

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**LATERİTİK CEVHERDEN SÜLFÜRİK ASİT İLE NİKEL  
KAZANIMINA DENEYSEL TASARIM YAKLAŞIMI VE  
KİNETİK MODELLEME**

**SEDA ÇETİNTAŞ**

**KOCAELİ 2014**

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**LATERİTİK CEVHERDEN SÜLFÜRİK ASİT İLE NİKEL  
KAZANIMINA DENEYSEL TASARIM YAKLAŞIMI  
VE KİNETİK MODELLEME**

**SEDA ÇETİNTAŞ**

**Doç.Dr. Deniz BİNGÖL**  
Danışman, Kocaeli Üniv.

**Yrd.Doç.Dr. Ümit AY**  
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv.

**Prof.Dr. Mehmet AKÇAY**  
Jüri Üyesi, Cumhuriyet Üniv.

  
.....

  
.....

  
.....

**Tezin Savunulduğu Tarih: 13.06.2014**

## **ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR**

Bu çalışmada, lateritik bir cevherden nikel kazanımı için yapılan liç işlemlerine etki eden faktörler deneysel tasarım yaklaşımı ile değerlendirilmiş ve optimize edilen liç koşulları ile yüksek verimde nikel kazanımı sağlanmıştır.

Bu tez çalışmasının her aşamasında beni destekleyip yönlendiren, benim için emeğini ve bilgisini esirgemeyen danışmanım Doç.Dr. Deniz BİNGÖL'e ilgisi ve anlayışı için teşekkürlerimi ve saygılarımı sunuyorum.

Araştırmam süresince yardımlarını gördüğüm, bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, Uzm. İbrahim KULAKSIZ'a teşekkürü bir borç bilirim.

Bu çalışmanın her aşamasında maddi ve manevi desteğini esirgemeyen aileme teşekkür ederim.

Haziran - 2014

Seda ÇETİNTAŞ

## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER .....	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
TABLolar DİZİNİ .....	v
SİMGELER DİZİNİ VE KISALTMALAR .....	vi
ÖZET .....	viii
ABSTRACT .....	ix
GİRİŞ .....	1
1. GENEL BİLGİLER.....	4
1.1. Nikel .....	4
1.1.1. Tarihçe .....	4
1.1.2. Doğada bulunuşu .....	5
1.1.3. Fiziksel ve kimyasal özellikleri .....	7
1.1.4. Kullanım alanları .....	8
1.1.5. Nikel yatakları.....	9
1.1.5.1. Sülfürlü nikel yatakları .....	9
1.1.5.2. Lateritik (kalıntı) nikel yatakları.....	10
1.1.5.3. Hidrotermal nikel yatakları.....	10
1.1.6. Türkiye’de nikel rezervleri .....	11
1.1.7. Türkiye’de nikel üretimi ve dış ticareti.....	11
1.1.8. Dünyada nikel rezervleri.....	12
1.1.9. Cevher zenginleştirme yöntemleri .....	13
1.1.9.1. Sülfürlü nikel cevherlerinin zenginleştirilmesi.....	15
1.1.9.2. Lateritik cevherlerin zenginleştirilmesi .....	15
1.1.9.3. Sülfürik asit liç mekanizması.....	18
1.2. Deneysel Tasarım Yaklaşımı .....	19
1.2.1. Tarama tasarımları (Screening Desings).....	21
1.2.1.1. Tam faktöriyel tasarım.....	22
1.2.1.2. Kısmi faktöriyel tasarımlar .....	23
1.2.1.3. Plackett-Burman tasarımı .....	24
1.2.2. Optimizasyon .....	25
1.2.2.1. Yanıt yüzey metodu (Response surface methodology - RSM) .....	25
1.2.2.2. Merkezi kompozit tasarım (Central composite design).....	26
1.2.2.3. Box-Behnken tasarımı (Box-Behnken design-BBD) .....	29
1.3. Liç Kinetiği .....	30
1.3.1. Küçülen çekirdek modeli (Shrinking core model).....	31
1.4. Demirin Uzaklaştırılması .....	32
2. MALZEME VE YÖNTEM.....	34
2.1. Cevherin Fiziksel Özellikleri .....	34
2.1.1. Elek analizi .....	34
2.1.2. Yoğunluk analizi.....	34
2.1.3. Ateşte kayıp .....	35

2.1.4. Nem analizi .....	35
2.2. Cevherin Kimyasal ve Mineralojik Özellikleri .....	35
2.2.1. Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS).....	36
2.2.1.1. Toplam çözüldürme işlemi .....	36
2.2.1.1. Eritiş ile çözme işlemi .....	36
2.2.2. İndüktif eşleşmiş plazma/optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) .....	37
2.2.3. Mineralojik özellikler .....	37
2.2.3.1. X-Işınları difraktometresi (XRD) .....	37
2.2.3.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi (FT-IR).....	37
2.3. Liç İşlemleri .....	37
2.4. Liç Çalışmalarına Deneysel Tasarım Yaklaşımı .....	38
2.5. Analitik Uygulamalar .....	40
2.5.1. Kalibrasyon grafiği yöntemi .....	40
2.5.2. Standart ekleme yöntemi .....	40
2.5.3. Analiz yöntemlerinin istatistiksel olarak değerlendirilmesi .....	40
2.5.3.1. Yöntemlerin karşılaştırılması.....	41
2.5.3.2. Kalibrasyon grafiği yönteminde seyrelmenin kesinliğine etkisi .....	41
2.5.3.3. Standart ekleme yöntemi için doğruluk .....	42
2.6. Kinetik Çalışmalar.....	42
2.7. Sülfürik Asitli Liç Çözeltilisinden Demirin Uzaklaştırılması .....	43
2.7.1. Çöktürme işlemine reaktif ve pH etkisi .....	43
2.7.2. Demir çöktürme işlemine RSM yaklaşımı.....	43
3. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	45
3.1. Cevherin Fiziksel Özellikleri .....	45
3.2. Cevherin Kimyasal ve Mineralojik Özellikleri .....	45
3.2.1. Cevherin kimyasal özellikleri .....	46
3.2.2. Cevherin mineralojik özellikleri .....	46
3.2.2.1. XRD analizi .....	47
3.2.2.2. FT-IR analizi.....	47
3.3. Yanıt Yüzey Metodu Yaklaşımı ile Deneysel Verilerin Değerlendirilmesi .....	48
3.3.1. Cevherden nikel kazanımı .....	49
3.3.2. Çözünen demir .....	52
3.4. Analitik Uygulamalar .....	54
3.4.1. Yöntemlerin karşılaştırılması.....	54
3.4.2. Kalibrasyon grafiği yönteminde seyrelmenin kesinliğine etkisi.....	55
3.4.3. Standart ekleme yöntemi için doğruluk .....	57
3.5. Kinetik Çalışmalar.....	57
3.5.1. Nikel için liç kinetiği .....	57
3.5.2. Demir için liç kinetiği .....	60
3.6. Sülfürik Asitli Liç Çözeltilisinden Demirin Uzaklaştırılması .....	62
3.6.1. Çöktürme işlemine reaktif etkisi.....	62
3.6.2. Çöktürme işlemine RSM yaklaşımı .....	63
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	67
KAYNAKLAR .....	69
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER .....	73
ÖZGEÇMİŞ .....	74

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Başlıca nikel mineralleri.....	6
Şekil 1.2.	Nikel alaşımları ile paslanmaz çeliklerin kullanım alanları .....	8
Şekil 1.3.	Liç işlemine ait akım şeması .....	14
Şekil 1.4.	Üç faktörlü merkezi kompozit tasarımın kübik yapısı .....	27
Şekil 2.1.	Lateritik cevher (-100 µm) .....	34
Şekil 3.1.	Cevherin (a) ham örneği ve (b) liç atığı için XRD grafikleri.....	47
Şekil 3.2.	Cevherin (a) ham örneği (b) liç atığı FT-IR spektrumu .....	48
Şekil 3.3.	Faktörlerin nikel kazanımına etkilerini gösteren ana etki grafikleri .....	50
Şekil 3.4.	Nikel kazanımında CCD için yanıt yüzey grafikleri.....	51
Şekil 3.5.	Deneysel ve tahmin edilen nikel kazanım sonuçlarının karşılaştırılması .....	52
Şekil 3.6.	Faktörlerin çözeltiye geçen demir miktarına etkilerini gösteren ana etki grafikleri .....	53
Şekil 3.7.	Liç çözeltisine geçen demir miktarı için CCD yanıt yüzey grafiği.....	54
Şekil 3.8.	Nikel liçi için farklı sıcaklıklarda zamana karşı $1 - 3(1-X)^{2/3} + 2(1-X)$ grafiği .....	58
Şekil 3.9.	Nikel liçi için farklı sıcaklıklarda zamana karşı $1 - (1-X)^{1/3}$ grafiği.....	58
Şekil 3.10.	Nikel liçi için Arrhenius grafiği .....	59
Şekil 3.11.	Demir liçi için farklı sıcaklıklarda zamana karşı $1 - 3(1-X)^{2/3} + 2(1-X)$ grafiği .....	60
Şekil 3.12.	Demir liçi için farklı sıcaklıklarda zamana karşı $1 - (1-X)^{1/3}$ grafiği .....	61
Şekil 3.13.	Demir liçi için Arrhenius grafiği.....	61
Şekil 3.14.	Demirin çöktürülmesine çeşitli reaktiflerin etkileri .....	63
Şekil 3.15.	Liç çözeltisinden demir çöktürülmesine ait yanıt yüzey grafiği .....	65
Şekil 3.16.	Liç çözeltisinden demir çöktürme işleminde nikel kaybına ait yanıt yüzey grafiği.....	66

## TABLULAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Nikelin genel özelliklerinin sınıflandırılması.....	7
Tablo 1.2. Dünyadaki nikel üretimi ve nikel rezervlerinin yıllara göre değişimi .....	13
Tablo 1.3. Cevher zenginleştirilmesinde kullanılan başlıca yöntemler.....	14
Tablo 1.4. Dört faktörlü iki seviyeli tasarım için deneysel plan.....	22
Tablo 1.5. 11 faktör için Plackett-Burman tasarımı .....	25
Tablo 1.6. Üç bölümden oluşan basit üç faktörlü CCD matrisi .....	28
Tablo 1.7. Üç faktörlü BBD matrisi .....	30
Tablo 2.1. Liç işlemlerinde CCD için seçilen deneysel faktörlerin kodlu ve gerçek seviyeleri.....	39
Tablo 2.2. Liç işlemlerinde CCD için deneysel plan.....	39
Tablo 2.3. Çöktürme işlemlerinde CCD için seçilen faktörlerin kodlu ve gerçek değerleri .....	43
Tablo 2.4. Çöktürme işlemi için CCD ile belirlenen deneysel plan .....	44
Tablo 3.1. Ham cevherin boyut dağılımı .....	45
Tablo 3.2. Cevherin fiziksel özellikleri .....	45
Tablo 3.3. Cevherin kimyasal bileşimi .....	46
Tablo 3.4. Cevher ve optimum koşullarda yapılan deneyin liç atığı için ICP-OES analiz sonuçları .....	46
Tablo 3.5. Cevherin majör bileşenleri için FAAS ve ICP-OES analiz sonuçları .....	46
Tablo 3.6. Nikel kazanımı için ANOVA sonuçları .....	49
Tablo 3.7. Çözeltiye geçen demir için ANOVA sonuçları.....	53
Tablo 3.8. Kalibrasyon grafiği ve standart ekleme yöntemlerinin karşılaştırılması .....	55
Tablo 3.9. Kalibrasyon grafiği yönteminde seyrelmenin kesinliğe etkisi .....	56
Tablo 3.10. Standart ekleme yöntemi için doğruluk analizi.....	57
Tablo 3.11. Nikel çözünmesi için kinetik eşitliklerin sabitlerinin karşılaştırılması.....	59
Tablo 3.12. Demir çözünmesi için kinetik eşitliklerin sabitlerinin karşılaştırılması .....	60
Tablo 3.13. Çöktürme işlemlerinde CCD için seçilen deneysel faktörlerin kodlu ve gerçek seviyeleri.....	63
Tablo 3.14. Çöktürme işlemlerinde CCD için deneysel plan .....	64
Tablo 3.15. Çöktürme işlemleri için ANOVA sonuçları.....	65

## SİMGELER DİZİNİ VE KISALTMALAR

Adj-R <sup>2</sup>	: Düzeltilmiş regresyon katsayısı
CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	: Kalsiyum okzalit
CaCO <sub>3</sub>	: Kalsiyum karbonat
E <sub>a</sub>	: Aktivasyon Enerjisi (kJ.mol <sup>-1</sup> )
Fe	: Demir
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	: Sülfürik asit
HCl	: Hidroklorik asit
HClO <sub>4</sub>	: Perklorik asit
HF	: Hidroflorik asit
HNO <sub>3</sub>	: Nitrik asit
k <sub>d</sub>	: Difüzyon hız sabiti
k <sub>r</sub>	: Tepkime hız sabiti
M	: Molarite, (mol.L <sup>-1</sup> )
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	: Sodyum karbonat
NaOH	: Sodyum hidroksit
NH <sub>3</sub>	: Amonyak
Ni	: Nikel
ppm	: Derişim birimi, (mg.L <sup>-1</sup> )
R	: İdeal gaz sabiti, (8,314 J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )
R <sup>2</sup>	: Regresyon katsayısı
rpm	: Karıştırma hızı, (r.min <sup>-1</sup> )
s	: Standart sapma
S <sub>bir</sub>	: Birleştirilmiş standart sapma
T	: Temperature (Sıcaklık)
t	: Time (Zaman)
ρ	: Yoğunluk, (g.cm <sup>-3</sup> )
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	: Amonyum karbonat

### Kısaltmalar

AL	: Atmospheric Leaching (Atmosferik Liç)
ANOVA	: Analysis of Variance (Varyans Analizleri)
BBD	: Box–Behnken Design (Box–Behnken Tasarımı)
BSS	: Bağlı Standart Sapma
CCD	: Central Composit Design (Merkezi Kompozit Tasarım)
EPAL	: Enhanced Pressure Acid Leaching (Geliştirilmiş Basınçlı Asit Liç)
FAAS	: Flame Atomic Absorption Spectrometry (Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi)
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spectrometry (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi)
GA	: Güven Aralığı
HPAL	: High Pressure Acid Leaching (Yüksek Basınçlı Asit Liç)



ICP-OES : Inductively Coupled Plasma/Optical Emission Spectrometry (İndüktif Olarak Çiftleşmiş Plazma/Optik Emisyon Spektrometresi)  
PLS : Pregnant Leaching Solution (Yüklü liç çözeltisi)  
RSM : Response Surface Method (Yanıt Yüzey Metodu)  
s/k : Sıvı/Katı oranı  
XRD : X-Ray Diffraction (X-Işını Difraksiyon)

## LATERİTİK CEVHERDEN SÜLFÜRİK ASİT İLE NİKEL KAZANIMINA DENEYSEL TASARIM YAKLAŞIMI VE KİNETİK MODELLEME

### ÖZET

Bu tez; Kayseri (Uzunpınar) yöresinden alınan limonitik tip lateritik cevherden kimyasal yöntemlerle nikel kazanımını içermektedir. Nikel'in yüksek geri kazanımının amaçlandığı çalışmada, atmosferik asit liç yöntemi sülfürik asit kullanılarak uygulandı. Çözeltiye alınan nikel ve demir içeriği alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) ile analiz edildi. Liç çözeltilerinin nikel analizi; kalibrasyon grafiği ve standart ekleme yöntemleri ile gerçekleştirildi. İki analiz yönteminin sonuçları "t-testi" ile istatistiksel olarak karşılaştırıldı. Ayrıca kalibrasyon grafiği yöntemi için seyrelmenin kesinliğe olan etkisi ve standart ekleme yöntemi için yöntemin doğruluğu incelendi.

Liç çalışmalarında asit derişimi, sıcaklık ve çözücü/cevher oranı faktörlerinin hem nikel kazanımı hem de çözeltiye geçen demir miktarına olan etkileri araştırıldı. Yanıt Yüzey Metodu (RSM) yaklaşımı ile değerlendirilen sonuçlar matematiksel eşitlikler ile ifade edildi. Belirleme katsayılarının ( $Adj-R^2$ ), nikel ve demir için sırasıyla % 99,66 ve % 99,92 olması, eşitliklerden tahmin edilen sonuçların deneysel sonuçlar ile oldukça uyumlu olduğunu gösterdi. Liç işleminde en etkili faktör, asit derişimi olarak belirlendi. Elde edilen liç çözeltilerinden demirin uzaklaştırılmasının amaçlandığı çöktürme işlemlerinde; pH, sıcaklık ve liç süresi gibi faktörlerin etkisi Merkezi Kompozit Tasarım (CCD) yöntemi uygulanarak incelendi. Çöktürmede en etkili faktörün pH olduğu bulundu. Liç kinetik modellerinin tanımlanabilmesi için farklı sıcaklıklarda yapılan deneyler "küçülen çekirdek modeli"ne göre değerlendirildi. Nikel ve demirin çözünme kinetikleri "difüzyon kontrollü" olarak belirlendi.

**Anahtar kelimeler:** Kinetik, Lateritik Cevher, Liç, Merkezi Kompozit Tasarım, Nikel.

## **EXPERIMENTAL DESIGN APPROACH TO NICKEL RECOVERY FROM LATERITIC ORE WITH SULPHURIC ACID AND KINETIC MODELLING**

### **ABSTRACT**

This thesis involves the recovery of nickel from limonitic type lateritic ore taken from Kayseri (Uzunpinar) region by chemical methods. In this study aimed high nickel recoveries, atmospheric acid leaching method was performed using sulphuric acid. Nickel and iron contents of the leach solutions was analyzed by flame atomic absorption spectrometry (FAAS). The analysis of nickel in the leach solutions were carried out with calibration graph and standard addition method. Two analytical methods were compared statistically by “t-test”. In addition, the effect of dilution on the precision for calibration graph method and the accuracy of method were investigated for standard addition method.

In leaching studies, effects on amount of iron in solution as well as nickel recovery of factors as acid concentration, temperature and solvent/ore ratio were investigated. Results evaluated to Response Surface Method (RSM) approach were expressed with mathematical equations. According to determination coefficients ( $Adj-R^2$ ) for nickel and iron, 99.66 - 99.92 %, respectively, the estimated results from equalities showed good agreement with the experimental results. Acid concentration was identified as the most effective factor in leaching processes. The effects of factors such as pH, temperature and time were examined with the Central Composit Design (CCD) for the removal of iron from acidic leach solutions by precipitation procedure. pH was determined as the most effective factor in precipitation. The studies made to describe the kinetic models of leaching at different temperatures were evaluated based on “Shrinking core model”. The dissolution kinetics of nickel and iron were determined as “diffusion controlled”.

**Keywords:** Kinetics, Lateritic Ore, Leaching, Central Composit Design (CCD), Nickel.

## GİRİŞ

Nikel sahip olduğu metalurjik avantajları nedeniyle günlük hayatta ve endüstride geniş kullanım alanı olan önemli bir metaldir. Dünyada nikel tüketiminin hızla artışı ve sülfür cevherlerinin yetersizliği nedeniyle lateritik cevherler önemli bir nikel kaynağı haline gelmiştir (Wang ve diğ., 2012).

Nikel kazanımı, pirometalurjik ve hidrometalurjik yöntemlerle gerçekleştirilmektedir. Pirometalurjik yöntemler; yüksek sıcaklıklarda kurutma, kalsinasyon, kavurma veya indirgeme, eritme ve dönüştürme gibi ön-işlemler gerektirmektedir. Hidrometalurjik yöntemler ise atmosferik liç (AL) ve yüksek basınçlı asit liç (HPAL) olarak uygulanmaktadır. Ayrıca, pirometalurjik ve hidrometalurjik yöntemleri birlikte içeren “Caron Prosesi” de yaygın olarak kullanılmaktadır (Köse ve Topkaya, 2011). Lateritlerden nikelin hidrometalurjik olarak işlenmesi için geleneksel bir yöntem olan HPAL, liç işleminde demirin hematit olarak çökmesi nedeniyle tercih edilen yöntemlerin başında gelmektedir (Zhai ve diğ., 2010a). Son zamanlarda, HPAL’in ticari olarak daha yüksek sermaye maliyetleri ve malzeme gereksinimi gibi dezavantajları nedeniyle AL’ye olan ilgi artmaktadır (Luo ve diğ., 2010).

Nikel içerikli lateritik cevherlerden nikel geri kazanımı için yapılan bir çalışmada, nikeli zenginleştirmek amacıyla silisyum ve magnezyumun lateritli cevherden uzaklaştırılması için yüksek derişimde sodyum hidroksit liç ve karbonatlaşma işlemlerini içeren bir yöntem önerilmiştir (Zhai ve diğ., 2010b). Sıcaklık, amonyum karbonat derişimi, sıvı/katı oranı ve karıştırma hızı gibi faktörlerin nikel geri kazanımına olan etkilerinin incelendiği çalışmada; 5/1 sıvı/katı oranı, 300 rpm karıştırma hızı, 60 °C’de 150 dk amonyum karbonat (6 mol.L<sup>-1</sup>) ile işleminde sonucunda liç atığından % 95’ten fazla nikel geri kazanımı sağlanmıştır.

Simate (2009) tarafından yapılan bir çalışmada ise, kemolitotrofik mikroorganizmalar kullanılarak biyohidrometalurjik bir liç yönteminin nikel lateritler için uygun olup olmadığı araştırılmıştır. Bakteriyel liç çalışmalarında, substrat olarak

kullanılan kükürdün asidifikasyon ve nikel geri kazanımı açısından piritten daha iyi etki gösterdiği görülmüştür. Bu çalışma, sülfür içeren bir malzemenin eklenmesiyle, nikel lateritlerin sülfürik asit üreten kemolitotrofik mikroorganizmalar ile liç işleminin mümkün olduğunu göstermiştir. Yanıt yüzey yöntemi kullanılarak başlangıç pH'ı 2, partikül büyüklüğü 63 µm ve sıvı/katı oranı % 2,6 olarak belirlenen optimum koşullarda maksimum % 79,8 nikel geri kazanımı elde edilmiştir.

Ağaçayak (2008) tarafından yapılan bir çalışmada; çözücü olarak H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl ve HNO<sub>3</sub> kullanılarak gerçekleştirilen liç işlemlerinde birçok parametrenin nikel çözünmesine olan etkisi incelenmiştir. Kullanılan bütün asitlerde, nikel çözünmesi % 100'e ulaşmış ve nikel çözündürmesinin teknolojik olarak mümkün olabileceğini göstermiştir. Çalışma sonuçlarına göre, nikel çözünme hızının karıştırma hızından bağımsız olduğu bunun yanı sıra, sıcaklık ve asit derişimi arttıkça nikel çözünme hızının da arttığı tespit edilmiştir. Ayrıca ortama eklenen yükseltgen reaktiflerin hiçbir etkisinin olmayışı, çözünme reaksiyonunun bir nötralizasyon reaksiyonu olduğunu da göstermiştir.

Girgin ve diğ. (2011), Eskişehir (Adatepe) bölgesinden alınan lateritik cevherin atmosferik basınç altında oluşturulan sülfürik asit liç ortamında, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimi (% 5-95), sıcaklık (20-95 °C) ve liç süresi (30-240 dk) gibi faktörlerin etkileri nikel, demir ve arsenik için incelenmiştir. Deneysel çalışma sonuçları çözültideki Ni, Fe ve As miktarının asit derişimi ve sıcaklığın artmasıyla arttığını göstermiştir. 95 °C'de ve % 60 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişiminde 120 dk yapılan liç işlemi sonunda % 99,2 verimle maksimum nikel çözünmesi sağlanmıştır.

Kaya (2011), yüksek sıcaklık ve basınç koşulları altında sülfürik asit liç yönteminin kullanıldığı çalışmada lateritik tipteki cevherden (Gördes), nikel ve kobaltın liç çözültisine alınmasını amaçlamıştır. Limonitik tipteki % 100'ü -850 µ tane boyutlu cevher için yüksek basınç asit liç parametreleri; 255 °C'de 1 saat liç süresinde optimize edilmiştir. Deneyler, % 30 katı oranı kullanılarak gerçekleştirilmiş ve % 87,3 nikel ve % 88,8 kobalt liç çözültisine alınabilmiştir.

Bu çalışma ile lateritik cevherden sülfürik asitli ortamda nikel kazanımı için asit derişimi, sıcaklık ve çözücü/cevher oranı gibi faktörlerin kimyasal liç işlemlerine

etkilerinin Merkezi Kompozit Tasarım (CCD) içeren Yanıt Yüzey Metodu (RSM) yaklaşımı ile araştırılması ve deneysel koşulların optimizasyonu amaçlanmıştır. Liç kontrol mekanizmasının belirlenmesi amacıyla, CCD ile belirlenen optimum deneysel koşullarda nikel ve demirin sülfürik asit ile çözünmesine ait kinetik modellerin tanımlanabilmesi için sıcaklığın etkisi de araştırılmıştır.

Çalışmada ayrıca, sülfürik asitli liç çözeltilisinden demirin çöktürülerek uzaklaştırılması amacıyla ilgili faktörlerin etki ve etkileşimlerinin belirlenmesi de CCD yaklaşımı kullanılarak yapılmıştır.

## **1. GENEL BİLGİLER**

### **1.1. Nikel**

#### **1.1.1. Tarihçe**

Nikel, ilk kez 1751 yılında İsveçli mineralojist Axel Cronstedt tarafından gersdorfit (NiAsS) cevheri üzerinde yapılan araştırmalar sonucunda kimyasal olarak izole edilmiştir. Nikel'in bir element olarak varlığı 1775'de Bergmann ve arkadaşları tarafından ispatlanmıştır. Saf metal haline dönüştürülmesi ve temel özelliklerinin belirlenmesi ise ancak 1804 yılında Richter tarafından gerçekleştirilmiştir.

Kimyasal olarak karakterizasyonu yalnızca birkaç yüzyıl öncesine dayanmasına karşın, birçok toplum, yüksek olasılıkla bilincinde olmaksızın, binlerce yıl bu metalin alaşımlardaki üstünlüklerinden faydalanmıştır (URL-1).

Avusturya'da, 1824'de Gersdorff tarafından ilk metalurjik tesis açılmış, modern anlamda ilk nikel üretimi ise 1848 yılında Norveç'te gerçekleştirilmiştir.

Parkes, Marbeau ve Riley'in, nikelin alaşımlı çeliklerde kullanımını keşfetmeleri, Fleitmann'ın dövülebilir demiri oluşturmayı başarması ve elektrolitik nikel kaplamanın başarılı bir şekilde geliştirilmesinin ardından 1870-1880 yılları arasında nikel talepte ani bir artış yaşanmıştır. İlk nikel-çelik zırlı kaplama 1885 yılında Fransa'da üretilmiş ve hemen ardından İtalya, İngiltere ve A.B.D.'de üretimleri başlamıştır. 1863'de Garnier, New Kaledonya'nın nikel oksit cevherlerini keşfetmiş ve 1875 yılından itibaren Fransa'ya ait olan bu ada dünyanın en önemli nikel üreticisi haline gelmiş ancak daha sonra 1905 yılında bu pozisyonu Kanada'ya bırakmak zorunda kalmıştır. Kanada, Ontario, Sudbury Havzasında bulunan sülfürlü cevherlerin işletilmesi 1886 yılında başlamış ve bu cevher yatakları 20. yüzyıl boyunca dünyanın en önemli nikel cevher oluşumları olarak kalmıştır. Nikel, 1980'den itibaren 20 den fazla ülkede işletilir, zenginleştirilir ve rafine edilir hale gelmiştir.

I. Dünya savaşının sonuna kadar nikel özel askeri amaçlar için kullanılmış ancak, dünya savaşları arasındaki süreçte endüstriyel olarak diğer alanlarda kullanımına yönelik yoğun araştırmalar, yeni uygulamalara ışık tutmuştur (Öztürk, 2008).

Öte yandan, 20. yüzyılın sonu ve 21. yüzyılın başlangıcı itibariyle alaşımlardaki nikel, özellikle çelik, kimyasal ürünler ve piller gibi kullanım alanlarında, önemli rol oynamaya devam etmektedir (Köse ve Topkaya, 2011). Tüketim alanı genişlemeye devam eden nikel talebi ve doğal olarak üretimi yıldan yıla büyük ölçüde artmaktadır (URL-1).

### 1.1.2. Doğada bulunuşu

Yerkabuğunun % 0,008 kadarını oluşturan nikel, çekirdeğin derin kısımlarında demir, oksijen, silis ve magnezyumdan sonra en bol bulunan beşinci elementtir. Nikel doğada oksitler, sülfürler ve silikatlar halinde bulunur. Belli başlı nikel mineralleri arasında pentlandit ((Ni, Fe)<sub>9</sub>S<sub>8</sub>), nikelin (NiAs), kloantit (NiAs<sub>2-3</sub>), milerit (NiS), anaberjit ((Ni)<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O) ve garniyerit (Ni, Mg)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> sayılabilir. Yine, sıklıkla nikel ile birlikte bulunan bazı kobalt mineralleri de bunlara dahil edilebilir. Lateritik nikel cevherleşmelerinde, minerallerden çok Co, Fe ve Mn oksitleri ile silis ve alüminyumun karışımı olarak tanımlanıp, (Co,Ni)<sub>1-y</sub>(MnO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>x(OH)<sub>2-2y</sub>+2x.nH<sub>2</sub>O veya (Ni,Co)<sub>x</sub>(Mn(O,OH)<sub>4</sub>.nH<sub>2</sub>O) gibi farklı formüllerle verilen asbolan ile litiyofanite (Al,Li)MnO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> de rastlanır (Zainol, 2005).

Pentlandit: Kübik sistemde kristallenen, yoğunluğu 4,5-5,0 g.cm<sup>-3</sup> ve sertliği 3-4 arasında olan pentlandit, açık bronz sarısı rengindedir. Pirotin, kalkopirit ve bazik, ultrabazik kayalarla ilişkili diğer sülfür cevherleri ile birlikte bulunur.

Nikelin: Nikolit adıyla da bilinen, kristal yapısı hegzagonal, grimsi kırmızı veya soluk bakır kırmızısı renginde, yaklaşık 7,8 g.cm<sup>-3</sup> yoğunluğunda ve sertliği 5,0-5,5 arasında değişen bir mineraldir. Diğer nikel sülfürler, kalkopirit ve pirotinin yanı sıra gümüş ve kobalt mineralleri ile birlikte masif ya da saçınımlı halde bulunur.

Kloantit: Skutterudit grubundan beyaz veya gri renkli, metalik parlaklıkta, izomerik kristaller olarak bulunan bir mineraldir. Rengi kalay beyazından çelik grisine değişkendir. Sertliği 6, yoğunluğu ise 6,4-6,8 g.cm<sup>-3</sup> arasındadır.



Milerit: Hegzagonal sistemde kristallenen milerit, metalik parlaklıkta, yoğunluğu 5,2-5,6 g.cm<sup>-3</sup> arasında değişen, sertliği 3,0-3,5 olan, pirinç sarısı renginde, opak bir mineraldir.

Anaberjit: Kimyasal bileşiminden de görüldüğü gibi, sulu nikel arsenattır. Kristal sistemi monoklinik olup, yoğunluğu 3,18 g.cm<sup>-3</sup>, sertliği 1,5-2,5 aralığında camsı parlaklıktadır. Koyu morumsu kırmızı-pembe renktedir. Çizgi rengi de kırmızıdır. Kobalt ve nikel içeren birincil minerallerin oksitlenme yüzeylerinde ikincil olarak oluşur.

Garniyerit: Monoklinik sistemde kristalleşen, bünyesinde nikel ile beraber magnezyum silikat bulunan bir serpantin mineralidir. Rengi, bünyesindeki safsızlık varlığına bağlı olarak yeşilimsi sarıdan koyu yeşile değişkendir. Sertliği 2,0-2,5 aralığında, yoğunluğu 2,27-2,87 g.cm<sup>-3</sup> aralığındadır. Nikelce zengin olivin ve serpantin kayaçlarının bozunması sonucunda oluşur (URL-1).



Şekil 1.1. Başlıca nikel mineralleri (URL-1)

Limonit (FeO(OH).nH<sub>2</sub>O): Zayıf kristal özellikte olan limonitler ultrabazik kayaçlardan elde edilen laterit yataklarındaki demir oksitin taşıdığı nikel içerikli minerallerdir. Demir, alüminyum ve krom bakımından zengindir. Limonit bir demir cevheri olmasına rağmen önemli miktarda nikel içerdiğinden formülü (Fe, Ni)O.OH şeklinde yazılır. Limonitteki mineral içerdiği nikelin partikül boyutunun daha iyi olmasına bağlı olarak değişir ve götit ve/veya hematit halindedir. Götit (FeO.OH)

nikel taşıyan birincil limonit bileşenidir. Tipik bir limonitin kimyasal bileşimi % 1,0-1,8 Ni, % 0,05-0,3 Co, % 35-50 Fe ve % 0,2-3,5 Mg içerir (Köse C.H., 2010).

### 1.1.3. Fiziksel ve kimyasal özellikleri

Nikel “Ni” gümüş beyazı renkte, parlak, periyodik tablonun 4. periyot VIII. grubunda yer alan ve elektronik dizilimi [Ar] 4s<sup>2</sup> 3d<sup>8</sup> olan bir geçiş metalidir. Atom numarası 28, bağlı atom kütlesi 58,6934'dur (URL-2).

Genelde pentlandit içinde demir ve kükürt ile, milerit içinde kükürt ile, nikelinin içinde arsenik ile birlikte bulunur. Nikelin 5 kararlı izotopu ile karışımı şeklindeki oluşum süreci doğal olarak gerçekleşmektedir (Cempel ve Nikel 2006).

Hem çözücü hem de çözünen alaşımlar yapmaya eğilimlidir ve katalitik davranış gösterir. Oda sıcaklığında ferromanyetiktir. Nikelin değeri, oluşturduğu alaşımların geniş sıcaklık aralıklarında sertlik ve korozyon dayanımlarını arttırmasından ileri gelir. Nikelin fiziksel özelliklerinin büyük bir kısmı saflık derecesine, metalin fiziksel haline ve kimyasal oluşum etkileşimlerine bağlıdır (Özdemir, 2006).

Tablo 1.1. Nikelin genel özelliklerinin sınıflandırılması

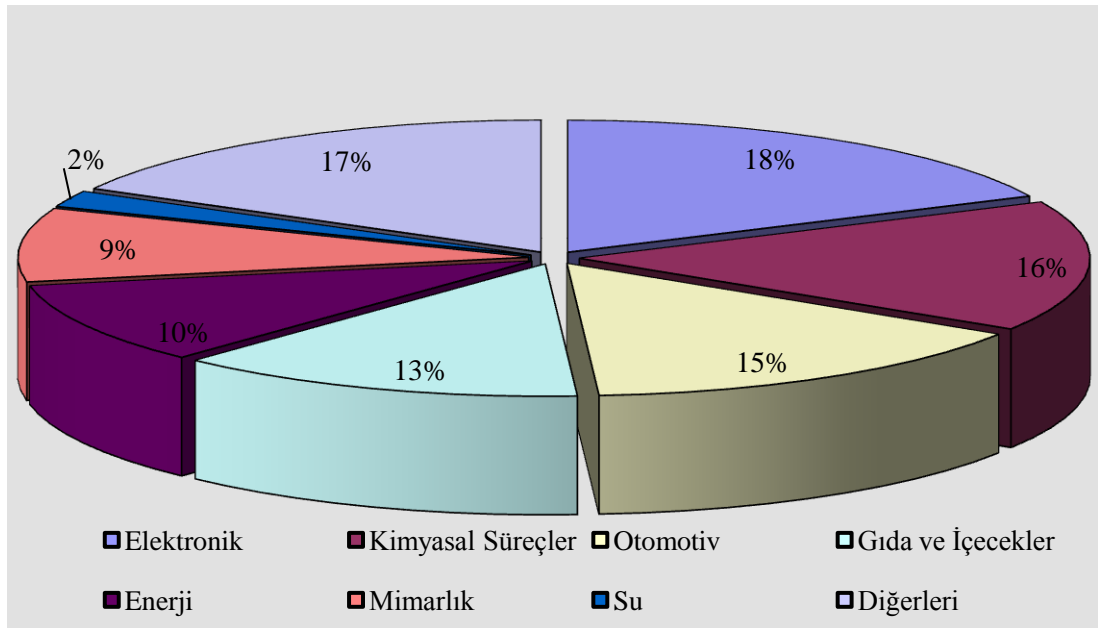
GENEL ÖZELLİKLERİ	İsim, Sembol: Nikel, Ni, Atom numarası: 28 Kimyasal seri: Geçiş metali Grup, Periyot, Blok: 10, 4, d Atom ağırlığı: 58,71 g.mol <sup>-1</sup> Elektronik dizilimi: [Ar]3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup> Enerji seviyelerindeki e- dizilimi: 2,8,16,2
FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ	Yoğunluk: 8,908 g.cm <sup>-3</sup> Erime noktası: 1453°C Kaynama noktası: 2913°C Ergime ısısı: 17,48 kJ.mol <sup>-1</sup> Buharlaşma ısısı: 377,5 kJ.mol <sup>-1</sup> Isı kapasitesi: 26,07 J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
ATOMİK ÖZELLİKLERİ	Kristal yapısı: Yüzey merkezli kübik Elektronegatiflik: 1,91 Pauling skalası Atom yarıçapı - (hes.): 135 -(149) pm Kovalent çap: 121 pm Van der Waals çapı: 163 pm Oksidasyon yapısı: 2,3 (hafif bazik oksit)
DİĞER ÖZELLİKLERİ	Madde fazı: Katı (ferromagnetik) Elektrik direnci: (20°C) 69,3 nΩ.m Isı iletkenliği: 90.9 W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> Mohs sertlik değeri: 4,0 Zehirlilik oranı: 0,31

#### 1.1.4. Kullanım alanları

Nikel yüksek erime noktası, yüksek korozyon ve oksidasyon direnci, iyi bir termal ve elektriksel iletkenlik, ferromanyetik özellik, katalitik davranış, kolay elektrokaplama ve yüksek sıcaklıklarda dayanıklılık ve direnç gibi bazı metalurjik avantajlara sahip bir metaldir (Simate, 2009).

Levha, toz, pelet ya da külçe halinde satılan nikel, taşıdığı kimyasal ve fiziksel özellikler sayesinde son derece geniş bir kullanım alanına sahiptir ve kullanımını günden güne artmaktadır. Yaklaşık % 85'i diğer metallerle alaşımı yapılarak ve böylelikle farklı fiziksel ve mekanik özellikler kazandırılarak tüketilmektedir (URL-1).

Bakır ve nikel alaşımının özellikle 19. yüzyıldan itibaren değişik ülkelerde para yapımında kullanımı yaygındır. Öte yandan nikel, belki doğrudan değil ama onu içeren malzemeler yeterince bilinmemekle beraber çağdaş yaşamın pek çok alanına önemli bir katkı sağlamaktadır. Binalarda, altyapılarda, kimyasal üretiminde, haberleşmede, enerji arzında, çevre korumada, gıda hazırlamada, su arıtmada ve daha birçok alanda nikel, kullanıldığı malzemelere kazandırdığı nitelikler ve ikamesinin güçlüğü dolayısıyla önemli bir metaldir.



Şekil 1.2. Nikel alaşımları ile paslanmaz çeliklerin kullanım alanları (URL-1)

Dünya’da üretilen nikelin yaklaşık % 67’si paslanmaz çelik sanayinde kullanılmaktadır. Nikel paslanmaz çeliğin içerisine ilave edildiği zaman metalin korozyona karşı direncini oldukça arttırmaktadır (Ağaçayak, 2008). Nikel metal ve alaşım olarak kimyasal sanayinde, deniz suyu taşıma borularında, yüksek basınç altında olan motorlu taşıt aksamlarında ve para yapımında geniş kullanım alanına sahiptir (Yıldız, 2010). Nikel alaşımları, sıcaklığa ve yük altında kırılmaya karşı oldukça dayanıklıdır. Bu üstün özelliklerinden yararlanılarak korozyon etkisi olan kimyasalların ve sıvı gazların taşınmasında ve depolanmasında kullanılmaktadır. Ayrıca, yüksek sıcaklıklara dirençli olmasından dolayı uçakların gaz türbinlerinde ve jet motorlarında nikelin alaşımları kullanılmaktadır. Nikel stratejik bir öneme sahip olup zırhlı araçlarda, top ve mermi yapımında da kullanılmaktadır. Tane boyutu toz ölçeğine getirilen nikel önemli indirgeme katalizörü olarak sıvı yağların ve sabunun katılaştırılmasında kullanılmaktadır (Göveli, 2006).

#### **1.1.5. Nikel yatakları**

Nikel mineralleri, birçok jeolojik ortamda yatak ve kayaçların bileşimine girmektedir. Ancak, ekonomik nikel yatakları başlıca; erken magmatik evre nikel sülfür cevherleşmeleri, nikelli lateritler (kalıntı yatakları) ve hidrotermal nikel yatakları olmak üzere üç şekilde bulunmaktadır (Ağaçayak, 2008).

##### **1.1.5.1. Sülfürlü nikel yatakları**

Magmatik ortamda oluşan birincil nikel yatakları olan sülfürlü nikel yatakları, ultra bazik ve bazik magmatik kayaçların içinde yer almaktadır. Ultra bazik ve bazik magmalar demir ve tali olarak bakır, nikel platin grubu metaller bakımından zengindir. Magmanın soğuması sırasında, bu metallerin kükürtle birleşerek oluşturdukları sülfür damlacıkları silikatlı kısımdan ayrılarak dibe çökerler. Böylece nikel, bakır ve platinoid metallerinin sülfür mineralleri ince seviyeler halinde yatak oluştururlar (Mudd, 2010).

Sülfürlü nikel cevherleri nikel içerikli pirotit ( $Fe_7S_8$ ), petlandit ( $(Ni, Fe)_9S_8$ ) ve kalkopirit ( $CuFeS_2$ ) içerirler. Diğer içerdiği mineraller ise, manyetit ( $Fe_3O_4$ ), pirit ( $FeS_2$ ), millerit ( $NiS$ ), ilmenit ( $FeTiO_3$ ), heazlevodit ( $NiS_3$ ), polidimit ( $Ni_3S_4$ ), violarit ( $Ni_2FeS_4$ )’dir (Göveli, 2006).

### **1.1.5.2. Lateritik (kalıntı) nikel yatakları**

Lateritik nikel yatakları, ultramafik ve mafik magmatik kayaların atmosfer veya hidrosferdeki olaylarla ayrışması sırasında oluşurlar. Dünya nikel üretiminde kaynakların % 40'ı lateritik tip cevherden karşılanmaktadır ve dünyadaki nikel rezervlerinin yaklaşık % 54'nü lateritik nikel yatakları oluşturmaktadır (Huang ve Lv, 2011).

Fe, Ni, Co, Al, Mn yatakları ve asbest, manyezit, kil tuğla, kiremit toprakları, sepiyolit vb. yataklar kalıntı yatakları olarak gelişirler. Bu tür yataklar, içinde belirli bir cevher yığışımına sahip olmayan olağan kayaların tamamen dış etkenlerle ayrışarak faydalı mineral ve elementlerin toplanmasıyla oluşan yataklardır. Kayalar ayrıştıklarında üst kısımlarında hem demir yatağı özelliği gösteren, hem de nikel derişimleri içeren lateritik oluşumlar meydana getirirler. Bol yağış alan bölgelerde ultramafiklerin fiziksel ve kimyasal ayrışması sonucu Mg, Si gibi elementler farklı yollar izleyerek ortamdan uzaklaşırken geride Fe, Ni, Co bakımından zengin kısımlar kalır. Demir hidroksit şeklinde çökelir. Ultramafikler üzerinde demirli oluşumlar başlar. Demirli lateritikler içerisine dağılarak büyük lateritik nikel yataklarını oluştururlar. Taşınan nikeller ise arit bölgelerde sedimenter nikel yataklarını oluştururlar. Ayrıca; bu gibi yataklarda % 1-2'den % 25-30'a kadar nikel zenginleşmesi olabilmektedir (Ağaçayak, 2008).

İklim ve oluşum yaşına bağlı olarak 20 ile 150 m arasında lateritik nikel oluşumları gözlenmektedir. En önemli mineral oluşumları limonit  $(Fe,Ni)OOH$  ve garniyerit/saprolit  $((Ni, Mg)SiO_3.nH_2O)$ 'tir. Limonitli zonlar % 1-2 arasında nikel içerirken, saprolitli-garniyeritli zonlar % 1,5-3,5 arasında nikel içermektedirler (Zainol, 2005).

### **1.1.5.3. Hidrotermal nikel yatakları**

Yüksek tenörlerine karşın küçük rezervleri olan hidrotermal yataklar, ultramafik kayaları kesen genç plütonik ve volkanik kayalar içinde meydana gelir. Hidrotermal çözeltilerin, ultramafik kayalardan çözdükleri nikelin kırık ve çatlaklar boyunca yeniden çökeltmeleri sonucu bu tip yataklar oluşurlar (URL-1).

### **1.1.6. Türkiye’de nikel rezervleri**

Türkiye karmaşık jeolojisine bakılarak bazı maden türleri ve çeşitliliği bakımından fakir görünen ve mevcut verilere göre nikel rezervleri bakımından da zengin olmayan bir ülkedir.

Geçmiş yıllarda, bu konuda yapılan çalışmalar sonucunda nikel cevherleşmelerine ait rezerv ve içerik değerleri, başlangıç verilerininin düşük tenörlere işaret etmesi veya ekonomik ve teknik koşullar nedeniyle sondaj sıklığı ve derinlikleri de dikkate alındığında, birçok sahada yeterli aramanın yapılmadığı düşünülmüştür. Ayrıca, nikelin doğada bulunuş şekli incelenirken belirtilmiş olan yatak tipleri ve jeolojik ortamlar gözden geçirildiğinde, Türkiye’nin nikel bakımından çok elverişli olanaklara sahip olduğu açıkça görülmüştür. Nikelin birlikte bulunduğu asit plütonik kayalar ve ultramafik kayalar oldukça geniş alan kaplamaktadır.

Nikel’in ekonomik olarak birikimler yapmış olduğu elverişli ortamları ortaya çıkarmak ve her bir yatak tipi için kendine özgü ve uygun bir arama yöntemi kullanmak gerçek sorunu ortadan kaldırmak için yeterlidir (URL-1).

Yapılan çalışmalar sonunda, Anadolu’nun pek çok bölgesinde hem lateritik, hem de sülfütlü tip nikel cevherleşmelerinin varlığı saptanmıştır. Manisa-Turgutlu-Çaldağ, Manisa-Gördes, Bolu-Mudurnu-Akçaalan, Eskişehir-Mihalıççık-Yunus Emre ve Uşak-Banaz-Murat Dağı lateritik yataklar olup; Bitlis-Pancarlı, Bursa-Orhaneli-Yapköydere, Sivas-Divriği-Güneş ve Hatay-Payas-Dörtüol ise sülfütlü yataklardır (Ağaçayak, 2008).

### **1.1.7. Türkiye’de nikel üretimi ve dış ticareti**

Bulunan nikel yataklarının düşük tenörlü veya küçük rezervli olması nedeniyle aramaların yetersiz kalması, nikelin hammadde olarak kullanıldığı sanayi dallarının istenen seviyede geliştirilememesi, satış fiyatlarının istikrarsız olması gibi sebeplerle Türkiye’de, uzun süre nikel üretime geçilememiştir (URL-1).

Çaldağ-Nikel, Manisa-Turgutlu’da bulunan ve 29,7 milyon ton nikel cevheri bulunan, Türkiye'nin en büyük nikel rezervine sahiptir. Yer altı kaynaklarının ülke ekonomisine kazandırılması amacıyla maden aramak ve işletmek üzere kurulmuş

olan VTG Holding'in bünyesinde bulunan şirket, tüm altyapı çalışmaları hazır olan Çaldağ-Nikel Projesi ile Türkiye'nin ilk % 100 nikel metali üreten tesisi olmayı ve Türkiye'yi nikel üreten ülkeler sınıfına sokmayı hedeflemektedir (URL-3).

Türkiye'de nikel madenciliğini başlatmış olan Meta Madencilik Ltd. Şti. bu alandaki faaliyetlerini 2007 yılından bu yana Meta Nikel Kobalt Madencilik Sanayi ve Ticaret A.Ş. olarak sürdürmektedir. Şirket nikel kobalt madenciliği konusunda yatırım yaparak ülkemizin nikel potansiyelini ekonomimize kazandırmak üzere arama, işletme, ihracat, Ar-Ge ve yatırım faaliyetlerini sürdürmektedir. Gördes-Manisa ve Yunussemre-Eskişehir'de iki nikel madeni işletmesi ile faaliyette olup, çeşitli bölgelerde nikel maden arama çalışmalarına devam etmektedir. 2003 yılından itibaren açılan iki maden ocağından üretilen 230.000 ton nikel cevherinden, 150.000 tonu Yunanistan, Makedonya ve Çin'e ihraç edilmiştir. Kalan yaklaşık 80.000 ton nikel cevheri, işletme stok alanında tesisin deneme üretiminde kullanılmak üzere stoklanmıştır. 2008 yılından sonra yatırım projesi hedeflenerek nikel cevherinin Türkiye'de işlenmesine karar verilmiş, bu nedenle ihracat faaliyetlerine son verilmiştir (URL-4).

Fe-Ni Madencilik Petrol Ürünleri Nakliye İnşaat Turizm Sanayi ve Ticaret Ltd. Şti. yurtiçi ve yurtdışına demir ve nikel cevherini hammadde olarak üretilip satmaktadır (URL-5).

#### **1.1.8. Dünyada nikel rezervleri**

Tüm dünyada, tenörü % 1 veya daha yüksek olan kaynakların en az 130 milyon ton kadar nikel içerdiği ifade edilmektedir. Bunun yaklaşık % 60'ı lateritlerde ve % 40'ı da sülfürlü yataklarda yer almaktadır. Ayrıca, manganez tabakalarındaki derin deniz nikel kaynakları, özellikle Pasifik Okyanusu'nda olmak üzere, okyanus tabanında geniş alanlar kaplamaktadır (Göktaş, 2007). Tablo 1.2'de nikelin dünyadaki üretim ve rezerv dağılımı verilmiştir.

Tablo 1.2. Dünyadaki nikel üretimi ve nikel rezervlerinin yıllara göre değişimi (URL-6)

Ülke	Üretim		Rezerv
	2012	2013	
USA*	—	—	160.000
Avustralya*	246.000	240.000	18.000.000
Brezilya*	139.000	149.000	8.400.000
Kanada	205.000	225.000	3.300.000
Çin	93.300	95.000	3.000.000
Kolombiya	84.000	75.000	1.100.000
Küba	68.200	66.000	5.500.000
Dominik Cumhuriyeti	15.200	12.500	970.000
Endonezya	228.000	440.000	3.900.000
Madagaskar	8.250	26.000	1.600.000
Yeni Kaledonya	132.000	145.000	12.000.000
Filipinler	424.000	440.000	1.100.000
Rusya	255.000	250.000	6.100.000
Güney Afrika	45.900	48.000	3.700.000
Diğer	273.000	274.000	5.100.000
<b>Toplam</b>	<b>2.220.000</b>	<b>2.490.000</b>	<b>74.000.000</b>

\*Avustralya, Brezilya ve Amerika Birleşik Devletleri için rezervleri şirketler ve/veya devlet raporlarındaki yeni bilgilere dayanarak revize edilmiştir (U.S.G.S Mineral Commodity Summaries, February 2014).

### 1.1.9. Cevher zenginleştirme yöntemleri

Boyut küçültme ve boyuta göre sınıflandırmayı izleyen ve cevher içindeki değerli mineral veya mineral gruplarını değersizlerden ayırmayı amaçlayan işlemlerin tümüne zenginleştirme (konsantrasyon) adı verilir.

Zenginleştirme yöntemleri ile bir cevheri oluşturan çeşitli minerallerin birbirinden ayrılması için minerallerin fiziksel ve kimyasal özellik farklarından yararlanılır. Cevher zenginleştirilmesinde kullanılan başlıca yöntemler Tablo 1.3’de verilmiştir (URL-7).

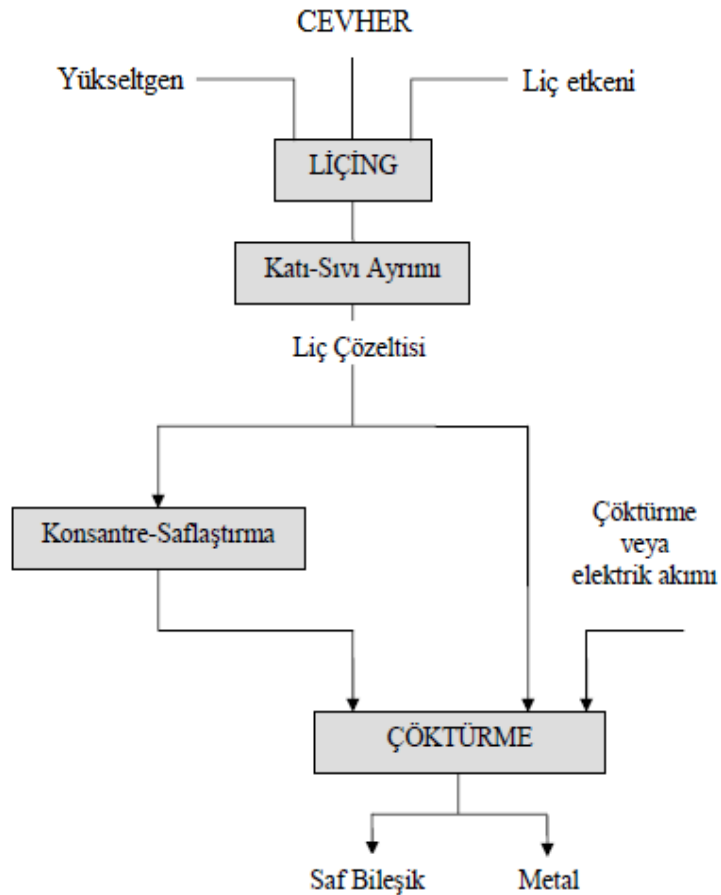
Uygun kimyasal reaktifler kullanılarak cevherin içerdiği değerli metal ya da minerallerin kimyasal yapılarının değiştirilmesiyle yapılan zenginleştirme işlemlerine kimyasal zenginleştirme denir. Kimyasal zenginleştirme, kimyasal çözünürlük farkı ile zenginleştirme (liç) işlemlerini içermektedir.



Tablo 1.3. Cevher zenginleştirilmesinde kullanılan başlıca yöntemler

Fiziksel yöntemler	Boyuta göre sınıflandırma ve ayıklama (triyaj) ile zenginleştirme Özgül ağırlık farkı (gravite) ile zenginleştirme Manyetik ayırma ile zenginleştirme Elektrostatik ayırma ile zenginleştirme
Fizikokimyasal yöntemler	Flotasyon ile zenginleştirme
Kimyasal yöntemler	Ferronikel ergitme Mat ergitme Basınçlı asit liçi Caron Prosesi (Kavurma-amonyak liçi)

Liç işlemleri, cevher bileşiminde bulunan değerli metal veya metallerin uygun bir çözelti içerisinde seçimli olarak çözündürülmesidir ve cevher hazırlama, liç, çözeltinin temizlenmesi, çöktürme ve çözeltiden kazanma işlemleri olmak üzere 4 temel işlem altında gerçekleştirilir. Liç işleminin akım şeması, Şekil 1.3'te gösterilmiştir.



Şekil 1.3. Liç işlemine ait akım şeması (Bulut ve Göktepe 2012)

Cevherlerden alüminyum, uranyum, titanyum, sodyum, potasyum, nadir toprak elementlerinin kazanılmasında teknolojik ve ekonomik açıdan en geçerli yöntem olan liç işlemleri; altın, gümüş, nikel, kobalt, okside bakır ve çinko gibi metallerin üretiminde de yaygın olarak kullanılmaktadır.

Liç işleminde istenilen, mümkün olduğu kadar değerli metal ya da elementlerin çözeltilmeye geçmesini, diğer elementlerin ise çözeltilmeye geçmemesini sağlamaktır. Değerli metallerin seçimli olarak çözeltilmeye geçmesini sağlamak amacıyla uygun çözücü reaktiflerin seçilmesi gerekir. Çözücü olarak, her zaman kolaylıkla temin edilebilecek, fiyatı ucuz ve çözücü özellikleri amaca uygun olan reaktifler seçilmelidir (Bulut ve Göktepe, 2012).

#### **1.1.9.1. Sülfürlü nikel cevherlerinin zenginleştirilmesi**

Hidrometalurjik ve pirometalurjik işlemlerin doğrudan uygulanmasına uygun olmayan sülfürlü cevherler serbestleşmenin sağlandığı boyut küçültme işlemlerinden sonra, fiziksel veya fizikokimyasal yöntemler ile zenginleştirilirler.

Son yıllarda geliştirilen Activox Prosesi ile öğütülmüş sülfürlü nikel konsantresinin otoklavda işleminden geçirilmesiyle elde edilen çözeltiden kimyasal saflaştırma ile Ni, Cu ve Co ayrılır. Daha sonra elektrolizle yüksek nitelikli elektrolitik nikel kazanılır. Bu yöntem sülfürlü cevherlerden doğrudan metalik ürünlerin elde edilmesini sağlamaktadır (URL-1).

#### **1.1.9.2. Lateritik cevherlerin zenginleştirilmesi**

Lateritik cevherden nikel kazanımı, pirometalurjik ve hidrometalurjik olmak üzere 2 yöntem ile gerçekleştirilir. Pirometalurjik yöntemler, ferronikel ergitme ve mat ergitme işlemlerini; hidrometalurjik yöntemler ise yüksek basınçlı asit liçi (HPAL), atmosferik liçi (AL) ve Caron prosesini (Kavurma-amonyak liçi) kapsamaktadır.

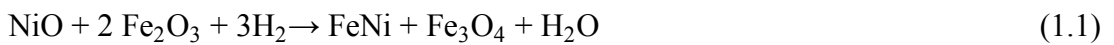
Genellikle, lateritik (kalıntı) cevherler için kullanılacak yöntem seçimi cevherin mineralojisine bağlı olup, demir, silikat, magnezyum içeriği ve nikel/demir oranı göz önünde bulundurularak yapılır.

Ferronikel ve mat ergitme işlemleri, magnezyum ve silikatça zengin cevherlerden (garnierit-saprolit) nikel kazanmak için kullanılmaktadır. Geçiş zonlarında, magnezyum, silikat ve demir oksit içeren cevherler için ise Caron Prosesi uygulanmaktadır. Limonit içerikli demir oksitler için ise yüksek sıcaklık ve basınç altında asit liçi yöntemi uygulanmaktadır (Zainol, 2005).

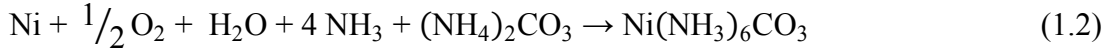
Ferronikel ergitme işlemleri için kömür veya kok ile homojen bir şekilde karıştırılan cevher kurutulur, sıcaklığı 900-1000 °C olan bir döner fırın içerisinde kavrulur ve ~1150 °C civarında ergitilir. İndirgenmeyen Fe, Mg ve Si bir kısımda toplanır. Saflaştırma işlemi için, sülfür, karbon, silika ve fosfatın uzaklaştırılması gereklidir. Sülfür, soda külü ve kireç ya da kalsiyum karbit eklenerek, Na-S ya da Ca-S şeklinde uzaklaştırılır. Elde edilen ergitilmiş ve sülfürden uzaklaştırılmış alaşımından silika, krom ve fosfor cüruf olarak ayrılırken; karbon, karbon monoksit olarak açığa çıkmaktadır. Sonuçta, ferronikel alaşımı oluşmaktadır (Zainol, 2005).

Genellikle yüksek tenörlü magnezyumca zengin saprolit cevherlerine uygulanan mat ergitme işleminde fırındaki indirgenen cevhere kükürt eklenmektedir. Kükürt ya element formda ya da nikel ve demir sülfürler oluşturan, metalle tepkimeye giren pirit formunda eklenmektedir. Sonuçta % 30-35 Ni, % 50-60 Fe ve % 9-12 S içeren ham mat, üflenen hava ile demir oksit formunda bir cüruf ve % 77-78 Ni, % 0,5-0,6 Fe, % 21-22 S sonuç ürününe dönüşür (Ağaçayak, 2008).

Caron prosesi (İndirgeme-kavurma ve amonyak liçi), yüksek demir içeren limonitik cevherler ya da limonit ve saprolit karışımı cevherler için uygulanabilmektedir. Kurutma ve öğütme, indirgeme-kavurma, amonyak liçi ve metal kazanımı aşamalarını kapsamaktadır. Döner fırında yapılan kurutma işlemi sonrasında öğütülen cevher kavurma işlemi ile 850 °C bir indirgeyici gaz veya fuel-oil ile indirgenir. Kavurma reaksiyonu Eşitlik (1.1) ile tanımlanmıştır;



Kavrulmuş cevherin, amonyum karbonat veya amonyak ile düşük sıcaklıkta liç işlemi gerçekleştirilir. Nikel, kompleks bir bileşik oluştururken demir çözelti içerisinde kararlı kalmaktadır. Demir oksitlendiğinde hidroksit olarak çökmektedir. Amonyak liçinin içerdiği reaksiyonlar ise Eşitlik (1.2) ve (1.3) ile verilmiştir;



Yıkama işlemlerinden sonra katılardan ayrılan yüklü liç çözeltilisinden, nikel buhar yoluyla nikel karbonat olarak, kobalt ise sülfid çökmesiyle kazanılmaktadır (Zainol, 2005).

Basınçlı asit liçi, cevherin titanyum kaplı otoklavlarda 240-270 °C arasında değişen sıcaklık ve 35-55 bar basınç altında sülfürik asit ile çözündürülmesi işlemidir. Bu yöntem çoğunlukla nikelin kil veya silika tabakasına bağlı olduğu düşük magnezyum ve yüksek demir içerikli limonitik tip cevherler için kullanılır. Ayrıca saprolitik ve limonitik/saprolitik cevher karışımlar için de uygulanabilmektedir. Saprolit zonun, yüksek miktarda nikel içeriğinin yanında yüksek magnezyum içeriği daha fazla asit tüketimine sebep olur. Yani, en uygun karıştırma işlemi ile sürecin nikel verimi kabul edilebilecek düzeyde ekstra asit tüketimi ile yükseltilebilir (Kaya, 2011).

Bu yöntem kullanılan yüksek sıcaklık ve basınç sayesinde yüksek çözündürme hızı ve yüksek verim elde edilmesini sağlar. Cevherin mineralojik yapısına ve tenörüne bağlı bir yöntem olmaması da avantajlarından biridir. Ancak yüksek yatırım maliyeti, yüksek enerji ihtiyacı, sıcak asidin neden olduğu donanım aşınmaları ve çamur halindeki atıkların çevresel açıdan risk oluşturması gibi dezavantajları vardır. Yüksek sıcaklıklar için gerekli olan enerjinin üretilmesinin neden olduğu CO<sub>2</sub> ve SO<sub>2</sub> salınımları da bu dezavantajlarına eklenebilir (URL-8).

Son yıllarda hidrometalurjik yöntem olarak birçok yeni proses geliştirilmiş ve uygulanmaya başlanmıştır.

Geliştirilmiş basınçlı asit liçinin (EPAL-Enhanced pressure acid leaching) HPAL prosesinden farkı, saprolitik tip cevher için liç işleminin atmosferik basınçta gerçekleştirilmesidir. HPAL'e göre tüketilen asit ve saprolit miktarı daha fazladır (Göktaş, 2007).

Atmosferik liç (AL): Daha düşük sıcaklıklarda HPAL'in yüksek maliyet ve enerji ihtiyacından kaçınmak için geliştirilen ve alternatif olarak kullanılan işlem,

genellikle yüksek miktarda saprolit minerali içeren cevherlere uygulanır. İnce boyuta öğütülen cevher, karıştırmalı tank içinde sülfürik asit ile özütlenir. Elde edilen çözeltiden önce safsızlıklar (diğer metaller) uzaklaştırılır, sonra da nikel çöktürülerek kazanılır (McDonald ve Whittington, 2008a).

Nikelin lateritik cevherlerden liçi için uygulanan hidrometalurjik yöntemlerin çoğunda sülfürik asit kullanılmaktadır. Ayrıca hidroklorik asit ve çeşitli organik asitler gibi diğer maddeler kullanılarak alternatif teknolojiler de incelenmektedir (McDonald ve Whittington, 2008b).

Perkolasyon veya tank liçi, düşük tenörlü, iri ve mümkün olduğunca homojen tane boyutunda (~5 cm), gözenekli ve geçirgen cevherler için uygulanmaktadır. Tanka doldurulan cevhere tankın üstünden veya altındaki delikli tabladan çözücü beslemesi yapılmaktadır. Süzme liçinden önce cevherin kırılması ve küçük boyutlu kısmından ayrılması gereklidir (URL-1).

Yığın liçinde, kırılan cevher kil ve jeomembrandan oluşan geçirimsiz bir taban üzerine yığılır. Yığının üstüne damlama yöntemi ile asit beslenerek nikel çözeltiye alınır. Nikel ile birlikte çözeltiye alınan demir, alüminyum ve krom gibi istenmeyen metaller çöktürüldükten sonra nikel kazanılır. Saprolitik cevherler veya limonitik saprolitik cevher karışımları için uygulanan bir yöntemdir (Leonardou-Agatzini ve Zafiratos, 2004).

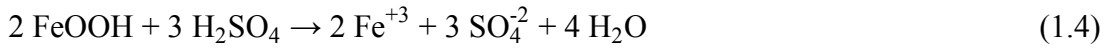
Bakteriyel liç, madencilik ve mineral endüstrisi için kullanılan biyoteknolojiler arasında en önemli uygulamalardan biridir. Bakteriyel liç veya biyoliç, mikroorganizmaların katalizör etkisi kullanılarak çözünmeyen metal sülfürleri çözünebilir metal sülfatlara dönüştürmede kullanılan liç yöntemidir. Atmosferik basınç altında ve 5-90 °C sıcaklık aralığında uygulanmaktadır (Simate ve Ndlovu, 2008).

### **1.1.9.3. Sülfürik asit liç mekanizması**

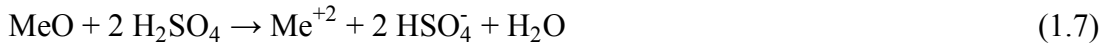
Pek çok mineralin bir karışımını içeren farklı lateritik cevher türleri için AL koşulları altında sülfürik asitin kullanılması uzun yıllardır incelenmiştir ve veriler, nikelin kil (smektit, saprolit vb.) ve limonitik cevherlerden (götüt vb.) etkili şekilde

ayrıştırılmasında sülfürik asidin kullanılabileceğini göstermiştir. Başlangıç asit ilavesinin yanında; liç çözeltisinin sahip olduğu yüksek serbest asitlik sebebiyle asit cevher oranı sabit tutulurken cevher yoğunluğunun artırılması yüksek nikel kazanımı elde etmek için etkilidir (McDonald ve Whittington, 2008a).

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi sırasında, götit hematite dönüşür. Nikel ve demir çözünmesi için gerçekleşen tepkimeler aşağıdaki denklemler ile tanımlanmaktadır (Rubisov ve Papangelakis, 2000a).



Diğer metal oksitlerin eldesi için tepkime denklemi ise Eşitlik (1.7) ile verilmiştir;



## 1.2. Deneysel Tasarım Yaklaşımı

Geniş bir uygulama alanına sahip olan deneysel tasarım yöntemleri; bilimsel sürecin bir parçası olan deneyler, sistem veya süreçlerin nasıl çalıştığını öğrenmek amacıyla kullanılmaktadır. Genel olarak süreçler hakkında bilgi edinilmesinde, veri elde etmek için deney yapılmasını ve deneylerden elde edilen bilgileri kullanarak yeni varsayımların oluşturulmasını sağlamaktadır. Bu yöntemin uygulamaları aşağıdaki dört ana başlıkta toplanabilir:

Tarama; sürecin başarısında önemli olan faktörlerin bulunmasını sağlamaktadır. Bir süreci etkileyen çok sayıda faktör olduğunda, hangi faktörlerin göz ardı edilebileceği hangi faktörlerin de ayrıntılı olarak incelenmesi ve optimize edilmesi gerektiğini ortaya çıkarmaktadır. “Faktöriyel” ve “Plackett-Burman” tasarımları bu amaçla kullanılmaktadır.

Optimizasyon; tarama tasarımları ile bulunan önemli faktörlerin optimum değerlerinin belirlenmesini sağlamaktadır. Sistemik yöntemlerde, iyi bir optimizasyon işlemi ile daha hızlı sonuçlar elde edilebilmektedir. En yaygın

kullanılan optimizasyon yöntemleri, “simplex optimizasyonu” ve “merkezi kompozit tasarım” dır.

Zaman tasarrufu; klasik yöntemle yapılan deneysel çalışmalarda faktörlerin etkisi, bir faktörün değerini değiştirirken diğer faktörlerin değerlerini sabit tutarak belirlenebilir. Çok sayıda faktör etkisinin incelenmesi için bu yöntem oldukça zaman alıcı ve maliyetli olmaktadır. Deneysel tasarımın, özellikle endüstriyel alanlarda sağladığı en önemli avantajlardan ve motivasyon kaynaklarından biri zaman tasarrufu sağlamasıdır.

Modelleme; tarama tasarımı ve optimizasyon sonucu her bir faktörün etkisi matematiksel model elde ile ifade edilebilmektedir. Modelden hesaplanarak tahmini sonuçlar elde edilir. Böylece beklenen sonucun deneysel olarak gerçekleşip gerçekleşmediği kontrol edilebilmektedir (Oehlert, 2010).

Tasarım matrisi, deneysel tasarımların anlaşılabilmesi için anahtar bir kavramdır. Bir tasarım matrisi; faktörler (bağımsız değişkenler) ve yanıt (bağımlı değişken) arasında bir ilişki kurarak deneysel verileri modellemek için, farklı koşullar altında gerçekleştirilen bir dizi deneyden oluşur.  $y$ , yanıt değişkeni olmak üzere üç faktör için model Eşitlik (1.8) ile ifade edilebilir;

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_{11} x_1^2 + b_{22} x_2^2 + b_{33} x_3^2 + b_{12} x_{12} + b_{13} x_{13} + b_{23} x_{23}$$

$$b_0 + \dots \quad (\text{kesişim veya ortalama})$$

$$b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + \dots \quad (\text{her faktöre ait lineer terimler}) \quad (1.8)$$

$$b_{11} x_1^2 + b_{22} x_2^2 + b_{33} x_3^2 + \dots \quad (\text{her faktöre ait ikinci dereceden terimler})$$

$$b_{12} x_{12} + b_{13} x_{13} + b_{23} x_{23} + \dots \quad (\text{faktörler arasındaki etkileşim terimleri})$$

Lineer terimler; yanıt ve incelenen faktörler arasında doğrudan bir ilişkiyi tanımlarken; ikinci dereceden terimler, eğrisellik olduğu durumda polinom fonksiyonlarını tanımlamaktadır. Etkileşim terimleri ise bir faktörün düşük ve yüksek seviyelerinin yanıtta oluşturduğu değişimin, ikinci bir faktörün seviyelerine bağlı olduğu durumları tanımlamaktadır. Bu terimlerin bazıları çok önemliken bazıları

olmayabilir, bu terimlerin varyans analizi (ANOVA) gibi bir yaklaşım kullanılarak önemini ve önem derecesini kontrol etmek mümkündür.

Tasarım matrisini oluşturan iki önemli unsurdan biri deneylerin düzenlenmesi ve sayısı, diğeri ise tasarımın matematiksel bir model ile değerlendirilmesidir.

Deneysel tasarımda analizin amacı,  $y$  (deneysel yanıtlar) ve  $D$  (tasarım matrisi) kullanılarak  $b$ 'yi (en uygun katsayılar) bulmaktır. Yanıtlar, katsayılar ve deneysel koşullar arasındaki ideal ilişki aşağıdaki eşitliğe göre ifade edilebilir:

$$y = D \times b \quad (1.9)$$

Katsayıların büyüklüğü, katsayısı belirlenen faktörün ne derece önemli olduğu hakkında bilgi verir ve katsayılar, yanıtın matematiksel bir modelini oluşturmak için kullanılabilir (Brereton, 2007).

### **1.2.1. Tarama tasarımları (Screening Desings)**

Tarama tasarımları genellikle bir çalışmanın başlangıç aşamalarında, faktörlerin yanıt üzerinde etkisinin bilinmediği durumda uygulanır. Böylece önemli olarak belirlenen faktörler, daha sonraki deneylerde ayrıntılı olarak incelenir.

Faktöriyel tasarımlar, iki ya da daha fazla faktörün etkisinin araştırılması için kullanılan en etkili ve yaygın yöntemlerden biridir. Faktöriyel tasarım ile faktör seviyelerinin tüm olası kombinasyonları incelenebilmektedir. Bir faktörün seviyesinin değişmesiyle yanıtta oluşacak değişiklik o faktörün etkisini gösterir ve ana etki olarak ifade edilir (Hinkelmann ve Kempthorne, 2005).

Faktörlerin ikiden fazla seviyede bulunduğu tasarımlarda, bir faktörün seviyeleri arasında yanıtta fark, diğer faktörlerin her seviyesinde aynı olmayabilir. Bu durum, faktörler arasında bir etkileşimin olduğunu gösterir. Etkileşimler grafiksel olarak elde edilebilir ve bu grafikler önemli etkileşimlerin yorumlanması ve sonuçların raporlamasında oldukça yararlıdır.

Deney serilerinin oluşturulmasında öncelikle, her bir faktör için yüksek (+1) ve düşük (-1) seviye seçilir. Eşitlik (1.10) ile faktöriyel tasarım için  $N$  tane deney içeren standart tasarımı tanımlanmaktadır.



$$N = l^f \quad (1.10)$$

Burada, f faktör sayısı ve l faktörlerin seçilmiş seviyeleridir.

Deneysel tasarıma göre deneyler yapılarak yanıt değişkenleri elde edilir. Bu tasarımlar, esas olarak hangi faktörlerin daha önemli olduğunu görmek için tarama amacıyla etkin bir şekilde kullanılmakta olup, modelde parabolik terimlerin dikkate alınmaması, tekrarlanmış deneyleri bulundurmaması ve sadece deneysel bölge içinde bir yaklaşım sağlaması gibi bazı sınırlamalar içerir (Brereton, 2007).

### 1.2.1.1. Tam faktöriyel tasarım

Tam faktöriyel tasarım, deneysel tasarımın en basit uygulamalarından biri olan iki seviyeli faktöriyel tasarımlardır. Her bir faktörün düşük seviyesi (-1) ve yüksek seviyesi (+1) olarak kodlanır. Deney sayısı,  $2^f$  ile hesaplanır ve etkileşimler de dikkate alınarak tasarım matrisi oluşturulur.

Tablo 1.4. Dört faktörlü iki seviyeli tasarım için deneysel plan (Brereton, 2007)

Deney No	Faktör Seviyeleri			
	1	2	3	4
1	-	-	-	-
2	-	-	-	+
3	-	-	+	-
4	-	-	+	+
5	-	+	-	-
6	-	+	-	+
7	-	+	+	-
8	-	+	+	+
9	+	-	-	-
10	+	-	-	+
11	+	-	+	-
12	+	-	+	+
13	+	+	-	-
14	+	+	-	+
15	+	+	+	-
16	+	+	+	+

İki faktörlü faktöriyel deney, aşağıdaki regresyon modeli ile ifade edilir;

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \varepsilon \dots \quad (1.11)$$

Eşitlikte; y yanıt,  $\beta$  tahmin edilen değerler,  $x_1$  ve  $x_2$  ise faktörlere ait değişkenler olup faktörlerin düşük ve yüksek seviyelerde kodlanmış değerleri,  $x_1 x_2$  faktörler arasındaki etkileşim ve  $\varepsilon$  rastgele hatadır.

$x_1$  ve  $x_2$ 'nin çeşitli kombinasyonları ile üretilen y değerleri kullanılarak üç boyutlu yanıt yüzey grafikleri elde edilmektedir.

### 1.2.1.2. Kısmi faktöriyel tasarımlar

Sistem hakkında daha detaylı bir model elde etmek için daha fazla sayıda faktörün incelenmesi ve faktörlerin daha çok seviyede seçilmesi yararlı olmaktadır. Tam faktöriyel tasarımlarda faktör sayısının artması daha fazla sayıda deney yapılmasını gerektirdiğinden, bu durumda kısmi faktöriyel tasarımların kullanılması daha avantajlı olur. Çok sayıda faktörün dikkate alındığı ve faktörlerin etki derecelerini belirlemede genellikle kısmi faktöriyel tasarımlar tercih edilir (Hinkelmann ve Kempthorne, 2005).

Faktörlerin ana etkileri ve ikili etkileşimlerinin yanında, üçlü veya daha büyük mertebedeki etkileşimlerin çok küçük veya önemsiz olduğu kabul edilir ve bu etkileşimlerin modelde ihmal edilmelerinin uygun olduğu varsayılabilir. Bu durumda, ana etkiler ve düşük seviyeli etkileşimler hakkındaki bilgi tam faktöriyel deneylerin sadece bir kısmının kullanılmasıyla elde edilebilir (Brereton, 2007).

Ancak etkileşimlerin sayısını tahmin etmek zordur ve Eşitlik (1.12) ile hesaplanır:

$$2^k \text{ tasarımında } p \text{ faktör etkileşmesi} = \frac{k!}{p! (k-p)!} \quad (1.12)$$

Bu tasarım yöntemi için deney sayısı;

$$N = 2^{k-p} \quad (1.13)$$

Eşitlikte, k faktör sayısı ve p etkisi araştırılmak istenen etkileşimlerin sayısıdır.

İlk olarak faktörlerin etkileri tahmin edilir, işaretleri ve büyüklükleri incelenir. Hangi faktörlerin ve etkileşimlerin önemli olduğu ve yanıt değişkenini iyileştirmek için bu faktörlerin hangi yönde ayarlanabileceği hakkında ön bilgi verir. Genellikle model olarak, tekrarlı olması koşuluyla tüm ana etkiler ve etkileşimler için tam model seçilir. Ana etkilerin ve etkileşimlerin önemini test etmek için varyans analizi kullanılır. Modeli iyileştirmek için genellikle tam modelden anlamlı olmayan değişkenler kaldırılır. Son adım olarak, elde edilen ana etki veya etkileşim grafikleri, ya da yanıt yüzey ve kontür grafiklerinin analizleri yapılır (Hinkelmann ve Kempthorne, 2005).

### **1.2.1.3. Plackett-Burman tasarımı**

Çok sayıda faktör etkisinin belirlenebilmesi için, sadece faktörlerin ana etkilerinin incelendiği yani faktörlerin etkileşimlerinin önemli olmadığı durumlarda, Plackett-Burman tasarımı diğer tasarımlara göre daha kolay uygulanabilmektedir.

Bu tasarımın önemli özelliklerinden biri tasarım düzenidir. İlk satır aynı seviyeye sahiptir (-1 veya +1) ve diğer satırlarda seviyeler çapraz olarak ilişkilidir ve tüm tasarım matrisini elde etmek için sadece bir satır ya da sütunun bilinmesi yeterlidir. İkinci satır, “üretici” satırdır ve farklı sayıda faktörler için çeşitli üreticiler bulunmaktadır. Faktör sayısı her zaman tek sayıdır ve deney sayısı faktör sayısından bir fazladır. 3, 7, 11, 15, 19... faktörlü deneyler için bu özelliklere sahip standart Plackett-Burman tasarımlar vardır. Deneysel faktörlerin sayısı, standart tasarımın sayısından daha az olduğu takdirde, faktörlerin sayısı yapay faktörlerle ayarlanabilir. Üçüncü satır, ikinci satırın bir yana kaydırılması ile elde edilir. Bütün faktörler için yüksek ve düşük seviye sayısı eşittir. Bu da kolonların birbiri ile ortogonal (kolonların birbirinden bağımsız) olduğunu gösterir. Ortogonal kavramının önemi basit olarak, faktörlerden biri yüksek seviyedeysen diğer faktörün düşük seviyede olması ya da tam tersi olarak açıklanabilir. Faktörlerden birinin yüksek seviyeli olduğu durumda diğer faktör düşük seviyeli ve bu durumların sayısı da aynıdır (Brereton, 2007).

Tablo 1.5. 11 faktör için Plackett-Burman tasarımı (Brereton, 2007)

Deney No	Faktörler											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	+	-	+	-	-	-	+	+	+	-	+	-
3	+	+	-	+	-	-	-	+	+	+	-	+
4	-	+	+	-	+	-	-	-	+	+	+	+
5	+	-	+	+	-	+	-	-	-	+	+	+
6	+	+	-	+	+	-	+	-	-	-	-	+
7	+	+	+	-	+	+	-	+	-	-	-	-
8	-	+	+	+	-	+	+	-	+	-	-	-
9	-	-	+	+	+	-	+	+	-	+	-	-
10	-	-	-	+	+	+	-	+	+	-	+	+
11	+	-	-	-	+	+	+	-	+	+	-	+
12	-	+	-	-	-	+	+	+	-	+	+	+

## 1.2.2. Optimizasyon

### 1.2.2.1. Yanıt yüzey metodu (Response surface methodology-RSM)

Yanıt yüzey metodu (RSM), en iyi yanıt koşullarına ulaşmak için bağımsız değişkenlerin optimize edilmesi amacıyla model oluşturmaya dayanan matematiksel ve istatistiksel tekniklerin toplamıdır (Oehlert, 2010).

$$y = f(x_1, x_2) + \varepsilon \quad (1.14)$$

Eşitlikte;  $y$  yanıt,  $x_1$  ve  $x_2$  faktör seviyeleri ve  $\varepsilon$  hatadır. Beklenen yanıt aşağıdaki gibi gösterilir:

$$E(y) = f(x_1, x_2) \quad (1.15)$$

Genellikle, yanıt;  $x_1$  ve  $x_2$  seviyelerine karşı çizilen yanıt yüzey grafikleri ve yanıt yüzey şeklini görselleştirmeye yardımcı olan yanıt yüzeyinin hatlarının çizildiği kontür grafikleri ile gösterilmektedir. Kontür grafiklerinde, sabit yanıt çizgileri  $x_1$ ,  $x_2$  düzleminde çizilir ve her bir kontür, yanıt yüzeyinin belli bir yüksekliğine karşılık gelmektedir.

RSM'de sorunların çoğu, yanıt ve bağımsız değişkenler arasındaki ilişkinin bilinmemesinden kaynaklanmaktadır. Bu nedenle, RSM'de ilk adım yanıt ve bağımsız değişkenler arasındaki gerçek ve fonksiyonel bir ilişki için uygun

yaklaşımın bulunmasıdır. Genellikle, bağımsız değişkenin bir bölgesinde düşük dereceden polinom kullanılır. Eğer yanıt ve bağımsız değişkenler doğrusal bir fonksiyon ile iyi modellenmiş ise, o yaklaşım fonksiyonu birinci dereceden bir modeldir. Model denklemi Eşitlik (1.16) ile ifade edilmektedir.

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + \varepsilon \quad (1.16)$$

Sistemde eğrisellik varsa, daha yüksek derecede bir polinom ile ikinci dereceden bir model kullanılmalıdır. Model denklemi Eşitlik (1.17) de verilmiştir (Hinkelmann ve Kempthorne, 2005).

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (1.17)$$

Eşitlikte;  $x_1, x_2, \dots, x_k$  yanıt üzerine etkisi olan değişkenler,  $\beta_0$  sabit,  $\beta_i$  ( $i= 1, 2, \dots, k$ ) lineer katsayı,  $\beta_{ii}$  ve  $\beta_{ij}$  ( $i= 1, 2, \dots, k$  ve  $j = 1, 2, \dots, k$ ) ikinci derece katsayı ve etkileşim katsayısı,  $\varepsilon$  rastgele hatadır.

#### 1.2.2.2. Merkezi kompozit tasarım (Central composite design)

Merkezi kompozit tasarımlar (CCD), sisteme etki eden temel faktörler belirlendikten sonra sistemi daha ayrıntılı bir model ile ifade etmek için yararlı olmaktadır. Bu tasarım, maksimum veya minimum sonuç için uygun olan koşulların bulunmasında “optimizasyon” ve yanıt ile faktörler arasındaki ilişkinin matematiksel olarak tahmininde “modelleme” olmak üzere iki amaçla uygulanmaktadır.

Bu tasarım ile seçilen faktörlerin etkisi, faktörlerin tüm olası etkileşimleri, tekrarlanan deneyler ile deneysel hatanın olup olmadığı ve her bir faktörün parabolik etkileri oluşturulan deney matrisi sonuçlarından elde edilen bir polinom model ile incelenerek optimum koşullar bulunmaktadır (Montgomery, 2008).

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{1 \leq i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (1.18)$$

Seçilen bağımsız değişkenler ( $X_i$ ) ve kodlanmış değerler ( $x_i$ ) arasındaki ilişki aşağıdaki Eşitlik (1.19) ile tanımlanmaktadır.

$$x_i = \frac{(X_i - X_0)}{\Delta x} \quad (1.19)$$

Burada,  $X_0$  merkez noktasındaki  $X_i$ 'nin kodlanmamış değeri ve  $\Delta x$  seviye değişimini göstermektedir.

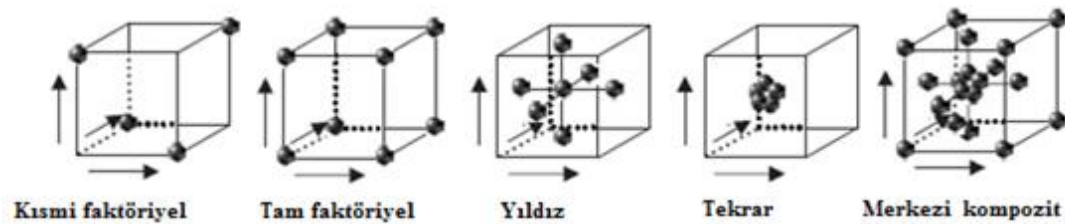
CCD, Şekil 1.5'te görüldüğü gibi tam faktöriyel veya kısmi faktöriyel ve yıldız tasarımın kombinasyonu şeklindedir. Deney sayısı aşağıdaki formülle belirlenir;

$$N = 2^k + 2k + 1 \quad (1.20)$$

Eşitlikte  $k$  faktör sayısı olup;  $2^k$  tam faktöriyel veya kısmi faktöriyel tasarımdaki deney sayılarını,  $2k$  yıldız tasarım deney sayısını ve 1 ise orta seviyedeki deney sayısını ifade eder.  $2^k$ 'daki seviyeler (+1),  $2k$ 'dakiler ( $\pm\alpha$ ), 1'dekiler ise (0) dir. " $\alpha$ " değeri dairesel ve ortogonal tasarıma göre farklı seviyeler alır.

Dairesel tasarıma göre;  $\alpha = \pm \sqrt[4]{2^k}$  (1.21)

Ortogonal tasarıma göre;  $\alpha = \pm \sqrt{k}$  (1.22)



Şekil 1.4. Üç faktörlü merkezi kompozit tasarımın kübik yapısı (Brereton, 2007)

Tasarım yapıldıktan sonra; regresyon ve tasarım matrisleri bulunan herhangi bir standart istatistik yazılımı veya Excel kullanarak terimlerin değerleri hesaplanır. ANOVA kullanılarak her bir terimin önemi değerlendirilir. Ayrıca bu değerlendirme, etkileşimleri ve yüksek dereceli terimleri görmek için de oldukça önemlidir.

Tablo 1.6. Üç bölümden oluşan basit üç faktörlü CCD matrisi (Brereton, 2007)

Kısmi Faktöriyel Tasarım		
+1	+1	+1
+1	-1	-1
-1	-1	+1
-1	+1	-1
veya Tam Faktöriyel Tasarım		
+1	+1	+1
+1	+1	-1
+1	-1	+1
+1	-1	-1
-1	+1	+1
-1	+1	-1
-1	-1	+1
-1	-1	-1
Yıldız Tasarım		
0	0	-1
0	0	+1
0	+1	0
0	-1	0
+1	0	0
-1	0	0
0	0	0
Tekrarlar		
0	0	0
0	0	0
0	0	0
0	0	0
0	0	0
0	0	0

ANOVA sonuçlarında P ve T değerleri faktörlerin önemini belirten iki önemli parametredir. T değeri faktörlerin regresyon katsayılarının önemini belirlemek için kullanılırken, P değeri null hipotezinin reddedilmesine yol açan en düşük anlamlılık seviyesini tanımlar. Genel olarak, T değeri daha büyük ve P değeri daha küçük olan terimlere karşılık gelen faktörler daha önemli olmaktadır (Hasan ve diğ., 2009).

Faktörler arasındaki ilişkinin model tarafından ne şekilde ifade edildiği belirleme katsayısı olan  $R^2$  değeri ile anlaşılmaktadır.  $R^2$  değeri, deneysel sonuçlar ile modelden tahmin edilen sonuçların birbiri ile uyumu hakkında bazı bilgiler verebilen bir istatistiktir.  $R^2$  değerinin 1,0 olması verilerin regresyon çizgisi ile tam olarak uyumlu olduğunu göstermektedir. Düzeltilmiş  $R^2$  ( $Adj-R^2$ ) ise modeldeki açıklayıcı

terimlerin sayısını ayarlamak için kullanılan belirleme katsayısının ( $R^2$ ) bir modifikasyonudur.  $Adj-R^2$ , faktör sayısı ve deney sayısı ile ilgilidir ve Eşitlik (1.23) ile hesaplanmaktadır. Modele değişken eklenmesi  $R^2$  değerini arttıracığından bu durumu düzeltmek için  $[(N-1)/(N-k-1)]$  oranını dikkate alan  $Adj-R^2$  değeri kullanılmaktadır.  $Adj-R^2$  değeri negatif olabileceği gibi daima  $R^2$  değerinden daha küçük veya ona eşit olacaktır.

$$Adj - R^2 = 1 - \left[ \frac{(1-R^2)(N-1)}{(N-k-1)} \right] \quad (1.23)$$

Burada, N gözlem sayısını (ya da serbestleşme derecesi), k faktör sayısını belirtmektedir.

Ana etki grafikleri de, regresyon analizinin sonuçlarından üretilmekte ve yalnızca % 95 güven düzeyinde önemli olan faktörleri göstermektedir. Bu grafikler, her bir faktörün düşük ve yüksek seviyelerinin ortalamaları arasındaki farkları tanımlamaktadır. Bir faktörün etkisi pozitif olduğunda, faktör seviyesi düşük seviyeden yüksek seviyeye geçtiğinde sonucu arttıran etki göstermektedir. Ana etki grafiklerinde faktör seviyeleri -1'den +1'e geçtiğinde daha dikey eğriye sahip olan faktörün sonuç üzerinde daha etkili olduğu söylenebilir. Bir faktörün istatistiksel önemi, dikey çizginin eğimi ile doğrudan ilişkilidir (Palanikumar ve Dawim, 2009).

Matematiksel eşitliklere göre oluşturulan yanıt yüzey grafikleri ise yanıt üzerinde faktörlerin ve onların etkileşim etkilerinin daha iyi anlaşılmasını sağlamaktadır. Her bir grafik, bir faktörün belirli seviyesinde sabit tutulan değerinde diğer iki faktörün birbiriyle değişimini göstermektedir.

### **1.2.2.3. Box-Behnken tasarımı (Box-Behnken design-BBD)**

Box-Behnken tasarımı (BBD), ikinci derece yanıt yüzey modellerinin geliştirilmesi için kullanılan en az üç seviyeli bir tasarımdır. Bu tasarımlar,  $2^k$  faktöriyel tasarımın tamamlanmamış blok tasarımlarla birleştirilmesi ile oluşmaktadır. BBD, faktörlerden biri orta seviyede sabit olduğunda, diğer faktörlerin her seviyesindeki kombinasyonlarına uygulanmaktadır. Deney matrisinin son sütunu merkez seviyenin değerlerini içermektedir. Üç faktörlü BBD matrisi Tablo 1.7'de verilmiştir.



Tablo 1.7. Üç faktörlü BBD matrisi (Brereton, 2007)

Deney No	Faktörler ve Seviyeleri		
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>
1	-1	-1	0
2	1	-1	0
3	-1	1	0
4	1	1	0
5	-1	0	-1
6	1	0	-1
7	-1	0	1
8	1	0	1
9	0	-1	-1
10	0	1	-1
11	0	-1	1
12	0	1	1
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0

Küresel bir tasarım olan BBD, her değişkenin yüksek ve düşük sınırları ile oluşturulan kübik bölgenin köşelerindeki noktaları içermez. Bu önemli bir avantaj olarak kabul edilir. Bu tasarım için yapılması gereken deney sayısı (N) Eşitlik (1.24) ile verilmiştir:

$$N = 2k(k - 1) + C_0 \quad (1.24)$$

Burada k değişkenlerin sayısı ve C<sub>0</sub> merkez noktaları sayısıdır (Bingöl ve diğ., 2012).

### 1.3. Liç Kinetiği

Liç işlemi, sıvı bir liç reaktifi ve bir katının oluşturduğu heterojen bir sistemdir. Liç sırasında katı madde bünyesinde bulunan reaktantlar çözünerek sıvı faza taşınmaktadır. Katı-sıvı arasında gerçekleşen olaylar, tepkime kinetiği ve çeşitli parametreler arasındaki ilişkilere dayanarak belirlenebilmektedir (Ağaçayak, 2008).

Kullanılan katının özelliklerine ve liç şartlarına da bağlı olarak genellikle heterojen faz tepkimelerin değerlendirilmesinde kinetik modellerden yararlanılmaktadır. Heterojen faz tepkimelerinin açıklanması için en yaygın olarak kullanılan iki temel model “Küçülen Çekirdek Modeli” (Shrinking Core Model) ve “Küçülen Partikül Modeli” dir. Hidrometalurji’de, katı-sıvı sistemler için küçülen çekirdek modelinin kullanımı yaygın olarak incelenmiştir (Gharabaghi ve diğ., 2013; Parhi ve diğ., 2013; Ağaçayak ve Zedef, 2012).

### 1.3.1. Küçülen çekirdek modeli (Shrinking core model)

Heterojen sistemler için tepkime kinetiği, küçülen çekirdek modeline göre incelenmektedir. Bu model, yoğun (gözeneksiz) parçacıkların katı-sıvı tepkime kinetiğini en gerçekçi şekilde açıklayan ve yaygın olarak kullanılan bir modeldir.

Bir sıvı/katı tepkime sistemi için tepkime hızı; genel olarak sıvı-katı tabakası üzerinden difüzyon, sıvı film üzerinden difüzyon, katı parçacıkların yüzeyinde kimyasal tepkime veya karma tepkimeler (hem difüzyon hem de kimyasal kontrollü) yoluyla kontrol edilmektedir. Küçülen çekirdek modeline göre liç işleminin bu adımlardan biri ile kontrol edildiği düşünülmektedir. Hem difüzyonun hem de yüzeydeki kimyasal tepkimelerin en yavaş basamakları, küçülen çekirdek modelinin aşağıdaki denklemleri ile ifade edilebilir:

$$1 - 3(1-X)^{2/3} + 2(1-X) = k_d t \quad (1.25)$$

$$\left[ 1 - (1-X)^{1/3} \right] = \frac{kM_B DC_A}{\rho_B a r_0^2} t = k_r t \quad (1.26)$$

Burada; k kinetik sabiti,  $M_B$  katının molekül kütlesi,  $C_A$  asit derişimi, a tepkimedeki reaktifin stokiyometrik katsayısı,  $r_0$  parçacığın başlangıç çapı,  $\rho_B$  katının yoğunluğu, D gözenekli ürün tabakası için difüzyon katsayısı, t tepkime zamanı,  $k_d$  ve  $k_r$  Eşitlik (1.25) ve (1.26) daki denklemlerden hesaplanan hız sabitleridir (Georgiou ve Papangelakis, 1998). Eşitliklerde X, liç edilen Ni (%) / 100 şeklinde kullanılmıştır.

Eşitlik (1.25) liç hızını kontrol eden basamağın, ürün tabakasından difüzyon olduğunu ve Eşitlik (1.26) ise kontrol basamağının mineral yüzeyinde oluşan kimyasal tepkime olduğunu varsaymaktadır.

Çözünme kinetiğine ait kontrol basamağı, deneysel verilerin Eşitlik (1.25) ve (1.26) deki denklemlere uygulanması sonucunda en iyi korelasyonu veren denklem ile tanımlanmaktadır.

Ayrıca, bu tür tepkimelerin kontrol mekanizmasının bulunmasında diğer bir yol aktivasyon enerjilerinin belirlenmesidir. Aktivasyon enerjisinin büyüklüğü, sistemin

kimyasal tepkime ve/veya difüzyon kontrollü olmasında belirleyici olmaktadır. Arrhenius eşitliği kullanılarak çözünme aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ) belirlenmektedir.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \left[ \frac{1}{T} \right] \quad (1.27)$$

Burada A frekans faktörü, R ideal gaz sabiti ( $8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ) ve T mutlak sıcaklıktır (Gharabaghi ve diğ., 2013).

#### 1.4. Demirin Uzaklaştırılması

Son yıllarda, laterit cevherlerden nikel kazanımı için HPAL'e alternatif bir liç teknolojisi olan AL, daha düşük maliyetlidir ve düşük sıcaklık gerektirmektedir. Yaygın olarak kullanılan bu yöntem de önemli dezavantajlar içermektedir. Bunlardan en önemlisi, AL'den elde edilen yüklü liç çözeltisinin (PLS) büyük miktarda ferrik demir iyonlarını ( $\text{Fe}^{+3}$ ) içermesidir. Bu nedenle etkili saflaştırma yöntemleri ile  $\text{Fe}^{+3}$  iyonlarının PLS'den seçici olarak uzaklaştırılması gerekmektedir. Liç çözeltisinden demirin yeterince uzaklaştırılmaması, sonraki işlem basamaklarında saf kobalt ve nikel metallere ve/veya bileşiklerin elde edilmesi için önemli bir engel olmaktadır.

Hidrometalurjik çözeltilerden demirin uzaklaştırılması için çeşitli hidroliz-çöktürme yöntemleri geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden bazıları Hematit, Jarosit ve Götüt prosesleridir. Götüt Prosesi'nin Hematit Prosesi'ne göre daha az yatırım maliyeti gerektirmesi ve Jarosit Prosesi'ne göre de daha çevre dostu ürünler üretmesi bakımından avantajları vardır. Götüt Prosesi'nin dikkat edilmesi gereken bir özelliği ferrik demir derişiminin, çöktürme işlemi sırasında en az  $2 \text{ g.L}^{-1}$ 'de muhafaza edilmesi gerektiğidir. Bu durum ya tüm demir iyonlarının ferröz durumuna indirgenmesiyle (V.M. method) ya da çöktürme kabı içine konsantre PLS eklenerek aynı oranda götüt çökmesinin (E.Z. Yöntemi) sağlanmasıyla mümkün olmaktadır (Wang ve diğ., 2011).

Chang ve diğ. (2010) tarafından yapılan çalışmada, V.M. yöntemi ile pH 2,5-3,0 aralığında demir çöktürülmesiyle nikel kaybı % 4,1 iken, pH 3,0-4,0 arasında % 15,9 olarak belirlenmiştir.

BBD ile çöktürme işlemi üzerine pH, sıcaklık ve Fe/Ni oranı gibi faktörlerin etkilerinin incelendiği bir çalışmada (Wang ve diğ., 2011) ise liç çözeltisinden demir uzaklaştırılmasında “yüksek sıcaklık-düşük pH” ve “düşük sıcaklık-yüksek pH” çok basamaklı nötralizasyon yöntemlerinin başarılı olduğu görülmüştür.

Yapılan bu çalışmaların dışında, liç öncesi ve sonrasında demirin uzaklaştırılması ile nikel veriminin artırılmasını amaçlayan çok sayıda farklı çalışma bulunmaktadır.

Zhai ve diğ. (2009) tarafından yapılan bir çalışmada ise limonit tip lateritik cevher basınçlı sülfürik asit liçi öncesinde mikrodalga destekli sülfasyon uygulaması ile kükürtlenme işleminden geçirilmiştir. Optimum koşullar altında kükürtleme: mikrodalga gücü 800W, mikrodalga süresi 6 dakika; sülfürik asit/cevher oranı 0,5, basınç liçi: sıcaklık, 220 °C, öğütme yoğunluğu % 16 (ağırlıkça) ve 1,5 saat liç süresi sonunda nikelin % 92'den fazlası cevherden geri kazanılmış ve demirin % 90'ı hematit olarak çöktürülmüştür. Basınçlı asit liçi süreci için gerekli olan yüksek sermaye ve işletme maliyetinin bu uygulama ile azaltılabileceği sonucuna varılmıştır.

Başka bir çalışmada ise (Purwanto ve diğ., 2003), nikel ve kobalt elde etmek için % 50,88 Fe, % 0,03 Co ve % 0,30 Ni içeren örnek CO/CO<sub>2</sub> gaz karışımı ile seçimli olarak indirgenirken aynı zamanda hematitin de manyetite indirgenmesi sağlanmıştır. Böylelikle, liç işleminde demir çözünmesinin kontrolü sağlanarak metalik nikel ve kobalt daha yüksek verimle çözünebilmiştir.

## 2. MALZEME VE YÖNTEM

Bu çalışmada, liç malzemesi olarak Kayseri (Uzunpınar) yöresine ait lateritik tip cevher kullanıldı. Kullanılan kimyasallar analitik saflıktaydı ve bütün çözeltiler saf su ile hazırlandı. Cevherden nikel kazanımı için “atmosferik asit liçi yöntemi” seçildi.

### 2.1. Cevherin Fiziksel Özellikleri

Cevherin fiziksel özelliklerinin belirlenmesi için nem, yoğunluk, ateşte kayıp ve tane boyutu analizleri yapıldı.

#### 2.1.1. Elek analizi

Deneyleerde kullanılan 3,35 mm'nin altına kırılan ve 100  $\mu\text{m}$ 'nin altına öğütülen ham cevher, Şekil 2.1'de gösterildi.



Şekil 2.1. Lateritik cevher (-100  $\mu\text{m}$ )

#### 2.1.2. Yoğunluk analizi

Yoğunluk analizi için 25 mL'lik piknometre kullanıldı. Öncelikle piknometre kuru halde tartıldı ( $g_p$ ). Piknometre içine 105 °C'de 2 saat kurutulan cevher numunesinden (~1,0 g) konulup tartıldı ( $g_{p\ddot{o}}$ ) ve ardından 25 mL çizgisine kadar su ile doldurularak tartıldı ( $g_{p\ddot{o}s}$ ). Daha sonra kuru piknometre su ile doldurulup tartıldı ( $g_{ps}$ ).

Yoğunluk Eşitlik (2.1) deki formülle hesaplandı (Bingöl, 2001):

$$\rho = \frac{g_{PÖ} - g_P}{(g_{PS} + g_{PÖ} - g_P - g_{PÖS})} \quad (2.1)$$

### 2.1.3. Ateşte kayıp

Ateşte kayıp, cevherin uçucu madde miktarını göstermektedir. Bu amaçla 1,0000 g cevher örneği (nemi giderilmiş), sabit tartıma getirilmiş kroze aktarıldı ve 1000 °C'de 2 saat bekletildi. Daha sonra kroze ile birlikte tekrar tartıldı. Cevher için ateşte kayıp (%) Eşitlik (2.2) kullanılarak hesaplandı.

$$\text{Ateşte kayıp (\%)} = \frac{g_{k\ddot{o}} - g_k}{g_{\ddot{o}}} \times 100 \quad (2.2)$$

Eşitlikte;  $g_{\ddot{o}}$  tartılan cevherin kütlesi,  $g_k$  krozenin kütlesi,  $g_{k\ddot{o}}$  kroze ve tartılan cevherin kütlesidir (Bingöl, 2001).

### 2.1.4. Nem analizi

Numunenin nem içeriğinin bilinmesi için; yapılan nem kaybı analizleri; hem deneysel hem de endüstriyel boyutta malzeme için donanım seçiminde gerekli olan bir aşamadır. Nem kaybının belirlenebilmesi için öncelikle numuneler kütleleri bilinen kuru krozelere aktarıldı ve kütleleri tartılarak (~1,0 g) belirlendi. 105 °C'de 24 saat etüvde kurumaya bırakıldı. Daha sonra numuneler etüvden alınarak tekrar tartıldı ve böylece her bir numunenin içerdiği nem miktarı Eşitlik (2.3) kullanılarak belirlendi.

$$\text{Nem (\%)} = \frac{g_{k\ddot{o}} - g_k}{g_{\ddot{o}}} \times 100 \quad (2.3)$$

Eşitlikte;  $g_{\ddot{o}}$  tartılan cevherin kütlesi,  $g_k$  krozenin kütlesi,  $g_{k\ddot{o}}$  kroze ve tartılan cevherin kütlesidir (Bingöl, 2001).

## 2.2. Cevherin Kimyasal ve Mineralojik Özellikleri

Ham cevher ve liç atığının kimyasal ve mineralojik özellikleri; Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (FAAS), İndüktif Olarak Çiftleşmiş Plazma/Optik

Emisyon Spektrometresi (ICP-OES), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FT-IR) ve X-Işını Difraksiyon (XRD) Spektrometresi kullanılarak belirlendi.

### **2.2.1. Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS)**

Çözeltiye alınan metaller, Perkin Elmer model döteryum ark zemin düzeltmeli AAAnalyst-800 FAAS ile analiz edildi.

#### **2.2.1.1. Toplam çözündürme işlemi**

0,2000 g cevher örneği, teflon beherde 10 mL derişik HNO<sub>3</sub> + 5 mL HF + 2 mL HClO<sub>4</sub> ile tamamen çözününceye kadar ısıtıldı. Bu işlem, örnek çözünerek jelimsi bir hale gelinceye kadar birkaç kez tekrarlandı. Çözünen örnek % 1'lik HCl çözeltisi ile 100 mL'lik hacme tamamlandı (Bingöl, 2005).

#### **2.2.1.1. Eritiş ile çözme işlemi**

0,1000 g cevher örneği ve 0,5000 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> platin kroze 1000°C'de 1 saat bekletildi. Kroze içindeki örnekle birlikte 250 mL'lik bir behere alındı ve krozenin üzeri örtülecek şekilde su ile doldurulan beher ağzı saat camı ile kapatılarak 24 saat ısıtılmaya bırakıldı. Çözelti üzerine 25 mL derişik HCl eklenip kuruluğa kadar buharlaştırıldı ve bu işlem 5 mL HCl ile 1 - 2 kez tekrar edildi. Daha sonra etüvde 105 °C'de 1 saat kurutuldu ve 10 mL HCl ve 100 mL sıcak su ilave edildikten sonra beyaz bant süzgeç kağıdından süzöldü. Süzöntü hacmi 250 mL'ye su ile tamamlandı ve çözeltiye alınan metaller FAAS ile analiz edilerek belirlendi. Süzgeç kağıdında kalanlar ise 1000 °C'de yakılarak cevherin SiO<sub>2</sub> içeriği belirlendi.

Süzöntüden alınan 50 mL çözelti 105 °C'de ısıtıldı ve belirteç olarak metil kırmızısı kullanılarak 1/1'lik NH<sub>3</sub> çözeltisi ile nötralleştirildi. Daha sonra ısıtılarak oluşan çökelek siyah bant süzgeç kağıdından süzöldü. Süzgeç kağıdındaki 1000 °C'de yakılmasıyla R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (FeO<sub>3</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) içeriği belirlendi. Süzöntü asitlendirilerek kaynayıncaya kadar ısıtıldı. Üzerine amonyum okzalat çözeltisi (~1,00 g amonyum okzalat/20 mL su) ile 1/1 NH<sub>3</sub> çözeltisi ilave edilerek kalsiyum okzalatın (CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) çökmesi sağlandı. Süzölüp yıkanan çökelek 1000 °C'de yakılarak CaO'e dönüştüröldükten sonra tartıldı (Bingöl, 2001).

Kimyasal analizler sırasında kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıkta olup çözüldürme işlemi için derişik HCl çözültisi (% 37 (w/w),  $d= 1,19 \text{ kg.L}^{-1}$ ), derişik  $\text{HNO}_3$  çözültisi (% 65 (w/w),  $d= 1,39 \text{ kg.L}^{-1}$ ) ve derişik HF çözültisi (% 40 (w/w),  $d=1,13 \text{ kg.L}^{-1}$ ) (Merck) kullanıldı. Kurutma işlemleri,  $0,5 \text{ }^\circ\text{C}$  hassasiyette çalışan Memmert marka etüvde gerçekleştirildi. Yakma işlemleri, sıcaklık ayarlı  $0-1200 \text{ }^\circ\text{C}$  arasında çalışan Protherm model kül fırında gerçekleştirildi.

### **2.2.2. İndüktif eşleşmiş plazma/optik emisyon spektrometresi (ICP-OES)**

0,1000 g cevher örneği ve optimum koşullarda elde edilen liç atığı,  $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{HCl}$  karışımında mikrodalga çözüldürme işleminden sonra Agilent 700 model ICP-OES ile analiz edildi.

### **2.2.3. Mineralojik özellikler**

Cevher örneği ve optimum koşullarda elde edilen liç atığına ait mineralojik özellikler XRD ve FT-IR analizleri ile belirlendi.

#### **2.2.3.1. X-Işımları difraktometresi (XRD)**

Cevher örneği ve liç atığının XRD analizleri, Cu X-Işını tüpü ( $\lambda=1,5405 \text{ \AA}$ ) içeren Shimadzu XRD-6000 model cihaz ile TÜBİTAK-MAM Malzeme Enstitüsü'nde yapıldı.

#### **2.2.3.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi (FT-IR)**

Cevher örneği ve liç atığının FT-IR spektrumları, geçirgenliği  $500-4000 \text{ cm}^{-1}$  aralığında olan FT-IR spektrometresi (Bruker Tensor 27 model) kullanılarak elde edildi.

## **2.3. Liç İşlemleri**

Lateritik cevherden nikel kazanımı için yapılan atmosferik liç çalışmalarında, çözücü olarak analitik saflıktaki  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözültisi (% 98-97 (w/w),  $d= 1,84 \text{ kg.L}^{-1}$ ) (Merck) kullanıldı.



Cevher ile 250 mL asit çözeltisi, polietilen bir kapak ile kapatılan 600 mL'lik bir beherde teflon karıştırıcı ile 200 rpm'de mekanik olarak karıştırıldı. Karıştırma işlemi için, Heidolph RZR-2051-kontrol model karıştırma hızı ayarlanabilir bir mekanik karıştırıcı kullanıldı. İstenilen ortam sıcaklığı, hassasiyeti  $\pm 0,5$  °C olan Wisd model sıcak su banyosu ile sağlandı. Yüksek sıcaklık çalışmalarında, hacim azalmasını engellemek için düzenekte bir geri soğutucu kullanıldı. Liç çözeltisi, 4 saat karıştırma işleminden sonra Buchner hunisinden vakum pompası yardımı ile süzüldü. Liç atığı saf su ile yıkandı ve etüvde 70 °C'de kurutuldu. Mineral çözünme davranışlarını, metallerin çözünme yüzdeleri olarak belirlemek için liç süzüntüsünden alınan 1 mL'lik örnekler FAAS ile analiz edildi. Çözeltiye alınan metal miktarı (%), Eşitlik (2.4) kullanılarak hesaplandı.

$$\% \text{ Metal} = \left( \frac{C_e \times V}{m \times \% \text{ Metal}_{\text{cevher}}} \right) \times 10^{-4} \quad (2.4)$$

Eşitlikte,  $C_e$  denge derişimi ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),  $V$  çözelti hacmi (mL),  $m$  cevher miktarı (g) ve  $\% \text{ Metal}_{\text{cevher}}$  cevherin içerdiği metal miktarını (%) belirtmektedir.

FAAS ile liç çözeltisinin metal içeriği, kalibrasyon grafiği yöntemi kullanılarak belirlendi. Oyuk katot lambası, Ni(II) ve Fe(III) ölçümleri için sırasıyla 232,0 nm ve 248,3 nm dalga boyuna ayarlandı. Alev bileşenleri olarak hava/asetilen karışımı ve uygulanan koşullar üretici firmanın kataloğuna göre seçildi. Kalibrasyon grafiği için standart çözeltiler cihaz kataloğunda belirtilen derişim aralıklarında seçildi. Nikel standart çözeltilerinin ( $1-5 \text{ mg.L}^{-1}$ ) hazırlanması için nikel (II) nitrat heksahidrat ( $\% 99$ -Carlo Erba,  $\text{N}_2\text{NiO}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $M_A = 290,80 \text{ g.mol}^{-1}$ ) kullanıldı. Demir standart çözeltilerinin ( $1-6 \text{ mg.L}^{-1}$ ) hazırlanması için demir (III) nitrat nonahidrat ( $\% 99$ -Carlo Erba,  $\text{FeN}_3\text{O}_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $M_A = 404,00 \text{ g.mol}^{-1}$ ) kullanıldı.

#### 2.4. Liç Çalışmalarına Deneysel Tasarım Yaklaşımı

Bu çalışmada, kimyasal liç yöntemi ile lateritik cevherden nikel kazanımı RSM yaklaşımı uygulanarak gerçekleştirildi. Optimizasyon yöntemi olarak üç faktörlü beş seviyeli CCD seçildi. Liç deneyleri, nikel çözüldürülmesine  $\text{H}_2\text{SO}_4$  derişimi ( $X_1$ ), sıcaklık ( $X_2$ ) ve sıvı/katı oranı olarak belirtilen cevher/çözücü oranı ( $X_3$ ) gibi faktörlerin etkilerini araştırmak için planlandı. Faktörlerin gerçek değerleri beş

seviyede seçildi ve sırasıyla  $-\alpha$  ( $-1,68$ ),  $-1$ ,  $0$ ,  $+1$  and  $+\alpha$  ( $+1,68$ ) olarak kodlandı. Faktörler ve bunların kodlu ve gerçek değerleri Tablo 2.1’de verildi.

Tablo 2.1. Liç işlemlerinde CCD için seçilen deneysel faktörlerin kodlu ve gerçek seviyeleri

Faktörler	Sembol	Faktör seviyeleri				
		$-\alpha$ ( $-1,68$ )	$-1$	$0$	$+1$	$+\alpha$ ( $+1,68$ )
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> derişimi (M)	X <sub>1</sub>	1,00	1,60	2,50	3,39	4,0
Sıcaklık, T (°C)	X <sub>2</sub>	25,0	39,18	60,0	80,81	95,0
s/k Oranı (mL.g <sup>-1</sup> )	X <sub>3</sub>	5,00	14,12	27,50	40,87	50,00

Değişik kombinasyonlarda toplam 20 deney yapıldı. Deneyler sistematik hatalardan kaçınmak için aşağıdaki deneysel plana göre rastgele düzende yapıldı. Liç çalışmaları, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimi (1,00-4,00 M), sıcaklık (25-95 °C) ve s/k oranı (5,0-50,0 mL.g<sup>-1</sup>) gibi faktörlerin seçilen aralıklarında CCD ile oluşturulan ve Tablo 2.2’de verilen deneysel plana göre gerçekleştirildi.

Tablo 2.2. Liç işlemlerinde CCD için deneysel plan

Deney No	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (M)	T (°C)	s/k Oranı (mL.g <sup>-1</sup> )
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>
1	1,60 (-1)	39,18 (-1)	14,12 (-1)
2	3,39 (+1)	39,18 (-1)	14,12 (-1)
3	1,60 (-1)	80,81 (+1)	14,12 (-1)
4	3,39 (+1)	80,81 (+1)	14,12 (-1)
5	1,60 (-1)	39,18 (-1)	40,87 (+1)
6	3,39 (+1)	39,18 (-1)	40,87 (+1)
7	1,60 (-1)	80,81 (+1)	40,87 (+1)
8	3,39 (+1)	80,81 (+1)	40,87 (+1)
9	1,00 (-1.68)	60,00 (0)	27,50 (0)
10	4,00 (+1.68)	60,00 (0)	27,50 (0)
11	2,50 (0)	25,00 (-1.68)	27,50 (0)
12	2,50 (0)	95,00 (+1.68)	27,50 (0)
13	2,50 (0)	60,00 (0)	5,00 (-1.68)
14	2,50 (0)	60,00 (0)	50,00 (+1.68)
15	2,50 (0)	60,00 (0)	27,50 (0)
16	2,50 (0)	60,00 (0)	27,50 (0)
17	2,50 (0)	60,00 (0)	27,50 (0)
18	2,50 (0)	60,00 (0)	27,50 (0)
19	2,50 (0)	60,00 (0)	27,50 (0)
20	2,50 (0)	60,00 (0)	27,50 (0)

Deneysel tasarımda seçilen faktörlerin ana etkileri ve etkileşimleri varyans analizi (ANOVA) ile değerlendirildi. ANOVA sonuçlarına göre % 5 anlamlılık seviyesinde

$P > 0,05$  olan etkilerin ihmal edilmesiyle elde edilen indirgenmiş modele göre liç işlemleri için anlamlı olan faktörlerin etki ve etkileşimleri matematiksel olarak eşitliklerle ifade edildi.

## **2.5. Analitik Uygulamalar**

CCD ile belirlenmiş deneysel plana göre gerçekleştirilen liç deneylerinden elde edilen çözeltilerin FAAS ile analizleri, kalibrasyon grafiği ve standart ekleme yöntemleri kullanılarak yapıldı.

### **2.5.1. Kalibrasyon grafiği yöntemi**

Analit derişimi kesin olarak bilinen nikel standart çözeltileri ( $1-5 \text{ mg.L}^{-1}$  aralığında) cihaza verilerek sinyalleri ölçüldü. Analit derişimine karşı sinyal grafiğe geçirildi. Daha sonra liç çözeltilerinden alınan  $1,0 \text{ mL}$ 'lik örnekler  $50,0 \text{ mL}$ 'ye seyreltildikten sonra FAAS ile analiz edildi. Kalibrasyon grafiğinden analit derişimleri belirlendi.

### **2.5.2. Standart ekleme yöntemi**

Ortam etkisinin olduğu karmaşık örneklerin analizinde standart ekleme yöntemi kullanılmaktadır (Uysal, 2009). Bu etkinin olup olmadığını belirlemek amacıyla bu çalışmada da bu yöntem kullanıldı.  $50,0 \text{ mL}$ 'lik 6 balon jოდeden biri liç çözeltileri bulundurmuyacak şekilde, diğerlerine  $1,0 \text{ mL}$  liç çözeltileri (örnek çözeltileri) ve artan derişimlerde ( $0,8-3,2 \text{ mg.L}^{-1}$  olacak şekilde) nikel standardı eklenerek son hacim  $50,0 \text{ mL}$ 'ye tamamlandı. Bu işlem üç paralel deneme ile gerçekleştirildi. Bu çözeltilerin cihazla sinyalleri ölçüldü. Liç çözeltileri hepsinde bulunduğundan çözeltileri ortamı yaklaşık olarak aynı kabul edildi. Doğrunun x-eksenini kesim noktasından numunedeki analit derişimi bulundu.

### **2.5.3. Analiz yöntemlerinin istatistiksel olarak değerlendirilmesi**

Kalibrasyon grafiği ve standart ekleme yöntemlerinden elde edilen analiz sonuçları karşılaştırıldı. Kalibrasyon grafiği yöntemi için seyrelmenin kesinliğe olan etkisi ve standart ekleme yöntemi için doğruluk incelendi.

### 2.5.3.1. Yöntemlerin karşılaştırılması

Kalibrasyon grafiği ve standart ekleme yönteminden elde edilen analiz sonuçları yöntem kesinliği için karşılaştırıldı. Yöntemler arasında istatistiksel olarak bir fark olup olmadığı ‘t-testi’ uygulanarak belirlendi. Yöntem kesinliği için yapılan hesaplamalarda kullanılan istatistiksel parametreler aşağıda verildi.

$$\text{Standart sapma, } s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N-1}} \quad (2.5)$$

N sayıda gözlem sonucunda elde edilen ortalamanın belli bir olasılıkla yer alması için beklenen aralık;

$$\text{Güven aralığı, } GA = \bar{x} \pm \frac{t s}{\sqrt{N}} \quad (2.6)$$

İstatistiksel karşılaştırma için kullanılan t-testi;

$$s_{\text{birleşik}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x}_1)^2 + \sum_{j=1}^N (x_j - \bar{x}_2)^2 + \sum_{k=1}^N (x_k - \bar{x}_3)^2 + \dots}{N_1 + N_2 + N_3 + \dots - N}} \quad (2.7)$$

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{s_{\text{birleşik}} \times \sqrt{\frac{(N_1 + N_2)}{N_1 \times N_2}}} \quad (2.8)$$

Eşitlik (2.7) ve Eşitlik (2.8) kullanılarak hesaplanan test istatistiği, istenilen güven seviyesinde kritik t değeri ile karşılaştırılmaktadır. t için kritik değer bulunmasında yararlanılan tabloda serbestlik derecesi  $[(N_1 + N_2) - 2]$  olarak seçilir. Test istatistiğinin mutlak değeri, kritik değerden küçükse, ortalamalar arasında anlamlı bir fark olmadığı gösterilmiş olur. t için test değeri kritik değerden büyükse, ortalamalar arasında anlamlı bir fark vardır (Skoog ve diğ., 2004).

### 2.5.3.2. Kalibrasyon grafiği yönteminde seyrelmenin kesinliğine etkisi

Çalışmada, her deneysel koşul için liç çözeltilerinden üç farklı hacimde (0,25-0,50-1,00 mL) örnek çözeltisi alındı ve hacimleri 50,0 mL'ye tamamlandı. Liç çözeltisinden alınan örnek çözeltileri, kalibrasyon grafiği yöntemi kullanılarak FAAS

ile analiz edildi. Her bir örnek hacmi için elde edilen verinin, grup içi etkisinin belirlenebilmesi için bağıl standart sapması (BSS) hesaplandı. Seyrelmenin yöntem kesinliğine olan etkisi grubun ağırlıklı ortalamasının belirlenmesi ile değerlendirildi.

$$BSS = \frac{s}{\bar{x}} \times 1000 \quad (2.9)$$

Eşitlikte; s standart sapma ve  $\bar{x}$  grup ortalamasıdır (Skoog ve diğ., 2004).

### 2.5.3.3. Standart ekleme yöntemi için doğruluk

Standart ekleme yöntemi, farklı hacimlerdeki örnek çözeltilerine değişik derişimlerde eklenen nikel standartlarının (0-1,6  $\mu\text{g.mL}^{-1}$ ) ölçüm aşamasında bir farklılık yaratıp yaratmadığını görmek amacıyla uygulandı ve yöntemin doğruluğu geri kazanım değerlerine göre değerlendirildi. Geri kazanımlar, standart eklenen ve eklenmeyen örnek çözeltilerinin nikel derişimleri arasındaki farkın ( $\Delta C_{\text{deneysel}}$ ), eklenen nikel derişimine ( $\Delta C_{\text{doğru}}$ ) oranının yüzdesi olarak verildi ve aşağıdaki eşitlik ile hesaplandı. Bu elde edilen değer yüzde geri kazanım olarak yöntemin doğruluğunu tanımlamada kullanıldı.

$$R (\%) = \frac{\Delta C_{\text{deneysel}}}{\Delta C_{\text{doğru}}} \times 100 \quad (2.10)$$

## 2.6. Kinetik Çalışmalar

Bu çalışmada, sülfürik asit ortamında nikel ve demirin liç kinetiğine sıcaklığın etkisi incelendi. CCD ile belirlenen optimum deneysel koşullarda ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ : 3,08 M, s/k oranı: 27,50  $\text{mL.g}^{-1}$ ) farklı sıcaklıklarda (25,0-95,0  $^{\circ}\text{C}$  aralığında) yapılan liç işlemlerinden elde edilen sonuçlar, Eşitlik (1.26) ve (1.27) de verilen denklemlerde kullanıldı. En iyi korelasyonu veren denkleme göre liç kinetiği tanımlandı.

Aktivasyon enerjisinin hesaplanmasında, Eşitlik (1.28) kullanılarak farklı sıcaklıklar için  $\ln k$  değerlerine karşı ( $1/T$ ) değerleri grafiğe alındı. Elde edilen grafiğin eğiminden  $E_a$  hesaplandı.

## 2.7. Sülfürik Asitli Liç Çözeltisinden Demirin Uzaklaştırılması

Limonitik lateritik cevherin  $H_2SO_4$  ile yapılan liç işlemlerinden elde edilen liç çözeltisinden demirin uzaklaştırılması için çöktürme yöntemi seçildi. Farklı reaktiflerin ve pH değişiminin etkisi incelendi. Liç çözeltisinden çöktürülerek uzaklaştırılan demir miktarı çözeltide kalan demirin analizi ile belirlendi.

### 2.7.1. Çöktürme işlemine reaktif ve pH etkisi

Çalışmada öncelikle demirin çöktürülmesine NaOH,  $Na_2CO_3$ ,  $(NH_4)_2CO_3$  ve  $CaCO_3$  gibi çeşitli reaktiflerin etkileri araştırıldı. Çöktürme işlemleri, 100 mL liç çözeltisine pH 6 olacak miktarda reaktif eklenerek yapıldı. Daha sonra, reaktif olarak  $CaCO_3$  kullanılarak demirin çöktürülmesine pH değişiminin etkisi incelendi. pH'ı 2-6 aralığında ayarlanan liç çözeltilerinden çöktürülen demir miktarı, çözeltide kalan demirin FAAS ile analizinden belirlendi. pH ölçümleri Hanna pH-211model pH metre ile yapıldı.

### 2.7.2. Demir çöktürme işlemine RSM yaklaşımı

Demirin çöktürülmesi işlemi yanıt yüzey metodu yaklaşımı kullanılarak incelendi. Çözeltiden yüksek verimle demirin çöktürülmesi için seçilen deneysel faktörler, CCD ile optimize edildi. pH, liç süresi (dk) ve sıcaklık ( $^{\circ}C$ ) gibi faktörlerin etkileri CCD yöntemine göre elde edilen deneysel plan koşullarında yapılan deneylerin sonuçlarına göre değerlendirildi. CCD için seçilen faktör ve seviyeleri Tablo 2.3'te verildi.

Tablo 2.3. Çöktürme işlemlerinde CCD için seçilen faktörlerin kodlu ve gerçek değerleri

Faktörler	Sembol	Faktör seviyeleri				
		$-\alpha$ (-1,68)	-1	0	+1	$+\alpha$ (+1,68)
pH	$X_1$	2,00	2,81	4,00	5,19	6,00
Süre (dk)	$X_2$	15	36	68	99	120
Sıcaklık ( $^{\circ}C$ )	$X_3$	25,0	39,0	60,0	81,0	95,0

Çöktürme işlemi için CCD ile belirlenen 3 faktörün 5 seviyeli olarak incelendiği 20 deney içeren deneysel plan Tablo 2.4'te verildi. Deneyler rastgele sırada yapıldı.

Tablo 2.4. Çöktürme işlemi için CCD ile belirlenen deneysel plan

Deney No	pH	Liç süresi (dk)	T (°C)
1	2,81	36	39,0
2	5,19	36	39,0
3	2,81	99	39,0
4	5,19	99	39,0
5	2,81	36	81,0
6	5,19	36	81,0
7	2,81	99	81,0
8	5,19	99	81,0
9	2,00	68	60,0
10	6,00	68	60,0
11	4,00	15	60,0
12	4,00	120	60,0
13	4,00	68	25,0
14	4,00	68	95,0
15	4,00	68	60,0
16	4,00	68	60,0
17	4,00	68	60,0
18	4,00	68	60,0
19	4,00	68	60,0
20	4,00	68	60,0

Deneysel veriler ANOVA ile değerlendirildi. ANOVA sonuçlarına göre % 5 anlamlılık seviyesinde çöktürme işlemi için anlamlı olan faktörlerin etkileri ve etkileşimleri matematiksel olarak ifade edildi.

### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde cevherin fiziksel ve kimyasal özellikleri, analitik uygulamalar, liç kinetiği, deneysel tasarım yaklaşımı ile liç çalışmaları ve liç çözeltilisinden demirin uzaklaştırılmasına ait sonuçlar verilerek değerlendirildi.

#### 3.1. Cevherin Fiziksel Özellikleri

Ham cevherin boyut dağılımını gösteren elek analizi sonuçları Tablo 3.1’te verildi.

Tablo 3.1. Ham cevherin boyut dağılımı

Elek Aralığı (mm)	Kütle (%)	Kümülatif Elek Altı (%)	Kümülatif Elek Üst (%)
+2,36	3,13	100	3,13
-2,36 + 1,70	5,13	96,87	8,26
-1,70 + 1,18	6,58	91,74	14,84
-1,18 + 0,80	8,83	85,16	23,67
-0,80 + 0,60	6,55	76,33	30,22
-0,60 + 0,50	4,06	69,78	34,28
-0,50 + 0,30	15,62	65,72	49,90
-0,30 + 0,20	10,98	50,10	60,88
-0,20 + 0,15	8,56	39,12	69,44
-0,15 + 0,11	6,29	30,56	75,73
-0,11 + 0,75	7,50	24,27	83,23
-0,075	16,77	16,77	100
TOPLAM	100		

Bölüm 2.1’de açıklanan işlemlere göre elde edilen cevherin yoğunluğu, ateşte kayıp ve nem içeriği gibi fiziksel özellikleri Tablo 3.2’de verildi.

Tablo 3.2. Cevherin fiziksel özellikleri

Özellik	İçerik
Yoğunluk ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	1,82
Nem oranı (%)	4,61
Ateşte kayıp (% kuru cevher)	11,73

#### 3.2. Cevherin Kimyasal ve Mineralojik Özellikleri

Cevherin kimyasal bileşimi kimyasal ve mineralojik analiz yöntemleri ile belirlendi.



### 3.2.1. Cevherin kimyasal özellikleri

Cevherin çözündürme işlemi ile elde edilen kimyasal bileşimi Tablo 3.3'te ve mikro dalga çözündürme işlemi sonrasında elde edilen ICP-OES sonuçları Tablo 3.4'te verildi.

Tablo 3.3. Cevherin kimyasal bileşimi

Bileşen	CaO	Cr	Cu	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	MnO <sub>2</sub>	NiO	SiO <sub>2</sub>
%	11,00	0,93	0,12	57,00	5,30	0,89	1,78	29,90

Tablo 3.4. Cevher ve optimum koşullarda yapılan deneyin liç atığı için ICP-OES analiz sonuçları

	Bileşen (%)							
	Al	Ca	Cr	Fe	K	Mg	Mn	Ni
Cevher	2,85	0,60	0,41	33,66	0,23	4,41	0,58	1,08
Atık	1,02	0,03	0,48	4,17	0,16	0,27	0,03	0,04
	Element (µg.g <sup>-1</sup> )							
	As	Ba	Co	Cu	Na	Ti	Pb	Zn
Cevher	57	252	585	41	268	914	30	235
Atık	15	667	112	-	688	1563	45	110

Bu sonuçlar cevherin yüksek demir içerikli tipik limonitik laterit olduğunu gösterir. Kimyasal analiz yöntemleri olarak seçilen FAAS ve ICP-OES sonuçları, cevherin majör bileşenleri için Tablo 3.5'te karşılaştırmalı olarak verildi.

Tablo 3.5. Cevherin majör bileşenleri için FAAS ve ICP-OES analiz sonuçları

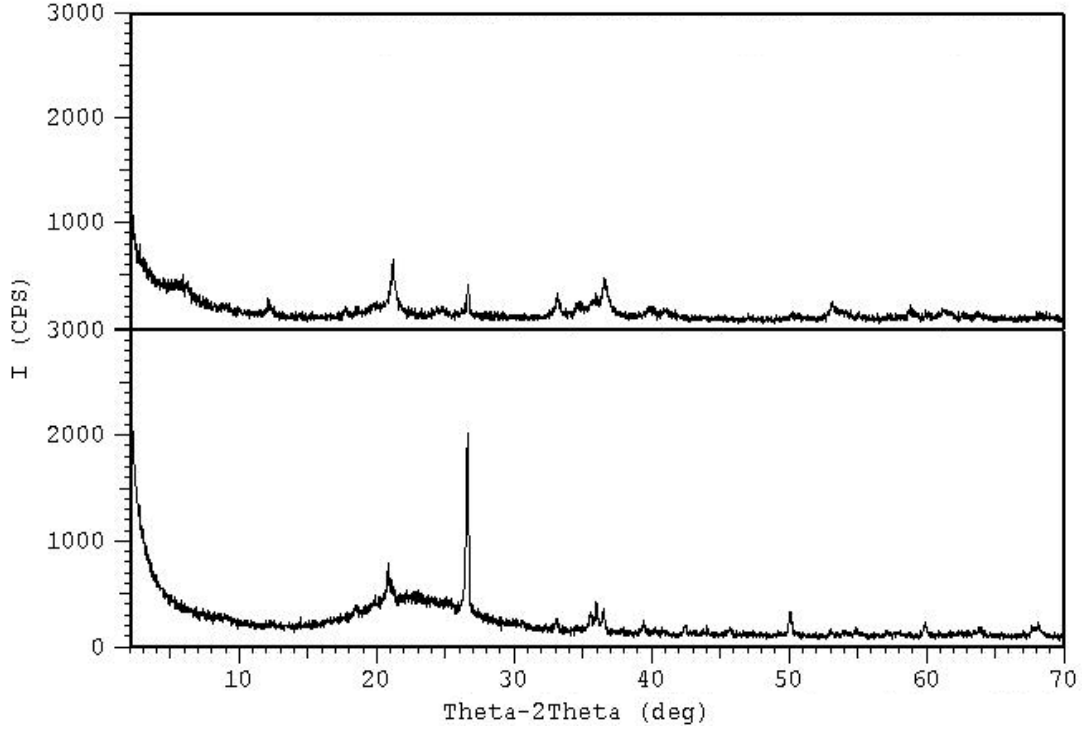
Yöntem	Bileşen (%)		
	Ni	Fe	Mn
FAAS	1,40	33,06	0,56
ICP-OES	1,08	33,66	0,58

### 3.2.2. Cevherin mineralojik özellikleri

Cevherin mineralojik özellikleri XRD ve FT-IR analizleri ile belirlendi. Ham cevher ve CCD ile belirlenen optimum liç koşullarında (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 3,08 M, sıvı/katı oranı: 27,5 mL.g<sup>-1</sup> ve sıcaklık: 95 °C) gerçekleştirilen liç işleminin liç atığına ait XRD ve FT-IR sonuçları karşılaştırıldı.

### 3.2.2.1. XRD analizi

Ham cevher örneği ve liç atığına ait XRD grafikleri karşılaştırmalı olarak Şekil 3.1'de verildi.

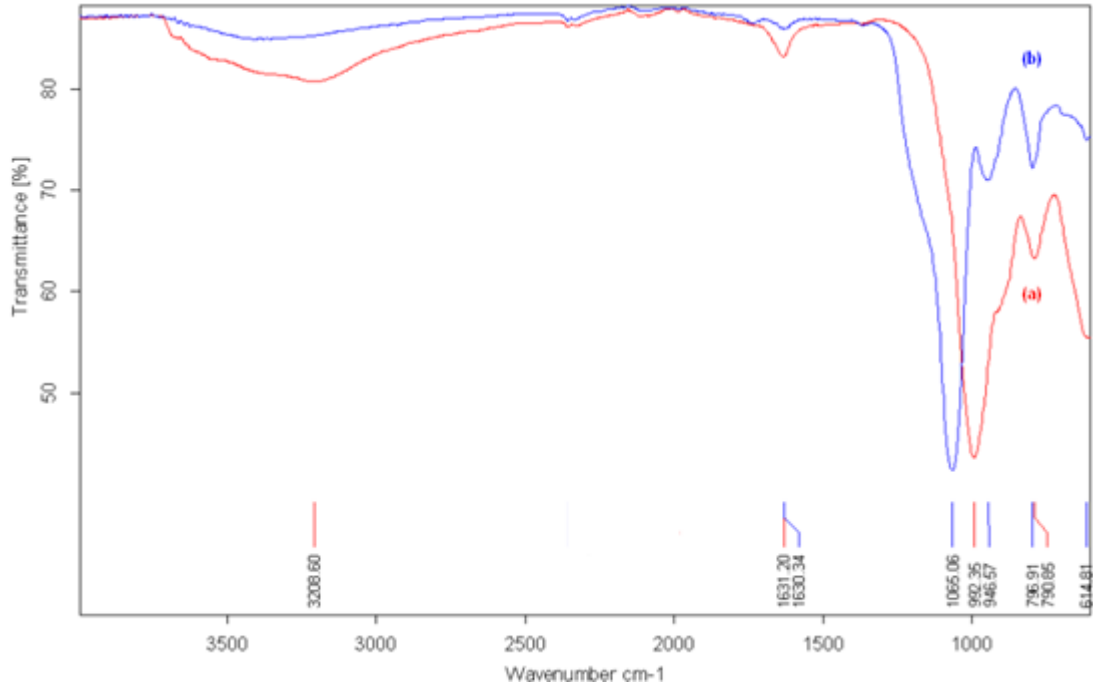


Şekil 3.1. Cevherin (a) ham örneği ve (b) liç atığı için XRD grafikleri

XRD grafiklerinden orijinal cevher örneğinin ana fazlarında, demir minerali olarak götit ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ) ve hematit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), kil mineralleri olarak klinoklor  $(\text{Mg,Fe})_6(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ , silikat olarak ise kuvars ( $\text{SiO}_2$ ); liç atığında ise kuvars ( $\text{SiO}_2$ ), magnetit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , hematit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), götit ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ) ve amorf bir yapı belirlendi. Liç atığına ait XRD grafiği, götit fazın bir kısmının magnetite dönüştüğünü ve bu durumda kuvarsa ait pik Şiddetinin arttığını gösterdi. Kuvarsa ait pik Şiddetinin artması kuvarsa liç işlemi sırasında neredeyse bozulmadan kaldığını göstermektedir (Girgin ve diğ., 2011; Wang ve diğ., 2012).

### 3.2.2.2. FT-IR analizi

Ham cevher örneği ve liç atığına ait FT-IR spektrumları karşılaştırmalı olarak Şekil 3.2'de verildi.



Şekil 3.2. Cevherin (a) ham örneği (b) liç atığı FT-IR spektrumu

Ham cevherin ve liç atığının FT-IR spektrumu karşılaştırıldığında, ham cevherde 790,85 ve 992,36  $\text{cm}^{-1}$  de görülen Si ve O içeren kuvarsa ait keskin absorpsiyon pikleri liç atığında 796,91 ve 1066,06  $\text{cm}^{-1}$  de görüldü. 614,81  $\text{cm}^{-1}$  de hegzagonal  $\text{FeO}_6$ 'nın neden olduğu götite ilişkili absorpsiyon pik şiddetinin liç atığında azaldığı görüldü. Ayrıca orijinal cevhere ait 1631,20 ve 3208,60  $\text{cm}^{-1}$  de H ve O arasındaki bağlardan kaynaklanan piklerin de liç atığında şiddetlerinin azaldığı görüldü. Bu durum, XRD sonuçlarına göre başlangıçta götit halindeki demirin optimum liç koşullarında hematit haline dönüştüğünü göstermektedir (Girgin ve diğ., 2011). XRD ve FT-IR analizi sonuçları birbirlerini doğruladı.

### 3.3. Yanıt Yüzey Metodu Yaklaşımı ile Deneysel Verilerin Değerlendirilmesi

Bu bölümde, yanıt yüzey metodu yaklaşımı ile Minitab® versiyon 16 yazılım kullanılarak değerlendirilen liç çalışmalarının sonuçları ve elde edilen matematiksel eşitlikler yer almaktadır. Sonuçlar; varyans analizi (ANOVA), belirtme katsayısı ( $R^2$ ), ana etki grafikleri ve yanıt yüzey grafikleri ile değerlendirildi.

### 3.3.1. Cevherden nikel kazanımı

Yanıt yüzey metodunun doğruluğunun değerlendirilmesinde kullanılan ANOVA sonuçları Tablo 3.6'da verildi.

Tablo 3.6. Nikel kazanımı için ANOVA sonuçları

Terimler	Katsayılar	Standart Hata	T-değeri	P-değeri
Sabit	66,1083	1,0395	63,594	0,000
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , (X <sub>1</sub> )	4,7131	0,6897	6,833	0,000
T, (X <sub>2</sub> )	23,1155	0,6897	33,515	0,000
s/k oranı, (X <sub>3</sub> )	2,0306	0,6897	2,944	0,005
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> *H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , (X <sub>1</sub> <sup>2</sup> )	-2,3879	0,6714	-3,556	0,001
T*T, (X <sub>2</sub> <sup>2</sup> )	-2,3884	0,6714	-3,557	0,001
s/k oranı*s/k oranı, (X <sub>3</sub> <sup>2</sup> )	-1,2895	0,6714	-1,921	0,061
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> *T, (X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> )	0,1062	0,6714	0,118	0,907
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> *s/k oranı, (X <sub>1</sub> X <sub>3</sub> )	2,7621	0,6714	3,065	0,004
T*s/k oranı, (X <sub>2</sub> X <sub>3</sub> )	3,5629	0,6714	3,954	0,000
S= 4,415	R <sup>2</sup> = % 96,09		Adj-R <sup>2</sup> = % 95,38	
İndirgenmiş modele göre önemli katsayı değerleri: S= 1,178	R <sup>2</sup> = % 99,70		Adj-R <sup>2</sup> = % 99,66	

ANOVA sonuçlarından, % 5 anlamlılık seviyesinde s/k oranı\*s/k oranı ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>\*T ikili etkileşimleri (P > 0,05 olması nedeniyle) ihmal edildi. Elde edilen indirgenmiş modele göre çözünen nikel miktarı (%) ile faktörler arasındaki ilişkiyi veren ikinci derece eşitlik, önemli katsayıların bir fonksiyonu olarak kodlu değerlere göre aşağıda tanımlandı.

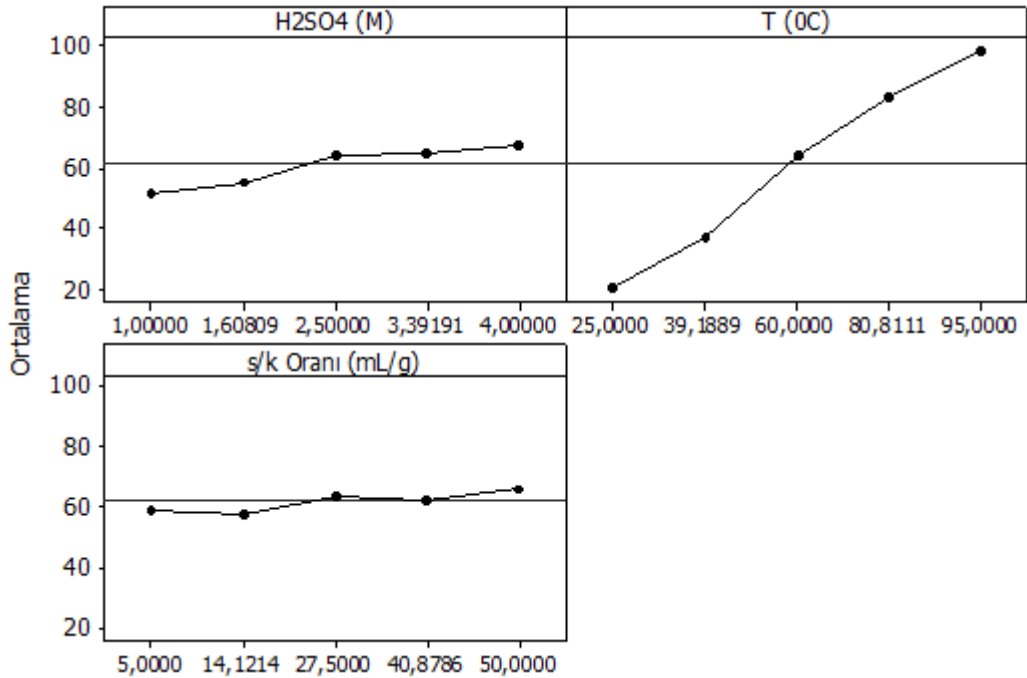
$$\begin{aligned} \% \text{Ni} = & 65,053 + 4,713 X_1 + 23,116 X_2 + 2,031 X_3 - 2,260 X_1^2 - 2,260 X_2^2 \\ & + 2,762 X_1 X_3 + 3,563 X_2 X_3 \end{aligned} \quad (3.1)$$

Modelin belirleme katsayısı Adj-R<sup>2</sup>= % 99,66, deneysel sonuçlar ile eşitlikten elde edilen tahmini sonuçlar arasında iyi bir uyum olduğunu ve toplam varyasyonun yalnızca % 0,44'lük bir kısmının model ile açıklanamayacağını gösterdi. Açıklanamayan bu kısım, gerçek ve tahmin edilen değerler arasındaki farkı göstermektedir.

Eşitlik (3.1) ile deneysel faktörler ve onların etkileşimlerinin nikel çözünmesini nasıl etkilediğini tanımlanmaktadır. Bu eşitliğe göre H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimi, sıcaklık ve sıvı/katı oranının pozitif katsayıya sahip olması nedeniyle bu faktörlerin miktarları arttıkça %

Ni miktarı artmaktadır. Karşıt olarak etkilerin negatif değerleri çözünmeyi azaltmaktadır. Sıcaklığın eşitlikteki katsayı değeri dikkate alındığında nikel kazanımı üzerinde diğer faktörlerden daha etkili olduğu söylenebilir. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimi ve sıcaklığın kare etkileşimlerinin negatif etkiye sahip olması nikel kazanımını azaltan bir etki oluşturmaktadır.

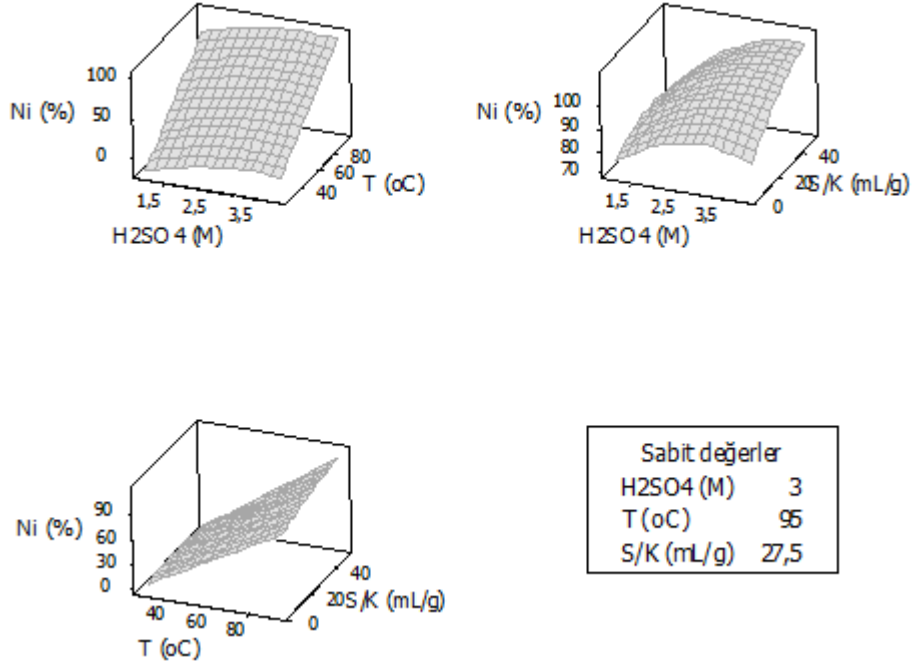
Sülfürik asit liçi ile lateritik cevherden nikel kazanımı üzerinde seçilen faktörlerden H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimi ve sıcaklığın daha etkili olduğu, s/k oranının etkisinin ise daha az olduğu hem model denkleminde hem de Şekil 3.3 ile verilen ana etki grafiklerinden açık bir şekilde görülmektedir. Bütün faktörlerin (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimi, sıcaklık ve s/k oranı) etkisinin pozitif olması, faktörlerin yüksek seviyelerde düşük seviyelerde olduğundan daha yüksek nikel kazanımlarına sahip olduğunu; yani faktörlerin seviyeleri düşükten yükseğe değiştiğinde nikel kazanımının arttığını göstermektedir. Sıcaklık eğrisinin daha dikey olması, % 95 güven seviyesinde nikel kazanımı üzerinde sıcaklığın daha büyük etkiye sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.3. Faktörlerin nikel kazanımına etkilerini gösteren ana etki grafikleri

Ayrıca Şekil 3.4 faktörlerin nikel kazanımına olan yanıt yüzey grafiklerini göstermektedir. Yanıt yüzey grafikleri, sonuç üzerinde faktörlerin etki ve etkileşimlerinin yorumlanmasında faydalıdır. Faktörlerden birinin sabit tutulduğu

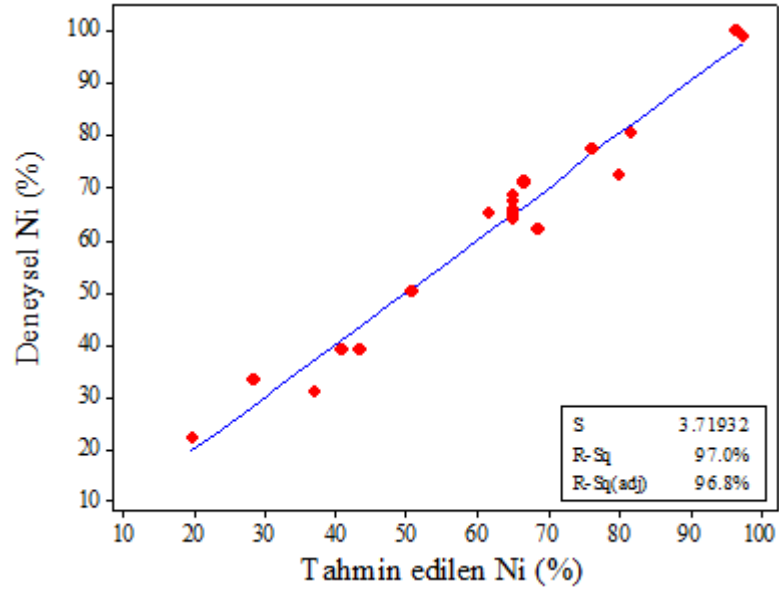
durumda, çözeltiliye alınan nikel miktarına etki eden diğer iki faktörün etkisinin gösterildiği yanıt yüzey grafikleri; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimi ve sıcaklık arttıkça nikel kazanım değerinin incelenen deneysel aralıklarda arttığını gösterdi.



Şekil 3.4. Nikel kazanımında CCD için yanıt yüzey grafikleri

Grafiklerden 2,50 M'dan daha büyük H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimlerinin çözeltiliye alınan nikel miktarına etkisinin olmadığı bunun yanında nikel miktarının sıcaklığın artan seviyeleri için artış gösterdiği görüldü. Bu nedenle liç işlemi ile çözeltiliye alınan nikel miktarı için en önemli etkiye sahip faktör sıcaklık olarak belirlendi.

Yüksek verimle nikel kazanımının amaçlandığı çalışmada, maksimum çözeltiliye alınan nikel miktarı için CCD ile belirlenen liç koşulları; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimi, 3,08 M, s/k oranı 27,9 mL.g<sup>-1</sup> ve sıcaklık 95 °C olduğu durumda, model ile belirlenen nikel kazanımı % 99,96 ± 1,18 (± s) (N= 3) olarak, bu koşullarda yapılan liç deneyleri ile % 97,99 ± 1,83 (± s) (N= 3) olarak bulundu. Ancak asit tüketimi dikkate alınarak liç koşulları modelde; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimi, 2,00 M, s/k oranı 36,0 mL.g<sup>-1</sup> ve sıcaklık 95 °C seçildiğinde nikel kazanımı % 98,37 ± 1,18 (± s) (N= 3) olarak kabul edilebilir düzeyde bulundu.



Şekil 3.5. Deneysel ve tahmin edilen nikel kazanım sonuçlarının karşılaştırılması

Çözeltilere alınan nikel miktarının deneysel sonuçları ve model tarafından tahmin edilen sonuçlar karşılaştırmalı olarak Şekil 3.5'te verildi. Deneysel veriler ve RSM yaklaşımı ile modelden tahmin edilen sonuçların birbiriyle oldukça uyumlu olduğu görüldü.

### 3.3.2. Çözünen demir

CCD ile oluşturulmuş deneysel plana göre Tablo 2.2'de gerçekleştirilen liç çalışmaları sonuçlarından nikelin yanında çözeltilere alınan demir miktarları da deneysel tasarım ile değerlendirildi. Demirin çözeltilere geçen miktarları için yapılan ANOVA analiz sonuçları Tablo 3.7'de verildi.

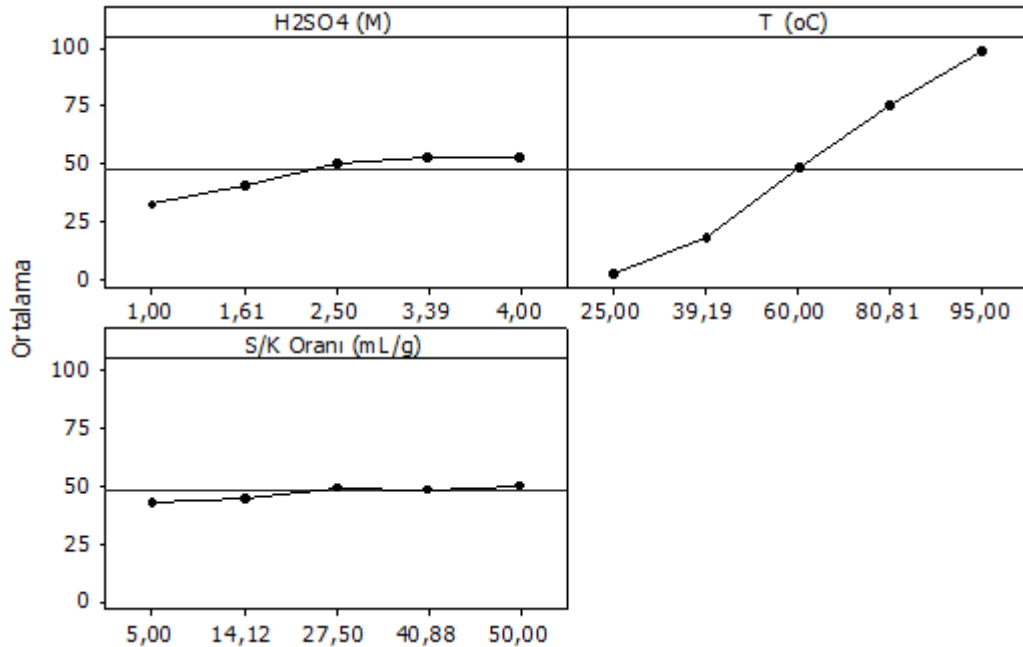
ANOVA sonuçlarından, % 5 anlamlılık seviyesinde T\*T ( $X_2^2$ ) ve  $H_2SO_4$ \*T ( $X_1X_2$ ) ikili etkileşimleri, ( $P > 0,05$  olması nedeniyle) ihmal edildi. Elde edilen indirgenmiş modele göre çözünen demir miktarı (%) ile faktörler arasındaki ilişkiyi veren ikinci derece eşitlik, önemli katsayıların bir fonksiyonu olarak kodlu değerlere göre aşağıda tanımlandı.

$$\begin{aligned} \% Fe = & 51,043 + 5,931 X_1 + 28,680 X_2 + 2,181 X_3 - 3,109 X_1^2 - 1,570 X_3^2 \\ & + 1,822 X_1X_2 + 1,802 X_2X_3 \end{aligned} \quad (3.2)$$

Tablo 3.7. Çözeltiye geçen demir için ANOVA sonuçları

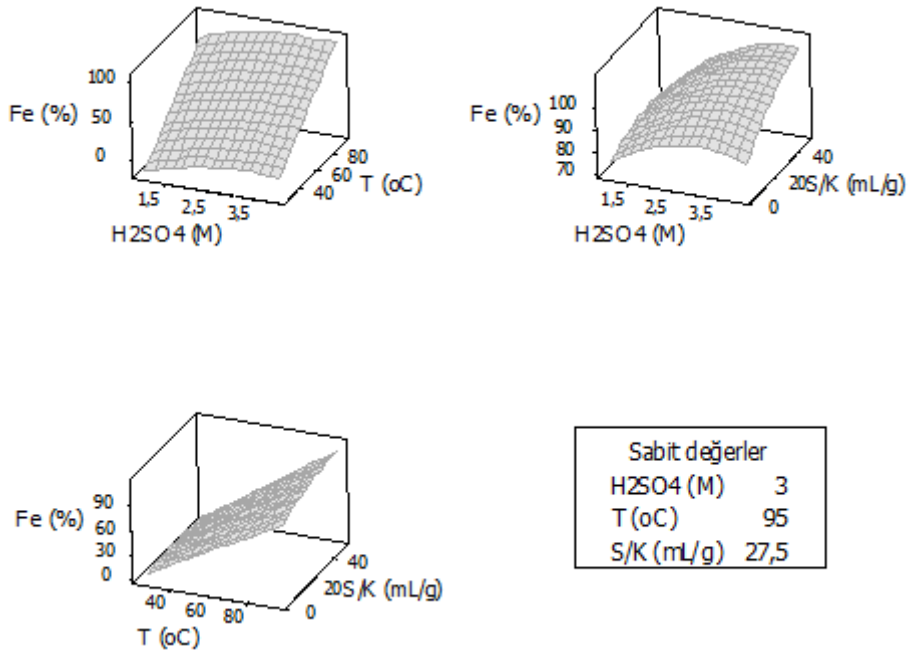
Terimler	Katsayılar	Standart Hata	T-değeri	P-değeri
Sabit	51,2181	0,8885	57,644	0,000
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , (X <sub>1</sub> )	5,9312	0,5895	10,061	0,000
T, (X <sub>2</sub> )	28,6800	0,5895	48,650	0,000
s/k oranı, (X <sub>3</sub> )	2,1810	0,5895	3,700	0,001
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> *H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , (X <sub>1</sub> <sup>2</sup> )	-3,1306	0,5739	-5,455	0,000
T*T, (X <sub>2</sub> <sup>2</sup> )	-0,2143	0,5739	-0,373	0,710
s/k oranı*s/k oranı, (X <sub>3</sub> <sup>2</sup> )	-1,5908	0,5739	-2,772	0,008
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> *T, (X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> )	0,9975	0,7702	1,295	0,201
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> *s/k oranı, (X <sub>1</sub> X <sub>3</sub> )	1,8225	0,7702	2,366	0,022
T*s/k oranı, (X <sub>2</sub> X <sub>3</sub> )	1,8025	0,7702	2,340	0,023
S = 3,773	R <sup>2</sup> = % 98,06	Adj-R <sup>2</sup> = % 97,71		
İndirgenmiş modele göre önemli katsayı değerleri:				
S = 0,705	R <sup>2</sup> = % 99,93	Adj-R <sup>2</sup> = % 99,92		

Belirleme katsayısı (Adj-R<sup>2</sup>= % 99,92), modelden tahmin edilen sonuçlar ile deneysel sonuçların uyumunu gösterdi. Bütün faktörler nikel çözünmesinde olduğu gibi pozitif katsayıya sahipti. Demir çözünmesi üzerinde de en büyük etkiye sahip faktör sıcaklık olarak bulundu. Faktör etkileşimlerinin de işaret olarak nikel kazanımındaki benzer etkiler oluşturduğu görüldü.



Şekil 3.6. Faktörlerin çözeltiye geçen demir miktarına etkilerini gösteren ana etki grafikleri





Şekil 3.7. Liç çözeltilisine geçen demir miktarı için CCD yanıt yüzey grafiği

Seçilen ana faktörlerin demir kazanımına olan etkileri Şekil 3.6'da verildi. Faktörlerden sıvı/katı oranının etkisiz olduğu, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimi ve sıcaklığın seçilen düzeylerine göre demir çözünmesi üzerine olan etkisinin değiştiği gözlemlendi. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişiminin 2,50 M'dan sonra çözünme üzerindeki etkisi değişmezken; artan sıcaklıklarda demir kazanımının arttığı gözlemlendi.

### 3.4. Analitik Uygulamalar

Tablo 2.2'de verilen cevherin H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile liç deneylerinden elde edilen çözeltilerdeki nikel miktarları, FAAS ile kalibrasyon grafiği ve standart ekleme yöntemlerine göre iki farklı şekilde analiz edildi. Elde edilen sonuçlar istatistiksel olarak % 95 güven düzeyinde kesinlik ve doğruluk bakımından değerlendirilerek karşılaştırıldı.

#### 3.4.1. Yöntemlerin karşılaştırılması

Yöntemlerin analiz sonuçları arasındaki farkın anlamlı olup olmadığı istatistiksel olarak değerlendirildi. Yöntemler, % 5 anlamlılık seviyesinde t-testi kullanılarak karşılaştırıldı ve 1., 8. ve 12. deneyler hariç diğer tüm deneylerde karşılaştırılan yöntemler arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark görülmedi.

Tablo 3.8. Kalibrasyon grafiği ve standart ekleme yöntemlerinin karşılaştırılması

Deney No	Ni (% $\pm$ ts/ $\sqrt{N}$ )*		$ \bar{x}_1 - \bar{x}_2  < [\pm \frac{t_{Sbir}}{\sqrt{\frac{N_1 + N_2}{N_1 \times N_2}}}]^{**}$
	Kalibrasyon Grafiği Yöntemi ( $x_1$ )	Standart Ekleme Yöntemi ( $x_2$ )	
1	26,48 $\pm$ 0,85	31,16 $\pm$ 0,80	4,67 > ( $\pm$ 2,44)
2	35,73 $\pm$ 1,12	39,29 $\pm$ 2,14	3,56 < ( $\pm$ 5,92)
3	71,06 $\pm$ 5,20	77,22 $\pm$ 2,80	6,16 < ( $\pm$ 10,23)
4	75,66 $\pm$ 1,26	72,48 $\pm$ 4,27	3,18 < ( $\pm$ 11,57)
5	32,92 $\pm$ 2,52	33,30 $\pm$ 4,67	0,39 < ( $\pm$ 12,96)
6	36,83 $\pm$ 3,29	39,18 $\pm$ 2,34	2,35 < ( $\pm$ 7,66)
7	77,58 $\pm$ 2,92	80,32 $\pm$ 4,67	2,74 < ( $\pm$ 13,12)
8	83,26 $\pm$ 6,62	99,92 $\pm$ 0,00	16,65 > ( $\pm$ 3,79)
9	49,14 $\pm$ 0,96	50,12 $\pm$ 4,16	0,98 < ( $\pm$ 11,22)
10	70,64 $\pm$ 2,20	71,23 $\pm$ 2,38	0,59 < ( $\pm$ 14,89)
11	20,71 $\pm$ 0,56	22,42 $\pm$ 4,16	1,72 < ( $\pm$ 5,62)
12	86,53 $\pm$ 0,31	98,93 $\pm$ 5,44	12,40 > ( $\pm$ 7,31)
13	73,60 $\pm$ 5,55	65,22 $\pm$ 3,18	8,34 < ( $\pm$ 8,57)
14	56,95 $\pm$ 0,64	62,35 $\pm$ 5,72	5,40 < ( $\pm$ 15,34)
15	63,18 $\pm$ 1,54	63,98 $\pm$ 4,16	0,79 < ( $\pm$ 11,34)
16	65,42 $\pm$ 1,57	68,60 $\pm$ 3,14	3,16 < ( $\pm$ 8,68)

### 3.4.2. Kalibrasyon grafiği yönteminde seyrelmenin kesinliğine etkisi

Liç çözeltilerinden analiz için alınan örnek hacminin yöntem kesinliğine olan etkisinin belirlenmesi amacıyla farklı hacimlerde alınan liç çözeltileri, kalibrasyon grafiği yöntemi ile analiz edildi. Elde edilen nikel miktarının (% Ni), bağıl standart sapması ile ağırlıklı ortalaması Tablo 3.9'da verildi.

Bulunan sonuçlardan, her bir örnek hacmi için hesaplanan % Ni miktarının, ortalama için hesaplanmış güven aralığı sınırlarında olması; analiz için alınan liç çözeltilerinin (0,25-1,00 mL aralığında) sonuçları arasında istatistiksel olarak önemli bir farklılık yaratmadığını gösterdi.

Tablo 3.9. Kalibrasyon grafiği yönteminde seyrelmenin kesinliğe etkisi

Deney No	V <sub>örnek</sub> (mL)	% Ni $\pm$ BSS	% Ni*
1	0,25	25,54 $\pm$ 1,66	25,91 $\pm$ 0,30
	0,50	26,48 $\pm$ 2,34	
	1,00	25,71 $\pm$ 1,20	
2	0,25	38,27 $\pm$ 1,22	36,90 $\pm$ 0,99
	0,50	35,73 $\pm$ 2,28	
	1,00	36,72 $\pm$ 5,95	
3	0,25	71,06 $\pm$ 5,31	74,71 $\pm$ 3,55
	0,50	78,24 $\pm$ 0,98	
	1,00	74,84 $\pm$ 1,62	
4	0,25	75,66 $\pm$ 1,21	75,01 $\pm$ 1,61
	0,50	70,79 $\pm$ 1,58	
	1,00	78,58 $\pm$ 3,12	
5	0,25	53,38 $\pm$ 4,38	39,94 $\pm$ 2,74
	0,50	32,91 $\pm$ 5,58	
	1,00	33,50 $\pm$ 2,32	
6	0,25	37,93 $\pm$ 3,70	36,72 $\pm$ 2,55
	0,50	36,83 $\pm$ 6,50	
	1,00	35,41 $\pm$ 2,20	
7	0,25	77,58 $\pm$ 2,73	77,36 $\pm$ 2,58
	0,50	77,68 $\pm$ 1,71	
	1,00	76,80 $\pm$ 4,24	
8	0,25	83,26 $\pm$ 2,67	79,00 $\pm$ 2,20
	0,50	75,72 $\pm$ 0,44	
	1,00	78,02 $\pm$ 2,62	
9	0,25	48,67 $\pm$ 3,72	48,58 $\pm$ 1,78
	0,50	49,14 $\pm$ 1,41	
	1,00	47,92 $\pm$ 0,32	
10	0,25	70,70 $\pm$ 1,18	68,76 $\pm$ 1,26
	0,50	67,93 $\pm$ 1,64	
	1,00	67,66 $\pm$ 3,07	
11	0,25	22,52 $\pm$ 6,54	21,02 $\pm$ 1,40
	0,50	20,71 $\pm$ 1,99	
	1,00	19,82 $\pm$ 1,26	
12	0,25	86,53 $\pm$ 0,26	96,62 $\pm$ 2,10
	0,50	86,60 $\pm$ 1,52	
	1,00	87,06 $\pm$ 2,76	
13	0,25	73,57 $\pm$ 5,48	65,23 $\pm$ 4,04
	0,50	59,41 $\pm$ 2,88	
	1,00	62,71 $\pm$ 2,44	
14	0,25	56,74 $\pm$ 0,44	62,10 $\pm$ 1,50
	0,50	65,94 $\pm$ 2,27	
	1,00	63,61 $\pm$ 2,35	
15	0,25	65,82 $\pm$ 2,50	63,73 $\pm$ 2,19
	0,50	63,18 $\pm$ 1,78	
	1,00	62,19 $\pm$ 5,23	
16	0,25	65,42 $\pm$ 1,74	65,60 $\pm$ 1,12
	0,50	66,88 $\pm$ 0,59	
	1,00	64,50 $\pm$ 0,92	

\* $\bar{X}_{\text{ağırlıklı}} \pm t \cdot s_{\text{bir}} / \sqrt{N}$ ; N=9, 6 serbestlik derecesi ve % 95 güven seviyesi için t=1,94

### 3.4.3. Standart ekleme yöntemi için doğruluk

Standart ekleme yönteminde, farklı örnek hacimlerinde örnek çözeltilere farklı derişimlerde (0-0,8-1,6  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) eklenen nikel standartlarının çözelti ortamına olan etkisinin belirlenebilmesi için yapılan geri kazanım ve yüzde hata değerlerinin karşılaştırması Tablo 3.10'da verildi.

Tablo 3.10. Standart ekleme yöntemi için doğruluk analizi

Deney No	V <sub>örnek</sub> (mL)	Eklenen Ni <sub>std</sub> ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )	Bulunan (% Ni $\pm$ t.s./ $\sqrt{N}$ )*	% Geri kazanım	% Hata
3	0,25	0	3,50 $\pm$ 0,31	-	-
		0,8	4,30 $\pm$ 0,20	100	0
		1,6	5,15 $\pm$ 0,22	103	-3
6	0,5	0	1,25 $\pm$ 0,14	-	-
		0,8	2,04 $\pm$ 0,07	99	1
		1,6	2,80 $\pm$ 0,08	97	3
9	0,5	0	2,48 $\pm$ 0,06	-	-
		0,8	3,28 $\pm$ 0,05	100	0
		1,6	4,06 $\pm$ 0,10	99	1
11	0,5	0	1,04 $\pm$ 0,04	-	-
		0,8	1,81 $\pm$ 0,11	96	4
		1,6	2,68 $\pm$ 0,05	102	-2
14	0,25	0	0,86 $\pm$ 0,20	-	-
		0,8	1,70 $\pm$ 0,22	105	-5
		1,6	2,52 $\pm$ 0,14	103	-3

\* N= 3

Eklenen standardın örnek derişimine katkısı göz önünde bulundurularak yapılan karşılaştırma sonucunda, standart ekleme yönteminde alınan örnek hacminin değişmesinin analiz sonuçlarını önemli ölçüde etkilemediği görüldü. Bu durumlarda oluşabilecek hatanın % 5 ve daha küçük seviyede kabul edilebilir sınırlarda olduğunu gösterdi.

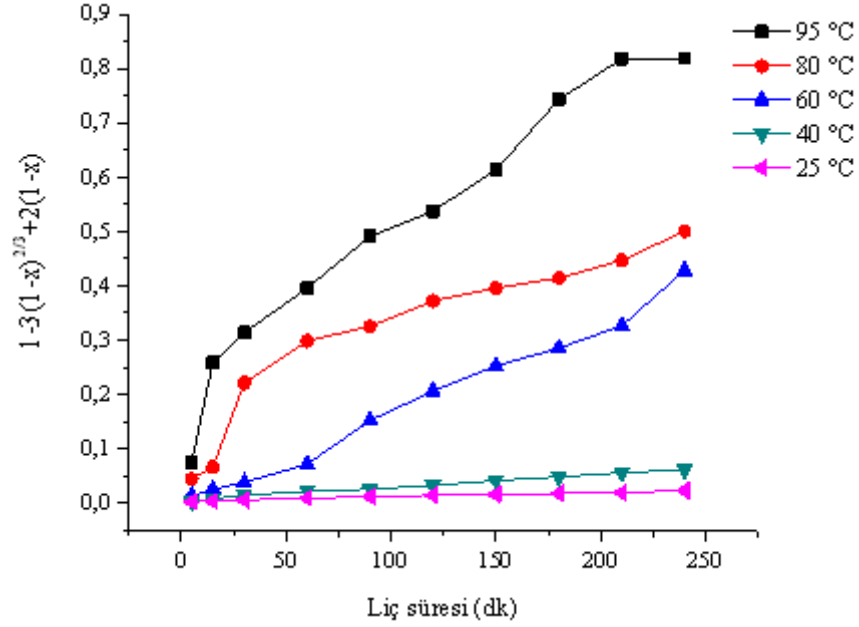
### 3.5. Kinetik Çalışmalar

Sülfürik asit ortamında nikel ve demirin liç kinetiğine sıcaklığın etkisini araştırmak için deneysel veriler küçülen çekirdek model uygulanarak analiz edildi.

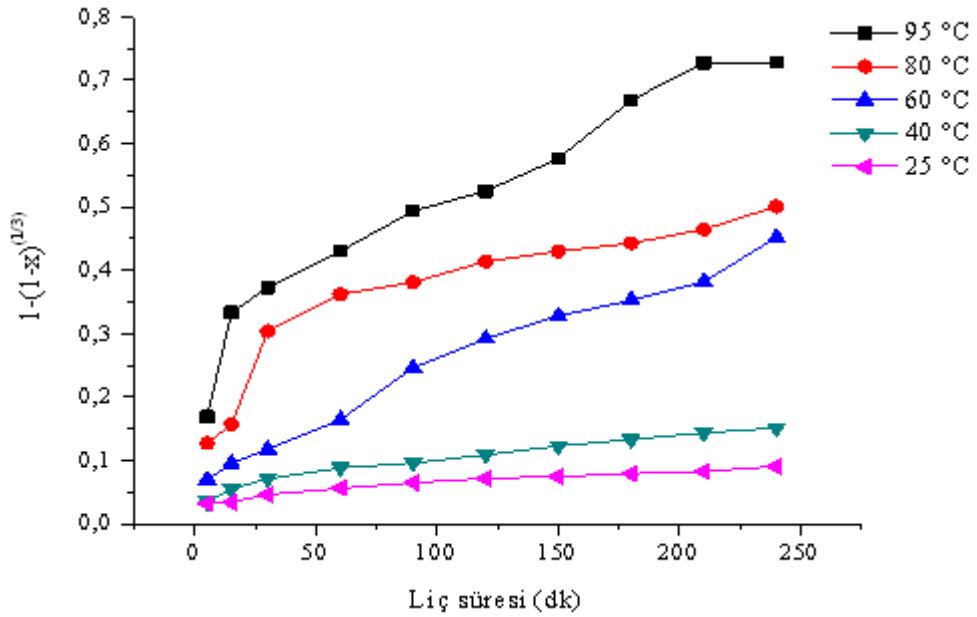
#### 3.5.1. Nikel için liç kinetiği

Tepkimenin kontrol basamağını ve sıcaklığın liç kinetiği üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla deneysel veriler küçülen çekirdek modeline dayalı olarak analiz

edildi. Farklı sıcaklıklarda yapılan liç çalışmalarının Eşitlik (1.23) ve (1.24) de verilen küçülen çekirdek model denklemlerine göre nikel çözünmesi için değerlendirilerek elde edilen kinetik veriler sırasıyla, Şekil 3.8 ve Şekil 3.9 ile verildi.



Şekil 3.8. Nikel liçi için farklı sıcaklıklarda zamana karşı  $1 - 3(1-X)^{2/3} + 2(1-X)$  grafiği



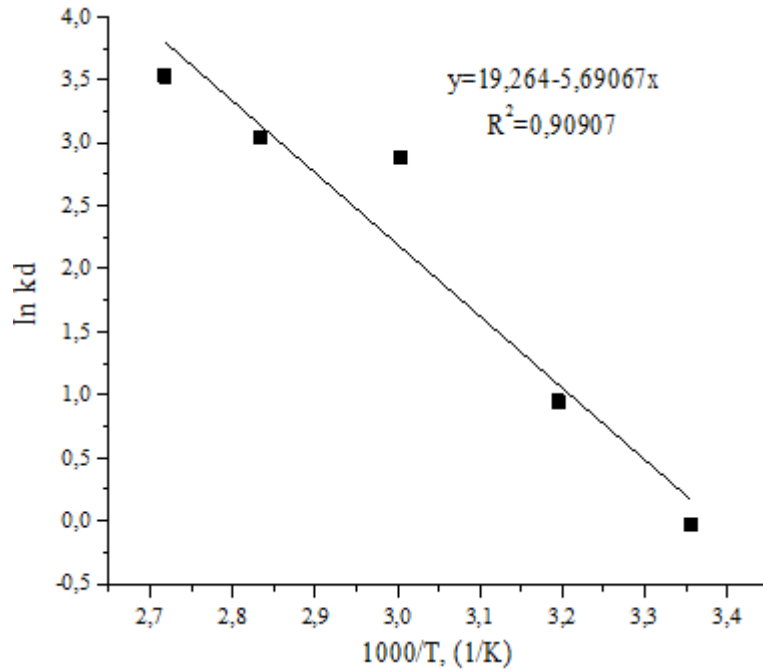
Şekil 3.9. Nikel liçi için farklı sıcaklıklarda zamana karşı  $1 - (1-X)^{1/3}$  grafiği

Liç işlemini açıklamak için kullanılan eşitliklere ait farklı sıcaklıklar için hesaplanan korelasyon katsayıları ve reaksiyon hız sabitleri Tablo 3.11’de verildi.

Tablo 3.11. Nikel çözünmesi için kinetik eşitliklerin sabitlerinin karşılaştırması

Sıcaklık T (°C)	Kinetik Eşitlikler			
	$1 - 3(1-X)^{2/3} + 2(1-X)$		$1 - (1-X)^{1/3}$	
	R <sup>2</sup>	k <sub>d</sub> x 10 <sup>5</sup>	R <sup>2</sup>	k <sub>r</sub> x 10 <sup>4</sup>
25	0,9804	0,97	0,9407	3,79
40	0,9942	2,58	0,9549	6,31
60	0,9870	17,84	0,9825	18,83
80	0,8655	20,87	0,8063	20,86
95	0,9516	34,11	0,9318	30,34

Elde edilen sabitler ve regresyon katsayıları (R<sup>2</sup>) incelendiğinde; nikel kazanımı için en iyi lineer ilişki Eşitlik (1.23) kullanılarak elde edildi. Bu da nikel çözünme kinetiğinin küçülen çekirdek modelin difüzyon kontrolü ile tanımlanabileceğini gösterdi.



Şekil 3.10. Nikel liçi için Arrhenius grafiği

Arrhenius eşitliği Eşitlik (1.27) kullanılarak çizilen ve Şekil 3.10 ile verilen (1/T) ye karşı lnk grafiğinin eğiminden ( $-E_a/R$ ), lateritik tip cevherden nikel çözünmesi için aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ) 47,31 kJ.mol<sup>-1</sup> olarak hesaplandı.

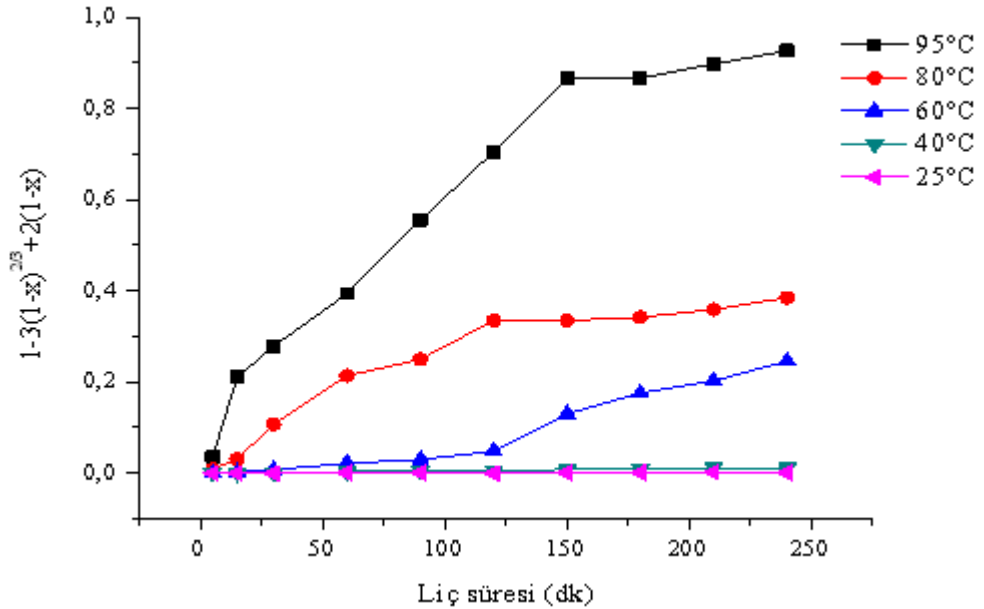
### 3.5.2. Demir için liç kinetiği

Farklı sıcaklıklarda yapılan liç çalışmalarının küçülen çekirdek model denklemlerine göre demir çözünmesi için değerlendirilmesi ile elde edilen kinetik veriler sırasıyla, Şekil 3.11 ve 3.12 ile verildi. Liç işlemini açıklamak için kullanılan eşitliklere ait farklı sıcaklıklar için hesaplanan korelasyon katsayıları ve reaksiyon hız sabitleri Tablo 3.12’de verildi.

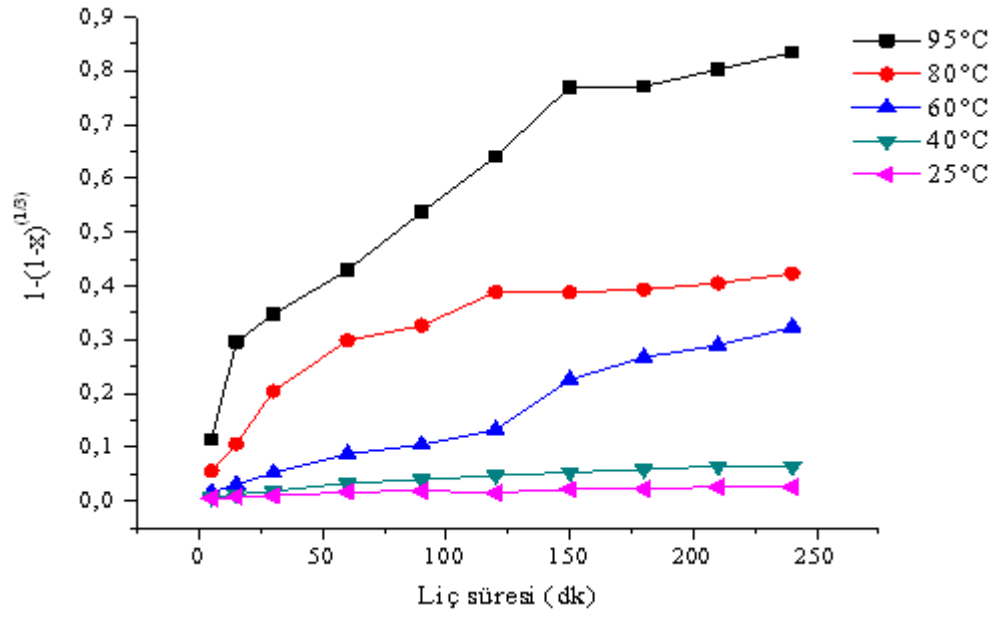
Elde edilen kinetik eşitliklerden hesaplanan sabitler ve regresyon katsayıları ( $R^2$ ) incelendiğinde, demir çözünme kinetiğinin de küçülen çekirdek modelin difüzyon kontrolü ile tanımlanabilir olduğunu gösterdi.

Tablo 3.12. Demir çözünmesi için kinetik eşitliklerin sabitlerinin karşılaştırması

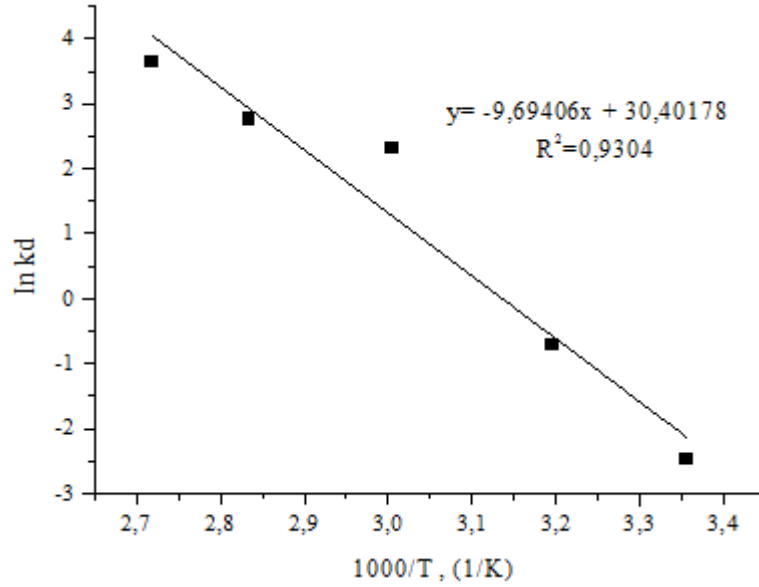
Sıcaklık T (°C)	Kinetik Eşitlikler			
	$1 - 3(1-X)^{2/3} + 2(1-X)$		$1 - (1-X)^{1/3}$	
	$R^2$	$k_d \times 10^5$	$R^2$	$k_r \times 10^4$
25	0,9361	0,08511	0,9181	1,0969
40	0,9883	0,49531	0,7948	2,6810
60	0,9295	10,25894	0,9787	13,4781
80	0,8623	16,05575	0,9456	17,6229
95	0,9221	38,61094	0,9006	34,7591



Şekil 3.11. Demir liçi için farklı sıcaklıklarda zamana karşı  $1 - 3(1-X)^{2/3} + 2(1-X)$  grafiği



Şekil 3.12. Demir liçi için farklı sıcaklıklarda zamana karşı  $1 - (1-X)^{1/3}$  grafiği



Şekil 3.13. Demir liçi için Arrhenius grafiği

Demir çözünme kinetiğine ait aktivasyon enerjisi ( $E_a$ )  $80,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$  olarak hesaplandı.

Girgin ve diğ. (2011), % 60 asit derişiminde, 120 dk liç sürecinin, değişen sıcaklıklardaki verilerin değerlendirilmesi ile hem difüzyon hem de kimyasal tepkime kontrollü olduğunu belirlemişlerdir. Nikel ve demire ait çözünme aktivasyon



enerjileri sırasıyla  $30,36 \text{ kJ.mol}^{-1}$  ve  $38,33 \text{ kJ.mol}^{-1}$  olarak bulmuşlardır. Arslan ve diğ. (2006) ise lateritik cevherden asit ortamında çözündürülen nikel için aktivasyon enerjisini  $47,34 \text{ kJ.mol}^{-1}$  olarak belirlerken, Luo ve diğ. (2010) tarafından araştırılmış nikel için aktivasyon enerjisi  $53,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır ve kimyasal tepkime kontrollü bir süreç olarak belirlenmiştir. Ağaçayak ve Zedef (2012) ise yaptıkları çalışmada, nikelin sülfürik asit ortamında çözünme tepkimesi için aktivasyon enerjisini  $68,66 \text{ kJ.mol}^{-1}$  olarak hesaplayarak işlemi difüzyon kontrollü olarak değerlendirmiştir.

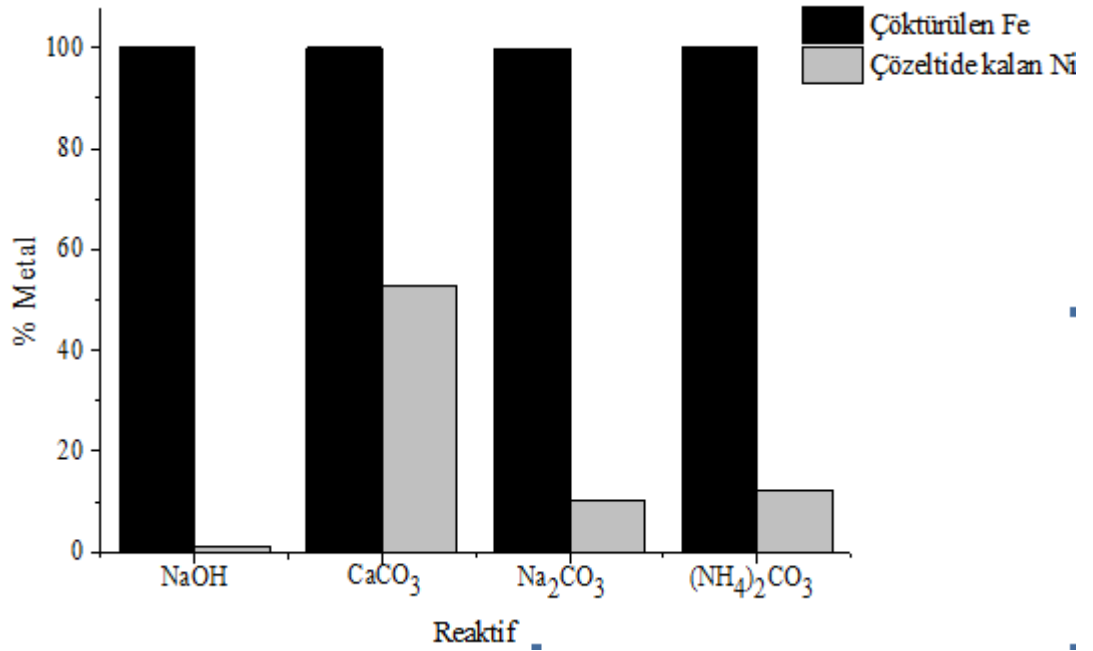
Bu çalışmaların bazılarında nikel ve demir ile ilgili çözünme tepkimesinin difüzyon kontrollü, bazılarında ise kimyasal tepkime kontrollü olduğu belirtilmiştir.

### **3.6. Sülfürik Asitli Liç Çözeltilisinden Demirin Uzaklaştırılması**

Demirin uzaklaştırılmasında kullanılan liç çözeltisinin nikel ve demir içeriği, FAAS ile belirlendi ve hesaplamalarda liç çözeltisinin  $0,04 \text{ g.L}^{-1}$  nikel ve  $0,85 \text{ g.L}^{-1}$  demir içeriğine sahip olduğu kabul edildi. Demirin uzaklaştırılması deneylerinde kullanılan çözeltiler  $19,70 \text{ Fe/Ni}$  oranına sahipti.

#### **3.6.1. Çöktürme işlemine reaktif etkisi**

Çalışmada öncelikle demirin çöktürülmesine  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  ve  $\text{CaCO}_3$  gibi çeşitli reaktiflerin etkileri araştırıldı. Sonuçların değerlendirilmesinde çözeltiden çöktürülerek uzaklaştırılan demir miktarları ve çözeltide kalan nikel miktarları dikkate alındı ve sonuçlar Şekil 3.14'te verildi. Çöktürme işlemleri sonrasında çözeltinin nikel ve demir içeriği, FAAS ile analizinden belirlendi.



Şekil 3.14. Demirin çöktürülmesine çeşitli reaktiflerin etkileri

Yapılan ön-denemeler sonucunda, Şekil 3.14'te görüldüğü gibi çöktürülen demir ve çözeltide kalan nikel miktarları bakımından en büyük yüzdeye sahip olan CaCO<sub>3</sub> en uygun reaktif olarak seçildi.

### 3.6.2. Çöktürme işlemine RSM yaklaşımı

Çöktürme işlemleri için seçilen faktörler ve seviyeleri kodlu ve gerçek değerleri ile birlikte Tablo 3.13'te verildi. Çöktürme deneyleri Tablo 3.14'te belirtilen deneysel plana göre yapıldı.

Tablo 3.13. Çöktürme işlemlerinde CCD için seçilen deneysel faktörlerin kodlu ve gerçek seviyeleri

Faktörler	Sembol	Faktör seviyeleri				
		$-\alpha$ (-1,68)	-1	0	+1	$+\alpha$ (+1,68)
pH	X <sub>1</sub>	2,0	2,8	4,0	5,2	6,0
Liç süresi, (dk)	X <sub>2</sub>	15	36	68	99	120
Sıcaklık, (°C)	X <sub>3</sub>	25	39	60	81	95

Tablo 3.14. Çöktürme işlemlerinde CCD için deneysel plan

Deney No	Faktörlerin gerçek ve kodlu seviyeleri		
	pH (X <sub>1</sub> )	Liç süresi (dk) (X <sub>2</sub> )	T (°C) (X <sub>3</sub> )
1	2,8	36	39
2	5,2	36	39
3	2,8	99	39
4	5,2	99	39
5	2,8	36	81
6	5,2	36	81
7	2,8	99	81
8	5,2	99	81
9	2,0	68	60
10	6,0	68	60
11	4,0	15	60
12	4,0	120	60
13	4,0	68	25
14	4,0	68	95
15	4,0	68	60
16	4,0	68	60
17	4,0	68	60
18	4,0	68	60
19	4,0	68	60
20	4,0	68	60

Çöktürme işlemleri sonunda, çözültiden uzaklaştırılan demir miktarına (%) incelenen faktörlerinin etkisi varyans analizi (ANOVA) ile değerlendirildi ve sonuçlar Tablo 3.15'te verildi.

Faktörler arasındaki ilişki, % 5 anlamlılık seviyesinde (P < 0,05) indirgenmiş modele göre değerlendirildi. P-değeri 0,05'ten büyük olan ana etki ve etkileşimler ihmal edildi.

Belirleme katsayısı (Adj-R<sup>2</sup>= % 93,99); deneysel sonuçlar ile eşitlikten elde edilen tahmini sonuçların model tarafından iyi tanımlandığı gösterdi.

Çözültiden uzaklaştırılan demir miktarı (%) için aşağıdaki model denklemi (kodlu değerlere göre) elde edildi.

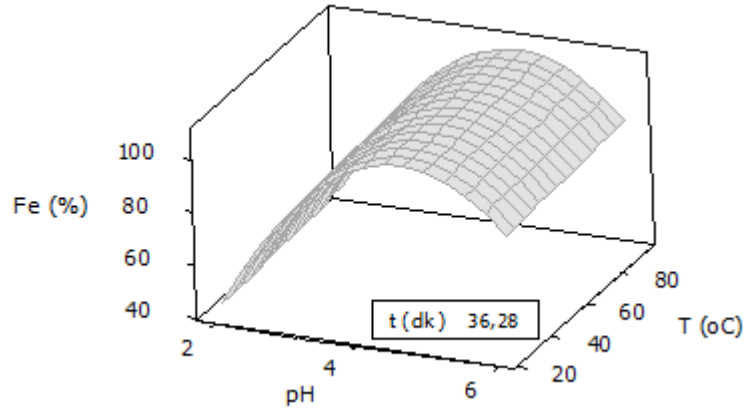
$$\text{Çöken Fe (\%)} = 103,93 + 12,22 X_1 + 0,28 X_2 + 0,91 X_3 - 13,64 X_1^2 \quad (3.3)$$

Eşitlik (3.3), pH, sıcaklık ve çöktürme süresinin bir fonksiyonu olarak çöktürülen demir miktarının tahminini sağlar. Bütün faktörler ve pH'ın kare etkileşimi demirin çöktürülerek çözeltilerden uzaklaştırılmasında istatistiksel olarak önemlidir. pH, demirin çöktürülmesi üzerinde en büyük etkiye sahip faktör olarak belirlendi.

Tablo 3.15. Çöktürme işlemleri için ANOVA sonuçları

Terimler	Katsayılar	Standart Hata	T-değeri	P-değeri
Sabit	99,3483	3,982	24,950	0,000
pH (X <sub>1</sub> )	12,2226	2,642	4,626	0,000
t (dk) (X <sub>2</sub> )	0,2770	2,642	0,105	0,917
T (°C) (X <sub>3</sub> )	0,9053	2,642	0,343	0,734
pH*pH (X <sub>1</sub> <sup>2</sup> )	-13,0799	2,572	-5,086	0,000
t*t (X <sub>2</sub> <sup>2</sup> )	3,0916	2,572	1,202	0,239
T*T (X <sub>3</sub> <sup>2</sup> )	3,0554	2,572	1,188	0,244
pH*t (X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> )	-0,4819	3,452	-0,140	0,890
pH*T (X <sub>1</sub> X <sub>3</sub> )	-1,6219	3,452	-0,470	0,642
t*T (X <sub>2</sub> X <sub>3</sub> )	-0,4844	3,452	-0,140	0,889
S= 13,807	R <sup>2</sup> = % 63,86		Adj-R <sup>2</sup> = % 53,02	
İndirgenmiş modele göre önemli katsayı değerleri:				
S= 3,946	R <sup>2</sup> = % 94,61		Adj-R <sup>2</sup> = % 93,99	

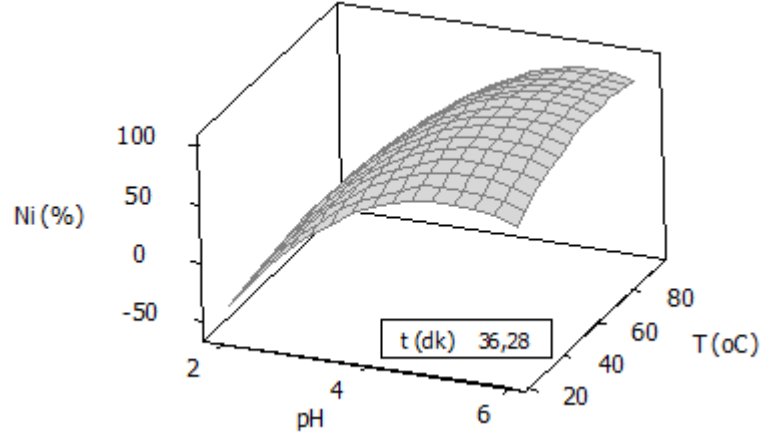
Demir çöktürülmesi işleminde, çöktürme süresinin 36 dk'da sabit tutulduğu durumda pH ve sıcaklık etkileşiminin gösterildiği yanıt yüzey grafiği Şekil 3.15'te verildi.



Şekil 3.15. Liç çözeltilisinden demir çöktürülmesine ait yanıt yüzey grafiği

Çöktürülen demir miktarının pH 4'e kadar hızla arttığı, bu değerden sonra azaldığı, sıcaklığın ise çöktürülen demir miktarına etkisinin olmadığı görüldü. Bu nedenle çöktürme işlemi ile uzaklaştırılan demir miktarı için en önemli etkiye sahip faktörün pH olduğu belirlendi. pH > 3,0 olduğu durumlarda, çözeltilerde kalan demir içeriğinin

0,002 g.L<sup>-1</sup>'den az olması demirin uzaklaştırılmasının neredeyse tamamlandığını doğrulamaktadır.



Şekil 3.16. Liç çözeltilerinden demir çöktürme işleminde nikel kaybına ait yanıt yüzey grafiği

Şekil 3.15 ve 3.16'da verilen yüzey grafikleri karşılaştırıldığında, liç çözeltilerinden düşük nikel kayıpları ile demirin çöktürülmesinin amaçlandığı çöktürme işlemleri için pH en etkili faktör olarak belirlendi. pH artışı ile çöktürülen demir miktarı artarken, sıcaklık değişiminin çöktürme için etkili bir faktör olmadığı gözlemlendi. Ancak Şekil 3.16'da verilen yüzey grafiğinden,  $pH \geq 3,0$  olduğu durumda demirin yanında nikelin de bir miktar çökerek çözeltilerden uzaklaştığı görüldü. Ayrıca sıcaklık artışı ile çöken nikel miktarı da artmaktadır. Eğer yalnızca demirin uzaklaştırılması amaçlanıyorsa pH değerinin 3-4 aralığında olması uygundur. Ancak nikel kaybı da değerlendirilecek olursa yüksek sıcaklıklardan kaçınılmalıdır.

#### 4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, asit liçi yöntemi kullanılarak lateritik cevherden yüksek verimle nikel kazanımı sağlandı. CCD uygulanarak gerçekleştirilen liç işlemlerinden elde edilen sonuçlar; nikel ile birlikte büyük oranda demirin de çözeltiliye geçtiğini gösterdi.

Elde edilen liç çözeltilerinin nikel içeriğinin FAAS ile analizinde kullanılan kalibrasyon grafiği ve standart ekleme yöntemleri karşılaştırıldığında, yöntemler arasında (% 5 anlamlılık seviyesinde) istatistiksel olarak anlamlı bir fark bulunamadı. Bu durum, liç çözeltilisindeki metallerin analiz esnasında liç çözelti ortamından önemli derecede etkilenmediğini gösterdi. Kalibrasyon grafiği yöntemi, daha kolay uygulanabilirliği nedeniyle çözeltilerin analizinde tercih edildi. Ayrıca kalibrasyon grafiği yönteminde, analiz için liç çözeltilerinden alınan farklı örnek hacimlerinin yöntem kesinliğine etkisinin olmadığı ve standart ekleme yönteminde, eklenen standart miktarının analiz sonuçlarında önemli derecede hata oluşturmadığı belirlendi.

Sülfürik asitli ortamda nikel ve demirin liç kinetiklerinin, difüzyon kontrollü küçülen çekirdek modeline uygun olduğu görüldü.

Ayrıca liç çözeltilisinden demirin uzaklaştırılmasının amaçlandığı çöktürme işlemleri için CCD ile belirlenen optimum koşullarda, yalnızca < % 15 nikel kaybı ile demirin büyük oranda uzaklaştırılabileceği sonucuna varıldı.

Liç ve çöktürme işlemleri için elde edilen modellerin, incelenen faktörlerin ana etkileri yanında etkileşimlerini de içermesi RSM'nin geleneksel yaklaşıma karşı üstünlüğünü göstermiş oldu. Her iki yöntem de lateritik cevherden nikel kazanımında olumlu sonuçlar verdi. Büyük belirleme katsayıları ( $R^2 > \% 99$ ) ile CCD'nin hem cevherden nikel kazanımını hem de liç çözeltilerinden demirin uzaklaştırılmasını tahmin etmek için uygun bir model olduğu görüldü.

Lateritik cevherden nikel kazanımı amacıyla laboratuvar ölçekli yapılan bu çalışma, doğal kaynaklarımızın değerlendirilerek endüstriye kazandırılması bakımından önemlidir ve ekonomiye olan katkısı ile avantaj sağlayacaktır.

## KAYNAKLAR

Ağaçayak T., Zedef V., Dissolution kinetics of a lateritic nickel ore in sulphuric acid medium, *Acta Montanistica Slovaca*, 2012, **17**, 33-41.

Ağaçayak T., Karaçam (Eskişehir) lateritik nikel cevherinin fiziksel ve kimyasal yöntemlerle zenginleştirilmesi, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 2008, 178555.

Arslan F., Özer Ö., Perek K. T., Gürkan V., Önal G., Dissolution of lateritic ore in acidic media, *Proceedings of International Mineral Processing Congress*, İstanbul, Turkey, 3-8 September 2006.

Bingöl D., Akçay M., Determination of trace elements in fly ash samples by FAAS after applying different digestion procedure, *Talanta*, 2005, **66**, 600-604.

Bingöl D., Uçucu küllerin liçing ve (liç çözeltilerinin) katı-faz özütleme tekniği ile eser analizine hazırlanması, Doktora Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas, 2001, 114197.

Bingöl D., Veli S., Zor S., Özdemir U., Analysis of adsorption of reactive azo dye onto CuCl<sub>2</sub> doped polyaniline using Box–Behnken design approach, *Synthetic Metals*, 2012, **162**, 1566-1571.

Brereton G. R., *Applied chemometrics for scientists*, 4th ed., John Wiley & Sons Ltd., England, 2007.

Bulut G., Göktepe F., Madencilik ve cevher hazırlama işlemlerinde kullanılan kimyasallar, *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 2012, **1**, 37-56.

Cempel M., Nikel G., Nickel: A review of its sources and environmental toxicology, *Polish J. of Environ. Stud.*, 2006, **15**, 375-382.

Chang Y., Zhai X., Li B., Fu Y., Removal of iron from acidic leach liquor of lateritic nickel, *China Hydrometallurgy*, 2010, **101**, 84-87.

Georgiou D., Papangelakis V. G., Sulphuric acid pressure leaching of a limonitic laterite: chemistry and kinetics, *Hydrometallurgy*, 1998, **49**, 23-46.

Gharabaghi M., Irannajad M., Azadmehr A. R., Leaching kinetics of nickel extraction from hazardous waste by sulphuric acid and optimization dissolution conditions, *Chemical Engineering Research and Design*, 2013, **91**, 325-331.

Girgin İ., Obut A., Üçyıldız A., Dissolution behaviour of a Turkish lateritic nickel ore, *Minerals Engineering*, 2011, **24**, 603-609.



Göktaş M., Manisa- Turgutlu- Çaldağ nikel ham cevherinin yapısal özelliklerinin ve bunlara dayalı zenginleştirilebilirliğinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 2007, 213082.

Göveli A., Gördes lateritlerinden hidroklorik asit liçi ile nikel kazanımı, Yüksek Lisans Tezi, Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2006, 180851.

Hasan S. H., Srivastava P., Talat M., Biosorption of Pb (II) from water using biomass of *Aeromonas hydrophila*: Central composite design for optimization of process variables, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **168**, 1155-1162.

Hinkelmann K., Kempthorne O., *Design and Analysis of Experiments*, 2nd ed., John Wiley & Sons Ltd., New Jersey, 2008.

Huang Q., Lv X., Phases transformation of nickel lateritic ore during dehydration, *Journal of Mining and Metallurgy*, 2011, **47**, 45-51.

Kaya Ş., Türk lateritlerinin yüksek basınç altında asit liçi, Yüksek Lisans Tezi, Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2011, 286128.

Köse C. H., Lateritik nikel cevherlerin hidrometalurjik proses edilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2010, 269396.

Köse C. H., Topkaya Y. A., Hydrometallurgical processing of nontronite type lateritic nickel ores by MHP process, *Minerals Engineering*, 2011, **24**, 396-415.

Leonardou-Agatzini S., Zafiratos I. G., Beneficiation of a Greek serpentinitic nickeliferous ore Part II. Sulphuric acid heap and agitation leaching, *Hydrometallurgy*, 2004, **74**, 267-275.

Luo W., Feng Q., Ou L., Zhang G., Chen Y., Kinetics of saprolitic laterite leaching by sulphuric acid at atmospheric pressure, *Minerals Engineering*, 2010, **23**, 458-462.

McDonald R. G., Whittington B. I., Atmospheric acid leaching of nickel laterites review: Part I. Sulphuric acid Technologies, *Hydrometallurgy*, 2008a, **91**, 35-55.

McDonald R. G., Whittington B. I., Atmospheric acid leaching of nickel laterites review: Part II. Chloride and bio-technologies, *Hydrometallurgy*, 2008b, **91**, 56-69.

Montgomery D. C., *Design and Analysis of Experiments*, 7th ed., John Wiley & Sons Ltd., New York, 2008.

Mudd G. M., Global trends and environmental issues in nickel mining: Sulfides versus laterites, *Ore Geology Reviews*, 2010, **38**, 9-26.

Oehlert G. W., Fractional Factorials, Editors: Tomaselli V., Hamlin P., *A First Course in Design and Analysis of Experiments*, University of Minnesota, 471-536, 2010.

Özdemir V., Çaldağ lateritik cevherlerinden hidrometalurjik olarak nikel ve kobalt kazanımı, Yüksek Lisans Tezi, Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2006, 180854.

Öztürk T. A., Vanadyum ve nikelin atık kül ve kullanılmış endüstriyel katalizörlerden kazanımı, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 2008, 179774.

Palanikumar K., Davim J. P., Assessment of some factors influencing tool wear on the machining of glass fibre-reinforced plastics by coated cemented carbide tools, *Journal of Materials Processing Technology*, 2009, **209**, 511-519.

Parhi P. K., Park K. H., Senanayake G., A kinetic study on hydrochloric acid leaching of nickel from Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> spent catalyst, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2013, **19**, 589-594.

Purwanto H., Shimada T., Takahashi R., Yagi J., Recovery of nickel from selectively laterite ore by sulphuric acid leaching, *ISIJ International*, 2003, **43**, 181-186.

Rubisov D. H., Papangelakis V. G., Sulphuric acid pressure leaching of laterites-speciation and prediction of metal solubilities "at temperature", *Hydrometallurgy*, 2000a, **58**, 13-26.

Simate S. G., Bacterial leaching of nickel laterites using chemolithotrophic microorganism, Master Thesis, Witwatersrand University, Johannesburg, 2009.

Simate S. G., Ndlovu S., Bacterial leaching of nickel laterites using chemolithotrophic microorganisms: Identifying influential factors using statistical design of experiments, *Int. J. Miner. Process*, 2008, **88**, 31-36.

Skoog D. A., West D. M., Holler F. J., Crouch S. R., İstatistik Verilerin İşlenmesi ve Değerlendirilmesi, Editörler: Kılıç E., Yılmaz H., *Analitik Kimya Temel İlkeler*, 8. baskı, Özkan Matbaacılık, Ankara, 142-174, 2004.

URL-1: [http://www.maden.org.tr/resimler/ekler/ed6e86027795f79\\_ek.pdf](http://www.maden.org.tr/resimler/ekler/ed6e86027795f79_ek.pdf) (Ziyaret tarihi: 05 Ekim 2013).

URL-2: <http://en.wikipedia.org/wiki/Nickel> (Ziyaret tarihi: 20 Haziran 2013).

URL-3: <http://www.caldagnikel.com.tr/hakkimizda.php> (Ziyaret tarihi: 15 Haziran 2013).

URL-4: <http://www.metanikel.com.tr/tr/hakkimizda> (Ziyaret tarihi: 23 Ocak 2013).

URL-5: <http://www.fenimining.com/tr/about/> (Ziyaret tarihi: 19 Kasım 2013).

URL-6: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/nickel/mcs2014nicke.pdf> (Ziyaret tarihi: 4 Mart 2014).

URL-7: <http://madenmuhendis.blogspot.com.tr/p/cevher-zenginlestirme.html> (Ziyaret tarihi: 13 Ocak 2013).

URL-8: [http://www.madenciyim.com/forums/showthread.php/1304-Nikel\\_Kazanım\\_Yöntemleri](http://www.madenciyim.com/forums/showthread.php/1304-Nikel_Kazanım_Yöntemleri) (Ziyaret tarihi:17 Mayıs 2013).

Uysal Ü. D., Kimyasal Analizin Dili: Analitik Verilerde İstatistiksel Değerlendirme, Editörler: Say R., *Analitik Kimya*, 1. Baskı, Anadolu Üniversitesi Web-Ofset Tesisleri, Eskişehir, 20-43, 2009.

Wang B., Guo Q., Wei G., Zhang P., Qu J., Qi T., Characterization and atmospheric hydrochloric acid leaching of a limonitic laterite from Indonesia, *Hydrometallurgy*, 2012, **129–130**, 7-13.

Wang K., Li J., McDonald R. G., Browner R. E., The effect of iron precipitation upon nickel losses from synthetic atmospheric nickel laterite leach solutions: Statistical analysis and modelling, *Hydrometallurgy*, 2011, **109**, 140-152.

Yıldız N., *Cevher hazırlama ve zenginleştirme*, 2.baskı, Ertem Basım Yayın Dağıtım Sanayi ve Ticaret Ltd. Şti., Ankara, 2010.

Zainol Z., The development of resin-in-pulp process for the recovery of nickel and cobalt from laterite leach slurries, Murdoch University, Western Australia, 2005.

Zhai X., Fu Y., Zhang X., Ma L., Xie F., Intensification of sulphation and pressure acid leaching of nickel laterite by microwave radiation, *Hydrometallurgy*, 2009, **99**, 189-193.

Zhai X., Wu Q., Fu Y., Ma L., Fan C., Li N., Leaching of nickel laterite ore assisted by microwave technique, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2010, **20**, 77-81.

Zhai Y., Mu W., Liu Y., Xu Q., A green process for recovering nickel from nickeliferous laterite ores, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2010b, **20**, 65-70.

## KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

Bingöl D., **Çetintaş S.**, Elevli S., Uzgören N., Biyosorpsiyon işleminin 2 seviyeli faktöriyel tasarım ile modellenmesi, *XIV. Uluslararası Ekonometri Yöneylem Araştırması ve İstatistik Sempozyumu*, Saraybosna, Bosna-Hersek, 24-28 Mayıs 2013.

Bingöl D., **Çetintaş S.**, Hurma çekirdeği ile Pb(II) iyonlarının gideriminde Box-Behnken tasarımın kullanımı, *VI. Ulusal Analitik Kimya Kongresi*, Hatay, Türkiye, 3-7 Eylül 2012.

Bingöl D., İnal M., **Çetintaş S.**, Evaluation of copper biosorption onto date palm (*Phoenix dactylifera L.*) seeds with MLR and ANFIS models, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, **12**, 4429–4435.

**Çetintaş S.**, Bingöl D., Hurma çekirdeği ile Cu(II) iyonlarının uzaklaştırılmasına cevap yüzey metodu yaklaşımı, *II. Eser Analiz Çalıştayı*, Trabzon, Türkiye, 27-30 Haziran 2012.

**Çetintaş S.**, Bingöl D., Lateritik cevherden asit liçi ile mangan kazanımına yanıt yüzey metodu yaklaşımı, *III. Eser Analiz Çalıştayı*, Tokat, Türkiye, 15-18 Mayıs 2014.

**Çetintaş S.**, İnal M., Bingöl D., Comparison of MLR and ANFIS approaches for biosorption process, *6th Black Sea Basin Conference on Analytical Chemistry*, Trabzon, Turkey, 10-14 September 2013.

## **ÖZGEÇMİŞ**

1987 yılında Kocaeli’de doğdu. İlköğretim ve lise öğrenimini Kocaeli’de tamamladı. 2006 yılında Eskişehir Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü’ne girmeye hak kazandı. 2011 yılında Kimyager olarak mezun oldu. 2012 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı.