



Laterit Liç Çözeltisinden Sinerjik Solvent Ekstraksiyon (SSX) Yöntemi Kullanılarak Nikel ve Kobalt Kazanımı

Program Kodu: 3001

Proje No: 216M405

Proje Yürütücüsü:
Dr. Sait KURŞUNOĞLU

Araştırmacı(lar):
Prof. Dr. Muammer KAYA

...

Danışman(lar):

...

Bursiyer(ler):

...

OCAK 2020
ANKARA



ÖNSÖZ

Bu çalışmanın ana amacı, kısmi nötralize edilmiş lateritik nikel liç çözeltisinin benzeri olan sentetik bir liç çözeltisi hazırlayarak Sinerjik Solvent Ekstraksiyon (SSX) yöntemi ile nikel ve kobalt metal iyonlarının bu sentetik çözelti içerisinde seçimli olarak kazanımını ve ayrımını araştırmaktır. Buna bağlı olarak mevcut olan liç çözeltisinden nikel ve kobalt kazanımı ve ayrımı için uygun bir SSX veya Direkt Solvent Ekstraksiyon (DSX) akım şeması geliştirmektir. Bu çalışma 216M405 proje numarası ile TÜBİTAK 3001-Başlangıç Ar-Ge Projeleri Destekleme Programı tarafından desteklenmiştir.



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	ii
TABLolar	iii
ŞEKİLLER	v
ÖZET	vi
ABSTRACT	vii
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	2
2.1. Nikel	4
2.2. Kobalt	7
2.3. Liç ve Liç Yöntemleri	9
2.3.1. Karıştırmalı Liç	9
2.3.2. Yığın Liç	10
2.3.3. Biyoliç	10
2.4. Solvent Ekstraksiyon	13
2.4.1. Direkt Solvent Ekstraksiyon	14
2.4.2. Sinerjik Solvent Ekstraksiyon	18
3. GEREÇ VE YÖNTEM	21
4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR	24
4.1. Direkt Solvent Ekstraksiyon Çalışmaları (DSX)	24
4.1.1. Birinci Kademe Solvent Ekstraksiyon Çalışmaları (CoSX Ünitesi)	24
4.1.2. İkinci Kademe Solvent Ekstraksiyon Çalışmaları (NiSX Ünitesi)	26
4.1.3. pH50 ve Seçimlilik	27
4.2. Sinerjik Solvent Ekstraksiyon Çalışmaları (SSX)	36
4.2.1. %15 Cyanex 272+%5 Versatic 10+%5 TPB SSX Sistemi	38
4.2.2. %15 Versatic 10+%5 Cyanex 272+%5 TPB SSX Sistemi	40
4.2.3. %15 Cyanex 272+%5 Versatic 10+%5 DEHPA+%5 TBP ve %15 Cyanex 272+%5 DEHPA+%5 TBP SSX Sistemi	42
4.2.4. Birinci Kademe (Cyanex 272) Temizleme ve Sıyırma İşlemleri	46
4.2.5. İkinci Kademe (Versatic 10) Temizleme ve Sıyırma İşlemleri	49
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	51
KAYNAKLAR DİZİNİ	55



TABLolar

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Nikel elementinin ana özellikleri.	5
2.2. Ülkelere göre dünyada nikel cevheri üretimi.	6
2.3. Nikel mineralleri.....	6
2.4. Kobalt elementinin ana özellikleri	7
2.5. Ülkelere göre dünyada kobalt cevheri üretimi	8
2.6. Kobalt mineralleri.....	9
2.7. Organofosfor asit grubunun yapısal görünümü.....	15
2.8. Cyanex 301 ve Cyanex 302 yapısal görünümü	16
2.9. Versatic 10 yapısal görünümü.....	18
2.10. Neodecanoic asit ve 4-nonylpyridin yapısal görünümü.	19
2.11. LIX 63 yapısal görünümü.	19
3.1. Çaldağ Nikel liç çözeltisinin metal konsantrasyon değerleri.	23
3.2. Lateritik liç çözeltisini hazırlamak için gerekli kimyasal miktarı.....	23
4.1. İkinci ekstraksiyon ünitesindeki çözeltinin metal konsantrasyon değerleri.	26
4.2. Cyanex 272 kullanılarak pH ₅₀ değerinde ekstrakte olan metaller.....	28
4.3. Versatic 10 kullanılarak pH ₅₀ değerinde ekstrakte olan metaller.	29
4.4. Farklı Cyanex 272 konsantrasyon ve pH değerlerinde Co-Mn için dağılım katsayısı ve ayırma faktörleri.....	30
4.5. Farklı Cyanex 272 konsantrasyon ve pH değerlerinde Co-Mg için dağılım katsayısı ve ayırma faktörleri.	31
4.6. Farklı Cyanex 272 konsantrasyon ve pH değerlerinde Co-Ca için dağılım katsayısı ve ayırma faktörleri.....	31
4.7. Farklı Versatic 10 konsantrasyon ve pH değerlerinde Ni-Co için dağılım katsayısı ve ayırma faktörleri.....	32
4.8. Farklı Versatic 10 konsantrasyon ve pH değerlerinde Ni-Mn için dağılım katsayısı ve ayırma faktörleri.....	33
4.9. Farklı Versatic 10 konsantrasyon ve pH değerlerinde Ni-Mg için dağılım katsayısı ve ayırma faktörleri.....	33
4.10. Farklı Versatic 10 konsantrasyon ve pH değerlerinde Ni-Ca için dağılım katsayısı ve ayırma faktörleri.....	34
4.11. Cyanex 272 ile ~pH 4.9'da kobalt ekstraksiyonu için logD-2pH karşılık log[(HA) ₂]	35



TABLolar (devam)

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
4.12. Versatic 10 ile ~pH 7'de nikel ekstraksiyonu için logD-2pH karşılık log[(HA) ₂].	35
4.13. %15 Cyanex 272+%5 Versatic 10+%5 TBP kullanılarak yapılan SSX sonuçları.	38
4.14. %15 Cyanex 272+%5 Versatic 10+%5 TBP SSX sistemi için pH ₅₀ değerleri.	39
4.15. %15 Cyanex 272+%5 Versatic 10+%5 TBP kullanarak farklı pH değerlerinde Co-Ni, Co-Mn, Co-Mg, Co-Ca için dağılım katsayıları ve ayırma faktörleri.	39
4.16. %15 Versatic 10+%5 Cyanex 2732+%5 TBP kullanılarak yapılan SSX sonuçları.	40
4.17. %15 Versatic 10+%5 Cyanex 272+%5 TBP SSX sistemi için pH ₅₀ değerleri	40
4.18. %15 Versatic 10+%5 Cyanex 272+%5 TBP kullanarak farklı pH değerlerinde Co-Ni, Co-Mn, Co-Mg, Co-Ca için dağılım katsayıları ve ayırma faktörleri.	41
4.19. %15 Cyanex 272+%5 Versatic 10+%5 DEHPA+ %5 TBP kullanılarak yapılan SSX sonuçları.	43
4.20. %15 Cyanex 272+%5 Versatic 10+%5 DEHPA+ %5 TBP kullanılarak yapılan SSX sonuçları.	43
4.21. %15 Cyanex 272+%5 Versatic 10+%5 DEHPA+ %5 TBP SSX sistemi için pH ₅₀ değerleri.	44
4.22. %15 Cyanex 272+%5 DEHPA+ %5 TBP SSX sistemi için pH ₅₀ değerleri.	44
4.23. %15 Cyanex 272+%5 Versatic 10+%5 DEHPA+ %5 TBP kullanarak farklı pH değerlerinde Co-Ni, Co-Mn, Co-Mg, Co-Ca için dağılım katsayıları ve ayırma faktörleri.	45
4.24. %15 Cyanex 272+%5 DEHPA+ %5 TBP kullanarak farklı pH değerlerinde Co-Ni, Co-Mn, Co-Mg, Co-Ca için dağılım katsayıları ve ayırma faktörleri.	45
4.25. pH 1,1 ve 30°C'de standart elektron potansiyel hesaplamaları	48



ŞEKİLLER

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Solvent ekstraksiyon akım şeması.....	13
3.1. Solvent ekstraksiyon çalışma düzeneği.....	22
3.2. Organik ve çözelti fazlar.	22
4.1. Metallerin Cyanex 272 kullanarak ekstraksiyonu a) 20% Cyanex 272+5% TBP; b) 15% Cyanex 272+5% TBP; c) 10% Cyanex 272+5% TBP; d) 5% Cyanex 272+5% TBP; Sıcaklık=40°C; Aqua/Organik Oranı=1.....	25
4.2. Metallerin Versatic 10 kullanarak ekstraksiyonu a) 20% Versatic 10 +5% TBP; b) 15% Versatic 10+5% TBP; c) 10% Versatic 10 +5% TBP; d) 5% Versatic 10 +5% TBP; Sıcaklık=40°C; Aqua/Organik Oranı=1	27
4.3. pH ₅₀ değerine karşılık Cyanex 272 konsantrasyonu.....	29
4.4. pH ₅₀ değerine karşılık Versatic 10 konsantrasyonu	29
4.5. Cyanex 272 ile ~pH 4.9'da kobalt ekstraksiyonu için logD-2pH karşılık log[(HA) ₂].	35
4.6. Versatic 10 ile ~pH 7'de nikel ekstraksiyonu için logD-2pH karşılık log[(HA) ₂].	36
4.7. Çözeltiden metal katyonlarının %15 Cyanex 272+%5 Versatic 10+%5 TBP kullanarak ekstraksiyonu (Şartlar: sıcaklık=40°C; aqua/organik oranı=1)	39
4.8. Çözeltiden metal katyonlarının %15 Versatic 10+%5 Cyanex 272+%5 TBP kullanarak ekstraksiyonu (Şartlar: sıcaklık=40°C; aqua/organik oranı=1)	41
4.9. Çözeltiden metal katyonlarının %15 Cyanex 272+%5 Versatic 10+%5 DEHPA+ %5 TBP kullanarak ekstraksiyonu (Şartlar: sıcaklık=40°C; aqua/organik oranı=1)	43
4.10. Çözeltiden metal katyonlarının %15 Cyanex 272+%5 DEHPA+ %5 TBP kullanarak ekstraksiyonu (Şartlar: sıcaklık=40°C; aqua/organik oranı=1)	44
4.11. Birinci kademe (Cyanex 272) temizleme ve sıyırma işleminin akım şeması	47
4.12. pH 1,1 ve 30°C'de oksidasyon çöktürme diyagramı ((a) αMnO ₄ ⁻ = 1x10 ⁻⁶ ve (b) αMnO ₄ ⁻ = 1x10 ⁻³ . Standart potansiyel veriler HSC software version 6.00 (2006)'dan alınmıştır).....	49
4.13. İkinci kademe (Versatic 10) temizleme ve sıyırma işleminin akım şeması.....	50
4.14. Farklı pH değerlerinde Ni sıyırma işlemi.....	51
5.1. Proje kapsamında önerilen akım şeması.....	52



ÖZET

Bu çalışmada, nikel sülfat ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), kobalt sülfat ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), manganez sülfat ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), magnezyum sülfat ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ve kalsiyum klorür ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) tuzları deiyonize su ile çözündürülerek sentetik bir liç çözeltisi hazırlanmıştır. Sentetik çözelti içerisinde seçimli olarak nikel ve kobalt kazanımı için sinerjik solvent ekstraksiyon (SSX) ve direkt solvent ekstraksiyon (DSX) yöntemleri uygulanmıştır. Organik ekstraksiyon çözeltisi olarak Cyanex 272 (bis (2,4,4-trimethylpentyl) phosphonic asit, Versatic 10 (neodecanoic asit) ve DEHPA/D2EHPA (di (2-ethylexyl) fosforik asit) n-Hexan içerisinde seyreltilerek kullanılmıştır. Organik çözelti içerisine ekstraksiyon esnasında oluşabilecek üçüncül fazları ve yerel çökmeleri engellemek için ayarlayıcı olarak TBP (tributyl phosphate) kullanılmıştır. Kobalt Cyanex 272 solvent ekstraksiyon ünitesinde yaklaşık pH 5,7'de manganez ile beraber ekstrakte edilmiştir. Yüklü organik çözelti temizleme devresinde asitliği ayarlanmış deiyonize su ile pH 5,5'de üç aşama temizleme işlemi görmüştür. Temizlenmiş yüklü organik 2 kademe 10 g/L Co çözeltisi ile tekrar temizlenmiştir. Temizlenmiş yüklü çözelti pH 0,5'de 2 kademe sıyırma işlemine tabi tutularak kobalt ve manganez yüklü çözelti elde edilmiştir. İkinci solvent ekstraksiyon ünitesinde organik ekstraktant olarak Versatic 10 kullanılmıştır. Cyanex 272 ünitesi sonunda kalan atık çözelti ikinci üniteye beslenmiştir. Bu üniteye nikel yaklaşık pH 6,9'da organik faza yüklenmiştir. Yüklü organik pH 6,5'de asitliği ayarlanmış deiyonize su ile 2 kademe temizlenmiş ve ardından 2 kademe 10 g/L Ni çözelti kullanılarak tekrar temizlenmiştir. Temizleme işleminden sonra pH 0,5'de 1 kademe sıyırma işlemi gerçekleştirilerek yüklü nikel çözeltisi elde edilmiştir. Çalışma sonunda, ilk ekstraksiyon kademesinde manganez sentetik liç çözeltisinden tamimiyle uzaklaştırılamamıştır. SSX çalışmalarında %15 Cyanex 272+%5 Versatic 10+%5 TPB, %15 Versatic 10+%5 Cyanex 272+%5 TPB, %15 Cyanex 272+%5 Versatic 10+%5 DEHPA+%5 TBP ve %15 Cyanex 272+%5 DEHPA+%5 TBP sistemleri test edilmiştir. %15 Cyanex 272+%5 Versatic 10+%5 TBP sisteminin Ni-Mg-Ca'yı Co'dan ayırmada kullanılabileceği belirlenmiştir. %15 Versatic 10+%5 Cyanex 272+%5 TPB sistemi kullanılarak Ca ve Mg arasında büyük bir seçimlilik olduğu ve bu iki metal iyonunun liç çözeltisinden seçimli olarak ayrılabilceği görülmüştür. Aynı zamanda %15 Cyanex 272+%5 Versatic 10+%5 DEHPA+%5 TBP sistemi kullanılarak düşük pH değerlerinde Mn'nin Co'dan uzaklaştırılabileceği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Sinerjik Solvent Ekstraksiyon, Direkt Solvent Ekstraksiyon, Nikel, Kobalt, Cyanex 272, Versatic 10, DEHPA, TBP



ABSTRACT

In this study, synthetic leach solution was prepared by dissolving analytical grade salts of nickel sulphate ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), cobalt sulphate ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), manganese sulphate ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), magnesium sulphate ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) and calcium chloride ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) in deionized water. Synergistic Solvent Extraction (SSX) and Direct Solvent Extraction (DSX) methods were performed for the selective separation and purification of nickel and cobalt from the synthetic leach solution. Cyanex 272 (bis (2,4,4-trimethylpentyl) phosphonic acid, Versatic 10 (neodecanoic acid) and DEHPA/D2EHPA (di (2-ethylexyl) phosphoric acid) by diluting in n-Hexane were used as an organic extractant. TBP (tributyl phosphate) was added as a modifier in the organic solution to prevent third phase formations and local precipitations during extraction. Cobalt was extracted along with manganese in Cyanex 272 solvent extraction circuit at about pH 5.7. Loaded organic solution was treated with acidified water for three times at pH 5.5 in scrubbing stage. Scrubbed organic was subsequently treated with 10 g/L Co solution for two stages. Cobalt and manganese loaded strip solution were obtained from the scrubbed organic by subjecting to two stages stripping process at pH 0.5. In the second extraction circuit, Versatic 10 was used as an organic extractant. Remained raffinate in the Cyanex 272 extraction circuit was fed to second extraction circuit. In this circuit, nickel was extracted into the organic phase at about pH 6.9. Loaded organic solution was treated with acidified water for two stages at pH 6.5 and then again treated with 10 g/L Ni solution for two stages. After scrubbing stages, nickel loaded strip solution was obtained from the scrubbed organic by using one stage stripping process at pH 0.5. At the end of this study, manganese was not completely separated from the synthetic leach solution in the first extraction circuit. In SSX experiments, 15% Cyanex 272+5% Versatic 10+5% TPB, 15% Versatic 10+5% Cyanex 272+5% TPB, 15% Cyanex 272+5% Versatic 10+5% DEHPA+5% TBP ve 15% Cyanex 272+5% DEHPA+5% TBP systems were tested. It was determined that 15% Cyanex 272+5% Versatic 10+5% TPB system can be used to separation of Ni-Mg-Ca from Co. It was appeared that there is a big selectivity between Ca and Mg by using 15% Versatic 10+5% Cyanex 272+5% TPB system and these metal ions can be selectively separated from the leach solution. It was also determined that by using 15% Cyanex 272+5% Versatic 10+5% DEHPA+5% TBP system, Mn can be removed from the Co at low pH values.

Keywords: Synergistic Solvent Extraction, Direct Solvent Extraction, Nickel, Cobalt, Cyanex 272, Versatic 10, DEHPA, TBP



1. GİRİŞ

Nikel, sülfürlü ve lateritik cevherlerden üretilmekte olup; sülfürlü yataklarda azalmalar ve pirometalurjik işlemler esnasında yüksek yakıt maliyetleri ve çevre kirliliği nedeniyle nikel üretimi lateritik cevherlerden sağlanmaya başlanmıştır. Dünyadaki nikel oluşumlarının yaklaşık %73'ü lateritik cevher yataklarından oluşmaktadır. Laterit yatakları genellikle tropikal bölgelerde yer almaktadır.

Dünyada bulunan %1 tenör içerikli nikel kaynaklarının 130 milyon ton olduğu geçtiğimiz yıllar içerisinde tespit edilmiştir. Bunların %60'nın lateritik tip nikel cevherlerinden %40'unda sülfürlü cevherlerden oluştuğu belirlenmiştir. Okyanusların tabanında bulunan manganezli tabakalarda ve yumrulara önemli oranda nikel olduğu tespit edilmiştir (Kuck, 2015).

Lateritik nikel cevherlerinden nikel kazanımı cevherin kompleks oluşundan dolayı geleneksel cevher hazırlama teknikleriyle kazanılması mümkün değildir (Whittington ve Muir, 2000; Girgin vd., 2011; Önal ve Topkaya, 2014). Fakat, önemli miktarda nikel ve kobalt ısı ön iyileştirme, konsantre mineral asitleri kullanarak ve yüksek sıcaklıklarda liç işlemi yapılarak elde edilmektedir (McDonald ve Whittington, 2008; Li vd., 2009; Luo vd., 2010; Girgin vd., 2011).

Atmosferik asit liçi, endüstriyel çalışmalar esnasında lateritik nikel cevherinden nikel ve kobalt kazanımı için yaygın olarak kullanılan üç hidrometalurjik liç yönteminden biridir. Yüksek basınç liçi ve yığın liçi yöntemlerinin bazı avantajları olmasına rağmen, yüksek yatırım maliyeti, aşırı sülfürik asit kullanımı, toprağa asit sızıntılarının önlenmesi için yapılan harcamalar gibi dezavantajları da bulunmaktadır.

Atmosferik asit liçi esnasında metaller, mineral/inorganik asitleri (sülfürik asit, nitrik asit, hidroklorik asit) ile tamamen veya kısmen çözündürülerek liç çözeltisine alınmaktadır. Bu işlem 100°C'nin hemen altından çözünmeye bağlı olarak 12 saat veya daha fazla olacak şekilde gerçekleştirilmektedir. Atmosferik asit liç işlemi nispeten düşük tenörlü (<%1,5 Ni) lateritik nikel cevherlerine uygulanabildiği gibi düşük yatırım maliyeti gerektirmesi ve hem limonitik hem de saprolitik tür lateritik nikel cevherlerine uygulanabilmesi nedeniyle önemli bir liç yöntemidir. Buna ek olarak, yığın liçi yöntemine kıyasla nikel ve kobalt kazanımı daha fazladır (Kyle, 2010). Ancak saprolit zonu içerisinde bulunan yüksek orandaki magnezyum içeriğinden dolayı sülfürik asit tüketimini basınçlı asit liç işlemi esnasında artmaktadır (Marshall ve Buarzaiga, 2004). Bir yatak içerisinde bol miktarda limonitik bölgelerin bulunması



bu cevherde hidrometalurjik yöntemlerin kullanılmasına olanak sağlarken, magnezyumca zengin geçiş bölgeleri ve saprolitik zonlar daha çok pirometalurjik yöntemler için uygun olduğu bilinmektedir (Baghalha ve Papangelakis, 1998; Georgiou ve Papangelakis, 1998; Whittington ve Muir, 2000; Whittington vd., 2003; Büyükakıncı ve Topkaya, 2009; Önal ve Topkaya, 2014). Lateritik nikel cevherlerinde atmosferik liç, yüksek basınçlı asit liçi ve yığın liçi yöntemleri ile elde edilen liç çözeltilerinden nikel ve kobalt kazanımı üç şekilde gerçekleştirilmektedir. Bunlar, Karışık Hidroksit Çöktürme (MHP), Karışık Sülfat Çöktürme (MSP) ve Direkt Solvent Ekstraksiyon (DSX) yöntemleridir.

Bu bilgiler doğrultusunda, bu çalışmanın ana amacı Çaldağ Nikel tesisinde gerçekleştirilen tank liçi ve kireç taşı ile demir çöktürme ünitesinden sonra elde edilen liç çözeltisinin (kısmi nötralizasyon sonrasındaki çözelti) benzerinin laboratuvar ortamında sentetik olarak analitik saflıktaki nikel sülfat, kobalt sülfat, manganez sülfat, magnezyum sülfat ve kalsiyum klorür tuzlarından hazırlayarak bis (2,4,4-trimethylpentyl) fosforik asit (Cyanex 272), neodecanoic acid (Versatic 10), di (2-ethylexyl) fosforik asit (DEHPA) organik ekstraksiyon kimyasalları kullanarak Solvent Ekstraksiyon (SX) yöntemiyle lateritik nikel liç çözeltisi içerisinde manganez, magnezyum ve kalsiyum iyonlarının nikel ve kobaltın iyonlarından seçimli olarak kazanılması için uygun bir SSX veya DSX akım şeması geliştirmektir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

Lateritleşme, çözünme kabiliyeti olan K, Na, Mg, Ca, Si gibi elementlerin bozuşması ve az çözünebilen Fe, Al gibi elementlerin birikimine neden olan ve nemli-yağışlı tropikal iklimler altında oluşan bir ayrışma işlemidir. Lateritik nikel cevherleri dünyanın tropikal ve alt tropikal bölgelerde demir-magnezyum mineralleri (olivin, piroksen ve amfibol) içeren alterasyona uğramış ultramafik kayalarda yer almaktadır. Ni-lateritler, yüksek Ni (~2000 ppm) ve Co (~110 ppm) içeriklerine sahip olan ve Paleozoik'ten Tersiyer'e kadar farklı jeolojik ortamlarda oluşmuş dunit (olivin), peridotit (olivin, piroksen, hornblend), piroksenit (orto-klinopiroksen), hornblendit (hornblend) ve serpantin türü kayalardan meydana gelen ultramafik kayaların, tropikal iklim koşulları altında mekanik ve kimyasal olarak bozuşması ile oluşan kalıntı ürünlerdir ve ortalama %0,2-0,4 oranında Ni içermesi bakımından önemlidirler (Tufan, 2014). Serpantin, su bulunması durumunda 200°C ve 500°C sıcaklık arasında hidrotermal olarak olivinin alternasyonu ile oluşur. Serpantinleşme esnasında nikel çözelti içerisinde hareket ederken geriye kalan nikel serpantin içerisinde veya serpantinleşmenin yan ürünü olan magnetitle birleşir. Ultramafik kayaların kimyası ve mineralojisi jeolojik zaman içerisinde meydana gelen yer kabuğundaki kalınlaşma, deniz

seviyesindeki değişimler, deniz zemininde meydana gelen kaymalarla ile değişmiştir. Bakır, kurşun ve çinko gibi iz elementleri miktarsal olarak daha çok eski yaşlı ultramafiklerde bulunurlar. Lateritleşme esnasında en eski ve en fazla deformasyona uğramış ultramafik kayalar Avustralya ve Brezilya'da kambriyum öncesine ait komplekslerde bulunur. Küçük miktarda fakat yüksek derecede makaslama kuvvetine maruz kalmış inklüzyonlar Guetemalo, Kolombiya, Hindistan ve Burma'da oluşmuştur. Mesozoik adaların kıvrımlarına doğru Tersiyer ofiyolitlerin itilmesi ve kıtalarda çarpışma zonlarının oluşmasıyla Yeni Kaledonya, Küba, Endonezya ve Filipinler gibi plato, yükselti ve çökelti yerçekilleri oluşarak buralarda lateritleşme meydana gelmiştir (Dalvi vd., 2004).

Ni-lateritler, ekonomik olarak işletilebilecek oranda Ni ve Co içeren ultramafik kayalardan şekillenen regolit materyalleridir. Ni ve Co içerikleri, ayrışan bir profil içerisindeki ünitelerde yada ünite de oluşur. Ana kaya, iklim, drenaj, jeomorfoloji ve bileşim baz alınarak Ni-lateritler ile ilgili farklı sınıflamalar literatürde mevcuttur. Ni-lateritler mineralojisine göre 3 ana tipte sınıflanabilmektedir (Tufan, 2014):

- I. Tip A (Sulu Mg-silikat yataklar): Alt-saprolit zonunda sulu Mg-Ni-silikatlar bakımından zengindir. Sulu Mg-silikat yatakları "garniyerit" şeklinde bilinen Ni-içeren hidrosilikatların ve talk, klorit, sepiyolit, serpantinitin başlıca nikelli türlerinden meydana gelen oldukça değişken bir mineralojiye sahiptir.
- II. Tip B (Kil silikat yataklar): Orta-üst saprolit zonunda yaygın olarak Ni-zengin simektit (nontronit, saponit) içermektedir. Bu minerallerdeki nikel, %4'ün üzerinde ortalama konsantrasyon ile oktahedral tabakadaki Fe^{3+} 'ın yerine geçmekte veya yapısal tabakalar arasında tutunabilmektedir. Genellikle ortalama %1,21 (%1-1,5) Ni içerir.
- III. Tip C (Oksit yataklar): Pedolit-saprolit sınırında bir tabakada oluşan feoksihidroksitler (götüt)'den meydana gelir. Literatürde yaygın olarak limonit şeklinde bilinen demir oksitler, bu yataklarda egemendir. Götüt ve zayıf kristalleşmiş Fe-oksihidroksitler, bu yataktaki nikel ev sahipliği yapan ana minerallerdir. Manganez oksitler (asbolan ve litoforit) yaygındır ve nikel/kobalt açısından zenginleşmektedir. Cevherli zonda daha az oranda bulunan diğer demir oksitler, düşük Ni içeriklerine sahiptir.

2.1. Nikel

Nikel dünyanın 24. en yaygın bulunan elementi olup, geçiş metalleri arasında en yaygın bulunan 7. metaldir. Nikel periyodik tablo içerisinde VIII B grubunda yer alan geçiş elementlerinden biri olup kobalt ve demir ile benzer kimyasal özellikler taşımaktadır. Parlak, gümüş beyaz renkte olup kübik kristal sistemdedir. Dövülebilme, kolay şekil alabilme ve güçlü mukavemet ve korozyon direncine sahiptir. Isı ve elektriği iletme özelliğinin yanı sıra 345°C'nin altında manyetik özellik göstermektedir. Nikelin havaya karşı gösterdiği oksitlenme direnci sayesinde; bozuk para üretiminde, kimyasal araç ve gereçlerin üretimi gibi birçok alaşımın üretiminde kullanılır. Alaşımlar (özellikle süper alaşımlar) ve paslanmaz çelik üretiminde önemli bir yere sahiptir. Nikelin oksitlenmiş hali genelde +2 değerlidir ancak 0, +1, +3, +4 değerlikleri de gözlemlenmiştir. Bununla birlikte +6 değerlikli nikelin varlığı da mümkündür. Nikelin 6 adet izopu bulunmaktadır. Metalik formda kimyasal olarak reaktif bir metal değildir. Sıcak/soğuk su içerisinde ve amonya içerisinde çözünmez. Seyreltik nitrik asit ve yavaş bir şekilde hidroklorik asit ve sülfürik asit içerisinde çözünme özelliği gösterir. Nikel elementinin ana özellikleri Tablo 2.1'de verilmiştir (El-Dahshan, 1996). Dünyadaki en önemli nikel yatakları Kanada, Yeni Kaledonya, Küba, ABD, Avustralya, Endonezya ve Rusya'da bulunmaktadır. Yatakların bulunduğu ve üretimi yapılan ülkelerin ekonomisine katkı sağlamakla birlikte çok yönlü tüketim alanının varlığı stratejik bir element olmasına neden olmuştur (Caneb, 2007). Dünyada farklı ülkelerde üretilen nikel cevheri miktarı ve rezerv bilgileri Tablo 2.2'de verilmiştir (Kuck, 2015).

Tablo 2.1. Nikel elementinin ana özellikleri.

Özellikleri		Değerler
Sembol		Ni
Atom numarası		28
Atom ağırlığı (kütle)		$58,69 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^3$
Atomik yarıçap		125 pikometre (pm)
Değerlik		+2
İyonlaşma potansiyeli,	Ni ⁺²	25,8 eV
	Ni	7,61 eV
İzotoplar:	Ni ⁵⁶	yarılanma ömrü 6 gün
	Ni ⁵⁷	yarılanma ömrü 36 gün
	Ni ⁵⁹	yarılanma ömrü 10^5 gün
	Ni ⁶³	yarılanma ömrü 85 gün
	Ni ⁶⁵	yarılanma ömrü 2,6 saat
	Ni ⁶⁶	yarılanma ömrü 56 saat
Renk-yansıttığı ışık		Beyaz gümüş
Kristal yapısı	(α) Ni	Cph, a = 2,49, c = $2,49 \times 10^{-10}$ m
	(β) Ni	FCC, a = $2,49 \times 10^{-10}$ m
Atomlar arası en küçük mesafe		$1,25 \times 10^{-10}$ m
Yoğunluk		$8,9 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^3$
Ergime sıcaklığı		1455°C
Kaynama sıcaklığı		2730°C
Özgül ısı		0,112 cal/g/°C
Termal genleşme katsayısı (20-100°C)		$13,3 \times 10^{-6}$
Termal iletkenlik		0,14 cal/cm. S. °C.
Elektrik direnci, 20°C		$6,9 \times 10^{-3}$ ohm cm
Standart potansiyel, Ni ⁺²		-0,3V
Sertlik (Moh's sertlik ölçeğinde)		3,5
Elastiklik modülü		
Gerilme		$2,039 \times 10^5$ MPa
Bükülme		$7,73 \times 10^4$ MPa
Füzyon ısı		73,8 cal/g

Tablo 2.2. Ülkelere göre dünyada nikel cevheri üretimi.

Ülkeler	Nikel cevher üretimi, ton		Rezerv, ton
	2013	2014 ^e	
ABD	-	3.600	160.000
Avustralya	234.000	220.000	¹ 19.000.000
Brezilya	138.000	126.000	9.100.000
Kanada	223.000	233.000	2.900.000
Çin	95.000	100.000	3.000.000
Kolombiya	75.000	75.000	1.100.000
Küba	66.000	66.000	5.500.000
Dominik	15.800	-	930.000
Endonezya	440.000	240.000	4.500.000
Madagaskar	29.200	37.800	1.600.000
Yeni Kaledonya ²	164.000	165.000	12.000.000
Filipinler	446.000	440.000	3.100.000
Rusya	275.000	260.000	7.900.000
Güney Afrika	51.200	54.700	3.700.000
Diğer ülkeler	377.000	410.000	6.500.000
Dünya toplamı	2.630.000	2.400.000	81.000.000

^e Tahmini rezerv.¹ Avustralya için, Joint Ore Reserves Committee (JORC). ² Fransa'ya ait.

En önemli sülfürlü nikel mineralleri arasında; pentlandit (Ni, Fe)₉S₈ ve pirotit Fe_(1-x)S (x = 0 to 0,2), en önemli oksit minerali garniyerit (Ni,Mg)₆Si₄O₁₀(OH)₈ bulunmaktadır. Diğer önemli nikel mineralleri nikelin (NiAs), kloantit (NiAs₂), millerit (NiS), anaberjit [(Ni)₃(AsO₄)₂·8H₂O], breithauptit (NiSb), gersdorfit (NiAsS), ulmanit (NiSbS) yer alırken nikel aynı zamanda limonit (Ni,Fe)O(OH).nH₂O içerisinde de bulunmaktadır. Nikel minerallerinin listesi Tablo 2.3'de verilmiştir (Boldt, 1967; Caneb, 2007).

Tablo 2.3. Nikel mineralleri.

Mineral Türü	Mineral Adı	Formülü	Nikel içeriği, %
Sülfürler	Pentlandit	(Ni,Fe) ₉ S ₈	34,22
	Millerit	NiS	64,67
	Heazlevodit	Ni ₃ S ₂	73,30
	Linnait	(Fe,Co,Ni) ₃ S ₄	Değişken
	Polidimit	Ni ₃ S ₄	57,86
	Violarit	Ni ₂ FeS ₄	38,94
	Siegenit	(Co,Ni) ₃ S ₄	28,89
Arsenidler	Nikelin	NiAs	43,92
	Maucherit	Ni ₁₁ As ₈	51,85
	Rammelsbergit	NiAs ₂	28,15
	Gersdorfit	NiAsS	35,42
Arsenatlar	Anaberjit	Ni ₃ As ₂ O ₈ ·8H ₂ O	29,40
Antimonit	Breithauptit	NiSb	32,53
Silikat ve Oksit	Garniyerit	(Ni,Mg) ₆ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₈	47'ye kadar
	Nikeldemirli limonit	(Fe,Ni)O(OH).nH ₂ O	Değişken fakat düşük

2.2. Kobalt

Kobalt gümüş renginde olup hekzagonal kafes sisteminde şekillenmiştir. Geçiş metali olan kobalt demir ve nikel arasında bulunmaktadır. Atom numarası 27, atom kütlesi 58,93, proton sayısı 27 ve nötron sayısı 32 olan kobalt VIII. grupta yer almaktadır. Kobaltın yapısı farklı değerliklerden oluşur. Co^{+2} iyonu en önemli olanıdır. Co^{+3} iyonları elektron eklenmesiyle oluşur ve Co^{+} az miktarda kompleks tuzlarda oluşur. Kobalt elementinin ana özellikleri Tablo 2.4'de verilmiştir (El-Dahshan, 1996).

Tablo 2.4. Kobalt elementinin ana özellikleri.

Özellikler		Değerler
Sembol		Co
Atom numarası		27
Atom ağırlığı (kütle)		$58,93 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^3$
Atomik yarıçap		125,126 pikometre (pm)
Değerlik		+2, +3
İzotoplar:	Co^{55}	yarılanma ömrü 18,2 saat
	Co^{56}	yarılanma ömrü 80 gün
	Co^{57}	yarılanma ömrü 270 gün
	Co^{58}	yarılanma ömrü 72 gün
	Co^{60}	yarılanma ömrü 5,3 yıl
Renk-yansıttığı ışık		Beyaz gümüş
Kristal yapısı	(ϵ) Co, 400°C altında	Cph, a = 0,250, $c = 0,407 \times 10^{-10} \text{ m}$
	(α) Co, 400°C altında	FCC, a = 0,356 $\times 10^{-10} \text{ m}$
Atomlar arası en küçük mesafe		$2,51 \times 10^{-10} \text{ m}$
Yoğunluk		$8,9 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^3$
Ergime sıcaklığı		1480°C
Kaynama sıcaklığı		2900°C
Termal genleşme katsayısı (20-100°C)		$12,08 \times 10^{-6}$
Termal iletkenlik		0,165 cal/cm. S. °C.
Elektrik direnci, 20°C		$9,7 \times 10^{-3} \text{ ohm cm}$
Standart potansiyel	Co^{+2}	-0,277V
	Co^{+3}	1,8V
Sertlik (Moh's sertlik ölçeğinde)		5,5
Elastiklik modülü		
Gerilme		$1,74 \times 10^5 \text{ MPa}$
Bükülme		$6,48 \times 10^4 \text{ MPa}$
Füzyon ısısı		58,38 cal/g

Kobalt kritik ve stratejik bir öneme sahip bir metal olup farklı endüstrilerde ve askeri uygulamalarda kullanılmaktadır. En önemli kullanım alanı gaz tribünü yapımında kullanılan süper alaşımlarıdır. Kobalt ayrıca mıknatıs, korozyon ve aşınmaya karşı dirençli alaşımlarda, sert metaller ve elmas araçlar (kesici takımlar) gibi önemli birçok endüstride kullanım yerine sahiptir (Sheedd, 2015). Aynı zamanda fiziksel olarak bu element dövülgen bir katılığa sahiptir. Kobalt elementi yer kabuğunda %0,001 oranında bulunmaktadır. Bu orana

bakıldığında, bu elementin yeryüzünde oldukça az olduğu ortaya çıkmaktadır. Fakat kobalt; bakır, mangan, arsenik, çinko, nikel ve demir cevherlerinden yan ürün olarak elde edilmektedir. Dünyadaki en önemli kobalt yatakları ABD (Minnesota, Alaska, Kaliforniya, Idaho, Michigan, Missouri, Montana, Oregon ve Pensilvanya), Kongo, Zambia, Avustralya, Kanada ve Rusya'dır. Dünyada farklı ülkelerde üretilen kobalt cevheri miktarı ve rezerv bilgileri Tablo 2.5'de verilmiştir (Shedd, 2015).

Tablo 2.5. Ülkelere göre dünyada kobalt cevheri üretimi.

Ülkeler	Kobalt cevher üretimi, ton		Rezerv, ton
	2013	2014 ^e	
ABD	-	NA	37.000
Avustralya	6.400	6.500	11.100.000
Brezilya	3.000	3.000	85.000
Kanada	6.920	7.000	250.000
Çin	7.200	7.200	80.000
Kongo (Kinshasa)	54.000	56.000	3.400.000
Küba	4.200	4.200	500.000
Yeni Kaledonya ²	3.190	2.800	200.000
Filipinler	3.000	3.700	270.000
Rusya	6.300	6.300	250.000
Güney Afrika	3.000	3.000	32.000
Zambiya	5.200	3.100	270.000
Diğer ülkeler	8.000	9.500	750.000
Dünya toplamı	110.000	112.000	7.200.000

^e Tahmini rezerv.¹ Avustralya için, Joint Ore Reserves Committee (JORC). ² Fransa'ya ait, NA: Mevcut değil.

Kobalt; bakır, nikel, gümüş, altın, kurşun ve çinko cevherlerinden yan ürün olarak elde edilir. Kobalt mineralleri dört ana başlık altında sınıflandırılabilir. Bunlar; kobalt arsenitler, kobalt sülfidler, kobalt sülfarsenitler ve oksitli kobalt mineralleridir. Yaygın olarak bulunan kobalt minerallerinin listesi Tablo 2.6'da verilmiştir. Çin dünyanın en büyük kobalt üreticisi ve ABD'ye kobalt temin eden en büyük ülkedir. Çin'in ürettiği kobalt Kongo (Kinshasa)'dan getirilen cevherden üretilmektedir. 2014 yılının ilk 6 ayı içerisinde dünyadaki kobalt temin edilebilirliği 2013 yılına kıyasla %10 arttığı belirlenmiştir. Çin'de devam eden kobalt üretime ek olarak Finlandiya (Freeport Cobalt), Japonya (Sumitomo) ve Madagaskar (Sherritt's Ambatovy) kobalt üretimine önemli katkı yapmıştır.

Tablo 2.6. Kobalt mineralleri.

Mineral Adı	Formülü	Kobalt içeriği, %
Kattierit	CoS ₂ (saf)	47,8
Linnaeit	Co ₃ S ₄ (saf)	58,0
Siegenit	(Co.Ni) ₃ S ₄	20,4-26,0
Karrollit	(Co ₂ Cu)S ₄	35,2-36,0
Kobaltit	(Co.Fe)AsS	26,0-32,4
Safflorit	(Co.Fe)As ₂	13,0-18,6
Glaukodot	(Co.Fe)AsS	12,0-31,6
Skutterudit	(Co.Fe)As ₃	10,9-20,9
Heterogenit	CoO(OH) (saf)	64,1
Asbolit	(Co,Ni) _{1-y} (Mn ⁴⁺ O ₂) _{2-x} (OH) _{2-2y+2x} .nH ₂ O	0,5-5,0
Erythrit	(CoNi) ₃ (AsO ₄) ₂ .8 H ₂ O	18,7-26,3
Gersdorffit	(Ni,Co)AsS	düşük
Pyrhotit	(Fe,Ni,Co) _{x-1} S _x	1'e kadar
Pentlandit	(Fe,Ni.Co) ₉ S ₈	1,5'e kadar
Pirit	(Fe,Ni,Co)S ₂	13'e kadar
Sfalerit	Zn(Co)S	0,30'e kadar
Arsenopyrite	Fe(Co)AsS	0,38'e kadar
Manganez oksit mineralleri	-	0,10-1,0

2.3. Liç ve Liç Yöntemleri

Cevher içerisinde bulunan metallerin uygun bir çözelti içerisinde tamamıyla veya kısmen çözündürülerek seçimli olarak kazanılması işlemine liç denir. Hidrometalurjik metal üretimi temel olarak altı ana işlemde oluşmaktadır. Bunlar, cevher hazırlama (kurutma, kırma, öğütme, sınıflandırma), liç işlemi (karıştırmalı liç, yığın liçi, biyoliç), liç çözeltinin uygun reaktifler kullanılarak kısmi nötralizasyon işlemi (NaOH, CaCO₃, CaO veya MgO), katı-sıvı ayrımı, solvent ekstraksiyon veya çöktürme (sülfid, hidroksit) ve elektroliz işlemleridir.

2.3.1. Karıştırmalı Liç

Karıştırmalı liç işleminde ince öğütülmüş cevher taneleri atmosfer basıncı veya yüksek basınçlar altında bir tank içerisinde uygun bir çözelti ile temas ettirilerek istenilen metal veya metallerin cevherden çözeltilmeye alınması için geliştirilmiş bir yöntemdir. Genellikle cevher taneleri -0,5 mm'nin altındadır. Çözelti içerisinde bulunan katı taneler genellikle tank içerisinde bulunan pervaneler veya gaz enjeksiyonu sayesinde çözelti içerisinde askıda kalması sağlanmaktadır. Cevherin çözünmesi kesikli veya sürekli olarak gerçekleştirilebilmektedir. Karıştırmalı liç yöntemi basınç altında gerçekleştiriliyorsa bu işlem otoklav denilen liç tankı içerisinde sürdürülür. Karıştırmalı liç yöntemi ile perkolasyon liçi arasında iki önemli fark bulunmaktadır. Bunlar, (i) karıştırmalı liç içerisinde çözelti sürekli hareket eden fazdır ve türbülanslı akış mevcuttur, (ii) perkolasyon liçinde akış laminardır. Bu nedenlerden dolayı iki yöntem arasında önemli oranda kütle transferi farklılıkları görülmektedir (Gupta ve Mukherjee, 1990).

2.3.2. Yığın Liçi

Yığın liçi; değerli metallerin, bakır, uranyum ve cevherden diğer bileşiklerin seri bir şekilde gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar sonucunda istenilen metallerin kazanılması için uygulanan bir endüstriyel liç işlemidir. Yığın liçi yönteminde geçirimsiz bir plastik ve/veya killi tabaka yüzeyine sistematik olarak yerleştirilen cevherin döşenen bir boru ağı vasıtasıyla ilgili çözelti ile temas ettirilerek çözeltiye alınması ve çözelti içindeki yüklü metallerin çözelti havuzunda toplanması içerir. Boşaltmalı (dump) liçin yığın liçi ile hemen hemen aynıdır. Boşaltmalı liç ile yığın liçi arasındaki fark boşaltmalı liç genellikle sülfürlü cevherlere uygulanırken yığın liçi oksitli tür cevherlere uygulanmaktadır (Steemson, 2009). Hazırlıksız yığın liçi yöntemi 100,000 ton dolayında artık malzeme içeren yığınlarda uygulandığı görülmektedir. Hazırlıklı yığın liçi düz biralana hazırlanmış yığın liçi, çukur biralana hazırlanmış yığın liçi ve bir tepenin yamacına hazırlanmış yığın liçi olarak üç gruba ayrılmıştır. Bu işlem 5,000-40,000 ton arasında cevher içeren yığınlara uygulanmaktadır (Canbazoğlu ve Girgin, 2001; Girgin ve Kırşan, 1990).

2.3.3. Biyoliç

Biyohidrometalurji, Cu, Au, Zn, U, Ni, Cr ve Co gibi değerli metallerin düşük tenörlü ve yüksek rezervli cevherlerden ve atık malzemelerden kazanmada ucuz ve etkili bir teknolojidir. Mikroorganizmalar metalleri ürettikleri organik asit, inorganik asit veya oksitleyici reaktifler vasıtasıyla çözünmesini sağlarlar. Yüksek tenörlü nikel sülfür cevherlerinin doğada azalması, yüksek yakıt maliyetleri ve daha sıkı çevre mevzuatlarının uygulanması düşük tenörlü lateritik cevherlerden Ni üretimini zorlayacaktır. Biyoliç düşük tenörlü cevherlerden metal kazanmaya, cevher kazanımına, kömür zenginleştirmeye, metal detoksifikasyonunda ve atıklardan metal kazanımında kullanılabilir bir teknolojidir. Bu teknoloji çevre dostu olup işletme giderleri ve enerji gereksinimini azaltmaktadır. Kazanılacak metal çözeltiye geçerse biyoliç, eğer metal mineralde kalırsa biyooksidasyon ismini alır. Her cevher biyolojik yöntemi için uygun değildir. Kullanılacak mineralin Fe veya indirgenmiş sülfür (S) formları içermesi gerekmektedir. Biyoliç prosesi cevherden kıymetli metallerin çözeltiye geçmesini mikroorganizmalarla katalize eder.

Biyoliç işlemlerinde kullanılan en önemli mikroorganizmalar iki grupta sınıflandırılabilir. Bunlar kemolithotrofik ve heterotrofik mikroorganizmalardır. Kemolithotrofik mikroorganizmaların mineral endüstrisinde kullanımı yaygındır. Bu tür mikroorganizmalar sülfatlı minerallerin yanı sıra bakır, uranyum ve refrakter altın cevherlerinin biyoliç yöntemiyle eldesinde kullanılmaktadır (Olson vd., 2003). Kemolithotrofik mikroorganizmaları üç grupta sınıflandırabiliriz. Bunlar sırasıyla *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans* ve *Acidithiobacillus caldus* olarak verilebilir.



Acidithiobacillus ferrooxidans hareketli, spor oluşturmeyen, gram-negatif, çubuk şekilli 0,3-0,5*1,0-1,7µm bakterilerdir (Karavaiko vd., 2006). Bu mikroorganizmalar heterotroflardan farklı olarak yalnız karbon kaynağı olarak CO₂ kullanırlar ve enerjilerinin indirgenmiş sülfürden elde ederler.

Leptospirillum ferrooxidans gram-negatif, hareketli, spiral, 0,2-0,5*0,9-2,0µm boyutludurlar. Bunlar *Acidithiobacillus ferrooxidans*lara kıyasla asidik ortama karşı son derece dayanıklı ve aynı zamanda orta derece sıcaklıkta hareket etme kabiliyetleri gibi üstünlükleri vardır. Bu mikroorganizmalar enerjilerini indirgenmiş demir içeren bileşiklerin oksitlenmesinden sağlarlar.

Acidithiobacillus caldus orta derecede sıcaklık seven, gram-negatif, hareketli çubuk şeklinde, 0,7-0,8*1,2-1,8 µm boyutlarındadırlar (Karavaiko vd., 2006). Bu tür mikroorganizmalar indirgenmiş inorganik sülfür bileşiklerini oksitleme yeteneği varken metal sülfatlarda bu özelliği yoktur.

Kemolithotrofik bakteriler arasında, asidofilik/asit sever, demir veya sülfür oksitleyen kemolithotrofik mikroorganizmalar çok fazla bir biçimde akademik çalışmalarda kullanılmıştır. Bunlar aynı zamanda tesis düzeyinde kullanımları çok yaygındır (Rawlings, 2005).

Günümüz dünyasında, bu tür mikroorganizmaları kullanarak biyooksidasyon ve biyoliç araştırma ve işlemleri altın üzerine odaklandığı bilinmektedir (Brierley ve Brierley, 2001). Altın cevheri için bakteri liçi yapan bazı tesisler Güney Afrika'da Fairview'de ve Gana'da Ashanti'de bulunmaktadır. Şili'de yer alan Dos Amigos, Peru'da yer alan Cerro Verde ve Myanmar'da yer alan S&K Copper bakır üretimi için oluşturulmuş tesislere örnek verilebilir.

Günümüzde yaygın olarak lateritik nikel cevherlerinin biyoliçi için kullanılan mikroorganizmalar heterotrofik mikroorganizmalardır. *Penicillium* ve *Aspergillus* lateritik nikel cevherlerinin biyoliç işlemlerinde kullanılmışlardır (Alibhai vd., 1993). Son zamanlarda yapılan çalışmalar heterotrofik organizmalar tarafından üretilen organik asitler lateritik tür nikel cevherlerin çözündürülmesinde uygun olduğu görülmüştür (Sukla vd., 1993; Valix vd., 2001a,b). Bu mikroorganizmalar sitrik asit, laktik asit, asetik asit, oksalik asit gibi organik asitleri biyoliç esnasında üretmektedirler (Tang ve Valix, 2006). Ancak, heterotrofik mikroorganizmalar ticari büyüklükteki çalışmalarda önemli kirlilikler ortaya çıkardığı düşünülmektedir.

Organik asitler cevherin çözünmesi için proton üretmeye katkı sağlamaktadır. Organik asitler aynı zamanda çözelti içerisinde metal iyonları ile kompleks oluşturur, metal aktivitesini düşürür ve mineralin görünür şekilde çözünürlüğünü artırırlar (McKenzie vd., 1987). Organik asitlerin ana etkisi katı-sıvı ara yüzeyinde kompleksler oluşturmak kation-oksijen bağlarını zayıflatmak ve böylece çözünme reaksiyonunu hızlandırmak olduğu düşünülmektedir. Organik asit metal iyonunu yüzeyde redoks reaksiyonlarıyla indirgeyerek çözünmeyi olanaklı kılmaktadır. Ancak bu mikroorganizmaların ürettiği oksalik asit değerli metal iyonlarını oksalat olarak çöktürmekte ve çözelti içerisindeki değerli metal iyon içeriğini düşürmektedir ve aynı zamanda cevher içerisindeki demir çözünüm oranını pozitif yönde etkilerken nikel çözünüm oranında büyük bir etki yapmadığı görülmüştür. Aşağıda belirtilen reaksiyonlar lateritik nikel cevherinin çözünümü sırasında meydana gelebilecek reaksiyonları tanımlamaktadır.

Proton atak



İndirgenme



Kompleks

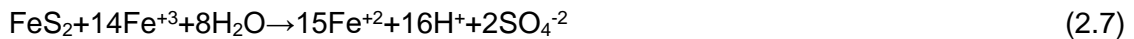


Acidithiobacillus grubu bakterinin ve piritin enerji kaynağı olarak kullanılması durumunda oluşabilecek reaksiyonlar iki şekildedir: (i) direkt mekanizma, (ii) indirekt mekanizma.

(i) Direkt mekanizma



(ii) İndirekt mekanizma

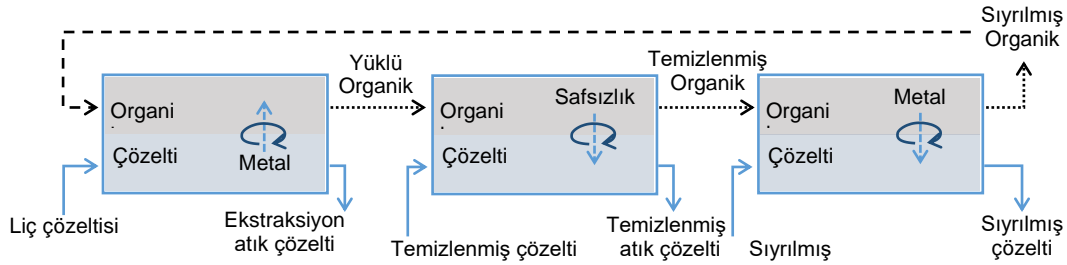


Doğal fotosentez yapan ototrofik mikroorganizmalar CO₂'yi C kaynağı olarak kullanırlar. Sülfürlü cevherlerin biyoliçine daha uygundur. Fotosentez yapmayan heterotrofik mikroorganizmalar organik C'ü besin olarak kullanırlar. Organik asit (sitrik,

glukonik ve amino asit) üretirler, bunlar metallerle kompleks veya şelat yapar, ortamın pH'sı düşer ve metaller çözünür. Heterotrofik mikroorganizmalar mantar veya bakteri olabilirler. Aspergillus, penicillium, aspergillus niger, aspergillus foetidus mantarları oldukça çalışılmış olmasına rağmen düşük Ni kazanımı (%28-78) nedeniyle ticarileşememiştir. Mantarların yetişmesi için organik atığa ihtiyaç vardır. Heterotrofik bakteri olarak basillus ve pseudomonas yaygın olarak kullanılmıştır.

2.4. Solvent Ekstraksiyon

Baz metallerin saflaştırılması için genellikle solvent ekstraksiyon işlemi ekstraksiyon, temizleme ve sıyırma aşamalarından oluşmaktadır. Şekil 2.1'de genel bir solvent ekstraksiyon işleminin akım şeması gösterilmiştir. Bu üç adımın her biri içerisinde birden çok ekstraksiyon, temizleme ve sıyırma devresinde meydana gelebilir. Çözelti ve organik fazların beslemeleri iyi bir karıştırma sağlamak için genellikle ters akımda şeklinde yapılmaktadır.



Şekil 2.1. Solvent ekstraksiyon akım şeması.

Genellikle bir metal iyonu çözelti içerisinde yapısına su verilmiş (hydrated ion) olarak hidrofilik biçimde bulunmaktadır. Bu nedenle çok az veya hiçbir şekilde organik faza geçme eğiliminde değildir. Çözelti fazdan organik faza gerekli metal iyon transferini yapabilmek için metal iyonunda bazı değişimler yapılmalıdır. Metal iyonunu ekstraksiyon yapabilmek için metal iyonunun yükü için nötralizasyon yapılması veya bazı/tüm metal iyonlarının başka bir hidrofobik molekül veya iyonla yer değiştirmesi gerekmektedir (Ritcey, 2006).

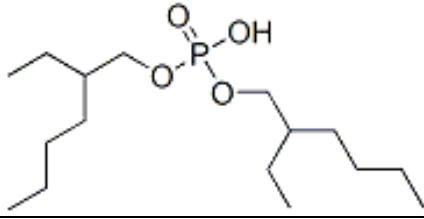
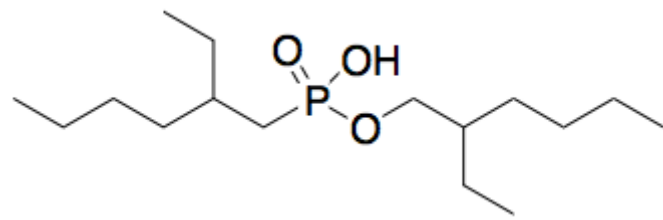
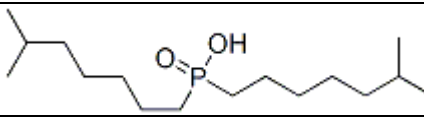
2.4.1. Direkt Solvent Ekstraksiyon

Solvent ekstraksiyon esnasında değerli metal katyonlarının liç çözeltilisinden organik faza alınması yalnızca bir organik reaktif ile gerçekleştiriliyorsa buna direkt solvent ekstraksiyon (DSX) yöntemi denilir (Ritcey, 2006). Nikel ve kobalt liç çözeltilisinde solvent ekstraksiyon yöntemiyle kazanıldığı ve birçok ülkede ticari olarak kullanıldığı bilinmektedir. Aynı zamanda solvent ekstraksiyon yönteminin sülfat, klorür ve karışık sülfat-klorür sistemlerde uygulandığı bilinmektedir. Zayıf asidik ortamlardan organophosphorus asit gruplarının yaygın olarak solvent ekstraksiyon yöntemlerinde ticari işletmelerde kullanıldığı bilinmektedir. İlk solvent ekstraksiyon proses geliştirme çalışmaları di (2-ethylhexyl) fosforik asit (D2EHPA) kullanılarak Eldorado Nükleer Ltd. ve CANMET tarafından Kanada'da gerçekleştirilmiştir (Preston, 1982). Bu çalışmalar sonunda D2EHPA kullanılması durumunda iyi sonuç vermeyen bir kobalt-nikel seçimliliği ortaya çıkarılmıştır. PC 88A (2-ethylhexylphosphonic acid, 2-ethylhexyl ester) kullanılması durumunda D2EHPA'ya göre daha yüksek bir kobalt-nikel seçimliliği elde edilmesine rağmen bu iki organofosfor reaktifinde birer aktif kalsiyum ekstraktantı olduğu görülmüştür. Bu durum sülfat liç çözeltilisinden solvent ekstraksiyon çalışmalarında jips (gypsum) kirliliği oluşturacağı için önemli derecede solvent kayıplarına neden olacağı düşünülmüştür. American Cyanamid Co. kobaltı seçimli bir biçimde ayrılmasını sağlayan adı Cyanex 272 (bis (2,4,4-trimethylpentyl) fosfonik asit) olan yeni bir organik reaktif geliştirmiştir (Rickelton vd., 1984). Bu organik reaktifin en önemli özelliği yüksek derecede kobalt-nikel seçimliliği sağlaması ve kalsiyumu ekstraksiyon esnasında organik faza almamasıdır. Cyanex 272'nin kobalt ekstraksiyonu sonrasında oluşturduğu kompleksler Co (HA₂)₂ şeklinde olduğu belirlenmiştir (Tait, 1993). Cyanex 272 üç organofosfor asit grubundan birisinin üyesidir. Bu üç grup fosforik (6,7,15), fosfonik (8,12,13,14,15) ve fosfirik (15,16,17,18)'dan oluşmaktadır. Bu üç organik reaktifin yapısal görüntüleri Tablo 2.7'de verilmiştir.

Bu üç organik reaktifin en büyük farkı hidrokarbon (R) grubu atomlar Cyanex 272 içerisinde bulunan fosforlu atomlara direk olarak bağlanmasıdır. D2EHPA'da iki hidrokarbon atomu direk olarak oksijen atomlarına bağlanmıştır. PC 88A'da ise hidrokarbon atomlarının biri R-O-P ile bağ yaparken diğeri R-P bağı yapmaktadır (Rickelton vd.,1984) kobalt-nikel ayırma seçimliliğininin şu sırada arttığını öne sürmüşlerdir: D2EHPA <PC 88A <Cyanex 272. Metallerin ekstraksiyon sırasının aşağıda belirtilen sırada olduğu öne sürülmüştür.

D2EHPA	Zn> Ca> Cu> Mg> Co> Ni
PC 88A	Zn> Cu> Ca> Co> Mg> Ni
Cyanex 272	Zn> Cu> Co> Mg> Ca> Ni

Tablo 2.7. Organofosfor asit grubunun yapısal görünüşleri.

Gurup	Yapı	İsim
Fosforik		D2EHPA
Fosfonik		PC 88A
Fosfirik		Cyanex 272

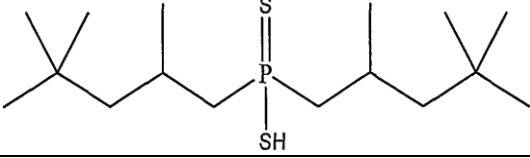
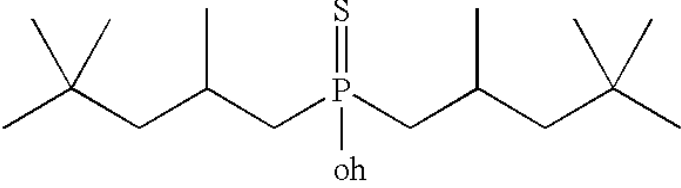
Solvent ekstraksiyon esnasında D2EHPA kullanılması durumunda pH_{50} (ekstraksiyon esnasında %50 metal ekstraksiyonun sağlandığı pH değeri)'nin bir fonksiyonu olarak ekstraksiyon sırasının şu şekilde olduğu belirtilmiştir: $Zn^{+2} > Ca^{+2} > Mn^{+2} > Cu^{+2} > Co^{+2} > Ni^{+2} > Mg^{+2}$. Farklı yedi elementin bulunduğu bir çözeltiden çinko ve kalsiyumun uzaklaştırılmasının zor olmadığı ve bakır ve manganezin kobalt ve nikelde ayrılabilirliğinin mümkün olduğu belirtilmiştir. Ancak jips oluşumunu ve demirin D2EHPA'da yaratacağı kirlenmeyi önlemek için sıyırma (stripping) esnasında hidroklorik asit kullanılması gerekmektedir (Cheng, 2000).

Temel (base) metaller olan Mn, Cu, Co ve Ni'nin ekstraksiyon karakteristik eğrilerinin belirlemek için PC 88A kullanılarak araştırılmıştır. Metal içeriği düşük olan liç çözeltilerinden ekstraksiyon esnasında organik faz içerisine geçen yüklü metallerin ekstraksiyon sırası $Mn > Cu > Co > Ni$ olurken, metal içeriği yüksek olan liç çözeltilerinden organik faz içerisine geçen yüklü metallerin ekstraksiyon sırası $Cu > Mn > Co > Ni$ şeklinde olduğu bulunmuştur (Thakur, 1998).

Solvent ekstraksiyonda bir metali organik faza alabilmek ve diğer metali artık çözelti içerisinde bırakabilmek için gerçekleştirilen birçok çalışma bulunmaktadır. Bunlardan en önemlilerinden biri Cyanamid tarafında geliştirilen thiofosfinik asitler olan Cyanex 301 (bis (2, 4, 4-trimethylpentyl) dithiophosphinic acid) ve Cyanex 302 (bis(2, 4, 4-trimethylpentyl) monothiophosphinic acid)'dir. Bu iki organik reaktifin ana farklılığı ekstraksiyonu olanaklı kılan anyonik donör/verici atomlarındaki farklılıktır. Tablo 2.8'de bu iki organik reaktifin yapıları gösterilmiştir. Cyanex 301'de sülfür proton alıcısı gibi davranır ancak sülfür Cyanex 302'de bulunan oksijenden dolayı daha zayıf bir alıcıdır (Tait, 1993). Cyanex 301 ile Cyanex

272 benzer yapılara sahiplerdir ancak Cyanex 272'deki iki oksijen atomunun yerine iki sülfür atomu geçmiş ve kimyasal özellikleri tamamen değişmiştir. Aynı zamanda metal katyonlarına olan ilgileri sülfür ve oksijen atom bağlarındaki farklılıktan dolayı iki organik reaktif için farklılık sergilemektedir.

Tablo 2.8. Cyanex 301 ve Cyanex 302 yapısal görünümü.

Organik	Yapı
Cyanex 301	
Cyanex 302	

Organofosfor içeren asitler ile Co(II)'nin yapmış olduğu kompleks bileşikler tetrahedral simetride bulunurken Ni(II) ile yapmış oldukları kompleks bileşikler oktahedral simetridedirler. Co(II) ve Ni(II) ayrımı pH değerine bağlı olmasına rağmen Cyanex 301'in bu iki metal için etkili ekstraksiyon reaktifi olduğu düşünülmektedir. Cyanex 301 sadece donör sülfür atomu içermesi nedeniyle geçiş metalleri ile oksijen donör atomu içeren Cyanex 302'ye kıyasla daha kararlı kompleksler yapacağı düşünülmektedir. Cyanex 301 düşük pH değerlerinde (pH<2) Co(II) ve Ni(II) için güçlü bir ekstraksiyon reaktifi olduğu bilinmektedir. Cyanex 301'in en büyük avantajı ekstraksiyon esnasında pH kontrolü için eklenen baz miktarının olmaması veya düşük olması buna bağlı olarak ekstraksiyon maliyetinin düşük olmasıdır. Düşük pH değerlerinde gerçekleştirilen solvent ekstraksiyon çalışmalarının bir avantajıda faz ayırma hızının yüksek oluşu ve ekstraksiyon reaktifindeki çözünme kayıplarınıda düşürmesidir. Bunlara ek olarak Cyanex 301 uygulanan pH aralıklarında Mn'yi organik faz içerisine almayıp atık çözültide bırakır. Ancak Cyanex 301'in solvent ekstraksiyonda kullanılması durumunda iki önemli dezavantajı vardır. Düşük pH değerlerinde kobaltın organik faza alınmasıyla sıyırma esnasında derişik asit (6 N HCl) ve yüksek sıcaklık gerekmektedir. Diğer önemli dezavantajı liç çözültisi içerisinde düşük oranlarda Fe⁺³ (20 mg/L-50 mg/L) kalması durumunda Cyanex 301'de önemli derecede bir oksidasyon meydana gelmekte ve organik reaktifin tekrar solvent ekstraksiyon devresinde kullanılmasını güçleştirmektedir (Mihaylov vd., 2000). Cyanex 301'in Co(II) ve Ni(II) ile yapmış olduğu kompleksler CoA₂ ve NiA₂ (H₂O)₂ olarak görülmüştür (Tsakiridis ve Agatzini, 2004).

Solvent ekstraksiyon çalışmalarında genel olarak organik ekstraksiyon reaktifi H⁺ iyonu üretmektedir. Bununla ilgili bağıntı aşağıda verilmiştir. pH değerinin istenen değerde tutabilmek için ekstraksiyon esnasında nötrleştirici reaktifler ilave edilmektedir. Diğer bir teknik ise ekstraksiyon öncesinde organik reaktifin önceden nötrleştirilmesi ve ekstraksiyon işlemi sonunda istenilen pH değerine ulaşmasını sağlayan sabunlaştırma 'saponification' yöntemidir (Jones vd., 2010).



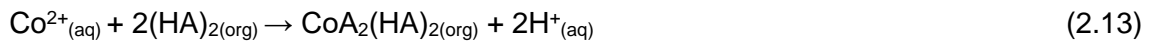
Solvent ekstraksiyon çalışmalarında sülfat çözeltiden sodyum tuzlarının kullanılmasıyla nikel ve kobalt kazanım çalışmaları daha önceki yıllarda gerçekleştirilmiştir. Ayırma faktörü (separation factor) NaCyanex 272'de NaD2EHPA'ya kıyasla açık bir şekilde yüksek olduğu görülmüştür. Buradan anlaşılan sodyum tuzları ile Cyanex 272'nin sabunlaştırılarak kullanılması durumunda nikel ve kobalt için iyi bir ekstraksiyon reaktifi olacağı düşünülmüştür. NaD2EHPA kullanılması durumunda organik reaktif içerisine alınmış kobalt ve nikelin Co(HA₂)₂ ve Ni(HA₂)₂ şeklinde oluşumlar yaptığı görülmüştür. Ekstraksiyon mekanizması aşağıda verilmiştir (Devi vd., 1998; Sahu vd., 2004).



Organik reaktif içerisindeki sodyum iyonları aşağıdaki eşitliğe göre kobalt iyonları ile yer değiştirmektedir:

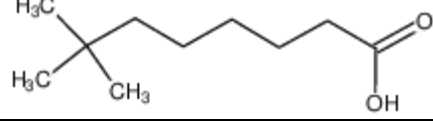


Sodyum iyonları yer değiştirdikten sonra aşağıdaki reaksiyona göre kobalt ekstraksiyonu meydana gelmektedir. Bu reaksiyona eğrilerin analiz edilmesinde sonra ulaşılmıştır (Devi vd., 1994).



Vesatic 10 (neodecanoic acid)'nin çalışma pH aralığı genellikle 4 ile 8 arasındadır. Metallerin ekstraksiyon sırası metal iyonlarının hidroliz sabitlerinin sırasıyla aynı sıradadır. Tablo 2.9'de Vesatic 10'nin yapısal görünümü verilmiştir. Nikel ve kobalt ayırımıyla ilgili olarak, Ni⁺² katyonları Co⁺² katyonlarına kıyasla çok azda olsa düşük pH değerlerinde ekstraksiyonu sağlanmaktadır. Versatic 10 nikel ve kobalt ile CoA₂2HA ve NiA₂4HA şeklinde kompleksler oluşturmaktadır (Preston, 1985; Tsakiridis ve Agatzini, 2004).

Tablo 2.9. Versatic 10 yapısal görünümü.

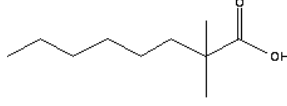
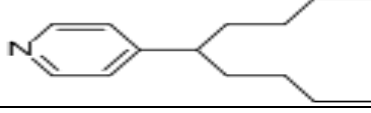
Organik	Yapı
Versatic 10	

Versatic 10 organik reaktifi ve seyreltici olarak ksilen (xylene) kullanılarak gerçekleştirilen solvent ekstraksiyon çalışmalarında iki değerlikli metal katyonlarının tek bir aşamada organik faza alınış sırası şu şekilde olduğu belirlenmiştir: $Ni^{+2} > Co^{+2} > Ca^{+2} > Mg^{+2}$. pH_{50} değeri Ni için 6,34, Co için 6,55, Ca için 7,42, Mg için 8,11 olarak bulunmuştur (Preston, 1985). Co(II) ve Ni(II)'nin magnezyum ve kalsiyum bulunan çözeltiden eş zamanlı olarak organik faza alınması ve magnezyum ve kalsiyumun atık çözeltide bırakılması çalışmasının iyi sonuçlar verdiği ve temizleme ve sentetik kobalt çözeltisi ile sıyırma işleminden sonra Cyanex 272 kullanılarak Ni(II) ve Co(II) birbirinden ayrıldığı belirlenmiştir (Tsakiridis ve Agatzini, 2004).

2.4.2. Sinerjik Solvent Ekstraksiyon

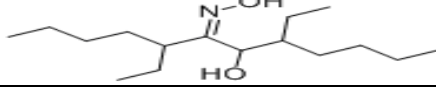
Solvent ekstraksiyon esnasında değerli metal katyonlarının liç çözeltisinden organik faza alınması en az iki farklı organik reaktif karışımı ile gerçekleştiriliyorsa buna birlikte çalışan (synergistic) solvent ekstraksiyon (SSX) yöntemi denilir (Ritcey, 2006). SSX çalışmaları temel (base) metaller üzerinde nonylnaphthelene sülfonik asit (DNNSA) ve pyridinecarboxylates kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Metallerlerin kazanım sırası 3-pyridinecarboxylates kullanılmasıyla $Cu > Ni > Co > Ca > Zn > Al > Fe(III) > Mg$ ve 2 veya 4-pyridine carboxylates kullanılması durumunda $Cu > Ni > Co > Zn > Al > Fe(III) > Ca > Mg$ olduğu belirlenmiştir (Preston ve Preez, 1998). Nikel metal katyonlarının manganez, magnezyum ve kalsiyumun katyonları ile beraber liç çözeltisi içerisinde bulunması durumunda Versatic 10 veya Neodecanoic acid (Exxon) gibi üçüncü dereceden karboksilik asitlerin sinerjik (synergist) olarak kullanılması pH'ya bağlı olarak değişen ekstraksiyon izoterm eğrilerinde önemli derecede düşük pH değerlerine doğru kaydırma (synergistic shift) meydana getirirken kalsiyum ekstraksiyonunun için az miktarda bir ters yönde yüksek pH değerlerine doğru kaydırma (antagonistic shift) meydana getirdiği tespit edilmiştir. Bu sistem içerisinde pH_{50} değerine bağlı olarak metal katyonlarının çözeltiden kazanılma sırası $Cu (pH_{50}: 3,42) > Ni (pH_{50}: 5,08) > Zn (pH_{50}: 5,58) > Co (pH_{50}: 5,73) > Mn (pH_{50}: 6,62) > Ca (pH_{50}: 7,48) > Mg (pH_{50}: 8,25)$ şeklinde olmuştur (Du Preez ve Preston, 2004). Bu verilen metal ekstraksiyon sırası Versatic 10 ve 4-nonylpyridine ile aynı sırada olduğu belirlenmiştir. Buna bağlı olarak değerli metaller pH kontrolüne bağlı olarak (Co, Ni, Cu, Zn) ve (Mn, Mg, Ca) olmak üzere iki gruba ayrılabilceği düşünülmüştür (Preston ve Du Preez, 2000). Tablo 2.10'de neodecanoic asit ve 4-nonylpyridine'in yapısal görünümü verilmiştir.

Tablo 2.10. Neodecanoic asit ve 4-nonylpyridin yapısal görünümü.

Organik	Yapı
neodecanoic acid	
4-nonylpyridine	

LIX 63 alifatik (aliphatic) alpha-hydroxyoximine aktif bileşeni 5,8-diethyl-7-hydroxydodocen-6-one oxime'dir. Tablo 2.11'de LIX 63'ün yapısal görünümü verilmiştir. Bu organik reaktif SSX çalışmalarında bakır, nikel ve kobaltın ekstraksiyonu için geliştirilmiştir. Nikel ve kobaltın SSX yöntemiyle sülfat liç çözeltilisinden Versatic 10 ve LIX 63 kullanılmasıyla gerçekleştirilmiş çalışmalar bulunmaktadır. Bu iki organik reaktifin karıştırılmasıyla nikel, kobalt, bakır, çinko ve manganezde önemli derecede bir kaydırma (synergistic shift) meydana getirirken magnezyum ve kalsiyum için ters yönde bir kaydırma (antagonistic shift) meydana getirdiği belirlenmiştir. Bu sistem içerisinde kobalt, bakır, çinko ve manganezin ekstraksiyon ve yüklü organik reaktiften sıyırma hızları oldukça hızlı iken nikel ekstraksiyon ve sıyırma hızı yavaş olduğu görülmüştür. Bu sistem içerisinde kobalt için LIX 63 organik ekstraksiyon reaktifi olarak davranış gösterirken kobalt ekstraksiyonu için Versatic 10 yardımcı bir organik (synergistic) davranışı sağladığı belirlenmiştir. Bu sistem içerisinde LIX 63 derişimi 0,3 M'dan az olduğu durumlarda ekstraksiyon sırası is Cu> Ni> Co> Zn> Mn biçiminde iken 0,5 M Versatic 10 ve 0,35 M LIX 63 kullanılması durumunda ekstraksiyon sırası Cu> Co> Ni> Zn> Mn olarak değiştiği görülmüştür (Cheng, 2006).

Tablo 2.11. LIX 63 yapısal görünümü.

Organik	Yapı
LIX 63	

Nikel ve kobaltın SSX yöntemi kullanılarak sülfat liç çözeltilisinden kazanılması 4PC (n-decyl-4-pyridinecarboxylate ester) ve Versatic 10 karışımının Shellsol D70 seyreltici içerisinde kullanılması ile gerçekleştirildiği literatürde görülmüştür. Burada en iyi ekstraksiyon sonuçları 0,5 M Versatic 10 ve 1 M 4PC'nin beraber kullanılmasıyla elde edilmiştir. Nikel ve kobaltın yüklü organik faz içerisinde ayırma işlemi oldukça hızlı olur iken manganez ayırma hızı oldukça yavaş olduğu belirlenmiştir. 0.5 M Versatic 10, 0,45 M LIX 63 ve 1 M TBP (tributylphosphate) kullanımı 0,5 M Versatic 10 ve 1 M 4PC kullanımına kıyasla manganez, kalsiyum için daha iyi bir ekstraksiyon, temizleme ve ayırma sağladığı belirlenmiştir (Cheng vd., 2010a; Cheng vd., 2010b).

LIX 1104, LIX 1104SM ve LIX 1104 and Versatic 10 karışımlarının liç çözeltilerinden nikel ve kobalt ekstraksiyonu ve ayırımı için kullanıldığı bilinmektedir. Liç çözeltileri içerisinde Co, Ni, Zn, Mg, Mn, Ca metal katyonlarının bulunması durumunda LIX 1104 Zn, Co ve Ni için oldukça iyi bir seçimli ayırım sağladığı görülmüştür. pH_{50} değerleri göz önüne alındığında Zn ile Mn arasında 2,2 pH farkı, Co ile Mn arasında 1,9 pH farkı ve Ni ile Mn arasında 1,8 pH farkı olduğu bulunmuştur. Bununla kıyaslandığında LIX 1104SM kullanılması durumunda pH_{50} değeri göz önüne alındığında pH farkı 2 değerinin üzerine çıkmış ve böylece değerli metallere Mn, Mg ve Ca'dan ayrılması kolay hale gelmiştir. Hem LIX 1104 hem de LIX 1104SM kullanılması durumunda her iki organik reaktif için ekstraksiyon sırası şu şekilde olmuştur: Cu > Zn > Ni~Co >> Mn >> Mg~Ca. LIX 1104 ve LIX 1104SM sistemleri ekstraksiyon yoluyla Fe/Cu/Zn/Co/Ni'nin Mn/Mg/Ca'dan kazanılmasını ve Zn/Co/Ni'nin Fe/Cu'dan seçimli olarak sıyırma yöntemiyle ayrılabilmesini sağlayacak önemli birer organik reaktif olduğu belirlenmiştir (Zhang vd., 2012).

Sülfat liç çözeltilerinden Cyanex 272 ve Versatic 10 karışımları kullanılarak nikel, kobalt, çinko, bakır, magnezyum, kalsiyum ve manganezin seçimli olarak ayrılması için yapılan bir başka çalışmada %20 oranında Cyanex 272 $pH \sim 3,9$ 'da çinko, bakır, manganez ve kobalt seçimli olarak ayrılmıştır. Kalsiyum ve magnezyumun sülfat liç çözeltilerinden Cyanex 272 kullanılması durumunda organik faz içerisine alınmayıp atık çözeltide kaldığı görülmüştür. Atık çözeltide kalan kalsiyum ve magnezyumun Cyanex 272 ve Versatic 10'nin beraber kullanılmasıyla $pH 5,1$ değerinde nikelden ayrılabilmesi belirlenmiştir (Guimaraes vd., 2014). Sülfat liç çözeltilerinden Versatic 10 ve Acorga CLX 50 kullanılarak nikel ve kobaltın seçimli olarak ayrıldığı belirlenmiştir. Bu sistemde nikel ve kobalt manganez, magnezyum ve kalsiyumdan seçimli olarak kazanılmıştır. $pH 6,3$ değerinde %99'dan fazla bir nikel, kobalt ekstraksiyonu sağlanırken %80'den fazla manganez atık çözeltide bırakılmıştır. Bu sistemde herhangi bir üçüncül faz oluşumuna ve pislik (crud) oluşumu görülmemiş ve SSX için iyi bir sistem olduğu düşünülmüştür (Cheng vd., 2015).

3. GEREÇ VE YÖNTEM

Solvent ekstraksiyon deneyleri 150 mL beher içerisinde çözelti faz/organik faz oranı (A:O, 25 mL: 25 mL, 1:1) olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Beher sıcaklığı su banyosu içerisinde daldırılarak ve 5 dakika fazların istenilen sıcaklığına gelmesi beklenmiştir. Organik ve çözelti faz karışımı ISOLAB dijital bir mekanik karıştırıcı ile (pervane çapı 45 mm) karıştırılmıştır. Ortam sıcaklığı 40°C, karıştırma hızı 400 rpm ve karıştırma süresi 10 dakika olarak seçilmiştir. Çözelti faz pH ayarlaması için 5 M NaOH kullanılmıştır. Deney bitiminde çözelti faz ile organik fazın tamamen ayrılmasını (disengagement time) sağlamak için 5 dakika bekletilmiştir. Tam bir faz ayrımı gerçekleştiği görülünce bir şırınga yardımıyla çözelti fazdan 10 mL çekilmiştir. Çözeltinin pH değeri Hach HQ40D pH metreye bağlı IntelliCAL PHC 101 prob kullanılarak belirlenmiş ve kayıt altına alınmıştır. Tüm deneyler organik fazın ve çözelti fazın tek bir temasta karıştırılmasıyla elde edilmiştir. Çözelti faz ve organik faz karışımı 100 mL ayırma hunisi içerisine aktarılmıştır. 1 saat sonra ayırma hunisi içerisindeki çözelti faz organik fazdan ayrılmış ve 0.45 µm şırınga filtre kullanılarak 1/5 seyreltme faktöründe çözelti faz kimyasal analizi yapılmak üzere İzmir’de bulunan ve uluslararası tanınırlığı olan ALS Minerals tercih edilmiştir. Inductively Coupled Plasma (ICP-AES) kullanılarak kimyasal analiz sonuçları elde edilmiştir. Çalışmalar sonunda ekstraksiyon verimi aşağıdaki formül kullanılarak belirlenmiştir. Şekil 3.1’de solvent ekstraksiyon çalışmalarında kullanılan deney düzeneği verilmiştir (Kurşunoğlu vd., 2017). Deneysel çalışmalar sonrasında çözelti ve organik fazın ayırma hunisine alındığı Şekil 3.2’de verilmiştir.

$$\% E = \frac{[(C_1 \cdot V_1) - (C_2 \cdot V_2)]}{(C_1 \cdot V_1)} \cdot 100 \quad (3.1)$$

E: Ekstraksiyon verimi, %

C₁: Sentetik çözelti içerisindeki metal derişimi, mg/L

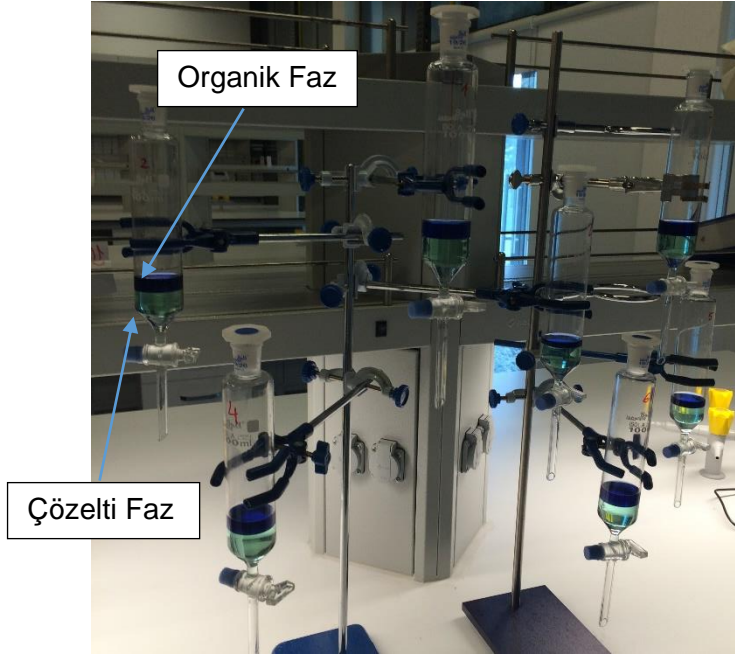
V₁: Sentetik çözeltinin hacmi, mL

C₂: Ekstraksiyon sonrası sentetik çözeltinin metal derişimi, mg/L

V₂: NaOH eklenmesiyle birlikte sentetik çözeltinin toplam hacmi, mL



Şekil 3.1. Solvent ekstraksiyon çalışma düzeneği.



Şekil 3.2. Organik ve çözelti fazlar.

Solvent ekstraksiyon deneysel çalışmalarında, Çaldağ Nikel pilot tesiste gerçekleştirilen atmosferik sülfürik asit liç işlemi sonrasında çözeltilere geçmiş olan metallerin demir çöktürme ünitesinde kireç taşı kullanılarak pH'nın yaklaşık olarak 4,5 değerine ayarlanmasından sonra elde edilen liç çözeltisine benzer sentetik bir çözelti hazırlanarak solvent ekstraksiyon çalışmaları gerçekleştirilecektir. Atmosferik asit liç ve kısmi çöktürme

işleminde sonra Çaldağ Nikel liç çözeltisi içerisinde bulunan metal konsantrasyon değerleri Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1. Çaldağ Nikel liç çözeltisinin metal konsantrasyon değerleri.

Element	Ni	Co	Mn	Ca	Mg
İçerik (mg/L)	4100	240	1600	530	8750

Solvent ekstraksiyon deneylerinde nikel sülfat (%99 saflıkta, NiSO₄.6H₂O, Merck), kobalt sülfat (%99 saflıkta, CoSO₄.7H₂O, Sigma Aldrich), mangan sülfat (%98 saflıkta, MnSO₄.H₂O, Merck), magnezyum sülfat (%99,5 saflıkta, MgSO₄.7H₂O, Merck), kalsiyum klorür (%99 saflıkta, CaCl₂.2H₂O, Merck) kullanılarak sentetik çözeltiler hazırlanmıştır. Çözeltilerin hazırlanması esnasında pH ayarlaması için sodyum hidroksit (%99 saflıkta, NaOH, Merck) ve sülfürik asit (%95-97 saflıkta, Merck) kullanılmıştır. Hazırlanan çözeltilerde bulunan safsızlıkların uzaklaştırılması için Whatman 1 filtre kâğıdı kullanılmıştır. Tüm solvent ekstraksiyon deneylerinde çözeltilerin hazırlanmasında deiyonize su kullanılmıştır. Tablo 3.2'de lateritik liç çözeltisini hazırlamak için gerekli kimyasal miktarının hesaplanması verilmiştir.

Tablo 3. 2. Lateritik liç çözeltisini hazırlamak için gerekli kimyasal miktarı.

pH: 4,5	Kütle ağırlığı g/mol	%Metal içeriği	PLS içeriği		%Kimyasal saflık	Gerekli kimyasal g/L
			g/L	mol/L		
	262,86	22,33	4,1000	0,0699	99,00	18,54
	281,10	20,97	0,2400	0,0041	99,00	1,15
	169,02	32,50	1,6000	0,0291	98,00	5,02
	246,48	9,86	8,7500	0,3600	99,50	89,18
	147,01	27,26	0,5300	0,0132	99,00	1,96

Hesaplamalar: %Metal İçeriği= 58,693/262,86; PLS (mol/L)=4,1/(262,86*0,2233); Gerekli Kimyasal (g/L)= 4,1/0,2233/0,99)

Solvent ekstraksiyon deneylerinde kullanılacak organik fazın hazırlanmasında Cyanex 272 (endüstriyel saflıkta, Rusya), Versatic 10 (endüstriyel saflıkta, Hollanda), D2EHPA/DEHPA (endüstriyel saflıkta, Obermeier-Almanya), düzenleyici olarak (modifier) TBP (≥%97 saflıkta, Sigma Aldrich) ve seyreltici olarak n-Hexan (analitik saflıkta, Merck) kullanılmıştır. Tüm reaktifler temin edildiği gibi kullanılmış ve saflıkları malzeme güvenlik föyünden (Material Safety Data Sheet-MSDS) alınmıştır. Hazırlanan organik çözeltilerde bulunan safsızlıkların uzaklaştırılması için Whatman 1PS faz ayırma filtre kâğıdı kullanılmıştır.

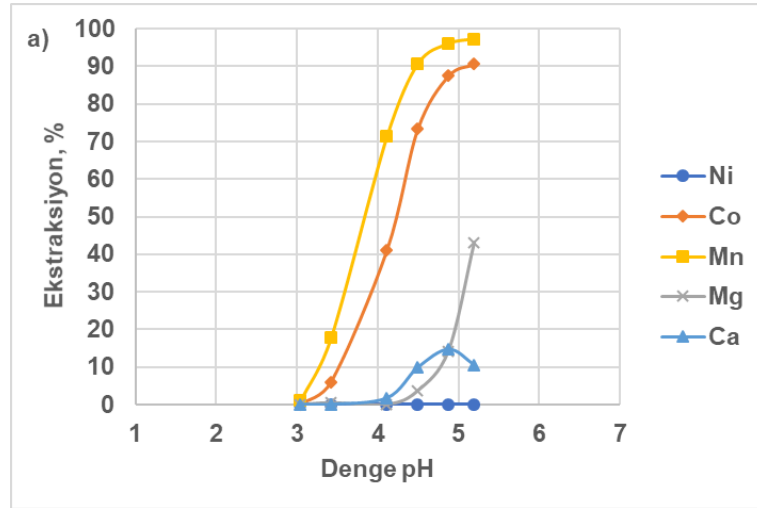
4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

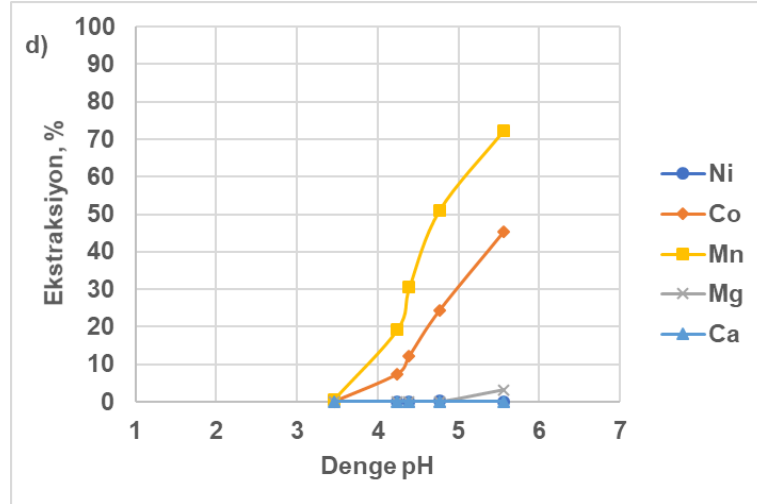
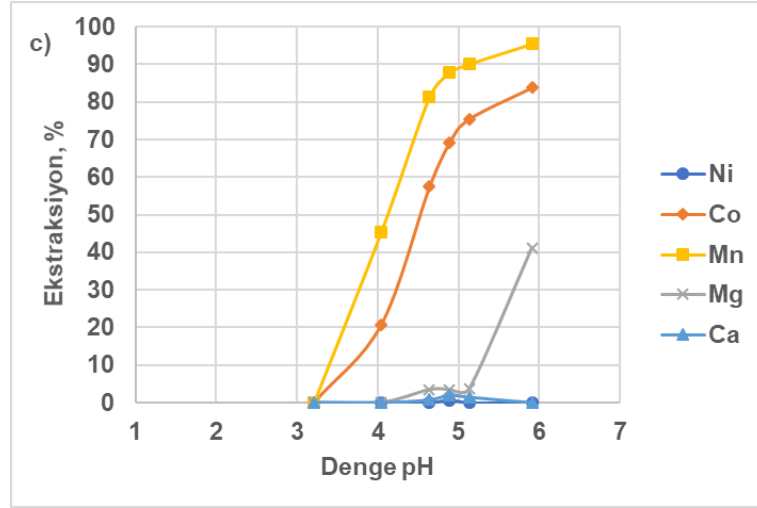
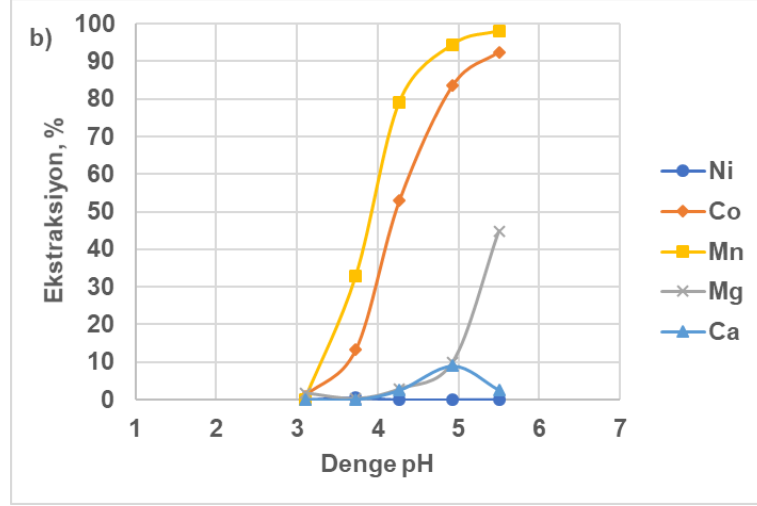
4.1. Direkt Solvent Ekstraksiyon Çalışmaları (DSX)

4.1.1. Birinci Kademe Solvent Ekstraksiyon Çalışmaları (CoSX Ünitesi)

Proje başlangıcında iki kademe ve sürekli olacak şekilde bir ekstraksiyon ünitesi düşünülerek deneysel çalışmalara başlanmıştır. Birinci ekstraksiyon ünitesinde Cyanex 272 kullanılarak kobalt ve manganez ekstraksiyonu yapılması hedeflenirken; nikel, magnezyum ve kalsiyumun çözültide kalması hedeflenmiştir.

Deneysel çalışmalardan sonra elde edilen ekstraksiyon değerleri Şekil 4.1'de verilmiştir. Şekillerden görüleceği üzere kobalt ekstraksiyonu %15 Cyanex 272+%5 TBP karışımı kullanılarak pH 5,5'de %92,5 değerlerine ulaşmıştır. Aynı zamanda manganezin büyük bir kısmı, magnezyum ve kalsiyum da bir miktar kobalt ile birlikte ekstrakte olmuş ve organik içerisinde yerini almıştır. Bu durum SX çalışmalarında istenmeyen bir husustur. Çünkü daha sonra gerçekleştirilecek scrubbing (temizleme) ve stripping (sıyırma) çalışmalarında manganez, magnezyum ve kalsiyum önemli bir safsızlıklar olarak çözültide kalacak ve kobaltdan uzaklaştırılması sorun olacaktır. Ancak çok bileşenli çözültülerden değerli metallerin SX ile ayrılmasında bu durum kaçınılmazdır.





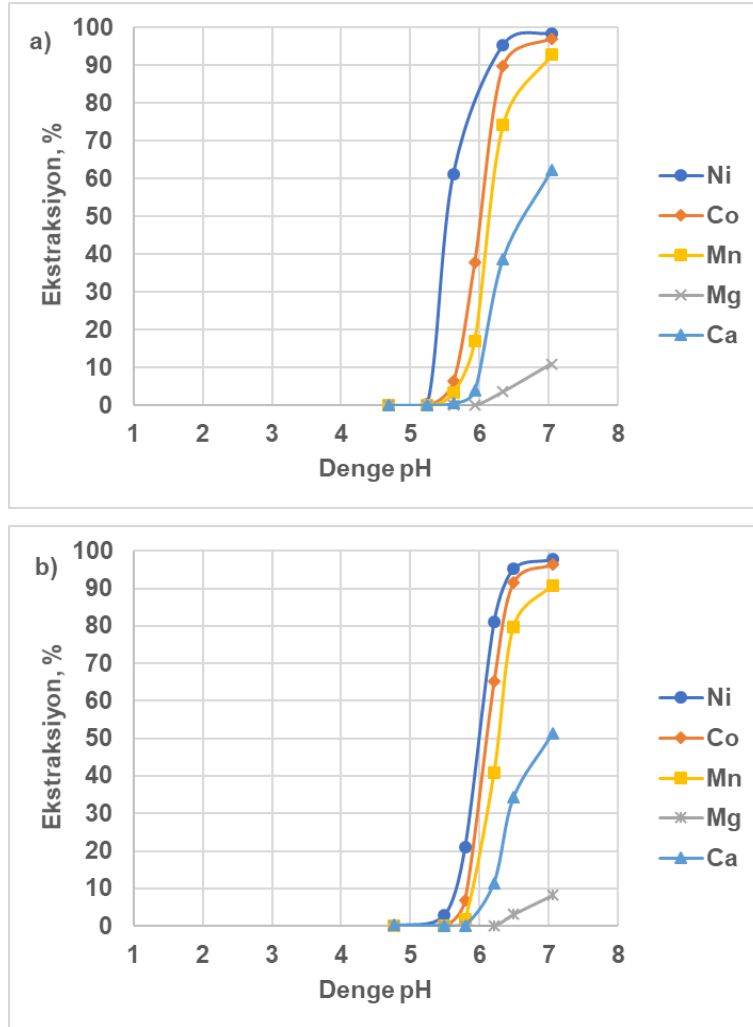
Şekil 4.1. Metallerin Cyanex 272 kullanarak ekstraksiyonu a) 20% Cyanex 272+5% TBP; b) 15% Cyanex 272+5% TBP; c) 10% Cyanex 272+5% TBP; d) 5% Cyanex 272+5% TBP; Sıcaklık=40°C; Aqua/Organic Oranı=1.

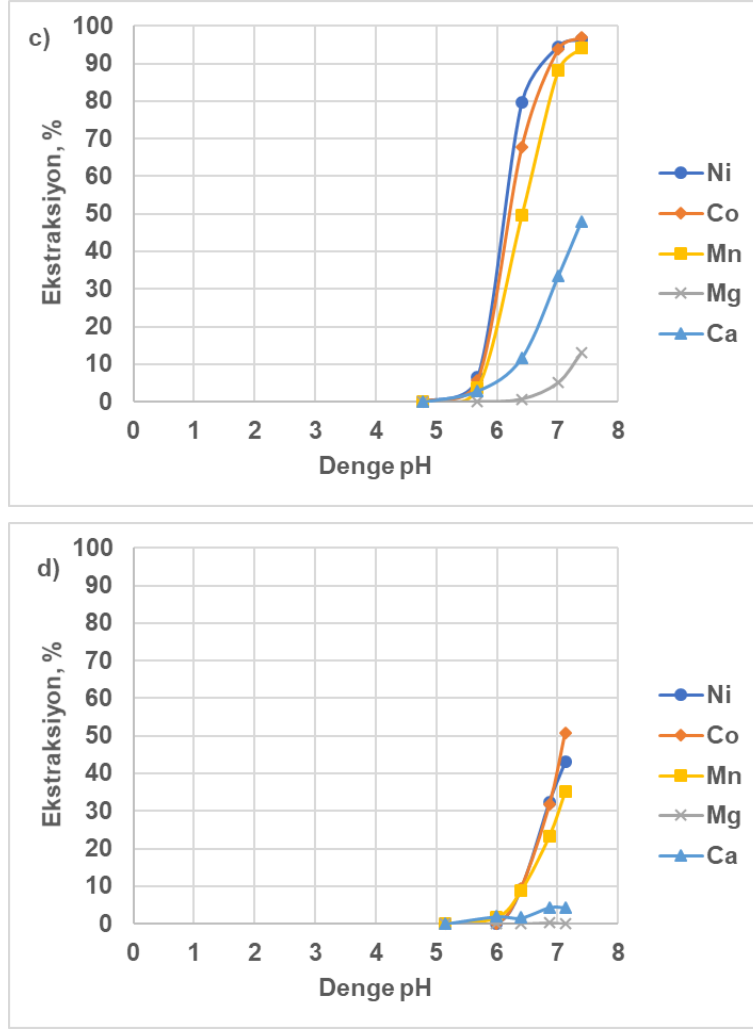
4.1.2. İkinci Kademe Solvent Ekstraksiyon Çalışmaları (NiSX Ünitesi)

Birinci kademe CoSX ünitesinde pH 5,5'den sonra organiğe geçmeyip atık çözeltilde kalan nikel, büyük orandaki kalsiyum ve magnezyumdan ve az miktarda kalan kobalt ve manganezden ekstrakte etmek için ikinci bir SX ünitesi düşünülmüştür. Tablo 4.1'de ikinci ekstraksiyon ünitesindeki çözeltinin metal konsantrasyon değerleri verilmiştir. Bu ünite de organik reaktif olarak Versatic 10 tercih edilmiş ve ekstraksiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalardan sonra elde edilen ekstraksiyon değerleri Şekil 4.2'de verilmiştir. Çizelge ve şekillerden görüleceği üzere nikel ekstraksiyonu %15 Versatic 10+%5 TBP karışımı kullanılarak pH 7,05'de %97,7 değerlerine ulaşmıştır.

Tablo 4.1. İkinci ekstraksiyon ünitesindeki çözeltinin metal konsantrasyon değerleri.

Element	Ni	Co	Mn	Ca	Mg
İçerik (mg/L)	4100	18	30	516	4830

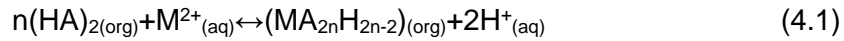




Şekil 4.2. Metallerin Versatic 10 kullanarak ekstraksiyonu a) 20% Versatic 10 +5% TBP; b) 15% Versatic 10+5% TBP; c) 10% Versatic 10 +5% TBP; d) 5% Versatic 10 +5% TBP; Sıcaklık=40°C; Aqua/Organic Oranı=1.

4.1.3. pH₅₀ ve Seçimlilik

İki değerlikli metallerin dimerleşmiş organofosforlu asit ile kazanımının genelleştirilmiş formülasyonu aşağıdaki gibi yazılabilir.



Burada, M: Ni²⁺, Co²⁺, Mn²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺'yi temsil etmektedir, (HA)₂: dimerik formda aktif Cyanex 272 içeriğini temsil etmekte ve (MA_{2n}H_{2n-2})_(org) metal organik kompleksi temsil etmektedir. Sıvı-sıvı sistem içerisinde denge sabiti aşağıdaki gibi yazılır.

$$K = \frac{(\text{MA}_{2n}\text{H}_{2n-2})_{(\text{org})} \cdot [\text{H}^{+}]^2_{(\text{aq})}}{[\text{HA}_2]_{(\text{org})} \cdot [\text{M}^{2+}]_{(\text{aq})}} \quad (4.2)$$

$$K=D^*([H^+]^2_{(aq)} / [HA_2]^{n_{(org)}}) \quad (4.3)$$

Burada, D denge anındaki organik faz içerisinde toplam M metalinin metal konsantrasyonunun çözelti içerisindeki toplam M metalinin metal konsantrasyonuna oranını gösteren metal dağılım faktörüdür.

Aynı değerlikteki iki metal için pH_{50} değerleri arasındaki fark ayırma derecesinin bir ölçütü olarak yazılabilir. Bu durumda pH_{50} değeri verilen eşitliğe göre denge sabitiyle ilişkisi aşağıdaki şekilde tanımlanır (Ritcey, 2006).

$$pH_{50} = -\log(K_M) + 2\log([RH_2]) / 2 \quad (4.4)$$

İki metal (M_1 ve M_2) arasında ayırma derecesi aynı zamanda iki metal arasındaki ayırma faktörü (β_{M_1/M_2}) aşağıda belirtilen eşitlik kullanılarak belirlenmektedir.

$$\beta_{M_1/M_2} = D_{M_1}/D_{M_2} = K_{M_1}/K_{M_2} \quad (4.5)$$

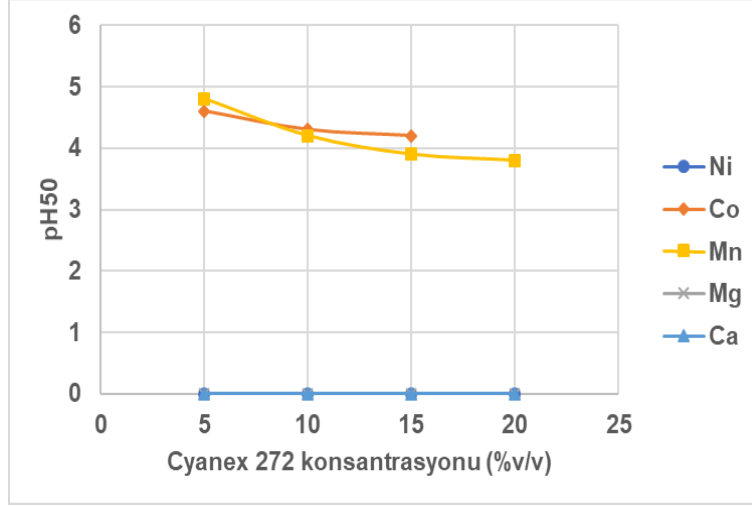
Tablo 4.2 ve 4.3'de Cyanex 272 ve Versatic 10 kullanılarak pH_{50} değeri organik faza yüklenmiş metalleri göstermektedir. Daha açık bir ifade ile örneğin pH 4,2'de Cyanex 272 kullanılması durumunda çözeltimiz içerisinde bulunan 240 mg/L Co'nun %50'si organik faza geçtiğini göstermektedir. pH 5,5'de Versatic 10 kullanılması durumunda çözeltimizde mevcut olan 4,100 mg/L Ni'nin %50'si organik faza yüklenmiş olduğunu göstermektedir. Şekil 4.3'den görüleceği üzere Cyanex 272 kullanılması durumunda $3,5 < pH_{50} < 5,0$ değerleri arasında Co ve Mn'den oluşan bir grup olduğu belirlenmiştir. Şekil 4.4'de Versatic 10 kullanılması durumunda $5,5 < pH_{50} < 6,5$ arasında Ni, Co ve Mn'den oluşan bir grubun $6,5 < pH_{50} < 7,2$ arasında Ca'dan oluşan bir grubun olduğu görülmüştür.

Tablo 4.2. Cyanex 272 kullanılarak pH_{50} değerinde ekstrakte olan metaller.

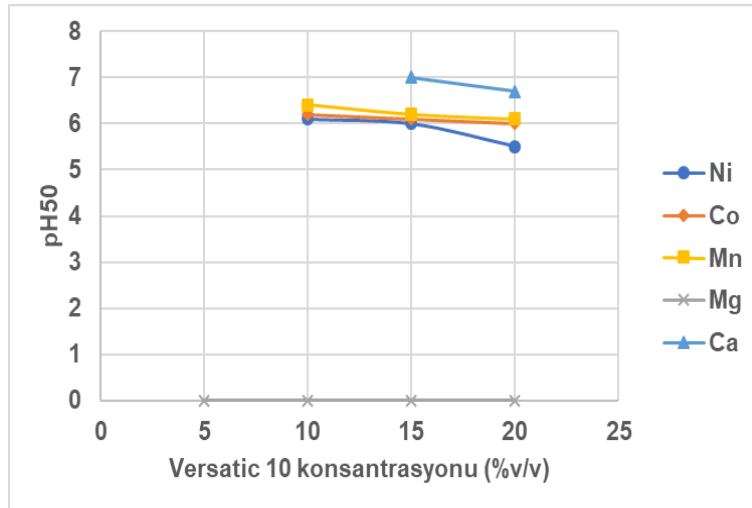
Cyanex 272 konsantrasyonu (%v/v)	Ni	Co	Mn	Ca	Mg
5	0	0	4,8	0	0
10	0	4,6	4,2	0	0
15	0	4,3	3,9	0	0
20	0	4,2	3,8	0	0

Tablo 4.3. Versatic 10 kullanılarak pH₅₀ değerinde ekstrakte olan metaller.

Versatic 10 konsantrasyonu (%v/v)	Ni	Co	Mn	Ca	Mg
5	0	0	0	0	0
10	6,1	6,2	6,4	0	0
15	6,0	6,1	6,2	7,0	0
20	5,5	6,0	6,1	6,7	0



Şekil 4.3. pH₅₀ değerine karşılık Cyanex 272 konsantrasyonu.



Şekil 4.4. pH₅₀ değerine karşılık Versatic 10 konsantrasyonu.

Tablo 4.4'de farklı Cyanex 272 konsantrasyon ve pH değerlerinde Co-Mn için dağılım katsayısı ve ayırma faktörleri verilmiştir. Elde edilen $\beta_{Co/Mn} = D_{Co}/D_{Mn}$ değerlerine göre tüm pH değerlerinde Co-Mn ayırma faktörleri birbirine oldukça yakındır. Dolayısıyla Tablo 4.4'de verilen tüm pH ve Cyanex 272 konsantrasyon değerlerinde Co-Mn ayırımı zordur. Tablo 4.5'de farklı Cyanex 272 konsantrasyon ve pH değerlerinde Co-Mg için dağılım katsayısı ve

ayırma faktörleri verilmiştir. En büyük $\beta_{Co/Mg}=D_{Co}/D_{Mg}$ ayırma faktörü pH 4,11'de %20 Cyanex 272+%5 TBP kullanımıyla elde edilen 996,1 değeridir. pH 4,11'de %41,1 Co ekstraksiyonu olurken %0,5 Mg ekstraksiyonu gerçekleşmiştir. Bunun anlamı Co'nun Mg'den ayrımı için 3 kademe ekstraksiyon işlemine gerek duyulduğudur. pH 4,11 değerinde gerçekleştirilecek 3 kademe ekstraksiyon sonrasında Co-Mg arasında yaklaşık %98,5 seçimlilik elde edilecektir. Tablo 4.6'da farklı Cyanex 272 konsantrasyon ve pH değerlerinde Co-Ca için dağılım katsayısı ve ayırma faktörleri verilmiştir. En büyük $\beta_{Co/Ca}=D_{Co}/D_{Ca}$ ayırma faktörü pH 5,50'de %15 Cyanex 272+%5 TBP kullanımıyla elde edilen 462 değeridir. pH 5,50'de %92,5 Co ekstraksiyonu olurken %2,6 Ca ekstraksiyonu gerçekleşmiştir. Co'nun Ca'dan ayrımı için 2 kademe ekstraksiyon işlemine gerekmektedir. pH 5,50 değerinde gerçekleştirilecek 2 kademe ekstraksiyon sonrasında Co-Ca arasında yaklaşık %94,8 seçimlilik elde edilecektir.

Tablo 4.4. Farklı Cyanex 272 konsantrasyon ve pH değerlerinde Co-Mn için dağılım katsayısı ve ayırma faktörleri.

Cyanex 272	pH	D_{Co}	D_{Mn}	$\beta_{Co/Mn}=D_{Co}/D_{Mn}$
	4,24	0,08	0,24	0,3
	4,39	0,14	0,44	0,3
	4,76	0,32	1,04	0,3
5	5,56	0,83	2,62	0,3
	4,04	0,26	0,83	0,3
	4,64	1,35	4,38	0,3
	4,89	2,25	7,20	0,3
	5,13	3,08	9,10	0,3
10	5,91	5,21	21,22	0,3
	3,73	0,15	0,49	0,3
	4,27	1,12	3,81	0,3
	4,93	5,10	17,18	0,3
15	5,50	12,33	51,63	0,2
	3,42	0,06	0,22	0,3
	4,11	0,70	2,48	0,3
	4,49	2,75	9,64	0,3
	4,87	7,0	24,0	0,3
20	5,19	9,75	36,04	0,3

Tablo 4.5. Farklı Cyanex 272 konsantrasyon ve pH değerlerinde Co-Mg için dağılım katsayısı ve ayırma faktörleri.

Cyanex 272	pH	D _{Co}	D _{Mg}	$\beta_{Co/Mg}=D_{Co}/D_{Mg}$
5	5,56	0,83	0,03	25,2
	4,64	1,35	0,04	38,4
	4,89	2,25	0,04	63,8
	5,13	3,08	0,04	82,5
10	5,91	5,21	0,70	7,4
	3,10	0,01	0,02	0,50
	3,73	0,15	0,00	75,9
	4,27	1,12	0,03	39
	4,93	5,10	0,11	45,9
15	5,50	12,33	0,81	15,2
	3,42	0,06	0,01	12,7
	4,11	0,70	0,00	996,1
	4,49	2,75	0,04	71,5
	4,87	7,0	0,17	42,0
20	5,19	9,75	0,76	12,9

Tablo 4.6. Farklı Cyanex 272 konsantrasyon ve pH değerlerinde Co-Ca için dağılım katsayısı ve ayırma faktörleri.

Cyanex 272	pH	D _{Co}	D _{Ca}	$\beta_{Co/Ca}=D_{Co}/D_{Ca}$
	4,64	1,35	0,01	167,8
	4,89	2,25	0,02	104,7
10	5,13	3,08	0,02	202,4
	4,27	1,12	0,03	53,8
	4,93	5,10	0,10	51,5
15	5,50	12,33	0,03	462
	4,11	0,70	0,02	40,3
	4,49	2,75	0,11	25,0
	4,87	7,0	0,17	40,3
20	5,19	9,75	0,12	82,3

Tablo 4.7'de farklı Versatic 10 konsantrasyon ve pH değerlerinde Ni-Co için dağılım katsayısı ve ayırma faktörleri değerleri verilmiştir. En büyük $\beta_{Ni/Co}=D_{Ni}/D_{Co}$ ayırma faktörü pH 5,62'de %20 Versatic 10+%5 TBP kullanımıyla elde edilen 23,2 değeridir. pH 5,62'de %61,3

Ni ekstraksiyonu olurken %6,4 Co ekstraksiyonu gerçekleşmiştir. Ni'nin Co'dan ayrımı için 2 kademe ekstraksiyon işlemine gerek duyulmaktadır. pH 5,62 değerinde gerçekleştirilecek 2 kademe ekstraksiyon sonrasında Ni-Co arasında yaklaşık %87,2 seçimlilik elde edilecektir.

Tablo 4.7. Farklı Versatic 10 konsantrasyon ve pH değerlerinde Ni-Co için dağılım katsayısı ve ayırma faktörleri.

Versatic 10	pH	D_{Ni}	D_{Co}	$\beta_{Ni/Co} = D_{Ni}/D_{Co}$
	6,40	0,10	0,10	1,0
	6,87	0,48	0,46	1,0
5	7,13	0,75	1,03	0,7
	5,68	0,07	0,06	0,3
	6,41	3,90	2,11	0,3
	7,01	17,18	15,13	0,3
10	7,39	26,78	31,26	0,3
	5,79	0,26	0,07	3,6
	6,21	4,29	1,87	2,3
	6,49	19,83	10,76	1,8
15	7,05	42,48	27,57	1,5
	5,62	1,58	0,07	23,2
	6,34	20,28	8,69	2,3
20	7,04	65,67	33,48	2,0

Tablo 4.8'de farklı Versatic 10 konsantrasyon ve pH değerlerinde Ni-Mn için dağılım katsayısı ve ayırma faktörleri verilmiştir. En büyük $\beta_{Ni/Mn} = D_{Ni}/D_{Mn}$ ayırma faktörü pH 5,62'de %20 Versatic 10+%5 TBP kullanımıyla elde edilen 45 değeridir. pH 5,62'de %61,3 Ni ekstraksiyonu olurken %3,4 Mn ekstraksiyonu gerçekleşmiştir. Ni'nin Mn'den ayrımı için 2 kademe ekstraksiyon işlemine gerek duyulmaktadır. pH 5,62 değerinde gerçekleştirilecek 2 kademe ekstraksiyon sonrasında Ni-Mn arasında yaklaşık %93,2 seçimlilik elde edilecektir.

Tablo 4.8. Farklı Versatic 10 konsantrasyon ve pH değerlerinde Ni-Mn için dağılım katsayısı ve ayırma faktörleri.

Versatic 10	pH	D_{Ni}	D_{Mn}	$\beta_{Ni/Mn}=D_{Ni}/D_{Mn}$
	6,40	0,10	0,10	1,1
	6,87	0,48	0,31	1,6
5	7,13	0,75	0,54	1,4
	5,68	0,07	0,04	1,9
	6,41	3,90	0,98	4,0
	7,01	17,18	7,40	2,3
10	7,39	26,78	15,95	1,7
	5,79	0,26	0,02	14,4
	6,21	4,29	0,69	6,2
	6,49	19,83	3,93	5,1
15	7,05	42,48	9,87	4,3
	5,62	1,58	0,04	45,0
	6,34	20,28	2,86	7,1
20	7,04	65,67	12,70	5,2

Tablo 4.9'da farklı Versatic 10 konsantrasyon ve pH değerlerinde Ni-Mg için dağılım katsayısı ve ayırma faktörleri verilmiştir. En büyük $\beta_{Ni/Mg}=D_{Ni}/D_{Mg}$ ayırma faktörü pH 6,49'da %15 Versatic 10+%5 TBP kullanımıyla elde edilen 641,3 değeridir. pH 6,49'da %95,2 Ni ekstraksiyonu olurken %3 Mg ekstraksiyonu gerçekleşmiştir. Ni'nin Mg'den ayrımı için 2 kademe ekstraksiyon işlemine gerek duyulmaktadır. pH 6,49 değerinde gerçekleştirilecek 2 kademe ekstraksiyon sonrasında Ni-Mg arasında yaklaşık %94 seçicilik elde edilecektir.

Tablo 4.9. Farklı Versatic 10 konsantrasyon ve pH değerlerinde Ni-Mg için dağılım katsayısı ve ayırma faktörleri.

Versatic 10	pH	D_{Ni}	D_{Mg}	$\beta_{Ni/Mg}=D_{Ni}/D_{Mg}$
5	6,87	0,48	0,00	239,2
	6,41	3,90	0,98	553,5
	7,01	17,18	0,01	319,7
10	7,39	26,78	0,15	179,2
	6,49	19,83	0,03	641,3
15	7,05	42,48	0,09	475,5
	6,34	20,28	0,04	543
20	7,04	65,67	0,12	536,8

Tablo 4.10'da farklı Versatic 10 konsantrasyon ve pH değerlerinde Ni-Ca için dağılım katsayısı ve ayırma faktörleri verilmiştir. En büyük $\beta_{Ni/Ca}=D_{Ni}/D_{Ca}$ ayırma faktörü pH 6,49'de %20 Versatic 10+%5 TBP kullanımıyla elde edilen 315,2 değeridir. pH 5,62'de %61,3 Ni ekstraksiyonu olurken %0,5 Ca ekstraksiyonu gerçekleşmiştir. pH 5,62 değerinde gerçekleştirilecek 2 kademe ekstraksiyon sonrasında nikel tamamıyla organik faza yüklenirken kalsiyumun nikel ile birlikte %1'i organik faza alınacaktır. Böylelikle Ni-Ca arasında yaklaşık %99 seçimlilik elde edilecektir.

Tablo 4.10. Farklı Versatic 10 konsantrasyon ve pH değerlerinde Ni-Ca için dağılım katsayısı ve ayırma faktörleri.

Versatic 10	pH	D_{Ni}	D_{Ca}	$\beta_{Ni/Ca}=D_{Ni}/D_{Ca}$
	6,40	0,10	0,02	6,2
	6,87	0,48	0,04	10,7
5	7,13	0,75	0,04	16,8
	5,68	0,07	0,03	2,3
	6,41	3,90	0,13	29,4
	7,01	17,18	0,50	34,3
10	7,39	26,78	0,92	29,2
	6,21	4,29	0,13	33,0
	6,49	19,83	0,52	38,2
15	7,05	42,48	1,05	40,5
	5,62	1,58	0,01	315,2
	6,34	20,28	0,63	32,0
20	7,04	65,67	1,65	39,9

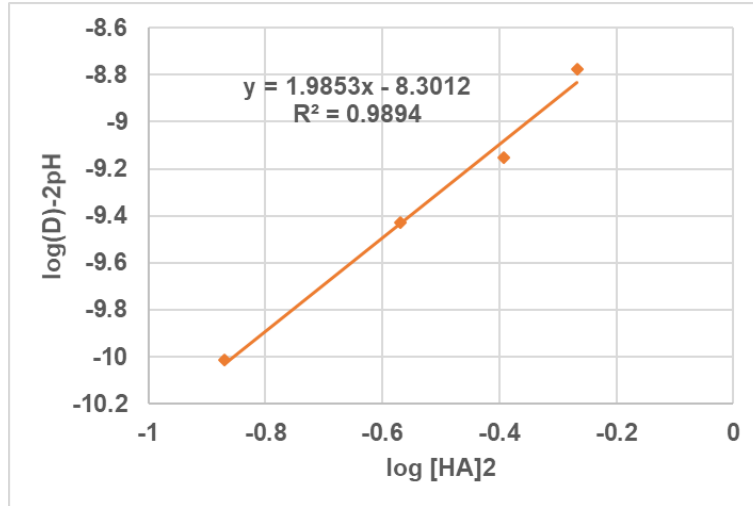
Tablo 4.11 ve 4.12'de Cyanex 272 ile ~pH 4,9'da kobalt ekstraksiyonu için $\log D-2pH$ karşılık $\log[(HA)_2]$, ve Versatic 10 ile ~pH 7'de nikel ekstraksiyonu için $\log D-2pH$ karşılık $\log[(HA)_2]$ göstermektedir. Şekil 4.5 ve 4.6'da $\log D - 2pH$ karşılık $\log[(HA)_2]$ "n" eğimli bir düz çizgi olmalıdır. Cyanex 272 kullanılması durumunda n değeri 1,9853 olarak belirlenmiştir. Bu durumda oluşan bileşik yapısı $Co(HA_2)_2$ şeklindedir. Bu durum (Tait, 1993) ve (Kurşunoğlu, vd., 2007)'nin bulduğu değerlerle uyumluluk sağladığı görülmektedir. Versatic 10 kullanılması durumunda kobalt değeri 3,0091 olarak belirlenmiştir. Bu durumda oluşan bileşik yapısı $CoA_2.4HA$ şeklindedir. Eğim değerinin 3 değerine yakın oluşu (Tsakiridis ve Agatzini, 2004) ve (Kurşunoğlu vd., 2017) değerleriyle uyumluluk sağladığı görülmüştür.

Tablo 4.11. Cyanex 272 ile ~pH 4,9'da kobalt ekstraksiyonu için logD-2pH karşılık log[(HA)₂].

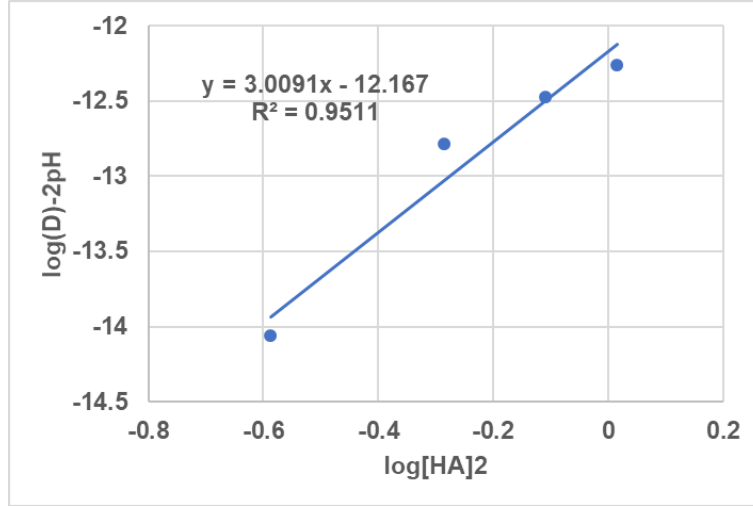
Cyanex 272, M	Cyanex 272,%	pH	Ni Eks.	log(D)-2pH for Co	log[(HA) ₂]
0,54	20	4,87	98,93	-8,77	-0,26
0,40	15	4,93	96,82	-9,15	-0,39
0,27	10	4,89	66,54	-9,42	-0,56
0,13	5	4,76	29,21	-10,01	-0,86

Tablo 4.12. Versatic 10 ile ~pH 7'de nikel ekstraksiyonu için logD-2pH karşılık log[(HA)₂].

Versatic 10, M	Versatic 10%	pH	Ni Eks.	log(D)-2pH for Ni	log[(HA) ₂]
1,03	20	7,04	98,5	-12,26	0,01
0,77	15	7,05	97,7	-12,47	-0,10
0,51	10	7,01	94,5	-12,78	-0,28
0,25	5	6,87	32,4	-14,05	-0,58



Şekil 4.5. Cyanex 272 ile ~pH 4,9'da kobalt ekstraksiyonu için logD-2pH karşılık log[(HA)₂].



Şekil 4.6. Versatic 10 ile ~pH 7'de nikel ekstraksiyonu için logD–2pH karşılık log[(HA)₂].

4.2. Sinerjik Solvent Ekstraksiyon Çalışmaları (SSX)

Yüklü liç çözeltisinden istenilen metal katyonlarının organik faza alınması en az iki veya daha fazla farklı organik çözeltinin belirli konsantrasyonlarda karışımı ile gerçekleştiriliyorsa buna sinerjik solvent ekstraksiyon (SSX) yöntemi denilir (Ritcey, 2006). SSX metal katyonları üzerinde nonylnaphthelene sülfonik asit (DNNSA) ve pyridinecarboxylates kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Metallerlerin kazanım sırası 3-pyridinecarboxylates kullanılmasıyla Cu> Ni> Co> Ca> Zn> Al> Fe(III)> Mg olarak bulunmuştur. 2 veya 4-pyridine carboxylates kullanılması durumunda ekstarksiyon-denge pH grafikleri çizilmesiyle elde edilen izoterm eğrilerin sıralamasının şu şekilde değiştiği Cu> Ni> Co> Zn> Al> Fe(III)> Ca> Mg belirlenmiştir (Preston ve Preez, 1998). Lateritik nikel cevherlerinin liç işlemi sonrasında nikel metal katyonlarının manganez, magnezyum ve kalsiyumun katyonları ile beraber liç çözeltisi içerisine alındığı bilinmektedir. Versatic 10 veya Neodecanoic acid (Exxon) gibi üçüncü dereceden karboksilik asitlerin sinerjik olarak kullanılması pH'ya bağlı olarak değişen ekstraksiyon izoterm eğrilerini düşük pH değerlerine doğru kaydıracağı (synergistic shift) belirlenmiştir. Bu üçüncü derece karboksilik asitlerin çözelti içerisinde bulunan kalsiyum izoterm eğrisini yüksek pH değerlerine doğru kaydıracağı (antagonistic shift) belirlenmiştir. Bu sistem içerisinde pH₅₀ (%50 ekstraksiyon elde edilen pH değeri) değerine bağlı olarak metal katyonlarının çözülden kazanılma sırası Cu (pH₅₀: 3,42)> Ni (pH₅₀: 5,08)> Zn (pH₅₀: 5,58)> Co (pH₅₀: 5,73)> Mn (pH₅₀: 6,62)> Ca (pH₅₀: 7,48)> Mg (pH₅₀: 8,25) şeklindedir (Du Preez ve Preston, 2004). Buna bağlı olarak değerli metaller pH kontrolüne bağlı olarak (Co, Ni, Cu, Zn) ve (Mn, Mg, Ca) olmak üzere iki guruba ayrılabilceği düşünülmüştür (Preston ve Du Preez, 2000).

Nikel ve kobalt katyonlarının SSX kullanılarak sentetik liç çözeltilerinden kazanılması 4PC (n-decyl-4-pyridinecarboxylate ester) ve Versatic 10 gerçekleştirildiği literatürde mevcuttur. Burada en iyi ekstraksiyon sonuçları 0.5 M Versatic 10 ve 1 M 4PC'nin beraber kullanılmasıyla elde edilmiştir. Nikel ve kobaltın yüklü organik faz içerisinde sıyırma işlemi oldukça hızlı olur iken manganez sıyırma hızı oldukça yavaş olduğu belirlenmiştir. 0.5 M Versatic 10, 0.45 M LIX 63 ve 1 M TBP kullanımı 0.5 M Versatic 10 ve 1 M 4PC kullanımına kıyasla manganez, kalsiyum için daha iyi bir ekstraksiyon, temizleme ve ayırma sağladığı bulunmuştur (Cheng vd., 2010a; Cheng vd., 2010b).

Laterit liç çözeltilerinden Versatic 10 ve Acorga CLX 50 kullanılarak nikel ve kobaltın seçimli olarak ayrıldığı görülmüştür. Bu ikili organik sistemde nikel ve kobalt; manganez, magnezyum ve kalsiyumdan seçimli olarak kazanılmıştır. pH 6,3 değerinde %99'dan fazla bir nikel, kobalt ekstraksiyonu sağlanırken %80'den fazla manganez atık çözeltide bırakılmıştır. Bu sistemde herhangi bir üçüncül faz oluşumuna ve pislik (crud formation) oluşumu görülmemiş ve SSX için iyi bir sistem olduğu belirlenmiştir (Cheng vd., 2015).

Laterit liç çözeltilerinden ticari buluna bilirliği diğerlerine nazaran kolay olan Cyanex 272 ve Versatic 10 karışımları kullanılarak nikel, kobalt, çinko, bakır, magnezyum, kalsiyum ve manganezin seçimli olarak ayrılması için yapılan bir başka çalışmada %20 oranında Cyanex 272 pH~3,9'da çinko, bakır, manganez ve kobalt seçimli olarak ayrılmıştır. Kalsiyum ve magnezyumun liç çözeltilerinden Cyanex 272 kullanılması durumunda organik faz içerisine alınmayıp atık çözeltide kaldığı görülmüştür. Atık çözeltide kalan kalsiyum ve magnezyumun ikinci ekstraksiyon ünitesinde Cyanex 272 ve Versatic 10'nin beraber kullanılmasıyla pH 5,1 değerinde nikelden ayrılabilceği belirlenmiştir (Guimaraes vd., 2014).

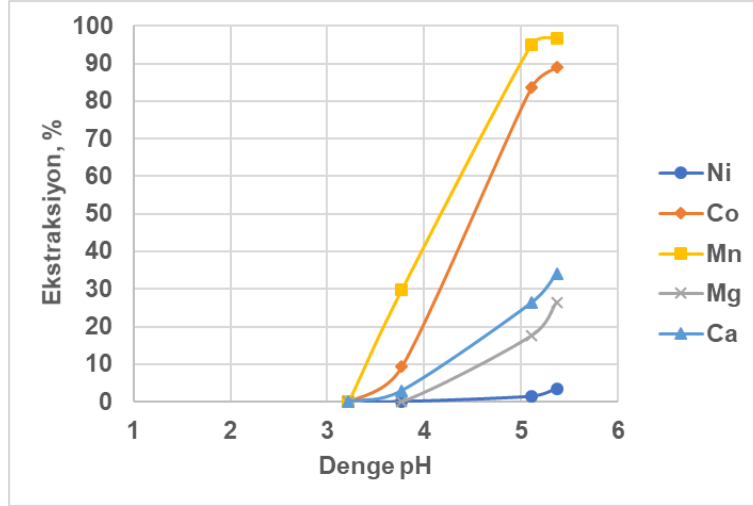
Bu projedeki SSX çalışmalarına Tablo 3.1'de verilen başlangıç konsantrasyonunda sülfat tuzlarından sentetik çözeltiler hazırlanarak başlanmıştır. Çalışmalarda Cyanex 272, Versatic 10, (D2EHPA/DEHPA) karışımları kullanılarak yürütülmüştür. Genellikle lateritik cevherlerin liç sonrasında elde edilen yüklü çözeltilere uygulanan solvent ekstraksiyon iki kademe gerçekleştirilmektedir. Bunlardan birincisi CoSX ünitesi diğeride NiSX ünitesidir. Üçüncü bir ilave SX ünitesi endüstriyel uygulamalarda maliyeti arttıracığı ve prosesin kontrolünü zorlaştıracığından uygulaması bulunmamaktadır. SSX çalışmalarının nedeni, bir önceki çalışmalarda elde ettiğimiz sonuçlar göz önüne alınarak proje sonunda ortaya çıkarmayı planladığımız iki kademe solvent ekstraksiyon ünitesinin birinci veya ikinci kademesinde SSX uygulayarak daha az miktarda manganez, magnezyum ve kalsiyum organik çözeltiye yüklenip yüklenemeyeceğini ortaya çıkarmaktır.

4.2.1. %15 Cyanex 272+%5 Versatic 10+%5 TPB SSX Sistemi

Tablo 4.13'de %15 Cyanex 272+%5 Versatic 10+%5 TPB kullanılarak gerçekleştirilen SSX sisteminin verileri bulunmaktadır. Bu sistemde kullanılarak kobaltı çözelti fazdan organik faza geçmesini ve nikel, magnezyum ve kalsiyum çözelti fazında kalması sağlamaktır. pH 5,37 değerinde %88,9 Co ekstraksiyonu ve %96,8 Mn ekstraksiyonu elde edilerek organik faza 213 mg/L Co ve 1548 mg/L Mn yüklenmiştir (Şekil 4.7). Şekil 4.1'de sunulan veriler ile kıyaslandığında bu SSX çalışmasında pH 5,37 değerinde magnezyum ekstraksiyon değerinde bir azalma olduğu görülürken kalsiyum ekstraksiyon değerinde bir artış olduğu belirlenmiştir. Şekil 4.1'de pH 4,9-5,2 civarlarında görülen bir metalin ekstraksiyon değerinin diğer metalin ekstraksiyon değerini geçerek diğerinin ekstraksiyonunu yavaşlatması (crowd out effect) bu SSX sisteminde görülmemiş ve magnezyum ve kalsiyum ekstraksiyon değerleri paralel olarak bir artış göstermiştir. Buradaki kalsiyum ekstraksiyon artışı (%34,1, 180 mg/L Ca organik faza yüklenen) solvent ekstraksiyon ünitesi içerisinde istenmeyen bir durumdur. Jips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) oluşumuna neden olarak mikser setler içerisinde pislik oluşumuna (crud formation) neden olur. Organik faza kobalt, manganez ve kalsiyum ile önemli miktarda magnezyum (%26,7, 2336 mg/L Mg organik faza yüklenen) yüklenmiştir. Bu durum solvent ekstraksiyon çalışmalarında çok bileşenli çözelti kullanılması durumunda kaçınılmazdır. Organik içerisinde bulunan Mg ve Ca deionize suyun pH değeri yaklaşık 5,0-5,5 civarlarına ayarlanıp temizleme ünitesinde yüklü organikten uzaklaştırılabileceği düşünülmektedir. Tablo 4.14'de %15 Cyanex 272+%5 Versatic 10+%5 TBP kullanılması durumunda ekstraksiyonu yapılan metallerin elde edilen pH_{50} değerleri verilmiştir. Tablo 4.15'de %15 Cyanex 272+%5 Versatic 10+%5 TBP kullanarak farklı pH değerlerinde Co-Ni, Co-Mn, Co-Mg, Co-Ca için dağılım katsayıları ve ayırma faktörleri verilmiştir. Bu sistemde en büyük ayırma faktörü $\beta_{\text{Co/Ni}} = D_{\text{Co}}/D_{\text{Ni}}$ arasında pH 5,11'de elde edilen 359 değeridir. pH 5,11'de %1,4 Ni ekstraksiyonu olurken %83,6 Co ekstraksiyonu gerçekleşmiştir. pH 5,62 değerinde gerçekleştirilecek 2 kademe ekstraksiyon sonrasında kobalt tamamıyla organik faza yüklenirken nikelin %2,8'i kobalt ile birlikte organik faza alınacaktır. Böylelikle Co-Ni arasında yaklaşık %97,2 seçimlilik elde edilecektir.

Tablo 4.13. %15 Cyanex 272+%5 Versatic 10+%5 TBP kullanılarak yapılan SSX sonuçları.

pH	Ca	Co	Mg	Mn	Ni
3,22	0	0	0	0	0
3,77	2,9	9,4	0	29,9	0
5,11	26,3	83,6	17,5	95,1	1,4
5,37	34,1	88,9	26,4	96,8	3,5



Şekil 4.7. Çözeltiden metal katyonlarının %15 Cyanex 272+%5 Versatic 10+%5 TBP kullanarak ekstraksiyonu (Şartlar: sıcaklık=40°C; aqua/organik oranı=1).

Tablo 4.14. %15 Cyanex 272+%5 Versatic 10+%5 TBP SSX sistemi için pH₅₀ değerleri.

	Ca	Co	Mg	Mn	Ni
pH ₅₀	0	4,6	0	4,2	0

Tablo 4.15. %15 Cyanex 272+%5 Versatic 10+%5 TBP kullanarak farklı pH değerlerinde Co-Ni, Co-Mn, Co-Mg, Co-Ca için dağılım katsayıları ve ayırma faktörleri.

%15 Cyanex 272+%5 Versatic 10+%5 TBP	pH	D _{Co}	D _{Mn}	$\beta_{Co/Mn}=D_{Co}/D_{Mn}$
	3,77	0,10	0,43	0,2
	5,11	5,10	19,41	0,3
	5,37	8,01	30,25	0,3
	pH	D _{Co}	D _{Ni}	$\beta_{Co/Ni}=D_{Co}/D_{Ni}$
	5,11	5,10	0,01	359
	5,37	8,01	0,04	220,8
	pH	D _{Co}	D _{Mg}	$\beta_{Co/Mg}=D_{Co}/D_{Mg}$
	5,11	5,10	0,21	24
	5,37	8,01	0,36	22,3
	pH	D _{Co}	D _{Ca}	$\beta_{Co/Ca}=D_{Co}/D_{Ca}$
	3,77	0,10	0,03	3,5
	5,11	5,10	0,36	14,3
	5,37	8,01	0,52	15,5

4.2.2. %15 Versatic 10+%5 Cyanex 272+%5 TPB SSX Sistemi

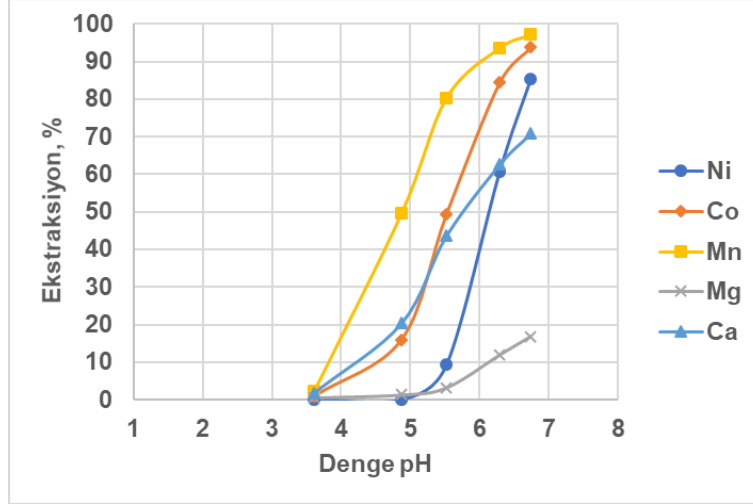
Tablo 4.16'de %15 Versatic 10+%5 Cyanex 272+%5 TPB kullanılarak gerçekleştirilen SSX sisteminin verileri bulunmaktadır. Bu sistemde eklenen %5 Cyanex 272'nin nikel, magnezyum ve kalsiyum ekstraksiyonunu azaltacağı düşünülerek gerçekleştirilmiştir. pH 6,74 değerinde %93,8 Co, %97,1 Mn, %85,4 Ni, %70,8 Ca ve %16,8 Mg ekstraksiyonu sağlanarak organik faza 225 mg/L Co, 1553 mg/L Mn, 3501 mg/L Ni, 375 mg/L Ca, 1470 mg/L Mg organik faza yüklenmiştir (Şekil 4.8). Uygulanan %15 Versatic 10+%5Cyanex 272+%5TPB sisteminde de Şekil 4.2'de sunulan Versatic 10+TPB sisteme benzer izoterm eğrileri verdiği belirlenmiştir. Bu sistemde iyi bir seçimlilik elde edilememiştir. Dolayısıyla projede uygulanacak ilk ve ikinci ekstraksiyon ünitesinde kullanılması uygun olmadığı düşünülmektedir. Tablo 4.17'de %15 Versatic 10+%5 Cyanex 272+%5 TBP kullanılması durumunda ekstraksiyonu yapılan metallerin elde edilen pH₅₀ değerleri verilmiştir. Tablo 4.18'de %15 Versatic 10+%5 Cyanex 272+%5 TBP kullanarak farklı pH değerlerinde Co-Ni, Co-Mn, Co-Mg, Co-Ca için dağılım katsayıları ve ayırma faktörleri verilmiştir. Bu sistemde en büyük ayırma faktörü $\beta_{Co/Mg} = D_{Co}/D_{Mg}$ arasında pH 6,74'de elde edilen 74,9 değeridir. pH 6,74'de %16,8 Mg ekstraksiyonu olurken %93,8 Co ekstraksiyonu gerçekleşmiştir. pH 6,74 değerinde gerçekleştirilecek 2 kademe ekstraksiyon sonrasında kobalt tamamıyla organik faza yüklenirken magnezyumun %33,6'sı kobalt ile birlikte organik faza alınacaktır. Böylelikle Co-Mg arasında yaklaşık %66,4 seçimlilik elde edilecektir.

Tablo 4.16. %15 Versatic 10+%5 Cyanex 272+%5 TBP kullanılarak yapılan SSX sonuçları.

pH	Ca	Co	Mg	Mn	Ni
3,61	1,8	0,9	0,5	2,3	0
4,87	20,3	16	1,3	49,6	0
5,52	43,6	49,4	3,2	80,3	9,3
6,29	62,6	84,5	11,9	93,6	60,8
6,74	70,8	93,8	16,8	97,1	85,4

Tablo 4.17. %15 Versatic 10+%5 Cyanex 272+%5 TBP SSX sistemi için pH₅₀ değerleri.

	Ca	Co	Mg	Mn	Ni
pH ₅₀	5,8	5,5	0	4,9	6,1



Şekil 4.8. Çözeltiden metal katyonlarının %15 Versatic 10+%5 Cyanex 272+%5 TBP kullanarak ekstraksiyonu (Şartlar: sıcaklık=40°C; aqua/organi k oranı=1).

Tablo 4.18. %15 Versatic 10+%5 Cyanex 272+%5 TBP kullanarak farklı pH değerlerinde Co-Ni, Co-Mn, Co-Mg, Co-Ca için dağılım katsayıları ve ayırma faktörleri.

%15 Versatic 10+%5 Cyanex 272+%5 TBP	pH	D _{Co}	D _{Ni}	$\beta_{Co/Ni}=D_{Co}/D_{Ni}$
	5,52	0,98	0,10	9,5
	6,29	5,45	1,55	3,5
	6,74	15,13	5,85	2,6
	pH	D _{Co}	D _{Mn}	$\beta_{Co/Mn}=D_{Co}/D_{Mn}$
	3,61	0,01	0,02	0,4
	4,87	0,19	0,98	0,2
	5,52	0,98	4,08	0,2
	6,29	5,45	14,63	0,4
	6,74	15,13	33,48	0,5
	pH	D _{Co}	D _{Ca}	$\beta_{Co/ Ca}=D_{Co}/D_{Ca}$
	3,61	0,01	0,02	0,5
	4,87	0,19	0,25	0,7
	5,52	0,98	0,77	1,3
	6,29	5,45	1,67	3,3
	6,74	15,13	2,42	6,2
	pH	D _{Co}	D _{Mg}	$\beta_{Co/Mg}=D_{Co}/D_{Mg}$
	3,61	0,01	0,01	1,8
	4,87	0,19	0,01	14,5
	5,52	0,98	0,03	29,5
6,29	5,45	0,14	40,4	
6,74	15,13	0,20	74,9	

4.2.3. %15 Cyanex 272+%5 Versatic 10+%5 DEHPA+%5 TBP ve %15 Cyanex 272+%5 DEHPA+%5 TBP SSX Sistemi

Tablo 4.19-4.20 ve Şekil 4.9-4.10'da %15 Cyanex 272+%5 Versatic 10+%5 DEHPA+%5 TBP ve %15 Cyanex 272+%5 DEHPA+%5 TBP kullanılarak yapılan SSX sisteminin verileri bulunmaktadır. Bu sistem DEHPA'nın manganez'i düşük pH (2,0-2,5) değerlerinde organik faza aldığı bilinmektedir. Ancak çözeltilerin giriş pH değeri 4,5 olduğu için NaOH ilave edilmediği takdirde bile ancak pH 2,57-2,59 değerlerine düştüğü görülmüştür.

Şekil 4.9'da gösterildiği üzere %15 Cyanex 272+%5 Versatic 10+%5 DEHPA+ %5 TBP SSX sistemi kullanılması durumunda pH 4,64'de %79,4 Co, %95,3 Mn, %4,3 Ni, %72,1 Ca, % 29,8 Mg ekstraksiyonu sağlanarak 190 mg/L Co, 1524 mg/L Mn, 176 mg/L Ni, 382 mg/L Ca, 2607 mg/L Mg organik faza yüklenmiştir.

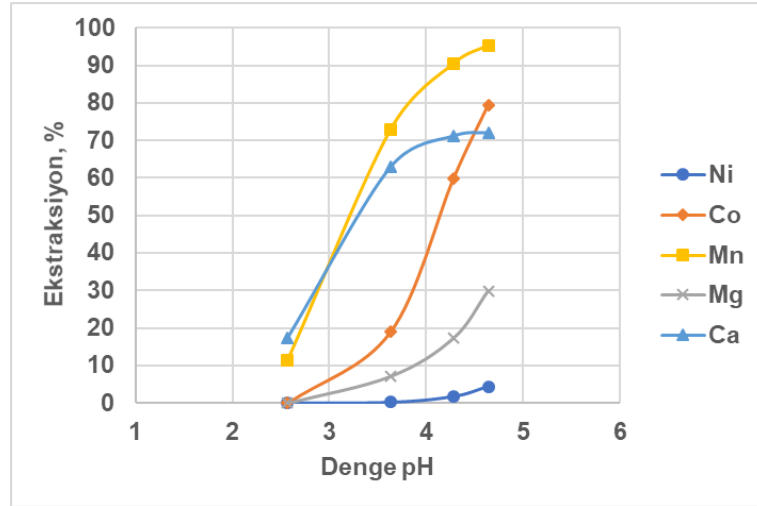
Şekil 4.10'da %15 Cyanex 272+%5 DEHPA+ %5 TBP SSX sisteminin kullanılması sonrasında elde edilen ekstraksiyon değerleri görülmektedir. pH 5,22'de %91,8 Co, %98,2 Mn, %5,9 Ni, %52,1 Ca, %50,5 Mg ekstraksiyonu sağlanarak 220 mg/L Co, 1571 mg/L Mn, 241 mg/L Ni, 276 mg/L Ca, 4427 mg/L Mg organik faza yüklenmiştir.

Şekil 4.9 ve 4.10'da kalsiyum ve kobalt ekstraksiyonu organik faza yüklenme yarışında olduğu için belirgin bir crowd out effect görülmektedir. Kalsiyum ekstraksiyon değeri yaklaşık pH 4,3 değerinden sonra keskin bir düşüş gösterirken kobalt ekstraksiyon değeri önemli derecede bir artış sergilemektedir. Bu bilgiler ışığında besleme çözeltilerinin (pH 4,5) değeri sülfürik asit ile daha asidik pH değerlerine düşürülerek (yaklaşık pH 1,5-2,0) DEHPA' nın kullanılmasıyla manganez ve kalsiyumun çözeltilerden uzaklaştırılabileceği tahmin edilmektedir. Tablo 4.21'da %15 Cyanex 272+%5 Versatic 10+%5 DEHPA+ %5 TBP kullanılması durumunda ekstraksiyonu yapılan metallerin elde edilen pH₅₀ değerleri verilmiştir. Tablo 4.22'de %15 Cyanex 272+%5 DEHPA+ %5 TBP kullanılması durumunda ekstraksiyonu yapılan metallerin elde edilen pH₅₀ değerleri verilmiştir. Tablo 4.23'de %15 Cyanex 272+%5 Versatic 10+%5 DEHPA+ %5 TBP kullanarak farklı pH değerlerinde Co-Ni, Co-Mn, Co-Mg, Co-Ca için dağılım katsayı ve ayırma faktörü hesaplamaları verilmiştir. Bu sistemde en büyük ayırma faktörü $\beta_{Co/Ni} = D_{Co}/D_{Ni}$ arasında pH 4,64'de elde edilen 85,8 değeridir. pH 4,64'de %4,3 Ni ekstraksiyonu olurken %79,4 Co ekstraksiyonu gerçekleşmiştir. pH 4,64 değerinde gerçekleştirilecek 2 kademe ekstraksiyon sonrasında kobalt tamamıyla organik faza yüklenirken nikelin %8,6'sı kobalt ile birlikte organik faza alınacaktır. Böylelikle Co-Ni arasında yaklaşık %91,4 seçicilik elde edilecektir. Tablo 4.24'de ise %15 Cyanex 272+%5 DEHPA+ %5 TBP kullanarak farklı pH değerlerinde Co-Ni, Co-Mn, Co-Mg, Co-Ca için dağılım katsayıları ve ayırma faktörleri verilmiştir. Bu sistemde en büyük ayırma faktörü

$\beta_{Co/Ni} = D_{Co}/D_{Ni}$ arasında pH 5,22'de elde edilen 178,6 değeridir. pH 5,22'de %5,9 Ni ekstraksiyonu olurken %91,8 Co ekstraksiyonu gerçekleşmiştir. pH 5,22 değerinde gerçekleştirilecek 2 kademe ekstraksiyon sonrasında kobalt tamamıyla organik faza yüklenirken nikelin %11,8'i kobalt ile birlikte organik faza alınacaktır. Böylelikle Co-Ni arasında yaklaşık %88,2 seçimlilik elde edilecektir.

Tablo 4.19. %15 Cyanex 272+%5 Versatic 10+%5 DEHPA+ %5 TBP kullanılarak yapılan SSX sonuçları.

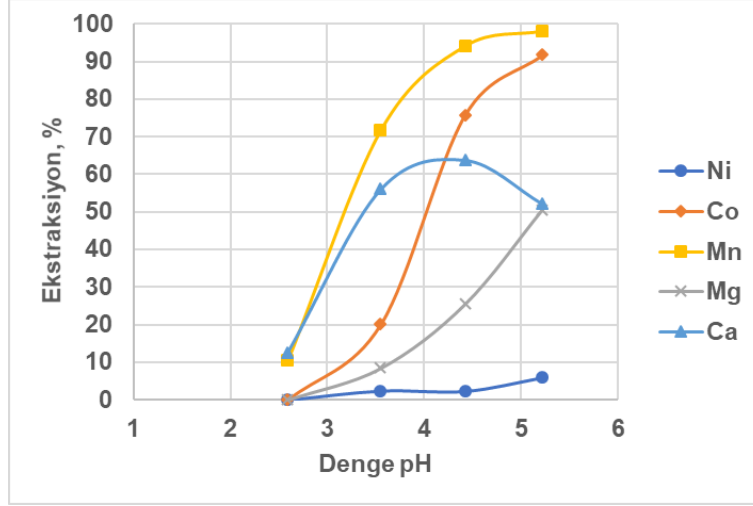
pH	Ca	Co	Mg	Mn	Ni
2,57	17,4	0	0	11,5	0
3,63	62,9	18,9	7,1	72,8	0,2
4,28	71,2	59,7	17,2	90,4	1,7
4,64	72,1	79,4	29,8	95,3	4,3



Şekil 4.9. Çözeltilerden metal katyonlarının %15 Cyanex 272+%5 Versatic 10+%5 DEHPA+ %5 TBP kullanılarak ekstraksiyonu (Şartlar: sıcaklık=40°C; aqua/organik oranı=1).

Tablo 4.20. %15 Cyanex 272+%5 Versatic 10+%5 DEHPA+ %5 TBP kullanılarak yapılan SSX sonuçları.

pH	Ca	Co	Mg	Mn	Ni
2,59	12,6	0	0	10,5	0
3,55	56,1	20,1	8,4	71,8	2,4
4,42	63,8	75,8	25,4	94,2	2,3
5,22	52,1	91,8	50,5	98,2	5,9



Şekil 4.10. Çözeltilerden metal katyonlarının %15 Cyanex 272+%5 DEHPA+ %5 TBP kullanarak ekstraksiyonu (Şartlar: sıcaklık=40°C; aqua/organik oranı=1).

Tablo 4.21. %15 Cyanex 272+%5 Versatic 10+%5 DEHPA+ %5 TBP SSX sistemi için pH_{50} değerleri.

	Ca	Co	Mg	Mn	Ni
pH_{50}	3,3	4,2	0	3,2	0

Tablo 4.22. %15 Cyanex 272+%5 DEHPA+ %5 TBP SSX sistemi için pH_{50} değerleri.

	Ca	Co	Mg	Mn	Ni
pH_{50}	3,3	4,0	5,2	3,2	0

Tablo 4.23. %15 Cyanex 272+%5 Versatic 10+%5 DEHPA+ %5 TBP kullanarak farklı pH değerlerinde Co-Ni, Co-Mn, Co-Mg, Co-Ca için dağılım katsayıları ve ayırma faktörleri.

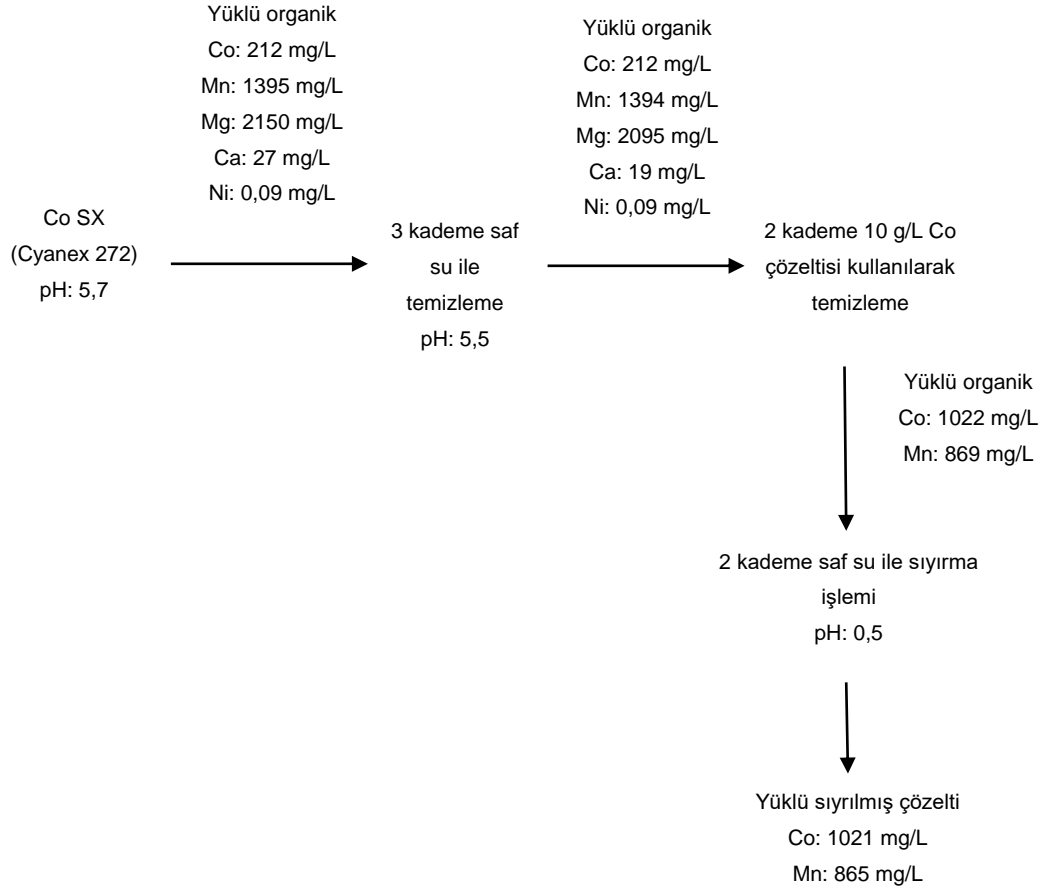
%15 Cyanex 272+%5 Versatic 10+%5 DEHPA+ %5 TBP	pH	D _{Co}	D _{Ni}	$\beta_{Co/Ni}=D_{Co}/D_{Ni}$
	3,63	0,23	0,00	116,3
	4,28	1,48	0,02	85,7
	4,64	3,85	0,04	85,8
	pH	D _{Co}	D _{Mn}	$\beta_{Co/Mn}=D_{Co}/D_{Mn}$
	3,63	0,23	2,68	0,1
	4,28	1,48	9,42	0,2
	4,64	3,85	20,28	0,2
	pH	D _{Co}	D _{Ca}	$\beta_{Co/Ca}=D_{Co}/D_{Ca}$
	3,63	0,23	1,70	0,1
	4,28	1,48	2,47	0,6
	4,64	3,85	2,58	1,5
	pH	D _{Co}	D _{Mg}	$\beta_{Co/Mg}=D_{Co}/D_{Mg}$
	3,63	0,23	0,08	3,0
	4,28	1,48	0,21	7,1
	4,64	3,85	0,42	9,1

Tablo 4.24. %15 Cyanex 272+%5 DEHPA+ %5 TBP kullanarak farklı pH değerlerinde Co-Ni, Co-Mn, Co-Mg, Co-Ca için dağılım katsayıları ve ayırma faktörleri.

%15 Cyanex 272+%5 DEHPA+ %5 TBP	pH	D _{Co}	D _{Ni}	$\beta_{Co/Ni}=D_{Co}/D_{Ni}$
	3,55	0,25	0,02	10,2
	4,42	3,13	0,02	133,1
	5,22	11,20	0,06	178,6
	pH	D _{Co}	D _{Mn}	$\beta_{Co/Mn}=D_{Co}/D_{Mn}$
	3,55	0,25	2,55	0,1
	4,42	3,13	16,24	0,2
	5,22	11,20	54,56	0,2
	pH	D _{Co}	D _{Ca}	$\beta_{Co/Ca}=D_{Co}/D_{Ca}$
	3,55	0,25	1,28	0,2
	4,42	3,13	1,76	1,8
	5,22	11,20	1,09	10,3
	pH	D _{Co}	D _{Mg}	$\beta_{Co/Mg}=D_{Co}/D_{Mg}$
	3,55	0,25	0,09	2,7
	4,42	3,13	0,34	9,2
	5,22	11,20	1,02	11,0

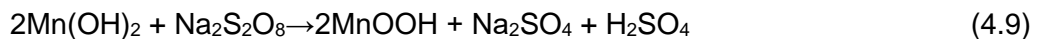
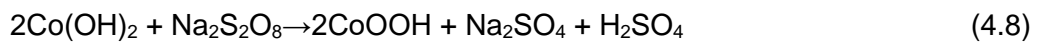
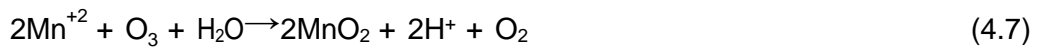
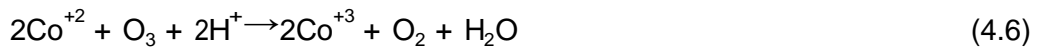
4.2.4. Birinci Kademe (Cyanex 272) Temizleme ve Sıyırma İşlemleri

Birinci kademe temizleme ve sıyırma işlemleri çalışmalarında %15 Cyanex 272 ve %5 TBP karışımları kullanılarak yaklaşık pH 5,7'de çözelti fazdan organik faza ekstraksiyon işlemi yapılarak yüklü organik faz toplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu toplama işlemi sonunda organik faz içerisine 212 mg/L Co, 1395 mg/L Mn, 2150 mg/L Mg, 27 mg/L Ca ve 0.09 mg/L Ni olduğu kütle balansı yapılarak hesaplanmıştır (Eşitlik 3.1). Daha sonra bu yüklü organik faz üzerinde saf suyun pH değeri 5,5 olacak şekilde ayarlanarak yüklü organik faz saf su oranı (A:O=1) olacak şekilde 3 kademe temizleme işlemi yapılmıştır. Bu temizleme işleminin amacı Mg ve Ca 'nın mümkün olduğunca uzaklaştırılmasını sağlamaktır. Ancak yapılan üç kademe temizleme sonunda Mg'da 55 mg/L'lik ve Ca'da 8 mg/L'lik bir uzaklaştırma sağlanabilmiştir. Bu çalışma sonunda birinci kademede Cyanex 272 kullanılmasıyla toplanan organik fazdan istenmeyen safsızlıkların saf su ile uzaklaştırılması için pH 5,5'de yapılan 3 kademe temizleme devresinin büyük bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir. Saf suyun pH değerini daha aşağılara düşürülerek temizleme işlemi gerçekleştirilmesi durumunda ise yüklü organik fazda Co kayıpları olabileceği düşünüldüğünden bu deneme yapılmamıştır. Temizleme devresinden çıkan yüklü organik faz 10 g/L Co çözeltisi hazırlanarak 2 kademe olacak şekilde tekrar temizleme işlemine tabi tutulmuştur. İki kademe yapılan temizleme işleminden sonra yüklü organik içerisinden Mg, Ca ve Ni tamamıyla uzaklaştırılmıştır. Uzaklaşan bu safsızlıkların yerine 810 mg/L Co organik faza geçerek yer değiştirmiştir. 1394 mg/L Mn'nin sadece 525 mg/L'si organik fazdan uzaklaştırılabilmiştir. Versatic 10 kullanarak yaptıkları çalışmada 20 g/L Co çözeltisi kullanmışlar ve yüklü organikten yaklaşık %93 bir uzaklaştırma elde etmişlerdi (Kurşunoğlu vd., 2017). Ancak birinci kademede kullanılan Cyanex 272'ye yüklenen organik fazdan 10 g/L Co çözeltisi kullanılması durumunda yaklaşık %38'lik bir uzaklaştırma sağlanabilmiştir. Co ve Mn yüklü organik 2 kademe olacak şekilde saf su kullanılarak pH 0,5'de sıyırma işlemine tabi tutulmuş ve yüklü organikten Co ve Mn neredeyse tamamıyla iki kademede sıyrılmıştır. Şekil 4.11'de birinci kademe (Cyanex 272) temizleme ve sıyırma işleminin akım şeması verilmiştir.

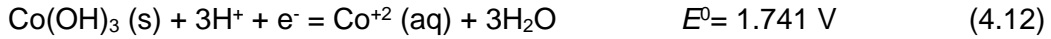
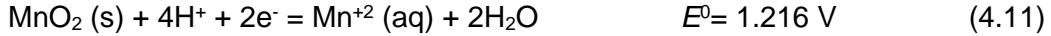


Şekil 4. 11. Birinci kademe (Cyanex 272) temizleme ve sıyırma işleminin akım şeması.

Birinci kademede yüklü organik çözeltiden kobalt ile beraber sıyrılmış olan manganiz elektroliz işlemi sırasında katotta bir safsızlık olarak kobalt ile beraber toplanacaktır. Bunun sonucu olarak katotta toplanmış olan kobalt metalinin safsızlık oranı düşecektir. Kobalt ve manganiz yüklü çözeltiyi elektroliz işlemine göndermeden önce çözelti içerisinde manganizin uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu işlem şu iki yöntemle yapılabileceği düşünülmektedir (Williams vd., 2013; Ichlas vd., 2020). İki güçlü oksidant çözelti fazdan Mn uzaklaştırmak için kullanılmıştır. Bu oksidantların kullanılması durumunda Mn^{+2} Mn^{+3} veya Mn^{+4} 'a oksidasyonu gerçekleştirilecek ve çökmesi sağlanacaktır. Bununla birlikte Co^{2+} 'da aynı zamanda Co^{+3} 'a oksidasyonu gerçekleşecektir. Bunlara bağlı olarak sodyum persülfat ($Na_2S_2O_8$) ve ozon (O_3) için reaksiyonlar Eşitlik 4.6-4.9'da verilmiştir.

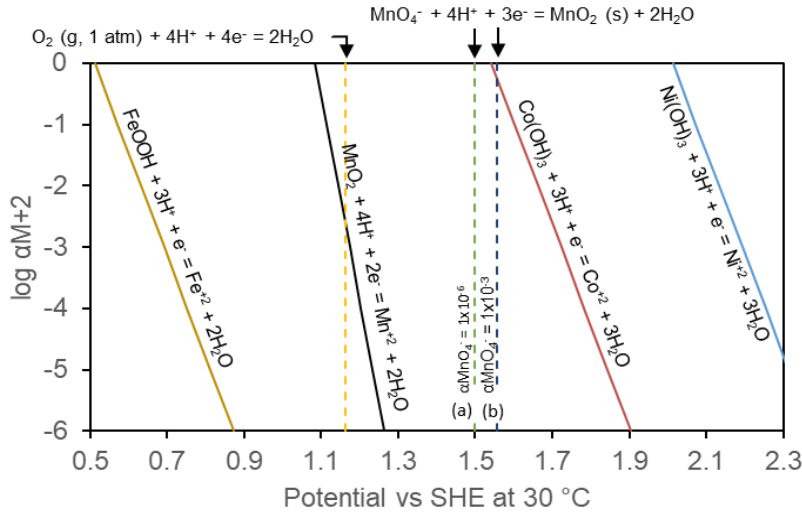


Tablo 4.25’de bir diğer güçlü oksidant potasyum permanganat (KMnO₄) kullanılarak yapılacak Mn çöktürme işlemlerinde pH 1,1’de ve 30°C’de standart elektron potansiyel hesaplamaları Nerst eşitliği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon 4.10-4.12’de permanganat iyonlarının mangan (IV) dioksite, mangan(IV) dioksitin mangan (II)’ye ve kobalt (III) hidroksitin cobalt (II)’ye dönüşümleri sırasındaki standart elektron potansiyel değerleri verilmiştir. Bu değerlere bakıldığında Eşitlik 4.10’un standart elektron potansiyeli Eşitlik 4.11’den fazla fakat kobaltı temsil eden Eşitlik 4.12’den düşüktür. Dolayısıyla termodinamiksel olarak permanganat iyonlarının iki değerlikli Mn’den Co ayırımında oksidant olarak kullanılabileceği düşünülmektedir. Bu durum Şekil 4.12’de pH 1,1’de ve 30°C’de oksitleyici çöktürme diyagramı HSC Chemistry 6 kullanılarak gösterilmektedir. Diyagrama göre suyun oksidasyonu termodinamiksel olarak daha avantajlıyken, mangan ve kobalt oksidasyonu kinetik olarak daha avantajlı olduğu görülmektedir. Bu nedenlerden dolayı potasyum permanganat kobaltın mangandan seçimli ayırımı için kullanılabileceği düşünülmektedir. Bu ayırım esnasında Co²⁺ kısmi olarak oksidasyona uğrayarak Co³⁺’a dönüşerek çökme meydana gelecektir.



Tablo 4.25. pH 1,1 ve 30°C’de standart elektron potansiyel hesaplamaları.

Reaksiyonlar	E° vs SHE	
$\text{MnO}_2 (\text{s}) + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Mn}^{+2} (\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}$	1.216 V	$E1 = E^0 - 2.303 \cdot (RT/nF) \cdot \log([\text{Mn}^{+2}]/[\text{H}^+]^4)$ $= E0 - (0.059/2) \cdot (\log([\text{Mn}^{+2}]) + 4 \cdot \text{pH})$
$\text{Ni}(\text{OH})_3 (\text{s}) + 3\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{Ni}^{+2} (\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}$	2.212 V	$E2 = E^0 - 2.303 \cdot (RT/nF) \cdot \log([\text{Ni}^{+2}]/[\text{H}^+]^3)$ $= E0 - (0.059/1) \cdot (\log([\text{Ni}^{+2}]) + 3 \cdot \text{pH})$
$\text{Co}(\text{OH})_3 (\text{s}) + 3\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{Co}^{+3} (\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}$	1.741 V	$E3 = E^0 - 2.303 \cdot (RT/nF) \cdot \log([\text{Co}^{+2}]/[\text{H}^+]^3)$ $= E0 - (0.059/1) \cdot (\log([\text{Co}^{+2}]) + 3 \cdot \text{pH})$
$\text{O}_2 (\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$	1.230 V	$E4 = E^0 - 2.303 \cdot (RT/nF) \cdot \log(1/([\text{O}_2] \cdot [\text{H}^+]^4))$ $= E0 - (0.059/4) \cdot (-\log(1) + 4 \cdot \text{pH})$
$\text{O}_3 (\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2.080 V	$E5 = E^0 - 2.303 \cdot (RT/nF) \cdot \log([\text{O}_2]/[\text{O}_3] \cdot [\text{H}^+]^2)$ $= E0 - (0.059/2) \cdot (\log(1) - \log(1 \times 10^{-6}) + 2 \cdot \text{pH})$
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{HSO}_4^-$	2.120 V	$E6 = E^0 - 2.303 \cdot (RT/nF) \cdot \log([\text{HSO}_4^-]/[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^2)$ $= E0 - (0.059/2) \cdot (\log(1) - \log(1 \times 10^{-6}) + 2 \cdot \text{pH})$
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{MnO}_2 (\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}$	1.706 V	$E7 = E^0 - 2.303 \cdot (RT/nF) \cdot \log(1/[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^4)$ $= E0 - (0.059/2) \cdot (-\log(1 \times 10^{-6}) + 4 \cdot \text{pH})$
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{MnO}_2 (\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}$	1.706 V	$E7 = E^0 - 2.303 \cdot (RT/nF) \cdot \log(1/[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^4)$ $= E0 - (0.059/2) \cdot (-\log(1 \times 10^{-6}) + 4 \cdot \text{pH})$
$\text{FeOOH} (\text{s}) + 3\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{Fe}^{+2} (\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}$	0.710 V	$E8 = E^0 - 2.303 \cdot (RT/nF) \cdot \log([\text{Fe}^{+2}]/[\text{H}^+]^3)$ $= E0 - (0.059/1) \cdot (\log([\text{Fe}^{+2}]) + 3 \cdot \text{pH})$
$\text{MnOOH} (\text{s}) + 3\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{Mn}^{+2} (\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}$	1.398 V	$E9 = E^0 - 2.303 \cdot (RT/nF) \cdot \log([\text{Mn}^{+2}]/[\text{H}^+]^3)$ $= E0 - (0.059/1) \cdot (\log([\text{Mn}^{+2}]) + 3 \cdot \text{pH})$
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^- = 2\text{SO}_4^{2-}$	2.010 V	$E10 = E^0 - 2.303 \cdot (RT/nF) \cdot \log([\text{SO}_4^{2-}]^2/[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}])$ $= E0 - (0.059/2) \cdot (2 \cdot \log(1) - \log(1 \times 10^{-6}))$

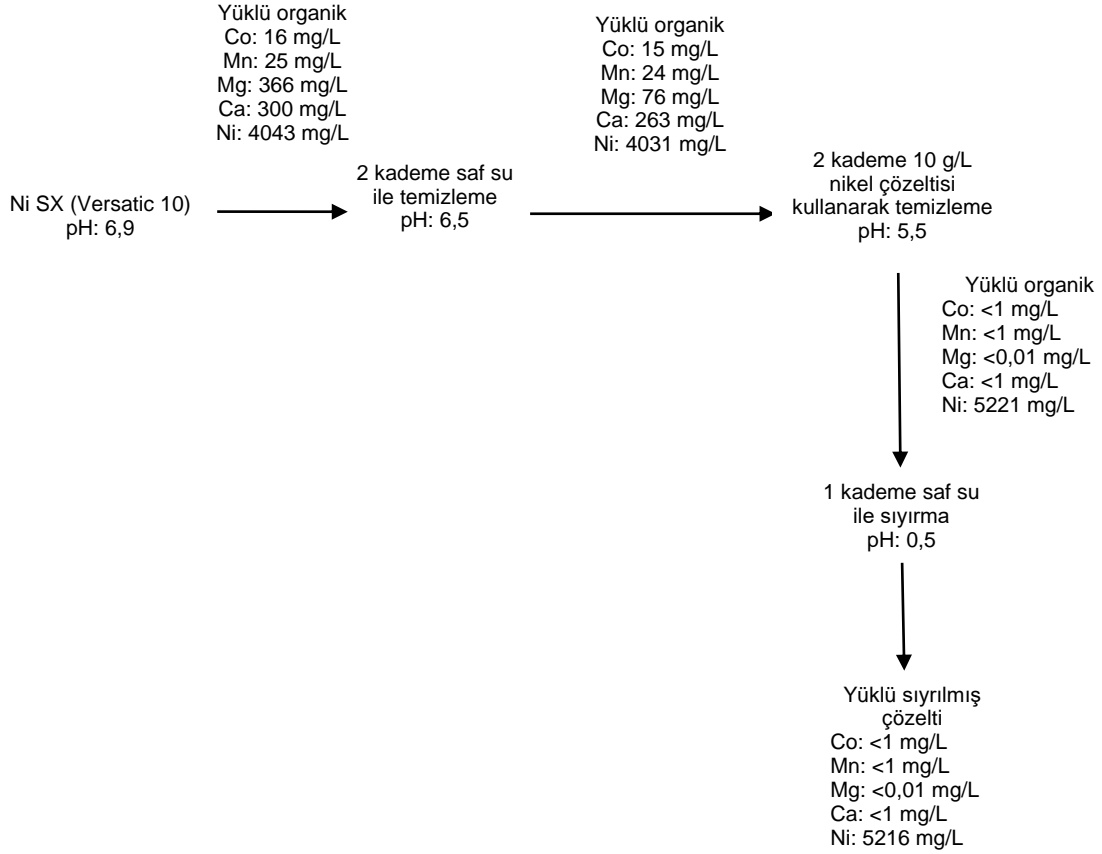


Şekil 4.12. pH 1,1 ve 30°C'de oksidasyon çöktürme diyagramı ((a) $\alpha_{MnO_4^-} = 1 \times 10^{-6}$ ve (b) $\alpha_{MnO_4^-} = 1 \times 10^{-3}$. Standart potansiyel veriler HSC software version 6,00 (2006)'dan alınmıştır).

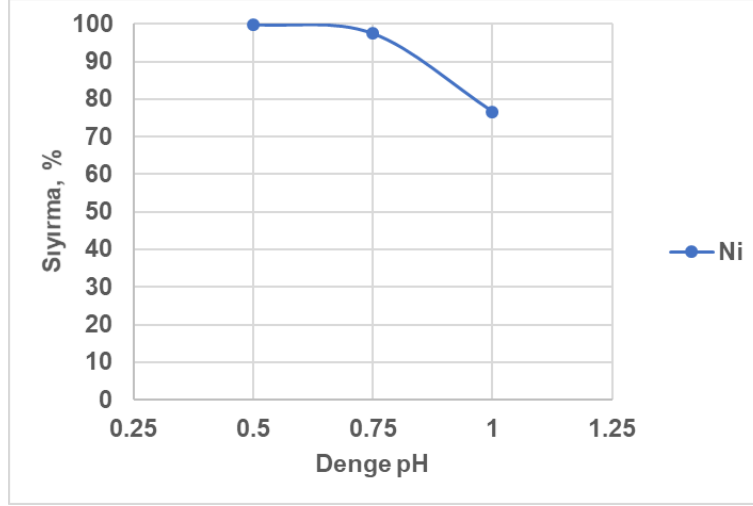
4.2.5. İkinci Kademe (Versatic 10) Temizleme ve Sıyırma İşlemleri

İkinci kademe temizleme ve sıyırma işlemleri çalışmalarında birinci ekstraksiyon ünitesinden organik faza geçmeyip çözelti fazda kalan (Tablo 4.1) konsantrasyon değerlerinde %15 Versatic 10+%5 TBP karışımı kullanılarak yaklaşık pH 6.9'da çözelti fazdan organik faza ekstraksiyon işlemi yapılarak yüklü organik faz toplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu toplama işlemi sonunda organik faz içerisinde 16 mg/L Co, 25 mg/L Mn, 366 mg/L Mg, 300 mg/L Ca ve 4043 mg/L Ni olduğu kütle balansı yapılarak hesaplanmıştır (Eşitlik 3.1). Daha sonra bu yüklü organik faz üzerinde saf suyun pH değeri 6,5 olacak şekilde ayarlanarak yüklü organik faz saf su oranı (A:O=1) olacak şekilde 2 kademe temizleme işlemi yapılmıştır. Bu temizleme işleminin amacı Mg'nin mümkün olduğunca uzaklaştırılmasını sağlamaktır. Yapılan üç kademe temizleme sonunda Mg'da 290 mg/L'lik gibi ciddi bir uzaklaştırma sağlanmıştır. Bu çalışma sonunda ikinci kademedeki Versatic 10 kullanılmasıyla toplanan organik fazdan istenmeyen safsızlık Mg'nin saf su ile uzaklaştırılması için pH 6,5'de yapılan 2 kademe temizleme devresinin büyük etkisinin olduğu belirlenmiştir. Bu temizleme devresinde organik faza alınan diğer safsızlıklarda (Mn, Ca) çok ciddi bir uzaklaştırma elde edilememiştir. Temizleme devresinden çıkan yüklü organik faz 10 g/L Ni çözeltisi hazırlanarak 2 kademe olacak şekilde tekrar temizleme işlemine tabi tutulmuştur. İki kademe yapılan temizleme işleminden sonra yüklü organik faz içerisinde Co: <1 mg/L, Mg: <0.01 mg/L, Ca: <1 mg/L ve Mn: <1 mg/L olduğu kütle balansı ile belirlenmiştir. Uzaklaşan bu safsızlıkların yerine 1190 mg/L Ni organik faza geçerek yer değiştirmiştir. Ni yüklü organik 1 kademe olacak şekilde saf su kullanılarak pH 0,5'de sıyırma işlemine tabi tutulmuş ve yüklü organikten Ni neredeyse tamamıyla tek kademedeki

sıyırılmıştır. Şekil 4.13’de ikinci kademe (Versatic 10) temizleme ve sıyırma işleminin akım şeması verilmiştir. Şekil 4.14’de farklı pH değerlerinde sıyırma işlemi sonuçları verilmiştir. Şekil 4.14’den görüleceği üzere pH 0,5 değerinde %99,9 Ni organik fazdan sıyırılmasına rağmen pH 1 değerinde bu sıyırma oranınının %76,6’ya düştüğü belirlenmiştir. Dolayısıyla bu 0,5 pH değerinde tek kademede yapılacak sıyırma işlemiyle Ni yüklü organikten sıyırılacağı belirlenmiştir.



Şekil 4.13. İkinci kademe (Versatic 10) temizleme ve sıyırma işleminin akım şeması.

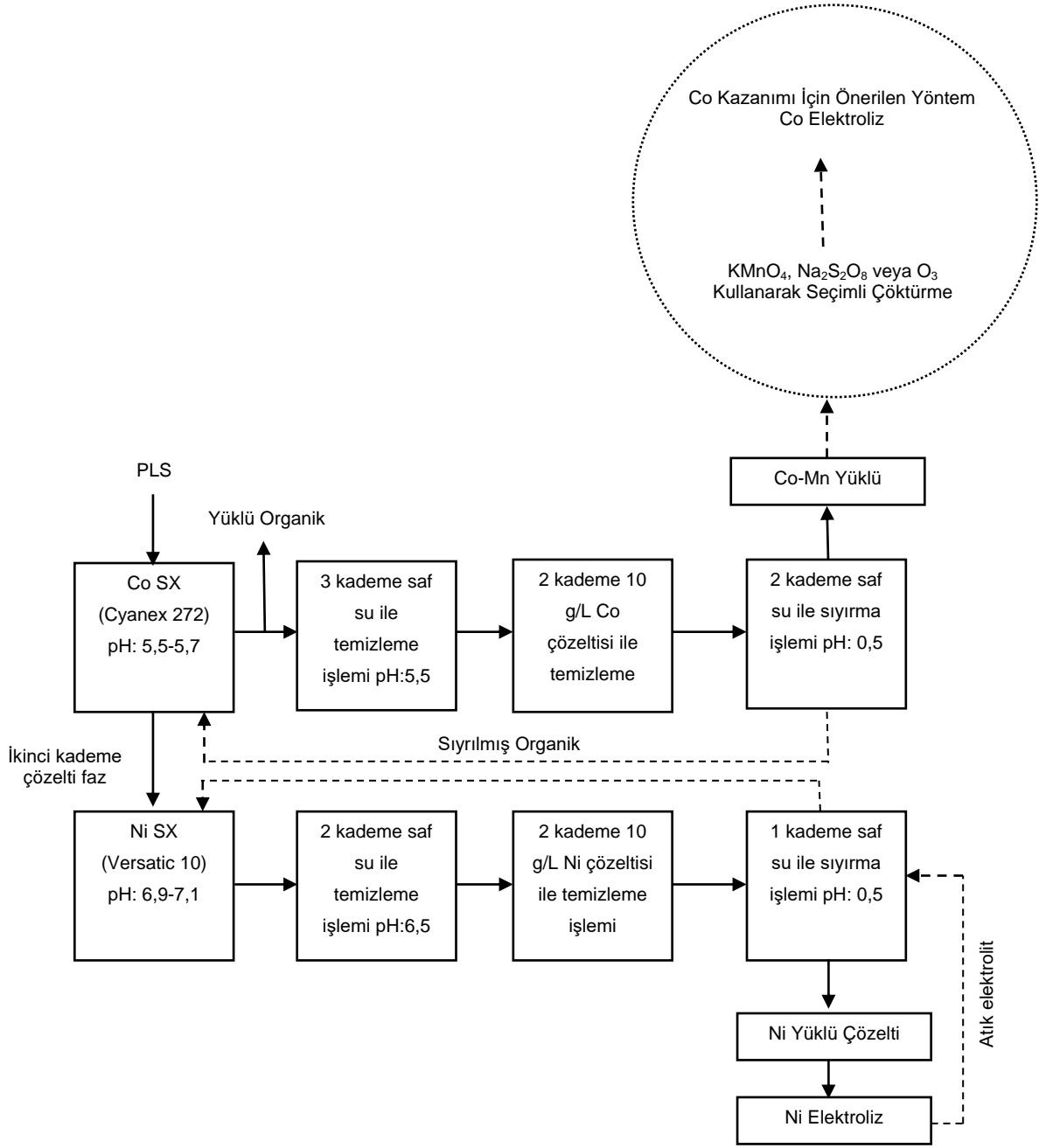


Şekil 4.14. Farklı pH değerlerinde Ni sıyırma işlemi.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu projede yapılan solvent ekstraksiyon çalışmaları neticesinde Şekil 5.1’de verilen akım şeması önerilmektedir. Bu akım şemasında ilk ekstraksiyon ünitesinde kobalt pH 5,5-5,7 aralığında çözelti fazdan (PLS) organik faza yüklenmiştir. Üç kademe pH 5,5’te saf su ile temizleme işlemi yapılmıştır. Yüklü organik iki kademe olacak şekilde 10 g/L Co çözeltisi kullanılarak tekrar temizleme devresinde işleme tabi tutulmuştur. Bu işlem neticesinde yüklü organik çözelti içerisinde Mg ve Ca tamamıyla uzaklaştırılmış ve organik faz yüksek oranda kobalt çözeltisi ile yüklenmiştir. Ancak bu çalışma sonucunda yüklü organik fazdan manganez metal iyonları tamamıyla uzaklaştırılamamıştır.

Sinerjik solvent ekstraksiyon çalışmalarında %15 Cyanex 272+%5 Versatic 10+%5 TPB kullanılarak gerçekleştirilmiştir. pH 5,37 değerinde %88,9 Co ekstraksiyonu ve %96,8 Mn ekstraksiyonu elde edilerek organik faza 213 mg/L Co ve 1548 mg/L Mn yüklenmiştir. Bu SSX çalışmasında pH 5,37 değerinde magnezyum ekstraksiyon değerinde bir azalma olduğu görülürken kalsiyum ekstraksiyon değerinde bir artış olmuştur. Bu sistemde en büyük ayırma faktörü $\beta_{Co/Ni} = D_{Co}/D_{Ni}$ arasında pH 5,11’de elde edilen 359 değeridir. %15 Cyanex 272+%5 Versatic 10+%5 TBP sisteminin Ni-Mg-Ca’yı Co’dan ayırmada kullanılabileceği belirlenmiştir.



Şekil 5.1. Proje kapsamında önerilen akım şeması.

Diğer bir SSX çalışması %15 Versatic 10+%5 Cyanex 272+%5 TPB kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu sistemde pH 6,74 değerinde %93,8 Co, %97,1 Mn, %85,4 Ni, %70,8 Ca ve %16,8 Mg ekstraksiyonu sağlanarak organik faza 225 mg/L Co, 1553 mg/L Mn, 3501 mg/L Ni, 375 mg/L Ca, 1470 mg/L Mg organik faza yüklenmiştir. Bu sistemde iyi bir seçimlilik elde edilemediği görülmüştür. Bu sistemde en büyük ayırma faktörü $\beta_{Co/Mg} = D_{Co}/D_{Mg}$ arasında pH 6,74'de elde edilen 74,9 değeridir. Bu sistemde Co-Mg arasında seçimlilik değeri %66,4 olarak belirlenmiştir. Bu sistemde aynı zamanda Ca ve Mg arasında büyük bir seçimlilik olduğu ve bu iki metal iyonunun çözeltilerden seçimli olarak ayrılabilirliği belirlenmiştir.

%15 Cyanex 272+%5 Versatic 10+%5 DEHPA+%5 TBP kullanılarak SSX çalışmaları yürütülmüştür. Bu sistem DEHPA'nın manganez'i düşük pH (2,0-2,5) değerlerinde organik faza alacağı düşünülmüştür. pH 4,64'de %79,4 Co, %95,3 Mn, %4,3 Ni, %72,1 Ca, % 29,8 Mg ekstraksiyonu sağlanarak 190 mg/L Co, 1524 mg/L Mn, 176 mg/L Ni, 382 mg/L Ca, 2607 mg/L Mg organik faza yüklenmiştir. %15 Cyanex 272+%5 Versatic 10+%5 DEHPA+ %5 TBP kullanılması durumunda sistemde en büyük ayırma faktörü $\beta_{Co/Ni}=D_{Co}/D_{Ni}$ arasında pH 4,64'de elde edilen 85,8 değerdir. Co-Ni arasında yaklaşık %91,4 seçimlilik elde edilmiştir. Bu sistemde Mn daha düşük pH değerlerinde organik faza yüklenip Co ile arasındaki pH farkı açılmıştır. Bunun anlamı düşük pH değerlerinde elde edilen herhangi bir Mn ve Co çözeltisinden bu sistemle Mn uzaklaştırılması sağlanabilecektir.

%15 Cyanex 272+%5 DEHPA+ %5 TBP SSX sisteminin kullanılmasıyla pH 5,22'de %91,8 Co, %98,2 Mn, %5,9 Ni, %52,1 Ca, %50,5 Mg ekstraksiyonu sağlanarak 220 mg/L Co, 1571 mg/L Mn, 241 mg/L Ni, 276 mg/L Ca, 4427 mg/L Mg organik faza yüklenmiştir. %15 Cyanex 272+%5 DEHPA+ %5 TBP sisteminde en büyük ayırma faktörü $\beta_{Co/Ni}=D_{Co}/D_{Ni}$ arasında pH 5,22'de elde edilen 178,6 değeri olmuştur. Bu sistemde Co-Ni arasında yaklaşık %88,2 seçimlilik elde edilecektir. DEHPA içeren yukarıdaki bu iki sistemde kalsiyum ve kobalt ekstraksiyonu organik faza yüklenme yarışında olduğu için belirgin bir crowd out effect görülmüştür. Bu sistemde Mg, Ca ve Co yüklü bir çözeltiden pH değerinin yükselmesiyle beraber Co'dan Mg ve Ca ayrımı sağlanabileceği belirlenmiştir.

İkinci ekstraksiyon ünitesinde birinci ekstraksiyon ünitesinin atık çözeltisinde kalan konsantrasyon değerlerinde çözelti hazırlanarak solvent ekstraksiyon testleri yapılmıştır. Bu ünite de nikel pH 6,9-7,05 aralığında çözelti fazdan organik faza yüklenmiştir. 2 kademe pH 6,5'de saf su ile temizleme işleminden sonra 10 g/L Ni çözeltisi kullanılarak tekrar temizleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu yüklü organik pH 0,5'de 1 kademe sıyırma işlemine tabi tutularak sıyrılmış yüklü nikel çözeltisi elde edilmiştir. Bu elde edilen nikel yüklü çözelti elektroliz işlemi için uygun olduğu görülmüştür.

Yukarıdaki belirtilen hususlar göz önüne alınarak önerilen ve üzerinde çalışılabilecek iki madde aşağıda sunulmaktadır.

1. Seçimli bir Co ve Mn ayırımını sağlayabilmek için ticarileştirilmiş LIX 63 ve PC 88A adlı organik ekstraksiyon reaktifleri kullanılarak Mn'nin Ni ve Co'dan ayrılma denemeleriyle seçimlilik elde edilebilir.



2. Aynı zamanda bilindiği üzere iyonik tuzlar (ILs) hem solvent hem de ekstraksiyon reaktifi olarak metal kazanımında kullanıldığı bilinmektedir. Örneğin Aliquat 336 ve Cyphos IL 101(tetradecyl(trihexyl)phosphonium chloride) gibi ticari satılabilirliği bulunan iyon değiştiriciler kullanılarak bi-fonksiyonel organik ekstraktantlar sentezlenip Co ve Ni seçimli olarak ayrılabilir. [A336][P204], [A336][P507], [A336][C272], [A336][C302], Cyphos IL 104 ve Cyphos IL 167 gibi bi-fonksiyonel iyonik sıvılar sentezlenerek Ni ve Co seçimli ayrımı sağlanabilir.



KAYNAKLAR

Alibhai, K.A.K., Dudeney, A.W.L., Leak, D.J., Agatzini, S., Tzeferis, P. 1993. "Bioleaching and bioprecipitation of nickel and iron from laterites", FEMS Microbiology Reviews, 11, 87-96.

Baghalha, M., Papangelakis, V.G. 1998. "Pressure acid leaching of laterites at 250 °C: A solution chemical model and its applications", Metallurgical and Materials Transactions B, 29, 945-952.

Boldt, J.R. 1967. The winning of nickel its geology, mining, and extractive metallurgy. London: Methuen, 1-462.

Brierley, J.A., Brierley, C.L. 2001. "Present and future commercial applications of biohydrometallurgy", Hydrometallurgy, 59, 233-239.

Büyükakinci, E., Topkaya, Y.A. 2009. "Extraction of nickel from lateritic ores at atmospheric pressure with agitation leaching", Hydrometallurgy, 97, 33-38.

Canbazoğlu, M., Girgin, İ. 2001. Cevher Hazırlama El Kitabı. İTÜ Yayınları İstanbul, s. 1-18.

Caneb, G. 2007. "Nikel", www.maden.org.tr/ekler/558.pdf, erişim tarihi: 2.3.2016.

Cheng, C.Y. 2000. "Purification of synthetic laterite leach solution by solvent extraction using D2EHPA", Hydrometallurgy, 56, 369-386.

Cheng, C.Y. 2006. "Solvent extraction of nickel and cobalt with synergistic systems consisting of carboxylic acid and aliphatic hydroxyoxime", Hydrometallurgy, 84, 109-117.

Cheng, C.Y., Boddy, G., Zhang, W., Godfrey, M., Robinson, D.J., Pranolo, Y., Zhu, Z., Wang, W. 2010a. "Recovery of nickel and cobalt from laterite leach solution using direct solvent extraction: Part 1- selection of a synergistic SX system", Hydrometallurgy, 104, 45-52.

Cheng, C.Y., Boddy, G., Zhang, W., Godfrey, M., Robinson, D.J., Pranolo, Y., Zhu, Z., Zeng, L., Wang, W. 2010b. "Recovery of nickel and cobalt from laterite leach solution using direct solvent extraction: Part 2: Semi- and fully- continuous tests", Hydrometallurgy, 104, 53-60.



Cheng, C.Y., Urbani, M.D., Davies M.G., Pranolo, Y., Zhu, Z. 2015. "Recovery of nickel and cobalt from leach solutions of nickel laterites using a synergistic system consisting of Versatic 10 and Acorga CLX 50", *Minerals Engineering*, 77, 17-24.

Dalvi, A. D., Bacon W.G., Osborne, R.C. 2004. "The past and the future of nickel laterites", *Prospectors & Developers Association Canada International Convention, Trade Show & Investors Exchange*, March 7-10, 1-27.

Devi, N.B., Nathsarma, K.C., Chakravorty, V. 1994. "Sodium salts of D2EHPA, PC 88A and Cyanex 272 and their mixtures as extractants for cobalt (II)", *Hydrometallurgy*, 34, 331-342.

Devi, N.B., Nathsarma, K.C., Chakravorty, V. 1998. "Separation and recovery of cobalt (II) and nickel (II) from sulphate solutions using sodium salts of D2EHPA, PC 88A and Cyanex 272", *Hydrometallurgy*, 49, 47-61.

Du Preez, A.C., Preston J.S. 2004. "Separation of nickel and cobalt from calcium, magnesium and manganese by solvent extraction with synergistic mixture of carboxylic acids", *The South African Institute of Mining and Metallurgy*, 104, 333-338.

El-Dahshan, M.E. 1996. *Fundamentals of extractive metallurgy*. King Saud University Press, 13-21.

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

Girgin, İ., Kırşan, H.İ. 1990. "Yığın liçi uygulamaları ve ekonomik açıdan önemi", *Madencilik*, 3, 39-43.

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

Guimaraes, A.S., Da Silva, P.S., Mansur, M.B. 2014. "Purification of nickel from multicomponent aqueous sulphuric solutions by synergistic solvent extraction using Cyanex 272 and Versatic 10", *Hydrometallurgy*, 150, 173-177.

Gupta, C.K., Mukherjee, T.K. 1990. *Hydrometallurgy in extraction processes*. Volume I, CRC Press, p. 39-47.



Ichlas, Z.T., Mubarak, M.Z., Magnalita, A., Vaughan, J., Sugiarto, A.T. 2020. "Processing mixed nickel-cobalt hydroxide precipitate by sulfuric acid leaching followed by selective oxidative precipitation of cobalt and manganese", *Hydrometallurgy*, 191, 105185.

Jones, D.L., McCoy, T.M., Mayhew, K.E., Cheng, C.Y., Barnard, K.R., Zhang, W. 2010. "A new process for cobalt-nickel separation", *Alta Nickel/Cobalt Conference*, May 24-26, Perth, Australia, 278-293.

Karavaiko, G.I., Duvina, G.A., Kondrateva, T.F. 2006. "Lithotrophic microorganisms of the oxidative cycles of sulphur and iron", *Microbiology*, 75, 512-545.

Kuck, P.H. 2015. "Nickel, U.S. Geological Survey Minerals Yearbook", p.109.

Kurşunoğlu, S., Ichlas, Z.T., Kaya, M. 2017. "Solvent extraction process for the recovery of nickel and cobalt from Caldag laterite leach solution: The first bench scale study", *Hydrometallurgy*, 169, 135-141.

Kyle, J. 2010. "Nickel laterite processing Technologies-where to next? Alta Nickel/Cobalt/Copper Conference", May 24-26, Perth, Australia, 31-66.

Li, J., Li, X., Hu, Q., Wang, Z., Zhou, Y., Zheng, J. 2009. "Effect of pre-roasting on leaching of laterite", *Hydrometallurgy*, 99, 84-88.

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

Marshall, D., Buarzaiga, M. 2004. "Effect of magnesium content on sulphuric acid consumption during high pressure acid leaching of laterite ores", Imrie, P.W., Lane, D.M. (Eds.), *International Laterite Nickel Symposium*, Charlotte, North Carolina, USA, 307-316.

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

Mckenzie, D.I., Denys, L., Buchanan, A. 1987. "The solubilisation of nickel, cobalt and iron from laterites by means of organic chelating acids at low pH", *International Journal of Mineral Processing*, 21, 275-292.

Mihaylov, I., Krause, E., Colton, D.F., Okita, Y., Duterque, J.P., Perraud, J.J. 2000. "The development of a novel hydrometallurgical process for nickel and cobalt recovery from Goro laterite ore", The Metallurgical Society of CIM, 93, 124-130.

Olson, G.J, Brierley, J.A, Brierley, C.L. 2003. "Bioleaching review part B: Progress in bioleaching: applications of microbial processes by the minerals industries", Applied Microbiology and Biotechnology, 153, 315-324.

Onal, M.A.R., Topkaya, Y.A. 2014. "Pressure acid leaching of Çaldağ lateritic nickel ore: An alternative to heap leaching", Hydrometallurgy, 142, 98-107.

Preston, J.S. 1982. "Solvent extraction of cobalt and nickel by organophosphorus acids I. Comparison of phosphoric, phosphonic and phosphinic acid systems", Hydrometallurgy, 9, 115-133.

Preton, J.S. 1985. "Solvent extraction of metals by carboxylic acids", Hydrometallurgy, 14, 171-188.

Preston, J.S., Du Preez, A.C. 1998. "Solvent extraction of nickel from acidic solutions using synergistic mixtures containing pyridinecarboxylate esters. Part 3. System based on arylsulphonic acids", Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 71, 43-50.

Preston, J.S., Du Preez, A.C. 2000. "Separation of nickel and calcium by solvent extraction using of mixture of carboxylic acids and alkylpyridines", Hydrometallurgy, 58, 239-250.

Rawlings, D.E. 2005. "Characteristics and adaptability of iron- and sulphur-oxidising microorganisms used for the recovery of metals from minerals and their concentrates", Microbial Cell Factories, 4, 1-15.

Rickelton, W.A., Flett, D.S., West, D.W. 1984. "Cobalt-Nickel separation by solvent extraction with bis(2,4,4, trimethylpentyl) phosphinic acid", Solvent Extraction and Ion Exchange, 2, 815-838.

Ritcey, G.M. 2006. Solvent Extraction Principles and Application to Process Metallurgy. Vol.1, G.M. Ritcey & Associates Incorporated 1-563.

Sahu, S.K., Agrawal, A., Pandey, B.D., Kumar, V. 2004. "Recovery of copper, nickel and cobalt from the leach liquor of a sulphide concentrate by solvent extraction", *Minerals Engineering*, 17, 949-951.

Shedd, K.B. 2015. "Cobalt, U.S.Geological Survey Minerals Yearbook", p. 46-47.

Steemson, M.L., Smith, M.E. 2009. "The development of nickel laterite heap leaching projects", *Alta Nickel/Cobalt Conference*, 25-27 May, Perth, Australia, p. 429-451.

Sukla, L.B., Panchanadikar, V.V. 1993. "Bioleaching of lateritic nickel ore using heterotrophic microorganism", *Hydrometallurgy*, 32, 373-379.

Tait, B.K. 1993. "Cobalt-nickel separation: the extraction of cobalt (II) and nickel (II) by Cyanex 301, Cyanex 302 and Cyanex 272", *Hydrometallurgy*, 32, 365-372.

Tang, J.A., Valix, M. 2006. "Leaching of low grade limonite and nontronite ores by fungi metabolic acids", *Minerals Engineering*, 19, 1274-1279.

Thakur, N.V. 1998. "Extraction studies of base metals (Mn, Cu, Co and Ni) using the extractant 2-ethylhexyl 2-ethylhexyl phosphonic acid, PC 88A", *Hydrometallurgy*, 48, 125-131.

Tsakiridis, P.E., Agatzini, S.L. 2004. "Process for the recovery of cobalt and nickel in the presence of magnesium and calcium from sulphate solutions by Versatic 10 and Cyanex 272", *Minerals Engineering*, 17, 535-543.

Tufan, E.A. 2014. "Ni-lateritlerin oluşumu ve özellikleri", *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 16, 2, 68-78.

Valix, M., Usai, F., Malik, R. 2001a. "Fungal bioleaching of low grade laterite ores", *Minerals Engineering*, 14, 197-203.

Valix, M., Tang, J.Y., Cheung, W.H. 2001b. "The effects of mineralogy on the biological leaching of nickel laterite ores", *Minerals Engineering*, 14, 1629-1635.

Whittington, B.I., Muir, D. 2000. "Pressure acid leaching of nickel laterites: A review" *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 21, 527-600.



Whittington, B.I., McDonald, R.G., Johnson, J.A., Muir, D.M. 2003. "Pressure acid leaching of arid-region nickel laterite ore part I: Effect of water quality", *Hydrometallurgy*, 70, 31–46.

Williams, C., Hawker, W., Vaughan, J.W. 2013. "Selective leaching of nickel from mixed nickel cobalt hydroxide precipitate", *Hydrometallurgy*, 138, 84-92.

Zhang, W., Pranolo, Y., Urbani, M., Cheng, C.Y. 2012. "Extraction and separation of nickel and cobalt with hydroxamic acids LIX 1104, LIX 1104SM and the mixture of LIX 1104 and Versatic 10", *Hydrometallurgy*, 119, 67-72.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Dr. SAİT KURŞUNOĞLU
Proje No:	216M405
Proje Başlığı:	Laterit Liç Çözeltilisinden Sinerjik Solvent Ekstraksiyon (Ssx) Yöntemi Kullanılarak Nikel Ve Kobalt Kazanımı
Proje Türü:	3001 - Başlangıç AR-GE
Proje Süresi:	24
Araştırmacılar:	MUAMMER KAYA
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	ABDULLAH GÜL Ü. MÜHENDİSLİK F. MALZEME BİLİMİ VE NANOTEKNOLOJİ MÜHENDİSLİĞİ B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	01/08/2017 - 01/11/2019
Onaylanan Bütçe:	100492.0
Harcanan Bütçe:	70876.07
Öz:	<p>Bu çalışmada, nikel sülfat ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), kobalt sülfat ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), manganez sülfat ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), magnezyum sülfat ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ve kalsiyum klorür ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) tuzları deiyonize su ile çözündürülerek sentetik bir liç çözeltisi hazırlanmıştır. Sentetik çözelti içerisinde seçimli olarak nikel ve kobalt kazanımı için sinerjik solvent ekstraksiyon (SSX) ve direkt solvent ekstraksiyon (DSX) yöntemleri uygulanmıştır. Organik ekstraksiyon çözeltisi olarak Cyanex 272 (bis (2,4,4-trimethylpentyl) phosphonic asit, Versatic 10 (neodecanoic asit) ve DEHPA/D2EHPA (di (2-ethylhexyl) fosforik asit) n-Hexan içerisinde seyreltilerek kullanılmıştır. Organik çözelti içerisinde ekstraksiyon esnasında oluşabilecek üçüncül fazları ve yerel çökmeleri engellemek için ayarlayıcı olarak TBP (tributyl phosphate) kullanılmıştır. Kobalt Cyanex 272 solvent ekstraksiyon ünitesinde yaklaşık pH 5,7'de manganez ile beraber ekstrakte edilmiştir. Yüklü organik çözelti temizleme devresinde asitliği ayarlanmış deiyonize su ile pH 5,5'de üç aşama temizleme işlemi görmüştür. Temizlenmiş yüklü organik 2 kademe 10 g/L Co çözeltisi ile tekrar temizlenmiştir. Temizlenmiş yüklü çözelti pH 0,5'de 2 kademe sıyırma işlemine tabi tutularak kobalt ve manganez yüklü çözelti elde edilmiştir. İkinci solvent ekstraksiyon ünitesinde organik ekstraktant olarak Versatic 10 kullanılmıştır. Cyanex 272 ünitesi sonunda kalan atık çözelti ikinci üniteye beslenmiştir. Bu ünite de nikel yaklaşık pH 6,9'da organik faza yüklenmiştir. Yüklü organik pH 6,5'de asitliği ayarlanmış deiyonize su ile 2 kademe temizlenmiş ve ardından 2 kademe 10 g/L Ni çözelti kullanılarak tekrar temizlenmiştir. Temizleme işleminden sonra pH 0,5'de 1 kademe sıyırma işlemi gerçekleştirilerek yüklü nikel çözeltisi elde edilmiştir. Çalışma sonunda, ilk ekstraksiyon kademesinde manganez sentetik liç çözeltisinden tamamiyle uzaklaştırılamamıştır. SSX çalışmalarında %15 Cyanex 272+%5 Versatic 10+%5 TPB, %15 Versatic 10+%5 Cyanex 272+%5 TPB, %15 Cyanex 272+%5 Versatic 10+%5 DEHPA+%5 TBP ve %15 Cyanex 272+%5 DEHPA+%5 TBP sistemleri test edilmiştir. %15 Cyanex 272+%5 Versatic 10+%5 TBP sisteminin Ni-Mg-Ca'yı Co'dan ayırmada kullanılabileceği belirlenmiştir. %15 Versatic 10+%5 Cyanex 272+%5 TPB sistemi kullanılarak Ca ve Mg arasında büyük bir seçimlilik olduğu ve bu iki metal iyonunun liç çözeltisinden seçimli olarak ayrılabilceği görülmüştür. Aynı zamanda %15 Cyanex 272+%5 Versatic 10+%5 DEHPA+%5 TBP sistemi kullanılarak düşük pH değerlerinde Mn'nin Co'dan uzaklaştırılabileceği belirlenmiştir.</p>
Anahtar Kelimeler:	Sinerjik Solvent Ekstraksiyon, Direkt Solvent Ekstraksiyon, Nikel, Kobalt, Cyanex 272, Versatic 10
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Evet
Projeden Yapılan Yayınlar:	1- Solvent Extraction of Nickel and Cobalt from a Multicomponent Synthetic Leach Solution (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Sözlü Sunum),