıştır. Bu teknolojinin dünyada uygulanmakta olduğu proseslere örnek olarak Goro (Yeni Kaledonya), Ambatovy (Sumitomo, Madagaskar), Murrin Murrin (Minara-Glencore, Avustralya), Coral Bay (Sumitomo, Filipinler), Ravensthorpe (First Quantum, Avustralya), Taganito (Nickel Asia, Filipinler), Ramu (Metallurgical Corporation of China, Papua Yeni Gine), Nor Nickel (Norilsk Nickel, Rusya), Moa Bay (Sherrit, Küba), Meta Nikel Kobalt (Zorlu Holding, Gördes) gösterilebilir.

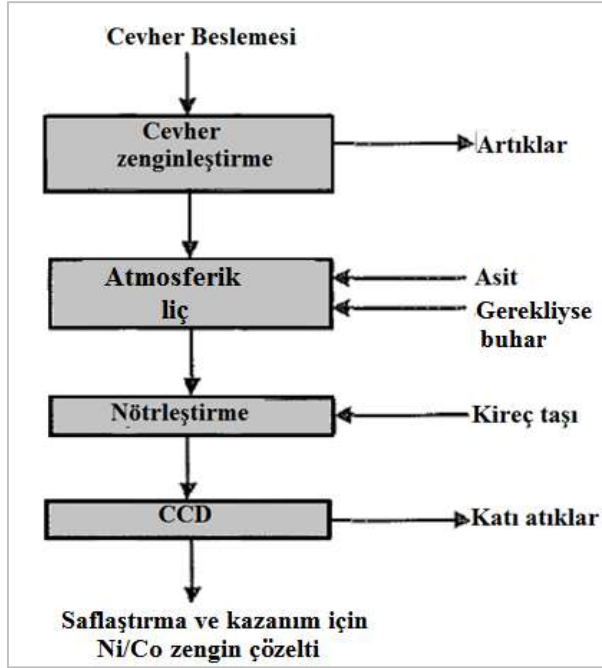
3.2.2. Atmosferik liç

Basınçlı asit liçinin ekonomik açıdan uygulanabilir oluşu kullanılan titanyum kaplı otoklavların hem yatırım hem de işletme maliyetlerinin yüksek olması dolayısıyla, kullanılan cevher kalitesine önemli ölçüde bağlıdır. Atmosferik liç ise açık kaplarda veya kapalı tanklarda gerçekleştirilir; bu nedenle otoklav ihtiyacını ortadan kaldırdığı için yatırım maliyeti çok daha düşüktür. Basınçlı liç sırasında çözünen demirin büyük bir kısmı yüksek sıcaklık ve basınç altında yeniden çökerek asitin ortama geri verilmesini sağlarken atmosferik liç, liç çözeltisinden seçici olarak çöktürülerek uzaklaştırılması gereken yüksek konsantrasyonlarda demir ve alüminyum içeren safsızlıkların yer aldığı yüklü liç çözeltisi (Pregnant leach solution-PLS) üretir. Bu durum da basınçlı liçin en önemli avantajlarından biri olarak görülür. Ancak basınçlı liç işletmelerinde karşılaşılan devreye alma sorunları sırasında atmosferik liçe olan yönelim artmıştır. Özellikle cevher tenörünün ve beslenen cevher miktarının yatırım ve işletme giderlerini dengeleyemediği küçük ölçekli cevher kütelleri için atmosferik liç daha çekici bir alternatif olmaktadır. Basınçlı liç ile ulaşılan nikel kazanım verimlerine ulaşılabilmesi için atmosferik liçte daha uzun liç süreleri ve daha fazla asit tüketimi gerekir. Cevherin mineralojisine göre değişkenlik gösteren asit tüketimi 1 ton cevher için 700-1000 kg aralığında olabilir. Basınçlı liç işlemlerinde de olduğu gibi asit tüketim miktarı cevherde asit tüketen mineraller arttıkça artabilmektedir [60]. Atmosferik liçin basınçlı liç ile endüstriyel ölçekte rekabet edebilmesi için nikel kazanım verimlerinin

artırılması, asit tüketiminin tolere edilebilir düzeylerde olması ve PLS'in daha düşük demir konsantrasyonlarına sahip olması gerekmektedir. Atmosferik liç de kendi içinde tank liçi, yığın liçi, yerinde liç ve kolon liçi olmak üzere farklı işleme yöntemlerine sahiptir.

Tank liçi

Genellikle saprolit ve geçiş bölgesi mineralleri için uygun olan bu yöntemde cevher sülfürik asit veya hidroklorik asit gibi konsantre bir mineral asit ile muamele edilir. Bu işlem 80-90°C sıcaklıklarda cevher çamurunun kaynama noktasının hemen altında, 24 saate kadar sürebilen atmosfer basıncı altında karıştırmalı tanklarda gerçekleştirilir. Bu işlem sırasında, kükürt dioksit veya başka bir uygun indirgeyici ajan, kobaltın da çözünmesine yardımcı olmak için liç ortamına eklenebilmektedir. Temel basamakları Şekil 3.4'te verilmiş olan atmosferik liç akım şemasında CCD sonrası kısım basınçlı liç işlemlerine benzer şekilde eldesi hedeflenen nihai ürün formuna göre (hidroksitli/sülfütlü) şekillendirilebilmektedir.



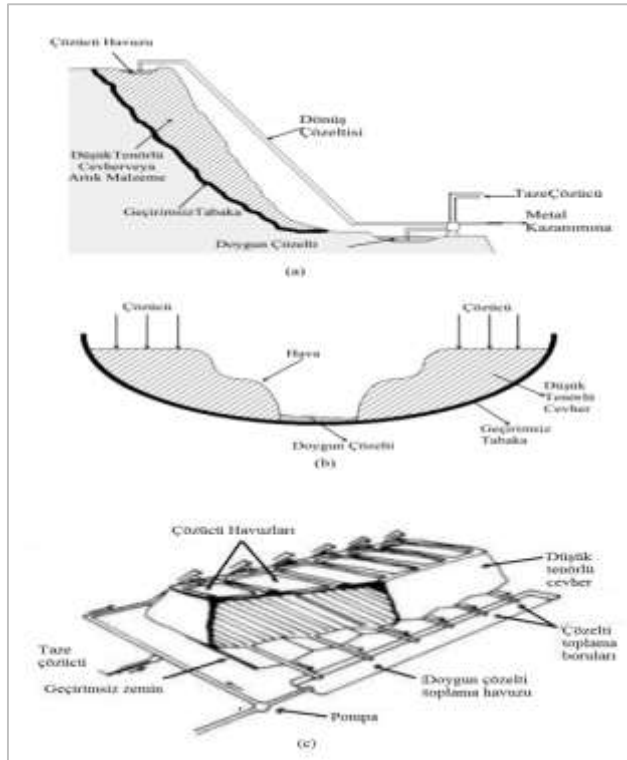
Şekil 3.4. Tipik atmosferik liç akım şeması

Yığın liçi

Yığın liçi yöntemi genellikle altın, gümüş, bakır ve uranyum gibi metallerin eldesi için uygulanırken 90'lı yıllarda Yunanistan'daki düşük tenörlü lateritik nikel cevherleri için

araştırmalar yapılmaya başlanmıştır. Yüksek hematit içeren limonit cevherler için uygulanabileceği belirtilen bu yöntemde atmosferik liç ve basınçlı liç kıyasla büyük reaktör hacimleri gerektirmediğinden cevher hazırlama proseslerinde düşük tenörlü olduğu için artık olarak ayrılan cevherlerin değerlendirilmesinde de kullanılabilmektedir. Bu yöntem yığınlar halinde geçirimsiz bir taban üzerinde istiflenen cevher ile sülfürik asitin püskürtme veya damlatma yöntemiyle muamele edilmesi sonrası asitin cevherden süzülerek geçirimsiz tabanda toplanması prensibine dayanır. 1 ton cevher başına 200-600 kg arası değişen asit tüketimi ile 120-150 gün boyunca süren tipik bir proste nikel ve kobalt cevherden liç edilerek süzüntüye %65-85 verim ile alınabilmektedir. Farklı zeminlerde gerçekleşen yığın liçi uygulamaları Şekil 3.5'te yer almaktadır.

Enerji gereksinimi ve ilk yatırım maliyeti diğer hidrometalurjik uygulamalara göre nispeten daha düşük olsa da yığın liçi uygulamalarında çevresel gereklilikler dolayısıyla yatak geçirgenliğinin iyi korunması, asit tüketiminin kontrolü, yağışlı ortamlarda su yönetimi, demir, alüminyum, magnezyum gibi safsızlık metallerinin kontrolü gibi zorluklar bulunmaktadır. Basınçlı liç ve atmosferik liç kıyasla asit tüketimi daha yüksek ve nikel-kobalt kazanım verimleri daha düşüktür ve neredeyse aylar süren proseslerdir.

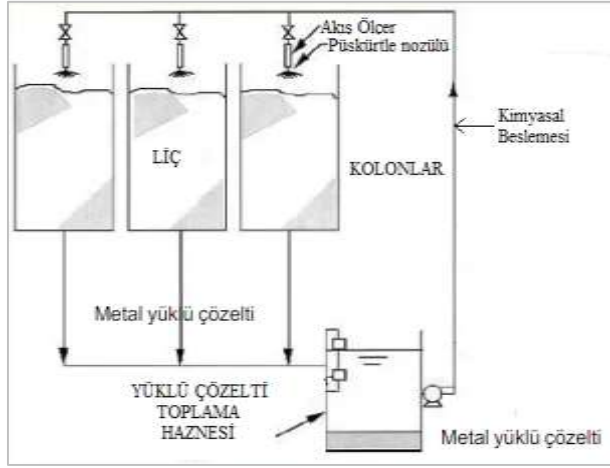


Şekil 3.5. Çeşitli yığın liçi yöntemleri a) tepe yamacında yığın liçi, b) çukurda yığın liçi, c) düz zeminde yığın liçi

Dünyada bu uygulamaya örnek olarak ticari faaliyet göstermekte olan Murrin Murrin (Minara-Glencore, Avustralya) ve Yuanjiang (Yuanjiang Nickel, Çin) tesisleri gösterilebilir. Yılda 1,5 milyon tonun üzerinde cevher işlenen Murrin Murrin tesisinde yığın liçi uygulaması basınçlı liç tesisine başarılı bir şekilde entegre edilmiş vaziyettedir. Basınçlı liç devresinde bakım-onarım dönemlerinde veya çevrim ile ilgili sorunlar olduğunda kullanılır. Yuanjiang tesisi ise küçük ve bağımsız bir nikel tesisi olup 2007-2014 yılları arasında metal eşleniği olarak 10.000 ton nikel üretimi gerçekleştirilmiştir. Bunların yanı sıra pilot ölçekli çalışmaların yapıldığı Acoje (European Nickel, Filipinler), Cerro Matoso (BHP Billion, Kolombiya) ve Vale, Anglo American ve Xstrata firmalarının birlikte gerçekleştirmiş olduğu testler mevcuttur. Ülkemizde ise yığın liçi uygulamasına örnek olarak Manisa-Turgutlu-Çaldağ bölgesinde İngiliz menşeli European Nickel firmasıyla birlikte Çaldağ Nikel Madencilik, 2004 yılında yapılan çalışmalar neticesinde bir pilot tesis kurulumu gerçekleştirmiştir. Yıllık nikel üretim kapasitesinin 20 bin ton olması planlanan tesis için 1.000.000 ton/yıl sülfürik asit üretim kapasitesine sahip bir sülfürik asit tesisin de kurulumu planlanıyordu ancak ÇED rapor süreçlerinde yaşanan olumsuzluklar dolayısıyla tesis faaliyete geçememiştir [20, 62].

Kolon liçi

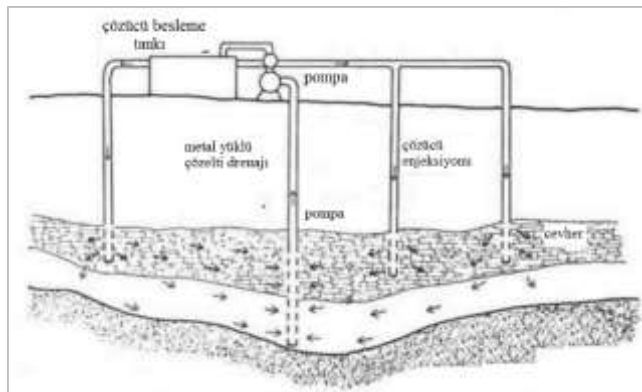
Kolon liçi uygulamaları, yığın liçi proseslerinin pilot ölçekli denemelerine geçilmeden önce laboratuvar ölçeğinde yapılan çalışmaları için kullanılmaktadır. Ancak üretim kapasitesinin düşük olmasının planlandığı endüstriyel proseslerde de gerekli ekonomik değerlendirmeler yapıldığı takdirde uygulanabilir. Perkolasyon olarak da bilinen bu yöntem Şekil 3.6'da görüldüğü üzere olası kanallaşma veya tıkanıklık problemlerinin rahat gözlenebilmesi adına genellikle malzemesi şeffaf pleksi veya cam malzemeden imal edilmiş olan, taban kısmının cevherin tane boyutundan daha küçük gözenekliliğe sahip sıvı geçirgen filtreler ile kapatılan kolonlar kullanılmaktadır. Kullanılan cevher tane boyutuna bağlı olarak kanallaşma veya tıkanıklık gibi problemlerin görülmeyeceği düşünülen durumlarda porselen veya paslanmaz çelik malzemeden yapılmış kolonlar da kullanılabilir. Cevher liç kolonlarına doldurulduktan sonra liç işleminin gerçekleştirileceği çözelti kolonların üzerinden püskürtme veya damlatma yoluyla verilir. Cevher ile muamele olan çözelti metalleri de beraberinde çözerek kolon boyunca süzülerek her kolonun altında yer alan toplama tankında birikir. Çözeltinin hedeflenen metalleri ihtivasi bakımından daha konsantre halde olması istenirse alt kısımda biriken çözelti kolona üstten beslenmek suretiyle kolondan tekrar tekrar geçirilebilir [63].



Şekil 3.6. Kolon liçi yöntemi akım şeması

Yerinde liç

Çözelti madenciliği olarak da bilinen bu yöntem, işletilen madenlerden geriye kalan cevherlerin veya yer üstü madenciliği yapılmasının mümkün olmadığı, yeraltında bulunan cevher yataklarının doğrudan çözücüler ile muamelesi neticesinde çözündürülmesine dayanır. Şekil 3.7’de görüldüğü üzere çözelti cevher yatağının üstünden verilir ve cevherin içinden süzülerek daha alt seviyelerde bulunan kanallarda toplanması sağlanır. Toplanan metal yüklü çözelti pompa yardımıyla yeryüzüne çıkarılır. Cevher yatağının gözenekliliği ve geçirgenliği bu yöntemin uygulanmasını etkileyen faktörlerdir. Tabii gözeneklilik bu süzülme için yeterli değil ise patlayıcılar kullanılarak kayaç formlarının çatlaklarının artırılması gerekir. Bu yöntemin en önemli dezavantajlarından biri liç çözeltilerinin doğal yeraltı su kaynaklarına karışma riskidir. Diğeri ise üretimdeki düşük kazanım verimleridir dolayısıyla ticarileşememiştir [64].



Şekil 3.7. Yerinde liç yöntemi akım şeması

Atmosferik liç uygulamalarının ortak avantajları:

- İlk yatırım maliyetleri nispeten düşüktür.
- Yatırım için gerekli ekipmanlara ait teknoloji basit ve ucuzdur. Buna bağlı olarak bakım-onarım maliyetleri de düşüktür.
- Prosesin devreye alımı ve devreden çıkarılması basınçlı liç proseslerine kıyasla daha kolaydır.
- Düşük tenörlü cevherlerde de uygulanabilir ve enerji tüketimi düşüktür.

Dezavantajları:

- Asit tüketimi basınçlı liç proseslerine kıyasla yüksektir.
- Liç çözeltilerinde demir, krom, magnezyum gibi metaller fazla olduğundan safsızlık olarak görülen bu metallerin uzaklaştırılması için ilave kimyasal işlemler gerekebilir.
- Liç süreleri uzundur.
- Düşük tenörlü cevherlerde de uygulanabilir ve enerji tüketimi düşüktür.

3.3. Piro-Hidrometalürjik Yöntemler

Bir diğer adı Caron prosesi olan bu yöntemlerde temel prensip nikel ve kobalt cevherlerinin seçici olarak indirgenmesinin ardından amonyak/amonyum karbonat çözeltisi ile liç edilmesine dayandığından hem pirometalürjik hem de hidrometalürjik yöntemlerin bir kombinasyonu olarak görülmektedir. Limonit veya limonit-saprolit cevher karışımları için uygun bir yöntemdir. Ancak saprolit oranı arttığında %80-90 aralığında olan nikel ve kobalt kazanım verimleri, silikat matrisleri içinde hapsolmuş vaziyette olan nikel ve kobalt miktarının saprolitlerde görece yüksek olması ve bu yöntem ile serbestleşmelerinin nispeten zor olması dolayısıyla düşer.

Şekil 3.8’de temel adımları verilmiş olan proseste beslenecek olan cevher, nem değeri %2-3 civarına inene dek kurutulduktan sonra yaklaşık 750-850°C sıcaklıklarda indirgeme işlemi gerçekleştirilir. İndirgenmiş cevher daha sonra 150-200°C’ye soğutulur ve amonyak/amonyum karbonat çözeltisi ile muamele edilerek liç işlemi gerçekleştirilir. Nikel ve kobalt, amonyak bileşikleri oluşturarak sıvı ortama geçerken demirin büyük bir kısmı oksitlenir ve hidroksit olarak katı formda çökelir. Katı-sıvı ayrımı sonrasında buhar

- Beslenecek cevher çeşitliliği bakımından düşük Mg içeren limonit cevherleri ile kısıtlıdır ve cevher bileşimine karşı hassas bir prosestir.

Dünyada bu prosesi kullanan tesislere örnek olarak Punta Gorda (Moa Nickel, Amerika), Nicaro (Küba), Yabulu (Queensland Nickel, Avustralya) ve Sao Paulo (Votorantim, Brezilya) gösterilebilir [55].

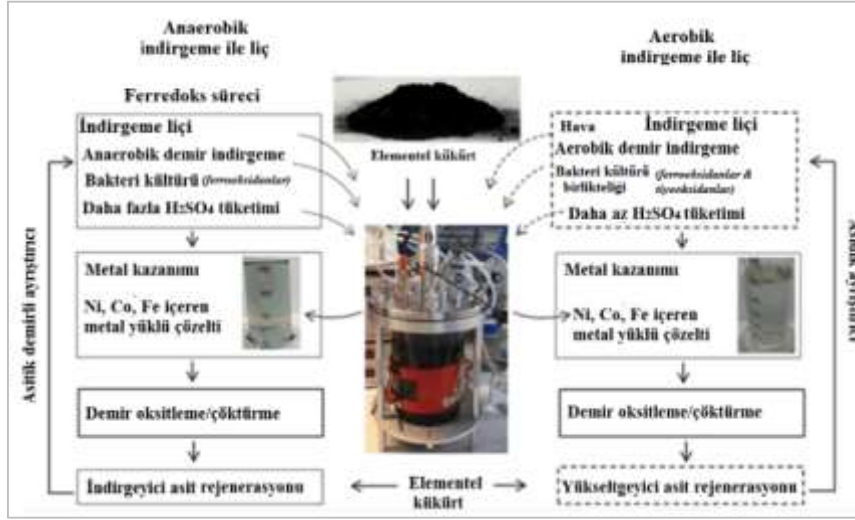
3.4. Biyo-Hidrometalurjik Yöntemler

Tenörü yüksek cevher rezervlerinin günden güne azalması ile düşük tenörlü cevherler için hem çevre dostu hem de düşük maliyetli alternatif prosesler geliştirilmesi amacıyla son zamanlarda önem kazanan biyomadencilik ile atmosferik basınç altında 30-50 °C arası düşük sıcaklıklarda asidofilik mikroorganizmaların kullanılmasıyla değerli metal kazanımı gerçekleştirilebilmektedir. Bu yöntemin yatırım ve işletme maliyetleri hidrometalurjik ve pirometalurjik yöntemlere göre oldukça düşüktür. Liç mekanizmasının gerçekleşmesinde hava, su ve canlı mikroorganizmalardan yararlanılması ve prosesin oda koşullarında gerçekleştirilebilir olması gibi diğer avantajların yanı sıra uzun süreçler alan bir proses olması ve canlı mikroorganizmaların varlığı dolayısıyla liç ortamının kontrolünün zor olması gibi dezavantajlara da sahiptir.

Canlı mikroorganizmalar yardımıyla gerçekleştirilen ve özellikle bakterilerin temel besin maddesi sülfürün doğal olarak bulunması dolayısıyla sülfürlü cevherlerde kolaylıkla uygulanabilen biyoliç işlemleri, bakterilerin metallerin bağlı olduğu formlarda yer alan sülfür kaynağını besin olarak kullanmasıyla metallerin serbestleşmesini sağlar şeklinde özetlenebilir. Lateritik cevherlerde sülfür bulunması dolayısıyla biyoliç işlemleri ortama elementel sülfür ilave edilerek veya mantarlar kullanılarak gerçekleştirilebilmektedir. Mantarlar da ürettikleri organik asitler ve şelat yapılar sayesinde metal kazanımı sağlamaktadır [66, 67].

Yapılan laboratuvar ölçekli birçok çalışma bulunmaktadır ancak henüz ticari boyutta faaliyet göstermekte olan bir uygulama mevcut değildir. Şekil 3.9'da temel basamakları görülen biyoliç prosesinin Brezilya lateritlerinden nikel ve kobalt kazanımı için entegre, düşük enerjili, çevre dostu bir biyo-hidrometalurjik proses geliştirilmesi üzerine 2021 yılında FONA (Federal Ministry of Education and Research) tarafından desteklenen BioFroLat

adında bir proje başlatılmıştır. 2024 yılında tamamlanması öngörülen projede cevher ve proses atıklarının değerlendirilmesi düşük çevresel etki ve ekonomik verimlilik sağlanması, mevcut madenler için metal geri kazanımının artırılması, stoklarının değerli kaynaklara dönüştürülmesi ve yeni hammadde rezervlerinin önünün açılması planlanmaktadır [68, 69].



Şekil 3.9. Lateritik cevherlerde biyoliç uygulaması temel basamaklar

4. LİÇ İŞLEMLERİ SONRASI KULLANILAN AYIRMA, SAFLAŞTIRILMA VE METAL KAZANIM YÖNTEMLERİ

Ayırma ve saflaştırma yöntemleri, akışkanlar mekaniği, ısı aktarımı, kütle aktarımı ve katı partiküller içeren sıvılardaki fiziksel ayırma işlemleri de dâhil olmak üzere kimyasal ve fiziksel birçok önemli süreci içeren kimya mühendisliği temel işlemlerinin bir alt dalıdır. Ayırma ve saflaştırma yöntemlerindeki başlıca uygulamalar, distilasyon, liç ve ekstraksiyon, difüzyon, susuzlaştırma işlemleri, çöktürme ve kristalizasyon, absorpsiyon ve iyon değişimi, membran teknolojileri, elektro kazanım olarak sıralanabilir [70].

Endüstride lateritik cevherlerin liç işlemine tabi tutulması sonrasında metal kazanımı için bu ayırma ve saflaştırma teknikleri oldukça önemlidir ve uygulanan başlıca ayırma ve yöntemler solvent ekstraksiyonu, iyon değişimi, elektrokazanım, çöktürme ve kristalizasyon olarak sıralanabilir. Liç sonrası çözeltilerden istenmeyen safsızlıkların ortamdaki uzaklaştırılması için solvent ekstraksiyonu ve iyon değişimi yöntemleri tercih edilirken, nispeten saflaştırılmış çözeltide hedeflenen ürün bileşimine göre çöktürme ve kristalizasyon veya doğrudan metalik formda ürün eldesi için elektrokazanım yöntemleri yaygın olarak tercih edilir [71].

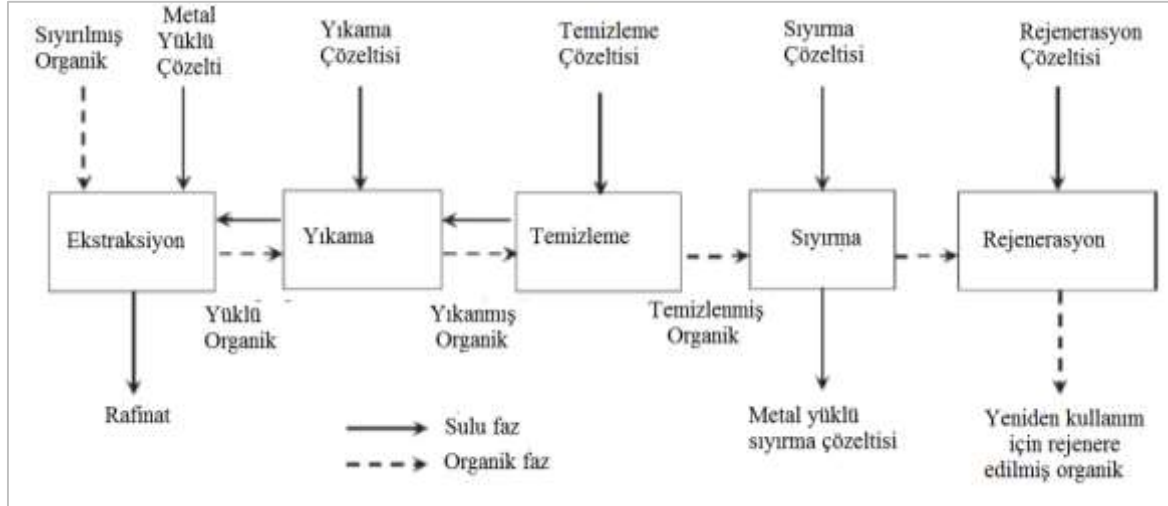
4.1. Solvent Ekstraksiyonu Yöntemi

Çeşitli kimyasalların ve elementlerin hem saflaştırılması hem de kalitelerinin artırılması için elektronik, ilaç, tarım, endüstriyel kimyasallar, petrokimya, gıda endüstrisi, temel metallerin saflaştırılması ve değerli metallerin rafine edilmesi gibi çok çeşitli endüstrilerde yaygın olarak kullanılmakta olan solvent ekstraksiyonu, bir çözünenin birbirine karışmayan ve yoğunluk farkına sahip sıvılarda farklı oranlarda dağılımı olarak tanımlanabilir. Bu sıvı fazlardan biri organik faz diğeri ise sulu fazdır ve genel olarak, organik faz sulu fazdan daha hafiftir, ancak bunun aksinin olduğu durumlar da mevcuttur.

Solvent ekstraksiyonu, 1950'lerde Güney Afrika'da uranyum geri kazanımı için ticarileştirilmiş olmasına rağmen, hidrometalurjide yaygınlaşmaya başlaması Arizona'daki ilk bakır tesisinin 1968 yılında (Bluebird Ranchers) işletmeye alınmasıyla birlikte gerçekleşmiştir. Bundan kısa bir süre sonra, Zambiya'da Nchanga tesisi faaliyete geçmiş ve bakır ve uranyum tesisleri uzun yıllar boyunca solvent ekstraksiyonu yöntemiyle cevherlerin işlenmesine yönelik nadir uygulamalar olarak kalmıştır. Belirli metal iyonları için yüksek

seçiciliğe sahip kararlı organiklerin geliştirilmesi, bu teknolojinin mühendisliğindeki gelişmeler, daha yüksek saflıktaki ürünlere artan talepler dolayısıyla ileri saflaştırma yöntemlerinin gerekliliği ve daha evre dostu bir metot olarak görülmesi gibi sebeplerden nikel, kobalt mangan, demir, skandiyum gibi çeşitli değerli metallerin hidrometalurjik prosesleri için de uygulanmaya başlamıştır [72].

Laboratuvar lekli kesikli solvent ekstraksiyonu çalışmaları için ayırma hunisi, beher, deney tüpü gibi ekipmanlar kullanılabilir ancak endüstriyel tesislerde bu prosesler genelde sürekli olarak yürütülür. şekil 4.1’de genel bir solvent ekstraksiyonu devresi verilmiştir. Sürekli proseslerde mixer-settler olarak adlandırılan karıştırıcılı durultuculu sistemler kullanılır. Karıştırıcı kısmı organik ve sulu fazın buluştuğu, fiziksel bir karışım işlemi ile temas süresince fazlar arası transferin gerçekleştiği yerdir. Sonrasında bu karışım yoğunluk farkı dolayısıyla durultucu kısmında birbirinden ayrılır ve genellikle hafif olan organik faza alınmış olan metaller üst akımdan, rafinat adı verilen ve metallerden nispeten arındırılmış sulu ağır faz ise alt akımdan üniteyi terk eder. Başta ekstraksiyon ve sıyırma aşamaları olmak üzere solvent ekstraksiyonu verimliliğinin artırılabilmesi için ünitelerde sulu ve organik fazlarının birbirlerine zıt yönlerde akmasıyla ters akımlı olarak çalıştırılır ve kullanılacak karıştırıcılı durultucuların sayısı, deneysel verilere göre çizilen McCabe-Thiele diyagramlarından elde edilen teorik kademe sayılarına göre hedeflenen ekstraksiyon verimleri için belirlenebilir. Ekstraksiyon aşamasından sonra organik yıkama ve temizleme işlemlerine tabi tutulur. Bu iki işlem çoğunlukla terim olarak birbirleri yerine kullanılsa da aslında yıkama işlemi organiğin üzerinde ekstraksiyon sonrası az miktarda da olsa kalan sulu fazın fiziksel olarak uzaklaştırılması, temizleme ise organik fazdan kimyasal olarak hedef metal haricinde safsızlık olarak görülenlerin uzaklaştırılması işlemidir. Temizleme işlemiyle sıyırma sırasında daha temiz bir çözelti eldesi mümkün olur. Sıyırma sonrası tekrar kullanılmak üzere rejenere edilen organik ekstraksiyon devresine geri beslenir [73].



Şekil 4.1. Genel bir solvent ekstraksiyonu devresi

Solvent ekstraksiyonu ile saflaştırma işlemi organiğin, hedeflenen metal üzerindeki seçiciliğine bağlıdır. Hedef metalin sulu fazdan organik faza seçimli olarak ekstraksiyon davranışı uygun sıcaklık, pH, sulu faz/organik faz oranı, süre gibi parametrelere bağlı olarak değişebilir. Kullanılan organikler katyonik, nötr, anyonik ve şelatlayıcı olmak üzere genel olarak dört sınıfta değerlendirilmektedir. Katyonik organikler genelde asidik özellikte olup fosforik asit, karboksilik asit ve türevleri fonksiyonel gruplara sahiptir. Bazik özellikteki anyonik organikler amin, nötr organikler ester ve şelatlayıcı organikler keton türevleri fonksiyonel gruplardan oluşmaktadır. Katyon değiştirici (asidik), nötr, anyonik değiştirici (bazik) ve şelatlayıcı olmak üzere başlıca dört gruba ayrılmaktadır. Genellikle asidik organikler fosforik asit ve karboksilik asit türevi fonksiyonel gruplara sahip iken nötr organikler ester, bazik organikler amin, şelatlayıcı organikler ise keton fonksiyonel gruplarına sahiptir. Ekstraksiyon işlemlerinde kullanılan organikler, viskozite değerlerinin yüksek olması dolayısıyla kütle transferini hızlandırmak adına organik yapılı seyrelticiler ile seyreltilerek kullanılır. Seyreltici seçiminde parlama noktasının düşüklüğü, çevre ve çalışan sağlığı üzerindeki olumsuz etkilerinin nispeten düşük olması, sulu faz içinde çözünmemesi ve kararlı bir yapıya sahip olması, fiyatının düşük olması gibi etkenler önemlidir. Bu seyrelticiler aromatik, alifatik, alisiklik gibi farklı bileşikler olabilir ancak toluen, benzen gibi aromatlara kıyasla hem fiyat hem de sağlık açısından daha avantajlı görülen alifatiklerden kerosen (gaz yağı, jet yakıtı) yaygın olarak seyreltici olarak kullanılmaktadır. Kerosen bileşiğinin de D60 ve D80 olmak üzere farklı parlama noktalarına sahip türevleri vardır. Ekstraksiyon işleminde sıcaklık etkeni var ise mutlaka bu durum göz önünde bulundurularak seyreltici seçimi gerçekleştirilmelidir [74].

Solvent ekstraksiyonu kullanılarak yüksek verimler ile yüksek saflıkta ürünler elde edilebilir. Ancak organik bileşiklerin insan sağlığı ve çevreye olan zararları, sıvı-sıvı ekstraksiyonunda nispeten zorlayıcı işletme koşulları, istenmeyen üçüncü faz oluşumları dolayısıyla ekstraksiyon verimlerinde düşüşler ve organiklerin bozulması sonrası geri kazanılama riskinin maliyet artırıcı etkisi, uçucu bileşikler dolayısıyla maliyetli ekipmanlar ve havalandırma gereklilikleri gibi sebepler ile daha kolay ve temiz bir alternatif proses olarak görülen iyon değişimi yöntemi ile ilgili çalışmalar hidrometalurjik proseslerde metal kazanımı için yoğunlaşmıştır [75]. Endüstride lateritik cevherlerden nikel kazanımında solvent ekstraksiyonu uygulamalarını içeren tesislere örnek olarak Bulong, Goro, Queensland Nikel ve Cawse tesisleri gösterilebilir. Bulong ve Goro tesislerinde, lateritik cevherlerin sülfatlı liç çözeltilerinden yüksek dereceli nikel ürünleri üretmek için solvent ekstraksiyonu kullanılırken, Queensland Nikel ve Cawse tesisleri amonyaklı liç çözeltilerinden nikel geri kazanımının örnekleridir. Bu tesislerde nikel seçicilik sağlayan Versatic asit (neodekanoik asit), kobaltın nikelden seçimli olarak ayrılması için Cyanex272 (di-2,4,4-trimetilpentil-fosfinik asit) ve Cyanex301(di-2,4,4-trimetilpentil-ditiyofosfinik asit), magnezyum, kalsiyum, demir gibi safsızlık görülen metallerin ekstraksiyonu için D2EHPA (di-2-etilheksilfosforik asit) adlı organiklerinin ticari olarak kullanıldıkları görülmüştür. Hatta Goro tesisinde iyon değişimi yöntemi, bakırın giderimi için solvent ekstraksiyonunu tamamlayıcı bir yöntem olarak proses akışında yer almaktadır [72].

4.2. İyon Değişimi Yöntemi

İyon değişimi teknolojisi, endüstriyel su arıtma, yiyecek ve içecek, ilaç, petrokimya ve hidrometalurji dâhil olmak üzere çok çeşitli endüstrilerde uygulama alanına sahiptir. Hidrometalurjide, en yaygın kullanılan uygulamalar, altın ve uranyumun birincil kaynaklardan geri kazanımıdır. Bunların yanı sıra renyum, molibden, nikel, bakır ve diğer değerli metallerin geri kazanılmasında da kullanılmaktadır. İyon değişimi yöntemi ayrıca, ürünlerin saflığını ve değerini iyileştirmek için proses çözeltilerinden safsızlıkların giderilmesinde de elektrokazanım ve solvent ekstraksiyonu yöntemlerine destek olarak önemli bir rol oynamaktadır. Değerli metallerin geri kazanımını artırmanın yanı sıra dünyadaki kaliteli ve temiz su kaynaklarının azalması dolayısıyla çevre üzerindeki olumsuz etkiyi en aza indirmeye yönelik atık arıtma çalışmalarında da son yıllarda oldukça ilgi çekmektedir. Hatta pulp içinde reçine (RIP-resin in pulp) yoluyla herhangi bir katı-sıvı

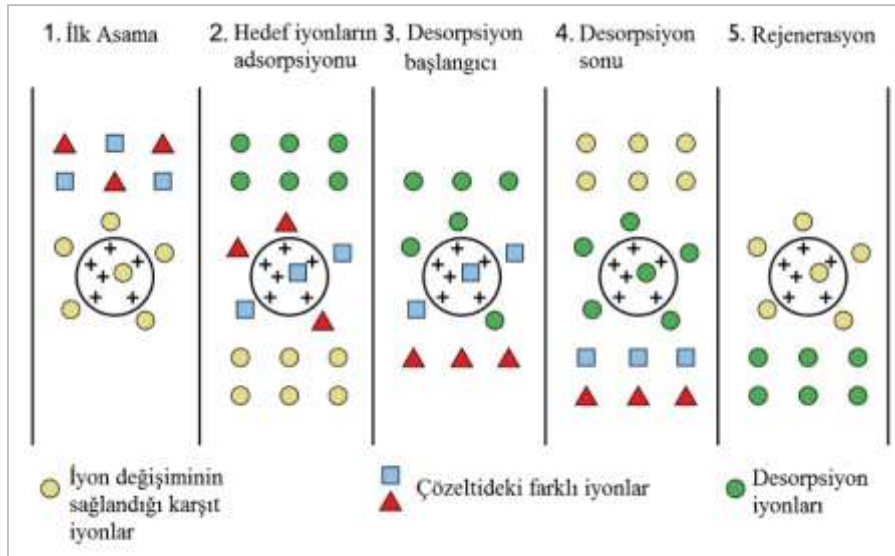
ayırımı yapmadan bulamaçlardan doğrudan değerli metallerin geri kazanılması, ilgi çekici ve ekonomik bir seçenek olarak görülmektedir [76].

İyon değişimi prensibi, reçine olarak adlandırılan iyon değiştiricinin gözenek yüzeylerinde yer alan fonksiyonel gruplardaki iyonlar ile çözeltide yer alan iyonlar arasındaki yer değişimine dayanır. İyon değiştiriciler katyonik ve anyonik olmak üzere temelde iki farklı gruba ayrılırlar. Genelde stiren veya akrilik ana yapıya bağlı fonksiyonel gruplara sahip olan ve polimerizasyon ile elde edilen sentetik, boncuk şekilli malzemelerdir. Jel veya makro gözenekli tipte olabilirler. Jel reçine yarı saydam şeffaf camsı bir görünüme sahipken makro gözenekli reçineler jel matrisi içinde bir gözenek ağı içerir ve bu da onların opak görünmesine sebep olur. Makro gözenekli reçineler, mekanik ve ozmotik şoka karşı geliştirilmiş dirençlerinden dolayı hidrometalurjik uygulamalarda daha yaygın olarak kullanılır. Reçinenin ana yapısına bağlı olan fonksiyonel gruplar, çözeltideki anyon veya katyonlarla etkileşime giren kısım olduğundan reçinenin seçiciliğini belirleyen en önemli etkenlerdir. Gaz, sıvı veya çözünmüş vaziyetteki katıya ait iyonların, moleküllerin, iyon değiştirici reçine üzerinde tutunması olayı dolayısıyla bu işlemler iyon değişimi olarak adlandırılabilir. Desorpsiyon ise iyonların yerleştikleri yüzeyden uzaklaştırılması olarak iyon değişiminin tam teri bir işlemdir. Hedeflenen metal için yüksek reçine kapasitesi, reçinenin birim hacmi başına yüksek yoğunluktaki fonksiyonel grup taşıması ve aynı zamanda bu grup ile hedef metal arasında iyi bir çekim olması anlamına gelmektedir.

Reçinenin fonksiyonel grubu, besleme çözeltisi içinde bulunan ve istenmeyen safsızlıklar için de düşük bir seçicilik gösterebilir. Hedef metal ile birlikte yüklenen diğer safsızlıklar hem reçinenin hedef metal için beklenen kapasitesinin altında kalmasına hem de desorpsiyon sırasında desorpsiyon çözeltisine de gelmesi olasılığıyla ürünün saflığında düşüklüğe sebep olabilmektedir. İyon değiştiricilerin reaksiyon kinetiği de hem iyon değişimi hem de desorpsiyon işlemlerinde yüksek beslemeler için hızlı olmalıdır. İyon değiştirici ile çözeltinin düşük temas süresi yani hızlı reaksiyon, hem işletme maliyetleri bakımından tasarruf sağlar. Kinetik, reçinenin fonksiyonel grubunun kimyasına ve reçine boncuklarının fiziksel boyutuna bağlı olarak farklılık gösterebilir. Reçineler de tıpkı solvent ekstraksiyonunda kullanılan organikler gibi yeniden kullanılmak üzere rejenere edilirler. Reçineler de hem fiziksel hem de kimyasal olarak zamanla zarar görür ve reçinenin ekonomik ömrünü tamamladığında taze ile değiştirilmesi gerekir. Uzun bir kullanım ömrü için reçinenin mekanik mukavemeti yüksek, kimyasal kirlenme, bozunma ve ozmotik şoka

karşı dirençli olması istenir. Küçük boyutlardaki reçineler genellikle fiziksel olarak daha güçlüdür. Ancak pulp içinde reçine çalışıldığı bazı proseslerde yani reçine boncukları haricinde ortamda başka katı partiküllerin de bulunduğu sistemlerde katı partiküller ile boyut farklılığı olması ve kolay ayırım için reçineler daha büyük boyutlarda imal edilmek durumunda kalınabilir. Proseslerde uygun reçine seçiminde reçinenin seçimliliği, iyon değişim kapasitesi, iyon değişim hızı, etkili desorpsiyonun mümkün olması ve kullanım ömrü gibi tüm bu özellikler göz önünde bulundurulur.

Genel bir iyon değişimi akışı Şekil 4.2’de görüldüğü şekilde gerçekleşmektedir. Reçine ile çözelti ortamındaki iyonlar arasında değişimi sağlayacak olan iyonlarla yüklü olan reçine çözelti veya pulp ile doğrudan temas eder ve hedeflenen iyonların iyon değişimi başlar. Sonrasında metal yüklü reçine ve besleme çözeltisi fiziksel olarak birbirinden ayrılır. Reçinedeki yüklü metaller uygun ir desorpsiyon çözeltisi ile desorbe edilir. Bu işlem de bir iyon değişimi işlemidir. Desorpsiyon çözeltisinde yer alan iyonlar ile reçineye tutunmuş iyonlar birbiri ile yer değiştirir. Rejenerasyon veya şartlandırma olarak adlandırılan son basamakta reçineye başlangıçta iyon değişiminin sağlanmış olduğu iyonlar tekrar verilir. Bazı durumlarda reçinede yüklü metalin desorpsiyonu için gerekli olan çözelti aynı zamanda reçinenin başlangıç durumunda değişim için bulundurduğu iyonlar ile benzerlik gösterebilir. Kullanılan desorpsiyon çözeltisinin sağladığı iyon konsantrasyonuna bağlı olarak değişkenlik göstermekle beraber desorpsiyon ve rejenerasyonunun tek basamakta gerçekleştiği durumlar da mümkün olabilir.



Şekil 4.2. Genel bir iyon değişimi devresi

İyon değişimi uygulamaları pilot veya endüstriyel ölçeklerde genellikle sürekli akışın sağlandığı kolon sistemlerinde gerçekleştirilir. Kolon yataklarının sabit veya hareketli olduğu durumlar mevcuttur. Ancak kullanılacak reçinenin kapasitesi, seçimliliği, uygulanması gereken akış hızı gibi pilot çalışmalar öncesinde edinilmesi gereken bilgiler kesikli çalkalama testleri ile sağlanır. Bu testler, çözelti ve reçinenin balon joje veya beher içerisinde birlikte koyularak bir çalkalayıcıda muamelesi ile gerçekleştirilir. Süre, pH, sıcaklık, çözelti/reçine oranı gibi farklı etkenler değiştirilerek hedef metalin reçinedeki kapasitesi ve uygun çalışma koşulları tespit edilir [76].

Kanada'da bulunan Vale Nikel tesislerinde bispikolilamin fonksiyonel grubuna sahip reçinenin nikelin kobalttan ayrılmasında kullanıldığı bilinmektedir. Reçinelerin fonksiyonel grubu benzer fakat farklı ticari firmalara ait muadilleri bulunabilmektedir. Bulong Nikel tesislerinde ise yüksek saflıkta metalik kobalt eldesi öncesinde çözeltide kalan bakır safsızlıklarının uzaklaştırılması için aminofosfonik asit fonksiyonel gruplu reçine kullanılmaktadır. Goro Nikel tesisinde ise nikel eldesi öncesi benzer saflaştırma amacıyla bakır için iminodiasetik asit, çinko için ise anyonik reçine kullanıldığı belirtilmektedir. Queensland Nikel prosesinde ise iyon değişimi kalsiyum ve magnezyum uzaklaştırılması amacıyla kullanılmaktadır [72].

4.3. Çöktürme ve Kristalizasyon Yöntemi

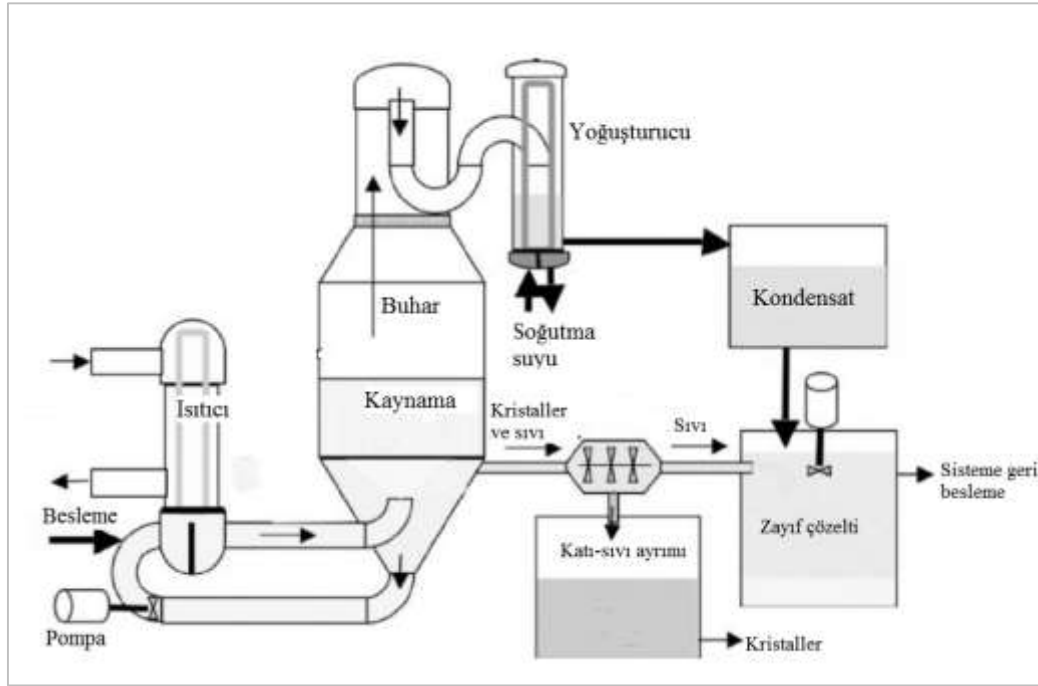
Endüstri için çöktürme ve kristalizasyon yöntemleri oldukça yaygın ve önemlidir çünkü farklı çeşitlerde birçok ürünün satışı kristal veya amorf yapıda katı formda gerçekleştirilmektedir. Elde edilmesi hedeflenen ürünün saflığına göre seçimli ve kademeli olarak gerçekleştirilebilen bu yöntemlerin yaygın olmasının en temel sebepleri arasında görece düşük enerji tüketimi, işletme kolaylığı ve kendini uzun yıllardır kanıtlamış olması bulunmaktadır. Elde edilen ürünün saflığı, kolay filtrelenebilme özelliği, tanecik boyutları gibi kalite belirleyici unsurlar göz önünde bulundurulur [77].

Çöktürme yöntemi kullanılırken elde edilmesi hedeflenen ürünün kalitesini sabit tutabilmek ve homojen bir çöktürme gerçekleştirebilmek adına ortamda etkili bir şekilde karıştırma sağlanması önemlidir. Temel prensibi çözünmüş vaziyetteki bir bileşiğin çeşitli reaktiflerin ortama eklenmesi ile bileşiğin çözünmeyen bir form haline gelmesine dayanan bu yöntem, endüstride ticari olarak satılabilir nikel ve kobalt için genellikle hidroksit formda çöktürme

için uygulanmaktadır. Bu ürün karışık hidroksit çökeleği (mixed hydroxide precipitate) olarak kısaca MHP olarak adlandırılır. Hidroksit çökeleği eldesinde reaktivitesinin yüksek olması ve nikel kobalt seçimliliği dolayısıyla endüstride yaygın olarak magnezyum oksit kullanılır. Nikel ve kobaltın hidrojen sülfür gazı ilavesi ile gerçekleştirilen çöktürme işlemi neticesinde elde edilen ürün ise karışık sülfür çökeleği (mixed sulphide precipitate) olarak kısaca MSP olarak adlandırılır. Dünyada lateritik cevher kaynaklarından nikel eldesi gerçekleştirilen Cawse, Murrin-Murrin ve Bulong proseslerinde elde edilen ürün MSP formunda, Ravensthorpe ve Meta Nikel’de MHP formunda, Goro’da ise karbonat formundadır. Nihai ürünün formu ilave edilen çöktürme reaktifine bağlı olarak fosfat, karbonat, sülfat, klorür, sülfür gibi farklı çeşitlerde olabilir. Çöktürme verimliliği, çözünmüş vaziyetteki bileşiğin türüne ve konsantrasyonuna, çöktürme reaktifine, sıcaklığa, pH değerine ve ortamda indirgeme veya yükseltgeme etkisine sahip iyonların bulunmasına bağlı olarak değişkenlik gösterebilir. Çöktürme işlemleri ortam sıcaklığına ve çözücü ortamının uçuculuğuna bağlı olarak açık veya kapalı basit karıştırıcılı tanklarda gerçekleştirilebilmektedir [78].

Kristalizasyon yöntemi ise bir çözeltideki çözünmüş bileşiklerden birinin çözünürlüğünü değiştirerek o bileşiğin ortamdan katı olarak ayrılmasını sağlayacak şekilde çözeltinin ortam koşullarını ayarlama prensibine dayanır. Kristalizasyon işlemi öncelikle ortamda bir çekirdeklenme meydana getirilerek sonrasında bu çekirdeklerin istenilen boyuta büyütülmesi ve doymuş çözelti ortamından ayrılması ile gerçekleştirilir. İlk çekirdeklenmenin gerçekleşebilmesi için aşırı doymunluk gerekir ve genellikle bu ortam çözücünün bir miktar ortamdan buharlaştırma ile uzaklaştırılmasıyla veya çözünmüş bileşiğin sıcaklık ile doğru orantılı bir çözünme davranışı var ise ortam sıcaklığının düşürülerek bileşiğin çözünürlüğünün düşürülmesiyle sağlanır. Kristallerin oluşumu ve büyümesi için gerekli olan itici güç, aşırı doymunluk ile ilgilidir. Kristalizasyon ile ayırma işlemi genellikle düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilir, böylece termal olarak hassas malzemeler için ürün kaybı asgari düzeyde tutulmuş olur. Şayet çözelti ortamında kütle transferini engelleyecek nitelikte kabuklanma olasılığı yoksa soğutma, yerleşik soğutma yüzeyleri ile dolaylı olarak gerçekleştirilebilir. Kabuklanma olasılığı olduğunda, vakumlu soğutma tekniği kullanılabilir. Bu sistemin, ortamda asgari miktarda çözünmüş gaz olması ve çözeltinin çözücünün kaynama noktasına yakın olması gibi gereksinimleri vardır. Aşırı doymunluğa ulaşmak için bir başka teknik ise buharlaştırmadır. Sisteme sürekli olarak ısı temin edilmesi ve büyük miktarlarda çözücünün ortamdan uzaklaştırılması bakımından

vakumlu soğutmadan farklıdır. Bu tekniklerden herhangi birinin yetersiz kalması veya ekonomik görülmemesi durumunda, kristal eldesi çeşitli kimyasalların eklenmesiyle gerçekleştirilebilir. Bu teknikte eklenen kimyasal çözücü ile homojen olarak karışmaya aşırı istekli bir kimyasal olmalı ve böylece çözünmüş vaziyetteki bileşiklerin serbestleşerek kristallenmesini sağlamalıdır [78]. Antisolvent kristalizasyonu olarak da adlandırılan bu yöntem genellikle ilaç endüstrisinde uygulanır ancak geleneksel kristalizasyon ekipmanlarına kıyasla nispeten daha kolay işletilebilir olması ve ilave edilen antisolventin geri kazanılabilir olması ile daha çevreci olarak görülmesi sebebiyle hidrometalurjide de kullanım alanı bulmaya başlamıştır [79]. Kullanılacak ekipman seçimi uygulanacak kristalizasyon tekniğine göre değişkenlik gösterebilir. Tipik bir kristalizasyon akışı Şekil 4.3'te verilmiştir [80]

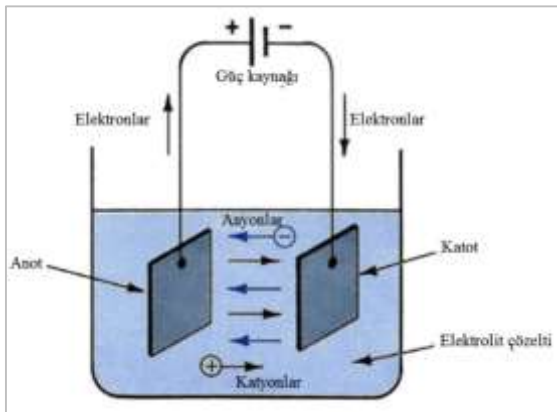


Şekil 4.3. Tipik bir kristalizasyon işlemi

Kristalizasyon yöntemi nikel için batarya endüstrisine yönelik ihtiyacın karşılanabilmesi adına sülfat formunda ürün eldesi için kullanılmaktadır. Çin ve Japonya hâkimiyetindeki nikel sülfat pazarında çoğunlukla MHP veya MSP ara konsantrelerinin içerdiği safsızlıkların yeniden çözme, solvent ekstraksiyonu ve iyon değişimi gibi ilave saflaştırma teknikleri ile uzaklaştırılması sonrası nikel sülfatın kristalizasyonu yöntemi uygulanır. Tsingshan, Yuannan, BHP, Queensland Pacific gibi işletmeler batarya kalitesinde nikel sülfat üretimi yapıldığı bilinen işletmelerden bazılarıdır [50, 81, 82].

4.4. Elektroliz ile Metalik Ürün Eldesi Yöntemi

Elektrolitik bir hücrede uygulanan elektrik potansiyeli dolayısıyla çözeltide bulunan metallerin indirgenmesini içeren elektrokazanın veya elektroekstraksiyon denilen yöntem ile sulu fazdan metalik formda ürün kazanımı gerçekleştirilebilmektedir. Elektroliz sistemine anot ve katot vasıtasıyla bir güç kaynağından gelen harici enerji girişi sayesinde hücre içinde indirgenme yükseltgenme reaksiyonları meydana gelir. Genellikle indirgenme reaksiyonları çözünmüş vaziyetteki metallerde gerçekleşir ve katot yüzeyinde toplanmaları sağlanır. Bu yöntemde en önemli parametreler elektrik potansiyeli ve akım yoğunluğudur. Metal reaksiyonlarının bu değerlerin uygunluğuna göre gerçekleşmesi mümkün olur. Yüksek akım yoğunluğu ve düşük özgül enerji tüketimi (kWh/kg) proseslerde istenilen bir özelliktir çünkü bu durum reaksiyonun hızlı gerçekleştiği ve düşük enerji tükettiği anlamına gelir. Elektroliz sistemi, elektrolit çözeltisindeki metal konsantrasyonlarından, elektrolit tipinden ve iletkenliğinden, sıcaklığından, pH değerinden, karıştırma hızından, anot ve katot arasındaki mesafeden, anot ve katotların yüzey alanlarından ve imal edilmiş oldukları malzeme bileşimlerinden etkilenir [83]. Elektrolitin kimyasal yapısına bağlı olarak bozunması ve toksik gazla açığa çıkarması olasıdır. Özellikle pH değeri düşük ortamlarda yapılan çalışmalarda asit buharı insan ve çevre sağlığı açısından olumsuz etkilere sahiptir. Bu sebeple çalışma ortamlarının havalandırma sistemlerinin iyi olması gerekmektedir. Genellikle Şekil 4.4'te yer alan tipik bir elektroliz sistemi gibi açık sistemlerde özellikle bu gaz çıkışları yoğun olmaktadır. Endüstride bu hücreler üretim kapasitesine göre birden fazla seri bağlı şekilde bir araya getirilebilmektedir. Son zamanlarda kapalı ve silindirik elektroliz hücreleri ile hem akım verimliliği yüksek hem de çevreye duyarlı sistemler geliştirilmeye başlanmıştır [84].



Şekil 4.4. Tipik elektroliz hücresi

Elektroliz yöntemi altın, bakır, çinko gibi temel metallerin geri kazanılması için başarıyla uygulanan bir yöntemdir. Bunlarla birlikte nikel, kobalt, platin grubu metaller ve kritik metallerin kazanımı ile ilgili de birçok çalışma yapılmaktadır. Özellikle havacılık ve savunma sanayi gibi yüksek saflıkta metalik alaşım ve kaplama ihtiyacının yoğun olduğu sektörler için önemli bir prosestir. Dünyada nikelin metalik formda eldesi ile ilgili olarak Falconbridge, Sumitomo ve Inco Limited firmalarının işletmelerinde elektroliz prosesleri olduğu bilinmektedir [85]. Elektrik maliyeti dolayısıyla ülkemizde pek yaygınlaşmamış olan bu yöntem ile mevcut durumda Eti Bakır İşletmelerine ait Mardin-Mazıdağı ve Samsun işletmeleri ile Sarkuysan firmasına ait Gebze ve Darıza işletmelerinde katot bakır üretimi gerçekleştirilmektedir [86, 87].

5. KAYNAK ARAŞTIRMASI DEĞERLENDİRMESİ

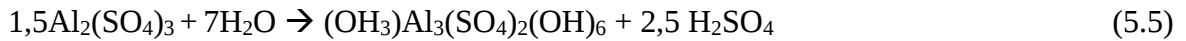
Nikel stoklarında 2007 yılında meydana gelen düşüşün ortadan kaldırılabilmesi amacıyla Çin Halk Cumhuriyeti ülkede kullanım dışı kalmış eski yüksek sıcaklık fırınlarının devreye alınması ve artan paslanmaz çelik sektörü için yüksek maliyetli ferro-nikel ürünlere alternatif olarak daha düşük maliyetli nikel pik demir üretimini hızlandırmayı hedeflemiştir. Çin, Endonezya ve Filipinler'den tedarik ettiği cevherleri işleyerek nikel arzında artış sağlarken, nikel fiyatlarının da iki yıl içerisinde neredeyse beşte birine düşmesine sebep olmuştur. Fiyatlardaki düşüş diğer nikel tesislerinin rekabette güçlük çekmelerine sebep olmuş ve tesislerin daha ekonomik, çevre dostu ve işletme kolaylığına sahip prosesler geliştirmeye yöneltmiştir [34]. Her ne kadar dünyadaki nikel cevheri rezervlerinin yaklaşık üçte ikisi lateritik nikel cevherlerinden meydana gelse de, sülfürlü nikel cevherlerinin madenciliği ve işletmeciliği nispeten daha kolay ve ucuz olduğundan nikel üretiminin %58'i sülfürlü cevherlerden sağlanmaktadır. Lateritik cevherlerden sağlanan nikel üretimi 1950'li yıllarda yaklaşık %10 iken, sülfürlü nikel cevherlerinin rezerv miktarlarındaki azalmalar dolayısıyla lateritik cevherlerin önem kazanmaya başlamasıyla günümüzde %40'larda olan değer önümüzdeki 10 yıl içerisinde %60'ları bulacağı öngörülmektedir. Dolayısıyla lateritik cevher kaynakları kullanılmasıyla geliştirilen nikel kazanım teknikleri üzerine yapılan çalışmalar günden güne önem kazanmaktadır [16].

5.1. Liç Yöntemleri

Lateritik cevherlerden endüstride nikel kazanımı için en yaygın olarak kullanılan ve ticari olarak kendini kanıtlanmış olan prosesler piro-hidrometalurjik Caron prosesleri ve hidrometalurjik basınçlı liç prosesleridir. Caron prosesleri, enerji yoğun proses adımları içermesi ve günden güne artan enerji ihtiyacı ve enerji maliyetleri dolayısıyla hidrometalurjik proseslere kıyasla avantajı yüksek olarak görülmeyen proseslerdir. Basınçlı liç işlemleri ise nispeten daha kısa liç süreleri ve düşük asit tüketimi gibi avantajlar sayesinde hem çevre dostu hem de ekonomik prosesler olarak değerlendirilmektedir. Ancak basınçlı liç proseslerinin her ne kadar Caron proseslerine göre daha düşük enerji tüketimi olduğundan bahsedilse de bu yöntemlere alternatif olarak atmosferik basınç altındaki liç yöntemleri basınçlı liç proseslerine göre özellikle ekipmanlar gerektirmediğinden hem yatırım hem işletim maliyetleri daha ucuz hem de daha güvenlidir. Basınçlı liç proseslerinden farklı olarak nispeten uzun süren liç işlemleri, yüksek basınç etkisinin olmaması dolayısıyla

yüksek asit tüketimi ve buna bağlı olarak nispeten seçimli liç oranlarının düşük olması gibi dezavantajlara çözüm niteliğinde çalışmalar yapıldığında atmosferik liç prosesleri de endüstriye adapte edilebilir duruma getirilebilir.

Basınçlı liç proseslerinde düşük asit tüketimi ve liç seçimliliği arasındaki ilişki, demir mineralleri bakımından oldukça zengin lateritik cevherlerde sülfürik asitin büyük bir kısmını tüketen bu mineraller yüksek basınç ve sıcaklığın etkisi ile hidrolize olarak tükettikleri sülfürik asiti Eş. 5.1, Eş.5.2 ve Eş. 5.3'te görüleceği üzere ortama geri vermekte ve götit formundaki (FeOOH) demirin hematit formunda (Fe₂O₃) çökmesine bağlıdır. Benzer durum Eş 5.4 ve 5.5'te görüleceği üzere alüminyum mineralleri için de geçerlidir [55].



Genellikle sıcaklığın 200-250°C aralığında ve basıncın 40-45 bar aralığında olduğu basınçlı liç koşullarında gerçekleşen bu reaksiyonlar, atmosferik basınçlı liç işlemlerinde gerçekleşemez ve buna bağlı olarak hem asit tüketimi yüksek olur ve benzer nikel liç verimlerine ulaşmak daha uzun süreler alır. Klasik bir basınçlı liç prosesine cevherde asit tüketen minerallerin durumuna göre de değişkenlik göstermekle beraber 1 ton cevher başına 250-350 kg olan asit tüketimleri atmosferik basınçlı liç proseslerinde 1 ton değerlerini bulabilmektedir. Ancak basınçlı liç proseslerinin birçok avantajı olsa da kritik bölgelerde kullanılan özellikli reaktör ve pompalar yüksek basınç, sıcaklık ve korozyona dayanıklı genellikle titanyum alaşımlarından malzemelerin kullanıldığı ekipmanlardır. Bu ekipmanların bakım onarım maliyetleri de yüksek olmaktadır. Basınçlı liç teknolojisinin getirmiş olduğu enerji gereksinimi, prosese beslenen cevherdeki nikel tenörü düştükçe ekonomiklikten uzaklaşmaktadır. Cevherleşme de sürekli devam eden ve canlı bir mekanizma olarak düşünüldüğünde sahip olunan cevher sahalarında benzer tenör sürekliliğini yıllar boyu sağlamak gerçekçi değildir. Tesis kurulumu sırasında sahip olunan

rezerv ömrünün doğru tespiti ve maden üretim planlamasının iyi yapılabilmesi için geniş çaplı sondaj çalışmalarına ihtiyaç vardır. Ancak yakıt ve işçiliğin yüksek olduğu günümüz koşullarında detaylı ve doğruluğu yüksek bir rezerv haritası çıkarmak pek mümkün olmamaktadır. Dolayısıyla prosese beslenecek cevher tenöründe zamanla farklılaşmalar ile karşı karşıya gelinmesine sebep olabilir. Bu farklılaşma olumlu veya olumsuz yönde olabilir. Olumsuz olması durumunda tenörü en azından işletme giderlerini karşılayacak nitelikte olan farklı sahalardan cevher takviyesi veya ilave cevher zenginleştirme proseslerinin devreye alınması gerekir. Dolayısıyla basınçlı liç prosesine sahip birçok tesisin çoğunlukla yaşamış olduğu bu durum ayakta kalmalarını zorlaştıran durumlar arasında ilk sırada gelmektedir. Yüksek basınçlı bir asit liç tesisinin ekonomik açıdan uygulanabilirliğinin kabul edilebilmesi için reaktöre beslenen cevher tenörünün yaklaşık %1.4, pirometalurjik prosesler için ise bu değer %1.7 ve üzeri olması gerektiği yönünde genel geçer bir yaklaşım bulunmaktadır [88].

İlk yatırım maliyetinin yüksek, işletmeciliğinin zor, riskli ve karmaşık bir proses kimyasına sahip bu basınçlı reaktörlerde, cevherdeki nikel tenör düşüşünün yanı sıra karbonatlı yapıların oranındaki artış da asit tüketimini artıracığından yine ekonomiklikten uzaklaşılan bir durum yaşanabilmektedir ki bu durum da sıklıkla karşılaşılan bir durumdur. Bu durum bazı durumlarda basınçlı reaktör içinde aşırı basınç oluşmasına sebebiyet vererek aniden rupture disc adı verilen patlatma diskinin patlaması veya reaktörün güvenlik valflerinin kontrollü şekilde açılarak aşırı basıncın tahliyesi yoluna gidilmesi ile sonuçlanabilir [89]. Basınçlı liç proseslerinin devreye alımı veya basınçsızlaştırılarak devreden çıkarılması da kademeli olarak uzun sürelerde gerçekleşmektedir. Proseslerde plansız yaşanan duruşlar veya planlı duruşlarda üretim sürekliliğinin sağlanabilmesi adına da atmosferik basınç reaktörleri ile bu prosesler desteklenebilir. Örneğin Liu ve ark. (2006) tarafından düşük ve orta magnezyum içerikli limonit özellikte laterit cevherinde basınçlı liç işlemi, yüksek magnezyum içerikli saprolit özellikteki kısımda ise atmosferik koşullarda liç işlemi uygulanması sonrası her ikisinin liç sonrası akımının ikinci bir atmosferik liç işlemine tabi tutularak demirin hematit veya götit formunda çökmesi sağlamış ve olduğu takdirde tüketilen sülfürik asitin geri kazanımının mümkün olmadığı jarosit ($KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$) oluşumu önlenebilmiştir. Böylece sahip olunan cevher mineralojisine göre basınçlı ve atmosferik liç proseslerine ait bir kombinasyon alternatifi ortaya çıkarken atmosferik liç dezavantajlarından yüksek asit tüketimi de nispeten önlenmeye çalışılmıştır [90]. Atmosferik liç proseslerinde basınçlı liçle kıyasla demirin hematit formunda çökerek

tükettiği asiti geri vermesi olayının nispeten daha düşük olması ve buna bağlı olarak liç çözeltilerindeki demir oranının da yüksek olmasının sebebiyet verdiği bir durum da çözeltiden demir giderimi için kullanılan nötrleştirme reaktiflerinin tüketimidir. Genellikle kireç taşı ile yapılan bu demir giderme işlemleri demirin konsantrasyonuna bağlı olarak önemli bir maliyet kalemi haline gelebilir [54].

Düşük sermaye yatırımı ve işletim kolaylığına sahip atmosferik liç prosesleri için nikel lateritlerinde sülfürik asitin yanı sıra nitrik asit, fosforik asit, hidroklorik asit gibi inorganik; asetik asit, sitrik asit gibi organik asitlerin liç reaktifi olarak kullanıldığı birçok çalışma bulunmaktadır. Bu reaktifler arasında basınçlı liç ile elde edilen nikel kazanım verimlerine en yakın değer hidroklorik asit ile elde edilebilmiştir. Kullanılan asit oranı arttıkça nikel ve kobalt liç verimleri ile birlikte demirin de sıvıya geçiş oranı artmaktadır. Ancak aşındırıcılığı ve fiyat yüksekliği dolayısıyla yakın zamanda ticarileşebileceği öngörülmemektedir. Fiyat avantajı, tedarik kolaylığı, nispeten daha az aşındırıcı olması dolayısıyla basınçlı liç proseslerinde de kullanılmakta olan sülfürik asit endüstriyel kullanımda en yaygın olan reaktiftir.

Wang ve ark. (2012) kullanmış oldukları Endonezya lateritlerinin liç davranışını incelerken farklı mineralojilerin liç davranışlarını da dikkate almıştır ve lateritlerin özellikle limonit bölgelerinde yer alan, nikelin de içinde bulunduğu demirin götit minerali formunun hematit formuna kıyasla daha geniş bir çözünme aralığına sahip olduğunu tespit etmişlerdir. Atmosferik basınçta gerçekleştirilen liç işlemlerinde basınçlı liçe kıyasla en önemli dezavantajlardan biri olan yüksek asit tüketimine sebebiyet veren bu durum ise götit mineralinin yoğunluğundan ileri geldiği anlaşılmaktadır. Nikelin götit mineralleri kafesinde yer alması dolayısıyla götit çözünürlüğü ile nikel liç verimlerinin de orantılı olduğu açıktır [91]. Dolayısıyla doğrudan atmosferik koşullarda nikeli seçimli olarak liçleyebilmek teknik ve ekonomik açıdan pek kolay değildir. Nikelin serbestleşmesini sağlayabilmek, götit formdaki demiri çözünürlüğü nispeten daha düşük olan hematit forma yüksek basınç etkisi olmadan çevirebilmek amacıyla çeşitli fiziksel ve kimyasal yöntemler uygulanabilir. Bu yöntemlerden biri cevherin liç işlemleri öncesinde bir ön ısıtma işlemine tabi tutulmasıdır. Bu ön ısıtma işlemi sayesinde gerçekleşen indirgenme işlemiyle götit-hematit dönüşümünün sağlandığı ve ısıtma işlem sıcaklığı arttıkça da serbestleşen nikel miktarının artabildiği görülmüştür. Sivrihisar bölgesindeki lateritler üzerinde yapılan bir çalışmada 250-800°C arasında farklı sıcaklıklarda 50 µm ve altı tane boyutuna sahip cevherde yapılan ısıtma

işlemlerde, 300°C sıcaklıkta neredeyse götitin tamamının hematite dönüşebildiği, cevherdeki geriye kalan özellikle kalsit (CaCO_3) gibi asit tüketimini artıran karbonatlı yapıların 700°C’de tümüne yakınının uzaklaşabildiği tespit edilmiştir [92].

Demir kontrollü atmosferik liçi için uygulanan bir başka yöntem de liç ortamlarına eklenen ilave kimyasallardır. Demirin sülfürik asit tüketimini düşürerek liçlenmesini önlemek ve sülfat kaynağını sodyum sülfat ilavesi ile gerçekleştirerek çözünmesine engel olarak jarosit oluşumunun sağlandığı bir çalışmada liç çözeltisindeki demir miktarının ve asit tüketiminin azaldığı buna bağlı olarak nikel çözünmesinin arttığı görülmüştür [93].

Ön ısıtma işlemi uygulandıktan sonra yapısında değişimler meydana gelen cevherin liç davranışındaki değişimlerin de incelenmesi amacıyla Javanshir ve ark. (2018) Güney Horasan bölgesinde bulunan düşük tenörlü lateritik cevherlerde 30-180 dakika aralığında ve 180-540°C sıcaklık aralıklarında uyguladıkları ısıtma işlemi sonrasında hem sülfürik asit hem de hidroklorik asit ile atmosferik koşullarda liç işlemi gerçekleştirmişlerdir. 280°C’den itibaren götit formundan hematit formuna dönüşümün gerçekleşebildiği ve sıcaklık artışı ile birlikte serbestleşmekte olan nikel miktarının da arttığı tespit edilmiştir. 540°C’de iki saat süren ön ısıtma işlemi sonrası cevherin %25 katı oranında 5 M H_2SO_4 ile 90°C’de iki saat liçlenmesi sonucu %95 nikel kazanım verimi ile en yüksek verim değeri elde edilebilmiştir. Bu işlem sırasında nikel ile birlikte cevherde bulunan demirin ise %40’ı liç sıvısına geçmiştir [94]. Bu veriler Büyükkakıncı ve Topkaya’nın (2009) Gördes lateritik cevherine bir ısıtma işlemi uygulamadan gerçekleştirdikleri atmosferik liç çalışması ile kıyaslandığında, 95°C sıcaklıkta %96 nikel kazanım verimine ancak 24 saatin sonunda ulaşılabilirdiği görülmektedir. Nikel ile beraber demir de %82’lik bir oran ile liç sıvısına geçmiştir [60]. Limonitik yapıda bir lateritik cevherin 400 °C’de ısıtma işlemi tabi tutulması sonrasında Li ve ark. (2018) yapmış oldukları çalışmada cevheri fosforik asit ile liç işlemine tabi tutmuşlardır. Bu çalışmada, demirin hematit forma döndükten sonra fosfat bileşiğinin düşük çözünürlüğe sahip olması [95] avantajından faydalanılarak liç işlemi sırasında iki mol sulu demir fosfat katısı ($\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) oluşarak %98,7 oranında katıda kalırken nikel ve kobaltın sırasıyla %98,7 ve %89,8 oranlarında liç sıvısına geçmeleri sağlanmıştır [96].

Atmosferik liç işlemlerinde uzun liç sürelerini kısaltmaya yönelik olarak cevhere ısıtma işlemleri ile uygulanmasından farklı olarak direkt olarak sülfürik asit ile muamele edilerek kavrulması sonrası su ile liç edilmesi yaklaşımının uygulandığı çalışmalar bulunmaktadır.

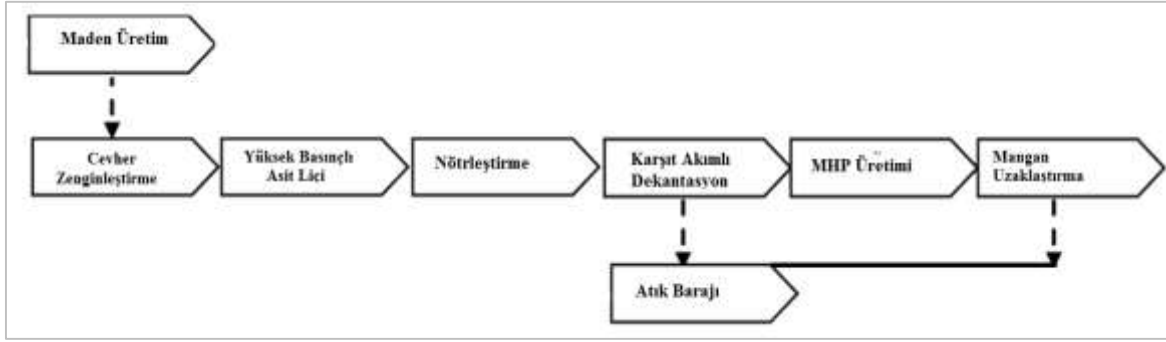
Sülfürik asit asidoliz ve su liçi veya kavurma liçi de denilen, cevherin doğrudan asit ile buluşması sırasında aşırı sıcaklık artışı ve cevher yapısında meydana gelen parçalanmalar neticesinde açığa çıkan gaz dolayısıyla korozyona dayanıklı ekipman seçiminin önem taşıdığı bu yöntem ile nikel ve kobaltın demire seçimli olarak liç edilmesinden ziyade liç sürelerinin kısaltılmasına ve asit tüketiminin düşürülmesine odaklanılmaktadır. Cevherin doğrudan asit ile buluşması sırasında açığa çıkan ısı nikel ve kobaltın ardından ilave edilen su içerisinde çözünmesini olumlu yönde etkilemektedir. Demirel (2020) Gördes lateritlerini kullanarak kavurma liçi yöntemiyle 10 dakika boyunca konsantre sülfürik asit ile muamele ettiği cevheri katı oranı %15 olacak şekilde su ilave ederek 30 dakika liç işlemine tabi tuttuğunda % 92 oranında nikel ve %86 oranında kobaltın yanında %64 oranında demir liç sıvısına alabilmiştir [97].

İnorganik liç reaktiflerinin yanı sıra organik reaktifler kullanılarak da atmosferik basınç koşullarında lateritik cevherler için yapılan liç çalışmaları bulunmaktadır. Birçok çalışmada özellikle limonit özellikteki cevherlerden nikelin sıvıya geçiş verimlerinde oksalik asit ve sitrik asit etkili asitler olarak değerlendirilmektedir. Sitrik asit diğer organik asitlere göre daha kolay ayrışabilme özelliğine sahiptir ancak limonit özellikteki cevherlerde nikel, demir oksit mineralleri ile birlikte cevherleşme gösterdiğinden oksalik asitin demire karşı yüksek çözme etkisi sayesinde sitrik asit kullanımına kıyasla nikel daha fazla serbestleşebilmektedir. Ancak bu durum sonrasında çözültiden demirin uzaklaştırılması için gerekli olan ekipman ve kimyasal maliyetlerini artıracak bir durumdur. Organik asitlerin çevresel ve geri kazanım olanağı açısından avantajları olsa da düşük liç verimlerinin ve seçimlilik davranışlarının diğer mineral asitler ile rekabet edebilmesi için iyileştirilmesine ihtiyaç vardır [98].

Cevher mineralojisine göre değişkenlik göstereceği mutlak olsa da atmosferik liç öncesi cevhere bir ısıtma işlem uygulanması atmosferik liç prosesinin basınçlı liç prosesi karşısındaki zayıf yönlerinin nispeten giderilmesi bakımından endüstriyel olarak uygulanabilirliği olan bir yöntemdir. Enerji gereksinimi bu yöntemde de azımsanamayacak düzeyde olmasına karşın yüksek basınç ve sıcaklık ortamının sağlanması gereken basınçlı kapların işletimi, bakım ve onarım maliyetleri düşünüldüğünde sahip olunan cevher karakterine göre detaylı bir çalışma ile ön ısıtma işlem uygulanan atmosferik basınçlı liç prosesleri ile basınçlı liç prosesleri birbiri ile kıyaslanabilir olarak görülmektedir.

Lateritik cevherlerden nikel-kobaltın yüksek basınçlı asit liçi teknolojisi ile gerçekleştirildiği, kullanılan teknoloji ve proses yönetimi ile dünyadaki 10 tesis arasında yer alan, Kuzey Yarım Küre'nin ve ülkemizin tek tesisi Manisa ilinin Gördes ilçesine bağlı Kabakoz Köyü Mevkii'nde bulunmaktadır. 2000 yılında bir grup mühendis tarafından kurulmuş olan Meta Madencilik 2007 yılında Zorlu Holding Maden Grubu bünyesine dâhil olarak Meta Nikel Kobalt Madencilik Sanayi ve Ticaret A.Ş. olarak ticari faaliyetlerini sürdürmektedir. Çalışmalarına cevher ihracatı yaparak başlamış olan Meta Nikel Kobalt A.Ş. bugün nikel ve kobalt madenciliğinin yanı sıra demir, mangan, magnezyum, skandiyum gibi yan ürünlerin de eldesi ile ilgili birçok projeye yer verildiği hem Ar-Ge hem de proses iyileştirme faaliyetlerinin bir arada yürütülmesiyle kimya, metalürji ve madenciliğin aynı potada eritildiği bir üs olma yolunda ilerlemektedir.

Manisa-Gördes, Manisa-Çaldağ, Eskişehir-Yunusemre-Mihalıççık, Uşak-Banaz bölgelerinde cevher sahaları bulunan firma toplamda metal eşleniği olarak yaklaşık 400 bin ton nikel ve 15 bin ton kobalt rezervine sahiptir. Bu rezervlerden 300 bin ton nikel ve 10 bin ton kobalt kurulu tesisin de bulunmakta olduğu Gördes bölgesinde yer almaktadır. 2013 yılında metal eşleniği 10 bin ton/yıl nikel ve 500 ton/yıl kobalt içerecek şekilde karışık nikel-kobalt hidroksit (MHP) üretim kapasitesine sahip tesisin kurulumu için yatırım faaliyetleri başlatılmıştır. 2014 yılının son çeyreğinde deneme üretimlerine başlayan tesis 2016 yılında ticari üretim faaliyetlerine başlayarak ilk ihracatını gerçekleştirmiştir. Üretilen konsantre kapasitesinin tamamını ihracata yönelik olarak kullanmakta olan Meta Nikel Kobalt A.Ş. yüksek saflıkta uç ürünlerin eldesine yönelik laboratuvar ve pilot ölçekli çalışmalar gerçekleştirmektedir. 2023 yılına kadar yeni yatırımlar ile birlikte kapasitesini de iki katına çıkarmayı planladıkları belirtilmektedir. Gördes Nikel Kobalt İşletmesi, açık işletme ocağı, kireçtaşı ocağı, yüksek basınçlı liç tesisi ve yardımcı tesisler (buhar, atık su arıtma) olmak üzere dört temel bölümden oluşmaktadır. Prosesin temel basamakları ise Şekil 5.1'de verilmiştir.

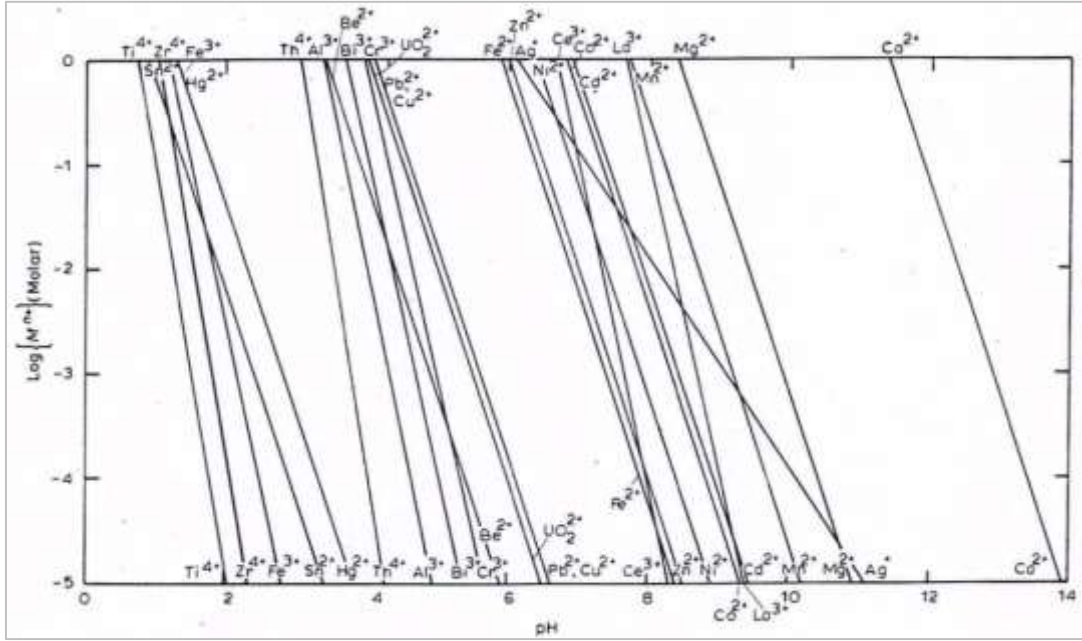


Şekil 5.1. Gördes nikel kobalt işletmesi temel proses basamakları

Proseste maden üretim planlama sürekliliğinin sağlanabilmesi adına Gördes cevher sahasında limonit ve nontronit özellikteki bölgelerden yapılan, ortalama %0,65 nikel ve %0,06 kobalt tenörlü tüvenan cevher karışımı öncelikle cevher hazırlama bölgesinde kırma, öğütme ve eleme gibi çeşitli fiziksel işlemlere tabi tutularak yaklaşık 38 μm mertebelerine indirilir. Sonrasında katı oranı %20-25 aralığında olacak şekilde proses suyu ile çamur haline getirilir. Yüksek basınçlı liç bölgesine doğru yoluna devam eden çamur 255°C sıcaklık ve 46 bar basınç altında çalışmakta olan reaktöre (otoklav) beslenmeden önce üç kademede ısıtma ve basınçlandırma aşamalarından geçirilir. Otoklav çalışma koşullarına getirilmiş olan çamur, altı kompartımanı olan ve her kompartımanında karıştırıcılar bulunan 600 m³ hacimli, yatay pozisyonda, iç çeperleri titanyum alaşımı ile kaplı otoklavın ilk kompartımanından otoklava giriş yapar. Otoklavda liç işlemi yine ilk kompartımandan beslenen buhar ve konsantre (kütlece %95-98'lik) teknik kalitedeki sülfürik asit beslemesi ile başlar. Sıcaklık ve yüksek basınç etkisiyle tüm reaksiyonlar bir saat gibi kısa bir süre içerisinde yüksek çözünme verimleri ile cevher çamuru otoklavı terk eder. Otoklav öncesi gerçekleştirilen kademeli ısıtma ve basınçlandırma işlemi benzer şekilde çıkışta da soğutma ve basınçsızlaştırma amacıyla üç kademede gerçekleştirilerek çamur atmosfer koşullarına getirilir. Genleştirme işleminin yapıldığı bu tanklardan açığa çıkan ısı geri kazanılarak otoklava beslenecek olan çamurun ısıtılması için kullanılır. Otoklavda %91 nikel, %85 kobalt ve %70 demir liç edilerek katı cevherden sıvı çözelti ortamına alınmış olur. Nikel ve kobalt yanı sıra tüvenan cevherde bulunan demir, alüminyum, krom, mangan, magnezyum gibi safsızlık olarak görülen çeşitli metallerin nispeten nikel ve kobalt ürün eldesi öncesi ortamdan uzaklaştırılabilmesi amacıyla otoklav çıkışında pH değeri 0,5 civarında olan liç çözeltisinden pH değerinin Şekil 5.2'teki diyagrama göre iki kademeli olarak artırılmasıyla nötrleştirme işlemleri gerçekleştirilir. Nötrleştirmenin ilk kademesinde pH değeri çoğunlukla demir ve alüminyumun uzaklaştırılması amacıyla kireç taşı ilavesiyle 3-3,5

aralığına getirilir. Nispeten nötrleştirilmiş olan çözeltinin bulunduğu çamur, içerdiği katının hem yıkanması hem de birinci nötrleştirme aşamasında çöken safsızlıkların bulunduğu katı ile liç çözeltisinin karşıt akım prensibiyle birbirinden ayrılabilmesine yardımcı olmak amacıyla karşıt akımlı dekantasyon (counter current decantation-CCD) yöntemi uygulanır. CCD bölgesinde yıkanmış olan alt akımdaki katı, atık depolama tesisine gönderilirken, üst akımdaki sıvı ikinci nötrleştirme aşaması için yoluna devam eder. Bu aşamada ise pH değeri yaklaşık 5'e çıkarılır ve böylece MHP üretimi öncesinde nikel ve kobalt ürünlerinde safsızlık oluşturulabilecek demir, alüminyum, çinko, krom ve bakır gibi metaller mümkün olabildiğince çözeltiden uzaklaştırılarak kireç taşı ile çöktürülür. Şekil 5.2'deki diyagram çizilirken saf metallerin çökme davranışlarına göre değerler kaydedildiğinden ortamda birden fazla metalin bulunması çökme davranışlarının görüldüğü pH değerlerinde artış veya azalışlara sebep olabilir [99]. Dolayısıyla pH=4,5-5 aralığında nikel ve kobaltın teorik olarak çökmesi beklenmese de göz ardı edilebilecek seviyede bir miktar kayıp gerçekleşmektedir. Otoklav çıkışında atmosferik basınç altında bulunan geri dönüşüm liç tankı olarak adlandırılan bir tankı bulunmaktadır. Bu tank tıpkı ikinci nötrleştirme bölgesinde olduğu gibi sistemde MHP ürünü bölgesi haricinde çöken nikel ve kobaltın geri beslenmesi ve sisteme kazandırılması amacıyla konumlandırılmış bir tanktır. Otoklav çıkış çözeltisinden de beslemesi olan bu tankın pH değerinin düşük olması dolayısıyla tanka katı içerisinde gelen nikel ve kobalt burada bir bakıma atmosferik koşullarda liç olmakta ve tekrar sıvı ortama geçerek yola devam etmektedir şeklinde de açıklanabilir.

İkinci nötrleştirme bölgesi sonrasında nispeten saflaştırılmış olan çözelti MHP eldesi için ürün eldesi bölgesine geçer. Kütlece %37-40, %1,8-2 arası kobalt içeren %45-50 arası nem değeri olan nikel-kobalt konsantresi (MHP) taze olarak ilave edilen magnezyum oksit çözeltisiyle pH değerinin 7-7,5 aralığına getirilmesiyle elde edilir. Eser miktarda demir, krom, çinko, mangan, alüminyum da ürün içerisinde bulunabilmektedir. Çökmeden sıvıda kalan nikel ve kobalt, kayba sebebiyet verilmemesi adına MHP-2 bölgesinde pH değerinin 8,5'a kadar çıkarılmasıyla çöktürülür. Bu çökelek de yine içerdiği nikel ve kobalt sıvı ortama tekrar alınmak üzere geri kazanım liç tankına gönderilir. MHP-2 bölgesi sonrası kalan çözeltide büyük çoğunlukla mangan ve magnezyum içerir. pH değerinin 10'a getirilerek bu metallerin de çöktürülmesi sonrası akım atık mevzuatlarına uygun koşullara getirilerek atık depolama tesisine gönderilir. Atık depolama tesisinden atık su arıtma tesisi sayesinde geri kazanılan su sistemde proses suyu olarak tekrar kullanılır. Resim 5.1'de işletmenin tüvenan cevheri ve elde edilen nihai MHP ürününe ait görsellere yer verilmiştir [2].



Şekil 5.2. Hidroksit çöktürme diyagramı, 25°C



Resim 5.1. Gördes nikel kobalt işletmesi tüvenan cevher ve MHP ürünü

Ülkemizde dünyadaki sayılı proseslerden birine ve ayak izleri elektrikli araç bataryalarından, alaşım malzemelerine, cep telefonu ve taşınabilir elektroniklerden kozmetiğe kadar geniş bir alanı kapsayan nikel ve kobalt gibi önemi git gide artmakta olan cevher değerlerine sahip olunması dolayısıyla hem işlenmeleri hem de saflaştırılarak katma değerleri yüksek uç ürünlere dönüştürülmeleri konusunda ilave alternatif çalışmalar yapılmasına ihtiyaç vardır. Özellikle incelenen akademik çalışmalarda ve sektör yorumlarında son zamanlarda yüksek basınçlı asit liçi proseslerine alternatif olarak atmosferik basınçta liç prosesleri geliştirilmesine doğru yönelim olduğu ve özellikle bu proseslerin lateritik cevherler için ilave bir öneme sahip olduğu görülmektedir. Mevcut

kurulu nikel kobalt tesisinde kullanılmakta olan %70 limonit - %30 nontronit karışımı Gördes cevheri için ön ısıtma işlem uygulamasını içeren ve atmosferik koşullarda çalışılabilecek bir proses geliştirilmesi tez kapsamındaki amaçlarının ilk sırasında yer almaktadır. Bu cevher karışımının fiziksel ve kimyasal işlemler neticesinde kendine özgü olarak sergileyeceği davranışın değerlendirilmesi ve uygulanması planlanan atmosferik liç yönteminde liç sürelerinin ve verimlerinin yüksek basınçlı liç karşısında avantaj kazanabilecek vaziyete getirilebilmesi önemlidir.

5.2. Ayırma, Saflaştırma ve Metal Kazanım Yöntemleri

Liç işlemleri her ne kadar seçicilik sağlanabilmek için çeşitli ek işlemler ile geliştirilmeye çalışılsa da minerallerin farklı cevher mineralojilerine göre farklılık gösteren kafes yapıları içinde bir arada bulunmaları, istenmeden de olsa hedef metal harici metallerin sıvıya geçmelerine sebep olur. Dolayısıyla endüstriyel proseslerin uyguladıkları liç sonrası çözeltilerinden metal kazanım yöntemlerine bakıldığında önceliğin bu istenmeyen safsızlıklardan çözeltinin arındırılması işlemlerine verildiği görülmektedir. Metallerin farklı pH ve sıcaklık değerlerinde farklı çözünürlüklere sahip olmaları, çökme davranışları göstermeleri özelliklerinden faydalanılarak en geleneksel safsızlık uzaklaştırma yöntemi olarak çöktürme işlemleri kullanılır. Böylece hedef metal ile istenmeyen metallerin birbirinden farklı çökme davranışları sergileyebileceği bir ortam sağlanabilmesi mümkün ise saflaştırma bu şekilde yapılabilir. Bu yöntemde seçicilik düşük olurken, ki çoğu zaman çözelti ortamında kalmaya devam etmesi istenen hedef metallerde de az da olsa çökme ile kayıplar meydana gelebilir, ilave reaktif tüketimi, katı-sıvı ayrımı gereksinimi ve reaktör hacimleri gibi ek giderler olmaktadır. Ara konsantre eldesinden daha ileriye gidilerek katma değeri ve safiyeti yüksek uç ürünlerin eldesi için ilave ileri saflaştırma teknikleri uygulanması gerekir.

Solvent ekstraksiyonu uzun yıllardır endüstride özellikle nadir toprak metallerinin ayrılması için uygulanmakta olan seçicilik ve verimliliği kanıtlanmış bir saflaştırma tekniğidir. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu prensibine dayalı bu teknik ile hedeflenen metallerin ekstraksiyona yönelik olarak farklı fonksiyonel gruplar içerecek şekilde geliştirilen çok çeşitli organikler ile çözelti ortamından hedef metaller seçimli olarak organik üzerine alınabilir. Hedef metaller kimi zaman çözeltideki konsantrasyonlara bağlı olarak safsızlık gibi görünen metaller de olabilir. Örneğin lateritik cevherlerden metal formunda nikel ve kobalt ürünlerinin üretildiği Batı Avustralya'da bulunan Bulong tesislerinin proses akım şemasına göre metalik kobalt

elektrolizi aşamasından önce çinko ve mangan safsızlıklarının uzaklaştırılması amacıyla D2EHPA (di-2-etilheksilfosforik asit) organiği ile solvent ekstraksiyonu işlemi uygulanırken, metalik nikel elektrolizi öncesinde kullanılan solvent ekstraksiyonu nikelin ekstraksiyonuna yönelik olarak kullanılan Versatik Asit organiği ile yapılmakta ve böylece nikel organiğe alınırken kalsiyum ve magnezyum çözeltide kalmaktadır. Hatta iyon değişimi yöntemi de bu proseslerin tamamlayıcı bir parçasıdır. Kobalt elektrolizi öncesi solvent ekstraksiyonu sonrası bakır safsızlığının tutulması için aminofosfonik asit fonksiyonel gruplu TP260 reçinesi kullanılmaktadır [72].

İyon değişimi yöntemi genellikle atık suların arıtılması amacıyla kullanılarak yaygınlaşmaya başlamış olmasına rağmen hidrometalurjideki yeri ve önemi de günden güne azımsanamayacak düzeyde artış göstermiştir. Bu artışın temel sebepleri olarak solvent ekstraksiyonu prosesleri için geniş işletme alanlarına gereksinim olması, organiklerin yanma ve patlama risklerinin yanı sıra insan ve sağlığına zararlı uçucu bileşenlerin atmosfere karışması gibi dezavantajları görülmektedir. İyon değişimi proseslerinde solvent ekstraksiyonuna kıyasla nispeten daha düşük metal yakalama kapasiteleri olsa da işletimi daha kolay ve basit ekipmanlar içermesi, düşük maliyetli ve çevre dostu olması tercih edilmelerinde önemli rol oynamaktadır. Endüstriyel proseslerde solvent ekstraksiyonunu öncesi veya sonrasında kullanılan bir tamamlayıcı yöntem olarak görülen iyon değişimi yönteminin tek başına kullanılarak metal kazanımı gerçekleştirilmesi ile ilgili çalışmalar yapan tesislerin sayısı da artmaya başlamıştır. Avustralyalı firma Clean Teq tarafından yüksek basınçlı asit liçi sonrası pulp içerisinde doğrudan iyon değişimi yöntemi kullanılarak aminofosfonik asit fonksiyonel gruplu reçineleri ile nikel-kobalt çözeltisinden skandiyumun ayrılması amacıyla devreye alınmış bir pilot tesis bulunmaktadır [100]. Hatta solvent ekstraksiyonunun metal yükleme kapasitesi ve iyon değişiminin işletim kolaylığı avantajlarının bir araya getirilmesiyle organik emdirilmiş iyon değiştirici reçineler ortaya çıkmıştır. Bu reçineler gözeneklerine solvent ekstraksiyonu proseslerinde kullanılan organiklerin emdirilerek metal yükleme kapasiteleri artırılmış olan reçinelerdir. Kobalt metale karşı seçiciliği olan Cyanex 272 (di-2,4,4-trimetilpentil-fosfinik asit) organiğinin emdirilmiş olduğu TP272 reçinesi kullanılarak kobalt, nikel içeren çözeltilerden ayrılabilir [101].

Brezilya lateritik nikel cevherlerinin yüksek basınçlı asit liçi sonrası çözeltilerinden nikel kazanımı hakkında Mendes ve ark. (2005) yapmış oldukları bir çalışmada iminodiasetik asit

fonksiyonel grubuna sahip ticari ismi Amberlite IRC 748 olan reçineyi kullanılarak pH=4 değerinde nikel karşı seçicilik tespit edilmiştir. Ayrıca bu tip reçinenin benzer pH değerinde bakıra karşı da yüksek seçiciliği olduğu tespit edildiğinden besleme çözeltisinde bakırın mümkün olduğunda düşük tutulması sonrasında metallerin reçineden sıyırılması aşamasında ve reçinenin kapasitesinin hedef metaller için daha etkin kullanılabileceği hususunda avantaj sağlayacağı tavsiye edilmiştir. Reçineye yüklenen metaller reçine üzerinden hidroklorik asit ve sülfürik asit ile alınabilmiş ve aynı zamanda reçine de rejenere edilmiştir. Aynı pH'ta farklı nikel konsantrasyonları içeren çözeltiler besleme çözeltisi olarak kullanılarak kıyaslandığında düşük nikel konsantrasyonuna sahip çözeltilerde diğer metallerle olan rekabet arttığından reçinenin nikel seçiciliğinin düştüğü görülmüştür. Aynı nikel konsantrasyonuna sahip fakat farklı pH değerlerindeki çözeltilerde ise pH değerinin artması ile azalan H⁺ iyonlar dolayısıyla daha yüksek nikel yakalama verimi elde edilmiştir. İyon değişimi sonrası çözelti konsantrasyonu besleme çözeltisine kıyasla 20-25 kat zenginleştirilebilmiştir [102].

Littlejohn ve ark. (2012) yapmış oldukları bir çalışmada ise iminodiasetik asit (TP 207) ve bispikolilamin (TP 220) fonksiyonel gruplarına sahip iki farklı reçine ile lateritik nikel cevherlerine ait sülfat ortamındaki liç çözeltilerinden nikel ve kobaltın geri kazanım davranışlarını kıyaslamışlardır. İminodiasetik asit fonksiyonel grubuna sahip TP207 reçinesinin, bispikolilamin fonksiyonel grubuna sahip TP220 reçinesine kıyasla iyon yakalama kapasitesinin yüksek ancak nikel ve kobalt seçiciliğinin diğer metallere göre daha düşük olduğu görülmüştür. Ortama potasyum klorür verilmesi ile demir, alüminyum, kalsiyum ve magnezyum gibi istenmeyen metallerin yüklenmesini azaltabilmişlerdir. Potasyum klorür eklenmesi ile kobaltın reçineye yüklenmesi TP207 reçinesinde etkilenmezken, TP220 reçinesinde olumlu etkilenmiştir [103]. Bu çalışmanın devamı niteliğinde iminodiasetik asit fonksiyonel gruplu TP207 reçinesi üzerinden nikel ve kobaltın desorpsiyonunun amonyaklı çözeltiler ile yapılmasını araştırmıştır. En yüksek nikel kobalt kazanım verimleri sulu fazda amonyak, amonyum sülfat ve magnezyum sülfat karışımı kullanılarak elde edilmiştir. Amonyum sülfat kullanımı, amonyum karbonata göre daha yüksek nikel desorpsiyonu sağlamıştır. Magnezyum sülfat, mangan sülfat veya kalsiyum sülfat gibi iki değerlikli metal tuzlarının varlığı ile de nikel desorpsiyonunda verim artışı görülmüştür. Bu amaç için en uygun katkı kimyasalı olarak magnezyum sülfat görülmüştür. Böylece nikel ve kobaltın magnezyum ile yer değiştirmesi sağlanmıştır. Amonyak desorpsiyonunda alüminyum ve demir gibi metaller desorpsiyon edilmediği için nikel ve

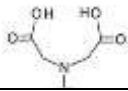
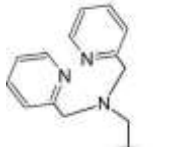
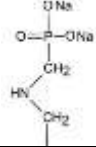
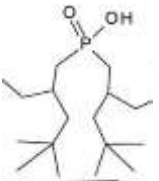
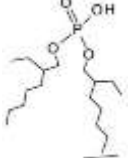
kobalta karşı seçici bir desorpsiyon sağlanması avantajlı bir durum olarak değerlendirilmiştir. Fakat nikelin desorpsiyon kinetiği amonyaklı karışımda sülfürik aside göre bir miktar daha yavaştır. Amonyak desorbe olan nikel ve kobalt ile kompleks oluşturmuştur, magnezyum sülfat iyon değişimi için elverişli bir karşı iyon görevi görmüş, amonyum sülfat ise magnezyum tuzlarının başlangıç çözeltisinde çözünmesini sağlayacak pH değerini korumuştur [104].

Lateritik nikel cevherleri ile ilgili olarak hem işlendikleri endüstriyel ölçekli proseslerde hem de akademik çalışmalarda yaygın olarak kullanıldığı görülen belirli iyon değiştirici reçineler Çizelge 5.1’de temel özellikleri ve iyon seçicilikleri ile birlikte verilmiştir [101, 103]. Nikel kazanımının sülfatlı ortamlardan yapıldığı bu çalışmalara alternatif olarak sülfat dışında farklı ortamlardan nikel kazanımında bu reçinelerin davranışları üzerinde de literatüre katkıda bulunulması gerekir çünkü sülfürik asit haricinde farklı birçok reaktif ile liç işlemleri gerçekleştirilebilmekte ve verimli neticelerin alınabildiği görülmektedir.

İyon değişimi işlemlerinde reçinenin metal yükleme kapasitesi kadar reçine üzerinden metalin geri alınabilmesi de oldukça önemlidir. Bunun için kullanılan asidik, bazik veya nötr bir çok çözelti imkânı bulunmaktadır. Bu çözelti seçiminde proses sonunda elde edilmesi hedeflenen bileşik göz önünde bulundurulmalıdır Aksi takdirde ilave dönüşüm prosesleri ile çalışma teknik ve ekonomik açıdan olumsuz etkilenebilir. Ayrıca desorpsiyon aşaması ürün eldesine bir aşama daha yaklaşılacak bir basamak olduğundan elde edilecek desorpsiyon çözeltisinin metal içeriği de hedef ürünün saflığı bakımından önemlidir.

Littlejohn ve ark.(2013) TP220 reçinesini kullanarak pülp içinde reçine yöntemi ile lateritik nikel-kobalt liç artıklarından metal kazanımı sonrası reçinenin üzerinden yürüttükleri desorpsiyon çalışmalarında TP220’nin istenmeyen safsızlıklara karşı düşük bir seçicilik göstermesi sebebiyle nikel kazanımında daha avantajlı bir reçine olduğunu vurgulamışlardır. Yüklü reçinenin üzerinden %6,8’ lik NH_4OH çözeltisi ile yapılan desorpsiyonda %90-95 nikel, %75-85 kobalt kazanılabilmektedir. Böylelikle reçinenin üzerine istenmeden yüklenmiş olan demir, alüminyum, krom, mangan ve magnezyum gibi safsızlıkların amonyağa karşı düşük bir eğilim gösterdiği ve desorpsiyon çözeltisindeki konsantrasyonlarının 5 ppm ile sınırlı kaldığı görülmüştür [105].

Çizelge 5.1. Metal kazanımında yaygın olarak kullanılan reçineler

Reçine Ticari Adı	Fonksiyonel Grubu	pH Çalışma Aralığı	Sıcaklık Çalışma Aralığı, °C	İyon Seçiciliği
Lewatit TP 209	İminodiasetik asit 	1,5 - 9	≤ 80°C	$\text{Cu}^{2+} > \text{V}^{5+} > \text{UO}_2^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Be}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Na}^{+}$
Lewatit MDS TP 220	Bis-pikolilamin 	0-14	≤ 70°C	$\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{UO}_2^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Fe}^{2+}$
Lewatit TP 260	Aminometil-fosfonik asit 	1-12	≤ 80°C	$\text{UO}_2^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Na}^{+}$
Lewatit TP 272*	Bis-(2,4,4-trimetilpentil) fosfinik asit 	1-6	≤ 60°C	$\text{Fe}^{3+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Al}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$
Lewatit VPOC 1026*	Di-2-etilheksilfosforik asit (D2EHPA) 	1 - 4	≤ 80°C	$\text{Ti}^{4+} > \text{Fe}^{3+} > \text{In}^{3+} > \text{Sn}^{2+/4+} > \text{Sb}^{3+} > \text{Bi}^{3+} > \text{V}^{5+} > \text{Be}^{2+} > \text{Al}^{3+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Cr}^{3+}$

*Organik emdirilmiş reçine

Junior ve ark.(2019) iminodiasetik asit fonksiyonel gruplu TP207 ve bis-pikolilamin fonksiyonel gruplu TP220 reçineleri ile yapmış oldukları bir çalışmada reçineler üzerinden metallerin desorpsiyonunda hidroklorik asit ve sülfürik asit performanslarını kıyaslamışlardır. Çalışmada bakırın kazanımı ön planda olduğundan hidroklorik asitin sülfürik asite göre daha hızlı ve etkili olduğunu tespit etmişlerdir [106]. Ancak çalışmadaki kıyaslama grafikleri incelendiğinde nikelin sülfürik asit ile daha yüksek verim ile alındığı görülmüştür. Liebenberg ve ark.(2013) ise farklı fonksiyonel gruplara sahip reçineler ile yapmış oldukları bir çalışmada Dow M4195 (bispikolilamin) reçinesi üzerinden metallerin desorpsiyonu için öncelikle 20 g/L H₂SO₄ sonrasında ise 200 g/L H₂SO₄ kullanmışlardır. Bu sayede öncelikle düşük konsantrasyondaki sülfürik asit ile %27 oranında bir nikel kaybı

yaşanmış olsa da reçineye yüklenmiş olan alüminyum, mangan, demir gibi safsızlık olarak görülen metallerin temizlenmesi için bunun kabul edilebilir olduğunu belirtmişlerdir [107].

Ayrıca iyon değişimi teknolojisi ile tıpkı solvent ekstraksiyonunda da olduğu gibi nikel kazanım prosesleri ile ilgili yurt dışında hem küçük hem de büyük ölçekli projeler ve kurulum aşamasındaki tesisler mevcuttur. Gelişen teknolojiye uyum sağlayabilmek ve ilerleyen zamanlarda bu teknolojiyi kullanan tesisler ile ekonomik ve teknolojik açıdan rekabet gücüne sahip olabilmek için ülkemizde de bu teknoloji hakkında ulusal bilgi birikimi ve nitelikli eleman kazanılmasının önemli olduğu düşünülmektedir.

Hidrometalurjik yöntemler ile lateritik nikel cevherlerinin işlendiği tesislerde geleneksel çöktürme yöntemi kullanılarak pH'a dayalı olarak kademeli şekilde ara ürün konsantresi elde edilebilmektedir [54]. Ancak piyasada kabul gören ve ticari olarak kullanılan batarya kalitesinde nikel sülfat (kütlece $\geq$ %22 Ni) elde edebilmek için yalnızca bu çöktürme yeterli değildir [108]. Bazı tesisler bu ara konsantrenin yeniden çözülmesi sonrası solvent ekstraksiyonu veya iyon değişimi gibi ek saflaştırma yöntemlerini uyguladıktan sonra yeniden çöktürme veya kristalizasyona giderken bazıları liç işlemi sonrası bir ara ürün eldesi gerçekleştirmeden bu saflaştırma yöntemlerini direk uygular. Batarya kalitesinde nikel sülfat için de içerdiği safsızlıklara bağlı olarak düşük, orta ve yüksek kalite olmak üzere farklı ürün sınıfları bulunmaktadır. Dolayısıyla piyasanın beklentisi olan ürün saflığına ulaşılabilmesi için ürünün birden çok saflaştırma basamağından geçirilmesi gerekebilir [9]. İstenilen ürün kalitesine ulaşmanın en kritik adımlarından biri ise şüphesiz ürünün kristalize edilerek katı hale getirildiği son basamaktır. Endüstriyel çözeltilerden batarya kalitesinde $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ elde etmek için soğutma ve buharlaştırma kristalizasyonu en yaygın olarak kullanılan yöntemdir, ancak kristalizasyon koşullarının ve sonraki işlemlerin ürün saflığı üzerindeki etkisini netleştirmek için daha fazla araştırmaya ihtiyaç vardır [13].

Genellikle buharlaşmalı kristalizasyon yönteminde çözelti ortamında bulunan bileşiklerin aynı oranda konsantre olarak benzer çekirdek üzerinde kristal oluşturabilme eğilimleri ve çöktürme yöntemlerinde kullanılan kimyasallardan kaynaklanan kirlilikler ile ilgili enerji maliyetlerini azaltmak için son zamanlarda genellikle ilaç endüstrisinde kullanılmakta olan çözücü yer değiştirme kristalizasyonu veya "tuzlama" olarak da bilinen antisolvent kristalizasyonuna hidrometalurjide yönelim başlamıştır. Antisolvent kristalizasyonu, sulu bir çözeltiliye suyla karışabilen bir organik çözücünün eklenmesiyle aşırı doygunluk

oluşturma ilkesine dayanır, bu doygunluk da suyun aktivitesinde ve çözünmüş tuzun çözünürlüğünde bir azalmaya neden olur. Bakır elektrolizinden arda kalan elektrolit çözeltisinden izopropanol ilavesiyle nikel sülfatın geri kazanılması üzerine yapılan çalışmalar, hidrometalurjide bu yöntemin uygulamasının ilk örnekleridir [109]. Rastlanan diğer hidrometalurjik çalışmalara bakılacak olursa Aktaş ve ark. (2013) alkol:kobalt sülfat çözeltisinin hacimsel oranını, kobaltın başlangıç konsantrasyonunu ve amonyum sülfat ve sodyum sülfat ilavesiyle ortak iyon etkilerin göz önünde bulundurarak etanol ve metanol ilavesiyle kobalt sülfat kristalizasyonu üzerine araştırmaları olduğu görülmüştür [110]. Skandiyum içeren amonyum florür çözeltilerinden amonyum skandiyum florürün çökeltme davranışı da antisolvent olarak aseton, etanol, metanol ve izopropanol kullanılarak incelenmiştir [111, 112]. Korkmaz ve ark. (2020), NiMH pillerin geri dönüşümünde antisolvent kristalizasyon yoluyla bir sülfürik asit liç sıvısından sülfatlar olarak nadir toprak elementleri ile birlikte nikel ve kobaltın ayrılmasını araştırmıştır [113]. Çalışmalardan edinilen bilgiler doğrultusunda safsızlıkların kristallere, kinetik olarak kontrol edilen dengede olmayan kafes birleşimi yoluyla, ana çözeltinin kapanımlar olarak ya da aglomeralar içinde tutulması yoluyla, ana sıvının kristal yüzeylere yapışması yoluyla ya da bir katı çözeltinin oluşumu dolayısıyla dahil olabildiği görülmüştür. İlk iki proses, kristalizasyon prosesinin kinetiğinin kontrolü yoluyla kontrol edilebilir, üçüncüsü, bir sonraki aşamada uygulanacak yıkama gibi işlemler ile etkisiz hale getirilebilir, dördüncüsü ise termodinamik olarak kontrol edilebilir. Çekirdeklenme ve büyüme hızları, aşırı doygunluğa güçlü ve doğrusal olmayan bir bağlılığa sahip olma eğilimindedir. Dolayısıyla tüm antisolventin çözelti ortamında tek seferde, birden hem bölgesel olarak hem de çözeltinin geneli boyunca aşırı doygunluğun aniden oluşmasına sebep olacaktır [114]. Bu durum da istenmeyen safsızlıkların kristal kafesine dâhil olmasıyla sonuçlanabilmektedir. Elde edilecek kristalin saflığı, hem çekirdeklenme hem de kristal büyümesi sırasında daha düşük bir süper doyma derecesi sağlamak için antisolvent ekleme hızının kontrol edilmesiyle geliştirilebilir. Ayrıca antisolventin eklenme yönteminin oluşan kristalin şekli, boyutu ve boyut dağılımı üzerinde de güçlü bir etkisi olabilir. Tüm antisolventin bir kerede eklenmesi hızlı bir çekirdeklenmeyi ve dolayısıyla kontrollü bir ekleme hızına kıyasla çok daha ince ve düzensiz kristallerin oluşmasına sebep olur. Kontrollü antisolvent ilavesi aşırı doygunluğun da daha kontrollü olmasına ve düzenli kristal oluşumunun geliştirilebilmesine olanak sağlayacaktır.

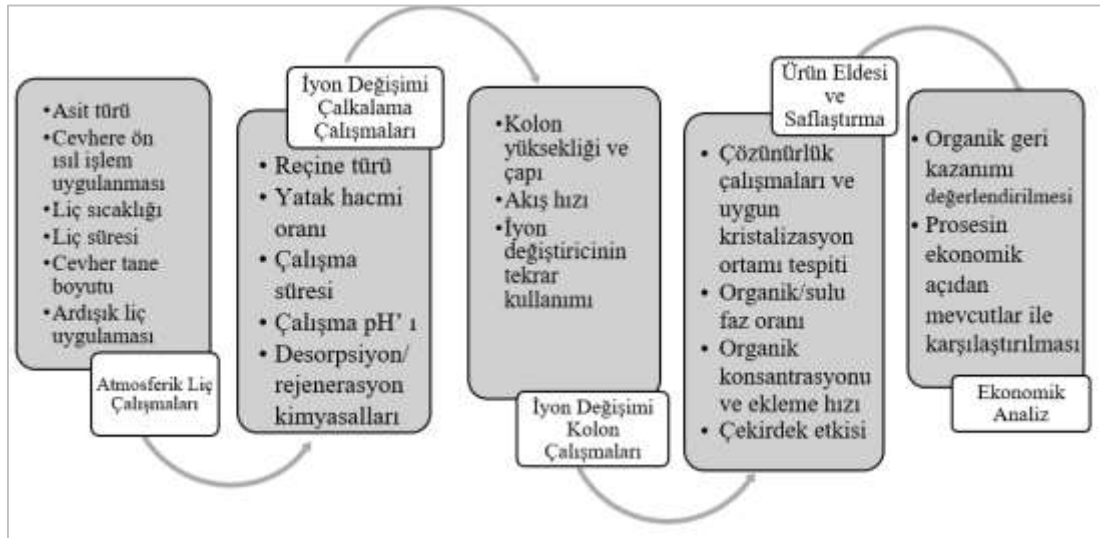
Endüstride kristal kalitesini iyileştirmek için yaygın olarak kullanılan bir yöntem de, özellikle çekirdeklerin kendi kendine kristalleşmesi için çok uzun sürelerin veya yüksek aşırı doygunluğun gerekli olduğu sistemler için çekirdek ekleme işlemidir. Ayrıca çekirdek eklenmesiyle istenilen özelliklerde kristaller elde etmek daha kolay olup, kararsız, polimorf veya farklı hidratlar içeren fazların kristalleşmesi ve safsızlıkların kristal içine alınması da önenebilmektedir [115].

Tez çalışmasının kapsamını oluşturan Gördes lateritik nikel cevherlerinin liçinin ardından uygulanan iyon değişimi yöntemi sonrasında elde edilen desorpsiyon çözeltisinden batarya kalitesinde yüksek saflıkta nikel sülfat heksahidrat eldesi için kullanılacak olan antisolvent kristalizasyonu yöntemi için kullanılacak antisolvent seçimi dielektrik sabitleri göz önünde bulundurularak yapılmıştır. Bir çözücünün bir iyonu çözme yeteneği, çözücünün dielektrik sabiti (ϵ) ile ilişkilendirilebilmektedir. Dielektrik sabitinin, bir maddenin polaritesinin bir ölçütü olduğu söylenebilir. Görece yüksek bir dielektrik sabitine sahip olan su, hem negatif hem de pozitif yüklü iyonları çekip çevreleyen katmanlar oluşturabilir ve böylece onları tutabilir. Alkollerin sudan daha düşük dielektrik sabitleri vardır, bu da onların yüklü iyonları tutmak için daha düşük yetenekleri olduğu anlamına gelir. Böylece, suya alkollerin eklenmesiyle çözünenlerin çözünürlüğü azalır ve doyma noktası aşılsa çökme meydana gelir. Alifatik bileşiklerin karbon zinciri daha uzun olduğunda ise, çözücü daha düşük bir dielektrik sabiti ile daha hidrofobik bir karaktere sahip olmaktadır. Ayrıca bu değer organik çözücü ile su molekülleri arasındaki çekim hakkında yorum yapmakta da faydalı olabilmektedir. Dielektrik sabitleri birbirine yakın olmayan su ve organik birleştiğinde suyun aktivitesinin azalması ve dolayısıyla bünyesinde bulundurduğu iyonların çözünürlüğünün azalması sağlanır. Antisolvent kristalizasyonunun temelinde yatan prensip bu şekilde özetlenebilir. Çalışmalar kapsamında antisolventler olarak 2-propanol (izopropanol) ve aseton değerlendirilmiştir. Aseton ve izopropanol, sudan daha düşük dielektrik sabitlerine sahiplerdir (sırasıyla $\epsilon_A=20,7$, $\epsilon_{iPA}=18,6$ ve $\epsilon_{SU}=78$). Ayrıca, her iki çözücü de damıtma yoluyla düşük sıcaklıklarda geri kazanılabilir ve bu nedenle mevcut sistem için umut verici antisolventler olarak görülmüştür [116, 117].

6. MATERYAL VE YÖNTEM

6.1. Yöntem

Yapılan tüm literatür değerlendirmeleri neticesinde genel çerçevesi çizilmiş olan ve Şekil 6.1’de alt kırınımları ile birlikte verilen çalışma yönteminin temel basamaklarından ilki Manisa’nın Gördes ilçesinde yer alan Meta Nikel Kobalt A.Ş.’ye ait lateritik nikel yataklarından alınan, %70 limonit - %30 nontronit oranında karışım olarak hazırlanmış olan cevherin uygun atmosferik liç koşullarında liç edilmesidir. Cevherin belirli bir oranda karışım olarak kullanılmasının sebebi, mevcut nikel işleme tesisinin sahip olduğu cevher rezervlerini yüksek ve düşük tenörlü farklı bölgeleri olmasından dolayı maden üretim sürecini uzun vadeli olarak etkili şekilde yönetebilmektir. Yapılan çalışmaların da endüstriyel bakış açısı ile değerlendirilebilir ve gerçekçi bir yaklaşım ile sonuçlandırılması adına cevheri oranı bu şekilde tercih edilmiştir. Dolayısıyla tez çalışmasının endüstriyel bakış açısı ile değerlendirilebilir ve gerçekçi bir yaklaşım ile sonuçlandırılabilmesi için mevcut tesiste basınçlı asit liçine tabi tutulan bu orandaki cevherin çalışmada da benzer oranda alınarak atmosferik liç davranışının incelenmesi tercih edilmiştir.



Şekil 6.1. Temel basamaklara ait blok akım şeması

Tekrarlanabilirliği olan güvenilir sonuçlar alabilmek için atmosferik liç çalışmaları boyunca aynı cevher numunesi kullanılmıştır. Şekil 6.1’deki blok şemadan görüleceği üzere, öncelikle cevherde mevcut yüksek basınçlı liç prosesi ile karşılaştırılabilir nitelikte bir atmosferik liç prosesi oluşturulabilmesi adına tercih edilecek asitin belirlenmesi, atmosferik

liç işleminin uzun sürelerini ve yüksek asit tüketimini düşürebilmek için %70 limonit-%30 nontroit karışımı Gördes lateritik cevherinin ön ısıtma işlem uygulanmasına karşı davranışı, kullanılan cevherin tane boyutu, farklı liç süresi ve liç sıcaklıklarının metal kazanım verimleri üzerindeki etkileri ile verimliliği artırabilmek adına ardışık liç gerçekleştirilmesi incelenmiştir. Gördes lateritlerinin özellikle ısıtma işlemine tabi tutulduktan sonra fosforik asit ve sülfürik asit ile muamelesi liç yöntemi kapsamında literatüre önemli bir katkı sağlamıştır.

Nikel sülfat eldesine giden ikinci adım endüstride solvent ekstraksiyonunun alternatifi veya tamamlayıcı olarak görülen iyon değişimi yöntemi ile nikelin seçimli olarak kazanımı çalışmalarını içermektedir. İyon değişimi çalışmalarının en önemli ilk adımı hedef iyonaya yönelik seçimli olan en uygun fonksiyonel gruba sahip reçine tespit edilmiştir. Yapılan literatür araştırmaları doğrultusunda çözelti ortamından nikel kazanımı ile ilgili çalışmalarda karşılaşılan ve Çizelge 5.1’de yer alan başlıca iyon değiştirici reçinelerin ilk basamakta elde edilen liç çözeltisinden nikelin seçimli olarak alınabilmesi konusundaki davranışları incelenmiştir. Bu reçine tiplerinin özellikle fosfatlı ortamlardan metal kazanım davranışları incelenmesiyle metallerin sülfat dışında farklı bir ortamdan iyon değişimi ile kazanımı konusunda özgünlük içeren veriler elde edilmiştir. Laboratuvar ölçekli iyon değişimi çalışmaları bir sonraki basamağa aktarılmadan önce ön testlerin yapılabilmesi için dairesel veya horizontal yönlerde çalkalama yapan çalkalayıcılarda gerçekleştirilmiştir. Seçimlilik tespit edilen reçine çalışmalarını farklı yatak hacmi oranları, pH değerleri ve çalışma sürelerinde reçinenin metal yükleme kapasitelerinin tespit edilmesi takip etmiştir. İyon değişimi çalışmalarında önemli son adım ise reçinenin üzerine yüklenmiş olan metalin desorpsiyonu ve reçinenin yeniden kullanılabilir vaziyete getirilebildiği rejenerasyon işlemleri yapılmıştır. Farklı desorpsiyon ve rejenerasyon kimyasallarının denenmesi ile uygun kimyasalı tespit edilmiştir. Çalkalama testlerinde elde edilen sonuçlar iyon değişimi proseslerinin sürekli çalışan kolon sistemlerine uygulanmasına önemli bir yere sahiptir. Bu veriler doğrultusunda uygun akış hızı ve kolon özellikleri ile birlikte iyon değiştirici reçinenin tekrar tekrar kullanımında metal yakalama kapasitesindeki değişimleri incelenmiştir. Uygun koşullar belirlendikten sonra bir sonraki aşama olan ürün eldesi ve saflaştırma çalışmalarında kullanılmak çözelti biriktirilmiştir.

Planlanan blok akışın bir sonraki basamağında yer alan batarya kalitesinde bir nikel sülfat ürününün eldesine yönelik çalışmalar yapılmıştır. Literatür araştırmaları neticesinde antisolvent kristalizasyonu yönteminin geleneksel kristalizasyon yöntemine kıyasla daha

çevreci ve ekonomik görülmesi ayrıca hidrometalurjide henüz pek yaygınlaşmamış olması ve lateritik cevherlerin liçi sonrası iyon değişimine tabi tutulmuş çözeltilerden nikel sülfatın eldesine yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Bu sırada kristalizasyona tabi tutulacak çözeltide bulunan başlıca metaller olan nikel, kobalt ve demirin farklı oranlarda organik/sulu faz ortamlarındaki çözünürlük değerlerinin tespiti ile literatüre önemli bir katkıda bulunulmuştur. Uygun organik/sulu faz oranı tespiti sonrasında bu oranı sağlayacak olan organiğin konsantrasyonu ve ekleme hızı ile kristallerin kalitesini arttırmaya yönelik çalışmalar yapılmıştır. Yüksek saflıkta nikel sülfatın kristalizasyon ortamına eklenmesinin kristal kalitesi üzerindeki etkileri de incelenmiştir.

Antisolvent kristalizasyonu yönteminin endüstride uygulanabilmesi ve ekonomik olması muhakkak ki kullanılan kristalizasyon kimyasalı olan organiğin geri kazanımının mümkün olmasıdır. Çalışma planının son adımında bu organiğin geri kazanımı ve geleneksel kristalizasyon yönteminin enerji gereksinimlerinin teorik olarak karşılaştırılması amaçlanmıştır. Tüvenan cevherden batarya kalitesindeki nikel sülfat kristaline kadarki süreç için geliştirilen proste uygulanan kritik yöntemlerin mevcut yöntemler ile kıyaslanarak genel olarak değerlendirilmiştir.

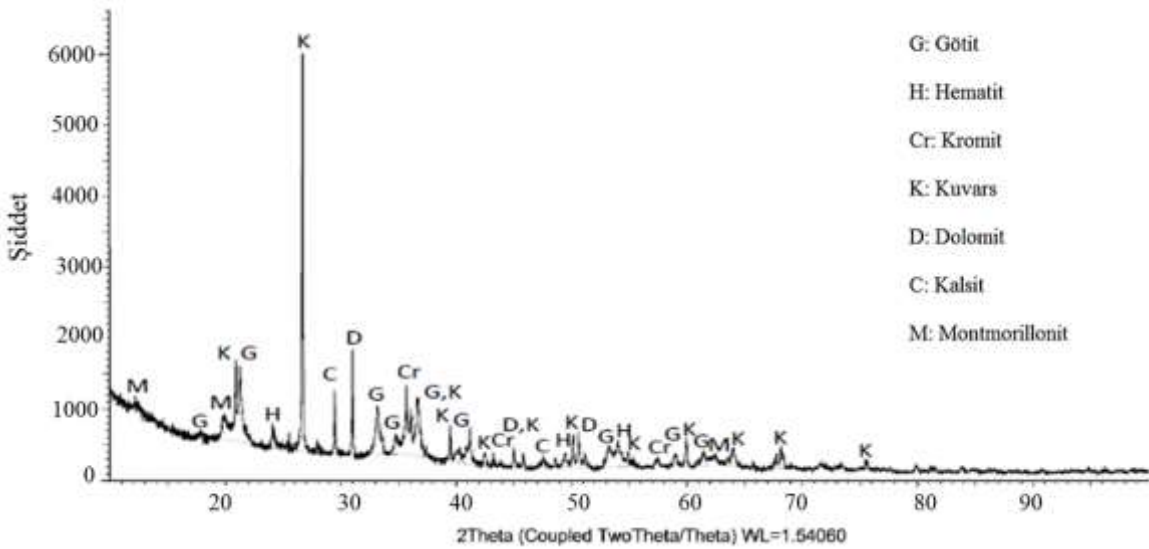
Geliştirilmesi planlanan bu yöntem ile mevcut nikel ara konsantresi üretimi yapılmakta olan proste kullanılan yüksek basınçlı asit liçi teknolojiye daha düşük maliyetli bir atmosferik liç prosesi önerilirken aynı zamanda ülkemizin sahip olduğu lateritik nikel cevherlerinden atmosferik liç sonrası iyon değişimi yöntemi ve antisolvent kristalizasyonu yöntemi kullanılarak batarya kalitesinde nikel sülfat eldesi için özgün bir proses geliştirilmiştir. Hidrometalurjide iyon değişimi ve antisolvent kristalizasyonu yöntemlerinin kullanımı ile ilgili ulusal bilgi birikimine katkı sağlanmaktadır. Yüksek saflıkta nikel sülfat eldesine yönelik bir proses geliştirilmiş olması, günden güne önemi artan batarya teknolojinde ihtiyaç duyulan hammaddelerde söz sahibi olunabilmesi yönünde ülkemize artı sağlayacak bir kazanım olmuştur.

6.2. Kullanılan Kimyasallar

Belirtilmiş olan yöntemlerin uygulanacağı Şekil 6.1'deki blok şema kapsamında hem deneysel çalışmalarda hem de deneylerden alınan numunelerin analizlerinde kullanılmış olan tüm kimyasallara ait temel özellikler aşağıda yer almaktadır.

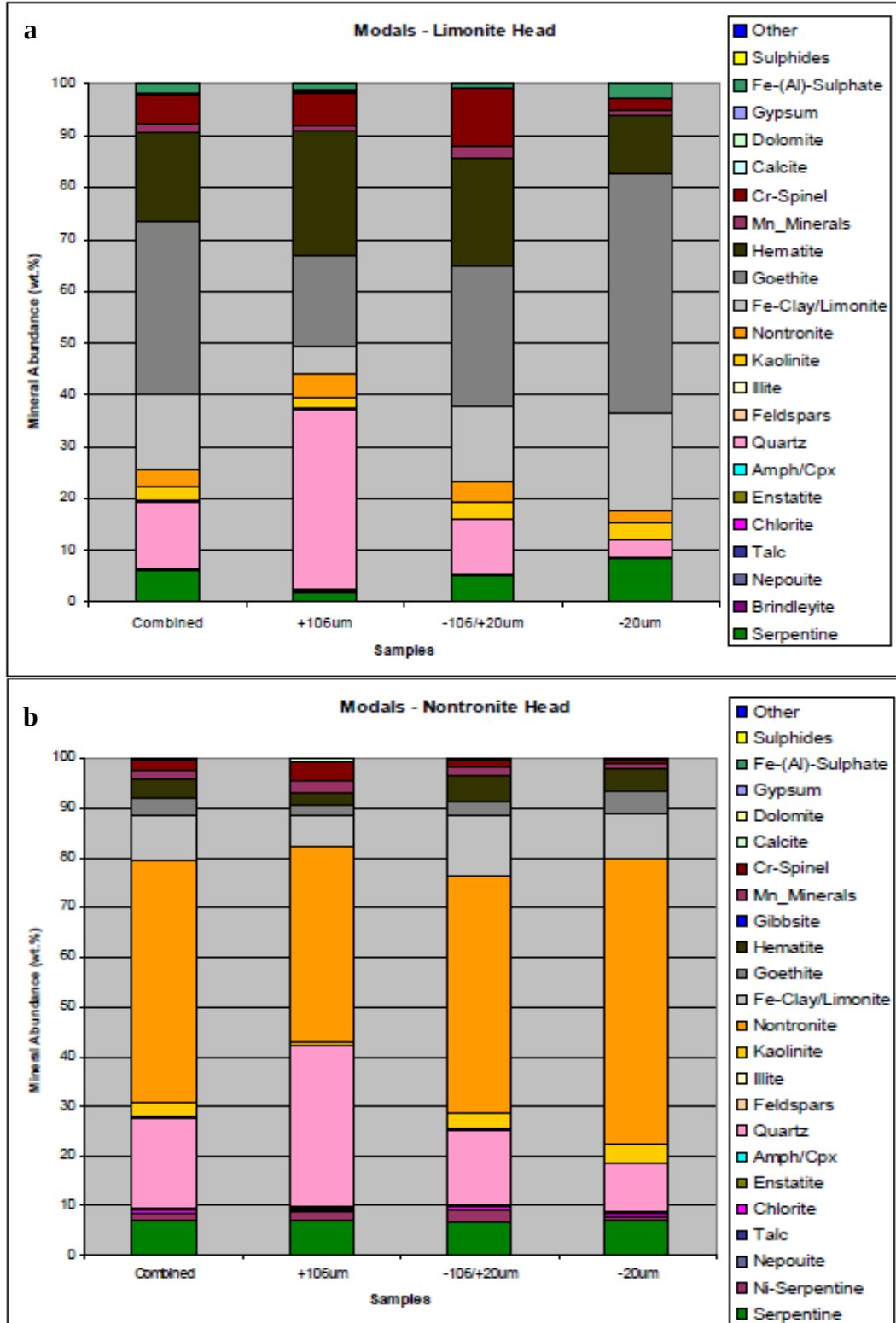
Gördes bölgesine ait %70 limonit-%30 nontronit karışımı lateritik cevher

Yapılan tüm atmosferik liç çalışmalarında Meta Nikel Kobalt A.Ş. Gördes İşletmesi cevher sahalarından temin edilmiş olan kütlece %70 limonit-%30 nontronit oranında homojen cevher karışımı kullanılmıştır. Şekil 6.2’de yer alan tüvenan cevher karışımına ait XRD grafiğine göre içeriğinde yer alan temel minerallerden baskın olan fazlar götit (FeOOH) ve kuvars (SiO_2) olarak görülmüştür. Limonit yapıdaki lateritlerde nikelin genellikle götit ve kuvars mineralleri içinde hapsolmuş vaziyette olması liç verimlerini etkileyen en önemli özelliktir.



Şekil 6.2. Temsili %70 limonit-%30 nontronit cevher karışımına ait XRD grafiği

Limonit ve nontronit lateritlerinin mineralojik yapılarına ait daha detaylı olarak oransal bir kütle dağılımı analiz imkânı QemScan analizi ile mümkündür. Şekil 6.3’te verilmiş olan analizden görüleceği üzere limonit özellikteki cevherde hem götit hem de hematit formdaki demir oranı nontronit özellikteki cevhere kıyasla daha yüksektir. Nontronit ise nikelce daha zengin bir mineral olduğundan [54] önceden de bahsedildiği üzere verimli kaynak yönetimi amacıyla belirli oranlarda cevher karışımı uygulaması yapılmaktadır.

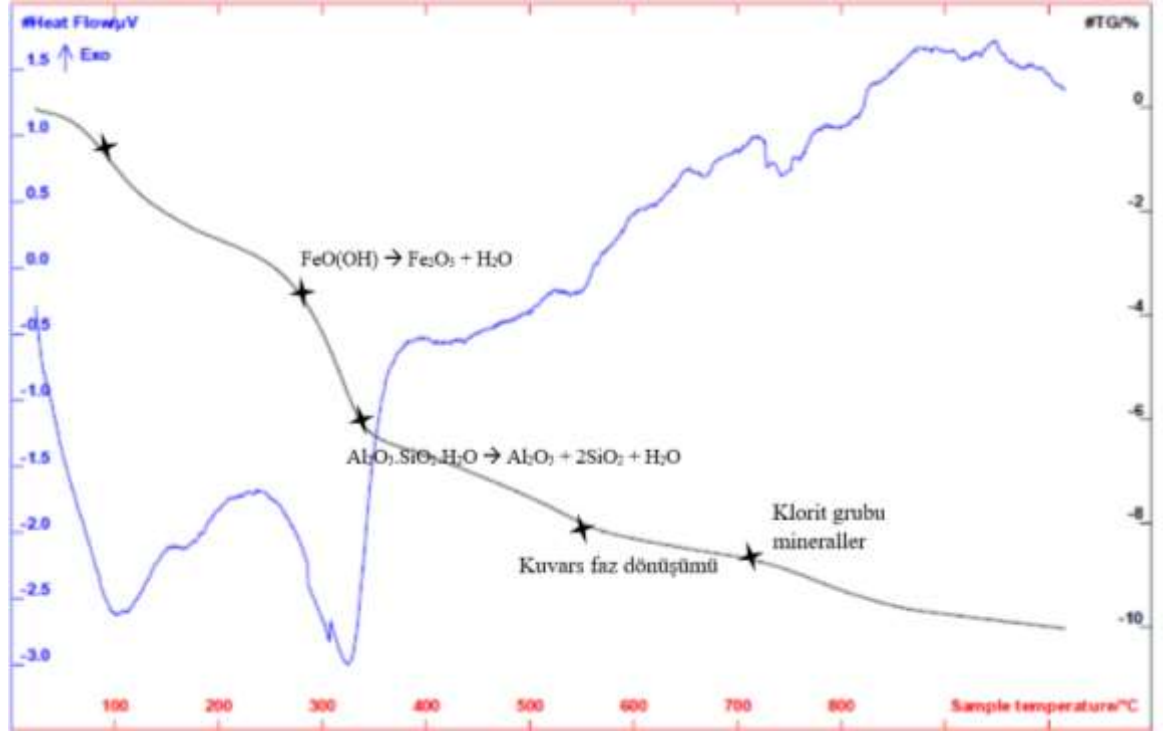


Şekil 6.3. Temsili cevherin QemScan analizleri a) limonit cevheri, b) nontronit cevheri

Kullanılan %70 limonit-%20 nontronit karışımı cevherin ICP-OES cihazı ile yapılmış olan elementel analiz sonuçları ise Çizelge 6.1’de mevcuttur. Cevherdeki demir ve silis oranının yüksek oluşu nikelin silis ve götit kafesleri içinde olduğunun bir göstergesidir.

Çizelge 6.1. Temsili Gördes limonit-nontronit karışımına ait elementel analiz sonuçları, ppm

Si	Al	As	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Na	Ni	Sc	Zn
165383	29825	4625	41400	423	11705	56	202211	27340	2460	720	7531	26	182



Şekil 6.1. Temsili %70 limonit-%30 nontronit cevher karışımına ait DT/TG grafiği

Cevherde liç işlemi öncesi ısıtma işlemi uygulanması planlandığından DT/TG analizinin incelenmesi gerekli görülmüştür. Alüminyum kroze içerisinde 38 mikrometreye öğütülen cevher numunesi için atmosfer ortamında sıcaklığın 35°C'den 1000°C'ye 10 °C/dakika hız ile artırılmasıyla elde edilen Şekil 6.1'de yer alan grafikten görüldüğü üzere 100°C'de cevher, fiziksel suyunu kaybetmiş ve endotermik ilk pik görülmüştür. İkinci önemli endotermik pik ise 300°C civarında görülmüştür. Burada gerçekleşen dehidroksilasyon ile götit (FeOOH) formdaki demir mineralleri hematit (Fe_2O_3) forma dönüşmektedir. Teorik olarak saf götitin 358-405°C arasında bir endotermik pik vermesi beklenmektedir. Daha yüksek sıcaklıklarda pik göstermemektedir. Saf hematitin ise 675-680 °C arasında küçük bir endotermik pik vermesi beklenmektedir. Ancak minerallerin hemen hemen hiçbiri cevher yataklarında saf olarak mevcut değildir ve bunların karmaşık yapıları bu sıcaklık seviyelerini daha düşük seviyelere kaydırabilmektedir [96]. Bu cevherde de olduğu gibi hematit ve götit içinde Ni, Co, Mn, Al ve Cr gibi elementlerinin varlığı dehidroksilasyon sıcaklığını

etkilemiştir. 340-740 °C sıcaklık aralıkları arasında, kaolinit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) mineralinin karşılık geldiği bir pik görülmüştür. Kuvarsın allotropik faz dönüşümü de yaklaşık 540 °C' de gerçekleşmektedir. Bu sıcaklık aralığından sonra da son olarak klorit grubundaki mineraller ayrılmıştır [118]. Atmosferik liç deneyleri öncesinde cevhere uygulanan ön ısıt işlem sıcaklıkları olarak 110°C ve 400°C seçilerek hem bünye suyunu kaybetmiş hem de götit-hematit dönüşümü sağlanan cevherin atmosferik liç davranışlarının incelenmesi uygun görülmüştür.

Deiyonize su

Çalışmalarda kullanılan saf su, Gazi Üniversitesi Temel İşlemler Laboratuvarından temin edilmiş olup, iletkenliği 5,5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ altındadır.

Sülfürik asit

Cevherin atmosferik liç aşamalarında kullanılmak üzere Merck kalitede sülfürik asit temin edilmiştir. 1,88 g/L yoğunluğa, kütlece %98 konsantrasyona sahiptir.

Fosforik asit

Cevherin atmosferik liç aşamalarında kullanılmak üzere Merck kalitede fosforik asit temin edilmiştir. 1,81 g/L yoğunluğa, kütlece %85 konsantrasyona sahiptir.

Nitrik asit

Deney numunelerinin elementel analiz için seyreltilmesi amacıyla analiz faaliyetlerinde Merck markalı suprapur nitrik asit kullanılmıştır. 1,39 g/L yoğunluğa, kütlece %65 konsantrasyona sahiptir.

Aseton

Antisolvent kristalizasyonu çalışmalarında VWR markalı >%99 saflıkta aseton kullanılmıştır. 0,78 g/L yoğunluğa ve 56°C kaynama noktasına sahiptir.

İzopropil alkol

Antisolvent kristalizasyonu çalışmalarında VWR markalı $>99\%$ saflıkta izopropil alkol (izopropanol) kullanılmıştır. 0,79 g/L yoğunluğa ve 82°C kaynama noktasına sahiptir.

Nikel (II) sülfat hekzahidrat

Çözünürlük tespiti çalışmalarında Honeywell Fluka markalı $>99\%$ saflıkta nikel sülfat hekzahidrat ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) kullanılmıştır. Mavimsi yeşil kristal halindeki $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'ın bir molü 262,85 g'dır. Kütlece en az $22,1\%$ nikel içermektedir.

Kobalt (II) sülfat heptahidrat

Çözünürlük tespiti çalışmalarında Sigma Aldrich markalı $>99\%$ saflıkta kobalt sülfat heptahidrat ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) kullanılmıştır. Kırmızımsı pembe kristal halindeki $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 'ın bir molü 281,10 g'dır. Kütlece en az $20,8\%$ kobalt içermektedir.

Demir (III) sülfat

Çözünürlük tespiti çalışmalarında VWR markalı $>99\%$ saflıkta demir sülfat hidrat ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) kullanılmıştır. Sarımsı toz halindeki $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 'ın bir molü 399,88 g'dır. Kütlece en az $27,6\%$ demir içermektedir.

6.3. Analizlerde Kullanılan Cihaz ve Malzemeler

X Işını difraktometresi (XRD) cihazı

Cevher numunesinin ihtiva ettiği her bir kristalin kırınım profillerinin incelenmesi ile numune karakterizasyonu Orta Doğu Teknik Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü'ne ait Rigaku markası Ultima IV model XRD cihazı kullanılarak, antisolvent kristalizasyonu neticesinde elde edilen kristallerin karakterizasyonu ise KTH Üniversitesi'ne ait Siemens D5000 cihazı kullanılarak yapılmıştır. Siemens D5000'den elde edilen piklerin tanımlanması için grafik görüntüleme, veri hazırlama, faz tanımlama ve niceleme, istatistiksel değerlendirme dâhil olmak üzere 1D ve 2D X-ışını verilerinin analizi için Bruker firması tarafından geliştirilmiş olan Diffraction Evolver yazılımının veri tabanı kullanılmıştır.

Elektron mikroskobu taramasıyla minerallerin miktar analizi (QEMSCAN) cihazı

Cevher numunelerinin mikrometre ölçekte mineralojik ve petrografik ölçümleri ve parçacık haritasının incelenmesinde SGS firması bünyesindeki QEMSCAN 4300 cihazından faydalanılmıştır. Bu cihaz Zeiss EVO 50 taramalı elektron mikroskobu (SEM), dört hafif elementli X-ışını enerji dağıtıcı spektrometresi (EDS) detektörü ve bir elektron geri saçılma detektöründen oluşmaktadır.

İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) ölçüm cihazı

Atmosferik liç ve iyon değişimi çalışmalarına ait deney numunelerinin elementel optik emisyon spektroskopisi analizleri Meta Nikel Kobalt A.Ş. Ar-Ge Merkezi alt yapısına ait Agilent marka A-G8462AA model ICP-OES cihazı ile 180-766 nm dalga boyu aralığında yüksek saflıkta argon gazı kullanılarak yapılmıştır. Antisolvent kristalizasyonu çalışmalarına ait deney numunelerinin karakterizasyonu ise KTH Üniversitesi altyapısına ait ThermoScientific iCAP 7400 cihazı ile yapılmıştır. Numuneler cihaza verilmeden önce hacimce %5'lik HNO₃ ile 100 kat seyreltilmiştir. Yüksek saflıkta argon gazı ortamında 230-589 nm dalga boyu aralığında çalışılmıştır. Tüm analiz sonuçlar üç paralel numunenin cihaza okutulması sonrası ortalama değerlerinin alınması ile raporlanmıştır.

Tane boyutu ölçüm cihazı

Farklı boyutlara öğütülmüş olan cevher numunelerinin tanecik boyutlarının dağılımının tespiti için Meta Nikel Kobalt A.Ş. Ar-Ge Merkezi altyapısına ait Malvern markasının Mastersizer 3000 model cihazı kullanılmıştır.

Halkalı öğütücü

Liç çalışmaları için farklı tane boyutlarında cevher ihtiyacı Meta Nikel Kobalt A.Ş. Ar-Ge Merkezi altyapısına ait için Ünal Mühendislik firmasının HO-1000 model halkalı öğütücüsü ile gerçekleştirilmiştir. Ekipmanın 38 mikronmetreye kadar öğütebilme özelliği mevcuttur.

pH metre

Deneylelerde pH ölçümleri WTW markasının 3110 Set2 model portatif pH metresi ile yapılmıştır. pH metre probu Sentix 41 model epoksi malzemedir. 0-14 aralığında pH; 0-80°C aralığında sıcaklık ölçüm hassasiyetine sahiptir.

Lazer termometre

Deneylelerde liç ortamı sıcaklığını herhangi bir temas sağlamadan kızılötesi ışınlar ile ölçme işlemi için TFA markasının ScanTemp 410 model lazer termometresi kullanılmıştır. Maksimum 500°C ölçüm kapasitesine sahiptir.

Terazi

Liç çalışmalarındaki kütle ölçümleri Gazi Üniversitesi Temenar Laboratuvarı'na ait hassas terazisi ile yapılmıştır. Terazinin hassasiyeti 0,1 mg olup, maksimum ölçüm kapasitesi 220 g'dır. Antisolvent kristalizasyonu çalışmalarında ise Mettler Toledo markasına ait XPE105 model terazi kullanılmıştır. Terazinin hassasiyeti 0,01 mg olup, maksimum ölçüm kapasitesi ise 120 g'dır

Etüv

Numunelerin kurutulması için Nüve markasının EN400 model etüvü kullanılmıştır. 400 L hacme sahip bu etüvün maksimum sıcaklık değeri 300°C'dir.

Kül fırını

Liç çalışmalarında ön ısıtma işlemine tabi tutulmuş cevherler için Stuart Scientific markalı kül fırını kullanılmıştır. Fırın maksimum 1200°C sıcaklık değerine sahiptir.

Isıtıcılı manyetik karıştırıcı

Liç çalışmalarında Are markasının FB15001 model ısıtıcılı manyetik karıştırıcısı kullanılmıştır. Alüminyum tablalı bu ısıtıcılı manyetik karıştırıcının maksimum karıştırma hızı 1200 rpm, maksimum ısıtma sıcaklığı ise 370°C'dir. Antisolvent kristalizasyonu

alışmalarında 2mag markalı MIXcontrol 40 model karıştırıcı kullanılmıştır. Maksimum karıştırma hızı 2000 rpm'dir.

Çalkalayıcı su banyosu

İyon değişimi çalışmalarının çalkalama testleri Memmert WNB 22 alkalayıcı su banyosunda gerçekleştirilmiştir. 1 dakika-99 saat zaman ayarlama aralığına da sahip olan bu ekipmanda maksimum su banyosu sıcaklığı 95°C ve 3 kademeli çalkalama seçeneği bulunmaktadır. alkalama işlemleri yatay olarak gerçekleştirilmektedir.

Peristaltik pompa

İyon değişimi çalışmalarının kolon testlerinde çözeltinin belirli akış hızlarında kolona beslenmesi amacıyla Scenchen markasının Lab 2015 model peristaltik pompası kullanılmıştır. 0.000067-380 mL/dk dozajlama kapasitesine sahip pompada #16 numaralı hortum kullanılmıştır.

Vakum pompası

Deneyssel çalışmalarda katı-sıvı ayırımı düzeneğinde Vacuubrand markasının MZ 2C NT model vakum pompası kullanılmıştır. Aside dayanıklı malzemeden yapılmış bu pompa, 2 m³/h pompalama kapasitesine, minimum 7 mbar vakum basıncına ve 0,18 kW motor gücüne sahiptir.

Su banyosu

Antisolvent kristalizasyonu çalışmalarının gerçekleştirildiği su banyosu Lauda LCB 4743 Model E 20 G olup 200°C sıcaklığa kadar ısıtma kapasitesine sahiptir.

Şırınga pompa

Antisolvent kristalizasyonu çalışmalarında organiğin kontrollü olarak kristalizasyon ortamına beslenmesi işlemleri KS Scientific markalı KSD 200 model çift kanallı şırınga pompası ile gerçekleştirilmiştir. Pompa 5.746 µL/saat - 147.07 ml/dakika aralığında dozajlama kapasitesine sahiptir.

Şırınga filtresi

Antisolvent kristalizasyonu çalışmalarında kristalizasyon ortamından numune alınırken 0,2 µm polipropilen şırınga filtreleri kullanılmıştır.

Mikroskop

Elde edilen kristallerin mikroskop görüntüleri KTH Üniversitesi bünyesindeki Olympus BH-2 mikroskobunun NeoDPlan 10 merceği ile yakalanmıştır.

Cam malzemeler

Deneysel çalışmalar için farklı boyut ve ölçülerde beher, balon, balon joje, nuçe erleni, saat camı, cam baget, huni, 130°C'lik 76mmHg termometre, pipet ve desikatörden faydalanılmıştır.

Porselen ve plastik malzemeler

Deneysel çalışmalar için kullanılan porselen ve plastik malzemeler arasında farklı boyut ve ölçülerde porselen buhner hunisi, porselen kroze, plastik pastör pipeti, yuvarlak dipli plastik numune tüpü, falcon tipi plastik numune tüpü, plastik numune poşeti, teflon kaplı manyetik balık ve balık tutucu yer almaktadır.

Süzgeç kâğıtları

Liç çalışmaları için gerçekleştirilen süzme işlemlerinde Sartorius markasının 125 mm çapında 388 kodlu 8-12 µm geçirgenliğe sahip beyaz bant süzgeç kâğıtları kullanılmıştır. Elde edilen kristaller ise Munktell Grade 3 filtre kâğıtları ile sıvıdan ayrılmıştır.

6.4. Analiz Yöntemleri

Sıvıya geçme verimi hesaplama yöntemi

Verim hesabı katı numuneler temel alınarak yapılmıştır. Liç çalışmalarında metallerin sıvıya geçme verimleri hesaplanırken ICP-OES cihazından alınan ppm cinsinden elementel analiz

sonuçlarından analizi yapılan numunenin kütlesi ile numunede bulunan her metalin kütlesi Eş.6.1'e göre belirlenmiştir.

$$\text{Metal kütlesi (g)} = \frac{\text{Metal konsantrasyonu (ppm)}}{1\,000\,000} \times \text{numune kütlesi (g)} \quad (6.1)$$

Sıvıya geçme verimi hesaplanacak metalin liç öncesi ve sonrası kütleleri Eş.6.1'e göre hesaplandıktan sonra Eş.6.2'deki denkleme göre liç sırasında sıvıya geçme verimleri bulunmuştur.

$$\text{Verim (\%)} = \frac{\text{metal in liç öncesi cevherdeki kütlesi} - \text{metal in liç sonrası katıdaki kütlesi}}{\text{metal in liç öncesi cevherdeki kütlesi}} \times 100 \quad (6.2)$$

Elementel analizler ve numune hazırlama

Katı numuneler 80 mikron altı (D₉₀) boyuta öğütüldükten sonra 0,1 gram tartılarak 4 asit yöntemiyle (HNO₃, HCl, HClO₄, HF) çözündürülerek, sıvı numuneler ise hacimce 1/100 oranında hacimce % 5'lik HNO₃ çözeltisi ile seyreltilerek ICP-OES cihazında analiz edilmiştir.

İyon değiştirici yükleme kapasitesi hesaplama

İyon değiştirici reçinelerin performansları Eş.6.3'teki denkleme göre reçinenin birim hacimde yüklediği metal kütlesi kapasitesi bakımından karşılaştırılmıştır.

$$\text{Yükleme kapasitesi } \left(\frac{\text{g}}{\text{L}}\right) = \frac{(C_0 - C_1) \times V_0}{V_r} \quad (6.3)$$

C₀ besleme çözeltisindeki metal konsantrasyonunu (g/L), C₁ iyon değişimi sonrası çözeltideki metal konsantrasyonunu(g/L), V₀ çözelti hacmini (L), V_r ise reçinenin hacmini (L) ifade etmektedir.

Antisolvent kristalizasyonu sonrası ortamda kalan metal konsantrasyonu hesaplama

Antisolvent kristalizasyonu çalışmalarında ortama eklenen organik dolayısıyla değişen hacim ve yoğunluk verileri de dikkate alınarak konsantrasyonlarda hatalara sebebiyet

verilmemesi adına kristalizasyon sonrası sıvı ortamındaki metal konsantrasyonu Eş.6.4'e göre hesaplanmıştır.

$$Me, \text{ g/L} = \frac{m_0 - m_1}{V_0} = \frac{(C_0 \times V_0) - (C_1 \times V_1)}{V_0} \quad (6.4)$$

Me: metali, m_0 başlangıç çözeltisindeki metal kütesini (g), m_1 toplam çözeltideki (sulu faz+organik faz) metal kütesini (g), C_0 başlangıç çözeltisindeki metal konsantrasyonu (g/L), C_1 toplam çözeltideki metal konsantrasyonu (g/L), V_0 başlangıç çözeltisinin hacmini (L), V_1 kütle ve yoğunluk dikkate alınarak hesaplanan toplam çözelti hacmini (L) ifade etmektedir.

7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

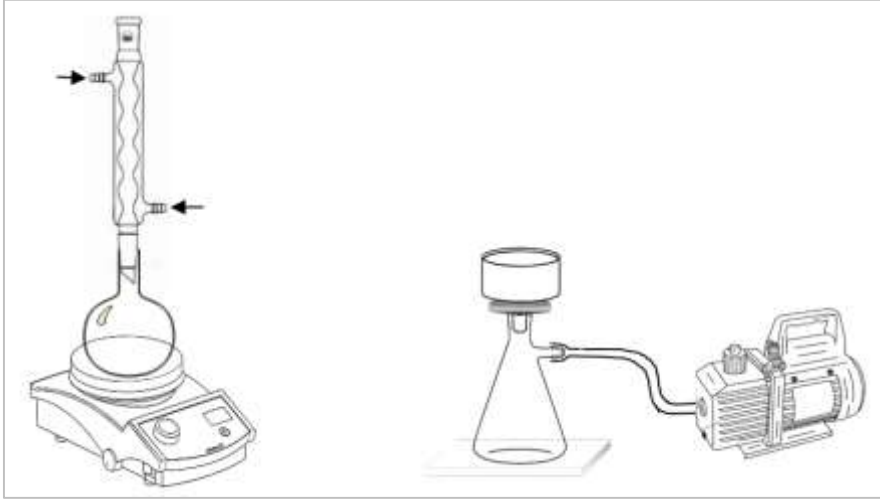
Mevcut Gördes yüksek basınçlı asit liçi sırasında kullanılan sülfürik asit ile atmosferik koşullarda liçe kıyasla daha düşük asit tüketimi ile daha kısa sürede yüksek sıvıya geçme verimlerine ulaşılsa da liç sonrası çözeltide sisteme yük getirici safsızlıkların sıvıya geçme verimi de yüksek olmaktadır. Bu safsızlıkların bertarafı sırasında hem kimyasal maliyeti artmakta hem de nikel-kobalt kayıpları yaşanmaktadır. Ayrıca kullanılan otoklav teknolojisinin yüksek basınç ve sıcaklık gereksinimi dolayısıyla yüksek maliyetli bir proses olmasının yanı sıra cevher kaynağının tenöründeki düşüşler de ilave maliyet artırıcı bir unsur haline gelmektedir. Dolayısıyla bu tez kapsamındaki deneysel çalışmaların ilk aşamasında mevcut yüksek basınçlı sülfürik asit liçine alternatif olarak atmosferik koşullarda liç yöntemi geliştirilmesi ile ilgili çalışmalar, ikinci aşamasında atmosferik liç sonrası çözeltiden nikelin iyon değişimi ile kazanımı ile ilgili çalışmalar, üçüncü ve son aşamasında ise nispeten saflaştırılmış olan nikel içerikli çözeltiden antisolvent kristalizasyonu ile nikel sülfat heksahidrat ürününün eldesine yönelik çalışmaları içermektedir. Gördes lateritik cevherinin %70 limonit-%30 nontronit karışımı için geliştirilen özgün bir proses ortaya koyulmuştur. Bu çalışma kapsamında yapılan tüm deneyler en az 3 kez tekrar edilmiş paralel çalışmalar sonucunda elde edilen değerlerin ortalaması alınarak belirlenmiştir.

7.1. Atmosferik Liç Çalışmaları

Çalışma parametreleri seçilirken hem literatür araştırmalarından elde edilen bilgiler hem de mevcut tesisteki tasarım kriterlerine dikkat edilmiştir. Cevher kaynakları bulundukları bölgeye göre değişiklik gösterdiğinden her cevher aslında liç sırasında kendine özgü davranışlar sergiler. Dolayısıyla parametrelerin seçimi, farklı cevherlerin benzer koşullardaki davranışlarının kıyaslanması veya aynı cevherlerin farklı koşullarda davranışlarının tespiti ile literatüre katkı sağlanabilmesi açısından önemlidir. Atmosferik liç çalışmaları kapsamında incelenmesi planlanmış olan parametreler Çizelge 7.1’de verilmiştir. Çalışmalarda kullanılan temsili liç ve katı-sıvı ayrımı için süzme düzenekleri ise Şekil 7.1’de verilmiştir.

Çizelge 7.1. Atmosferik liç parametreleri

Parametreler	Değer
Liç reaktifi asit	Sülfürik asit Fosforik asit Oksalik asit Sitrik asit
Cevher ön ısıtma işlem sıcaklığı	110°C 400°C
Asit konsantrasyonu	0,75 M 1 M 3 M 6 M
Liç sıcaklığı	25°C 50°C 90°C
Liç süresi	60 dk 90 dk 180 dk
Cevher tane boyutu	-30 µm -50 µm -100 µm
Katı/sıvı oranı (kütlece %)	10 15 20
Ardışık Liç	Liç katısının tekrar taze asit ile muamelesi Liç sıvısının tekrar taze cevher ile muamelesi
Nötrleştirme işlemi	Liç çamurunda direkt nötralizasyon Liç çamurunda katı-sıvı ayrımı sonrası nötralizasyon %30'luk (w/w) CaCO ₃ %30'luk (w/w) NaOH %30'luk (w/w) Ca(OH) ₂ pH=3 pH=4,5



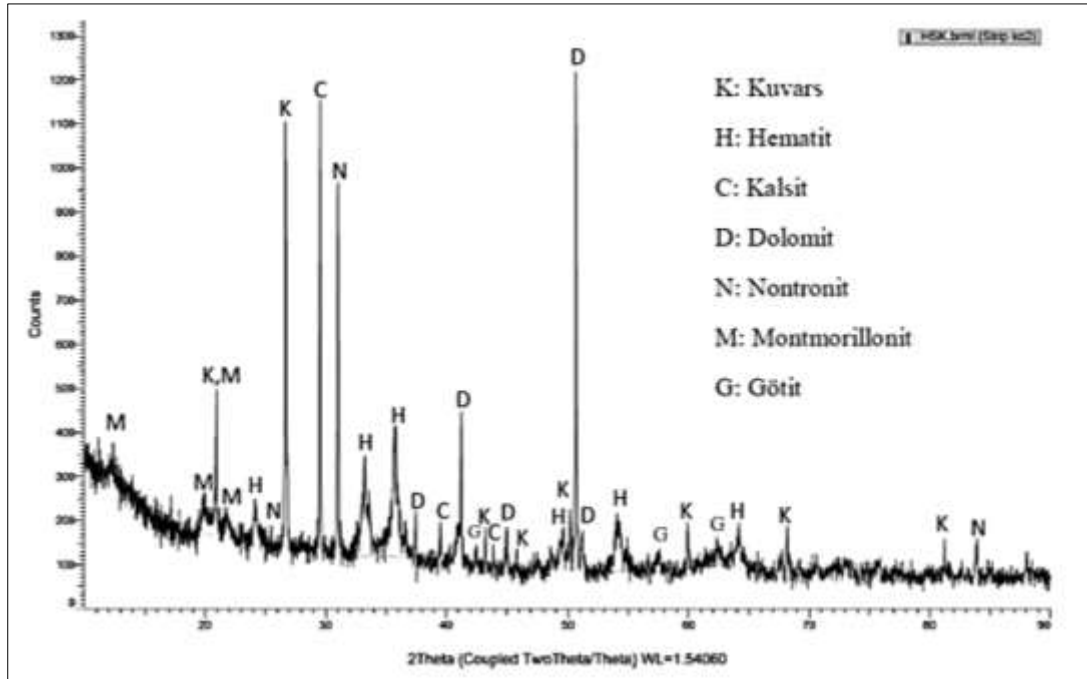
Şekil 7.1. Liç ve süzme işlemi düzenekleri

Liç işlemleri atmosferik basınç koşulları altında ısıtıcılı manyetik karıştırıcı üzerinde geri soğutucuya bağlanmış olan balonda gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık kontrollü olarak gerçekleştirilen liç işlemi sonrası katı-sıvı ayrımı vakum pompasına bağlı nuçe erleni ve buhner hunisi düzeneğinde 388 kodlu 12-15 μm geçirgenliğe sahip siyah bant süzgeç kâğıdı kullanılarak yapılmıştır. Sıvı kısımdan ICP-OES elementel analiz için 10 ml numune alınmıştır. Katı kısım ise faz ayrımı sırasında gözenekler arasında liç sıvısı kalmış olma ihtimaline karşın numune kuruduğunda yanıltıcı sonuçlar alınmaması ve aynı zamanda ilave bir çözme işlemine de sebebiyet verilmemesi adına liç sıvısı ile benzer pH değerinde hazırlanan saf su ile yıkanmıştır. Yıkanan liç katısı katı 105 °C etüvde 5 saat kurutulmuş ve kurutma işlemi sonrasında liç katısı tartılarak ICP-OES elemental analizi için 3 gram numune alınmıştır. Temel basamakları belirtilmiş olan atmosferik liç çalışmalarına ait ICP-OES analizleri sonucu Bölüm 6.4. Analiz Yöntemleri'nde belirtilen sıvıya geçme verimi hesaplama yöntemine göre verim hesaplamaları yapılmıştır.

Bu yöntemdeki en önemli avantaj liç işleminin atmosferik basınç altında gerçekleştirilmesidir. Klasik atmosferik liç yöntemleri ile, basınçlı liç sırasında elde edilen verimlere ulaşılmasının aldığı uzun sürelerin kısaltılması, hem daha ekonomik hem de işletimi daha kolay bir proses geliştirilmesini mümkün kılmıştır.

7.1.1. Cevhere uygulanan ön ısıt işlem

Yapılan araştırmalar sırasında demir fosfatın nikel ve kobalt fosfata göre çözünürlüğünün daha düşük olması ve hatta teorik olarak cevhere liç işlemi öncesinde ısıt bir işlem uygulandığında götit formda (FeOOH) bulunan demirin hematit forma (Fe_2O_3) dönüştüğü görülmüştür. Şekil 7.2'deki XRD grafiğinden anlaşılan bu dönüşümün götit kafesinde bulunan nikellerin serbestleşmesine olanak tanıdığı ve liç sırasında demir fosfat bileşiğinin oluşmasına yardımcı olarak katıda kalmasını sağlayacağı düşünülmüştür. Demirin liç artığında kalması ve nikelin seçimli olarak Gördes lateritik cevherinden liçlenmesi sırasındaki davranışların gözlenmesi amacıyla fosforik asit ile mevcut endüstriyel proseste kullanılmakta olan sülfürik asit, cevherin ısıt işlem uygulanmamış, 105°C 'de ısıtılmış ve 400°C 'de kalsine edilmiş hallerinin liç edilmesinde kullanılmıştır. Isıt işlem uygulanmasının getirmiş olduğu avantajlar karşılaştırılmak üzere cevherin başlıca önemli bileşenleri olan nikel, kobalt ve demir bakımından incelenmiştir.



Şekil 7.2. Kalsine %70 limonit-%30 nontronit cevher karışımına ait XRD grafiği

Cevherin orijinal hali ve ısıtıl işlem gördükten sonraki hallerine ait görseller Resim 7.1, Resim 7.2 ve Resim 7.3' te verilmiştir. Şekil 6.1'e göre bünye suyu kaybı ve form değişimlerinin cevher renginde de değişimlere sebep olduğu düşünülmüştür.



Resim 7.1. Orijinal cevher



Resim 7.2. 105°C ısıtma sonrası cevher



Resim 7.3. 400°C kalsine edilme sonrası cevher

10 g cevher başına 100 ml asit çözeltisi olacak şekilde 3 saat boyunca, 400 rpm karıştırma hızında 90°C sıcaklıkta liç işlemleri gerçekleştirilmiştir. -50 µm boyutuna öğütülmüş cevher ilavesi, planlanan reaksiyon sıcaklığına getirilmiş olan asit çözeltisinin üzerine yapılmıştır. Her iki asit çözeltisi de 3 M olacak şekilde saf su ile hazırlanmıştır.

7.1.2. Liç reaktifi asit ve konsantrasyonu

Cevherin ön ısıtma işlem davranışının incelenmiş olduğu çalışmalarda 400°C’de kalsine edilmiş cevherin 90°C’ de 3 M fosforik asit ile üç saat liç edilmesinin üzerine 3 M’den daha düşük ve yüksek asit konsantrasyonlarının da sıvıya geçme verimleri üzerindeki etkisinin incelenmesi amacıyla 0,75 M, 1 M ve 6 M fosforik asit konsantrasyonlarında liç çalışmaları yapılmış ve karşılaştırılmıştır.

Kullanılan inorganik liç reaktiflerine bir alternatif olarak da oksalik asit ve sitrik asit organik asitleri ile fosforik asitin liç kıyaslaması yapılmıştır. Kıyaslama deneylerinde oksalik asitin çözünürlük kısıtı dolayısıyla asit konsantrasyonu olarak 0,75 M kullanılmıştır. -50 µm tane boyutundaki cevherin ısıtma işlemi, 110°C’de ısıtılmış ve 400°C’de kalsine edilmiş hali ile 90°C sıcaklıkta, 90 dk liç süresinde, %15 katı oranı içerecek şekilde liç işlemi gerçekleştirilmiştir.

7.1.3. Liç sıcaklığı

400°C’de kalsinasyon işlemi gerçekleştirilen cevherin 90°C sıcaklıkta gerçekleştirilen liç işleminin 25°C ve 50°C sıcaklıklardaki davranışının incelenmesi için 3 M H₃PO₄ kullanılarak %15 katı oranında -50 µm boyutlarındaki cevherin farklı sıcaklıklarda liç işlemi gerçekleştirilmiştir.

7.1.4. Liç süresi

Benzer koşullarda sıvıya geçme verimleri üzerinde sürenin etkisinin gözlenebilmesi amacıyla 3 saat olarak çalışılan liç süresi 1 saat ve 1,5 saatlik liç çalışmaları ile kıyaslanmıştır. Sonrasında bu kesikli çalışmalarının süresinin uzatılmasıyla liç ortamında periyodik numuneler alınarak özellikle nikel, demir ve kobaltın davranışlarının grafiğe dökülerek incelenmesinin endüstriyel ölçekli liç yaklaşımına daha yakın bir değerlendirme olabileceği düşünülmüştür. Bu inceleme hem tüvenan cevher hem de 400°C’de kalsine edilmiş cevher ile yapılmış ve sonuçlar birbiri ile karşılaştırılmıştır. Katı oranı %15 olacak şekilde 3 M fosforik asit çözeltisi ile -50 µm boyutlarındaki cevherin 6,5 saat boyunca 90°C sıcaklıkta liç sırasında her yarım saatte bir alınan numunelere ait ppm cinsinden sıvı konsantrasyonları takip edilmiştir.

7.1.5. Cevher tane boyutu

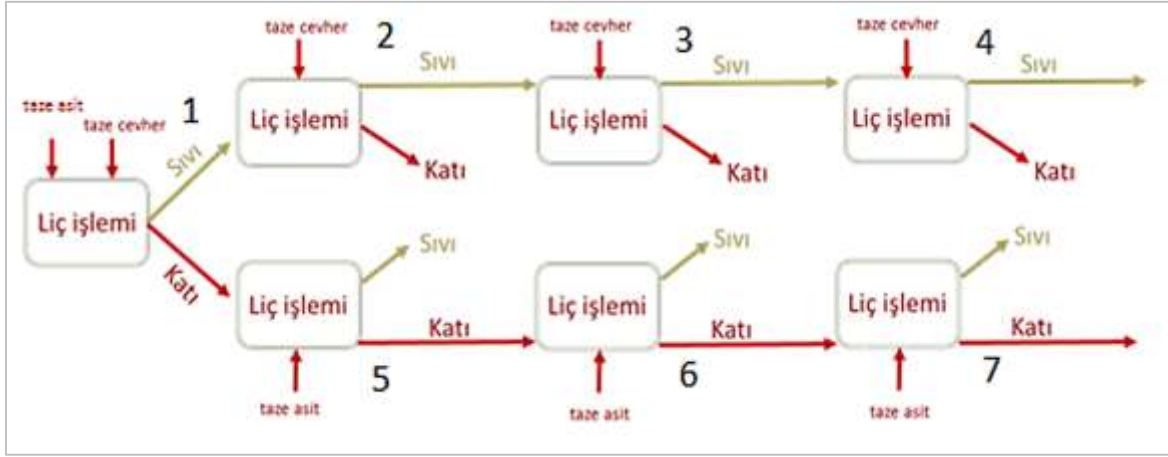
-50 μm 'ye öğütölmüş cevher ile yapılan çalışmalarda tane boyutunun etkisinin incelenmesi amacıyla benzer koşullarda -30 μm ve -100 μm boyutları da incelenmiştir. Böylece cevherin farklı tane boyutlarına öğütölmemesinin metallerdeki serbestleşmeler ve sıvıya geçme verimleri üzerindeki etkisinin incelenmesi planlanmıştır.

7.1.6. Cevher katı oranı

Mevcut nikel üretim tesisinin yüksek basınçlı liç reaktörüne besleme oranı temel alınarak çalışmalarda %15 katı oranı seçilmişti. Ancak mevcut tesiste cevhere herhangi bir kalsinasyon işlemi uygulanmamaktadır. Dolayısıyla kalsinasyon işleminin cevherin üzerindeki fiziksel etkisinin gözlenebilmesi ve kıyaslanabilmesi amacıyla benzer koşullarda (-50 μm cevher, 3 M H_3PO_4 , 3 saat, 90 $^{\circ}\text{C}$) %5, %10, %20, %25, %30 ve %35 katı oranlarında liç işlemleri hem tüvenan hem de 400 $^{\circ}\text{C}$ 'de kalsine edilmiş cevher ile gerçekleştirilmiştir ve sonuçlar birbiri ile karşılaştırılmıştır.

7.1.7. Ardışık liç işlemi

Her bir kademede önceki parametrik çalışmalardan elde edilen en uygun veriler olan 3 M H_3PO_4 konsantrasyonu 90 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklık, 3 saat liç süresi, -50 mikron cevher tane boyutu ve 400 $^{\circ}\text{C}$ ' de kalsine edilmiş cevher kullanılmıştır. Endüstride sıvıya geçiş verimlerini artırmaya yönelik olarak uygulanmakta olan bir yöntem olan kademeli ardışık liç işlemi Şekil 7.3'teki akış doğrultusunda gerçekleştirilmiştir. Taze asit ve taze cevherin muamelesi sonucu gerçekleştirilen ilk liç sonrası 1-2-3-4 numaralı yol izlenerek liç sonrası elde edilen metal yüklü çözeltinin tekrar tekrar taze cevher ile liçlenmesi sağlanırken liç çözeltisinin asitliğinden faydalanılarak sisteme daha fazla cevher kütlesi beslenmiş olur. Böylece daha zengin bir metal yüklü çözelti elde edilebilir. 1-5-6-7 numaralı yol izlenerek ise liç sonrası arta kalan katı taze asit ile tekrar tekrar liç işlemine tabi tutulur. Bu yol ile katıda liçlenemeden kalan nikelin kazanımı sağlanır.



Şekil 7.3. Ardışık liç işlemi akışı

Bölüm 6.4'teki analiz yöntemleri temel alınarak ardışık liç çalışmalarında sıvıya geçme verimleri Eş.7.1 ve Eş. 7.2'ye göre yapılmıştır.

$$\text{Toplam sıvıya geçme verimi (\%)} = \frac{\text{Sıvıda biriken toplam metal kütlesi}}{\text{Sisteme giren katılardaki toplam metal kütlesi}} \times 100 \quad (7.1)$$

$$\text{Toplam sıvıya geçme verimi (\%)} = 1 - \frac{\text{Sisteme giren katıda kalan metal kütlesi}}{\text{Sisteme giren katıdaki toplam metal kütlesi}} \times 100 \quad (7.2)$$

7.1.8. Liç sonrası çözeltide nötrleştirme işlemi

Hidrometalurjik proseslerde liç işlemleri sonrasında nihai ürün eldesi öncesinde istenmeden de olsa liç ortamına geçmiş olan safsızlık olarak görülen metallerin ortamdaki uzaklaştırılması için farklı pH değerlerinde farklı çökme davranışları sergileme özelliklerinden faydalanılır. Tıpkı mevcut nikel tesisinde de olduğu gibi Şekil 5.2'de verilmiş olan hidroksit çöktürme diyagramına göre liç çözeltisinde yer alan metallerin farklı pH değerlerinde kademeli olarak ortamdaki uzaklaştırılması CaCO_3 reaktifi ilavesi ile gerçekleştirilir. Liç sonrası düşük pH ortamının pH değerinin artırılması dolayısıyla endüstride nötrleştirme olarak adlandırılan ve sülfatlı ortamlarda gerçekleştirilen bu işleme benzer yaklaşımın fosforik asit liç sonrası fosfatlı ortamlarda da incelenmesinin faydalı olacağı düşünülmüştür. Mevcut tesiste de safsızlık olarak görülen temel metaller olan demir, krom, alüminyum gibi metallerin uzaklaştırılması sırasında nikel kaybının da takibi yapılmıştır. Bu işlem aynı zamanda bir sonraki aşama olan çözeltiden iyon değişimi ile nikel kazanımı aşamasında reçinenin nikel yakalama kapasitesini de artırmaya yönelik olumlu bir katkı sağlayabilir.

Nötrleştirme işlemi Çizelge 7.2’de görüleceği üzere iki farklı teknik ile uygulanmıştır. Bu tekniklerden ilki direkt nötralizasyon olarak adlandırılan liç işlemi için ayrılan süre sonunda doğrudan nötrleştirme reaktifinin liç ortamına ilave edilmesi, ikincisi ise liç sonrasında katı-sıvı ayrımı yapıldıktan sonra sıvıda nötrleştirme işleminin gerçekleştirilmesidir.

Çizelge 7.2. Nötrleştirme çalışma planı

Teknik	Liç çamurunda direkt nötralizasyon (DN)	Liç çamurunun katı-sıvı ayrımı sonrası sıvıda nötralizasyon, in direkt nötralizasyon (IN)
Kullanılacak nötrleştirme reaktifi	%30'luk (w/w) CaCO_3	
	%30'luk (w/w) NaOH	
	%30'luk (w/w) Ca(OH)_2	
pH	3,0	
	4,5	

-50 μm boyutlarında ve 400°C’de kalsine edilmiş olan %70 limonit-%30 nontronit karışımı lateritik Gördes cevherinin 90°C’de 5 saat boyunca %15 katı oranında 3 M H_3PO_4 ile liç edilmesi sonrasında gerçekleştirilmesi planlanmış olan nötrleştirme çalışmalarında mevcut tesiste kullanılmakta olan pH ayarlama reaktifleri olarak mevcut tesiste kullanılmakta olan CaCO_3 ve Ca(OH)_2 ’ye ilave olarak reaksiyon kinetiği hızlı olduğu bilinen NaOH reaktifleri kullanılmıştır. Liç çözeltisindeki demirin tümüyle +3 değerlikli olduğu bilindiğinden Şekil 5.2’ye göre pH=3 ile yapılan çalışmalarda özellikle demirin, pH=4,5 ile yapılan çalışmalarda ise alüminyum ve kromun da uzaklaştırılabilmesi amaçlanmaktadır.

7.2. İyon Değişimi Çalışmaları

Bölüm 5 Kaynak Araştırması Değerlendirmesinden elde edilen çıkarımlar doğrultusunda Çizelge 5.1’de 7.2. İyon Değişimi Çalışmaları kapsamında atmosferik liç sonrası fosforik asit ortamından nikelin kazanımında kullanılması planlanan iyon değiştirici reçineler belirlenmişti. Bu iyon değişimi çalışmalarında reçinelerin kapasitelerinin belirlenmesi amacıyla iki farklı çözelti karakteri kullanılması planlanmıştır. Bunlardan ilk nötrleştirme işleminin uygulanmadığı, ikincisi ise uygulandığı liç çözeltisidir böylece iyon değiştirici reçinelerin nikel yakalama kabiliyetlerinin diğer safsızlıklardan ne seviyede etkilendiğinin de incelenmesi düşünülmüştür.

Öncelikle nötrleştirme işleminin uygulanmadığı liç çözeltisinin, yapılan parametrik atmosferik liç çalışmaları sonucunda 400°C’de kalsine edilen cevherin %15 katı oranında, 3 M H₃PO₄ kullanılarak 5 saat boyunca 90°C sıcaklıkta liç koşullarında elde edilmesi uygun görülmüştür. Nötrleştirme işlemi ise bu liç çözeltisine kütlece %30’luk CaCO₃ ilave edilerek pH değerinin 3’e getirilmesiyle elde edilmiştir. Parametrik iyon değiştirici çalışmalarında kullanılmak üzere bu koşullar altında 5’er litre metal yüklü liç çözeltisi elde edilmiştir. Elde edilen temsili çözeltilere ait metal konsantrasyonları Çizelge 7.3’te verilmiştir.

Çizelge 7.3. Nötrleştirilmeden önce ve sonra temsili liç çözeltisi konsantrasyonu, ppm

	Si	Al	As	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Na	Ni	Sc	Zn
Önce	187	2227	755	6964	61	431	7	2253	3658	147	33	1193	1	19
Sonra	154	358	578	15639	45	98	1	26	2836	67	24	801	0	9
Çökme verimi, %	0,2	80,5	7,2	19,9	9,7	48,6	74,4	98,6	6,0	44,5	12,4	3,1	67,9	40,3



Resim 7.4. Çalkalama testlerinin yapıldığı çalkalayıcı su banyosu

Çalkalama testleri, iyon değişimi işlemlerinde kolon tasarımı öncesinde ilk fikirlerin ve gözlemlerin edinildiği testlerdir. Bu testler ile farklı fonksiyonel gruplara sahip iyon değiştirici reçineler farklı yatak hacmi oranlarında (ml çözelti/ml reçine, YHO) farklı sürelerde metal yükleme kapasitelerine göre birbirleri ile kıyaslanabilir. Reçinelerin fiziksel hasar almaması ve buna bağlı olarak iyon değişimi performanslarının etkilenmemesi için çalkalama testlerinin manyetik veya mekanik karıştırıcılar yapılması önerilmemektedir. Çalkalamalı su banyoları dairesel veya düzlemsel hareketler ile çalkama işlemini ifa edebilir. Bu testler kapsamında kullanılan Resim 7.4’teki Memmert Marka WNB 22 model

çalkalamalı su banyosu cihazı düzlemsel çalkalama yapmaktadır. Çalkalama testleri için 250 ml balon joje içerisine çalışılacak yatak hacmi oranına göre çözelti ve reçine eklenmiş ve balon jojenin kapağı kapatılmıştır. Çalkalayıcı su banyosu içerisinde yer alan yuvaya yerleştirilen balon joje belirlenen süre boyunca çalkalanmıştır. Bu süre sonunda çözeltilerden 5 ml numune alınmış ve metal konsantrasyonunun tespiti için numunede ICP-OES analizi yaptırılmıştır.

7.2.1. Reçine tiplerinin karşılaştırılması

Çizelge 5.1’de belirlenmiş olan farklı fonksiyonel gruplara sahip olan reçine tiplerinin özellikle nikel karşı seçiciliği ve yükleme kapasitesi bakımından karşılaştırılması amacıyla hem nötrleştirme öncesi hem de nötrleştirme sonrasında çözeltiler kullanılarak çalkalama testleri gerçekleştirilmiştir. Testler temelde beş farklı fonksiyonel gruba sahip altı farklı ticari sentetik reçine kullanılmıştır. Çalışmalarda kullanılan D851 reçinesi ile TP209 reçinesi benzer fonksiyonel gruba sahip olup farklı üretim firmalarına ait ürünlerdir. YHO değeri 10 ve çalkalama süresi 3 saat olarak belirlenen koşullarda oda sıcaklığında nötrleştirme öncesi çözeltinin pH değeri 1,2, nötrleştirme sonrası ise 3 olan çözeltiler çalkalamaya tabi tutulan reçinelerin yükleme kapasiteleri belirlenmiştir.

Altı farklı ticari reçine ile gerçekleştirilen iyon değişimi çalışmaları sonucunda kullanılacak reçinenin seçiminin yapılabilmesi amacıyla reçinelerin nikel, kobalt ve demir bakımından metal yükleme kapasiteleri karşılaştırılmıştır. Detaylı olarak Bölüm 8.2.1’de yer alan sonuçlardan bispikolilamin fonksiyonel gruplu TP220 reçinesinin fosforik asit liç sıvılarından metal kazanımı için daha cazip görülmesi üzerine uygun metal kazanım koşullarının çalkalama testleri ile değerlendirilebilmesi amacıyla farklı YHO ve çalkalama sürelerinde TP220’nin yükleme kapasitelerindeki değişimin incelenmesi uygun görülmüştür. Bunun yanı sıra VPOC 1026 reçinesinin demir seçimliliği davranışının TP220 ile nikel yakalama öncesinde demirin ortamdan alınması için kullanılarak bir avantaja dönüştürülebilirliğinin değerlendirilmesi amacıyla, bu reçine için de farklı pH, çalkalama süresi ve YHO değerlerinde demir yükleme kapasitesi değişimi incelenmiştir. Böylece nötrleştirme işleminin gerekliliği de tekrar gözden geçirilmiştir.

7.2.2. Çalkalama süresi ve yatak hacmi oranı

TP220 reçinesinde nötrleştirme öncesi çözeltiden gerçekleşen yükleme kapasitesinin nötrleştirme sonrası çözeltiden elde edilen verilere yaklaşılabirliğinin değerlendirilmesi adına nötrleştirme öncesi çözeltide farklı YHO ve çalkalama sürelerinde daha detaylı bir parametre çalışması yapılmıştır. Bu çalışmalar 1,3 ve 8 saatlik çalkalama sürelerinde 5, 10, 15, 20 ve 30 YHO değerlerindeki yükleme kapasitelerinin tespitini içermektedir. Ancak bunun üzerine detayları Bölüm 8.2.2.'de sunulmuş olan kapasitelerden nötrleştirme öncesi kapasitelerin de üzerine çıkılan bir değer tespit edildiğinden daha detaylı YHO çalışma aralığında çalışılmasının uygun olacağı düşünülmüştür.

Demirin VPOC1026 reçinesi ile ortamdan uzaklaştırılması ve çözeltinin sonrasında TP220 ile nikel kazanımı için iyon değişimi işlemine tabi tutulması ihtimalinin değerlendirilebilmesi amacıyla ise 1, 1,2, 1,5 ve 2 pH değerlerinde, 0,5, 1, 1,5,3 ve 12 saat çalkalama sürelerinde, 10, 20, 25, 30 ve 40 YHO değerlerinde VPOC 1026 reçinesi ile çalkalama testleri gerçekleştirilmiştir.

7.2.3. Çalkalama sıcaklığı

Sıcaklık parametresinin, şayet reaksiyonlar endotermik ise genelde reaksiyonu hızlandırıcı etkisi olduğu bilinmektedir. İyon değişimi çalışmalarında kullanılmasına karar verilmiş olan TP 220 reçinesi üzerinde sıcaklığın etkisinin incelenebilmesi amacıyla ile 25°C oda sıcaklığında gerçekleştirilen testler ile karşılaştırılmak üzere 45°C ve 65°C sıcaklıklarda belirli aralıklar ile çalkalama ortamından alınan numuneler ile reçinenin yükleme kapasitesinde zamana göre değişim verileri elde edilmiştir. Çalkalama testlerinde nötrleştirme sonrası elde edilmiş olan pH=3 değerindeki liç çözeltisi kullanılmıştır. Parametrik iyon değişimi çalışmalarında belirlenen yatak hacmi oranı olan 30 YHO kullanılmıştır.

7.2.4. Reçineden metal desorpsiyon koşulları

Yapılan kaynak araştırması değerlendirmelerine göre batarya katot malzemeleri arasında oldukça kritik bir yere sahip olan nikel sülfat ürünü eldesine gidebilmek amacıyla hem kristalizasyon aşamasında sağlayacağı kolaylık hem de hem teknik ve ekonomik avantajı göz önünde bulundurularak sülfürik asit ile desorpsiyon çalışmalarının yapılmasının uygun

olduğu düşünülmüştür. Bu çalışma neticesinde elde edilecek olan çözelti nikel sülfat ürünü eldesinde kullanılacak olan başlangıç çözeltisi olduğundan içereceği metaller bakımından önemlidir. Bu doğrultuda farklı konsantrasyonlarda ve yatak hacmi oranlarında sülfürik asit ile metal yüklü reçine üzerinden başta nikel olmak üzere diğer metallerin desorpsiyon davranışları incelenmiştir. 0,05, 0,5, 1, 2, 3 ve 4 M olmak üzere 6 farklı konsantrasyonda sülfürik asit çözeltisi ile çalışmalar yapılmıştır. Desorpsiyon çalışması birim hacimde bulunan metal kütlelerini artırabilmek ve besleme çözeltisine kıyasla 3 kat kadar nikel zenginleşmesi sağlayabilmek amacıyla 7 YHO'da yapılmıştır. 4 M H_2SO_4 çözeltisi kullanılarak ise farklı yatak hacmi oranlarında desorpsiyon verimleri incelenmiştir. 3, 7, 10 ve 15 olmak üzere dört farklı YHO değerinde 4 M H_2SO_4 çözeltisi kullanımının desorpsiyon üzerindeki etkisine ait verimler ve çözelti konsantrasyonları Desorpsiyon çalışmasının yüklemeye göre daha düşük YHO'da yapılmasının temel sebebi daha konsantre bir nikel çözeltisi elde edebilmektir. Bu durumun kristalizasyon çalışmaları sırasında avantaj sağlayacağı görülmüştür.

7.2.5. Kolon çalışmaları ve kırılma noktası eğrileri

Çalkalama testleri ile elde edilen veriler, iyon değişimi proseslerinin endüstrideki uygulaması olan kolonlarda kullanılmak üzere özgül hız değerinin tespiti için bilgi vermektedir. Özgül hız, iyon değiştirici yatağından birim zamanda geçen sıvı miktarını ifade etmektedir ve birimi YHO/sa (=yatak hacmi oranı/saat) olarak gösterilmektedir. Özgül hız, iyon değişimi işleminin kinetiğini yansıttığı için kolon tasarımındaki en önemli parametrelerden biridir. Özgül hız arttıkça reçine ile kolondan geçen çözeltinin temas süresi azalmaktadır. Bu da reçinenin metal yakalama performansını ve reçinenin metal yükleme kapasitesinin etkin bir şekilde kullanımını etkileyen bir unsurdur. Lineer hız ifadesi ise çözeltinin boş iyon değişimi kolonundaki hızı olup hacimsel akış hızının kolonun iç yüzey alanına bölünmesi ile hesaplanır ve birimi m/sa'dır. Bazen, lineer hız hidrolik yüzey yüklemesi olarak da tanımlanır. Ancak lineer hız, reçinelerin çözelti ile temas süresinden bağımsız olduğu için kolonların boyutlandırılmasında ana parametre olarak kabul edilmez. Kolon tasarımlarında özgül hız, çözelti hacimsel akış hızı ve reçine hacmine göre belirlenirken ve sabitken, lineer hız, kolon çapına bağlı olarak farklı değerler alabilir ve filtre yatağında meydana gelen basınç düşüşü ile ilgili fikir edinebilmek için hesaplanır [119]. Çalkalama testleri ile elde edilen verilere göre kullanılacak özgül hız değeri için bir öngörü yapılabilmektedir. Sabit olan bu değer ile istenilen hacimde reçine doldurulmuş olan ve

istenilen boyutlara sahip reçine kolonunda akışlar ile ilgili düzenlenebilmektedir. Örneğin; 2 L reçine içeren bir kolona, saatte 18 L çözelti beslenirse özgül hız, 9 YHO/sa olarak bulunur. Özgül hız, temas süresi ile ters orantılıdır. Özgül hızın 20 YHO/sa olduğu durumda, boş reçine kolonunda temas süresi 3 dakikadır ($= 60 \text{ dakika} / 20$). İyon değiştirici kolonun %66'sı reçine ile dolu olup sadece %33'lük kısmı hareketli faz içindir, temas süresi ise aslında sadece 1 dakikadır. Özgül hız arttıkça temas süresinin azalması da buna bağlıdır.

Her ne kadar yapılan çalkalama testleri ile kolon çalışmalarında kullanılacak akış hızları konusunda fikir oluşturulsa da bunun kırılma noktası eğrileri oluşturularak kontrol edilmesi gerekmektedir. İyon değişimi işlemi başladığında kolon çıkış akışından alınan numunelerde iyon değiştirici üzerine yüklenmesi hedeflenen metalin konsantrasyonu düşüktür. Ancak zamanla çıkış akışında hedef metal konsantrasyonu artmaya başlar. Bu artış iyon değiştirici reçinenin doygunluğa ulaşmaya başlaması veya kolonda istenmeyen kanal oluşumları dolayısıyla etkin yükleme yapılamamasından kaynaklanabilir. Kolonda bir kanallaşma oluşmamış ve iyon değişim performansında bir problem yok ise reçine metal yükleme kapasitesine ulaştığında çıkış konsantrasyonundaki hedef metal hızlı bir şekilde artar ve bir süre sonra giriş konsantrasyonundaki değere ulaşır. Bu artış sırasında kritik olarak adlandırılan ve proses gereksinimlerine göre özel bir değer belirlenmedikçe genellikle giriş konsantrasyonunun %10'u olarak kabul edilen kırılma noktasına ulaşıldıktan sonra iyon değişimi işlemi verimliliğini yitirmeye başlar. Ayrıca bu eğri iyon değişim kinetiğinin incelenmesi için de önemli bir eğridir. Şayet kırılma noktası çok dik ve çıkış konsantrasyonu giriş konsantrasyonuna çok hızlı bir şekilde ulaşıyorsa, bu durum iyon değişimi işlemi kinetiğinin çok hızlı olduğunu ifade etmektedir. Resim 7.5'teki 50 ml TP220 ile doldurulmuş olan cam kolonda gerçekleştirilen çalışma sonucu nikel için kırılma noktası eğrisi çizilebilmesi amacıyla kolon çıkış akışından 30 dakikada bir numune alınmıştır. Akış hızı peristaltik pompa vasıtasıyla sabit tutularak çözelti beslemesi cam kolonun üstünden yapılmıştır.



Resim 7.5. İyon değişimi kolon düzeneği

İyon değiştirici kolon çalışmalarında birbiri ardına devam eden işlemler yükleme ve kademeli desorpsiyon işlemleri arasında reçine yatağının su veya reçinenin yüklediği hedef metal kaybına sebebiyet vermeyecek uygun bir çözelti ile yıkanması/durulanması önerilmektedir. Bu işlemin yapılmasındaki temel amaç hedef metali alınan çözeltinin reçine tanecikleri arasından uzaklaştırılarak temizlenmesini sağlamak ve elüsyon aşamasında safsızlık olarak ortaya çıkmalarını önleyebilmektir. Kullanılan iyon değiştirici teknik bilgi formlarında bu yıkama işlemi için uygun özgül hız değerinin genellikle 5 YHO/sa olduğu verilmektedir [120]. Bu çalışmada da kolonda yıkama için özgül hız 5 YHO/sa değeri kabul edilmiştir.

Katyonik iyon değiştirici reçinelerin iyon değişimini sağlayan iyonları Na^+ , H^+ , Ca^+ gibi iyonlar olabilmektedir. Na^+ formunda olan bir reçine H^+ formuna; H^+ formunda olan reçine de Na^+ formunda dönüştürülebilmektedir. Şartlandırma olarak adlandırılan bu dönüşümün gerekliliğine reçinenin hangi formda hedef metali yakalama performansını daha yüksek olduğu ve kullanılan desorpsiyon çözeltisinin iyon formuna göre karar verilir. Örneğin bir reçine tıpkı bu çalışmalar kapsamında kullanılan TP220 reçinesinde olduğu gibi H_2SO_4 ile desorbe ediliyorsa ve ticari olarak H^+ formunda metal yükleme performansı yüksekse ilave bir şartlandırma işlemine gerek yoktur. Yalnızca reçinenin kaybettiği H^+ iyonlarını tekrar ona verebilmek hem de üzerinde hedef metal dışında kalan metallerden arındırabilmek adına

desorpsiyon çözeltisinden daha konsantre bir çözelti ile rejenerasyon işlemi gerçekleştirilir. Hatta reçine desorplanırken aslında aynı zamanda rejenere ediliyor denilebilir.

Yine reçine teknik bilgi formundan edinilen bilgiye göre kütlece %20'lik H_2SO_4 çözeltisi ile rejenerasyonun TP220 reçinesi için tavsiye edildiği görülmüştür [120]. Özgül hız olarak 5 YHO/sa değerinde yapılması kabul edilecektir. Ancak kütlece %20'lik H_2SO_4 çözeltisi yaklaşık 2,6 M H_2SO_4 çözeltisine tekabül etmektedir. Çözelti ortamında nikel dışında farklı bir çok iyonun da varlığı bazı durumlarda teknik bilgi formlarında verilen değerler ile farklı koşullar uygulanmasına sebebiyet verebilir. Desorpsiyon çalışmalarında 4 M H_2SO_4 kullanılarak desorpsiyon çalışıldığından rejenerasyonun da 5 M H_2SO_4 ile gerçekleştirilebileceği uygun görülmüştür.

7.3. Kristalizasyon ve Ürün Eldesi

İstenen ürün kalitesine ulaşmanın en önemli adımlarından biri de, ürünün kristalize edilerek katı halde elde edildiği son basamaktır. Endüstriyel çözeltilerden batarya kalitesinde $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ elde etmek için soğutarak ve buharlaştırarak kristalizasyon kullanılabilir, ancak kristalizasyon koşullarının ve sonraki işlemlerin ürün saflığı üzerindeki etkisini netleştirmek için mevcut bilgi birikiminden daha fazla araştırmaya ihtiyaç olduğu görülmektedir. Genellikle ısıtılı işlemler uygulanarak kristalizasyon yöntemlerinin enerji maliyetlerini ve klasik çöktürme proseslerinde kullanılan kimyasallardan kaynaklanan üründe oluşan kirliliklerin etkisini azaltabilmek için çözücü yer değiştirme kristalizasyonu veya "antisolvent kristalizasyonu" olarak da bilinen yöntemle karşı bir yönelim başlamıştır.

Çalışmanın antisolvent kristalizasyonu ile ürün eldesi aşamalarını kapsayan kısmı İsveç-Stockholm Kraliyet Teknolojisi Enstitüsü (KTH-Kungliga Tekniska Högskolan) Kimya Mühendisliği Bölümü'nde 6 aylık Tübitak 2214-A Yurtdışı Doktora Sırası Araştırma Bursu programı desteğiyle gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda besleme çözeltisi olarak kullanılacak olan ve Bölüm 8.2.5'te detaylı sonuçları yer alan yıkama sonrası desorpsiyon çözeltisi konsantrasyon verilerine göre pH değeri 0,5 olan çözelti, KTH'de benzer karakterde sentetik olarak hazırlanmıştır. Yıkama sonrası desorpsiyon çözeltisi içeriğinde 2 ppm ve altında oldukları görülen Si, As, Ca ve Cu metalleri için oldukça düşük konsantrasyon değerlerine sahip olmaları dolayısıyla hata payının yüksek olacağı düşüncesiyle sentetik çözelti

hazırlanırken ihmal edilmişlerdir. Hazırlanan sentetik çözelti konsantrasyonu Çizelge 7.4’te verilmiştir.

Çizelge 7.4. Sentetik desorpsiyon çözeltisi

Metaller	Al	Co	Fe	Mg	Mn	Na	Ni	Zn
Konsantrasyon, ppm	13	104	83	20	8	3	4544	11

Çözeltide nikelden sonra gelen başlıca safsızlık metalleri olarak Co^{2+} ve Fe^{3+} olarak dikkat çekmektedir. Dolayısıyla öncelikle aseton ve izopropanolün farklı oranlarda su ile karışımlarından bu metallerin saf sülfat tuzlarının kristallenme davranışları araştırılarak temel çözünürlük verilerinin belirlenmesi planlanmıştır. Sonrasında ise Çizelge 7.4’teki sentetik desorpsiyon çözeltisinden nikel sülfatın antisolvent kristalizasyonu, kristallerin kalitesini ve özellikle saflığını iyileştirmeye yönelik yöntemler araştırılmıştır.

7.3.1. Saf metal sülfatlar ile antisolvent kristalizasyonu ve çözünürlük tespiti

Bölüm 6.2’de belirtilen nitelikte nikel(II) sülfat heksahidrat, kobalt(II) sülfat heptahidrat ve demir (III) sülfat kullanılarak deiyonize su ile her saf metal için ayrı ayrı 1 mol/L’lik çözeltiler hazırlanmıştır. pH değerleri desorpsiyon çözeltisinin pH değeri olan 0,5 ile benzer olacak şekilde kütleye %98’lik H_2SO_4 kullanılarak ayarlanmıştır. Her bir stok çözelti için nihai toplam sülfat, metal konsantrasyonu ve ölçülen pH değerleri Çizelge 7.10’da sunulmuştur. Antisolventler olarak da aseton ve izopropanol kullanılmıştır.

Çizelge 7.5. Çözünürlük tespiti için hazırlanan çözeltilerin özellikleri

Çözeltinin ihtiva ettiği metal	Konsantrasyon, g/L	Toplam sülfat, $[\text{SO}_4^{2-}]$ g/L	Ölçülen pH
Ni^{+2}	58,7	132,5	0,5
Co^{+2}	58,9	133,3	0,5
Fe^{+3}	55,8	288,2	0,5

Deneyler Resim 7.6’da görüleceği üzere PTFE kaplı manyetik balıklar yardımıyla manyetik karıştırıcı kullanılarak 400 rpm’de karıştırılan, sıcaklığı 25°C ’ye ayarlanmış olan ısıtıcılı su banyosuna daldırılmış kaplarda gerçekleştirilmiştir. Eklenen antisolventlerin buharlaşarak kaybını ve buna bağlı konsantrasyon yanılgılarını önlemek için kapların sıkıca kapatılmış olmasına özen gösterilmiştir. 1 mol/L olarak hazırlanan saf metal sülfat çözeltilerine Çizelge

7.6’da görüleceği gibi farklı organik-sulu faz (O/S) hacimsel oranlarına karşılık gelen farklı miktarlarda aseton veya izopropanol ilave edilmiştir. Organiklerin eklenmesinden sonra çözeltiler, 24 saat boyunca karışmaya bırakılmıştır.



Resim 7.6. Antisolvent kristalizasyonu test sistemi

Çizelge 7.6. Farklı hacimsel O/S oranlarında organiklerin konsantrasyonları

O/S	Aseton konsantrasyonu, mol/L	İzopropanol konsantrasyonu, mol/L
0.1	1	1
0.5	5	5
1	7	8
2	9	11
4	11	13

Karışma süresince 0,2 μm polipropilen filtreye sahip şırıngalar kullanılarak 15 dakika, 60 dakika, 180 dakika ve 24 saat olmak üzere dört farklı sürede ortamdan ICP-OES analizi için sıvı numuneler alınmıştır. Tüm numunelerin ve eklenen organik çözücülerin hacimleri ve kütleleri kaydedilmiş olup, veriler Eş.6.4’teki hesaplama göre başlangıçtaki sulu çözeltinin (yani çözücü karışımı değil) birim hacmi başına kütle veya mol olarak her bir elementin konsantrasyonu olarak sunulmuştur. 24 saat sonunda kalan süspansiyon Büchner hunisi, nuche erleni ve Muntktell kalitatif Grade 3 filtre kağıdı kullanılan bir vakum pompası sistemi ile süzölmüştür. Kristaller XRD analizi öncesinde 3 saat boyunca çeker ocak altında oda sıcaklığında kurutulmuştur. Tüm konsantrasyon verileri, %3-5 aralığında hatalarla üç ayrı

ICP-OES ölçümü üzerinden ortalama konsantrasyonlar olarak verilmiştir. Konsantrasyon grafikleri üzerinde hata çubukları bu değere göre eklenmiştir.

7.3.2. Desorpsiyon çözeltisinde antisolvent kristalizasyonu ve antisolvent seçimi

Bu bölümde gerçekleştirilen çalışmalarda kullanılmak üzere orijinal desorpsiyon çözeltisi ile benzer bileşime sahip ve Çizelge 7.4'te verilmiş olan sentetik desorpsiyon çözeltisi reaktif kalitede metal sülfatlar kullanarak hazırlanmıştır. Bu bölümde gerçekleştirilen deney koşullarının özeti Çizelge 7.7'de verilmiştir. Deney ve analiz koşulları Bölüm 7.3.1'de açıklanan ile aynıdır. Ek olarak bu bölümde safsızlıklar içeren ve gerçek desorpsiyon çözeltisini temsil eden çözelti ile çalışıldığından elde edilen katıların safsızlık muhteviyatı önemlidir. Dolayısıyla katıların da konsantrasyonlarını tespit etmek ve kütle dengliklerini oluşturabilmek için katılara da ICP-OES analizi uygulanmıştır. Bu amaçla analiz için tartım alınan katı 10 ml suda çözündürülmüş ve bu çözeltiden alınan numune sıvı numunelere uygulanan seyreltme yöntemi uygulanarak analize hazır hale getirilmiştir.

Bölüm 7.3.1'den elde edilen ve Bölüm 8.3.1'de detayları bulunan çözünürlük verileri bulguları doğrultusunda desorpsiyon çözeltisinde O/S=0,1 ve 0,5 oranlarında herhangi bir çökme olması beklenmemektedir. Kullanılmaya devam edilecek olan antisolventin kararının verilebilmesi amacıyla gerçekleştirilen Set-1 kapsamında O/S=0,1 oranı bu çözeltide çalışılmamış ancak 0,5 oranı yine de safsızlıkların da bulunduğu bir çözeltide durumdan etkilenip etkilenmeyeceği hususunu kontrol etmek için denenmiştir. Toplamda 0,5, 1, 2 ve 4 olmak üzere dört farklı farklı O/S oranında hem aseton hem de izopropanol için gerçekleştirilmiştir. Organik antisolventin tamamı bölüm 7.3.1'de açıklandığı gibi bir kerede (t_0 deney başlangıcı olarak kabul edilmiştir) eklenmiştir. Sıvı numuneler 3 saat ve 24 saat sonra, katı numuneler ise 24 saat sonra alınmıştır. Bölüm 8.3.2'de detaylı olarak verilen antisolvent seçimi deneyleri neticesinde ayrı bölümlerde sunulacak diğer parametrelere ait çalışmalara, seçilen antisolvent (aseton) kullanılarak devam edilmiştir.

Çizelge 7.7. Desorpsiyon çözeltisine farklı koşullarda antisolvent deney koşulları

Parametre	Organik antisolvent	Nihai O/S Oranı	Süre, sa	Antisolvent ekleme hızı, ml/dk	Çekirdek ekleme, beklenen kütlenin % si	Çekirdek ekleme noktası, O/S	Deney
Organik antisolvent seçimi	Saf aseton	0.5 - 1-2 - 4	3, 24	Tümü birden	-	-	A (O/S=2'de 3 saatlik aseton)
	Saf izopropanol						
Antisolvent ekleme hızı etkisi	Saf aseton	2	3	10	-	-	B
				5			C
				5- O/S=1,47'ye kadar 0.5- çekirdeklenme boyunca, 5- O/S=2'ye kadar			D
				5- O/S=1,25'e kadar 0,5- O/S=2'ye kadar			E
Seyreltik antisolvent ekleme etkisi	O/S=1.47'ye kadar saf aseton, çekirdeklenme süresince %80 (v/v), saf aseton ile devam	2	3	5	-	-	F
Çekirdek ekleme etkisi	Saf aseton	2	3	5- O/S=1,25'e kadar, 0,5-O/S=2'ye kadar	10	1,45	G
				5-O/S=1,35'e kadar, 0,5-O/S=2'ye kadar		1,35	H
				5-O/S=1.25'e kadar, 0,5-O/S=2'ye kadar		1,25	I
				5-O/S=1,25'e kadar, 0,5-O/S=2'ye kadar	100	1,25	J

7.3.3. Desorpsiyon çözeltisine antisolvent besleme hızı

Bir çözeltideki iyonlar kristal oluşumu sırasında kinetik olarak kontrol edilebilir şekilde veya doğrudan yüzeyde adsorplanmaya meyilli şekilde kafes yapısına dahil olabilmektedirler. Ayrıca safsızlıkların çekirdeklenme ve büyüme oranları, aşırı doygunluğa güçlü, doğrusal olmayan bir bağlılığa sahip olma eğilimindedir. Bu nedenle, tüm antisolvent bir kerede eklendiğinde hem bölgesel olarak hem de genel olarak birden aşırı doygunluk oluşmaktadır. Bu da oluşan katı faz kafesinde safsızlıklar görülebilmektedir. Kristalin saflığı, hem çekirdeklenme hem de kristal büyümesi sırasında daha düşük bir aşırı doygunluk derecesi

sağlayabilmek için antisolvent ekleme hızının daha kontrollü olarak gerçekleştirilmesi ile geliştirilebileceği belirtilmektedir [113]. Antisolventin kristalizasyon ortamına beslenme hızı hakkındaki çalışmalar kristal çekirdeklenmesi ve büyümesi sırasında daha düşük seviyede bir aşırı doygunluk sağlamak üzere tasarlanmış olup organik antisolvent birden eklenmek yerine bir şırınga pompası vasıtasıyla hız kontrollü bir şekilde ortama ilave edilmiştir. Böylece özellikle safsızlıkların kristallenmesinin azaltılabileceği düşünülmüştür. Antisolvent ekleme yönteminin kristal şekli, boyutu ve boyut dağılımı üzerinde de önemli bir etkisi olacağı mutlaklıdır. Antisolventin tamamının bir kerede eklenmesi ile hızlı çekirdeklenme gerçekleştiğinden kontrollü bir ekleme hızına kıyasla daha ince ve düzensiz kristallerin oluşumu görülebilir.

Deney B ve Deney C’de sırasıyla 10 ml/dk ve 5 ml/dk hızda antisolvent ilavesi yapılmıştır. Deneylerdeki besleme hızı değişim noktalarının tercih edilme sebepleri sırasıyla şu şekilde açıklanabilir. Kademeli olarak eklenen antisolvent ilavesi sırasında çekirdeklenme noktasının (ÇN) O/S=1,5 oranında başladığı tespit edilmiştir. Bu noktaya göre, yalnızca çekirdeklenme sırasında antisolvent ekleme hızının yavaşlatılması (Deney D) ve ÇN’den daha erken ekleme hızını yavaşlatılmasının (Deney E) safsızlıklar üzerindeki etkilerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Deney D için, antisolvent ekleme hızı ÇN’den hemen öncesi olarak belirlenen O/S=1,47’de 5 ml’dk’dan 0,5 ml/dk’ya düşürülmüştür. Bu deney için çekirdeklenmenin yoğunlaştığının tespit edildiği O/S=1,72 noktasından sonra ise antisolvent ekleme hızı tekrar artırılmış ve ekleme O/S=2 oranına kadar tekrar 5 ml/dk hızda devam etmiştir. Deney E’de ise ekleme hızı O/S=1,25’te 5 ml/dk’dan 0,5 ml/dk’ya düşürülmüştür ve O/S=2’ye kadar artırılmadan bu şekilde devam etmiştir. Antisolventin hız kontrollü olarak eklendiği tüm çalışmalarda 3 saatlik deney süresinin başlangıç noktası t_0 , tüm antisolvent ilavesinin tamamlandığı an olarak belirlenmiştir.

7.3.4. Desorpsiyon çözeltisine beslenen antisolvent konsantrasyonu

Lityum-iyon pillerin katot aktif maddelerinde bulunan Fe, Al, Cu, Mg ve Na gibi eser miktardaki safsızlıkların hücre performansı üzerine çalışmalar devam etmekle birlikte, günümüzde batarya kalitesinde piyasada kabul gören ticari sülfat heksahidrat hammaddesinin nikel içeriğinin en az %22 olması beklenir. Ancak elbette düşük, ortalama ve en iyi kalite olarak bu nikel sülfat da sınıflara ayrılmaktadır. Antisolvent ekleme hızını kontrol altına alarak Fe ve Al gibi +3 değerlikli metallerin nikel ile birlikte kristalleşmesinin

bir nebze engellenebildiği görülmüştür. Kobalt ve mangan ise NMC (nikel-cobalt-magan) bazlı lityum iyon pillerin prekürsör denilen katot aktif maddelerinin sentezinde hammadde olarak zaten kullanılmakta olduğundan bu çalışmalar kapsamında önemli bir safsızlık olarak görülmemiş olup katıda görülen diğer safsızlıklar olan Mg, Na ve Zn oranının azaltılmasına yönelik yöntem araştırmaları sürmektedir. Hacimce %80 olacak şekilde suyla seyreltilmiş olan asetonun kontrollü olarak desorpsiyon çözeltisine eklenmesi ile gerçekleştirilen çalışmada, seyreltilmiş asetonun kuvvetinin kristal çekirdeklenme üzerindeki etkisini incelemek için ÇN'dan hemen öncesi olarak belirlenen O/S=1,47 noktasına kadar saf aseton, bu noktadan itibaren çekirdeklenmenin yoğunlaştığı O/S=1.97 noktasına kadar ise %80 aseton (v/v) kullanılmıştır. Nihai O/S=2 oranını elde etmek için antisolvent ilavesine saf aseton ile devam edilmiştir.

7.3.5. Kristalizasyon ortamına çekirdek eklenmesi

Çöktürme ve kristalizasyonda çekirdek ekleme uygulaması özellikle çekirdeklerin kendi kendine kristalleşmesi için çok uzun sürelerin veya yüksek aşırı doygunlukların gerekli olduğu sistemler için endüstride oldukça yaygın olarak kullanılan bir uygulama olarak karşımıza çıkmaktadır [114]. Bu çalışma kristal üzerinde safsızlıkların çekirdeklenmesini azaltmak için ortama saf nikel sülfat çekirdeği eklemenin etkisini incelemek üzere planlanmıştır. Deneylerde kullanılan nikel sülfat hekzahidrat çekirdeği Deney C koşullarında sentetik olarak hazırlanmış saf nikel sülfat çözeltisinden elde edilmiştir. Çekirdek ekleme deneyleri ile elde edilecek kristaller üzerinde mümkün olan en olumlu etkiyi sağlamak için farklı ekleme noktaları denenmiştir. Bu sistemde çekirdekleme için $1 < O/S < 1,5$ aralığı seçilmiştir. Çünkü çekirdeğin erken eklenerek çözünmesine neden olmamak ve geç eklenerek çekirdeklenme noktasını kaçırmamak gerekmektedir. Çekirdek eklendikten sonra, aseton ilavesine devam etmeden önce iki dakika denge için süre verilmiştir. Nihai O/S=2 oranını elde etmek için aseton ilavesine çekirdek ekleme sonrasında devam edilmiştir.

8. BULGULAR VE TARTIŞMA

Gördes lateritik cevherlerinin işlenmekte olduğu mevcut yüksek basınçlı asit liçi tesisine alternatif bir atmosferik liç prosesi geliştirilmesi ve sonrasında liç çözeltisinden iyon değişimi ve antisolvent kristalizasyonu yöntemleri kullanılarak batarya kalitesinde nikel sülfat hekahidrat eldesi için yöntem geliştirilmesi amacıyla yürütülen parametrik deneysel çalışmalardan toplanan veriler bu başlık altında yorumlanarak değerlendirilmiştir.

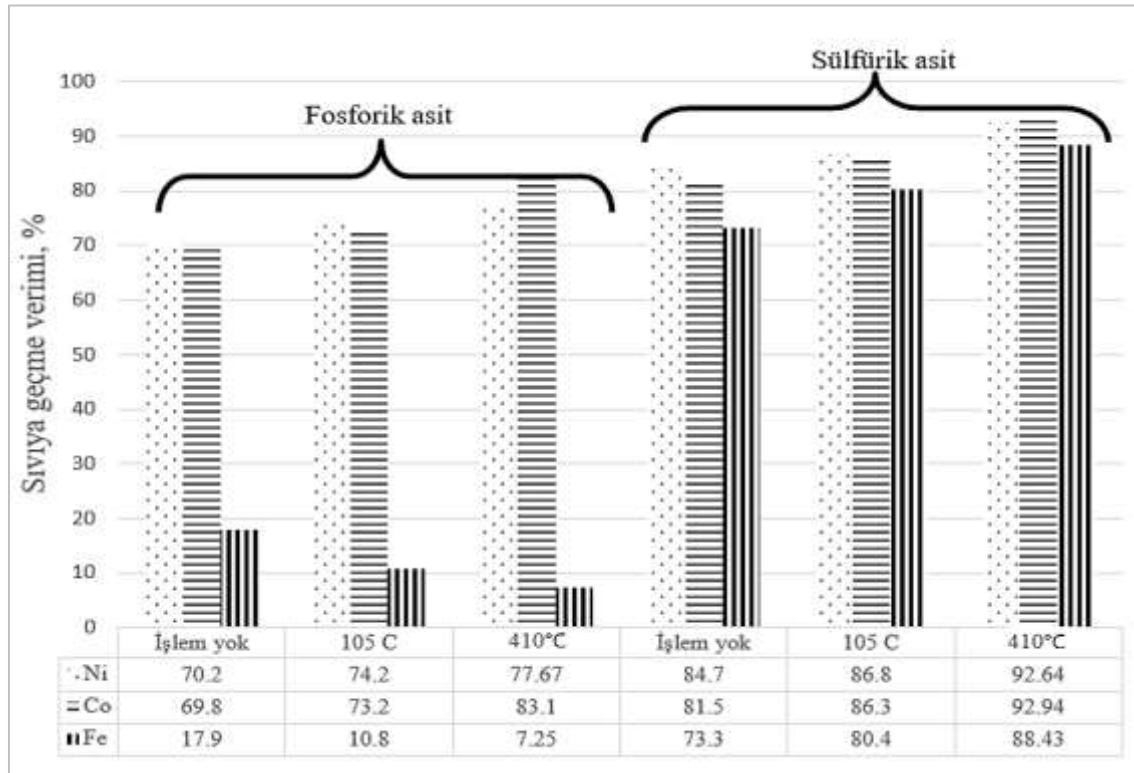
8.1. Atmosferik Liç Prosesi

Gördes lateritik cevherinin %70 limonit-%30 nontronit karışımında mevcut yüksek basınçlı asit liçi teknolojiğine alternatif olarak atmosferik koşullarda hem sülfürik asit hem de fosforik asit ile liç işlemleri gerçekleştirilmiştir. Proseste atmosferik liç yönteminin uzun süren liç süreleri ve düşük liç verimlerinin yüksek basınçlı liç ile rekabet edebilir düzeye getirilmesi üzerine yoğunlaşmıştır. Cevhere liç öncesi ısıtma işlemi uygulanması çalışmayı amacına yaklaştıran önemli bir ilk adım olmuştur. Sonrasında liç reaktifinin konsantrasyonu, liç sıcaklığı, liç süresi, liçlenecek cevherin tane boyutu, liç ortamının katı oranı gibi parametreler ile detaylandırılan çalışmada yüksek basınç liçi ile elde edilen nikel verimlerine kısa sürelerde oldukça yaklaşılabilmektedir. Çalışmaya endüstriyel bir bakış açısı da kazandırılabilmesi adına ardışık liç işlemlerinin uygulanarak verimlerde artış sağlanabileceği gösterilmiştir. Liç sonrasındaki çözeltinin yüksek saflıkta bir ürün eldesi için kullanılacak olması dolayısıyla liç sırasında istenmeden liç ortamında geçen safsızlıklardan kurtulunması adına gerçekleştirilen nötrleştirme çalışmalarının sonraki aşamaları rahatlatarak bir basamak olduğu belirlenmiştir. Tüm bu çalışmalar neticesinde elde edilen önemli bulgular her bir çalışma parametresi için ayrı ayrı verilmiştir.

8.1.1. Ön ısıtma işlem uygulamanın etkisi

Diferansiyel termal/termogravimetrik analizi incelenen cevherin 110 °C’de bünye suyunu kaybettiği ve 400 °C’de ise götit-hematit dönüşümünü sağlayabildiği görülmüştü. Elbette cevher numuneleri istenilen boyuta öğütülebilmek amacıyla kurutma işlemine tabi tutulmaktadır. Bu kurutma işlemi 50°C civarında yapılmaktadır. Amaç yalnızca cevherin öğütülürken cihaza yapışıp topaklanmayacak kuruluğa getirilmesidir. Ancak cevherin 100°C ve üzeri sıcaklıklarda kurutulduğunda bünye suyunu kaybetmeye başladığı görülmüştür.

Böyle bir cevher ile yalnızca öğütmek için 50°C’de kurutulmuş cevherin liç davranışları arasında liç verimleri bakımından farklılıklar olur. Dolayısıyla liç işlemi sonrası elde edilen sıvıya geçme verimlerinin yer aldığı Şekil 8.2’den görüleceği üzere herhangi bir ısıtma işlemi tabi tutulmamış olan orijinal cevhere kıyasla bünne suyu giderilmiş cevherdeki liç verimlerinin daha yüksek çıkmasının temel sebebi su ile bileşik oluşturma eğilimine sahip minerallerin susuzlaştırılmasından ötürü su ile tekrar buluştuğlarında sıvı ortama geçiş oranlarının daha yüksek olması olarak yorumlanabilir.



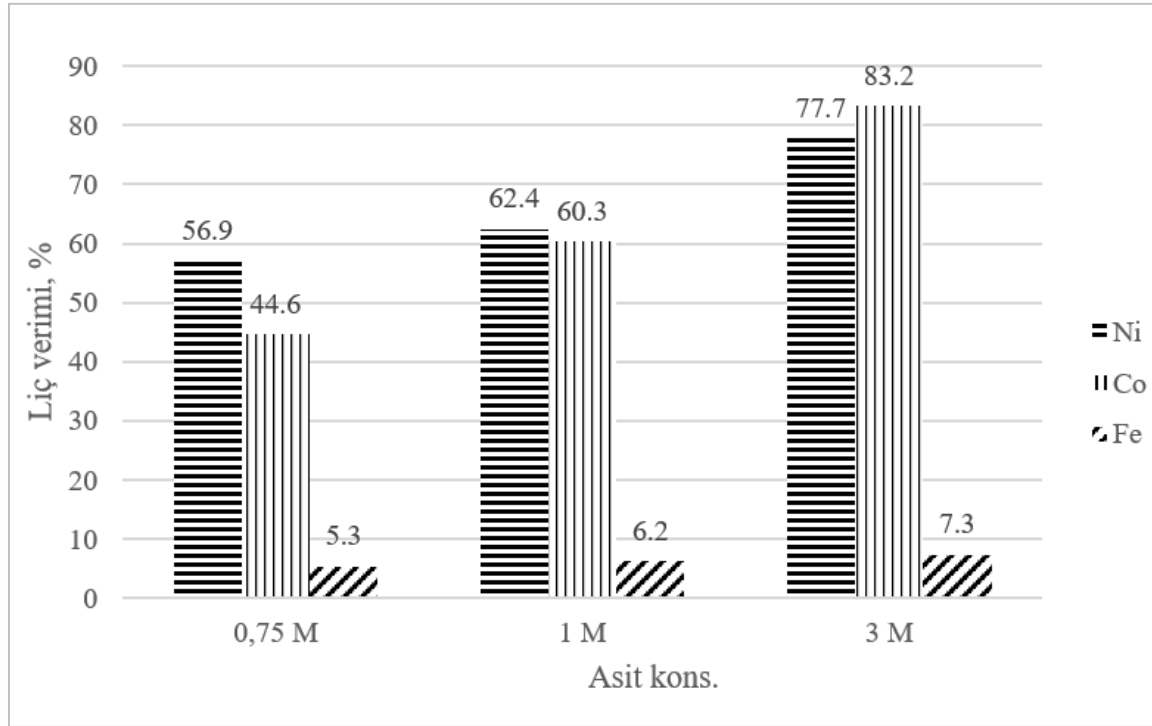
Şekil 8.1. Cevhere uygulanan ısıtma işlemi ile sıvıya geçme verimleri davranışı

Cevhere herhangi bir ısıtma işlemi uygulanmadan liç verimleri üzerinde sülfürik asit ve fosforik asitin kıyaslaması yapıldığında sülfürik asit kullanımıyla nikel, kobalt ve demirin ekstraksiyon verimleri yaklaşık % 80’ lere iken fosforik asit kullanımında nikel ve kobalt verimleri %70’ lere düşmüştür. Ancak demirin liç veriminin sülfürik asite kıyasla fosforik asit liçinde neredeyse 5 kat daha düşük olması, demir fosfat oluşumu dolayısıyla demirin katıda kalışını destekler niteliktedir. Sülfürik asit liçi için cevhere yapılan ön ısıtma işlemlerin liç verimini artırmış fakat nikel bakımından bir seçicilik görülememiştir. Fosforik asit liçi için cevhere yapılan ön ısıtma işlemlerin ise nikel ve kobalt verimlerinde artışı sağlarken, demir

verimlerinde düşüşü sağladığı görülmüştür. Yani fosforik asitin hem ısıl işlem ile hem de ısıl işlemsiz sülfürik asite nazaran demirin liçlenmesini önlediği aşikârdır.

8.1.2. Liç reaktifi asit ve konsantrasyonunun etkisi

Mevcut yüksek basınçlı asit tesisinde ve endüstride yaygın olarak kullanılan liç reaktifi olan sülfürik asitin atmosferik koşullarda fosforik asit kullanımıyla kıyaslanmasında fosforik asitin ısıl işlem olsa da olmasa da demirin liç katısında kalmasına katkı sağladığı tespit edilmiştir. Kullanılan fosforik asit konsantrasyonu 0,75 M, 1 M ve 3 M ile kıyaslandığında Çizelge 8.2’de görüldüğü üzere artan asit konsantrasyonu ile sıvıya geçme verimlerinde artış görülmesi 6 M konsantrasyona sahip fosforik asit ile de inceleme yapılmasının ve mevcut tesis ile karşılaştırılmasının uygun olacağını düşündürmüştür. Çizelge 8.1’de görüleceği üzere yüksek asitlik ile buluşan cevherde bu düşük pH etkisi ile demirin öncelikle fosforik asit ile liç sıvısına geçişi artmış ve sonrasında demir fosfat bileşikleri halinde çökerek sıvıdan uzaklaşma davranışı zorlaşmıştır. Asit konsantrasyonunun artışı demirin liç verimi üzerinde büyük etkiye sahip olmasa da nikel ve kobalt verimleri bakımından önemli artış sağladığı görülmektedir. Hatta 6 M kullanılan asit konsantrasyonunda -0,1 dolaylarında ölçülen pH dolayısıyla katı-sıvı ayrımı işlemi oldukça zorlaşmıştır. Liç sonrası birçok endüstriyel tesiste nötrleştirme aşamaları uygulandığından liç sonrası direkt olarak katı-sıvı ayrımı gerçekleştirilmediğinden bu durum problem olarak görülmeyebilir ancak yine de bu yüksek asitliğin nötrleştirme ajanı maliyetini artırabileceği belirlenmiştir. Bu durum çalışmanın temel amacını oluşturan nikel ve kobaltın görece daha seçimli olarak liç sıvısına alınmasını aksatabilecek bir durumdur. Ayrıca yüksek asit konsantrasyonlarında yapılan çalışmalarda ekipmanların kullanım ömrünün azalabileceği ve çalışma şartlarındaki riskin artabileceği de göze alınarak asit konsantrasyonunun daha optimum düzeyde tutularak liç süresinin uzatılmasının tercih edilmiştir. Demir fosfat oluşma hızının nikel ve kobalta göre daha hızlı olması dolayısıyla 0,75 M ve 1 M gibi düşük asit konsantrasyonlarında sisteme daha az miktarda asit beslendiğinde nikel ve kobaltın liçlenmesi için yeterli asitliğin sağlanamadığı buna bağlı olarak da liç verimlerinin düşük olduğu görülmüştür. Fosforik asit ile tek kademede düşük liç verimleri, çalışmayı ekonomik olmaktan uzaklaştıracağı söz konusu olmuştur.



(3 saat, 90°C sıcaklık, %15 katı oranı, cevher boyutu -50 mikron)

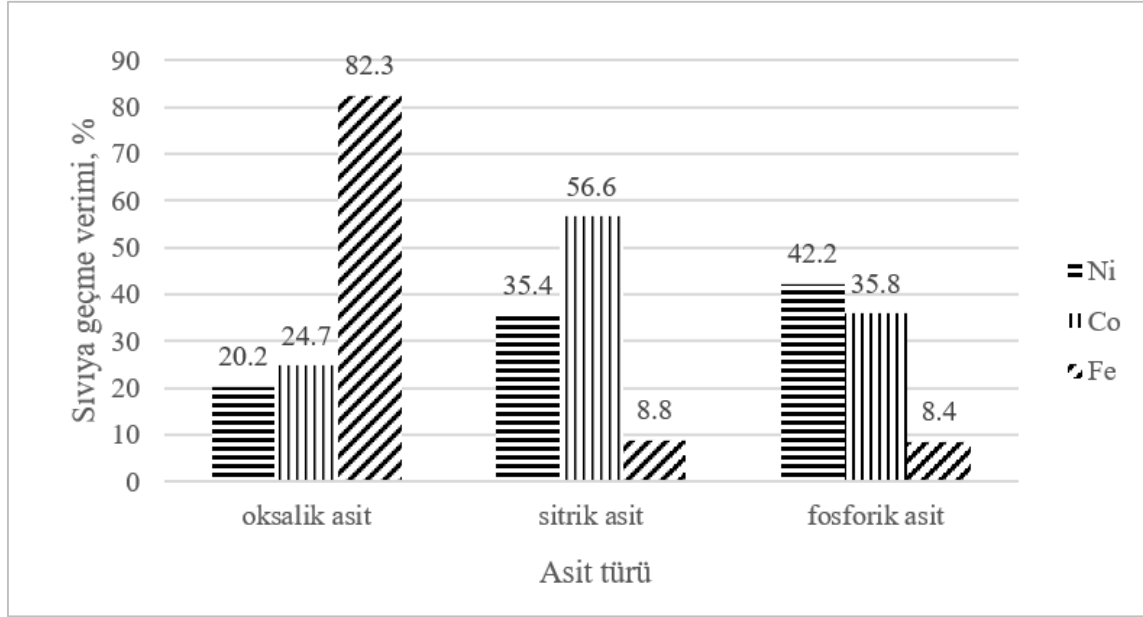
Şekil 8.2. 400°C’de kalsine edilmiş cevherin farklı konsantrasyonlarda H₃PO₄ ile liçi

Çizelge 8.1. Farklı H₃PO₄ konsantrasyonları için karşılaştırmalı sıvıya geçme verimleri, %

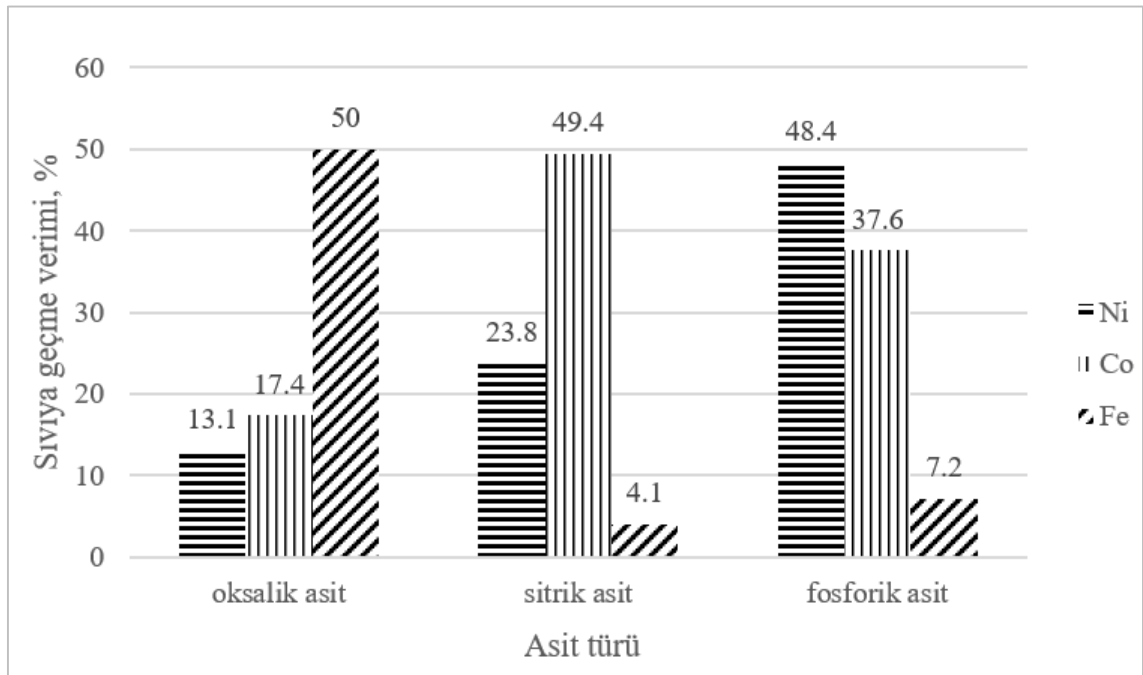
Asit kons.	Si	Al	As	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Na	Ni	Sc	Zn
6 M H ₃ PO ₃	26,38	81,77	92,05	98,49	95,77	42,32	90,79	88,17	95,57	95,28	22,56	93,41	89,99	77,98
3 M H ₃ PO ₃ *	22,34	70,32	72,13	81,32	83,19	34,43	63,98	7,25	79,54	56,70	13,60	77,7	65,43	70,54
1 M H ₃ PO ₃ *	20,65	65,43	68,43	76,54	60,30	30,21	58,65	6,20	72,45	50,67	11,22	62,40	55,46	65,44
0,75 M H ₃ PO ₃ *	19,32	60,4	65,16	72,63	44,60	27,23	52,22	5,30	70,23	47,34	8,65	56,90	50,97	62,32
Mevcut tesis, 1,5 M H ₂ SO ₄	25,41	16,22	18,12	7,40	84,43	34,21	89,11	14,34	81,32	80,05	25,43	85,43	57,23	52,22

*Bu çalışmalarda cevher liç öncesinde 400 °C’de kalsine edilmiştir.

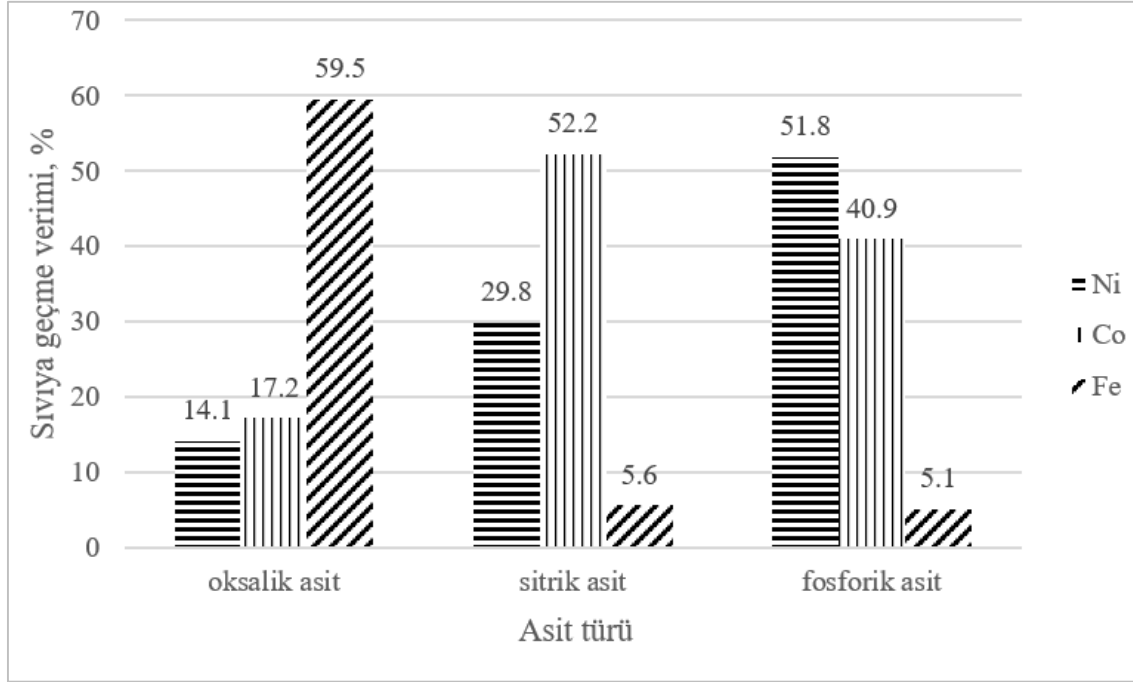
Fosforik asitin organik asitler olan oksalik ve sitrik asit ile karşılaştırılmasından elde edilen sonuçlar ise cevhere herhangi bir ısıtma işlemi uygulanmadığı çalışma için Şekil 8.3’te, cevherin liç öncesi 110°C’ de ısıtıldığı çalışma için Şekil 8.4’te ve cevherin liç öncesi 400°C’de kalsine edildiği çalışma için Şekil 8.5’te verilmiştir.



Şekil 8.3. Isıl işlem uygulanmamış cevherin farklı asitler ile sıvıya geçme verimleri



Şekil 8.4. 110°C’de ısıtılmış cevherin farklı asitler ile sıvıya geçme verimleri



Şekil 8.5. 400°C’de kalsine edilmiş cevherin farklı asitler ile sıvıya geçme verimleri

Demirin oksalik asit ile oldukça yüksek bir liçlenme davranışı sergilediği görülmüştür. Cevhere herhangi bir ısı işlem uygulanmadığı durumda dahi oksalik ve sitrik asit kullanımına kıyasla demirin liç verimi fosforik asit ile daha düşük, nikel ve kobaltın verimleri ise daha yüksektir. Bu durum yalnızca sitrik asit kullanımında kobalt için farklılık göstermiştir. Sitrik asit, kobalt ile kafes oluşturan piroluzitin (MnO_2) serbestleşmesini sağladığından bu sayede serbestleşen kobaltın liç verimini de olumlu yönde etkilemektedir [121]. Ancak göze çarpan bir seçicilik görülemez, benzer konsantrasyonda fosforik asitin kullanıldığı durumda cevhere herhangi bir ısı işlem uygulanmadığında dahi oksalik ve sitrik asit kullanımına kıyasla demirin liç verimi daha düşük, nikel ve kobaltın liç verimleri ise daha yüksektir. Cevhere liç öncesi ısı işlem uygulandığında ise demirin liç veriminde düşüş meydana gelmiştir. Demirin form değiştirmeye başlaması nedeniyle bu beklenen bir durumdur. Isıl işlem sıcaklığının artışı liç veriminde de artış sağlamıştır.

Çizelge 8.2’de bazı bileşiklerin asetat, hidroksit, karbonat, sitrat, sülfat, oksalat, fosfat ve klorürlü bileşiklerine ait çözünürlük çarpımı sabitleri hesaplanmıştır. Hesaplama yöntemi EK-5’te verilmiştir. Bu değerlere göre nikel, kobalt ve demirin oksalat tuzları için çözünürlük çarpımları arasında demir > kobalt > nikel şeklinde bir sıralama olması liç verimlerinin de benzer sıralamada elde edilmesini destekler niteliktedir. Sitrik asit ile yapılan

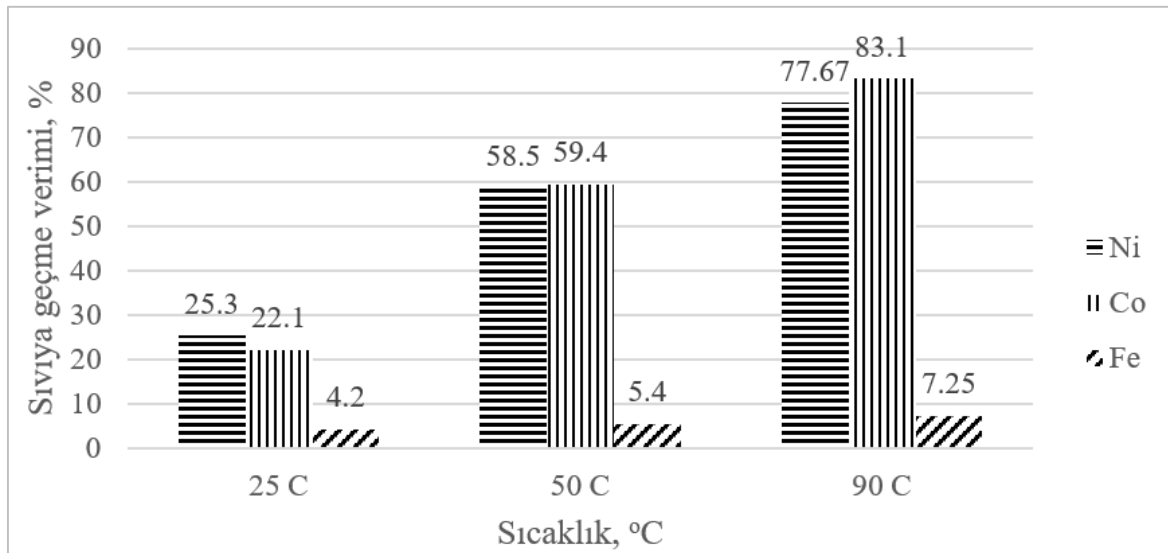
liç deneylerinde demirin liç verimlerinin nikel ve kobalta göre düşük olduğu tespit edilmiştir. Benzer şekilde Çizelge 8.2'deki çözünürlük çarpımı değerleri kıyaslanırsa sıralama kobalt > nikel > demir şeklindedir. Isıl işlemin uygulanması burada da liç verimlerinde düşüşe sebebiyet vermiştir.

Çizelge 8.2. Bazı bileşiklere ait çözünürlük çarpımı sabitleri

Bileşik ismi	Bileşik Formülü	Ksp değeri	Bileşik ismi	Bileşik Formülü	Ksp değeri
Asetatlar			Hidroksitler		
Kalsiyum asetat	$\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	42	Kalsiyum hidroksit	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$5,0 \times 10^{-6}$
Magnezyum asetat	$\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	210,9	Magnezyum hidroksit	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$5,6 \times 10^{-12}$
Sodyum asetat	$\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$	31,9	Sodyum hidroksit	NaOH	742,5
Demir asetat	$\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	çok çözünür	Demir hidroksit	$\text{Fe}(\text{OH})_2 / \text{Fe}(\text{OH})_3$	$4,9 \times 10^{-17} / 2,8 \times 10^{-39}$
Nikel asetat	$\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	3,2	Nikel hidroksit	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$5,5 \times 10^{-16}$
Kobalt asetat	$\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	2,4	Kobalt hidroksit	$\text{Co}(\text{OH})_2$	$5,9 \times 10^{-15}$
Mangan asetat	$\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	2,9	Mangan hidroksit	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	$1,9 \times 10^{-13}$
Karbonatlar			Sülfatlar		
Kalsiyum karbonat	CaCO_3	$3,4 \times 10^{-9}$	Kalsiyum sülfat	CaSO_4	$4,9 \times 10^{-5}$
Magnezyum karbonat	MgCO_3	$6,8 \times 10^{-6}$	Magnezyum sülfat	MgSO_4	$5,9 \times 10^{-3}$
Sodyum karbonat	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	38,5	Sodyum sülfat	$\text{Na}_2(\text{SO}_4)_3$	10,3
Demir(II) karbonat	FeCO_3	$3,1 \times 10^{-11}$	Demir (II) sülfat	Fe(II)SO_4	9,9
Nikel karbonat	NiCO_3	$1,4 \times 10^{-7}$	Nikel sülfat	NiSO_4	8,2
Kobalt karbonat	CoCO_3	1×10^{-10}	Kobalt sülfat	CoSO_4	5,4
Mangan karbonat	MnCO_3	$2,2 \times 10^{-11}$	Mangan sülfat	MnSO_4	17,3
Fosfatlar			Oksalatlar		
Kalsiyum fosfat	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$2,1 \times 10^{-33}$	Kalsiyum oksalat monohidrat	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$2,3 \times 10^{-9}$
Magnezyum fosfat	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$	$1,0 \times 10^{-24}$	Magnezyum oksalat	$\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$4,8 \times 10^{-6}$
Sodyum fosfat	Na_3PO_4	0,81	Sodyum oksalat	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	0,4
Demir fosfat	$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$9,91 \times 10^{-16}$	Demir oksalat	$\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$1,6 \times 10^{-6} / \text{çok çözünür}$
Nikel fosfat	$\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$	$4,7 \times 10^{-32}$	Nikel oksalat	$\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$4,74 \times 10^{-22}$
Kobalt fosfat	$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$	$2,0 \times 10^{-35}$	Kobalt oksalat	$\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$2,17 \times 10^{-18}$
Mangan fosfat	$\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$	$1,8 \times 10^{-34}$	Mangan oksalat	$\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$1,70 \times 10^{-7}$
Klorürler			Sitratlar		
Kalsiyum klorür	CaCl_2	1898	Kalsiyum sitrat	$\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$	$1,0 \times 10^{-9}$
Magnezyum klorür	MgCl_2	738	Magnezyum sitrat	$\text{C}_6\text{H}_6\text{MgO}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,4
Sodyum klorür	NaCl	37,5	Sodyum sitrat	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	196,13
Demir klorür	FeCl_2	509	Demir sitrat	$\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7$	$4,2 \times 10^{-6}$
Nikel klorür	NiCl_2	485,5	Nikel sitrat	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Ni}_3\text{O}_{14}$	118,8
Kobalt klorür	CoCl_2	165,7	Kobalt sitrat	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Co}_3\text{O}_{14}$	250,7
Mangan klorür	MnCl_2	809	Mangan sitrat	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Mn}_3\text{O}_{14}$	çok az çözünür

8.1.3. Liç sıcaklığı etkisi

Şekil 8.6'dan görüleceği üzere 3 M fosforik asit ile -50 µm boyutundaki cevherin %15 katı oranı ile 3 saat liç süresi koşullarının sabit tutulmasıyla 25 °C, 50°C ve 90°C sıcaklıklarda yapılan çalışmalarda sıcaklığın artışı çözünürlüğü olumlu yönde etkilemiş ve sıvıya geçme verimlerinde de artış sağlamıştır. Ancak sıcaklığın artışı ile nikel ve kobalt kıyasla demirin artış eğilimi daha düşüktür. En yüksek nikel ve kobalt verimleri 90°C'de elde edilmiştir. Dolayısıyla liç çözeltisine daha az miktarda demir geçişi ile nikel ve kobaltın liç edilmesi tercih sebebi olur. 90°C'de çalışmak bu bakımdan daha uygun olarak bulunmuştur. Mevcut yüksek basınçlı liç prosesinde 45 bar basınç ve 250°C sıcaklıkta gerçekleşen liç işlemi ile karşılaştırıldığında, atmosferik liç proseslerinin genellikle benzer verimlere ulaşılabilmesi amacıyla yüksek sıcaklıklarda çalışılmaktadır.



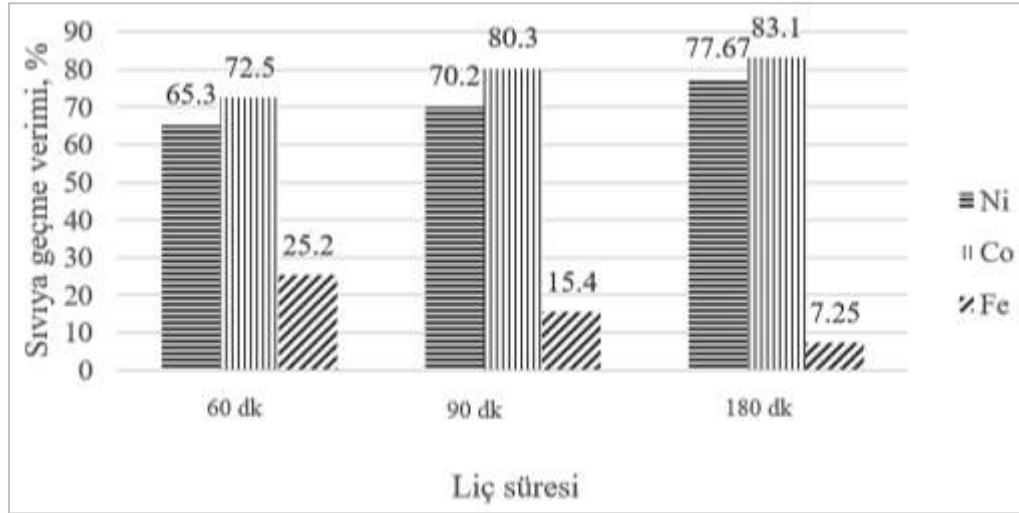
(3 saat, 3 M H₃PO₄, %15 katı oranı, cevher boyutu -50 µm)

Şekil 8.6. 400°C'de kalsine cevherin H₃PO₄ ile farklı sıcaklıklarda sıvıya geçme verimleri

8.1.4. Liç süresi etkisi

Şekil 8.7'den görüleceği üzere demirin kısa sürede çözeltiye geçişi gerçekleşmiş ve sonrasında liç süresi uzadıkça veriminde düşüş olmuştur. Demirin kısa sürede çözeltiye geçişi ve sonrasında liç süresi uzadıkça verimin düşmesi, çözünen demirlerin fosfat iyonları ile birleşerek demir fosfat olarak çöktüğünü destekler niteliktedir. Süre artışı nikel ve kobalt verimlerinde büyük değişimlere sebep olmasa da demir bakımından seçicilik kıyaslaması yapılacak olursa, demirin liç verimi 3 saatlik çalışmada 1 saate kıyasla 3 kat daha düşük, 1,5

saate kıyasla yarı yarıya düşük çıkmıştır. Sülfürik asit ile yapılan çoğu atmosferik liç prosesine göre (12 saat, 48 saat) bu liç süreleri oldukça kısadır ve bu durum avantajdır.

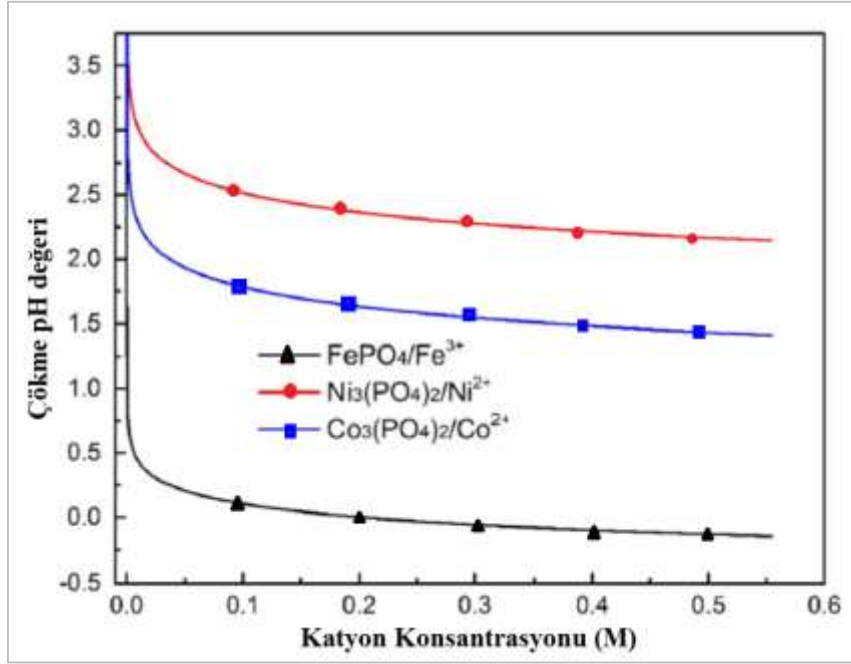


(90°C, 3 M H₃PO₄, %15 katı oranı, cevher boyutu -50 µm)

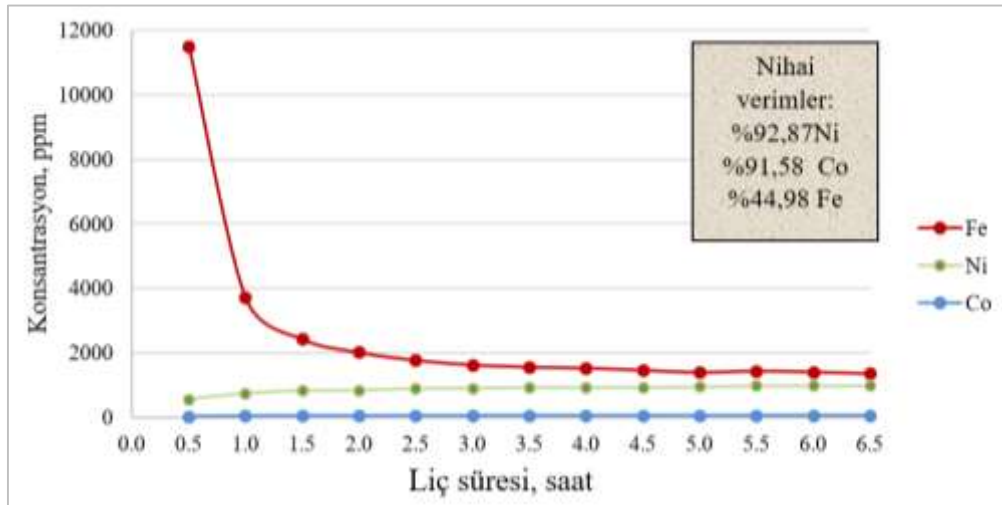
Şekil 8.7. 400°C’de kalsine cevherin H₃PO₄ ile farklı sürelerde sıvıya geçme verimleri

Elde edilen veriler doğrultusunda demirin ilk bir saat içerisinde maksimum çözünmeye ulaştığı ve sonrasında çökmeye başladığı görülmüştür. Araştırmalar sırasında karşılaşılan Şekil 8.8’de verilen grafik [96] nikel, kobalt ve demirin fosfat bileşiklerinin pH’a dayalı çökme eğrisine göre deneysel çalışmalarda demir fosfatın nikel ve kobalta kıyasla daha fazla bir çökme eğilimi gösterişini destekler niteliktedir. Ayrıca liç verimleri de kıyaslandığında daha yüksek bir çözünmeye sahip nikelin de sıvıya geçme verimleri kobalttan daha yüksektir.

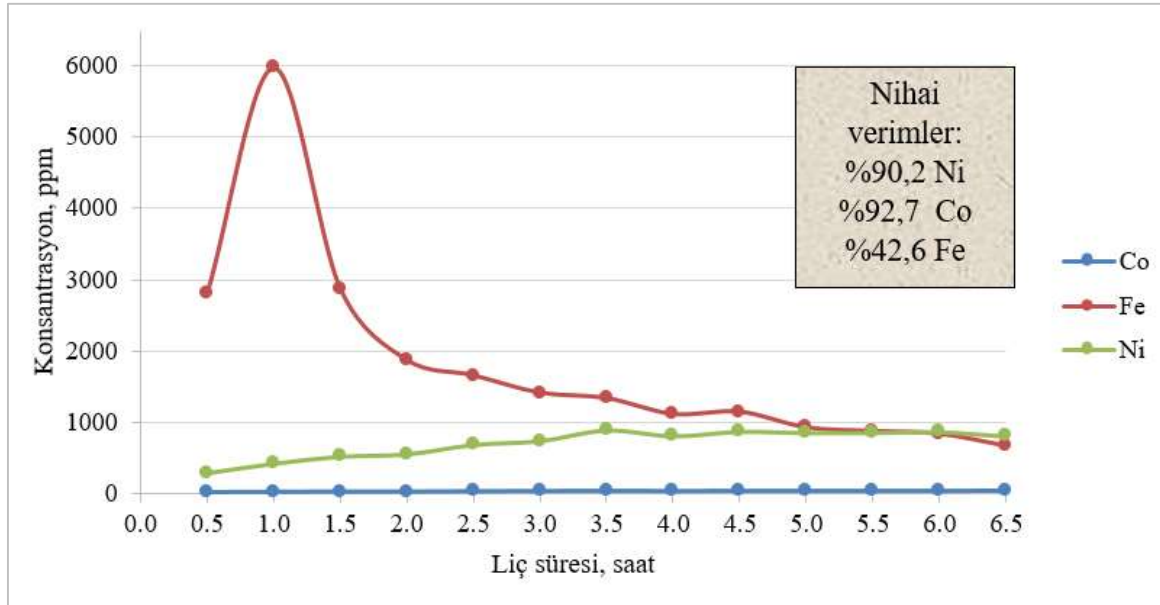
Her yarım saatte bir alınan numuneler doğrultusunda tüvenan cevher için Şekil 8.9’daki, kalsine cevher için Şekil 8.10’daki grafik elde edilmiştir. 6,5 saat sonundaki nihai verimler ise grafik üzerine işlenmiştir. Konsantrasyon değerleri ne ait sayısal veriler Ek-1’de verilmiştir.



Şekil 8.8. Ni^{2+} , Co^{2+} ve Fe^{3+} Konsantrasyonlarının pH' a Dayalı Çökme Eğrisi



Şekil 8.9. Tüvenan cevherin 6,5 saatlik liçi sırasında alınan periyodik numuneler



Şekil 8.10. Kalsine cevherin 6,5 saatlik liçi sırasında alınan periyodik numuneler

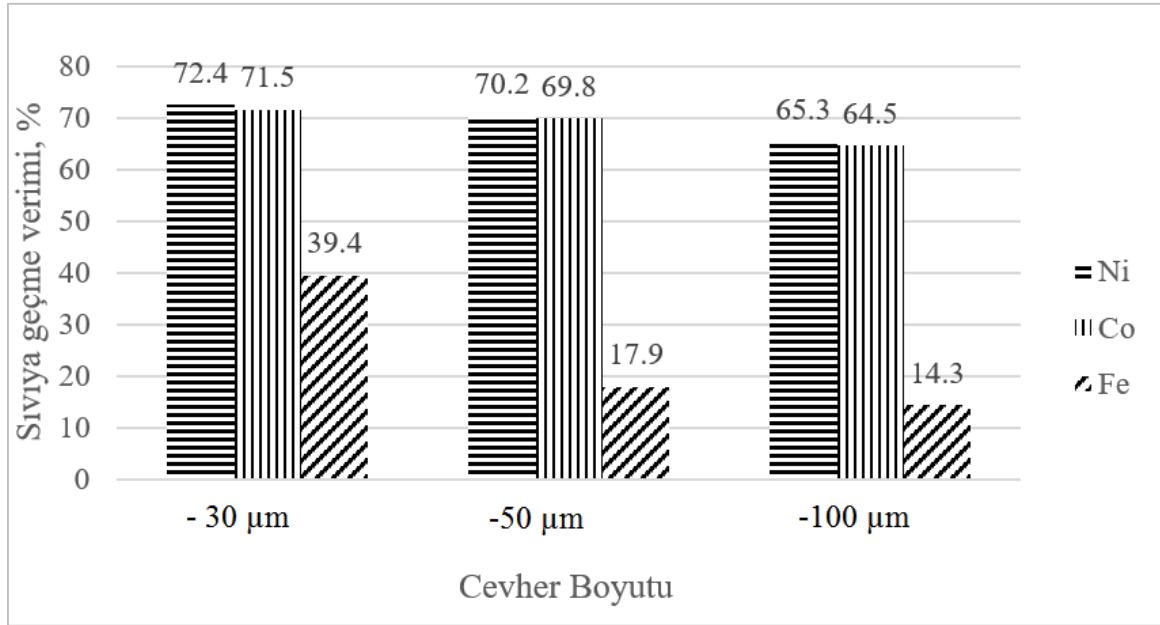
Elde edilen grafikler demirin ilk bir saat içerisinde maksimum çözünmeye ulaştığı ve sonrasında çökmeye başladığını göstermektedir. Kalsine cevherde 3.saatten sonra konsantrasyonlarda çarpıcı değişiklikler olmadığı ancak tüvenan cevher için ise bu sürenin 5-5,5 saat arasında olduğu söylenebilir. Dolayısıyla kalsine cevher ile çalışmaya devam edildiği takdirde 3 saatlik liç süresinin yeterli olduğu düşünülmüştür. Kalsine edilmiş cevher ile liç işlemi yapıldığında grafiklerde de görüldüğü üzere liç sonu sıvıda metal konsantrasyonları yüksektir. Bu durum kalsinasyon işlemi ile cevherden sağlanan liç randımanının arttığının bir göstergesidir. Ayrıca cevherin kalsine edilmesinin dikkat çeken bir diğer özelliği de 3.saatten sonra konsantrasyonlarda çarpıcı değişiklikler olmamasıdır. Tüvenan cevher için ise bu sürenin 5-5,5 saat olduğu görülmektedir. Dolayısıyla kalsine cevher ile çalışmaya devam edildiği takdirde 3 saatlik liç süresinin yeterli olduğu belirlenmiştir. Her ne kadar nikel ve kobalt konsantrasyonları kalsine cevher ile yapılan çalışmada daha yüksek olsa da bunlarla beraber demir konsantrasyonu da yüksektir. Ancak nikel ve kobalttan sağlanan verim artışının yanında ihmal edilebileceği düşünülmektedir.

Sıvıya geçen metaller arasında demir, nikel ve kobaltın kütleli oranlamaları incelenecek olursa, nikel ve kobalt arasında koşullar her ne olursa olsun bir denge vardır ve daima bu oranda birlikte hareket ettikleri görülmüştür. Ancak demirin nikel ve kobalt kütleli oranı liç süresi uzadıkça liç sıvısındaki nikel ve kobalt miktarının artması dolayısıyla düşmüştür. Tüvenan cevher ve kalsine cevher liçi arasında bir kıyaslama yapılırsa, kalsine cevher ile

daha kısa sürelerde daha düşük demir/nikel kütleli oranı yakalanabilmiştir. Ayrıca kalsine cevher ile çalışıldığında demir/kobalt kütleli oranının görece daha düşük olduğu görülmüştür. Bu durum kobaltın demire göre sıvıya geçme miktarının daha yüksek olduğunu ifade etmektedir. Kalsinasyon işlemi ile asit tüketimi de tüvenan cevhere kıyasla daha düşük olmuştur. Tüvenan cevherin 6,5 saatlik liçi sonunda ortamda 134 g/L serbest fosforik asit bulunurken, kalsine cevherin 6,5 saatlik liçi sonunda ortamdaki serbest fosforik asit miktarı 187 g/L olarak tespit edilmiştir. Bu durum kalsinasyon işlemi ile asit tüketen bileşenlerin liçi öncesinde kısmen ortamdaki uzaklaştırıldığını göstermiştir.

8.1.5. Cevher tane boyutu etkisi

Tesislerde tane boyutu parametresi maliyete ve verimlere önemli bir etkisi olan cevher hazırlama ilk basamaklarından biridir. Çalışılan cevher yapısı dolayısıyla tane boyutunun küçülmesiyle artar yüzey alanı liçi işlemi sırasında metallerin serbestleşmelerine olanak sağlandığı görülmüştür. Şekil 8.11’de verilmiş olan sonuçlara göre tane boyutunun -50 μm ’den -30 μm ’ye düşürülmesi demirin liçi veriminde %100 artışı sağlarken, nikel ve kobaltın veriminde önemli bir rol oynamasa da %13-15 oranında artış sağlanabilmiştir. -30 ile -50 mikron arasındaki kritik bir noktadan sonra demirin liçi verimi nikel ve kobalta kıyasla daha fazla artmıştır. -30 μm ’de demirin sıvıya geçme verimi nikel ve kobalta kıyasla yüksektir. Bu istenen bir durum olmadığından -50 mikron civarındaki tane boyutunun hem nikel kobalt hem de demir verimleri bakımından uygun olduğu düşünülmüştür. Mevcut yüksek basınçlı liçi tesisinde 850 μm ’den 36 μm mertebelerine kadar düşürülen tane boyutunun pompa, tank, bağlantı malzemeleri ve otoklav yüzeylerinde aşınmalara da sebebiyet verdiği tespit edilmiştir. Ayrıca tane boyutu küçüldükçe cevherin viskozitesinde artış olmuş ve liçi sırasında yoğun çamurlaşma olduğu gözlenmiştir. Dolayısıyla hem tane boyutunun düşürülmesinden hem de bu düşüklükten dolayı ekipmanların ilave bakım-onarım gereksinimlerinden gelen maliyetler, tane boyutu düşürülmesi ile artış gösteren liçi verimlerini gölgede bırakabilmektedir. Çalışılan cevhere ait tane boyutu analizleri EK-2’de verilmiştir.



(90°C, 3 M H₃PO₄, %15 katı oranı, 3 saat)

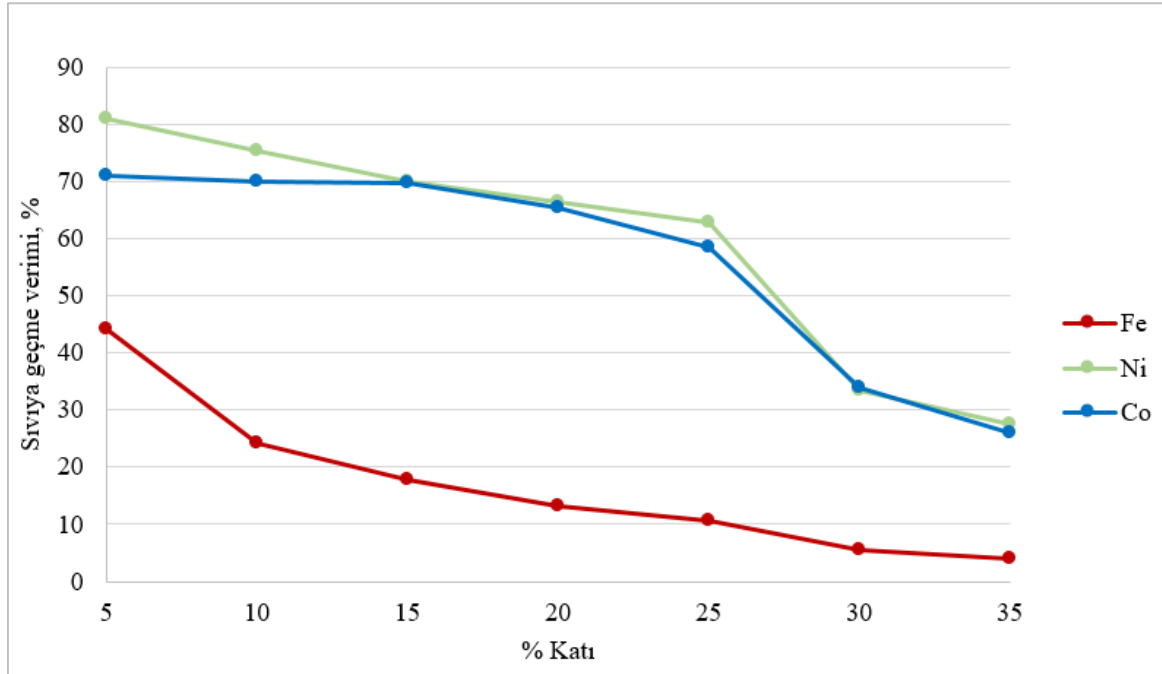
Şekil 8.11. 400°C’de kalsine cevherin H₃PO₄ ile farklı tane boyutlarında sıvıya geçme verimleri

8.1.6. Cevher katı oranı etkisi

Bir proseste reaksiyon ortamındaki katı miktarı hem ekipman boyutlarını hem de proses kapasitesini belirleyici önemli unsurlardan biridir. Proses verimi teknik ve ekonomik açıdan kabul edilebilir limitlerde kaldığı müddetçe birim zamanda reaktöre beslenen katı miktarı artırılmak istenir. Böylece birim zamanda birim reaktör hacminde elde edilen üretim artmış olur. Katı miktarı arttıkça süzme zorlukları veya katının liç reaktifi sıvı ile etkin bir şekilde karışarak temas edememesi, çamurlaşması ve yoğunluğun artması sonucu düşük liç verimleri gibi durumlar yaşanabilmektedir. Bunun sonucunda da beslenen katı etkin bir şekilde değerlendirilemediğinden kaynak israfı yapılmış olur. Dolayısıyla uygun katı oranına karar verilirken sürdürülebilirliğin de düşünülmesi gerekmektedir.

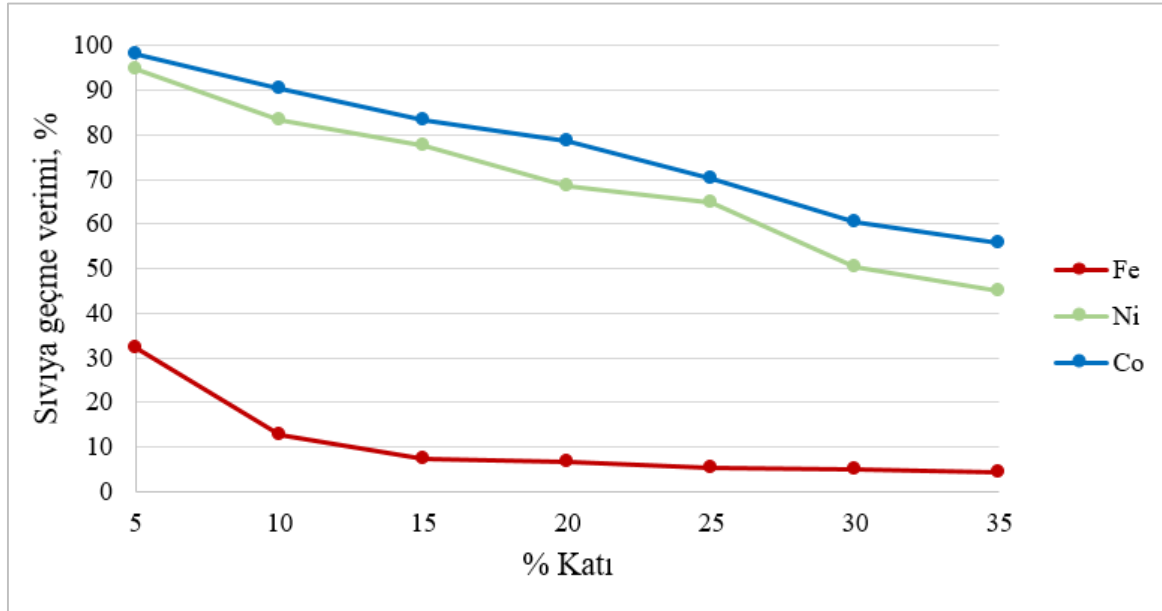
Çalışmalarda sisteme beslenen katı kütlesi arttıkça Şekil 12’de tüvenan, Şekil 13’te ise kalsine edilmiş cevhere ait sonuçlardan görüleceği üzere asitin metalleri sıvıya geçirme verimlerinde düşüş meydana geldiği görülmüştür. Bu beklenen bir durumdur. Çünkü asitin belli bir oranda metalleri sıvıya alma etkinliği olduğundan asit ile muamele olan kütle miktarı arttıkça asit miktarı metaller için yeterli gelmemeye ve bu yüzden metallerin sıvıya alınamadan katıda kalmasına sebebiyet vermektedir. Özellikle %25 katı oranında sonra liç

verimlerdeki düşüş eğimi artmıştır. Ayrıca % katı oranı arttıkça liç sonunda katı-sıvı ayrımı yapmak vakum pompası ile zorlaşmaya başlamıştır.



(90°C, 3 M H₃PO₄, -50 µm, 3 saat)

Şekil 8.12. Tüvenan cevherin farklı katı oranlarında sıvıya geçme verimleri



(90°C, 3 M H₃PO₄, -50 µm, 3 saat)

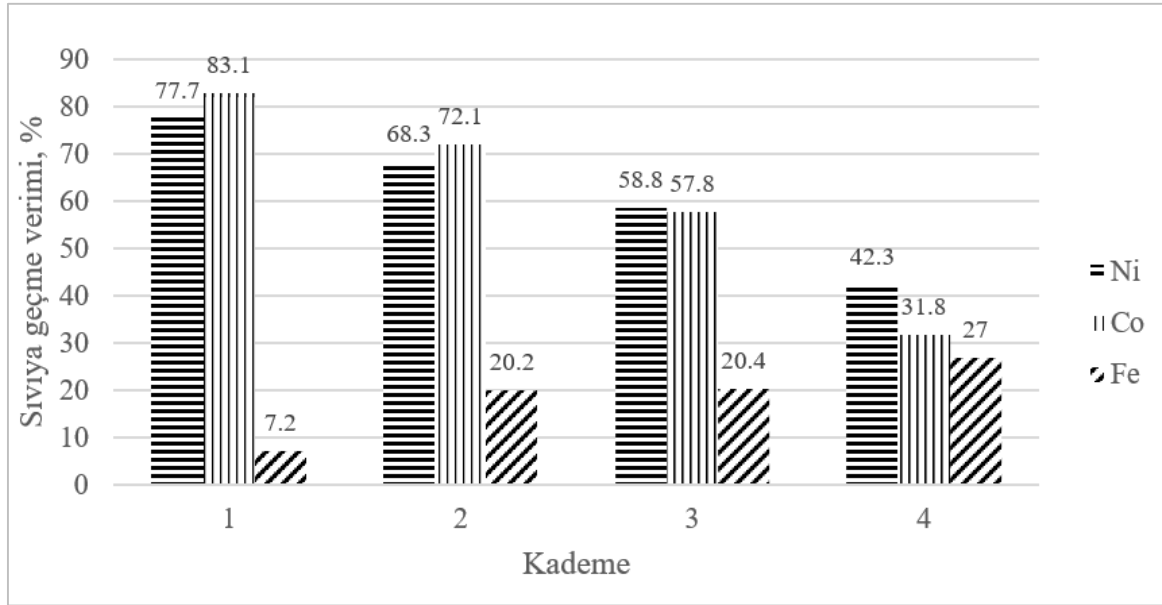
Şekil 8.13. Kalsine cevherin farklı katı oranlarında sıvıya geçme verimleri

Bu durum işletim kolaylığı bakımından istenen bir durum olmamakla beraber, sisteme tek çevrimde mümkün olabilen en yüksek katı beslemesinin yapılması da ekonomiklik ve kullanılan ekipman boyutu bakımından önemli bir durumdur. Dolayısıyla bu çalışmalar göz önünde bulundurulduğunda %15-20 arasındaki katı oranının kabul edilebilir olduğu görülmektedir. Liç sıvısına geçen metallerin özellikle demir, nikel ve kobalt arasındaki kütle ilişkisi incelenecek olursa, %katı oranı düştükçe her ne kadar nikel ve kobaltın liç verimleri özellikle kalsine cevher için %90 değerlerinin üzerine çıksa da demirin kütle miktarı nikel ve kobalttan yüksek olduğu için liç sıvısındaki oranı çok daha fazla artış göstermiştir. Demir sıvıya geçme verimi olarak nikel ve kobalta kıyasla düşük gibi görünse de liç sıvısındaki metal kütlesi yükü fazla olmaktadır. Nikel ve kobaltın sıvıya geçme verimlerindeki artış ile demirin artışı liç sıvısındaki kütle miktarına benzer yansımamaktadır. Bu durum hem çalışmayı amacından uzaklaştıran hem de iyon değişimi çalışmalarında seçimli metal iyon değişimi deneylerinde kullanılacak liç çözeltisine ilave metal yükü getirdiğinden ekstra saflaştırma işlemi gerektireceği belirlenmiştir. Saflaştırma yapılmadığı takdirde iyon değiştirici reçineler üzerinde demir istenmeden yüklenmiş olacak ve reçinenin hedef metallere karşı aktifliğinin düşmesine sebep olacağı belirlenmiştir.

8.1.7. Ardışık liç etkisi

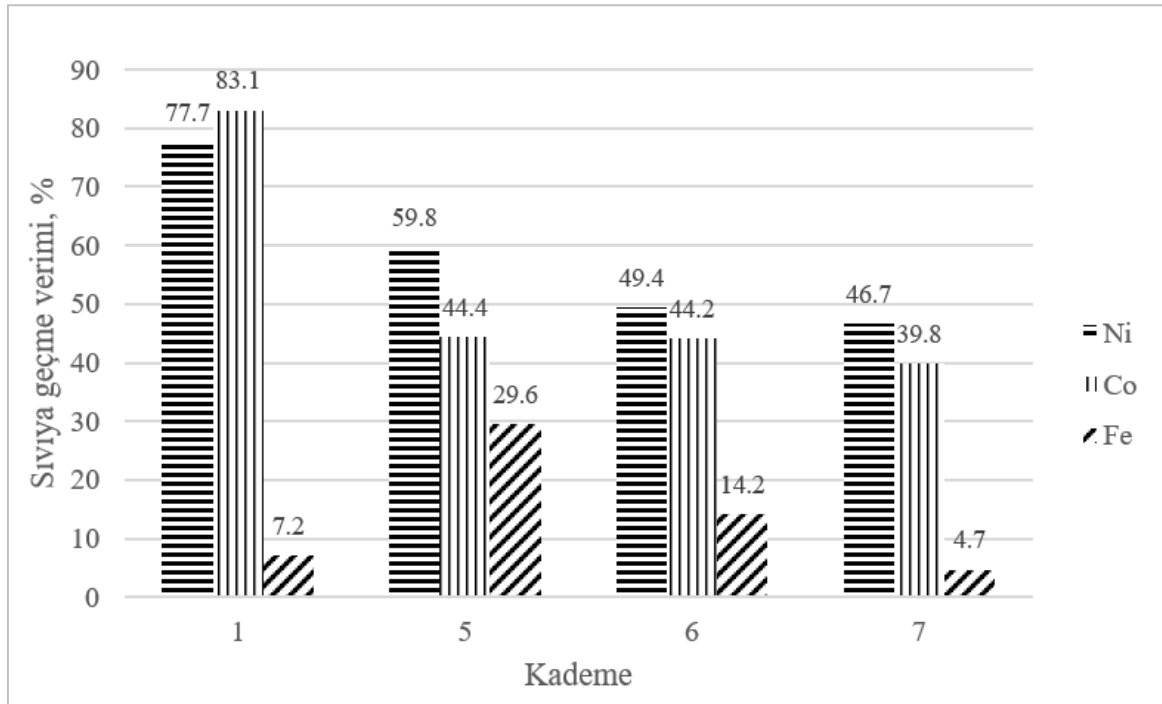
Endüstriyel tesislerde metallerin sıvıya geçme oranlarında artış sağlanabilmesi, beslenen cevher kaynağının etkin olarak değerlendirilebilmesi amacıyla, yalnızca hidrometalurjide değil birçok sektörde, verim artışı sağlanabilmesi amacıyla ardışık seri bağlı reaktör sistemleri kullanılmaktadır.

Çalışmada ilk liç basamağı sonrasında katı ve sıvının birbirinden ayrılarak farklı yollara devam etmesi ile ilgili liç davranışları incelenmiştir. Şekil 8.14'te 1-2-3-4 yolunun izlendiği, Şekil 8.15'te ise 1-5-6-7 yolunun izlendiği ardışık liç işlemlerinden elde edilen her kademeye ait sıvıya geçme verimleri yer almaktadır.



Şekil 8.14. Kademeli liç sıvıya geçme verimleri (1-2-3-4 yolu için)

Şekil 8.14'ten 1-2-3-4 yolu için toplam dört kademe sonundaki nihai verimler %61 nikel, %65 kobalt ve %16 demir olarak görülmüştür.



Şekil 8.15. Kademeli liç sıvıya geçme verimleri (1-5-6-7 yolu için)

Şekil 8.15'ten 1-5-6-7 yolu için toplam dört kademe sonundaki nihai verimler ise %99 nikel, %97 kobalt ve %47 demir olarak görülmüştür.

Liç sıvısının 3 kademe daha taze bir cevher ile muamele edilmesiyle liç sıvısındaki nikel konsantrasyonunda artış sağlanabilmiştir. Liç sıvısının taze cevheri liçlemek için tekrar kullanıldığı durumda nikel ve kobaltın liç verimlerinde azalma görülürken, demirin liç verimlerinde artış görülmüştür. Kullanılan çözeltideki serbest asit miktarı başlangıçta 196,79 g/L iken giderek azalmış ve 68,01 g/L değerine kadar düşmüştür. Asitliğin azalmasıyla demirin fosfat formunda çökmesi için yeterli asitliğin sağlanamadığı ve buna bağlı olarak sıvı ortamda bulunan demir miktarının nispeten yüksek görüldüğü tespit edilmiştir. Asitliğin azalmasıyla nikel ve kobalt verimlerindeki düşüş, demirin sıvıya geçme reaksiyonunun nikel ve kobalta kıyasla daha hızlı olduğunu ve asit tüketim rekabetçiliğinde nikel ve kobaltın önüne geçtiğini göstermektedir. Bu durum, Bölüm 8.1.2'deki liç reaktifi asit ve konsantrasyonu çalışmalarında düşük konsantrasyondaki fosforik asit ile liç işleminde elde edilen bulgular ile birbirini destekler niteliktedir. Liç sıvısının 3 kademe daha kullanımı sonucunda sisteme beslenen toplam cevherlerdeki metal içerikleri ile nihai liç sıvısındaki metal içerikleri arasındaki fark göz önünde bulundurularak nihai liç verimleri %61 nikel, %65 kobalt ve %16 demir olarak görülmüştür. Liç kademesi sayısı arttıkça toplam verimlerde düşüş olmuştur. Çünkü kullanılan çözeltilerin asitliğinde düşüş olmakta ve taze asit ile aynı verimleri sağlayamamaktadır.

İlk yapılan liç işlemi sonrası kalan liç katısı ise liçlenemeyen nikelin çözeltiliye alınarak toplam liç veriminin artırılması amacıyla 3 kademe daha taze fosforik asit ile liçlenmiştir. Bu işlem sonucunda, başlangıçta beslenen katı ile aynı katının dördüncü liç sonrası metal içerikleri arasındaki fark göz önünde bulundurulduğunda liç verimlerinin %99 nikel, %97 kobalt ve %47 demir olduğu görülmüştür. Nikel ve kobalt verimleri atmosferik liçi de geçip yüksek basınçlı asit liçi verimleri ile kıyaslanacak değerlere ulaşsa da bunlarla beraber demir liç verimi de artmıştır. Bu durum ile seçimlilik düşmekte ve her ne kadar diğer proseslerdeki demir verimine göre düşük de olsa aynı katının sürekli taze asit ile liçlenmesi ekonomik açıdan yük getirecek bir durum olarak görülmektedir. Ancak kademe sayısının daha düşük tutulması ile bunun önüne geçilebilir.

8.1.8. Nötralizasyon etkisi

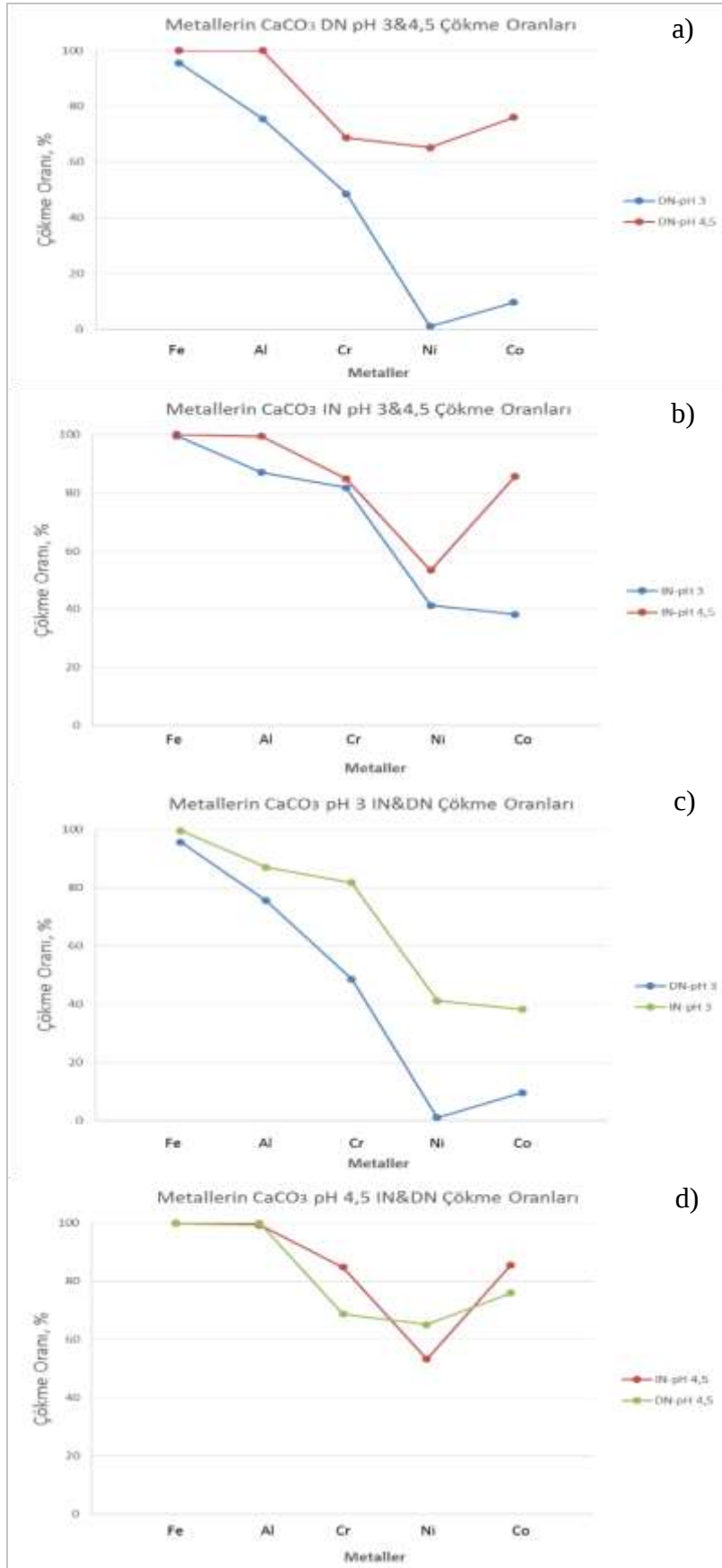
Liç işlemleri sonrasında ilave saflaştırma gereksinimi duyulan bir proses kurgusu var ise liç sırasında özel ve yüksek bir seçimlilik sağlanamamış ise muhakkaka ortamda istenmeyen safsızlıklar bulunur ve bu safsızlıkların uzaklaştırılması işlemleri hedefe ulaşma yolunda

oldukça yardımcı işlemlerdir. Elbette bu işlemler yapılırken hem teknik hem de ekonomik bakımdan değerlendirmeler yapmak gerekir. Fosforik asit liçi sonrası yapılan nötralizasyon işlemlerinde pH seçimi yapılırken Şekil 5.2'deki hidroksit diyagramından faydalanılmıştır. Nötralizasyon işlemi ise iki farklı yöntem ile gerçekleştirilmiştir. İlki nötralizasyon reaktifinin doğrudan liç ortamında eklenmesi, ikincisi ise liç sonrası katı-sıvı ayrımı yapıldıktan sonra sıvıya eklenmesi şeklindedir. Elde edilen veriler Çizelge 8.3'te yer almaktadır.

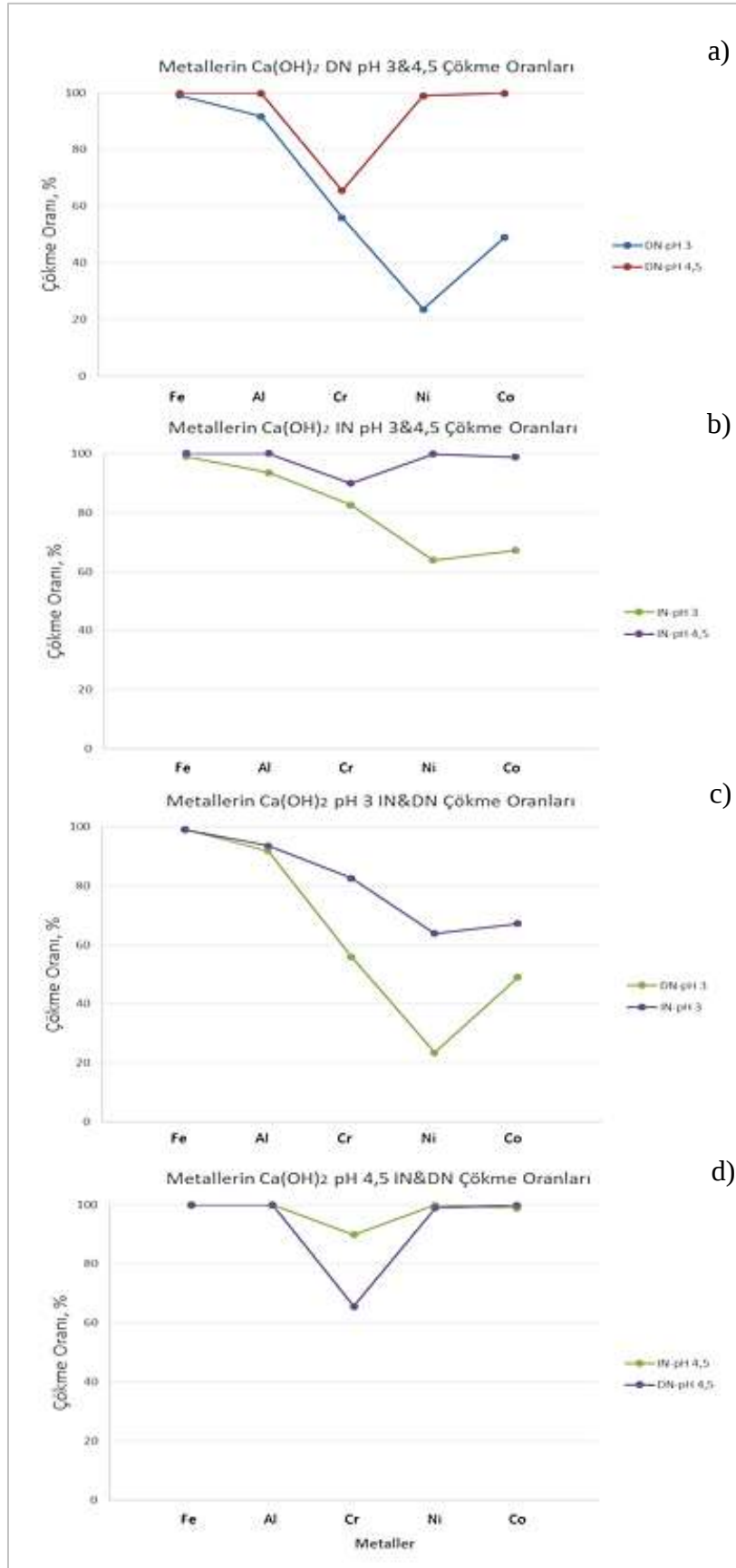
Çizelge 8.3. Metallerin nötrleştirme sonrası çökme oranları, %

	Yöntem	pH	Si	Al	As	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Na	Ni	Sc	Zn
%30 CaCO_3	DN ile çökme oranı, %	3,0	0,2	75,5	7,2	15,9	9,7	46,6	74,4	95,6	6,0	44,5	12,4	1,1	67,9	40,3
		4,5	53,0	100,0	28,6	90,6	76,0	68,7	97,4	100,0	36,5	60,4	63,4	65,2	98,7	92,4
	IN ile çökme oranı, %	3,0	0,6	87,0	23,7	21,6	38,2	81,7	94,6	99,5	8,8	67,5	14,3	41,2	95,3	47,1
		4,5	50,1	99,4	37,9	92,6	85,6	84,8	99,0	100,0	40,3	74,7	70,2	53,3	99,8	90,6
%30 NaOH	DN ile çökme oranı, %	3,0	0,5	87,6	10,3	16,1	29,0	52,1	56,0	96,1	2,4	57,9	99,9	32,4	69,6	30,3
		4,5	14,3	99,7	71,9	97,7	99,5	86,5	96,4	100,0	86,0	99,0	99,9	93,1	99,6	94,6
	IN ile çökme oranı, %	3,0	0,8	74,2	19,2	28,2	27,7	59,9	20,2	96,1	16,3	66,0	99,9	26,9	68,2	35,1
		4,5	67,3	98,6	41,0	92,7	82,6	73,9	96,7	99,9	48,3	94,4	99,9	69,0	97,3	88,1
%30 Ca(OH)_2	DN ile çökme oranı, %	3,0	0,4	91,7	13,9	17,7	49,0	55,9	88,8	99,1	1,7	82,3	14,9	23,5	97,0	72,0
		4,5	26,5	99,9	79,4	90,4	99,9	65,5	97,4	99,9	93,3	99,6	68,5	99,0	99,8	94,9
	IN ile çökme oranı, %	3,0	0,7	93,5	63,5	22,5	67,2	82,6	90,6	99,0	57,8	84,9	24,6	63,9	89,5	80,8
		4,5	73,6	100,0	99,2	92,7	96,8	89,9	96,3	100,0	100,0	99,9	77,8	99,8	99,0	98,4

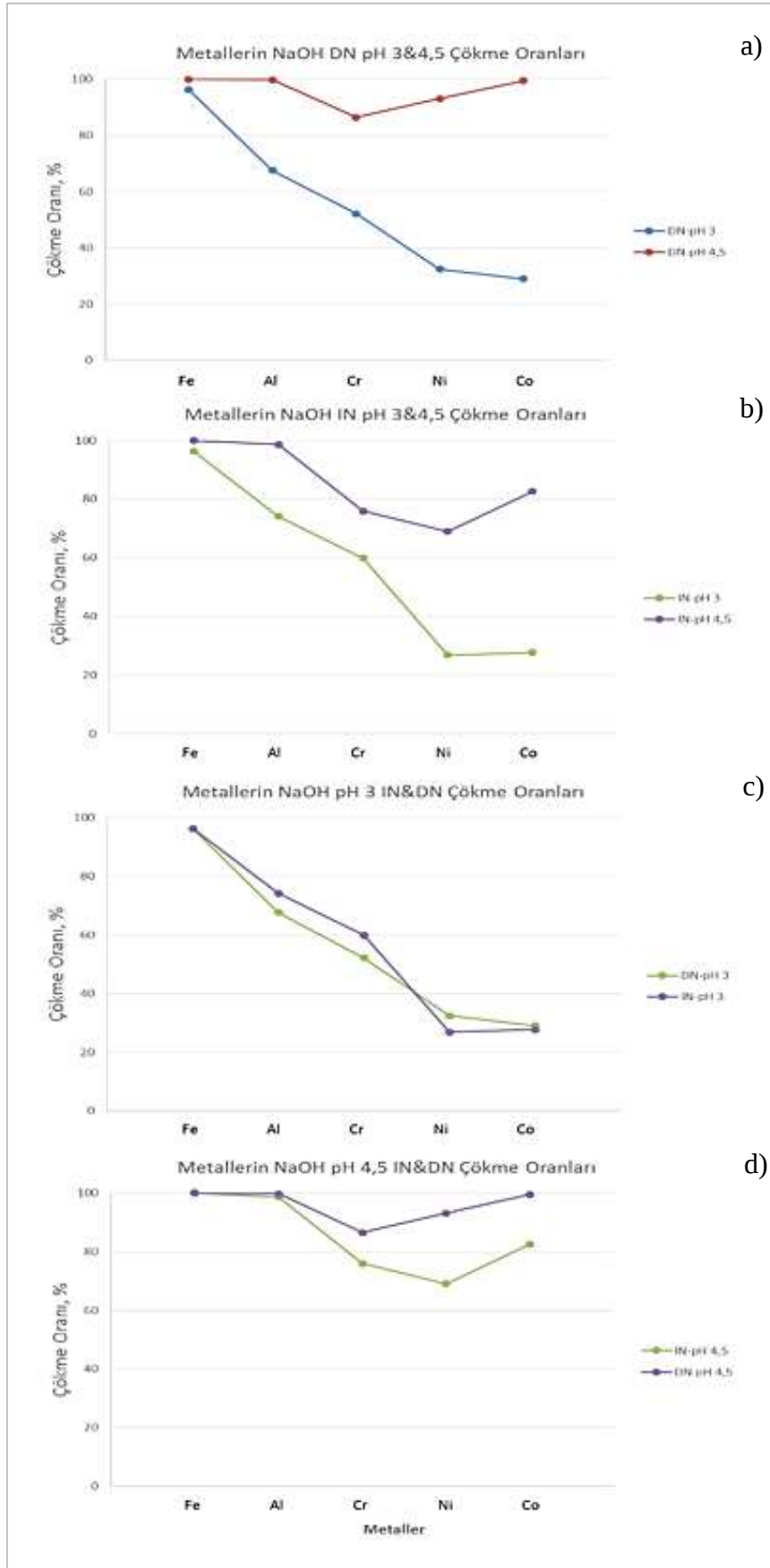
Özellikle izlenen demir, alüminyum, krom, nikel ve kobalt metallerine ait çökme davranışları ise Şekil 8.16, Şekil 8.17 ve Şekil 8.18'de sırasıyla CaCO_3 , Ca(OH)_2 ve NaOH reaktiflerinin pH=3 ve 4,5 değerlerinde direkt (DN) ve indirekt nötralizasyon (IN) çalışmaları için grafiğe aktarılmıştır.



Şekil 8.16. CaCO_3 ile çökme oranları a) DN pH=3 ve 4,5, b) IN pH=3 ve 4,5, c) pH=3 DN ve IN, d) pH=4,5 DN ve IN



Şekil 8.17. Ca(OH)_2 ile çökme oranları a) DN pH=3 ve 4,5, b) IN pH=3 ve 4,5, c) pH=3 DN ve IN, d) pH=4,5 DN ve IN



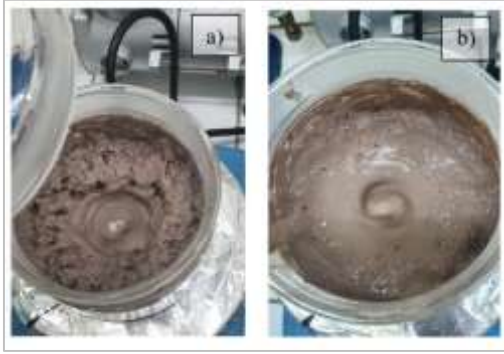
Şekil 8.18. NaOH ile çökme oranları a) DN pH=3 ve 4,5, b) IN pH= 3 ve 4,5, c) pH= 3 DN ve IN, d) pH=4,5 DN ve IN

Nötrleştirme işleminin liç çözeltisi üzerindeki etkisinin kıyaslanabilmesi amacıyla nötrleştirme yapılmadan önce ve %30'luk (w/w) CaCO_3 kullanılarak pH değeri 3'e getirilen liç çözeltilerine ait temsili konsantrasyon değerleri Çizelge 8.4'te verilmiştir.

Çizelge 8.4. Nötrleştirme öncesi ve sonrası çözelti konsantrasyonları ile çökme verimleri

Metaller Açıklama	Si	Al	As	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Na	Ni	Sc	Zn
Nötrleştirme yapılmadan önce	187	2227	755	6964	61	231	7	2153	3658	147	33	1003	1	19
Nötrleştirme yapıldıktan sonra	154	358	578	15639	45	98	1	26	2836	67	24	801	0	9
Çöktürme verimi, %	0,2	80,5	7,2	19,9	9,7	48,6	74,4	98,6	6,0	44,5	12,4	3,1	67,9	40,3

Beklendiği üzere her iki yöntemde de pH=3 değerinde büyük oranda demir, pH=4,5 değerinde ise alüminyum neredeyse tamamen liç sıvısından temizlenebilmiştir. Ancak hidroksitli nötralizasyon reaktiflerinde (Ca(OH)_2 ve NaOH) nikel ve kobalt kayıplarının oldukça yüksek olduğu görülmüştür. Bu durumun hidroksitlerin hızlı reaksiyona girmeleri dolayısıyla reaksiyon ortamına besleme yapıldığı noktadaki lokal ve anlık pH artışlarından kaynaklanabilmektedir. Deneysel çalışmalar sırasında her ne kadar CaCO_3 ile çalışılırken pH=2,7 değerinden sonra ortamda çamurlaşma eğilimi yüksek olsa da bu durumun reaktif ilavesinin kontrollü ve kademeli olarak yapılması ile üstesinden gelinmiştir. Çamurlaşma davranışı NaOH reaktifinde gözlenmemiş ve oldukça rahat bir süzme işlemi gerçekleştirilebilmiştir. Ca(OH)_2 kullanılırken ise çamurlaşma pH=4 değerine yaklaşıldığında olmuştur. Kalsiyum bazlı reaktiflerde bahsi geçen çamurlaşma Resim 8.1.a'da görülmektedir. CaCO_3 kullanılırken pH=3 değerine yaklaşıldığında meydana gelen bu anlık çamurlaşma bir süre sonra Resim 8.1.b'eki gibi kendiliğinden yok olmaktadır.



Resim 8.1. Nötralizasyon sırasında çamurlaşma a) kireç ilavesi sonrası, b) 5 dakika sonrası

Combes ve ark. (2006) yapay kemik tozlarının hücre ile uyumluluğunu inceledikleri bir çalışmada sulu ortamda yarı kararlı yapıda kristal kalsiyum karbonat fazlarının yarı kararlı amorf veya kristal yapıda kalsiyum fosfat tozları ile karıştırılmasıyla başta diş tedavileri olmak üzere kemiklerin yeniden yapılandırılmasında kullanılmak üzere kemiksi bir yapının elde edilebilirliğinden bahsetmektedirler [122]. Ancak çözeltideki kalsiyum fosfat yapısının kemik tozu eldesi için gerekli CaP bileşiğinden farklı olması ve oluşan çamurlaşmanın stabil olmaması, sonrasında tekrar sulu bir ortam oluşması dolayısıyla durumun bundan sebep olmadığı düşünülmektedir. Minh ve ark. (2013) ise kalsiyum karbonat ve ortofosforik asit arasındaki reaksiyonu ara basamaklarda bruşit ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), monetit (CaHPO_4) ve monokalsiyum fosfat ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) bileşiklerinin oluşması sonrası finalde hepsinden daha kararlı olan hidroksiapatit ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) yapısının oluşması ile açıklamışlardır [123]. Ancak ortamda tekrardan su oluşumu görüldüğünden reaksiyonun Eş.8.1'deki reaksiyon uyarınca monokalsiyum fosfatın bağladığı suyunun sonradan açığa çıkarak $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ bileşiğine dönüşümün gerçekleştiği düşünülmüştür.



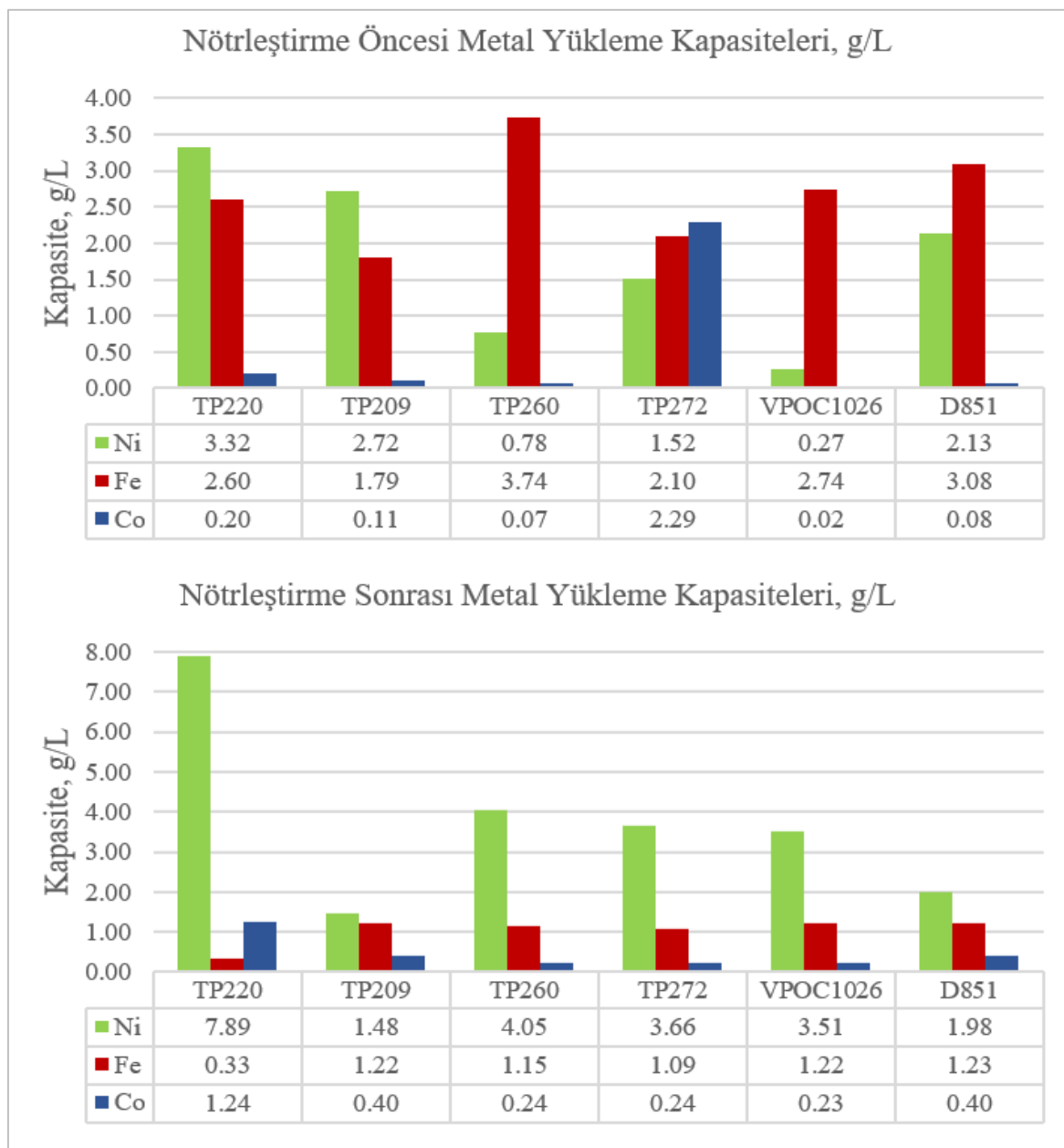
Dolayısıyla nötralizasyon reaktifi olarak nikel kayıpları göz önünde bulundurulduğunda CaCO_3 kullanılması pH=3 değerinde daha uygun görülmektedir. Ayrıca bu reaktiflerin fiyatları kıyaslanacak olursa Meta Nikel Kobalt A.Ş. mevcut tüketim değerlerine göre alınan bilgiye göre CaCO_3 2,5 \$/ton, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 50 \$/ton ve NaOH ise 16.000 \$/ton olduğu bilinmektedir. CaCO_3 'nın fiyat kıyaslamasındaki en büyük avantaj Meta Nikel'in kendine ait kireç sahalarına sahip olmasıdır.

8.2. İyon Değişimi Prosesi

Nikel kazanımının iyon değişimi proseslerinde sülfatlı ortamlardan gerçekleştirildiği görülen literatür araştırmalarına fosfatlı ortamlardan kazanım ile ilgili parametrik çalışmalar yapılarak elde edilen bulgular ile katkıda bulunulmuştur. Atmosferik liç prosesinin devamı niteliğinde ve batarya kalitesindeki nikel sülfat eldesinin de öncesinde önemli bir saflaştırma basamağı olan iyon değişimi çalışmalarına öncelikle fosfat ortamından nikel seçimli uygun fonksiyonel gruba sahip reçinenin tespiti ile başlanmıştır. Sonrasında uygun çalışma süresi, yatak hacmi oranı, sıcaklık gibi metal yükleme performansını artıran parametrik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Reçinenin desorpsiyonu ve çalkalama testlerinden elde edilen verilerin kolon testlerine aktarılmasıyla elde edilen bulgular sırasıyla verilmiştir.

8.2.1. Uygun reçine tipinin belirlenmesi

Beş farklı fonksiyonel gruptaki iyon değiştirici reçine ile gerçekleştirilen iyon değişimi çalışmaları sonucunda kullanılacak reçinenin seçiminin yapılabilmesi amacıyla reçinelerin nikel, kobalt ve demir bakımından metal yükleme kapasiteleri karşılaştırılmıştır ve sonuçlar Şekil 8.19’da verilmiştir.



Şekil 8.19. Reçinelerin nötrleştirme öncesi ve sonrası çözeltiden yükleme kapasiteleri

Amino fosfonik asit fonksiyonel grubuna sahip TP260 reçinesi benzer koşullarda demire karşı oldukça seçimlilik göstermekte nikel ve kobalt bakımından diğer reçineler ile kıyaslandığında benzer yükleme kapasitesini yakalayamamaktadır. Aslında demir genel olarak değerlendirildiğinde diğer reçineler için de oldukça istekli bir metal olarak görülmüştür.

TP272 reçinesinin ise kobalta karşı seçimliliğinin diğer reçinelere kıyasla yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu durum fonksiyonel grubu bis-(2,4,4-trimetilpentil) fosfinik asit olması yani ticari ismi ile Cyanex 272 organığının emdirilmiş olmasından kaynaklanmaktadır.

Ancak her ne kadar kobalta karşı yüksek kapasiteli bir yüklenme görülse demir ve nikel ile karşılaştırıldığında çarpıcı bir seçimlilik bulunmamaktadır. Dolayısıyla bu reçine ortamdan nikel veya demirin alınması sonrasında diğer metaller arasından kobaltın daha saf bir şekilde alınması amacıyla kullanılacağı sonucuna varılmıştır.

VPOC 1026 reçinesi de TP272 reçinesi gibi organik emdirilmiş bir reçine türüdür. Bu reçinedeki fonksiyonel grup ise di-2-etilheksilfosforik asit (D2EHPA)'tır. Özellikle demir ve mangana karşı seçimliliği olduğu bilinmekte ve solvent ekstraksiyon teknolojisinde endüstriyel olarak da kullanılmaktadır. Fakat diğer reçineler ile kıyaslandığında nikel ve kobaltın demire karşı rekabeti olumlu sonuçlar vermemiştir. Aksine demire karşı seçimlilik görüldüğünden ilave parametrik çalışmalar yapılarak nikel kobalt kazanımı öncesi emirin ortamdan uzaklaştırılabilmesi amacıyla kullanımının değerlendirilebilirliği incelenmiştir. Nötrleştirme çalışmalarından da görüldüğü üzere demirin ortamdan nikel kazanımı öncesi uzaklaştırılmasının TP220 reçinesinin nikel yükleme kapasiteleri üzerinde oldukça önemli artışlar sağlamıştır. Fosfatlı ortamlarda iyon değişiminin sülfatlı ortamlar ile hem teknik hem de ekonomik açıdan rekabet edebilecek duruma getirilebilmesi için reçinenin nikel yükleme kapasitesinin artırılması gerekmektedir. Fosforik asit liçi ile sülfürik asit liğine kıyasla daha az demirin liç çözeltisinde bulunuyor olsa da (fosforik asit liç çözeltisinde 2 g Fe iken, sülfürik asit liç çözeltisinde bu değer 20 g Fe değerini bulur) yine de nikel yükleme kapasitelerini etkiler. Bu duruma demirin liç çözeltisinde +3 formunda bulunuyor oluşunun etkisi büyüktür. Ayrıca +3 değerlikli demirin iyon değiştirici reçineler üzerine yüksek yüklenme kapasitesi ve oluşturmakta olduğu kararlı bağ dolayısıyla reçine üzerinden desorpsiyonunun zor olduğu bilinmektedir [124]. Jha ve ark. (2017) VPOC1026 reçinesini kullanarak sülfatlı elektrokaplama atık çözeltilerinden krom ve çinko geri kazanımı amacıyla yapmış oldukları bir çalışmada VPOC1026 reçinesi ile çinkonun yakalanmasında pH değeri ve reçine ile çözeltinin temas süresindeki artış ile reçine kapasitenin de arttığını tespit etmişlerdir. +2 değerlikli çinkonun reçineden seyreltik sülfürik asit çözeltis ile kolaylıkla desorplanabildiği belirtilmiştir [125]. Ancak bu durum demir metali için o kadar da kolay değildir. Demirin elüsyonu için sülfürik asite kıyasla HF, HCl veya HNO₃ gibi daha korozif etkiye sahip asitlere gereksinim duyulmaktadır. Ancak bu asitlerin kullanımı hem prosesin ekonomisi üzerinde olumsuz etki oluştururken hem de çevresel açıdan farklı izin yönetmeliklerine tabi olunması gerekliliğini ortaya çıkarmıştır. Bu durumlara alternatif olarak, atmosferik liç çalışmalarından da hatırlanacağı üzere demirin oksalat bileşiği oluşturmaya istekli olduğu ve oksalik asit avantajından faydalanılarak daha zayıf ve çevreci

bir asit ile demir iyonlarının bu reçine üzerinden desorplanabilmesi mümkündür. Örneğin Kaya (2016) doktora tezinde VPOC1026 reçinesinin fonksiyonel grubunu oluşturan ve reçineye emdirilmiş D2EHPA (Di-2-etilheksil fosforik asit) organiği ile skandiyum kazanımı amacıyla yürüttüğü solvent ekstraksiyonu çalışmaları sırasında, skandiyum ve demir yüklediği D2EHPA organiğinin sıyırma işlemi sırasında demirin skandiyum ile birlikte kirlilik olarak gelmemesi amacıyla öncelikle organik üzerinden demiri temizlemek için oksalik asit ve sülfürik asit performanslarını kıyaslamıştır. 5 M sülfürik asit kullanımı ile demirin %17'si organik üzerinden temizlenebilirken, çözünürlük kısıtlamasından dolayı azami 1 M konsantrasyonunda hazırlanabilen oksalik asit ile demir, organik üzerinden %44 oranında temizlenebilmiştir. Her ne kadar tek kademedede elde edilen verim %44 civarında olsa da kademe sayısının artırılması ile yükseltilebileceği, sülfürik asite kıyasla daha yüksek ve minimum skandiyum kaybı ile seçimli bir temizleme yapılabilmesi dolayısıyla yüksek kaliteli ürün eldesi için cazip bir ara basamak olduğunu vurgulanmıştır [126].

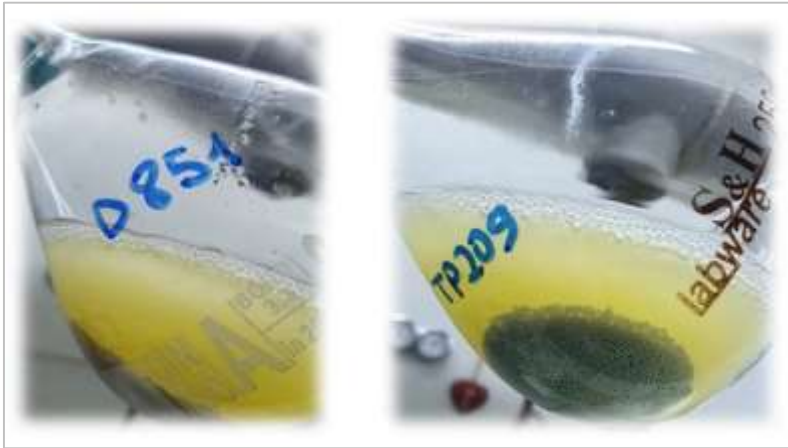
TP209 ve D851 reçineleri her ne kadar aynı iminodiasetik asit fonksiyonel grubuna sahip olsalar da farklı ticari firmalara ait reçineler olduklarından üretim koşulları sırasında oluşan tane boyutu ve polimer yapılarının farklılıkları sebebiyle performanslarında farklılıklar görülebilmektedir. Örneğin TP209 reçinesi polimer yapısı yalnızca çapraz bağlı polistirenlerden oluşurken, D851 reçinesinde bu yapıya divinilbenzen de eşlik etmektedir. Kobalt bakımından benzer yükleme kapasiteleri görülse de nikel ve demir bakımından D851 reçinesinin demir yakalama kapasitesi oldukça yüksektir.

Bis-pikolilamin fonksiyonel grubuna sahip TP220 reçinesi TP209 ile benzer seçimlilikleri göstermekte ancak TP209'dan daha yüksek metal yakalama kapasitelerine sahiptir. Dolayısıyla bu reçine tipinin fosforik asit liç sıvılarından metal kazanımı için daha cazip görüldüğüne karar verilmiştir.

İyon değişimi çalışmaları nötrleştirilmiş çözeltide de reçinelerin davranışlarının genel olarak incelenmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir. pH değeri 3'e getirilerek nötrleştirme yapılmış olan liç çözeltisi kullanıldığında, pH=1,2 değerinde herhangi bir nötrleştirme işlemine tabi tutulmayan çözeltiye kıyasla nikel bakımından TP 220 reçinesinde neredeyse iki kat kapasite artışı olmuştur. Her ne kadar genellikle tüm reçinelerin demir yükleme kapasitelerinde düşüş olsa da nikel yükleme kapasiteleri hepsinde artış göstermemiştir. İminodiasetik asit fonksiyonel grubuna sahip TP209 ve D851 reçinelerinde pH=3 değerinde nikel seçiciliği

azaldığı, aminometilfosforik asit fonksiyonel gruplu TP260, Cyanex 272 organiği emdirilmiş TP272 ve D2EHPA organiği emdirilmiş VPOC1026 reçinelerinde nikel seçiciliğinin arttığı görülmüştür.

Metallerin yüklenme kapasiteleri incelendiğinde en yüksek nikel yükleme kapasitesinin TP220 reçinesinde olduğu belirlenmiştir. Reçinede nikelden sonra en yüksek yer kaplayan metaller ise magnezyum ve alüminyum olarak dikkat çekmektedir. Bu metallerin reçineden nikel desorpsiyonu sırasında safsızlık oluşturmamaları adına desorpsiyon çalışmalarında bir seçicilik sağlanması gerektiği düşünülmüştür. İminodiasetik asit fonksiyonel gruplu TP209 ve D851 reçinelerinde çalkalama testi sırasında Resim 8.2'deki çözeltide bulanıklaşma ve çökme gözlenmiştir. Bu durumun temel sebebi olarak iyon değişimi sonrası ortamdaki pH değerinin 3,90 civarlarında görülmesinden kaynaklandığı olarak sodyum bazlı bu reçinenin iyon değişimi sonrası ortam pH'ında artışa sebep olması ile ortamda çökmeler meydana geldiği düşünülmüştür. Her ne kadar alınan numune santrifüje tabi tutulduktan sonra katı kütlesi göz önünde bulundurularak yükleme kapasitesi hesaplamaları yapılmış olsa da bu çalışma ölçekleri çok küçük olduğundan yanıltıcı sonuçlar alınabilme ihtimali yüksektir. Bu gruptaki iyon değiştiriciler ile yapılan çalışmalarda nötrleştirilmemiş çözelti kullanımında buna benzer bir çökme görülmemesi durumu ise CaCO_3 kullanılarak nötrleştirilmiş olan liç çözeltisinde çözünür haldeki kalsiyum miktarının artması ile açıklanabilmektedir.

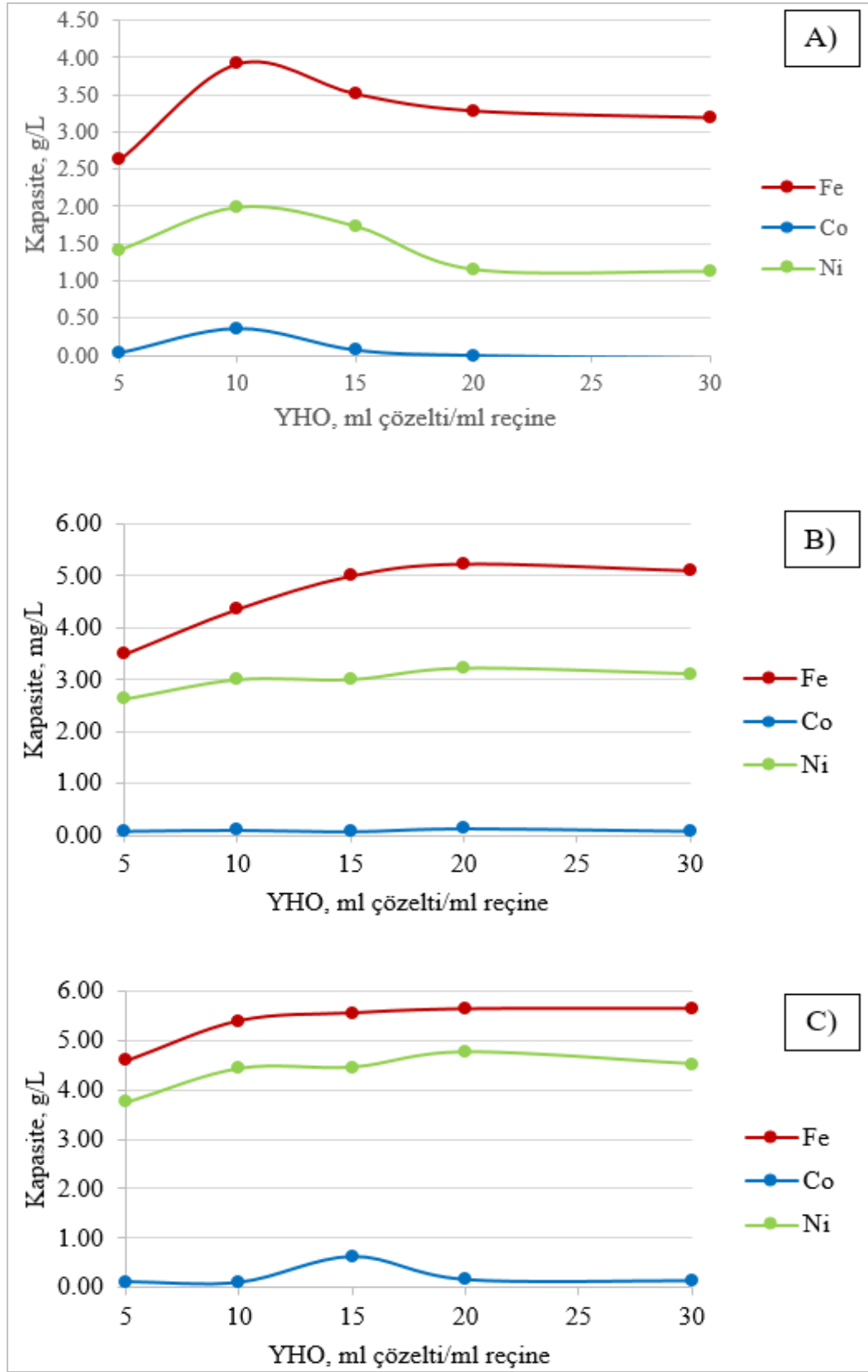


Resim 8.2. İminodiasetik asit fonksiyonel gruplu reçinelerde görülen çökmeler

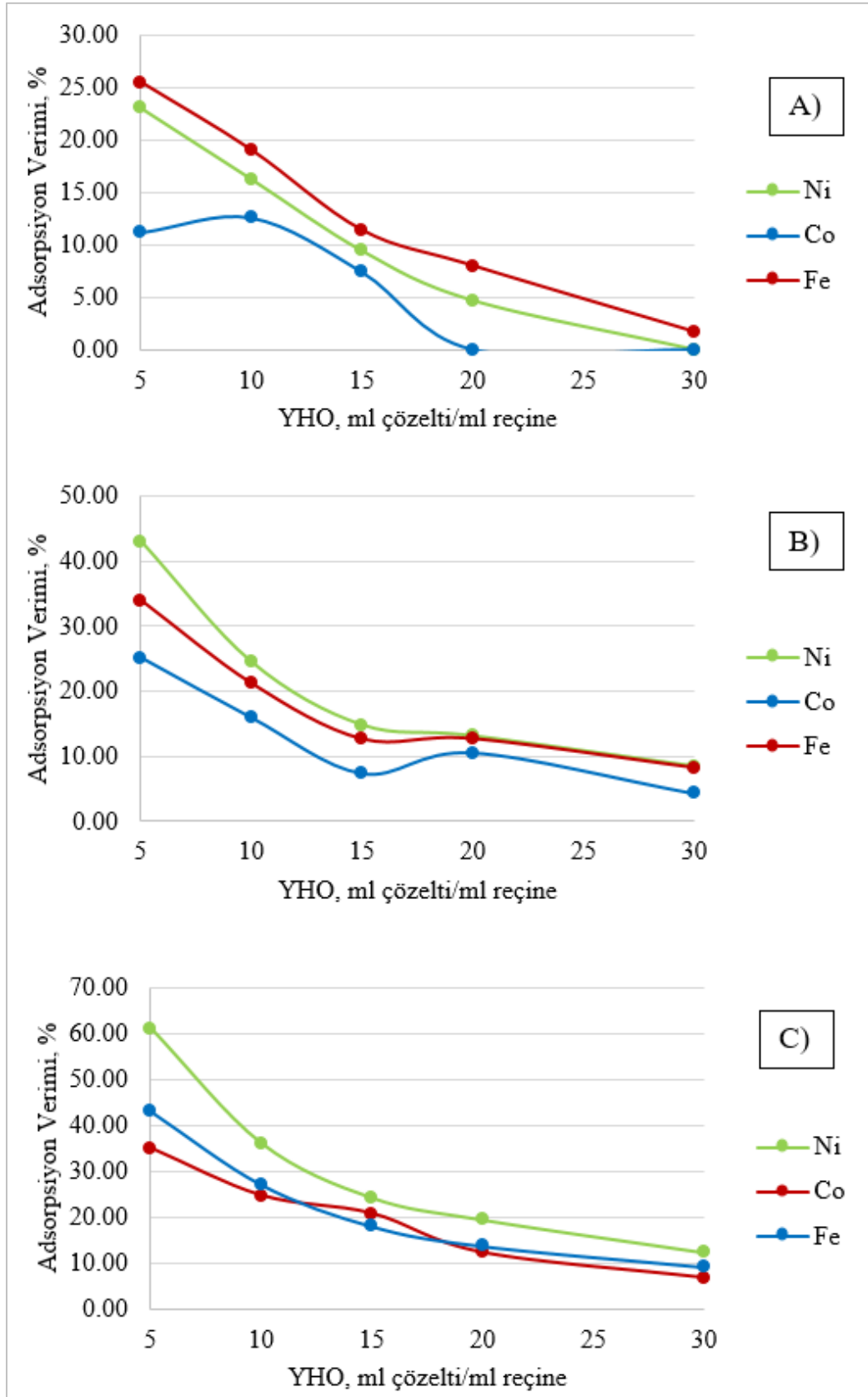
1 L TP220 reçinesinin nikel yükleme kapasitesinin nötrleştirme işlemi sonrası 3,32 g'dan 7,89 g'a çıkarılması sonrasında kapasitenin artırılması üzerine yapılması planlanan çalışmalar bu reçine üzerinden devam etmiştir.

8.2.2. Çalkalama süresi ve yatak hacmi oranı etkisi

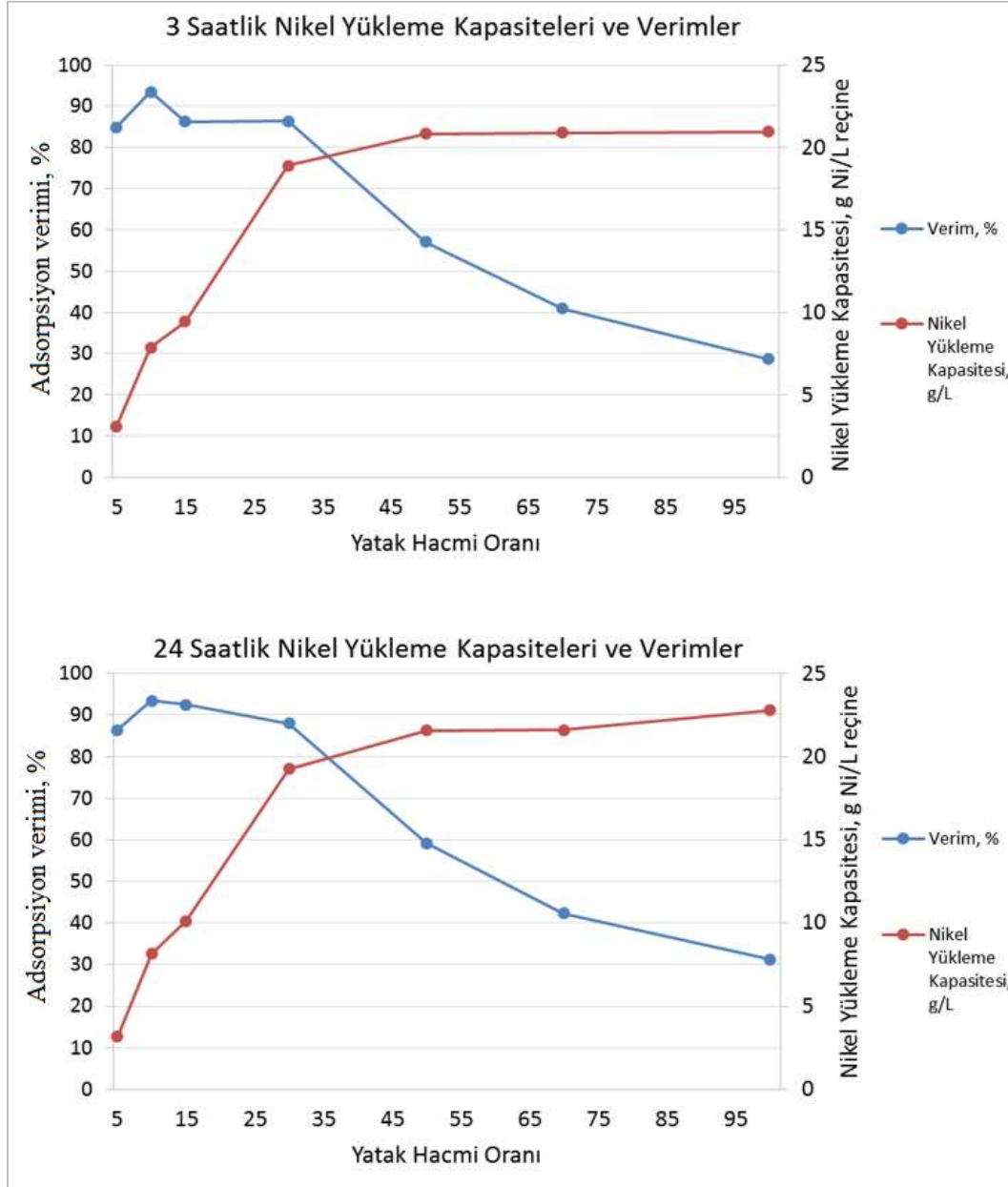
Çalkalama süresi ve yatak hacmi oranı parametreleri iyon değişimi proseslerinin laboratuvar ölçeğinden pilot ölçek ve sonra tesis ölçeğine uygulanmasındaki en önemli kriterler arasında yer almaktadır. Bu çalışmalar doğrultusunda elde edilen kapasite verilerine göre kolonda sürekli bir akış ile iyon değişimi çalışmaları için uygun akış hızı ve yatak hacmi belirlenmektedir. Şekil 8.20 ve Şekil 8.21’de sırasıyla reçinenin yükleme kapasiteleri ve yükleme verimlerine ait değerler yer almaktadır. Nötrleştirme öncesi çözelti ile yapılan çalışmalardan, en yüksek metal yükleme kapasitesi 8 saatlik çalkalama sonunda 30 YHO değerinde nikel için 4,5 g/L, kobalt için 0,6 g/L ve demir için 5,6 g/L olarak tespit edilmiştir. Ancak yatak hacmi oranının artışı 15 YHO değerinden sonra çarpıcı şekilde değişiklik göstermemektedir. Reçine azami yükleme kapasitesine ulaştıktan sonra yatak hacmi oranının artışı iyon değişimi veriminde düşüslere sebep olmaktadır. Çünkü reçine metal yakalama kapasitesine ulaştıktan sonra ortamda bulunan metalleri bünyesine alamayacak ve çözeltideki metal tutulmadan sistemden çıkmış olacaktır. Ancak TP220 reçinesinin nötrleştirme sonrası çözeltiden nikel yakalama kapasitesinin yaklaşık 8 g/L mertebelerine kadar ulaştığı 8.2.1 bulgularında belirtilmişti ki bu değer nötrleştirme öncesi çözeltiden elde edilen parametrik çalışmalar neticesindeki azami değerden de yüksek bir değerdir. Dolayısıyla nötrleştirme sonrası, 3 saat ve 24 saatlik çalkalama süreleri arasında reçinenin metal yükleme kapasitesi bakımından çarpıcı farklılıklar olmasa da 24 saatte reçinenin 100 YHO’da neredeyse 23 g Ni/L reçine kapasitesine ulaşarak sülfatlı ortamlarda karşılaşılan nikel yükleme kapasiteleri ile yakın değerlere (29 g Ni/L reçine) [103] kadar çıkarılabildiği Şekil 8.22’de görülmüştür. Ancak bu durumda birim reçineden geçirilen çözelti miktarı arttığında her ne kadar birim reçine başına yüklenen nikel miktarı artmış olsa da toplam geçirilen nikel ile kıyaslandığında nikelin yakalama verimi azalmakta %30’lara kadar düşmüştür. Bu da çalışmayı ekonomiklikten uzaklaştırmaktadır. Dolayısıyla hem uzun çalışma süreleri ve büyük ekipman boyutları yerine 3 saatlik çalışma ile yaklaşık %87 metal yakalama veriminin elde edildiği ve 1 L reçine başına yaklaşık 19 g nikelin yükleme kapasitesinin olduğu çalışma koşulları tercih edilebilir görülmüştür. Bu koşullar 30 YHO’da sağlanabilmiştir.



Şekil 8.20. TP220 reçinesinin nötrleştirme öncesi farklı süre ve YHO'da kapasitesi a) 1 saat, b) 3 saat, c) 8 saat



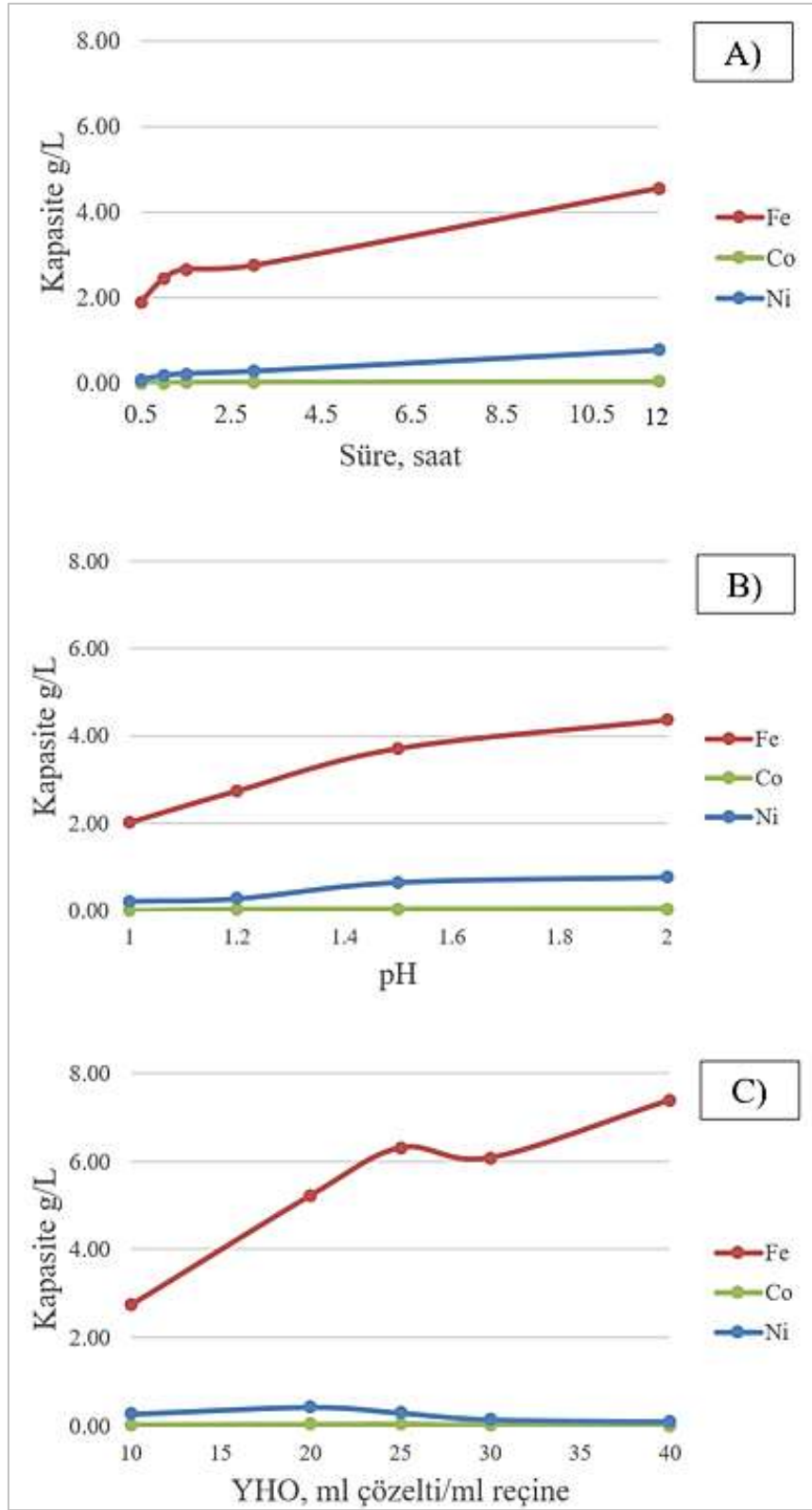
Şekil 8.21. TP220 reçinesinin nötrleştirme öncesi farklı süre ve YHO’da verimleri, a)1 saat, b) 3 saat, c) 8 saat



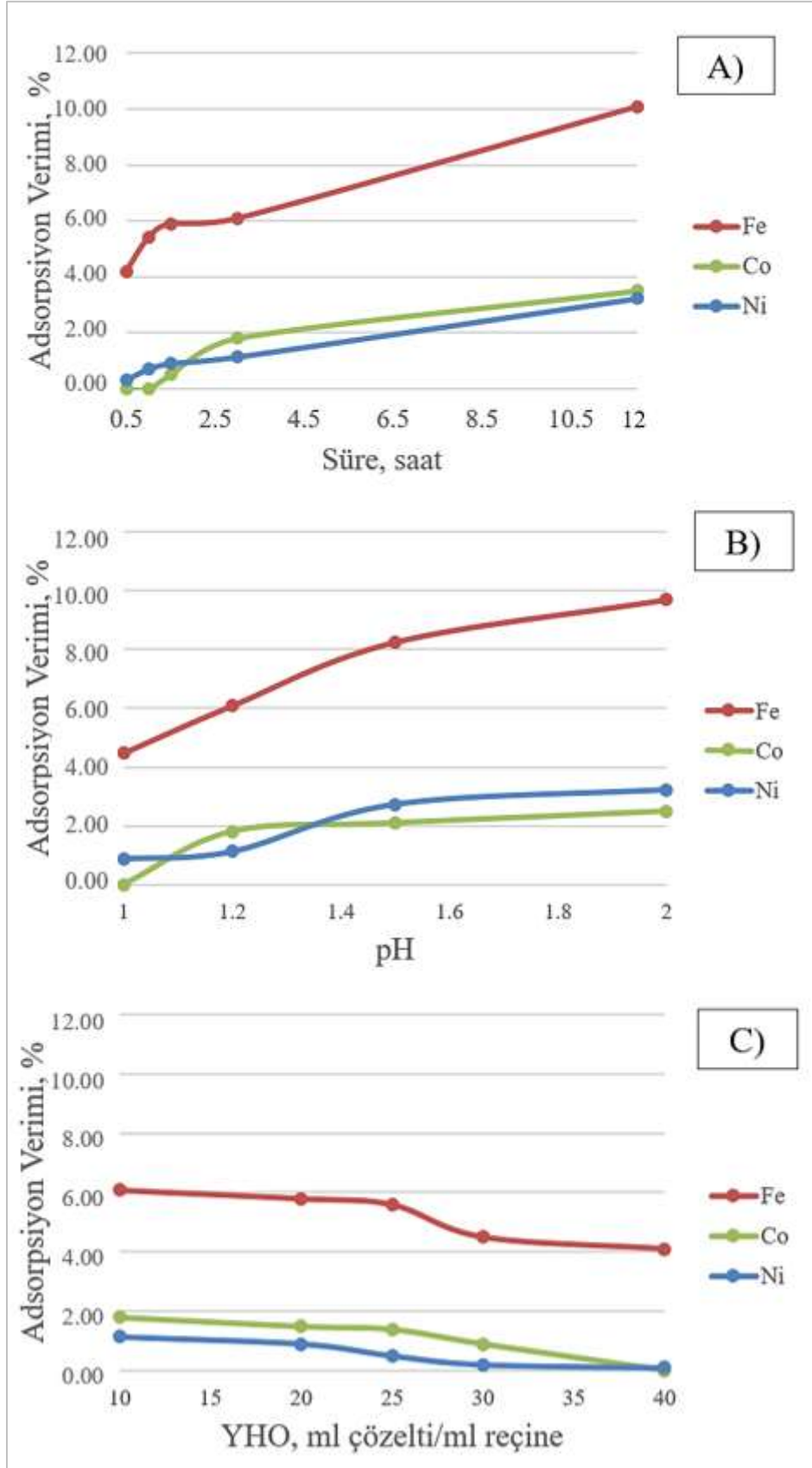
Şekil 8.22. TP220 reçinesinin nötrleştirme sonrası farklı YHO ve sürelerde kapasite ve verimleri

VPOC1026 reçinesinin farklı parametrik çalışmalar ile demir yükleme kapasitesi incelenirken pH=2 değerinin üzerine demirin çökme olasılığından dolayı çıkılmamıştır. Sırasıyla Şekil 8.23 ve Şekil 8.24'te verilen iyon değişimi kapasiteleri ve verimlerine göre pH değeri arttıkça demir ile beraber diğer metallerin de yükleme kapasitesinde artış görülmüştür. İyon değişimi işlemi süresinin artışı da metallerin yüklenme kapasitelerinde artış sağlamıştır. Yatak hacmi oranının artması ile birim reçine ile temas olan çözelti hacmi arttığından bir miktar yükleme kapasitesi de artmıştır. Ancak her ne kadar yükleme kapasitesi 2,74 g Fe/L reçine değerinden 7,39 g Fe/L reçine değerlerine kadar çıkılabilmiş

olsa da çözültiden reçineye yüklenme verimlerindeki düşüklükler teknik ve ekonomik anlamda düşündürücü durumlardır. Demir, bakır, mangan ve çinko gibi metallere seçiciliği yüksek olduğu bilinen D2EHPA organığının emdirilmiş olduğu VPOC1026 reçinesi fosforik asit liçi ortamında iyon değişimi işleminde bu yüksek seçimliliği çarpıcı olarak gösterememiştir. Reçinedeki fosforik asitli yapı ile liç çözeltisindeki fosfatlı metallerin benzer yapılara sahip olmasının reçine ile çözelti arasındaki iyon hareketliliğini olumsuz etkilediği düşünülmüştür. Dolayısıyla kademeli olarak çözeltiden demirin VPOC1026 reçinesi ile alındıktan sonra nikel kazanımı kurgusu, reçinenin organik emdirilmiş bir reçine olması dolayısıyla yüksek fiyatlı oluşu bu verim düşüklüklerinin göz ardı edilemeyeceği bir durum olarak görülmüştür ve dolayısıyla pek cazip olmamıştır. Demirin reçineler üzerinde nikel yükleme kapasitesini düşürücü etkisini azaltabilmek amacıyla demirin kimyasal çöktürücüler kullanılarak yani nötrleştirme işlemleri ile ortamdan uzaklaştırılması bu durumda daha uygun görünmektedir. Aynı zamanda fosforik asit liçi ortamında kütlece daha az demirin ortamda bulunması sülfatlı ortama kıyasla daha düşük kimyasal sarfı ile ortamdan uzaklaştırılabileceği anlamına da gelmektedir.



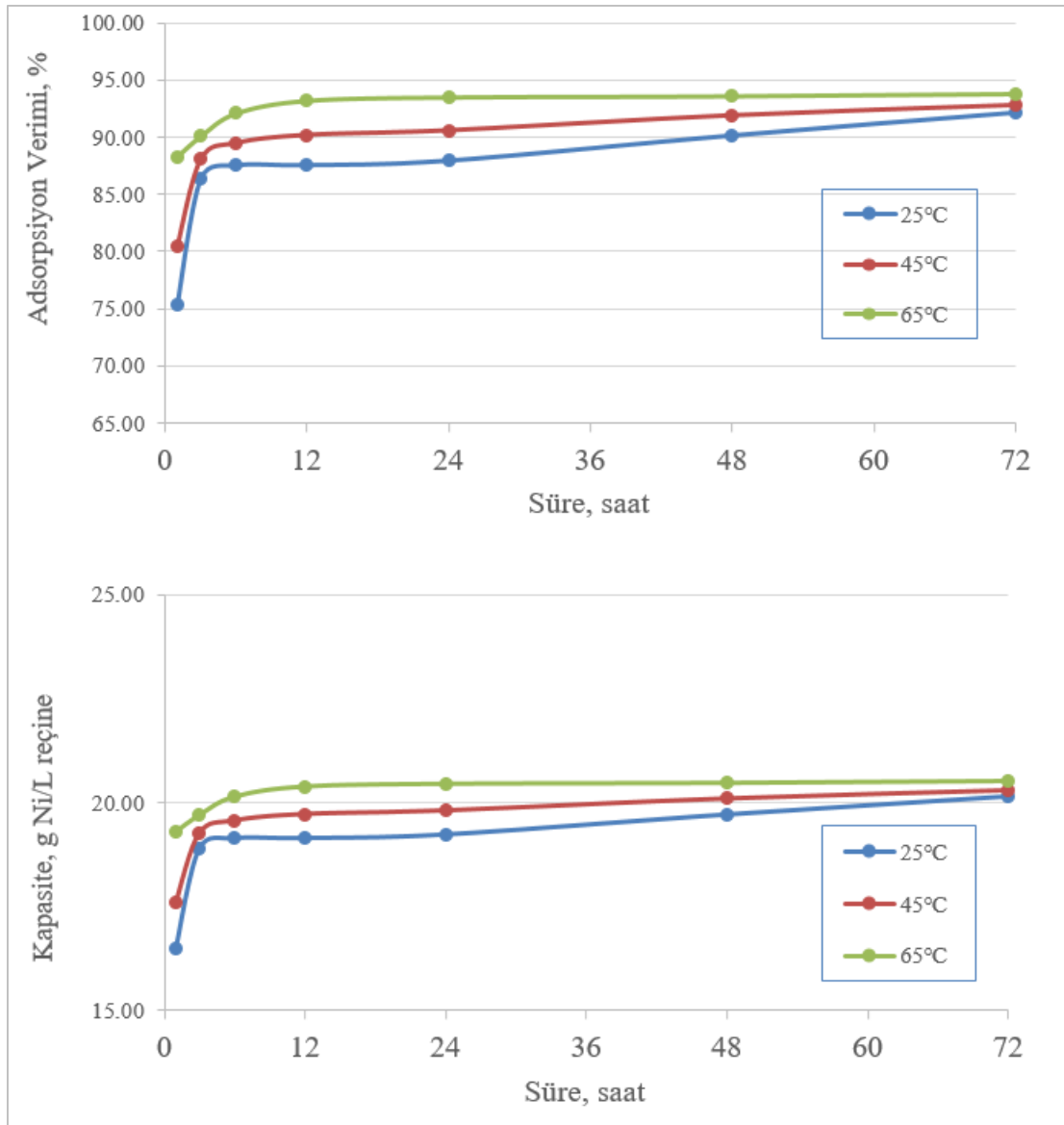
Şekil 8.23. VPOC1026 reçinesinin farklı parametrelerdeki kapasiteleri a) süre, b) pH, c) YHO



Şekil 8.24. VPOC1026 reçinesinin farklı parametrelerdeki iyon değişimi verimleri a) süre, b) pH c) YHO

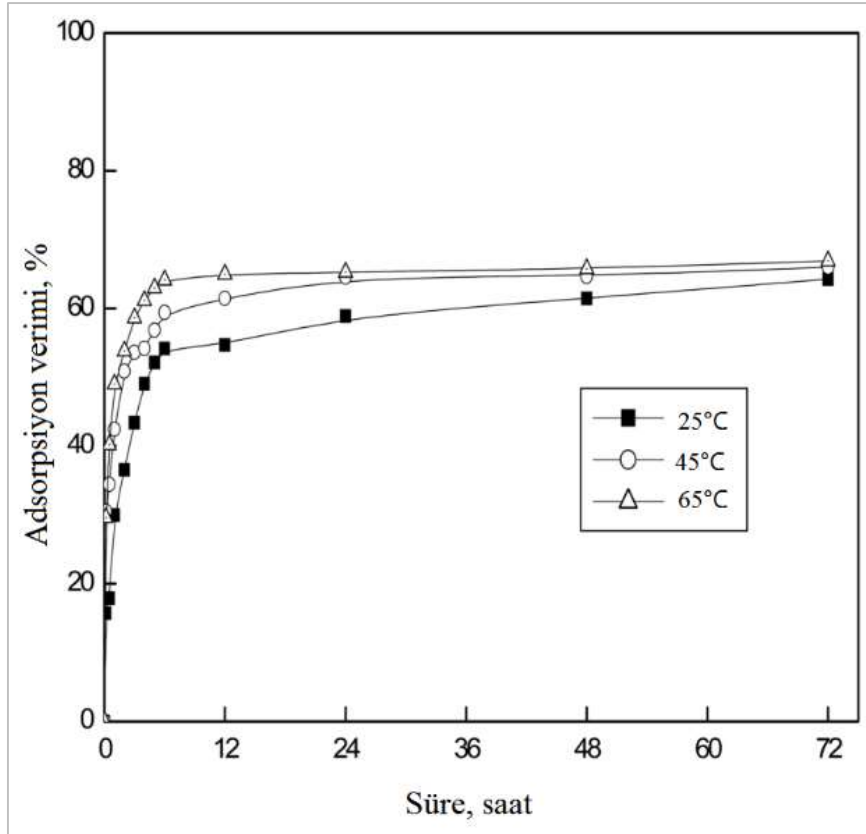
8.2.3. Çalkalama sıcaklığı etkisi

TP 220 reçinesi ile iyon değişimi çalışmalarında sıcaklığın etkisinin incelenbilmesi amacıyla oda koşullarında yapılan çalışmalara ek olarak 45°C ve 65°C sıcaklıktaki yükleme kapasiteleri incelendiğinde Şekil 8.25'te verilen kapasite ve iyon değişimi verilerine göre ilk 3 saat içerisinde yükleme kapasitesi maksimuma oldukça yakın değerlere ulaşabilmekte ve sonrasında çarpıcı bir artış görülmemiştir. Sıcaklık artışı bu verimlerde artışı olumlu yönde etkilemiştir.



Şekil 8.25. TP220 reçinesinin nötrleştirme sonrası farklı sıcaklık ve sürelerde kapasite ve verimleri

TP 220 reçinesi ile Kang ve ark. (2011) sülfatlı ortamlardan nikel kazanımı amacıyla gerçekleştirmiş oldukları çalışmada [127] elde ettikleri yükleme grafiğine benzer bir davranış elde edildiği Şekil 8.26'da verilmiştir. 72 saate kadar belirli aralıklar ile iyon değişimi ortamından alınan numune ile reçinenin nikel yükleme kapasitesi ve bu kapasiteye ulaşma süreleri karşılaştırılmıştır.



Şekil 8.26. Sıcaklığın sülfatlı ortamda nikel yükleme verimi üzerindeki etkisi

Kıyaslamaya göre sıcaklıklar arasında iyon değişimi dengesine 6 saat gibi kısa bir sürede 45°C sıcaklıktaki çalışma ile erişilebildiği belirtilmiştir. 25°C'deki çalışmada 72 saat geçmiş olmasına rağmen hâla dengeye ulaşamadığı gözlenmiştir. 200 mg/L Ni içeren ve pH değeri 2 olan çözelti ile yaptıkları bu çalışmada reçinenin metal yükleme kapasitesinin 72 saat sonunda 32,5 g Ni/L reçine olduğu tespit edilmiştir. Ancak çalışma YHO 200 olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Bu sebeple metal yükleme verimleri fosforik asit liç çözeltisinin nötrleştirilmesi sonrası yaptığımız çalışma verimlerine kıyasla düşük görülmüştür. Ayrıca yalnızca nikel içermekte olan sentetik bir çözelti ile çalışılıyor oluşu iyon değiştirici reçinenin nikel yükleme kapasitesi bakımından 32,5 g gibi oldukça yüksek bir değer göstermesinin başlıca sebebidir. Cevherin fosforik asit liçi ile gerçekleştirdiğimiz

çalışmalarda elbette diğeri safsızlıkların da ortamda bulunuyor oluşunun bu kapasiteler üzerinde rolü vardır. Yaklaşık 800 mg/L Ni içeren ve pH değeri 3 olan çözelti ile gerçekleştirilen çalışmalarda 65°C sıcaklıkta reçinenin metal yükleme kapasitesinin 72 saat sonunda 20,51 g Ni/L reçine olduğu belirlenmiştir. Bu değeri parametrik çalışlama testlerinde seçilen işlem süresi olan 3 saat verileri ile karşılaştırıldığında 25°C’de 18,90 g Ni/L reçine, 45°C’de ise 19,27 g Ni/L reçine olarak bulunmuştur.

İlk 3 saat içerisinde yükleme kapasitesi maksimuma oldukça yakın değeriye ulaşılabilmiştir. Bu durum fosfatlı liç çözeltisinde sülfatlı ortama kıyasla daha hızlı iyon değerişim kinetiğinin olduğunu göstermiştir. Sıcaklık kıyaslamasından anlaşıldığı üzere sıcaklık artışının TP 220 reçinesinin kullanıldığı iyon değerişimi ile nikel kazanımı çalışmalarında metal yükleme kinetiğı üzerinde olumlu etkisi olduğu ancak metal yükleme kapasitesi bakımından bir artışa sebep olmadığı anlaşılmıştır. Reçinenin metal yükleme hızındaki artış benzer nikel kütlelerinin yüksek sıcaklıkta daha kısa sürede reçine üzerine yükleneceğı ve dolayısıyla birim zamanda iyon değerişimi sistemine daha fazla hacimde çözelti beslenebileceğini ifade etmektedir. Bu durum da proses süresinin kısalması ve proses kapasitesinin artmasını mümkün kılacaktır. Ancak çözeltinin ısıtılması ve bu ısının korunması için gereken yardımcı ekipmanların maliyet götürüsü ile ısıtma işlemi sonucu proses kapasitesindeki artışının maliyete getirisi arasında detaylı bir değeriendirme yapmayı gerektirmektedir.

8.2.4. Desorpsiyon çözeltisi etkisi

Farklı konsantrasyonlarda gerçekleştirilen desorpsiyon çalışmalarına ait detaylı konsantrasyon verileri Çizelge 8.5 ve Çizelge 8.6’da verilmiştir. Asit molaritesindeki artışın nikel desorpsiyon veriminde ve elde edilen çözelti konsantrasyonunda artış sağladığı görülmüştür. Ayrıca 0,05 ve 0,5 M gibi düşük asit konsantrasyonlarındaki yüksek Al, Ca, Cr Mn ve bir miktar Mg metalinin yüksek desorpsiyon verimleri, kademeli desorpsiyon yapılarak öncelikle bir miktar nikel kaybı yaşansa da daha az safsızlık içeren ve temiz nikel desorpsiyon çözeltisi elde edilebileceğini düşündürmüştür. Nikelin sülfat formunda bir uç ürün eldesi hedeflenmesi dolayısıyla desorpsiyon çözeltisi olarak sülfürik asit kullanımına odaklanılmıştır. Farklı konsantrasyonlarda desorpsiyon çözeltisi olarak kullanılan sülfürik asit için TP220 üzerinden nikelin en verimli desorpsiyoni konsantrasyonunun 4 M olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 8.5. Farklı konsantrasyonlarda 7 YHO'da desorpsiyon verileri

	Si ppm	Al ppm	As ppm	Ca ppm	Co ppm	Cr ppm	Cu ppm	Fe ppm	Mg ppm	Mn ppm	Ni ppm	Zn ppm
Besleme Çözeltilisi	238	238	479	15639	32	54	1	26	3562	52	729	5
0,05 M H ₂ SO ₄ ile Desorpsiyon Çözeltilisi	8	76	66	244	16	19	0	10	600	12	124	9
Desorpsiyon Verimi, %	3,9	81,1	28,6	94,0	29,6	94,1	0	10,9	47,3	71,4	4,2	40,7
0,5 M H ₂ SO ₄ ile Desorpsiyon Çözeltilisi	9	86	81	194	2	20	0	15	441	6	1315	13
Desorpsiyon Verimi, %	4,7	91,8	34,7	74,6	3,6	99,1	7,6	16,4	34,8	38,3	45,0	61,6
1 M H ₂ SO ₄ ile Desorpsiyon Çözeltilisi	9	92	92	189	42	20	1	20	431	6	1807	15
Desorpsiyon Verimi, %	4,7	98,2	39,5	72,6	76,0	99,1	28,9	21,9	34,0	36,0	61,8	71,1
2 M H ₂ SO ₄ ile Desorpsiyon Çözeltilisi	14	91	90	200	47	20	2	43	355	7	2069	18
Desorpsiyon Verimi, %	6,9	97,1	38,9	77,0	85,1	99,1	57,8	47,0	28,0	40,5	70,7	85,3
3 M H ₂ SO ₄ ile Desorpsiyon Çözeltilisi	15	92	79	210	50	20	3	50	195	5	2423	19
Desorpsiyon Verimi, %	7,6	98,2	34,1	80,8	90,5	99,1	80,9	54,7	15,4	30,1	82,8	90,0
4 M H ₂ SO ₄ ile Desorpsiyon Çözeltilisi	15	92	61	214	54	20	3	57	171	4	2855	20
Desorpsiyon Verimi, %	7,6	98,2	26,2	82,2	97,7	99,1	86,7	62,3	13,5	25,9	97,6	94,8

Çizelge 8.6. Farklı YHO'da 4 M H₂SO₄ ile desorpsiyon verileri

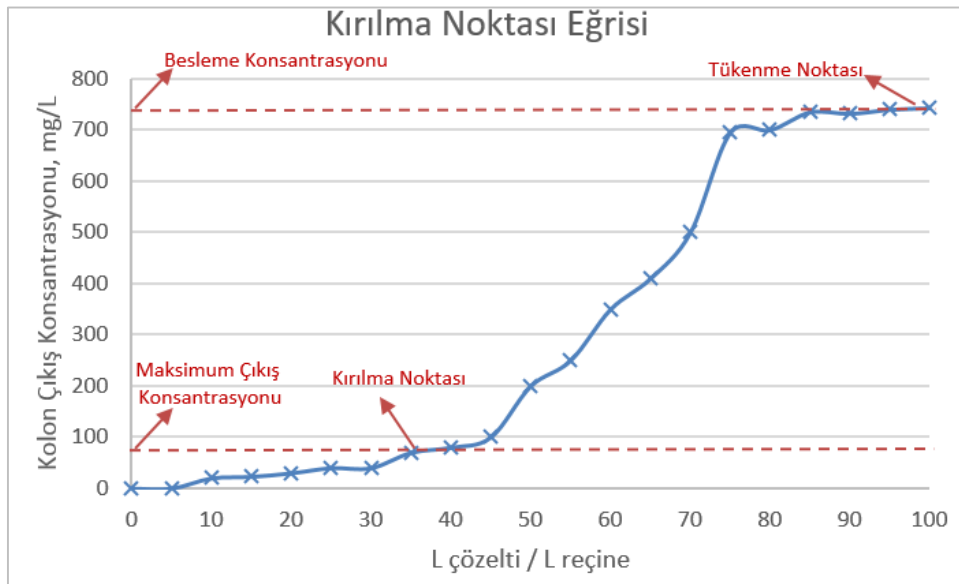
	Si ppm	Al ppm	As ppm	Ca ppm	Co ppm	Cr ppm	Cu ppm	Fe ppm	Mg ppm	Mn ppm	Ni ppm	Zn ppm
Besleme Çözeltilisi	238	238	479	15639	32	54	1	26	3562	52	729	5
3 YHO'da Desorpsiyon Çözeltilisi	20	140	136	410	100	35	5	87	234	8	4278	32
Elüsyon Verimi, %	5,1	74,7	29,4	78,9	90,5	86,7	72,3	47,7	9,2	22,3	73,1	75,8
7 YHO'da Desorpsiyon Çözeltilisi	15	92	61	214	54	20	3	57	171	4	2855	20
Elüsyon Verimi, %	7,6	98,2	26,2	82,2	97,7	99,1	86,7	62,3	13,5	25,9	97,6	94,8
10 YHO'da Desorpsiyon Çözeltilisi	10	60	51	149	36	13	2	56	160	3	1919	14
Elüsyon Verimi, %	7,6	96,0	33,1	86,0	97,7	96,6	86,7	91,4	18,9	30,4	98,4	95,9
15 YHO'da Desorpsiyon Çözeltilisi	7	45	45	120	27	10	2	45	140	3	1454	10
Elüsyon Verimi, %	7,1	96,0	38,8	92,4	96,3	99,1	92,5	98,4	22,1	36,9	99,4	94,8

Desorpsiyon çözeltisinin asit molaritesindeki artış hem nikel desorpsiyon veriminde ve hem de elde edilen çözelti konsantrasyonunda artış sağlamıştır. Bu durum bir sonraki ürün eldesi aşamasında birim zamanda sisteme beslenen nikelin artması bakımından olumlu bir durumdur. Düşük asit konsantrasyonlarında Al, Ca, Cr Mn ve bir miktar Mg metalinin nikel kıyasla desorpsiyon çözeltisine geçme davranışının yüksek olması, kademeli bir desorpsiyon uygulanabileceği konusunu gündeme getirmiştir. Böylece ürün eldesi aşaması için başlangıç çözeltisi olarak kullanılacak olan çözeltide nispeten daha az safsızlık bulunması sağlanabilmiştir. Reçineye nikel yükleme çalışmaları sırasında kullanılan YHO'dan daha düşük YHO kullanılmasıyla konsantrasyon artışı sağlanmış ve nikelin daha küçük hacimli bir çözeltide yola devam etmesi çalışma hacimlerinde ve ekipman boyutlarında düşüş sağlamıştır. Başlangıç çözeltisinde 720 mg/L konsantrasyona sahip olan nikel yaklaşık 6 kat zenginleştirilerek %79 verim ile, 3 YHO değerinde 4 M H₂SO₄ kullanılarak 4550 mg/L konsantrasyonuna çıkarılmıştır. Aynı zamanda başlangıç çözeltisindeki kalsiyum, alüminyum, magnezyum ve mangan gibi metallerinde desorpsiyon çözeltisindeki

konsantrasyonları hem reçineye yükleme hem de desorpsiyon aşamalarındaki seçicilik sayesinde oldukça azalmıştır.

8.2.5. Kolon çalışmaları

Çalkalama testlerinin iyon değişimi çalışmalarında ölçek büyütülmesi için oldukça önemli veriler toplanmasını sağladığı daha önce birçok kez vurgulanmıştır. Bu testlerden nikel yükleme kapasitesine etki eden parametrelerin değerlendirilmesiyle elde edilen veriler ve yapılan seçimler doğrultusunda 50 ml reçine dolu kolon için 8 ml/dk akış hızı ile liç sonrası nötrleştirilmiş çözelti geçirilerek çalkalama testlerinde elde edilen YHO oranında benzer kapasitenin yakalanıp yakalanamayacağı test edilmiştir. Çalkalama testlerinde 30 YHO değerinin nikel yükleme kapasitesi ve iyon değişimi verimlerine göre kabul edilebilir nitelikte değerlendirildiği değerin kolon çıkışından alınan numuneler ile çizilen kırılma noktasına göre yaklaşık 35 YHO değerlerinde kadar çıkabildiği Şekil 8.27'den görülmektedir. Bu durum 1 litre reçineden 35 litre çözeltinin geçirilebilir limitlerde olduğunu ifade etmektedir. Ancak kayıpların artmaması ve güvenli bölgede kalınabilmesi amacıyla 1 litre reçine başına 30 litre liç çözeltisinin geçirilmesi uygun görülmektedir. Bu değer kolonumuzdaki 0,05 litre (=50 ml) reçine ile oranlandığında 1,5 litre çözeltiye karşılık gelmektedir. Özetle, kristalizasyon ve ürün eldesi için gerekli çalışma çözeltisi, iyon değişimi çalışmaları kapsamında reçineye nikel yükleme çalışmaları kolon düzeneğinde 0,5 L/sa akış hızında, 3 saat boyunca liç çözeltisi geçirilmesiyle yapılmıştır.



Şekil 8.27. TP220 reçinesinin nikel bakımından kırılma noktası eğrisi

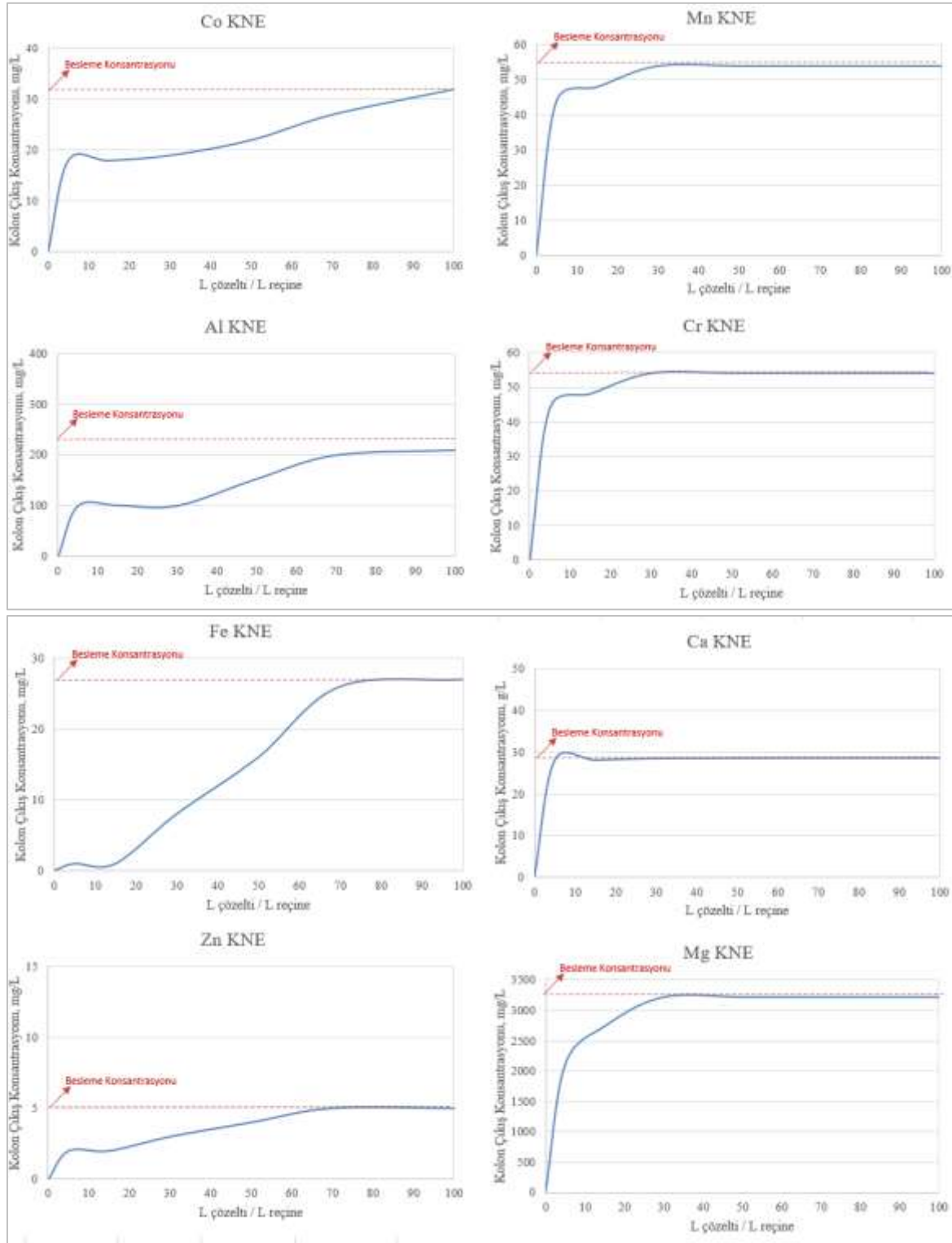
Çalkalama testlerinden tespit edilen özgül hız değeri olan 10 YHO/sa değerinin 50 ml'lik reçine kolonunda kullanılacak akış hızının tespiti için kullanıldığında, akış hızının 500 ml/sa (~8,3 ml/dk) olması gerektiği görülmüştür. Daha önce yukarıda bahsedilmiş olan ve çalkalama testlerinden elde edilmiş olan özgül hız sabit bir değer olarak kabul edilir ve istenilen kolon hacmi ve boyutlarındaki çalışmalar için akış hızı ayarlamasında bu şekilde yardımcı olabilmektedir. Dolayısıyla Resim 7.5'te veirilmiş olan 3 cm çapında ve 30 cm uzunluğundaki cam kolonda akış hızı 8 ml/dk'ya ayarlanmış peritaltik pompa yardımıyla 7 saat boyunca toplam 5 litrelik liç çözeltisi kolondan geçirilmiştir.

Ortalama 730 mg/L Ni konsantrasyona sahip olan liç çözeltisinde kolon çıkış konsantrasyonunun bu değerin %10'una tekabül eden yaklaşık 80 mg/L değerinin görüldüğü nokta artık kaçakların kabul edilemeyecek düzeye geldiğini ve bu noktanın kırılma noktası olarak belirtildiğini ifade etmektedir. Nikelin yanı sıra kolona beslenen liç çözeltisindeki diğer önemli görülen metallerin davranışları ve rekabetlerinin incelenmesi için Şekil 8.28'de her birine ait kırılma noktası eğrileri oluşturulmuştur.

Kolon çıkışından alınmış olan numunelerde nikelin yanı sıra mangan, krom, magnezyum, kalsiyum gibi metaller için besleme çözeltisindeki konsantrasyon değerlerine daha çabuk ulaşılmış olduğu ve sonrasında reçine üzerine alınamamaya başladıkları gözlenmiştir. Ancak Co, Al, Fe ve Zn için bu durum daha farklıdır, iyon değişimi devam etmektedir. Çıkış akımında besleme çözeltisindeki konsantrasyona ulaşmalarının daha uzun süreler alması Mn, Cr, Mg ve Ca'a kıyasla daha rekabetçi oldukları anlamına gelmektedir. Metallerin pikometre (pm) cinsinden iyon yarıçaplarının kıyaslandığı Çizelge 8.7'ye bakıldığında iyon yarıçapı büyük olan metallerin genelde rekabette geri kaldığı yorumunu yapmak mümkün olmuştur [128].

Çizelge 8.7. Metallerin iyon yarıçapları

Metal	İyon yarıçapı, pm	Metal	İyon yarıçapı, pm
Al ⁺³	53,5	Mg ⁺²	72
Fe ⁺³	64,5	Cr ⁺²	80
Zn ⁺²	74	Mn ⁺²	83
Ni ⁺²	69	Ca ⁺²	100
Co ⁺²	74,5		



Şekil 8.28. Nikel dışındaki önemli metallerin kırılma noktası eğrileri

Bölüm 8.2.4'teki desorpsiyon çalışmalarından düşük asitlikte Al, Ca, Cr, Mn ve Mg gibi metaller için yüksek desorpsiyon verimleri görüldüğünden öncelikle bir miktar nikel kaybı yaşansa da safsızlıklar bakımından daha az ve temiz nikel desorpsiyon çözeltisi elde edilebileceği düşünülmüştür. Kristalizasyon aşamasına mümkün olabildiğinde temiz bir

besleme çözelti gönderilmesi elde edilecek nihai ürünün de bir o kadar temiz bir ürün olmasının en önemli ilk adımıdır. Dolayısıyla 4 M H_2SO_4 kullanılarak gerçekleştirilmesi planlanan desorpsiyon işleminin önce pH değeri 5 olan zayıf asitlikte saf su ile reçineye temizleme işlemi yapılmıştır. Çizelge 8.8’de bu temizlemenin yapılması sonrasındaki desorpsiyon çözeltisinin konsantrasyonu yapılmadan önceki değerler ile karşılaştırılmıştır. Sodyum metali de iyon değişimi proseslerinde Na^+ formunda alışıveriş iyonu olarak az da olsa etkili olabilmektedir. Dolayısıyla verim hesaplamalarında yanıltıcı olmaması açısından bu kısma kadarki tablolarda hesaba katılmamıştır. Ancak desorpsiyon çözeltisinde az miktarda dahi bulunuyor oluşu üründe yüksek oranlarda safsızlığa yol açabileceği düşünüldüğünden takibinin yapılması için yalnızca Çizelge 8.8 desorpsiyon çözeltileri ve bundan sonraki ürün karşılaştırmalarında çizelgelere dahil edilmiştir.

Çizelge 8.8. Desorpsiyon çözeltileri karşılaştırması

Metaller	Si	Al	As	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Na	Ni	Zn
Temsili Liç Çözeltisi, mg/L	238	238	479	15639	32	54	1	26	3562	52	10804	729	5
Yıkamasız Desorpsiyon Çözeltisi, mg/L	20	140	136	410	100	35	5	87	234	8	699	4278	32
Desorpsiyon Verimi, %	5,1	74,7	29,4	78,9	90,5	86,7	72,3	47,7	9,2	22,3	-	73,1	75,8
Yıkama Çözeltisi, mg/L	15	112	78	406	1	15	0	0	900	1	652	12	10
Yıkama Verimi, %	4,2	91,2	25,2	99,0	0,02	95,2	-	-	57,1	0,06	-	0,5	44,2
Yıkama Sonrası Desorpsiyon Çözeltisi, mg/L	2	25	1	2	100	25	1	87	18	8	4	4550	12
Desorpsiyon Verimi, %	2,1	55,2	2,5	80,6	89,4	80,2	60,3	47,9	7,2	24,5	-	79,2	80,2

Yıkama işlemi yapılmadan önceki ve sonraki desorpsiyon çözeltileri karşılaştırıldığında özellikle kalsiyum, magnezyum ve sodyum bakımından çözeltinin yıkama sonrası desorpsiyon ile daha temiz bir hal aldığı tespit edilmiştir. Yıkama aşamasında nikel kaybı % 0,5 olarak tespit edilmiştir. Yıkama sonrasında desorpsiyon işlemi ise parametrik çalışmalardan elde edilen sonuçlar doğrultusunda 3 YHO’da 4 M H_2SO_4 kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

8.3. Kristalizasyon ve Ürün Eldesi

Kristallendirme tekniği, çözünmüş vaziyetteki bileşiklerin katı forma geçirilmesinde uzun yıllardır kullanılmakta olan en temel ayırma tekniklerinden biridir. Bu yöntem katı ürün eldesinin yanı sıra saflaştırma ve fiziksel özelliklerinin kontrol edilmesi gibi amaçlara da hizmet edebilir. Çözelti ortamındaki bir ürünün katı formda elde edilebilmesi için ortamdan gerekli miktarda çözücü buharlaştırılması ile aşırı doygunluk sağlanması, ortama başka bir çözücünün eklenmesi ile çözünürlüğün düşürülmesi, sıcaklık veya basınç gibi ortam koşullarında değişiklik, ortama farklı çözünebilirlerin eklenmesi, indirgeme-yükseltgeme reaksiyonlarının uygulanması veya bunların birbiri ile kombinasyonları uygulanarak farklı şekillerde gerçekleştirilebilir. Hidrometalurjide henüz yaygın olarak kullanılmayan ancak ileri saflaştırma teknikleri arasında önemli bir yeri olan antisolvent kristalizasyonu hem teknik hem de ekonomik açıdan geleneksel kristalizasyon yöntemlerinden daha üstün görülmektedir. Ancak bu yöntemin ekonomikliğini kaybetmemesi için çalışma verimlerinin kabul edilebilir limitler dahilinde olması ve kullanılan antisolventin geri kazanımının mümkün olması gereklilikleri vardır. Geleneksel kristalizasyon yöntemlerine alternatif olarak hidrometalurjide kullanılabilmesi için uygun proses geliştirilmesi amacıyla uygun antisolventin seçimi, bu antisolventin kristalizasyon ortamında besleme hızı ve konsantrasyonu etkisi ile birlikte ortama çekirdek eklenmesinin incelenmesi sırasında elde edilen bulgular aşağıda ayrı ayrı verilmiştir.

8.3.1. Antisolvent etkisi ve çözünürlük verileri

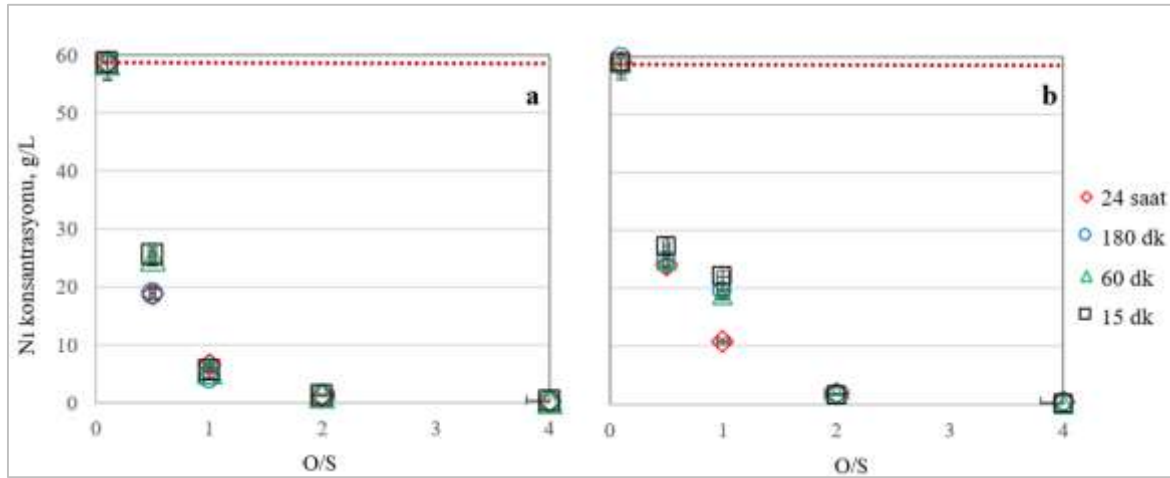
Antisolvent kristalizasyonu için uygun antisolventin seçimi sırasında hem dielektrik sabitleri su ile birbirine yakın olmayan hem de geri kazanım sırasında yüksek enerji gereksinimlerine ihtiyaç duyulmayacak organikler tercih sebebidir. Bu sebeple seçilen aseton ve izopropanolün birbiri ile karşılaştırıldığı çalışmalara her iki çözücünün farklı oranlarda su ile oluşturdıkları çözeltide nikel, kobalt ve demirin sülfat formunda çözünürlüklerinin tespiti ile başlanmıştır.

Nikel (II) sülfat

1 M nikel sülfat çözeltisine (58.7 g Ni/L) antisolventin 25°C'de eklenmesi sonrası farklı O/S oranlarına karşılık gelen farklı zamanlardaki Ni konsantrasyonları Şekil 8.29'da verilmiştir.

Noktalı kırmızı çizgi, başlangıçtaki Ni konsantrasyonunu ifade etmektedir. O/S=0,1 oranı dışında incelenen tüm O/A oranları için kristal oluşumu görülmüştür. Artan organik ekleme miktarı ile çözeltide kalan Ni konsantrasyonu azalmaktadır. O/S=0,5 oranında, Ni konsantrasyonu organik ilavesinden sonra 15 dakikadan 180 dakikaya kadar azalma ve sonra sabit kalma davranışı göstermiştir. O/A 1 oranındaki isopropanol çalışmasında zaman içinde konsantrasyonda bir azalma da tespit edilmiştir. Ayrıca izopropanol ilavesinden sonra 3 saate kadar ortamda bir sıvı-sıvı faz ayrımı gözlemlenmiştir ancak 3 saatten sonra bu ayrım yok olmuş olup 24 saat sonunda sadece bir sıvı faz gözlenmiştir. Desorpsiyon çözeltisindeki 4,5 g/L nikel konsantrasyonu düşünüldüğünde O/S=0,1 ve 0,5 değerlerinin kristalizasyonda yeterli doygunluğa ulaşmayı sağlayamayacağı ancak O/S=2 ve 4 oranlarında kristal oluşumu bekleneceğini göstermektedir.

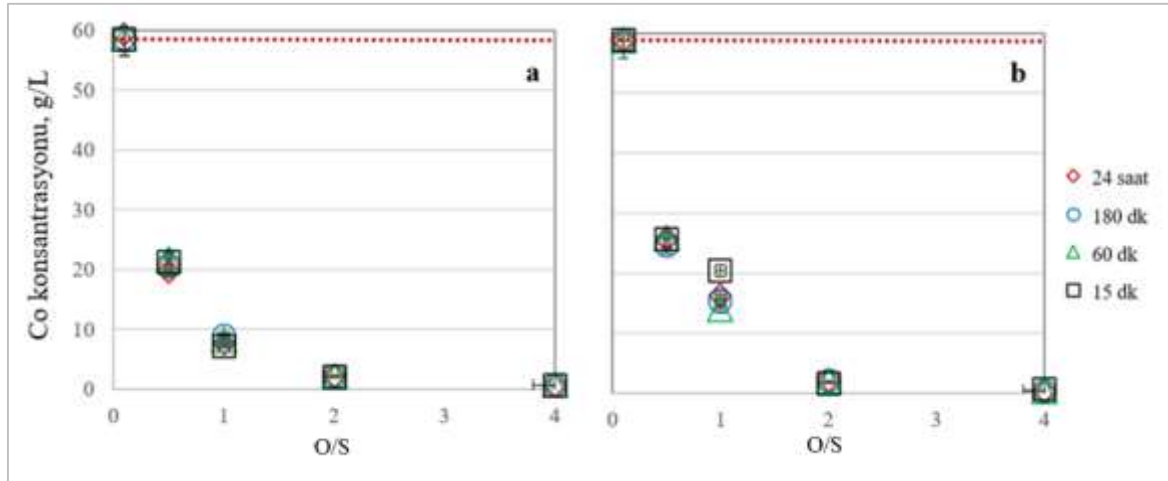
Ayrıca saf nikel sülfat çözeltisinde O/S=1 oranında 3 gün boyunca hem aseton hem de isopropanol için devam ettirilen sonuçları EK-3'te sunulmuştur.



Şekil 8.29. 25°C'de farklı O/S hacim oranları için Ni konsantrasyonları a) aseton ile b) isopropanol ile

Kobalt (II) sülfat

1 M kobalt sülfat çözeltisine (58,9 g Ni/L) antisolventin 25°C'de eklenmesi sonrası farklı O/S oranlarına karşılık gelen farklı zamanlardaki Co konsantrasyonları Şekil 8.30'da verilmiştir. Noktalı kırmızı çizgi, başlangıçtaki Co konsantrasyonunu ifade etmektedir.

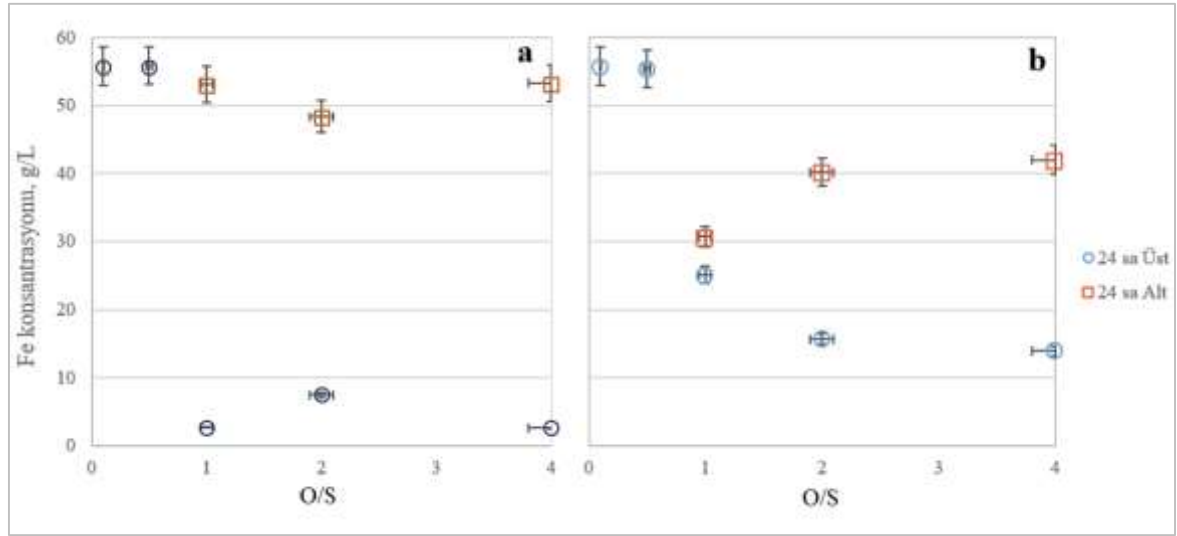


Şekil 8.30. 25°C'de farklı O/S hacim oranları için Co konsantrasyonları a) aseton ile b) izopropanol ile

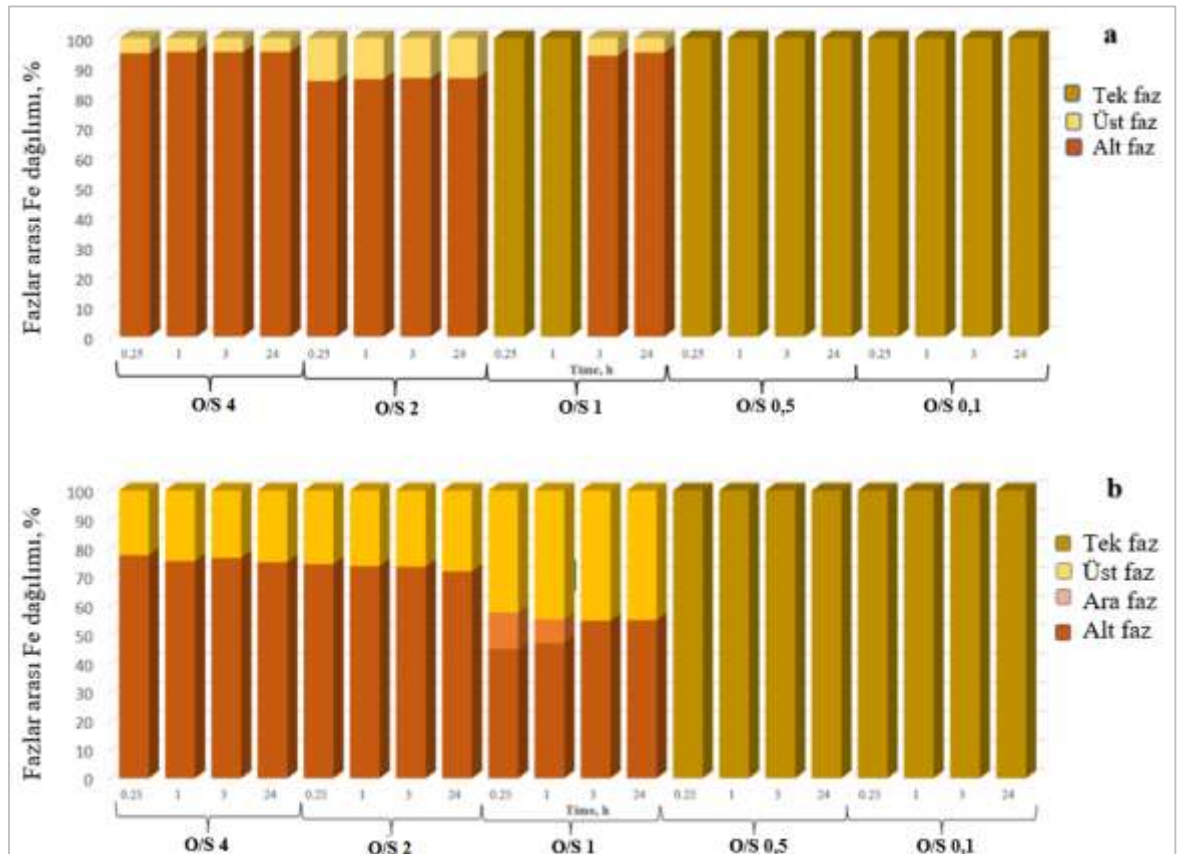
O/S=4 oranlarında bile ortamdaki toplam Co konsantrasyonu, antisolvent ilavesinden 24 saat sonra aseton içinde 0,56 g/L ve izopropanol içinde 0,53 g/L olarak görülmüştür. Çizelge 8.8'den hatırlanacağı üzere desorpsiyon çözeltisindeki 0,10 g/L olan düşük kobalt konsantrasyonu düşünüldüğünde, bu çalışmada değerlendirilen koşullar altında gerçekleştirilen bir antisolvent kristalizasyon işlemi sırasında kobaltın çözeltide kalması beklenir. Ayrıca kobalt için de izopropanolde O/S=1 oranında yapılan deneylerde nikeldekine benzer bir şekile, 15 dakika sonra çözeltide bir sıvı-sıvı faz ayrımı gözlenmiş olup ancak 3.saatin sonunda tek bir sıvı faz haline gelmiştir.

Demir (III) sülfat

1 M demir sülfat çözeltisine (55,8 g Fe/L) antisolventin 25°C'de eklenmesi sonrası O/S=1, 2 ve 4 oranlarında çözeltilerde hem aseton hem de izopropanol sistemlerinde farklı yoğunluklarda iki sıvı faza ayrımı görülmüştür. Çözeltilerin hiç birinde kristal oluşumu gözlenmemiştir. Alt fazdaki yoğun olan kısım her iki sistem için daha yüksek demir konsantrasyonuna sahiptir. Üst faz ise hafif olan ve demirce daha düşük konsantrasyona sahip olan fazdır. 24 saat sonundaki konsantrasyonlar Şekil 8.31'de verilmiştir. 15 dk, 60 dk ve 180 dk'da alınan numunelerdeki fazlara ait konsantrasyon değerleri ise EK-4'te detaylı olarak verilmiştir. Ancak fazlar arası Fe dağılımları aseton ve izopropanol için çubuk grafik şeklinde yüzdesel dağılım olarak Şekil 8.32'de sunulmuştur.



Şekil 8.31. 25°C'de farklı O/S hacim oranları için Fe konsantrasyonları a) aseton ile b) isopropanol ile

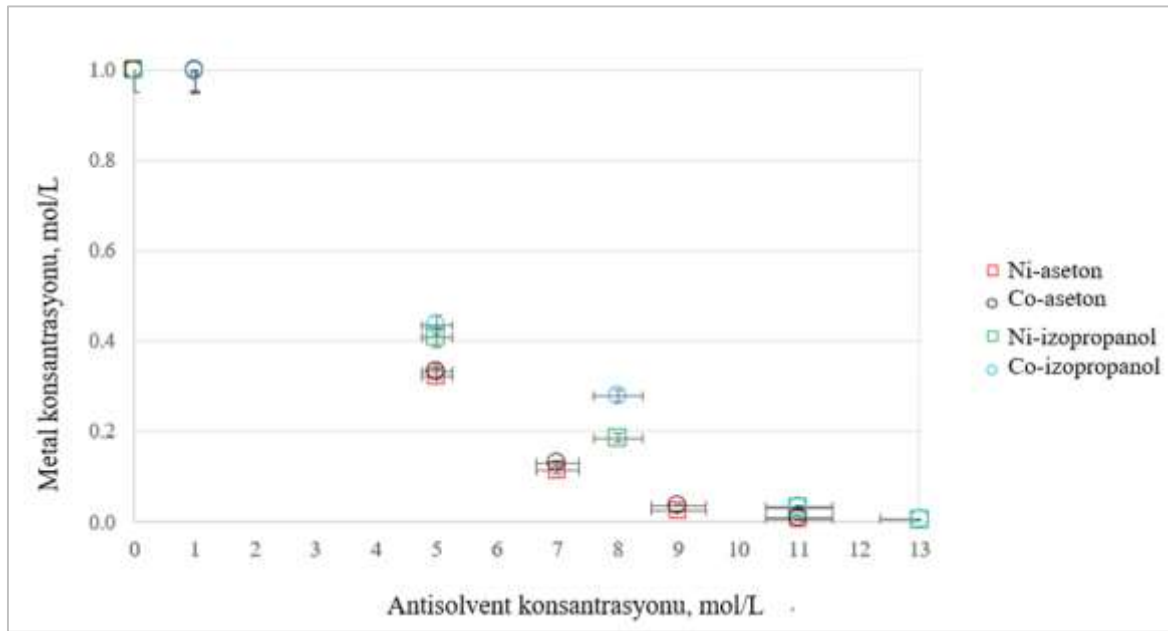


Şekil 8.32. 25°C'de farklı O/S hacim oranlarında oluşan fazlardaki Fe yüzdesel dağılımı a) aseton ile b) isopropanol ile

Hem aseton hem de izopropanol için, O/S=0,1 ve 0,5 oranlarında organik eklenmesinden 24 saat sonrasına kadar tek faz görülmüştür. Aseton kullanılan durum için O/S=1 oranında 1

saate kadar bu tek faz durumu devam etmiştir. Ancak sonrasında faz ayrımı görülmüştür. Her iki sistem için de O/S=2 ve 4 oranlarında faz ayrımları görülmüştür. Hatta izopropanol sisteminde O/S=1 oranında 15 dakika ve 1 saat numunelerinde 3 faz görülmüş olup 3.saatten sonra iki faza düşmüştür.

Şekil 8.33'te aynı grafik üzerinde sırasıyla aseton ve izopropanol sistemleri için saf Ni ve Co için 24 saatlik denge verileri karşılaştırıldığında nikel ve kobaltın çok benzer bir davranışa sahip olduğu ancak izopropanolde daha yüksek çözünürlüğe sahip oldukları görülmektedir. Ayrıca O/S oranlarına karşılık antisolventlerin molariteleri dahil olmak üzere bu değerler Çizelge 8.9'da verilmiştir. Özellikle demir çalışmalarında hiç bir kristal gözlenmemiş olması, kobalt ve demirin çözünürlük verilerinin desorpsiyon çözeltisindeki değerlerin üzerinde olması dolayısıyla ürün eldesi çalışmalarında çözeltide kalmaya meyilli olmaları gerektiğini düşündürmüştür.



Şekil 8.33. 24 saat sonunda molariteler cinsinden antisolvent-su sistemleri çözünürlükleri

Çizelge 8.9. Antisolvent ilavesinden 24 saat sonra aseton-su ve izopropanol-su sistemlerinde konsantrasyonlar

O/S	Aseton, mol/L	Ni, mol/L	Co, mol/L	Izopropanol mol/L	Ni, mol/L	Co, mol/L
Başlangıç	0	1,00	1,00	0	1,00	1,00
0,1	1	1,00	1,00	1	1,00	1,00
0,5	5	0,32	0,33	5	0,43	0,43
1	7	0,11	0,13	8	0,28	0,28
2	9	0,02	0,04	11	0,03	0,03
4	11	0,01	0,01	13	0,01	0,01

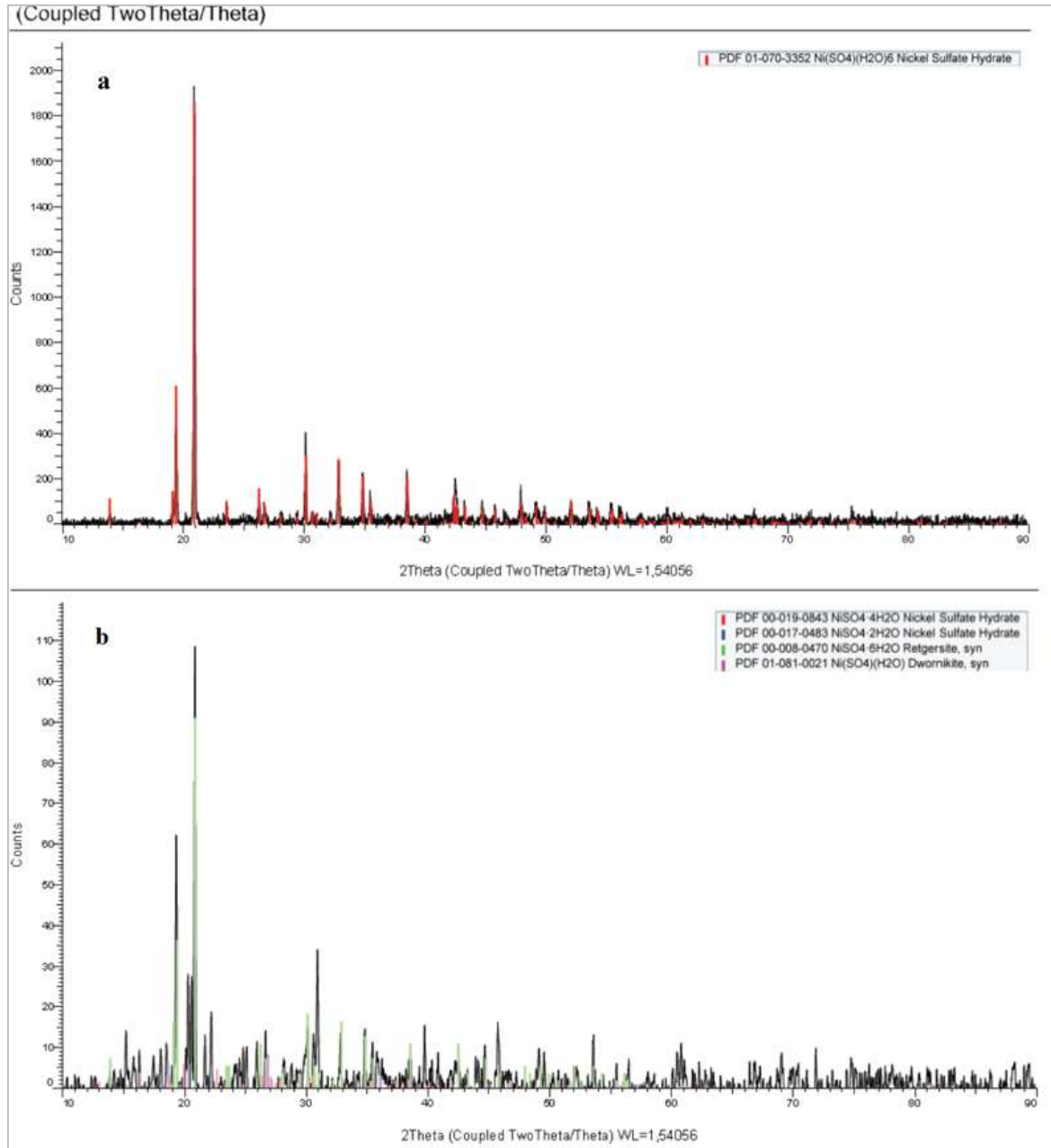
Nikel ve kobaltın, hem aseton-su-sülfat hem de izopropanol-su-sülfat sistemlerinde antisolvent kristalizasyonu sırasında benzer davranışlar sergilemeleri dolayısıyla desorpsiyon çözeltisinde yapılacak antisolvent kristalizasyonu çalışmalarında da birlikte çökme davranışı gösterebilecekleri düşünülmüştür.

Nikel sülfatın aseton-su ortamında hem izopropanole göre nispeten daha düşük çözünürlüğe sahip olması hem de ortamda bir faz ayrımı gerçekleşmemesi avantaj olarak görülmüş ve daha hızlı bir kristalizasyon kinetiğine sahip olduğu anlaşılmıştır. Desorpsiyon çözeltisinde 4,5 g/L nikel konsantrasyonu olduğu göz önünde bulundurulursa ortamdaki nikel çözünürlüğünün O/S=2 ve 4 oranlarında kristal oluşturacağı düşüncesiyle bu kristallerin yapıları incelenmiştir. Aseton ile elde edilen kristallere ait XRD grafikleri Şekil 8.34'te, izopropanol için elde edilenler ise Şekil 8.35'te verilmiştir. Hem aseton hem de izopropanol için O/S=2 oranında, pikler tetragonal yapıya sahip $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (PDF 01-070-3352) ile eşleşmektedir. Aseton kullanıldığında O/S=4 için tetragonal yapıya sahip $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (PDF 00-047-1811) ve monoklinik yapıya sahip $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (PDF 01-079-0105) pikler tespit edilmiştir. İzopropanol durumunda ise O/S=4 oranında tetragonal yapıya sahip $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (PDF 00-008-0470), $\text{NiSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (PDF 00-019-0843), $\text{NiSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (PDF 00-017-0483) ve $\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (PDF 01-081-0021) yapılarına rastlanmıştır. Sonuçlar, hem aseton hem de izopropanol için O/S=2'de en kararlı fazın tetragonal yapıya sahip $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ olduğunu göstermektedir. Bu faz batarya endüstrisinde kullanılan ve çalışmalar sonunda elde edilmesi istenilen fazdır. O/S=2 oranında asetonun molaritesi (9 mol/L) izopropanolünkinden (11 mol/L) daha düşük olmasına rağmen $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'ın çözünürlüğü, asetonunda (1.3 g/L) izopropanolden (1.6 g/L) biraz daha düşüktür. İzopropanol ve su, hem pozitif hem de negatif yüklü iyonları çözebilen polar protik çözücülerdir. Aseton

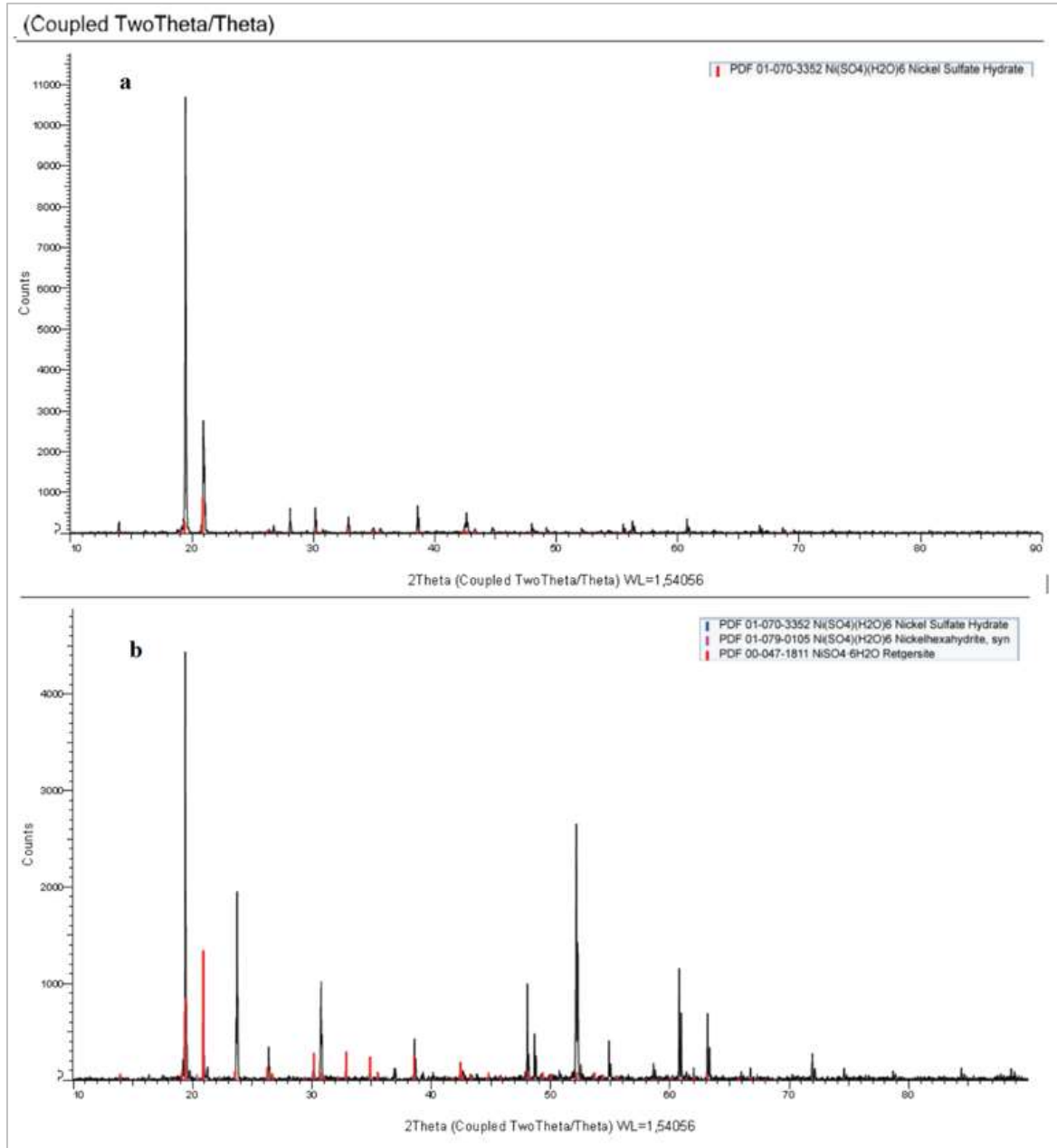
ise yalnızca pozitif iyonları çözebilen polar aprotik bir çözücüdür; bu nedenle aseton-su karışımlarında çözünürlüğün daha düşük olmasını beklemek mantıklıdır. O/S=4 oranında her iki organik ile de farklı fazlar karışımları elde edilmektedir ve 24 saat sonra denge koşullarına ulaşılmaz. İzopropanol için O/S oranı arttıkça yani ortama daha fazla organik eklenmesi yapıldığında daha düşük sayıda hidratlara sahip fazların görülmesinin temel sebebi organiğin eklenmesiyle su-su hidrojen bağlarının kırılması ve su moleküllerinin su-alkol hidrojen bağları oluşturma eğiliminin artması olarak görülmüştür. Alkol ve su arasında aseton ve su arasındakinden daha fazla hidrojen bağı oluşabilir ve oluşan kristallerdeki hidrat yapılarında değişikliklere sebep olabilir. Bu izopropanol sisteminde daha düşük hidratların oluşumunu destekler niteliktedir, ancak aseton için hidrat yapılarında bir değişim tespit edilmemiştir [13].

Bunlara ek olarak saf nikel sülfat çözeltisinde O/S=1 oranında 3 gün boyunca hem aseton hem de isopropanol ortamında sürdürülen çalışmada sistemin 24 saatte dengeye gelebildiği hatta aseton için 3 saat ve 24 saat verileri arasında bile çok az farklılık olduğunun görülmesi sebebiyle saf metal sülfatlardaki çözünürlük çalışmalarının 24 saatten uzun sürdürülmesine gerek görülmemiştir.

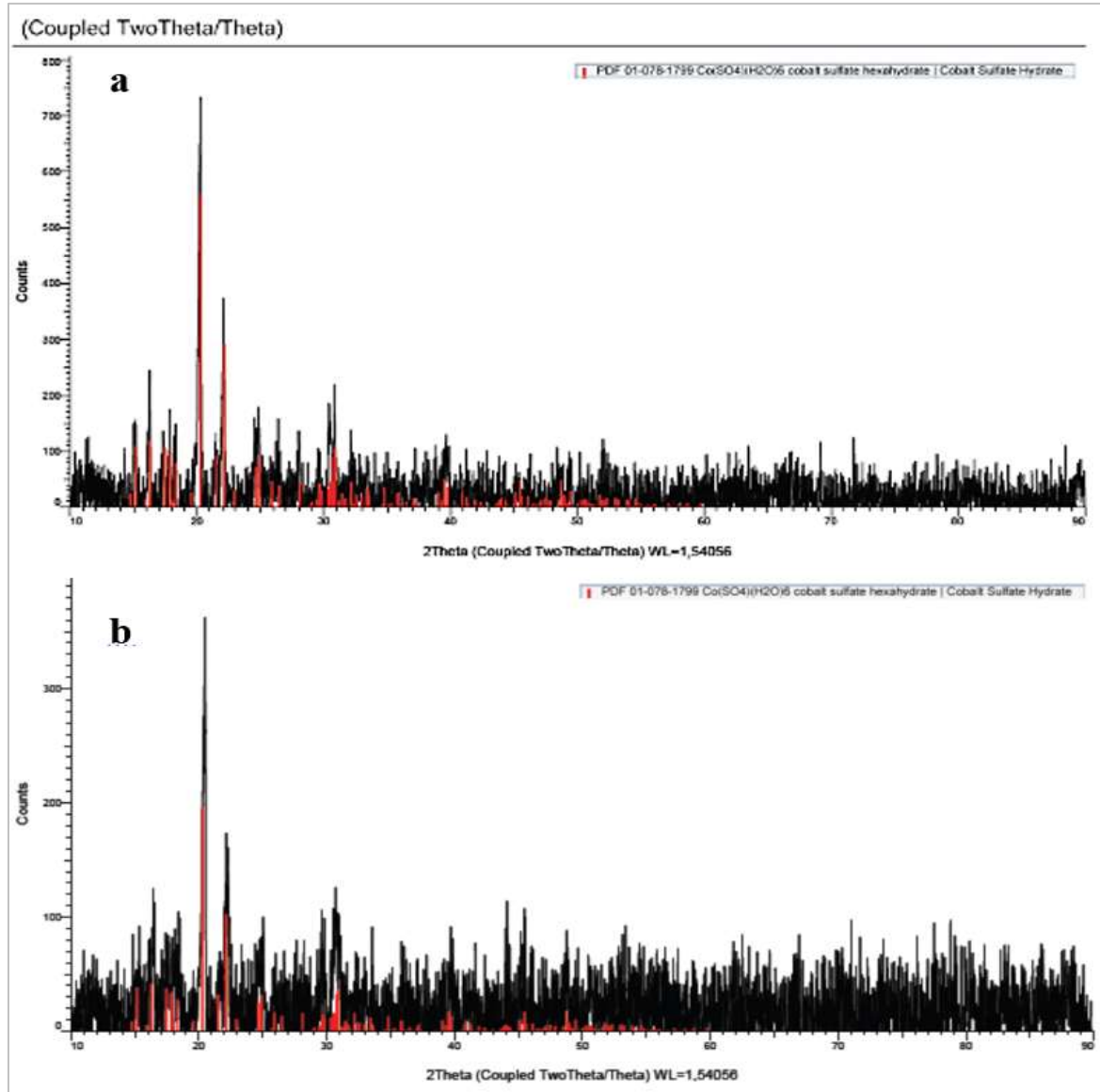
Kobalt sülfat çalışmalarında ortama eklenen aseton miktarının çözeltinin hacimce 4 katı olması durumunda (O/S=4) bile ortamdaki kobalt çözünürlüğünün 24 saatin sonunda aseton için 0,56 g/L, izopropanol için 0,53 g/L olduğunun görülmesi ve her iki değerin de 0,10 g/L olan desorpsiyon çözeltisindeki kobalt konsantrasyonu değerinden düşük olması kobaltın kristallenmeden sıvıda kalacağını düşündürmüştür. Ancak yine de desorpsiyon çözeltisindeki nikelin kristallendirilebilmesi için en az O/S=2 oranının kullanılacağını tespiti üzerinde kobalt kristalleri için de O/S=2 ve O/S=4 oranları için kristallerin XRD pikleri incelenmiştir. XRD grafiklerinin çok gürültülü olması pik eşleştirmelerini zorlaştırmış olsa da Şekil 8.36 ve Şekil 8.37' deki O/S=2 ve O/S=4 için her iki organik kullanımı ile elde edilen katıların XRD grafiklerine bakıldığında O/S=4 oranındaki izopropanol için nikeldekine benzer bir hidrat karışımı elde edildiği görülmüştür. Ancak isopropanol kullanılan durumda O/S=2 oranında, aseton kullanılan durumda her iki oran için ortorombik yapıya sahip $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (PDF 01-078-1799) ile eşleşme tespit edilmiştir. Grafiklerin gürültülü olması antisolvent kristalizasyonu ile elde edilen kobalt sülfat kristallerinin X ışınlarının esnek saçılmasına izin vermemesi olarak yorumlanmıştır [14].



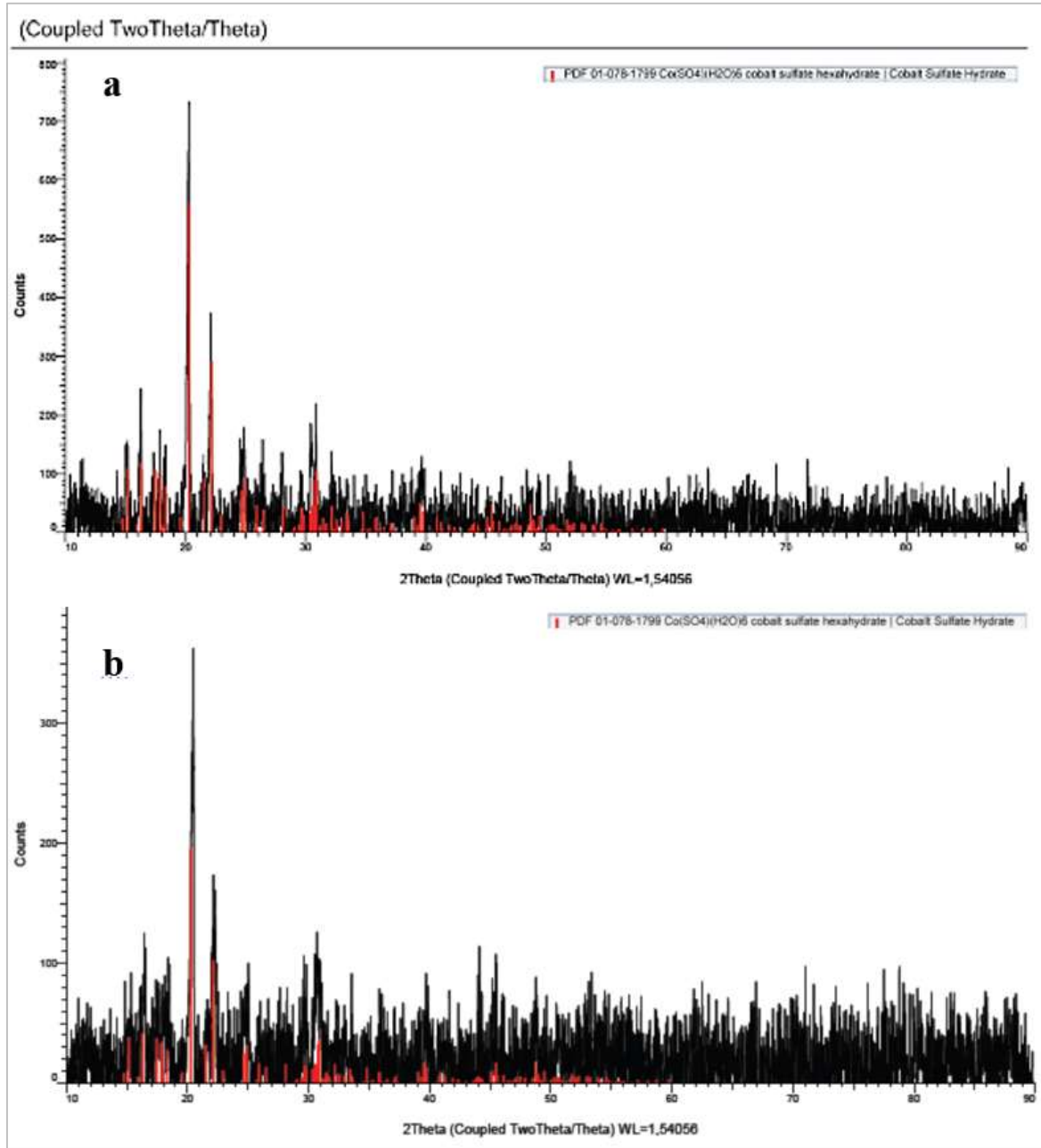
Şekil 8.34. Aseton ile elde edilen nikel sülfat katıları XRD grafikleri a) O/S=2, b) O/S=4



Şekil 8.35. İzopropanol ile elde edilen nikel sülfat katıları XRD grafikleri a) O/S=2, b) O/S=4



Şekil 8.36. Aseton ile elde edilen kobalt sülfat katıları XRD grafikleri a) O/S=2, b) O/S=4



Şekil 8.37. İzopropanol ile elde edilen kobalt sülfat katıları XRD grafikleri a) O/S=2, b) O/S=4

Demir sülfat çalışmalarında görülen faz ayrımlarında suyun yoğunluğunun (997 kg/m^3) asetonun (784 kg/m^3) ve izopropanolden (786 kg/m^3) daha yüksek olması dolayısıyla demirin yüksek yoğunluğa sahip faz olacağı düşünülen yüksek su oranına sahip olan fazda daha fazla bulunması mantıklı görülmüştür. Ancak bu çalışmalarda faz ayrımı oluşmasından öteye geçilemeyerek herhangi bir kristal oluşumu gözlenmemesinin demirin hidrasyon enerjisi ile ilgili olabileceğini düşündürmüştür. Hidrasyon enerjisinin değeri ne kadar küçük olursa, su moleküllerinin hidrasyon küresinden çıkarılması o kadar kolay olmaktadır. Bazı

katyonların hidrasyon enerjilerinin bulunduğu Çizelge 8.10'dan görüleceği üzere üç değerlikli demir, iki değerlikli nikel ve kobalt iyonlarından daha yüksek bir hidrasyon enerjisine sahiptir. Ayrıca, demir (III) sülfat, su, alkol ve asetonda nispeten daha yüksek çözünürlüğe sahiptir [129].

Çizelge 8.10. Bazı katyonların hidrasyon enerjileri

Metal değeriği	Metaller	kcal/g
n=3	Fe ⁺³	1200
	Al ⁺³	1149
n=2	Ca ⁺²	410
	Mn ⁺²	479
	Co ⁺²	504
	Ni ⁺²	516
	Zn ⁺²	528
	Mg ⁺²	536
n=1	Na ⁺	95

Bunun yanı sıra alkol-su karışımlarının faz ayrılmasını sağlamak için bir tuzun eklenmesi bilinen yöntemlerden biridir. Tuz, alkolün sudaki çözünürlüğünü azaltarak, sudan zengin bir faz ve alkolden zengin bir faz oluşmasına neden olur. Alkol açısından zengin bir fazın bileşimini damıtma sırasında azeotropik bileşimin ilerisine götürmek için bir tuzun eklenmesi endüstrideki uygulamalara örnek olarak verilebilir. Na₂SO₄ ve KF kullanılarak su-bütanol, su-etanol ve su-izopropanol sistemlerinde bu ayırım gerçekleştirilebilmektedir [130]. Bu çalışmada da demir (III) sülfatın benzer etkiye sebep olduğu düşünülmektedir. Böylece bu sistemlerin demir sülfatın antisolvent kristalizasyonu yöntemi ile tek başına kristal eldesi için uygun olmadığı anlaşılmıştır.

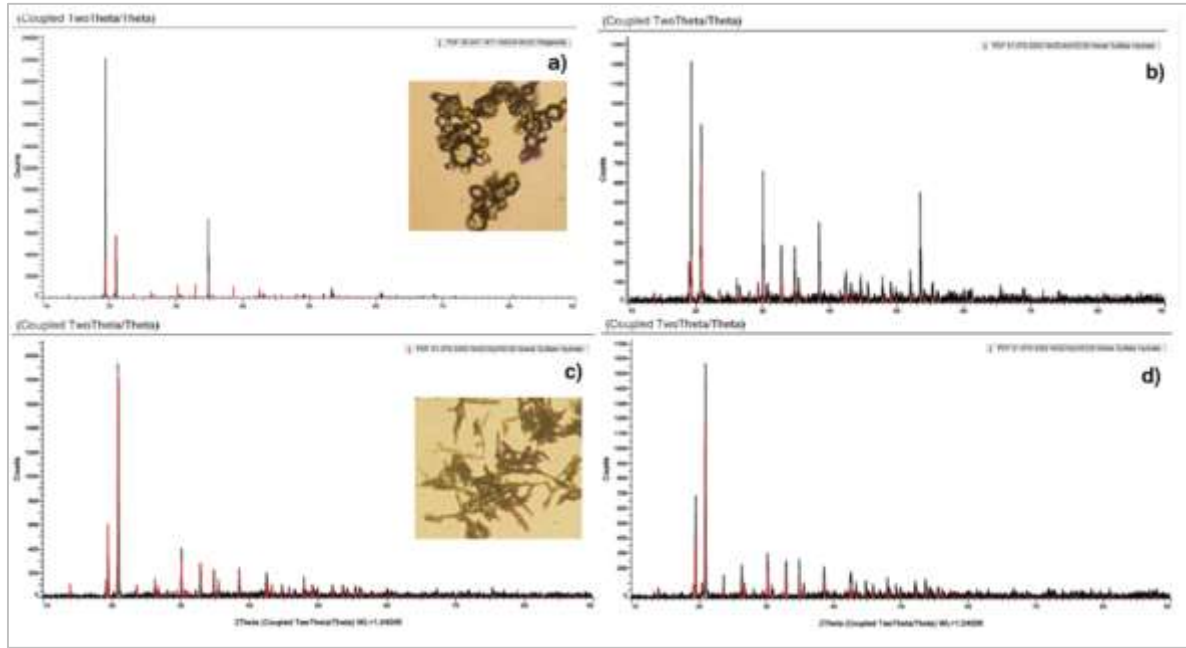
Edinilen çözünürlük verilerinden kullanılması gereken asgari O/S oranının 2 olduğunun görülmesi üzerinde sentetik olarak gerçek desorpsiyon çözeltisini temsil edecek şekilde hazırlanan desorpsiyon çözeltisinde O/S=2 ve O/S=4 oranında hem aseton hem de izopropanol ile antisolvent kristalizasyonu çalışmaları gerçekleştirilmiştir. O/S=1 oranında her iki organik kullanımında da ortamdaki nikel konsantrasyonunda düşüşlerin başladığı görülmüştür. O/S=2'de ise konsantrasyon %50'den fazla azalmıştır. Antisolvent kristalizasyonu sonrası çözelti ortamında kalan nikel konsantrasyonu, saf sülfatlar ile gerçekleştirilen çözünürlük tespitinde benzer O/S oranlarındaki veriler ile benzerlik

göstermiştir. %10'luk farklılıklar kabul edilebilir görülmüştür. Çünkü çözünürlük testleri saf sülfatlar ile yapılırken, desorpsiyon çözeltisi ortamında bu durumu etkileyecek birçok safsızlık metali bulunmaktadır. Aseton ile elde edilmiş olan katılar izopropanole kıyasla beklendiği üzere nispeten daha yüksek saflıktadır. Aseton sisteminde O/A 2 oranında hem verim hem de katının saflığı daha yüksektir. Hedeflenen ürün batarya kalitesinde yüksek kaliteli bir nikel sülfat heksahidrat ürünü elde etmek olduğu için aseton daha iyi bir seçenek olarak görülmektedir. Her ne kadar O/S=4 oranında nikel kristalizasyon verimi yüksek olsa da kristallenen safsızlıkların verimi de yüksek olmakta ve nikel başlangıç çözeltisinin konsantrasyonunun düşük olması ve safsızlıkların elde edilen katıda da kütleli olarak çok az bir miktara sahip olmaları dolayısıyla XRD analizinde pik tespit edilememiş olsa da aşırı antisolvent ilavesinde farklı fazların oluşma ihtimali çok yüksek olmaktadır. Ayrıca antisolvent oranı artırıldığında organik kayıplarını kontrol etmenin de zorlaşabileceği düşüncesiyle O/A=2 oranı ile çalışmalara devam etmek uygun görülmektedir. Endüstriyel açıdan düşünüldüğünde görece daha küçük ekipman ve antisolvent geri kazanım maliyeti olacağı düşünülmektedir. O/A=2 oranında nikelin yaklaşık %40'ının kaldığı çözelti zayıf çözelti olarak nitelendirilecek ve içerisindeki aseton geri kazanıldıktan sonra kalan sulu fazdaki nikel de değerlendirilebilecektir, dolayısıyla kayıp olarak görülmemelidir.

Saf sülfatlar ile yapılan çözünürlük tespiti çalışmalarına göre, desorpsiyon çözeltisindeki konsantrasyon değerleri dolayısıyla kristal oluşturma beklenmeyen kobaltın, nikel ile birlikte çökme davranışı gösterdiği ortamların var olduğu bilindiğinden bu sistemde de benzer davranışı sergilemiş ve nikel ile birlikte kristalde bulunduğu görülmüştür. Eser miktarda da olsa demir için de benzer durum söz konusudur [131].

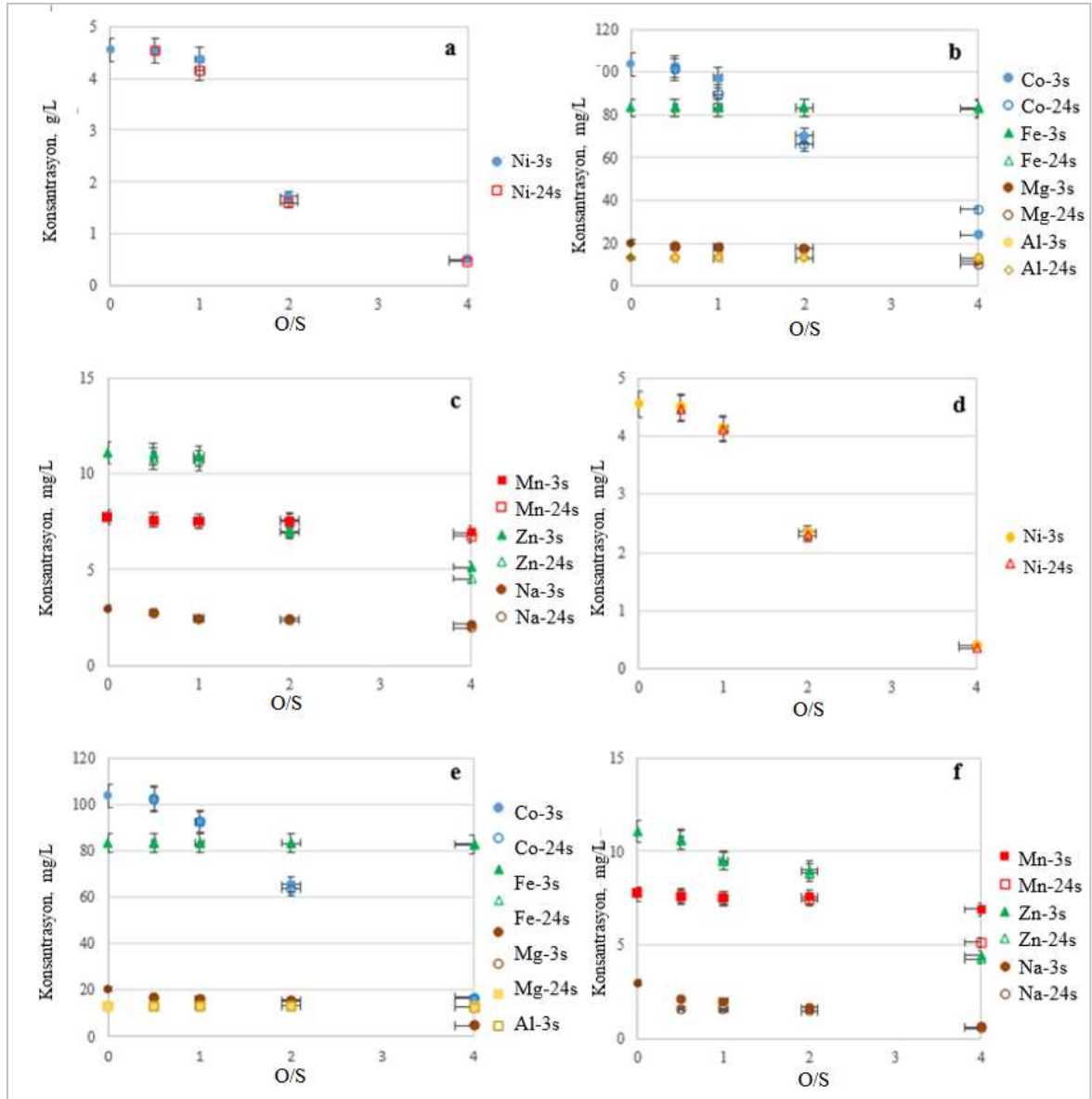
Bunlara ilave olarak katı fazda, sulu fazdaki konsantrasyondaki azalmaya kıyasla beklenenden çok daha düşük bir sodyum içeriği olduğu tespit edilmiştir. Jennsen ve ark. (2018) tarafından soğutma kristalizasyonu yapılan bir çalışmada sodyumun nikel sülfat heksahidrat kristallerinin yüzeyinde kristallenme eğiliminde olduklarından [13] bahsedilmesinden yola çıkılarak, antisolvent kristalizasyonu sonrası deney metodolojisi uyarınca elde edilen katının kurumaya bırakılmadan önce kendi antisolventi ile yıkanması işlemi yapıldığı düşünüldüğünde, yıkama sırasında sodyumun katı üründen yıkanma etkisiyle diğer safsızlıklardan daha fazla uzaklaşabilmiş olacağı ile bu durum açıklanabilmiştir.

Elde edilen kristallere ait Şekil 8.38’de yer alan XRD grafiklerine bakıldığında tüm piklerin tetragonal yapıda $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (PDF 01-070-3352) ile eşleşmekte olduğu görülmüştür. Ancak kullanılacak antisolventin aseton olarak seçilmiş olmasının bir avantajı da kristallerin mikroskop görüntülerinden elde edilen şekillerinden ileri gelmektedir. Daha dar aralıkta bir boyut dağılımına sahip ve göreceli olarak daha büyük kristaller kısa yıkama ve filtreleme süreleri sağlarken aynı zamanda ürün saflığı bakımından da daha yüksek olmaktadır. Ancak bunun aksine ince iğnemi ve plaka yapısındaki kristaller genellikle akışkanlık ve filtrelemede sorunlara neden olabilmektedir [114]. Bu bakış açısı ile Şekil 8.38’de sırasıyla aseton (9 mol/L) ve izopropanol (11 mol/L) ilavesinden sonra elde edilen kristallerin 10 kat büyütülmüş mikroskop görüntüleri değerlendirildiğinde aseton ile elde edilen kristallerin daha küresel şekillere sahipken izopropanol ilavesinden sonra elde edilen kristallerin ince ve iğne şeklinde oldukları görülmektedir. Antisolvent kristalizasyonu sırasında oluşan kristalin morfolojisinin, hem aşırı doygunluk (kristal çekirdeklenmesi ve büyümesi için itici güç) hem de solvent polariteleri ile ilgili olduğu söylenenebilmektedir [132]. Saf aseton ve izopropanol sistemleri için çözünürlük verileri karşılaştırıldığında ilgili antisolventin O/S=2 oranındaki aşırı doygunluğun (çekirdeklenme noktasında) iki sistem için de benzer olduğu görülmüştür. Dolayısıyla bu şekil farklılığı için organiklerin polariteleri kıyaslandığında daha yüksek polariteler çözücü ile kristaller arasında daha güçlü hidrojen bağları anlamına geldiği için bu etkileşimler, farklı yüzeylerde farklı büyümelere neden olabilir bu da kristalin morfolojisini etkileyebilir. İzopropanol ($P' = 3.9$) ve asetonun ($P' = 5.1$) polarite indeksleri farklıdır, bu da iki sistemdeki kristallerin farklı şekillerde oluşunu açıklayabilir [132, 133]. Bu durumda antisolvent olarak asetonun hem kristal saflığı hem de şekil açısından en iyi kristal ürün kalitesini verdiği sonucuna varılmıştır.



Şekil 8.38. Set-1'den elde edilen katılara ait XRD grafikleri aseton için a) O/A 2, b) O/A 4 ve izopropanol için, c) O/S=2 d) O/S=4

Sentetik olarak hazırlanmış olan ve safsızlık metallerini de içeren desorpsiyon çözeltisinde kullanılacak antisolventin seçimi için hem aseton hem de izopropanol ile 3 saat ve 24 saat sonra sulu fazdaki toplam Ni ve safsızlık elementlerinin konsantrasyonlarının yer aldığı veriler ise Şekil 8.39'da yer almaktadır. O/S=0 noktası çözeltideki her metalin başlangıç konsantrasyonunu temsil etmektedir. Çizelge 8.11'de ise O/S=2 ve 4'te elde edilen katılardaki safsızlıklar detaylı olarak görülebilir.



Şekil 8.39. Farklı O/S oranlarında 25°C'de antisolvent ilavesi sonrası konsantrasyonlar (a) (b) (c) aseton için ve (d) (e) (f) izopropanol için

Çizelge 8.11. O/S=2 ve O/S=4 oranlarında elde edilen katıların içerikleri ve kristalizasyon verimleri

Antisolvent	Metaller	Ni	Co	Fe	Mg	Al	Mn	Zn	Na
Aseton	O/S=2'de katı bileşimi, mg/kg	211150	2520	10	224	9	14	284	52
	% Metal	98,55	1,17	0,004	0,10	0,004	0,01	0,13	0,02
	Kristalizasyon verimi, %	61,48	32,12	0,15	14,45	0,92	2,41	33,93	23,24
	O/S=4'te katı bileşimi, mg/kg	247390	4160	0,035	0,586	0,011	0,065	0,381	0,061
	% Metal	97,90	1,65	0,01	0,23	0,004	0,03	0,15	0,02
	Kristalizasyon verimi, %	90,79	66,92	0,70	47,76	1,34	14,14	57,34	34,21
Izopropanol	O/S=2'de katı bileşimi, mg/kg	180030	2970	12	415	3	23	169	121
	% Metal	97,98	1,61	0,01	0,23	0,002	0,01	0,09	0,07
	Kristalizasyon verimi, %	48,24	34,86	0,18	24,66	0,27	3,60	18,60	49,29
	O/S=4'te katı bileşimi, mg/kg	219830	4580	40	800	26	132	368	129
	% Metal	97,31	2,03	0,02	0,35	0,01	0,06	0,16	0,06
	Kristalizasyon verimi, %	90,98	83,08	0,90	73,56	3,68	32,22	62,54	81,03

Sıvı faz ve katı faz konsantrasyonlarına göre kurulan kütle denkliğinde %3'lük hafif bir sapma mevcuttur. Hata çubukları da Şekil 8.39'a dahil edilmiştir. Katıların konsantrasyonları mg metal/kg toplam katı cinsinden, %metal içerikleri ise her bir metal için ayrı ayrı metal kütlesinin katıdaki toplam metal kütlesine oranlanması ile hesaplanarak sunulmuştur. Kristalizasyon verimleri ise her ne kadar kütle denkliği kurulurken dikkate alınsa da hem düşük metal konsantrasyonları hem de seyrelme oranları etkisi ile gelebilecek olası hataların payı daha büyük olabileceği düşünüldüğünden çözüldürüldükten sonra analiz edilip konsantrasyonları hesaplanan katı fazlar baz alınarak, katıdaki metal kütlesinin başlangıçtaki desorpsiyon çözeltisi içerisindeki metal kütlesine oranlanması ile hesaplanmıştır. Bunlara ek olarak süzme sonrasında katının kendi antisolventi ile yıkanması esnasında da bazı metal kayıpları olabilmektedir. Kalan sıvıdaki toplam nikel konsantrasyonları, %10'luk bir farkla, aseton veya izopropanol ilavesinden sonra aynı O/S oranında 24 saat sonra ölçülen saf nikel çözeltisi ile yapılan çözünürlük deneyleri sonuçlarına yakındır. Desorpsiyon çözeltisindeki safsızlık elementlerinin varlığı nedeniyle

sistemin kimyasal özelliklerini etkileyen bu hafif sapmalar kabul edilebilir görülmüştür. Çizelge 8.11’de görülebileceği üzere, benzer verimler için ($O/S=4$ oranında) izopropanole kıyasla aseton ilavesinden sonra ürünlerdeki nikelin saflığı daha yüksektir. Aseton sisteminde $O/S=2$ oranında hem verim hem de katının saflığı daha yüksektir. Hedeflenen ürün batarya kalitesinde yüksek kaliteli bir nikel sülfat heksahidrat ürünü elde etmek olduğu için aseton daha iyi bir seçenek olarak görülmektedir. Devamındaki parametrik çalışmalar aseton kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

8.3.2. Antisolvent besleme hızı etkisi

Aseton ile devam edilen parametrik çalışmalardan besleme hızı etkisinin incelendiği çalışmalarda aseton eklemesinin hız kontrollü olarak yapılmasının elde edilen kristalde sodyum dışındaki tüm safsızlıkların oranında bir azalmaya yol açtığı görülmüştür. Tüm asetonun tek seferde eklenmiş olduğu Deney A ile karşılaştırılmak üzere elde edilen veriler Çizelge 8.12’de verilmiştir.

Aseton eklemesinin hız kontrollü olarak yapılmasının elde edilen kristalde sodyum dışındaki tüm safsızlıkların oranında bir azalmaya yol açtığı görülmektedir. Sonuçlar, Co, Fe, Mg, Al, Mn ve Zn’nin ekleme hızı ile kontrol edilerek katı faz kristal kafesine kısmen dahil olduklarını göstermektedir. Özellikle Fe ve Al gibi +3 değerlikli olan metaller açısından daha olumlu bir etki görüldüğü söylenebilir. Sodyumun ise katı fazda kinetik olarak kontrol edilebilen bir şekilde değil yüzeyde adsorbe olarak kristal kafesine dahil olduğu düşünülmüştür. Ayrıca hız kontrollü aseton ilavesi görece daha büyük ve düzgün şekilli kristaller elde edilmesini sağlamıştır. Ancak ekleme hızı 10 mL/dk’dan 5 mL/dk’ya düşürüldüğünde çarpıcı bir farklılık görülmemiştir. Çekirdeklenme sırasında antisolvent ekleme hızının düşürülerek sonrasında tekrar artırılması Deney D’de olduğu gibi Deney E’de de safsızlıkların kristalizasyon verimlerinde artışa neden olmuştur. Hatta Deney E’de ÇN’den daha öncesinde ($O/S=1,25$) aseton ekleme hızının düşürülmesi nikelin çekirdeklenme davranışı açısından da daha olumlu sonuçlar verirken kristalde daha az safsızlık gözlenmiştir.

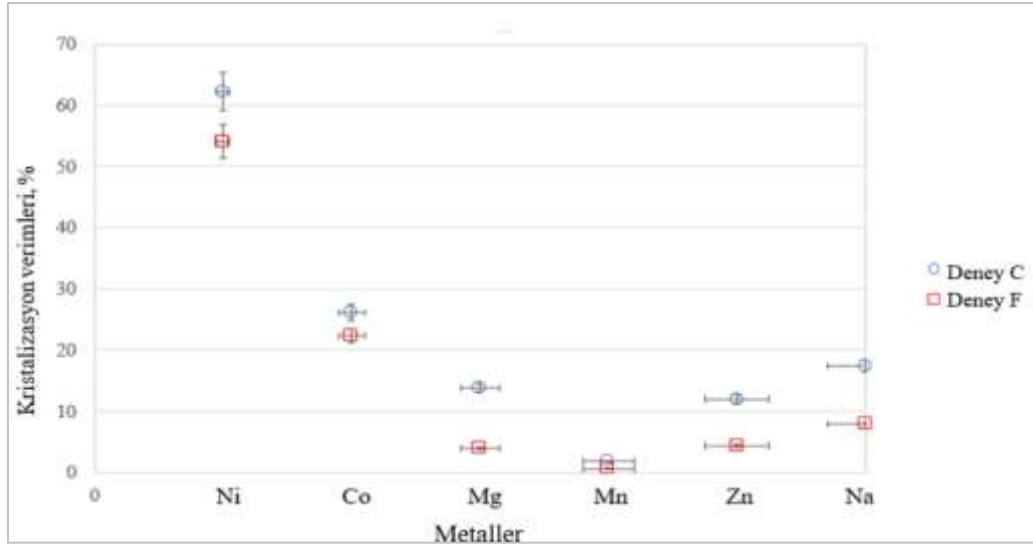
Çizelge 8.12. Farklı hızlarda aseton ilavesi sonrası kalan çözelti konsantrasyonları, kristalizasyon verimleri ve katı faz bileşimleri

Deney	Metaller	Ni	Co	Fe	Mg	Al	Mn	Zn	Na
A	Kalan çözelti kons., mg/L	1710	70	83	18	13	8	8	2
	Kristalizasyon verimi, %	61,68	32,41	0,14	14,79	0,92	2,40	30,68	23,15
	Katı bileşimi, mg/kg	217191,43	2602,40	9,05	234,52	9,38	14,33	263,34	53,56
	% Metal	98,55	1,18	0,004	0,106	0,004	0,007	0,119	0,024
B	Kalan çözelti kons., mg/L	1637	63	80	12	12	8	8	3
	Kristalizasyon verimi, %	62,48	31,26	-	13,97	-	2,33	25,92	23,47
	Katı bileşimi, mg/kg	221231,13	2530,04	-	218,12	-	9,21	122,71	82,15
	% Metal	98,88	0,95	0	0,082	0	0,003	0,046	0,031
C	Kalan çözelti kons., mg/L	1681	62	82	16	12	8	8	4
	Kristalizasyon verimi, %	62,10	31,37	-	13,67	-	1,38	14,26	19,97
	Katı bileşimi, mg/kg	222048,19	2542,25	-	183,68	-	8,78	117,37	77,53
	% Metal	98,89	0,95	-	0,082	-	0,003	0,045	0,031
D	Kalan çözelti kons., mg/L	1690	65	80	12	12	5	9	3
	Kristalizasyon verimi, %	61,94	26,31	-	5,18	-	0,85	5,73	11,88
	Katı bileşimi, mg/kg	222832,12	2067,02	-	69,18	-	4,19	56,05	42,41
	% Metal	99,01	0,92	-	0,03	-	0,002	0,02	0,02
E	Kalan çözelti kons., mg/L	1620	76	79	17	12	7	5	3
	Kristalizasyon verimi, %	63,27	23,73	-	4,72	-	0,86	5,21	7,06
	Katı bileşimi, mg/kg	222844,35	1902,09	-	64,76	-	4,40	43,25	42,05
	% Metal	99,09	0,85	-	0,03	-	0,002	0,02	0,02

8.3.3. Antisolvent konsantrasyonu etkisi

Antisolvent kristalizasyonunun %100 aseton ilavesiyle gerçekleştirildiği çalışmalar, suyla seyreltilerek hacimce %80 olarak hazırlanmış olan aseton çözeltisinin kullanılmasıyla kıyaslandığında seyreltik aseton kullanımının nikelin kristalleşme verimlerinde azalma olmasına rağmen, diğer safsızlıkların verimlerindeki azalmanın, kütleye diğer safsızlıklara göre daha büyük bir paya sahip olduğu için nikelin katıda oransal olarak artışı sağladığı görülmüştür. Diğer bir deyişle, düşük verimle de olsa %100 aseton ile elde edilen nikel sülfata kıyasla nispeten daha yüksek saflıkta nikel içeriğine sahip bir kristal elde edilmiştir.

Çekirdeklenme süresince %80 (v/v) asetonun kullanıldığı Deney F'ye ait sonuçlar %100 aseton kullanılan Deney C referans deneyi ile karşılaştırıldığında, Şekil 8.40'tan görülebileceği gibi, genellikle kristalizasyon verimlerinde bir düşüşe sebep olmuştur. Fe ve Al için kristalleşme görülmediği için grafiğe ve sayısal değerlerin yer aldığı Çizelge 8.13'e dahil edilmemiştir.



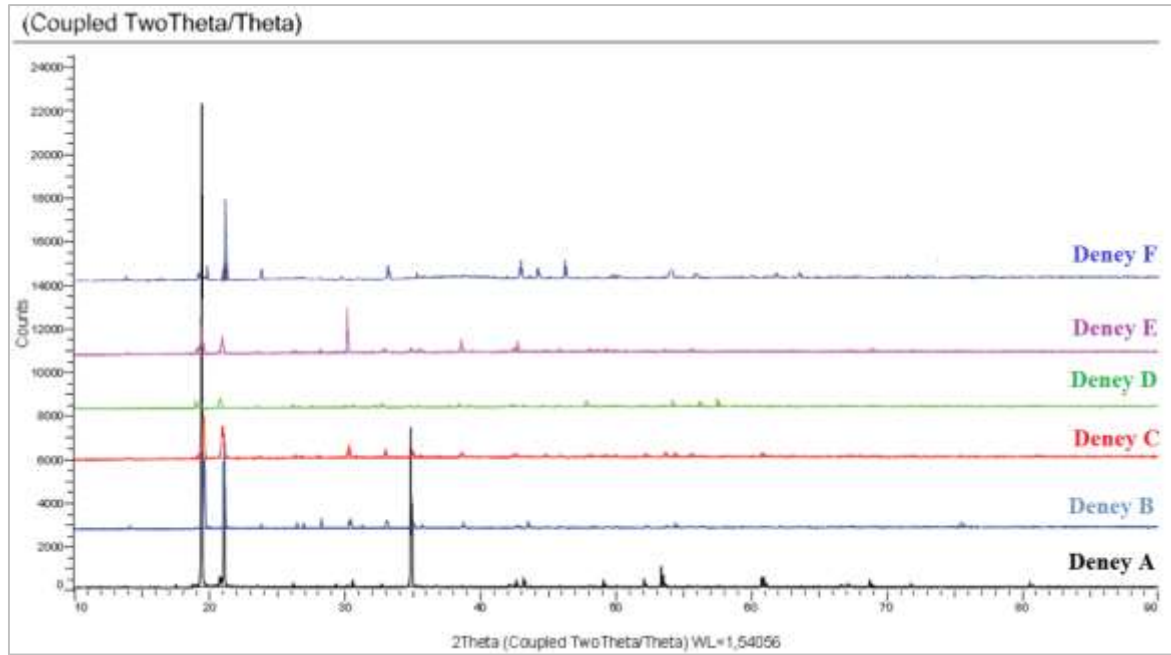
Şekil 8.40. Çekirdeklenme sırasında seyreltik aseton kullanım etkisi

Çizelge 8.13. Seyreltik aseton ilavesi sonrası kalan çözelti konsantrasyonu, kristalizasyon verimleri ve katı faz bileşimi

Deney	Metaller	Ni	Co	Fe	Mg	Al	Mn	Zn	Na
F	Kalan çözelti kons., mg/L	1505	75	80	12	9	5	9	3
	Kristalizasyon verimi, %	54,06	22,37	-	3,88	-	0,61	4,36	7,88
	Katı bileşimi, mg/kg	222912,00	2014,33	-	59,35	-	3,44	48,87	32,25
	% Metal	99,04	0,89	-	0,03	-	0,002	0,02	0,01

Verimdeki düşüklüğün sebebi aseton ile birlikte ortama ilave su da girdiğinden çözünürlüğün artması ve dolayısıyla kristallenen metal miktarının da buna bağlı olarak azalmasıdır. Genel olarak, antisolventin seyreltilerek eklenmesinin lokal aşırı doygunluğu sönmüleme etkisinin, antisolvent besleme hızının kontrol altına alınması ile de sağlanabildiği ve hemen hemen benzer sonuçlar görülebilmesi, verim düşüklüğü dezavantajı dolayısıyla seyreltik antisolvent eklenmesinin tercih edilmemesine sebep olmuştur.

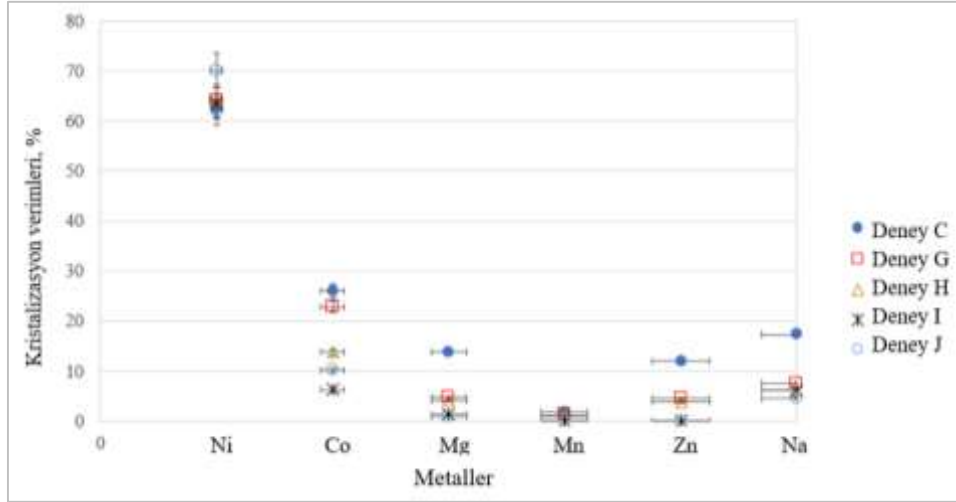
Asetonun kontrollü besleme hızı ve seyreltik olarak eklenmesi (Deney B, Deney C, Deney D, Deney E ve Deney F) neticesinde elde edilen kristallere ait XRD pikleri ile tüm asetonun birden eklendiği karşılaştırma deneyine (Deney A) ait XRD pikleri birlikte Şekil 8.41’de verilmiştir. Tüm grafiklerin tetragonal yapıda $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (PDF 01-070-3352) ile eşleştiği görülmüştür.



Şekil 8.41. Farklı koşullarda aseton eklenen deneylerden elde edilen katılara ait XRD grafikleri

8.3.4. Çekirdek ekleme etkisi

Kristalizasyon proseslerinde hem süreç hızlandırma hem de daha kaliteli ürün eldesi amacıyla kullanılan çekirdek ilavesi yöntemi desorpsiyon çözeltisinde gerçekleştirilen antisolvent kristalizasyonu çalışmalarında da kristaldeki nikel oranını artırmış ve safsızlıkların azalması yönünde etkin rol oynamıştır. Bununla birlikte, çekirdeğin ortama eklendiği O/S oranı ÇN’na yaklaştıkça safsızlıkların kristaldeki oranı arttığı tespit edilmiştir. Elde edilen değerler Şekil 8.42’de grafikte sunulmuş ve grafiğe ait veriler ise Çizelge 8.14’te verilmiştir.

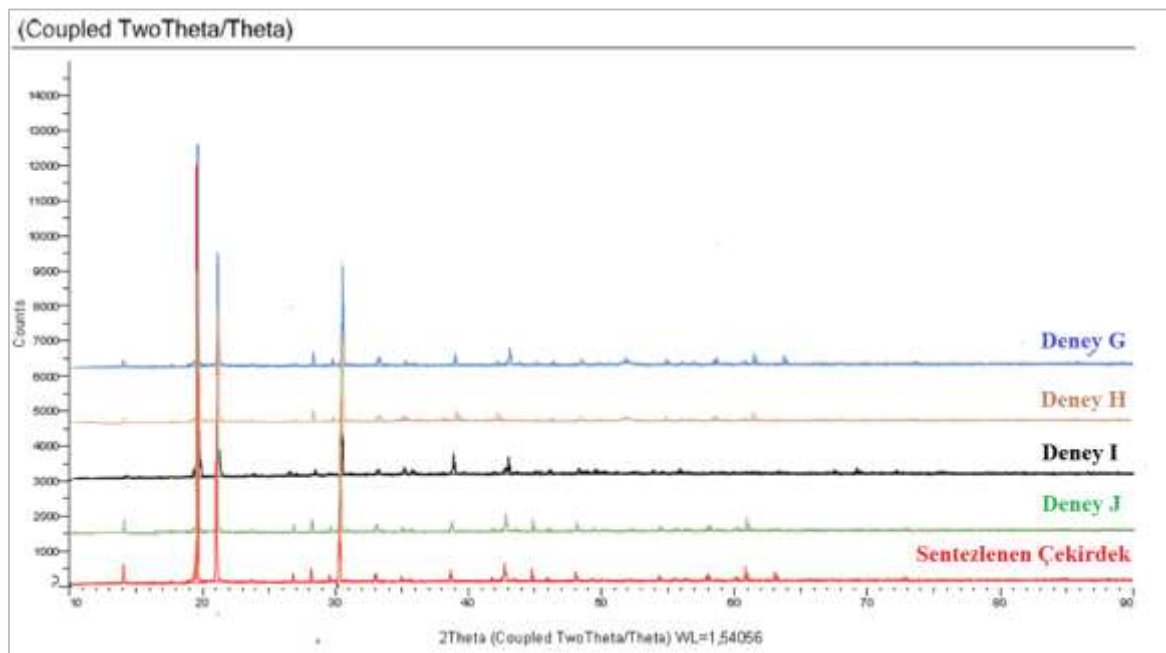


Şekil 8.42. Çekirdek ekleme etkisi

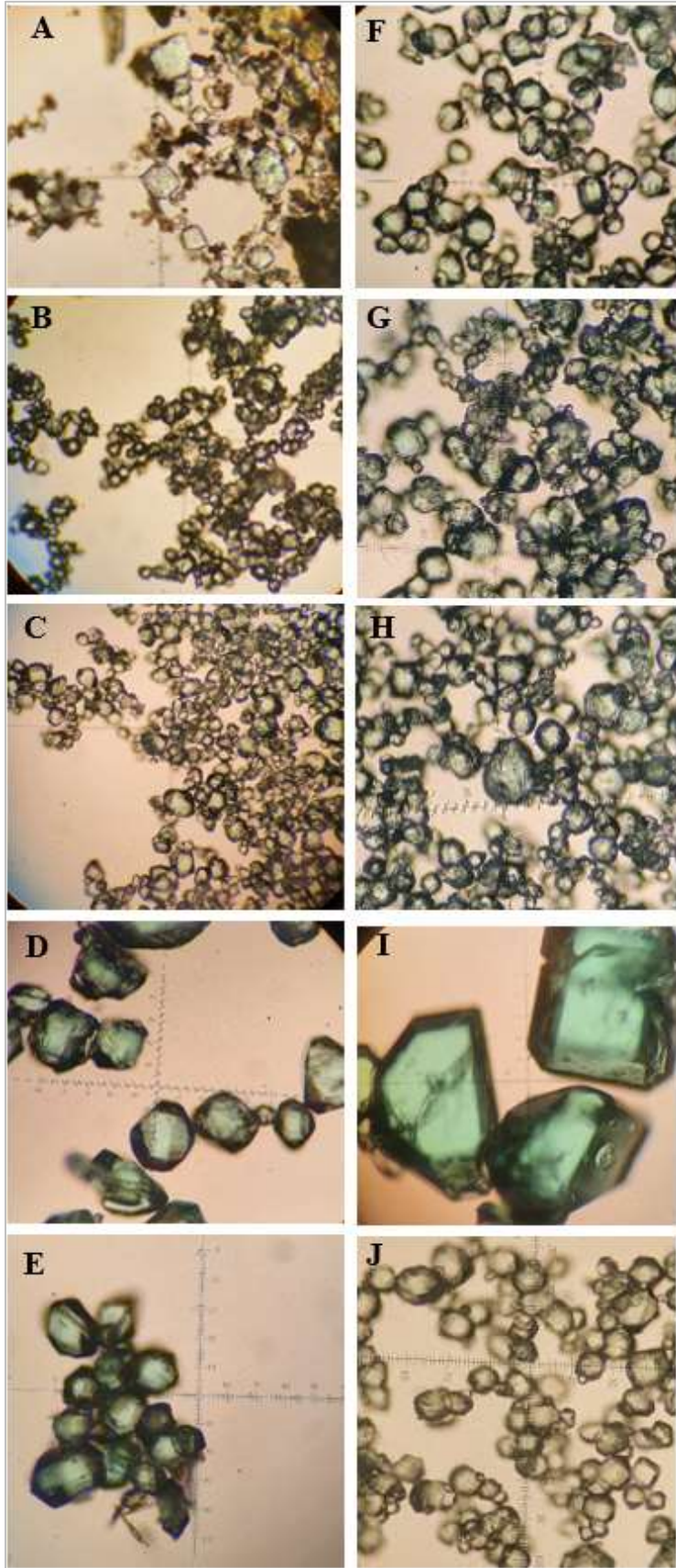
Bu durumda, O/S=1,25, Deney I ve Deney J’de olduğu gibi çekirdeğin eklenmesi için uygun bir nokta olarak kabul edilmektedir. Bu deneylerde elde edilen kristallerde mangan ve çinko tespit edilemezken, kobaltın kristalleşmesinin de önemli ölçüde azaltılabildiği görülmektedir. Şekil 8.43’te elde edilen kristallerin XRD pikleri kıyaslandığında oluşan fazların tetragonal yapıda $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (PDF 01-070-3352) ile eşleştiği görülmüştür. Kullanılan çekirdeğin oranının elde edilmesi hedeflenen kristal kütlesinin %10’undan %100’üne çıkarılması ile ise kristalde nispeten daha düşük safsızlıklar tespit edilmesine rağmen, Deney I ve Deney J katıları arasında çarpıcı bir içerik farkı olmadığı, en belirgin farkın kristal şekillerinde olduğu görülmüştür. Daha büyük kristallerin filtrasyon açısından getireceği kolaylık düşünüldüğünde Şekil 8.44’te elde edilmiş olan tüm kristallere ait görsellere bakıldığında, Deney I ile elde edilen kristallerin hem içerik hem de şekil bakımından ekonomik ve endüstriyel olarak talepleri karşılayacak kalitede olduğu söylenebilir.

Çizelge 8.14. Çekirdek ilavesi sonrası kalan çözelti konsantrasyonu, kristalizasyon verimleri ve katı faz bileşimi

Deney	Metaller	Ni	Co	Fe	Mg	Al	Mn	Zn	Na
G	Kalan çözelti kons., mg/L	1425	78	80	16	12	6	10	6
	Kristalizasyon verimi, %	64,04	22,79	-	4,72	-	1,24	4,47	7,57
	Katı bileşimi, mg/kg	222973,80	1575,81	-	55,85	-	5,50	32,00	38,91
	% Metal	99,24	0,70	-	0,02	-	0,002	0,01	0,02
H	Kalan çözelti kons., mg/L	1588	87	80	17	12	6	10	6
	Kristalizasyon verimi, %	64,01	13,87	-	4,08	-	1,03	3,92	6,11
	Katı bileşimi, mg/kg	223035,11	1002,22	-	50,43	-	4,78	29,29	32,81
	% Metal	99,50	0,45	-	0,02	-	0,002	0,01	0,01
I	Kalan çözelti kons., mg/L	1446	94	80	17	12	6	11	6
	Kristalizasyon verimi, %	63,57	6,25	-	1,37	-	-	-	6,15
	Katı bileşimi, mg/kg	223162,32	435,10	-	16,30	-	-	-	31,81
	% Metal	99,78	0,19	-	0,01	-	-	-	0,01
J	Kalan çözelti kons., mg/L	1321	92	80	17	11	7	10	7
	Kristalizasyon verimi, %	70,07	10,19	-	0,83	-	-	-	4,51
	Katı bileşimi, mg/kg	223155,22	389,67	-	5,45	-	-	-	12,81
	% Metal	99,82	0,17	-	0,002	-	-	-	0,01



Şekil 8.43. Çekirdek ilavesi yapılan deneylerden elde edilen katılara ait XRD grafikleri



(Büyütme oranı 10 kattır)

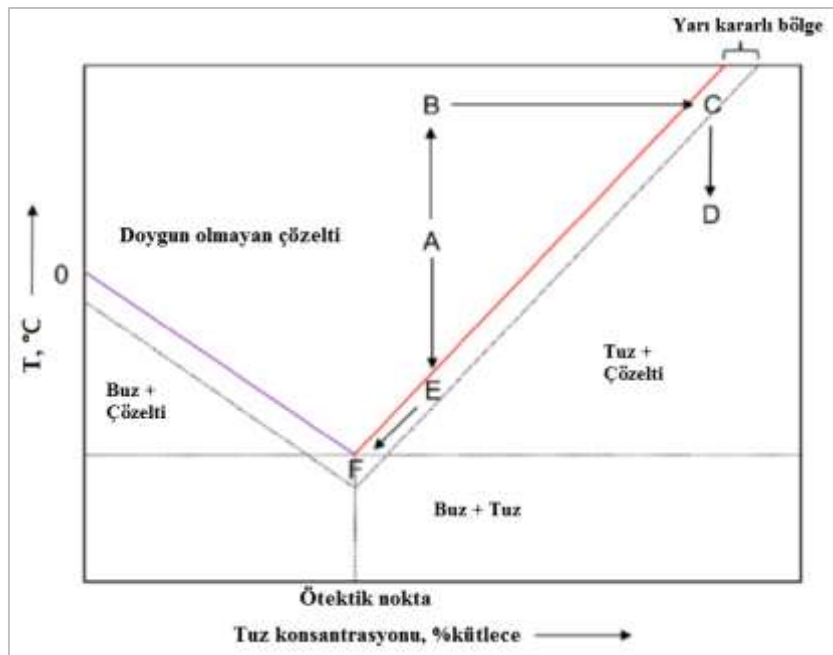
Şekil 8.44. Elde edilen katılara ait optik mikroskop görüntüleri

8.3.5. Antisolvent kristalizasyonunu diğer kristalizasyon yöntemleri ile karşılaştırılması

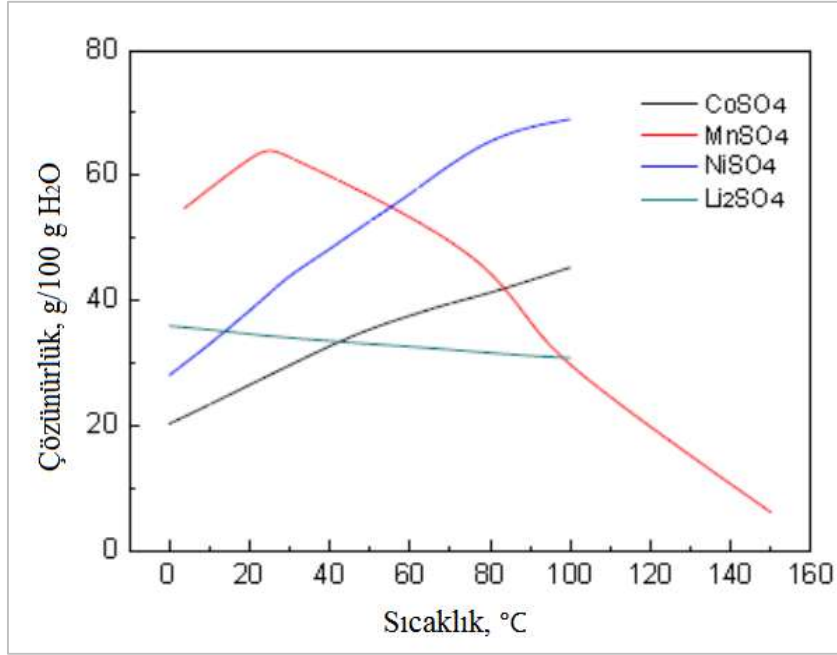
Öncelikle çöktürme ve kristallenme terimleri arasındaki temel ayrımın genellikle işlemin hızına ve elde edilen katı parçacıkların biçimine dayandığından bahsedilmelidir. Kristallenme işlemi, sıvı fazdan kristal yapılı katıların oluşması halidir. Çöktürme ise çok yüksek aşırı doymunluk koşulları altında bir sıvı fazdan katıların oluşması halidir. Oluşan katılar kristal olmak zorunda değildir amorf yapılara da sahip olabilirler. Çöktürme genellikle, çözeltiye eklenen reaktifler ile çözeltideki maddeler arasında gerçekleşen kimyasal reaksiyonlara bağlıdır ve bu noktada oluşan ürünler oldukça düşük çözünürlüğe sahip olur. Aşırı doymunluğun oluşturmuş olduğu itici kuvvet ve ürün oluşumuna dayalı olarak kristalizasyon ve çöktürme işlemlerini örneklendirmek gerekirse nadir toprak metallerine ait iyonların CO_3^{2-} ile reaksiyonu sonrası nadir toprak karbonatları olarak çökmeleri kimyasal bir reaksiyon içerirken [133], nadir toprak elementlerinin sulu sülfatlarının antisolvent kristalizasyonu ile eldesi fiziksel bir değişim içerir [113]. Ancak çöktürme ve kristallenmenin ortak kuralı, çekirdeklenme ve çekirdeğin büyümesi için itici güç ve gerekli ön koşul olan aşırı doymunluğun elde edilmesidir. Hidrometalurjik uygulamalarda, kimyasal reaksiyonla çöktürme işlemi yaygındır. Çöktürme işlemi ile hem amorf hem de kristal ürünler elde edilebilir. Ancak bu tez çalışmasının da hedeflerinden olan batarya endüstrisine hizmet edebilecek saflıkta nikel sülfat eldesi için kristalizasyon yöntemi, çöktürme işlemlerine kıyasla daha saf ve seçimli kristallerin elde edilebilme imkanı sunar. Aşırı doymunluk oluşturma yöntemlerine göre kristalizasyon uygulamaları Çizelge 8.4'teki [134] şekilde sınıflandırılabilir ve örneklendirilebilir. Çizelge 8.4'te yer alan yöntemlerden endüstride geleneksel ve yaygın kristal eldesi yöntemi olarak kullanılan buharlaştırarak kristalizasyon yönteminden bahsedilecek olursa, bu yöntem ile Şekil 8.45'te [134] de görüleceği üzere çıkılan yüksek sıcaklıkların bir sonucu olarak görece hızlı kristal büyüme oranları elde edilebilir ancak bu durum enerji verimliliği bakımından düşüktür. Şayet çözünmüş vaziyetteki maddenin çözünürlüğü, sıcaklık ile doğru orantılı bir davranış sergiliyorsa, buharlaşmayı her zaman verimi düşük maliyetle önemli ölçüde artırabilen bir soğutma işlemi takip eder. Şekil 8.46'da lityum iyon bataryaların başlıca katot malzemelerinden olan LiSO_4 , NiSO_4 , CoSO_4 ve MnSO_4 'ın sıcaklığa karşı çözünürlük grafiklerine [135] bakıldığında, nikel ve kobalt için buharlaştırma sonrası bir soğutma işlemi gerekir ve kristaller sülfat hidrat olarak oluşur.

Çizelge 8.15. Aşırı doymuluk oluşturma yöntemlerine göre kristalizasyon uygulamaları

Kristalizasyon Uygulamaları		Uygulama Örnekleri
Buharlaştırarak kristalizasyon	Atmosferik basınç altında	$(\text{NH}_4)_{10}(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42})4\text{H}_2\text{O}$ eldesi için buharlaştırarak kristalizasyon
	Vakum altında	Tuzlu sudan tuz kristalizasyonu
Soğutarak kristalizasyon	Çözünen madde kristalizasyonu	Yüksek tuzlu endüstriyel atık suyun soğutulmasıyla sodyum sülfatın kristalizasyonu
	Dondurarak kristalizasyon	Atık sulardan su geri kazanımı
	Ötektik dondurma kristalizasyonu	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ veya $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonu
Çözücü yer değiştirme kristalizasyonu	Tuz içerikli kristalizasyon	KOH eklenerek K_2CrO_4 kristalizasyonu
	Antisolvent kristalizasyon	Etanol eklenerek $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$ kristalizasyonu
Reaktif kristalizasyon/çöktürme	Heterojen reaksiyon	Sülfürik asit bazlı çözeltilerin kireç veya kireçtaşı ile nötralizasyonu ile alçıtaşının kristalizasyonu
	Homojen reaksiyon	Atık sudan akışkan yataklı homojen kristalizasyon ile PbCO_3 'ün kristalizasyonu
Hidrotermal kristalizasyon	-	150°C üzerinde skorodit ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) kristalizasyonu
Membranlı distilasyon kristalizasyon	-	Deniz suyunun tuzdan arındırılması



Şekil 8.45. İkili tuz-su sisteminin faz diyagramı



Şekil 8.46. Li₂SO₄, NiSO₄, CoSO₄ ve MnSO₄'ın sudaki çözünürlük eğrileri

Klasik kristalizasyon yöntemlerinin görece enerji yoğun prosesler olmaları ile hidrometalürjide günden güne önem kazanan kristal metal tuzlarının farklı elde edilme yöntemleri ile ilgili araştırmalar da artmaktadır. Tez çalışmasında araştırmaya değer görülerek kristal eldesi için seçilen yöntem de buharlaştırmayı müteakip soğutma ile kristalizasyon yöntemine kıyasla daha az enerji gereksinimi olan, alkol, keton gibi kristalizasyona yardımcı olan organik ajanın geri kazanımının mümkün olması ve ajanın çeşitli ilave yöntemleri ile kristal eldesinde seçimliliğin sağlanabiliyor olması dolayısıyla antisolvent kristalizasyonu yöntemi olmuştur.

Antisolvent kristalizasyonu, çözünen maddenin çözünürlüğünü azaltmak, ortamda aşırı doymunluk oluşturmak ve böylece hedeflenen tuzları kristalleşmeye zorlamak için suyla karışabilen bir organik çözücünün ortama eklenmesine dayanır [136]. Bir çözücünün bir iyonu çözme yeteneği, çözücünün dielektrik sabiti (ϵ) ile açıklanabilir. Dielektrik sabiti, bir maddenin polarize edilebilirliğinin bir ölçüsüdür. İlave edilen çözücünün dielektrik sabiti suyunkinden düşükse, sudaki çözünmüş haldeki maddenin çözünürlüğü azalır [117]. Antisolvent kristalizasyonu ortam sıcaklıklarında yüksek kristalizasyon verimleri gerçekleştirilebildiği için enerji tasarrufu sağlayan ve oldukça güvenli görülen bir kristalizasyon yöntemidir. Bunun yanı antisolvent kristalizasyonu için klasik kristalizatörlere göre daha basit ekipmanlar gereklidir. Ancak antisolvent kristalizasyonunun büyük hacimlerde çalışılması için büyük boyutlu ekipmanlar ilave yatırım maliyetleri,

kristalizasyondan sonra antisolventin geri kazanılması gerekliliği ise işletme maliyetleri arasında değerlendirilmesi gerekmektedir [137]. Üründe herhangi bir kirliliğe sebep olacak çöktürme/kristallendirme ajanı kullanılmadığından genellikle bu yöntem yaygın olarak ilaç üretimi endüstrilerinde kullanılmaktadır. Bu yöntemin hidrometalurjideki ilk uygulamaları Cohen ve ark. (1987) bakır elektrolit çözeltilerinden nikel sülfat kazanımı hakkındaki çalışmaları üzerine olmuştur [138]. Bunu Moldoveanu ve Demopoulos'un (2015) çeşitli sülfat ve klor formdaki metallerin bakır elektrolit çözeltilerinden kazanımı ile ilgili çalışmaları takip etmiştir. İzopropanolün ortam koşullarında birçok metal sülfat için %90 üzerinde kristalizasyon verimi sağladığı fakat klorlü sistemler için uygun olmadığı raporlanmıştır [79]. Kaya ve ark. (2018) solvent ekstraksiyonu sonrası elde edilen amonyum skandiyum florür sıyırma çözeltisinden antisolvent kristalizasyonu yöntemi ile skandiyum kazanımı üzerine çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada ise etanol, methanol, aseton veya isopropanol ile %98 üzerinde kristalizasyon verimi elde edilebilmiştir [111]. Daha yakın tarihte ise Korkmaz ve ark. (2020) nikel metal hidrür batarya atıklarının liç sıvılarından nadir toprak elementlerinin kazanımı üzerine çalışmalar yapmıştır [113]. Genel olarak inorganik prosesler, atık su arıtımı ve hidrometalurjide antisolvent kristalizasyonu için birçok potansiyel uygulama olmasına rağmen, yalnızca sınırlı veri ve az sayıda çalışma rapor edildiğinden ve bu çalışmalar yalnızca belirli sistemler için olduğundan, bu yöntem ile ilgili daha sistematik çalışmalara ihtiyaç olduğu görülmüştür.

Gerçekleştirilen çalışmalar neticesinde yapılan seçimler doğrultusunda basit enerji hesaplamaları ile antisolvent kristalizasyonu yönteminin klasik buharlaştırma sonrası soğutma kristalizasyonu yöntemine karşı avantaj durumu 1 kg nikel sülfat kristali eldesi için gereken toplam enerjiler bakımından incelenmiştir. Bu inceleme iyon değişimi sonrası kristalizasyon işlemi uygulanacak olan pH değeri 0.5 ve 4.5 g/L Ni ihtiva eden çözeltide antisolvent kristalizasyonu kullanılan asetonun geri kazanımı için gereken enerji ile klasik buharlaştırma-soğutma ile kristalizasyonu kullanımında gereken enerjinin bir kıyaslamasıdır. Hesaplamanın detayları aşağıda adım adım yer almaktadır. Hesaplamalarda kullanılan önemli veriler ise Çizelge 8.5'te yer almaktadır. Geleneksel buharlaştırma-soğutma yöntemiyle kristalizasyon ile $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ eldesinde 20°C'de olduğu kabul edilen 4,5 g/L Ni içeren 32 L iyon değişimi sonrası çözeltinin Şekil 8.11'deki A-B-C-D yolu izlenerek 80°C'ye getirilip hacminin 1 L olana dek buharlaşma işlemine tabi tutulmasının ardından 20°C'ye soğutularak nikel sülfat kristallerinin eldesi için gerekli enerjinin hesaplanması planlanmıştır.

Çizelge 8.16. Kristalizasyon için gerekli enerji hesaplamalarında kullanılan önemli veriler

Veri adı	Veri
20°C’de NiSO ₄ .6H ₂ O çözünürlüğü, g/L ^I	444
20°C’de Ni içeriği, g/L ^{II}	99
80°C’de NiSO ₄ .6H ₂ O çözünürlüğü, g/L ^I	645
80°C’de Ni içeriği, g/L ^{II}	144
Suyun gizil ısı değeri L, J/g	2260
Besleme çözeltisi özkütlesi ρ, g/L ₀ ^{III}	1175
Besleme çözeltisi (4,5 g/L Ni) ısı kapasitesi Cp ₀ , J/g.K ^{IV}	4,115
80°C’ye ısıtılarak konsantre edilen besleme çözeltisi (144 g/L Ni) ısı kapasitesi Cp ₁ , J/g.K ^{IV}	3,90
Aseton özkütlesi ρ, g/L ^V	784
Aseton ısı kapasitesi, Cp ₂ , J/g.K ^V	2,15
Aseton kaynama noktası, °C ^V	56,05
Aseton gizil ısı L _a , J/g ^{VI}	518
Suyun 56°C’deki buharlaşma entalpisi hf _g , J/g ^{VII}	2369
Antisolvent kristalizasyonu verimi, % ^{III}	63,5
Antisolvent/Besleme çözeltisi hacim oranı, L/L ^{III}	2
Antisolvent+Besleme çözeltisi ısı kapasitesi Cp _{çöz.} , J/g.K	1,66

^I[129]^{II}NiSO₄.6H₂O içerisinde %22.33 Ni içerdiği kabulü ile hesaplanmıştır.^{III}Antisolvent kristalizasyonu çalışmalarından kütle ve hacim ölçümleri ile deneysel olarak hesaplanmıştır.^{IV}[139]^V[140]^{VI}[141]^{VII}[142]

Şekil 8.45’teki A-B-C-D yolu için gerekli olan enerji Eş.8.2’ye göre [143] hesaplanmıştır.

$$Q = m_0 Cp_0 \Delta T + m_0 L_0 + m_1 Cp_1 \Delta T \quad (8.2)$$

A-B yolu için gerekli olan enerji bu değerler yerine konulduğunda 9.284.342 J (=9,28 MJ) olarak hesaplanmıştır. Sıcaklığı 80°C’ye ulaşmış olan 32 L çözeltinin hacminin 1 L’ye inene dek yapılacak buharlaştırma işleminde ortamdan yaklaşık 31 L suyun uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu işlem için gerekli olan enerji ise 70.060.000 J (=70,06 MJ) olarak bulunmuştur. 31 L suyun buharlaştırılmasının ardından konsantre hale gelmiş olan 80°C’deki 1 L çözeltinin (Toplamda 37,6 kg olan çözeltiden 31 kg suyun uzaklaşması sonrası kalan çözelti kütlesi 6,6 kg) sıcaklığının 20°C’ye düşürülebilmesi için harcanması uzaklaşması gereken enerji ise -1.545.192 J (= -1,54 MJ) olarak hesaplanmıştır. Toplamda A-B-C-D yolunun tamamlanması için gereken *enerji ihtiyacının 77,80 MJ* olduğu belirlenmiştir. Bu işlem sırasında 144 g Ni ihtiva eden 32 L’lik besleme çözeltisinin 80 °C’ye

ısıtılarak 1 L'ye kadar konsantre edilmesi ve 144 g/L Ni ihtiva eden bir çözelti haline getirilmesi sağlanmıştır. Bu çözelti 20°C'ye soğutulduğunda ise bu sıcaklıktaki çözünürlük kısıtı da göz önünde bulundurulduğunda elde edilebilecek kristal 45 g Ni ihtiva edecek olup, 201 g $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'a denk gelmektedir. Bu durumda 1 g $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ başına 0,39 MJ, 1 kg $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ başına ise 387,06 MJ enerji gerektiği teorik hesaplamalardan elde edilmiştir.

Hesaplamaların benzer yaklaşım ile antisolvent kristalizasyonundan elde edilen veriler doğrultusunda yapılması için 32 L besleme çözeltisi baz alınmıştır. Belirlenen çalışma koşullarına göre besleme çözeltisinin hacimce 2 katı kadar aseton ilavesi ile %63,5 verim ile $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kristallerinin eldesinin gerçekleştiği bu yöntemde benzer şekilde 144 g Ni ihtiva eden çözeltiden elde edilen 91,44 g Ni 409,5 g $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'a denk gelmektedir. Burada kristalizasyon işlemi sırasında ilave bir ısı enerjisi gereksinimi olmadığından yalnızca asetonun geri kazanımı dikkate alınmıştır. Aseton ortama eklendikten sonraki ısı kapasitesi ise Eş.8.3'e göre hesaplanarak 1,66 J/g.K bulunmuştur.

$$Cp_{\text{çöz}} = \frac{Cp_0 m_{\text{çöz}} + Cp_{\text{aseton}} m_{\text{aseton}}}{m_{\text{çöz}}} \quad (8.3)$$

Eş.8.4'e göre çözelti içerisindeki 64 L (=50,17 kg) asetonun distilasyonu için Şekil 8.11'deki benzer yol izlenerek önce asetonun kaynama sıcaklığı olan 56,05 °C'ye getirilmesi, çözeltinin ihtiva ettiği asetonun ortamdan tamamen uzaklaşması ve 56,05°C'de asetonun ortamdan uzaklaştırılması sırasında buharlaşan su da dikkate alınarak gereken ısı enerjisi hesaplanmıştır. Distilasyon kolonundan geçirilen sudaki ısınma ihmal edilmiştir.

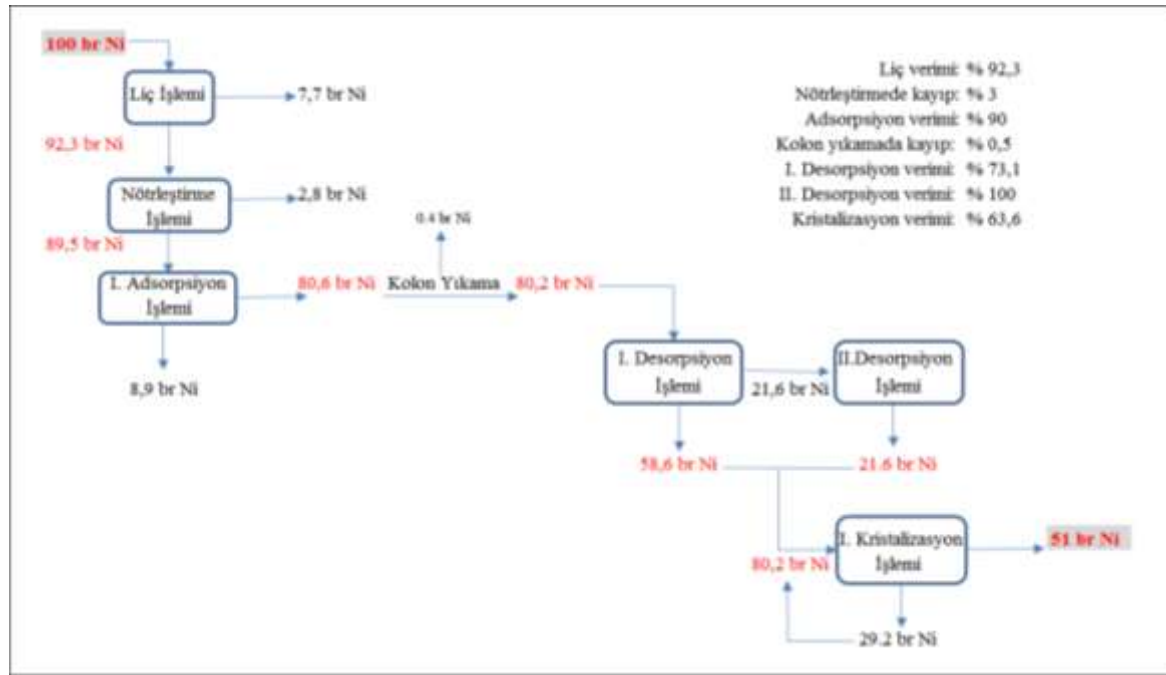
$$Q = m_{\text{çöz}} Cp_{\text{çöz}} \Delta T + m_{\text{aseton}} L_a + m_{\text{su}} h_{fg} \quad (8.4)$$

Bu hesaplama göre toplamda 107.044.661 J (=107,04 MJ) enerji gereksinimi ortaya çıkmaktadır. Elde edilen kristal göz önünde bulundurulduğunda ise 1 kg $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ başına ise 261,72 MJ enerji gerektiği teorik hesaplamalarda görülmektedir. Yapılan teorik hesaplamalar göstermiştir ki sabit basınç kabulü ile 1 kg $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ başına buharlaştırma-soğutma yöntemiyle kristalizasyon aşamasında 387,06 MJ enerji gereksinimi varken, antisolvent kristalizasyonu yönteminin oda koşullarında hızlıca gerçekleşmesi ve yalnızca asetonun geri kazanımından ileri gelen enerji gereksinimi 261,72 MJ olmaktadır. Böylece antisolvent kristalizasyonu yöntemiyle 1,5 kat daha az enerji tüketimi ile batarya endüstrisine hizmet edecek kalitede nikel sülfat kristali elde edebilmek mümkündür. Bu tez

çalışmasında da olduğu gibi özellikle düşük konsantrasyonda nikel içeren çözeltiler için geleneksel buharlaştırma-soğutma kristalizasyonu, enerji gereksiniminin büyük oranda ortamdaki suyun buharlaştırmasından kaynaklandığı göz önünde bulundurulduğunda antisolvent kristalizasyonu ile nispeten daha az enerji tüketimi ile kristal eldesi mümkün olmuştur.

8.4. Tez Çalışmasında Kurgulanan Prosesin Genel Değerlendirmesi ve Mevcut Nikel Konsantresi Üretim Tesisi ile Kıyaslanması

Parametrik deneysel çalışmalar neticesinde seçilmiş çalışma koşullarına çalışmanın endüstriyel boyutta değerlendirilebilirliğinin de incelenmesi bakımından önemli olan akış, tasarlanan prosese göre 100 birim nikel beslemesi baz alınarak Şekil 8.47’de sunulmuştur.



Şekil 8.47. 100 birim nikel beslemesi baz alınarak kurulan akış ve kütle dengesi

Akış diyagramında 100 birim nikel sisteme girdiğinde üründe bu nikelin 51 biriminin alınabilmesi ile proses veriminin %51 olduğu görülmektedir. Diyagram ile ilgili girdiler arasında özellikle reçineden desorpsiyon işlemi için bir kademe desorpsiyon işlemi yapıldıktan sonra ikinci kademe ile kolonun tekrar desorpsiyona tabi tutulması ve kolondaki nikelin tamamen alınabileceği düşünülmüştür. Kristalizasyon aşamasına bu desorpsiyonlardan elde edilen nikel kütlesi gönderilmiştir. Ayrıca endüstride uygulama alanı olan iyon değişimi işlemlerinde de birbirine seri bağlı kolonlar ile gerçekleştirildiği

bilinmektedir. Aslında bu durumda ilk iyon değişiminden kaçan çözeltilerin ikinci bir iyon değişimi kolonunda tutulduktan sonra desorpsiyon aşamalarına geçilebilmesi mantıklıdır, veya ilk iyon değişiminden çıkan akım için paralel bir adsorpsiyon hattı tasarlanarak daha küçük ölçekli bir iyon değişimi ve desorpsiyon sistemiyle kristalize edilecek çözelti elde edilebilir. Bunlara ek olarak kristalizasyon sonrası zayıf çözeltide kalan, akışta 29,2 birim olarak görülen nikel de kayıp olarak görülmemeli, içeriğindeki asetonun geri kazanımı sonrası geride kalan çözeltinin yeniden sisteme besleneceği dikkate alınmalıdır.

Tez çalışmasında kullanılan atmosferik asit liçi prosesi, Gördes lateritik cevherlerinin mevcut yüksek basınçlı asit liçi prosesine alternatif olarak önerilen bir yöntemdir. 45 bar basınç ve 250°C sıcaklıkta gerçekleştirilen basınçlı asit liçi yöntemine göre 80-90°C gibi daha düşük sıcaklıklarda ve atmosferik basınç altında gerçekleştirilir, fakat liç süreleri yüksek asinçli liçte 1-2 saat aralığındayken atmosferik liçte bu süre bazen 24 saate kadar çıkabilir ve asit tüketimi yaklaşık 3 kat daha fazladır. Atmosferik liç için, benzer üretim kapasitelerinin elde edilebilmesi için basınçlı liçe kıyasla daha büyük reaktör kapasitelerine ihtiyaç duyulsa da enerji ihtiyacı bakımından kıyaslandığında basınçlı liç ve pirometalurjik yöntemlere göre daha az enerji gereksinimi ortaya çıkmıştır. Yıllık 10.000 ton Ni üretimi baz alındığında pirometalurjik yöntemlerde 1 ton Ni başına yaklaşık 6000 \$ enerji gereksinimi varken bu değerin mevcut yüksek basınçlı asit liçi tesisinde yaklaşık 700 \$ olduğu bilgisi alınmıştır. Buna karşılık olarak atmosferik liç işlemlerinde ortalama enerji gereksinimindeki değer 350 \$ olarak öngörülmektedir [144]. Ayrıca atmosferik liç işlemi sırasında sıcaklığın da etkisiyle ortaya çıkan asit buharının, üzeri kapalı şekilde tasarlanan reaktörler sayesinde yoğunlaştırılacak reaktöre tekrar döndürülebilmesi mümkündür. Böylece hem asit sarfiyatında azalma hem de çevreye zararlı etkilerin önüne geçilmesi sağlanmaktadır [60].

Atmosferik koşullarda lateritik cevherler için farklı konsantrasyonlarda HNO_3 , HCl , H_3PO_4 , H_2SO_4 kullanımının liç verimleri üzerindeki etkilerinin incelendiği çalışmalarda HCl ve HNO_3 ile de H_2SO_4 kadar yüksek verimler elde edilebilmesine rağmen korozyon etkileri, yüksek satış fiyatlarının yanı sıra uzun vadede getirebileceği ilave bakım-onarım maliyetleri ve ilave nötralizasyon işlemleri düşünüldüğünde fiyat avantajı ve tedarik kolaylığı bakımından ticarileşen liç reaktifi olarak sülfürik asitin tercih edildiği görülmektedir. Kullanılan asit konsantrasyonunun artmasıyla nikel ve kobalt ile birlikte liç sıvısına geçen demir miktarının da arttığı görülmektedir. H_3PO_4 , HCl ve HNO_3 'e kıyasla daha az korozyondur.

Ancak fiyat avantajı sülfürik asit kadar olmasa da liç sonrası kalan demir fosfatca zengin katının lityum demir fosfat bataryalarda hammadde olarak kullanılması ile prosese ekonomik avantaj sağlayabilme ihtimali bulunmaktadır [96]. Son dönemlerde teknolojik gelişmeler doğrultusunda uygulama alanı genişleyen elektrikli araç ve batarya sektörü dolayısıyla batarya kimyasallarına olan talep de artmıştır. Buna bağlı olarak batarya kimyasallarının üretiminde kullanılan önemli hammaddelerden olan sülfürik asitin de arzı ile ilgili dar boğazlar oluşmaya başlamış, bu durum fiyatları da olumsuz yönde etkilemiştir [145].

Bu mineral asitlerin yanı sıra asetik asit, sitrik asit, oksalik asit, tartarik asit gibi organik asitler ile de atmosferik ortamda nikel lateritlerinin liç ile ilgili çalışmalar mevcuttur. Birçok çalışmada özellikle limonit özellikteki cevherlerden nikelin ekstraksiyonunda oksalik asit ve sitrik asit etkili asitler olarak değerlendirilmektedir. Sitrik asit diğer organik asitlere göre daha kolay ayrışabilme özelliğine sahiptir ancak limonit özellikteki cevherlerde nikel, demir oksit mineralleri ile birlikte cevherleşme gösterdiğinden oksalik asitin demire karşı yüksek çözme etkisi sayesinde sitrik asit kullanımına kıyasla nikel daha fazla serbestleşebilmektedir. Ancak bu durum sonrasında çözültiden demirin uzaklaştırılması için gerekli olan ekipman ve kimyasal maliyetlerini artıracaktır [146]. Organik asitler ise inorganik asitlere kıyasla daha çevreci ve ucuz olsa da mevcut durumda liç verimlerinin ve liç sürelerinin inorganik asitler ile endüstriyel kullanımda rekabet edebilecek seviyeye gelmesi için ileri çalışmalar yapılması gerekmektedir.

Yüksek sıcaklık ve basınçlarda nikel ile kobaltın demire karşı seçimli olarak çözünmesi, demirin tüketmiş olduğu asiti geri vermesi dolayısıyla atmosferik koşullardaki liç işlemlerine göre üçte bir daha az asit tüketimi (atmosferik liçte 1 ton asit/ton kuru cevher, basınçlı liçte 0.35 ton asit/ton kuru cevher) ve %90'ın üzerindeki nikel ve kobalt liç verimleri eldesi basınçlı asit liçi proseslerinin tercih edilmesinde önemli rol oynasa da bu prosesler yüksek korozyona dayanımlı ve genellikle titanyum malzemenin kullanıldığı otoklavlar gerektirir [147]. Dolayısıyla yüksek basınçlı liç proseslerinin ilk yatırım maliyetleri tesis kapasitesine göre değişmekle beraber 10 ton Ni/yıl üretim kapasitesine sahip bir tesis için yaklaşık 990 milyon \$'ları bulurken bu değer atmosferik liç proseslerinde 390 milyon \$ civarında olmaktadır. Atmosferik tank liçi teknolojisinin yıllık sabit işletme maliyeti 4,4 milyon \$ ve 1 ton Ni&Co başına değişken işletme maliyeti ise yaklaşık 7.000 \$ olmaktadır. Buna karşılık yüksek basınç ve sıcaklık dolayısıyla özel ekipmanlar gerektiren otoklav

teknolojinin yıllık sabit işletme maliyeti 8,7 milyon \$, 1 ton Ni&Co başına değişken işletme maliyeti ise yaklaşık 17.000 \$ civarında olmaktadır [148]. Ülkemizde mevcut otoklav teknolojisi ile lateritik nikel cevherlerinin işlendiği tesiste bu değer 14.000-15.000 \$ arasında değişmektedir. Otoklav teknolojisi yüksek basınç ve sıcaklık dolayısıyla özel ekipmanlar gerektirdiğinden bu ekipmanların işletimi, bakım-onarım maliyetleri bakımından zor ve karmaşık bir proses kimyası bulunmaktadır. Mevcut Gördes lateritik nikel cevherlerinin işlendiği proses işletmecileri ile yapılan görüşmede tesiste yaşanan plansız ve zorunlu duruş sebepleri değerlendirildiğinde %35'inin otoklav karıştırıcılarından, %17'sinin otoklav öncesi basınçlandırma tankı orta basınç vanasından, %12'sinin otoklav sonrası basınçsızlaştırma tankının tahliye vanasından, %11'inin otoklav öncesi basınçlandırma tankı yüksek basınç vanasından, %9'unun otoklav öncesi basınçlandırma tankı ısıtıcısından, %8'inin buhar kazanından ve geri kalan %8'inin ise otoklav basınç tahliye valfinden kaynaklandığı tespit edilmiştir. Yurtdışından temin edilen bu ekipmanların hem ikamesinden hem de duruş kaynaklı üretim kaybından dolayı ekonomik götürüsünün önemsenecek dereceye olduğu vurgulanmıştır.

Bunlara ek olarak cevher tenörünün özellikle %1'den düşük olduğu durumlarda işletme maliyetinin yüksek olması dolayısıyla yüksek basınçlı asit liçinin ekonomikliği kaybolabilmektedir. Dolayısıyla yüksek asit tüketimi, metal yüklü liç çözeltisinde yüksek demir konsantrasyonu gibi problemlere çözüm getirilebilirse, bu prosesler basınçlı liç yöntemleri ile rekabet edebilir vaziyete gelecektir. Ayrıca atmosferik koşullarda yapılan liç işlemlerinde demirin çökerek liç sıvısından uzaklaşması görülememektedir. Çünkü otoklavdaki yüksek sıcaklık ve basınç etkisiyle demirin çökmesi ve tükettiği asiti geri verdiği bilinmektedir. Bundan dolayı basınçlı liç prosesine göre asit tüketimi neredeyse üç kat daha fazla olmaktadır. Ayrıca demir uzaklaştırma sırasında nikel-kobalt kayıpları da olmaktadır.

Liç süresinin artışı ile asitin cevher üzerinde etki süresinin artması dolayısıyla liç verimlerinde artışlar görülebilmektedir. Ancak otoklavda 1 saat gibi kısa sürede ulaşılan verimlere atmosferik liç ile 12, 36, 48 saat gibi sürelerde ulaşılabilir. Cevherin tane boyutunun liç verimleri üzerinde çarpıcı bir etkisi olduğu görülmemekle beraber endüstriyel boyutta düşünülecek olursa gerekli enerji maliyetini azaltmak adına 1,7 mm ve altında tane boyutunun kullanılabileceği önerilmektedir. Ayrıca cevherin tane boyutu küçüldükçe katı-sıvı ayrımı aşamasında sorunlar oluşacak, ince parçacıklar boruların tıkanmasına sebep

olacak, yüksek maliyetli bakımlar gerekecek ve prosesin durma riskini artıracaktır [147, 149].

Nikel, götit formdaki demir minerallerinin içine hapsolmuş durumda olduğundan seçimli olarak atmosferik koşullarda nikeli liçlemek hem teknik hem de ekonomik açıdan kolay değildir. Bu yüzden nikelin serbestleşmesini sağlamak ve seçimliliği artırmak amacıyla farklı yöntemler denenmektedir. Tez çalışmasında bu yöntemlerden liç edilecek cevhere ısıtma işlemi uygulanarak götit (FeOOH) formdaki demirin hematit (Fe_2O_3) formuna döndürülmesi yöntemi uygulanmıştır. Basınçlı asit liçinde gerçekleşen demirin götitten hematite dönüşümünü atmosferik liç işleminde sağlamak amacıyla cevhere ön kalsinasyon işlemi uygulanmaktadır. Ön kalsinasyon işlemi ile götit-hematit dönüşümü sağlandığı ve kalsinasyon sıcaklığı arttıkça serbestleşen nikel miktarının artmasıyla nikel liç veriminin atmosferik koşullarda %95'e kadar çıkabildiği görülmektedir [92]. Aslında liç işlemlerinde en önemli kıstas cevher mineralojisidir. Dolayısıyla aslında her liç yöntemi cevherin kendine özgüdür.

Geliştirilen proseste atmosferik koşullarda yapılan liç ile demirin liç sıvısında oluşturacağı dezavantajın önlenmesi için cevhere ön kalsinasyon işlemi uygulanmış ve H_2SO_4 'e alternative olarak HCl ve HNO_3 'e kıyasla daha az korozyif H_3PO_4 liç reaktifi olarak kullanılmıştır. Liç yönteminin bir diğer avantajı olarak da liç sonrası kalan demir fosfatlı katının LFP (Lityum demir fosfat) bazlı bataryalarda da kullanım alanı bulabilmesi görülmektedir. 400°C 'de kalsine edilmiş $50\ \mu\text{m}$ boyutunda %70 limonit-%30 nontronit karışımı olan Gördes cevherinin 3 M konsantrasyonda fosforik asit ile katı-sıvı oranı %15 olacak şekilde atmosferik basınçta 3 saat liç işlemine tabi tutulması ile tek kademedede %77,7 nikel, %83 kobalt ve %7,2 oranında demir liç sıvısına geçmiştir [150]. Mevcut Gördes nikel işleme tesisinde benzer cevherin 45 bar basınç ve 265°C sıcaklıkta %30 katı-sıvı oranında kütleye %98'lik H_2SO_4 ($\approx 10\ \text{M}$) ile 1 saatte liçlenmesi sonucu %90 nikel, %97 kobalt ve %60 oranında demir liç sıvısına geçmektedir. Sonrasında bu demirin uzaklaştırılabilmesi için otoklav çıkışında pH değeri yaklaşık 0.5 olan çözeltinin kademeli olarak önce pH=3 sonrasında 4,5'a getirilmesi için kireç çözeltileri ile nötralizasyon işlemleri gerçekleştirilmektedir.

Tek kademedede nikel ve kobalt verimleri basınçlı liçe kıyasla düşük olarak görülse de atmosferik liçte kademe sayısının artırılarak verimlerde artış sağlanabildiği görülmüştür. Liç

katısının üç kademe daha liçlenmesi ile %99 nikel, %97 kobalt ve %47 demir liç sıvısına alınmıştır. Kademe sayısı güncel durumdaki nikel fiyatları göz önünde bulundurularak değerlendirilebileceği düşünülmüştür. Atmosferik liç prosesindeki ekipmanların, yüksek basınçlı asit liçine kıyasla daha basit olması hem yatırım hem de işletme maliyetlerinde de avantaj sağlayacak durumlar arasında yer almaktadır.

Mevcut yüksek basınçlı asit liç teknolojisi sahip olduğu mevcut ve olası riskler bakımından geliştirilen atmosferik liç prosesine kıyasla değerlendirilecek olursa yüksek basınçlı asit liç prosesleri çoğunlukla düşük tenörlü laterit cevherler için kullanılan bir yöntemdir ve bu prosesler doğası gereği karmaşık bir çalışma sistemine sahip olduğu için ciddi iş kazalarına da sebebiyet verebilmektedir. Proseste yaşanan bazı arızalar ve aksaklıklar, insan, çevre ve toplum üzerinde hem hayati hem de ekonomik açıdan geri dönülemez hasarlı etkilere yol açmaktadır. Yüksek basınçlı asit liç tesisleri cevher hazırlama bölgesinde yer alan değirmenlerden, basınçlı pompalar, vanalar, otoklav, çöktürme tankları, atık su arıtımı, filtre ekipmanları ve ürün torbalamaya kadar birbirinden oldukça farklı çalışma prensipleri, risk ve tehlikelere sahip bölgelerden oluşan bir bütündür. Ancak bu bölgeler arasında en riskli olan kısım kuşkusuz yüksek basınç altında sülfürik asit ile liç işleminin gerçekleşmekte olduğu basınçlı liç bölgesidir. Bu bölge de kendi içinde ön ısıtma ve basınçlandırma aşaması, otoklav aşaması, genleştirme ve soğutma aşaması, sıcak gazların yıkanarak uzaklaştırılması aşaması olmak üzere bölümlere ayrılmaktadır. Sisteme beslenen çamur genleştirme tanklarından geri kazanılan buhar ile kademeli olarak üç aşamada basınçlandırma ve ısıtma işlemine tabi tutulur, pompalar vasıtasıyla otoklava aktarılır ve burada sülfürik asit il liç işlemi uygulanır. Liç sonrası çamur benzer şekilde üç kademedeki genleştirilirken aynı zamanda soğur ve çıkan gazlar çevresel deşaj limitleri çerçevesinde yıkanarak soğutma kulelerinden atmosfere verilir. Bahsi geçen bu bölgelere ait basınç ve sıcaklık değerleri Çizelge 8.17’de yer almaktadır.

Çizelge 8.17. Basınçlandırma tankları, otoklav ve genleştirme tanklarına ait basınç ve sıcaklık değerleri

Bölüm	Sıcaklık, °C	Basınç, bar
Alçak basınç basınçlandırma tankı	80	1 (Atmosferik basınç)
Orta basınç basınçlandırma tankı	165	5,6
Yüksek basınç basınçlandırma tankı	198	20
Otoklav	255	46
Yüksek basınç genleşme tankı	210	18,5
Orta basınç genleşme tankı	159	5,6
Alçak basınç genleşme tankı	110	0,9

Prosesin kritik bölgesi olan yüksek basınç alanındaki ekipmanlar ve çalışma koşulları dikkate alınarak Torun Bilgiç (2019) tarafından yapılmış olan risk analizi değerlendirmesinden bazı önemli görülen riskler sıralanmıştır. Örneğin, basınçlandırma tanklarından yüksek buhar akışı dolayısıyla yüksek basınç kapların aşırı basınçtan patlamasına neden olabilir. Yüksek maliyetli bakım ile uzun süreli üretim duruşuna sebep olabilecek olan bu risk yılda bir veya daha fazla meydana gelme olasılığına sahiptir. Basınçlandırma alanlarındaki yüksek basınçlı buhar kaybı, birden düşük basınca ve düşük sıcaklığa neden olabilir ve hızlı basınçsızlaştırma nedeniyle potansiyel tuğla patlaması ve ekipman hasarları ile sonuçlanabilir. Bakım maliyeti ve üretimdeki duruş dolayısıyla ekonomik etkisi yüksek olan bu risk yıl boyunca birkaç kez meydana gelebilir olarak görülmektedir. Kontrolsüz aşırı basınç oluşumu, basınçlı ekipmanlarda meydana gelebilecek salmastra veya hat arızası, personelin ölümüne veya önemli maddi/manevi hasara yol açabilecek sızıntı veya patlamalara sebebiyet verebilir. Genel olarak tüm tesis çalışanlarını ve çevreyi etkileyen ölüm veya ağır yaralanma veya sağlık etkileri ve çevreye gerçekleşebilecek önemli salınımlar dolayısıyla etkisi önemli ölçüde büyüktür. Bu durumun yalnızca tesis ömrü boyunca bir kez meydana gelebilme imkânı bulunur. Tüm cihazlarda, güvenlik önlemi olarak basınç ve sıcaklık göstergeli ve yüksek basınç alanını kontrollü hale getiren çift manşolar olmalıdır [89].

9. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmanın temel amacı, ülkemizdeki lateritik Gördes cevherlerinin işlendiği ilk ve tek mevcut yüksek basınçlı asit liçi teknoloji prosesine alternatif olarak bu cevher için atmosferik koşullarda liç prosesi geliştirmenin yolunu araştırmak, mevcut tesisteki nikel-kobalt hidroksit ara ürün konsantresinin de ötesine gidilerek batarya sektörüne hizmet edebilecek kalitede nikel sülfat heksahidrat ürünü elde etmektir. Bu amaçla, %70 limonit-%30 nontronit karışımı Gördes lateritik cevherinin liçi, liç sonrası metal yüklü çözeltiden iyon değişimi yöntemi ile nikel kazanımı ve kazanılan nikelin kristalizasyonu ile ürün eldesi davranışları araştırılmıştır. Sonuç olarak, birbirini takip eden her adımda çalışılan parametreler neticesinde elde edilen deneysel veriler sırasıyla aşağıdaki şekilde özetlenmiştir;

1. Cevhere herhangi bir ısıtma işlemi uygulanmadan liç verimleri üzerinde sülfürik asit ve fosforik asitin kıyaslaması yapıldığında sülfürik asit kullanımıyla nikel, kobalt ve demirin ekstraksiyon verimleri yaklaşık % 80' lerde iken fosforik asit kullanımında nikel ve kobalt verimleri %70' lere düşmüştür. Ancak demirin liç veriminin sülfürik asite kıyasla fosforik asit liçinde neredeyse 5 kat daha düşük olması, demir fosfat oluşumu dolayısıyla demirin katıda kalışını destekler niteliktedir. Sülfürik asit liçi için cevhere yapılan ön ısıtma işlemlerin liç verimlerini artırmış fakat bir seçicilik görülmemiştir. Fosforik asit liçi için cevhere yapılan ön ısıtma işlemlerin ise nikel ve kobalt verimlerinde artışı sağlarken, demir verimlerinde düşüşü sağladığı görülmüştür. 400°C'de bir saat kalsine edilmiş -50 µm tane boyutundaki cevherin %15 katı oranında 3 saat boyunca 3 M fosforik asit ile 90°C'de liçlenmesi ile %70,2 Ni, %69,8 Co ve %17,9 Fe sıvıya geçmiştir ve amaca en yakın seçiciliği veren koşullar olduğu sonucuna varılmıştır. Fosforik asitin basınç altındaki liç davranışının incelenmesi de ileriye yönelik olarak değerli bir çalışma olacaktır.
2. Oksalik asit ve sitrik asit gibi organik asitler ile yapılan liç çalışmalarında oksalik asitin demire, sitrik asitin ise kobalta karşı bir seçiciliği olduğu görülmüştür. Özellikle oksalik asit cevhere herhangi bir ısıtma işlemi uygulanmadığında %80 oranında demirin liç sıvısına geçişini sağlamıştır. Sitrik asitin ise hem ısıtma işlemi görmüş hem de görmemiş cevhere kobalt bakımından %50 oranında sıvıya geçiş sağladığı görülmüştür. Bunların yanı sıra nikel oksalik asit kullanıldığında %15-20 oranında sıvıya geçerken, sitrik asit ile bu oran %25-35 aralığında olmuştur. Oksalik asit liçinde görülen demir seçiciliği

cevhere herhangi bir ön ısıtım işlem uygulanmadan önce bir ön liç yaklaşımı ile değerlendirilebilir. Oksalik asit liçi ile cevherden demir olabildiğince uzaklaştıktan sonra katıdaki nikel ve kobalt ise fosforik asit ile liçlenebilir. Oksalik asit liçi sırasında az da olsa sıvıya geçen nikel ve kobalt ise iyon değişimi ile geri kazanılabilir.

3. İyon değişimi çalışmalarında fosforik asitli liç ortamında nikel kazanımının sülfürik asitli ortamlardaki yükleme kapasiteleri ile rekabet edebilmesi adına nikel yükleme kapasitelerini artırabilmek için demir, alüminyum ve krom gibi safsızlıkların liç çözeltisinden giderilmesi incelenmiştir. CaCO_3 , Ca(OH)_2 ve NaOH kullanımının hem direkt liç ortamında nötrleştirme hem de liç sonrası katı-sıvı ayrımı yapıldıktan sonra nötrleştirme arasındaki farklar karşılaştırılmıştır. Her reaktif ve her nötrleştirme ortamı için pH=3 ve 4,5 değerlerinde nötrleştirme gerçekleştirilmiştir. Hem fiyat avantajı hem de düşük nikel kayıpları dolayısıyla pH=3 değerinde kütlece %30'luk CaCO_3 'ün direkt olarak liç ortamına ilavesi ile demirin %95'i, alüminyumun %75'i ve kromun %48'inin uzaklaştırılabildiği görülmüştür. Bu esnada nikel kaybı ise %1 olarak kaydedilmiştir.
4. Liç verimlerini artırmaya yönelik olarak yapılan ardışık liç çalışmalarında iki adet rota izlenmiştir. Bir kademe liç işleminin katı-sıvı ayrımı sonrası birinci rota liç sıvısının 3 kademe daha taze cevher liçlemek için kullanılmasını, ikinci rota ise liç katısının 3 kademe daha taze asit ile liçlenmesini içermektedir. Her kademedeki liç işlemleri parametrik çalışmalarda belirlenen sıcaklık, katı oranı, süre ve asit konsantrasyonu koşullarında yapılmıştır. Birinci rota için liç kademesi sayısı arttıkça toplam verimlerde düşüş görülmüştür. Toplam 4 kademe sonunda verimler %61 nikel, %65 kobalt ve %16 demir; ikinci rota için ise toplam 4 kademe sonundaki verimler %99 nikel, %97 kobalt ve %47 demir olarak görülmüştür. İkinci rota izlendiğinde nikel-kobalt verimlerinin yüksek basınçlı asit liçi ile elde edilen verimlerin dahi üzerindedir. Ancak aynı katının sürekli taze asit ile liçlenmesi ekonomik açıdan yük getirici bir durum olarak nitelendirilebilir. Bu durum kademe sayısı düşürülerek değerlendirilebilir.
5. Liç çalışmalarından elde edilen hem nötrleştirilmiş hem de nötrleştirilmemiş çözeltiler ile beş farklı fonksiyonel gruba sahip iyon değiştirici reçine ile çalkalama testleri yapılarak reçinelerin nikel yükleme kapasiteleri karşılaştırılmıştır. Fonksiyonel grupları iminodiasetik asit, D2EHPA, Cyanex272, bispikolilamin ve aminofosfonik asit olan reçineler arasından ticari adı TP220 olan bispikolilamin fonksiyonel gruplu reçinenin her iki durumda da nikel karşı seçiciliğinin ve yükleme kapasitesinin yükek olduğu görülmüştür. Yükleme kapasitesi ise nötrleştirme öncesinde 3,32 g Ni/L reçine değerinden nötrleştirme sonrasında benzer koşullarda 7,89 g Ni/L reçine değerine

çıkarılabilmektedir. Nötrleştirme sonrası çözeltide detay parametrik iyon değişimi çalışmaları ile 100 YHO ve pH=3 değerinde 24 saatlik çalkalama neticesinde 23 g Ni/L reçine kapasitesi görülmüştür. Bu koşullarda nikel yükleme veriminin %28,74 gibi düşük bir değer olması, 19 g Ni/L reçine kapasitesinin yakalandığı 30 YHO ve pH=3 değerinde 3 saatlik çalkalama süresinin %86,42 verim ile tercih edilmesine sebep olmuştur. Aradaki yükleme kapasitesi farklılığının fazla olmaması verim yüksekliğinin tercih sebebi olması ile sonuçlanmıştır. 30 YHO değerinde çalkalama ortamı sıcaklığının 65°C olduğu durumda 12 saatin sonunda 20,51 g Ni/L reçine kapasitesine ulaşılabilirdiği görülmüştür. Ancak hem sıcaklıktan kaynaklı ilave maliyet getirisi hem de uzun işlem süresi dolayısıyla nikel yükleme kapasitesi arasındaki farkın çok yüksek olmaması dolayısıyla oda koşullarında çalışılması tercih edilmiştir. Sıcaklık 12 saate kadar metal yükleme kapasitesinde artışı olumlu katkı sağlarken, 12 saat sonrasında çarpıcı bir etki göstermemiştir. Belirlenen süre ve YHO değerlerine göre 10 YHO/sa özgül hız değerinde gerçekleştirilen kolon çalışmalarında da benzer kapasitenin yakalandığı tespit edilmiştir. Kolon çıkışından alınan periyodik numuneler ile oluşturulan kırılma noktası eğrileri ile çözeltideki her metalin iyon değişimi davranışı incelenmiştir. Çıkış konsantrasyonlarının Mn, Cr, Mg ve Ca metalleri için besleme çözeltisindeki konsantrasyon değerlerine daha çabuk ulaşmış olduğu ve sonrasında reçineye alınamamaya başladıkları görülmüştür. Ancak iyon yarıçapların bu metallere kıyasla daha küçük olan Co, Al, Fe ve Zn için bu durum daha farklıdır. Çıkış akımında besleme çözeltisindeki konsantrasyona ulaşmalarının daha uzun süreler alması Mn, Cr, Mg ve Ca'a kıyasla daha rekabetçi oldukları anlamına gelmektedir. Metal yüklü reçine üzerinden desorpsiyon çalışmaları için ise nikel sülfat nihai ürün eldesi hedeflendiğinden sülfürik asit kullanılmıştır. Sülfürik asit konsantrasyonu ve YHO değeri arttıkça ortama beslenen desorpsiyon çözeltisi miktarı arttığı genellikle metallerin desorpsiyon verimlerinde de artış görülmüştür. Ancak YHO değeri artışı aynı zamanda beslenen çözelti hacminde artışa sebep olduğundan desorpsiyon çözeltisindeki nikel konsantrasyonunda düşüşler olmaktadır. 4 M H₂SO₄ çözeltisinin 3 YHO değerinde %73,1 verim ile nikel desorpsiyonunun sağlandığı koşullar uygun bulunmuştur. Desorpsiyon öncesi reçine yatağının yıkanmasıyla Mg, Al, Ca, Cr gibi metaller temizlenmiş ve nikel desorpsiyon verimi %79'a çıkmıştır. Böylece besleme çözeltisine kıyasla nikel yaklaşık 6 kat zenginleştirilmiş ve birim hacimde daha fazla miktarda nikel, ürün eldesi aşamasına gönderilebileceği sonucuna varılmıştır.

6. Nikel dışındaki safsızlıklardan nispeten arındırılmış ve nikel konsantrasyonu artırılmış olarak elde edilen desorpsiyon çözeltisinde batarya endüstrisine hizmet edecek nitelikte nikel sülfat hekzahidrat ürünü eldesi için antisolvent kristalizasyonu yöntemi kullanılmıştır. Öncelikle nikel ve desorpsiyon çözeltisinde nikelden sonraki önemli başlıca safsızlıklar olan kobalt ve demir için farklı oranlarda aseton-su ve izopropanol-su içeren ortamlarında çözünürlük değerleri saf sülfatları kullanılarak tespit edilmiştir. Ortamda organik bileşiğin oranındaki artış nikel ve kobalt için çözünürlükte düşüş sağlayıp kristalizasyona imkân sağlarken, demir için her iki organik kullanımında da kristal gözlenmemiş ve faz ayrımları meydana gelmiştir. Demirin saf sülfatı için antisolvent kristalizasyonu ile tek başına kristal eldesinin mümkün olmadığı görülmüştür. Çözünürlük verilerine göre kobalt ve demirin, desorpsiyon çözeltisindeki değerlerin üzerinde çözünürlüğe sahip olmaları dolayısıyla nikel ile birlikte kristallenmeleri beklenmezken onlar da nikel ile birlikte çökme davranışı göstermiştir. Kristalizasyonda antisolvent olarak safsızlıklar üzerinde izopropanole göre daha az kristalizasyon etkisi olması, elde edilen kristallerin morfolojisi ve geri kazanımının daha kolay olduğu göz önünde bulundurularak aseton tercih edilmiştir. Kristal saflığını nikel bakımından iyileştirebilmek adına yapılan parametrik çalışmalarda ise daha kontrollü aseton ilavesi ile +3 değerlik metaller olan demir ve alüminyumun sıvıda kalması sağlanırken, +2 değerlik metalleri olan kobalt, mangan, magnezyum, çinkonun çökeltme verimleri azaltılmış, hatta çekirdek eklenen çalışmalarda mangan ve çinkoya rastlanmayan katılar elde edilebilmiştir. Ancak kontrollü ilave ile oluşan düzenli kristaller nedeniyle yüzeyde kristalleşme eğiliminde olan +1 değerlikli sodyumun kristalizasyon veriminde azalmalar olsa da çarpıcı değişimler görülmemiştir. Asetonun seyreltik olarak ilave edilmesi sırasında her ne kadar elde edilen nikel sülfat ürünü nispeten daha az safsızlık bulursa da bu fark çarpıcı bir fark olmadığından, ortama ilave su girişinin olması çözünürlüğü artırdığından verimlerdeki düşüklük dolayısıyla terih edilmemiştir. Batarya endüstrisinde lityum iyon bataryaların katot aktif maddeleri nikel sülfat, kobalt sülfat ve mangan sülfatın birlikte çöktürme yöntemi kullanılarak elde edilmesi ve sonra bu çökeltinin lityumlanması ile oluşturulduğundan kobalt ve mangan metallerinin üründe bulunması bir sorun olarak görülmemiştir. Çekirdek ekleme noktasına kadar 5 ml/dk hızda saf aseton ilavesi yapılarak çekirdek ilave edildikten sonra ise bu hızın O/S=2 oranı sağlanana dek 0,5 ml/dk'ya düşürülerek ilave edilmesi ile %63,6 kristalizasyon verimiyle elde edilen ürün, % 22,3 Ni içeren ve batarya endüstrisi için ortalama kalitede nikel sülfat hekzahidrat olarak kabul edilebilir.

düzeydedir. Çözünürlüğünün yüksek olması avantajından dolayı katot aktif madde üretiminde tercih edilen nikel sülfat formu olan $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ için en iyi kalite olarak sınıflandırılan ürüne ulaşmak için özellikle Na ve Mg'nin uzaklaştırılması konusunda nikel sülfatın yeniden çözülerek küçük hacimde konsantre bir çözeltiden iyon değişimi veya solvent ekstraksiyonu gibi saflaştırma teknikleri uygulandıktan sonra tekrar kristalize edilmesi gibi daha ileri çalışmalar gerçekleştirilebilir. Her saflaştırma basamağı ilave bir maliyet getirisi olacağından prosesi oluşturulurken fayda-maliyet bakış açısı ile değerlendirebilmek önemlidir. Bu safsızlıkların bataryanın kapasitesi ve çevrim ömrü üzerinde nasıl etkileri oldukları araştırılabilir ve ileri saflaştırma tekniklerinin gerekliliği bu şekilde sorgulanabilir.

7. Teorik hesaplamalara göre buharlaştırma-soğutma yöntemi ile gerçekleştirilen geleneksel kristalizasyon işleminde gereken enerji 1 kg $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ başına 387,06 MJ olarak hesaplanırken bu değer antisolvent kristalizasyonu kullanımında ise 261,72 MJ olarak hesaplanmıştır. Asetonun geri kazanımı için uygun ekipmanlar seçildiğinde kristalizasyon prosesi kristalizasyon ajanının yeniden kullanılabilir olması dolayısıyla da yaklaşık 1,5 kat daha az enerji gereksinimi ile gerçekleştirilebilir görülmektedir. Geliştirilen proste kullanılan atmosferik liç yöntemi de mevcut yüksek basınçlı sülfürik asit liç ile kıyaslandığında 45 bar ve 250°C koşullarında yatırım ve işletme maliyeti yüksek bir basınçlı reaktörde gerçekleştirilen liç yöntemine göre hem ekonomik hem de risk değerlendirmesi bakımından daha avantajlı olarak görülmektedir. Bu yöntemde kullanılan fosforik asit, mevcut tesisteki sülfürik asite kıyasla 2 kat daha pahalı bir reaktif olsa da batarya teknolojisinde kullanımı artan batarya kimyasalı sülfat tuzları dolayısıyla yaşanan sülfürik asit arzındaki dar boğaza bir alternatif oluşturabilecek niteliktedir. Ayrıca hem demirin görece daha az liç sıvısına geçişi mümkün olurken aynı zamanda fosforik asit kullanımı dolayısıyla liç katısında oluşan demir fosfatın LFP tipte bataryalara hammadde oluşuracak nitelikte bir katı olması dolayısıyla avantajlı durumdadır. Demirin yanı sıra alüminyum, krom, magnezyum, mangan gibi metallerin de liç sıvısına daha az geçmeleri dolayısıyla nötralizasyon için kullanılan çöktürme ajanlarının tüketiminde de azalma olacaktır.
8. Antisolvent kristalizasyonu çalışmaları ile %70 limonit-%30 nontronit karışımı Gördes lateritik cevherlerinin kaynak olarak kullanılmasıyla, cevhere ön ısıtma işlemi uygulanması ve fosforik asit ile liçlenmesi sonrasında fosfatlı liç sıvısı ortamından iyon değiştirici reçineler ile nikelin seçimli olarak kazanımı sonrası reçinelerin üzerinden nikelin alındığı sülfürik asitli desorpsiyon çözeltisinden batarya katot aktif madde

sektörüne orta kalite nikel sülfat olarak hizmet edecek nitelikte katma değerli bir ürün ortaya koyulmuştur. Böylece hem gelişmekte olan batarya sektöründe kullanılabilecek önemli başlıca hammaddelerden nikel sülfatın yerli imkanlar kullanılarak elde edilebilirliği sağlanmış hem de yapılan özgün çalışmalar ile literatüre ve ülke birikimine katkıda bulunulmuştur. Bu çalışmaya ait bulgular gelişen teknoloji ile hayatımızda günden güne önemli bir yere sahip olan taşınabilir elektronikler ve elektrikli araçlarda kullanılan hammaddelere sahip olmak uluslararası pazarda da ileriye dönük olarak ülke ekonomimizi güçlendirecek bir adım olarak görülmektedir.

KAYNAKLAR

1. Yılmaz, O. (2021). Madencilik ve gelecek stratejileri. *Mühendis ve Mimar Dergisi*, Eylül-Ekim 2021, 102-104.
2. İnternet: Meta Nikel Kobalt Madencilik ve Sanayi Ticaret A. Ş. URL: <http://www.metanikel.com.tr/> 10.01.2022'de alınmıştır.
3. Kim, J., Park, K., Kim, S.J., Yoon, C.S. (2019). Method of increasing energy density of layered rich $\text{Li}[\text{Ni}_{1-2x}\text{Co}_x\text{Mn}_x]\text{O}_2$ cathodes($x=0.05, 0.1, 0.2$). *Journal of Materials Chemistry A*, 7, 2694-2701.
4. İnternet: Clean TeQ nickel and cobalt sulphate for the lithium-ion battery industry, BMO Global Metals and Mining Conference. <https://www.asx.com.au/asxpdf/20170227/pdf/43gbfht9d64ps4.pdf> , 2017 (accessed 14 May 2021)
5. Fraser, J., Anderson, J., Lauzen, J., Lu, Y. (2021). Study on future demand and supply security of nickel for electric vehicle; Roskill JRC123439, *Publications Office of the European Commission Joint Research Centre*. Luxembourg. 3-108.
6. Ma, Y., Svärd, M., Xiao, X., Gardner, J. M., Olsson, R. T., Forsberg, K. (2020). Precipitation and crystallization used in the production of metal salts for Li-ion battery materials. *Metals*, 10, 1609.
7. İnternet: Global EV outlook technology report (2020, June). *International Energy Agency*. URL: <https://www.iea.org/reports/global-ev-outlook-2020> 14.01.2022'de alınmıştır.
8. Köse, C. H., Topkaya, Y. A. (2011). Hydrometallurgical processing of nontronite type lateritic nickel ores by MHP process, *Minerals Engineering*, 24, 396-415.
9. Park, S., Kim, D., Ku, H., Jo, M., Kim, S., Song, J. (2019). The effect of Fe as an impurity element for sustainable resynthesis of $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ cathode material from spent lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*, 296, 814-822.
10. İnternet: Nickel sulphate prices: update amid coronavirus pandemic (2020, March). *Benchmark Mineral Intelligence*. URL: <https://www.benchmarkminerals.com/membership/nickel-sulphate-prices-update-amid-coronavirus-pandemic/> 19.01.2022'de alınmıştır.
11. Donegan, S. (2006). Direct solvent extraction of nickel at bulong operations. *Minerals Engineering*, 19, 1234–1245.
12. Zainol, Z., Nicol, M.J. (2005). The development of a resin-in-pulp process for the recovery of nickel and cobalt from laterite leach slurries, *International Journal of Mineral Processing*, 72, 407-415.
13. Jenssen, I. B., Ucar, S., Bockman, O., Dottreoud, O. M., Andreassen, J. (2020). Impurity uptake during cooling crystallization of nickel sulphate. In Azimi, G., Forsberg, K.,

- Ouchi, T., Kim, H., Alam, S., Baba, A. (Eds.), *Rare Metal Technology 2020*, The Minerals, Metals & Materials Series, Springer Cham, 191-199.
14. İnternet: Türkiye'nin Otomobili Girişim Grubu (TOGG). URL: <https://www.togg.com.tr/> 23.01.2022'de alınmıştır.
 15. İnternet: 12 tech trends to watch closely in 2022 (2022). *CB Insight*. URL: https://www.cbinsights.com/reports/CB-Insights_Tech-Trends-2022.pdf? 25.01.2022'de alınmıştır.
 16. Eroğlu, G. ve Akgök, Y. Z. (2018). Dünyada ve Türkiye' de Nikel. *Ankara: Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü Fizibilite Etütleri Daire Başkanlığı*, 2-18.
 17. Mudd, G. M. (2009, August). *Nickel sulfide versus laterite: The hard sustainability challenge remains*. 48th Annual Conference of Metallurgists, Canadian Metallurgical Society, Sudbury, Ontario, Canada.
 18. Dwevedi, A., Kumar, P., Kumar P., Kumar, Y., Sharma, Y. K., Kayastha, A. M. (2017). Soil sensors: detailed insight into research updates, significance, and future prospects. In A. M. Grumezescu (Eds.), *New Pesticides and Soil Sensors*, Academic Press, pp. 561-594.
 19. Crundwell, F. K., Moats, M. S., Ramachandran, V., Robinson, T. G., Davenport, W. G. (2011). *Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum-Group metals*. Oxford: Elsevier, 1–610.
 20. Oxley, A., Smith, M. E., Caceres, O. (2016). Why heap leach nickel laterites?, *Minerals Engineering*, 88, 53-60.
 21. Heijlen, W., Franceschi, G., Duhayon, C., Nijen, K. V. (2021). Assessing the adequacy of the global land-based mine development pipeline in the light of future high-demand scenarios: The case of the battery-metals nickel (Ni) and cobalt (Co). *Resources*, 73, 102202.
 22. İnternet: Mineral commodity summaries (2022, January). *USGS*. URL: <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2022/mcs2022.pdf> 01.02.2022'de alınmıştır.
 23. İnternet: Huber, I. (December, 2021). Indonesia's nickel industrial strategy. *Center for Strategic & International Studies*. URL: <https://www.csis.org/analysis/indonesias-nickel-industrial-strategy> adresinden 01.02.2022'de alınmıştır.
 24. İnternet: Zakharia, N. (February, 2021). Australia to produce 25% of world's nickel supply. *Australian Mining*. URL: <https://www.australianmining.com.au/news/australia-to-produce-25-of-worlds-nickel-supply/> adresinden 01.02.2022'de alınmıştır.
 25. İnternet: Ignacio, R. J. (December 2021). Philippine nickel mining to post increased 2021 production, despite heavy rains. URL: <https://www.spglobal.com/marketintelligence/en/news-insights/latest-news-headlines/philippine-nickel-mining-to-post-increased-2021-production-despite-heavy-rains-67512541> adresinden 03.02.2022'de alınmıştır.

26. İnternet: Types of Cobalt Deposits. URL: <https://www.cobaltinstitute.org/about-cobalt/types-of-deposits/> 03.02.2022'de alınmıştır.
27. İnternet: Searcey, D., Lipton, E. (November, 2021). Hunt for the 'blood diamond of batteries' impedes green energy push. *New York Times*. URL: <https://www.nytimes.com/2021/11/29/world/congo-cobalt-albert-yuma-mulimbi.html> adresinden 10.02.2022'de alınmıştır.
28. Xu, G., Liu, X., Daali, A., Amine, R., Chen, Z. Amine, K. (2020). Challenges and strategies to advance high-energy nickel-rich layered lithium transition metal oxide cathodes for harsh operation, *Advanced Functional Materials*, 30, 2004748.
29. İnternet: McCarthy, A., Demidova, A. (2021). Quarterly cobalt market update. *Cobalt Institute*. URL: https://www.cobaltinstitute.org/wp-content/uploads/2021/11/Quarterly-Report-Q3-2021_public_final.pdf adresinden 10.02.2022'de alınmıştır.
30. İnternet: New Energy Outlook. (2021, July). *BloombergNEF*. URL: <https://about.bnef.com/new-energy-outlook/> 13.02.2022'de alınmıştır.
31. İnternet: Lambert, F. (October, 2021). Tesla is rumored to have secured giant LFP battery cell order from CATL. *Electrek*. URL: <https://electrek.co/2021/10/29/tesla-rumored-secured-giant-lfp-battery-cell-order-catl/> adresinden 16.02.2022'de alınmıştır.
32. İnternet: Dünya metal fiyatları nasıl belirleniyor?. (2019, Temmuz). *Moment*, 16, URL: <https://www.moment-expo.com/tr/dergiler/16/arastirma/dunya-metal-fiyatlari-nasil-belirleniyor> 16.02.2022'de alınmıştır.
33. İnternet: Cards, M.J. (November, 2016). Nickel pig iron: What is this cheaper nickel alternative? *Born2invest Bussiness*. URL: <https://born2invest.com/articles/nickel-pig-iron-cheaper-alternative/> adresinden 22.02.2022'de alınmıştır.
34. İnternet: Nickel. (2022). *Trading Economics*. URL: <https://tradingeconomics.com/commodity/nickel> 22.02.2022'de alınmıştır.
35. İnternet: Cobalt. (2022). *Trading Economics*. URL: <https://tradingeconomics.com/commodity/cobalt> 22.02.2022'de alınmıştır.
36. Eroğlu, G., Akgög, Y. Z. (2018). Dünyada ve Türkiye'de nikel; MTA Genel Müdürlüğü Fizibilite Etütleri Daire Başkanlığı, 1-18.
37. Önal, M. R. (2013). *Pressure Leaching of Çaldağ Lateritic Nickel Ore*, The Graduate School of Applied And Natural Science of Middle East Technical University, Ankara, 1-142.
38. İnternet: Nickel (2022). Wikipedia. URL: <https://en.wikipedia.org/wiki/Nickel> 24.02.2022'de alınmıştır.
39. Kerfoot, D. G. E. (2000). Nickel, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 24, 38-101.

40. Farrokhpay, S., Filippov, L. (2016). Challenges in processing nickel laterite ores by flotation, *International Journal of Mineral Processing*, 151, 59-67.
41. İnternet: About Nickel. (2022). Nickel Institute. URL: <https://nickelinstitute.org/about-nickel-and-its-applications/> adresinden 25.02.2022'de alınmıştır.
42. Demirel, H.S., Svård, M., Uysal, D., Doğan, Ö. M., Uysal, B. Z. (2022). Antisolvent crystallization of battery grade nickel sulphate hydrate in the processing of lateritic ores, *Separation and Purification Technology*, 286, 120473.
43. İnternet: Nickel(II) sulfate. (2022). Wikipedia. URL: [https://en.wikipedia.org/wiki/Nickel\(II\)_sulfate](https://en.wikipedia.org/wiki/Nickel(II)_sulfate) adresinden 25.02.22'de alınmıştır.
44. Perry, R. H. and Green, D. W. (1984). *Perry's Chemical Engineers Handbook* (Sixth edition). New York: McGraw-Hill, 30-420.
45. White. D.T. Commercial development of magnesia mixed hydroxide process for recovery of nickel and cobalt from laterite leach solutions, Hydrometallurgy of Nickel and Cobalt, Proceedings of the 39th Annual Hydrometallurgy Meeting (2009) Ontario, Canada, 351-367.
46. Park, S., Kim, D., Ku, H., Jo, M., Kim, S., Song, J. (2019). The effect of Fe as an impurity element for sustainable resynthesis of $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ cathode material from spent lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*, 296, 814-822.
47. Donegan., S. (2006). Direct solvent extraction of nickel at bulong operations. *Minerals Engineering*, 19, 1234–1245.
48. Zainol, Z. Nicol, M.J. (2005). The development of a resin-in-pulp process for the recovery of nickel and cobalt from laterite leach slurries, *International Journal of Mineral Processing*, 72, 407-415.
49. Jenssen, I. B., Ucar, S., Bockman, O., Dottreoud, O. M., Andreassen, J. (2020). Impurity uptake during cooling crystallization of nickel sulphate. In Azimi, G., Forsberg, K., Ouchi, T., Kim, H., Alam, S., Baba, A. (Eds.), *Rare Metal Technology 2020*, The Minerals, Metals & Materials Series, Springer, Cham, 191-199.
50. İnternet: Nickel sulphates. (2022). *The Observatory of Economic Complexity*. URL: <https://oec.world/en/profile/hs92/nickel-sulphates> adresinden 27.02.2022'de alınmıştır.
51. Tong, L., Klein, B., Zanin, M., Quast, K., Skinner, W., Addai-Mensah, J., Robinson, D., (2013). Stirred milling kinetics of siliceous goethitic nickel laterite for selective comminution, *Minerals Engineering*, 49, 109–115.
52. Quast, K., Connor, J. N., Skinner, W., Robinson, D.J., Mensah, J.A. (2015). Preconcentration strategies in the processing of nickel laterite ores Part 1: Literature review, *Minerals Engineering*, 79, 261-268.
53. Çiftçi, H. ve Atik, S. (2014). Lateritik cevherlerden nikel kazanımında biyoliç yöntemi. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 30, 4, 275-284.

54. Köse, C.H and Topkaya, Y.A., (2011). Hydrometallurgical processing of nontronite type lateritic nickel ores by MHP process, *Minerals Engineering*, 24, 396-415.
55. Kyle, J. (2010). *Nickel laterite processing technologies – where to next?* In: ALTA 2010 Nickel/Cobalt/Copper Conference, 24 -27 May, Perth, Western Australia.
56. Xiao, J., Ding, W., PengY., Chen, T., Zou, K., Wang, Z. (2020). Extraction of nickel from garnierite laterite ore using roasting and magnetic separation with calcium chloride and iron concentrate, *Minerals* ,10, 352.
57. Sole, K. C., Jurrius, Y. and Hardwick, E. (2016). *Hydrometallurgy session, purification of a cobalt electrolyte by ion-exchange: Pilot-plant results and preliminar commercial design*. Society of Chemical Industry, IEX 2016 – Hydrometallurgy Session, New York.
58. Robinson, D. J., McDonald, R., Zhang, W. and McCarthy, F. (2017). *Developments in the hydrometallurgical processing of nickel laterites*, COM 2017 Nickel/Cobalt Hydrometallurgy Symposium, Vancouver.
59. Willis, B., June, 2008. Trends in PAL Down Stream Recovery Options. ALTA Nickel&Cobalt Conference, Perth,2008. ALTA Metallurgical Services, Melbourne.
60. Büyükkakıncı, E. and Topkaya, Y. (2009). Extraction of nickel from laterite ores at atmospheric pressure with agitation leaching. *Hydrometallurgy*, 97, 33-38.
61. Önal, M. A.R. and Topkaya, Y. A. (2014). Pressure acid leaching of Çaldağ lateritic nickel ore: An alternative to heap leaching. *Hydrometallurgy*, 142, 98-107.
62. İnternet: Çaldağı mücadelemiz devam edecek. (2019). TMMOB Kimya Mühendisleri Odası. URL: https://www.kmo.org.tr/genel/bizden_detay.php?kod=4408 adresinden 10.03.2022’de alınmıştır.
63. Quasta, K. Xua, D., , W., Nosrati, A., , T., Robinson, D.J., Addai-Mensaha, J. (2013). Column leaching of nickel laterite agglomerates: Effect of feed size. *Hydrometallurgy*, 134, 144-149.
64. Natarajan, K.A. (2018). Methods in biohydrometallurgy and development dump, heap, in situ and stirred tank bioleaching, biotechnology of metals priniciples, *Recovery Methods And Enviromental Concerns*, 5, 81-106.
65. Wedderburn, B., 2009. Nickel laterite processing - A shift towards heap leaching. ALTA Nickel/Cobalt Conference, Perth, 2009. ALTA Metallurgical Services, Melbourne.
66. Johnson, B., Smith, S. L., Santos, A. L. (2021). Bioleaching of transition metals from limonitic laterite deposits and reassessment of the multiple roles of sulfur-oxidizing acidophiles in the process. *Frontiers in Microbiology*, 12, 703177.
67. Handayani, S., Suratman, S. (2016). Bioleaching of low grade nickel ore using indigenous fungi, *Indonesian Mining Journal*, 19 (3), 143-152.

68. İnternet: BioProLat - Reductive bioprocessing for cobalt and nickel recovery from laterites in Brazil. (2021). Federal Institute for Geosciences and Natural Resources. URL: https://www.whymap.org/EN/Themen/Min_rohstoffe/Projekte/Lagerstaettenforschung_laufend_en/BioProLat/BioProLat_en.html?nn=5658028 adresinden 11.02.2022'de alınmıştır.
69. Masrroero, J., Coto, O., Goldmann, S., Graupner, T., Schippers, A., (2015). Recovery of Nickel and Cobalt from Laterite Tailings by Reductive Dissolution under Aerobic Conditions Using Acidithiobacillus Species, *Enivromental Science & Technology*, 49, 6674-6682.
70. McCabe, W. L., Smith, J. C., & Harriott, P. (1993). *Unit operations of chemical engineering* (5th ed.). McGraw-Hill.
71. Hakkı, C. (2010). Hydrometallurgical Processing of Lateritic Nickel Ores, The Graduate School of Applied And Natural Science of Middle East Technical University, Ankara, 1-156.
72. Sole, K. C. (2008). Solvent extraction in the hydrometallurgical processing and purification of metals: process design and selected applications. *Solvent Extraction in the Hydrometallurgical Processing and Purification*, 141-200.
73. Lloyd, P. J. D. (2004). Principles of industrial solvent extraction. In *Solvent extraction principles and practice*, 2nd ed., eds. J. Rydberg, M. Cox, C. Musikas, and G. R. Choppin, 339–366. New York: Marcel Dekker.
74. Ritcey, G.M. (2006). Solvent extraction in hydrometallurgy: Present and future. *Tsinghua Science and Technology*, 11(2), 137-152.
75. Kursunoglu, S., Ichlas, Z.T. and Kaya, M. (2017). Solvent extraction process for the recovery of nickel and cobalt from Caldag laterite leach solution: The first bench scale study, *Hydrometallurgy*, 169, 135-141.
76. Deventer, J. V. (2011). Selected Ion Exchange Applications in the Hydrometallurgical Industry, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 29:5-6, 695-718.
77. Wilson, K., Walker, J. (2018). Principles and Techniques of Biochemistry and Molecular Biology (8 eds.). Cambridge University Press: New York.
78. Voight, P. B. (2017). Precipitation of Nikcel and Cobalt. International Publication patent number: WO2017117626A1.
79. Moldoveanu, G.A., Demopoulos, G.P. (2015). Organic solvent-assisted crystallization of inorganic salts from acidic media. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 90, 686–692.
80. Wilmarth, W.R., Lumetta, G., J., Johnson, M. E., Poirier, M. R., Thompson, M. J., Suggs, P. C., Machara, N. P. (2011). *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 29: 1–48.
81. Yi, Z., Xinpu, Z., De, Y., Yunjun, Z., Xionglan, T., Shangkun, G. (2011). Method for producing nickel sulfate by leaching Lateritic nickle ores with both sulfuric acid and ammonia, International publication number: CN102417980B.

82. Şekerci, J. S (2019). *Yüksek basınçta asit liçi ile üretilen nikel-kobalt hidroksit ürününden yüksek saflıkta kobalt sülfat üretimi için yöntem geliştirilmesi*, Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 19-63.
83. Castro, F. D., Bssin, J. P. (2022). Electronic waste: Environmental risks and opportunities. In D. Yadav, P. Kumar, P. Singh, D. A. Vallero (Eds.). *Hazardous Waste Management An Overview of Advanced and Cost-Effective Solutions*. Elsevier, pp. 421-458.
84. Robinson, J., Ewart, I., Moats, M., Wang, S. (2013). High current density electrowinning of nickel in EMEW® cells, TMS 2013, 191-192.
85. Moskalyk, R. R. and Alfantazi, A. M. (2002). Nickel laterite processing and electrowinning practice. *Minerals Engineering*, 15, 593-605.
86. İnternet: Katot Bakır (2019). Elektroliz ile Metal Kazanımı. URL: <http://etibakir.com.tr/urunler/katot-bakir/> adresinden 24.02.2022 tarihinde alınmıştır.
87. İnternet: Sarkuysan Katot Eldesi. (2020). Elektroliz ile Metal Kazanımı. URL: <http://www.sarkuysan.com/tr-TR/hakkimizda/3.aspx> adresinden 24.02.2022 tarihinde alınmıştır.
88. Dalvi, A.D., Bacon, W.G., Osborne, R.C. (2004). The Past and Future of Nickel Laterites, PDAC 2004 Convention, March 7–10, 2004.
89. Torun Bilgiç, E. (2019). *Risk assessment of gördes nickel-cobalt process plant*, Unpublished Master's Thesis, The Graduate School of Applied And Natural Science of Middle East Technical University, Ankara, 61-88.
90. Liu, H., Krebs, D., (2006). Process for Enhanced Acid Leaching of Laterite Ores, World Patent WO 2006/084335.
91. Wang, B., Guo, Q., Wei, G., Zhang, P., Qu, J. and Qi, T. (2012). Characterization and atmospheric hydrochloric acid leaching of a limonitic laterite from Indonesia, *Hydrometallurgy*, 129, 7-13.
92. Kesinkılıç, E., Pourmaderi, S., Geveci, A., Topkaya, Y.A., Calcination characteristics of laterite ores from the central region of Anatolia, *The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 112, 877-882, 2012.
93. Miettinen, V., Mäkinen, J., Kolehmainen, E., Kravtsov, T, Rintala, L. Iron control in atmospheric acid laterite leaching, *Minerals* 2019, 9, 404-416, 2019.
94. Javanshir, S., Heidari Mofrad, Z., Azargoon, A. (2018). Atmospheric pressure leaching of nickel from a low-grade nickel-bearing ore. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 54(3), 890-900.
95. İnternet: Solubiiti Product Constant. (2022). URL: <https://wisc.pb.unizin.org/chem103and104/chapter/appendix-j-solubility-product-constant/> adresinden 22.03.2022'de alınmıştır.

96. Li, G., Zhou, Q., Zhu, Z., Luo, J., Rao, M., Peng, Z. and Jiang, T. (2018). Selective leaching of nickel and cobalt from limonitic laterite using phosphoric Acid: An alternative for value-added processing of laterite. *Journal of Cleaner Production*, 189, 620-626.
97. Demirel, N. (2020). *Lateritik cevherlerde atmosferik liç verimini artırmaya yönelik yöntem geliştirilmesi*, Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 27-77.
98. Kurşunoğlu, S., Kaya, M. (2015). Dissolution Behaviour of Çaldağ Lateritic Nickel Ore Subjected to a Sequential Organic Acid Leaching Methods, *International Journal of Minerals Metallurgy and Materials*, 22 (11),1131-1140.
99. Monhemius, J. (1977). Precipitation diagrams for metal hydroxides, sulphides, arsenates and phosphates. *Transactions Institution of Mining & Metallurgy*, 86, 202-206.
100. Altınsel, Y., Şentürk, B., Kaya, Ş., Topkaya, Y.A. (2018). Extraction of scandium from lateritic nickel-cobalt ore leach solution by ion exchange: a special study and literature review on previous works. In O. Martin (Ed.). *Light Metals 2018*, The Minerals, Metals & Materials Series, 1545-1553.
101. Vaughan, J., Dieters, C., Fu, W., Byrne, K. (2016). Properties of Lewatit 272, a commercial solvent impregnated cation exchange resin for cobalt recovery, *Minerals Engineering*, 88, 2-8.
102. Mendes, F.D., Martins, A.H. (2005). Selective nickel and cobalt uptake from pressure sulfuric acid leach solutions using column resin sorption, *International Journal of Mineral Processing*, 77, 53-63.
103. Littlejohn, P., Vaughan, J. (2012). Selectivity of commercial and novel mixed functionality cation exchange resins in mildly acidic sulfate and mixed sulfate–chloride solution, *Hydrometallurgy*, 121-124, 90–99.
104. Littlejohn, P., Vaughan, J. (2014). Selective elution of nickel and cobalt from iminodiacetic acid cation exchange resin using ammoniacal solutions, *Hydrometallurgy*, 141, 24-30.
105. Littlejohn, P., Vaughan, J. (2013). Recovery of nickel and cobalt from laterite leach tailings through resin-in-pulp scavenging and selective ammoniacal elution, *Minerals Engineering*, 54, 14-20.
106. Botelho Junior, A. B., Espinosa, D. C. R., Dreisinger, D., & Tenório, J. A. S. (2019). Recovery of nickel and cobalt from nickel laterite leach solution using chelating resins and pre-reducing process. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 97(5), 1181-1190.
107. Liebenberg, C. J., Dorfling, C., Bradshaw, S. M., Akdogan, G. A., & Eksteen, J. J. (2013). The recovery of nickel and cobalt from a sulphate bioleach solution using Dow M4195, The Southern African Institute of Mining and Metallurgy Base Metals Conference 2013, 269-282.

108. Nickel sulphate battery grade. (2022). Primobius Battery Recycling Without Limits. URL: <https://www.primobius.com/about-us/leadership-team/chris-reed-1-4-2> adresinden 25.03.2022 tarihinde alınmıştır.
109. Moldoveanu, G.A., Demopoulos. G. P. (2002). Producing high-grade nickel sulphate with solvent displacement crystallization, *Journal of Metals*, 49-53.
110. Aktas, S., Gürcan, H., Keskin, A., Morcali, M.H., Özbey, S., Yücel, O. (2013). Investigation of cobalt sulfate precipitation by alcohol and influencing factors, *Minerals Metallurgical Processing*, 30, 174-179.
111. Kaya, Ş. Peters, E. M., Forsberg, K., Dittrich, C., Stopic, S., Friedrich, B. (2018). Scandium Recovery from an Ammonium Fluoride Strip Liquor by Anti-Solvent Crystallization, *Journal of Metals*, 8, 767.
112. Peters, E. M., Svärd, M., Forsberg, K. (2020). Phase equilibria of ammonium scandium fluoride phases in aqueous alcohol mixtures for metal recovery by anti-solvent crystallization, *Separation and Purification Technology*, 252, 117449.
113. Korkmaz, K., Alemrajabi, M., Rasmuson, A.C., Forsberg, K. M. (2020). Separation of valuable elements from NiMH battery leach liquor via antisolvent precipitation, *Separation and Purification Technology*, 234, 115812.
114. McGinty, J., Chong, M. S., Manson, S., Brown, C.J., Nordon, A., Sefcik, A. (2020). Effect of process conditions on particle size and shape in continuous antisolvent crystallisation of lovastatin, *Crystals*, 10, 925-941.
115. Mullin, J. W. (2001). *Crystallization* (4th ed.), Butterworth-Heinemann, Oxford.
116. Peeters D. (1995). Hydrogen bonds in small water clusters: a theoretical point of view. *Journal of Molecular Liquids*, 67, 49–61.
117. Zhu, H., Yuen, C., Grant, D.J.W. (1996). Influence of water activity in organic solvent+water mixtures on the nature of the crystallizing drug phase. 1. Theophylline, *International Journal of Pharmacology*, 135 (1), 151–160.
118. Földvári, M. (2011). *Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice*, 85-91, Geological Inst. of Hungary.
119. Neuman, S. (2008). *Working with Ion Exchangers-A Practical Guide*, Germany: Lanxess Energizing Chemistry, 9-10.
120. İnternet: Product Information Data Sheet Lewatit MDS TP220 (2017). Germany: Lanxess Energizing Chemistry, URL: <https://www.lenntech.com/Data-sheets/Lewatit-MDS-TP-220-L.pdf> adresinden 26.03.2022 tarihinde alınmıştır.
121. Li, G., Rao, M., Li, Q., Peng, Z., Jiang, T. (2010). Extraction of Cobalt from Laterite Ores by Citric Acid in Presence of Ammonium Bifluoride, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 20 (8), 1517-1520.

122. Combes, C., Bareille, R., Rey, C. (2006). Calcium carbonate-calcium phosphate mixed cement compositions for bone reconstruction, *Journal of Biomedical Materials Research: Part A*, 79(2), 318-328.
123. Minh, D.P., Tran, N.D., Nzihou, A., Sharrock, P. (2018). Calcium phosphate based materials starting from calcium carbonate and orthophosphoric acid for the removal of lead(II) from an aqueous solution, *Chemical Engineering Journal*, 243, 280-288.
124. Silva, R.A., Zhang, Y., Hawboldt, K., James, L.A. (2019). Study on iron-nickel separation using ion exchange resins with different functional groups for potential iron sub-production, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 1-15.
125. Jha, M.K., Kumar, V., Lee, J. (2007). Processing of electroplating effluent for the recovery of zinc and chromium using ion exchange technique, *The Minerals, Metals & Materials Society*, 77-86.
126. Kaya, Ş. (2016). *Hidrometalurjik tekniklerle lateritik bir nikel-kobalt cevherinden skandiyumun ekstraksiyonu*. Yayınlanmamış Doktora Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 81-82.
127. Kang, N.H., Park, K.H. and Parhi, P.K. (2011). Recovery of Nickel from sulfuric acid solution using Lewatit TP 220 ion exchange resin, *Journal of Korean Institute of Resources Recycling*, 20(6), 28-36.
128. Shannon, R.D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallographica*, 32(5), 751-767.
129. Perry, D.L. (2011). *Handbook of Inorganic Compounds*, 2nd edition, Francis Group: US.
130. Card, J. C., Farrel, L. M. (1982). Separation of alcohol-water mixtures using salts. Oak Ridge National Laboratory Report, Massachusetts Institute of Technology School of Chemical Engineering Practice.
131. Han, K.N., Narita, E., Lawson, F. (1982). The coprecipitation behaviour of Co(II) and Ni(II) with Fe(III), Cr(III) and Al(III) from aqueous ammoniacal solutions, *Hydrometallurgy*, 8, 365-377.
132. İnternet: Polarity indexes of solvents, Shodex™, <https://www.shodex.com/en/dc/06/0117.html> adresinden 01.04.2022 tarihinde alınmıştır.
133. Ma, Y., Stopic, S., Friedrich, B. (2019). Hydrometallurgical treatment of a eudialyte concentrate for preparation of rare earth carbonate. *Johnson Matthey Technology*, 63, 2-13.
134. Ma, Y., Svard, M., Xiao, C., Gardner, J.M., Olsson, R.T., Frsberg, K. (2020). Precipitation and Crystallization Used in the Production of Metal Salts for Li-İon Battery Materials: A review, *Metals*, 10, 1069, 1-16.

135. Mellor, J.W. A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry; Longmans, Green and Co.: London, UK, 1923, 1922–1937.
136. Weingaertner, D.A., Lynn, S., Hanson, D.N. (1991). Extractive Crystallization Of Salts From Concentrated Aqueous Solution. *Industrial&Engineering Chemistry Research*, 30, 490–501.
137. Lu, H., Wang, J., Wang, T., Wang, N., Bao, Y., Hao, H. (2017). Crystallization techniques in wastewater treatment: An overview of applications. *Chemosphere*, 173, 474–484.
138. Cohen, J.M. (1987). Applications of solvent displacement crystallisation in hydrometallurgy. In *Separation Processes in Hydrometallurgy*; GA D, Ed.; Ellis Horwood: London, UK, 1987.
139. Akilan, C., Chen, T., Vielma, T., May, P.M., Senanayake, G., Hefter, G. (2020). Volumes and Heat Capacities of Cobalt(II), Nickel(II) and Copper (II) Sulfates in Aqueous Solution, *Journal of Chemical Engineering Data*, 65(9), 4575-4581.
140. İnternet: Acetone, URL: <https://en.wikipedia.org/wiki/Acetone> adresinden 01.04.2022 tarihinde alınmıştır.
141. İnternet: Fluids-Latent Heat of Evaporation, URL: https://www.engineeringtoolbox.com/fluids-evaporation-latent-heat-d_147.html adresinden 01.04.2022 tarihinde alınmıştır.
142. İnternet: Buhar Tablosu. URL: <http://www.kursanvalf.com/teknik-bilgi/buhar-tablosu/> adresinden 04.04.2022 tarihinde alınmıştır.
143. Smith, J. M., VanNess H. C., Abbott, M. M. (2005). *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics* (Seventh edition). New York: McGraw-Hill.
144. Keskinçilic, E. (2019). Nickel laterite smelting processes and some examples of recent possible modifications to the conventional route. *Metals*, 9, 974.
145. Grand View Research. Sulfuric Acid Market Size, Share & Trends Analysis Report By Raw Material (Elemental Sulfur, Base Metal Smelters, Pyrite Ore), By Application (Fertilizers, Chemical Manufacturing, Refinery, Textile), And Segment Forecasts, 2018 – 2025. URL: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/sulfuric-acid-market> adresinden 04.04.2022 tarihinde alınmıştır.
146. McDonald, R.G., Whittington, B.I. (2008). Atmospheric leaching of nickel laterites review. Part II. Chloride and bio-technologies, *Hydrometallurgy*, 91, 56-69.
147. Korkmaz K. (2018). *Refrakter lateritik nikel cevherlerinden nikel ve kobaltın yüksek basınç ve atmosferik asit liçinin karşılaştırma çalışması*. Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
148. Dry, M. (2015, 23-30 May). *Technical & Cost Comparison of Laterite Treatment Processes Part 3*. Paper presented at the 20th ALTA Nickel-Cobalt-Copper Conference, Perth, Australia.

149. Oxley A, Sirvanci N, Purkiss S. (2006). Çaldag nickel laterite atmospheric heap leach project, *Association of Metallurgical Engineers of Serbia*, 13, 5-10.
150. Demirel, H.S., Uysal, D., Doğan, Ö.M., Uysal, B.Z. (2021). Gördes lateritik cevherlerinden seçimli nikel-kobalt kazanımı için atmosferik liç yöntemi geliştirilmesi, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*. 38(1), 143-152.

EKLER

EK-1. Periyodik liç sıvısı analizleri

A. Tüvenan cevherden periyodik alınan liç sıvısı analizleri

Süre, saat	pH değeri	%Katı oranı	Si ppm	Al ppm	As ppm	Ca ppm	Co ppm	Cr ppm	Cu ppm	Fe ppm	Mg ppm	Mn ppm	Na ppm	Ni ppm	Sc ppm	Zn ppm	Fe/ Ni	Fe/ Co	Ni/ Co
0,5	1,17	15,83	290	604	122	9016	14	53	1	2810	3933	165	38	289	2	4	9,71	194,48	20,02
1	1,74	14,12	252	948	211	8917	21	92	2	5976	4003	211	35	423	2	7	14,14	289,39	20,47
1,5	1,73	16,29	171	941	273	9088	28	111	3	2875	4124	209	39	523	2	8	5,50	103,49	18,81
2	1,75	16,32	149	786	327	8204	27	113	3	1875	3791	187	42	556	1	8	3,38	68,96	20,43
2,5	1,78	15,99	162	808	416	9285	34	138	4	1659	4299	209	39	690	1	10	2,41	49,30	20,49
3	1,80	16,12	168	758	471	9428	37	145	5	1416	4406	211	43	743	1	10	1,91	37,83	19,84
3,5	1,79	16,04	188	771	599	10651	44	167	5	1341	4955	237	61	894	1	13	1,50	30,77	20,52
4	1,79	16,63	164	661	540	9487	39	150	5	1117	4468	212	43	812	1	11	1,37	28,94	21,05
4,5	1,77	17,18	177	682	564	10045	43	160	5	1150	4717	225	50	875	1	12	1,31	26,94	20,50
5	1,82	16,25	169	595	575	9457	42	151	5	929	4469	214	50	857	0	12	1,08	22,32	20,58
5,5	1,84	17,56	165	574	585	9394	43	151	5	879	4465	212	48	857	0	12	1,02	20,65	20,15
6	1,82	16,82	165	560	615	9378	43	151	5	840	4474	214	45	870	0	13	0,97	19,71	20,41
6,5	1,72	16,52	343	504	591	7418	45	145	5	670	4083	201	41	807	0	11	0,83	14,96	18,02

B. Tüvenan cevherden periyodik alınan liç katısı analizleri

Süre, saat	pH değeri	%Katı oranı	Si ppm	Al ppm	As ppm	Ca ppm	Co ppm	Cr ppm	Cu ppm	Fe ppm	Mg ppm	Mn ppm	Na ppm	Ni ppm	Sc ppm	Zn ppm
0,5	1,17	15,83	1597	23512	4144	8880	362	5678	46	175383	11056	1354	477	5421	16	133
1	1,74	14,12	1796	26694	3581	10997	367	6067	40	160085	12084	1203	515	5065	16	131
1,5	1,73	16,29	1453	21959	2925	11995	237	5683	32	166389	10680	1197	423	3918	17	116
2	1,75	16,32	1264	20625	2505	12354	193	4670	24	161011	10029	1118	388	3207	19	103
2,5	1,78	15,99	1232	20651	2040	11631	156	4637	24	161728	9108	1099	1347	2708	23	105
3	1,80	16,12	1164	20521	1860	12992	141	3862	23	162910	9551	1136	574	2541	20	103
3,5	1,79	16,04	1121	19812	1764	13127	142	4222	23	162568	9323	1159	602	2426	20	104
4	1,79	16,63	1062	19972	1546	12184	117	4316	21	158945	8756	1086	567	2190	20	95
4,5	1,77	17,18	1022	19350	1629	12727	136	4025	20	156789	8782	1057	618	2080	20	95
5	1,82	16,25	962	18654	1519	11716	110	4078	20	157869	8227	1032	564	1977	20	96
5,5	1,84	17,56	945	18732	1531	12004	120	4109	21	157546	8288	1016	571	1911	20	93
6	1,82	16,82	941	18848	1301	12510	109	4010	20	157113	8417	1037	573	1933	20	93
6,5	1,72	16,52	905	18975	1287	9050	88	3467	18	154203	6654	944	2197	1566	21	82

EK-1. (devam) Periyodik liç sıvısı analizleri

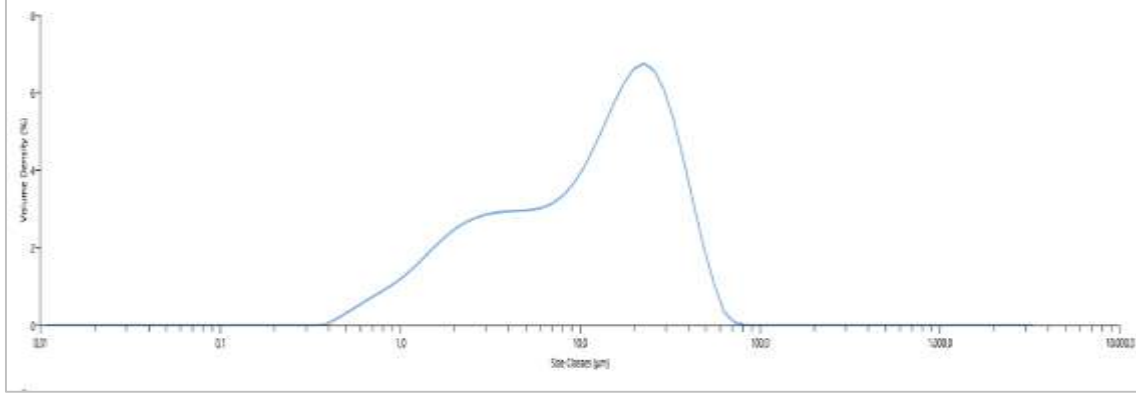
C. Kalsine cevherden periyodik alınan liç sıvısı analizleri

Süre, saat	pH değeri	%Katı oranı	Si ppm	Al ppm	As ppm	Ca ppm	Co ppm	Cr ppm	Cu ppm	Fe ppm	Mg ppm	Mn ppm	Na ppm	Ni ppm	Sc ppm	Zn ppm	Fe/Ni	Fe/Co	Ni/Co
0,5	1,18	10,56	289	805	399	9823	26	169	4	11509	4106	179	57	559	3	15	20,58	440,67	21,41
1	1,50	14,14	224	796	503	10076	38	199	4	3707	4245	134	50	743	2	8	4,99	98,54	19,75
1,5	1,55	14,40	225	863	578	10205	43	211	4	2426	4360	114	50	831	1	9	2,92	57,08	19,56
2	1,63	14,97	214	912	604	10072	40	216	4	2015	4322	102	59	843	1	15	2,39	50,12	20,97
2,5	1,75	14,47	227	1005	641	10205	44	227	4	1771	4425	97	51	894	1	10	1,98	40,46	20,44
3	1,77	14,78	233	1036	665	10296	45	231	4	1629	4432	103	49	910	1	14	1,79	36,55	20,42
3,5	1,82	14,57	242	1072	671	10352	47	236	4	1564	4530	106	43	931	1	11	1,68	33,53	19,95
4	1,81	14,42	221	1104	667	10295	47	240	4	1532	4539	101	51	931	1	12	1,64	32,85	19,98
4,5	1,80	15,08	224	1114	678	10200	46	242	4	1466	4506	88	48	933	1	14	1,57	31,84	20,25
5	1,79	16,49	231	1138	687	10251	46	246	4	1399	4534	93	44	945	1	18	1,48	30,70	20,73
5,5	1,74	16,03	230	1183	706	10442	48	253	4	1444	4664	85	50	982	1	12	1,47	30,01	20,40
6	1,75	14,74	240	1197	690	10435	48	256	4	1409	4673	84	47	980	1	16	1,44	29,25	20,35
6,5	1,74	13,47	234	1214	692	10440	48	259	5	1362	4643	80	53	981	1	11	1,39	28,66	20,65

C. Kalsine cevherden periyodik alınan liç sıvısı analizleri

Süre, saat	pH değeri	%Katı oranı	Si ppm	Al ppm	As ppm	Ca ppm	Co ppm	Cr ppm	Cu ppm	Fe ppm	Mg ppm	Mn ppm	Na ppm	Ni ppm	Sc ppm	Zn ppm
0,5	1,18	10,56	2144	30293	3515	4161	303	5416	47	170521	12020	2004	592	5128	15	144
1	1,50	14,14	1411	20869	1766	5443	155	3503	25	158268	8199	1562	425	2466	16	96
1,5	1,55	14,40	1137	20331	1329	6637	101	3502	22	167863	7982	1635	306	1909	20	88
2	1,63	14,97	1132	19988	1046	7282	98	3457	23	158908	8102	1705	404	1763	20	82
2,5	1,75	14,47	1106	19192	807	5020	63	3191	22	162639	6697	1640	483	1283	22	72
3	1,77	14,78	984	18130	776	6729	88	3175	22	157410	6923	1688	360	1333	21	80
3,5	1,82	14,57	903	16706	657	7597	75	2931	20	145767	6731	1556	276	1259	20	70
4	1,81	14,42	959	15971	896	4689	70	2914	19	149729	5309	1528	330	1084	20	62
4,5	1,80	15,08	793	15762	642	5283	80	2834	20	141678	5441	1779	290	1048	19	58
5	1,79	16,49	779	15230	601	5764	66	2819	19	143399	5564	1495	243	1016	20	63
5,5	1,74	16,03	715	14978	556	4610	58	2698	18	138075	4819	1560	907	830	21	58
6	1,75	14,74	762	15680	529	4495	65	2905	20	149832	4789	1700	313	866	20	58
6,5	1,74	13,47	757	15929	520	4212	57	2928	17	152650	4511	1695	465	839	26	64

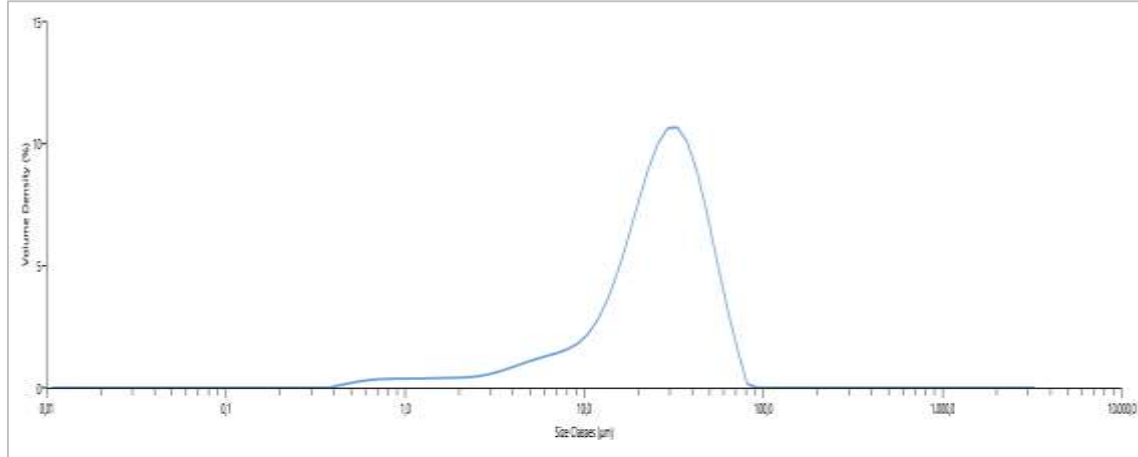
EK-2. Tane boyutu analizleri

-30 mikron cevhere ait mastersizer analizi

Sample Name	Average of 'HS30'
Result In Range (0;10) µm (%)	43,57
Result In Range (10;38) µm (%)	49,42
Result In Range (38;53) µm (%)	5,95
Result In Range (53;75) µm (%)	1,06
Result In Range (75;107) µm (%)	0,007
Result In Range (107;150) µm (%)	0
Result In Range (150;212) µm (%)	0
Result In Range (212;300) µm (%)	0
Result In Range (300;425) µm (%)	0
Result In Range (425;600) µm (%)	0
Result In Range (600;850) µm (%)	0
Result Above (850) µm (%)	1E-14
Dx (10) (µm)	1,76
Dx (50) (µm)	12,6
Dx (90) (µm)	34,4

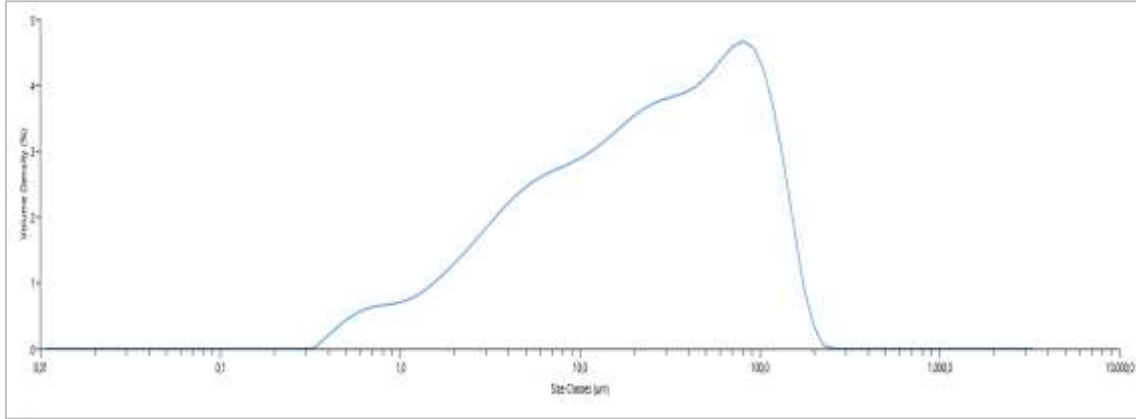
EK-2. (devam) Tane boyutu analizleri

-50 mikron cevhere ait mastersizer analizi



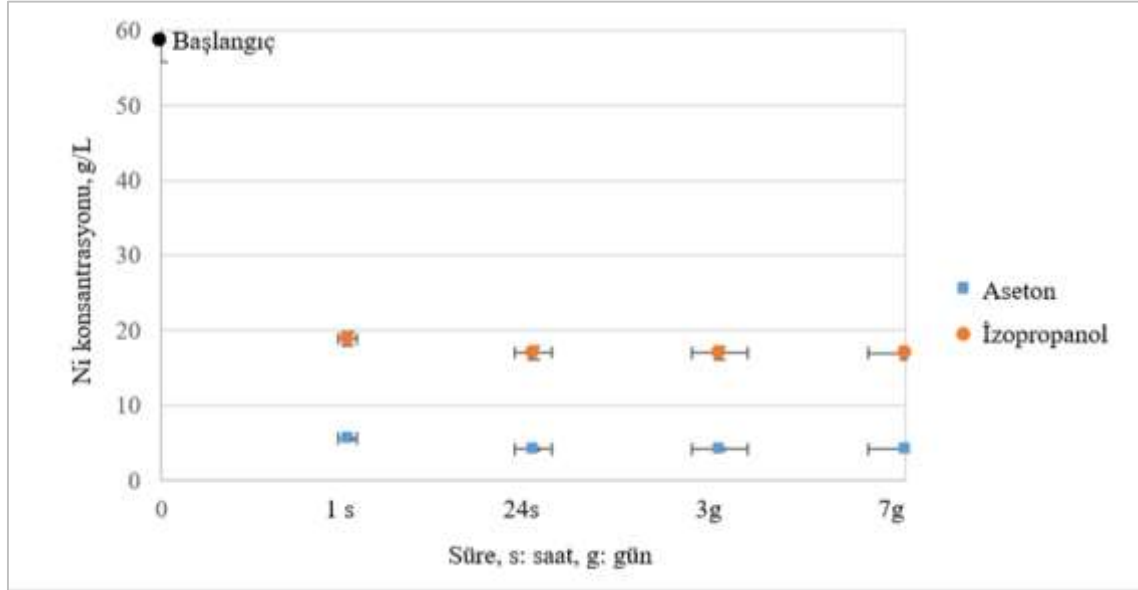
Sample Name	Average of 'HS50'
Result In Range (0;10) µm (%)	14,01
Result In Range (10;38) µm (%)	60,75
Result In Range (38;53) µm (%)	17,65
Result In Range (53;75) µm (%)	7,42
Result In Range (75;107) µm (%)	0,16
Result In Range (107;150) µm (%)	0
Result In Range (150;212) µm (%)	0
Result In Range (212;300) µm (%)	0
Result In Range (300;425) µm (%)	0
Result In Range (425;600) µm (%)	0
Result In Range (600;850) µm (%)	0
Result Above (850) µm (%)	0
Dx (10) (µm)	6,88
Dx (50) (µm)	26,5
Dx (90) (µm)	50

EK-2. (devam) Tane boyutu analizleri

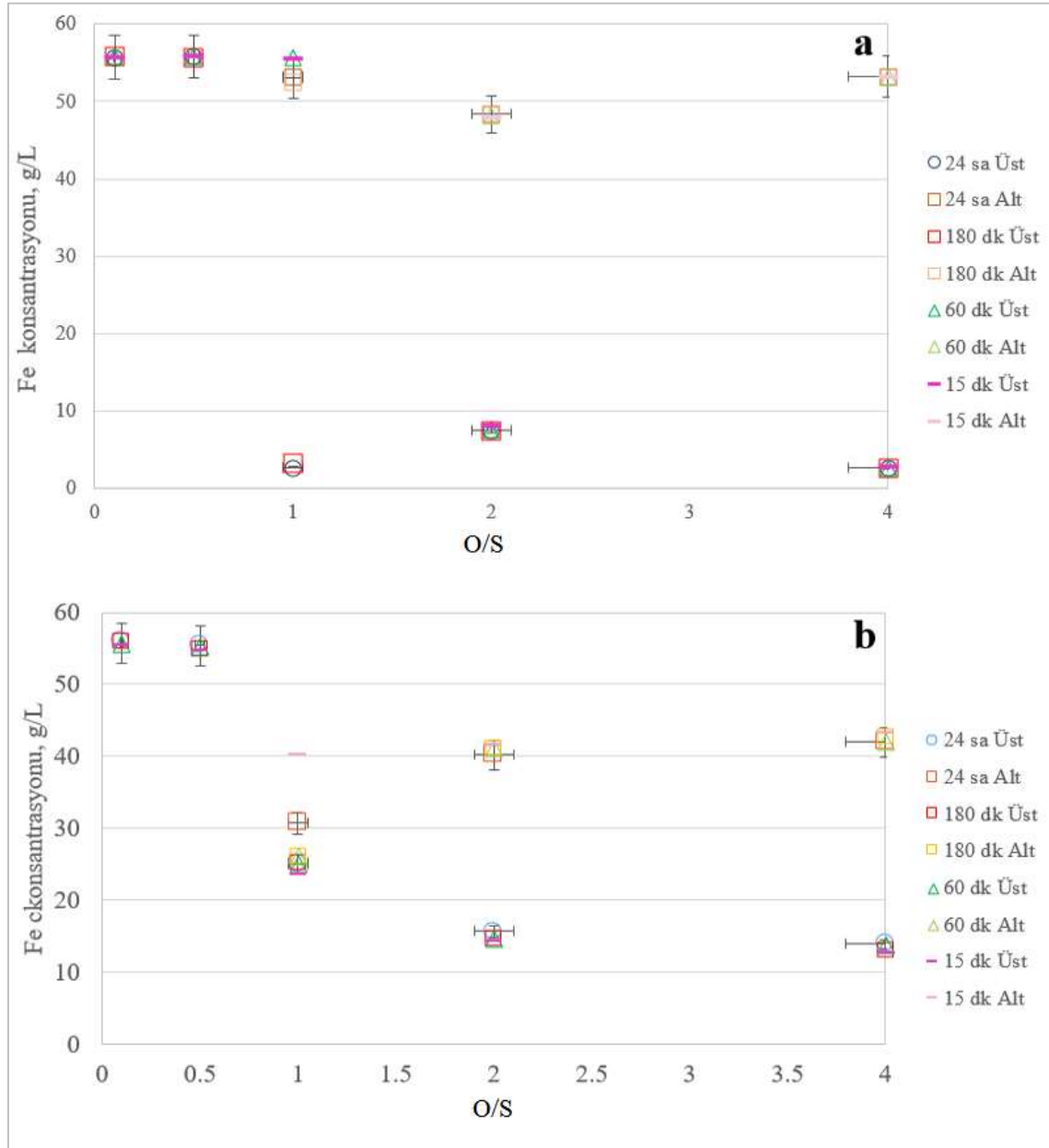
-100 mikron cevhere ait mastersizer analizi

Sample Name	Average of 'HS100'
Result In Range (0;10) µm (%)	31,25
Result In Range (10;38) µm (%)	30,19
Result In Range (38;53) µm (%)	8,72
Result In Range (53;75) µm (%)	10,07
Result In Range (75;107) µm (%)	10,55
Result In Range (107;150) µm (%)	7,09
Result In Range (150;212) µm (%)	2,11
Result In Range (212;300) µm (%)	0,03
Result In Range (300;425) µm (%)	0
Result In Range (425;600) µm (%)	0
Result In Range (600;850) µm (%)	0
Result Above (850) µm (%)	0
Dx (10) (µm)	2,55
Dx (50) (µm)	24
Dx (90) (µm)	104

EK-3. Aseton ve isopropanol için O/S=1’de zamana karşı Ni konsantrasyonu verileri



EK-4. 25°C'de farklı O/A oranlarında Fe(III) konsantrasyonları a) aseton, b) isopropanol



EK-5. Çözünürlük çarpımı hesaplama yöntemi



Molarite : m m 2m

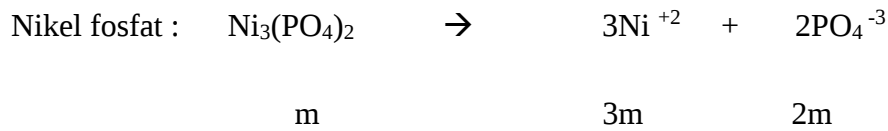
Çözünürlük değeri (g/L) = S

Molekül ağırlığı (g/mol) = M_A

Molar çözünürlük (mol/L) = $m = S / M_A$

Çözünürlük çarpımı = $m \times (2m)^2 = 4m^3$

Örnek



Çözünürlük : $7,79 \times 10^{-5} \text{ g/L}$

Molekül ağırlığı : $366,02 \text{ g/mol}$

Molar çözünürlük : $7,79 \times 10^{-5} / 366,02 = 2,13 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$

Çözünürlük Çarpımı : $108m^5 = 108(2,13 \times 10^{-7})^5 = 4,74 \times 10^{-22}$



GAZİ GELECEKTİR..