

**ISIL ÖNİŞLEMİN LATERİTİK BİR NİKEL CEVHERİNİN
ASİT LİÇİ DAVRANIMI ÜZERİNE OLAN ETKİSİNİN
İNCELENMESİ**

**INVESTIGATION ON EFFECT OF THERMAL
PRETREATMENT ON ACID LEACHING BEHAVIOUR OF
A LATERITIC NICKEL ORE**

YUNUS EMRE ÇAVDAR

DR. ÖĞR. ÜYESİ AYŞE ÜÇYILDIZ

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı için Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

ÖZET

ISIL ÖNİŞLEMİN LATERİTİK BİR NİKEL CEVHERİNİN ASİT LİÇİ DAVRANIMI ÜZERİNE OLAN ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Yunus Emre ÇAVDAR

Yüksek Lisans, MADEN MÜHENDİSLİĞİ Bölümü

Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Ayşe ÜÇYILDIZ

Haziran 2024, 79 sayfa

Bu tez çalışmasında, Gördes (Manisa/Türkiye) lateritik nikel cevherinin farklı sıcaklıklarda yapılan ısıl önışlemleri takiben sitrik asit çözeltilerindeki liç davranımı incelenmiştir. İlk olarak, cevher numunesi kimyasal ve mineralojik olarak tanımlanmış ve çalışılan cevherin %0,633 Ni, %0,034 Co, %15,46 Fe, %7,24 Ca ve %4,51 Mg içeren düşük tenörlü lateritik bir nikel cevheri olduğu tespit edilmiştir. Cevher numunesinin, kuvars, dolomit, götit, hematit, simektit ve kalsit olmak üzere altı ana mineral ile daha az miktarlardaki serpantin ve asbolan minerallerinden oluştuğu, numune içindeki nikelin de götit, simektit ve asbolan ile ilişkili olduğu belirlenmiştir. Gerçekleştirilen TG/DTA analizi yardımıyla liç öncesi cevher numunesine uygulanacak ısıl önışlem sıcaklıkları olarak 350°C ve 900°C seçilmiştir.

Farklı sitrik asit derişimleri (0,25 M, 0,5 M, 1 M, 2 M, 4 M) ile farklı liç sıcaklıklarında (25°C, 45°C, 65°C, 85°C), sabit %10 katı oranında ve 60 dakika sabit liç süresince atmosferik koşullarda gerçekleştirilen karıştırmalı sitrik asit liç deneyleri sonrasında ısıtılmamış (orijinal) numune, 350°C’de ısıl önışlemden geçirilmiş numune ve 900°C’de ısıl önışlemden geçirilmiş numunenin bileşiminde bulunan nikel, kobalt, demir, kalsiyum ve magnezyumun çözünme oranları ve liç davranımları yapılan kimyasal analizler ve

XRD analizleri ile ortaya konulmuştur. Isıtılmamış ve 350°C ile 900°C'de ısıl önişlemeden geçirilmiş numunelerde bulunan nikelin çözünme oranlarının, genel olarak, sitrik asit derişimi ve liç sıcaklığının artışı ile arttığı gözlenmiştir. Isıtılmamış numune ile 900°C'de ısıl önişlemeden geçirilmiş numuneye kıyasla, en yüksek nikel çözünme oranı değerlerine 350°C'de ısıl önişlemeden geçirilmiş numunenin liç edilmesi sonrasında ulaşılmıştır. Ulaşılan en yüksek nikel çözünme oranı olan %47,4 değeri, 350°C'de ısıl önişlemeden geçirilmiş numunenin 85°C liç sıcaklığı, 4 M sitrik asit derişimi, 60 dakika liç süresi ve %10 katı oranı koşullarında liç edilmesi sonrasında elde edilmiştir. Nikel ile kobaltın çözünme davranımlarının oldukça benzer olduğu belirlenmiş olup en yüksek Co çözünme oranına (%67,6) yine 350°C'de ısıl önişlemeden geçirilmiş numunenin 85°C liç sıcaklığı, 4 M sitrik asit derişimi, 60 dakika liç süresi ve %10 katı oranı koşullarında liç edilmesi sonrasında ulaşılmıştır.

Cevher numunesindeki ana bileşen olan Fe'nin çözünme oranları, Ni ve Co çözünme oranları dikkate alındığında oldukça düşük değerlerde kalmış, bu durum da sitrik asitin Fe'ye karşı Ni ve Co'yu daha seçimli olarak çözdüğünü göstermiştir. Diğer taraftan, ulaşılan çözünme oranları, ısıl önişlem uygulamasının çözünme seçimliliğini olumsuz yönde etkilediğini de ortaya koymuştur. Numune bileşiminde bulunan ve esas olarak sitrik asit çözeltilerinde kolaylıkla çözünebilen dolomit ve kalsitten kaynaklanan Ca ve Mg'nin çözünme davranımları benzer olup 1 M ve daha yüksek sitrik asit derişimlerinde >%90 Ca ve >%70 Mg çözünme oranı değerlerine 45°C ve üzerindeki liç sıcaklıklarında ulaşılmıştır.

Son olarak, seçilen bir yüklü liç çözeltilisinden nikelin kazanımına yönelik bir ön deneme gerçekleştirilmiş ve Gördes lateritik nikel cevherinin değerlendirilmesinde sitrik asit liçinin kullanımı üzerine önerilerde bulunulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Lateritik nikel cevheri. Isıl önişlem. Sitrik asit liçi. Götit. Hematit.

ABSTRACT

INVESTIGATION ON EFFECT OF THERMAL PRETREATMENT ON ACID LEACHING BEHAVIOUR OF A LATERITIC NICKEL ORE

Yunus Emre ÇAVDAR

Master of Science, Department of MINING ENGINEERING

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Ayşe ÜÇYILDIZ

June 2024, 79 pages

In this thesis, the leaching behavior of Gördes (Manisa/Turkey) lateritic nickel ore in citric acid solutions following thermal pre-treatments at different temperatures was investigated. Initially, the ore sample was chemically and mineralogically characterized, and it was determined that the ore under study is a low-grade lateritic nickel ore containing 0.633% Ni, 0.034% Co, 15.46% Fe, 7.24% Ca, and 4.51% Mg. The ore sample was found to be composed of six main minerals as; quartz, dolomite, goethite, hematite, smectite, and calcite, along with smaller amounts of serpentine and asbolane minerals. It was also identified that the nickel in the sample is associated with goethite, smectite, and asbolane. Based on TG/DTA analysis, thermal pre-treatment temperatures of 350°C and 900°C were chosen to be applied before leaching of the ore sample.

Following agitated citric acid leaching experiments performed under atmospheric conditions at constant 60-minute leaching time and 10% solids ratio, using different citric acid concentrations (0.25 M, 0.5 M, 1 M, 2 M, 4 M) at different leaching temperatures (25°C, 45°C, 65°C, 85°C), the dissolution ratios and leaching behaviors of nickel, cobalt, iron, calcium, and magnesium in the compositions of the unheated (original) ore sample, the sample thermally pre-treated at 350°C, and the sample thermally pre-treated at 900°C

were determined through chemical analyses and XRD analyses. It was observed that the dissolution ratios of nickel in the unheated samples and samples thermally pre-treated at 350°C and 900°C generally increased with increasing citric acid concentration and leaching temperature. Compared to the unheated sample and the sample thermally pre-treated at 900°C, the highest nickel dissolution rate was achieved after leaching the sample pre-treated at 350°C. The maximum nickel dissolution rate of 47.4% was obtained by leaching the sample pre-treated at 350°C, under the conditions of 85°C leaching temperature, 4 M citric acid concentration, 60 minutes leaching duration, and 10% solid ratio. The dissolution behaviors of nickel and cobalt were found to be quite similar, with the highest cobalt dissolution rate (67.6%) also being achieved under the conditions of 85°C leaching temperature, 4 M citric acid concentration, 60 minutes leaching duration, and 10% solid ratio for the sample pre-treated at 350°C.

The dissolution ratios of Fe, the main component in the ore sample, remained considerably lower compared with those of Ni and Co, indicating that citric acid selectively dissolved Ni and Co over Fe. On the other hand, the obtained dissolution ratios revealed that thermal pre-treatment negatively affected the dissolution selectivity. The dissolution behaviors of Ca and Mg present in the sample composition, primarily originating from dolomite and calcite that are easily soluble in citric acid solutions, were similar. >90% Ca and >70% Mg dissolution ratios were achieved at citric acid concentrations of 1 M and higher, at leaching temperatures of 45°C and above.

Finally, a pre-test was conducted to recover nickel from a selected pregnant leach solution and recommendations were provided regarding the utilization of citric acid leaching in the processing of Gördes lateritic nickel ore.

Keywords: Lateritic nickel ore. Thermal pretreatment. Citric acid leaching. Goethite. Hematite.

TEŞEKKÜR

Yönlendirmeleri ve desteğiyle bu çalışmanın yapılp tezin ortaya çıkarılmasında çok büyük bir pay sahibi olan, tezin her aşamasında değerli bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan, bana rehberlik eden ve sürekli destek veren, kendisini tanımaktan ve birlikte çalışmaktan çok büyük keyif aldığım danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Ayşe ÜÇYILDIZ'a sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Çok değerli zamanlarını ayırıp, tez savunma jürimde yer almayı kabul edip büyük bir emekle çalışmamı okuyup çok değerli fikirlerini benimle paylaşan değerli hocalarım, Prof. Dr. Abdullah OBUT'a, Doç. Dr. Özgür ÖZCAN'a, Doç. Dr. Deniz ALTUN'a ve Dr. Öğr. Üyesi İlhan EHSANİ'ye teşekkür ediyorum.

Çalışmam boyunca laboratuvarlarından ve imkanlarından faydalandığım Hacettepe Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü ve akademisyenleri ile İstanbul Teknik Üniversitesi Cevher Hazırlama Mühendisliği Bölümü ve akademisyenlerine, ayrıca lisans eğitimimden başlayıp bugüne kadar değerli bilgilerini benimle paylaşıp gelişimimde katkısı olan Prof. Dr. Oktay CELEP'e teşekkür ediyorum.

Bu çalışma kapsamında kullanılan cevher numunesinin teminini sağlayan Meta Nikel Kobalt Madencilik Sanayi ve Ticaret A.Ş.'ye, Dr. Büşya ÖZSOY DUMAN'a ve Ezgi KAYA'ya, SEM ve FTIR analizlerinde desteğini esirgemeyen Doç. Dr. H. Evren ÇUBUKÇU'ya, XRD analizlerindeki yardımlarından ötürü Prof. Dr. Abidin TEMEL'e ve Gülay KILINÇ'a teşekkür ediyorum.

Sosyal hayatımda ne zaman ihtiyacım olsa yardımına koşup beni destekleyen, verdiğim her kararında fikirlerini benimle paylaşan çok değerli dostlarım Hakan SAKARYA'ya, Aslıhan ÖZTÜRK SAKARYA'ya, Halil OÇAK'a, Elif B. OÇAK'a, Ceren ÇAĞLAROĞLU'na ve Gökçe CEYLAN'a minnettarım.

Doğduğum günden bugüne gelene kadar verdiğim her kararda sorgulamadan bana destek olan, attığım her adımda desteklerini hissettiğim değerli babam İsmail ÇAVDAR ve annem Neslihan ÇAVDAR'a sonsuz şükranlarımı sunuyorum.

Son olarak, hem akademik hayatımda hem de sosyal hayatımda yanımda duran, verdiğim her kararda beni destekleyip daha emin adımlarla yürümemi sağlayan yol arkadaşım değerli eşim Sibel VURKUN ÇAVDAR'a sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Nikel ve Kobalt Hakkında Genel Bilgiler.....	3
2.2. Nikel ve Kobalt Mineralleri	6
2.3. Nikel Yatakları	6
2.3.1. Lateritik nikel yatakları.....	8
2.3.2. Sülfürlü nikel yatakları	8
2.4. Nikel Üretim Yöntemleri	9
2.5. Lateritik Nikel Cevherlerinden Nikel Kazanımı.....	9
2.5.1. Caron prosesi	10
2.5.2. Yüksek basınç asit liçi (YBAL).....	10
2.5.3. Atmosferik basınç altında asit liçi.....	11
2.6. Sitrik Asit Hakkında Genel Bilgiler.....	13
2.7. Lateritik Nikel Cevherlerinin Sitrik Asit Liçine İlişkin Çalışmalar.....	15
2.8. Tezin Konusu, Amaçları ve Hedefleri.....	24
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	26
3.1. Deney Numunelerinin Hazırlanması ve Tanımlanması	26
3.2. Liç Deneyleri	34
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	37
4.1. Isıl Önişlem Sıcaklığının Nikelin Liç Davranımı Üzerindeki Etkileri	37
4.2. Isıl Önişlem Sıcaklığının Kobaltın Liç Davranımı Üzerindeki Etkileri	39
4.3. Isıl Önişlem Sıcaklığının Demirin Liç Davranımı Üzerindeki Etkileri.....	42
4.4. Isıl Önişlem Sıcaklığının Kalsiyumun Liç Davranımı Üzerindeki Etkileri.....	44
4.5. Isıl Önişlem Sıcaklığının Magnezyumun Liç Davranımı Üzerindeki Etkileri	46

4.6. Isıl Önişlem Sıcaklığının Seçili Numune Bileşenlerinin Liç Davranımı Üzerine Olan Etkilerine İlişkin Toplu Değerlendirme	48
4.7. Yüklü Liç Çözeltisinden Kazanım Ön Çalışması.....	55
5. YORUM	58
6. KAYNAKLAR	60
EKLER	69
Ek-1 – Isıtılmamış numuneye ait SEM-EDS görüntüleri-analizleri.	69
Ek-2 – Tez Çalışması Orjinallik Raporu	78
ÖZGEÇMİŞ	79

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. 2023 AB kritiklik değerlendirmesi (Grohol ve Veeh, 2023).....	5
Şekil 2.2. Nikel yataklarının dünyadaki dağılımı (Eroğlu ve Akgök, 2018)	7
Şekil 2.3. Lateritik nikel cevherleri için uygulanabilecek yöntemler	9
Şekil 2.4. Caron prosesine ilişkin geliştirilmiş akım şeması.....	10
Şekil 2.5. YBAL prosesine ilişkin geliştirilmiş akım şeması	11
Şekil 2.6. Yığın liçi ve karıştırmalı liç proseslerine ilişkin geliştirilmiş akım şemaları	12
Şekil 2.7. Sitrik asitin yapısı (Siyah:C, Kırmızı:O, Gri:H) (McMurry ve Fay, 2012; Haynes, 2017)	14
Şekil 2.8. Sitrat türlerinin dağılımı (Mudunkotuwa ve Grassian, 2010).....	14
Şekil 2.9. Nikel türlerinin dağılımları (Li ve ark., 2016).....	15
Şekil 3.1. Isıtılmamış numunenin tane boyu dağılımı	26
Şekil 3.2. Isıtılmamış numunenin XRD deseni.....	28
Şekil 3.3. Isıtılmamış numunenin TG/DTA eğrileri.....	29
Şekil 3.4. Isıtılmamış numunenin FT-IR spektrumu.....	30
Şekil 3.5. 350°C’de ısıl önışlemden geçirilmiş numunenin XRD deseni.....	32
Şekil 3.6. 900°C’de ısıl önışlemden geçirilmiş numunenin XRD deseni.....	33
Şekil 3.7. Isıtılmamış numunenin kil fraksiyonlarının (havada kuru(N)-yeşil, etilen glikollü(G)-kırmızı ve ısıtılmış(F)-siyah) XRD desenleri	34
Şekil 3.8. Liç düzeneği	35
Şekil 3.9. Vakumlu filtrasyon düzeneği	36
Şekil 4.1. Sitrik asit derişimi ile liç sıcaklıklarının ısıtılmamış numune bileşimindeki nikelin çözünme oranı üzerine etkileri.....	37
Şekil 4.2. Sitrik asit derişimi ile liç sıcaklıklarının 350°C’de ısıl önışlemden geçirilmiş numune bileşimindeki nikelin çözünme oranı üzerine etkileri.....	38
Şekil 4.3. Sitrik asit derişimi ile liç sıcaklıklarının 900°C’de ısıl önışlemden geçirilmiş numune bileşimindeki nikelin çözünme oranı üzerine etkileri.....	38
Şekil 4.4. Sitrik asit derişimi ile liç sıcaklıklarının ısıtılmamış numune bileşimindeki kobaltın çözünme oranı üzerine etkileri.....	40
Şekil 4.5. Sitrik asit derişimi ile liç sıcaklıklarının 350°C’de ısıl önışlemden geçirilmiş numune bileşimindeki kobaltın çözünme oranı üzerine etkileri	40
Şekil 4.6. Sitrik asit derişimi ile liç sıcaklıklarının 900°C’de ısıl önışlemden geçirilmiş numune bileşimindeki kobaltın çözünme oranı üzerine etkileri	41
Şekil 4.7. Isıtılmamış numunenin liç edilmesi sırasında gözlenen nikel ve kobalt eşçözünme ilişkisi	42

Şekil 4.8. Sitrik asit derişimi ile liç sıcaklıklarının ısıtılmamış numune bileşimindeki demirin çözünmeye oranı üzerine etkileri.....	43
Şekil 4.9. Sitrik asit derişimi ile liç sıcaklıklarının 350°C’de ısılı önişlemde geçirilmiş numune bileşimindeki demirin çözünmeye oranı üzerine etkileri	43
Şekil 4.10. Sitrik asit derişimi ile liç sıcaklıklarının 900°C’de ısılı önişlemde geçirilmiş numune bileşimindeki demirin çözünmeye oranı üzerine etkileri	44
Şekil 4.11. Sitrik asit derişimi ile liç sıcaklıklarının ısıtılmamış numune bileşimindeki kalsiyumun çözünmeye oranı üzerine etkileri	45
Şekil 4.12. Sitrik asit derişimi ile liç sıcaklıklarının 350°C’de ısılı önişlemde geçirilmiş numune bileşimindeki kalsiyumun çözünmeye oranı üzerine etkileri.....	45
Şekil 4.13. Sitrik asit derişimi ile liç sıcaklıklarının 900°C’de ısılı önişlemde geçirilmiş numune bileşimindeki kalsiyumun çözünmeye oranı üzerine etkileri.....	46
Şekil 4.14. Sitrik asit derişimi ile liç sıcaklıklarının ısıtılmamış numune bileşimindeki magnezyumun çözünmeye oranı üzerine etkileri.....	47
Şekil 4.15. Sitrik asit derişimi ile liç sıcaklıklarının 350°C’de ısılı önişlemde geçirilmiş numune bileşimindeki magnezyumun çözünmeye oranı üzerine etkileri	47
Şekil 4.16. Sitrik asit derişimi ile liç sıcaklıklarının 900°C’de ısılı önişlemde geçirilmiş numune bileşimindeki magnezyumun çözünmeye oranı üzerine etkileri.....	48
Şekil 4.17. Isıtılmamış numune kullanılarak 85°C’de yapılan liç işlemleri sonrasında elde edilen çözünmeye oranları	49
Şekil 4.18. 350°C’de ısılı önişlemde geçirilmiş numune kullanılarak 85°C’de yapılan liç işlemleri sonrasında elde edilen çözünmeye oranları	50
Şekil 4.19. 900°C’de ısılı önişlemde geçirilmiş numune kullanılarak 85°C’de yapılan liç işlemleri sonrasında elde edilen çözünmeye oranları	50
Şekil 4.20. Demire karşı nikel ve kobalt çözünmeye seğıimliliği üzerine ısılı önişlemin etkisi (Çalışılan tüm sitrik asit derişimleri ve 85°C’de yapılan liç işlemleri için).....	51
Şekil 4.21. Demire karşı nikel ve kobalt çözünmeye seğıimliliği üzerine ısılı önişlemin etkisi (Çalışılan tüm sitrik asit derişimleri ve tüm liç sıcaklıkları için).....	52
Şekil 4.22. Isıtılmamış numunenin liçi sonrasında oluşan artığın XRD deseni.....	53
Şekil 4.23. 350°C’de ısılı önişlemde geçirilmiş numunenin liçi sonrasında oluşan artığın XRD deseni	54
Şekil 4.24. 900°C’de ısılı önişlemde geçirilmiş numunenin liçi sonrasında oluşan artığın XRD deseni	55
Şekil 4.25. Yüklü liç çözeltilisinin 400°C (kırmızı) ve 700°C (mavi) sıcaklıklarda kalsinasyonu sonrasında elde edilen katıların XRD desenleri	56

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Nikelin kullanım alanları (Statista, 2024).....	3
Çizelge 2.2. Bazı nikel ve kobalt mineralleri.....	6
Çizelge 3.1. Isıtılmamış numunenin kimyasal bileşimi.....	27
Çizelge 3.2. Çalışılan deneysel koşullar	35

1. GİRİŞ

En önemli kullanım alanları paslanmaz çelik, alaşım ve batarya endüstrileri olan nikel, endüstriyel anlamda oldukça önemli bir metaldir. Nikel, ticari olarak, sülfürlü ve oksitli (lateritik) olmak üzere oldukça farklı iki cevherden elde edilmektedir. Lateritik cevherler dünya nikel kaynaklarının %60-70'lik bir kısmını oluşturmalarına rağmen dünya nikel üretiminin yaklaşık olarak sadece yarısı lateritik cevherlerden yapılmaktadır. Ayrıca, dünya kobalt üretiminin %20-30'u da lateritik cevherlerden kaynaklanmaktadır.

Günümüzde, nikel metaline sürekli olarak artan talep ile birlikte gitgide azalan sülfürlü nikel cevheri rezervleri sebebiyle, oksitli formdaki kompleks ve düşük tenörlü lateritik nikel cevherlerine olan ilgi sürekli olarak artmaktadır. Ülkemizde kayda değer miktarda lateritik nikel cevher rezervleri bulunmakta ve ayrıca rezervleri halen detaylı olarak belirlenmemiş bir potansiyel de ülkemiz ekonomisine kazandırılmayı beklemektedir.

Lateritik cevherlerde nikel, ayrı bir nikel minerali olarak değil cevher bileşimindeki kil mineralleri ve/veya götit gibi minerallerin kristal yapısı içerisinde bulunmakta, bu durum da lateritik cevherlerin geleneksel cevher zenginleştirme yöntemleriyle işlenmesini güçleştirmektedir. Bunun sonucunda da lateritik cevherlerdeki nikelin (ve kobaltın) kazanımı için, direkt olarak ya da ön zenginleştirme veya ısıl ön işleme takiben, hidrometalurjik yöntemler kullanılmaktadır.

Çevresel açıdan zararlı olmayan, korozif olmayan, görece ucuz ve duraylı sitrik asitin bir liç ajanı olarak kullanımına yönelik ilgi sürekli olarak artmaktadır. Son yıllarda oldukça önem kazanmış olan lityum, kobalt ve nikel içeren kullanılmış lityum-iyon pillerden metallerin geri kazanımı işlemlerinde liç reaktifi olarak sitrik asitin kullanımına yönelik çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Buna karşın, lateritik nikel cevherlerindeki nikel ve kobalt değerlerinin sitrik asit kullanılarak liç edilmelerine yönelik dünya genelinde yapılmış literatürdeki çalışma sayısı diğer besleme malzemelerine kıyasla daha azdır.

Bu tez çalışması kapsamında, ilk aşamada, ülkemizde bulunan bir yataktan (Gördes/Manisa) temin edilen lateritik nikel cevher numunesi farklı yöntemler (XRD, TG/DTA ve FT-IR) kullanılarak tanımlanmış ve ısıl davranımı belirlenmiştir. Daha sonra,

ısıtılmamış numune ile iki farklı sıcaklıkta (350°C ve 900°C) ısıl önışlemeden geçirilmiş cevher numunelerin atmosferik koşullarda sitrik asit çözeltilerindeki çözüme davranımları, farklı deneysel koşullar altında, başta nikel olmak üzere kobalt, demir, kalsiyum ve magnezyum çözünmeleri göz önünde bulundurularak kıyaslamalı bir biçimde ortaya çıkarılmıştır. En son aşamada ise liç sonrası elde edilen yüklü liç çözeltilesindeki nikelin kazanımına yönelik olarak alternatif bir yöntem önerilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Nikel ve Kobalt Hakkında Genel Bilgiler

Yerkabuğunda en çok bulunan 24. element olan nikel, demir, oksijen, magnezyum ve silisyumdan sonra ağırlıkça en çok bulunan 5. elementtir (Crundwell ve ark., 2011). Ni sembolü ile gösterilen, 4. periyot 8B grubunda yer alan, atom numarası 28, atom kütlesi 58,70, yoğunluğu 8,925 g/cm³ ve erime sıcaklığı 1455°C olan nikel bir geçiş metalidir. Mohs sertliği 4'tür. Kristal yapısı yüzey merkezli kübik olup mükemmel sünekliğe sahiptir. Beyaz renkli ve parlak bir metal olan nikel, aşınmaya karşı dayanıklıdır. Oda sıcaklığında ferromanyetiktir. Fiziksel olarak önemli bazı nitelikler taşır. Örneğin, yumuşak olup tel ve levha haline getirilebilir. Yüksek sıcaklıklarda kırılma eğilimi gösteren mukavemetini, sıfırın altındaki sıcaklıklarda ise sünekliğini ve tokluğunu korur. Soğuk ve sıcak olarak kolaylıkla işlenebilir. Bu sebeple kaynak edilebilir olup talaşlı imalatı kolaydır (Caner, 1970).

Nikel, Çizelge 2.1.'de gösterildiği gibi çoğunlukla paslanmaz çelik endüstrisinde kullanılmaktadır. Ayrıca, son yıllarda elektrikli araçlar ve dolayısıyla bataryalarına olan talebin artması sebebiyle nikelin batarya sektöründeki kullanım oranı sürekli olarak artmaktadır (Hariyanto ve ark., 2023).

Çizelge 2.1. Nikelin kullanım alanları (Statista, 2024)

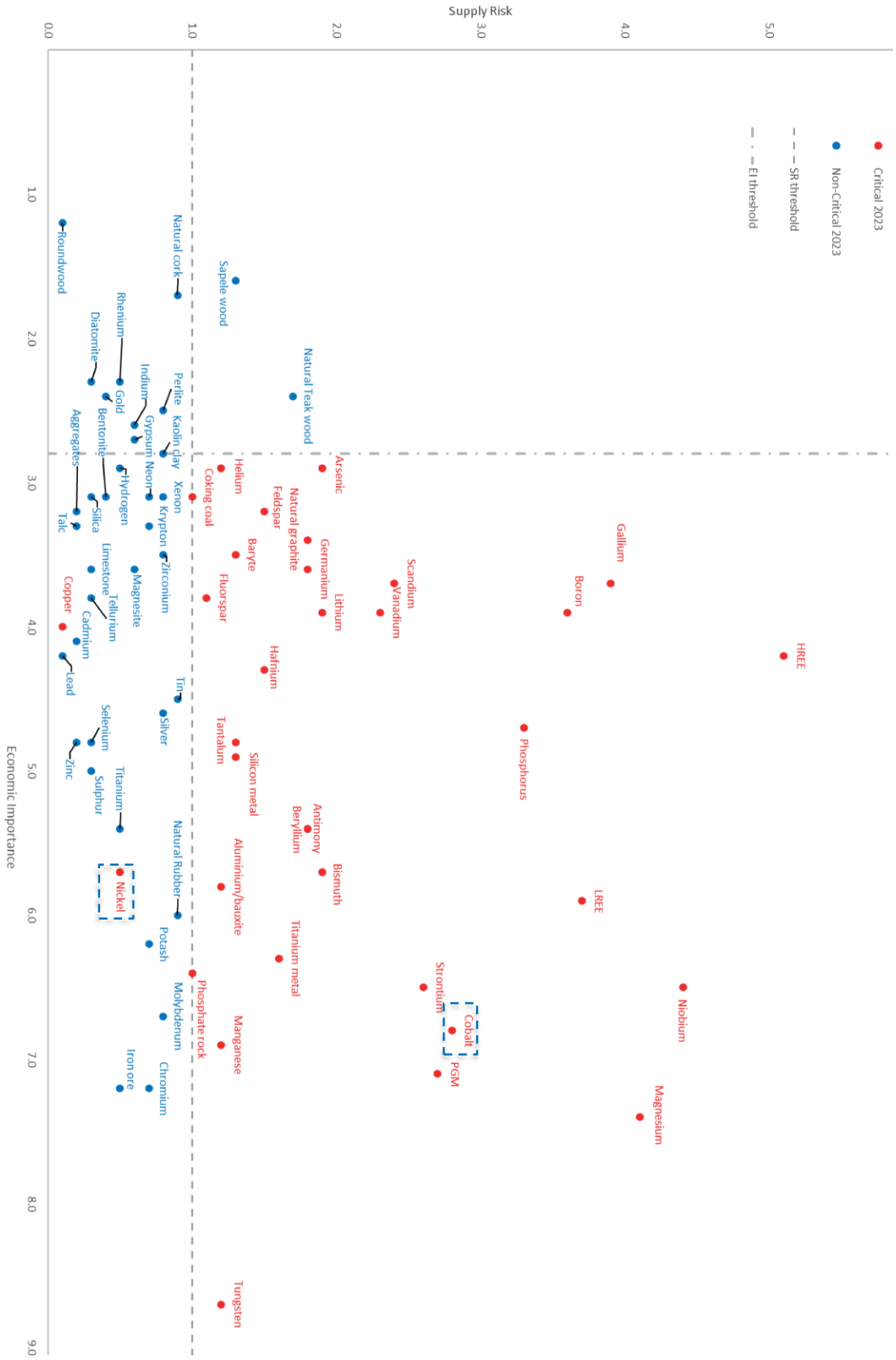
Kullanım alanı	Kullanım oranı (%)
Paslanmaz çelik	65
Bataryalar	15
Alaşım	8
Elektrokaplamalar	6
Özel çelikler	5
Diğer	1

Kobalt, yerkabuğunda 17,3 ppm miktarında bulunmakta olup (Rudnick ve Gao, 2013) bulunma oranına göre 33. Sıradaki elementtir (Cobalt Development Institute, 2016). Co sembolü ile gösterilen, 4. periyot 9. grupta yer alan, atom numarası 27, yoğunluğu 8,9 g/cm³, erime sıcaklığı 1495°C ve kaynama sıcaklığı 2870°C olan kobalt, dövülebilir

özelliğe sahip bir geçiş metalidir. Kobalt, endüstriyel ilerlemeyi ve düşük karbonlu geleceğin sağlanmasını mümkün kılan kritik bir hammadde olarak öne çıkmakta ve endüstri için vazgeçilmez bir rol oynamaktadır. Endüstride saf formuyla veya çeşitli alaşımlar halinde kullanılabilen kobalt, sanayinin gelişimine önemli katkılarda bulunmuştur (Arıkan, 2022).

Lityum-iyon piller, artan enerji talepleri ve çevresel hassasiyetler sebebiyle son yıllarda en yaygın olarak kullanılan enerji depolama cihazları haline gelmiştir. Nikel ve kobalt içeren lityum-iyon piller, yüksek enerji yoğunlukları ve depolama kapasiteleri sebebiyle enerji depolama sistemlerinde önemli bir rol oynamaktadır (Zhao ve ark., 2024). Nikel, lityum-iyon pillerde, pillerin enerji kapasitesini artırma ve üretim maliyetlerini dengeleme kabiliyeti nedeniyle kullanılmaktadır. Katot aktif madde üreticileri, nikel içeriğini ayarlayarak yüksek enerji yoğunluğu, uzun ömür ve düşük maliyetlerin dengeli bir kombinasyonunu sağlayan piller üretebilmektedirler. Nikel, geniş kullanım alanı ve bolluğu sebebiyle sürdürülebilir ve ekonomik pil teknolojilerinin geliştirilmesinde önemli bir malzeme olarak öne çıkmaktadır. Lityum-iyon pillerde katot bölgesinde bulunan kobalt ise pilin sağlamlığını arttırmakta, daha yüksek enerji depolama kapasitesine olanak tanımakta ve pilin ömrünü uzatmaktadır. Ayrıca, şarj ve deşarj süreçlerinde pilin bütünlüğünü koruyarak aşırı ısınmanın önlenmesine yardımcı olup güvenilir bir enerji depolama sağlamaktadır (Altınay, 2024).

Ekonomik önem (EI) ve tedarik riski (SR) olmak üzere iki ana kritere göre belirlenen Avrupa Birliği Kritik Hammaddeler 2023 Yılı Sonuç Raporu'nda kobalt kritik hammaddeler ve nikel de stratejik hammaddeler listesinde yer almıştır (Şekil 2.1.) (Grohol ve Veeh, 2023).



Şekil 2.1. 2023 AB kritiklik değerlendirmesi (Grohol ve Veeh, 2023)

2.2. Nikel ve Kobalt Mineralleri

Nikel, cevher yataklarında genellikle iki şekilde oluşmaktadır. Bunlardan birisi, nikelin silikat veya oksit formunda olduğu lateritik yataklardır. Lateritik yataklardaki nikel mineralleri nikelli götitler ve bazı kil mineralleridir. İkinci tip yataklar ise nikel sülfür minerallerini içeren sülfürlü yataklardır. Bu tip cevherler yerkabuğunun derinliklerindeki kayalarda bulunurlar. Bu cevherlerde nikel çoğunlukla pentlandit, $(Ni,Fe)_9S_8$, minerali içerisinde bulunur. Lateritik ve sülfürlü nikel cevherleri fiziksel, kimyasal ve mineralojik olarak farklılıklar gösterir. Buna bağlı olarak bu cevherlerden nikel kazanımı da birbirinden farklıdır (Çoban, 2014). Sülfürlü ve lateritik nikel cevherlerinde bulunan nikel mineralleri Çizelge 2.2.'de verilmektedir.

Çizelge 2.2. Bazı nikel ve kobalt mineralleri

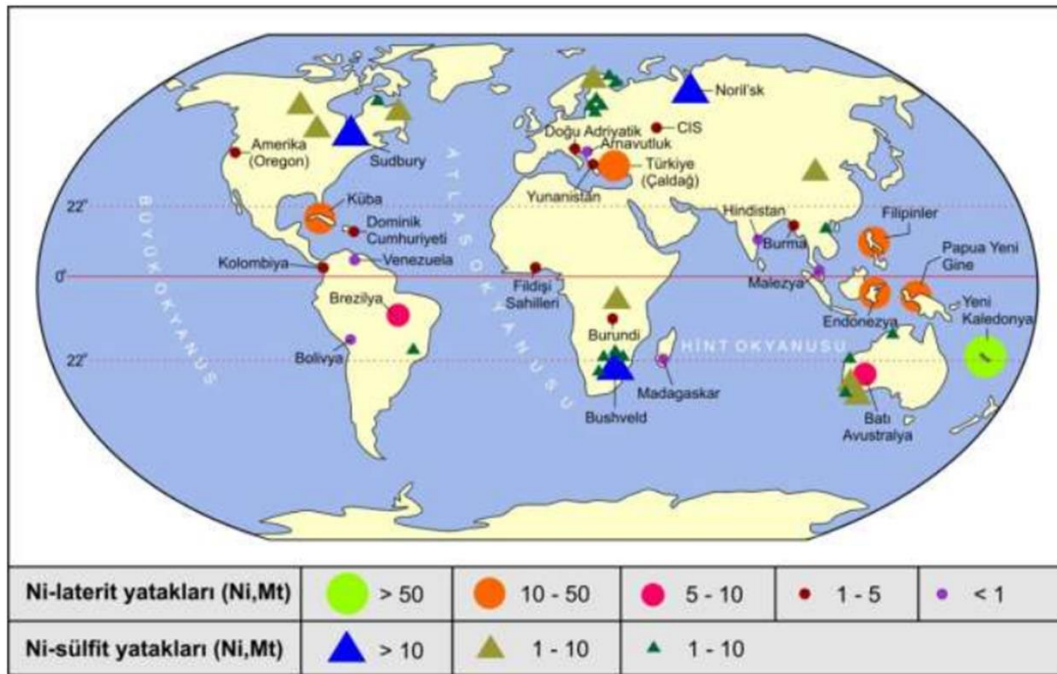
Mineral(Kaynak) Adı	Mineral Formülü
Pentlandit	$(Ni,Fe)_9S_8$
Millerit	NiS
Heazlewoodit	Ni_3S_2
Linnaeit	$Co^{2+}Co^{3+}_2S_4$
Polidimit	$Ni^{2+}Ni^{3+}_2S_4$
Violarit	$FeNi_2S_4$
Siegenit	$CoNi_2S_4$
Nikelin	$NiAs$
Maucherit	$Ni_{11}As_8$
Rammelsbergit	$NiAs_2$
Gersdorffit	$NiAsS$
Annabergit	$Ni_3As_2O_8 \cdot 8H_2O$
Breithauptit	$NiSb$
Kil mineralleri (Ni içeren)	
Götit (Ni içeren)	$FeO(OH)$
Asbolan	$Mn^{4+}(O,OH)_2 \cdot (Co,Ni,Mg,Ca)_x(OH)_{2x} \cdot nH_2O$

2.3. Nikel Yatakları

Nikel, yaygın olarak sülfürlü ve lateritik olmak üzere iki ana cevher tipinde bulunur. Sülfürlü cevherler tipik olarak volkanik veya hidrotermal aktiviteler sonucu gelişirler ve

genellikle bakır, kobalt, altın ve platin grubu metaller ile beraber oluşurlar (Naldrett, 2002). Lateritik cevherler ise ultramafik kayaların aşırı bozunmasının sonucu olarak yüzeye yakın alanlarda oluşurlar (Elias, 2002).

Dünyada metal nikel rezervlerinin toplamı 78 milyon ton olup görünür ve muhtemel rezervlerin toplamı ise 130 milyon tondur. Bu rezervin yaklaşık %40'ı sülfürlü yataklarda bulunurken %60'ı lateritik yataklarda bulunmaktadır. Tespit edilen önemli nikel yatakları; Avustralya, Brezilya, Rusya, Yeni Kaledonya Adaları, Küba, Filipinler ve Endonezya'da bulunmaktadır (Eroğlu ve Akgök, 2018). Bilinen nikel yataklarının dünyadaki dağılımı Şekil 2.2.'de verilmiştir.



Şekil 2.2. Nikel yataklarının dünyadaki dağılımı (Eroğlu ve Akgök, 2018)

Ülkemizde tespit edilen nikel rezervlerinin 40 milyon ton olduğu bilinmektedir. Bu rezervin yaklaşık 33 milyon ton kadarı Manisa'da bulunan Çaldağ yatağındadır. Bu yatağın ortalama Nikel tenörü yaklaşık olarak %1,14 olup metal içeriği yaklaşık 378000 tondur. Ayrıca bu yataкта ortalama %0,05 tenörlü kobalt bulunmaktadır. Ayrıca yine aynı bölgede Akhisar ve Gördes ilçeleri arasında bulunan yataқта %1'in altında nikel bulunmaktadır. Eskişehir ilinde bulunan Yunus Emre yatağında %1 ile %4 arasında değişen nikel ve %0,2 ile %0,3 arasında değişen kobalt tenörü tespit edilmiştir. Hatay ilinde bulunan Dört Yol nikel yatağı demir yönünden zengin olup (%25-35 yer yer %55-

63 Fe) %0,004-1,57 arasında değişen miktarlarda nikel tenörüne sahiptir. Bitlis-Pancarlı ve Tatvan-Pancarlı sahalarında ise sülfürlü nikel bakır yatakları bulunmaktadır. Tatvan-Pancarlı sahasında %2 ile %3 arasında değişen nikel tenörü ve %1,34 bakır tenörü bulunmaktadır. Bu yatağın mümkün rezervi 15500 ton iken %1 ile %4 arasında değişen nikel tenörüne sahip Bitlis-Pancarlı yatağının rezervinin yaklaşık olarak 120000 ton olduğu düşünölmektedir. Yine ölkemizde bulunan bir diğer sülfürlü nikel yatağı Bursa-Orhaneli-Yapköyde’de tespit edilmiştir. Bu yatağın nikel tenörü %1 ile %4 arasında değişmektedir (Eroğlu ve Akgök, 2018).

2.3.1. Lateritik nikel yatakları

Yarı tropikal ve tropikal iklimlerde, ultramafik kayaların ayrışması sonucu nikel zenginleşmesi oluşabilmektedir. Ana kaya içindeki silikatlarda ve sülfürlere de dağılmış olan nikel, yüzey yakınlarında hava koşullarının etkisiyle hidroksitler, limonit ve götit olarak birikirken daha derin katmanlarda silikatlarda (garniyerit) birikir. Lateritlerin tabanındaki, ana kayanın aşınmasıyla oluşan ince taneli bir kil olan saprolit içindeki serpantin açısından zengin bölgeler, yeraltı suyunun dolaşımını ve dolayısıyla nikel zenginleşmesi miktarını kısıtlayabilir. Bu durum aynı zamanda, cevherin gang minerallerinden serbestleşebilmesi için ince öğütme gerektirmesi sebebiyle zenginleştirme olanaklarını zorlaştırır (Bide ve ark., 2008). Tropik ve yarı tropik bölgelerde, lateritik cevherler oldukça yaygın olarak bulunur. Bunun nedeni, tropikal iklimlerde yaşanan yoğun yağış ve buna bağlı olarak hızla çürüyen bitki örtüsünün, yeraltı suyuna metalik elementleri çözebilen organik asitler ve karbondioksit sağlamasıdır (Everhart, 1971).

2.3.2. Sülfürlü nikel yatakları

Bilinen sülfürlü nikel yatakları ultrabazik ve bazik magmatik kayaların içerisinde yer almaktadır. Bu kayaçlar demir, bakır, nikel ve platin grubu metaller açısından zenginlik göstermektedir. Bu yataklar magmanın soğuması esnasında metallerin kükürtle birleşerek sülfürlü damlacıklar haline gelmeleri ile oluşurlar. Magmanın içerisinde oluşan bu sülfür damlacıkları silikatlı kısımlardan ayrılıp çökelerek nikel, bakır ve platin grubu metallerince zengin bir yatak oluştururlar (Onur, 2005).

2.4. Nikel Üretim Yöntemleri

Genel olarak sülfürlü cevherlerden nikel üretimi açık işletme veya yeraltı madenciliği ile yapılabilir. Ardından flotasyon ile zenginleştirilen konsantreden Nikel matı üretilip, üretilen matın rafine edilmesi ile saf metal elde edilir (Mudd, 2010).

Öte yandan lateritik cevherlerden nikel üretimi nispeten karmaşıktır. Lateritik yataklar geniş alanları ve ince bir zonda cevherleşmeleri nedeniyle çoğunlukla açık ocak yöntemi ile üretilir (Mudd, 2010). Devamında, üretilen cevherin zenginleştirilebilmesi için doğrudan kimyasal zenginleştirme uygulanabileceği gibi, fiziksel, kimyasal ve ısıl ön işlemler uygulanarak da zenginleştirilebilir.

2.5. Lateritik Nikel Cevherlerinden Nikel Kazanımı

Lateritik cevherlerde nikel, cevher içerisinde çok ince dağılmış olduğu için normal ekstraksiyon yöntemleri ile daha zor elde edilmektedir. Lateritik cevherlerden nikel kazanımı, cevherin içerdiği magnezyum oranı ve nikel/demir oranına göre hidrometalurjik, pirometalurjik ve hidrometalurjik-pirometalurjik yöntemlerin bir arada uygulanması olmak üzere 3 farklı yöntemle gerçekleştirilmektedir. Ayrıca cevherin doğal homojenitesi de yöntemi belirleyen bir unsurdur (Elias, 2002). Bu tip cevherlerin zenginleştirilebilmeleri için cevherin mineralojik özellikleri de önemli bir parametredir (Baştürkcü, 2016).

Günümüze saprolitik/garniyeritik tipteki lateritik cevherlerden nikel kazanımında pirometalurjik yöntemler, limonitik/simektitik (nontronitik) tipteki lateritik cevherlerden nikel kazanımında ise hidrometalurjik yöntemler kullanılmaktadır (Nasuh, 2014). Lateritik nikel cevherleri için uygulanabilecek yöntemler Şekil 2.3.'de verilmektedir.

Yüksek Basınç Asit Liçi	Caron Prosesi	Atmosferik Asit Liçi
<ul style="list-style-type: none">● Limonitik veya nontronitik cevherler (Düşük Mg ve Al içeriği)	<ul style="list-style-type: none">● Limonitik veya limonitik+saprolitik cevherler	<ul style="list-style-type: none">● Limonitik veya saprolitik cevherler
<ul style="list-style-type: none">● Asit Tüketimi: 200-500 kg/ton cevher	<ul style="list-style-type: none">● Yüksek üretim maliyeti	<ul style="list-style-type: none">● Asit Tüketimi: 700-1100 kg/ton cevher
<ul style="list-style-type: none">● Verim: >%92 Ni, >%90 Co	<ul style="list-style-type: none">● Verim: %60-80 Ni, %40-60 Co	<ul style="list-style-type: none">● Verim: %60-90 Ni, %20-50 Co

Şekil 2.3. Lateritik nikel cevherleri için uygulanabilecek yöntemler

2.5.1. Caron prosesi

Caron prosesi hem pirometalürjik hem de hidrometalürjik yöntemlerin bir arada kullanıldığı yoğun enerji tüketen bir prostir. Genellikle limonitik veya limonitik+saprolitik cevherlere uygulanır. Ancak %75 seviyelerinde düşük nikel kazanım verimi söz konusudur. Bu sebeple tesis bazında kullanımı limitlidir (Crundwell vd., 2011). Caron prosesinin genelleştirilmiş akım şeması Şekil 2.4.'te verilmiştir.



Şekil 2.4. Caron prosesine ilişkin genelleştirilmiş akım şeması

2.5.2. Yüksek basınç asit liçi (YBAL)

Yüksek basınç asit liçi (YBAL), Caron prosesi ile birlikte endüstriyel ölçekte yaygın olarak kullanılmaktadır. Caron prosesinde %20-50 oranında su içeren lateritik cevherin kurutulması ve ısıtılması işlemleri toplam enerji girdisinin neredeyse yarısını oluşturmaktayken YBAL prosesinde bu işlemler uygulanmamakta, ocaktan üretilen cevher doğrudan yüksek basınç asit liçine alınmaktadır (Blakey, 1994). Dolayısıyla, YBAL prosesi, Caron prosesine oranla, enerji tüketimi açısından çok daha avantajlıdır (Nasuh, 2014). Mevcut durumda Küba, Avustralya, Filipinler, Yeni Kaledonya,

Madagaskar ve Papua Yeni Gine’de YBAL prosesi ile üretim yapan tesisler (Taylor, 2013) ve ülkemizde Manisa-Gördes’de işletmeye alınan bir tesis bulunmaktadır. YBAL Prosesinin geliştirilmiş akım şeması Şekil 2.5.’te verilmiştir.



Şekil 2.5. YBAL prosesine ilişkin geliştirilmiş akım şeması

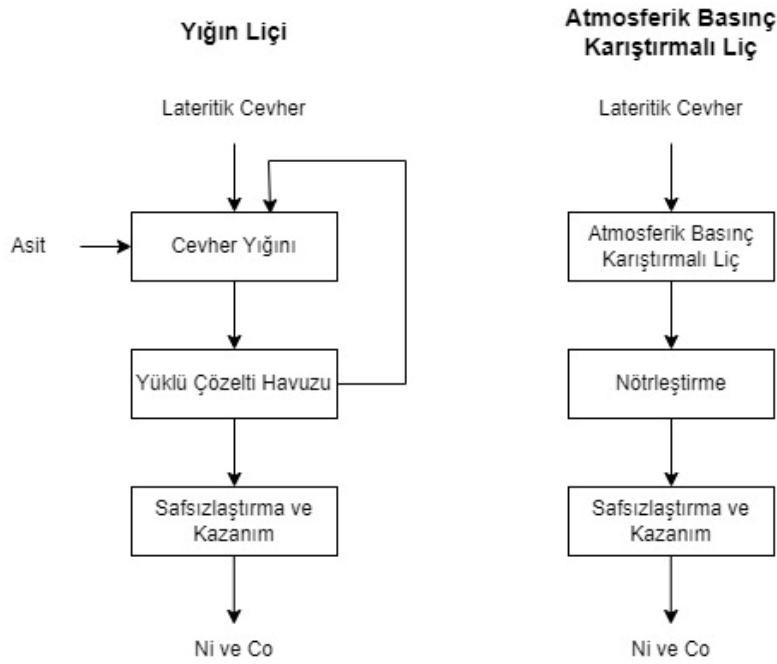
2.5.3. Atmosferik basınç altında asit liçi

Lateritik cevherlerin atmosferik basınçta liçi, yığın liçi ve karıştırmalı liçi olarak 2 grupta incelenebilir. Her iki yöntemde de atmosferik basınçta ve 105°C’ye kadar olan sıcaklıklarda organik veya inorganik asitlerde çözündürme yapılır (Mudd, 2010).

Lateritik nikel cevherlerine yığın liçi uygulaması geleneksel yığın liçi şeklindedir. Boyutu küçültülen cevher, geçirimsiz olarak hazırlanan bir yüzey üzerine 4-5 metre yükseklikte yığılır. Alanın geçirimsizliği kil ve jeomembran kullanılarak sağlanır. Sürecin devamında yığına sülfürik asit verilerek nikelin çözeltilmeye geçmesi sağlanır. Ardından çözeltilen bir havuzda toplanarak süreç kapalı sistem olarak devam ettirilir. Çözeltilen yeterli bir doygunluğa ulaştığında çözeltilen geri kazanım aşamasına geçilir. Yığın liçi prosesi,

YBAL prosesine oranla çok daha uzun süreler gerektirir. Ayrıca, nikel kazanım verimi de yine YBAL prosesine oranla daha düşüktür (Agatzini-Leonardou ve ark., 2009).

Karıştırmalı liçte ise öğütülmüş cevher karıştırıcı tanklarda asit ile çözündürülür. Hem karıştırma etkisi hem yüksek asit/cevher oranı hem de yığın liçi prosesine oranla daha ince öğütülmüş cevher kullanılması nedeniyle reaksiyon süresi daha kısadır (Mudd, 2010). Yığın liçi ve karıştırmalı liç proseslerine ilişkin genelleştirilmiş akım şeması Şekil 2.6.'da verilmektedir.



Şekil 2.6. Yığın liçi ve karıştırmalı liç proseslerine ilişkin genelleştirilmiş akım şemaları

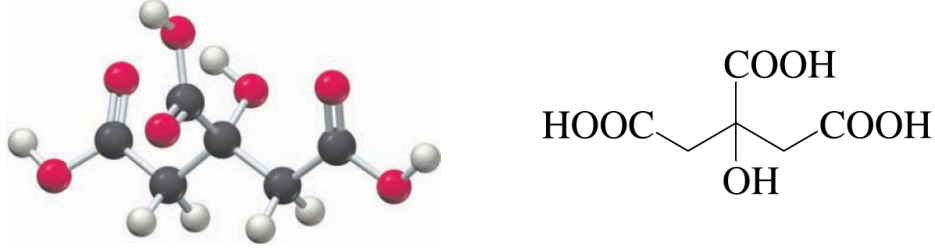
Lateritik nikel cevherlerine uygulanan atmosferik basınç liçi prosesi, yüksek ilk yatırım ve işletme maliyetlerine neden olan otoklav gerektirmediği için dikkat çekmektedir. Bu yöntem, yüksek düzeyde nikel ve kobalt kazanım verimliliği sağlar (%93 Ni, %91 Co) ve aynı zamanda %6'dan fazla magnezyum içeren saprolitik cevherlerin de değerlendirilmesine olanak tanır. Bu özellikleriyle atmosferik basınç liçi prosesi, endüstriyel açıdan avantajlı bir seçenek olarak öne çıkmaktadır. Curlook (2002) tarafından tasarlanan proste 80-100°C liç sıcaklığında %20 palpta katı oranında 900 kg H₂SO₄/ton cevher asit kullanılarak 1 saatlik liç sonunda %90'ın üzerinde verimlerle nikel ve kobalt kazanımı sağlanmıştır.

Atmosferik basınç altında yapılan asit liçi uygulamasının en büyük zorluğu, nikel ve kobalt ile birlikte yüksek miktarlarda demirin çözeltilmeye geçmesidir. Bu yöntemde, YBAL prosesine kıyasla, düşük sıcaklıklarda oluşan demir sülfatlar hidrolize olmazlar, bu da asit rejenerasyonunu engeller ve sonuç olarak asit tüketimini artırır. Bununla birlikte, atmosferik basınç asit liçi, daha uzun süreler boyunca aynı oranda liç verimi sağlayabilir. Çözeltilmeye geçen nikel ve kobalt dışındaki demir, alüminyum ve magnezyum gibi kirleticiler daha sonra bu elementlerin çöktürülmesi ve/veya nikel ve kobaltın çözeltilmeden ayrılması yoluyla giderilir, böylece nikel ve kobalt üretilir. (Mudd, 2010).

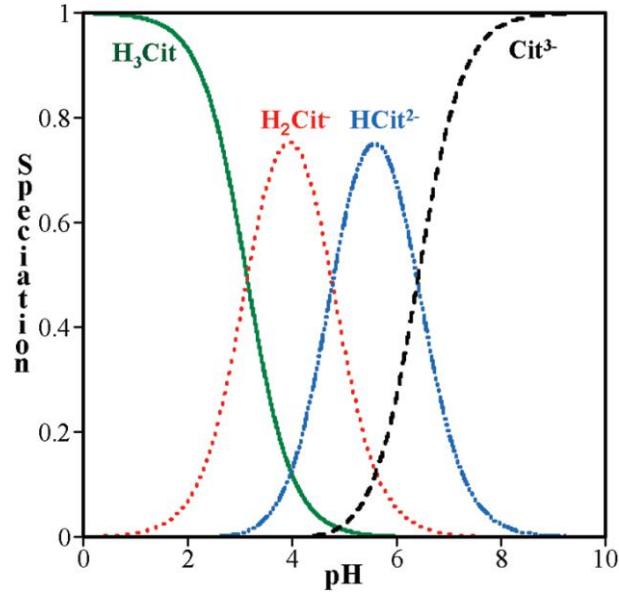
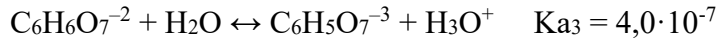
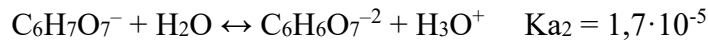
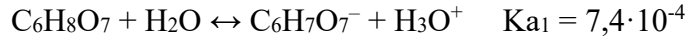
Atmosferik basınç altında gerçekleştirilen asit liçinin en belirgin zorluklarından biri, kobalt ekstraksiyon verimlerinin düşük olmasıdır. Bu durum, liç sıcaklığının YBAL prosesine kıyasla daha düşük olması nedeniyle ortaya çıkar. Bu durumda, kobaltın çözünmesi kinetik olarak zorlaştığından, nikelin aksine daha yavaş bir şekilde çözeltilmeye geçer. Bu sorunu çözmek için, liç sırasında çözeltilmeye sodyum metabisülfid ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) eklenmesi yöntemi denenmiştir ve kobaltın çözünme hızının artırılabilirdiği görülmüştür (Kopejtko, 2000).

2.6. Sitrik Asit Hakkında Genel Bilgiler

Özellikle turunçgiller ve diğer pek çok meyvede, bitkilerde ve hayvanlarda doğal olarak var olan, kokusuz, renksiz ve zayıf bir organik asit olan sitrik asit (2-hidroksi-1,2,3-propantrikarboksilik asit. $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$. Erime noktası: 153°C . Yoğunluk: $1,665 \text{ g/cm}^3$), aynı zamanda bir trikarboksilik asit olup yapısında (Şekil 2.7.) bulunan üç karboksil ($-\text{COOH}$) grubundaki üç proton su içinde aşağıdaki tepkimeler uyarınca kademeli bir biçimde iyonlaşmaktadır. İyonlaşabilir üç protonu belirtmek için kimyasal tepkimeler yazılırken kolaylık sağlamak amacıyla $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ yerine H_3Cit , $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7^-$ yerine H_2Cit^- , $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7^{2-}$ yerine HCit^{2-} ve $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ yerine Cit^{3-} ifadeleri kullanılabilirmekte olup pK_{a1} , pK_{a2} ve pK_{a3} değerleri sırasıyla 3,128, 4,761 ve 6,396'dır (Verhoff, 2005; Haynes, 2017). Yüksek pH değerlerinde hidroksil protonunun iyonlaşmasına ilişkin pK_{a4} değeri 14,4'tür (Silva ve ark., 2009). Farklı sitrat türlerinin pH'a bağlı olarak çözelti içindeki fraksiyonel miktarları Şekil 2.8.'de verilmektedir.



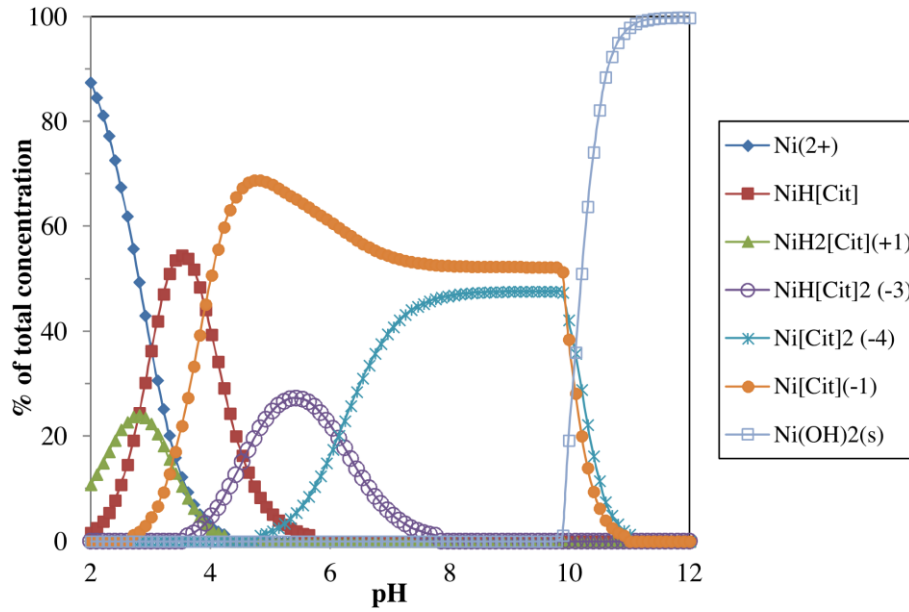
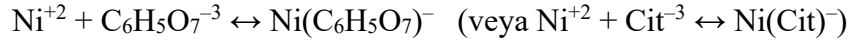
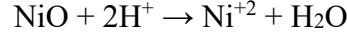
Şekil 2.7. Sitrik asitin yapısı (Siyah:C, Kırmızı:O, Gri:H) (McMurry ve Fay, 2012; Haynes, 2017)



Şekil 2.8. Sitrat türlerinin dağılımı (Mudunkotuwa ve Grassian, 2010)

Literatürde, sitrik asitin mineraller içindeki metalleri iki olası etki ile çözdüğü bildirilmiştir. Bunlar, sitrik asitten kaynaklanan proton ile mineral içindeki metalin yer değiştirerek metalin çözünmesi (asidoliz) ve sitrik asitten kaynaklanan farklı sitrat türleri ile çözünür metal kompleksleri/şelatları (kompleksoliz) oluşumudur (Tzeferis ve Agatzini-Leonardou, 1994; Brandl, 2001; McDonald ve Whittington, 2008; Simate ve ark., 2010; Astuti, 2015). Lateritik cevherler içinde bulunan nikel dikkate alındığında asidoliz ve örnek bir kompleksoliz tepkimesi aşağıda verilmektedir. Nikel ve sitrat içeren

çözelti içerisinde bulunan/oluşan nikel türlerinin pH'a bağlı olarak fraksiyonel miktarlarındaki değişim, molar Ni:Sitrat oranı=1:2,76 ve toplam Ni derişimi=5 mM olan bir çözelti için Şekil 2.9.'da verilmektedir.



Şekil 2.9. Nikel türlerinin dağılımları (Li ve ark., 2016)

2.7. Lateritik Nikel Cevherlerinin Sitrik Asit Liçine İlişkin Çalışmalar

Atmosferik basınç altında gerçekleştirilen sitrik asit liçini etkileyen birçok faktör vardır. Bu faktörler kısaca, asit miktarı, liç sıcaklığı, liç süresi, besleme katı oranı ve karıştırma hızı olarak özetlenebilir.

Kurşunoğlu ve Kaya (2015) tarafından yapılan çalışmada, %1,0805 Ni, %0,0493 Co, %21,916 Fe içeren Çaldağ cevheri kullanılarak atmosferik basınçta uygulanan karıştırmalı liç işleminde, kullanılan asit türü, liç süresi, liç sıcaklığı ve sitrik asit derişiminin metal çözünme oranlarına etkileri araştırılmıştır. İlk olarak 0,5 M derişimde oksalik asit, sitrik asit ve asetik asit ile 90°C sabit sıcaklıkta liç deneyleri yapılmıştır. Sitrik asit kullanılarak uygulanan liç işleminde, kobalt veriminin ilk 1 saat içerisinde %60,2 değerine yükselip daha sonra nispeten sabit kaldığı, nikel ve demir liç verimlerinin

ise liç süresindeki artış ile kademeli olarak arttığı görülmüştür. 6. saatte Ni için %48,2, Fe için ise %20,8 liç verimi elde edilmiştir. Aynı çalışmada, liç sıcaklığının çözünmeye olan etkisi de incelenmiştir. Bu deneylerde, 0,5 M sitrik asit çözeltisi ile hazırlanmış ve ağırlıkça %10 katı içeren palp, 1 saat boyunca farklı sıcaklıklarda liç işlemlerine tabi tutulmuştur. Deneyler sonucunda Ni, Co ve Fe'nin liç verimlerinin, liç sıcaklığı artışı ile arttığı görülmüştür. 90°C'de %60'tan fazla Co, %25'ten fazla Ni verimi elde edilmiştir.

Kurşunoğlu ve Kaya (2015), ayrıca, sitrik asit derişiminin çözünmeye olan etkisini de incelemiştir. Bu deneylerde, ağırlıkça %10 katı içeren farklı derişimlerdeki sitrik asit çözeltileri ile 1 saat boyunca 90°C sıcaklıkta liç işlemleri uygulanmıştır. Yapılan çalışma ile 1,25 M sitrik asit derişiminde Ni ve Co için, sırasıyla, %34 ve %70,4 değerlerinde liç verimleri elde edilmiştir.

Astuti ve ark. (2016a) tarafından yapılan çalışmada Endonezyada bulunan ve %36,30 SiO₂, %21,64 Fe, %1,76 Ni, %0,06 Co, %8,44 Mg, %0,43 Mn, %1,07 Cr ve %2,04 Al içeren Sulawesi Adası cevheri ile %34 SiO₂, %22,77 Fe, %1,28 Ni, %0,05 Co, %11,18 Mg, %0,34 Mn, %1,18 Cr ve %1,31 Al içeren Halmahera adası cevheri kullanılarak sitrik asit ile atmosferik basınç altında karıştırmalı liç deneyleri uygulanmıştır. Yapılan çalışmada liç sıcaklığının, sitrik asit derişiminin ve tane boyunun çözünme oranlarına etkileri incelenmiştir. İlk olarak -75 µm tane boyunda numune ve 1 M'lık sitrik asit çözeltisi ile hazırlanan, ağırlıkça %20 katı içeren palp, farklı sıcaklıklarda 15 gün boyunca liç işlemine tabi tutulmuştur. Yapılan çalışmada, ilk 24 saatte her iki numunenin liç verimlerinin de sıcaklık artışı ile arttığı görülmüş; ancak sıcaklığın 40°C'den 60°C'ye artırılması ile verimlerde kayda değer bir artış gözlenmemiştir. Bu nedenle çalışmanın diğer kısımları 40°C liç sıcaklığında yapılmıştır. 15 günlük liç sonrasında ~%80 nikel çözünme verimi elde edilmiştir. Aynı çalışmada sitrik asit derişiminin çözünmeye etkisi de incelenmiştir. Bu deneylerde, -75 µm tane boyunda numune ile hazırlanmış, %20 oranında katı içeren farklı derişimlerdeki sitrik asit çözeltileri ile 15 gün boyunca 40°C sıcaklıkta liç işlemleri uygulanmıştır. Yapılan çalışma ile 1 M sitrik asit derişiminde 15 günlük liç süresi sonunda Sulawesi adası cevherinden %79 Ni verimi, Halmahera adası cevherinden ise %68 Ni verimi elde edilmiştir.

Astuti ve ark. (2016a) tarafından, ayrıca, tane boyunun çözünmeye etkisi de incelenmiştir. Bu deneylerde, -75 µm, +75-150 µm, +212-355 µm ve +355-850 µm tane boyu

aralıklarındaki numuneler, ağırlıkça %20 katı içeren 1 M derişiminde sitrik asit çözeltileri ile 15 gün boyunca 40°C sıcaklıkta liç işlemine tabi tutulmuştur. Yapılan çalışma ile +212-355 µm tane boyu aralığındaki numuneler ile 15 günlük liç süresi sonunda Sulawesi adası cevherinden %96 Ni verimi, Halmahera adası cevherinden ise %73 Ni verimi elde edilmiştir.

Astuti ve ark. (2016b) tarafından aynı cevherlerle yapılan bir diğer çalışmada ise sitrik asit ve farklı inorganik asitler (sülfürik asit, nitrik asit, hidroklorik asit) kullanılarak atmosferik basınç altında, çalkalamalı (200 rpm) liç deneyleri gerçekleştirilmiştir. -75 µm tane boyunda numune ile, 1 M sitrik asit derişiminde, %20 katı oranında ve 30°C liç sıcaklığında gerçekleştirilen 15 günlük liç işlemi sonucunda Sulawesi adası cevherinden %72, Halmahera adası cevherinden ise %44 Ni çözünme verimleri elde edilmiştir.

Yunita ve Mubarak (2021) tarafından yapılan çalışmada Endonezya-Pomalaa bölgesinden temin edilen saprolitik ve limonitik karakterdeki cevherlerin (saprolitik cevher: %2,02 NiO, %9,3 Fe₂O₃, %32,86 MgO, %0,02 Co₃O₄; limonitik cevher: %1,98 NiO, %48,44 Fe₂O₃, %5,4 MgO, %0,155 Co₃O₄) atmosferik basınç altında karıştırmalı liç ile sitrik asit ve sitrik asit-sülfürik asit karışımı içerisindeki çözünürlüğü araştırılmıştır. Ağırlıkça %5 katı içeren palp 0,5 M, 1 M ve 2 M'lık sitrik asit çözeltisi ile 95°C sıcaklıkta, 480 dakika boyunca liç işlemine tabi tutulmuştur. Yapılan çalışmada, liç süresi ve asit derişimi artışı ile nikel çözünme oranının arttığı görülmüştür. Özellikle, 1 M ve 2 M asit derişimlerinde çözünme kinetiğinin hızlandığı gözlenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda saprolitik cevherde ~%90 nikel çözünme verimlerine ulaşılmıştır.

Tzeferis ve Agatzini-Leonardou (1994) tarafından yapılan bir çalışmada, Kastoria-Yunanistan bölgesi lateritik cevheri (%4,23 Ni içeren garniyeritik cevher) ve Litharakia-Yunanistan bölgesi lateritik cevheri (%0,73 Ni içeren düşük tenörlü hematitik cevher) atmosferik basınç altında, farklı sıcaklık, asit derişimi ve liç sürelerinde, farklı tipte organik asitler ve bu asitlerin sülfürik asit ile değişen oranlarda karışımı ile elde edilmiş çözeltilerde liç işlemlerine tabi tutulmuştur. Kastoria cevheri ile 0,5 M sitrik asit derişiminde, %10 palp yoğunluğunda, 30°C'lik liç sıcaklığı uygulanarak 40 gün süresince gerçekleştirilen liç işlemi sonucunda %57,5 Ni çözünme verimi elde edilmiştir. Çalışmada ayrıca Litharakia cevheri, farklı derişimlerde sitrik asit ve %10 katı içeren palp ile, 30°C sıcaklıkta, 50 gün boyunca atmosferik basınç altında karıştırmalı liç deneylerine

tabi tutulmuş ve 0,1 M, 0,2 M, 0,3 M, 0,4 M ve 0,5 M derişimlerinde sitrik asit içeren çözeltiler ile liç işlemleri sonucunda, sırasıyla, %23,1 Ni, %29,4 Ni, %38 Ni, %40,1 Ni ve %52 Ni verimi değerleri elde edilmiştir.

Nasab ve ark. (2020) tarafından yapılan bir çalışmada, İran-Sarbisheh bölgesinden temin edilen ve %1,74 Ni, %0,14 Co, %40,83 Fe içeren bir lateritik cevhere farklı türde organik asitler ile liç işlemi uygulanarak nikel ve kobaltın çözünme davranımı araştırılmıştır. Yapılan çalışmada numune 3,5 M'lık sitrik asit çözeltisi ile, %20 katı oranında, 60°C sıcaklıkta, 2 saat boyunca liç işlemine tabi tutularak %9,58 Ni verimi elde edilmiştir. Aynı çalışmada, cevher liç işleminden önce 500°C sıcaklıkta kalsine edildiğinde Ni çözünme veriminin %11,17'ye çıktığı gözlenmiştir.

Aryanhi ve Jayanti (2020) tarafından yapılan çalışmada, Endonezya-Morowali bölgesinden alınan %5,15 Ni, %84,19 Fe içeren limonitik tipteki cevher kullanılarak atmosferik basınçta asit liçi deneyleri yapılmıştır. Deneyler, 70°C sıcaklıkta, 500 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Çalışmada sitrik asit derişimi ile liç süresinin liç verimine etkileri incelenmiştir. Nihai olarak, 2 M sitrik asit çözeltisi ile 120 dakika liç süresince yapılan deney sonucunda 1197,5 ppm nikel çözünmesi gerçekleşmiştir.

Wanta ve ark. (2017) tarafından yapılan çalışmada, Endonezya'nın Güneydoğu Sulawesi Eyaleti, Pomalaa bölgesinden alınan %2,73 Ni içeren limonitik tipteki cevher kullanılarak tane boyunun liç verimine etkisi incelenmiştir. Cevher yaklaşık %15 katı oranında, 85°C sıcaklıkta, 0,1 M sitrik asit kullanılarak 2 saat süresince liç işlemine tabi tutulmuş ve 75 µm tane boyunda numune ile yaklaşık olarak %12 nikel çözünmesi elde edilmiştir.

Mubarok ve ark. (2011) tarafından yapılan çalışmada, Endonezya'nın Güneydoğu Sulawesi Eyaleti, Pomalaa bölgesinden temin edilen limonitik ve saprolitik karakterdeki cevherler kullanılarak farklı organik asitlerde (sitrik asit, oksalik asit, laktik asit, asetik asit) çözünme verimleri incelenmiştir. 1 M sitrik asit derişimi, 180 rpm çalkalama hızı, ve %5 katı oranı koşullarında, 28 günlük liç süresi sonucunda Ni çözünme verimleri limonitik ve saptolitik cevherler için, sırasıyla, %25 ve %55 olarak elde edilmiştir. Saprolitik cevher ile yapılan çalışmada 21 gün sonunda sitrik asit ile %90'ın üzerinde verime ulaşılmıştır.

Wanta ve ark. (2022) tarafından yapılan çalışmada, Endonezya'nın Güneydoğu Sulawesi Eyaleti, Pomalaa bölgesinden alınan, %2,73 Ni içeren cevher kullanılarak, liç sıcaklığı ve tane boyunun liç verimine etkileri araştırılmıştır. Çalışmada 0,1 M sitrik asit ile %20 katı oranında cevher kullanılarak farklı sıcaklıklarda (30°C, 60°C, 85°C) ve farklı tane boyu aralıklarında (-250+210 µm, -150+125 µm, -75 µm), 2 saatlik sürede, atmosferik basınç altında karıştırmalı liç işlemi uygulanmış ve -75 µm tane boyunda, 85°C sıcaklıkta ~%12 oranında nikel çözünmesi elde edilmiştir.

Chaerun ve ark. (2017) tarafından, organik asit biyojenerasyonu ve limonitik ile saprolitik tipteki lateritik cevherler kullanılarak dolaylı biyoliç (biyoliç esnasında organizmalar tarafından üretilen organik asitler kullanılarak) çalışmaları yapılmıştır. Çalışmada tane boyu (-250+177 µm, -177+149 µm, -149+75 µm), sıcaklık (25°C, 65°C, 95°C) ve katı oranının (saprolitik cevher için %1,55 ve %2,32, limonitik cevher için %1,73 ve %2,6) liç verimine etkileri araştırılmıştır. Ulaşılan en yüksek Ni çözünme verimleri; limonitik cevher için %2,6 katı oranında %84,9 Ni ve saprolitik cevher için de %2,32 katı oranında %88,9 Ni olarak, -177+149µm numune tane boyu, 95°C liç sıcaklığı, 400 rpm karıştırma hızı ile 4 saat (saprolitik cevher için) ve 24 saat (limonitik cevher için) liç süresi koşullarında elde edilmiştir.

Astuti ve ark. (2015) tarafından Endonezya-Sulawesi adasındaki bir sahadan alınan %1,76 Ni içeren saprolitik bir cevher kullanılarak yapılan çalışmada, atmosferik basınç altında, 200 rpm çalkalama hızında 15 günlük süre ile sitrik asit kullanılarak liç işlemi yapılmıştır. Çalışmada, sıcaklık (30°C, 40°C, 60°C), sitrik asit derişimi (0,1 M, 0,5 M, 1 M), katı oranı (%5, %10, %20, %30) ve tane boyu aralığının (-850+355 µm, -355+212 µm, -150+75 µm, -75 µm) nikel çözünme verimine etkileri araştırılmıştır. -355+212 µm tane boyu aralığında, 40°C liç sıcaklığında, 1 M sitrik asit derişiminde %95,6 Ni çözünme verimi elde edilmiştir.

Biswas ve ark. (2013) tarafından Hindistan-Orissa bölgesindeki %0,87 Ni içeren kromit ocağı dekapaj malzemesi kullanılarak atmosferik basınç altında karıştırmalı liç çalışması yapılmıştır. Çalışmada farklı asit türlerinin (oksalik asit, sitrik asit, glukonik asit), asit derişiminin (0,05 M, 0,1 M, 0,15 M), sıcaklığın (60°C, 70°C, 80°C) ve liç süresinin (3 saate kadar) metal çözünme verimlerine etkisi araştırılmıştır. 80°C liç sıcaklığında %2

katı oranında 0,15 M sitrik asit ile 3 saatlik liç süresi sonunda %15,3 nikel çözünme verimi elde edilmiştir.

McKenzie ve ark. (1987) tarafından yapılan çalışmada, %0,9 Ni içeren limonitik tipteki Batı Avustralya cevheri ve %5-6 Ni içeren Endonezya cevheri kullanılarak farklı organik asitler ile metal çözünmeleri araştırılmıştır. Çalışmada, 28°C sıcaklıkta, 250 rpm çalkalama hızında, 744 saatlik liç deneyleri yapılmıştır. Çalışmalar esnasında 24 saatlik periyotlarla liç reaktörüne seyreltik H₂SO₄ eklenerek pH kontrolü sağlanmıştır. Liç süresi sonunda, sitrik asit ile, Batı Avustralya cevheri için 72,5 ppm, Endonezya cevheri için ise 863 ppm Ni çözünmesi elde edilmiştir.

Li ve ark. (2010) tarafından yapılan bir çalışmada, %1,03 Ni ve %0,13 Co içeren Endonezya cevheri kullanılarak amonyum biflorür varlığında (5 g/L, 10 g/L, 20 g/L, 30 g/L, 50 g/L) farklı derişimlerdeki (10 g/L, 20 g/L, 30 g/L, 40 g/L) sitrik asitin farklı sıcaklıklarda (10°C, 70°C, 90°C, 140°C) kobalt çözme etkinliği araştırılmıştır. Çalışmada, 90°C sıcaklıkta, 30 g/L sitrik asit + 10 g/L amonyum biflorür çözeltisi ile 2 saatlik liç süresi sonunda %90 kobalt çözünme verimi elde edilmiştir.

Ciftci ve ark. (2018) tarafından yapılan çalışmada Çaldağ/Manisa bölgesinden alınan %0,94 Ni, %0,058 Co, %32,13 Fe içeren cevherin kimyasal ve biyoliç verimleri karşılaştırılmıştır. Çalışmada farklı organik asitler (sitrik asit, oksalik asit, asetik asit, glukonik asit) ve bu asitlerin karışımları kullanılarak atmosferik basınç altında çalkalamalı liç deneyleri yapılmıştır. %1 palpta katı oranında, 30°C sıcaklıkta, 0,1 M sitrik asit derişiminde, 12 günlük liç süresi sonunda %15 Ni, %39,2 Co ve %3,8 Fe çözünme verimleri elde edilmiştir.

Alibhai ve ark. (1993) tarafından yapılan çalışmada Yunanistan'ın Kastoria bölgesinden alınan %5,42 NiO ve %0,036 Co içeren cevherin kimyasal ve biyoliç verimleri karşılaştırılmıştır. Çalışmada sitrik asit ve sülfürik asit kullanılarak atmosferik basınç altında çalkalamalı liç deneyleri yapılmıştır. %5 palpta katı oranında 25°C sıcaklıkta 1,5 M sitrik asit derişiminde, 20 günlük liç süresi sonunda %40 Ni çözünme verimi elde edilmiştir.

Tzeferis ve ark. (1991) tarafından %0,73 Ni içeren Litharakia/Yunanistan ve %4,23 Ni içeren Kastoria/Yunanistan cevheri kullanılarak yapılan çalışmada biyoliç ve farklı organik asitler (asetik asit, sitrik asit, oksalik asit, formik asit, laktik asit, sülfosalisilik asit) kullanılarak elde edilen liç verimleri karşılaştırılmıştır. 106 µm tane boyunda, %10 palp katı oranında ve 30°C liç sıcaklığında 0,5 M sitrik asit kullanılarak 50 günlük liç süresi sonunda Litharakia cevherinden %51,92 Ni çözünme verimi, Kastoria cevherinden ise %57,7 Ni çözünme verimi elde edilmiştir.

Valix ve ark. (2000) tarafından saprolitik (%2,7 Ni, %0,06 Co), nontronitik (%2,57 Ni, %0,14 Co) ve limonitik (%1,53 Ni, %0,2 Co) cevherler kullanılarak yapılan çalışmada biyoliç ve kimyasal liç ile çözünme verimleri karşılaştırılmıştır. %10 palpta katı oranında, 30°C liç sıcaklığında, 0,6 M sitrik asit kullanılarak 21 gün boyunca atmosferik basınç altında çalkalamalı liç deneyleri yapılmış ve saprolitik cevher için %79,5 Ni, %41,7 Co, ayrılmış saprolitik cevher için %28,9 Ni, %45 Co, nontronitik cevher için %5,1 Ni, %13,6 Co ve limonitik cevher için %18,7 Ni, %67 Co çözünme verimleri elde edilmiştir.

Pawłowska ve Sadowski (2017) tarafından Polonya'da bulunan %1,17 Ni ve %0.0117 Co içeren Szklary yatağından alınan cevher ile yapılan çalışmada %90'ı -303,70 µm tane boyunda numune ile %2,5 palp katı oranında, oda sıcaklığında, 1 M sitrik asit kullanılarak 49 günlük liç süresi sonunda %67 Ni çözünmesi elde edilmiştir.

Tang ve Valix (2006) tarafından Yeni Kaledonya'dan temin edilen %1,66 Ni ve %0,25 Co içeren limonitik cevher ile %2,49 Ni ve %0,23 Co içeren nontronitik cevher kullanılarak yapılan çalışmada biyoliç ve farklı organik asitler (sitrik asit, malik asit, laktik asit) kullanılarak yapılan kimyasal liç verimleri karşılaştırılmıştır. Limonitik cevher için ortalama 64 µm tane boyunda numune ile %5 palp katı oranında, 25°C sıcaklıkta, 0,5 M sitrik asit kullanılarak 24 gün boyunca atmosferik basınç altında çalkalamalı liç deneyleri yapılmış ve %33,2 Ni, %91,5 Co çözünme verimi elde edilmiştir. Nontronitik cevher için ise ortalama 64 µm tane boyunda numune ile %5 palpta katı oranında, 25°C sıcaklıkta, 3 M sitrik asit kullanılarak 24 gün boyunca atmosferik basınç altında çalkalamalı liç deneyleri yapılmış ve %17,6 Ni, %62,7 Co çözünme verimleri elde edilmiştir.

Nasab ve ark. (2021) tarafından Güney Horasan/İran bölgesinden temin edilen %1,74 Ni ve %0,14 Co içeren cevher kullanılarak yapılan çalışmada farklı asitler (sülfürik asit, glukonik asit, laktik asit, sitrik asit) ve bu asitlerin kombinasyonları kullanılarak atmosferik basınç altında, 390 rpm karıştırma hızında karıştırmalı liç deneyleri yapılmıştır. %80'i -25,2 µm tane boyunda numune ile %10 palp katı oranında, 60°C sıcaklıkta, 3,5 M sitrik asit kullanılarak 24 günlük liç süresi sonunda %12,22 Ni ve %25,63 Co çözünme verimleri elde edilmiştir.

Tang ve Valix (2009) tarafından Yeni Kaledonya'dan temin edilen %1,66 Ni, %0,25 Co içeren limonitik cevher ve %2,49 Ni, %0,23 Co içeren nontronitik cevher kullanılarak yapılan çalışmada biyoliç ve farklı organik asitler (sitrik asit, malik asit, laktik asit) kullanılarak yapılan kimyasal liç verimleri karşılaştırılmıştır. Ortalama 64 µm tane boyunda numune ile %5 palp katı oranında, oda sıcaklığında, 3 M sitrik asit kullanılarak 24 gün boyunca atmosferik basınç altında çalkalamalı liç deneyleri yapılmış ve limonitik cevher için ~%30 Ni, ~%80 Co, nontronitik cevher için ise ~%20 Ni, ~%65 Co çözünme verimleri elde edilmiştir.

Tzeferis (1994) tarafından Larymna/Yunanistan bölgesinden alınan %0,73 Ni ve %0,043 Co içeren hematitik cevher kullanılarak yapılan çalışmada biyoliç ve farklı asitler (sülfürik asit, sitrik asit, asetik asit, laktik asit, oksalik asit, formik asit, salisilik asit) ile bu asitlerin kombinasyonları kullanılarak yapılan kimyasal liç verimleri karşılaştırılmıştır. %10 palp katı oranında, 0,5 M sitrik asit kullanılarak 20 gün boyunca atmosferik basınç altında, 400 rpm hızla karıştırmalı liç deneyleri yapılmış ve ~%55 Ni çözünme verimi elde edilmiştir.

Bosecker (1987) tarafından yapılan çalışmada 0,5 M sitrik asit çözelti derişiminin hem limonitik hem de silikatlı laterit cevherlerinden nikel çözünmesi üzerine olan etkisi incelenmiş ve test edilen limonitik cevherlerdeki nikelin çözünme oranları (katı/sıvı oranı: 10 g/100 mL çözelti) %20'yi geçmezken silikatlı cevherlerdeki nikelin çözünme oranları %60-90 değerleri aralığında bulunmuştur.

Sitrik asit ile yapılan çalışmaların yanında, bu tez kapsamında kullanılan Manisa-Gördes cevheri ile farklı reaktifler ve yöntemler kullanılarak gerçekleştirilen bazı literatür

çalışmalarının özetleri, farklı koşullarda ulaşılan Ni ve Co çözünme oranları hakkında fikir vermeleri açısından, aşağıda sunulmaktadır.

Demirel ve ark. (2023) tarafından yapılan çalışmada, Manisa/Gördes cevheri kullanılarak ısı ön işlem sonrası sülfürik asit ve fosforik asit ile atmosferik basınç altında karıştırmalı liç yapılarak ısı ön işlemin (110°C, 400°C), liç sıcaklığının (25°C, 50°C, 90°C), liç süresinin (1 saat, 1,5 saat, 3 saat) ve tane boyunun (-30 µm, -50 µm, -100 µm) liç verimine etkisi araştırılmıştır. 400°C sıcaklıkta ısıtılmış, 50 µm tane boyutunda, %15 katı oranında, 3 M fosforik asit çözeltisi kullanılarak 3 saatlik liç işlemi sonucunda %77,7 Ni, %83 Co ve %7,2 Fe çözünme verimleri elde edilmiştir.

Aynı cevher kullanılarak yapılan başka bir çalışmada (Us, 2023) sülfürik asit kullanılarak atmosferik basınç asit liçi ve yüksek basınç asit liçi çalışmaları yapılmıştır. Atmosferik basınç asit liçi için 80°C liç sıcaklığında, 1500 kg/t asit kullanılarak %25 katı oranında 240 dakika liç sonunda %96,69 Ni, %76,92 Co, %54,19 Fe kazanma verimi, yüksek basınç asit liçi için 250°C liç sıcaklığında, 450 kg/t asit kullanılarak %25 katı oranında 120 dakika liç sonunda %94,05 Ni, %95,38 Co, %0,89 Fe kazanma verimi elde edilmiştir.

Atalay ve Göveli (2008) tarafından yapılan çalışmada da aynı cevher kullanılarak atmosferik basınç altında hidroklorik asit liçi yapılmıştır. -1 mm tane boyutunda, 1/30 katı/sıvı oranında 100°C sıcaklıkta 3 M HCl kullanılarak yapılan 3 saatlik liç sonunda %87,26 Ni çözünme verimi elde edilmiştir.

Büyükakıncı ve Topkaya (2009) tarafından gerçekleştirilen bir diğer çalışmada aynı bölgeden temin edilen limonitik ve nontronik tipteki cevherler, atmosferik basınç altında sülfürik asit liçine tabi tutulmuştur. 240,1 g/L sülfürik asit derişiminde %20 katı oranında 95°C liç sıcaklığında 24 saatlik liç süresi sonunda limonitik tipteki cevher için %93,1 Ni, %75 Co, %81,4 Fe kazanma verimi, nontronik cevher için %98,6 Ni, %65,1 Co, %88,2 Fe çözünme verimi elde edilmiştir.

Ağaçayak ve Aras (2017) tarafından yapılan çalışmada ise yine Manisa/Gördes cevheri kullanılarak atmosferik basınç altında sodyum florür varlığında sülfürik asitin çözme etkinliği araştırılmıştır. 0,5 M sülfürik asit derişiminde, 50°C sıcaklıkta, 0,5 M sodyum

florür ilavesi ile 3 saatlik liç süresi sonunda nikel çözünme verimi %10 seviyelerinden %55 seviyelerine yükselmiştir.

2.8. Tezin Konusu, Amaçları ve Hedefleri

Gıda başta olmak üzere ilaç, kimya, kozmetik, tarım gibi pek çok alanda kullanılan, ticari olarak mikrobiyel fermantasyon yöntemiyle sentezlenen, dünya genelinde her geçen yıl daha fazla miktarlarda üretilen (1993'te 0,7 milyon ton, 2004'te 1,4 milyon ton, 2009'da 1,6 milyon ton, 2015'te 2 milyon ton ve 2022'de 2,59 milyon ton) (Kirimura ve ark., 2011; Öztürk ve Erbaş, 2021; Kamzolova, 2023) ve demir, nikel, kobalt, kalsiyum, magnezyum ile kompleks oluşturabilen (Campi ve ark., 1964; Patnaik ve Pani, 1965; Hedwig ve ark., 1980; McKenzie ve ark., 1987; Green ve ark., 1998; Aikaité ve ark., 2003; Doi ve Mizumoto, 2004; Rode ve ark., 2005; Zelenin, 2007; Silva ve ark., 2009; Wyrzykowski ve Chmurzyński, 2010; Kirimura ve ark., 2011; Frank ve Sumodjo, 2014; Wani ve ark., 2022) sitrik asitin bir liç reaktifi olarak kullanımına ilişkin çok sayıda çalışma (Ekmekyapar ve ark., 2010; Shabani ve ark., 2012; Larba ve ark., 2013; He ve ark., 2017; Olvera-Venegas ve ark., 2017; Saleh ve ark., 2019; Mohanty ve ark., 2021) literatürde yer almaktadır. Ayrıca, son yıllarda oldukça önem kazanmış olan lityum, kobalt ve beraberinde nikel içerebilen kullanılmış lityum-iyon pillerden adı geçen metallerin geri kazanım işlemlerinde liç reaktifi olarak sitrik asitin kullanımına yönelik çok sayıda çalışmanın (Li ve ark., 2010; Nayaka ve ark., 2015; Chen ve ark., 2016; Zheng ve ark., 2016; Gao ve ark., 2019; Zheng ve ark., 2020; Refly ve ark., 2021; Xu ve ark., 2021; Punt, 2022) olduğu literatürden bilinmektedir. Dolayısıyla, yukarıda bahsedilen sebeplerden dolayı liç çalışmalarında çevresel açıdan zararlı olmayan, uçucu olmayan, korozif olmayan, görece ucuz ve duraylı sitrik asitin bir liç ajanı olarak kullanımına yönelik ilgi sürekli olarak artmaktadır.

Bölüm 2.7.'den görüleceği üzere lateritik nikel cevherlerindeki nikel ve kobalt değerlerinin sitrik asit kullanılarak liç edilmelerine yönelik dünya genelinde yapılmış literatürdeki çalışma sayısı diğer besleme malzemelerine kıyasla daha azdır. Ülkemizde bulunan Gördes lateritik nikel cevherinin sitrik asit kullanılarak liç edilmesi ile ilgili herhangi bir çalışmaya ise literatürde rastlanılmamıştır.

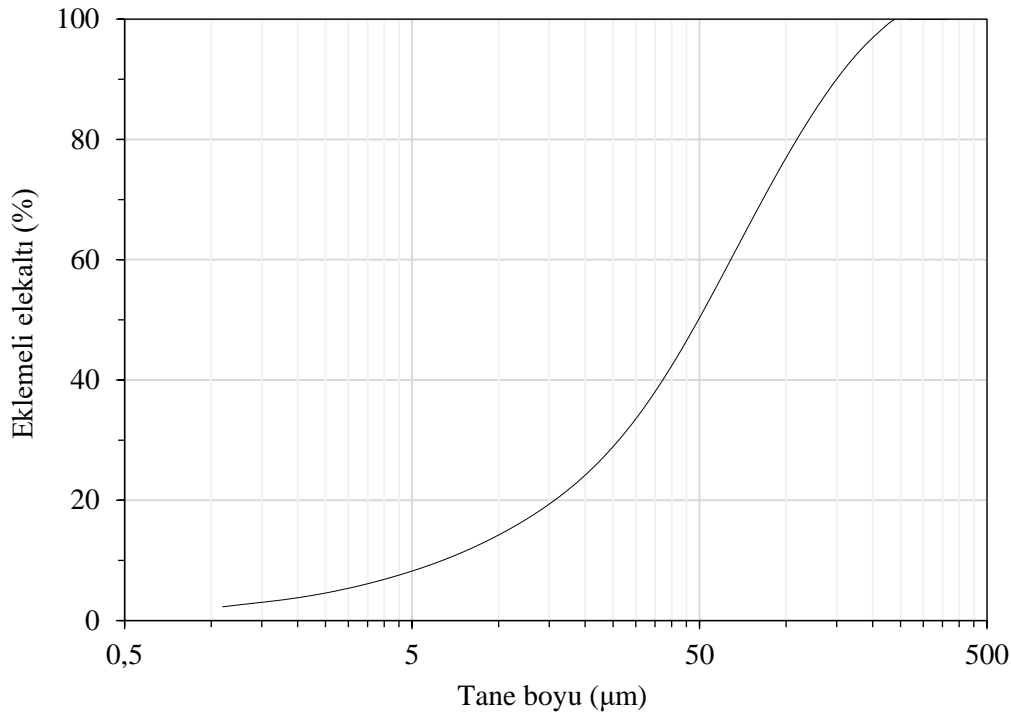
Diğer taraftan, literatür çalışmalarından bilindiği üzere lateritik nikel cevherlerindeki nikel, ayrı bir mineral halinde bulunmayıp cevher içindeki farklı minerallerin yapılarında yer almaktadır. Limonitik karakterdeki lateritik cevherlerin en önemli nikel taşıyıcısı götit (FeOOH) mineralidir. Götite minerali yüksek sıcaklıklara (300°C-400°C) ısıtıldığında, tam olarak düzenli olmayan ve hidroksil içeren OH-hematit veya protohematit olarak da isimlendirilen hidroksil içerikli demir oksit fazına dönüşmektedir. Bu dönüşüm sonucunda oluşan yeni faz daha gözenekli yapıda olup götitten çok daha yüksek yüzey alanına sahiptir. Bu durum ise liç işlemini olumlu yönde etkilemektedir. Götite minerali daha yüksek sıcaklıklara (800°C-900°C) ısıtıldığında ise tam olarak düzenli demir oksit fazına dönüşmekte ve yüzey alanı değeri büyük oranda azalmaktadır (Rendon ve ark., 1983; Naono ve ark., 1987; Wells ve ark., 2006; Landers ve Gilkes, 2007; Landers ve ark., 2009; Gialanella ve ark., 2010; Liu ve ark., 2013; Saito ve ark., 2016). Bu durum ise liç işlemini olumsuz yönde etkilemektedir.

Dolayısıyla, hem sitrik asitin bir liç reaktifi olarak kullanıma yönelik dünya genelinde artan ilgi, hem lateritik nikel cevherlerinin liç edilmesinde sitrik asitin kullanıma ilişkin çalışmaların görece daha az olması, hem Gördes lateritik nikel cevherinin sitrik asit kullanılarak liç edilmesiyle ilgili herhangi bir çalışmaya rastlanılmaması ve hem de ısıtma işleminin nikel taşıyıcısı olan götite mineralinin çözünme özellikleri üzerindeki oldukça farklı etkileri sebepleriyle bu tez çalışmasında, ilk kez, tanımlanmasını takiben Gördes lateritik nikel cevherinin iki farklı sıcaklıkta yapılacak ısıtma işlemleri takiben sitrik asit çözeltilerindeki liç davranımının, esas olarak nikel (ve ayrıca kobalt, demir, kalsiyum ve magnezyum) çözünmesi izlenerek ortaya çıkarılması amaçlanmıştır. Bu çalışma sonrasında elde edilecek yeni verilerle literatürde bulunan boşluğun doldurulması hedeflenmektedir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Deney Numunelerinin Hazırlanması ve Tanımlanması

Bu çalışma kapsamında, Gördes (Manisa) bölgesinden temin edilen yaklaşık 100 kg lateritik nikel cevher numunesi kullanılmıştır. Temin edilen numune öncelikle 105°C sıcaklıkta kurutulmuştur. Daha sonra merdaneli kırıcıda yaklaşık olarak 1 mm tane boyunu altına indirilen cevher numunesi, numune bölücü yardımıyla iki kısma ayrılmıştır. Kısımlardan bir tanesi poşetlenerek saklanmıştır. Diğer kısmın tane boyu merdaneli kırıcı-elek sistemi kullanılarak küçültülmüş, 14 gün boyunca sabit nem değerine gelene kadar oda koşullarında bekletilmiş ve liç deneylerinde kullanılacak duruma getirilmiştir. Liç deneylerinde kullanılacak bu numune tez kapsamında “ısıtılmamış” numune olarak isimlendirilmiştir. Isıtılmamış numunenin tane boyu dağılımı (Malvern-Mastersizer 2000) Şekil 3.1.’de verilmekte olup numunenin %80 ve %50’sinin geçtiği tane boyları sırasıyla 109,0 µm ve 49,5 µm olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.1. Isıtılmamış numunenin tane boyu dağılımı

Liç deneylerinde ısıtılmamış numuneyle birlikte “350°C’de ısıl önışlemden geçirilmiş” numune ile “900°C’de ısıl önışlemden geçirilmiş” numune de kullanılmıştır. Isıl önışlemin ısıtılmamış numunenin liç davranımı üzerindeki etkisini belirlemeye yönelik

olarak seçilen 350°C ile 900°C ısıtma sıcaklıkları Şekil 3.3.'teki DTA eğrisinde herhangi bir endotermik veya ekzotermik piki kesmeyen sıcaklıklar olup 350°C'deki ısıtma ısıtılmamış numune içindeki götütin bozunmasının liç davranımı üzerine olan etkisini ve 900°C'deki ısıtma ise ısıtılmamış numune içindeki bozunabilir tüm bileşenlerin (götüt, kil mineralleri, dolomit ve kalsit) eş zamanlı bozunmalarının liç davranımı üzerine olan etkisini gösterecektir. 350°C ve 900°C sıcaklıklardaki ısıtma işlemleri bir kül fırını (Nüve-Mf 106) içinde gerçekleştirilmiştir. Isıtma işleminde yaklaşık olarak 10 gram numune 20 mL hacimli porselen krozelere konulmuş ve numune dolu kroze, fırın hedef sıcaklığa ulaştınca fırın içerisine yerleştirilerek 1 saat boyunca ısıtılmıştır. Isıtma sonunda kroze fırından çıkartılıp desikatöre alınmıştır. Bu yolla elde edilen numuneler ayrı ayrı poşetlenerek saklanmıştır.

Nem değeri %3,13 (105°C'de), kızdırma kaybı değeri %17,88 (1000°C'de) olarak belirlenen ısıtılmamış numunenin kimyasal bileşimi (ESAN ECZACIBAŞI Endüstriyel Hammaddeler San. ve Tic. A.Ş., ICP-OES) Çizelge 3.1.'de verilmektedir. Ni içeriği %0,633, Co içeriği %0,034 ve S içeriği (ARGETEST, ICP-OES) de %0,083 olan numunenin, Şekil 3.2. ile birlikte değerlendirildiğinde, düşük tenörlü bir lateritik nikel cevher numunesi olduğu görülmektedir. Diğer taraftan, yaklaşık olarak yarım saat karıştırılan ısıtılmamış numune+distile su süspansiyonunun (%10 katı oranında) pH değeri 8,85 olarak ölçülmüştür.

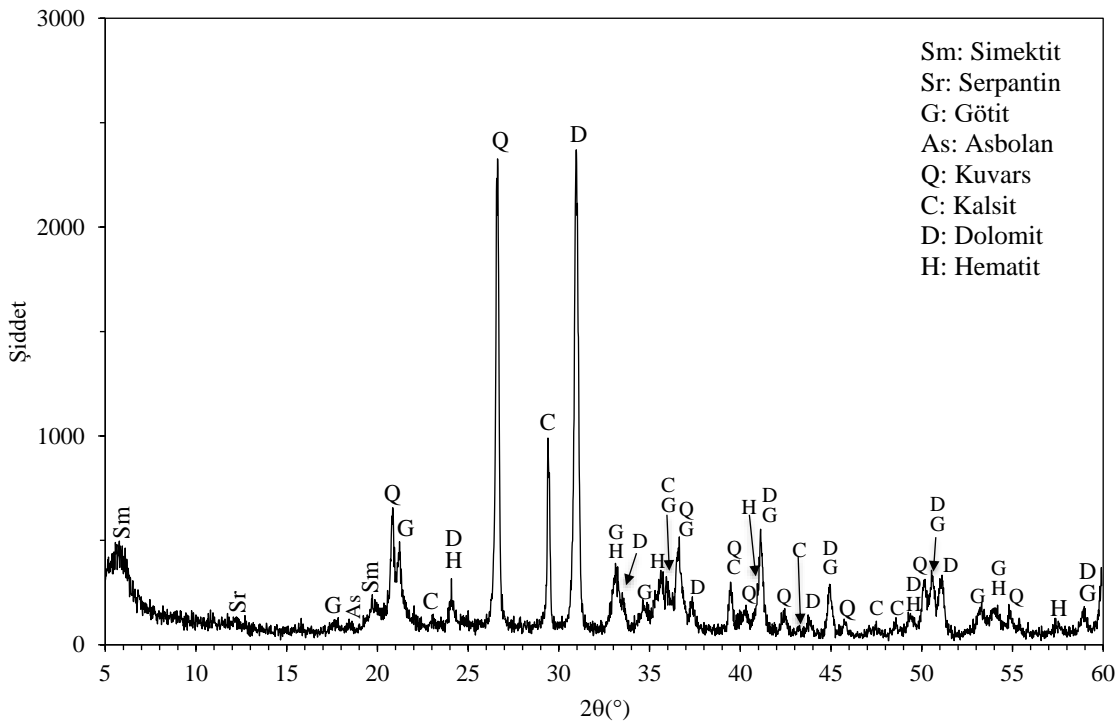
Çizelge 3.1. Isıtılmamış numunenin kimyasal bileşimi

Ni, %	Co, %	Fe, %	Ca, %	Mg, %
0,633	0,034	15,46	7,24	4,51

Liç deneylerinde kullanılacak olan numunelerin tanımlanmasına yönelik olarak yapılan en önemli analiz X-ışını kırınımı (XRD) analizidir. Dolayısıyla, ilk olarak liç deneylerinde kullanılan numuneler içinde en çok önem taşıyan ve bu çalışmadaki ana numune olan ısıtılmamış numunenin XRD analizi (Rigaku-Dmax 2200, CuK α radyasyonu) yapılmış, ardından sadece ana numune olan ısıtılmamış numune üzerinde daha detaylı tanımlamaya yönelik olarak yardımcı analiz özelliğindeki ısıtma (TG/DTA) analiz (Setaram-Labsys) ile Fourier dönüşümlü kızılötesi (FT-IR) analizi (Thermo Fisher-Nicolet is50) gerçekleştirilmiştir.

Şekil 3.2.'de verilen XRD deseninden görüldüğü üzere ısıtılmamış numune çok sayıda farklı mineral içermekte ve esas itibariyle altı ana mineralden oluşmaktadır. Bunlar; kuvars (SiO_2), dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), götit (FeOOH), hematit (Fe_2O_3), kil minerali (simektit) ve kalsit (CaCO_3)'tir. Isıtılmamış numune bu altı ana mineral ile birlikte düşük miktarlarda kil minerali (serpantin) ve asbolan ($\text{Mn}^{4+}(\text{O},\text{OH})_2 \cdot (\text{Co},\text{Ni},\text{Mg},\text{Ca})_x(\text{OH})_{2x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) mineralini de içermektedir.

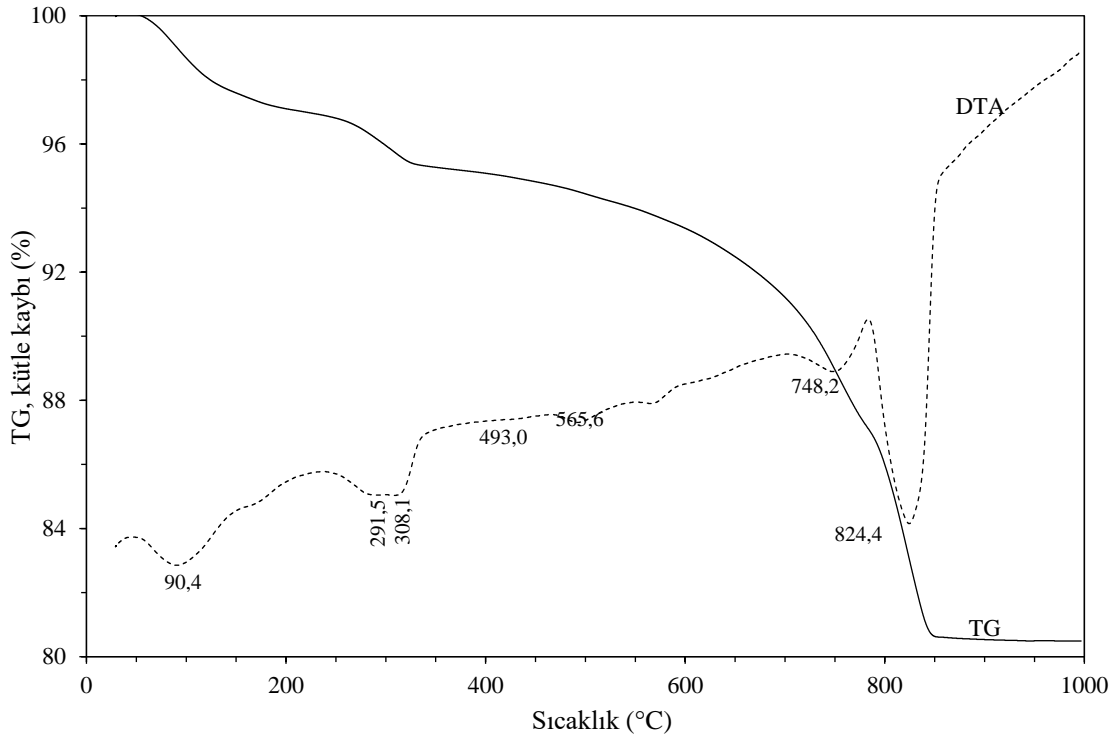
Şekil 3.2.'deki XRD deseninde nikel içeren ayrı bir minerale ait herhangi bir pike rastlanılmamış olup bu durum, literatürde (Büyükakıncı, 2008) bu cevher için bildirildiği gibi, nikelin numune içindeki ana fazlar olan götit ile kil minerallerinin yapılarında ve numune içinde daha az miktarda bulunan asbolan mineralinin yapısında bulunduğunu işaret etmektedir.



Şekil 3.2. Isıtılmamış numunenin XRD deseni

Isıtılmamış numunenin mineralojik bileşiminin belirlenmesini takiben ısıtılmamış numune ile liç özelliklerinin kıyaslanacağı ısı önışlemeden geçirilmiş numunelerin hangi sıcaklıklarda ısı önışlemlere tabi tutulmaları gerektiğini belirlemek amacıyla ısıtılmamış numunenin ısı davranımı, durgun hava atmosferi ve $10^\circ/\text{dakika}$ ısıtma hızı koşullarında, Setaram-Labsys ısı analiz cihazı kullanılarak TG/DTA eğrileri (Şekil 3.3.) biçiminde

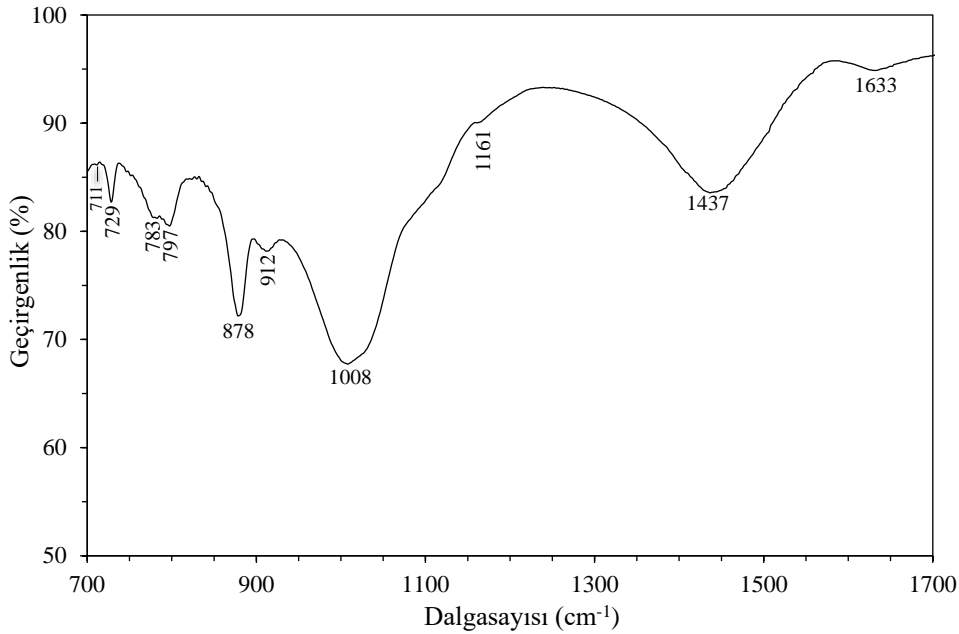
belirlenmiştir. Şekil 3.3.'teki DTA eğrisinde 90,4°C'de gözlenen endotermik pik numune içindeki nemin uzaklaşmasına ilişkindir. Yaklaşık olarak 250°C ile 350°C aralığında DTA eğrisinde gözlenen ve 291,5°C ile 308,1°C değerlerinde çift pik veren endotermik pik numune içindeki götit mineralinin $2\text{FeOOH} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ tepkimesi uyarınca dehidroksile olarak bozunması ve Fe_2O_3 'e dönüşmesinden kaynaklanmaktadır (Schwertmann, 1984; Wells ve ark., 2006; Landers ve ark., 2009; Gialanella ve ark., 2010; Ucyildiz ve ark., 2017). Bunun bir sonucu olarak ısıtılmamış numunenin 350°C'de bir saat süreyle ısıtılması yoluyla elde edilen 350°C'de ısıtılmış numunenin XRD deseninde (Şekil 3.5.) gözlenen en önemli farklılık ısıtılmamış numunenin XRD deseninde (Şekil 3.2.) $2\theta=21,27^\circ$ (4,18 Å), $34,72^\circ$ (2,58 Å) ile $53,36^\circ$ (1,72 Å)'de (JCPDS dosya no: 29-0713) yer alan götit mineraline özgü XRD piklerinin kaybolması ve 350°C'de ısıtılmış numunenin deseninde yer almamasıdır. Isıtılmamış numunenin DTA eğrisinde (Şekil 3.3.) 493,0°C ile 565,6°C'de görülen endotermik piklerin ısıtılmamış numune içinde bulunan kil minerallerinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Grim 1942a,b; Kauffman ve Dilling, 1950; Montoya ve Baur, 1963; Grim, 1968). DTA eğrisinde 748,2°C ile 824,4°C'de yer alan endotermik pikler de esas olarak ısıtılmamış numune içinde bulunan dolomit ile kalsit minerallerinin kalsine olarak bozunmalarından kaynaklanmaktadır (Cuthbert ve Rowland, 1947; Rowland, 1952).



Şekil 3.3. Isıtılmamış numunenin TG/DTA eğrileri

Sıcaklık artışına bağlı olarak nemin uzaklaşması, götitin, kil minerallerinin, dolomitin ve kalsitin bozunmaları ısıtılmamış numunenin TG eğrisinde (Şekil 3.3.) kütle azalmaları olarak izlenmektedir. Isıtılmamış numunenin oda sıcaklığından başlayarak 200°C'ye kadar ısıtılması sonrası kütle kaybı yaklaşık olarak %2,90, 200°C ile 400°C arasındaki kütle kaybı yaklaşık olarak %2,01, 400°C ile 700°C arasındaki kütle kaybı yaklaşık olarak %3,88 ve 700°C ile 900°C arasındaki kütle kaybı da yaklaşık olarak %10,68 olmuştur. Oda sıcaklığından cihaz tarafından veri alınan son sıcaklık değeri olan 996,7°C arasındaki toplam kütle kaybı ise %19,51'dir.

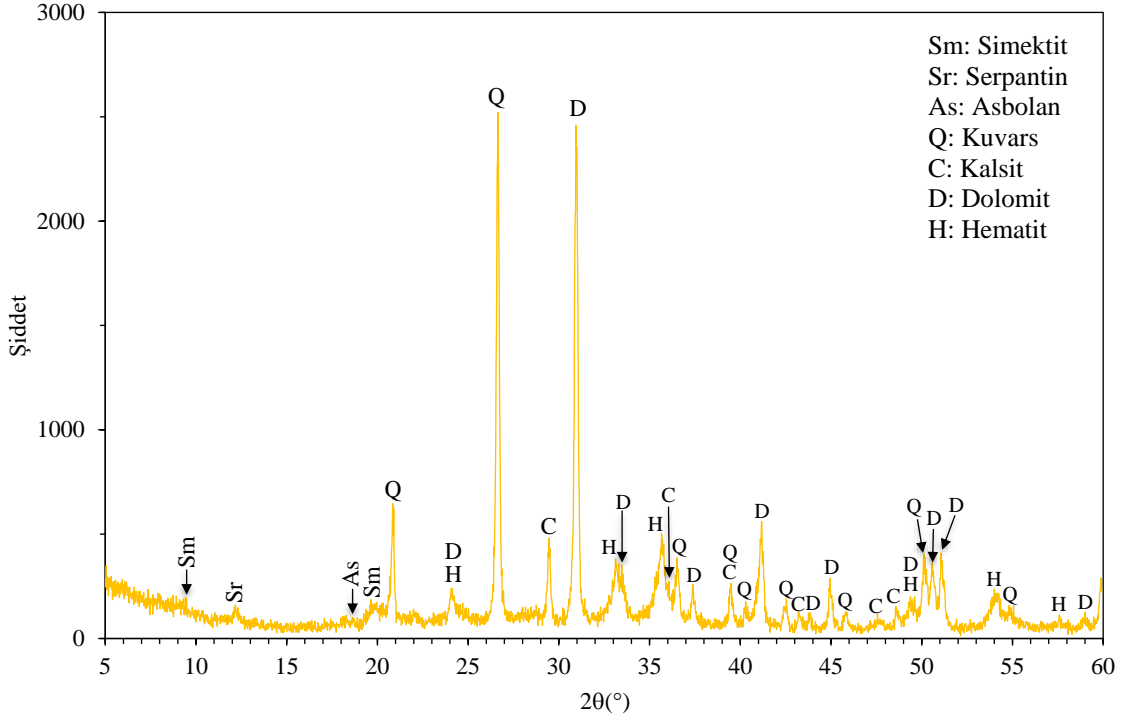
Şekil 3.4.'te verilen FT-IR spektrumunda, 711 cm⁻¹ ve 729 cm⁻¹ dalgasayısı değerlerinde gözlenen absorpsiyon pikleri ısıtılmamış numune içinde bulunan, sırasıyla, kalsit ve dolomit minerallerine aittir. 783-797 cm⁻¹ dalgasayısı değerindeki çift pikin kuvars mineraline ve 797 cm⁻¹ ile 878 cm⁻¹ dalgasayısı değerlerindeki piklerin ise götit mineraline ait oldukları düşünülmektedir. 1008 cm⁻¹ dalgasayısında gözlenen geniş ve şiddetli pik numune içindeki Si-O bağlarından (kuvars ve kil minerallerindeki) kaynaklanmakta iken 878 cm⁻¹'deki pik ile 1437 cm⁻¹'deki geniş ve şiddetli pik de numune içindeki karbonat gruplarından (kalsit ve dolomitteki) kaynaklanmaktadır. 1161 cm⁻¹ dalgasayısındaki küçük pik kuvarsa ve 1633 cm⁻¹ dalgasayısındaki geniş ve küçük pik de numune içindeki suya aittir (Huang ve Kerr, 1960; Madejová ve ark., 1998; Prasad ve ark., 2006; Bosch-Reig ve ark., 2017).



Şekil 3.4. Isıtılmamış numunenin FT-IR spektrumu

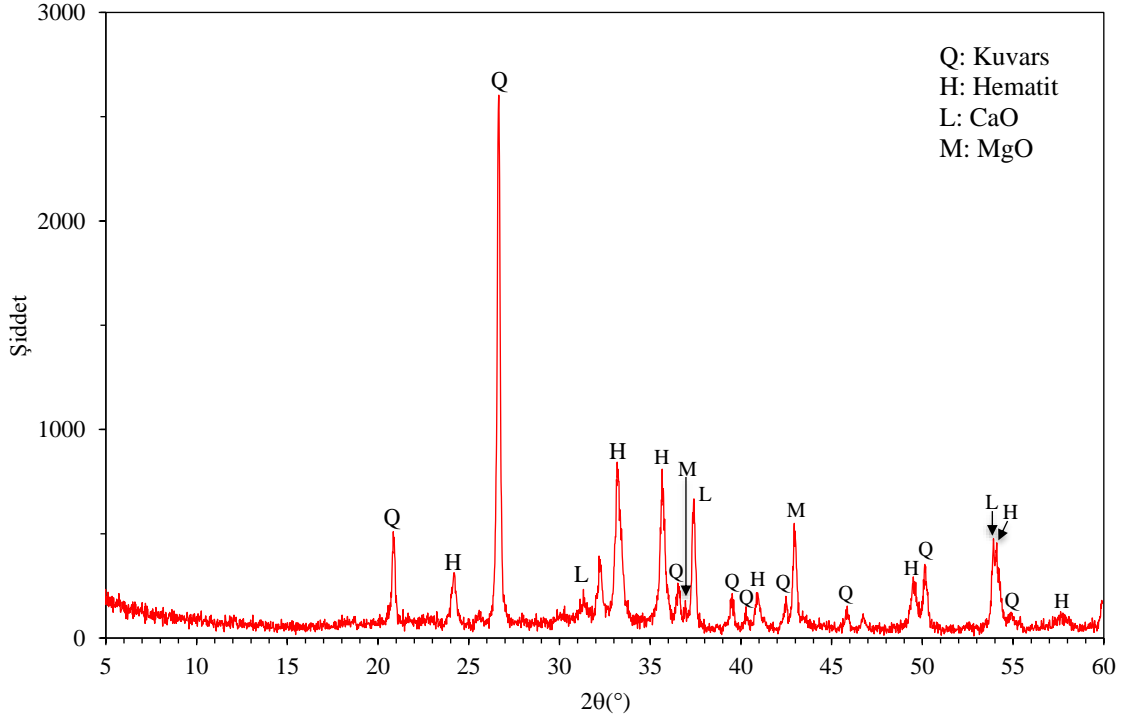
350°C’de ısıtılmamış numunenin XRD deseni Şekil 3.5.’te verilmektedir. Isıtılmamış numunenin ana minerallerinden olan ve liç işlemlerinde esas olarak izlenen nikel elementinin taşıyıcılarından birisi olan götit mineraline ait pikler, yukarıdaki paragraflarda da açıklandığı üzere, götitin bozunarak Fe₂O₃ fazına dönüşmesinden dolayı hem 350°C’de (Şekil 3.5.) hem de 900°C’de (Şekil 3.6.) ısıtılmamış numunelerin XRD desenlerinde yer almamaktadır. Bu dönüşümün bir sonucu olarak ısıtılmamış numunenin XRD deseninde hematit (JCPDS dosya no: 33-0664) için en büyük iki pik olan ve $2\theta=33,12^\circ$ (2,70 Å) ile $2\theta=35,62^\circ$ (2,52 Å)’de gözlenen piklerin şiddetleri, 350°C’de ısıtılmamış numunenin XRD deseninde az miktarda artarken (Bu sıcaklıkta tam olarak düzenli olmayan ve hidroksil içeren OH-hematit veya protohematit olarak isimlendirilen bir katı faz oluşmaktadır.) 900°C’de ısıtılmamış numunenin XRD deseninde tam olarak düzenli ve hidroksil içermeyen hematit fazı oluşması sebebiyle çok daha fazla artmaktadır (Gualtieri ve Venturelli, 1999; Wells ve ark., 2006; Landers ve ark., 2009; Gialanella ve ark., 2010).

Diğer taraftan, simektit grubu kil mineraline ait olan ve ısıtılmamış numunenin XRD deseninde (Şekil 3.2.) $2\theta=5,86^\circ$ (15,08 Å)’de gözlenen pik ısıtmanın sebep olduğu dehidrasyon sonucunda kaybolmakta ve 350°C’de ısıtılmamış numunenin XRD deseninde (Şekil 3.5.) $2\theta=9,02^\circ$ (9,80 Å)’de gözlenmektedir. 900°C’de ısıtılmamış numunenin XRD deseninde (Şekil 3.6.) ise simektit yapısı yıkıldığından küçük 2θ açı değerlerinde herhangi bir pik gözlenmemektedir. Serpantin grubu kil mineraline ait olan ve ısıtılmamış numunenin XRD deseninde (Şekil 3.2.) $2\theta=12,14^\circ$ (7,29 Å)’de gözlenen pik 350°C’de ısıtılmamış numunenin XRD deseninde değişmeden kalmakta iken serpantin yapısı yıkıldığından 900°C’de ısıtılmamış numunenin XRD deseninde gözlenmemektedir.



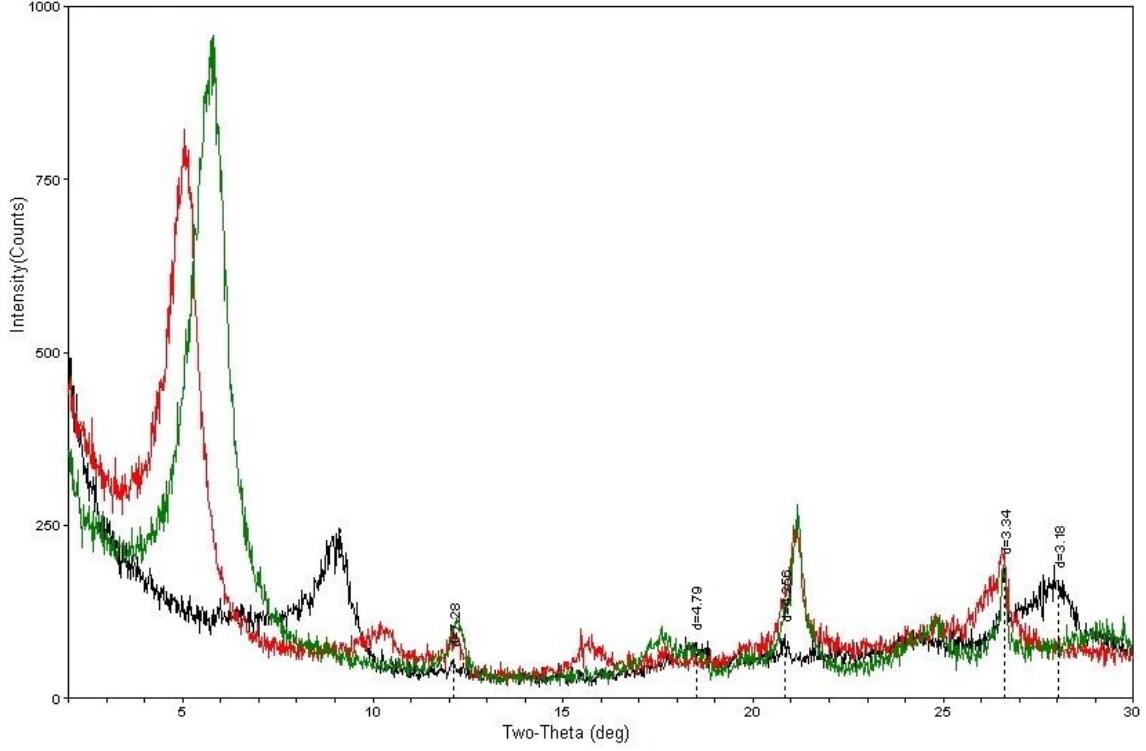
Şekil 3.5. 350°C’de ısıl önişlemden geçirilmiş numunenin XRD deseni

900°C’de ısıl önişlemden geçirilmiş numunenin XRD deseni Şekil 3.6.’da verilmektedir. Yukarıdaki paragraflarda belirtildiği üzere götit ve kil mineralleri ile birlikte ısıtılmamış numunenin ana minerallerinden olan dolomit (En şiddetli pik $2\theta=30,96^\circ$ (2,89 Å). JCPDS dosya no: 36-0426) ile kalsite (En şiddetli pik $2\theta=29,40^\circ$ (3,04 Å). JCPDS dosya no: 5-0586) ilişkin XRD pikleri de 900°C’de ısıl önişlemden geçirilmiş numunenin XRD deseninde yer almamaktadır. İlâveten, dolomit ve kalsit minerallerinin, sırasıyla, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + \text{ısı} \rightarrow \text{MgO} + \text{CaO} + \text{CO}_2$ ve $\text{CaCO}_3 + \text{ısı} \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ tepkimeleri uyarınca gerçekleşen kalsinasyonları neticesinde 900°C’de ısıl önişlemden geçirilmiş numunenin deseninde yeni oluşan MgO (En şiddetli pik $2\theta=42,94^\circ$ (2,11 Å). JCPDS dosya no: 45-0946) ve CaO (En şiddetli pik $2\theta=37,40^\circ$ (2,40 Å). JCPDS dosya no: 37-1497) fazlarının XRD pikleri gözlenmektedir.



Şekil 3.6. 900°C’de ısıl önışlemeden geçirilmiş numunenin XRD deseni

İçerdiği kil minerallerinin çeşit(ler)ini belirlemek amacıyla, Hacettepe Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü’nde ısıtılmamış numuneye tüm kayaç XRD çekimlerinin yanında kil-XRD çekimi (Şekil 3.7.) de yaptırılmıştır. Havada kuru numunenin XRD deseninde (Şekil 3.7., yeşil desen) yaklaşık olarak $2\theta=5,80^\circ$ ($15,24 \text{ \AA}$)’de, etilen glikolle doyurulmuş numunenin XRD deseninde (Şekil 3.7., kırmızı desen) yaklaşık olarak $2\theta=5,08^\circ$ ($17,39 \text{ \AA}$)’de ve ısıtılmış numunenin XRD deseninde (Şekil 3.7., siyah desen) yaklaşık olarak $2\theta=8,90^\circ$ ($9,94 \text{ \AA}$)’de gözlenen şiddetli pikler toplu olarak dikkate alındığında, ısıtılmamış numune içindeki ana kil mineralinin simektit grubu bir mineral olduğu görülmektedir (Moore ve Reynolds, 1997). Hem havada kuru, hem etilen glikollü hem de şiddeti azalmakla birlikte ısıtılmış numunelerin XRD desenlerinde yaklaşık olarak $2\theta=12,15^\circ$ ($7,28 \text{ \AA}$)’de gözlenen pik ise ısıtılmamış numune içindeki serpantin grubu bir mineralin varlığını göstermektedir (Brindley ve Brown, 1980).

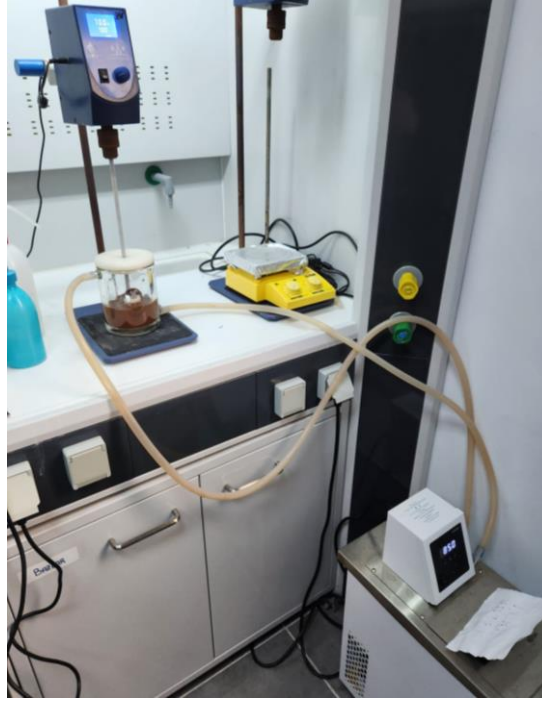


Şekil 3.7. Isıtılmamış numunenin kil fraksiyonlarının (havada kuru(N)-yeşil, etilen glikollü(G)-kırmızı ve ısıtılmış(F)-siyah) XRD desenleri

Ek-1.'de ısıtılmamış numunenin Taramalı Elektron Mikroskobu-Enerji Dağılım Spektroskopisi (SEM-EDS) görüntüleri-analizleri (TESCAN-GAIA3 Triglav) sunulmuştur. SEM-EDS analizlerinde nikel içeren ayrı bir minerale ait herhangi bir görüntüye-analiz sonucuna rastlanılmamış olup EDS analiz sonuçları nikelin götit, kil mineralleri ve asbolan fazları ile ilişkili olduğunu göstermektedir. Gördes lateritik nikel cevherindeki nikelin, götit, kil mineralleri ve asbolan ile ilişkili olduğu Büyükakıncı (2008) tarafından da belirtilmiştir. Diğer taraftan, EDS analiz sonuçları kobaltın büyük ölçüde asbolan fazı ile ilişkili olduğunu da göstermektedir.

3.2. Liç Deneyleri

Deneysel çalışmalarda, distile su, sitrik asit monohidrat ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$, RZBC marka) ve genel cam/porselen laboratuvar ekipmanları kullanılmıştır. Atmosferik koşullar altında gerçekleştirilen karıştırmalı liç deneylerinde, su sirkülatörü (Lauda RA8), ceketli borosilikat cam liç reaktörü (500 mL) ve mekanik karıştırıcıyı (Weightlab Instruments WF-OD20) içeren bir liç düzeneği (Şekil 3.8.) kullanılmıştır.



Şekil 3.8. Liç düzeneği

Bölüm 2.7.'de verilen literatür çalışmaları dikkate alındığında, lateritik cevherlerin sitrik asit liçi üzerine etkili olan en önemli iki parametrenin sitrik asit derişimi ile sıcaklık olduğu görülmüştür. Bu sebeple, bu çalışmada, sitrik asit 0,25 M, 0,5 M, 1 M, 2 M ve 4 M olacak biçimde beş farklı değerde ve sıcaklık ise 25°C, 45°C, 65°C ve 85°C olacak biçimde dört farklı değerde çalışılmıştır. Palp % katı oranı ile liç süresi sırasıyla %10 ve 1 saat değerlerinde sabit tutulmuştur. Sitrik asit liçi üzerinde en düşük etkiye sahip olan karıştırma hızı parametresi de sabit tutulmuş olup süspansiyon içindeki taneciklerin askıda tutulduğu 700 rpm'lik karıştırma hızında çalışılmıştır. Çalışılan deneysel koşullar Çizelge 3.2.'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Çalışılan deneysel koşullar

Parametre	Çalışılan Değer
Sıcaklık (°C)	25 / 45 / 65 / 85
Asit Derişimi (M)	0,25 / 0,50 / 1,00 / 2,00 / 4,00
Isıl Önilem	Isıtılmamış / 350°C / 900°C
Katı Oranı (%)	10
Karıştırma Hızı (rpm)	700
Liç Süresi (dakika)	60

Gerçekleştirilen her bir liç deneyi sonrasında elde edilen palp vakumlu filtrasyon düzeneği (Şekil 3.9.) kullanılarak katı/sıvı ayırımına tabi tutulmuştur. Filtrasyon sonrası 105°C sıcaklıktaki etüvde kurutulan katı (liç artığı) ile o deneye ilişkin deney öncesi alınan besleme numunesinin kimyasal bileşimleri belirlenmiştir. Liç deneyi sonrasında ulaşılan nikel, kobalt, demir, kalsiyum ve magnezyum bileşenlerine ait çözünme oranı değeri de $[(\text{beslemedeki miktar (g)} - \text{liç artığındaki miktar (g)}) / \text{beslemedeki miktar (g)}] \times 100$ eşitliği kullanılarak belirlenmiştir.



Şekil 3.9. Vakumlu filtrasyon düzeneği

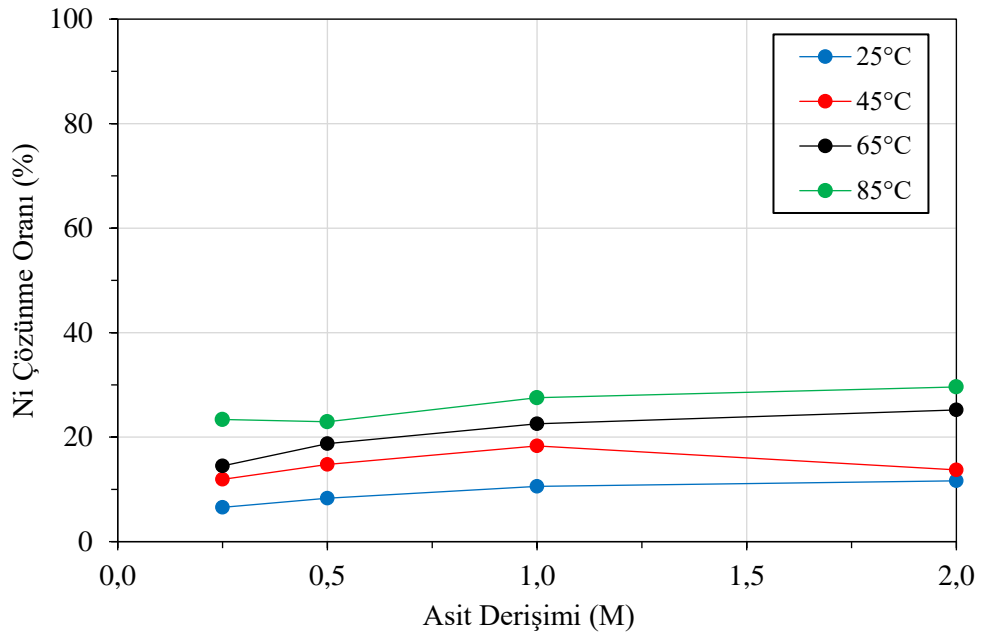
Bu tez çalışmasında, liç sonrası elde edilen yüklü liç çözültiden kazanıma yönelik olarak ön çalışma anlamında bazı deneyler de yapılmış olup bu deneylere ilişkin bilgi, daha uygun olduğu düşünüldüğünden Bölüm 4.7.'de verilmiştir.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

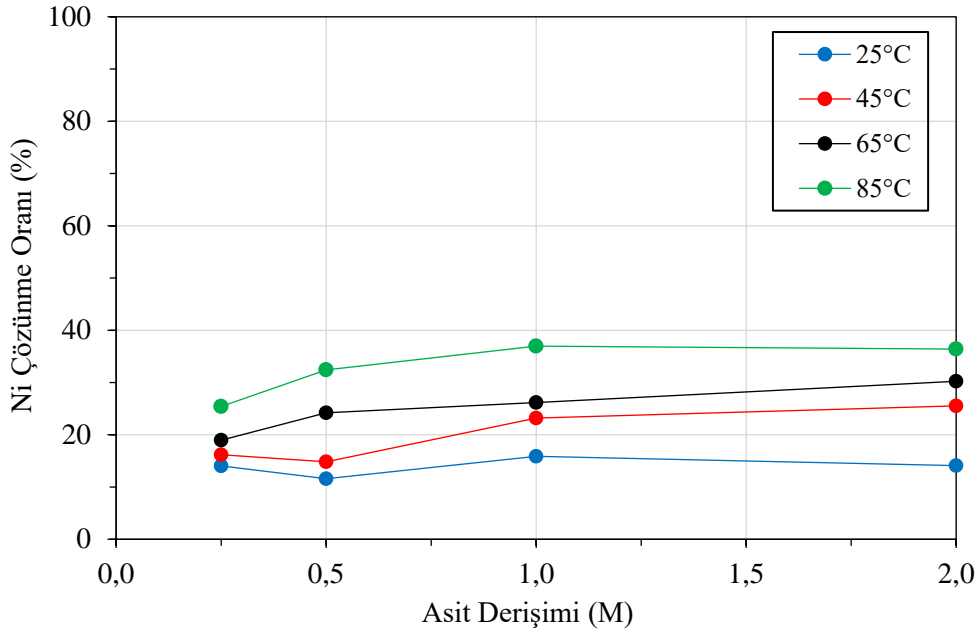
4.1. Isıl Önışlem Sıcaklığının Nikelin Liç Davranımı Üzerindeki Etkileri

Farklı sitrik asit derişimleri (0,25 M, 0,5 M, 1 M, 2 M) ile farklı liç sıcaklıklarında (25°C, 45°C, 65°C, 85°C) gerçekleştirilen liç deneyleri sonrasında ısıtılmamış, 350°C’de ısıl önışlemden geçirilmiş ve 900°C’de ısıl önışlemden geçirilmiş numunelerin bileşiminde bulunan nikelin çözünme oranları Şekil 4.1.-Şekil 4.3.’te verilmektedir.

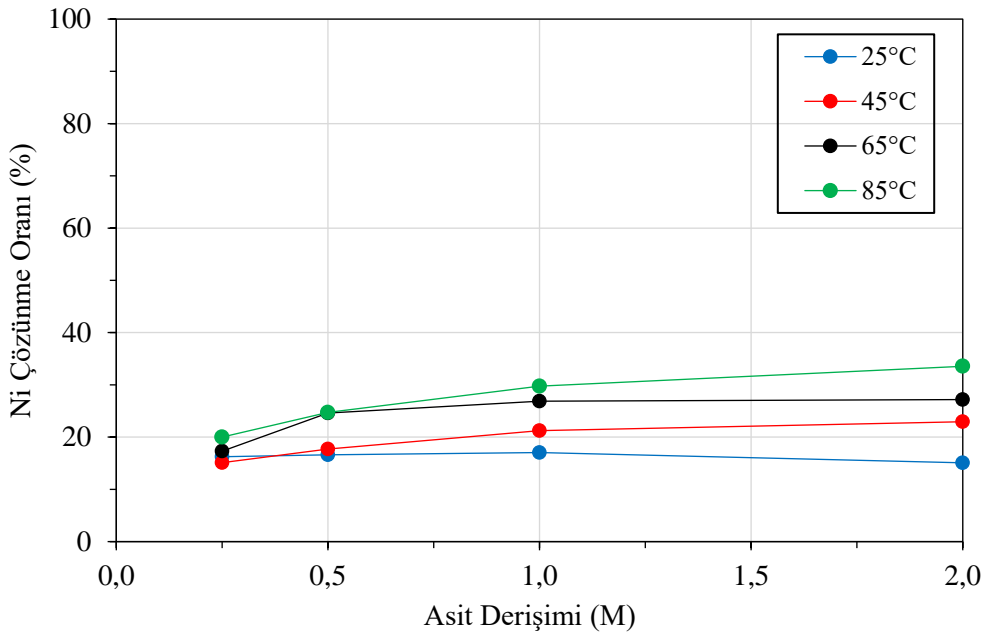
Şekil 4.1.’den görüldüğü üzere en düşük liç sıcaklığı olan 25°C’de nikel çözünme oranları oldukça düşük seviyelerde olup %6,6-11,6 aralığında değişiklik göstermektedir. Benzer bir biçimde, 45°C’de gerçekleştirilen liç deneyleri sonrasında da elde edilen nikel çözünme oranları yine düşük değerlerde (%11,9-18,3) kalmaktadır. Sıcaklığın 65°C’ye yükseltilmesiyle nikel çözünme oranları bir miktar daha (%14,5-25,2) artmakta ve en yüksek nikel çözünme oranlarına (%22,9-29,6), farklı literatür çalışmalarında da gözlenmiş olduğu gibi (Biswas ve ark., 2013; Kurşunoğlu ve Kaya, 2015; Chaerun ve ark., 2017; Wanta ve ark., 2022), en yüksek liç sıcaklığı olan 85°C’de gerçekleştirilen liç deneyleri sonrasında ulaşılmaktadır. Isıtılmamış numune bileşimindeki nikel için gözlenen bu çözünme davranımı 350°C (Şekil 4.2.) ve 900°C’de (Şekil 4.3.) ısıl önışlemden geçirilmiş numuneler için de hemen hemen benzer biçimdedir.



Şekil 4.1. Sitrik asit derişimi ile liç sıcaklıklarının ısıtılmamış numune bileşimindeki nikelin çözünme oranı üzerine etkileri



Şekil 4.2. Sitrik asit derişimi ile liç sıcaklıklarının 350°C’de ısıl önışlemeden geçirilmiş numune bileşimindeki nikelin çözünme oranı üzerine etkileri



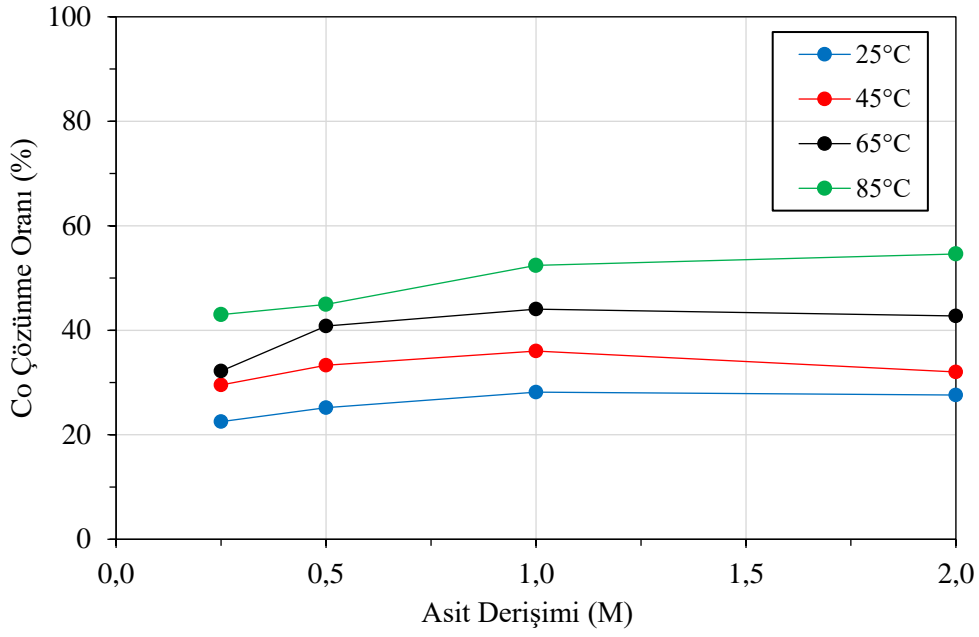
Şekil 4.3. Sitrik asit derişimi ile liç sıcaklıklarının 900°C’de ısıl önışlemeden geçirilmiş numune bileşimindeki nikelin çözünme oranı üzerine etkileri

Diğer taraftan, en yüksek nikel çözünme oranlarının elde edildiği 85°C’de gerçekleştirilen liç deneylerinin sonuçları kıyaslandığında; ısıtılmamış numune (%22,9-29,6) ile 900°C’de ısıl önışlemeden geçirilmiş numuneye (%20,0-33,6) kıyasla, en yüksek

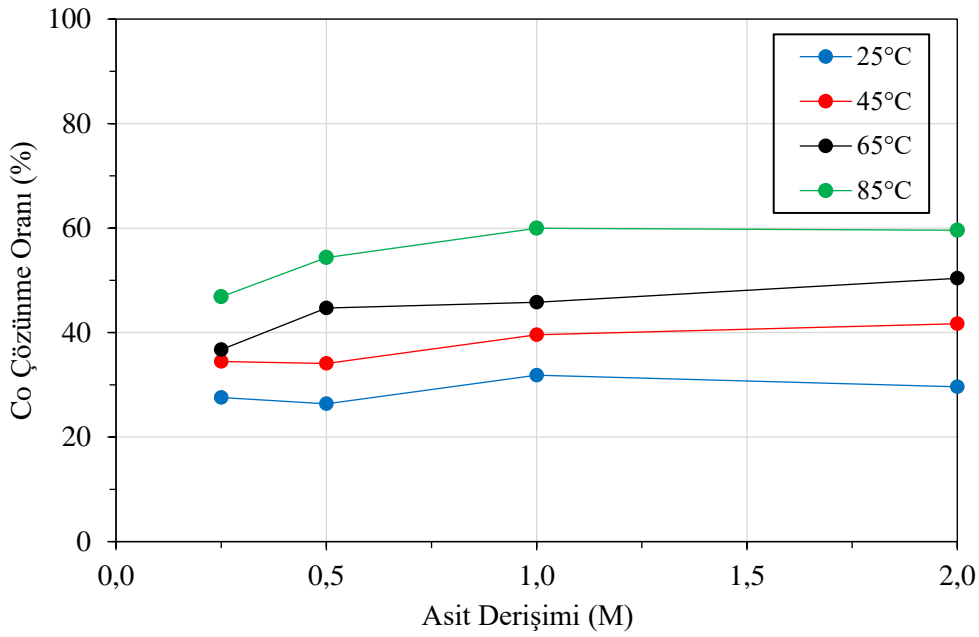
nikel çözünme oranı değerlerine (%25,4-37,0) 350°C'de ısıtılma işleminden geçirilmiş numunenin liç edilmesi sonrasında, yani 350°C'de gerçekleştirilen ısıtılma işlemi sonrasında ulaşılmaktadır. Bu durumun, Bölüm 2.8.'de bahsedildiği üzere, 350°C'de yapılan ısıtılma işlemi sonrasında ısıtılmamış numune içindeki baskın nikel taşıyıcısı olan götit mineralinin bozunarak daha gözenekli ve daha yüksek yüzey alanına sahip demir oksit fazına dönüşmesinden ve bu fazdan da nikelin daha kolay bir biçimde çözelti fazına alınabilmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. 900°C'de yapılan ısıtılma işlemi sonrasında bozulan götit fazı daha kristalin ve daha düşük yüzey alanına sahip demir oksit fazına dönüşmekte ve bu sebeple de nikel çözünme oranları daha düşük değerlerde kalmaktadır.

4.2. Isıl İşlem Sıcaklığının Kobaltın Liç Davranımı Üzerindeki Etkileri

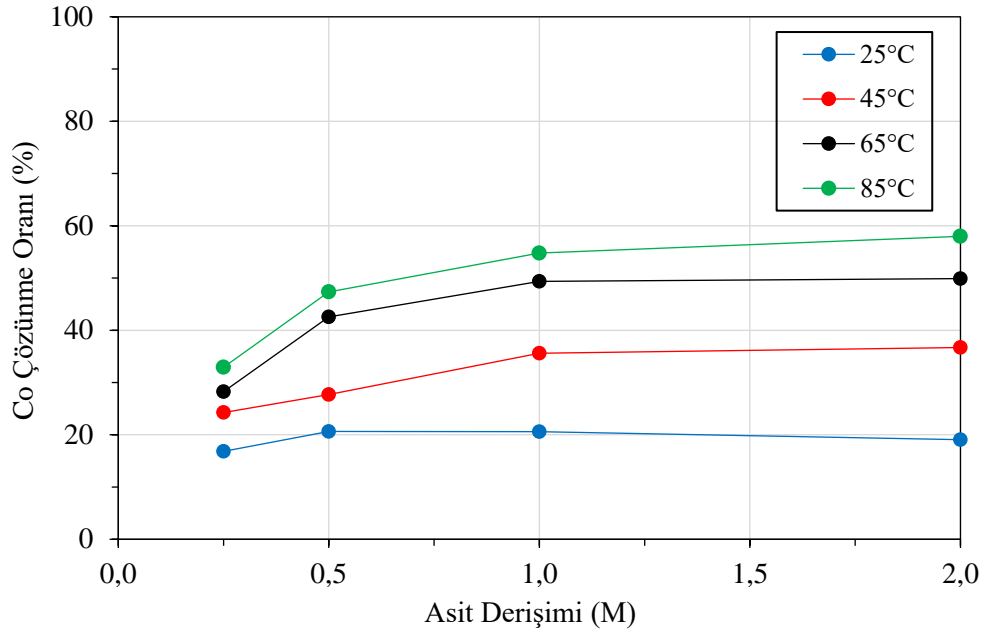
Farklı sitrik asit derişimleri ve farklı liç sıcaklıklarında gerçekleştirilen liç deneyleri sonrasında ısıtılmamış, 350°C'de ısıtılma işleminden geçirilmiş ve 900°C'de ısıtılma işleminden geçirilmiş numunelerin bileşiminde bulunan kobaltın çözünme oranları Şekil 4.4.-Şekil 4.6.'da verilmektedir. Şekil 4.4.-Şekil 4.6.'dan görüldüğü üzere, ısıtılma işlemi sıcaklığından bağımsız olarak, nikelde daha yüksek çözünme oranlarına sahip olan kobaltın çözünme oranları, nikel için de gözlemlendiği gibi, liç sıcaklığının artışı ile birlikte artmaktadır. Sitrik asit çözeltileri kullanılarak lateritik cevherlerdeki nikel ile kobalt liçinin incelendiği literatürdeki pek çok çalışmada da (Ciftci ve ark., 2018; Kurşunoğlu ve Kaya, 2015; Li ve ark., 2010) kobaltın çözünme oranlarının genel olarak nikelde daha yüksek olduğu ve liç sıcaklığının artışı ile kobalt çözünme oranlarının arttığı gözlemlenmiştir. Örneğin; yine ısıtılma işlemi sıcaklığından bağımsız olarak, 25°C'de yapılan liç deneyleri sonrasında elde edilen kobalt çözünme oranları %16,8-31,8, 45°C'de yapılan liç deneyleri sonrasında elde edilen kobalt çözünme oranları %24,3-41,7, 65°C'de yapılan liç deneyleri sonrasında elde edilen kobalt çözünme oranları %28,2-50,4 ve 85°C'de yapılan liç deneyleri sonrasında ulaşılan kobalt çözünme oranları %32,9-60,0 aralığında olup nikel için ulaşılan çözünme oranlarından çok daha yüksektir.



Şekil 4.4. Sitrik asit derişimi ile liç sıcaklıklarının ısıtılmamış numune bileşimindeki kobaltın çözünme oranı üzerine etkileri

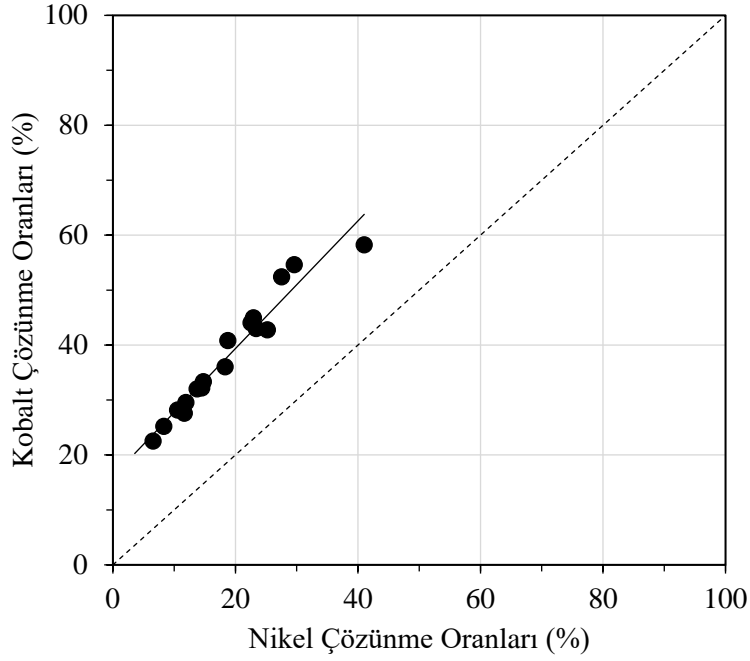


Şekil 4.5. Sitrik asit derişimi ile liç sıcaklıklarının 350°C'de ısıl önışlemden geçirilmiş numune bileşimindeki kobaltın çözünme oranı üzerine etkileri



Şekil 4.6. Sitrik asit derişimi ile liç sıcaklıklarının 900°C’de ısıl önişlemeden geçirilmiş numune bileşimindeki kobaltın çözünme oranı üzerine etkileri

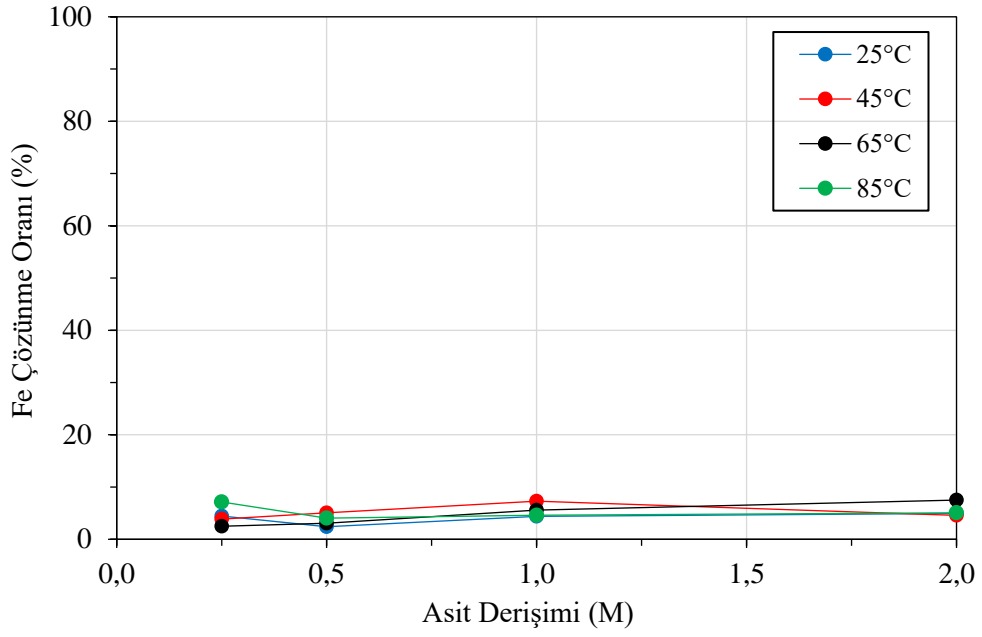
Şekil 4.4.-Şekil 4.6.’dan topluca görüldüğü üzere ısıtılmamış (%22,5-54,6) ve 900°C’de ısıl önişlemeden geçirilmiş numunelerin (%16,8-58,0) liç edilmesi sonrasında ulaşılan kobalt çözünme oranları, liç sıcaklığından bağımsız olarak, 350°C’de ısıl önişlemeden geçirilmiş numunenin liçi sonrasında ulaşılan kobalt çözünme oranlarından (%26,4-60,0), nikel çözünmesinde de görüldüğü gibi, daha düşük değerlerde kalmaktadır. Nikel ile kobalt çözünmesi arasındaki bu benzerlik ısıtılmamış numune içindeki nikel ile kobaltın büyük oranda aynı fazlar (götüt ve asbolan) içinde olduğunu düşündürmektedir. Ek-1.’de verilen SEM-EDS sonuçları ile Şekil 4.7.’de verilen Ni-Co eşçözünme eğrisi de bu düşünceyi desteklemektedir. Ayrıca, nikel ile kobaltın götüt ve asbolan fazlarının içinde birlikte bulunduğuna ilişkin literatürde farklı çalışmalar da bulunmaktadır (Manceau ve ark., 2000; Landers ve Gilkes, 2007; Büyükakıncı, 2008; Landers ve ark., 2009; Ugwu ve Sherman, 2019).



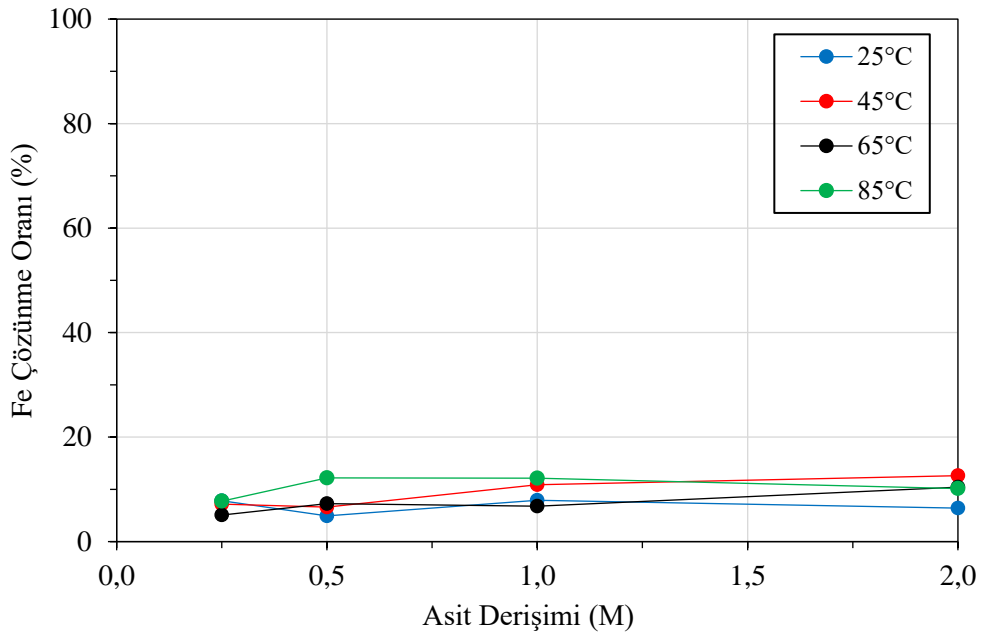
Şekil 4.7. Isıtılmamış numunenin liç edilmesi sırasında gözlenen nikel ve kobalt eşçözünme ilişkisi

4.3. Isıl Önışlem Sıcaklığının Demirin Liç Davranımı Üzerindeki Etkileri

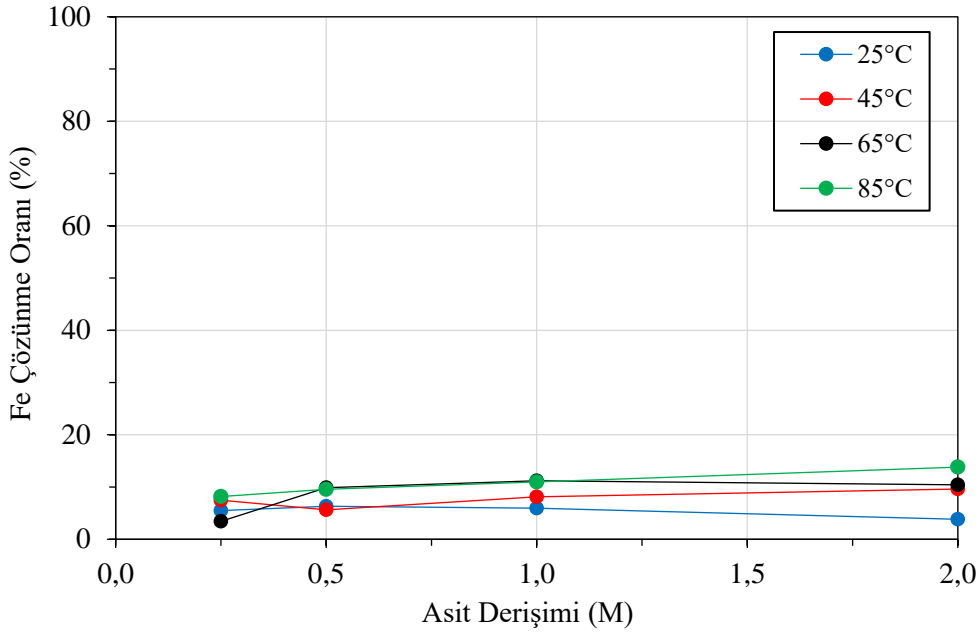
Farklı sitrik asit derişimleri ile farklı liç sıcaklıklarında gerçekleştirilen liç deneyleri sonrasında ısıtılmamış, 350°C’de ısıl önışlemeden geçirilmiş ve 900°C’de ısıl önışlemeden geçirilmiş numunelerin bileşiminde bulunan demirin çözünme oranları Şekil 4.8.-Şekil 4.10.’da verilmektedir. Şekil 4.8.-Şekil 4.10. topluca değerlendirildiğinde, elde edilen tüm demir çözünme oranlarının %2,4 ile %13,8 aralığında değiştii görülmekte olup 85°C’de yapılan liç deneyleri sonrasında en yüksek demir çözünme oranlarına ulaşılmıştır. Demir çözünme oranlarının düşük olması nikel çözünme seçimliliğinin daha yüksek olmasını sağlamakta olup yüklü liç çözeltilerinden nikel kazanımı adımında da avantaj sağlayabilecektir.



Şekil 4.8. Sitrik asit derişimi ile liç sıcaklıklarının ısıtılmamış numune bileşimindeki demirin çözünme oranı üzerine etkileri



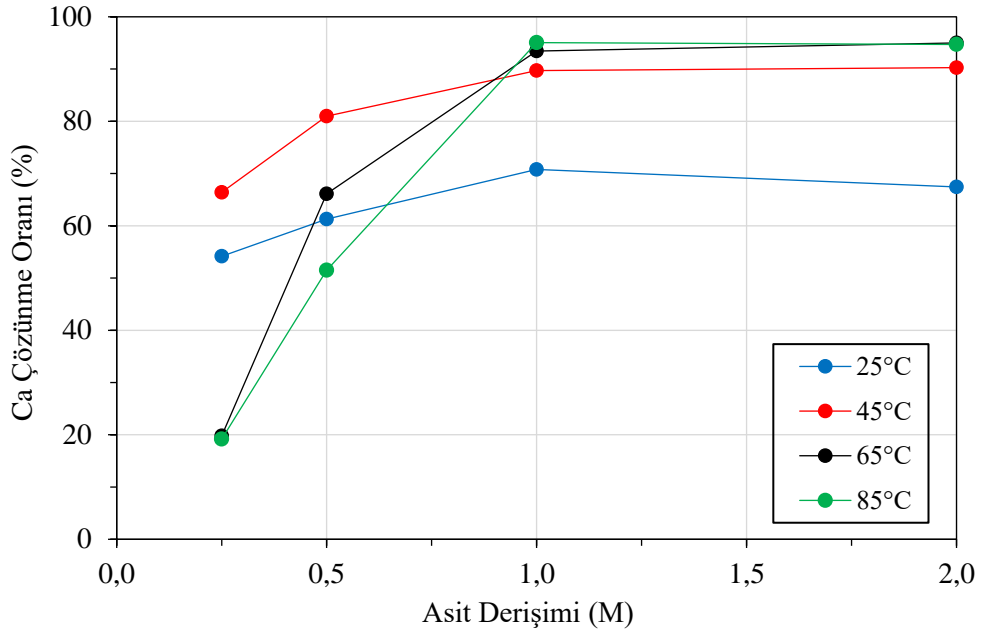
Şekil 4.9. Sitrik asit derişimi ile liç sıcaklıklarının 350°C’de ısıl önışlemeden geçirilmiş numune bileşimindeki demirin çözünme oranı üzerine etkileri



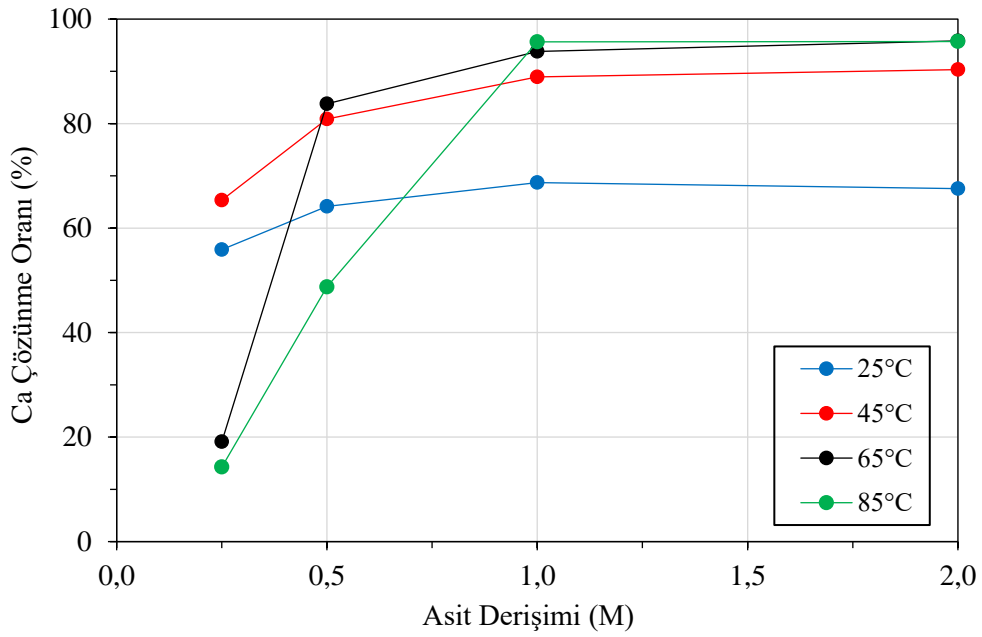
Şekil 4.10. Sitrik asit derişimi ile liç sıcaklıklarının 900°C’de ısıl önişlemeden geçirilmiş numune bileşimindeki demirin çözünme oranı üzerine etkileri

4.4. Isıl Önişlem Sıcaklığının Kalsiyumun Liç Davranımı Üzerindeki Etkileri

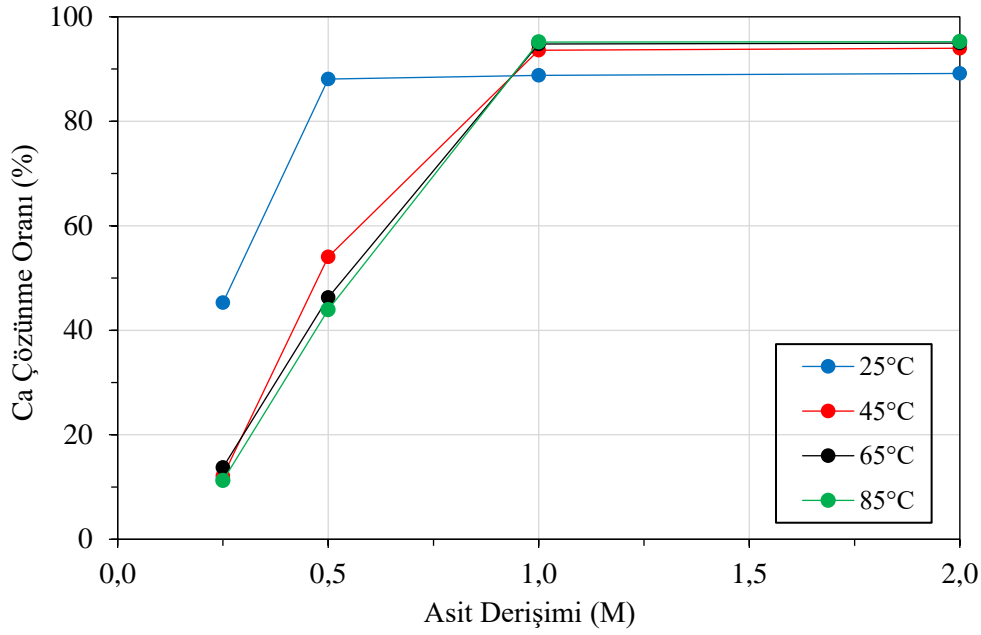
Farklı sitrik asit derişimleri ve farklı liç sıcaklıklarında gerçekleştirilen liç deneyleri sonrasında ısıtılmamış, 350°C’de ısıl önişlemeden geçirilmiş ve 900°C’de ısıl önişlemeden geçirilmiş numunelerin bileşiminde bulunan kalsiyumun çözünme oranları Şekil 4.11.-Şekil 4.13.’te verilmektedir. Şekil 4.11.-Şekil 4.13.’ten görüldüğü gibi, çalışılan besleme numunelerinde esas olarak dolomit (ısıtılmamış numunede ve 350°C’de ısıl önişlemeden geçirilmiş numunede), kalsit (ısıtılmamış numunede ve 350°C’de ısıl önişlemeden geçirilmiş numunede) ve CaO (900°C’de ısıl önişlemeden geçirilmiş numunede) gibi asitte kolaylıkla çözünebilen fazlar içinde bulunan kalsiyumun çözünme oranları 1 M sitrik asit derişimine kadar hızlı bir biçimde artmakta ve daha yüksek derişim değerinde çözünme oranları yatay bir seviye izlemektedir. Sitrik asit derişimi 1 M, liç sıcaklığı 85°C, liç süresi 60 dakika ve %10 katı oranı koşullarında ısıtılmamış numunedeki kalsiyumun %95,1’i, 350°C’de ısıl önişlemeden geçirilmiş numunedeki kalsiyumun %95,6’sı ve 900°C’de ısıl önişlemeden geçirilmiş numunedeki kalsiyumun %95,2’si çözeltili fazına alınabilmektedir.



Şekil 4.11. Sitrik asit derişimi ile liç sıcaklıklarının ısıtılmamış numune bileşimindeki kalsiyumun çözünme oranı üzerine etkileri



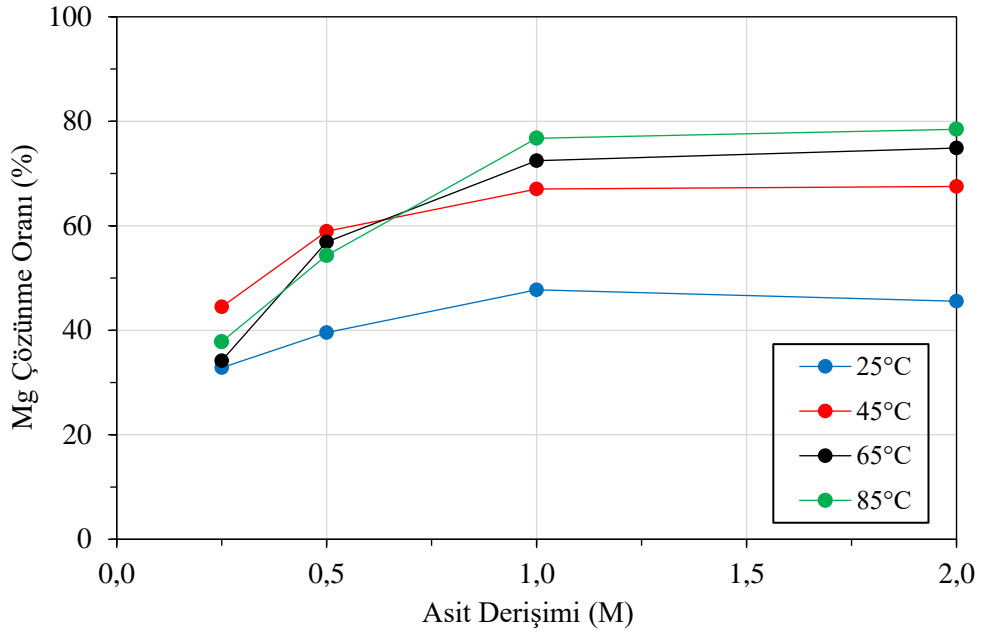
Şekil 4.12. Sitrik asit derişimi ile liç sıcaklıklarının 350°C’de ısıl önışlemeden geçirilmiş numune bileşimindeki kalsiyumun çözünme oranı üzerine etkileri



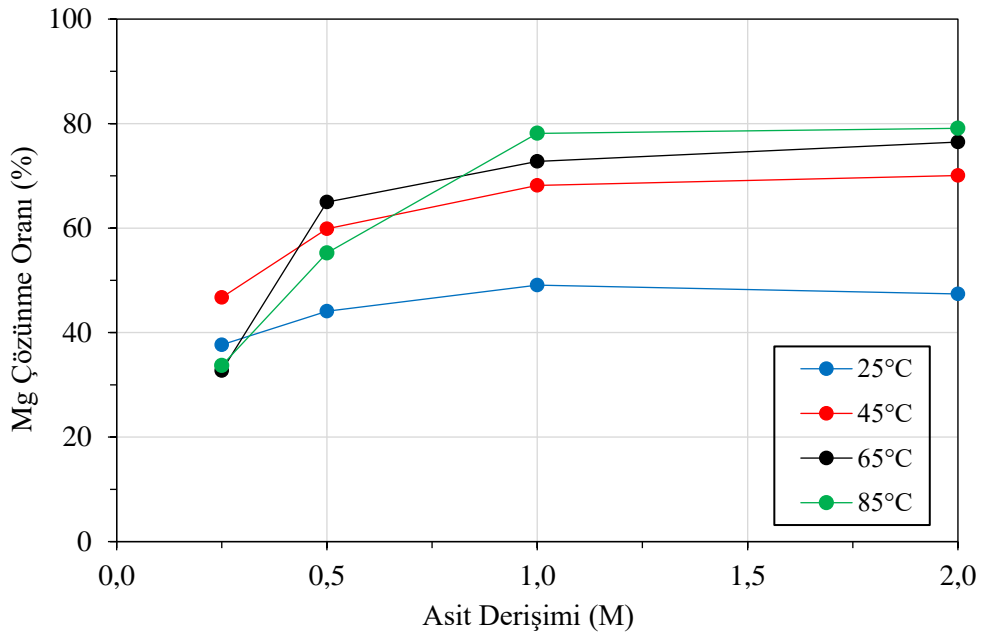
Şekil 4.13. Sitrik asit derişimi ile liç sıcaklıklarının 900°C’de ısıl önişlemeden geçirilmiş numune bileşimindeki kalsiyumun çözünme oranı üzerine etkileri

4.5. Isıl Önişlem Sıcaklığının Magnezyumun Liç Davranımı Üzerindeki Etkileri

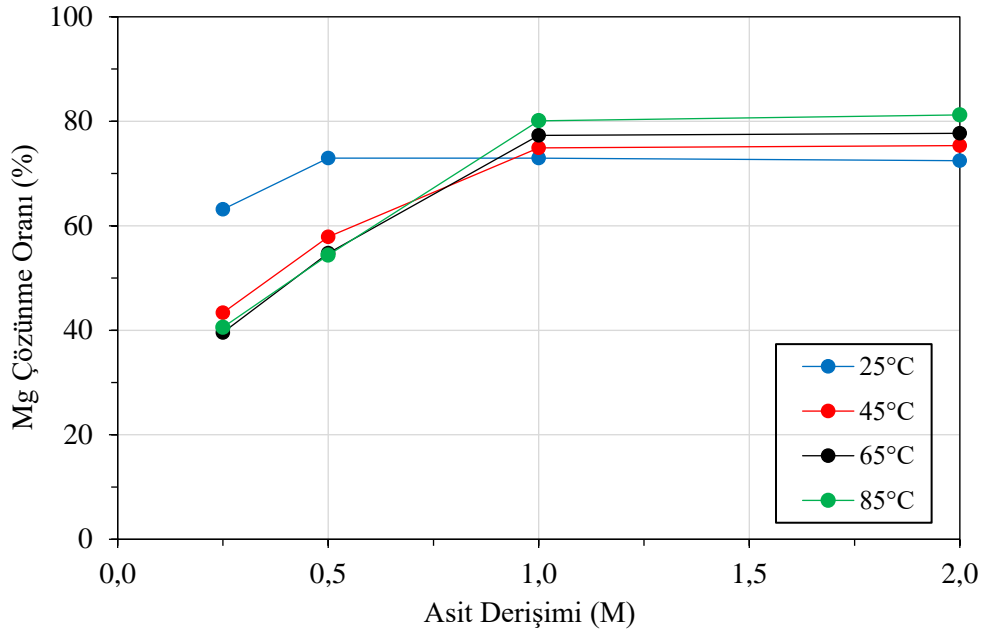
Farklı sitrik asit derişimleri ve farklı liç sıcaklıklarında gerçekleştirilen liç deneyleri sonrasında ısıtılmamış, 350°C’de ısıl önişlemeden geçirilmiş ve 900°C’de ısıl önişlemeden geçirilmiş numunelerin bileşiminde bulunan magnezyumun çözünme oranları Şekil 4.14.-Şekil 4.16.’da verilmektedir. Şekil 4.14.-Şekil 4.16.’dan görüleceği üzere çalışılan besleme numunelerinde esas olarak dolomit (ısıtılmamış numunede ve 350°C’de ısıl önişlemeden geçirilmiş numunede) ve MgO (900°C’de ısıl önişlemeden geçirilmiş numunede) gibi asitte kolaylıkla çözünebilen fazlar içinde bulunan magnezyumun çözünme oranları, kalsiyum için de olduğu gibi, 1 M sitrik asit derişimine kadar sürekli olarak artmakta ve daha yüksek sitrik asit derişimi değerlerinde yatay bir seviyeyi izlemektedir. Sitrik asit derişimi 1 M, liç sıcaklığı 85°C, liç süresi 60 dakika ve %10 katı oranı koşullarında ısıtılmamış numunedeki magnezyumun %76,8’i, 350°C’de ısıl önişlemeden geçirilmiş numunedeki magnezyumun %78,1’i ve 900°C’de ısıl önişlemeden geçirilmiş numunedeki magnezyumun %80,1’i çözelti fazına alınabilmektedir. Kalsiyumun çözünme davranımında olduğu gibi magnezyum için de %100 çözünme oranına ulaşamamakta olup bu durumun kalsiyum ile magnezyumun besleme malzemeleri içinde asitte zor çözünen fazların (örneğin kil mineralleri) içinde bulunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.14. Sitrik asit derişimi ile liç sıcaklıklarının ısıtılmamış numune bileşimindeki magnezyumun çözünme oranı üzerine etkileri



Şekil 4.15. Sitrik asit derişimi ile liç sıcaklıklarının 350°C’de ısıl önışlemeden geçirilmiş numune bileşimindeki magnezyumun çözünme oranı üzerine etkileri

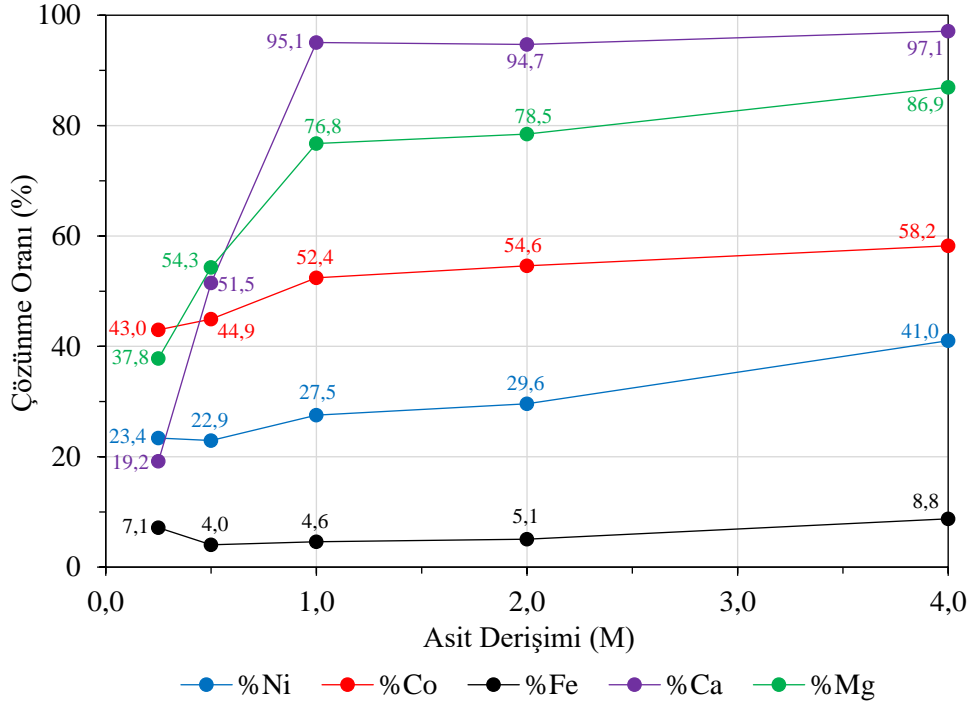


Şekil 4.16. Sitrik asit derişimi ile liç sıcaklıklarının 900°C’de ısıl önışlemden geçirilmiş numune bileşimindeki magnezyumun çözünme oranı üzerine etkileri

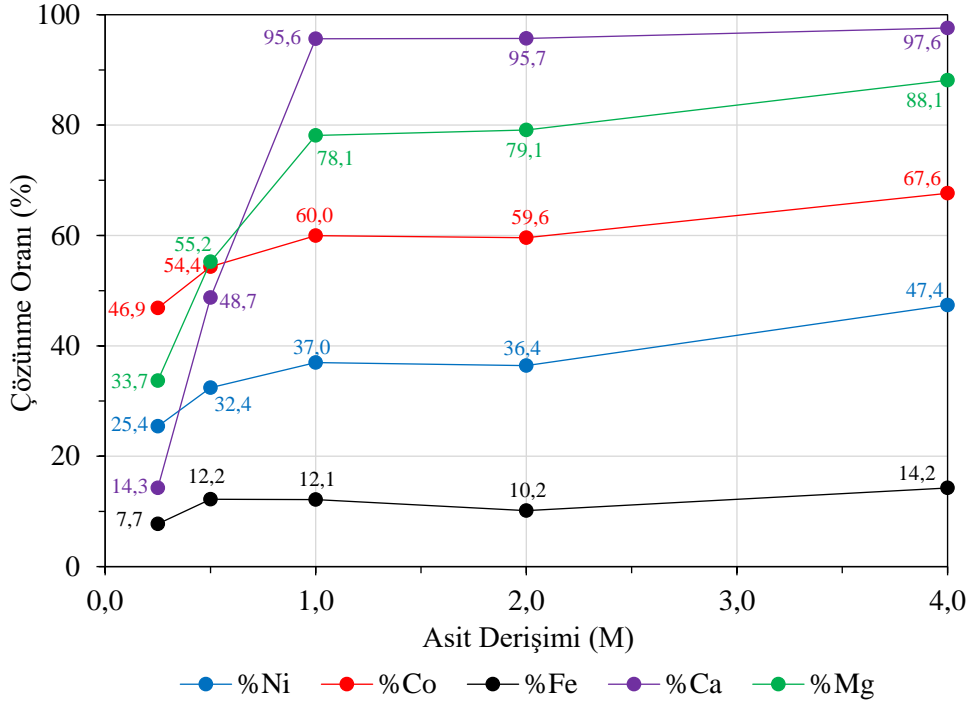
4.6. Isıl Önışlem Sıcaklığının Seçili Numune Bileşenlerinin Liç Davranımı Üzerine Olan Etkilerine İlişkin Toplu Değerlendirme

Bölüm 4.1.-Bölüm 4.2.’de elde edilen sonuçlar, en yüksek nikel ve kobalt çözünme oranlarına 85°C’de gerçekleştirilen liç işlemleri sonrasında ulaşıldığını göstermiştir. Diğer taraftan, liç deneylerinde uygulanan sitrik asit derişimleri kullanılan besleme malzemeleri içindeki ana bileşenleri kolaylıkla çözebilecek seviyelerde (0,25 M, 0,5 M, 1 M ve 2 M sitrik asit derişimlerinde kullanılan sitrik asit miktarı, numunenin tümünü çözmek için gerekli (teorik) sitrik asit miktarının yaklaşık olarak sırasıyla %42, %83, %166 ve %332’sidir.) olmasına rağmen asit derişimi bir kademe daha artırılmış ve en yüksek çözünme oranlarının elde edildiği 85°C’deki liç çalışmaları 4 M sitrik asit derişimine sahip çözeltiler (4 M sitrik asit derişiminde kullanılan sitrik asit miktarı, numunenin tümünü çözmek için gerekli (teorik) sitrik asit miktarının yaklaşık olarak %664’üdür.) için de tekrar edilmiştir. Böylece, çok yüksek asit derişiminde de izlenen bileşenlerin ne oranlarda çözüldükleri görülebilecektir. 4 M’dan yüksek sitrik asit derişimleri, palp viskozitesinin artması ve bunun sonucunda karıştırmanın uygun bir biçimde yapılamaması sebebiyle test edilememiştir.

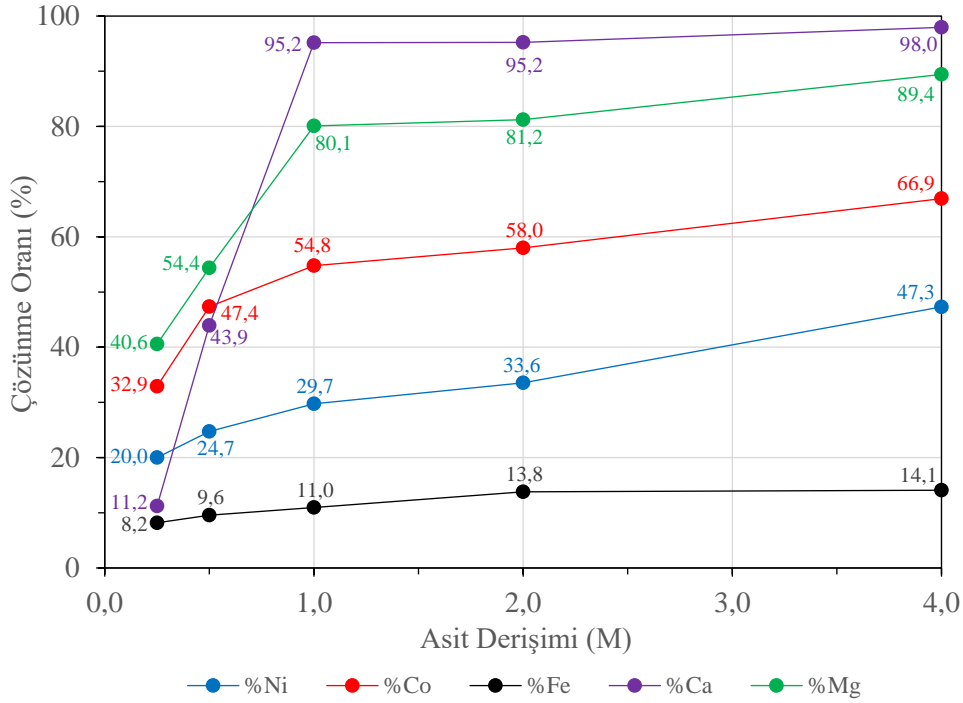
Şekil 4.17.-Şekil 4.19.'da, sırasıyla, ısıtılmamış numune, 350°C'de ısıl önışlemeden geçirilmiş numune ve 900°C'de ısıl önışlemeden geçirilmiş numune kullanılarak 85°C'de yapılan liç deneyleri sonrasında elde edilen çözünme oranları verilmektedir. Genel olarak bakıldığında izlenen ana element olan nikelin çözünme oranları, ısıl önışlemeden bağımsız olarak, sitrik asit derişiminin artışı ile sürekli olarak artmakta ve çalışılan en yüksek sitrik asit derişimi olan 4 M değerinde en yüksek nikel çözünme oranlarına ulaşılmaktadır.



Şekil 4.17. Isıtılmamış numune kullanılarak 85°C'de yapılan liç işlemleri sonrasında elde edilen çözünme oranları

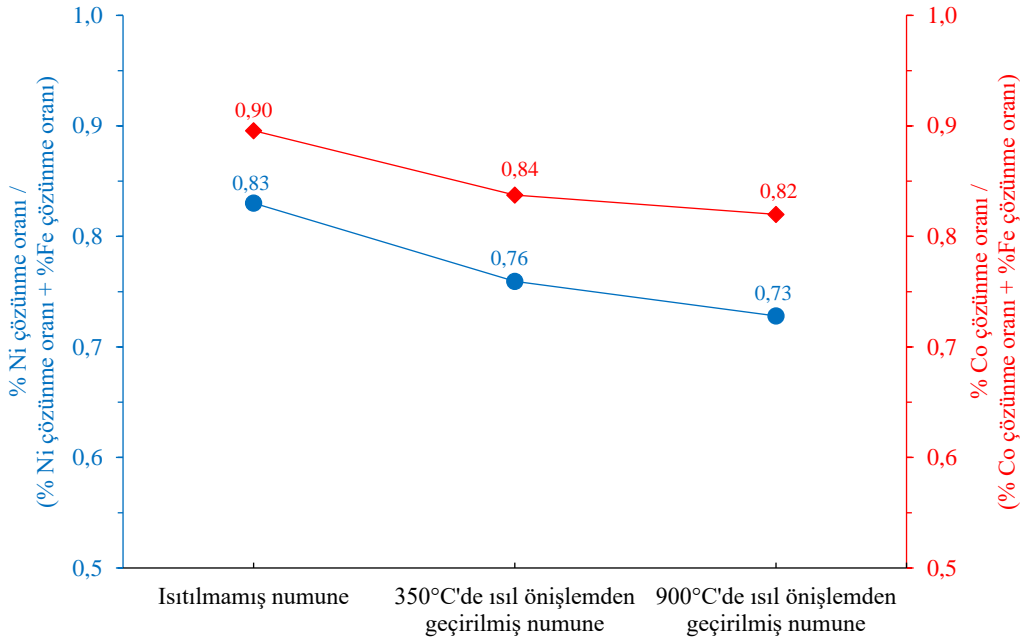


Şekil 4.18. 350°C’de ısıl önişlemeden geçirilmiş numune kullanılarak 85°C’de yapılan liç işlemleri sonrasında elde edilen çözünme oranları

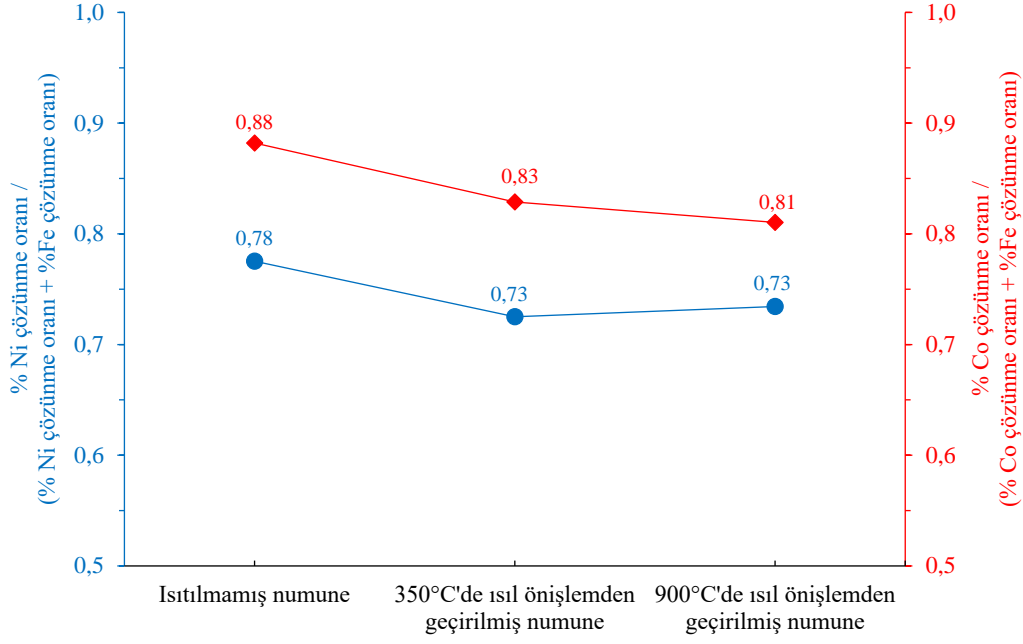


Şekil 4.19. 900°C’de ısıl önişlemeden geçirilmiş numune kullanılarak 85°C’de yapılan liç işlemleri sonrasında elde edilen çözünme oranları

Diğer taraftan, Şekil 4.17.-Şekil 4.19.'dan görüldüğü gibi, ısıtılmamış numune kullanılarak yapılan liç işlemleri sonrasında elde edilen demir çözünme oranları, 350°C ve 900°C'de ısıl önışlemden geçirilmiş numuneler kullanılarak elde edilen demir çözünme oranlarından daha düşük değerlerdedir. Bu durum ise ısıl önışlem uygulamanın, daha yüksek nikel ve kobalt çözünme oranlarının elde edilmesini sağlamasına rağmen (Şekil 4.17.-Şekil 4.19.), nikel karşı demir çözünmesi ve kobalta karşı demir çözünmesi, diğer bir deyişle çözünme seçimliliği, açısından olumsuz bir durum oluşturduğunu işaret etmektedir (Şekil 4.20. ve Şekil 4.21.).



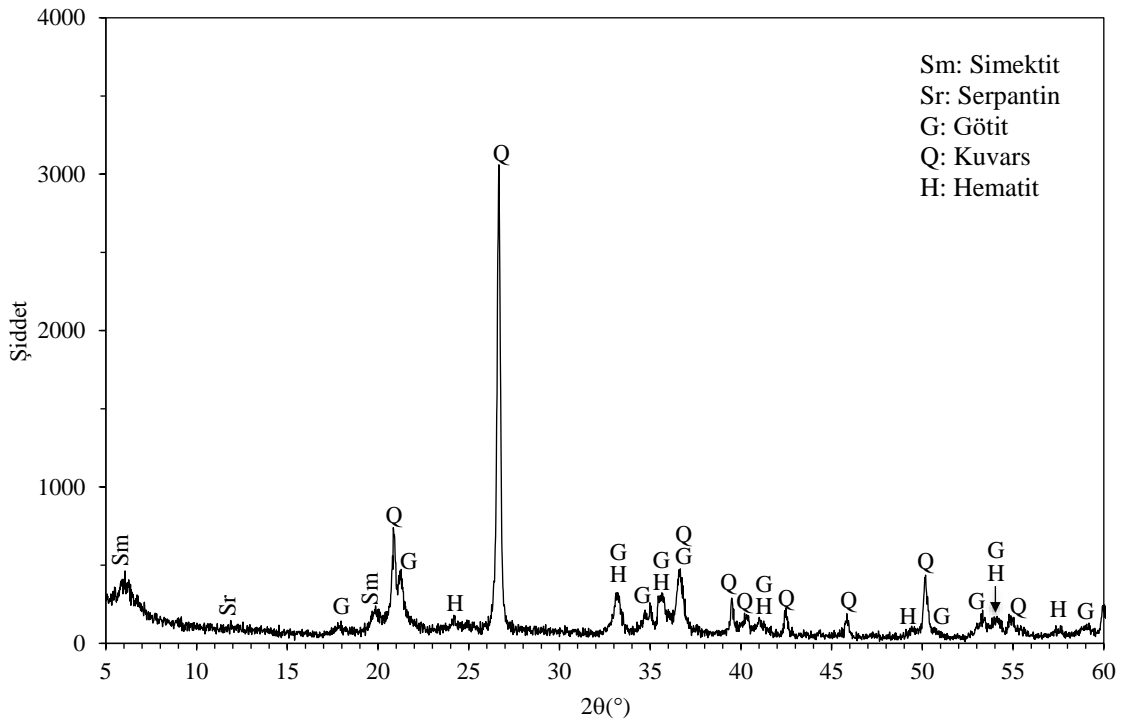
Şekil 4.20. Demire karşı nikel ve kobalt çözünme seçimliliği üzerine ısıl önışlemin etkisi (Çalışılan tüm sitrik asit derişimleri ve 85°C'de yapılan liç işlemleri için)



Şekil 4.21. Demire karşı nikel ve kobalt çözünme seçimliliği üzerine ısıtılmanın etkisi (Çalışılan tüm sitrik asit derişimleri ve tüm liç sıcaklıkları için)

Diğer taraftan, inorganik asitlere (örneğin; H_2SO_4 veya HNO_3) kıyasla daha zayıf bir organik olan sitrik asitin demire karşı nikel ve kobalt çözme seçimliliği daha yüksek çıkmaktadır. Şöyleki; Saka (2014) tarafından Gördes cevherinin (%70 limonitik cevher ile %30 nontronitik cevherin karışımı) nitrik asit çözeltilerindeki (liç sıcaklığı 100-104°C) liç davranımı incelenmiş ve çalışmada elde edilen çözünme oranlarından hesaplanan ve demire karşı nikel çözünme seçimliliğini [kısaca Ni-Fe seçimliliği] ifade eden $\% Ni \text{ çözünme oranı} / (\% Ni \text{ çözünme oranı} + \% Fe \text{ çözünme oranı})$ değeri (Oran 1'e eşit olduğunda maksimum seçimlilik olmaktadır (Chaerun ve ark., 2017)) ortalama 0,59 ve benzer biçimde demire karşı kobalt çözünme seçimliliğini [kısaca Co-Fe seçimliliği] ifade eden $\% Co \text{ çözünme oranı} / (\% Co \text{ çözünme oranı} + \% Fe \text{ çözünme oranı})$ değeri ortalama 0,61 çıkmaktadır. Büyükkakıncı (2008) tarafından yapılan Gördes limonitik ve Gördes nontronitik cevherlerinin sülfürik asit çözeltilerindeki (95°C liç sıcaklığı) liç davranımlarının ayrı ayrı incelendiği çalışmada elde edilen çözünme oranı değerlerinden hesaplanan ortalama Ni-Fe seçimliliği değeri ise limonitik ve nontronitik cevherler için sırasıyla 0,62 ve 0,60, ortalama Co-Fe seçimliliği değeri limonitik ve nontronitik cevherler için sırasıyla 0,56 ve 0,43 çıkmaktadır.

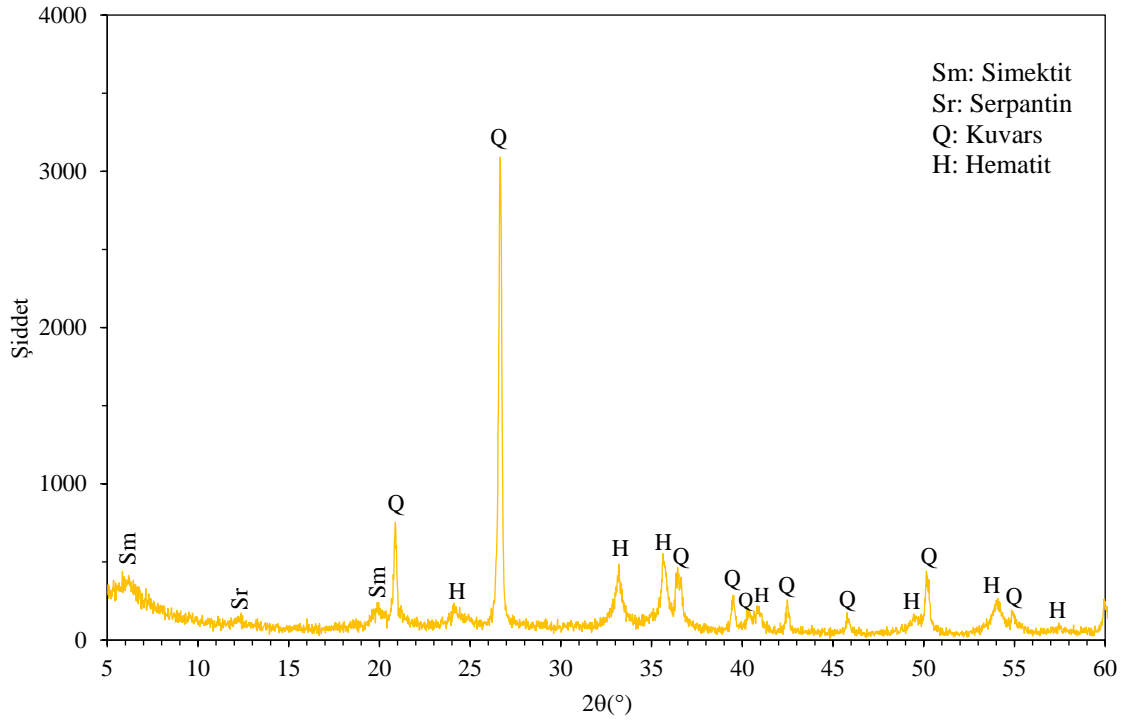
Isıtılmamış numunenin liçi (85°C liç sıcaklığı, 4 M sitrik asit derişimi, 60 dakika liç süresi ve %10 katı oranı koşullarında) sonrasında oluşan artığın XRD deseni (Şekil 4.22.) ile ısıtılmamış numunenin XRD deseni (Şekil 3.2.) karşılaştırıldığında ortaya çıkan en önemli farklılık, ısıtılmamış numunenin deseninde gözlenen ve numune içindeki ana minerallerden olan dolomit ile kalsite ilişkin piklerin liç artığının XRD deseninde beklendiği gibi (Bakınız Bölüm 4.4. ve Bölüm 4.5.) gözlenmemesidir. Bunun dışında, diğer minerallerin pik şiddetlerinde gözle görülür ölçekte değişim olmamıştır.



Şekil 4.22. Isıtılmamış numunenin liçi sonrasında oluşan artığın XRD deseni

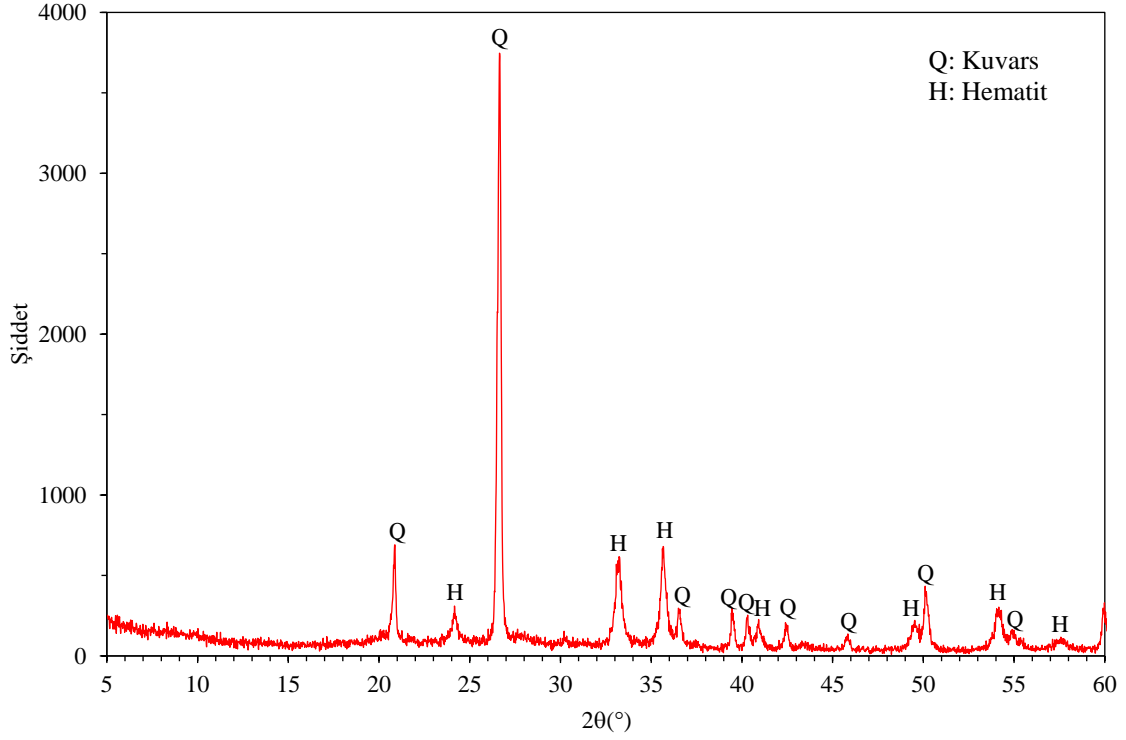
350°C’de ısıl önişlemeden geçirilmiş numunenin liçi (85°C liç sıcaklığı, 4 M sitrik asit derişimi, 60 dakika liç süresi ve %10 katı oranı koşullarında) sonrasında oluşan artığın XRD deseni (Şekil 4.23.) ile 350°C’de ısıl önişlemeden geçirilmiş numunenin XRD deseni (Şekil 3.5.) kıyaslandığında, ısıtılmamış numune için olduğu gibi, 350°C’de ısıl önişlemeden geçirilmiş numunenin XRD desenindeki dolomit ile kalsite ilişkin piklerin liç artığının XRD deseninde kaybolduğu görülmektedir. Diğer taraftan, ısıtılmamış numunenin XRD deseninde (Şekil 3.2.) $2\theta=5,86^\circ$ (15,08 Å)’de gözlenen simektit piki 350°C’de ısıl önişlemeden geçirilmiş numunenin XRD deseninde dehidrasyon sebebiyle $2\theta=9,02^\circ$ (9,80 Å)’de gözlenmekte olup 350°C’de ısıl önişlemeden geçirilmiş numunenin

liçi sonrasında oluşan artığın deseninde ise rehidrasyon (Grim, 1968) sebebiyle $2\theta=6,18^\circ$ ($14,30 \text{ \AA}$)’de gözlenmektedir.



Şekil 4.23. 350°C’de ısıl önişlemeden geçirilmiş numunenin liçi sonrasında oluşan artığın XRD deseni

900°C’de ısıl önişlemeden geçirilmiş numunenin liçi (85°C liç sıcaklığı, 4 M sitrik asit derişimi, 60 dakika liç süresi ve %10 katı oranı koşullarında) sonrasında oluşan artığın XRD deseni (Şekil 4.24.) ile 900°C’de ısıl önişlemeden geçirilmiş numunenin XRD deseni (Şekil 3.6.) karşılaştırıldığında ortaya çıkan en önemli farklılık 900°C’de ısıl önişlemeden geçirilmiş numunenin XRD desenindeki MgO ve CaO fazlarına ait piklerin liç artığının XRD deseninde beklenildiği gibi gözlenmemesidir. Ayrıca, hematit pik şiddetlerinin de gözle görülür ölçekte azaldığı gözlenmektedir.



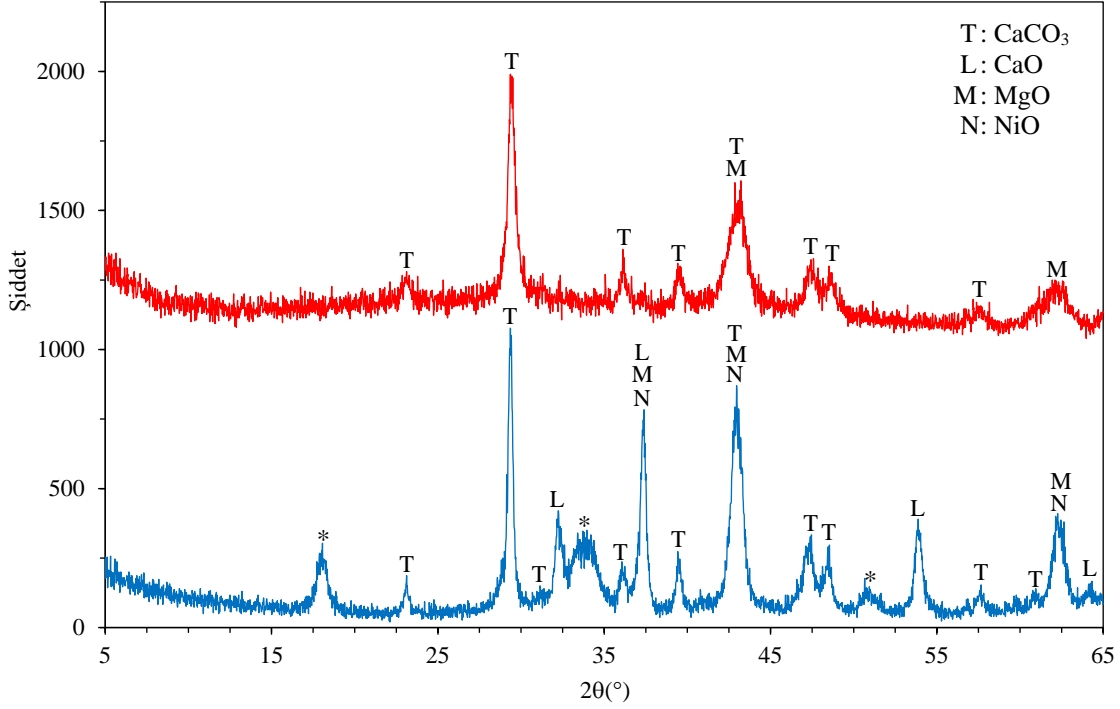
Şekil 4.24. 900°C’de ısıl önışlemeden geçirilmiş numunenin liçi sonrasında oluşan artığın XRD deseni

4.7. Yüklü Liç Çözeltilisinden Kazanım Ön Çalışması

Bu tez çalışması kapsamında, seçilen bir liç deneyi (85°C liç sıcaklığı, 2 M sitrik asit derişimi, 60 dakika liç süresi ve %10 katı oranı) sonrası elde edilen yüklü liç çözeltilisinden kazanım üzerine de ön çalışma anlamında bazı deneyler yapılmıştır. Seçilen liç deneyi sonrasında elde edilen yüklü liç çözeltilisinin bir litresinin yaklaşık olarak 0,19 g Ni, 0,02 g Co, 0,78 g Fe, 6,86 g Ca ve 3,54 g Mg içerdiği elde edilen çözünme oranları dikkate alınarak hesaplanmıştır. Çözünme oranları takip edilmemiş olmakla birlikte numune içinde az miktarlarda bulunan alüminyumun (%1,98 Al), kromun (0,38% Cr) ve manganın (%0,19 Mn) da kısmen çözünüp yüklü liç çözeltilisinde bulunmaları beklenmektedir.

Liç reaktifi olarak seçilen sitrik asit yüksek sıcaklıklara ısıtıldığında tümüyle bozunduğundan ve metal sitratlar yüksek sıcaklıklara ısıtıldığında ilgili metal oksitlere/karbonatlara dönüşebildiğinden (Masłowska, 1984), literatürde şu ana kadar uygulanmamış bir yöntem olarak yüklü liç çözeltilisinin direkt olarak kurutma (105°C) ve devamındaki kalsinasyon (400°C veya 700°C’de 2 saat süreyle hava ortamında ısıtma)

işlemleriyle oksitli/karbonatlı formdaki bir katı malzeme haline getirilmesi amaçlanmıştır. Kalsinasyon işleminde kullanılan sıcaklıklar, literatürdeki (Masłowska, 1984; Mansour, 1994; Szykaruk ve ark., 2010; Abu-Zied ve Asiri, 2017; Lei ve ark., 2019) metal sitratların bozunma sıcaklıkları dikkate alınarak seçilmiştir. Yüklü liç çözeltisinin kurutmayı takiben 400°C ve 700°C sıcaklıklarda kalsinasyonu sonrasında elde edilen katıların XRD desenleri Şekil 4.25.'te verilmektedir.



Şekil 4.25. Yüklü liç çözeltisinin 400°C (kırmızı) ve 700°C (mavi) sıcaklıklarda kalsinasyonu sonrasında elde edilen katıların XRD desenleri

Şekil 4.25.'ten görüleceği üzere 400°C'de kalsine edilmiş katı esas olarak CaCO₃'ten oluşmakta ve geri kalan bileşenlere ilişkin pikler çok küçük şiddetlerde gözlenmekte veya tümüyle gözlenmemektedir. 700°C'de kalsine edilmiş katı ise CaCO₃'ün yanı sıra CaO, MgO ve NiO pikleri de içermektedir. Tam olarak tanımlanamayan pikler '*' işareti ile gösterilmiş olup bu piklerin, yüksek sıcaklıkta ortaya çıkmaları sebebiyle, karışık Ca-Fe oksit fazları ile ilişkili oldukları düşünülmektedir. 700°C'de kalsine edilmiş katının nikel, demir, kalsiyum ve magnezyum içerikleri (ARGETEST, ICP-OES), sırasıyla, %0,58, %2,59, %27,16 ve %12,58 olarak belirlenmiştir.

Kurutma-kalsinasyon işlemleri sonrasında oluşan katı malzemenin lateritik nikel cevherlerinin yüksek basınç asit liçi sonrasında oluşan yüklü liç çözeltilerinin nötralizasyonu için kullanılabileceği düşünülmektedir. Diğer taraftan, kurutma-kalsinasyon işlemleri sonrasında oluşan katı malzemedeki nikelin ayrı bir adımda ve uygun seçimli bir yöntemle liç edilerek, örneğin amonyak liçi (Bhantumkomol ve ark., 1982; Habbache ve ark., 2017; Hu ve ark., 2022), içindeki nikelin çözelti fazına alınabileceği de öngörülmektedir.

5. YORUM

Bu tez çalışmasının amacı; Manisa-Gördes'te bulunan lateritik nikel yatağından alınan ham cevher numunesine uygulanan ısıl önışlemin, numune içindeki başta nikel olmak üzere kobalt, demir, kalsiyum ve magnezyumun sitrik asit liçiyile çözümlenmesi üzerine olan etkisinin kıyaslamalı olarak ortaya çıkarılmasıdır. Bu amaca yönelik olarak cevher yatağından alınan ham numune kimyasal ve mineralojik olarak tanımlanmış, ardından ham numune farklı iki sıcaklıkta ısıl önışleme tabi tutularak ısıtılmış numuneler elde edilmiş ve ham numune ile ısıtılmış numuneler farklı deneysel koşullarda sitrik asit liçine tabi tutulmuşlardır. Gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonrasında aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.

- Gördes cevheri, %0,633 Ni, %0,034 Co, %15,46 Fe ve %0,083 S içeren, kalsiyum (%7,24 Ca) ile magnezyum (%4,51) içerikleri oldukça yüksek olan, düşük tenörlü lateritik bir nikel cevheridir. Numune içinde nikel içeren ayrı bir faza rastlanılmamış ve bu tip yataklarla uyumlu olarak nikelin esas olarak götit, simektit ve asbolan ile ilişkili olduğu belirlenmiştir.
- TG/DTA analizlerine göre seçilen 350°C'deki ısıl önışlem sıcaklığında numune içindeki esas nikel taşıyıcısı olan götit bozunmakta, 900°C'deki ısıl önışlem sıcaklığında ise numune içindeki nikel taşıyıcıları olan götit, simektit ve asbolan bozunmaktadır.
- Isıtılmamış, 350°C'de ısıl önışlemden geçirilmiş ve 900°C'de ısıl önışlemden geçirilmiş numunelerin bileşiminde bulunan nikel ve kobaltın sitrik asit derişimi ve liç sıcaklığının artışı ile daha fazla oranlarda çözümlendiği belirlenmiştir.
- En yüksek nikel (%47,4) ve kobalt (%67,6) çözümlenme oranı değerlerine 350°C'de gerçekleştirilen ısıl önışlem sonrasında ulaşılmış ve bu durum götit mineralinin bozunarak daha yüksek yüzey alanına sahip demir oksit formuna dönüşümü ile ilişkilendirilmiştir.
- Daha yüksek Ni ve Co çözümlenme oranları elde edilmesine rağmen, Fe'ye karşı Ni ve Co çözümlenme seçimliliğinin ısıl önışlem uygulaması ile azaldığı gözlenmiştir.
- Oldukça yüksek Ca (~%90) ve Mg (~%70) çözümlenme oranı değerlerine liç işlemi sırasında uygulanan ortalama değerdeki sitrik asit derişimi (1 M) ile liç sıcaklığında (45°C) ulaşılabilmektedir.

- Seçilen bir yüklü liç çözeltisi kurutmayı takiben kalsine edildiğinde, yüklü liç çözeltisinde bulunan metal sitratlar ilgili metal oksitlere ve/veya metal karbonatlara dönüşmektedir.

Dünya genelinde lateritik nikel cevherlerinin liç edilmesi amacıyla sitrik asitin kullanıma ilişkin literatürde çeşitli çalışmalar bulunmakla birlikte Gördes lateritik nikel cevherinin sitrik asit kullanılarak liç edilmesine yönelik detaylı herhangi bir çalışmaya literatürde rastlanılmamıştır. Dolayısıyla, iki farklı sıcaklıkta ısıl önışleme tabi tutulan Gördes cevherinin farklı koşullardaki sitrik asit liçi ile ilişkili bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlarla literatüre yeni katkılar konulmuştur.

Cevher hazırlama yöntemleriyle direkt olarak yüksek verimlerle zenginleştirilemeyen ve hali hazırda yüksek basınç asit liçi prosesi ile değerlendirilen ancak, yüksek kalsiyum ile magnezyum içerikleri prosesin etkinliğini düşüren Gördes cevherinin yüksek basınç asit liçine beslenmeden önce bu tez çalışmasında olduğu gibi sitrik asit liçine tabi tutulması önerilmektedir. Bu yolla, yüksek basınç asit liçine oldukça düşük kalsiyum ve magnezyum içeren bir malzeme beslenmiş olacak ve böylece prosesin etkinliği artacaktır (Burada, beslenen katı malzeme içinde kalacak az miktardaki sitratın yüksek basınç asit liçine etkilerinin önceden ortaya çıkarılması gerekmektedir.). Sitrik asit liçi sonrası oluşacak nikel ve kobalt dahil çözünmüş diğer bileşenleri de içeren çözelti bu tez kapsamında olduğu gibi kurutma-kalsinasyon işlemine tabi tutularak katı forma döndürülebilir. Elde edilen bu katı hali hazırda çalışan tesiste yüklü liç çözeltisinin nötralizasyonunda direkt olarak kullanılabilir özellikte olup istenirse de bu katıdaki nikel ayrı bir adımda uygun bir liç yöntemi kullanılarak çözelti fazına alınabilir.

6. KAYNAKLAR

- Abu-Zied, B.M., Asiri, A.M., (2017). An investigation of the thermal decomposition of nickel citrate as a precursor for Ni–NiO composite nanoparticles. *Thermochimica Acta*, 649, 54-62. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2017.01.003>
- Agatzini-Leonardou, S., Tsakiridis, P.E., Oustadakis, P., Karidakis, T., Katsiapi, A. (2009). Hydrometallurgical process for the separation and recovery of nickel from sulphate heap leach liquor of nickeliferous laterite ores. *Minerals Engineering*, 22, 1181-1192.
- Ağaçayak, T., Aras, A. (2017). Dissolution kinetics of nickel from Gördes (Manisa-Turkey) lateritic ore by sulphuric acid leaching under effect of sodium fluoride. *Selcuk University Journal of Engineering, Science and Technology*, 5(3), 353-361. <https://doi.org/10.15317/scitech.2017.95>
- Aikaitė, J., Gylienė, O., Nivinskienė, O. (2003). Formation of insoluble polynuclear Ni(II)-citrate complexes in alkaline solutions. *Chemija*, 14(3), 135-139.
- Alibhai, K., Dudeney, A., Leak, D.J., Agatzini, S., Tzeferis, P. (1993). Bioleaching and bioprecipitation of nickel and iron from laterites. *FEMS Microbiology Reviews*, 11(1-3), 87-95. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6976.1993.tb00271.x>
- Altınay, A. (2024). Batarya teknolojisinde ham maddeleri yönetmek. *Madencilik Türkiye*, 118, 72-80.
- Aryanhi, F., Jayanti, R.T. (2020). Enhancing the nickel recovery of Morowali nickel laterite in atmospheric citric acid leaching. 2nd Faculty of Industrial Technology International Congress, Bandung/Indonesia, 38-42.
- Astuti, W. (2015). Atmospheric Leaching of Nickel from Low-Grade Indonesian Saprolite Ores by Biogenic Citric Acid, PhD Thesis, Kyushu University.
- Astuti, W., Hirajima, T., Sasaki, K., Okibe, N. (2015). Kinetics of nickel extraction from Indonesian saprolitic ore by citric acid leaching under atmospheric pressure. *Minerals & Metallurgical Processing*, 32(3). 176-185
- Astuti, W., Hirajima, T., Sasaki, K., Okibe, N. (2016a). Comparison of effectiveness of citric acid and other acids in leaching of low-grade Indonesian saprolitic ores. *Minerals Engineering*, 85, 1-16. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2015.10.001>
- Astuti, W., Hirajima, T., Sasaki, K., Okibe, N. (2016b). Comparison of atmospheric citric acid leaching kinetics of nickel from different Indonesian saprolitic ores. *Hydrometallurgy*, 161, 138-151. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.12.015>.
- Baştürkcü, H. (2016). Fiziksel ve Kimyasal Ön İşlemlerin Lateritik Nikel Cevherlerinin Atmosferik Liçine Etkisi. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Behera, S.K., Panda, P.P., Singh, S., Pradhan, N., Sukla, L.B., Mishra, B.K. (2011). Study on reaction mechanism of bioleaching of nickel and cobalt from lateritic chromite overburdens. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 65(7), 1035-1042. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2011.08.004>
- Bhuntumkomol, K., Han, K.N., Lawson, F., (1982). The leaching behaviour of nickel oxides in acid and in ammoniacal solutions. *Hydrometallurgy*, 8, 147-160.
- Bide, T., Hetherington, L., Gunn, G., Adrian, M. (2008). Nickel. www.mineralsuk.com (Accessed: 13/04/2024)

- Biswas, S., Chakraborty, S., Chaudhuri, M.G., Banerjee, P.C., Mukherjee, S., Dey, R. (2014). Optimization of process parameters and dissolution kinetics of nickel and cobalt from lateritic chromite overburden using organic acids. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 89(10), 1491-1500. <https://doi.org/10.1002/jctb.4288>
- Blakey, B.C. (1994). Synthesis and Solubility of Hydronium Alunite Under Direct Sulphuric Acid Pressure Leaching Conditions, MSc Thesis, University of Toronto.
- Boldt, J.R. (1967). The winning of nickel its geology, mining, and extractive metallurgy. The Hunter Rose Company, Canada.
- Bosch-Reig, F., Gimeno-Adelantado, J.V., Bosch-Mossi, F., Doménech-Carbó, A., (2017). Quantification of minerals from ATR-FTIR spectra with spectral interferences using the MRC method. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 181, 7-12. <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2017.02.012>
- Bosecker, K. (1987). Laugung lateritischer nickelerze mit heterotrophen mikroorganismen. *Biotechnologia Acta*, 7(5), 389-399.
- Brandl, H. (2001). Chapter 8 - Microbial leaching of metals. *Biotechnology*, Rehm, H.J., Reed, G., 2nd Edition, 10, Special Processes, Wiley-VCH, 191-224. <https://doi.org/10.1002/9783527620999.ch8k>
- Brindley, G.W., Brown, G. (Eds.). (1980). *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification*. Mineralogical Society of Great Britain and Ireland. <https://doi.org/10.1180/mono-5>
- Büyükakıncı, E., (2008). Extraction of Nickel from Lateritic Ores. MSc Thesis, Middle East Technical University.
- Büyükakıncı, E., Topkaya, Y.A. (2009). Extraction of nickel from lateritic ores at atmospheric pressure with agitation leaching. *Hydrometallurgy*, 97(1-2), 33-38. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.12.014>
- Campi, E., Ostacoli, G., Meirone, M., Saini, G. (1964). Stability of the complexes of tricarballic and citric acids with bivalent metal ions in aqueous solution. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 26(4), 553-564. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(64\)80288-8](https://doi.org/10.1016/0022-1902(64)80288-8)
- Caner, G. (1970). Nikel. *Scientific Mining Journal*, 9(4), 35–49.
- Chaerun, S.K., Sulistyono, R.S., Minwal, W.P., Mubarak, M.Z. (2017). Indirect bioleaching of low-grade nickel limonite and saprolite ores using fungal metabolic organic acids generated by *Aspergillus niger*. *Hydrometallurgy*, 174, 29-37. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.08.006>
- Chen, X., Fan, B., Xu, L., Zhou, T., Kong, J. (2016). An atom-economic process for the recovery of high value-added metals from spent lithium-ion batteries. *Journal of Cleaner Production*, 112, 3562-3570. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.10.132>
- Ciftci, H., Atik, S., Gurbuz, F. (2018). Biocatalytic and chemical leaching of a low-grade nickel laterite ore. *Metallurgical Research and Technology*, 115(3), 1-8. <https://doi.org/10.1051/metal/2018006>
- Cobalt Development Institute. (2016). Cobalt Supply & Demand 2015, Cobalt Facts.
- Crundwell, F.K., Moats, M.S., Ramachandran, V., Robinson, T.G., Davenport, W.G. (2011). *Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum-Group Metals*, Elsevier.

- Curlook, W. (2002), Direct Atmospheric Leaching of Highly Serpentinized Saprolitic Nickel Laterite Ores with Sulphuric Acid, US Patent 2002/6379637
- Cuthbert, F.L., Rowland, R.A. (1947), Differential thermal analysis of some carbonate minerals, *American Mineralogist*, 32, 111-116.
- Çağatay, A., Altun, Y., Arman, B. (1981). Çaldağ (Manisa-Turgutlu) lateritik demir, nikel, kobalt yatağının mineralojisi. *Maden Tetkik ve Arama Dergisi*, 95, 124-139.
- Çoban, O. (2014). Çaldağ Lateritik Nikel Cevherlerinden Hidrometalurjik Yöntemlerle Nikel Ve Kobalt Eldesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Demirel, H.S., Uysal, D., Doğan, Ö.M., Uysal, B.Z. (2022). Development of atmospheric leaching method for selective nickel-cobalt recovery from Gördes lateritic ores. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 38(1), 143-152. <https://doi.org/10.17341/gazimmfd.867056>
- Doi, T., Mizumoto, K. (2004). Effect of bath pH on nickel nitrate electroplating bath. *Metal Finishing*, 102(6), 104-111. [https://doi.org/10.1016/S0026-0576\(04\)82610-2](https://doi.org/10.1016/S0026-0576(04)82610-2)
- Ekmekyapar, A., Künkül, A., Demirkıran, N. (2010). Kinetic investigation of reaction between mineral ulexite and citric acid. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 31(4), 250-255. <https://doi.org/10.1080/08827508.2010.508961>
- Elias, M. (2002). Nickel laterite deposits – geological overview, resources and exploitation. *Giant Ore Deposits: Characteristics, Genesis and Exploration*, D.R.Cooke, J.Pongratz (Eds.), Centre for Ore Deposit Research, University of Tasmania, Hobart, TAS, 205-220.
- Eroğlu, G., Akgök, Y.Z. (2018). Dünyada ve Türkiye’de nikel. *Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü*.
- Everhart, J.L. (1971). *Engineering Properties Of Nickel And Nickel Alloys*. Plenum Press, New York, London.
- Frank, A.C., Sumodjo, P. T. A. (2014). Electrodeposition of cobalt from citrate containing baths. *Electrochimica Acta*, 132, 75-82. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.03.130>
- Gao, G., He, X., Lou, X., Jiao, Z., Guo, Y., Chen, S., Luo, X., Sun, S., Guan, J., Yuan, H. (2019). A citric acid/Na₂S₂O₃ system for the efficient leaching of valuable metals from spent lithium-Ion batteries. *JOM*. 71(10), 3673-3681. <https://doi.org/10.1007/s11837-019-03629-y>
- Gialanella, S., Girardi, F., Ischia, G., Lonardelli, I., Mattarelli, M., Montagna, M. (2010). On the goethite to hematite phase transformation. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 102(3), 867-873. <https://doi.org/10.1007/s10973-010-0756-2>
- Göveli, A. (2006). Nickel extraction from Gördes laterites by hydrochloric acid leaching. MSc Thesis, Middle East Technical University.
- Green, T.A., Russell, A.E., Roy, S. (1998). The development of a stable citrate electrolyte for the electrodeposition of copper-nickel alloys. *Journal of The Electrochemical Society*, 145(3), 875-881. <https://doi.org/10.1149/1.1838360>
- Grim, R.E. (1968). *Clay Mineralogy*, 2nd Edition, McGraw-Hill.
- Grim, R.E., Rowland, R.A. (1942a). Differential thermal analysis of clay minerals and other hydrous materials. Part 1, *American Mineralogist*, 27, 746-761.

- Grim, R.E., Rowland, R.A. (1942b). Differential thermal analysis of clay minerals and other hydrous materials. Part 2, *American Mineralogist*, 27, 801-818.
- Grohol, M., Veeh, C. (2023). European Commission, Directorate-General for Internal Market, Industry, Entrepreneurship and SMEs, Study on the critical raw materials for the EU 2023 – Final report, Publications Office of the European Union. <https://data.europa.eu/doi/10.2873/725585>
- Gualtieri, A.F., Venturelli, P. (1999). In situ study of the goethite-hematite phase transformation by real time synchrotron powder diffraction. *American Mineralogist*, 84(5-6), 895-904. <https://doi.org/10.2138/am-1999-5-625>
- Habbache, N., Djerad, S., Tifouti, L., (2017). Optimization of the operation conditions for NiO dissolution with different leachants. *Process Engineering Journal*, 1, 59-67.
- Hariyanto, R.K.S., Tomas Da Rocha, L., Kim, S.J., Jung, S.M. (2023). Extraction behavior of nickel and cobalt from serpentine-rich ore through sulfation-roasting-leaching process. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 54(6), 2915-2928. <https://doi.org/10.1007/s11663-023-02934-x>
- Haynes, W.H. (2016). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 97th Edition, CRC Press.
- He, D., Yang, C., Wu, Y., Liu, X., Xie, W., Yang, J. (2017). PbSO₄ leaching in citric acid/sodium citrate solution and subsequent yielding lead citrate via controlled crystallization. *Minerals*, 7(6), 93. <https://doi.org/10.3390/min7060093>
- Hedwig, G.R., Liddle, J.R., Reeves, R.D. (1980). Complex formation of nickel(II) ions with citric acid in aqueous solution: a potentiometric and spectroscopic study. *Australian Journal of Chemistry*, 33(8), 1685-1693. <https://doi.org/10.1071/CH9801685>
- Hu, X., Ma, B., He, F., Chen, Y., Wang, C., (2022). Ammonia leaching process for selective extraction of nickel and cobalt from polymetallic mixed hydroxide precipitate. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10, 108936. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108936>
- Huang, C.K., Kerr., (1960). Infrared study of the carbonate minerals. *The American Mineralogist*, 45, 311-324.
- Kamzolova, S.V. (2023). A review on citric acid production by *yarrowia lipolytica* yeast: Past and present challenges and developments. *Processes*, 11, 3435. <https://doi.org/10.3390/pr11123435>
- Kauffmann, A.J., Dilling, E.D. (1950). Differential thermal curves of certain hydrous and anhydrous minerals, with a description of the apparatus used. *Economic Geology*, 45(3), 222-244. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.45.3.222>
- Kirimura, K., Honda, Y., Hattori, T. (2011). Citric acid., *Comprehensive Biotechnology*, M.Moo-Young (Ed.), 3rd Edition, 135-142.
- Kopejtka, P. (2000), Bulong Plant Update, in *New Generation Nickel: Laterites in the Eastern Goldfields*. The Australasian Institute of Mining and Metallurgy/Curtin University of Technology (WASM). Kalgoorlie. Western Australia.
- Kursunoglu, S., Kaya, M. (2015). Dissolution behavior of Caldag lateritic nickel ore subjected to a sequential organic acid leaching method. *International Journal of*

- Minerals, Metallurgy and Materials, 22(11), 1131-1140.
<https://doi.org/10.1007/s12613-015-1177-9>
- Landers, M., Gilkes, R. (2007). Dehydroxylation and dissolution of nickeliferous goethite in New Caledonian lateritic Ni ore. *Applied Clay Science*, 35(3-4), 162-172.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.08.012>
- Landers, M., Gilkes, R. J., Wells, M. A. (2009). Rapid dehydroxylation of nickeliferous goethite in lateritic nickel ore: X-ray diffraction and TEM investigation. *Clays and Clay Minerals*, 57(6), 751-770. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2009.0570608>
- Larba, R., Boukerche, I., Alane, N., Habbache, N., Djerad, S., Tifouti, L. (2013). Citric acid as an alternative lixiviant for zinc oxide dissolution. *Hydrometallurgy*, 134-135, 117-123. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.02.002>
- Lei, Y., Li, Y., Jiang, H., Lai, C., (2019). Preparing enhanced electrochemical performances Fe₂O₃-coated LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ cathode materials by thermal decomposition of iron citrate. *Journal of Materials Science*, 54, 4202-4211.
<https://doi.org/10.1007/s10853-018-3126-2>
- Li, C.-W., Yu, J.H., Liang, Y.M., Chou, Y.H., Park, H.J., Choo, K.H., Chen, S.S. (2016). Ni removal from aqueous solutions by chemical reduction: Impact of pH and pe in the presence of citrate. *Journal of Hazardous Materials*, 320, 521-528.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.08.030>
- Li, G.H., Rao, M.J., Li, Q., Peng, Z.W., Jiang, T. (2010). Extraction of cobalt from laterite ores by citric acid in presence of ammonium bifluoride. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 20(8), 1517-1520.
[https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(09\)60331-9](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(09)60331-9)
- Li, L., Ge, J., Wu, F., Chen, R., Chen, S., Wu, B. (2010). Recovery of cobalt and lithium from spent lithium ion batteries using organic citric acid as leachant. *Journal of Hazardous Materials*, 176(1-3), 288-293.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.11.026>
- Liu, H., Chen, T., Zou, X., Qing, C., Frost, R.L. (2013). Thermal treatment of natural goethite: Thermal transformation and physical properties. *Thermochimica Acta*, 568, 115-121. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2013.06.027>
- Madejová, J., Bujdák, J., Janek, M., Komadel, P., (1998). Comparative FT-IR study of structural modifications during acid treatment of dioctahedral smectites and hectorite. *Spectrochimica Acta Part A*, 54, 1397-1406.
- Manceau, A., Schlegel, M.L., Musso, M., Sole, V.A., Gauthier, C., Petit, P.E., Trolard, F. (2000). Crystal chemistry of trace elements in natural and synthetic goethite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(21), 3643-3661.
- Mansour, S.A.A., (1994). Thermal decomposition of calcium citrate tetrahydrate. *Thermochimica Acta*, 233, 243-256.
- Masłowska, J., (1984). Thermal decomposition and thermofractochromatographic studies of metal citrates. *Journal of Thermal Analysis*, 29, 895-904.
- McDonald, R.G., Whittington, B.I. (2007). Atmospheric acid leaching of nickel laterites review Part I. Sulphuric acid technologies. *Hydrometallurgy*, 91, 35-55.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2007.11.009>

- McDonald, R.G., Whittington, B.I. (2008). Atmospheric acid leaching of nickel laterites review. Part II. Chloride and bio-technologies, *Hydrometallurgy*, 91, 56-69. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2007.11.010>
- McKenzie, D.I., Denys, L., Buchanan, A. (1987). The solubilization of nickel, cobalt and iron from laterites by means of organic chelating acids at low pH, *International Journal of Mineral Processing*, 21, 275-292.
- McMurry, J.E., Fay, R.C. (2012). *Chemistry*, 6th Edition, Prentice Hall.
- Mohanty, C., Behera, S.S., Marandi, B., Tripathy, S.K., Parhi, P.K., Sanjay, K. (2021). Citric acid mediated leaching kinetics study and comprehensive investigation on extraction of vanadium (V) from the spent catalyst. *Separation and Purification Technology*, 276, 119377. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119377>
- Montoya, J.W., Baur, G.S. (1963). Nickeliferous serpentines, chlorites, and related minerals found in two lateritic ores, *American Mineralogist*, 48, 1227-1238.
- Moore, D.M., Reynolds, R.C.Jr. (Eds.). (1997). *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. Oxford University Press.
- Mubarok, Z., Chaerun, S.K., Astuti, W. (2010). Leaching behaviour of nickel from Indonesian laterite ore in some organic acids. *Proceedings of The XII. International Mineral Processing Symposium, Kapadokya, Türkiye*.
- Mudd, G.M. (2010). Global trends and environmental issues in nickel mining: Sulfides versus laterites. *Ore Geology Reviews*, 38(1-2), 9-26. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2010.05.003>
- Mudunkotuwa, I.A., Grassian, V.H. (2010). Citric acid adsorption on TiO₂ nanoparticles in aqueous suspensions at acidic and circumneutral pH: Surface coverage, surface speciation, and its impact on nanoparticle-nanoparticle interactions. *Journal of American Chemical Society*, 132, 14986-14994. <https://doi.org/10.1021/ja106091q>
- Naldrett, A.J. (2002). Requirements for forming giant Ni–Cu sulfide deposits. *Giant Ore Deposits: Characteristics, Genesis and Exploration*. D.R.Cooke, J.Pongratz (Eds.), Centre for Ore Deposit Research, University of Tasmania, Hobart, TAS, 195-204.
- Naono, H., Nakai, K., Sueyoshi, T., Yagi, H. (1987). Porous texture in hematite derived from goethite: Mechanism of thermal decomposition of goethite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 120(2), 439-450. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(87\)90370-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(87)90370-5)
- Nasab, M. H., Noaparast, M., & Abdollahi, H. (2021). The effect of inorganic acids on reducing iron impurities during iron-rich laterite ore leaching. *International Journal of Mining and Geo-Engineering*, 55(2), 191–199.
- Nasab, M.H., Noaparast, M., Abdollahi, H., (2020). Dissolution of nickel and cobalt from iron-rich laterite ores using different organic acids, *Journal of Mining Environment (JEM)*, 11, 779-797.
- Nasuh, A. (2014). *Eskişehir-Karaçam Lateritik Cevherinden Basınçlı Sülfürik Asit Liçi İle Nikel Kazanımı*. Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi.
- Nayaka, G.P., Manjanna, J., Pai, K.V., Vadavi, R., Keny, S.J., Tripathi, V.S. (2015). Recovery of valuable metal ions from the spent lithium-ion battery using aqueous mixture of mild organic acids as alternative to mineral acids. *Hydrometallurgy*, 151, 73-77. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.11.006>

- Olvera-Venegas, P.N., Hernández Cruz, L.E., Lapidus, G.T. (2017). Leaching of iron oxides from kaolin: Synergistic effect of citrate-thiosulfate and kinetic analysis. *Hydrometallurgy*, 171, 16-26. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.03.015>
- Onur, B. (2005). Bursa Orhaneli Nikel Cevherinin Zenginleştirilme Olanaklarının Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Öztürk, M., Erbaş, M. (2021). Sitrik asit üretimi ve saflaştırılması. *Gıda*, 46(2), 296-310. <https://doi.org/10.15237/gida.GD20133>
- Patnaik, R.K., Pani, S. (1965) Studies on the citrate complex of nickel by solubility, pH-titration, and conductometric titration methods. *Journal of the Indian Chemical Society* 42(11), 793-798.
- Pawlowska, A., Sadowski, Z. (2017). Influence of chemical and biogenic leaching on surface area and particle size of laterite ore. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 53(2), 869-877. <https://doi.org/10.5277/ppmp170216>
- Prasad, P.S.R., Prasad, K.S., Chaitanya, V.K., Babu, E.V.S.S.K., Sreedhar, B., Murthy, S.R., (2006). In situ FTIR study on the dehydration of natural goethite. *Journal of Asian Earth Sciences*, 27, 503-511. <https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2005.05.005>
- Punt, T. (2022). Selective Recovery of Metals from Citric Acid Leach Solutions during the Recycling of Lithium-Ion Batteries, PhD Thesis, Stellenbosch University.
- Reena, R., Sindhu, R., Athiyaman Balakumaran, P., Pandey, A., Awasthi, M.K., Binod, P. (2022). Insight into citric acid: A versatile organic acid. *Fuel*, 327, 125181. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125181>
- Refly, S., Floweri, O., Mayangsari, T.R., Aimon, A.H., Iskandar, F. (2021). Green recycle processing of cathode active material from $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NCM 111) battery waste through citric acid leaching and oxalate co-precipitation process. *Materials Today: Proceedings*, 44, 3378-3380. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.11.664>
- Rendon, J.L., Cornejo, J., de Arambarri, P., Serna, C.J. (1983). Pore structure of thermally treated goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$). *Journal of Colloid and Interface Science*, 92(2), 508-516. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(83\)90172-8](https://doi.org/10.1016/0021-9797(83)90172-8)
- Rode, S., Henninot, C., Matlosz, M. (2005). Complexation chemistry in nickel and copper-nickel alloy plating from citrate baths. *Journal of The Electrochemical Society*, 152(4), C248-C254. <https://doi.org/10.1149/1.1869980>
- Rowland, R.A. (1952). Differential thermal analysis of clays and carbonates, *Clays and Clay Minerals*, 1, 151-163.
- Rudnick, R.L., Gao, S., (2013). Composition of the continental crust. *Treatise on Geochemistry*, Turekian, K.K., Heinrich, D.H., 2nd Edition, 1-51. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00301-6>.
- Saito, G., Nomura, T., Sakaguchi, N., Akiyama, T. (2016). Optimization of the dehydration temperature of goethite to control pore morphology. *ISIJ International*, 56(9), 1598-1605. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2016-231>
- Saka, O. (2014). Extraction of Nickel and Cobalt from Lateritic Ores by Nitric Acid, MSc Thesis, Middle East Technical University.
- Saleh Karbalaei, D., Abdollahi, H., Noaparast, M., Fallah Nosratabad, A. (2019). Dissolution of aluminium from metakaolin with oxalic, citric and lactic acids. *Clay Minerals*, 54(2), 209-217. <https://doi.org/10.1180/clm.2019.28>

- Schwertmann, U. (1984). The double dehydroxylation peak of goethite. *Thermochimica Acta*, 78(1-3), 39-46. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(84\)87130-0](https://doi.org/10.1016/0040-6031(84)87130-0)
- Shabani, M. A., Irannajad, M., Azadmehr, A. R. (2012). Investigation on leaching of malachite by citric acid. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 19(9), 782-786. <https://doi.org/10.1007/s12613-012-0628-9>
- Silva, A.M.N., Kong, X., Parkin, M.C., Cammack, R., Hider, R.C. (2009). Iron(III) citrate speciation in aqueous solution. *Dalton Transactions*, 40, 8616. <https://doi.org/10.1039/b910970f>
- Simate, G.S., Ndlovu, S., Walubita, L.F. (2010). The fungal and chemolithotrophic leaching of nickel laterites - Challenges and opportunities. *Hydrometallurgy*, 103, 150-157. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.03.012>
- Statista (2024). Distribution of primary nickel consumption worldwide in 2022, by industry, <https://www.statista.com/statistics/545041/distribution-of-nickel-consumption-worldwide-by-industry/> (Accessed: 07.05.2024)
- Szynkaruk, P., Wesolowski, M., Samson-Rosa, M., (2010). Principal component analysis of thermal decomposition of magnesium salts used as drugs. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.*, 101, 505-512. <https://doi.org/10.1007/s10973-010-0830-9>
- Tang, J., Valix, M. (2009). Leaching kinetics of limonite and nontronite ores. *International Journal of Environment and Waste Management*, 3, 244-252. doi:10.1504/IJEW.2009.026341
- Tang, J.A., Valix, M. (2006). Leaching of low grade limonite and nontronite ores by fungi metabolic acids. *Minerals Engineering*, 19(12), 1274-1279. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2006.04.009>
- Taylor, A. (2013). Laterites-Still a frontier of nickel process development, Ni-Co 2013, (Eds.: T.Battle, M.Moats, V.Cocalia, H.Oosterhof, S.Alam, A.Allanore, R.Jones, N.Stubina, C.Anderson, S.Wang), 3-23.
- Tzeferis, P., Agatzini-Leonardou, S., Nerantzis, E., Leak, D., Dudeney, A. (1991). Biorecovery of Greek non-sulphide nickel ores using microorganism assisted leaching process. Conference: Forum for Applied Biotechnology, Belgium, 1797-1802.
- Tzeferis, P.G. (1994). Leaching of a low grade hematitic laterite ore using fungi and biologically produced acid metabolites. *International Journal of Mineral Processing*, 42(3-4), 267-283. [https://doi.org/10.1016/0301-7516\(94\)00032-8](https://doi.org/10.1016/0301-7516(94)00032-8)
- Tzeferis, P.G., Agatzini-Leonardou, S. (1994). Leaching of nickel and iron from Greek non-sulphide nickeliferous ores by organic acids, *Hydrometallurgy*, 36, 345-360.
- Ucyildiz, A., Unaldi, C.T., Obut, A., Girgin, I. (2017). Effect of sulphuric acid addition on thermal behaviour of a limonitic nickel laterite ore. XVII. Balkan Mineral Processing Congress, Antalya/Turkey, 477-486.
- Ugwu, I.M., Sherman, D.M. (2019). The solubility of goethite with structurally incorporated nickel and cobalt: Implication for laterites. *Chemical Geology*, 518, 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.04.021>
- Us, F.O. (2023). Lateritik nikel cevherlerinin asit liçi koşullarının araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi.

- Valix, M., Usai, F., Malik, R. (2001). Fungal bio-leaching of low grade laterite ores. *Minerals Engineering*, 14(2), 197-203. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(00\)00175-8](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(00)00175-8)
- Verhoff, F.H. (2005). Citric Acid. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH.
- Wani, O.B., Manzoor, S., Molaei, N., Shoaib, M., Khan, S., Zeng, H., Bobicki, E.R. (2022). Beneficiation of nickel from ultramafic ores: using sodium citrate as a green processing reagent. *Resources, Conservation and Recycling*, 186, 106496. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2022.106496>
- Wanta, K.C., Astuti, W., Petrus, H.T.B.M., Perdana, I. (2022). Product diffusion-controlled leaching of nickel laterite using low concentration citric acid leachant at atmospheric condition. *International Journal of Technology*, 13(2), 410-421. <https://doi.org/10.14716/ijtech.v13i2.4641>
- Wanta, K.C., Perdana, I., Petrus, H.T.B.M. (2016). Evaluation of shrinking core model in leaching process of Pomalaa nickel laterite using citric acid as leachant at atmospheric conditions. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 162(1), 1-5. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/162/1/012018>
- Wells, M.A., Fitzpatrick, R.W., Gilkes, R.J. (2006). Thermal and mineral properties of Al-, Cr-, Mn-, Ni- and Ti-substituted goethite. *Clays and Clay Minerals*, 54(2), 176-194. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2006.0540204>
- Wyrzykowski, D., Chmurzyński, L. (2010). Thermodynamics of citrate complexation with Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} ions. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 102(1), 61-64. <https://doi.org/10.1007/s10973-009-0523-4>
- Xu, M., Kang, S., Jiang, F., Yan, X., Zhu, Z., Zhao, Q., Teng, Y., Wang, Y. (2021). A process of leaching recovery for cobalt and lithium from spent lithium-ion batteries by citric acid and salicylic acid. *RSC Advances*, 11(44), 27689-27700. <https://doi.org/10.1039/D1RA04979H>
- Yunita F.E., Mubarak M.Z. (2021). Nickel leaching from laterite ores by combination of organic and sulfuric acid. *AIP Conference Proceedings*, 10 August 2021, 2382 (1). 050003 <https://doi.org/10.1063/5.0060750>
- Zelenin, O.Yu. (2007). Interaction of the Ni^{2+} ion with citric acid in an aqueous solution, *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 33(5), 346-350. doi: 10.1134/S1070328407050065
- Zhao, Z., Li, H., Wang, C., Xing, P. (2024). Transformation mechanism and selective leaching of nickel and cobalt from limonitic laterite ore using sulfation-roasting-leaching process. *Journal of Cleaner Production*, 445, 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2024.141327>
- Zheng, Q., Watanabe, M., Iwatate, Y., Azuma, D., Shibasaki, K., Hiraga, Y., Kishita, A., Nakayasu, Y. (2020). Hydrothermal leaching of ternary and binary lithium-ion battery cathode materials with citric acid and the kinetic study. *The Journal of Supercritical Fluids*, 165, 104990. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2020.104990>
- Zheng, Y., Long, H.L., Zhou, L., Wu, Z.S., Zhou, X., You, L., Yang, Y., Liu, J.W. (2016). Leaching procedure and kinetic studies of cobalt in cathode materials from spent lithium ion batteries using organic citric acid as leachant, *International Journal of Environmental Research*, 10(1), 159-168. doi:10.22059/IJER.2016.56898

EKLER

Ek-1 – Isıtılmamış numuneye ait SEM-EDS görüntüleri-analizleri.

