

LATERİTİK CEVHERLERDEN SÜLFÜRİK ASİTLE NİKELİN ATMOSFER LİÇİ İLE ÇÖZÜNDÜRÜLMESİNİN OPTİMİZASYONU

Prof. Dr. Yüksel Abalı¹, Dr. Öğr. Üyesi Fadim Yemiş^{2*}, Kimya Müh. Nuray Demirel³,
Dr. Öğr. Üyesi Osman Arslan⁴, Dr. Orhan Yılmaz⁵

Accepted: 2020-12-23
DOI: 10.47118/somatbd.742247

ÖZET

Bu çalışmada, lateritik nikel cevherinin atmosferik basınçta sülfürik asit çözeltilerinde çözünmesinin optimum koşullarını belirlemek amacıyla Taguchi Fraksiyonel Tasarım Yöntemi kullanıldı. Parametre olarak sıcaklık, liç süresi, katı-sıvı oranı, sülfürik asit konsantrasyonu ve karıştırma hızı seçildi. Karıştırma yapılmaksızın en uygun çözünme koşulları; 95 °C' lik bir sıcaklık, 150 dakikalık liç süresi, 20 g cevher/100 mL çözelti olan katı/sıvı oranı, % 65 (w/v) sülfürik asit konsantrasyonu olarak bulundu. Bu şartlar altında yaklaşık olarak % 90 nikel verimi elde edildi. Deneylerde kullanılan parametrelerin istatistiksel olarak anlamlı olup olmadığını görmek için istatistiksel bir varyans analizi (ANOVA) gerçekleştirildi. En etkin parametrelerin asit konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı ve katı/sıvı oranı olduğu ancak karıştırma hızı ve reaksiyon süresinin ise çok fazla etkin olmadığı F etkinlik tablolarından tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Çözünme, Lateritik cevheri, Nikel, Sülfürik asit, Taguchi yöntemi

OPTIMIZATION OF NICKEL DISSOLUTION FROM LATERITIC ORE WITH SULFURIC ACID BY ATMOSPHERIC LEACHING

ABSTRACT

In this study, Taguchi Fractional Design Method was used to determine the optimum conditions for the dissolution of lateritic nickel ore in sulfuric acid solutions at atmospheric pressure. Temperature, leaching time, solid-liquid ratio, sulfuric acid concentration and mixing speed were selected as parameters. Optimal dissolution conditions without mixing were found as temperature of 95 °C, leaching time of 150 minutes, a solid / liquid ratio of 20 g. ore / 100 mL solution and a concentration of 65 % (w / v) sulfuric acid. Under these conditions, approximately 90% nickel yield was obtained. A statistical analysis of variance (ANOVA) was performed to see if the parameters used in the experiments were statistically significant. It was determined from the F activity tables that the most effective parameters are acid concentration,

¹ Manisa Celal Bayar Üniversitesi, Kimya Bölümü, Yunusemre, Manisa, Türkiye, yabali@yahoo.com, +90 236 201 31 54.

^{2*} Manisa Celal Bayar Üniversitesi, Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojisi, Akhisar, Manisa, Türkiye, Sorumlu Yazar: Fadim Yemiş (fadim.yemis@cbu.edu.tr)

³ Meta Nikel Kobalt A.Ş., nuray.demirel@metanikel.com.tr, Kabakoz Köyü Mevkii, 45750 Gördes, Manisa, Türkiye.

⁴ İstanbul Sabahattin Zaim Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, o.arslan@izu.edu.tr, Küçükçekmece, İstanbul, Türkiye.

⁵ Meta Nikel Kobalt A.Ş., orhan.yilmaz@metanikel.com.tr, Kabakoz Köyü Mevkii, 45750 Gördes, Manisa, Türkiye.

reaction temperature and solid/liquid ratio while mixing speed and reaction time are not very effective.

Keywords: Dissolution, Lateritic ore, Nickel, Sulfuric acid, Taguchi method

1. GİRİŞ

Nikel 1455 °C erime ve 2913 °C kaynama noktasına sahip bir elementtir. Ayrıca atom numarası 28 olan nikel elementinin, bağıl atom kütlesi 58,6934 g/mol ve özgül ağırlığı da 8,902 g/cm³' dür. Yerkabuğu kayalarındaki derişimi ortalama 90 ppm olan nikel elementi, tabiatta çoğunluğu demirle olmak üzere antimonitler, arsenürler, oksitler, silikatlar ve sülfürleri halinde yaklaşık 200 çeşit nikel mineralinde bulunabilmektedir (CRC Handbook, 2010; www.webelements.com/; Alcock, 1988). Yeryüzünde en çok Lateritik nikel yatakları bulunmasına karşın, sülfürlü yatakların nikel içeriği daha yüksek orandadır. Dünya nikel üretiminin çoğu sülfür yataklarından yapılmaktadır. Nikelin başlıca doğal kaynakları Tablo 1' de (Rao, 2000; <http://webmineral.com/>) verilmektedir.

Tablo 1. Doğal Nikel Kaynakları

		Formülü	Nikel İçeriği (%)
Lateritik Nikel Mineralleri	Garnierite	(Ni,Mg) ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	10 - 24
	Serpentine	Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	1 - 10
	Asbolane	(Co,Ni) _{1-y} (MnO ₂) _{2-x} (OH) _{2-2y+2x} ·nH ₂ O	1 - 10
	Nontronite	Na _{0,3} Fe ₂ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂ ·nH ₂ O	0 - 5
	Nickeliferous Limonite	(Ni,Fe)O(OH).nH ₂ O	0,8 - 1,5
	Goethite	FeO(OH)	0,5 - 1,5
	Olivine	(Mg,Fe) ₂ SiO ₄	0,25
	Orthopyroxene	(Mg,Fe)SiO ₃	0,05
Nikel Sülfür Mineralleri	Heazlewoodite	Ni ₃ S ₂	73
	Awaruite	Ni ₂ Fe – Ni ₃ Fe	25 - 75
	Millerite	NiS	65
	Nickeline	NiAs	44
	Pentlandite	(Ni,Fe) ₉ S ₈	25 - 41
	Violarite	Ni ₂ FeS ₄	33 - 40
	Gersdorffite	NiAsS	15 - 35
	Annabergite	Ni ₃ (AsO ₄) ₂ ·8(H ₂ O)	29,44
	Bravoite	(Ni,Fe,Co)S ₂	17 - 24
	Haapalaite	2(Fe,Ni)S·1,6(Mg,Fe)(OH) ₂	10,60

Hayati öneme haiz stratejik bir metal olan nikelin % 80' i çatal-bıçak takımları, çekiç ve pense gibi korozyona dayanıklı çeşitli alaşım ürünlerinin yapımında kullanılmaktadır. Nikel kimyasal katalizör olarak kullanılmasının yanında, kaplamalar, piller, pigmentler, madeni paralar, kaynak malzemeleri, mıknatıslar, elektrotlar, elektrik fişleri, makine parçaları ve tıbbi protezlerde de kullanılmakta olup kullanım alanları ve oranları Tablo 2' de verilmektedir

(Mudd, 2010; <https://www.nickelinstitute.org/about-nickel#03-nickel-mining-production>; Kuck, 2005; McRae, 2019).

Tablo 2. Nikelin Başlıca Kullanım Alanları

Kullanım Alanı	Nikel Tüketim %		Kullanım Alanı	Nikel Tüketim %	
	Mudd	Nickel Instute		Kuck	McRae
Paslanmaz Çelik	58	70	Paslanmaz Çelik ve Alaşım Çelikleri	45	47
Nikel ve Bakır Bazlı Alaşımlar	14	8	Demir Dışı Alaşımlar ve Süper Alaşımlar	43	41
Dökümler ve Alaşım Çelikleri	9	8	Kaplama	7	7
Kaplama	9	8	Diğer	5	5
Piller	5	5			
Diğer	5	1			

Dünya'daki önemli nikel yatakları Asya, Avrupa, G. Amerika, Avustralya ve Afrikada; Endonezya, Yeni Kaledonya, Filipinler, Karayipler ve diğer bazı ülkelerde bulunmaktadır. Rusya ve Kanada' da bulunan nikel, sülfürlü cevherlerden elde edilmektedir (Dalvi ve ark., 2004). Dünyanın en geniş lateritik nikel yataklarına sahip olan Yeni Kaledonya Ni-lateritleri, 1875 yılında beri işletilmektedir (Sudol, 2005). Ni-lateritlerin, Dünya genelinde toplam nikel rezervi 130 milyon tondur (Kuck, 2005). Nikel rezervlerinin % 28' i sülfür yataklarında, geriye kalan % 72'si ise lateritik yataklarda bulunmaktadır. Ancak üretim noktasında ise nikelin % 58' i sülfürlü kaynaklardan, % 42' si ise lateritik cevherlerden elde edilmektedir (Hoatson ve ark., 2006).

Lateritik cevherler çoğunlukla magnezyum ve silikatça zengin garnierit cevherleri ya da demirce zengin limonit cevherleri şeklinde bulunurlar. Bundan dolayı nikel zenginleştirmenin temel amacı; nikeli, demir ve magnezyumdan ayırmaktır. Bu sebeple ergitmeye dayalı pirometalurjik yöntemler ve çözündürmeye dayalı hidrometalurjik yöntemler kullanılmaktadır. Ayrıca hem pirometalurjik hem de hidrometalurjik kademeleri içeren Caron prosesi de nikel ekstraksiyon metotlarından birisidir. Hidrometalurjik yöntemler ise, Yüksek Basınç-Sıcaklık Asit Liçi (HPAL) ve Atmosferik Liç (AL) olmak üzere iki şekilde uygulanır (Köseler, 2012).

Ülkemizin önemli bir yeraltı zenginliği olan nikelin çıkarılmasıyla ilgili olarak Gördes'te Meta Nikel Kobalt A.Ş. faaliyete geçmiş olup, bu işletmede Yüksek Basınç-Sıcaklık Asit Liçi (HPAL) yöntemiyle Karışık Nikel-Kobalt Çökeleği (MHP) üretilmekte ve ihraç edilmektedir. Turgutlu Çaldağ' da ise pilot tesis çapında yığın liçi yöntemiyle deneme faaliyetleri devam etmektedir. Türkiye' de Manisa ili lateritik cevher yatakları ve nikel rezervi bakımından en zengin bölgedir. Türkiye' de nikel rezervlerinin bulunduğu iller ve sahip oldukları toplam rezerv miktarları Tablo 3' de verilmektedir (Çiftçi ve Atik, 2014; Büyükkıncı, 2008).

Tablo 3. Türkiye’ de Bulunan Nikel Rezervleri

Maden Yatağının Bulunduğu İl ve Yer	Tür	Tenör (%)	Toplam Rezerv (Ton)
Manisa-Gördes	Lateritik	>1	68.500.000
Manisa-Çaldağ	Lateritik	1,14	37.900.000
Bursa-Yapköyde	Sülfürlü	1-4	163.000
Bitlis-Pancarlı	Sülfürlü	1,41	15.500
Toplam			106.578.500

Lateritik cevherin, çeşitli asitlerle çözünmesi (Arslan ve ark., 2006; Guo ve ark., 2015; Chander, 1982; Agacayak ve Zedef, 2014; Ayanda ve ark., 2011) incelenmesine rağmen, ekonomik olmasından dolayı çözündürme işlemi için genellikle sülfürik asit tercih edilmektedir (Canterford, 1978; Curlock, 2004; Büyükkakıncı ve Topkaya, 2009). Ancak çözündürme prosesinin ve optimum koşulların belirlenmesi, oldukça maliyetli ve zahmetli bir süreçtir. Maliyetleri düşürmek ve deney sayısını azaltarak sonuca ulaşmak için geliştirilmiş olan yöntemlerden birisi de Japon bilim adamı Genichi Taguchi’nin geliştirmiş olduğu Taguchi Yöntemidir. Taguchi, ortogonal diziler yöntemini kullanmaktadır ve bu yöntem fraksiyonel faktöriyel tasarımın özel bir biçimidir. Taguchi yöntemi ile laboratuvar ortamında elde edilen optimum proses şartları, pilot üretimlerde ve gerçek boyuttaki üretimlerde aynen kullanılabilir (Taguchi, 1987; Abalı ve ark., 1997; Demir ve Dönmez, 2008).

Liç çalışmalarında ana amaç, yüksek geri kazanım ile metal ekstraksiyonunu sağlamaktır. Bu nedenle, liç parametrelerinin optimizasyonu oldukça önemlidir. Cevherlerin asit liçinde ve çözündürme işleminin optimum proses şartlarını tespit etmek amacıyla son yıllarda Taguchi Yöntemi bazı araştırmacılar tarafından tercih edilmektedir. (Dogan ve Yartasi, 2014; Abalı ve ark., 2006; Çopur, 2002).

Yapılan bir çalışmada (Aras ve Ağaçayak, 2017), lateritik cevherdeki nikelin, hidrojen peroksit içeren hidroklorik asit çözeltisinde çözünmesine ilişkin optimum koşulların tayini, Taguchi yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Karıştırma yapılmadan % 90,66 çözünme oranının elde edildiği çalışmada; 240 dakika’lık liç süresi, 70 °C sıcaklık, 3 M hidroklorik asit ve 0.1 M hidrojen peroksit derişimi optimum deney şartları olarak tespit edilmiştir.

Karaçam lateritik nikel cevherinin, sülfürik asit ile yüksek basınç altında liç koşullarının incelendiği bir çalışmada (Nasuh, 2014), optimum çözünme koşulları 0,3 (g/g) asit/cevher oranı, 240 °C sıcaklık ve 60 dakika liç süresi olarak tespit edilmiş ve bu koşullar altında cevherden % 92,8 oranında nikel, % 94,3 kobalt, % 2,2 demir, % 59,8 alüminyum, % 72,6 magnezyum, % 47,5 kalsiyum, % 88,4 manganez, % 2,4 krom ve % 1,9 silisyumun çözümlü fazına alınabildiği rapor edilmiştir.

Son yıllarda yerli lateritik nikel kaynaklarının değerlendirilmesine yönelik pek çok lisansüstü tez çalışması gerçekleştirilmiştir (Yıldırım, 2012; Seçen, 2011; Özdemir, 2006; Göktaş, 2007; Büyükkakıncı, 2008; Çolakoğlu, 2008; Nasuh, 2014; Köse, 2010; Göveli, 2006; Korkmaz, 2014; Gürer, 2011). HPAL yöntemiyle nikel üretimi yüksek sıcaklık ve basınçlar kullanıldığından dolayı oldukça pahalı bir yöntemdir.

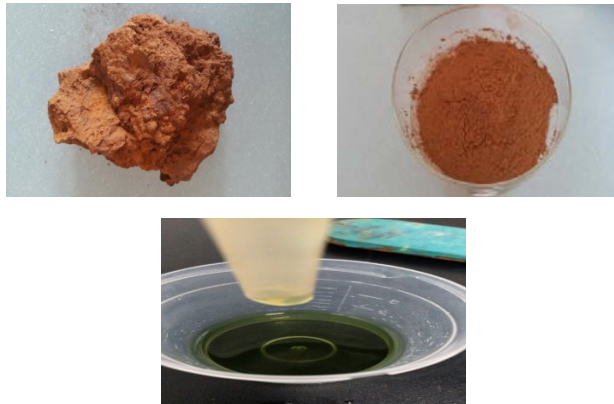
Bu çalışmada nikelin daha ekonomik koşullarda elde edilebilmesi için, AL yöntemiyle lateritik cevherlerden sülfürik asit ile nikel ekstraksiyonunun optimum şartlarının tespiti amaçlanmaktadır.

2. MATERYAL ve METOD

2.1. Materyallerin Temini ve Hazırlanması

Yapılan çalışmada kullanılan 50 mikron tanecik boyutundaki lateritik nikel cevheri (Şekil 1.), Manisa-Gördes' te faaliyet gösteren Meta Nikel Kobalt A.Ş.' den temin edilmiş olup, elementel analizi Tablo 4' de, X-Işınları Difraktogramı (XRD) analizi ise Şekil 1'de verilmiştir. XRD spektrumu incelendiğinde temel olarak 4 nokta dikkati çekmektedir. Gerçekleştirilen atomik analize göre (Tablo 1) en yüksek yoğunluktaki elementler kobalt, demir, çinko ve silisyum olarak görülmektedir. Ancak XRD pikleri genellikle farklı demir kristallerinin piklerini ortaya koymaktadır. Özellikle Goethit ve Hematit baskın bir şekilde gözlenmektedir. As, Mn, Ni varlığını belirleyecek olan kristal yapıların XRD pikleri öne çıkar şekilde gözlenmemektedir. Kromit normalde demir de içerdiğinden krom yanında demirin artan miktarı hesaba katılmalıdır. Ayrıca Magnezyum ve kalsiyum miktarları yaklaşık (1/2) olarak belirlenmektedir ki bu da montmorillonit ve dolomit kristal yapılarındaki atomik kompozisyonlardan beklenen bir miktardır. Ayrıca karşılaştırma yapıldığında neden kalsiyum miktarının magnezyuma göre fazla bulunduğu tahmin edilmiş olacaktır. Silisyumun varlığı kuvars ve montmorillonit kristallerinden çıkarılabilir. Özellikle kuvars bütün XRD spektrumunda çeşitli fasetlerinin pozisyonu ile açık bir şekilde ortaya konulmaktadır. Yapıda karbonat içerikli yapıların varlığı, asidik ve basınçlı ortamlarda CO₂ ayrılması gerçekleşeceğini göstermektedir. Dolayısıyla, genel olarak kalsit, dolomit ve hematit yanında kromit (yapısında Mg içeren) ve montmorillonit (Mg, Al içeren fillosilikat minerali) XRD analizinde öne çıkan yapılarıdır.

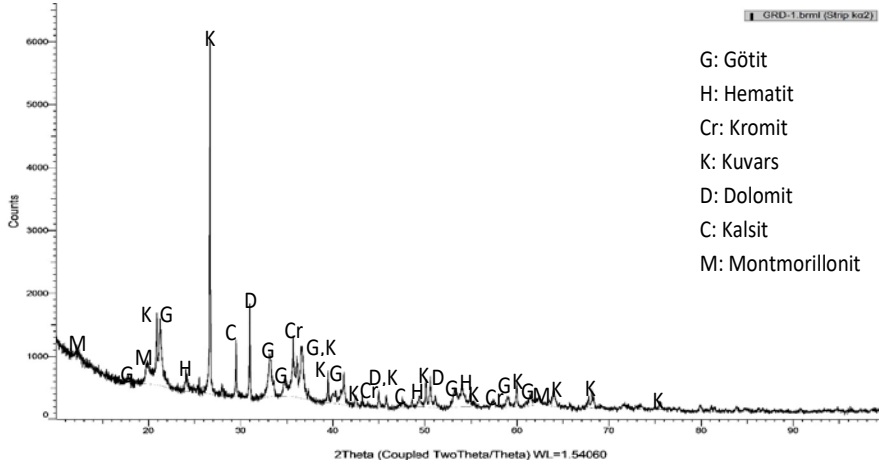
Çalışmamızdaki Lateritik cevheri çözündürme işlemlerinde, Meta Nikel Kobalt A.Ş.' nin Yunanistan'dan ithal ederek işletmede kullandığı % 97-98' lik sülfürik asit kullanıldı. Cevherin tanecik boyutu da, yine Meta Nikel Kobalt A.Ş.' nin tesisteki öğütücülerle elde edebileceği boyuta (50 mikrometre) uygun olarak seçilmiş olup, katı/sıvı oranları da ekonomik olarak uygulanabilecek büyüklüklerde (100 kg./m³ ile 400 kg/m³ arasında) belirlendi.



Şekil 1. Gördes Tüvenan Lateritik Nikel Cevheri, Çalışmada Kullanılan 50 Mikronluk Cevher ve Deney Sonucu Elde Edilen Yüklü Liç Çözültisi

Tablo 4. Çalışmada Kullanılan 50 Mikron Tanecik Boyutundaki Gördes Lateritik Cevherinin Bileşimi

Al ppm	As ppm	Ca ppm	Co ppm	Cr ppm	Ni ppm	Fe ppm	Mg ppm	Mn ppm	Si ppm	Zn ppm
27,100	4,551	67,625	365,00	5,125	6,433	181,841	35,464	2,381	164,360	182,000

**Şekil 2.** Gördes Lateritik Cevherinin X-Işınları Difraktogramı

2.2. İstatistiksel Deney Tasarımı

Çalışmanın deneysel tasarımı planlanırken hem maliyeti hem de deney sayısını en aza indirmek amacıyla Taguchi yönteminden faydalanıldı. Taguchi yönteminde ürünün veya prosesin etkilendiği parametreler, iki kısma ayrılır. Bunlar kontrol edilebilen ve kontrol edilemeyen parametrelerdir. Çalışmada maliyeti çok yüksek olan kontrol edilemeyen parametreler yerine, kontrol edilebilen parametre seviyelerinin araştırılması tercih edildi. Deneysel çalışma sonucunda belirlenen optimum çalışma koşulları, farklı ortamlarda ve zamanlarda yapılan deneyler için de daima benzer sonuçları vermelidir. Bunun sağlanması için seçilen optimizasyon kriterlerinin, elde edilen performans değerlerindeki değişkenliği minimum düzeyde tutması gerekir. Taguchi yönteminde, böyle bir optimizasyon kriteri performans istatistiği ile sağlanmaktadır (signal to noise ratio, S/N) ve en temel kriterdir (Abalı ve ark., 2015). Performans istatistiğinin hesaplanmasında aşağıdaki eşitlikler kullanılır:

1. Daha büyük daha iyi durumu için:

$$SN_L = -10 \cdot \log\left(\frac{1}{n} \cdot \sum_{t=1}^n \frac{1}{Y_t^2}\right)$$

2. Daha küçük daha iyi durumu için:

$$SN_S = -10 \cdot \log\left(\frac{1}{n} \cdot \sum_{t=1}^n Y_t^2\right)$$

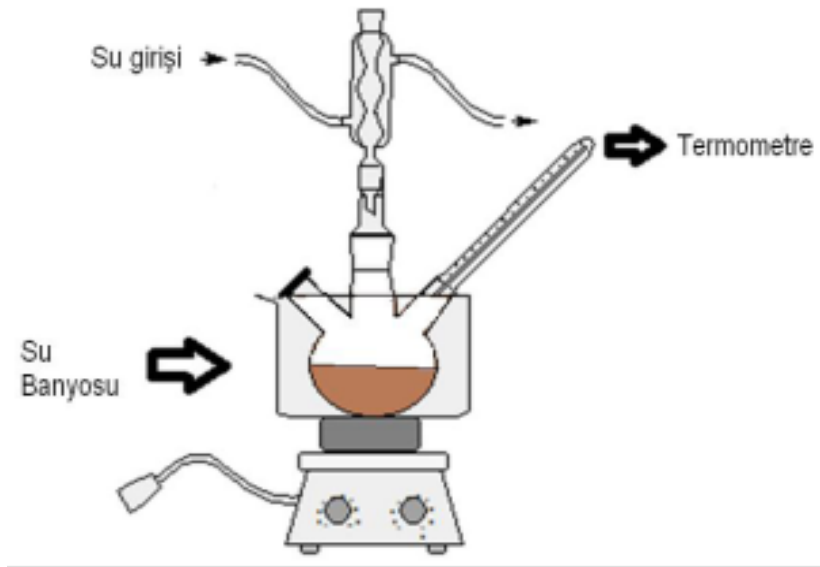
“log SN (signal to noise)” performans istatistiği, “n” tekrarlanan deney sayısı ve Y de değişkenin ölçülen değeridir. Yanıtın; maksimum olduğu durumlarda optimizasyon SNL ve SNS kullanılarak yapılır. SN oranları için varyans analizleri gerçekleştirilerek Y’ yi etkileyen faktörler belirlenir. SNL ve SNS performans istatistikleri, optimizasyon için seçilen kriterlerdir ve çok sayıda parametreyi 2’ den fazla seviyede inceleme imkânı sağlar. Bunu da parametreler arasındaki bileşik etkileri ihmal ederek başarır. Taguchi deney planında asıl etkilerin yanında önemli bileşik etkilerin de dikkate alınması sebebiyle, deney sayısı en aza indirilmektedir. Deney sayısının en aza indirilmesi ile zaman kaybının ve maliyetin önüne geçmenin yanı sıra maliyet yüksekliği ve uzun çalışma süresi isteyen çalışmalarında yapılabilmesine olanak sağlamaktadır. Taguchi yönteminde veriler, kullanılan varyans analizleri ve grafiksel yöntemlerle ifade edilmektedir. Yöntemle istenen optimum sonuçlara ulaşırken, elde edilen ortalama performans değeri civarında değişkenlik minimum olarak gerçekleşmektedir. Bu sebeple, elde edilen optimum koşulların uygulandığı farklı üretim ortamlarında da benzer performans değerleri elde edilmektedir.

3. DENEL KISIM

Çözme işlemleri ısıtıcılı bir mekanik karıştırıcı, sabit sıcaklık banyosu ve bir geri soğutucu ile donatılan 250 m’ lik üç boyunlu cam balon içinde gerçekleştirildi. Her bir deneyin başlangıcında belirli konsantrasyonlarda 100 mL’ lik sülfürik asit çözeltileri hazırlandı ve 10 dakika kadar sabit sıcaklık banyosunda tutulduktan sonra belli miktarlarda tartılan lateritik cevheri katılarak çalışma yapıldı. Çalışmada kullanılan deney düzeneği Şekil 3’ de gösterilmektedir. Reaksiyon süreleri sonunda mavi bant süzgeç kâğıdından hemen filtrelenen karışımların süzüntüleri, Ni⁺² ve Co⁺² başta olmak üzere çözünebilen tüm metal iyonlarını analiz etmek üzere muhafaza edildi ve akabinde Meta Nikel Kobalt A.Ş. Arge Merkezi Laboratuvarlarında Agilent Technologies 700 Serisi 725 model ICP-OES (Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometer) cihazı ile elementel analizi gerçekleştirildi (Olesik ve Jones, 2006). Süzüntüdeki Nikel, Krom, Kobalt ve Demir iyonları tespit edildikten sonra % çözünme oranları aşağıdaki eşitliğe göre belirlendi:

(cevherdeki Ni) - (süzme sonundaki Ni)

$$\text{Çözünme oranı (\%)} = \frac{\text{(cevherdeki Ni)} - \text{(süzme sonundaki Ni)}}{\text{(cevherdeki Ni miktarı)}} \times 100$$



Şekil 3. Çalışmada kullanılan deney düzeneği

Gördes Lateritik nikel cevherinin sülfürik asit çözeltileri içindeki çözünmesine ilişkin optimum şartların tespiti için; reaksiyon sıcaklığı, katı/sıvı oranı, asit konsantrasyonu ve reaksiyon süresi parametrelerinin etkisi araştırıldı. Deney parametreleri ve parametre seviyelerine ilişkin veriler Tablo 5’de, çözme işlemlerindeki parametrelere ilişkin standart deney planı ve çözündürme işlemlerinden elde edilen deneysel sonuçlar Tablo 8’ de verilmektedir.

Tablo 5. Deneysel Parametreler ve Parametre Seviyeleri

Parametreler	Parametre Seviyeleri			
	1	2	3	4
A Reaksiyon Sıcaklığı, °C	50	65	80	95
B Katı/Sıvı Oranı, g/mL	10/100	20/100	30/100	40/100
C Asit Konsant., % Ağ.	20	35	50	65
D Reaksiyon Süresi, dk.	20	45	90	150
E Karıştırma Hızı, devir/dk	0	150	300	600

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Parametrelerin etkinliğinin ortaya konulması için çözünme kesirleri baz alınarak varyans analizleri yapıldı ve F etkinlik değerleri hesaplandı. Hesaplamalardan elde edilen verilerden parametrelerin etkin olup olmadığının ortaya konulması için F etkinlik değer tabloları kullanıldı ve hesaplanan F etkinlik değerleri ile tablodaki kritik F değeri karşılaştırılması sonucunda hangi parametrelerin çözündürme işlemi üzerinde etkin olduğu saptandı. Deney sonuçlarının istatistiksel analizi minitab paket programı yardımıyla hesaplandı. Nikel için parametrelerin varyans değerleri ve F etkinlik değerleri (ANOVA) Tablo 6’ da verilmektedir. F

etkinlik tablosunun ışığında; en etkin parametreler, asit konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı ve katı/sıvı oranı olarak bulundu. Karıştırma hızı ve reaksiyon süresinin ise çözünürlük üzerinde çok az etkin olduğu tespit edildi. Tablo 6' dan ortaya çıkan veriler sonucunda çözültüye geçen Ni⁺² miktarının maksimum ve maliyetlerin minimum olması amaçlanarak, çok yönlü optimizasyon çalışması yapıldı ve Tablo 7'deki sonuçlar elde edildi. Maliyetin minimum tutulduğu deney koşullarında %77,57 nikel çözünme oranına ulaşılırken, maliyetin göz önünde bulundurulmadığı deney koşullarında %93,83 nikel çözünme verimine ulaşıldı. Yapılan deneyler sonucunda tablolardan elde edilen sayısal değerler, parametrelere karşı dönüşüm oranı olacak şekilde grafiğe geçirilen performans istatistiği (signal to noise ratio, S/N) Şekil 4'de verilmektedir. S/N oranı ile her bir faktörün her bir seviyesi için bağımsız etkisi yani çözünme üzerindeki performans etkisi tespit edildi. Asit konsantrasyonunun ve sıcaklığın artması, çözünme performansını artırırken, katı/sıvı oranında azalma olması durumunda çözünme performansı artmaktadır. Her bir parametrenin çözünme üzerine etkinlik derecesinin sırası sıcaklık, asit konsantrasyonu, katı/sıvı oranı, karıştırma hızı ve reaksiyon süresi şeklindedir.

Tablo 6. Nikel İçin Belirlenen Parametrelerin Çözünme Üzerindeki Etkinlik Değerleri (ANOVA Tablosu)

Analysis of Variance (Spreadsheet1) Mean = 38.0330 Sigma = 17.5097 * - effect pooled into error term					
	SS	df	MS	F	p
Temp	1443.159	3	481.0530	25.59537	0.012237
Asit kons.	1628.409	3	542.8029	28.88089	0.010288
KS	1093.179	3	364.3932	19.38825	0.018167
*KH	56.384	3			
Süre	377.734	3	125.9112	6.69935	0.076292
Residual	56.384	3	18.7945		

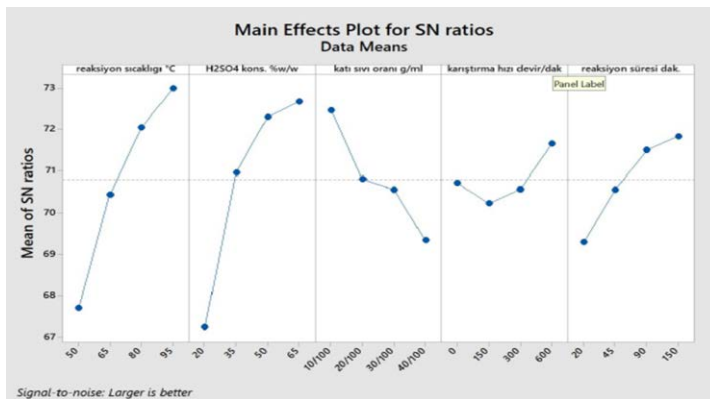
Tablo 7. Çok Boyutlu Optimizasyon için Performans İstatistiği Değerleri

Parametre	Parametre Değeri (Seviyesi)	Performans İstatistiği				Maliyet	Seçim
		%Ni	%Cr	%Co	%Fe		
A Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	50	37,00	8,95	38,40	13,30	Min.	A ₄
	65	50,73	13,25	49,72	23,45		
	80	62,86	18,44	60,28	36,10	Max.	
	95	69,31	21,46	65,41	39,86		
B Katı/Sıvı Oranı (g/mL)	10/100	70,08	22,91	67,36	44,68	Max.	B ₃
	20/100	55,22	15,11	52,78	27,36		
	30/100	51,14	13,30	50,21	23,25	Min.	
	40/100	43,45	10,78	43,72	17,43		
C Asit Konsantrasyonu (% w/v)	20	34,62	14,41	33,33	10,23	Min.	C ₄
	35	55,17	15,72	51,38	30,56		
	50	63,56	19,32	61,88	41,41	Max.	
	65	66,56	19,16	67,22	30,70		
D Reaksiyon Süresi (dk.)	20	46,35	11,42	45,90	21,43	Min.	

		45	53,96	15,44	52,99	23,51		
		90	58,23	16,21	56,11	28,56		D ₄
		150	61,37	19,02	58,82	39,23	Max.	
E	Karıştırma Hızı (devir/dk)	0	55,90	15,79	53,82	27,63	Min.	
		150	51,89	14,58	51,60	27,93		E ₁
		300	53,82	15,49	52,50	23,58		
		600	58,29	16,24	55,90	33,59	Max.	

Tablo 8. Deney Sonuçları

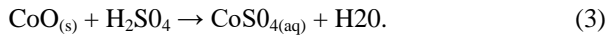
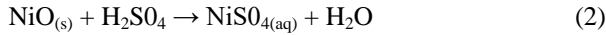
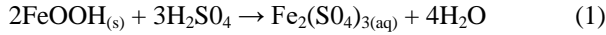
Den.No	Rxn Sıc. (°C)	Asit Kon. (w/v)	Katı/Sıvı Oran. (g./mL)	Karışt. Hızı dev./dk.	Rxn Süre dk.	Çözün. Ni ²⁺ ppm	Çözün. Yüzde. % Ni	Çözün. Yüzde. % Cr	Çözün. Yüzde. % Co	Çözün. Yüzde. % Fe
1	50	20	10/100	0	20	1630	24,05	4,87	25,00	4,55
2	50	35	20/100	150	45	2260	33,34	7,70	33,33	9,76
3	50	50	30/100	300	90	2973	43,86	11,17	45,28	17,37
4	50	65	40/100	600	150	3170	46,77	12,05	50,00	21,53
5	65	20	20/100	300	150	2430	35,85	8,68	33,33	11,13
6	65	35	10/100	600	90	4920	72,59	22,23	66,67	47,94
7	65	50	40/100	0	45	3233	47,70	12,48	48,06	20,70
8	65	65	30/100	150	20	3170	46,77	9,61	50,83	14,03
9	80	20	30/100	600	45	2777	40,97	9,22	38,89	13,96
10	80	35	40/100	300	20	2830	41,75	9,75	39,72	16,19
11	80	50	10/100	150	150	6090	89,85	32,17	86,11	76,63
12	80	65	20/100	0	90	5345	78,86	22,62	76,39	37,63
13	95	20	40/100	150	90	2548	37,59	8,83	36,11	11,28
14	95	35	30/100	0	150	4947	72,99	23,20	65,83	47,64
15	95	50	20/100	600	20	4935	72,81	21,45	68,05	50,93
16	95	65	10/100	300	45	6360	93,83	32,36	91,66	49,61



Şekil 4. Her Bir Parametrenin Çözünmedeki Etkinlik Derecesi Sırası Baz Alınarak Çizilen, Parametre Değişimlerine Karşı Dönüşüm Oranları Grafikleri (Performans İstatistiği, signal to noise ratio, S/N)

Lateritik cevherdeki ana bileşen olan demir, sülfürik asit ile demir sülfat vermek üzere çözünür (Rxn. 1). Goethite yapısında bulunan nikel ve kobalt ise, oksitleri veya hidroksitleri formunda kabul edilir ve sülfürik asitle Eşitlik 2 ve Eşitlik 3' e göre çözeltilde sülfatları halinde kalır.

Lateritik cevherinin H₂SO₄ ile verdiği reaksiyon aşağıdaki gibi gösterilebilir:



Reaksiyonlara göre, demir, nikel ve kobaltın sülfürik asit ile çözeltilmeye geçme oranı oldukça kolaylaşmaktadır. Elde edilen sonuçlarda, bu durumu desteklemektedir. Denemelerden elde edilen veriler ışığında, çözünme oranını maksimum yapan parametre seviyelerinin A4, B1, C4, D2 ve E3 olduğu görüldü. Buna göre maksimum çözünmenin (% 93,83) sağlandığı proses şartları; reaksiyon sıcaklığı 95 °C, katı /sıvı oranı 10/100 (g/mL), asit konsantrasyonu % 65 (w/v), karıştırma hızı 300 devir/dak. ve reaksiyon süresi 45 dak. dır.

Maliyetlerin de dikkate alındığı durumda (Tablo 7 ve 8) ise, optimum proses şartları aşağıdaki gibidir:

Reaksiyon sıcaklığı : 95 °C

Katı/sıvı oranı: : 30 / 100 (g/mL)

Asit konsantrasyonu : % 65 (w/v)

Karıştırma hızı : 300 dev./ dak.

Reaksiyon süresi : 150 dak.

Maliyetin minimum olduğu şartlarda % 77,57 nikel, % 23,67 krom, % 69,02 kobalt ve % 48,65 demir çözünme oranı elde edildi. Maliyetlerin dikkate alındığı bu çalışma koşullarının ışığında, verimi biraz daha artırabilmek için diğer tüm koşullar aynı tutularak 240 ve 480 dk.lık reaksiyon sürelerinde deneyler tekrarlandı. Sürenin değiştirilerek deneylerin tekrarlanması sonucunda sırasıyla, % 81,45 ve 86,78' lik nikel, % 23,98 ve 24,23' lik krom, % 73,64 ve % 77,06' lik kobalt ile % 50,67 ve % 51,96' lık demir kazanım verimi elde edildi.

5. SONUÇ

Bu çalışmada, Taguchi Fraksiyonel Deney Tasarımı ile deney sayısı en aza indirilerek, zaman kaybının ve maliyetin önüne geçilmesi sağlandı. Taguchi deney tasarımında, nikel çözünme miktarının (% 93,83) maksimum olduğu deney koşulları; 95°C sıcaklık, 45 dakika liç süresi, 10 g cevher/100 mL' lik katı/sıvı oranı, 300 dev./dak. karıştırma hızı ve % 65 (w/v) sülfürik asit konsantrasyonu olarak tespit edilmesine karşın maliyetler göz önüne alındığında sıcaklık, karıştırma hızı ve asit konsantrasyonu aynı kalırken, liç süresi 150 dak. ve katı/sıvı

oranı 30g cevher/100mL' ye çıkmaktadır. Maliyetlerin göz önüne alındığı bu koşullardaki nikel çözünme oranı %77,57 olarak gerçekleştiği tespit edildi. Karıştırma yapılmaksızın en uygun çözünme koşulları ise; 95 °C sıcaklık, 150 dakika liç süresi, 20 g cevher/100 mL katı/sıvı oranı ve % 65 (w/v) sülfürik asit konsantrasyonu olarak bulundu. Bu koşullardaki nikel çözünme miktarı yaklaşık %90 olarak gerçekleşti. Tüm bu çalışmalar sonucunda sülfürik asitin; atmosferik şartlar altında çok küçük tanecik boyutlarına (50 mikron altında) sahip lateritik cevherler için, iyi bir çözücü reaktif olabileceği teklif edilebilir.

6. TEŞEKKÜR

Bu çalışmada kullanılan Lateritik cevherleri sağlayan ve Arge Merkezi Laboratuvarlarında ICP-OES cihazı ile elementel analizlerin yapılmasında destek olan Meta Nikel Kobalt A.Ş.' ye katkılarından dolayı teşekkür ederiz.

7. KAYNAKLAR

1. Abalı, Y., Bayça, S.U., Edgünlü, G., 2015, Optimization of pure borax pentahydrate extraction from calcined tincal, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 51(2), 375–385.
2. Abalı, Y., Çolak, S., Yapıcı, S., 1997, The optimization of the dissolution of phosphate rock with Cl₂-SO₂ gas mixtures in aqueous medium, *Hydrometallurgy*, 46, 27-35.
3. Abalı, Y., Çopur, M., Yavuz, M., 2006, Determination of The Optimum Conditions for Dissolution of Magnesite with H₂SO₄ Solutions, *Ind. J. of Chem. Technol.*, 13, 391–397.
4. Ağaayak, T., Zedef, V., 2014, Leaching of a Turkish lateritic nickel ore in nitric acid solution, *Mine Planning and Equipment Selection*, 1039-1045.
5. Alcock, R.A., 1988, The character and occurrence of primary resources available to the nickel industry, *Extractive Metallurgy of Nickel and Cobalt*, (eds: Tyroler, G.P., Landolt, C.A.), 67-89.
6. Aras, A., Ağaayak, T., 2017, Optimization of nickel extraction from lateritic ore in hydrochloric acid solution with hydrogen peroxide by Taguchi Method, *Selcuk Univ. J. Eng. Sci. Tech.*, 5 (3), 341-352.
7. Arslan, F., Özer, Ö., Perek, K.T., Gürkan, V., Önal, G., 2006, Dissolution of lateritic ore in acidic media , *Proceedings of International Mineral Processing Congress, IMPC 2006, Istanbul, Turkey*, 3-8 September, 1500-1504.
8. Ayanda, O. S., Adekola, F. A., Baba, A. A., Fatoki, O. S., Ximba, B. J., 2011, “Comparative Study of the Kinetics of Dissolution of Laterite in Some Acidic Media”, *J. of Miner. & Mater. Character. & Eng.*, 10 (15), 1457–1472.
9. Büyükkakıncı E, Topkaya Y.A, 2009, Extraction of nickel from lateritic ores at atmospheric pressure with agitation leaching, *Hydrometallurgy*, 97, 33-38.
10. Büyükkakıncı, E., 2008, Extraction of Nickel from Lateritic Ores, MSc Thesis, Middle East Technical University, Ankara.
11. Canterford, J., 1978, Leaching of some Australian nickeliferous laterites with sulfuric acid at atmospheric pressure, *Proc. Australas. Inst. Min. Metall.*, 265, 19-26.
12. Chander, S., 1982, Atmospheric pressure leaching of nickeliferous laterites in acidic media, *Trans. Indian Inst. Met.* 35(4), 366-371.
13. CRC Handbook of Chemistry and Physics, (ed: Lide, D.R.), CRC Press, 2010.
14. Curlock, W., 2004, Direct atmospheric leaching of saprolitic nickel laterites with sulfuric acid. *International Laterite Nickel Symposium, TMS, Warrendale*, 385-398.

15. Çiftçi, H., Atik, S., 2014, Lateritik Cevherlerden Nikel Kazanımında Biyoliç Yöntemi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 30 (4), 275-284.
16. Çolakoğlu, C., 2008, Yerel Kaynaklı Lateritik Nikel Cevherlerinden Ferronikel Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
17. Çopur, M., 2002, "An Optimization Study of Dissolution of Zn and Cu in ZnS Concentrate with HNO₃ Solutions", Chemical and Biochemical Engineering Quarterly, 16 (4), 191-197.
18. Dalvi, A.D., Bacon, W.G., Osborne, R.C., 2004, The past and future of nickel laterites, PDAC International Convention, Trade Show & Investors Exchange, 7-10 March, 1-27.
19. Demir, F., Dönmez, B., 2008, Optimization of the dissolution of magnesite in citric acid solutions, International Journal of Mineral Processing, 87(1-2), 60-64.
20. Dogan, T. H., Yartasi, A., 2014, "Optimization of Dissolution of Ulexite in Phosphate Acid Solutions", Journal of the Chemical Society of Pakistan, 36 (4), 601-605.
21. Gökteş, M., 2007, Manisa-Turgutlu-Çalıdağ Nikel Nikel Ham Cevherinin Yapısal Özelliklerinin ve Bunlara Dayalı Zenginleştirilebilirliğinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.
22. Göveli, A., 2006, Nickel Extraction from Gördes Laterites by Hydrochloric Acid Leaching, MSc Thesis, Middle East Technical University, Ankara.
23. Guo, Q., Qu, J., Han, B., Zhang, P., Song, Y., Qi, T., 2015, "Innovative Technology for Processing Saprolitic Laterite Ores by Hydrochloric Acid Atmospheric Pressure Leaching", Minerals Engineering, 71, 1-6.
24. Güreç, Ç.T., 2011, Karaçam Laterik Nikel Cevherinin Sülfürik Asit-Hidrojen Peroksit Sistemindeki Çözünme Davranımı, Yüksek Lisans.
25. Hoatson, D.M., Jaireth, S., Jaques, A.L., 2006, Nickel sulfide deposits in Australia: characteristics, resources, and potential. Ore Geology Reviews 29, 177-241.
26. <https://www.nickelinstitute.org/about-nickel#04-first-use-nickel> (Erişim Tarihi: 11.05.2020)
27. <http://www.webelements.com/nickel/geology.html> (Erişim Tarihi: 11.05.2020)
28. <http://www.webmineral.com/Chem-Ni.html> (Erişim Tarihi: 11.05.2020)
29. Korkmaz, K., 2014, Comparative Study of High Pressure and Atmospheric Acid Leaching for the Extraction of Nickel and Cobalt from Refractory Nickel Laterite Ores, MSc Thesis, Middle East Technical University, Ankara.
30. Köse, C.H., 2010, Hydrometallurgical Processing of Lateritic Nickel Ores, MSc Thesis, Middle East Technical University, Ankara.
31. Köşeler, M., 2012, Mikrodalga Etkisinde Adatepe (Karaçam) Lateritik Cevherinin Liçing Şartlarının Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya.
32. Kuck, P.H., 2005, Nickel. United States Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2005. United States Geological Survey, 114-115. <https://s3-us-west-2.amazonaws.com/prd-wret/assets/palladium/production/mineral-pubs/nickel/nickemcs05.pdf> (Erişim Tarihi: 11.05.2020)
33. McRae, M. E., 2019, Nickel. United States Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, February 2019. United States Geological Survey, 112-113. <https://prd-wret.s3-us-west.amazonaws.com/assets/palladium/production/atoms/files/mcs-2019-nicke.pdf> (Erişim Tarihi: 11.05.2020)
34. Mudd, G.M., 2010, Global trends and environmental issues in nickel mining: Sulfides versus laterites, Ore Geology Reviews, 38, 9-26.

35. Nasuh, A., 2014, Eskişehir-Karaçam Lateritik Cevherinden Basınçlı Sülfürik Asit Liçi ile Nikel Kazanımı, Doktora Tezi, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
36. Olesik, J.W., Jones, D.R., 2006, Strategies to develop methods using ionmolecule reactions in a quadrupole reaction cell to overcome spectral overlaps in inductively coupled plasma mass spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 21, 141-159.
37. Özdemir, V., 2006, Hydrometallurgical Extraction of Nickel and Cobalt From Çaldağ Lateritic Ore, Yüksek Lisans, Middle East Technical University, Ankara.
38. Rao, G.V., 2000, Regional Research Laboratory, Council of Scientific and Industrial Research, Bhubaneswar, India, Academic Press, III / Nickel and Cobalt Ores: Flotation, 3491-3500.
39. Seçen, B., 2011, Pressure Leaching of Sivrihisar-Yunusemre Nickel Laterites, MSc Thesis, Middle East Technical University, Ankara.
40. Sudol, S., 2005, The thunder from down under: everything you wanted to know about laterites but were afraid to ask, *Canadian Mining Journal*.
41. Taguchi, G., 1987, *System of Experimental Design*, Quality Resources, New York.
42. Yıldırım, H., 2012, Yerel Lateritik Nikel Cevherinden Nikel Pik Demir Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Ankara.