



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



KÜRE FLOTASYON TESİS ATIKLARINDAN
KOBALTIN KAZANILMASI

Muhammad Hashim RASA

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Ocak-2022
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Muhammad Hashim Rasa tarafından hazırlanan “Küre flotasyon tesis atıklarından kobaltın kazanılması” adlı tez çalışması 06/01/2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Maden Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Doç. Dr. Havvanur UÇBEYİAY

.....

Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Ali ARAS

.....

Üye

Prof. Dr. Salih AYDOĞAN

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Saadettin Erhan KESEN
Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması tarafından nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

İmza

Muhammad Hashim RASA
24/01/2022

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KÜRE FLOTASYON TESİS ATIKLARINDAN KOBALTIN KAZANILMASI

Muhammad Hashim RASA

**Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Maden Mühendisliği Anabilim Dalı**

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Ali ARAS

2022, 48 sayfa

**Jüri
Dr. Öğr. Üyesi Ali ARAS
Doç. Dr. Havvanur UÇBEYİAY
Prof. Dr. Salih AYDOĞAN**

Bu tez çalışmasında, Eti Bakır AŞ Küre bakır cevherinin flotasyon ile zenginleştirilmesi sonucunda oluşan atıklar kullanılarak kobaltın geri kazanılması amaçlanmıştır. Laboratuvar çalışmaları ile atığın %0,17 Co ve %17,27 Fe içerdiği belirlenmiştir. Bu atıktan alınan numune kullanılarak ilk aşamada flotasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Flotasyon deneylerinde ilk olarak pH ve pH kondüsyon süresinin, daha sonra ise bastırıcı, toplayıcı ve köpürtücü cinsi, miktarı ve kondüsyon süresinin elde edilen konsantredeki Co tenör ve verimine etkisi incelenmiştir. Kaba flotasyon deney sonuçlarına göre konsantre %0,46 Co tenörü ve %84,15 verimle kazanılmıştır. Temizleme flotasyonu deneyleriyle elde edilen konsantrede ise Co tenörü %0,49'a yükseltilmiştir.

İkinci aşamada ise temizleme flotasyonu deneylerinden elde edilen konsantre kullanılarak asidik ortamda karıştırma liçi deneyleri yapılmıştır. Bu deneylerde; karıştırma hızı, HNO₃ konsantrasyonu, sıcaklık ve tane boyutunun Co çözünme verimine etkisi incelenmiştir. Karıştırma hızı, HNO₃ konsantrasyonu ve sıcaklığın artışıyla kobaltın çözünme verimi artmıştır. Tane boyutu azaldıkça daha kısa sürede %100 Co çözünme verimine ulaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: atık, flotasyon, HNO₃, kobalt, liç, pirit

ABSTRACT

MS THESIS

RECOVERY OF COBALT FROM KURE FLOTATION PLANT TAILINGS

Muhammad Hashim RASA

**Konya Technical University
Institute of Graduate Studies
Department of Mining Engineering**

Advisor: Assist. Prof. Dr. Ali ARAS

2022, 48 Pages

Jury

Assist. Prof. Dr. Ali ARAS

Assoc. Prof. Dr. Havvanur UÇBEYİAY

Prof. Dr. Salih AYDOĞAN

In this study, it is aimed to recover cobalt by using tailings of Eti Bakır Inc. Küre flotation plant. It was determined that the tailings contain 0.17% Co and 17.27% Fe. In the first stage, flotation tests were carried out by using the sample taken from the tailings. In these tests, effects of pH and pH conditioning time, then type, amount and conditioning time of depressant, collector and frother on Co grade and recovery were investigated. According to the rougher flotation test results, the concentrate was obtained with 0.46% Co grade and 84.15% recovery. In the concentrate obtained by cleaner flotation tests, the Co grade was increased to 0.49%.

In the second stage, agitation leaching tests were carried out in acidic medium using the concentrate obtained from the cleaner flotation tests. In leaching tests, effects of stirring speed, HNO₃ concentration, temperature and particle size on Co dissolution recovery were investigated. According to these test results, dissolution recovery of cobalt increased with increasing stirring speed, HNO₃ concentration and temperature. As the particle size decreased, 100% Co dissolution recovery was achieved in a shorter time.

Keywords: cobalt, flotation, HNO₃, leach, pyrite, tailings

ÖNSÖZ

Bu tez KTÜN Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Maden Mühendisliği Bölümü Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak hazırlanmıştır. Bu tez kapsamında bana her zaman destek veren, yol gösteren, her konuda tecrübeleri ve bilgini paylaşan, bu tezi yapmama imkân veren tez Danışman Hocam Dr. Öğr. Üyesi Ali ARAS'a sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı borç bilirim. Maden Mühendisliği Bölüm başkanı Prof. Dr. Niyazi BİLİM'e ve Arş. Gör. Dr. Hasan Ali TANER ve diğer hocalarıma da manevi destekleri için teşekkür ederim. Ayrıca tez çalışmamda benden yardımlarını esirgemeyen Tekniker İbrahim KÜÇÜK'e çok teşekkür ederim. Yüksek lisans eğitimim süresince burs desteği sağlayan Türkiye Cumhuriyeti Yurtdışı Türkler ve Akraba Topluluklar Başkanlığı'na sonsuz şükranlarımı sunarım. Bütün bu süreç boyunca, zor durumlarda desteklerini esirgemeyen ve her konuda yanımda olan babam Esmail Rasa ve annem Zahra Rasa'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Muhammad Hashim Rasa
KONYA-2022

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Kobalt Hakkında Bilgiler	2
1.1.1. Kobaltın fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	3
1.1.2. Kobalt mineralleri	4
1.1.3. Kobaltın kullanım alanları.....	4
1.1.4. Dünya ve Türkiye’deki kobalt rezervleri	5
1.1.5. Dünya kobalt fiyatları ve üretim miktarları.....	7
1.1.6. Kobalt cevherleri	9
1.2. Flotasyon Yöntemi.....	10
1.3. Liç Yöntemi	11
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	13
3. MALZEME ve YÖNTEM	16
3.1. Malzeme.....	16
3.1.1. Flotasyon deneylerinde kullanılan atık numunesi	16
3.1.2. Liç deneylerinde kullanılan temizleme flotasyonu konsantresi	17
3.1.3. Kimyasal maddeler.....	18
3.2. Yöntem.....	19
3.2.1. Flotasyon deneyleri	20
3.2.2. Liç deneyleri.....	21
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	22
4.1. Flotasyon Deneyleri.....	22
4.1.1. pH’ın etkisi.....	22
4.1.2. pH kondüsyon süresinin etkisi	23
4.1.3. Bastırıcı cinsi ve miktarının etkisi.....	25
4.1.4. Bastırıcı kondüsyon süresinin etkisi.....	28
4.1.5. Toplayıcı cinsi ve miktarının etkisi	29
4.1.6. Toplayıcı kondüsyon süresinin etkisi.....	33
4.1.7. Köpürtücü cinsi ve miktarının etkisi	34
4.1.8. Temizleme flotasyonu	36
4.2. Liç Deneyleri.....	37
4.2.1. Karıştırma hızının etkisi	37
4.2.2. HNO ₃ konsantrasyonunun etkisi	38

4.2.4. Tane boyutunun etkisi.....	40
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	43
5.1. Sonuçlar	43
5.2. Öneriler	44
KAYNAKLAR	45



SİMGELER VE KISALTMALAR

d_{80}	%80'inin elek altına geçtiği tane büyüklüğü
dk	Dakika
AAS	Atomik absorpsiyon spektrofotometre
g/t	Gram/ton
HCl	Hidroklorik asit
HNO ₃	Nitrik asit
H ₂ SO ₄	Sülfürik asit
H ₂ O ₂	Hidrojen peroksit
NaNO ₃	Sodyum nitrat
kg	Kilogram
L	Litre
M	Molar
rpm	Dakikadaki tur sayısı
°C	Santigrat
mm	Milimetre
MIBC	Metil izobütil karbinol
MTA	Maden Tetkik Arama
Na ₂ SiO ₃	Sodyum silikat
(NaPO ₃) ₆	Sodyum hekzametafosfat
µm	Mikrometre
DKC	Demokratik Kongo Cumhuriyeti

Şu anda en büyük talep, kobaltın, özellikle şarj edilebilir pillerle ilgili uygulamalarıdır. Günlük hayatımızın vazgeçilmez bir parçası haline gelen cep telefonları, tabletler, diz üstü bilgisayarlar vb. her türlü mobil cihazların enerji ihtiyacı karşılanmasında yeni nesil pillerin rol aldığı bilinmektedir. Yeniden şarj edilebilir pil ve elektrikli araçların geliştirilmesi nedeniyle de kobalt talebindeki ve kobalt fiyatlarındaki artış bu metalin önemini ortaya çıkarmaktadır.

Yüksek tenörlü maden yataklarının azalması, maden endüstrisinin dikkatini artıkların geri kazanılmasına çevirmiştir. Dünyanın enerji kaynakları değiştikçe kobaltın statüsünü özel metalden temel metale taşımıştır (Crundwell ve ark., 2020).

Maden atıkları veya izabe cürufları gibi ikincil kaynaklar, potansiyel olarak önemli bir kobalt kaynağıdır (Dehaine ve ark., 2021). Oldukça geniş kullanım alanlarına sahip bir metal olan kobalt, Türkiye’de ikincil kaynaklardan kazanılmaktadır (Yaylalı, 2017). Atıkların değerlendirilmesi ve içerisindeki metallerin kazanılması çevre ve ekonomi açısından dikkat edilmesi gereken bir husustur.

Bu tez çalışmasının amacı, ETİ Bakır AŞ Küre İşletmesi flotasyon tesisi atık barajından elde edilen numuneler ile gerçekleştirilen flotasyon ve liç testleri ile kobaltın geri kazanılmasıdır. Yapılacak bu çalışma ile ülkemiz kaynaklarının değerlendirilmesi ve metal ihtiyacının karşılanabilmesinde, atıklardan kobalt gibi değerli bir metalin kazanılması önemli olacaktır.

1.1. Kobalt Hakkında Bilgiler

Kobalt; piller, süper alaşımlar, sement karpürler ve elmas aletler dâhil olmak üzere çok çeşitli kullanımları olan teknolojik açıdan önemli bir metaldir. Küresel olarak önde gelen kullanım; elektronik, hibrit-elektrikli araçlar, enerji depolama ünitelerinde kullanılan başta lityum iyon, nikel-kadmiyum ve nikel-metal-hidrit piller olmak üzere şarj edilebilir piller için katot malzemelerinin ve elektrikli aletler imalatıdır. Teknoloji koşullarının gelişmesi ile metal sektörünün günlük hayatımızdaki önemi giderek artmaktadır. Ancak bazı minerallere duyulan ihtiyaç daha büyük bir önem taşımaktadır. Bu metallerden biri olan kobalt, yüksek ergime sıcaklığı ve yüksek sıcaklıktaki dayanımı ile kesme malzemeleri, süper alaşımlar, yüzey kaplamaları, yüksek hız çelikleri ve daha birçok malzemenin üretiminde yer almaktadır. Yukarıda bahsedilen kullanımlara ek olarak, kobalt, lityum-iyon pillerin üretimindeki önemli

rolüyle yaygın olarak bilinir. Ayrıca kobaltın güncel teknolojik gelişmeler ışığında önemi her geçen gün artacak bir metal olduğuna inanılmaktadır. Kobaltın pil sektöründeki ana rolünün temel nedeni, diğer metallerden üretilen pillerin sorunlarını ortadan kaldırmaktır. Bunlar arasında nikel-metal hidrit pillerin kısa ömrü ve korozyonu, bu pillere kobalt eklenerek çözülmüştür. Benzer şekilde, lityum iyon pillerin yüksek reaktivitesinden kaynaklanan pil yangınları, bu pillerde kullanılan kobaltın %60'ı tarafından çözülmüştür. Pil sektöründe kobalt ihtiyacı 1990'lı yıllara kadar %1'i geçmezken, teknoloji koşullarının ve kobalt çözümlerinin gelişmesiyle bu oran %35'in üzerine çıkmıştır. Cep telefonlarında, elektrikli araçlarda ve diğer elektronik cihazlarda şarj edilebilir pillere olan ihtiyaç arttıkça bu oranın artması beklenmektedir (USGS, 2017).

Cevherlerdeki kobalt oranı genellikle %1'in altındadır. Bundan dolayı kobalt, cevherlerde genellikle yan ürün olarak değerlendirildiği için üretim yöntemi seçimi diğer minerallere göre planlanmaktadır (Yaylalı, 2017).

1.1.1. Kobaltın fiziksel ve kimyasal özellikleri

Geçiş metali olan kobalt gümüş renginde olup, periyodik cetvelde nikel ve demir arasında bulunmaktadır. Atom numarası 27, atom kütlesi 58,93, nötron sayısı 32 ve proton sayısı 27 olan kobalt, VIII. grupta yer almaktadır. Kobalt elementinin genel özellikleri Çizelge 1.2'de verilmiştir.

Çizelge 1.2. Kobalt elementinin genel özellikleri (Özdemir, 2006).

Özellikler	Değerler
Sembol	Co
Atom numarası	27
Atomik yarıçap	125,126 pikometre (pm)
Atom ağırlığı	58,93 g/mol
Değerlik	+2, +3
Yoğunluk	8,9 g/cm ³
Ergime sıcaklığı	1480 °C
Kaynama sıcaklığı	2900 °C
Mohs sertliği	5,5
Co ⁵⁵	yarılanma ömrü 18,2 saat
Co ⁵⁶	yarılanma ömrü 80 gün
Co ⁵⁷	yarılanma ömrü 270 gün
Co ⁵⁸	yarılanma ömrü 72 gün
Co ⁶⁰	yarılanma ömrü 5,3 yıl

1.1.2. Kobalt mineralleri

Doğada kobaltın bulunduğu yaklaşık 70 kadar mineral bulunmaktadır. Bakır, nikel, gümüş, altın, kurşun, çinko, mangan, arsenik ve demir cevherlerinden kobalt yan ürün olarak elde edilmektedir (Okudan, 2009; Kurşunoğlu, 2016). Bazı kobalt mineralleri Çizelge 1.3'te verilmiştir.

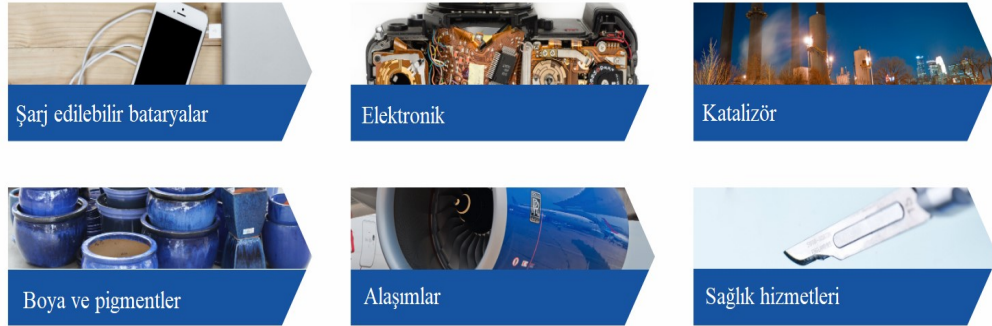
Çizelge 1.3. Bazı kobalt mineralleri (Yüksel, 2011)

Mineral	%Co
Linneit, Co_3S_4	58,0 (Teorik)
Pirit, $(\text{Fe},\text{Ni},\text{Co})\text{S}_2$	13,0 (Maksimum)
Karolit, $(\text{Co}_2,\text{Cu})\text{S}_4$	35,2-36,0
Kobaltit, $(\text{Co},\text{Fe})\text{AsS}$	26,0-32,4
Sfalerit, $\text{Zn}(\text{Co})\text{S}$	0,3 (Maksimum)
Arsenopirit, $\text{Fe}(\text{Co})\text{AsS}$	0,38 (Maksimum)
Skutterudit, $(\text{Co},\text{Fe})\text{As}_3$	10,9-20,9
Heterojenit, $\text{CoO}(\text{OH})$	64,1 (Teorik)
Pentlandit, $(\text{Fe},\text{Ni},\text{Co})_8\text{S}_8$	1,5 (Maksimum)
Eritrit, $(\text{Co},\text{Ni})_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	18,7-26,3
Pirotin, $(\text{Fe},\text{Ni},\text{Co})_{n-1}\text{S}_n$	1,0 (Maksimum)

1.1.3. Kobaltın kullanım alanları

Kobaltın genel kullanım alanları Şekil 1.2'de verilmiştir. Saf halde az uygulama alanına sahip olan kobalt, alaşım elementi ve kimyasal kaynağı olarak kullanıldığı zaman stratejik önemi artmaktadır. Kobalt, özellikle şarj edilebilir bataryalarla ilgili nikel kadmiyum (NiCd), nikel metal hidrit (NiMH) ve lityum iyon (LI) bataryalarının katkı maddesidir. Süper alaşımlarda, elektrikli otomobillerde, jet motorlarında ve roket endüstrisinde kullanılan özel çeliklerde kullanılmaktadır. Yüksek ısı dayanımı ve korozyon direnci sayesinde günümüzde birçok ileri teknoloji ürünlerinde tercih edilmektedir. Malzemelere manyetik özellik kazandırma, enerji üretimi için gaz türbin motorlarının üretiminde, elmas takımlarında ve kesici uçlarda alaşım elementi olarak kullanılır. Oksitlenmeye karşı dirençli olduğu ve sert olduğu için galvanik kaplamacılıkta da uygulama bulmaktadır. Bileşikleri ise petrol ve seramik endüstrisinde katalizör olarak, boyalarda pigment, mavi rengi ile kozmetik, cam, porselen, mıknatıs,

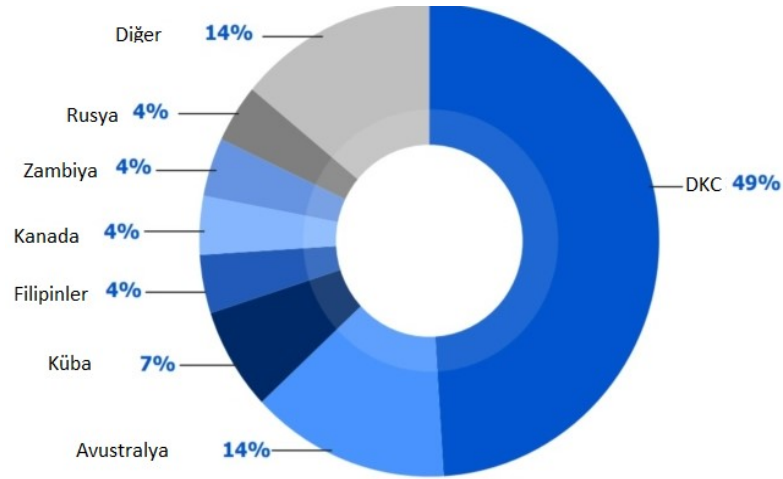
mürekkep ve verniklerde kurutma maddesi olarak kullanılmaktadır. Ayrıca mobil telefon, dizüstü bilgisayar gibi taşınabilir elektronik cihazların şarj edilebilir bataryalarında kullanım alanı bulur (Okudan, 2009; Şekerci, 2019).



Şekil 1.2. Kobaltın kullanım alanları (Cobalt Institute, 2020)

1.1.4. Dünya ve Türkiye'deki kobalt rezervleri

Dünya kobalt kaynaklarının büyük çoğunluğu; Kongo (Kinshasa) ve Zambiya'daki bakır yataklarında, Küba'daki nikel içeren laterit yataklarında, Avustralya, Kanada, Rusya ve Amerika Birleşik Devletleri'ndeki mafik ve ultramafik magmatik nikel-bakır sülfür yataklarında bulunmaktadır. Atlantik, Hint ve Pasifik Okyanuslarının tabanındaki manganez yumruları ve kabuklarında 120 milyon tondan fazla kobalt kaynağı tespit edilmiştir. En büyük kobalt rezervleri açık deniz ve okyanuslarda bulunmasına karşın günümüz teknolojisi ve yasal konular bu kaynakları ekonomik kılmadığı için mevcut rezervlerin çok büyük kısmı karadadır. Dünya toplam kobalt rezervleri yaklaşık olarak 7 milyon tondur ve dünya kobalt rezervlerinin ülkelere göre dağılımı Şekil 1.3'te gösterilmiştir (Tsurukawa ve ark., 2011; USGS, 2020). Kullanımı giderek artmakta olan kobaltın ülkelere göre rezervleri Çizelge 1.4'te verilmiştir.



Şekil 1.3. Dünya kobalt rezervleri (USGS, 2020)

Çizelge 1.4. Dünya kobalt rezervleri (Şekerci, 2019)

Ülke	Rezerv (ton)
Demokratik Kongo Cumhuriyeti	3.400.000
Avustralya	1.200.000
Küba	500.000
Filipinler	280.000
Kanada	250.000
Rusya	250.000
Madagaskar	140.000

Türkiye’de şimdiye kadar yapılan araştırmalar sonucunda tespit edilmiş başlı başına bir kobalt yatağı bulunmamaktadır. Ancak bazı bakır ve nikel yataklarında kobalt yan ürün olarak üretilebilecek miktardadır. Türkiye’de ise Bitlis (Pancarlı), Gaziantep (Ortaklar), Elâzığ (Maden), Bursa (Orhaneli), Gümüşhane (Şiran), Kastamonu (Küre), Manisa (Merkez), Manisa (Turgutlu), Manisa (Göğdes), Sivas (Divriği) ve Uşak (Banaz) başta olmak üzere birçok ilimizde kobalta rastlanmıştır. MTA verilerine göre Kastamonu Küre’de kobalt tenörü ortalama %0,3, Bursa’da %0,01-0,02 ve Çaldağ’da ise %0,04-0,06 aralığındadır (Çizelge 1.5). Son yapılan çalışmalarla belirtilen madenlerde cüruflardan geri kazanımın mümkün olduğu tespit edilmiştir. Küre’de mevcut izabe cüruflarından çeşitli yöntemlerle bakırın %60-75 arasında geri kazanımının mümkün olduğu ortaya konurken bu oranın kobaltta ise %75 olduğu tespit edilmiştir. Bununla beraber özel sektör tarafından işletilen maden yatağında liç yöntemiyle 900 ton kobalt metali kazanımı öngörülmektedir (MTA, 2021).

Çizelge 1.5. Türkiye’deki kobalt içeren kobalt-nikel cevherleri ve tenörleri (Yaylalı ve ark., 2020).

Bulunduğu Yer	%Co	%Ni	Rezerv (milyon t)
Kastamonu-Küre	0,3	0,0023	13,2
Manisa-Çaldağ	0,06	1,2	38
Manisa-Gördes	0,08	1,1	31,3

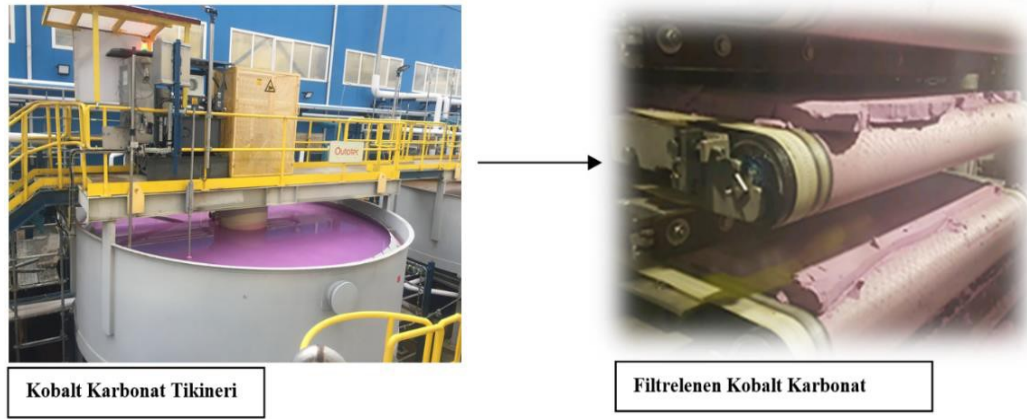
1.1.5. Dünya kobalt fiyatları ve üretim miktarları

Dünyada üretim miktarı açısından ilk sırayı Kongo alırken, ikinci en büyük üretici Rusya’dır (Çizelge 1.6) (USGS, 2021). Son on yılda madencilikteki ekonomik durgunluğa rağmen kobalt üretimi artmış ve 2006 yılında 57.500 ton/yıl iken 2020 yılında 140.000 ton/yıla ulaşmıştır (USGS, 2007 ve 2021).

Çizelge 1.6. Dünyadaki kobalt rezervleri ve üretimi (USGS, 2018 ve 2019’dan değiştirilerek)

Ülke	Rezerv (ton)	Üretim Miktarı (ton)	
		2019	2020
Kongo	3.600.000	100.000	95.000
Avustralya	1.400.000	5.740	5.700
Küba	500.000	3.800	3.600
Filipinler	260.000	5.100	4.700
Rusya	250.000	6.300	6.300
Kanada	220.000	3.340	3.200
Madagaskar	100.000	3.400	700
Çin	80.000	2.500	2.300
ABD	53.000	500	600
Papua Yeni Gine	51.000	2.910	2.800
Güney Amerika	40.000	2.100	1.800
Diğer ülkeler	560.000	6.320	6.400
Toplam	7.100.000	144.000	140.000

Türkiye’de kobalt üretimi yalnızca Mardin/Mazıdağı’nda bulunan Eti Bakır A.Ş işletmesinde yapılmaktadır ve bu tesis 2018 yılında üretime geçmiştir. Bu tesiste hammadde girdisi olarak Küre Bakır konsantre tesisi atığı kullanılarak altın, gümüş, DAP gübresi, bakır metali ve kobalt karbonat ürünleri üretilmektedir (Şekil 1.4).



Şekil 1.4. Eti Bakır AŞ’de üretilen kobalt ürünü

Kobalt metali ve bileşikleri, dünya pazarında yaşanan ekonomik, siyasi, sosyal sebeplerden etkilenmiş ve fiyatlarda dalgalanma olmuştur. Şekil 1.5’te kobaltın fiyat değişimi verilmiştir. Şarj edilebilir pil üreticileri ve havacılık endüstrisinin yoğun talebine ek olarak üretim-tüketim miktarlarındaki değişim de kobalt fiyatlarının belirlenmesinde etkili olmaktadır (USGS, 2019; Yaylalı ve ark., 2020).



Şekil 1.5. Kobalt fiyat değişimi (COM, 2020).

Kullanıldığı sektörlerin genişlemesi ve özellikle stratejik öneme sahip pil endüstrisinde kullanılmaya başlanması ile fiyatı giderek artmaktadır. Son dönemlerde gerek teknolojik olarak gerek daha çevreci olması sebebi ile fosil yakıtla çalışan araçlardan vazgeçilmektedir. Çeşitli ülkelerin dizel ve benzin ile çalışan araçlardaki emisyon değerlerindeki sınırlamaları arttırmaları, elektrikli araçlara yönelimi başlatmış olup, bu durum otomobiller için yeni nesil batarya ihtiyacını doğurmuştur. Benzer şekilde günlük hayatın vazgeçilmez bir parçası haline gelen cep telefonları, tabletler, diz üstü bilgisayarlar vb. her türlü mobil cihazların enerji ihtiyacı karşılanmasında yine yeni nesil bataryaların rol

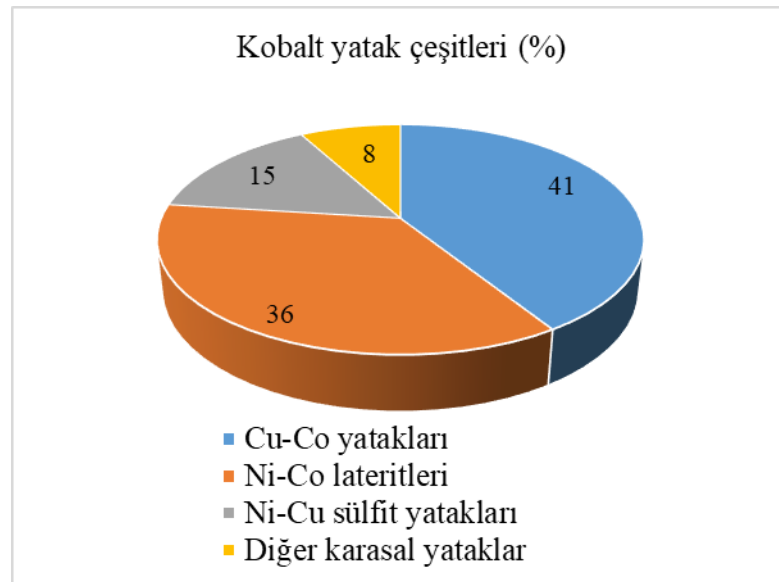
aldığı bilinmektedir. Pazarda bulunan birçok muhtemel tüketici, kobaltın bir hammadde gibi kullanılacağı yeni yatırımlar için çalışmalara başlamıştır (Şekerci, 2019).

1.1.6. Kobalt cevherleri

Dünyada bilinen en büyük kobalt cevherleri açık denizlerde ve okyanuslarda bulunmaktadır. Kobalt mineralizasyonu tipik olarak Cu-Co sülfür veya oksitli cevherleri, Ni-Cu magmatik sülfür cevherleri veya Ni-Co lateritleri şeklinde bulunmaktadır. Literatürde kaydedilen detay seviyesi değişmekle birlikte, kobaltın birçok yatak tipinde mevcut olduğu bilinmektedir. Ana karasal oluşum türü tanımlanmıştır. Kobaltın ticari olarak büyük ölçekte çıkarıldığı 4 ana yatak türü sınıflandırılmıştır (Şekil 1.6) (Dehaine ve ark., 2021).

Bilinen karasal kobalt kaynakları:

- Sedimanter kayaç Cu-Co yatakları,
- Ni-Co lateritler,
- Magmatik Ni-Cu sülfür yatakları,
- Diğer karasal yataklar



Şekil 1.6. Dünya kobalt yatakları (USGS, 2017)

1.2. Flotasyon Yöntemi

Flotasyon ince boyutta serbestleşen minerallerin ($-0,2+0,01$ mm), yüzey/arayüzey özelliklerinden faydalanılarak değerli mineralleri değersiz minerallerden ayırmak amacıyla kullanılan bir zenginleştirme yöntemidir. Diğer yöntemlerle zenginleştirilmesi zor olan düşük tenörlü/kompleks cevherlere uygulanabilirliği, tercih edilmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Bir cevherin içerdiği minerallerin yüzey özelliklerinin flotasyon için uygun hale getirilmesi için pulpe çok çeşitli kimyasallar ilave edilmektedir (Çilek, 2013). Bu kimyasalların sınıflandırılması aşağıdaki gibidir:

- Düzenleyiciler (pH düzenleyicileri, bastırıcılar, dağıtıcılar ve canlandırıcılar)
- Toplayıcılar
- Köpürtücüler

Flotasyon reaktifleri, flotasyon işleminin oldukça seçici ve verimli olmasını sağlar. Her reaktifin belirli bir amacı vardır. Düzenleyiciler; pH düzenleyicileri, bastırıcılar, dağıtıcılar ve canlandırıcılar düzenleyici reaktifler olarak bilinir. Bu tip reaktiflerin temel amacı, toplayıcıların mineral taneleri üzerindeki etkisini kontrol ederek flotasyon işleminin seçiciliğini arttırmaktır. Bir düzenleyici maddenin varlığında toplayıcı, temel olarak köpüğe geçmesi gereken mineralleri harekete geçirir. Toplayıcılar, mineral yüzeyinde toplayıcı moleküllerinin veya iyonlarının adsorpsiyonu ile seçilen mineralleri su sevmez (hidrofobik) hale getirmek için flotasyonda kullanılan organik maddelerdir. Doğru toplayıcı seçimi flotasyon için kritik öneme sahiptir. Toplayıcı seçimini etkileyen ana faktörler, mineral özelliği (sülfürlü, oksitli ve/veya metal içekleri) ve minerallerin birbiri ve gang mineralleri ile olan ilişkileridir (Yılmaz, 2018). Flotasyonda mineral yüzeyleri toplayıcı molekülleri ile kaplanarak hidrofob hale getirildikten sonra bir diğer aşama hidrofob minerallerin hava kabarcıklarına yapışarak pulp yüzeyine yükselmesi olarak bilinmektedir. Flotasyon makineleri tarafından beslenen hava pulp içinde dağılarak kabarcık oluşturmaktadır (Yılmaz, 2002). Köpürtücüler, hava kaynaklı yüzdürme köpüklerinin oluşumuna ve stabilizasyonuna yardımcı olan yüzey aktif maddelerdir. Hava-su arayüzünde yoğunlaşarak hava kabarcıklarının dağılmasına yardımcı olur ve birleşmelerini önler. Köpürtücüler, pulp

yüzeyine yükselen mineral yüklü kabarcığı stabilize ederek köpük flotasyonunun kararlılığını artırır (Siame, 2000).

1.3. Liç Yöntemi

Hidrometalurjik yöntemler; cevher veya konsantredeki değerli minerallerin sulu ortamda uygun çözücü reaktifler (asit, su, tuz, baz vs.) kullanılarak seçimli olarak çözeltiye alınması (liç) ve daha sonra uygulanan çeşitli saflaştırma ve kazanma yöntemleri ile saf bileşik veya metalin kazanılmasını kapsamaktadır. Herhangi bir malzemeye uygulanacak olan liç yönteminin seçilmesinde bazı faktörler etkili olmaktadır. Bunlar; malzemenin mineral/metal tenörü ve çözünürlüğü, liç işleminden önce yapılabilecek hazırlıklar (ufalama, kavurma, kalsinasyon vs.) ve bunların maliyeti ile maden işletme yönteminin maliyeti olarak ifade edilebilir. Çözünürlük kimyasal ve mineralojik yapıyla ilgili olan bir özelliktir. Çözündürülmesi zor olan mineralleri çözeltiye alabilmek amacıyla yükseltgen veya indirgen reaktiflerin kullanılması, basınç ve sıcaklığın artırılması gerekebilmektedir. Liç yöntemi düşük tenörlü ve kompleks cevherlerin işlenmesinde başarıyla uygulanabilmektedir. Liç reaktifinin seçiminde; minerale karşı seçimlilik, maliyet, korozyon yapıcı olup olmama, geri kazanılabilirlik ve kolay ulaşılabilirlik önem arz etmektedir. Liç işleminde kullanılabilecek çeşitli yöntemler vardır (Girgin ve Canbazoglu, 2014). Bu yöntemler;

- a) Karıştırma (atmosferik ve basınç) liçi
- b) Yerinde liç,
- c) Yığın liçi,
- d) Perkolasyon veya tank liçi,
- e) Bakteri liçidir.

Liç işlemlerinin gerçekleştirilme biçimine göre sınıflandırılması Çizelge 1.7’de verilmektedir. Yapılacak liç yönteminin seçimi, esasen tenöre bağlı olup, seçilen liç yöntemine göre işlem süresi de büyük ölçüde değişmektedir.

Çizelge 1.7. Hidrometalürjik üretim yöntemleri (Kökeş, 2013; Girgin ve Canbazoglu, 2014)

Liç yöntemleri	Tane büyüklüğü	Süre	Maliyet
Karıştırma (atmosferik ve basınç) liçi	< 0,5 mm	Gün	Yüksek
Perkolasyon veya tank liçi	< 10 mm	Hafta	Yüksek
Hazırlıklı/hazırlıksız yığın liçi	Kırılmış/işlenmemiş cevher	Ay/yıl	Düşük
Yerinde liç	Patlatma ile gevşetilmiş cevher	Yıl(lar)	Düşük

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Literatürde Kastamonu-Küre cevheri ve pirit konsantresindeki kobaltın kazanılması ile ilgili birçok araştırma bulunmaktadır. Küre bakır yatağının karmaşık bir yapı göstermesi ve değerli metaller içermesi kapsamlı araştırmaların yapılması gerektiğini ortaya çıkarmıştır (Yalçın, 1995). Bakırlı pirit yatağı olarak bilinen Küre yataklarının çok önemli bir kobalt kaynağı olduğu ifade edilmiş, kobalt mineralleri linneit ve bravoit olarak belirlenmiştir. Kobaltın bir kısmı piritin kristal kafesinde izomorf olarak bulunmaktadır (Çağatay ve ark., 1980).

Dünya genelinde yılda yaklaşık olarak 50 milyon ton cüruf üretilmektedir. Üretim tesislerinin yakınlarında, açık alanlara korumasız olarak yığılan cüruflardaki Cu, Ni, Co ve Zn gibi metaller, atmosferik koşulların etkisi ile aktif hale geçerek toprak ve yeraltı sularının kirlenmesine neden olmaktadır. Bundan dolayı cüruflar tehlikeli atık sınıfında değerlendirilebilirken ayrıca, metallerin kazanılmasında ikincil kaynak olarak düşünülebilir. Ekonomik ve çevresel faktörler dikkate alındığında, bakır cüruflarındaki metallerin kazanılması için ucuz ve etkili yöntemler geliştirilmesi gerekmektedir (Beşe, 2017). Bazı metalleri (V, Ni, Co, Mo, vb.) içeren endüstriyel atıklardan metallerin çözeltiye alınması, bu atıkların değerlendirilmesinde ekonomik bir çözüm olabilmektedir (Okudan, 2009).

Bulut (2006) Kastamonu-Küre'deki eski cüruf atıklarından bakır ve kobaltın geri kazanılması üzerine yaptığı araştırmada doğrudan asit liçi, asitle kavurma ve ardından sıcak suyla liç deneyleri yapmıştır. Liç süresi, sıcaklık ve asit konsantrasyonu parametrelerinin bakır ve kobaltın çözünme verimlerine etkisi araştırılmış, bu deneyler sonucunda %78 Cu ve %90 Co çözünme verimi elde edilmiştir.

Mordoğan (1985) Küre-Bakibaba piritli bakır cevherinde kobaltın dağılımını araştırmış, flotasyon yöntemiyle cevheri zenginleştirerek elde edilen pirit ve kalkopirit konsantrelerinden kobalt kazanımını incelemiştir. Cevher %67,37 pirit, %11,27 kalkopirit, %3,90 Cu, %0,182 Co, %40,05 S ve %38,75 Fe içermektedir. Flotasyon deneyleri sonucunda kobaltın %75'inin pirit konsantresinde, %18'inin kalkopirit konsantresinde olduğu ifade edilmiştir.

MTA'da yapılan bir çalışmada Küre yataklarındaki kobaltın, pirit ve kalkopirit ile izomorf yapıda olması nedeniyle fiziksel yöntemlerle kazanılamayacağı belirlenmiştir (Uçurum ve ark., 1982; Canbazoglu ve ark., 1985).

Küre piritli bakır cevher numunesine ferrik klorür, kuprik klorür, amonyak ve hidroklorik asit + magnezyum klorür çözeltilerinde liç yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar kobalt, bakır, altın ve gümüşün bu yöntemlerle kazanılamayacağını göstermiştir. Ayrıca, Küre cevherlerinden elde edilen pirit küllerine uygulanan sülfatlayıcı kavurma ve klorlayıcı buharlaştırma proseslerinde %85-99 verimlerle metaller kazanılmıştır (Canbazoğlu ve ark., 1985).

Yaylalı (2017) Küre piritik atıklardan hidrometalurjik yöntemlerle kobalt kazanımını araştırmıştır. Liç testlerinde farklı reaktif sistemleri ($H_2SO_4-H_2O_2$, $HCl-H_2O_2$, HNO_3 , $H_2SO_4-NaNO_3$) ile deneyler yapılmış ve H_2O_2 varlığında %22,1 Co çözünme verimi elde edilmiştir. Nitrik asit liçinde, uygun koşullarda (2 M HNO_3-HNO_3) kobaltın tamamı kazanılmıştır.

Yüksel (2011) Kastamonu Küre'den temin edilen cüruf, pirit ve bakır konsantresi karışımından bakır ve kobalt kazanımını çalışmıştır. Kapalı ve açık ortamda $600^\circ C$ 'de 6 saat kavurma işleminden sonra elde edilen numuneler sıcak suda liç yapılarak, bakırın %89,28'inin ve kobaltın %80,25'inin çözeltiliye alındığı tespit edilmiştir.

Arslan ve ark. (2004) Küre bölgesinden temin ettiği (masif zengin bakır cevheri) numune ile yaptığı çalışmada optimum liç koşullarını ve liç kinetiklerini belirlemek için süre, demir iyonu konsantrasyonu, katı-sıvı oranı, asit konsantrasyonu ve sıcaklığın metal çözünme verimi üzerindeki etkilerini araştırmıştır. Deneyler sonucunda %76 Cu, %55 Co, %96 Ni, %100 Pb ve %91 Zn çözünme verimi elde edilmiştir.

Perek ve Arslan (2010) Küre bakır cevheri numunesinde basınç liçi ve mekanik aktivasyonun metal çözünmesine etkisini araştırmıştır. Deneylerde öğütme süresi, liç süresi ve tane boyutu gibi parametreler incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre Cu %98, Zn %97 ve Co %85 verimle kazanılmıştır.

Bulut ve ark. (2007) yaptığı çalışmada, Küre bölgesindeki eski bakır cüruflarından bakır ve kobaltın geri kazanımını araştırmıştır. Flotasyon çalışmalarında yaklaşık %11 Cu içeren konsantre %77 verimle elde edilirken, kobaltın %93'ü atıklarda kalmıştır. Kavurma deneylerinde ise süre, cüruf oranı ve sıcaklığın etkisi incelenerek optimum koşullar belirlenmiştir. $500^\circ C$ 'de bir saatlik kavurma işleminden sonra yapılan liç deneyleri ile kobalt %87 verimle çözünmüştür.

Perek (2003) Küre-Bakibaba cevheriyle yaptığı çalışmada kobalt ve bakır kazanımını araştırmıştır. Basınç liçi çalışmaları sülfürik asit konsantrasyonu, sıcaklık, katı/sıvı oranı ve oksijen miktarı gibi parametreler incelemiştir. Deneyler sonucunda %95 Cu ve %70 Co çözünmesi elde edilmiştir.

Sukla ve ark. (1986) konverter cürufundan bakır, nikel ve kobaltın geri kazanımı ile ilgili yaptığı çalışmada cüruf numunesine amonyum sülfat ve sülfürik asit ortamında sülfatlayıcı kavurma işlemi gerçekleştirmiştir. Daha sonra su ortamında liç deneyleri yapmış ve sonuç olarak amonyum sülfat ortamında yapılan kavurma sonrası bakır, nikel ve kobaltın %80'den fazlasının, sülfürik asit ortamında yapılan kavurma sonrası bakır, nikel ve kobaltın ise %95'ten fazlasının çözelti ortamına geçtiği belirtilmiştir.

Özdemir (2006) Manisa Çaldağ lateritik cevherinden alınan numunelerde nikel ve kobalt kazanımı için atmosferik koşullarda sülfürik asit liçi ve iki aşamalı sülfatlayıcı kavurma sonrası liç işlemi uygulamıştır. Cevher %2,1 Ni, %0,12 Co ve %32,45 Fe içermektedir. İlk olarak atmosferik koşullarda sülfürik asit liçi uygulanmış ve süre, sıcaklık, tane büyüklüğü, pülp yoğunluğu ve asit miktarı gibi parametrelerin Ni ve Co kazanımındaki etkisi araştırılmıştır. Deneyler sonucunda %44,49 Ni ve %53,03 Co kazanılmıştır.

Çaldağ lateritik nikel cevherine atmosferik ortamda sülfürik asit liçi uygulanıp nikel ve kobalt kazanılması araştırılmıştır. Çalışmalarda süre, sıcaklık, asit konsantrasyonu, tane büyüklüğü ve pülp yoğunluğu gibi parametrelerin nikel ve kobalt çözünme verimlerine etkisi incelenmiştir. Deney sonuçlarına göre %76,80 nikel ve %45,75 kobalt çözünme verimi elde edilmiştir (Çoban ve ark., 2018).

Biswas ve Mulaba-Bafubandi (2016) Orta Afrika Bakır Kuşağı bölgesi oksitli Cu-Co cevherinden organik asit kullanarak bakır ve kobalt çözündürülmesini araştırmıştır. Cevher %2-8 bakır ve %1-4 kobalt içeren mineraller bulundurmaktadır. Asit tipi, sıcaklık ve sürenin metal kazanımı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Sonuç olarak sitrik asit kullanılarak %83,6 Cu ve %77,2 Co çözünme verimi elde edilmiştir.

Lobin (Polonya) sülfürlü bakır flotasyon konsantresinden demir (III) sülfat ortamında oksijenli sülfürik asit çözeltisinde kobalt ve nikelin çözündürülmesi araştırılmıştır. Sıcaklık, Fe^{+3} konsantrasyonu, başlangıç sülfürik asit konsantrasyonu, oksijen akış hızı ve Cl^- iyonu etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre bakır çözünme verimi %90'dan fazla olduğunda kobalt ve nikel liç hızlarında artış olduğu bildirilmiştir (Gibas ve ark., 2015).

3. MALZEME ve YÖNTEM

3.1. Malzeme

3.1.1. Flotasyon deneylerinde kullanılan atık numunesi

Eti Bakır AŞ Küre flotasyon tesisi atık barajından temin edilen ve Konya Teknik Üniversitesi Cevher Hazırlama laboratuvarına getirilen yaklaşık 28 kg numuneye konileme ve dörtleme işlemi yapılmış ve numunenin 1/4'ü arşiv numunesi olarak saklanmıştır. Kalan kısmı ise flotasyon deneylerinde kullanılmıştır. Atık numunesine aşağıdaki karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir:

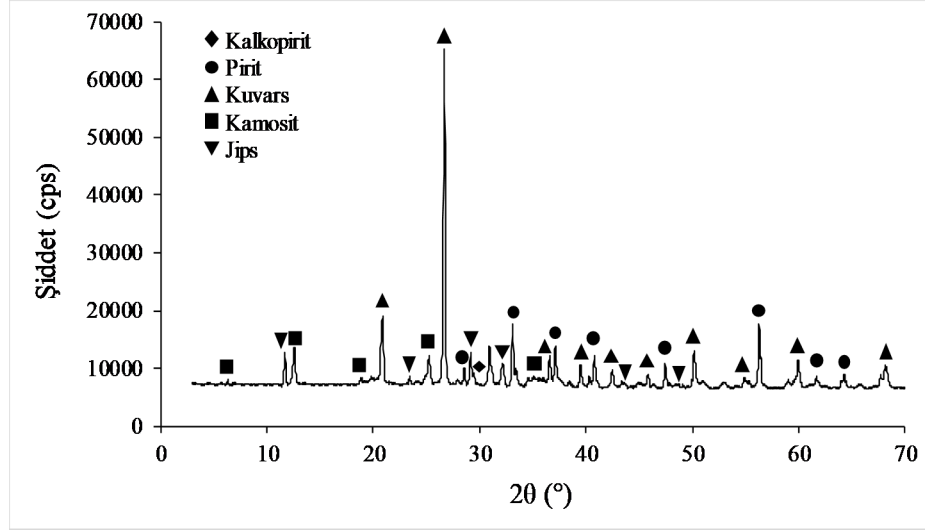
- Kimyasal analiz (AAS)
- Mineralojik analiz (XRD)
- Tane boyut analizi

Atık numunesinin kimyasal analiz işlemleri atomik absorpsiyon spektrofotometre (GBC marka SensAA model AAS) kullanılarak yapılmıştır. Analiz sonuçları Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Atık numunesinin kimyasal analiz sonuçları

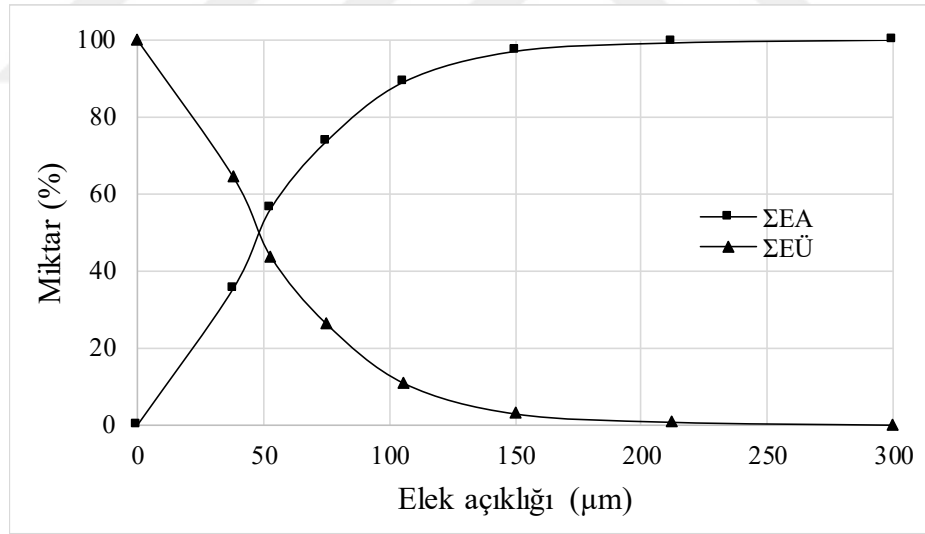
Element	İçerik (%)
Co	0,17
Fe	17,27
Cu	0,29
S	15,64
Çözünmeyen malzeme	36,75

Numuneye Argetest (Ankara) Araştırma Merkezi'nde XRD analizi yaptırılmıştır (Şekil 3.1). Yarı nicel XRD analizleri sonucunda atık numunesinin; kalkopirit, pirit, kuvars, jips ve kamosit içerdiği saptanmıştır. Atık numunesinde kobaltın (Çizelge 3.1) ve pirit mineralinin (Şekil 3.1) saptanması ve kobaltın piritin kristal kafesinde izomorf olarak bulunabilmesi (Çağatay ve ark., 1980; Uçurum ve ark., 1982; Canbazoğlu ve ark., 1985) sebebiyle pirit mineralinin konsantrede kazanılması ile kobalt metalinin de geri kazanılabileceği düşünülmüştür.



Şekil 3.1. Atık numunesinin XRD grafiği

Numunenin tane boyut dağılımını tespit etmek için, yaş elek analizi yapılmış ve tane boyut dağılımı Şekil 3.2’de verilmiştir. Numune için d_{80} 85 μm olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.2. Atık numunesinin tane boyut dağılımı

3.1.2. Liç deneylerinde kullanılan temizleme flotasyonu konsantresi

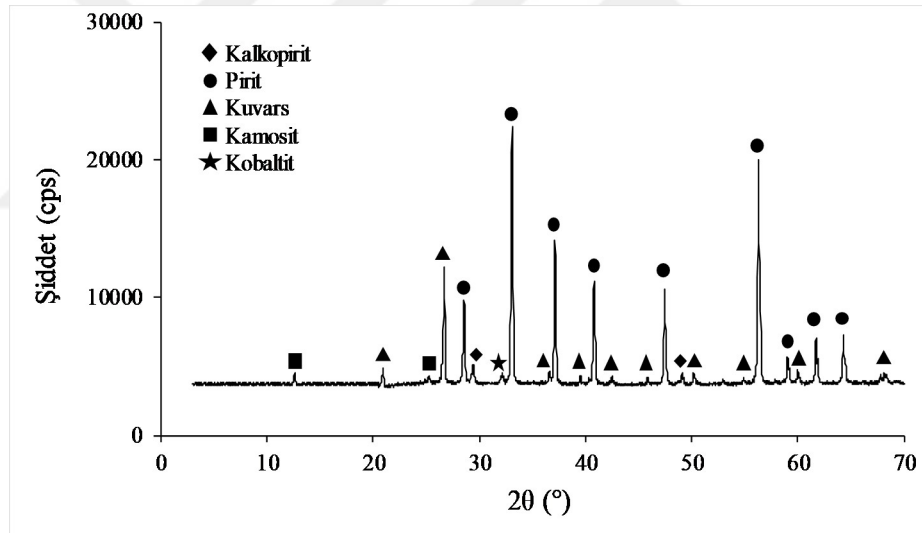
Eti Bakır AŞ Küre flotasyon tesisi atık numunesi kullanılarak yapılan temizleme flotasyonu deneylerinden elde edilen konsantrenin atomik absorpsiyon spektrofotometre

(AAS) ile yapılan analiz sonuçları Çizelge 3.2’de verilmiştir. Bu konsantreye asidik ortamda liç deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.2. Temizleme flotasyonu konsantresinin kimyasal analiz sonuçları

Element	İçerik (%)
Co	0,48
Fe	40,95
Cu	0,86
S	45,70
Çözünmeyen malzeme	10,52

Konsantreye Argetest (Ankara) Araştırma Merkezi’nde XRD analizi yaptırılmıştır (Şekil 3.3). Yarı nicel XRD analizleri sonucunda konsantrenin; kalkopirit, pirit, kuvars, kobaltit ve kamosit içerdiği saptanmıştır.



Şekil 3.3. Temizleme flotasyonu konsantresinin XRD grafiği

3.1.3. Kimyasal maddeler

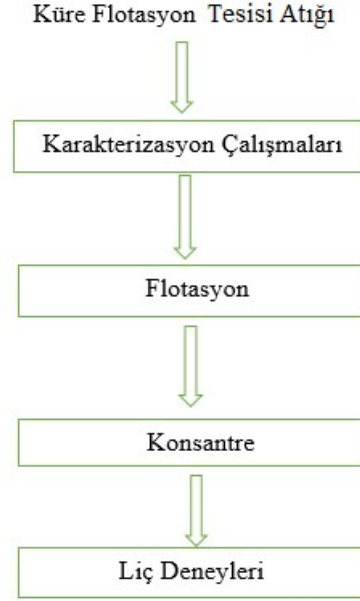
Atık numunesi ile gerçekleştirilen flotasyon deneylerinde farklı özelliklerde 5 toplayıcı, 3 bastırıcı ve 2 köpürtücü, liç deneylerinde ise nitrik asit (HNO_3) kullanılmıştır. Reaktiflerin listesi Çizelge 3.3’te sunulmuştur.

Çizelge 3.3. Flotasyon ve liç deneylerinde kullanılan reaktifler

Reaktif Cinsi	Kimyasal Adı	Kimyasal Bileşimi	Saflık Derecesi (%)	Mol Ağırlığı (g/mol)	Üretici Firma
Bastırıcı	Sodyum silikat	Na_2SiO_3	99	122,06	TET
	Sodyum Hekzametafosfat Revadep RB	$(\text{NaPO}_3)_6$	68	611,77	Tekkim Axishouse
Toplayıcı	Hostaflo X-231	Tiyonokarbamat $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NSO}$	99,5	147,24	Clariant
	Aerophine 3418A	Sodyumdiizobütil Ditiyofosfinat $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{PS}_2\text{Na}$	50	232	Cytec
	DF068	Sodyum dikresil ditiyofosfat $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{NaO}_2\text{PS}_2$	48-52	332,35	Cheminova Danafloat
	DLQ2	-	-	-	Axishouse
Köpürtücü	Dowfroth 250	Polipropilen glikol metileter $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_3$	99	148,20	Dow Kimyasalları
	MIBC	Metil izobütil karbinol $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$	98	102,18	Arkema/ Fransa
pH düzenleyici	Sülfürik asit	H_2SO_4	95-97	98,08	Merck
	Sönmüş kireç	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	99	74	-
Liç deneyleri reaktifi	Nitrik Asit	HNO_3	65	63	Merck

3.2. Yöntem

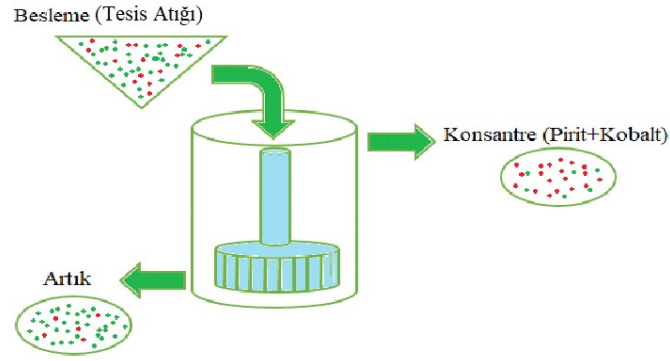
Deneysel çalışmalar; optimum flotasyon koşullarının belirlendiği flotasyon deneyleri ve temizleme flotasyonu deneyi konsantresinin yaşı elenmesi sonucu elde edilen numuneler kullanılarak yapılan liç deneylerinden oluşmaktadır. Deneysel çalışmaların genel akım şeması Şekil 3.4'te verilmiştir.



Şekil 3.4. Laboratuvarda yapılan deneysel çalışmaların genel akım şeması

3.2.1. Flotasyon deneyleri

Numunenin flotasyon tesisi atığı olmasından dolayı içerdiği gang minerallerinin uzaklaştırılması için flotasyon deneyleri (Şekil 3.5) yapılmıştır. Deneyler Konya Teknik Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü Cevher Hazırlama Laboratuvarında bulunan kendinden havalandırmalı “Denver” tipi flotasyon makinesi ile gerçekleştirilmiş ve pH ölçümlerinde dijital pH metre kullanılmıştır. Deneylerde cihazın karıştırma hızı 1200 rpm olarak ayarlanmıştır. Flotasyon deneyleri iki aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada deneysel parametrelerin (pH, bastırıcı, toplayıcı ve köpürtücü cinsi, miktarı ve kondüsyon süreleri) konsantrenin kobalt tenör ve kazanım verimine etkisinin araştırıldığı kaba flotasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. İkinci aşamada ise elde edilen kaba konsantreye temizleme flotasyonu yapılarak konsantrenin Co tenörü yükseltilmeye çalışılmıştır. Deneyler kaba flotasyonda %20, temizleme flotasyonunda ise %10 katı oranında gerçekleştirilmiştir. Flotasyon deneylerinden elde edilen konsantreler, filtre kâğıdından geçirilerek kurutulmuş, tartılmış ve kimyasal analizleri yapılmıştır. Konsantrelerin kobalt tenörünü belirlemek için atomik absorpsiyon spektrofotometre (AAS) cihazı kullanılmıştır.



Şekil 3.5. Flotasyon deneyi

3.2.2. Liç deneyleri

Temizleme flotasyonu deneylerinden elde edilen konsantreden alınan 5 g numune ile asidik ortamda 360 dk'lık sürede liç deneyleri gerçekleştirilip, kobaltın yüksek verimle çözündürülebilme şartları araştırılmıştır. Deneyler, 1 L'lik cam beherde 0,5 L HNO_3 çözeltisi kullanılarak sıcak su banyosunda yapılmıştır. Çözeltinin karıştırılması için mekanik karıştırıcı kullanılmıştır. Deneyler esnasında farklı sürelerde mekanik karıştırıcı durdurulup çözeltiden numuneler alınmıştır. Bu numuneler 25 mL'lik balon jojeler içerisinde seyreltilip atomik absorpsiyon cihazı (GBC marka SensAA model) ile analiz edilerek kobalt çözünme verimleri hesaplanmıştır. Deneysel parametrelerin (karıştırma hızı, HNO_3 konsantrasyonu, sıcaklık ve tane boyutunun) kobaltın çözündürülmesine etkisi incelenmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Flotasyon Deneyleri

4.1.1. pH'ın etkisi

pH'ın etkisini belirlemek amacıyla 4 farklı pH değerinde (4, 6, 8 ve 10) flotasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. pH ayarlamak için sönmüş kireç ve H_2SO_4 kullanılmıştır. pH'ın etkisinin araştırıldığı deney şartları Çizelge 4.1'de verilmiştir. Çizelge 4.2 ve Şekil 4.1'deki deney sonuçları incelendiğinde, bu numunenin zenginleştirilmesinin pH'a bağlı olduğu görülmektedir. Yüksek pH, düşük kobalt tenörü ve verimine sahip bir konsantre ile sonuçlanmaktadır. Gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucunda pH 6'da kobalt kazanımı için en uygun verim ve tenör değerleri elde edilmiştir. Bundan dolayı sonraki deneyler pH 6'da gerçekleştirilmiştir.

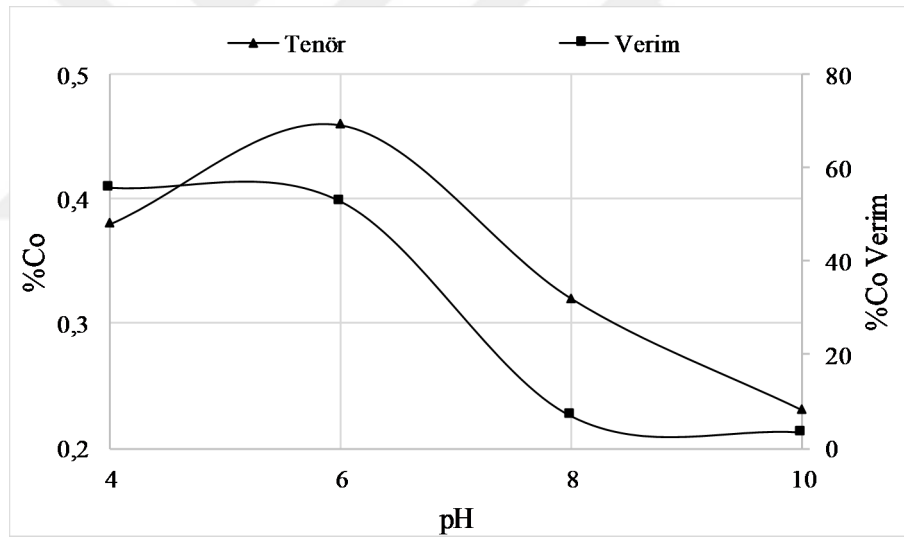
Çizelge 4.1. pH etkisinin belirlenmesi için gerçekleştirilen flotasyon deney şartları

Deney Şartları	Değerler
pH ayarlayıcı	Sönmüş kireç, H_2SO_4
Bastırıcı cinsi ve miktarı	Sodyum silikat, 50 g/t
Toplayıcı cinsi ve miktarı	Hostaflo X-231, 25 g/t
Köpürtücü cinsi ve miktarı	DF250, 20 g/t
pH kondüsyon süresi	5 dk
Bastırıcı kondüsyon süresi	3 dk
Toplayıcı kondüsyon süresi	3 dk
Köpürtücü kondüsyon süresi	1 dk
Flotasyon (köpük alma) süresi	3 dk
Değişken	Değerler
pH değeri	4, 6, 8 ve 10

Flotasyon işleminde pülpün pH değeri, flotasyon reaktiflerinin adsorpsiyonu ve mineral yüzeyi üzerine büyük bir etkisi vardır (Xiao ve Zhang, 2019). Sülfürlü cevherlerin flotasyonunda pirit, alkali ortamda bastırılırken, asidik ortamda yüzebilirliği önemli ölçüde artmaktadır (Bulatovic, 2007; Taner, 2019). Güçlü alkali ortamda OH^- aktivitesinin yüksek olmasından dolayı pirit yüzeyi oksitlenmekte ve hidrofilik karakterli demir hidroksit veya oksit bileşikleriyle kaplanmaktadır (Chander ve Briceno, 1987; Ekmekçi ve Demirel, 1997; Deng ve ark., 2017).

Çizelge 4.2. Farklı pH değerlerinde yapılan flotasyon deney sonuçları

pH	Ürünler	Ağırlık (g)	Ağırlık (%)	Tenör (% Co)	Verim (% Co)
4	Konsantre	49,94	24,97	0,38	55,82
	Artık	150,06	75,03	0,10	44,18
	Besleme	200,00	100,00	0,17	100,00
6	Konsantre	39,09	19,54	0,46	52,87
	Artık	160,91	80,46	0,10	47,13
	Besleme	200,00	100,00	0,17	100,00
8	Konsantre	7,20	3,60	0,32	6,78
	Artık	192,80	96,40	0,16	93,22
	Besleme	200,00	100,00	0,17	100,00
10	Konsantre	4,88	2,44	0,23	3,30
	Artık	195,12	97,56	0,17	96,70
	Besleme	200,00	100,00	0,17	100,00

**Şekil 4.1.** pH değerinin kobalt tenör ve verimine etkisi

4.1.2. pH kondüsyon süresinin etkisi

pH kondüsyon süresinin (3, 5, 7 ve 10 dk) etkisini belirlemek amacıyla flotasyon deneyleri gerçekleştirilmiş ve deney şartları Çizelge 4.3'te verilmiştir. Çizelge 4.4 ve Şekil 4.2'deki deney sonuçları incelendiğinde, pH kondüsyon süresinin artışına bağlı olarak kobalt tenörünün hemen hemen değişmediği, kobalt veriminin ise arttığı görülmektedir. Gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucunda 7 dk'lık pH kondüsyon

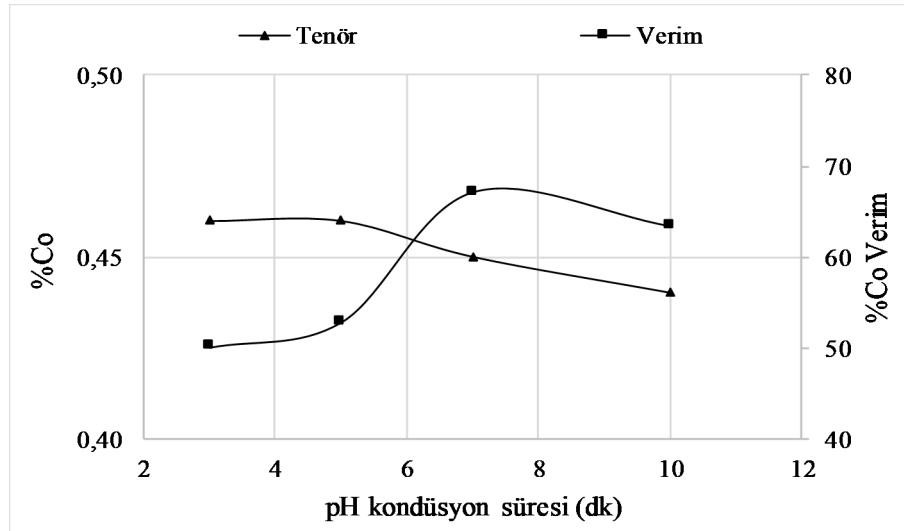
süresinde kobalt kazanımı için en uygun verim ve tenör değerleri elde edilmiştir. Bu sebeple sonraki deneyler 7 dk'lık pH kondüsyon süresinde gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.3. pH kondüsyon süresinin belirlenmesi için gerçekleştirilen flotasyon deney şartları

Deney Şartları	Değerler
pH ve pH ayarlayıcı	pH 6, H ₂ SO ₄
Bastırıcı cinsi ve miktarı	Sodyum silikat, 50 g/t
Toplayıcı cinsi ve miktarı	Hostaflo X-231, 25 g/t
Köpürtücü cinsi ve miktarı	DF250, 20 g/t
Bastırıcı kondüsyon süresi	3 dk
Toplayıcı kondüsyon süresi	3 dk
Köpürtücü kondüsyon süresi	1 dk
Flotasyon (köpük alma) süresi	3 dk
Değişken	Değerler
pH kondüsyon süresi	3, 5, 7 ve 10 dk

Çizelge 4.4. Farklı pH kondüsyon sürelerinde yapılan flotasyon deney sonuçları

pH kondüsyon süresi (dk)	Ürünler	Ağırlık (g)	Ağırlık (%)	Tenör (% Co)	Verim (% Co)
3	Konsantre	37,04	18,52	0,46	50,11
	Artık	162,96	81,48	0,10	49,89
	Besleme	200,00	100,00	0,17	100,00
5	Konsantre	39,09	19,54	0,46	52,87
	Artık	160,91	80,46	0,10	47,13
	Besleme	200,00	100,00	0,17	100,00
7	Konsantre	50,68	25,34	0,45	67,08
	Artık	149,32	74,66	0,07	32,92
	Besleme	200,00	100,00	0,17	100,00
10	Konsantre	48,95	24,48	0,44	63,36
	Artık	151,05	75,52	0,08	36,64
	Besleme	200,00	100,00	0,17	100,00



Şekil 4.2. pH kondüsyon süresinin kobalt tenör ve verimine etkisi

4.1.3. Bastırıcı cinsi ve miktarının etkisi

Flotasyon deneylerinde bastırıcının cinsi ve miktarının etkisi belirlemek amacıyla 3 farklı bastırıcı (sodyum silikat, sodyum hekzametafosfat ve Revadep RB) ile deneyler gerçekleştirilmiş ve deney şartları Çizelge 4.5'te verilmiştir. Elde edilen deney sonuçları Çizelge 4.6-4.8'de verilmiştir. Şekil 4.3'teki deney sonuçları incelendiğinde, kobalt tenör ve verimi açısından en uygun değerler 50 g/t bastırıcı miktarında sodyum hekzametafosfat kullanılarak elde edilmiştir. Bundan dolayı diğer deneylerde bastırıcı olarak 50 g/t sodyum hekzametafosfat kullanılmıştır.

Çizelge 4.5. Bastırıcı cinsi ve miktarının belirlenmesi için gerçekleştirilen flotasyon deney şartları

Deney Şartları	Değerler
pH ve pH ayarlayıcı	pH 6, H ₂ SO ₄
pH kondüsyon süresi	7 dk
Toplayıcı cinsi ve miktarı	Hostaflot X-231, 25 g/t
Köpürtücü cinsi ve miktarı	DF250, 20 g/t
Bastırıcı kondüsyon süresi	3 dk
Toplayıcı kondüsyon süresi	3 dk
Köpürtücü kondüsyon süresi	1 dk
Flotasyon (köpük alma) süresi	3 dk
Değişkenler	Değerler
	Sodyum silikat
Bastırıcı cinsi	Sodyum hekzametafosfat
	Revadep RB
Bastırıcı miktarı	25, 50, 100 ve 250 g/t

Çizelge 4.6. Farklı sodyum silikat miktarlarında yapılan flotasyon deney sonuçları

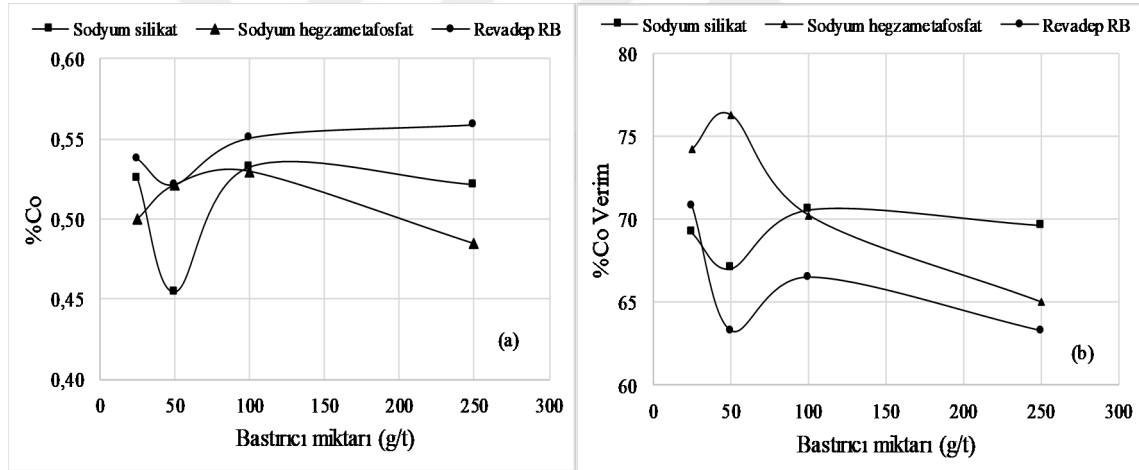
Sodyum silikat miktarı, g/t	Ürünler	Ağırlık (g)	Ağırlık (%)	Tenör (% Co)	Verim (% Co)
25	Konsantre	44,40	22,20	0,53	69,21
	Artık	155,60	77,80	0,07	30,79
	Besleme	200,00	100,00	0,17	100,00
50	Konsantre	50,68	25,34	0,45	67,08
	Artık	149,32	74,66	0,07	32,92
	Besleme	200,00	100,00	0,17	100,00
100	Konsantre	45,29	22,65	0,53	70,61
	Artık	154,71	77,35	0,06	29,39
	Besleme	200,00	100,00	0,17	100,00
250	Konsantre	45,56	22,78	0,52	69,68
	Artık	154,44	77,22	0,07	30,32
	Besleme	200,00	100,00	0,17	100,00

Çizelge 4.7. Farklı sodyum hekzametafosfat miktarlarında yapılan flotasyon deney sonuçları

Sodyum hekzametafosfat miktarı, g/t	Ürünler	Ağırlık (g)	Ağırlık (%)	Tenör (% Co)	Verim (% Co)
25	Konsantre	50,48	25,24	0,5	74,24
	Artık	149,52	74,76	0,06	25,76
	Besleme	200,00	100,00	0,17	100,00
50	Konsantre	49,89	24,94	0,52	76,29
	Artık	150,11	75,06	0,05	23,71
	Besleme	200,00	100,00	0,17	100,00
100	Konsantre	45,07	22,54	0,53	70,27
	Artık	154,93	77,46	0,07	29,73
	Besleme	200,00	100,00	0,17	100,00
250	Konsantre	46,08	23,04	0,48	65,05
	Artık	153,92	76,96	0,08	34,95
	Besleme	200,00	100,00	0,17	100,00

Çizelge 4.8. Farklı Revadep RB miktarlarında yapılan flotasyon deney sonuçları

Bastırıcı miktarı, g/t	Ürünler	Ağırlık (g)	Ağırlık (%)	Tenör (% Co)	Verim (% Co)
25	Konsantre	44,56	22,28	0,54	70,77
	Artık	155,44	77,72	0,06	29,23
	Besleme	200,00	100,00	0,17	100
50	Konsantre	41,41	20,70	0,52	63,32
	Artık	158,59	79,30	0,08	36,68
	Besleme	200,00	100,00	0,17	100
100	Konsantre	41,12	20,56	0,55	66,52
	Artık	158,88	79,44	0,07	33,48
	Besleme	200,00	100,00	0,17	100
250	Konsantre	38,44	19,22	0,56	63,31
	Artık	161,56	80,78	0,08	36,69
	Besleme	200,00	100,00	0,17	100

**Şekil 4.3.** Bastırıcı cinsi ve miktarının kobalt tenör (a) ve verimine (b) etkisi

Sodyum silikat gang mineralleri olarak bulunan silikatlı minerallerin bastırılmasını sağlamaktadır. Sodyum hegzametafosfat ise, su içindeki Ca^{+2} , Mg^{+2} vb. iyonları etkisizleştirerek topaklanma ve şımla kaplama gibi olumsuz etkileri gidermektedir (Yılmaz, 2002). Bu çalışmada kullanılan atık numunesinde jips mineralinin de bulunması dolayısıyla sodyum hegzametafosfatın sodyum silikata göre daha etkin olduğu söylenebilir. Sodyum hegzametafosfatın ortamdaki dağılmış tanelerin negatif zeta potansiyelini artırarak ve böylece ortamdaki taneler arasındaki elektriksel çift tabakanın itme kuvvetini artırarak bir dağıtıcı olarak hareket ettiği kabul edilmektedir (Song ve ark., 2009).

4.1.4. Bastırıcı kondüsyon süresinin etkisi

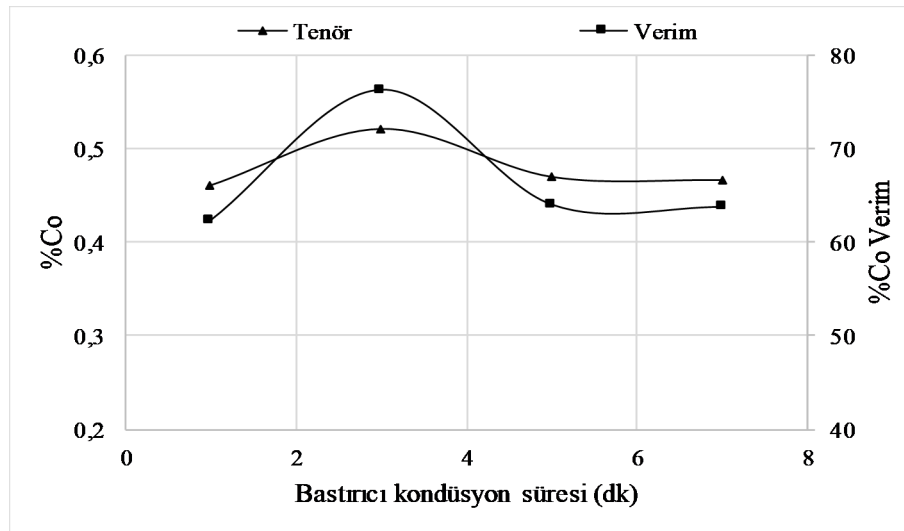
Bastırıcı kondüsyon süresinin etkisini belirlemek amacıyla 4 farklı kondüsyon süresinde (1, 3, 5 ve 7 dk) flotasyon deneyleri gerçekleştirilmiş ve deney şartları Çizelge 4.9’da verilmiştir. Çizelge 4.10 ve Şekil 4.4’teki deney sonuçlarına göre, kobalt tenör ve verimi bakımından en yüksek değerler 3 dk’lık bastırıcı kondüsyon süresinde elde edilmiştir. Sonraki deneyler 3 dk’lık bastırıcı kondüsyon süresinde gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.9. Bastırıcı kondüsyon süresinin belirlenmesi için gerçekleştirilen flotasyon deney şartları

Deney Şartları	Değerler
pH ve pH ayarlayıcı	pH 6, H ₂ SO ₄
pH kondüsyon süresi	7 dk
Bastırıcı cinsi ve miktarı	Sodyum hekzametafosfat, 50 g/t
Toplayıcı cinsi ve miktarı	Hostaflo X-231, 25 g/t
Köpürtücü cinsi ve miktarı	DF250, 20 g/t
Bastırıcı kondüsyon süresi	3 dk
Toplayıcı kondüsyon süresi	3 dk
Köpürtücü kondüsyon süresi	1 dk
Flotasyon (köpük alma) süresi	3 dk
Değişkenler	Değerler
Bastırıcı kondüsyon süresi	1, 3, 5 ve 7 dk

Çizelge 4.10. Farklı bastırıcı kondüsyon sürelerinde yapılan flotasyon deney sonuçları

Bastırıcı kondüsyon süresi, dk	Ürünler	Ağırlık (g)	Ağırlık (%)	Tenör (% Co)	Verim (% Co)
1	Konsantre	46,06	23,03	0,46	62,32
	Artık	153,94	76,97	0,08	37,68
	Besleme	200,00	100,00	0,17	100
3	Konsantre	49,89	24,94	0,52	76,29
	Artık	150,11	75,06	0,05	23,71
	Besleme	200,00	100,00	0,17	100
5	Konsantre	46,32	23,16	0,47	64,03
	Artık	153,68	76,84	0,08	35,97
	Besleme	200,00	100,00	0,17	100
7	Konsantre	46,15	23,07	0,47	63,78
	Artık	153,85	76,93	0,08	36,22
	Besleme	200,00	100,00	0,17	100



Şekil 4.4. Bastırıcı kondüsyon süresinin kobalt tenör ve verimine etkisi

4.1.5. Toplayıcı cinsi ve miktarının etkisi

Flotasyon deneylerinde toplayıcı cinsi ve miktarının etkisini belirlemek amacıyla 4 farklı toplayıcı; Aerophine 3418A (Cytec), Hostaflo X-231 (Clariant), DF068 (Cheminova Danafloat) ve DLQ2 (Axishouse) kullanılmış ve deney şartları Çizelge 4.11'de verilmiştir. Çizelge 4.12-4.15 ve Şekil 4.5'teki deney sonuçlarına göre, genel olarak toplayıcı cinsi ve miktarının artışından konsantredeki kobalt tenörü fazla etkilenmezken, verim ise artmaktadır. En uygun değerler 100 g/t toplayıcı miktarında Hostaflo X-231 kullanılarak elde edilmiştir. Bundan dolayı diğer deneylerde toplayıcı olarak 100 g/t Hostaflo X-231 kullanılmıştır. Flotasyonda aşırı miktarda toplayıcı kullanılması ile çoklu tabakalar meydana gelmekte ve böylece tanelerin hidrofobikliği azalmaktadır (Wills, 1997; Bell, 2012; Shahcheraghi ve ark., 2012).

Çizelge 4.11. Toplayıcı cinsi ve miktarının belirlenmesi için gerçekleştirilen flotasyon deney şartları

Deney Şartları	Değerler
pH ve pH ayarlayıcı	pH 6, H ₂ SO ₄
pH kondüsyon süresi	7 dk
Bastırıcı cinsi ve miktarı	Sodyum hekzametafosfat, 50 g/t
Köpürtücü cinsi ve miktarı	DF250, 20 g/t
Bastırıcı kondüsyon süresi	3 dk
Toplayıcı kondüsyon süresi	3 dk
Köpürtücü kondüsyon süresi	1 dk
Flotasyon (köpük alma) süresi	3 dk
Değişkenler	Değerler
	Hostaflot X-231
	Aerophine 3418A
Toplayıcı cinsi	DF068
	DLQ2
Toplayıcı miktarı	10, 25, 50 ve 100 g/t

Çizelge 4.12. Farklı Hostaflot X-231 miktarlarında yapılan flotasyon deney sonuçları

Hostaflot X-231, g/t	Ürünler	Ağırlık (g)	Ağırlık (%)	Tenör (% Co)	Verim (% Co)
	Konsantre	30,91	15,46	0,52	47,29
10	Artık	169,09	84,54	0,11	52,71
	Besleme	200,00	100,00	0,17	100
	Konsantre	49,89	24,94	0,52	76,29
25	Artık	150,11	75,06	0,05	23,71
	Besleme	200,00	100,00	0,17	100
	Konsantre	56,86	28,43	0,47	78,60
50	Artık	143,14	71,57	0,05	21,40
	Besleme	200,00	100,00	0,17	100
	Konsantre	62,20	31,10	0,46	84,15
100	Artık	137,80	68,90	0,04	15,85
	Besleme	200,00	100,00	0,17	100

Çizelge 4.13. Farklı Aerophine 3418A miktarlarında yapılan flotasyon deney sonuçları

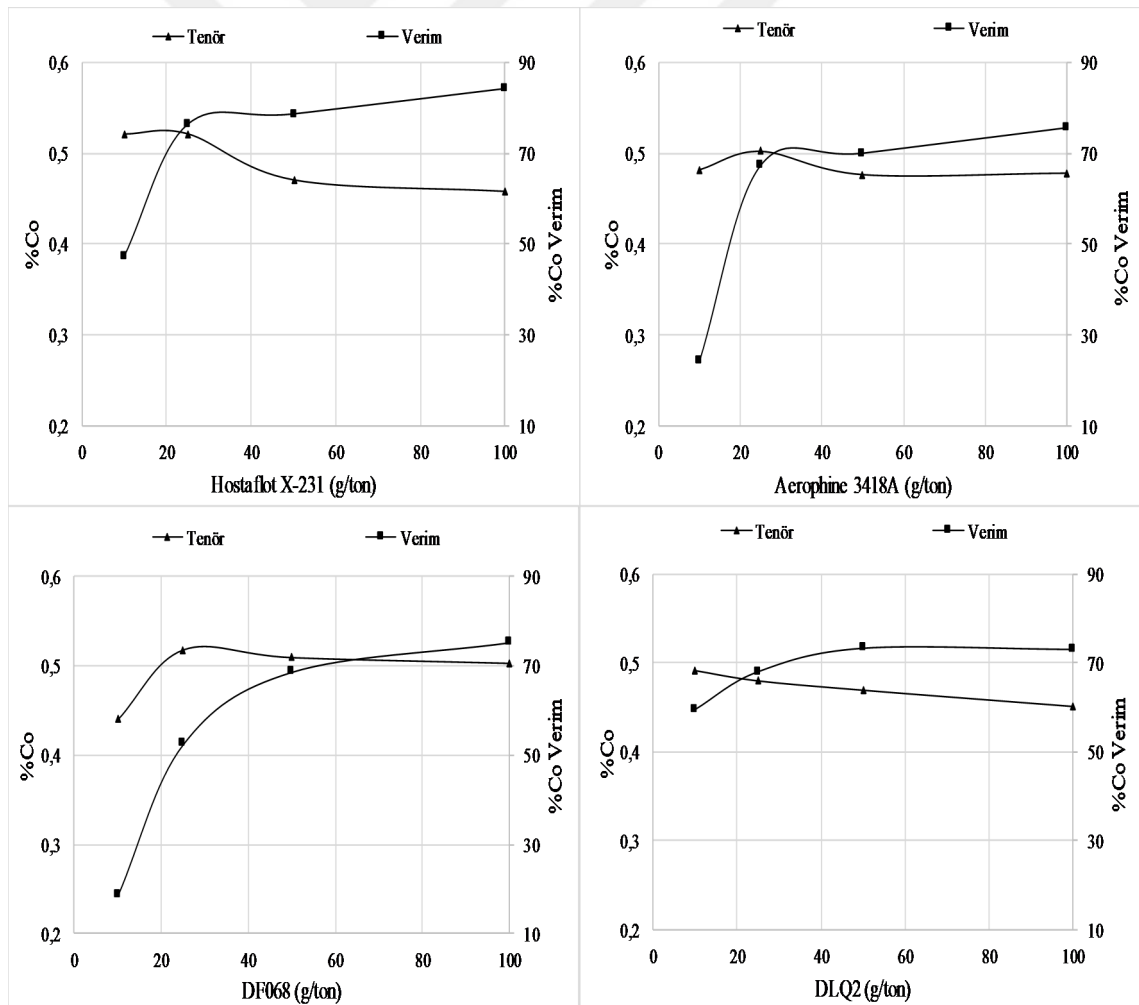
Aerophine 3418A, g/t	Ürünler	Ağırlık (g)	Ağırlık (%)	Tenör (%, Co)	Verim (%, Co)
10	Konsantre	17,32	8,66	0,48	24,45
	Artık	182,68	91,34	0,14	75,55
	Besleme	200,00	100,00	0,17	100
25	Konsantre	45,70	22,85	0,5	67,21
	Artık	154,30	77,15	0,07	32,79
	Besleme	200,00	100,00	0,17	100
50	Konsantre	49,47	24,74	0,48	69,85
	Artık	150,53	75,26	0,07	30,15
	Besleme	200,00	100,00	0,17	100
100	Konsantre	53,43	26,71	0,48	75,42
	Artık	146,57	73,29	0,06	24,58
	Besleme	200,00	100,00	0,17	100

Çizelge 4.14. Farklı DF068 miktarlarında yapılan flotasyon deney sonuçları

DF068, g/t	Ürünler	Ağırlık (g)	Ağırlık (%)	Tenör (%, Co)	Verim (%, Co)
10	Konsantre	14,19	7,10	0,44	18,38
	Artık	185,81	92,90	0,15	81,62
	Besleme	200,00	100,00	0,17	100
25	Konsantre	34,23	17,11	0,52	52,34
	Artık	165,77	82,89	0,10	47,66
	Besleme	200,00	100,00	0,17	100
50	Konsantre	45,73	22,87	0,51	68,61
	Artık	154,27	77,13	0,07	31,39
	Besleme	200,00	100,00	0,17	100
100	Konsantre	51,17	25,58	0,5	75,24
	Artık	148,83	74,42	0,06	24,76
	Besleme	200,00	100,00	0,17	100

Çizelge 4.15. Farklı DLQ2 miktarlarında yapılan flotasyon deney sonuçları

DLQ2, g/t	Ürünler	Ağırlık (g)	Ağırlık (%)	Tenör (% Co)	Verim (% Co)
10	Konsantre	41,22	20,61	0,49	59,41
	Artık	158,78	79,39	0,09	40,59
	Besleme	200,00	100,00	0,17	100
25	Konsantre	48,20	24,10	0,48	68,05
	Artık	151,80	75,90	0,07	31,95
	Besleme	200,00	100,00	0,17	100
50	Konsantre	53,11	26,56	0,47	73,43
	Artık	146,89	73,44	0,06	26,57
	Besleme	200,00	100,00	0,17	100
100	Konsantre	55,28	27,64	0,45	73,16
	Artık	144,72	72,36	0,06	26,84
	Besleme	200,00	100,00	0,17	100



Şekil 4.5. Toplayıcı cinsi ve miktarının kobalt tenör ve verimine etkisi

4.1.6. Toplayıcı kondüsyon süresinin etkisi

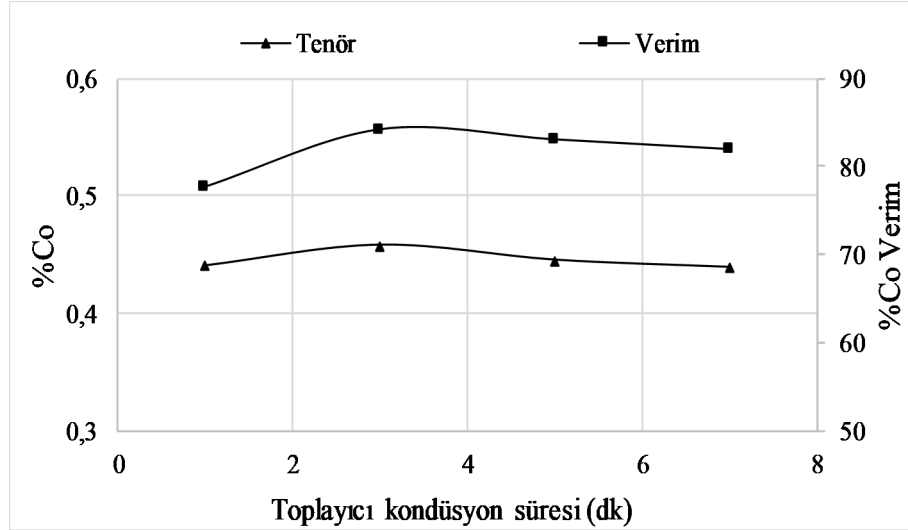
Toplayıcı kondüsyon süresinin etkisini belirlemek amacıyla 4 farklı kondüsyon süresinde (1, 3, 5 ve 7 dk) gerçekleştirilen flotasyon deney şartları Çizelge 4.16’da verilmiştir. Çizelge 4.17 ve Şekil 4.6’daki deney sonuçlarına göre, kobaltın en yüksek verim ve tenör değerleri ile kazanılması için 3 dk’lık toplayıcı kondüsyon süresinin uygun olduğu görülmektedir. Bu sebeple diğer deneyler 3 dk’lık toplayıcı kondüsyon süresinde gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.16. Toplayıcı kondüsyon süresinin belirlenmesi için gerçekleştirilen flotasyon deney şartları

Deney Şartları	Değerler
pH ve pH ayarlayıcı	pH 6, H ₂ SO ₄
pH kondüsyon süresi	7 dk
Bastırıcı cinsi ve miktarı	Sodyum hekzametafosfat, 50 g/t
Toplayıcı cinsi ve miktarı	Hostaflot X-231, 100 g/t
Köpürtücü cinsi ve miktarı	DF250, 20 g/t
Bastırıcı kondüsyon süresi	3 dk
Köpürtücü kondüsyon süresi	1 dk
Flotasyon (köpük alma) süresi	3 dk
Değişkenler	Değerler
Toplayıcı kondüsyon süresi	1, 3, 5 ve 7 dk

Çizelge 4.17. Farklı toplayıcı kondüsyon sürelerinde yapılan flotasyon deney sonuçları

Toplayıcı kondüsyon süresi, dk	Ürünler	Ağırlık (g)	Ağırlık (%)	Tenör (% Co)	Verim (% Co)
1	Konsantre	60,05	30,02	0,44	77,70
	Artık	139,95	69,98	0,05	22,30
	Besleme	200,00	100,00	0,17	100,00
3	Konsantre	62,20	31,10	0,46	84,15
	Artık	137,80	68,90	0,04	15,85
	Besleme	200,00	100,00	0,17	100,00
5	Konsantre	62,73	31,36	0,45	83,01
	Artık	137,27	68,64	0,04	16,99
	Besleme	200,00	100,00	0,17	100,00
7	Konsantre	63,30	31,65	0,44	81,92
	Artık	136,70	68,35	0,04	18,08
	Besleme	200,00	100,00	0,17	100,00



Şekil 4.6. Toplayıcı kondüsyon süresinin kobalt tenör ve verimine etkisi

4.1.7. Köpürtücü cinsi ve miktarının etkisi

Köpürtücü cinsi ve miktarının etkisini belirlemek amacıyla 2 farklı köpürtücü (DF250 ve MIBC) kullanılarak flotasyon deneyleri yapılmış ve deney şartları Çizelge 4.18'de gösterilmiştir. Çizelge 4.19-4.20 ve Şekil 4.7'deki deney sonuçlarına göre, 20 g/t DF250 kullanılarak en yüksek tenör ve verim ile konsantrede kobaltın kazanımı elde edilmiştir. Bundan dolayı diğer deneyler 20 g/t DF250 köpürtücü kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.18. Köpürtücü cinsi ve miktarının belirlenmesi için gerçekleştirilen flotasyon deney şartları

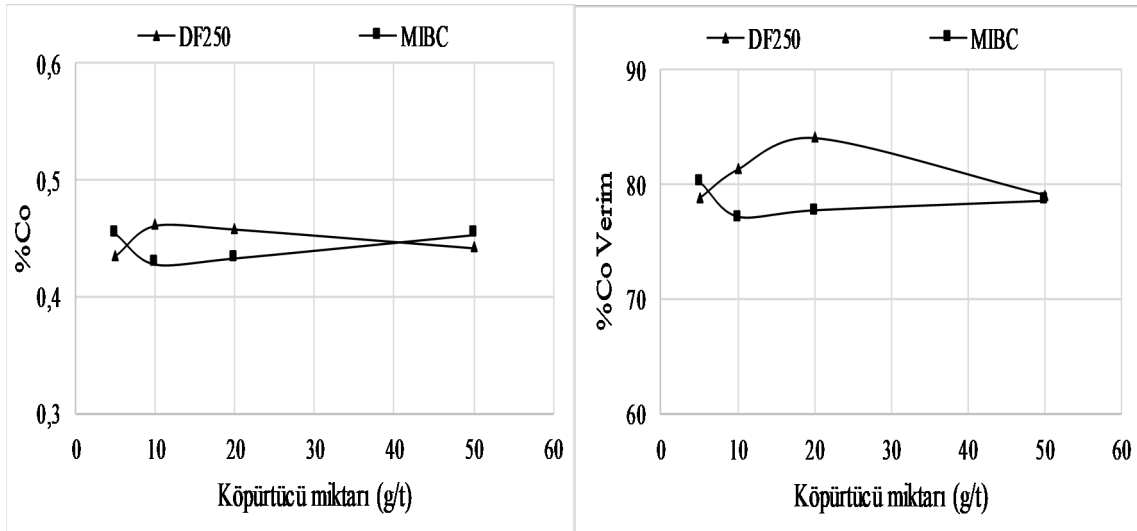
Deney Şartları	Değerler
pH ve pH ayarlayıcı	pH 6, H ₂ SO ₄
pH kondüsyon süresi	7 dk
Bastırıcı cinsi ve miktarı	Sodyum hekzametafosfat, 50 g/t
Toplayıcı cinsi ve miktarı	Hostaflot X-231, 100 g/t
Bastırıcı kondüsyon süresi	3 dk
Toplayıcı kondüsyon süresi	3 dk
Köpürtücü kondüsyon süresi	1 dk
Flotasyon (köpük alma) süresi	3 dk
Değişkenler	Değerler
Köpürtücü cinsi	DF250 ve MIBC
Köpürtücü miktarı	5, 10, 20 ve 50 g/t

Çizelge 4.19. Farklı DF250 miktarlarında yapılan flotasyon deney sonuçları

DF250, g/t	Ürünler	Ağırlık (g)	Ağırlık (%)	Tenör (%, Co)	Verim (%, Co)
5	Konsantre	60,93	30,47	0,44	78,86
	Artık	139,07	69,53	0,05	21,14
	Besleme	200,00	100,00	0,17	100,00
10	Konsantre	60,15	30,08	0,46	81,39
	Artık	139,85	69,92	0,05	18,61
	Besleme	200,00	100,00	0,17	100,00
20	Konsantre	62,20	31,10	0,46	84,15
	Artık	137,80	68,90	0,04	15,85
	Besleme	200,00	100,00	0,17	100,00
50	Konsantre	61,12	30,56	0,44	79,10
	Artık	138,88	69,44	0,05	20,90
	Besleme	200,00	100,00	0,17	100,00

Çizelge 4.20. Farklı MIBC miktarlarında yapılan flotasyon deney sonuçları

MIBC, g/t	Ürünler	Ağırlık (g)	Ağırlık (%)	Tenör (%, Co)	Verim (%, Co)
5	Konsantre	60,70	30,35	0,45	80,34
	Artık	139,30	69,65	0,05	19,66
	Besleme	200,00	100,00	0,17	100,00
10	Konsantre	60,99	30,50	0,43	77,15
	Artık	139,01	69,50	0,06	22,85
	Besleme	200,00	100,00	0,17	100,00
20	Konsantre	61,48	30,74	0,43	77,75
	Artık	138,52	69,26	0,05	22,25
	Besleme	200,00	100,00	0,17	100,00
50	Konsantre	59,41	29,70	0,45	78,62
	Artık	140,59	70,30	0,05	21,38
	Besleme	200,00	100,00	0,17	100,00



Şekil 4.7. Köpürtücü cinsi ve miktarının kobalt tenör ve verimine etkisi

Gerçekleştirilen kaba flotasyon deneyleri ile atık numunesinden kobaltın optimum koşullarda konsantride kazanılması; pH 6'da 7 dk kondüsyon süresi; bastırıcı olarak 50 g/t sodyum hekzametafosfat ve 3 dk kondüsyon süresi; toplayıcı olarak 100 g/t Hostaflot X-231 ve 3 dk kondüsyon süresi; köpürtücü olarak ise 20 g/t DF250 kullanılarak sağlanmıştır. Kaba flotasyon deneylerinden elde edilen konsantrenin kimyasal içeriği Çizelge 4.21'de verilmiştir. Çizelge 3.1'deki sonuçlar ile karşılaştırıldığında, atık numunesindeki kobaltın %84,15'inin %0,46 Co tenörü ile kazanıldığı görülmektedir.

Çizelge 4.21. Kaba flotasyon konsantresinin kimyasal analiz sonuçları

Element	İçerik (%)
Co	0,46
Fe	40,06
Cu	0,82
S	42,12
Çözünmeyen malzeme	15,53

4.1.8. Temizleme flotasyonu

Kaba flotasyondan elde edilen konsantrenin tenörünü yükseltip liç deneylerinde kullanmak için temizleme flotasyonu yapılmış ve deney şartları Çizelge 4.22'de verilmiştir. Çizelge 4.23'teki deney sonuçları incelendiğinde, kaba konsantreye göre

kobalt tenörü ve verimi artmaktadır. Liç deneylerinde kullanılacak olan konsantreyi elde edebilmek için bu şartlarda temizleme flotasyon deneyleri yapılmıştır.

Çizelge 4.22. Temizleme flotasyonu deney şartları

Deney Şartları	Değerler
pH ve pH ayarlayıcı	pH 6, H ₂ SO ₄
pH kondüsyon süresi	7 dk
Bastırıcı cinsi ve miktarı	Sodyum heksametafosfat, 50 g/t
Toplayıcı cinsi ve miktarı	Hostaflo X-231, 100 g/t
Köpürtücü cinsi	DF250, 20 g/t
Bastırıcı kondüsyon süresi	3 dk
Toplayıcı kondüsyon süresi	3 dk
Köpürtücü kondüsyon süresi	1 dk
Flotasyon (köpük alma) süresi	3 dk

Çizelge 4.23. Temizleme flotasyonu deney sonuçları

Ürünler	Ağırlık (g)	Ağırlık (%)	Tenör (%, Co)	Verim (%, Co)
Konsantre	85,02	85,02	0,49	90,56
Artık	14,98	14,98	0,29	9,44
Besleme	100,00	100,00	0,46	100,00

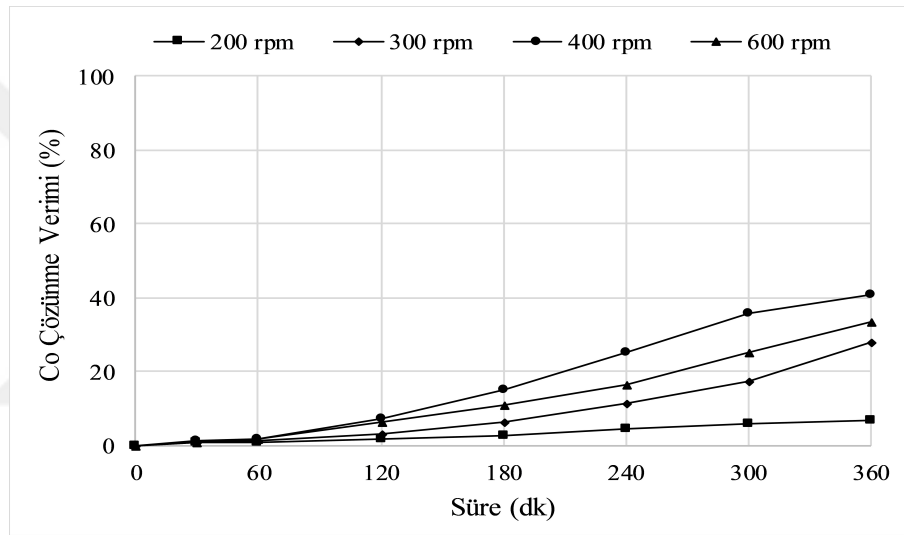
4.2. Liç Deneyleri

4.2.1. Karıştırma hızının etkisi

Temizleme flotasyonu konsantresinden, kobaltın çözünme verimine karıştırma hızının etkisini belirlemek için liç deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneyler; 40 °C sıcaklık, -75+53 µm tane fraksiyonundaki numune (%0,48 Co) ve 0,5 M HNO₃ çözeltisi kullanılarak yapılmıştır. Karıştırma hızı 200, 300, 400 ve 600 rpm olarak seçilmiştir. Çizelge 4.24 ve Şekil 4.8’de verilen deney sonuçlarına göre, 400 rpm’e kadar karıştırma hızı arttıkça kobalt çözünme verimi de artmaktadır. 600 rpm karıştırma hızında ise kobalt çözünme verimi azalmaktadır. Bu sebeple, diğer parametrelerin incelendiği deneylerde 400 rpm karıştırma hızı kullanılmıştır.

Çizelge 4.24. Karıştırma hızının kobaltın çözündürülmesine etkisi

Süre (dk)	%Co Verim			
	200 rpm	300 rpm	400 rpm	600 rpm
0	0,00	0,00	0,00	0,00
30	0,62	0,87	1,25	0,99
60	1,02	1,21	1,80	1,58
120	1,89	3,19	7,18	6,25
180	2,70	6,29	15,19	10,75
240	4,31	11,23	25,17	16,53
300	6,02	17,34	35,60	25,35
360	6,66	27,82	40,84	33,37

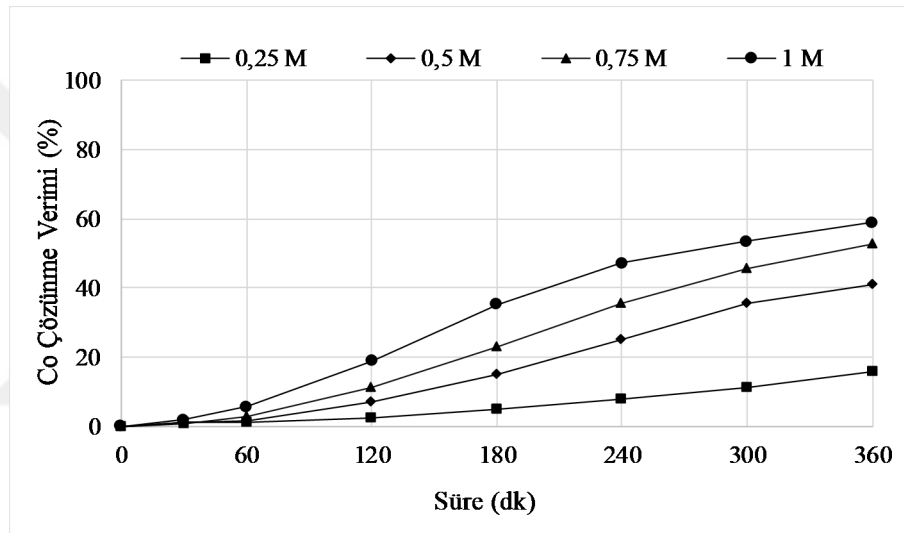
**Şekil 4.8.** Karıştırma hızının kobaltın çözündürülmesine etkisi

4.2.2. HNO₃ konsantrasyonunun etkisi

HNO₃ konsantrasyonunun kobaltın çözünme verimine etkisinin araştırıldığı deneyler, 400 rpm karıştırma hızı, 40°C sıcaklık ve -75+53 µm tane fraksiyonunda numune (%0,48 Co) kullanılarak yapılmıştır. HNO₃ konsantrasyonu; 0,25, 0,5, 0,75 ve 1 M olarak seçilmiştir. Deney sonuçları Çizelge 4.25 ve Şekil 4.9'da verilmiştir. Deney sonuçlarına göre HNO₃ konsantrasyonu artışı ile kobalt çözünme veriminin de arttığı görülmektedir. Nitrik asidin pahalı bir reaktif olması ve 360 dk'lık liç süresinde 0,75 ve 1 M HNO₃ çözeltisinde gerçekleştirilen deneylerdeki kobalt çözünme verimlerinin birbirine yakın olması sebebiyle, sonraki deneyler 0,75 M HNO₃ konsantrasyonunda yapılmıştır.

Çizelge 4.25. HNO₃ konsantrasyonunun kobaltın çözündürülmesine etkisi

Süre (dk)	%Co Verim			
	0,25 M	0,5 M	0,75 M	1 M
0	0,00	0,00	0,00	0,00
30	1,08	1,25	0,94	1,83
60	1,20	1,80	2,77	5,74
120	2,54	7,18	11,23	18,88
180	4,96	15,19	23,11	35,18
240	7,83	25,17	35,60	47,25
300	11,09	35,60	45,52	53,48
360	15,64	40,84	52,85	58,88

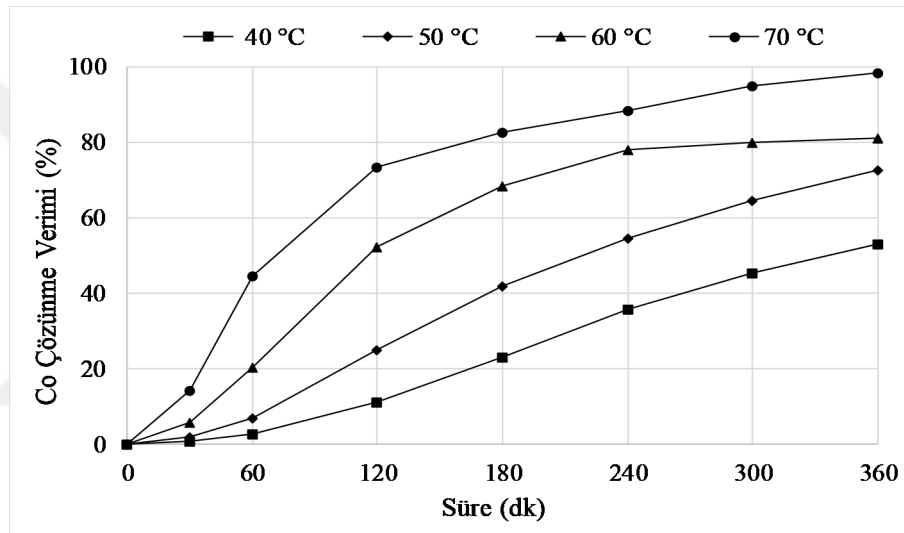
**Şekil 4.9.** HNO₃ konsantrasyonunun kobaltın çözündürülmesine etkisi

4.2.3. Sıcaklığın etkisi

Kobaltın çözündürülmesine sıcaklığın etkisinin belirlenmesi için liç deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneyler; 400 rpm karıştırma hızı, 0,75 M HNO₃ konsantrasyonu ve -75+53 µm tane fraksiyonunda numune (%0,48 Co) kullanılarak, 40, 50, 60 ve 70°C sıcaklıklarda yapılmıştır. Deney sonuçları Çizelge 4.26 ve Şekil 4.10'da verilmiştir. Deney sonuçlarına göre, sıcaklığın artması ile kobalt çözünme veriminin de arttığı görülmektedir. Sonraki deneyler en yüksek verimin elde edildiği 70°C sıcaklıkta yapılmıştır.

Çizelge 4.26. Sıcaklığın kobaltın çözündürülmesine etkisi

Süre (dk)	%Co Verim			
	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C
0	0,00	0,00	0,00	0,00
30	0,94	2,13	5,99	14,16
60	2,77	7,01	20,31	44,67
120	11,23	25,04	52,39	73,23
180	23,11	41,86	68,43	82,46
240	35,60	54,64	77,98	88,41
300	45,52	64,71	79,71	94,82
360	52,85	72,76	80,86	98,43

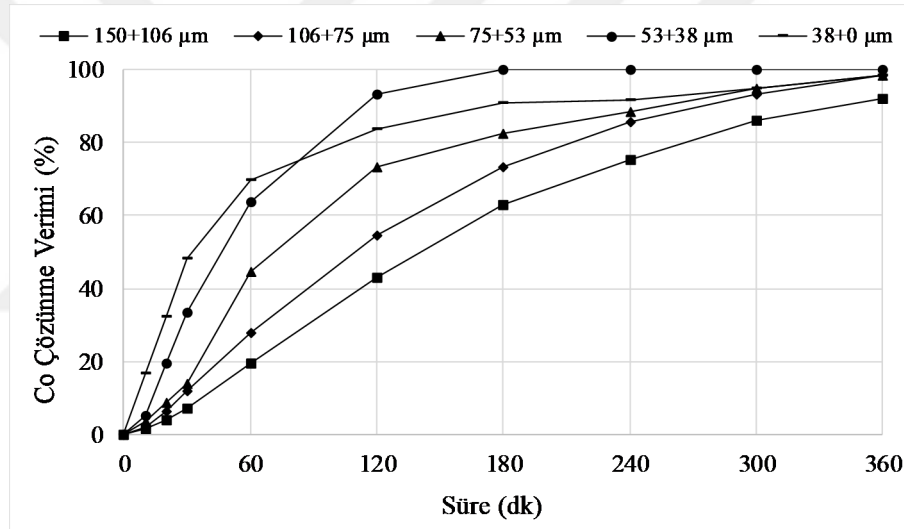
**Şekil 4.10.** Sıcaklığın kobaltın çözündürülmesine etkisi

4.2.4. Tane boyutunun etkisi

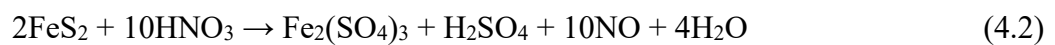
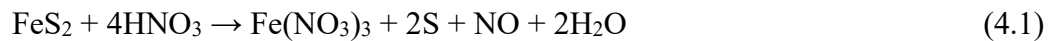
Kobaltın çözündürülmesine tane boyutunun etkisinin belirlenmesi için liç deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneyler; 400 rpm karıştırma hızı, 0,75 M HNO₃ konsantrasyonu ve 70°C sıcaklıkta, -150+106 µm (%0,35 Co), -106+75 µm (%0,42 Co), -75+53 µm (%0,48 Co), -53+38 µm (%0,52 Co) ve -38 µm (%0,50 Co) tane fraksiyonları kullanılarak yapılmıştır. Deney sonuçları Çizelge 4.27 ve Şekil 4.11’de verilmiştir. Deney sonuçlarına göre, 360 dk liç süresinde hemen hemen bütün tane fraksiyonlarında yüksek verimde kobalt çözünmesi elde edildiği görülmektedir. Bununla beraber, ince tane fraksiyonlarında çözünmenin daha hızlı gerçekleştiği ve daha kısa sürede yüksek verimlere ulaşıldığı görülmektedir.

Çizelge 4.27. Tane boyutunun kobaltın çözünmesine etkisi

Süre (dk)	%Co Verim				
	-150+106 μm	-106+75 μm	-75+53 μm	-53+38 μm	-38 μm
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10	1,73	2,13	3,85	5,43	16,84
20	4,19	6,45	8,78	19,73	32,18
30	7,13	12,12	14,16	33,62	48,06
60	19,63	27,71	44,67	63,57	69,51
120	42,83	54,74	73,23	93,30	83,49
180	62,98	73,30	82,46	100,00	90,64
240	75,22	85,58	88,41	100,00	91,43
300	85,97	93,00	94,82	100,00	94,62
360	91,84	98,31	98,43	100,00	98,39

**Şekil 4.11.** Tane boyutunun kobaltın çözünmesine etkisi

Piritik kükürdün çözündürülebilmesinde piritte göre güçlü oksidasyon potansiyeline sahip olan HNO_3 kullanılabilmektedir. HNO_3 ve pirit arasındaki reaksiyonları ifade eden farklı denklemler (Eşitlik 4.1-4.4) bulunmaktadır (Yaylalı, 2017; Kadıoğlu ve ark., 1995):



Kadioğlu ve ark., (1995) yaptıkları çalışmada, HNO_3 ortamında piritin oksidasyonuna deneysel parametrelerin etkisini araştırmışlardır. Deneysel çalışmalarda, tane büyüklüğü, süre, karıştırma hızı, sıcaklık ve HNO_3 konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Piritik kükürdün, liç esnasında sülfata ve elementel kükürde yükseltgendiği ve çoğunluğunun çözültide sülfat olarak bulunduğu gösterilmiştir. Reaksiyonun ilerlemesiyle elementel kükürdün tamamının sülfata yükseltgendiği ifade edilmiştir. Piritin çözünme hızının; karıştırma hızından bağımsız olduğu, başlangıç HNO_3 konsantrasyonu ve sıcaklığın artışı ve tane büyüklüğündeki azalış ile artış gösterdiği belirtilmiştir.

Yaylalı (2017), Küre piritik atıklarından $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$, $\text{HCl-H}_2\text{O}_2$, HNO_3 ve $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-NaNO}_3$ sisteminde yapılan deneyler ile kobalt kazanımını araştırmıştır. H_2O_2 varlığında %22,1 Co çözünme verimi elde edilmiştir. HNO_3 liçinde ise (2 M $\text{HNO}_3\text{-HNO}_3$) kobaltın tamamı kazanılmıştır.

Bulut (2006), Kastamonu-Küre'deki eski cüruf atıklarını kullanarak yaptığı çalışmada; doğrudan asit liçi, asitle kavurma ve ardından sıcak suyla liç deneyleri yapmıştır. Süre, sıcaklık ve asit konsantrasyonunun bakır ve kobaltın çözünme verimlerine etkisi araştırılmış ve %78 Cu ve %90 Co çözünme verimi elde edilmiştir.

Arslan ve ark. (2004), Küre masif zengin bakır cevher numunesi ile yaptığı çalışmada; süre, katı-sıvı oranı, demir iyonu konsantrasyonu, asit konsantrasyonu ve sıcaklığın metal çözünme verimlerine etkisini araştırmıştır. Deney sonuçlarına göre, %76 Cu, %55 Co, %96 Ni, %100 Pb ve %91 Zn çözünme verimi elde edilmiştir.

Perek (2003), Küre-Bakibaba cevheri ile yaptığı basınç liçi çalışmalarında; H_2SO_4 konsantrasyonu, sıcaklık, katı/sıvı oranı ve oksijen miktarı gibi parametreler incelemiştir. Deneyler sonucunda %95 Cu ve %70 Co çözünmesi elde edilmiştir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Bu tez çalışmasında, Eti Bakır AŞ Küre flotasyon tesis atığından kobaltın kazanılma şartlarının araştırılması amaçlanmıştır. Bunun için; flotasyon deneyleri ve elde edilen konsantre kullanılarak HNO_3 çözeltisinde karıştırma liçi deneyleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıda ifade edilmiştir:

- pH'nın ve pH kondüsyon süresinin etkisini belirlemek amacıyla farklı pH değerleri ve sürelerde flotasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. pH 6'da 7 dk'lık kondüsyon süresinde kobalt kazanımı için en uygun verim ve tenör değerleri elde edilmiştir.
- Bastırıcı cinsi, miktarı ve bastırıcı kondüsyon süresinin belirlenmesi için sodyum silikat, sodyum hekzametafosfat ve Revadep RB kullanılarak farklı kondüsyon sürelerinde flotasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Sodyum hekzametafosfatın kullanılmasıyla 50 g/t bastırıcı miktarı ve 3 dk bastırıcı kondüsyon süresinin konsantrenin kobalt tenörü ve verimi için uygun olduğu belirlenmiştir.
- Toplayıcı cinsi, miktarı ve toplayıcı kondüsyon süresinin belirlenmesi için Hostafлот X-231, Aerophine 3418A, DF068 ve DLQ2 ile farklı kondüsyon sürelerinde flotasyon deneyleri yapılmıştır. 100 g/t Hostafлот X-231 ve 3 dk toplayıcı kondüsyon süresinin konsantrede yüksek kobalt tenörü ve verimi elde edilmesi için uygun olduğu belirlenmiştir.
- Köpürtücü cinsi ve miktarının belirlenmesinde, DF-250 ve MIBC kullanılarak flotasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. 20 g/t DF-250 ile en yüksek tenör ve verim ile konsantrede kobaltın kazanımı elde edilmiştir.
- Bu koşullarda gerçekleştiren flotasyon deneyleri ile %0,46 Co tenörü ve %84,15 verimi olan konsantre elde edilmiştir. Bu konsantrenin kullanılmasıyla yapılan temizleme flotasyon deneylerinden ise %0,49 Co tenörlü ve %90,56 verimli konsantre elde edilmiş ve 360 dk'lık sürede yapılan karıştırma liçi deneylerinde kullanılmıştır.

- Karıştırma hızı deney sonuçlarına göre; 400 rpm'e kadar karıştırma hızı arttıkça kobalt çözünme veriminde artış olduğu, 600 rpm ise kobalt çözünme veriminin azaldığı belirlenmiştir. 400 rpm karıştırma hızında %40,84 Co çözünme verimine ulaşılmıştır.
- HNO₃ konsantrasyonu deney sonuçlarına göre, HNO₃ konsantrasyonu artışı ile beraber kobalt çözünme verimi de artmaktadır. 0,75 M HNO₃ konsantrasyonunda %52,85 Co çözünme verimi elde edilmiştir.
- Sıcaklık deneylerinden elde edilen sonuçlara göre, sıcaklık arttıkça kobalt çözünme veriminin de arttığı belirlenmiştir. 70°C sıcaklıkta %98,43 Co çözünme verimine ulaşılmıştır.
- Tane boyutu deney sonuçlarına göre, ince tane fraksiyonlarında çözünmenin daha hızlı gerçekleştiği ve daha kısa sürede yüksek çözünme verimi elde edildiği görülmektedir. -53+38 µm tane fraksiyonunda 180 dk'lık sürede %100 Co çözünme verimine ulaşılmıştır.

5.2. Öneriler

Bu tez çalışmasında Eti Bakır AŞ Küre flotasyon tesisi atık numunesi kullanılarak çeşitli parametrelerin etkisinde flotasyon ve HNO₃ çözeltisi kullanılarak karıştırma liçi deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmaya ek olarak yapılabilecekler aşağıda ifade edilmiştir;

- Numunenin oksitlenme durumu düşünülerek kobaltın konsantrede kazanılabilmesi için yapılacak flotasyon deneylerinde sülfürleştiricinin etkisi incelenebilir.
- Uygulanabilecek ısıtma işlemi ile numunenin yapısında oluşabilecek fiziksel ve kimyasal değişimler kullanılarak çeşitli zenginleştirme yöntemlerinin kobalt kazanımına etkisi araştırılabilir.
- Kobaltın çözüldürülmesi için flotasyon yöntemiyle elde edilecek konsantreye, farklı asit çözeltileri ve yükseltgenler kullanılarak liçi deneyleri yapılabilir.

KAYNAKLAR

- Arslan, F., Kangal, M. O., Bulut, G., Gül, A., 2004, Leaching of massive rich copper ore with acidified ferric chloride, *Mineral Processing & Extractive Metall. Rev.*, (25), 143–158.
- Bell, D. T. 2012, Flotation of cobalt bearing minerals from a mixed copper-cobalt oxidized ore. *University of Johannesburg South Africa*, 2–22.
- Beşe, A. V., 2017, Bakır cürufılarından metallerin kazanılması, *Sinop Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 2(1), 140–149.
- Biswas, S. and Mulaba-Bafubandi, A. F., 2016, Extraction of copper and cobalt from oxidized ore using organic acids, Hydrometallurgy Conference 2016: Sustainable Hydrometallurgical Extraction of Metals, 193–199, Cape Town-South Africa.
- Bulatovic, S., 2007, Handbook of flotation reagents: chemistry, theory and practice: *Volume 1: Flotation of sulfide ores*, Boston, Elsevier.
- Bulut, G., 2006, Recovery of copper and cobalt from ancient slag, *Waste Manage Res.*, (24), 118–124.
- Bulut, G., Perek, K. T., Gül, A., Arslan, F., Önal, G., 2007, Recovery of metal values from copper slags by flotation and roasting with pyrite, *Minerals and Metallurgical Processing*, 24 (1), 13–18.
- Canbazoğlu, M., Uzun, M., Çelik, Ö., Köse, M., 1985, Küre piritli bakır cevherlerinden kobalt, bakır, altın ve gümüşün hidrometalurjik süreçlerle kazanılma olanakları, 9. *Türkiye Madencilik Bilimsel ve Teknik Kongresi*, TMMOB, 6–10 Mayıs, Ankara, 59–73.
- Chander, S. and Briceno, A., 1987, Kinetics of pyrite oxidation, *Mining, Metallurgy Exploration*, 4 (3), 171-176.
- Cobalt Institute, 2020, *Cobalt use*, <https://www.cobaltinstitute.org/about-cobalt/the-cobalt-value-chain/cobalt-use/> [Ziyaret Tarihi: 20 Aralık 2020].
- COM, 2020, Critical Raw Materials Resilience: Charting a Path towards greater Security and Sustainability, Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions, Brussels.
- Crundwell, F. K., Du Preez, N. B., Knights, B. D. H. 2020, Production of cobalt from copper-cobalt ores on the African Copperbelt—An overview, *Minerals Engineering*, 156,1–4.
- Çağatay, A., Pehlivanoglu, H., Altun, Y., 1980, Küre piritli bakır yataklarının kobalt-altın mineralleri ve yatakların bu metaller açısından ekonomik değeri, *Maden Tetkik ve Arama Dergisi*, 110–117.

- Çoban, O., Başlayıcı, S., Açma, M. E., 2018, Nickel and cobalt extraction from Caldag lateritic nickel ores by hydrometallurgical processes, *19th International Metallurgy & Materials Congress, IMMC 2018*, 284–287.
- Çilek, E. C., 2013, Mineral flotasyonu, *Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta*, 59, 1–157.
- Dehaine, Q., Tijsseling, L. T., Glass, H. J., Törmanen, T., Butcher, A. R., 2021, Geometallurgy of cobalt ores: A review, *Minerals Engineering*, 160, 1–28.
- Deng, W., Xu, L., Tian, J., Hu, Y., Han, Y., 2017, Flotation and adsorption of a new polysaccharide depressant on pyrite and talc in the presence of a pre-adsorbed xanthate collector, *Minerals*, 7 (3).
- Ekmekçi, Z. ve Demirel, H., 1997, Palp potansiyeli ve galvanik etkileşimin kalkopirit-pirit flotasyonuna etkisi, *Türkiye 15. Madencilik Kongresi*.
- Gibas, K., Borowski, K., Chmielewski, T., Wejman, K., 2015, Recovery of cobalt and nickel by atmospheric leaching of flotation sulfide concentrate from Lubin concentrator, *Physicochem. Probl. Miner. Process.*, 51(1), 191–203.
- Girgin, İ. ve Canbazoğlu, M. 2014, Kimyasal zenginleştirme, *Cevher Hazırlama El Kitabı*, Yurt Madenciliğini Geliştirme Vakfı, 237–261.
- Kadioğlu, Y.Y., Karaca, S., Bayrakçeken, S., 1995, Kinetics of pyrite oxidation in aqueous suspension by nitric acid. *Fuel Processing Technology* 41, 273 – 287.
- Kökeş, H., 2013, Oksitli bakır cevherlerinden hidrometalurjik yöntemle bakır sülfat kristalleri üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Kurşunoğlu, S., 2016, Çaldağ lateritik nikel cevherinden liç ve solvent ekstraksiyon ile nikel ve kobalt kazanımı, Doktora Tezi, *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir, 8–11.
- Mordoğan, H., 1985, Karadeniz bölgesi kompleks bakırlı cevherlerden bazı metallerin kazanılmasında optimal koşulların saptanması, Doktora Tezi, *Ege Üniversitesi*, İzmir.
- MTA, 2021, *Kobalt*, <http://www.mta.gov.tr/v30/metalik-madenler/kobalt> [Ziyaret Tarihi: 03 Aralık 2021].
- Okudan, M. D., 2009, Kobalt ve molibden içeren kullanılmış hidrodesülfürizasyon (HDS) katalizör atıklarına asidik ve alkali liç uygulaması, Yüksek Lisans Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi*, Isparta.
- Özdemir, V., 2006, Hydrometallurgical extraction of nickel and cobalt from Çaldağ lateritic ore, The Degree of Master of Science, *The Middle East Technical University*, Ankara.

- Perek, K. T., 2003, Küre masif zengin bakır cevherinin basınç altında çözündürülmesi, Doktora Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi*, İstanbul.
- Perek, K. T. and Arslan, F., 2010, Effect of mechanical activation on pressure leaching of Küre massive rich copper ore, *Mineral Processing & Extractive Metall. Rev.*, 31, 191–200.
- Shahcheraghi, S. H., Abdollahy, M., Khalesi, M. R., Hossein, S. M. 2012, A study on the effect of some operating parameters on the flotation kinetics of copper sulfide minerals. In *Proceedings of the XXVI International Mineral Processing Congress (IMPC)*, New Delhi, India, pp, 24–28.
- Siame, E. 2000, The role of pulp chemistry in the flotation recovery of Nchanga underground copper ore, Master's thesis, *University of Cape Town*, 6–10.
- Song, S., Lopez-Valdivieso, A., Espinoza-Ortega, O., 2009, Role of sodium hexametaphosphate in the flotation of acanthite fines from finely disseminated ores, *Separation Science and Technology*, 44 (12), 2971-2982.
- Sukla, L. B., Panda, S. C., Jena, P. K., 1986, Recovery of cobalt, nickel and copper from converter slag through roasting with ammonium sulphate and sulphuric acid, *Hydrometallurgy*, 16, 153–165.
- Şekerci, J. S., 2019, Yüksek basınçta asit liçi ile üretilen nikel-kobalt hidroksit ürününden yüksek saflıkta kobalt sülfat üretimi için yöntem geliştirilmesi, Yüksek lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 9–16.
- Taner H. A. 2019, Kil minerallerinin yapısal özelliklerinin metal sülfürlerin flotasyon performansına etkisi, Doktora Tezi, *Konya Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü*, Konya.
- Tsurukawa, N., Prakash, S., Manhart, A. 2011, Social impacts of artisanal cobalt mining in Katanga, Democratic Republic of Congo. *Öko-Institut eV, Freiburg*, 1–18.
- Uçurum, M., Yıldırım, M., Köse, M., 1982, Küre piritli bakır yataklarındaki kobaltın Flotasyon yöntemiyle zenginleştirme çalışmaları, *MTA Teknoloji Dairesi Rapor*, Ankara.
- USGS, 2007, Mineral Commodity Summaries – Cobalt, *U.S. Geological Survey*, 48–49.
- USGS, 2017, Mineral Commodity Summaries – Cobalt, *U.S. Geological Survey*, 52–53.
- USGS, 2019, Mineral Commodity Summaries – Cobalt, *U.S. Geological Survey*, 50–51.
- USGS, 2020, Mineral Commodity Summaries – Cobalt, *U.S. Geological Survey*, 50–51.
- USGS, 2021, Mineral Commodity Summaries – Cobalt, *U.S. Geological Survey*, s51.

- Wills, B., 1997, Mineral Processing Technology 6th Edition. London: Butterworth Heinemann.
- Xiao, J. and Zhang, Y. 2019, Recovering cobalt and sulfur in low grade cobalt-bearing V-Ti magnetite tailings using flotation process. *Processes*, 7(8), 536.
- Yalçın, S., 1995, Küre masif zengin cevherde baz, değerli, nadir metallerin dağılımları ve kazanılması, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi*, İstanbul.
- Yaylalı, B., 2017, Piritik atıklardan kobalt kazanımı, Yüksek Lisans Tezi, *Karadeniz Teknik Üniversitesi*, Trabzon.
- Yaylalı, B., Yazıcı, E. Y., Celep, O., Deveci, H., 2020, Kritik metal konumundaki kobaltın birincil ve ikincil kaynaklardan üretimi. *Bilimsel Madencilik Dergisi*, 59(1), 35–50.
- Yılmaz, K. C., 2018, Bakır cürufu flotasyonunda iki farklı toplayıcı kullanımının uç tane boyları verimlerine etkisinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Hacettepe Üniversitesi*, Ankara.
- Yılmaz, B. Z. 2002, Küre flotasyon tesisi kaba konsantresinin flotasyonunda selül hidrodinamik parametrelerinin mekanik taşımaya etkisi, Doktora Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü, Süleyman Demirel Üniversitesi*, Isparta, 2–22.
- Yüksel, U., 2011, Kastamonu-Küre'den temin edilen bakır cüruflarının değerlendirilmesi, Doktora Tezi, *Dicle Üniversitesi*, Diyarbakır.