

T.C.
MUNZUR ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



**KARIŞIK HİDROKSİT ÇÖKELEĞİN SÜLFÜRİK ASİT
LİÇİNİN OPTİMİZASYONU VE KİNETİĞİNİN
İNCELENMESİ**

Kübra GÜLTEKİN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
STRATEJİK HAMMADDELER VE İLERİ TEKNOLOJİ
UYGULAMALARI ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
Doç. Dr. Mehmet Kayra KARACAHAN

TUNCELİ-2024

T.C.
MUNZUR ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

KARIŞIK HİDROKSİT ÇÖKELEĞİN SÜLFÜRİK ASİT
LİÇİNİN OPTİMİZASYONU VE KİNETİĞİNİN
İNCELENMESİ

Kübra GÜLTEKİN
(210090002)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
STRATEJİK HAMMADDELER VE İLERİ TEKNOLOJİ
UYGULAMALARI ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
Doç. Dr. Mehmet Kayra KARACAHAN

TUNCELİ-2024

T.C.
MUNZUR ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

KARIŞIK HİDROKSİT ÇÖKELEĞİN SÜLFÜRİK ASİT LİÇİNİN
OPTİMİZASYONU VE KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

Kübra GÜLTEKİN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
STRATEJİK HAMMADDELER VE İLERİ TEKNOLOJİ UYGULAMALARI
ANABİLİM DALI

Bu tez 25/12/2024 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

İmza

Prof. Dr. Nizamettin DEMİRKİRAN
(İnönü Üniversitesi)
BAŞKAN

İmza

İmza

Doç. Dr. Mehmet Kayra KARACAHAN
(Munzur Üniversitesi)
DANIŞMAN

Dr. Öğr. Üyesi Ceren ERÜST ÜNAL
(Munzur Üniversitesi)
ÜYE

Bu tez, Enstitümüz Stratejik Hammaddeler ve İleri Teknoloji Uygulamaları Anabilim Dalı'nda hazırlanmıştır.

Prof. Dr. Altuğ KAZAR
Enstitü Müdürü

Bu çalışma, Munzur Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir.

Proje No: YLMUB023-04

NOT: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı "Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu" ndaki hükümlere tabidir.

25/12/2024

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Hazırladığım bu tez çalışmasında; tez içinde sunduğum bilgiler ve veriler akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm hazırlık, veri toplama, bilgiler, analiz ve bilgiler akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm çalışmaları, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, yararlandığım bilgi, belge, dokümanlar ve eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynakçada yer verdiğimi, verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Kübra GÜLTEKİN

Danışman
Doç. Dr. Mehmet Kayra KARACAHAN

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım sırasında değerli deneyimlerinden yararlandığım, bilgi ve görüş, huzurlu ve mutlu araştırma yapma, tez sürecinde düşünme ortamı oluşturan ve kendimi geliştirmemi sağlayan saygı değer hocam Doç. Dr. Mehmet Kayra KARACAHAN'a en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım. Aynı zamanda tez kapsamında gerçekleştirdiğim analizler sürecinde değerli bilgi birikimi ve laboratuvar imkanlarından yararlandığım Doç. Dr. Mehmet Kayra KARACAHAN' a teşekkür ederim.

Tezimin ve hayatımın her aşamasında yanımda olan, dua ve maddi/manevi desteklerini hep yanımda hissettiğim aileme ve sevdiklerime teşekkürlerimi sunarım.

Kübra GÜLTEKİN

TUNCELİ-2024



İÇİNDEKİLER

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	I
TEŞEKKÜR.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ŞEKİLLER LİSTESİ	V
TABLolar LİSTESİ	VI
SEMBOLLER LİSTESİ	VII
KISALTMALAR LİSTESİ	VIII
ÖZET	IX
ABSTRACT	X
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Türkiye’de Nikel Rezervi, Üretimi ve Dış Ticareti	5
1.2. Nikel Mineralleri	8
1.3. Nikelin Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri	8
1.4. Nikel Yataklarının Oluşumu.....	9
1.5. Nikel İçerikli Cevherlerin Zenginleştirilmesi	9
1.5.1. Sülfürlü nikel cevherlerinin zenginleştirilmesi	10
1.5.2. Lateritik cevherlerin zenginleştirilmesi	10
1.5.2.1. Yiğın liçi.....	11
1.5.2.2. Caron yöntemi (Amonyak Liçi)	12
1.5.2.3. Yüksek basınçlı asit liçi (YBAL)	13
1.6. Karışık Hidroksit Çökeleği (KHÇ).....	15
1.7. Yanıt Yüzey Yöntemi.....	18
1.8. Hidrometalurjik Proseslerin Kinetiği.....	22
1.8.1. Reaksiyona girmemiş çekirdek modeli	24
1.8.2. Büzülen tanecik modeli	25
2. MATERYAL VE METOD	27
2.1. Materyal.....	27
2.1.1. Materyalin temini ve karakterizasyonu	27
2.2. Metod.....	31
2.2.1. Çözünme deneylerinin yapılışı	31
2.2.1.1. Optimizasyon deneylerinin yapılışı	31
2.2.1.2. Çözünme kinetiği deneylerinin yapılışı	33
2.2.2. Nikel kazanma deneyinin yapılışı.....	34
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	35
3.1. Optimizasyon deney sonuçları	41
3.2. Liç deneylerinde parametrelerin etkileri.....	41
3.2.1. Sülfürik asit derişiminin çözünme üzerine etkisi	42
3.2.2. Katı/sıvı oranının çözünme üzerine etkisi	42
3.2.3. Karıştırma hızının çözünme üzerine etkisi	43
3.2.4. Reaksiyon sıcaklığının çözünme üzerine etkisi	44
3.3. Kinetik Modelin Belirlenmesi	45
3.3.1. Derişime bağıllık	48
3.3.2. Katı/sıvı oranına bağıllık	49
3.3.3. Karıştırma hızına bağıllık	49
3.3.4. Reaksiyon sıcaklığına bağıllık.....	50
3.4. Çözültiden Nikel Kazanılması	51

4. SONUÇ VE ÖNERİLER	56
5. KAYNAKLAR.....	57



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Sektörlere göre nikelin kullanım alanları	3
Şekil 1.2. Ülkelere göre 2022 yılı dünya nikel üretimi	4
Şekil 1.3. 2023 yılı itibarıyla dünya çapındaki nikel rezervlerine göre önde gelen ülkeler. .	5
Şekil 1.4. Tüvenan nikel üretimi	6
Şekil 1.5. 2018-2024 yılları arası nikel fiyatları.....	7
Şekil 1.6. Yığın liçi kesiti.....	12
Şekil 1.7. Pilot yığın liçi uygulaması	12
Şekil 1.8. Caron prosesi.....	13
Şekil 1.9. Yüksek basınçlı asit liçinin şematik gösterimi.....	15
Şekil 1.10. Karışık Hidroksit Çökeleği	15
Şekil 1.11. 25 °C, 1 atm Hidroksit çöktürme diyagramı.....	17
Şekil 1.12. Üç farklı tasarımla Merkezi Kompozit Tasarım yönteminin şekilleri	18
Şekil 2.1. KHÇ örneğine ait XRD grafiği	27
Şekil 2.2. KHÇ örneğinin SEM görüntüsü.....	29
Şekil 2.3. KHÇ örneğinin EDX spektrumu	29
Şekil 2.4. KHÇ örneğinin FTIR spektrumu	30
Şekil 2.5. KHÇ örneğinin TGA ve DTA grafikleri.....	30
Şekil 2.6. Liç işleminin yapıldığı deney düzeneği	31
Şekil 3.1. Deneysel yanıt ve modelden tahmin edilen yanıtların karşılaştırılması.....	38
Şekil 3.2. Derişim ve sıcaklık etkisinin incelendiği yanıt yüzey grafiği ve izohips eğrileri	40
Şekil 3.3. Derişim ve karıştırma hızı etkisinin incelendiği yanıt yüzey grafiği ve izohips eğrileri	40
Şekil 3.4. Derişim ve katı/sıvı oranı etkisinin incelendiği yanıt yüzey grafiği ve izohips eğrileri	41
Şekil 3.5. KHÇ'den nikelin çözünmesi üzerine sülfürik asit derişiminin etkisi	42
Şekil 3.6. KHÇ'den nikelin çözünmesi üzerine katı/sıvı oranının etkisi	43
Şekil 3.7. KHÇ'den nikelin çözünmesi üzerine karıştırma hızının etkisi	44
Şekil 3.8. KHÇ'den nikelin çözünme hızı üzerine sıcaklığın etkisi.....	45
Şekil 3.9. Farklı sülfürik asit derişimleri için zamana karşı $1-3(1-X_{Ni})^{(2/3)}+2(1-X_{Ni})$ değişimi.....	46
Şekil 3.10. Farklı karıştırma hızları için zamana karşı $1-3(1-X_{Ni})^{(2/3)}+2(1-X_{Ni})$ değişimi .	46
Şekil 3.11. Farklı katı/sıvı oranları için zamana karşı $1-3(1-X_{Ni})^{(2/3)}+2(1-X_{Ni})$ değişimi ..	47
Şekil 3.12. Farklı sıcaklık oranları için zamana karşı $1-3(1-X_{Ni})^{(2/3)}+2(1-X_{Ni})$ değişimi ...	47
Şekil 3.13. $\ln k_1$ değerlerinin $\ln C$ ile değişimi	48
Şekil 3.14. $\ln k^*$ değerlerinin $-\ln K/S$ ile değişimi.....	49
Şekil 3.15. $\ln k^{**}$ değerlerinin $-\ln(v)$ ile değişimi	50
Şekil 3.16. $-\ln k^{****}$ değerlerinin $1/T$ ile değişimi.....	51
Şekil 3.17. Liç sonrası elde edilen çözünmeden kalan çökeleğe ait XRD grafiği	52
Şekil 3.18. Liç sonrası elde edilen çözünmeden kalan çökeleğe ait SEM ve EDX grafiği.	52
Şekil 3.19. pH 7 değerinde çöktürülen çökeleğe ait XRD grafiği.....	53
Şekil 3.20. pH 8 değerinde elde edilen numuneye ait XRD grafiği.....	53
Şekil 3.21. SEM ve EDX grafiği.....	54
Şekil 3.22 TGA-DTA grafiği	54
Şekil 3.23 Kavurma sonucu elde edilen NiO bileşiğinin XRD grafiği	55

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 1.1. 2020 ve 2023 Kritik Hammaddeler	2
Tablo 1.2. Ülkemize ait zenginleştirilmiş nikel ve nikel cevherleri için dış ticaret verileri .	8
Tablo 1.3. Lateritik cevherlerden nikelin geri kazanılmasında kullanılan genel yöntemler	11
Tablo 1.4. Sabit partikül boyutu için kararlı halde dönüşüm-zaman ilişkileri ve küçülen çekirdek modeli	25
Tablo 2.1. KHÇ'nin element içeriği	28
Tablo 2.2. KHÇ'nin nem, kükürt ve karbon içeriği	28
Tablo 2.3. Bağımsız değişkenler ve seviyeleri	32
Tablo 2.4. Çözünme kinetiğinin incelendiği deney parametreleri ve değerleri	33
Tablo 3.1. MKT'ye göre belirlenen deney planı ve elde edilen deneysel yanıtlar	36
Tablo 3.2. Varyans analiz (ANOVA) sonuçları	37

SEMBOLLER LİSTESİ

μm	: Mikrometre (mikron)
$^{\circ}\text{C}$	: Derece santigrat
cm^3	: Santimetreküp
dak	: Dakika
$^{\circ}\text{F}$	: Fahrenheit
g	: Gram
K	: Kelvin
kcal	: Kilokalori
kg	: Kilogram
L	: Litre
m^3	: Metreküp
mL	: Mililitre
mm	: Milimetre
nm	: Nanometre
rpm	: Dakikadaki devir sayısı
sa	: Saat

KISALTMALAR LİSTESİ

AAS	: Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi
AL	: Atmosferik Liç
Co	: Kobalt
Cu	: Bakır
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
E	: Ekstraksiyon Katsayısı
Fe₂O₃	: Hematit
FeOOH	: Götite
GTIP	: Gümrük Tarife İstatistik Pozisyonu
H₂SO₄	: Sülfürik Asit
HCl	: Hidroklorik Asit
HNO₃	: Nitrik Asit
HClO₄	: Perklorik Asit
HF	: Hidrojen Florür
HL	: Yığın Liçi
KHÇ	: Karışık Hidroksit Çökeleği
MAPEG	: Maden ve Petrol İşleri Genel Müdürlüğü
MKT	: Merkezi Kompozit Tasarım
MTA	: Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü
Ni	: Nikel
NiO	: Nikel Oksit
NTE	: Nadir toprak elementleri
PCI	: Ürün Karmaşıklık Endeksi
PGM	: Platin grubu metalleri
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi
TGA	: Termogravimetrik Analiz
XRD	: X-Ray Difraktometresi
YBAL	: Yüksek Basıncılı Asit Liçi
YYY	: Yüzey Yanıt Yöntemi

ÖZET

Bu çalışmada nikel içeren karışık hidroksit çökeleğindeki nikel değerinin sülfürik asit (H_2SO_4) çözeltilerindeki liçinin optimizasyonu ve kinetiği incelenmiştir. Karışık hidroksit çökeleğindeki nikelin çözünürlüğü üzerine deney parametrelerinin optimum değerleri merkezi kompozit tasarımı kullanılarak belirlenmiştir. Belirlenen optimum parametre değerlerine göre çözünme kinetiğini temsil eden bir matematiksel model önerilmiştir. Nikel değerinin çözünmesi üzerine sülfürik asit (H_2SO_4) derişimi, karıştırma hızı, sıcaklık ve liç süresinin etkileri incelenmiştir. Deneyler sonucunda, sülfürik asit derişimi, karıştırma hızı ve reaksiyon sıcaklığının artmasıyla çözünmenin arttığı, katı/sıvı oranının artmasıyla azaldığı bulunmuştur. Çökelekten nikelin çözünme kinetiğinin kül filminden difüzyon kontrollü modele uyduğu belirlenmiştir. Çözünme işlemi için aktivasyon enerjisi 37.73 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Çözünme işleminden sonra çözeltiye evaporasyon işlemi uygulanarak NiO yapısına sahip bileşik elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Nikel, sülfürik asit, liç, karışık hidroksit çökeleği

ABSTRACT

OPTIMIZATION AND INVESTIGATION OF KINETICS OF SULPHURIC ACID LEACHER OF MIXED HYDROXIDE PRECIPITA.

In this study, the optimization and kinetics of the leaching of nickel in mixed hydroxide precipitate containing nickel in sulfuric acid (H_2SO_4) solutions were investigated. The optimum values of the experimental parameters on the solubility of nickel in mixed hydroxide precipitate were determined using central composite design. A mathematical model representing the dissolution kinetics was proposed according to the determined optimum parameter values. The effects of sulfuric acid (H_2SO_4) concentration, stirring speed, temperature and leaching time on the dissolution of nickel were investigated. As a result of the experiments, it was found that the dissolution increased with the increase of sulfuric acid concentration, stirring speed and reaction temperature, and decreased with the increase of solid/liquid ratio. It was determined that the dissolution kinetics of nickel from the precipitate fit the diffusion controlled model from the ash film. The activation energy for the dissolution process was calculated as 37.73 kJ/mol. After the dissolution process, evaporation process was applied to the solution and the compound with NiO structure was obtained.

Key Words: Nickel, sulfuric acid, leaching, mixed hydroxide precipitate

1. GİRİŞ

Nikel, fiziksel ve kimyasal özellikleri sebebiyle kullanım alanı oldukça geniş yer bulmuş bir elementtir. Hem metalik nikel hem de başka metallerle oluştğı alaşımları paslanmaz çelik endüstrisinde kullanılmaktadır. Nikel, iyi mekanik ve fiziksel özellikleri, elektriksel ve termal özellikleri, ayrıca kimyasal özelliğı ile korozyona karşı yüksek direnç gösterir (R. G. McDonald, 2008). Soğuk ve sıcak olarak işlenebilir, tel ve levha haline getirilebilir. Metalik nikel sıfırın altındaki sıcaklıklarda süneklik, tokluk ve mukavemetini koruyabilirken, yüksek sıcaklıklarda ise mukavemetini korur. Yüksek sıcaklıklarda nikel kırılğan hale gelmez (R. R. Moskalyk, A. M. Alfantazi, 2002).

Avrupa Komisyonu, nadir toprak elementlerini (NTE'lerini) tedarik edilen riskli ve ekonomik değerkler nedeniyle önemli kritik hammadde olarak ilan etmiştir (Avrupa Komisyonu, 2023). Avrupa Komisyonu tarafından 16 Mart 2023 tarihinde yayınlanan “AB için Kritik Hammaddeler Üzerine Çalışma” adlı raporda, kobalt kritik bir madde olarak kalırken, nikel ve bakır da stratejik önemlerinden dolayı bu kategoriye dahil edilmiştir (Avrupa Komisyonu, 2023). 2020 ve 2023 yıllarına ait kritik hammadde listeleri arasındaki karşılaştırma ekonomik, teknolojik ve sürdürülebilirlik alanlarındaki değışiklikleri yansıtmaktadır. Özellikle yeşil enerji ve ileri teknoloji uygulamaları, belirli hammaddelerin kritik duruma gelmesine neden olmuştur. Tablo 1.1’de kritik hammaddeler verilmiştir.

Tablo 1.1. 2020 ve 2023 Kritik Hammaddeler (Avrupa Komisyonu, 2023)

alüminyum/boksit	galyum	fosfat kaya	vanadyum
antimon	germanyum	fosfor	arsenik
barit	hafniyum	PGM'ler	feldispat
berilyum	Ağır NTE	skandiyum	helyum
bizmut	lityum	silikon metal	manganez
borat	Hafif NTE	stronsiyum	bakır*
kobalt	magnezyum	tantal	nikel*
kok kömürü	doğal grafit	titanyum metal	<i>indiyum</i>
kalsiyum florit	niyobyum	tungsten	<i>doğal kauçuk</i>

Notlar:

Normal yazılan: 2020 ve 2023' deki kritik hammadde kabul edilenler

Koyu renk olanlar: 2020'de kritik hammadde kabul edilmeyip, 2023' de kritik ham madde kabul edilenler

İtalik gösterilenler: 2020' de kritik hammadde kabul edilip, 2023'te kritik hammadde kabul edilmeyenler

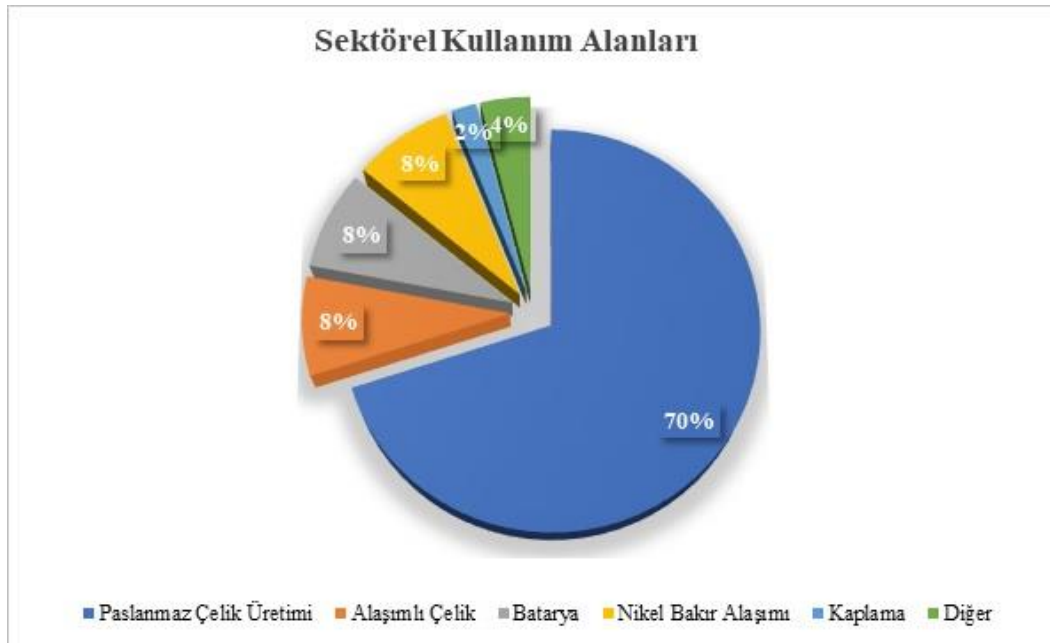
* Bakır ve nikel kritik hammadde eşiklerini karşılamamaktadır, ancak stratejik hammaddeler olarak yer almaktadır.

Nikel, kobalt ve diğer nadir toprak elementleri, özellikle alternatif güç ve enerji tasarrufu uygulamaları başta olmak üzere geniş bir uygulama yelpazesi için temel hammaddelerdir. Temiz enerji sistemine geçişte, kritik hammaddelere olan ihtiyacın gittikçe artacağı ve enerji sektöründe madencilik faaliyetlerinin önemli bir yer edinmesine yol açacağı düşünülmektedir. Paris anlaşması hedeflerini karşılayan bir senaryoda, toplam talepteki payları önümüzdeki yirmi yılda önemli ölçüde artarak nadir toprak elementleri için %40'ın üzerine, nikel için %61'e ve kobalt için %69'a yükselecektir (Zhao vd., 2021).

Nikel özellikle kesici, kırıcı-öğütücü ve çelik mutfak eşyası, iş makineleri, arabalar, uçak ve gemi gibi üretim sektörlerinde çok kullanılmaktadır. Nikel ayrıca madeni para ve bronz malzemelerin üretiminde kullanıldığı gibi pil, makyaj malzemeleri, boya katkı maddeleri ve böcek ilaçları üretiminde de kullanılmaktadır. Nikelin manyetik özellikleri ve elektriksel iletkenliği, onu bilgisayar sabit disklerinde ve diğer birçok elektronik uygulamada kullanımını çok önemli kılmaktadır. Ancak nikelin asıl kullanım alanı paslanmaz çelik endüstrisindedir. Ayrıca süper alaşımlar, demir dışı alaşımlar, ısıya ve elektriğe dayanıklı alaşımlarda da kullanılmaktadır (J. E. Bailey et al, 2002).

Bakır-nikel alaşımı, deniz suyunun tuzdan arındırılarak tatlı su elde edilmesini sağlayan arıtma proseslerinde kullanılmaktadır. Zırh kaplamada nikel-elik, tekne pervane şaftlarında ve trbın kanatlarında diğer nikel alaşımları kullanılmaktadır. İnternet kablolarında kullanılan nikel alaşımları iletişim hızını beş kat artmaktadır. Cam retiminde, cama yeşil rengi vermek için nikel ilave edilmektedir (International Nickel Study Group, 2014).

Dünya genelinde üretilen nikelin %70'i paslanmaz elik üretiminde kullanılmaktadır. Diğer kullanım alanları inşaat, otomotiv, petrokimya, imalat, enerji ve yenilenebilir enerji ile elektronik sektörü olarak sıralanabilir. Aşağıdaki şekil 1.1'de nikelin sektörlere göre kullanım alanları verilmiştir.



şekil 1.1. Sektörlere göre nikelin kullanım alanları

Lateritik cevherler, dünya nikel kaynaklarının yaklaşık %60'ını içermesine rağmen, nikel kalitesinin yüksek olması ve üretiminin daha ucuz olması nedeniyle yakın zamana kadar nikel üretiminin büyük bir kısmı sülfürlü cevherlerinden yapılmıştır. Ancak sülfürlü cevherlerin küresel rezervlerinin azalması ve lateritik cevherlerden hidrometalurjik üretim yöntemlerinin geliştirilmesi nedeniyle lateritlerden nikel üretimde bir artış görülmektedir (Dalvi, 2004; McDonald, 2008).

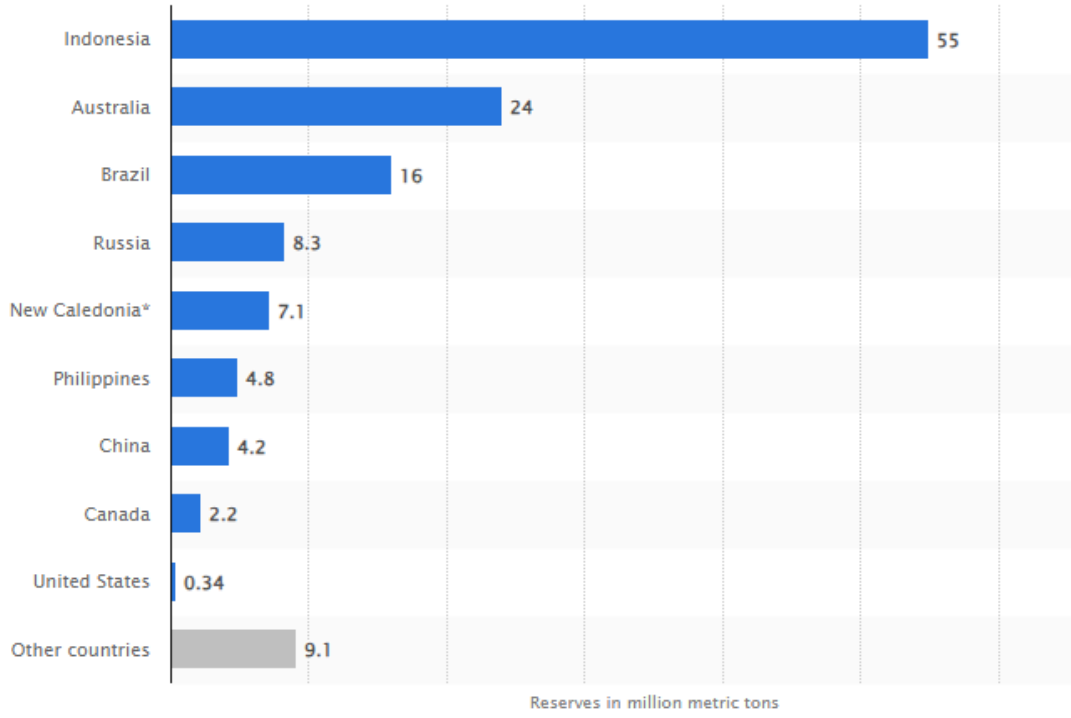
Nikel doğada yaygın olarak en bol bulunan 24. elementtir ve yer kabuğunun yaklaşık % 0.008'ini oluşturur. Doğada nabit olarak bulunmaz, genellikle kobalt ve demir içeren slfitli, oksitli ve silikatlı yapılar şeklinde bulunmaktadır. Dünya nikel kaynaklarının

görünür ve muhtemel rezerv toplamı 130 milyon ton olup bunun %60'ı lateritlerde ve %40'i magmatik sülfat yataklarında bulunur (Luo vd., 2009; Chang vd., 2010).

2022 yılında dünya çapındaki nikel üretiminin ülkelere göre dağılımı Filipinler, Rusya, Yeni Kaledonya, Avustralya, Kanada, Çin, Brezilya, Amerika olurken, onu diğer ülkeler Şekil 1.2'den görüldüğü gibi takip etmektedir. Öte yandan ülkelerin toplam nikel rezervleri Şekil 1.3'de görüldüğü gibi Endonezya, Filipinler, Rusya, Yeni Kaledonya, Avustralya, Kanada, Çin, Brezilya, Amerika ve diğer ülkeler olarak sıralanmaktadır (Mudd, 2009).



Şekil 1.2. Ülkelere göre 2022 yılı dünya nikel üretimi



Şekil 1.3. 2023 yılı itibarıyla dünya çapındaki nikel rezervlerine göre önde gelen ülkeler.

1.1. Türkiye’de Nikel Rezervi, Üretimi ve Dış Ticareti

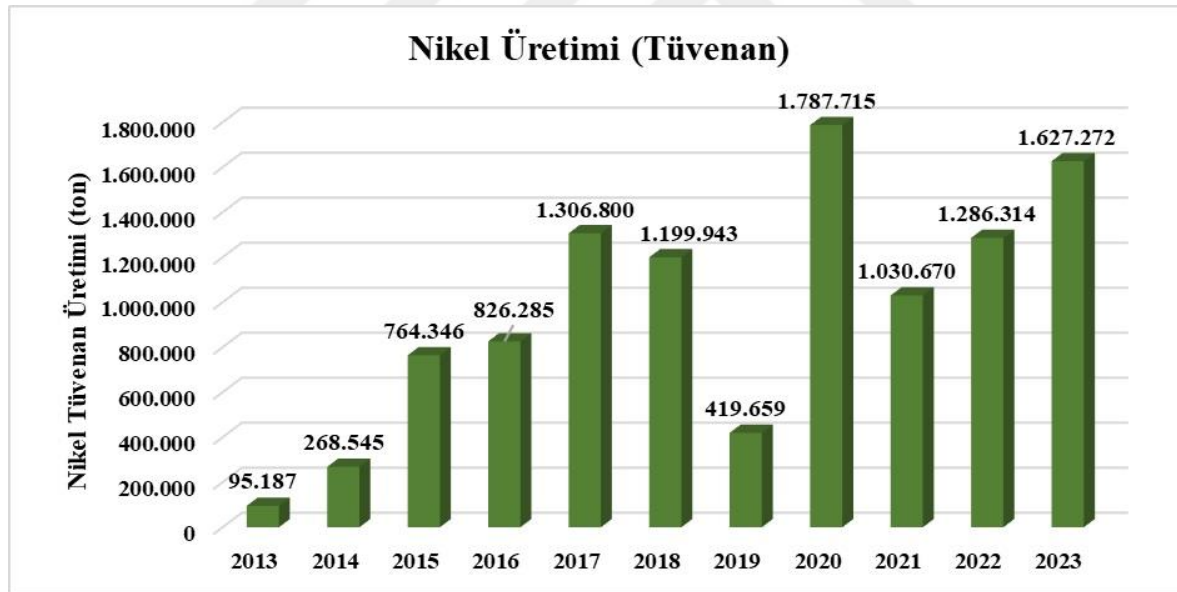
Türkiye'deki toplam nikel cevheri rezervi yaklaşık 40 milyon ton olup, bunun yaklaşık 30 milyon tonu Manisa-Çaldağ bölgesinde yer almaktadır. Manisa (Gördes, Turgutlu) ve Eskişehir (Yunus Emre, Mihalicçık) bölgelerinde de nikel yatakları mevcuttur. Ayrıca, Bitlis (Pancarlı), Uşak (Banaz), Bursa (Yapköydere Orhaneli), Bolu (Akçaalan, Mudurnu), Hatay (Dört Yol, Payas) ve Sivas (Divriği, Gümüş) yörelerinde de nikel yatakları bulunmuştur. Manisa-Gördes-Çaldağ ve Eskişehir-Yunus Emre-Mihalicçık ekonomik olarak işletilebilir olan madenlerdir. Diğer yörelerdeki cevherler ise düşük tenörlü oldukları için günümüzde işletilmeleri ekonomik değildir. Ülkemizde nikel madeni işletmeciliği son yıllarda özel firmalar tarafından yapılmakta olup, Türkiye'nin en büyük nikel rezervine sahip olan Çaldağ yöresi Çaldağ Nikel A.Ş. tarafından açık ocak işletimi uygulamaktadır. Çaldağ sahasında ortalama % 0,07 tenörlü kobalt, % 1,16 tenörlü nikel ve % 21,66 tenörlü demir rezervi bulunmaktadır. Sahanın toplam metal nikel rezervi yaklaşık 400 bin tondur. Gördes yöresindeki lateritik tipteki ortalama %1 tenörlü nikel içeren sahasında yaklaşık 300 bin ton metal nikel rezervi bulunmaktadır. Meta Nikel Kobalt A.Ş. tarafından işletilen sahalarda kurulan zenginleştirme tesislerinde

hidrometalurjik yöntemler kullanılarak nikel üretimi devam etmektedir. Meta Nikel Kobalt A. Ş.'nin Uşak ve Eskişehir'de nikel-kobalt yatırım projelerinin yanı sıra, farklı bölgelerde arama ve rezerv geliştirme ön çalışmalarını sürdürmektedir. Eskişehir-Mihalıççık-Yunus Emre beldesindeki maden sahasında ortalama %1 tenörlü nikel, Fe-Ni Madencilik Limited Şirketi tarafından işletilmektedir ve üretilen nikel ve demir ham cevher olarak ihraç edilmektedir (DPT, 2006).

Türkiye'de çıkarılan nikel cevheri doğrudan yurtdışına ihraç edilmekte olup, ayrıca nikel (metal nikel) üretimi de yapılmaktadır. Metal nikel üretimi 2017 yılında 14.770 metrik ton, 2018 yılında 13560 metrik ton, 2019 yılında 4740 metrik ton, 2020 yılında 20200 metrik ton ve 2021 yılında 11650 metrik ton olarak gerçekleşmiştir (DPT, 2006).

MTA verilerine göre son 10 yıl Türkiye tüvenan nikel üretimi aşağıda Şekil 1.4' te verilmiştir (MAPEG, 2024).

Ülkemiz, Maden ve petrol işleri genel müdürlüğü (MAPEG) verilerine göre 2020 yılında 1 milyon 787 bin ton işlenmemiş nikel cevheri üretmiştir (MCS, 2021).

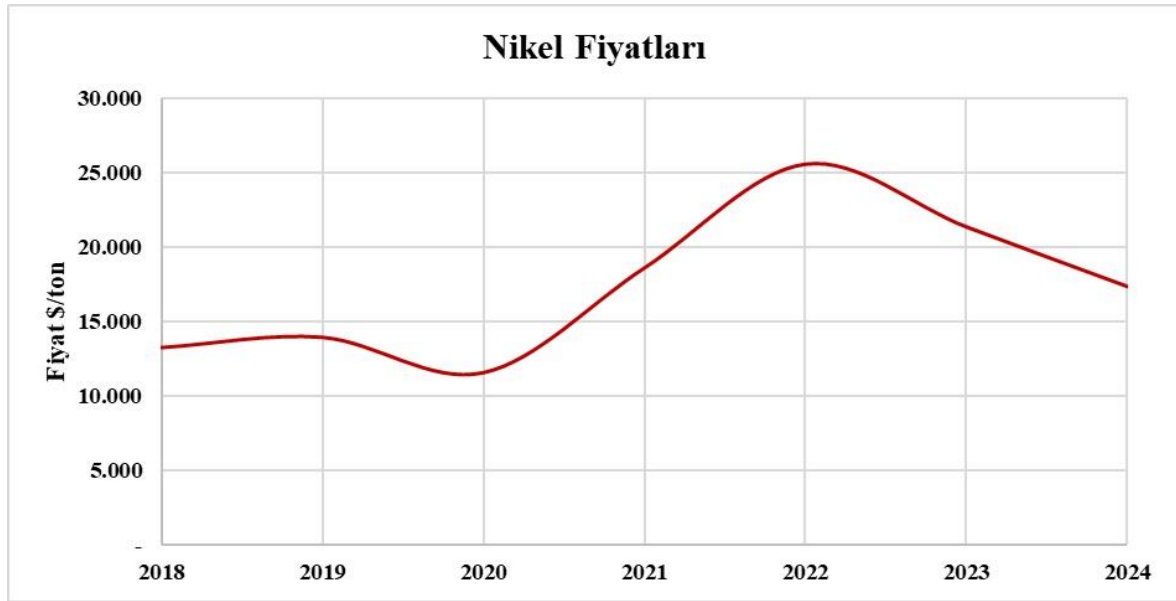


Şekil 1.4. Tüvenan nikel üretimi

Türkiye'nin nikel üretimi 10 yıl boyunca dalgalı bir seyir izlese de genel olarak artış eğilimindedir. 2020'deki üretim rekoru, Türkiye'nin bu alanda önemli bir potansiyele sahip olduğunu göstermektedir. Ancak, üretimdeki dalgalanmalar sürdürülebilirlik ve istikrara açısından bazı zorlukların olduğuna da işaret etmiştir. Bu veriler, nikel üretiminde

istikrarı artıracak stratejilerin gerekliliğini ve sektörel yatırımların devamlılığının önemini ortaya koymaktadır (MAPEG, 2024).

2017-2023 yılları arasında nikel fiyatı yaklaşık 10.000 ABD\$/ton altında iken, fiyatlarda yükselişe paralel olarak 2021-2023 yıllarında artarak 25.000 ABD\$/ton değerinin üzerine çıktığı, 2023 yılında nikel fiyatı düşmeye başlamış olup 2024 yılında 17.400 ABD\$/ton seviyelerinde olduğu aşağıdaki Şekil 1.5'te görülmektedir (London Metal Exchange, 2024).



Şekil 1.5. 2018-2024 yılları arası nikel fiyatları

Artan elektrik kullanımı ve elektrikli araçlara talebin artması çerçevesinde nikelin önemli bir metal olarak devam edeceği düşünülebilmektedir. Avrupa Birliği ve Amerika Birleşik Devletleri kritik hammaddeler çalışmalarına bakıldığında bu öngörü daha güçlenmektedir.

Türkiye, nikel cevherlerini genellikle nikel cevherleri ve zenginleştirilmiş nikel cevherleri adıyla ihraç etmektedir. Ancak bu cevherlerin ara ürünlere dönüştürülerek ihracatının yapılması ya da iç tüketimde kullanılmak üzere monit ve alaşımsız katot nikel üretiminin artırılması gerekmektedir. Türkiye yıllık ortalama 1.000 - 1.500 ton bu tür nikel ürünlerini ithal etmekte ve yaklaşık 50 - 60 milyon dolarlık harcama yapmaktadır. Ayrıca nikelden diğer eşya adıyla 90 milyon dolarlık ithalat gerçekleştirmektedir. Dolayısıyla bu durum ülkemizde hammaddenin işlenerek nihai ürüne dönüştürülmesini ithalat ve ihracat farkını azaltacak şekilde ihracatın artırılmasını zorunlu kılmaktadır. Tablo 1.2'de

zenginleştirilmiş nikel ve nikel cevherleri Türkiye dış ticaret verileri verilmiştir (URL-2, 2023).

Tablo 1.2. Ülkemize ait zenginleştirilmiş nikel ve nikel cevherleri için dış ticaret verileri (TÜİK, 2023)

YIL	İHRACAT		İTHALAT	
	Miktar (kg)	Değer (\$)	Miktar (kg)	Değer (\$)
2010	172.682.299	7.237.755	2.958	1.436
2011	378.250.000	16.670.650	55	821
2012	294.100.000	13.912.700	1	1.039
2013	104.211.889	4.450.275	1.800	880
2014	163.916.440	7.946.165	1	226
2015	80.239.468	3.622.478	50	230
2016	82.969.537	3.765.372	48	3.269
2017	239.896.730	9.224.640	67	950

1.2. Nikel Mineralleri

Nikel esas olarak iki tip maden yatağından çıkarılmaktadır. Bunlardan ilki, lateritik yatakların temel mineralleri olan limonit $[(2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O})]$ ve garnierit $[(\text{Mg}, \text{Ni})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}]$ 'dir. Diğer magmatik sülfid yataklarının temel minerali olan pentlandit $(\text{Ni}, \text{Fe})_9\text{S}_8$ 'dir (Boldt, J.R., 1967). Doğada demirin yanı sıra çoğunlukla sülfürler, silikatlar ve arsenürler (lateritik kökenli) halinde bulunmaktadır. Önemli nikel mineralleri arasında kloantit (NiAs_2) , nikelin (NiAs) , pentlandit $[(\text{FeNi})\text{S}]$, annabergit $[(\text{Ni})_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ ve millerit (NiS) bulunmaktadır. Dünyadaki başlıca nikel yatakları ABD, Kanada, Küba, Yeni Kalendonya, Endonezya, Avustralya ve Eski Sovyetler Birliği'nde yer almaktadır (Kerfoot, D. G. E., 1997).

1.3. Nikelin Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri

Nikel, periyodik tablonun 10. sütununda yer alan, atom numarası 28 ve sembolü "Ni" olan geçiş metali olarak bilinir. Atom ağırlığı 58.6934'dir. Nikel atomlarının 28 elektronu ve çok fazla bulunan izotopunda 30 nötronu ve 28 protonu vardır. Oda

sıcaklığında katı halde bulunur. Erime noktası 1728 K (1455 °C), kaynama noktası 3186 K (2913 °C)'dir. Yoğunluğu 8.912 g/cm³'tür. Sünük, sert, dövülebilir gümüşü beyaz bir metaldir. Ferromanyetik olup ısıyı ve elektriği eşit şekilde iletir. Nikel bileşiğinin çoğu mavi ya da yeşil renktedir. Bileşiklerinde -1, 0, +1, +2, +3 ve +4 oksidasyon durumlarını gösterir (Encyclopedia Britannica, 2021).

1.4. Nikel Yataklarının Oluşumu

Nikel, yeryüzünde yaklaşık olarak %72 lateritik nikel yatakları ve %28 sülfidik nikel yatakları olarak iki tipte oluşmaktadır. Genel olarak nikel cevheri, sülfidik nikel yataklarından yer altı madenciliğiyle ve lateritik nikel yataklarından açık ocak madenciliğiyle çıkarılmaktadır (Mudd, 2009).

1.5. Nikel İçerikli Cevherlerin Zenginleştirilmesi

Cevher boyut küçültme, boyuta göre sınıflandırma ve değerli mineralleri veya mineral gruplarının değersiz olanlardan ayrıştırılmasına yönelik tüm işlemlere konsantrasyon (zenginleştirme) adı verilir.

Kimyasal zenginleştirme, cevherde bulunan kıymetli mineral veya metalin kimyasal yapılarına elverişli kimyasal reaktif kullanıp değiştirilmesi ile yapılan işlem olup, kimyasal çözünürlük farkı ile zenginleştirme liç işlemlerini kapsamaktadır.

Lateritik nikel yatakları, yüzey veya yüzeye yakın üst kısım yerde bulunup geniş bir alana yayılması nedeniyle açık işletme yöntemi ile işletilmektedir. Sülfidik nikel yataklarının çoğu yeraltı madenciliği yöntemleri ile işletilmektedir. Çıkarılan cevherden nikelin zenginleştirilmesi için yatak tipine ve cevherin mineralojik yapısına bağlı olarak farklı yöntemler uygulanmaktadır.

Nikel zenginleştirmenin temel amacı lateritik yataklardan nikeli, demir ve magnezyumdan ayırmaktır. Başlıca pirometalurjik yöntemler ya da hidrometalurjik yöntemler uygulanarak nikel kazanılabilir. Pirometalurjik yöntemlere göre, hidrometalurjik yöntem maliyet bakımından ekonomik olup daha çok tercih edilmektedir. Bundan dolayı, nikel içeriği düşük lateritik yataklar için hidrometalurjik yöntem ekonomik olmaktadır. Cevhere uygulanan kurutma ve kavurma aşamaları pirometalurjik yöntemlerdeki yüksek maliyetin en önemli sebebidir.

1.5.1. Sülfürlü nikel cevherlerinin zenginleştirilmesi

Sülfürlü nikel cevherleri genellikle %1-2 arasında nikel içermektedir. Öncelikle, boyut küçültme yoluyla serbestleşmeyi takiben uygun fiziksel yöntemlerle (flotasyon, manyetik ayırma vb.) %6-20 Ni içeriğinde konsantre elde edilmektedir. Elde edilen konsantrelerden pirometalurjik yöntemler kullanılarak, ferronikel veya mat üretimleri gerçekleştirilmektedir. Pirometalurjik yöntemlerle elde edilen mat bileşimlerinden ise hidrometalurjik yöntemler kullanılarak çeşitli Ni ve Co bileşikleri üretimleri yapılabilmektedir (Boldt, 1967).

Günümüzde geliştirilen Activox Prosesi ile öğütülmüş sülfürlü nikel konsantresinin otoklavda işlenmesi sonucu ortaya çıkan çözelti, kimyasal saflaştırma yoluyla nikel, bakır ve kobalt (Ni, Cu, Co)‘tan ayrıştırıldıktan sonra elektroliz ile yüksek kaliteli elektrolitik nikel elde edilmektedir. Bu yöntem, sülfürlü cevherlerden direk metalik ürünlerin elde edilmesine olanak sağlar (URL-1, 2023).

1.5.2. Lateritik cevherlerin zenginleştirilmesi

Lateritik cevherden nikel, pirometalurjik ve/veya hidrometalurjik olmak üzere iki yöntemle kazanılabilir. Pirometalurjik yöntemler arasında ferronikel ve mat ergitme yer alır; hidrometalurjik yöntemler, yığın liçi (YL), kavurma-amonyak liçi (Caron prosesi) ve yüksek basınçlı asit liçini (YBAL) kapsamaktadır.

Dünya genelinde lateritik cevherlerden nikel kazanımı; saprolitik/garniyeritik tip lateritlerden nikelin geri kazanılmasında pirometalurjik yöntemler, limonitik/simektitik (nontronitik) tip lateritlerden hidrometalurjik yöntemler uygulanmaktadır. Tablo 1.3’te Lateritik tipteki cevherler için proses seçenekleri şematik olarak gösterilmiştir.

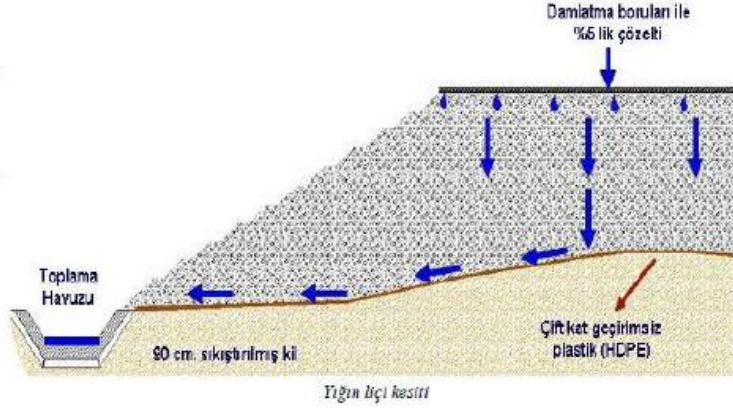
Tablo 1.3. Lateritik cevherlerden nikelin geri kazanılmasında kullanılan genel yöntemler (Dalvi, 2004).

Atmosferik Asit Liçi	Caron Prosesi(kavurma+liçi)	Yüksek Basınç Asit Liçi
Limonitik veya saprolitik cevherler	Limonitik veya saprolitik cevherler	Düşük Mg ve Al içeren limonitik veya nontronitik cevherler
Asittüketimi:700-1100 kg/ton cevher	Üretilen nikel başına yüksek üretim maliyeti	Asittüketimi:200-500 kg/ton cevher
Kazanım Ni için %60-90 ve Co için %20-50	Kazanım Ni için %60-80 ve Co için %40-60	Kazanım Ni için >%92 ve Co için >%90

1.5.2.1. Yığın liçi

Saprolitik, limonitik veya bunların karışımı cevherler için genellikle yığın liçi uygulanır. Yatırım maliyeti düşük olduğundan küçük işletmelere uygun bir yöntemdir. Bu yöntem, limonitik ya da saprolitik cevherlere kullanılan ton cevher başına asit tüketimi 700-1100 kg aralığında olmaktadır. Metal kazanımı ise nikel için %60-90 ve kobalt için %20-50 arasında değişebilmektedir (Oxley A., Sırvancı N., Purkiss S., 2007).

Manisa-Çaldağ'da bulunan tesiste sülfürik asit kullanılarak yapılan yığın liçi neticesinde metalik nikel ve nikel oksit üretimi hedeflenmektedir. Öğütülmüş cevherden oluşturulan cevher yığınlarının üzerinden sülfürik asit geçirilerek cevherin çözünmesi sağlanır. Liç neticesinde elde edilen ve nikel bakımından zengin olan nikel-kobalt çözeltisinden nikel solvent ekstraksiyonuyla ayrılır ve metalik nikel elektro kazanımla üretilir. Yığın liçi kesiti Şekil 1.6' da gösterilmiştir. Manisa-Çaldağ'da pilot yığın liç uygulaması Şekil 1.7'de verilmiştir.



Şekil 1.6. Yığın liçi kesiti

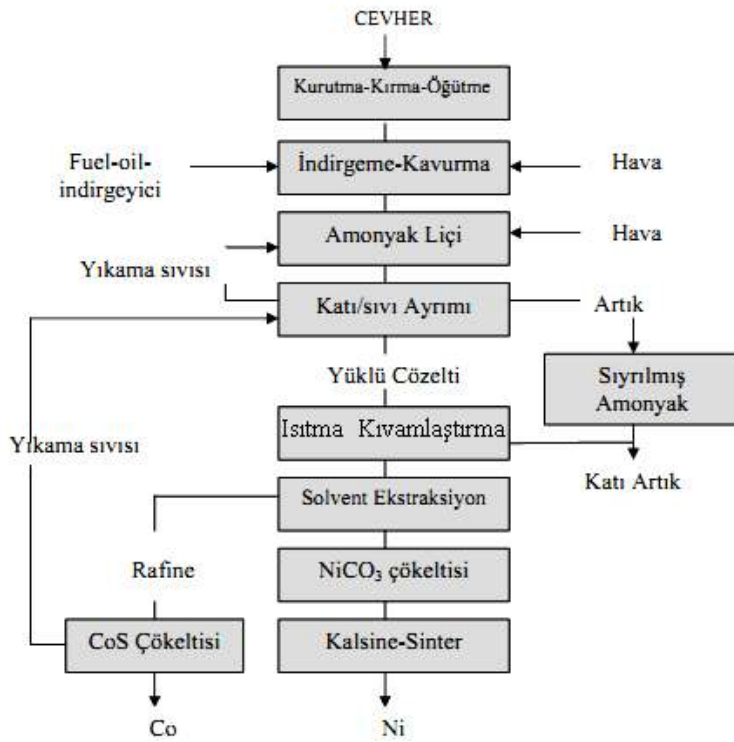


Şekil 1.7. Pilot yığın liçi uygulaması Manisa- Çaldağ a) Yığın b) Liç tankları

1.5.2.2. Caron yöntemi (Amonyak Liçi)

Amonyak liçi, yüksek demir içeren limonit cevherler için uygun olup, İkinci Dünya Savaşında Küba'da kullanılmaya başlanmış olup kavurma ve hidrometalurji ile birlikte uygulanmaktadır. Diğer liç proseslerine göre magnezyum toleransı daha yüksektir. Cevher önce kurutulur, ardından indirgen atmosferde (CO , $\text{CO}+\text{CO}_2$ veya $\text{CO}+\text{H}_2$ sahip) yaklaşık 700°C 'deki fırınlarda kobalt ve demirin bir kısmı ile birlikte nikel, metalik hale indirgenir. Oluşan kütle, metalik fazların oksidasyonunu önlemek için kontrollü bir şekilde 200°C 'nin altına soğutulur. Metalik hale indirgenen metaller, amonyak-amonyum karbonat çözeltisi ile seçici olarak çözelti fazına alınır. Katı-sıvı ayırımının ardından elde edilen

yüklü liç çözeltisi kaynatılarak amonyak uzaklaştırıldıktan sonra nikel, bazik nikel karbonat olarak çökelir. Oluşan çökelti 1200 °C’de kalsine edilip nikel okside dönüştürülür. Caron yöntemi, yüksek basınç sülfürik asit liçiyle karşılaştırıldığında magnezyum içeriği daha yüksek olan cevherler bu yöntemle işlenebilse de üretilen nikel başına üretim maliyetinin yüksek olması ve geri kazanım verimlerinin % 60-80 nikel ve % 40-60 kobalt oranlarındaki kazanım verimlerinin düşük olması nedeniyle günümüzde az sayıda tesiste kullanılmakta ve daha az tercih edilmektedir (Boldt, 1967). Caron prosesi günümüzde Nicaro (Küba), Punta Gorda (Küba), Yabulu (Avustralya) ve Tocantins (Brezilya) gibi bölgelerde uygulanmaktadır (Çetintaş, 2015). Caron yöntemi Şekil 1.8’de şematik olarak gösterilmiştir (Boldt, 1967).



Şekil 1.8. Caron prosesi (Amonyak Liçi) (Boldt, 1967).

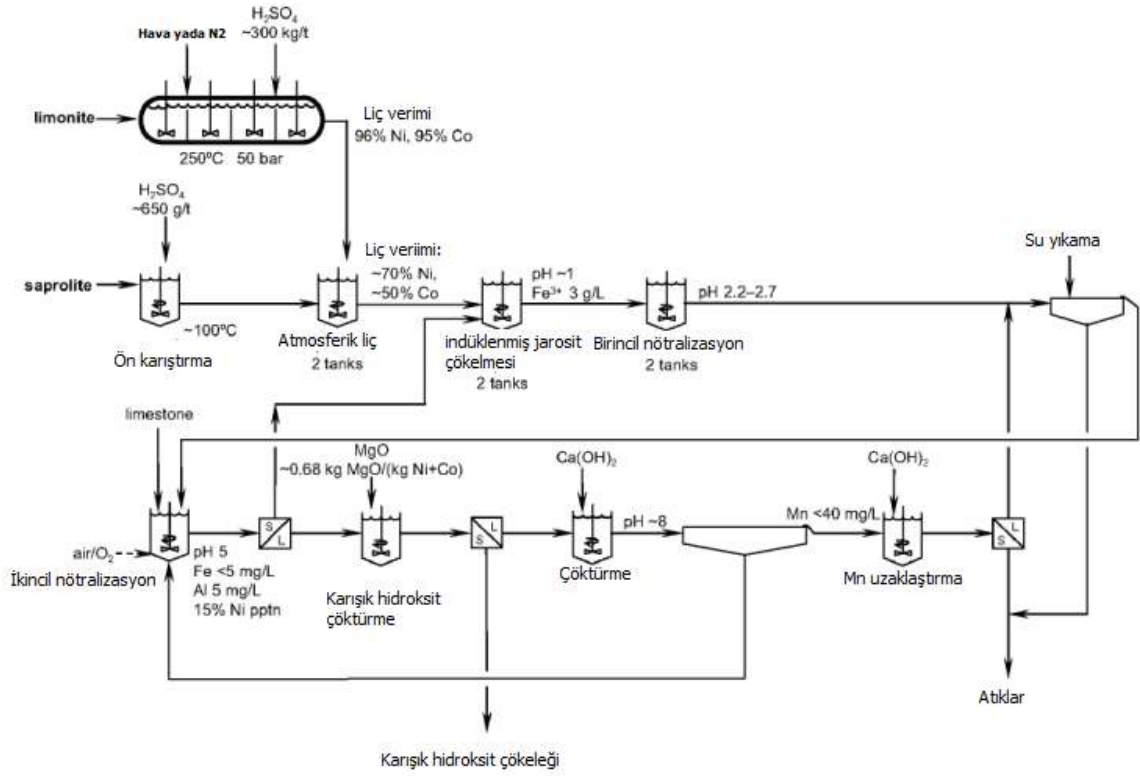
1.5.2.3. Yüksek basınçlı asit liçi (YBAL)

Mg ve Al içeriği düşük limonitik cevherler için YBAL yöntemi, nikelin 245–270 °C yüksek sıcaklıkta ve 40–45 bar basınçta sülfürik asitli otoklav kazanında liç edilmesi prensibine dayanmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda demir iyonlarının hidrolize olup götit (FeOOH) formundan hematit (Fe₂O₃) formuna dönüşerek çözeltideki demir içeriği düşük kalır. Şekil 1.9’da şematik olarak yüksek basınçlı asit liçi gösterilmiştir. Basınçlı asit

liçinin önemli avantajlarından biri, çözünen demirin liç esnasında hematit şeklinde (Fe^{+2} formunda) çökmesiyle asit tüketimi kontrol altında tutulur. Daha çok asit tüketiminin fazla olacağı cevherlerde tercih edilir. Liç işleminden sonra ters akım yıkama ile katı/sıvı ayrımı yapılır. Yüklü çözelti sıvı ortamda metallere oluşur ve saflaştırma işlemi demir, alüminyum, krom gibi yabancı maddelerin pH kontrollü olarak çöktürülmesiyle gerçekleştirilir. Saflaşan çözelti, magnezyum oksit ilavesiyle nikel ve kobalt hidroksit konsantresi olan karışık hidroksit çökeleği (KHÇ) elde edilir. Çöktürme işleminin hidrojen sülfür gazıyla gerçekleşirse nihai konsantre ürün olarak nikel kobalt sülfür elde edilir (Demirel N., 2020).

Saprolitik cevherlerin magnezyum içeriği yaklaşık %15 ve liç işlemi aşağı yukarı 160 °C sıcaklıklarda ve 25 bar orta basınçta sülfürik asitle gerçekleşmektedir. Robinson ve arkadaşları (2017) yaptıkları çalışmada orta basınçlarda asit tüketimini 580 kg (1 ton kuru cevher başına) olarak belirlemişler ancak aynı oran yüksek basınçlı asit liçine göre biraz daha yüksektir. Liç kalıntısı katının, demir içeren jarosit bileşiği olduğu bulunmuştur. Bazı serpantin minerallerinin refrakter özellikte olması liç kinetiğinin yavaş olmasından kaynaklanmaktadır (Çetintaş, 2015).

Yüksek basınçlı asit liç (YBAL) işletmelerinde kullanılan sıcaklık ve basınçlardan elde edilen 1-2 saatlik yüksek çözündürme hızları ve yüksek verim en önemli avantajıdır. Cevheri ve asiti ısıtmak için yüksek enerji gereksinimi, sıcak asitten kaynaklanan işletme problemleri, Mg ve Al'dan ötürü artan asit tüketimi, yüksek CO_2 ve SO_2 salınımları, yüksek yatırım maliyeti gibi dezavantajları vardır (Demirel N., 2020).



Şekil 1.9. Yüksek basınçlı asit liçinin şematik gösterimi (Crundwell, 2011).

1.6. Karışık Hidroksit Çökeleği (KHÇ)

Karışık Hidroksit Çökeleği (KHÇ), hem nikel hem de az miktarda kobalt içeren laterit nikel cevherinden üretilen bir ara nikel ürünüdür. Elektrikli araçlarda ve lityum iyon pil teknolojilerinde hammadde girdisi olarak kullanılabilen bir ara üründür. Ara ürün öncelikle düşük dereceli laterit cevherlerinden nikel ve kobaltın çıkarılması için yüksek basınçlı asit liçinin (YBAL) kullanıldığı işlemlerde üretilir. Şekil 1.10'da karışık hidroksit çökeleği görseli verilmiştir.



Şekil 1.10. Karışık Hidroksit Çökeleği (KHÇ)

Tipik olarak KHÇ, %30-40'luk bir nikel içeriğine sahip olup, üretilen Karışık Hidroksit Çökeleğinin büyük bir bölümü %1-10'luk bir kobalt içeriği vardır. KHÇ'nin son ürünleri; metalik nikel, metalik kobalt, nikel sülfat ve kobalt sülfat, bu malzemenin solvent ekstraksiyon yöntemiyle işlenmesiyle üretilir. Hidrometalurjik yöntemle üretilen nikel laterit cevherlerin, yüklü liç çözeltisinden nikel ve kobaltı ayırmak için kullanılan üç yöntem; karışık sülfat çökelek, karışık hidroksit çökelek ve solvent ekstraksiyonudur. KHÇ, son dönemlerde endüstriyel olarak yaygın bir şekilde nikel kaynağı amacıyla kullanılmaktadır. Manisa-Göğdes'te halihazırda bulunan nikel laterit cevherinin işlenmesinde sonra nikeli geri kazanmak amacıyla kullanılan bir ara üründür (Demirel N.,2020).

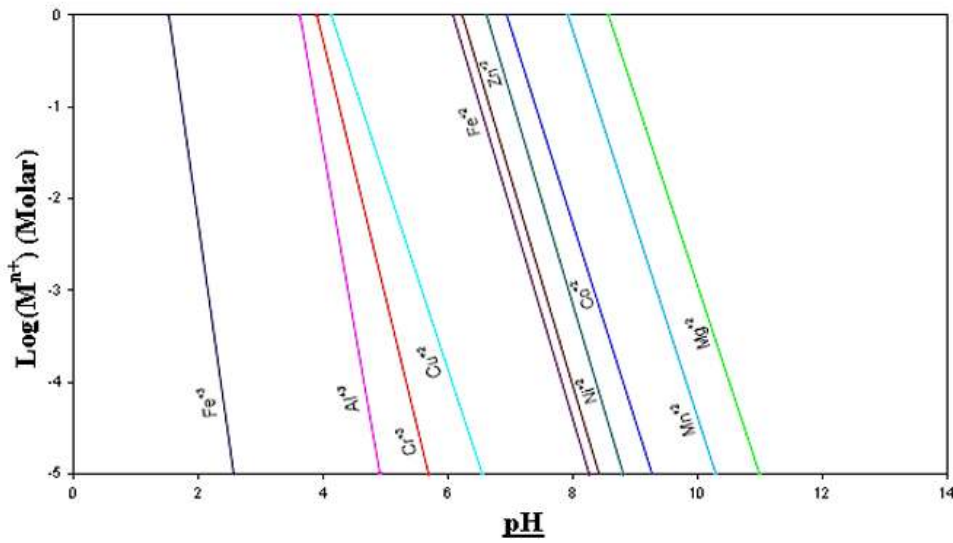
Mn ve Mg gibi safsızlıklar içeren nikel ve kobalt hidroksitlerin karışımına karışık hidroksit çökeleği adı verilir ve safsızlıkları arıtılarak katma değeri daha yüksek olan ürünlere dönüştürülebilmektedir. Bu amaçla hidrometalurjik yöntem birçok araştırmada kullanılmıştır (Robinson vd., 2017; Kursunoglu vd., 2017).

Türkiye'de kobalt metali eşdeğeri karışık hidroksit çökeleği ürünü, Meta Nikel Kobalt Madencilik A.Ş.' ye ait bir tesis tarafından gerçekleştirilmekte olup, tesis 10.000 ton/yıl nikel metali ve 750 ton/yıl kobalt üretimi yapabilmektedir..

Ülkemizde Manisa-Göğdes'de bulunan tesiste topraktan çıkarılan yaklaşık % 0, 7 oranında nikel içeren cevher, gelişmiş teknolojiler ve YBAL yöntemi kullanılarak zenginleştirilmektedir. Bu süreç sonucunda, üretilen karışık hidroksit çökeleği (KHÇ) formundaki ürünün nikel oranı % 38'e kadar çıkarılmaktadır. Tesis, açık ocak madenciliği yöntemiyle çıkarılan cevheri işlemekte ve nikel ile kobalt elementlerini hidroksit formunda üretmektedir. Üretilen KHÇ, konteynerler aracılığıyla İzmir Limanı'na taşınmakta, buradan gemilerle başta Çin ve Güney Kore olmak üzere farklı ülkelere ihraç etmektedir.

Ülkemizde Manisa-Göğdes'de bulunan tesiste topraktan çıkarılan ortalama tenörü % 0,7 nikel ve % 0,06 kobalt olan tüvenan cevher kırma, öğütme ve eleme işlemlerinden sonra ortalama 0,65 mm boyutuna getirilir. Proses suyu kullanılarak çöktürme tankında % 20 katı oranında elde edilen pülp liç besleme tanklarına alınır. Pülp YBAL bölgesine doğru ilerken liç işleminin yapılacağı otoklava beslenmeden önce 3 kademeli ısıtma ve basınç işlemi uygulanır. Pülp 6 kompartımandan oluşan ve yatay olarak konumlandırılan 600 m³ hacimli titanyum kaplı otoklava beslenir. Birinci kompartımana buhar ve konsantre sülfürik asidin beslenmesi ile 45 bar basınç ve 250 °C sıcaklıktaki çalışma şartlarında liç işlemi başlatılır. 1 saatlik liç işleminin ardından basınç azaltılarak karışım otoklavdan

ıkarılır ve soğutulur. Nikel ve kobalt bakımından zengin düşük pH değerine sahip liç çözeltilindeki alüminyum, krom ve demir gibi safsızlıklar hidroksit çökme diyagramına uygun olarak pH'ın kademeli bir şekilde arttırılmasıyla çöktürölerek uzaklaştırılır (Monhemius, 1977, Guo vd., 2009). Birinci nötrleşme bölgesinde kireç taşıyla pH 3-3,5 değer aralığında tutulur. Ni kayıplarını önlemek amacıyla karışım karışıt akımlı dekantasyon yöntemiyle yıkanarak çözeltisiyle birlikte ikinci nötrleşme bölgesine gönderilir ve kireç taşıyla pH 4,5-5 değer aralığına getirilir. Şekil 1.11'de 25 °C sıcaklıkta hidroksit çökeltme diyagramı verilmiştir (Demirel N., 2020).



Şekil 1.11. 25 °C, 1 atm Hidroksit çökeltme diyagramı (Willis, B. 2008)

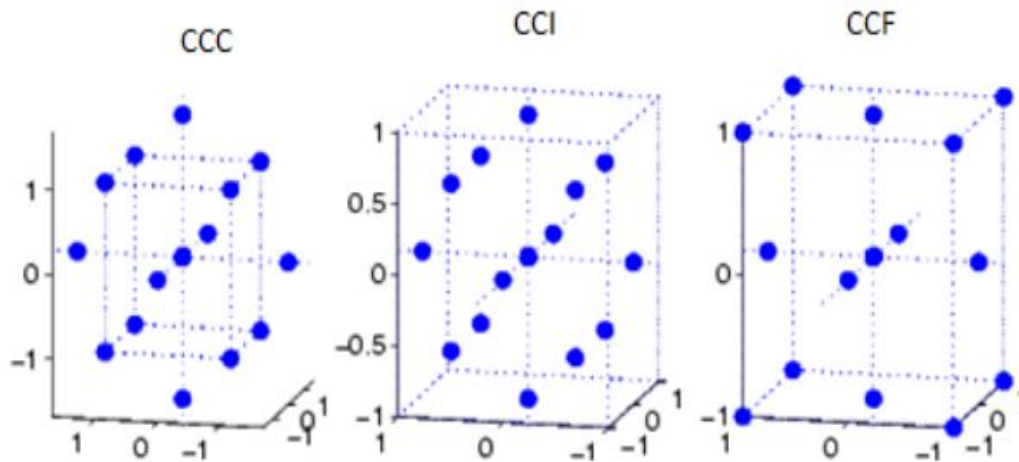
İkinci nötrleştirme işleminden sonra safsızlıkların giderilmiş olduğu ve nikel ile kobalt bakımından zengin liç çözeltisi karışık hidroksit çökeleği ürününün elde edileceği bölgeye gönderilir. İstenen çökeleği elde etmek üzere çözeltiye magnezyum oksit ilave edilerek pH 7-7,5 aralığına getirilir. Bu pH aralığında çözeltideki nikel ve kobalt iyonlarının hidroksit formunda çöktürölmesi amaçlanır. pH değerinin arttırılmasıyla oluşan katı-sıvı karışım filtre presler yardımıyla ayrılır ve kütlece % 37-40 nikel, % 1,8-2 kobalt ve % 45-50 nem içeren nikel kobalt konsantresi elde edilir. Çöktürölmemeyen ve çözeltide kalmış olabilecek nikel ve kobaltın kaybını önlemek için filtrasyon işleminden sonra ele geçen çözeltinin pH değeri 8,5'e getirilir. Kalan nikel ve kobalt iyonları da hidroksit olarak alındıktan sonra geriye kalan çözeltideki mangan ve magnezyum giderimini sağlamak amacıyla çözeltinin pH'ı 10 değerine getirilir (Demirel N., 2020).

1.7. Yanıt Yüzey Yöntemi

Deney tasarımı yöntemi, dik dizilerden yararlanıp yanıt yani çıktıyı etkileyen faktörlerin ve bunların düzeylerinin kombinasyonlarını belirleyerek deneyler tasarlamayı ve faktörlerle tasarlanan deneyler sonucunda elde edilen çıktılar arasında matematiksel ilişkinin kurulmasını içerir. Kurulan matematiksel ilişkiyi kullanarak süreçler hakkında tahmin, optimizasyon ve çıkarımlar yapılmasını sağlayan istatistiksel ve matematiksel yöntemlerin bileşimidir (Montgomery, 2001; Karaoglan ve Çelik, 2016).

Sağladığı avantajlardan ötürü yanıt yüzey yöntemleri son yıllarda uygulamalı bilim alanları ve mühendislikte başarıyla sık sık kullanılmaktadır. Optimizasyonun kolaylığı, maksimum bilgiye az sayıda deney verileriyle ulaşma, eş zamanlı olarak etkin olan parametrelerin değiştirilebilmesi, parametreler arasındaki etkileşimin belirlenebilmesi ve önemsiz parametrelerin elimine edilebilmesi gibi kolaylıklar, yanıt yüzey yönteminin en önemli avantajları olarak sıralanabilir.

Model regresyon analizi ile yanıt yüzey yöntemi oluşturulmakta ve birçok bilim dalında etkili bir şekilde kullanılmaktadır. Regresyon katsayıları yardımı ile faktörün temel etkisi ya da başka faktörler ile etkileşiminin yanıt değişkeninin değerleri üzerine hangi ölçüde anlamlı etkiye sahip olduğuna karar verilebilir. Yanıt üzerinde parametrelerin etkileri kontur haritası ya da üç boyutlu grafikler şeklinde gösterilebilir. Faktör değerleri ve gerçekte test edilmemiş kombinasyonları hakkında tahminler, az sayıda deneysel kombinasyon kullanılarak yapılabilir (Walker, 1984). Şekil 1.12’de üç farklı tasarımla Merkezi Kompozit Tasarım (MKT) yönteminin şekilleri aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 1.12. Üç farklı tasarımla Merkezi Kompozit Tasarım yönteminin şekilleri

Yanıt yüzey yöntemiyle bir optimizasyon çalışmasının üç adımdan oluştuğu söylenebilir. İlk adım, bağımsız parametrelerin ve düzeylerinin belirlendiği ön çalışma adımıdır. İkincisi, model denkleminin tahmini, doğrulanması ve deneysel tasarımının seçildiği adımdır. Son adım ise, bağımsız parametrelerin bir fonksiyonu olarak yanıt yüzey ve dağılım grafiklerinin elde edildiği ve optimum noktaların belirlendiği adımdır. İlk aşamada yanıt üzerinde bütün parametre etkilerini belirlemek mümkün olmadığından, temel etkileri olan parametrelerin seçilmesi gerekmektedir. Parametrelerin seviyeleri, yanıt üzerinde önemli etkiye sahip parametreler tespit edildikten sonra belirlenir. Optimizasyon işleminin başarısı parametrelerin seviyelerine yakından bağlı olduğu için yöntemin bu aşaması oldukça önemlidir. Bazı bilgisayar paketleri, belirli kriterlere ve kullanıcı girdilerine dayalı olarak uygun deney tasarımını sunarken, bazı bilgisayar paketleri de en uygun deney tasarımını kullanıcıya sunmaktadır. Deneysel noktalar, çalışma ve blok sayısı açısından bu tasarımlar birbirinden farklılıklar gösterebilir (Myers ve Montgomery, 1995; Koç ve Kaymak-Ertekin, 2010).

Birçok alanda olduğu gibi hidrometalurji alanından da yanıt yüzey yönteminden yararlanılabilir. Hidrometalurjinin özellikle liç aşamasında katı maddenin çözünmesi üzerinde birçok faktör etkili olduğu için yanıt yüzey yöntemlerinin kullanılması, deneysel çalışmaların tasarlanmasında ve elde edilen sonuçların değerlendirilmesinde oldukça faydalı olabilir.

Yüzey yanıt yöntemi, bir veya daha fazla bağımsız değişkenin (sıcaklık, pH, çözelti derişimi, katı-sıvı oranı) bir bağımlı değişken üzerindeki etkilerini matematiksel modeller aracılığıyla inceleyen istatistiksel bir tekniktir. Hidrometalurji gibi karmaşık süreçlerde, çok sayıda değişkenin birden ürün kalitesi ve proses verimliliği üzerindeki etkisi incelenirken yüzey yanıt yöntemi oldukça kullanışlıdır. Özellikle liç işlemlerinde, cevherin yapısı, çözelti bileşimi ve işlem koşulları gibi birçok faktör, metal ekstraksiyonunu etkilemektedir. Yüzey yanıt yöntemi, bu faktörlerin etkilerini sistematik olarak inceleyerek optimum işlem koşullarının belirlenmesine olanak tanımaktadır. Bu sayede, metal ekstraksiyon verimliliği artırılabilen, enerji tüketimi azaltılabilmekte ve çevresel etkiler minimize edilebilmektedir.

Yöntemin hidrometalurjideki diğer kullanım alanları arasında çöktürme, süzme ve elektroliz işlemleri sayılabilmektedir. Örneğin, çöktürme işlemlerinde, çökelti oluşumunu

etkileyen pH, sıcaklık ve çöktürme ajanı konsantrasyonu gibi parametrelerin optimize edilmesi için yüzey yanıt yöntemi kullanılmaktadır.

Yüzey yanıt yönteminin en önemli avantajlarından biri, deney sayısını azaltarak zaman ve maliyet tasarrufu sağlamasıdır. Ayrıca, yöntemin matematiksel temelli olması sayesinde elde edilen sonuçların istatistiksel olarak değerlendirilmesi mümkün olmaktadır.

Literatürde, yüzey yanıt yönteminin farklı cevherler üzerindeki liç işlemlerine uygulandığı birçok çalışma bulunmaktadır. Bakır, altın ve çinko cevherlerinin liçi için optimum koşulların belirlenmesinde yüzey yanıt yöntemi kullanılmıştır.

Smithsonit cevherinin nitrik asit çözeltilerindeki çözünme kinetiği, smithsonit cevherinin liç işlemi üzerindeki etkili parametreleri optimize etmek, modellemek ve liç kinetiğinin hız kontrol adımını belirlemek için merkezi kompozit tasarım kullanılmıştır. Çinkonun çözünmesindeki önemli terimlerin sırasıyla nitrik asit konsantrasyonu>katı-sıvı oranı>konsantrasyonun karesi>konsantrasyon ve katı-sıvı oranı arasındaki etkileşim>sıcaklık>karıştırma hızı>karıştırma hızının karesi şeklinde olduğu belirlenmiştir. Parametrelerin etkileşimini ve bireysel etkilerini gerçekleştirmek için ANOVA ve 3D yanıt yüzey grafikleri elde edilmiştir. Katı-sıvı oranı, konsantrasyon ve konsantrasyonun karesi çinkonun çözünmesi üzerinde en etkileşimli etkiye sahip olduğu bulundu. Çinkonun en yüksek çözünme yüzdesine (97%) sahip optimize edilmiş değerler nitrik asit konsantrasyonu 0,5 mol/L, sıcaklık 50 °C, karıştırma hızı 500 rpm, katı-sıvı oranı 2/500 g/mL ve liç süresi 120 dakika olarak belirlenmiştir. Grafiksel ve istatistiksel yöntemlerle reaksiyonun, çinkonun liç hızının artan konsantrasyon, sıcaklık ve karıştırma hızı ve azalan parçacık boyutu ile arttığı heterojen difüzyon-ürün-tabakası-modeline uyduğu görülmüştür. Prosesi temsil eden aktivasyon enerjisi 28,63 kJ/mol olarak hesaplanmıştır (TANAYDIN M. K., 2021).

Düşük tenörlü bir manganez cevherinden Mn çıkarmak için liç işleminin uygulanması bir deney tasarımı (DX7, design expert 7) programı kullanılarak araştırılmıştır. Merkezi kompozit yanıt yüzeyi tasarımında dört ana parametre, sülfürik asit konsantrasyonu, oksalik asit konsantrasyonu, zaman ve sıcaklık dikkate alınmıştır. Tasarımın yanıtı olarak Mn ve Fe geri kazanımları analiz edilmiştir. Mn ve Fe geri kazanımlarının en yüksek, zaman ve sıcaklığın ise en düşük olduğu optimum koşullar istatistiksel analiz ve varyans analizi (ANOVA) kullanılarak belirlenmiştir. Sonuçlar, optimum koşullar altında Mn ve Fe geri kazanımlarının sırasıyla %93,44 ve %15,72 olduğunu göstermiştir. Ayrıca, sülfürik asit konsantrasyonu işlemi etkileyen en etkili

parametre olduğu belirlenmiştir. Optimum koşullarda sülfürik ve oksalik asit miktarları %7 ve 42,50 g/L olarak elde edilmiş ve en iyi zaman ve sıcaklık 60 dakika ve 65 °C olarak belirlenmiştir (Azizi, D., Shafaei, S.Z., Noaparast, M., Abdollahi, H., 2012).

Bir çalışmada, sülfatlama-kavurma-liç işlemiyle nikel içeren lateritten nikel ekstraksiyonu ve demir çözünmesini ele almaktadır. Kavurma işlemini optimize etmek için, iki seviyeli ve iki faktörlü tam faktöriyel merkezi kompozit tasarım (MKT) kullanan yanıt yüzey yöntemi (YYY) kullanılmıştır. Kavurma sıcaklığı ve zaman parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Nikel ekstraksiyonu ve demir çözünmesinin iki doğrusal olmayan regresyon modelini uydurmak için deneyler yapılmıştır. Elde edilen tahmini değerler deneysel değerlere yakın olup, modellerin uygunluğunu göstermektedir. Üç boyutlu yüzey çizimleri ve kontur çizimi, yalnızca sınırlı bir deney seti gerçekleştirilerek sonuçları tahmin etmede yardımcı olmuştur. Üst üste bindirilmiş kontur çizimi ile %75 ila %78 arasında nikel ekstraksiyonu ve %5 ila %10 arasında demir çözünmesi alanı elde edilmiştir. Farklı sıcaklıklarda ve farklı sürelerde kavruktan numuneler, demir çözünme analizine iyi bir uyum gösteren XRD ile karakterize edilmiştir (LI D., PARK KH, WU Z., GUO XY, 2010).

Lateritik nikel cevherine H_2SO_4 çözeltisi ile liç işleminin optimum koşullarını bulmak için merkezi kompozit tasarım (MKT) adı verilen yanıt yüzey yöntemi (YYY) kullanılarak nikelin kazanımı ve demirin çözünmesi incelenmiştir. Liç deneylerinde, H_2SO_4 konsantrasyonu, liç sıcaklığı ve nikel geri kazanımı üzerindeki başlangıç sıvı-katı oranı gibi çeşitli parametrelerin çözeltideki demir miktarı ve nikel geri kazanımı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Her faktörün önemi ve ölçülen yanıtlar üzerindeki etkileşimli etkileri, istatistiksel olarak tasarlanmış deneyler kullanılarak değerlendirilmiştir. Yanıtlar ve faktörler arasındaki ilişkileri tanımlamak için yüksek öneme sahip iki ikinci dereceden polinom modeli kullanılmıştır. Eşitliklerden tahmin edilen sonuçlar deneysel sonuçlarla iyi bir uyum gösterdiği belirlenmiştir. Nikel ve demirin düzeltilmiş katsayıları (Adj-R²) sırasıyla %99,66 ve %99,92 olduğu hesaplanmıştır. Nikel ve demirin çözünme kinetiği difüzyon kontrollü olarak belirlenmiştir (Çetintaş, S., Bingöl, D. 2016).

Tunceli yöresine ait malahit mineralinin nitrik asit çözeltilerindeki liç davranışı, çeşitli deneysel parametrelerin etkisini değerlendirmek için iki adımda incelenmiştir. İlk

adımında liç işlemi için optimum koşullar belirlenirken, ikinci adımda işlem için kinetik değerlendirme yapılmıştır. Optimizasyon deneylerinde nitrik asit konsantrasyonu, sıcaklık, karıştırma hızı ve katı-sıvı oranı bağımsız değişkenler olarak seçilmiş ve deneysel verilere merkezi kompozit tasarım (MKT) yöntemi uygulanmıştır. Deneyler sonunda nitrik asit konsantrasyonu, sıcaklık, katı-sıvı oranı ve karıştırma hızı için optimum değerler sırasıyla 0,5 mol/L, 50 °C, 0,004 g/mL ve 500 rpm olarak belirlenmiştir. Optimum koşullar altında liç oranının 120 dakikalık reaksiyon süresi için %99 olduğu bulunmuştur. Kinetik değerlendirme testlerinde, nitrik asit konsantrasyonunun, sıcaklığın, karıştırma hızının, katı-sıvı oranının ve parçacık boyutunun malakitten bakırın liç hızına olan etkileri araştırılmıştır. Bu testlerde, liç hızının sıcaklık, asit konsantrasyonu ve karıştırma hızındaki artışla ve parçacık boyutundaki ve katı-sıvı oranındaki azalmayla arttığı belirlenmiştir. Kinetik analiz sonucunda, liç kinetiğinin karışık kinetik modeli izlediği gözlenmiş ve liç işlemi için bir matematiksel model verilmiştir. Bu işlem için aktivasyon enerjisi 36,23 kJ/mol olarak hesaplanmıştır (TANAYDIN, MK vd.,2022).

1.8. Hidrometalurjik Proseslerin Kinetiği

Hidrometalurji, sulu ortamda kimyasal reaksiyonlarla metal ve bileşiklerinin üretim yöntemlerini içeren proses olarak bilinir. Hidrometalurjik yöntem, liç, saflaştırma ve metal kazanımı aşamalarını kapsar ve özellikle düşük tenörlü cevherlerden metal üretiminde kullanılır. Hidrometalurjinin ilk basamağı olan liç işleminde, sulu çözelti ve katı madde temel bileşenlerdir ve bu aşamadaki kimyasal reaksiyonlar katalitik olmayan heterojen katı-akışkan reaksiyonlar olarak kabul edilir (Venkatachalam, 1998; Gupta ve Murkherjee, 1990; Wen, 1968)

Liç işleminde kullanılan reaktörlerin tasarlanmasında reaktörde meydana gelen reaksiyonlarla ilgili bilgilerin elde edilmesi gerekir. Dolayısıyla, liç işleminde katalitik olmayan heterojen sıvı-katı reaksiyonların analizi ve modellenmesi önemlidir. Katı-akışkan reaksiyonlarının toplam hızı genellikle hem kimyasal kinetik hem de kütle transfer özelliklerine bağlıdır. Reaksiyon kinetiğini belirlemek için reaksiyon hızını kontrol eden basamağın belirlenmesi gerekir (Crundwell, 1995).

Kimyasal kinetik, kimyasal reaksiyonların hızlarını etkileyen faktörleri inceler. Bir kimyasal reaksiyonun hızını birçok değişken etkileyebilir. Homojen reaksiyonlarda hız, genellikle derişim ve sıcaklığa bağlı iken, heterojen sistemlerde bunlara ilave olarak

karıştırma işlemi, katının boyutu ve reaktörün geometrisi gibi faktörlerde hız üzerinde etkili olmaktadır. Dolayısıyla, katalitik olmayan bir akışkan-katı reaksiyonun hızı üzerinde ısı transferi, kütle transferi ve akışkanın hidrodinamik koşulları önemli bir rol oynayabilir (Wen, 1968; Crundwell, 1995; Levenspiel, 1972).

Bir katının bir sıvıda çözünmesi olayında kütle transfer ve kimyasal reaksiyon adımları söz konusudur. Bu tip reaksiyonların kinetik olarak incelenmesinde aşağıda belirtilen modeller uygulanır.



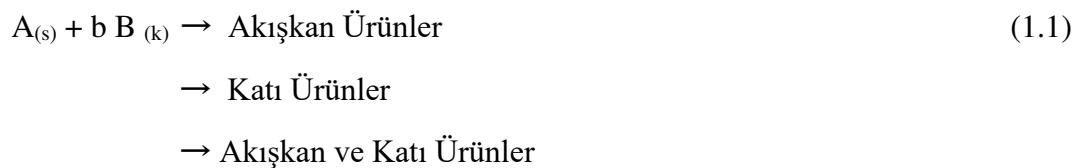
1.8.1. Reaksiyona girmemiş çekirdek modeli

Reaksiyon sırasında, sabit boyutlu küresel partiküller ve küçülen küresel partiküller olmak üzere iki modelden bahsedilebilir. Küçülen çekirdek modelinde, partikül boyut değişmeden dönüşen reaktan kesri artar. Birinci varsayım, reaksiyonun önce partikülün dış kabuk kısmında gerçekleştiğidir. Reaksiyon bölgesinin derinliklerine doğru ilerledikçe, tamamen dönüşen madde ve kül olarak bilinen inert bir katmanın geride kaldığı kabul edilir. Bu modelde her zaman geçerli olmamakla birlikte reaksiyonun beş adımda gerçekleşeceği öngörülmektedir. Tepkimenin tersinmez olduğu hallerde özellikle, 4. ve 5. maddeler gerçekleşmemektedir (Levenspiel, 1972; Aktaş, 2008).

1. Ana akışkan fazından gelen reaktan molekülleri, katıyı çevreleyen akışkan film boyunca katı yüzeye difüzyonu
2. Akışkan moleküllerinin katının dış yüzeyinden ürün tabakası aracılığıyla reaksiyon bölgesine difüze olması.
3. Reaksiyon bölgesinde akışkan reaktan, katı reaktan ile tepkime vermesi
4. Katının iç kısımlarından dış yüzeyine doğru, akışkan ürünlerin taşınması
5. Katının yüzeyinden akışkan ürünlerin ana akışkan faza aktarılması.

(Katı tanecik etrafındaki reaksiyonun ilerlemesi tepkimeye girmemiş çekirdek modeline göre göstermektedir.)

Ekseriyetle akışkanla katı arasındaki eşitlik 1.1' de verilmektedir (Levenspiel, 1972).



Reaksiyon, küçülen çekirdek modelinde katı tanecik içine doğru ilerler, tam anlamıyla reaktan katıyı kaplamaktadır. Partiküllerin boyutu, tepkime boyunca değişikliğe uğramadan kalır. Buradaki olay, dökülmeden kalarak kül tabakası oluşturan safsızlık içermesi partikülün fazla miktarda ya da meydana gelen ürünün sıkı bir şekilde tutunması sonucu oluşur (Levenspiel, 1972).

1.8.2. Büzülen tanecik modeli

Bu modelde, reaksiyona giren taneciğin boyutu reaksiyon süresince azalır ve sonunda tamamen tükenir. Reaksiyon sırasında herhangi bir kül veya ürün tabakası oluşmadığından, kül direnci de söz konusu olmayacaktır. Bu nedenle, reaksiyon ya akışkan filminden difüzyon kontrolünde ya da kimyasal reaksiyon kontrolünde gerçekleşebilir. Bu modelde, ardışık üç aşamanın gerçekleştiği kabul edilir. Bu aşamalar şu şekilde tanımlanabilir (Wen, 1968; Levenspiel, 1972).

- I- Akışkan reaktanın, akışkan filminden katı yüzeyine doğru difüze olması.
- II- Akışkan reaktan ile katı arasında yüzeyde meydana gelen kimyasal reaksiyon.
- III- Oluşan reaksiyon ürünlerinin, akışkan filminden ana akışkan kütleline doğru difüze olması

Bu modelde, yüzeydeki reaksiyonun direnci yüksekse, reaksiyon kimyasal reaksiyon kontrolünde gerçekleşir. Eğer akışkan filminin direnci yüksekse, reaksiyon difüzyon kontrolünde gerçekleşir.

Tablo 1.4'te (Levenspiel, 1972), sabit ve büzülen küresel tanecikler için entegre hız ifadeleri toplu olarak sunulmuştur. Bu tabloda verilen eşitliklerin zamana karşı grafikleri çizildiğinde, orijinden geçen doğrular hangi eşitlik için elde edilirse, reaksiyonun hız kontrol basamağının o olduğu belirtilir.

Tablo 1.4. Sabit partikül boyutu için kararlı halde dönüşüm-zaman ilişkileri ve küçülen çekirdek modeli (Levenspiel, 1972)

Küre	Sabit partikül boyutu	Film difüzyon kontrollü		Kül filmi kontrollü	Reaksiyon kontrollü
		Hız ifadesi	$\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r_c^2 k [C_{Ab} - C_{As}]$	$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r_c^2 D \left(\frac{dC_A}{dr} \right) r$ $= r_c$	$\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r_c^2 k C_{Ac}$
		Sınır şartları	$r \rightarrow \infty \quad C_A = C_{A0}$ $r \rightarrow r_c \quad C_A = 0$	$r \rightarrow r_0 \quad C_A = C_{A0}$ $r \rightarrow r_c \quad C_A = C_{Ac}$	$t=0 \quad r=r_0$ $t=t \quad r=r_c$
		Model eşitliği	$X_B = \frac{t}{\tau}$	$1 - 3(1 - X_B)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X_B)$ $= \frac{t}{\tau}$	$1 - (1 - X_B)^{\frac{1}{2}} = \frac{t}{\tau}$
	Küçülen	Model eşitliği (küçük tanecik)	$1 - (1 - X_B)^{\frac{2}{3}} = \frac{t}{\tau}$	Küçülen küre modelinde uygulanamaz	$1 - (1 - X_B)^{\frac{1}{2}} = \frac{t}{\tau}$

Bu tez çalışmasında, nikel ve kobalt içeren karışık hidroksit çökeleğinden (KHÇ) nikeli kazanmak için sülfürik asit kullanılarak atmosferik koşullarda liç işlemi yapılmış ve parametrelerin optimum değerlerini belirlemek için yanıt yüzey yöntemine (YYY) başvurulmuştur. YYY ile belirlenen en uygun parametre değerleri kullanılarak liç kinetiği incelenmiştir.



2. MATERİYAL VE METOD

2.1. Materyal

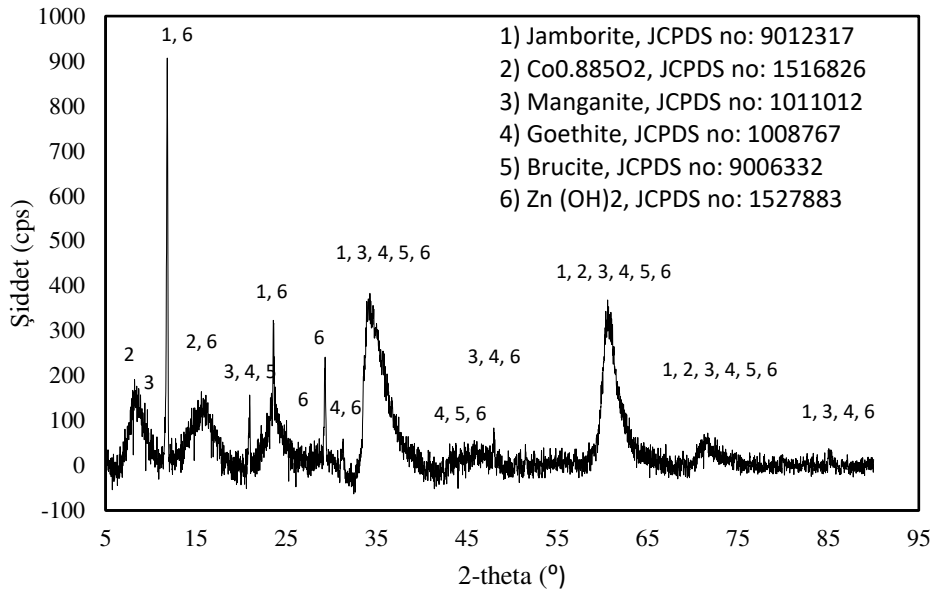
2.1.1. Materyalin temini ve karakterizasyonu

Bu tez çalışmasında kullanılan Karışık Hidroksit Çökeleği (KHÇ), Meta Nikel Kobalt Madencilik Sanayi ve Ticaret A. Ş. Gördes işletmesinden temin edilmiştir ve herhangi bir ön işleme tabi tutulmadan kullanılmıştır.

Hidroksit çökeleği örneğinin mineralojik analizi Rigaku marka MiniFlex 600 model X- Işınları Difraktometresi (XRD) ile yapılmıştır. Örneğin XRD analizi neticesinde elde edilen pik deseni Şekil 2.1’de gösterilmiştir. Şekil 2.1’den KHÇ çökeleği jamborit (nikel ve kobalt hidroksit içermektedir), $\text{Co}_{0.885}\text{O}_2$, manganit ($\text{MnO}(\text{OH})$), götit ($\text{FeO}(\text{OH})$), brusit ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) ve çinko hidroksitten ($\text{Zn}(\text{OH})_2$) oluştuğu anlaşılmaktadır.

Jamborit, nikel ve demir içeren bir hidratlı oksit mineraldir. Bu, çökeleğin nikel ve demir çeşidini işaret etmiştir. $\text{Co}_{0.885}\text{O}_2$ (Kobalt Oksit), çökelekte kobalt varlıklarını doğrulamıştır. Manganit ($\text{MnO}(\text{OH})$), mangan içeren bir oksihidroksit mineraldir. Götit ($\text{FeO}(\text{OH})$), demirin KHÇ içerisindeki varlığını göstermektedir. Brusit ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), çökelekte Mg varlığını gösterir. ($\text{Zn}(\text{OH})_2$), çökelekte çinko varlığını göstermektedir.

Bu sonuçlar, KHÇ’nin karmaşık bir yapıya sahip olduğunu ve nikel, kobalt, mangan, demir gibi çeşitli elementler içerdiğini göstermektedir.



Şekil 2.1. KHÇ örneğine ait XRD grafiği

KHÇ örneğinin element içeriği katının 4 asit yöntemiyle çözündürülmesinden (HNO_3 , HCl , HClO_4 , HF) sonra ICP-OES (Thermo Scientific iCAP Pro) ile belirlenmiştir. Bu analiz neticesinde çökeğin element içeriği Tablo 2.1 ve Tablo 2.2’de verilmiştir. KHÇ numunesinin genel bileşen özelliklerini göstermiştir. %51, 66 nem içeriği (Etüvde 105 °C’de 12 saat kurutularak belirlenmiştir), yarısından fazla su içerdiğini göstermiştir.

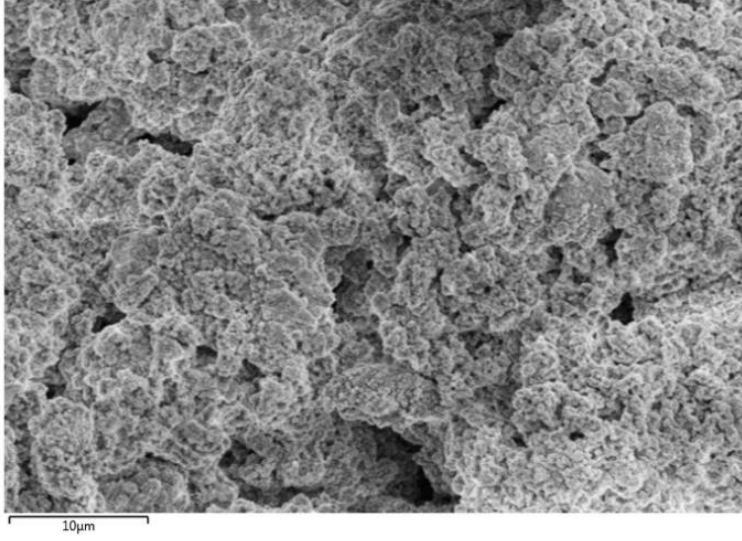
Tablo 2.1. KHÇ’nin element içeriği

Element	Fe ⁺³	Al	Ca	Co	Cr	Cu	Fe
İçerik, ppm	1477	23546, 29	6489, 378	17651, 11	422, 0781	1328, 155	1494, 467
Element	Mg	Mn	Na	Ni	Sc	Zn	K
İçerik, ppm	32064, 89	42182, 12	431, 3329	310418, 3	437, 513	3526, 295	16, 82287

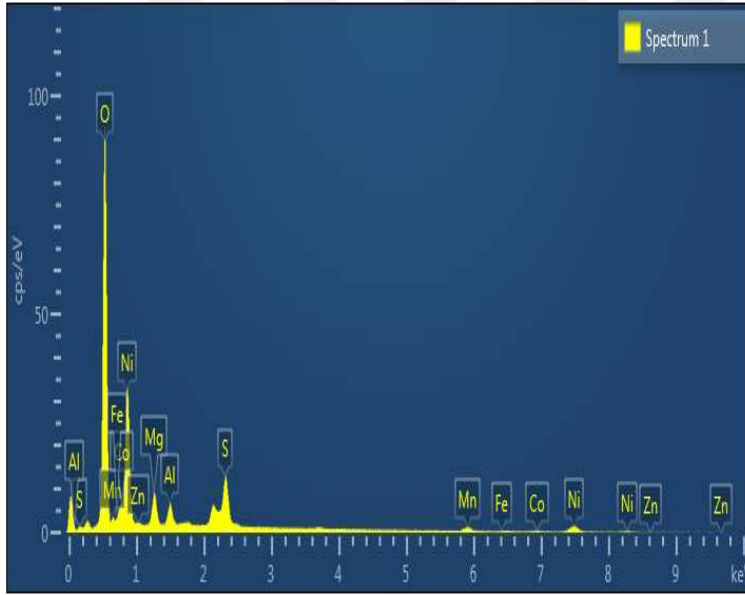
Tablo 2.2. KHÇ’nin nem, kükürt ve karbon içeriği

Nem (%)	S (%)	C (%)
51, 66	6, 49	0, 24

Hidroksit çökeğinin yüzey morfolojisi için ve partikül boyut dağılımını değerlendirmek için Hitachi SU3500 (SEM) cihazından yararlanılmıştır. KHÇ çökeğinin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsünden görüldüğü üzere, oldukça düzensiz, gözenekli, süngerimsi ve pürüzlü bir morfoloji göstermektedir. Yüzeyde, birbirine yapışmış küçük taneciklerden oluşan bir yapı dikkat çekmektedir. Görüntüde tüm taneciklerin boyutu aynı değildir. Bu nedenle KHÇ’nin heterojen bir yapıya sahiptir. EDX analizleri içinde aynı cihaz kullanılmış olup yapıdaki mevcut elementler hakkında bilgi edinilmiştir. Bu analizlerden elde edilen veriler sırasıyla Şekil 2.2 ve Şekil 2.3’te gösterilmiştir. EDX analizi KHÇ’nin Mg, Zn, Ni, Al, Mn ve Co gibi elementleri içerdiğini göstermektedir

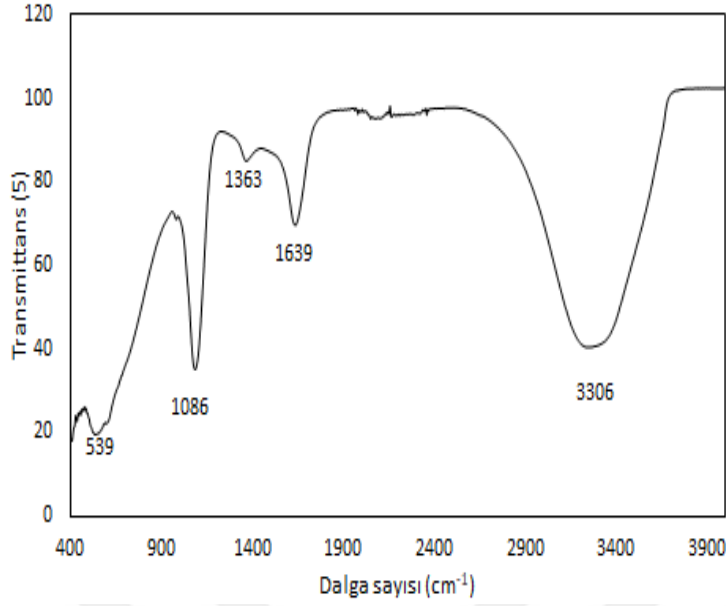


Şekil 2.2. KHÇ örneğinin SEM görüntüsü



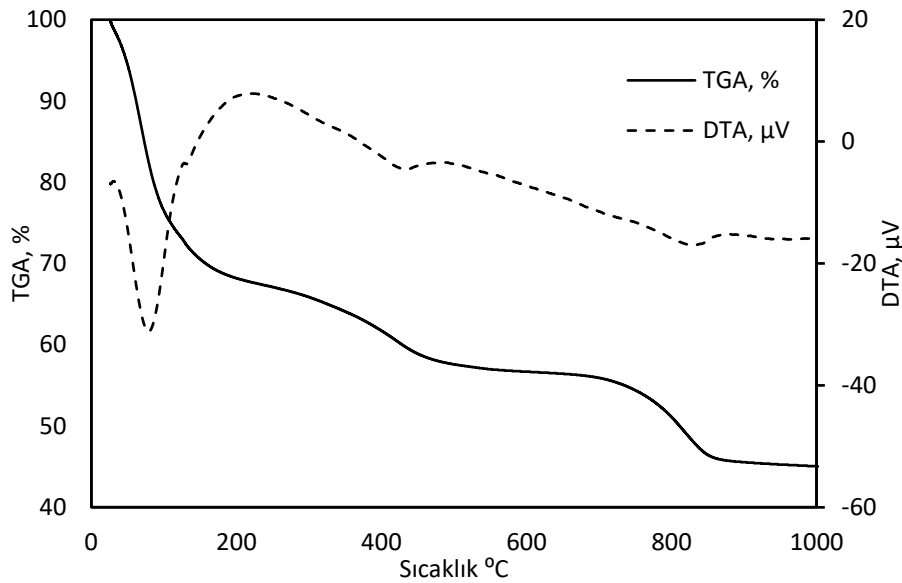
Şekil 2.3. KHÇ örneğinin EDX spektrumu

Çökeleğin FTIR analizi JASCO marka FT/IR-6700 model cihaz ile yapılmıştır. Şekil 2.4'te KHÇ'nin FTIR spektrumu gösterilmiştir. 3306 ve 1639 cm^{-1} 'deki bantlar, adsorbe edilen su moleküllerinin yanı sıra ara katman su moleküllerinin O-H gerilme titreşiminden ve deformasyon titreşiminden kaynaklanır. Absorbsiyon bandı 1384 cm^{-1} 'de karbonat iyonlarının karakteristik absorpsiyon tepe noktalarına atfedilir. Ayrıca Co-Ni karışık hidroksit numunelerinde 1086 cm^{-1} 'de gözlenen pik, SO_4^{2-} içermeyen iyonun temel titreşimlerine karşılık gelmektedir. Ni içeren karışık hidroksit numunelerinde gözlenen 539 cm^{-1} civarındaki bant, Ni-O gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.



Şekil 2.4. KHÇ örneğinin FTIR spektrumu

KHÇ'nin artan sıcaklıkla birlikte termal davranışını incelemek amacıyla termogravimetrik (TGA) ve diferansiyel termal (DTA) analizleri Shimadzu DTG-60 cihazı ile 10 °C/dk ısıtma hızı kullanılarak 1000 °C'ye kadar incelenmiştir. KHÇ'nin TGA-DTA analiz sonuçları Şekil 2.5'te verilmiştir. TGA-DTA termal analiz verilerinden elde edilen DTA grafiğine göre 35-139 °C sıcaklıklar arasında malzemenin nem içeriği olan fiziksel su buharlaşmasına bağlı olarak endotermik reaksiyon sonucu oluşan ağırlık kaybı gözlemlenmiştir. 429 ve 835 °C'de küçük bir endotermik reaksiyonun olduğu söylenebilir.

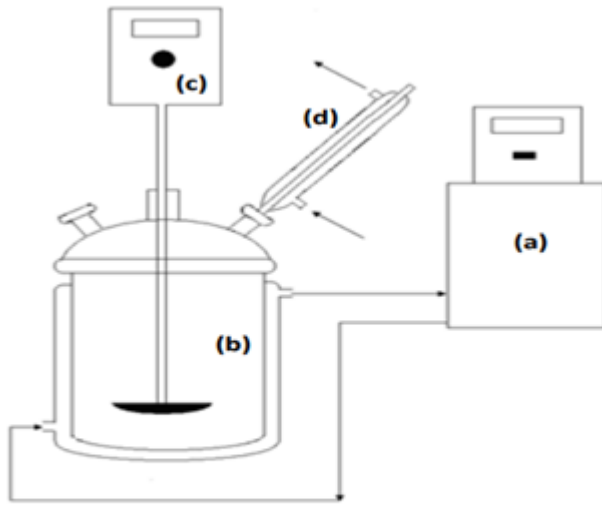


Şekil 2.5. KHÇ örneğinin TGA ve DTA grafikleri

2.2. Metod

2.2.1. Çözünme deneylerinin yapılışı

Optimizasyon ve kinetik amaçlı yürütülen deneysel çalışmalar Şekil 2.6’da temsili olarak gösterilmiş olan deney düzeneğinde yapılmıştır. Tüm deneylerde çözücü madde olarak sülfürik asidin (H_2SO_4 , %98, $d=1,84\text{ g/cm}^3$, Merck) sulu çözeltileri kullanılmıştır.



(a) Sabit sıcaklık sirkülatörü (b) Cam Reaksiyon kabı (Ceketli) (c) Mekanik karıştırıcı (d) Geri soğutucu

Şekil 2.6. Liç işleminin yapıldığı deney düzeneği

2.2.1.1. Optimizasyon deneylerinin yapılışı

KHÇ'nin sülfürik asit çözeltilerindeki çözünmesinin optimum koşullarını belirlemek amacıyla yapılan deneylerde bağımsız değişkenler olarak asit derişimi, sıcaklık, karıştırma hızı ve katı/sıvı oranı seçilmiştir. Tablo 2.3’de bağımsız değişkenler ve bunların düzeyleri verilmiştir. Bu tabloda bağımsız parametrelerin maksimum değeri +1, minimum değeri -1 ve orta noktadaki parametre değerleri ise sıfır (0) simgesiyle temsil edilmiştir.

Tablo 2.3. Bağımsız değişkenler ve seviyeleri

Yanıt Yüzeyleri ve Seviyeleri					
Bağımsız Değişkenler	$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
Derişim (mol/L)	0, 25	0, 4	0, 55	0, 7	0, 85
Sıcaklık (°C)	20	30	40	50	60
Karıştırma Hızı (rpm)	150	300	450	600	750
Katı/Sıvı Oranı (g/mL)	0, 025	0, 05	0, 075	0, 1	0, 125

n bağımsız parametre sayısını ve n_0 da merkezi noktayı göstermek üzere 2^n faktöriyel düzeninde toplam test sayısı 2^n+2n+n_0 kullanılarak belirlenmiştir. Deneylerde 4 bağımsız değişken yer aldığından faktöriyel nokta $2^4=16$ olarak ve eksenel nokta $2 \times 4=8$ olarak bulunur. Merkezi noktadaki tekrar deney sayısı ise 6 olarak seçilmiştir. Böylece optimum koşulların belirlenmesi amacıyla 30 deney noktasından oluşan bir tasarım oluşturulmuştur. Parametrelerin çözüm uzayının dışındaki seviyelerde çözünme üzerindeki etkisini görmek için sisteme $-\alpha$ ve $+\alpha$ değerleri de eklenmiştir. Tespit edilen yanıtların değerlendirilmesi için yanıt yüzey yönteminin (YYY) en sık kullanılan yöntemlerinden birisi olan merkezi kompozit tasarım (MKT) uygulanmıştır. Regresyon, varyans ve istatistiksel analizler, yanıt yüzey grafiklerinin oluşturulması ve optimizasyon işlemi Design Expert yazılımı (Version 10 Stat-Ease Inc.) kullanılarak yapılmıştır.

Optimum çözünme şartlarının belirlenmesi için yapılan deneylerde, derişimi bilinen 100 mL hacminde sülfürik asit çözeltisi ceketli reaktöre koyulduktan sonra sıcaklık değerinin deneyin yapılacağı sıcaklığa gelmesi için bir süre beklenmiştir. Reaktördeki çözeltinin sıcaklığı sabit sıcaklık sirkülatörü vasıtasıyla arttırılmış ve deneyler süresince sabit kalması sağlanmıştır. Çalışılacak olan katı/sıvı oranına uygun miktarda KHÇ örneği tartılmış ve reaktöre eklenmiştir. Reaktörde yer alan katı ve çözücüden ibaret karışım bilinen bir karıştırma hızında karıştırılmıştır. Her bir deneyde 2 saatlik çözünme süresi sonunda katı sıvı karışım süzülerek ayrılmış ve elde edilen süzüntüde Ni^{2+} tayini Perkin Elmer marka Aanalyst 800 model Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometre (AAS) ile yapılmıştır. Deneyler sonunda KHÇ'den çözünmüş olan nikel miktarı Denklem 2.1'e göre yüzde değer olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan değerler regresyon, varyans ve istatistiksel analizlerin yapılmasında, yanıt yüzey grafiklerinin oluşturulmasında ve bağımsız değişkenlerin optimum değerlerinin tespit edilmesinde kullanılmıştır.

$$\% \text{ Çözünen Nikel} = \left[\frac{\text{Çözeltideki Nikel İyonu Kütlesi}}{\text{KHÇ'deki Nikel Kütlesi}} \right] \times 100 \quad (2.1)$$

2.2.1.2. Çözünme kinetiği deneylerinin yapılışı

Çözünme kinetiğinin incelendiği deneyler de optimizasyon deneylerine benzer şekilde yürütülmüştür. Bu deneylerde kullanılan parametreler ve değerleri Tablo 2.4'te gösterilmiştir. Tablo 2.4'te * işareti ile gösterilmiş olan değerler optimizasyon deneylerinde ilgili parametre için elde edilmiş olan optimum değeri göstermektedir. Böylece, bir parametrenin çözünme üzerine olan etkisi incelenirken diğer parametrelerin değeri optimum değerinde sabit tutulmuştur.

Tablo 2.4. Çözünme kinetiğinin incelendiği deney parametreleri ve değerleri

Parametre	Değer				
Çözelti derişimi, M	0.23	0.33	0.43	0.53*	0.63
Reaksiyon sıcaklığı, °C	20	30	40	50*	60
Karıştırma hızı, rpm	200	300	400	500	600*
Katı/sıvı oranı, g/mL	2/2100	3/100	4/100	5/100*	6/100

Çözünme kinetiğinin incelendiği deneyler optimizasyon deneylerine benzer şekilde yürütüldüğü için burada deneylerin yapılışı tekrar edilmemiştir. Çözünme kinetiğinin incelendiği deneylerin optimizasyon deneylerinden temel farkı, bu grup deneylerde farklı zamanlarda çözültiden alınan örneklerde Ni^{2+} tayinin yapılmış olmasıdır. Deney süresi sonunda çözültide belirlenmiş olan nikel kütlesi belirlendikten sonra Denklem 2.2 kullanılarak $KH\check{C}$ 'den çözünen nikel miktarı kütle kesri değerleri olarak belirlenmiş ve zamana karşı grafiğe geçirilmiştir. Belirlenmiş olan kütle kesri değerleri daha sonra kinetik modelin belirlenmesinde kullanılmıştır.

$$\text{Çözünme Kesri } (X_{Ni}) = \left[\frac{\text{Çözültideki Nikel İyonu Kütlesi}}{KH\check{C}' \text{deki Nikel Kütlesi}} \right] \quad (2.2)$$

2.2.2. Nikel kazanma deneyinin yapılışı

KHÇ'den çözünerek çözeltiye geçmiş olan nikelin bileşiği halinde kazanılması için deneyler yapılmıştır. Reaktöre, her deney için belirlenen molaritede sülfürik asit çözeltisi ve KHÇ ilave edilmiştir. Karışım, hedeflenen sıcaklığa ulaşana kadar karıştırılmıştır. Sıcaklık, sabit sıcaklık sirkülatöründe istenen değere ayarlanmış ve reaksiyon bu koşullar altında başlatılmıştır. Reaksiyonun başlatılmasıyla birlikte, belirlenen miktarda KHÇ numunesi reaktöre eklenmiştir. Çözünme işleminden sonra katı sıvı ayırma işlemi uygulanarak çözünmeyen katı kısım çözeltiden ayrılmıştır. Sıvı kısım stoklanarak biriktirilmiştir. Elde edilen çözeltide nikelin yanı sıra katıdan çözeltiye geçmiş olan ve safsızlık oluşturan metal türleri ayırmak için ilk olarak çözeltinin pH'ı derişik amonyak (TEKKİM markalı % 25'lik NH_4OH , $d=0,91 \text{ g/cm}^3$) çözeltisi kullanılarak 7 değerine getirilmiştir ve 2 saat boyunca 500 rpm karıştırma işlemi uygulanmıştır. pH değerinin artmasıyla çöken metal türler de süzme işlemi ile ayrıldıktan sonra elde edilen ve nikel iyonlarını içeren süzüntünün pH değeri derişik amonyak çözeltisi ile 8'e ayarlanmış ve 2 saat süreyle 500 rpm karıştırılmıştır. Çöktürme işlemi sonunda katı ürün çözeltiden ayrılarak 100 °C'de etüvde kurutulmuştur. Çöktürme deneylerinde parametre etkileri incelenmemiştir. Elde edilen ürün AAS, XRD, SEM-EDX yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiş ve nikel içeriği belirlenmiştir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Optimizasyon Deney Sonuçları

Literatürde liç veya çözünme ile ilgili çalışmalar çoğunlukla çözünme kinetiği üzerine yoğunlaşmaktadır. Kinetik çalışmalarda reaksiyon hızına etki eden parametreler belirli bir değer aralığında araştırılır. Reaksiyon hızı üzerine bir deneysel parametrenin etkisi incelenirken o parametrenin değeri değiştirilir ve diğer parametrelerin değerleri ise sabit tutulur. Bu sayede tüm deneysel parametrelerin liç reaksiyonuna olan etkileri tek tek incelenmiş olur. Bu nedenle çok sayıda deney yapılması gerekir ve parametreler arasındaki karşılıklı etkileşimler belirlenemez. Liç reaksiyonunun verimliliği ve reaksiyonun ilerlemesi proses değişkenlerinden ve bunların değerlerinden etkilenir. Optimum çalışma koşullarının belirlenerek prosesin daha etkin hale getirilmesi için bu değişkenler arasındaki etkileşimin bilinmesi gerekmektedir. Proses değişkenlerinin değerlerini optimize ederek liç prosesini iyileştirmek için istatistiksel deneysel tasarım teknikleri uygulanabilir. İstatistiksel deney tasarımında deneysel parametreler eş zamanlı olarak değiştirilebilir. Böylece minimum sayıda denemeyle süreç hakkında çok fazla bilgi elde edilebilir. Bu nedenle deney tasarımı, deneme sayısını azaltarak iki veya daha fazla değişken arasındaki etkileşimi görmek için yararlı bir araçtır (Montgomery, D.C., 2001).

Yanıt yüzeyi metodolojisi deneyleri tasarlanmak, değişkenlerin etkilerini modellemek, mühendislik problemlerini analiz etmek ve optimize etmek için yararlı olan istatistiksel ve matematiksel yöntemlerin bir kombinasyonudur. Bu tekniğin temel amacı çeşitli proses parametrelerinden etkilenen cevap yüzeylerini optimize etmektir. Bu metodoloji ilaç, gıda endüstrisi, kimyasal ve biyolojik prosesler gibi endüstrilerde gerek yüksek kalitede ürün üretmek gerekse prosesin daha ekonomik işletilmesi ve prosesin daha istikrarlı ve güvenilir bir şekilde işlemlerini sağlamak amacıyla yaygın olarak benimsenmiştir (Myers RH, Montgomery DC. 1995.).

Mevcut çalışmada da bağımsız değişkenlerin yanıt (bağımlı değişken) üzerindeki etkilerini gözlemek ve optimum yanıtı ulaşmak için yanıt yüzey metodolojisine baş vurulmuştur. Söz konusu metodunun en sık kullanılan yöntemlerinden birisi olan merkezi kompozit tasarım, değişkenlerin seviyelerini belirlemek ve yanıt tahmini için ikinci dereceden bir polinom modeli elde etmek üzere deneysel verilere uygulanmıştır. Merkezi kompozit tasarımın önermiş olduğu deney planlanması ve buna göre yapılan deneylerden

ulaşılan yanıtlar Tablo 3.1’de gösterilmiştir. Değişkenler arasındaki ilişkiyi temsil eden matematiksel modeli ortaya çıkarmak için deney sonuçlarına çoklu regresyon analizi uygulanmış ve sonuç olarak yanıt ile bağımsız değişkenler arasındaki ilişkiyi gösteren kodlanmış modifiye model denklemi Denklem 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1. MKT’ye göre belirlenen deney planı ve elde edilen deneysel yanıtlar

Deney No	A:Derişim mol/L	B:Sıcaklık °C	C:Karıştırma Hızı rpm	D:Katı/Sıvı Oranı g/mL	Sonuç % Ni
1	0, 7	50	600	0, 05	85
2	0, 7	50	300	0, 1	69
3	0, 7	30	600	0, 05	58, 7
4	0, 55	40	450	0, 075	70, 9
5	0, 55	40	750	0, 075	69, 5
6	0, 55	40	150	0, 075	55
7	0, 85	40	450	0, 075	63
8	0, 7	50	300	0, 05	65
9	0, 4	30	300	0, 1	51
10	0, 55	40	450	0, 075	71
11	0, 4	30	600	0, 05	78
12	0, 55	20	450	0, 075	66, 8
13	0, 4	50	600	0, 1	45
14	0, 55	40	450	0, 075	66
15	0, 7	30	300	0, 1	68
16	0, 4	50	300	0, 05	72
17	0, 7	50	600	0, 1	70
18	0, 55	40	450	0, 125	52
19	0, 4	50	300	0, 1	39
20	0, 55	40	450	0, 025	98
21	0, 7	30	600	0, 1	53
22	0, 4	30	600	0, 1	35
23	0, 55	40	450	0, 075	66
24	0, 55	60	450	0, 075	85
25	0, 7	30	300	0, 05	81
26	0, 55	40	450	0, 075	73, 5
27	0, 55	40	450	0, 075	72, 1
28	0, 4	50	600	0, 05	90
29	0, 25	40	450	0, 075	26
30	0, 4	30	300	0, 05	79

$$\%Ni = +69.92 + 5.61*A + 2.82*B + 0.8208*C - 11.28*D + 1.58*AB - 1.46*AC + 7.46*AD + 6.21*BC + 0.0438*BD - 2.42*CD - 6.27*A^2 + 1.58*B^2 - 1.83*C^2 + 1.36*D^2 \quad (3.1)$$

Denklem 3.1’deki matematiksel modelin istatistiksel uygunluğu ve anlamlılığı F-testi ve varyans analizi yapılarak belirlenebilir. Elde edilen deneysel yanıtlara ilişkin varyans analizi sonuçları belirlenmiş ve bu sonuçlar F testine göre değerlendirilmiştir. Varyans analizi sonuçları Tablo 3.2’de gösterilmektedir. Bu analiz sonucunda elde edilen ve Tablo 3.2’de verilen Prob>F değerleri, analiz edilen parametrelerin önemi ve

birbirleriyle olan etkileşimlerini göstermektedir. Varyans analiz sonuçlarına göre, Prob>F değerleri kullanılarak deneysel parametrelerin yanıt üzerinde etkisi belirlenebilir.

Prob>F değeri 0.05'ten düşük olan deneysel parametrelerin yanıt üzerinde daha etkili olduğu söylenebilir. Tablo 3.2'de her üç parametre için de Prob>F değerlerinin 0.05'ten düşük olduğunu göstermektedir. Dolayısıyla sülfürik asit konsantrasyonunun, tepkime sıcaklığının ve tepkime süresinin nikel çözünürlüğü üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu söylenebilir. Aynı zamanda Tablo 3.2'de bağımsız değişkenler ile yanıt arasında ikinci ve üçüncü derece bir ilişkinin olduğu ve yanıt üzerinde etkisi olduğu görülmektedir.

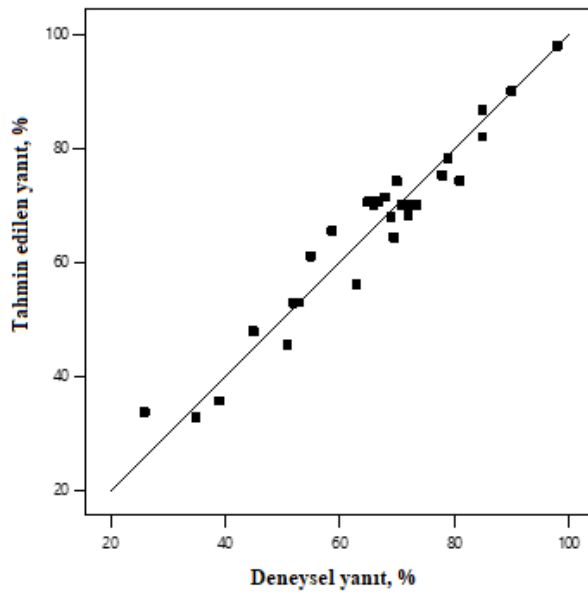
Tablo 3.2. Varyans analiz (ANOVA) sonuçları

Değişimin Kaynağı	Katsayılar Toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler Ortalaması	F-Değeri	p-Değeri	Sonuç
Model	7108,42	14	507,74	16,01	<0,0001	önemli
A-Derişim	756,00	1	756,00	23,83	0,0002	
B-Sıcaklık	190,97	1	190,97	6,02	0,0269	
C-Karıştırma Hızı	16,17	1	16,17	0,5098	0,4862	
D-Katı/Sıvı Oranı	3053,27	1	3053,27	96,25	<0,0001	
AB	40,01	1	40,01	1,26	0,2791	
AC	33,93	1	33,93	1,07	0,3174	
AD	889,53	1	889,53	28,04	<0,0001	
BC	616,28	1	616,28	19,43	0,0005	
BD	0,0306	1	0,0306	0,0010	0,9756	
CD	93,61	1	93,61	2,95	0,1064	
A2	1078,23	1	1078,23	33,99	<0,0001	
B2	68,49	1	68,49	2,16	0,1624	
C2	92,09	1	92,09	2,90	0,1090	
D2	50,38	1	50,38	1,59	0,2269	
Kalan	475,83	15	31,72			
Açıklanamayan Kısım	425,40	10	42,54	4,22	0,0628	önemsiz
Hata	50,43	5	10,09			
Toplam	7584,24	29				

*p<0,01 çok önemli; 0,01<p<0,05 önemli; p>0,05 önemsiz

Model F değerinin 16,01 olması modelin anlamlı olduğunu göstermektedir. Yani model, varyasyonun büyük bir kısmını açıklamaktadır. P değerlerinin 0,0500'ten düşük olması model terimlerinin anlamlı olduğunu göstermektedir. Bu durumda A, B, D, AD, BC, A^2 anlamlı model terimleridir. 0,1000'den büyük terimlerin anlamlı olmadığını gösterir.

İstatistiksel model için R^2 0,937, düzeltilmiş R^2 0,879 ve tahminlenmiş R^2 0,667 olarak belirlenmiştir. R^2 değerine bakılarak çoklu korelasyon katsayısı ile modelin uyum derecesi belirlenmiştir. Önerilen quadratik modelin, yanıt değişkenlerindeki değişiklikleri % 93,7 gibi yüksek bir oranda tanımlayabildiği görülmüştür. Modele katkısı olmayan değişkenler için daha gerçekçi bir şekilde düzeltilen ve modelin açıklayıcı niteliğini daha iyi tanımlayan R^2 terimi 0,879 olarak elde edilmiştir. Deneysel ve modelden hesaplanan yanıtların uyumu, Şekil 3.1'de verilen grafikte görülmektedir. Modelden tahmin edilen yanıtlar ile deneysel değerlerin uyumunun oldukça iyi olduğu Şekil 3.1'den görülmektedir.

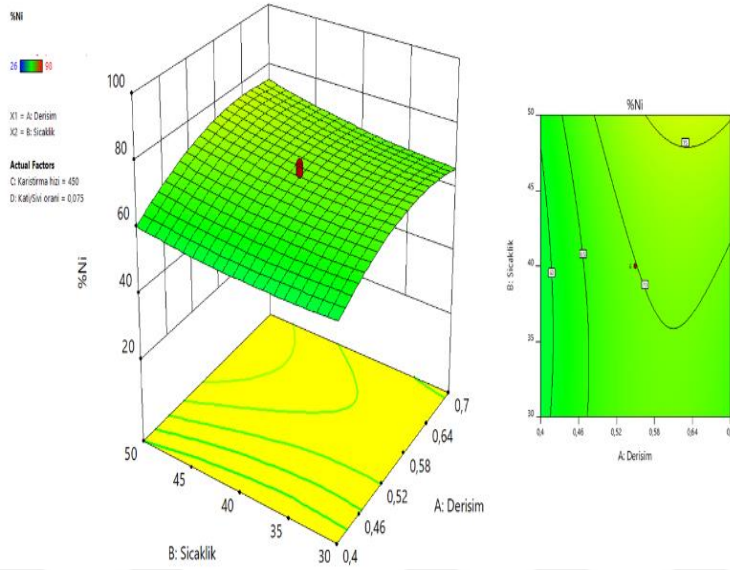


Şekil 3.1. Deneysel yanıt ve modelden tahmin edilen yanıtların karşılaştırılması

Yanıtların izohips eğrilerinin çizilerek üst üste yerleştirilmesi. çok yanıtlı optimizasyon problemlerinin çözümünde kullanılan diğer bir yaklaşımdır. Her bir izohips eğrisi, bir bağımsız değişken merkezindeyken, diğer iki değişkenin sonsuz sayıda ki kombinasyonlarını vermektedir. Katsayılarla bağlı olarak izohips eğrilerinin dairesel, eliptik ya da eyer şeklinde olması; maksimum nokta, minimum nokta (eyer noktası) durgun tepe ya da yükselen/azalan tepe koşullarını verebilmektedir. Maksimum nokta, minimum nokta

ve eğer noktası için yanıt yüzey grafikleri ve izohips eğrileri sırasıyla Şekil 3.2, Şekil 3.3 ve Şekil 3.4' te gösterilmiştir. Yanıt yüzeyinin dairesel olması, değişkenler arasındaki etkileşimin ihmal edilebilir olduğunu, elips ya da eyer şeklindeki yüzeyler iç etkileşimin önemli olduğunu göstermektedir. En küçük elips ya da dairesel şekil ile sınırlandırılmış yüzey öngörülen en yüksek veya en düşük yanıtı belirtmektedir (Khuri AI. Cornell JA. 1996). Ancak bu yaklaşım çok sayıda bağımlı ve bağımsız değişkenin (dört veya daha fazla) bir arada incelendiği durumlar için kullanışlılığını kaybetmektedir. Ayrıca, yanıtların çok farklı skalaya sahip olması aynı grafik üzerinde gösterilmelerini de zorlaştırmaktadır (Castillo ED. 2007., Khuri AI. Cornell J.A., 1996; Myers R.H.; Montgomery D.C., 1995.)

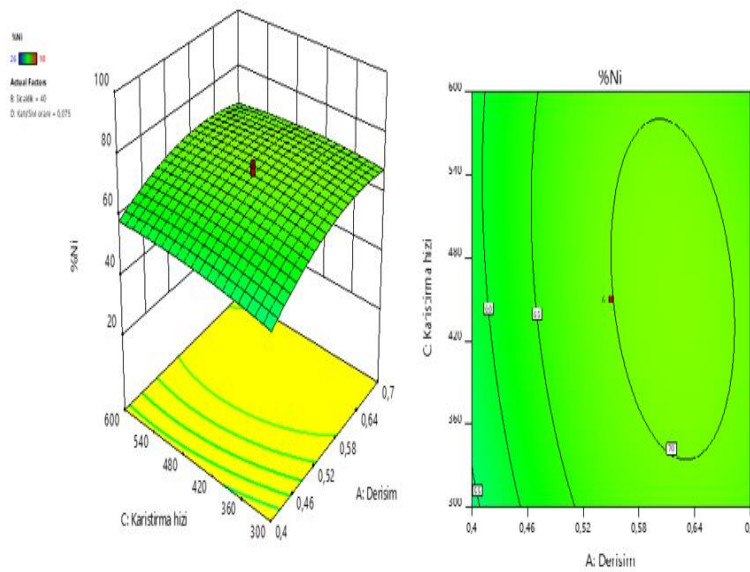
Yanıt yüzey yanıt metoduna dayalı optimizasyon çalışmasına ait Şekil 3.2'de 3D yüzey grafiği; X eksenini (A:Derişim) bağımsız değişkenlerden biri, Y eksenini (B:Sıcaklık) diğer bağımsız değişken, Z eksenini (% Ni) yanıt değişkeni, nikel geri kazanım yüzdesi eksenleridir. Yüzey eğriliği, bağımsız değişkenlerin nikel geri kazanımına etkisini göstermektedir. X ve Y eksenlerinde belirli bir noktada Z eksenini (% Ni) maksimum değere ulaşmaktadır. İzohips eğrisi; X eksenini (A:Derişim), Y eksenini (B:Sıcaklık) eksenleridir. Kontur çizgileri, nikel geri kazanım yüzdesinin bağımsız değişkenlerin değişimine nasıl yanıt verdiğini göstermektedir. Yeşil tonlar, geri kazanım yüzdesini ifade etmektedir. Daha koyu alanlar daha yüksek verimi temsil etmektedir. Elips şekli, optimum bölgeyi işaret eder ve kırmızı nokta, bu optimum bölgedeki en iyi koşulları temsil etmektedir. Değişkenlerin etkisi; grafikten hem sıcaklığın (B) hem de derişimin (A), nikel kazanımına önemli bir etkisi olduğu anlaşılmaktadır. Yüzeydeki eğrilik, değişkenlerin doğrusal olmayan bir etkileşime sahip olduğunu göstermektedir. Şekil 3.2'den görüldüğü gibi sıcaklık ve derişimin artmasıyla %nikel miktarı da artmıştır.



Şekil 3.2. Derişim ve sıcaklık etkisinin incelendiği yanıt yüzey grafiği ve izohips eğrileri

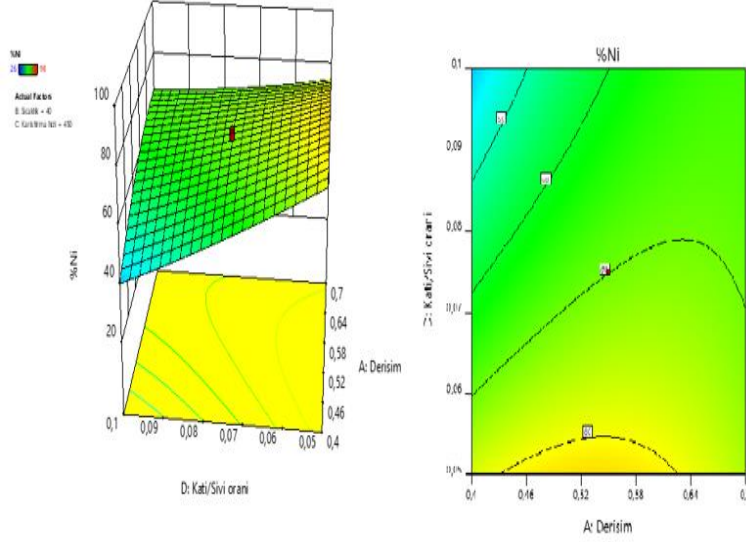
Şekil 3.3'te X eksenini (A: Derişim), birinci bağımsız değişkeni temsil etmektedir. Y eksenini (C: Karıştırma hızı), ikinci bağımsız değişkeni temsil etmektedir. Z eksenini (Yanıt %Ni), yanıt değişkeni olan nikel geri kazanımını göstermektedir. Yüzey eğriliği, değişkenlerin nikel geri kazanımı üzerindeki etkisini göstermektedir. İzohips eğrileri, aynı verilerin 2 boyutlu bir temsili olup eşit verim yüzeylerini göstermektedir.

Şekil 3.3'ten görüldüğü üzere %Ni verimine karıştırma hızının az bir etkisinin olduğu görülmektedir. Derişimin artmasıyla çözünen nikel verimi artmaktadır.



Şekil 3.3. Derişim ve karıştırma hızı etkisinin incelendiği yanıt yüzey grafiği ve izohips eğrileri

Şekil 3.4'te derişim ve katı/sıvı oranının %Ni verimine etkisi incelenmiştir. Şekil 3.4'deki grafikten katı/sıvı oranın azalması ile %Ni veriminin arttığı görülmektedir.



Şekil 3.4. Derişim ve katı/sıvı oranı etkisinin incelendiği yanıt yüzey grafiği ve izohips eğrileri

Bu çalışmada kullanılan deneysel parametrelerin optimum değerleri belirlenmiş olup, bu değerler deneylerin doğru ve verimli bir şekilde gerçekleştirilmesi için temel alınmıştır. Kinetik deneyler, belirlenen optimum parametreler dikkate alınarak yapılmıştır. Kinetik deneylerde sabit tutulan parametreler, bu optimum değerlerdir.

Bu analizler, KHÇ'nin karakterizasyonunu yaparak proses tasarımı ve optimizasyonu için gerekli temel verileri sağlar. Böylece, hem ekonomik verimlilik hem de çevresel sürdürülebilirlik açısından daha iyi bir süreç geliştirilmesine olanak tanır. KHÇ'nin hangi metallerden oluştuğunu ve bunların oranlarını anlamak, ekonomik ve teknik açıdan hangi metallerin geri kazanılmasının öncelikli olduğunu belirlemek için gereklidir.

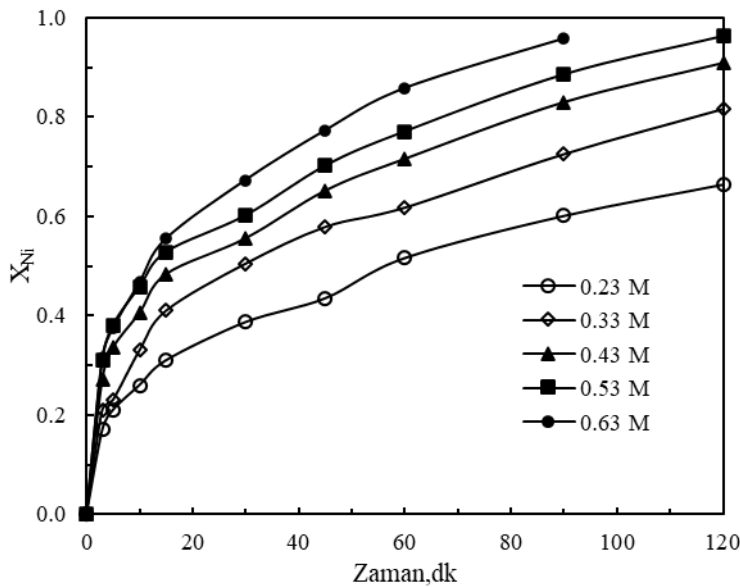
3.2. Liç deneylerinde parametrelerin etkileri

Optimum parametre değerleri sülfürik asit derişimi 0.53 M, karıştırma hızı 600 rpm, karıştırma hızı 600 rpm, katı/sıvı oranı 5/100 g/mL olarak design expert programı ile belirlenmiştir. Çözünme kinetiğinin incelendiği deneylerde bir parametrenin çözünme hızı

üzerindeki etkisi incelenirken diğer parametreler belirlenmiş olan optimum değerlerinde sabit tutulmuştur.

3.2.1. Sülfürik asit derişiminin çözünme üzerine etkisi

Sülfürik asit derişiminin dönüşüm hızı üzerine etkisi 0.23, 0.33, 0.43, 0.53, 0.63 M derişimlerinde incelenmiştir. Deneylerde reaksiyon sıcaklığı 50 °C, karıştırma hızı 600 rpm, katı/sıvı oranı 5/100 g/mL olarak sabit tutulmuştur. Farklı derişimlerde elde edilen çözünme kesri değerleri Şekil 3.5’de yer almaktadır. Sülfürik asit derişimi arttıkça çözeltiye geçen nikel iyonlarının miktarının zamanla arttığı belirlenmiştir. Şekil 3.5’den görüleceği üzere çözücü derişiminin artmasıyla KHÇ’den çözelti ortamına geçen nikel miktarında da bir artış olmaktadır.

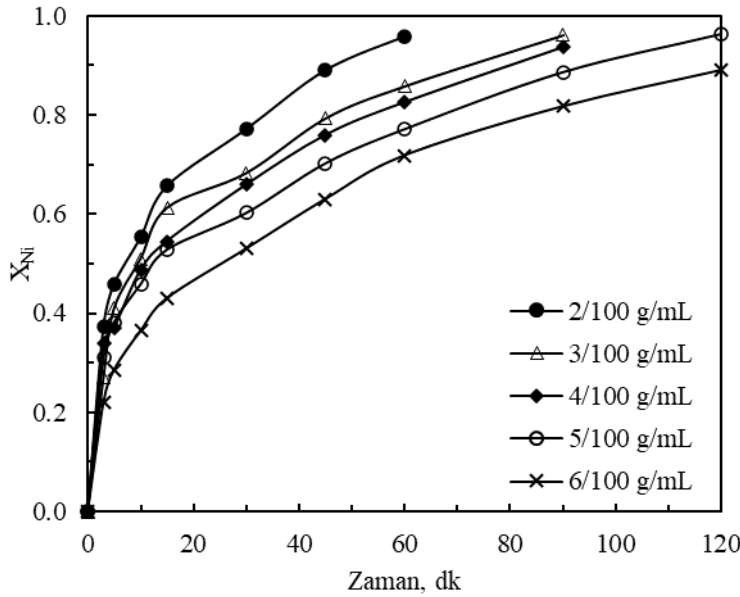


Şekil 3.5. KHÇ’den nikelin çözünmesi üzerine sülfürik asit derişiminin etkisi

3.2.2. Katı/sıvı oranının çözünme üzerine etkisi

Katı/sıvı oranının çözünme hızı üzerine etkisi 2/100, 3/100, 4/100, 5/100, 6/100 g/mL değerlerinde incelenmiştir. Deneylerde sülfürik asit derişimi 0.53 M, karıştırma hızı 600 rpm ve sıcaklık 50 °C’de sabit tutulmuştur. Şekil 3.6’da katı/sıvı oranının çözünme hızı üzerindeki etkisinin incelendiği deney sonuçları gösterilmiştir. Şekil 3.6’da görüldüğü gibi katı/sıvı oranı azaldıkça çözünme hızı artmaktadır. Katı/sıvı oranının azalmasıyla

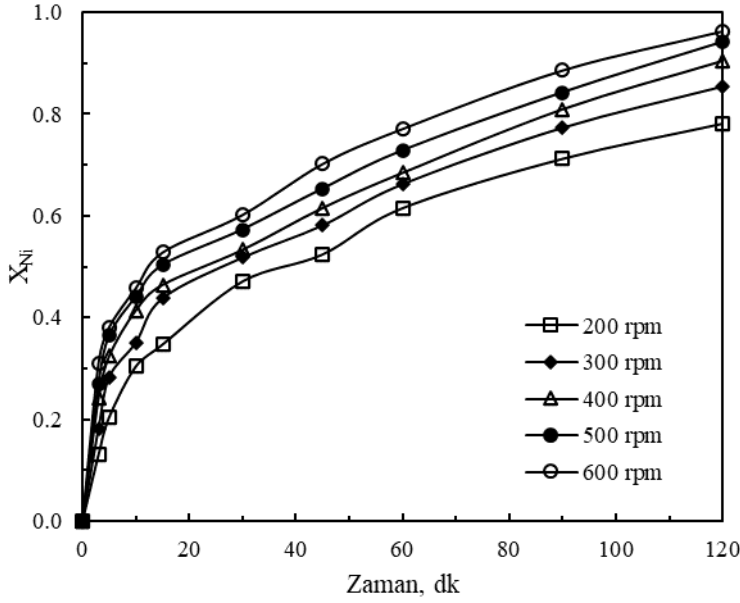
birim miktarda çözücü başına düşen katı miktarı azalacağı veya aynı miktarda çözücü başına daha az miktarda katı düşeceği için katının çözünme hızında bir artış olması beklenebilecek bir sonuçtur.



Şekil 3.6. KHÇ'den nikelin çözünmesi üzerine katı/sıvı oranının etkisi

3.2.3. Karıştırma hızının çözünme üzerine etkisi

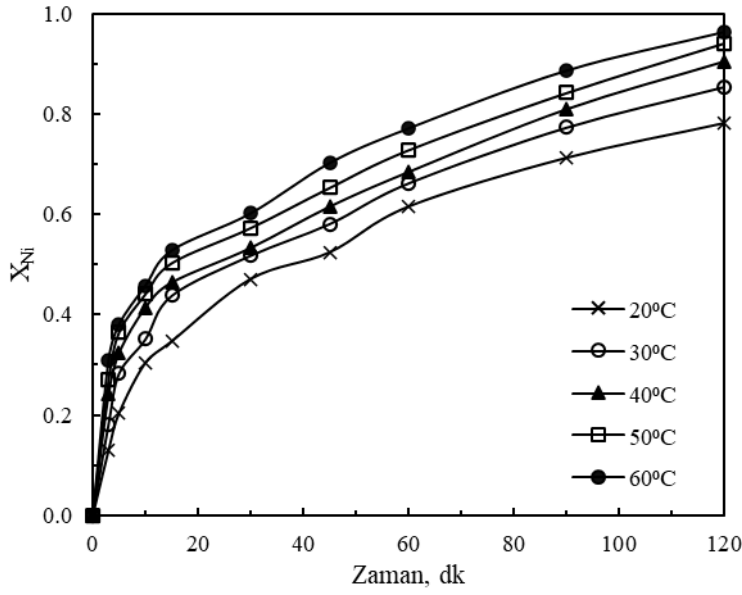
Karıştırma hızının dönüşüm üzerine etkisi 200, 300 400, 500 ve 600 rpm karıştırma hızlarında incelenmiştir. Deneylerde reaksiyon sıcaklığı 50 °C, sülfürik asit derişimi 0.53 M ve katı/sıvı oranı 5/100 g/mL olarak sabit tutulmuştur. Şekil 3.7'den görüldüğü gibi karıştırma hızının artmasıyla dönüşüm artmaktadır. Deneyler sonucunda elde edilen veriler Şekil 3.7'de grafik olarak verilmiştir. Şekil 3.7'de reaktördeki katı/sıvı karışımın karıştırılma hızında bir artış olduğu zaman katı fazdan çözelti ortamına geçen nikel miktarında da bir artış olduğunu göstermektedir. Katı-sıvı çözünme reaksiyonlarında karıştırma işlemi ile katı etrafında oluştuğu düşünülen durgun sıvı filminin kalınlığının azaldığı kabul edilir ve bu da katı ile akışkanın daha iyi temasını sağlayarak çözünmesinin artmasına katkı sunabilir. Aynı zamanda karıştırma hızının çözünme prosesi üzerinde etkili olması çözünme reaksiyonun mekanizması hakkında da bir fikir verebilir. Karıştırma hızının artmasıyla çözünme hızında bir artış olması o prosesin difüzyon kontrollü bir proses olduğunu belirtebilir. Ancak tek başına karıştırma hızına bakılarak çözünme prosesinin kontrol mekanizmasına karar verilemez.



Şekil 3.7. KHC'den nikelin çözünmesi üzerine karıştırma hızının etkisi

3.2.4. Reaksiyon sıcaklığının çözünme üzerine etkisi

Reaksiyon sıcaklığının dönüşüme etkisi 20, 30, 40, 50 ve 60 °C sıcaklıklarda incelenmiştir. Bu deneylerde sülfürik asit derişimi 0.53 M, karıştırma hızı 600 rpm ve katı/sıvı oranı 5/100 g/mL olacak şekilde sabit tutulmuştur. Şekil 3.8'deki grafik deneyler sonucunda elde edilmiştir. Şekil 3.8'de görüldüğü gibi, sıcaklık arttıkça çözünme hızı da artmaktadır. Kimyasal reaksiyonlarda reaktanların çarpışma sıklığının artmasını sağladığı için genellikle sıcaklığın artması reaksiyon hızının artmasını sağlar. Liç veya çözünme reaksiyonları da çoğunlukla bu genel duruma uyarlar.



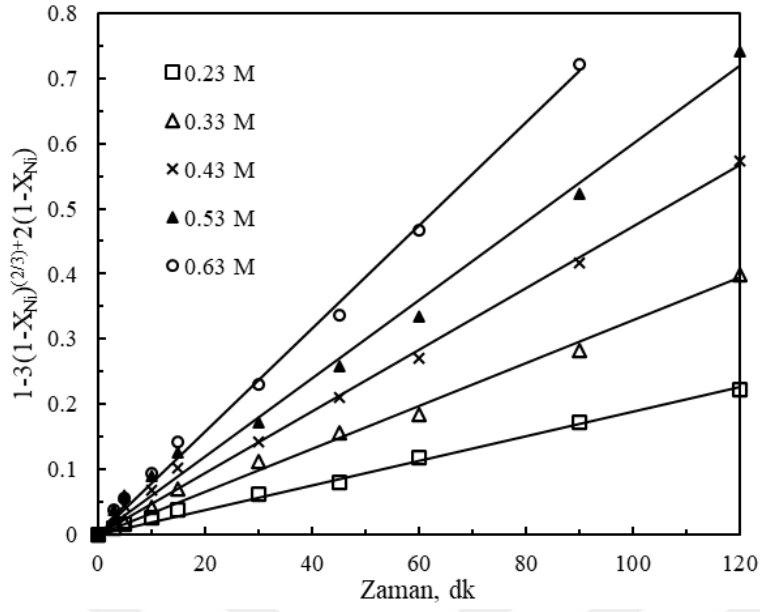
Şekil 3.8. KHC’den nikelin çözünme hızı üzerine sıcaklığın etkisi

3.3. Kinetik Modelin Belirlenmesi

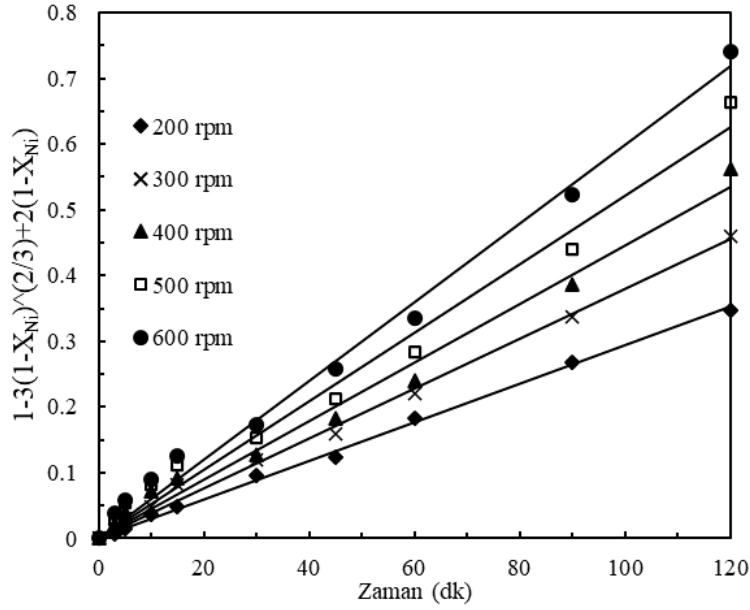
KHC’nin sülfürik asit çözeltisindeki çözünme kinetiğini temsil eden matematiksel ifadeyi ve hız kontrol basamağını belirlemek için çözünme kinetiği kısmında elde edilen çözünme kesri değerleri kullanılmıştır. Bu deneysel veriler giriş kısmında verilmiş olan kinetik model denklemlerine uygulanmıştır. Bu modeller arasında orjinden geçen doğrular Denklem (3.2)’de gösterilmiş olan kül filminden difüzyon kontrollü modelden elde edilmiştir.

$$t/t^* = 1 - 3(1 - X_{Ni})^{2/3} + 2(1 - X_{Ni}) \quad (3.2)$$

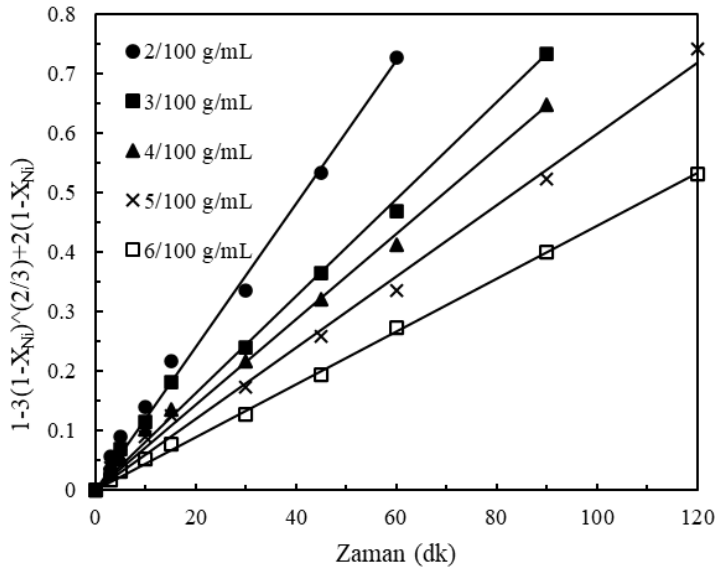
Sıcaklığın çözünme hızı üzerinde çok fazla etkili olmaması ve aynı zamanda karıştırma hızının da ihmal edilemeyecek kadar çözünme hızı üzerinde etkili olması bu modeli desteklemektedir. Farklı sülfürik asit derişimi, karıştırma hızı, katı/sıvı oranı ve sıcaklık için zamana karşı $1 - 3(1 - X_{Ni})^{2/3} + 2(1 - X_{Ni})$ değişimini gösteren grafikler aşağıda gösterilmiştir.



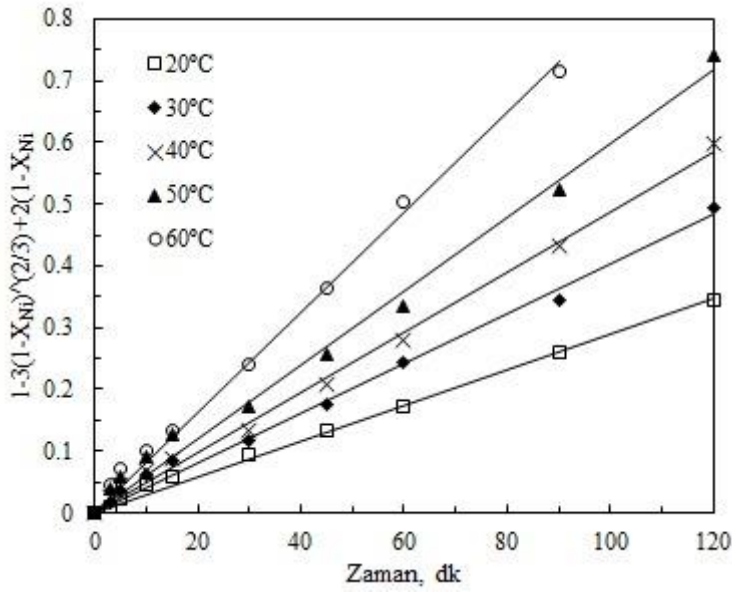
Şekil 3.9. Farklı sülfürik asit derişimleri için zamana karşı $1-3(1-X_{Ni})^{(2/3)}+2(1-X_{Ni})$ değışimi



Şekil 3.10. Farklı karıştırma hızları için zamana karşı $1-3(1-X_{Ni})^{(2/3)}+2(1-X_{Ni})$ değışimi



Şekil 3.11. Farklı katı/sıvı oranları için zamana karşı $1-3(1-X_{Ni})^{(2/3)}+2(1-X_{Ni})$ değişimi



Şekil 3.12. Farklı sıcaklık oranları için zamana karşı $1-3(1-X_{Ni})^{(2/3)}+2(1-X_{Ni})$ değişimi

Çözünme hızının parametrelere bağlılığını görmek üzere Denklem (3.3)'teki ifade tanımlanabilir. Bu denklemde sülfürik asit derişimi C , karıştırma hızı v , katı/sıvı oranı K/S ve reaksiyon sıcaklığı T ile temsil edilmiştir.

$$f(X_{Ni}) = k [(C)^a (D)^b (K/S)^c (v)^d \exp(-E_a/RT)]t \quad (3.3)$$

Her bir parametre için reaksiyon hızını diğer parametrelerden bağımsız hale getirmek için aşağıdaki denklemler yazılabilir.

$$k_1 = k^* (C)^a \quad (3.4)$$

$$k^* = k^{**} (K/S)^b \quad (3.5)$$

$$k^{**} = k^{***} (v)^c \quad (3.6)$$

$$k = Ae^{(-E_a/RT)} \quad (3.7)$$

Bu denklemlerin her iki tarafının doğal logaritması alınarak aşağıdaki denklemleri yazmak mümkündür.

$$\ln k_1 = \ln k^* + a \ln C \quad (3.8)$$

$$\ln k^* = \ln k^{**} + b \ln (K/S) \quad (3.9)$$

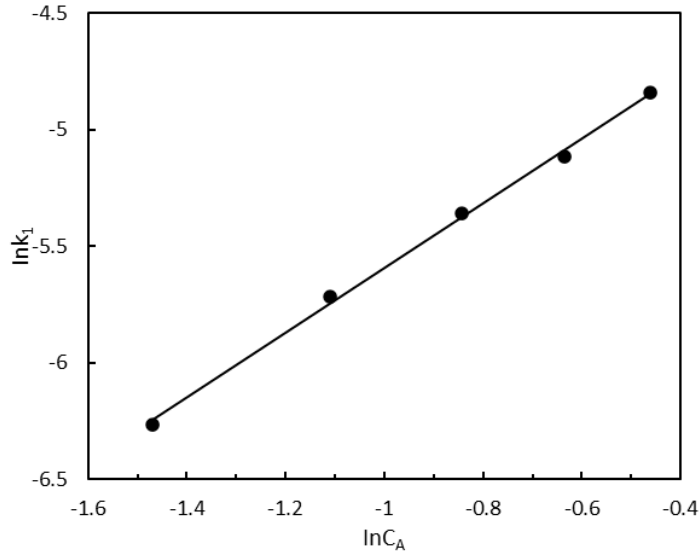
$$\ln k^{**} = \ln k^{***} + c \ln (v) \quad (3.10)$$

$$\ln k = \ln A - E_a/RT \quad (3.11)$$

3.3.1. Derişime bağıllık

$$k_1 = k^* C^a \quad (3.12)$$

$\ln k_1$ değerleri $\ln C$ değerlerine karşı grafik edilmiş ve Şekil 3.13'deki grafikten $a = 1.389$ olarak bulunmuştur.



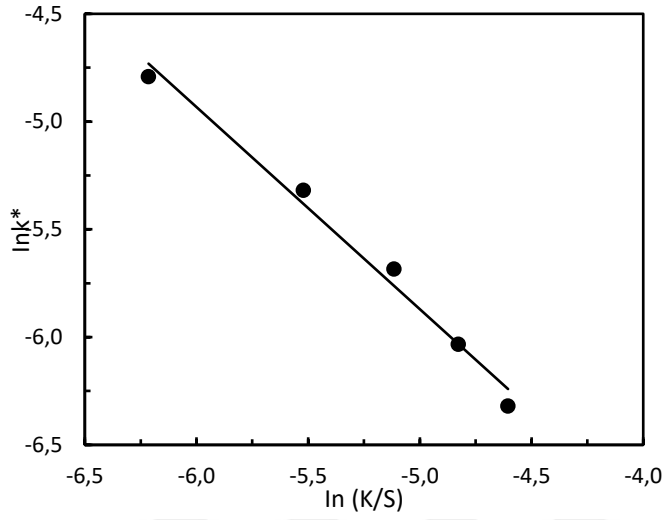
Şekil 3.13. $\ln k_1$ değerlerinin $\ln C$ ile değişimi

3.3.2. Katı/sıvı oranına bağlılık

$$k^* = k^{**} (K/S)^b$$

$$k^* = k_2 / [(C)^{1.389}] = k^{**} (C)^{1.389} (K/S)^b \quad (3.13)$$

Şekil 3.14'te karşı $\ln k^*$ değerleri $\ln (K/S)$ değerlerine karşı grafiğe geçirilmiş ve $b = -0.938$ olarak bulunmuştur.

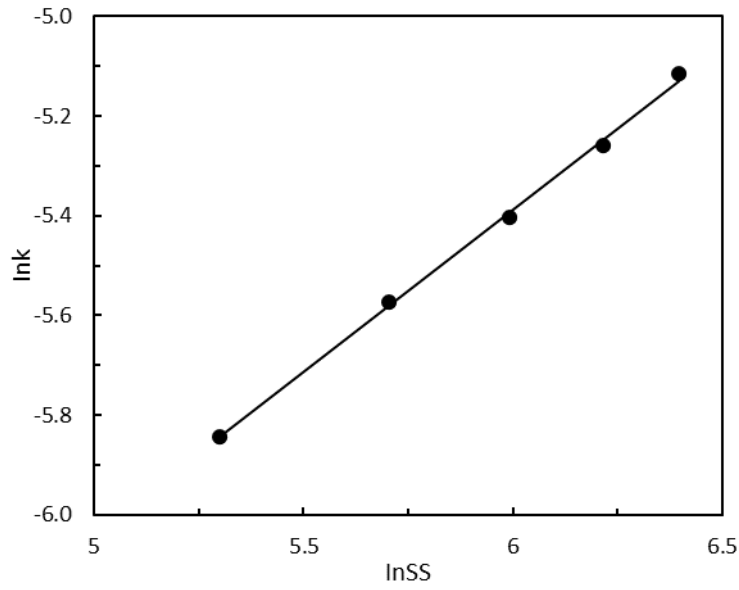


Şekil 3.14. $\ln k^*$ değerlerinin $-\ln K/S$ ile değişimi

3.5.3. Karıştırma hızına bağlılık

$$k^{**} = k^{***} (SS)^c = k^{***} (C)^{1.068} (K/S)^{-0.938} \quad (3.14)$$

$\ln k^{**}$ değerleri $\ln(v)$ değerlerine karşı grafik geçirilir ve Şekil 3.15'te $c = 0.651$ bulunmuştur.



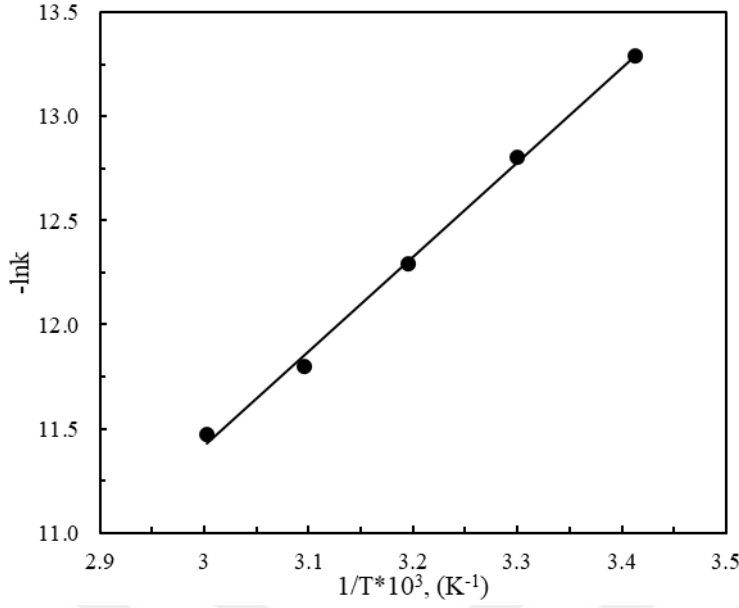
Şekil 3.15. $\ln k^{**}$ değerlerinin - $\ln(v)$ ile değişimi

3.3.4. Reaksiyon sıcaklığına bağlılık

$$k^{****} = k_5 / [(C)^{1.389} (K/S)^{-0.938} (v)^{0.651}] \quad (3.15)$$

$$k = A(-E_a/RT) \quad (3.16)$$

$\ln k$ değerleri $1/T$ değerlerine karşı grafiğe geçirilmiş ve Şekil 3.16'da $E_a/R=4538.7$ olduğu bulunmuştur. Buradan aktivasyon enerjisi $E_a=37.73$ kJ/mol olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.16. -lnk**** değerlerinin 1/T ile değişimi

KHÇ'nin sülfürik asit çözeltilerindeki çözünme kinetiğini temsil etmek üzere aşağıdaki denklem yazılabilir.

$$1+2(1-x) -3(1-x)^{(2/3)} = k[(C)^a (K/S)^b (v)^c \exp^{(-E_a/RT)}]t \quad (3.17)$$

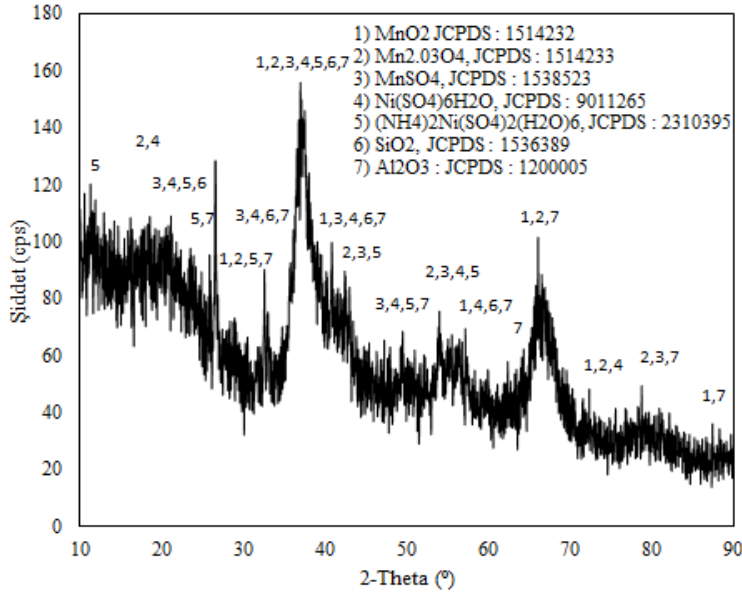
Elde edilen a, b, c, Arrhenius sabiti ve aktivasyon enerjisi değerleri denklemde yazılırsa, KHÇ'nin sülfürik asit çözeltilerindeki çözünme kinetiğini gösteren ifade Denklem 3.18'deki gibi yazılmış olur.

$$1+2(1-X_{Ni})-3(1-X_{Ni})^{(2/3)}=1.127 \times 10^{-4} [(C)^{1.389} (K/S)^{-0.938} (v)^{0.651} \exp^{(-4538.7/T)}] t \quad (3.18)$$

3.4. Çözeltiden Nikel Kazanılması

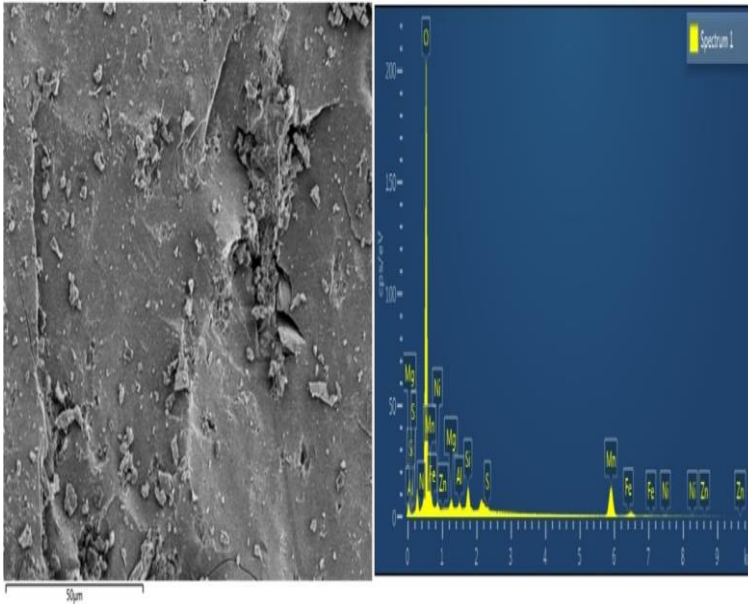
Çökme sonucu ayrılan metal değerlerinin XRD, SEM ve EDX grafikleri aşağıda verilmiştir.

Şekil 3.17'den görüldüğü üzere çözünmeden kalan çökelek içerisinde nikel, mangan, silisyum ve alüminyum gibi değerlerin bileşiklerini içermektedir.



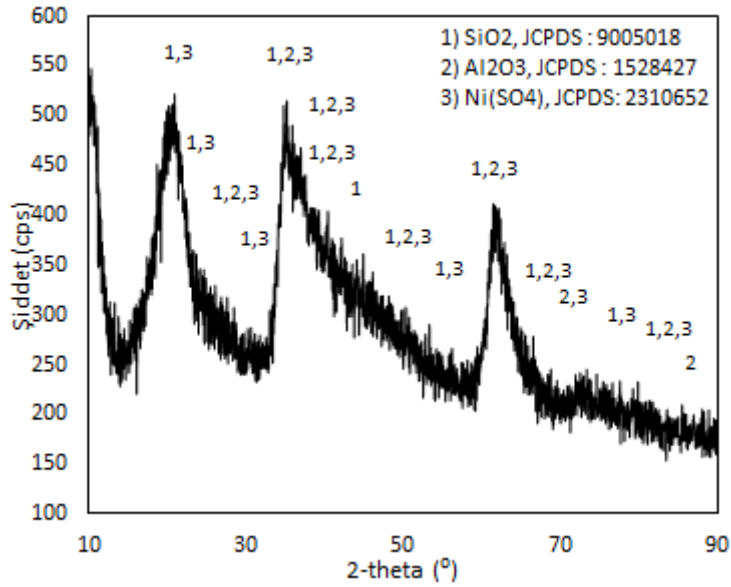
Şekil 3.17. Liç sonrası elde edilen çözünmeden kalan çökelege ait XRD grafiği

Şekil 3.18’de liç sonrası çözünmeden kalan çökelege ait SEM ve EDX grafikleri verilmiştir. Şekil 3.18’de amorf, pürüzsüz bir yüzeye sahip parçalar ve kümenlenmiş düzensiz parçacıklardan oluşan belirgin bir morfoloji görülmektedir. Çökeleğin nikel, magnezyum, mangan, alüminyum, silisyum ve demir değerlerini içerdiği görülmektedir.



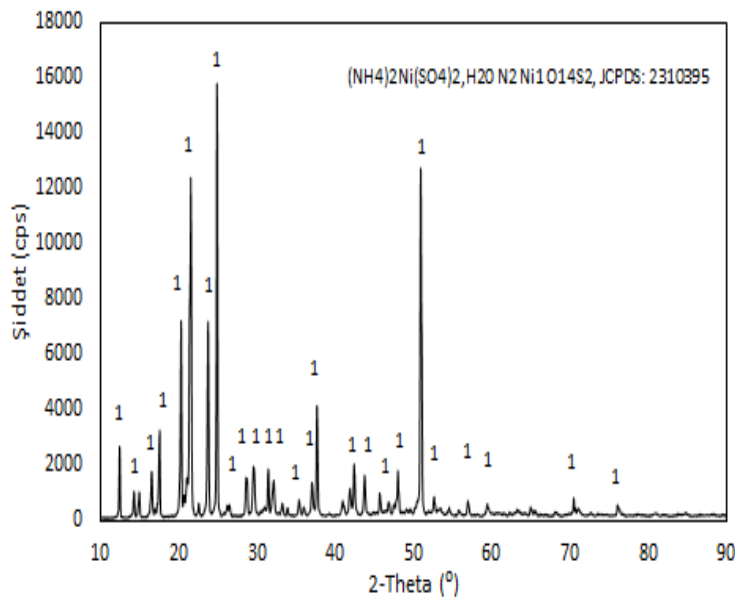
Şekil 3.18. Liç sonrası elde edilen çözünmeden kalan çökelege ait SEM ve EDX grafiği

Şekil 3.19’da XRD grafiğinin, çökteltideki baskın fazların SiO_2 , Al_2O_3 ve NiSO_4 olduğunu göstermektedir. Çökelek amorf bir yapıdadır.



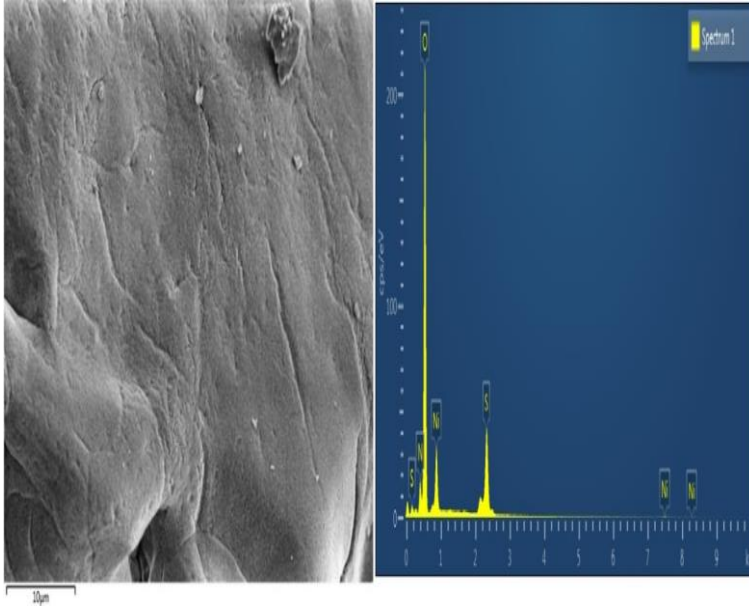
Şekil 3.19. pH 7 değerinde çöktürülen çökelege ait XRD grafiği

pH 8 değerine getirilmiş çözeltiden bir miktar sulu çözelti buharlaştırıldıktan sonra kalan çözelti oda koşullarında birkaç gün bekletilmiştir. Elde edilen nikel içeren numunenin XRD grafiği şekil 3.20’de verilmiştir. pH 8’de elde edilen çözelti buharlaştırıldıktan sonra elde edilen $(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ ait pikler belirgin bir şekilde artmıştır.

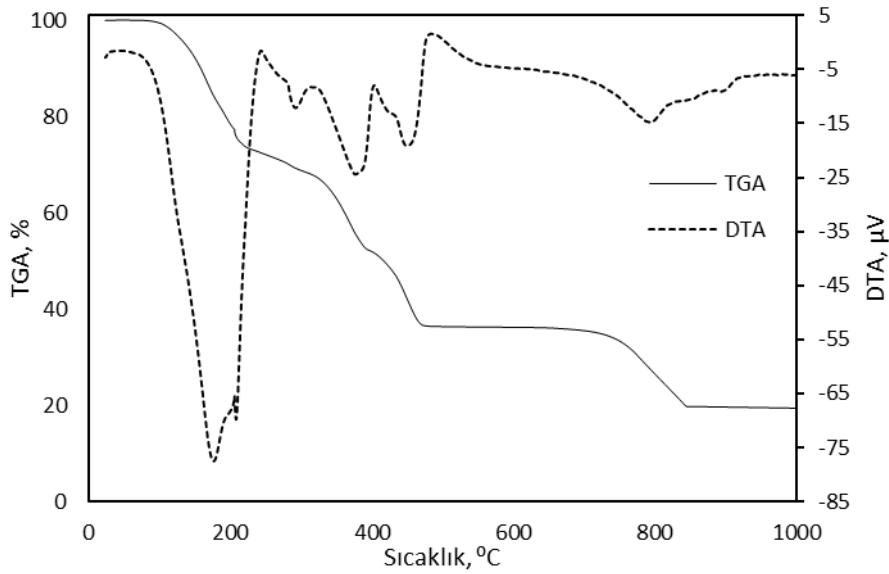


Şekil 3.20. pH 8 değerinde elde edilen numuneye ait XRD grafiği

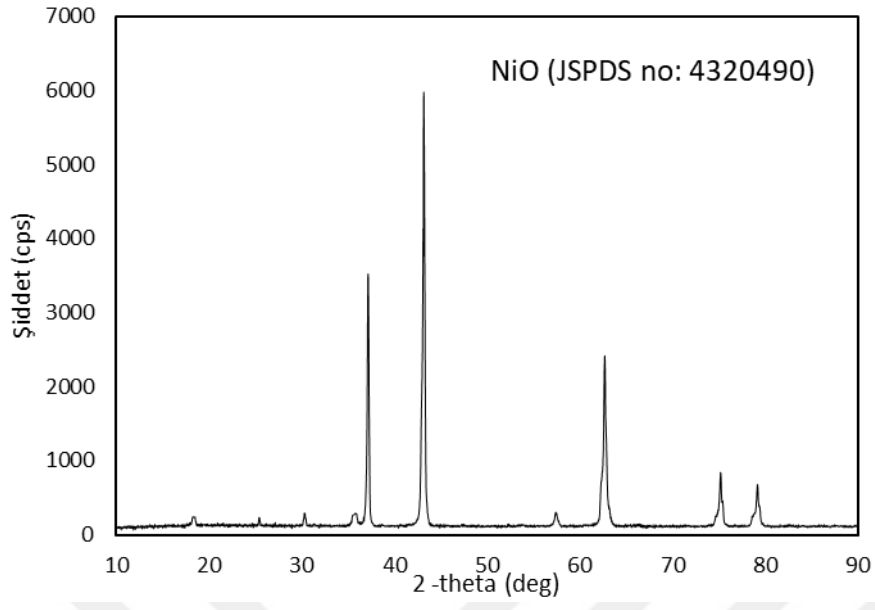
Şekil 3.21’de çökteltideki elementlerin dağılımı hakkında bilgi vermektedir. EDX spektrumunda görülen pikler, XRD analizinde belirlenen fazlarla uyumludur. $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ malzemesine ait TGA-DTA grafiği şekil 3.22’de verilmiştir. Şekil 3.22’den 85-240 °C sıcaklık aralığında hidrate suyun, 275-480 °C aralığında amonyum yapısının ve 640-950 °C aralığında sülfatlı yapının uzaklaştığı görülmektedir. $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bileşiği 950 °C’de 6 saat süreyle fırında kavrulmuştur. Kavurma işlemi sonrası elde edilen NiO bileşiğine ait grafik şekil 3.23’te gösterilmiştir.



Şekil 3.21. SEM ve EDX grafiği



Şekil 3.22 TGA-DTA grafiği



Şekil 3.23 Kavurma sonucu elde edilen NiO bileşiğinin XRD grafiği

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

KHÇ'nin sülfürik asit çözeltilerindeki çözünme kinetiği incelenmiştir. Nikel içeren KHÇ'nin sülfürik asit liç işleminde etkili faktörleri optimize etmek için yanıt yüzey yöntemi kullanılmıştır. Yanıt yüzey yöntemiyle sülfürik asit derişimi, sıcaklık, karıştırma hızı ve katı/sıvı oranının optimum parametre değerleri belirlenmiştir. Model F değerinin 16,01 olması modelin anlamlı olduğunu göstermektedir. p değerlerinin 0,0500'ten düşük olması model terimlerinin anlamlı olduğunu göstermektedir. Bu durumda A, B, D, AD, BC, A² anlamlı model terimleridir. İstatiksel model için R²: 0,937, düzeltilmiş R²: 0,879 ve tahminlenmiş R²: 0,667 olarak belirlenmiştir. Önerilen quadratik modelin, yanıt değişkenlerindeki değişiklikleri % 93,7 gibi yüksek bir oranda tanımlayabildiği görülmüştür. Optimizasyon deneylerinde optimum parametre değerleri sülfürik asit derişimi: 0, 53 M, sıcaklık: 50 °C, karıştırma hızı: 600 rpm, katı/sıvı oranı: 5/100 g/mL olarak belirlenmiştir.

KHÇ'nin sülfürik asit çözeltilerindeki çözünme kinetiği heterojen reaksiyon modellerine göre incelenmiştir. Reaksiyonun küçülen çekirdek modeline uygun olduğu ve kül filminden difüzyonla kontrol edildiği belirlendi. Deneyler sonucunda, sülfürik asit derişimi, karıştırma hızı ve sıcaklığın artmasıyla çözünmenin arttığı, katı/sıvı oranının artmasıyla ise azaldığı belirlenmiştir. Çözünme kinetiği modeli aşağıdaki gibi gösterilebilir;

$$\begin{aligned} \frac{t}{t^*} &= 1 - 3 (1 - x)^{(2/3)} + 2 (1 - x) \\ &= 1.12710^{-4} [(C_A)^{-1.068} (D)^{-0.929} (K/S)^{-0.850} (v)^{0.185} \exp(-6462.6/T)] t \end{aligned} \quad (5.1)$$

Arrhenius doğrularının eğiminden KHÇ'nin sülfürik asit çözeltilesindeki çözünme reaksiyonunun aktivasyon enerjisi 37.73 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjisinin düşük olması ve reaksiyonun hızının sıcaklığa daha az duyarlı olması prosesin difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir. Model denkleminde görünen hız sabiti 1.12710⁻⁴ olarak hesaplanmıştır. Optimum parametre değerleri kullanılarak (NH₄)₂Ni (SO₄)₂ yapısına sahip bir bileşik elde edilmiştir. 950 °C'de kavurma işlemi sonrası NiO bileşiği elde edilmiştir.

5. KAYNAKLAR

- Acevedo, F.**, 2000. The use of reactors in biomining processes. *Electronic Journal of Biotechnology* 3 (3), 184–194.
- Ağaçayak, T.**, 2008. Karaçam (Eskişehir) Lateritik Nikel Cevherinin Fiziksel ve Kimyasal Yöntemlerle Zenginleştirilmesi, Doktora Tezi Maden Mühendisliği Anabilim Dalı Konya.
- Aktaş, E.**, 2008. Malahit mineralinin amonyum nitrat çözeltisi ile liç edilmesi ve liçing kinetiğinin incelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*. Malatya: İnönü Üniversitesi.
- Aslaner, M.**, 1979, Nikel yatakları ve türkiye nikel olanaklarına toplu ve yeni bir bakış jeoloji mühendisliği, *K.T.Ü*, Trabzon, s: 25-36
- Avrupa Komisyonu**, 2020. Study on the EU's list of Critical Raw Materials. https://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/specific-interest/critical_en. Accessed 25 March 2024
- Avrupa Komisyonu**, 2023. Study on the Critical Raw Materials for the EU. <https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/57318397-fdd4-11ed-a05c-01aa75ed71a1>. Accessed 15 April 2024
- Azizi, D., Shafaei, S.Z., Noaparast, M., Abdollahi, H.**, 2012. Modeling and Optimization of Low-grade Mn Bearing Ore Leaching Using Response Surface Methodology and Central Composite Rotatable Design, *Trans. Nonferr. Met. Soc. China*, 22, 2295-2305.
- Bailey, J. E. et. al**, “Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry”, WileyVCH Verlag GmbH & Co., Germany, (2002).
- Boldt, J.R.** (1967), The winning of nickel its geology, mining, and extractive metallurgy. The Hunter Rose Company, Canada.
- Boldt, J.R.**, 1967. The winning of nickel its geology, mining, and extractive metallurgy. The Hunter Rose Company. Canada.
- Brand, N.W., Butt, C.R.M., Elias, M.**, Nickel laterites: classification and features: *AGSO Journal of Australian Geology and Geophysics*, 17, 81-88, (1998).
- Büyükakıncı, E. and Topkaya, Y.**, 2009. Extraction of nickel from laterite ores at atmospheric pressure with agitation leaching. *Hydrometallurgy*, 97, 33-38.
- Çakır, A.F.**, 1983. Metalik kaplamalar, elektrolitik nikel kaplamalar, s. 3-13, 27-30, 40-47, Segem Yayınları, İstanbul.

- Castillo ED. 2007.** Process Optimization, a Statistical Approach. Springer Science Business Media, LLC, New York, NY.
- Çetintaş, S., 2015.** Lateritik cevherden sülfürik asit ile nikel kazanımına deneysel tasarım yaklaşım ve kinetik modelleme, *Yüksek Lisans Tezi*, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Kocaeli Üniversitesi.
- Çetintaş, S., Bingöl, D. 2016.** Nikel lateritin liçine tepki yüzey metodolojisi yaklaşımı ve liç çözeltilerinin analizinde kullanılan farklı analitik tekniklerin değerlendirilmesi. *ANALİTİK YÖNTEMLER* , cilt 8 , 3075-3087.
- Çiftçi, H., Atik, S. 2020** Lateritik cevherlerden nikel kazanımında biyoliç yöntemi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü, Ders notları*. Isparta.
- Crundwell, F. M., M; Ramachandran, V.; Robinson, t.; Davenport, W.G.,** *Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals*. Elsevier: London, 2011; p 622.
- Crundwell, F.K. 1995.** Progress in the mathematical modelling of leaching reactors, *Hydrometallurgy*, 39, 321-335.
- Dalvi, A.D., Bacon, W.G., Osborne, R.C. 2004.** The past and the future of nickel laterites. PDAC 2004 International Convention — Trade Show and Investors Exchange. Available from [http://www.pdac.ca/pdac/publications/papers/2004/techprgm dalvi- bacon.pdf](http://www.pdac.ca/pdac/publications/papers/2004/techprgm%20dalvi-bacon.pdf).
- Dalvi, A.D., Bacon, W.G., Osborne, R.C., 2004.,** The Past and the Future of Nickel Laterites, in *PDAC International Convention.*: Ontario, Canada. p. 1-27.
- Data from BACI HS6 REV. 1992 (1995 - 2022).** BACI HS6 REV. 1992 (1995 - 2022), . and BACI HS6 REV. 1992 (1995 - 2021).
- Deepatana, A., Tang, J.A. and Valix, M., 2006.** Comparative study of chelating ion exchange resins for metal recovery from bioleaching of nickel laterite ores, *Minerals Engineering*, 19, 1280-1289 .
- Demirel N., 2020.** Lateritik cevherlerde atmosferik liç verimini artırmaya yönelik yöntem geliştirilmesi. *Yüksek Lisans Tezi* Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Demirel, H.S., Svärd, 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, 120-473.

- Dennis, J. K., Such T. E.,** 1972. Nickel and Chromium Plating, s. 1- 9, Butterworth & Co. Publishers, London.
- Ekmekyapar, A., Aktaş, E., Künkül, A., Demirkiran, N.** 2012., Investigation of leaching kinetics of copper from malachite ore in ammonium nitrate solutions. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 43 (4), 764-772.
- Elias, M.** 2002, Nickel laterite deposits – Geological overview, resources and exploitation. In: David, R.C., June, P. (Eds.), Giant ore Deposits: Characteristics, Genesis and Exploration. *Codes Special Publication*, 4, 205–220.
- Encyclopedia Britannica.** Nickel definition, properties, symbol, uses, & Facts. <https://www.britannica.com/science/nickel-chemical-element>. Erişim Tarihi: 8 Ocak 2021. *Encyclopedia Britannica*
- Geissdorfer, M., Savaget, P., Bocken, N.,** 2012. Döngüsel Ekonomi - Yeni Bir Sürdürülebilirlik Paradigması mı? *Temiz Üretim Dergisi*. 143, 757-768.
- Georgiou, D.,** 1995. Kinetics of nickel dissolution during sulphuric acid pressure leaching of a limonitic laterite. *Msc. Thesis* Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry University of Toronto.
- Guo, X., Li, D., Park, K., Tian, Q., Wu, Z.** 2009. Leaching behavior of metals from a limonitic nickel laterite using a sulfation–roasting–leaching process. *Hydrometallurgy*, 99, 144-150.
- Gupta, C.K., Murkherjee, T.K.** 1990. Hydrometallurgy in Extraction Processes, *CRC Press*, USA.
- Hoatson, D.M., Jaireth, S., Jaques, A.L.,** 2006. Nickel sulfide deposits in Australia: Characteristics, resources, and potential. *Ore Geology Reviews* 29, 177-241.
- International Nickel Study Group,** 2014 “Production, Usage and Prices” Available from: <http://www.insg.org/prodnickel.aspx>.
- Karaoglan AD, Celik N.,** 2016. A new painting process for vessel radiators of transformer: Wet-on-Wet (WOW). *Journal of Applied Statistics*, 43 (2), 370-386.
- Kaya E.,** 2021. Gördes laterit cevherinden üretilen MHP (Karışık Hidroksit Çökeleği) ürününün solvent ekstraksiyon ile saflaştırma çalışmalarında organik faz pre-nötralizasyon optimizasyonu ve ekstraksiyona etkisinin incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü.
- Kerfoot, D. G. E.,** 1997. Nickel, in Handbook of Extractive Metallurgy II, pp. 716-775, Ed. Habashi, F., Wiley VCH, Weinheim, Germany.

- Khuri AI, Cornell JA.** 1996. Response Surfaces: Designs and Analyses. 2nd edition, Marcel Dekker Inc., New York, 190p.
- Koç, B., Kaymak-Ertekin, F.** 2010. Yanıt yüzey yöntemi ve gıda işleme uygulamaları. *Gıda*, 35 (1), 1-8.
- Kursunoglu, S., Ichla, Z., 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.
- LI D., PARK KH, WU Z., GUO XY,** 2010, Sülfatlama-kavurma-süzme işlemiyle lateritten nikel geri kazanımı için tepki yüzeyi tasarımı, Trans. Demir Dışı Met. Çin, 20, s. 92-96.
- Levenspiel, O.** 1972. Chemical reaction engineering, John Wiley & Sons, New York.
- Levenspiel, O.,** Kimyasal Tepkime Mühendisliği, Çeviri Editörü, Altıokka, M.R., Palme yayıncılık, 2016.
- Luo, W., Feng, Q., Ou, L., Zhang, G., Chan, Y.,** 2010. Kinetics of saprolitic laterite leaching by sulphuric acid at atmospheric pressure, *Minerals Engineering*, 23, 6, 458-462.
- Madencilik Türkiye.** 2020 madencilikturkiye.com. *Madencilik-Turkiye-Dergisi-Sayi 99*, 387.
- MAPEG,2024.,MCS,2021.,LondonMetalExchange,2024.,TÜİK,2024.,**<https://enerji.gov.tr/tabii-kaynaklar-nikel>
- McDonald, R.G., Whittington, B.I.** 2008. *Atmospheric acid leaching of nickel laterites review: Part I. Sulphuric acid technologies.* *Hydrometallurgy*, 91 (1-4): p. 35-55
- Mineral Commodity Summaries,** 2018, *USGS*.
- Mineral Commodity Summaries,** 2021, *USGS*.
- Monhemius, J.,** 1977. Precipitation diagrams for metal hydroxides, sulphides, arsenates and phosphates. *Transactions Institution of Mining & Metallurgy*, 86, 202-206.
- Montgomery, D.C.,** 2001. Design and Analysis of Experiments. 5th ed. New York, USA, John Wiley&Sons Inc.
- Mudd, G.M.,** 2009. Nickel Sulfide Versus Laterite: The Hard Sustainability Challenge Remains, *Pyrometallurgy of Nickel and Cobalt, MET-SOC*, 23-32.
- Myers RH, Montgomery DC, Vining GG, Borror CM, Kowalski SM.** 2004 Response Surface Methodology: A Retrospective and Literature Survey, *J Quality Tech*, 36:53-77.

- Myers RH, Montgomery DC. 1995.** Response Surface Methodology, Process and Product Optimization Using Designed Experiments. 2nd ed. John Wiley and Sons, New York, NY.
- Myers RH, Montgomery DC. 1995.** Response surface methodology, process and product optimization using designed experiments. 2nd ed. John Wiley and Sons, New York, NY.
- Myers RH, Montgomery DC. 1995.** Response Surface Methodology, Process and Product Optimization Using Designed Experiments. 2nd ed. John Wiley and Sons, New York, NY.
- Oxley A., Sirvanci N., Purkiss S., 2007,** Çaldağ Nickel Laterite Atmospheric Heap Leach Project. Association of Metallurgical Engineers of Serbia.
- McDonald, R. G., & Whittington, B. I. 2008.** Atmospheric acid leaching of nickel laterites review: Part I. Sulphuric acid technologies. *Hydrometallurgy*, 91(1-4), 35-55.
- Moskalyk, R. R., A. Alfantazi, M. 2002.** Nickel Laterite Processing and Electrowinning Practic”, *Minerals Engineering*, Vol. 15, pp. 593-605..
- Robinson, D. J., Mcdonald, R., Zhang, W., McCarthy, F. 2017.** Developments in the hydrometallurgical processing of nickel laterites, COM 2017 Nickel/Cobalt Hydrometallurgy Symposium, Vancouver.
- Royal Society of Chemistry. 2010.** Nickel - element information, properties and uses periodic table. *Royal Society of Chemistry*. 11, 126-134.
- Simate, G.S., Ndlovu, S., Gericke, M., 2009.** The effect of elemental sulphur and pyrite on the leaching of nickel laterites using chemolithotrophic bacteria. *Hydrometallurgy Conference 2009: The Southern African Institute of Mining and Metallurgy*.
- Son, H. Y. 1976.** Kinetics of non-catalytic fluid-solid reactions in chemical and extractive metallurgical processes: part 1. reaction of a single nonporous particle. *Korean Chemical Engineering Research*, 14 (1), 3-3.
- Svandova, M., Raschman, P., Sucik, G., Dorakova, A., Fedorockova, A. 2015.** Removal of heavy metals from wastewater using caustic calcined magnesia, *Acta Metallurgica Slovaca*, 21 (3), 247-252.
- Pedersen. T., 2016.** Facts About Nickel. Alındığı Tarih: 6 Ocak 2021. Alındığı Yer: livescience.com. Arşiv Bağlantısı

- Tanaydın, M.** 2018. Hidrometalurjik yöntemlerin uygulanmasıyla malahit cevherinden metal bakır üretilmesinin incelenmesi. *Doktora tezi*. İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- TANAYDIN, MK ve diğerleri.** 2022. Oksitlenmiş bakır cevherinden nitrik asit çözeltilerinde bakırın liçi için proses parametrelerinin optimizasyonu ve kinetik modelleme. *ÇİN DEMİR DIŞI METALLER DERNEĞİ İŞLEMLERİ*, cilt 32, sayı 4, 1301-1313.
- Tanaydin M. K., et al.,** "Determination of Optimum Process Conditions by Central Composite Design Method and Examination of Leaching Kinetics of Smithsonite Ore Using Nitric Acid Solution," *JOURNAL OF SUSTAINABLE METALLURGY*, vol.7, no.1, pp.178-191, 2021
- Turhan, M.D., Altundoğan, H.S.** 2011 Hidrometalurjik araştırmalarda yanıt yüzey yöntemlerinin kullanımı, *Madencilik*, 50(3), 11-23,
- U.S. Geological Survey, MSC** 2021, Mineral commodity summaries 2021: U.S. Geological Survey, 200 p., <https://doi.org/10.3133/mcs2021>.
- URL-1**, 2023. https://www.maden.org.tr/resimler/ekler/ed6e86027795f79_ek.pdf
- URL-2**, 2023. <https://www.metanikel.com.tr/Meta-Nikel-Kobalt-Madencilik-Sanayi-ve-Ticaret-A.S.-Manisa-Turkiye>
- Vazquez, J., Lopez-Aleman, P. L., Villares, P., Jimenez-Garay, R.** 2000. Generalization of the Avrami equation for the analysis of nonisothermal transformation kinetics. Application to the crystallization of the Cu₀. 20As₀. 30Se₀. 50 alloy. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 61 (4), 493-500.
- Venkatachalam, S.** 1998. Hydrometallurgy, Narosa Publishing House, India.
- Walker C.E. Parkhurst, A.M.** 1984; Response surface analysis of bake-jab data with a personal computer. *Cereal Foods World*, 29 (10), 662.
- Wen, C.Y.** 1968. Noncatalytic heterogeneous solid fluid reaction models. *Industrial and Engineering Chemistry*, 60, 34-54.
- Willis, B.** (2008), "Trends in PAL Down Stream Recovery Options", Proceedings of Alta 2008 Nickel/Cobalt Conference, ALTA Metallurgical Services, Melbourne, Australia.

- Zhao Y, Pohl O, Bhatt AI**, et al (2021) A Review on Battery Market Trends, Second-Life Reuse, and Recycling. *Sustain Chem* 2:167-205.
<https://doi.org/10.3390/suschem2010011>
- Zheng, Y. J., Chen, K. K.** 2014. Leaching kinetics of selenium from selenium–tellurium-rich materials in sodium selenite solutions. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 24 (2), 536- 543.

