

T.C.  
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ELEKTROLİTİK NİKEL KAPLAMA ATIK ÇAMURUNDAN NİKEL GERİ  
KAZANIMINA MEKANİK AKTİVASYONUN ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

AZİZE İREM KORKUT

TEZ DANIŐMANI

DOÇ. DR. FATİH APAYDIN

BİLECİK, 2022

10286802

T.C.  
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ELEKTROLİTİK NİKEL KAPLAMA ATIK ÇAMURUNDAN NİKEL GERİ  
KAZANIMINA MEKANİK AKTİVASYONUN ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

AZİZE İREM KORKUT

TEZ DANIŐMANI

DOÇ. DR. FATİH APAYDIN

BİLECİK, 2022

10286802

## BEYAN

Elektrolitik Nikel Kaplama Atık Çamurundan Nikel Geri Kazanımına Mekanik Aktivasyonun Etkisinin Araştırılması adlı yüksek lisans tezinin hazırlık ve yazılı sırasında bilimsel araştırma ve etik kurallarına uyduğumu, başkalarının eserlerinden yararlandığım bölümlerde bilimsel kurallara uygun olarak atıfta bulunduğumu, kullandığı verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı, tezin herhangi bir kısmının Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunulmadığımı, aksinin tespit edileceği muhtemel durumlarda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve vermiş olduğum bilgileri doğru olduğunu beyan ederim.

Bu çalışmanın, Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP), TÜBİTAK veya benzeri kuruluşlarca desteklenmesi durumunda; projenin ve destekleyen kurumun adı proje numarası ile birlikte, ETİK KURUL onayı alınması durumunda ise ETİK KURUL tarih karar ve sayı bilgilerinin beyan edilmesi gerekmektedir.	
<b>DESTEK ALINMIŞTIR</b>	<b>DESTEK ALINMAMIŞTIR</b> <input checked="" type="checkbox"/>
<b>Destek alındı ise;</b>	
<b>Destekleyen kurum;</b>	
<b>Desteğin Türü</b>	<b>Proje Numarası</b>
<b>1- BAP (Bilimsel Araştırma Projesi)</b>	
<b>2- TÜBİTAK</b>	
<b>Diğer;.....</b> .....	
<b>ETİK KURUL onayı var ise;</b>	
<b>ETİK KURUL karar tarih/sayı:</b>	...../..... .....

**Azize İrem Korkut**

**Tarih**

.....

**İmza**

.....

## **ÖN SÖZ**

Bu tez çalışmasının yazılmasında, çalışmayı sahiplenerek takip eden danışmanım Doç. Dr. Fatih APAYDIN'a değerli katkı ve emekleri için teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım. Son olarak bugünlere ulaşmamdaki emekleri adına değerli eşim Hasan KORKUT'a ve kızım Mila Bade KORKUT'a teşekkür ederim.

**Azize İrem KORKUT**

**2022**

## ÖZET

### ELEKTROLİTİK NİKEL KAPLAMA ATIK ÇAMURUNDAN NİKEL GERİ KAZANIMINA MEKANİK AKTİVASYONUN ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

Günümüzde nikel sahip olduğu yüksek ergime sıcaklığı, yüksek korozyon direnci, indirgeme katalizörü olarak kullanılabilmesi ve kolay alaşım yapması gibi teknolojik özelliklerinden dolayı kullanımı gittikçe artan bir element haline gelmiştir. Nikel yaygın olarak lateritik nikel cevherleri ve sülfürlü nikel kaynakları olmak üzere başlıca iki tip cevherden elde edilmektedir. Diğer tüm metallerde olduğu gibi hurda ya da atıklardan geri kazanım nikel için de önemli bir alternatif kaynak olmuştur. Nikelin fazlaca tüketildiği alan korozyondan korunma amaçlı yapılan uygulamalardır. Bu uygulamaların en önemlisi de nikel kaplamadır. Elektrolitik nikel kaplama banyo atık çamurlarında ciddi oranda nikel bulunmaktadır.

Bu tez çalışmasında Bilecik'te kurulu Durden Plastik A.Ş. firmasından elde edilen atık çamurundan nikelin geri kazanımına mekanik aktivasyonun etkisi incelenmiştir. Deneysel çalışmanın ilk aşamasında nikel atık çamuru kimyasal bileşimi ve faz yapısı açısından incelenmiş atık çamurunun %28 Ni içerdiği tespit edilmiştir. Mekanik aktivasyon çalışmalarında optimum mekanik aktivasyon süresi 90 dk olarak belirlenmiştir. Mekanik aktive olmamış ve 90 dk mekanik aktive olmuş nikel atık çamurunun sülfürik asitle liç parametreleri kıyaslanmıştır. 90 dk mekanik aktive olmuş nikel atık çamurunda en iyi şartlarda %96 çözünme verimi gerçekleşirken bu oran mekanik aktive olmamış nikel atık çamurunda en fazla %89'a çıkabilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Atık çamur, Nikel, Mekanik Aktivasyon, Liç.

## ABSTRACT

### INVESTIGATION OF THE EFFECT OF MECHANICAL ACTIVATION ON NICKEL RECOVERY FROM ELECTROLYTIC NICKEL PLATING WASTE SLUDGE

Today, nickel has become an increasingly used element due to its technological properties such as its high melting temperature, high corrosion resistance, use as a reduction catalyst and easy alloying. Nickel is commonly obtained from two main types of ores: lateritic nickel ores and sulfide nickel sources. As with all other metals, recovery from scrap or waste has been an important alternative source for nickel. The areas where nickel is consumed excessively are applications made for corrosion protection. The most important of these applications is nickel plating. There is a significant amount of nickel in electrolytic nickel-plated bath waste sludge.

In this thesis study, the effect of mechanical activation on the recovery of nickel from the waste sludge obtained from the Durden Plastik A.Ş. was investigated. In the first stage of the experimental study, nickel waste sludge was examined in terms of chemical composition and phase structure, and it was determined that the waste sludge contained 28% Ni. In mechanical activation studies, the optimum mechanical activation time was determined as 90 minutes. The leaching parameters of the mechanically nonactivated and 90 minutes mechanically activated nickel waste sludge with sulfuric acid were compared. In the best conditions, 96% dissolution efficiency was achieved in the 90 min mechanically activated nickel waste sludge, while this rate could reach up to 89% in the mechanically nonactivated nickel waste sludge.

**Keywords:** Sludge, Nickel, Mechanical Activation, Leaching.

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖN SÖZ.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
TABLolar LİSTESİ.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	viii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER VE TARİHÇE.....	2
2.1. Nikelin Doğada Bulunuşu.....	3
2.1.1. Pentlandit.....	3
2.1.2. Nikelin.....	4
2.1.3. Kloantit.....	5
2.1.4. Milerit.....	5
2.1.5. Anaberjit.....	5
2.1.6. Garniyerit.....	6
2.2. Nikel Yataklarının Oluşma Süreci.....	7
2.2.1. Lateritik Nikel Yatakları.....	7
2.2.2. Sülfürlü Nikel Yatakları.....	7
2.3. Nikel Madenciliğinin Çevresel Etkileri.....	8
2.4. Nikelin Kullanım Alanları.....	9
2.5. Dünyada Nikel Rezervleri.....	11
2.6. Dünyada Nikel Üretimi.....	12
2.7. Dünyada Nikelin Ticareti.....	13
2.8. Türkiye’de Nikel Rezervi, Ticareti ve Üretilmesi.....	14
2.9. Dünyada Nikel Fiyatı.....	15
3. NİKEL VE KAPLAMACILIK.....	17
3.1. Nikelin Elektro Kimyasal Özellikleri.....	18
3.2. Nikel Kaplama Banyolarında Katkıların Görevleri.....	18
3.2.1. Metalik Nikel.....	18
3.2.2. Nikel Klorür.....	18
3.2.3. Borik asit.....	18
3.2.4. Sıcaklık.....	18

3.2.5.	pH.....	19
3.2.6.	Organik Katkılar.....	19
3.2.7.	Banyo temizleme.....	20
3.3.	Nikel Kaplama Çeşitleri.....	20
3.3.1.	Akımsız Nikel Kaplama .....	20
3.3.2.	Akımlı Nikel Kaplama .....	21
3.4.	Nikel Kaplamada Karşılaşılan Sorunlar ve Çözümleri .....	22
3.5.	Nikel Kaplama Elemanları.....	22
3.5.1.	Tanklar .....	22
3.5.2.	Isıtıcılar .....	22
3.5.3.	Filtreler.....	23
3.5.4.	Anot ve Katot Baraları .....	23
3.5.5.	Karıştırma.....	23
3.5.6.	Anotlar.....	24
4.	LİÇ YÖNTEMİ.....	25
4.1.	Liç İşlemine Ait Yöntemler .....	27
4.1.1.	Yerinde Liç Yöntemi.....	27
4.1.2.	Yığın Liçi.....	28
4.1.3.	Tank (Vat) Liçi .....	28
4.1.4.	Karşılaştırmalı Liç .....	29
4.1.5.	Biyoliç .....	30
4.2.	Solvent Ekstraksiyon.....	32
4.2.1.	Yükleme.....	32
4.2.2.	Sıyırma .....	33
4.3.	Nikel Cevherinin Zenginleştirilmesi.....	36
4.4.	Sülfürlü Nikel Cevherinin Zenginleştirilmesi.....	36
4.5.	Lateratik Cevherden Nikel Kazanımı .....	36
4.5.1.	Caron Yöntemi .....	36
4.5.2.	Yüksek Basıncılı Asit Liçi.....	36
4.5.3.	Atmosferik Liç .....	37
5.	MEKANİK AKTİVASYON .....	39
6.	LİTERATÜR ARAŞTIRMASI .....	43
7.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	47
7.1.	Numunelerin Temini ve Hazırlanması.....	47
7.2.	Numunelerin Analizi.....	48

7.3. Mekanik Aktivasyon Çalışmaları .....	51
7.4. Liç çözeltilerinin Hazırlanması .....	51
7.4.1. Sülfürik asit (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) çözeltisinin hazırlanması.....	51
7.4.2. EDTA çözeltisinin Hazırlanması.....	51
7.4.3. Müreksid indikatörü .....	51
7.5. EDTA ile Nikel Tayini.....	51
8. DENEYSEL SONUÇLAR.....	52
8.1. Karakterizasyon Sonuçları.....	52
8.1.1. Nikel atığının kimyasal analizi .....	52
8.1.2. Nikel atığının faz analizi .....	52
8.2. Mekanik Aktivasyon Sonrası XRD Analizleri Ve Amorflaşma Yüzdesi .....	53
8.3. Mikroyapı Analizleri.....	56
8.4. Tane Boyut Ölçümü .....	55
8.5. Liç Deneyi Sonuçları .....	56
8.5.1. Mekanik Aktive Olmamış Nikel Atık Çamurunun Liçi .....	56
8.5.2. 90 Dakika Mekanik Aktive Olmuş Nikel Atık Çamurunun Liçi.....	59
9. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	63
KAYNAKÇA .....	64

## TABLULAR LİSTESİ

	Sayfa
<b>Tablo 2.1.</b> Dünya Nikel Rezervi .....	12
<b>Tablo 2.2.</b> Ülkelerin Nikel Üretimleri .....	13
<b>Tablo 2.3.</b> Türkiye’de Çıkarılan Tüvenan Nikel Miktarı .....	15
<b>Tablo 8.1.</b> Nikel Atığının Kimyasal Analizi.....	52
<b>Tablo 8.2.</b> 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Çözeltisinde Mekanik Aktive Olmamış Nikel Çamuru % Çözünmesi	57
<b>Tablo 8.3.</b> 50 °C’de Farklı Molaritede (0,5-1-2) Çözeltisinde Mekanik Aktive Olmamış Nikel Çamuru % Çözünmesi.....	58
<b>Tablo 8.4.</b> 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Çözeltisinde Farklı Sıcaklıklarda (25, 50 Ve 75°C) Mekanik Aktive Olmamış Nikel Çamuru % Çözünmesi .....	59
<b>Tablo 8.5.</b> 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Çözeltisinde 90 Dk Mekanik Aktive Olmuş Nikel Çamuru % Çözünmesi.....	60
<b>Tablo 8.6.</b> 50 °C’de Farklı Molaritede (0,5-1-2) Çözeltisinde 90 Dk Mekanik Aktive Olmuş Nikel Çamuru % Çözünmesi.....	61
<b>Tablo 8.7.</b> 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Çözeltisinde Farklı Sıcaklıklarda (25, 50 Ve 75°C) 90 Dk Mekanik Aktive Olmuş Nikel Çamuru % Çözünmesi .....	62

## ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Pentlandit'e ait örnek görsel .....	4
Şekil 2.2. Nikelin'e ait örnek görsel .....	4
Şekil 2.3. Kloantit'e ait örnek görsel .....	5
Şekil 2.4. Milerit'e ait örnek görsel .....	5
Şekil 2.5. Anaberjit'e ait örnek görsel .....	6
Şekil 2.6. Garniyerit'e ait örnek görsel .....	6
Şekil 2.7. Lateritik Nikel Yatakları ile Sülfürlü Nikel Yataklarının Dünyadaki Dağılımları....	8
Şekil 2.8. Nikel ve Nikel Kullanılarak Üretilen Örnek Görseller .....	10
Şekil 2.9. Nikel'in Kullanım Alanlarının Dağılımına Ait Grafik .....	11
Şekil 2.10. Manisa – Turgutlu nikel maden işletme alanı.....	14
Şekil 2.11. Nikel Madeninini Fiyat Değişimini Gösterir Grafik.....	16
Şekil 4.1. Liç İşlemleri Akış Şeması .....	26
Şekil 4.2. Yerinde Liç Yöntemi .....	27
Şekil 4.3. Karıştırma Liçi İçin Kullanılan Liç Tankları.....	29
Şekil 4.4. a) Dorr ajitatörü, b) Pachua Tankı, c) Denver Ajitatörü.....	30
Şekil 4.5. Solvent Ekstirasyon Akım Şeması.....	32
Şekil 4.6. Laterik Cevherlerden Yığın Özütlemesi ile Nikel Kazanımı Genel Akım Şeması .	37
Şekil 5.1. Çarpışan Taneler İçin Magma – Plazma Modeli .....	39
Şekil 5.2. Mekanik Aktivasyon Değirmen Çeşitleri (a: Bilyalı, b: Gezegensel, c: Titreşimli, d: Atritör (Karıştırmalı Bilyalı), e: Mil Değirmeni, F: Haddeli Değirmen .....	40
Şekil 5.3. Değirmenlerde meydana gelen temel gerilme tipleri (R1: sıkıştırma, R2: kesme, R3: Çarpma, R4: çarpıştırma .....	40
Şekil 5.4. Basamak uçlarında gerçekleşen çözünme; (a) Çözünme alanı, (b) Basamak sayısının artması, (c) Yeni basamak uçlarının oluşumu.....	41
Şekil 7. 1. Deneysel Çalışma Programı.....	47
Şekil 7. 2. Numunelerin Hazırlanması (A: Çamur Halinde Temin Edilen Numune, B: Kurutulup Öğütülen Numune) .....	48
Şekil 7. 3. Numunelerin Öğütülmesinde Kullanılan Fritsch Pulverisette 9 Halkalı Değirmen	48
Şekil 7. 4. Numunelerin Karakterizasyonunda Kullanılan Cihazlar ( A: HT-XRD, B: WD-XRF, C: AAS ).....	49
Şekil 7 5. Deneyslerde Kullanılan Gezegensel Değirmen Ve Çelik Hazne .....	49
Şekil 7 6. Mikroyapının İncelenmesinde Kullanılan SEM Cihazı.....	50
Şekil 7. 7. Tane Boyutu Ölçüm Cihazı .....	50
Şekil 8.1. Nikel Atık Çamurunun XRD Analizi .....	52

<b>Şekil 8.2.</b> Çeşitli Sürelerde Mekanik Aktive Olmuş Numunelerin XRD Analizleri .....	<b>53</b>
<b>Şekil 8.3.</b> NiS Fazının Mekanik Aktivasyonla Değişimi .....	<b>53</b>
<b>Şekil 8.4.</b> Mekanik Aktivasyon Süresinin Amorlaşma Miktarına Etkisi.....	<b>54</b>
<b>Şekil 8.5.</b> 0, 30, 60 Ve 90 Dk Mekanik Aktive Olmuş Numunelerin SEM Görüntüsü.....	<b>55</b>
<b>Şekil 8.6.</b> Mekanik Aktivasyon Süresinin Tane Boyutuna Etkisi.....	<b>56</b>
<b>Şekil 8.7.</b> Mekanik Aktive Olmamış Nikel Atık Çamuruna Liç Sıcaklığının Etkisi.....	<b>57</b>
<b>Şekil 8.8.</b> Mekanik Aktive Olmamış Nikel Atık Çamuruna H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> M'sinin Etkisi .....	<b>58</b>
<b>Şekil 8.9.</b> Mekanik Aktive Olmamış Nikel Atık Çamuruna Liç Sıcaklığının Etkisi.....	<b>59</b>
<b>Şekil 8.10.</b> 90 Dk Mekanik Aktive Olmuş Nikel Atık Çamuruna Liç Sıcaklığının Etkisi .....	<b>60</b>
<b>Şekil 8.11.</b> 90 Dk Mekanik Aktive Olmuş Nikel Atık Çamuruna H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> M'sinin Etkisi .....	<b>61</b>
<b>Şekil 8.12.</b> 90 Dk Mekanik Aktive Olmuş Nikel Atık Çamuruna Liç Sıcaklığının Etkisi .....	<b>62</b>

## 1. GİRİŞ

İnsan hayatına girmesinin üzerinden binlerce yıl geçmesine rağmen, nikel sadece bir veya iki asır önce sektörde önemli hale geldi. Nikel ergime sıcaklığının yüksek olması, yüksek korozyon direnci, indirgeme katalizörü olarak kullanılabilmesi ve kolay alaşım yapması gibi özelliklerinden dolayı kullanımı gittikçe artan bir elementtir. Tahminler, nikel cevherinin 21. yüzyılda daha fazla tercih edilen bir cevher olacağını gösteriyor. Nikel kimya sektörü, elektrik-makine sanayi, motor üretimi, madeni para yapımı, uçakların gaz tribünleri gibi daha onlarca farklı sektörlerde kullanılmaktadır. Geçen yüzyılın ana tüketicileri, beklendiği veya kolayca tahmin edilebileceği gibi sanayileşmiş batı ülkeleri olurken, 1990'ların ortalarından itibaren yoğun bir şekilde sanayileşen ve istikrarlı bir ekonomiye sahip olan Çin hem üretici hem de üreticiden daha önemli hale gelmiştir.

En önemli nikel kaynakları sülfürlü ve lateritik nikel cevherlerdir. Ancak nikelin günümüzde korozyondan korunma esaslı paslanmaz çeliklerde ve kaplama sektöründe kullanılması nikel tüketimini artırmıştır. Böyle olunca nikelin geri dönüştürülmesi ve yeniden kullanılabilir hale getirilmesi sanayi sektörü için çok önem arz etmiştir.

Malzemelerin geri dönüşümü ile yeni teknikler bugün birçok araştırmacı tarafından incelenmektedir. Cevher zenginleştirme, hidrometalurji, pirometalurji ve ilaç sanayi gibi birçok alanda mekanik aktivasyon gelişmekte olan bir tekniktir. Mekanik aktivasyon, bir katının mekanik kuvvetler aracılığıyla reaktivitesinde artış sağlayan bir uygulama olarak ifade edilir.

Bu tez çalışmasında elektrolitik kaplama sektöründe nikel atık banyosunda oluşan atık çamurunun geri kazanılması üzerine çalışılmıştır. Durden Plastik A.Ş. firmasından elde edilen atık çamurundan nikelin geri kazanımına mekanik aktivasyonun etkisi incelenmiştir. Bu sayede nikelin atık çamurundan verimli bir şekilde geri kazanımı amaçlanmıştır.

## 2. GENEL BİLGİLER VE TARİHÇE

Nikel, atom numarası 28, atomik kütlesi 58,69 g/mol, yoğunluğu 8,90 g/cm<sup>3</sup>, ergime sıcaklığı 1455 °C, kaynama noktası 2,913 °C olan, Ni sembolü ile temsil edilen 4. periyot 8B grubunda bir geçiş metalidir. Kristal yapısı kübik, parlak ve simlidir. Nikel, özellikle alkali korozyona karşı dayanıklıdır. Hem çözücü hem de çözünür alaşımları kolayca oluşturma eğilimindedir ve katalitik davranış sergiler. Oda sıcaklığında ferromanyetiktir (TMMOB NR, 2012:9).

Nikel aynı zamanda bazı önemli fiziksel özelliklere de sahiptir. Yumuşaktır, bu nedenle tel ve levha haline getirilebilir. Yüksek sıcaklıklarda kırılğan hale gelmez ve eksi sıcaklıklarda mukavemetini korurken tokluğunu ve sünek yapısını korur. Sıcak ve soğuk olarak kolayca çalışılabilir. Bundan dolayı kaynak yapılabilir. Öte yandan, termal ve elektriksel iletkenliği nispeten düşüktür. Kimyasal ve fiziksel özelliklerinden dolayı kullanım alanı geniş olan bir metaldir (age, s. 10-11). Nikelin ilk keşfi 1751 de İsveçli Cronstedt tarafından yapılmıştır. Yapılan keşfin üzerinden 73 sene geçtikten sonra 1824 yılında ilk metalürjik tesis Avusturyalı Gersdorff tarafından hayata geçirilmiştir. Ancak, nikelin diğer metaller arasında yerini alarak değer görmesi ve endüstrisinin gelişmesi 1865 yılında Garnier tarafından Yeni Kaledonyadaki mühim yatakların keşfedilmesinden sonra olmuştur. Tüm bu gelişmelerin ardından bugün nikel, tüm endüstri sahalarında demirden sonra en çok önem kazanan, aranan ve kullanılan metal haline gelmiştir (Caner, 1970:86).

Birinci Dünya Savaşı öncesinde 20.000 ton civarında olan nikel üretimi, 1918 yılında 44.000 tonu geçmiştir. Tüm Dünyada küresel ekonomik krizinin yaşandığı 1920'lerde nikel üretimindeki düşüş 1936'da yeniden yükselerek 95.500 tona ulaşmıştır. İkinci Dünya Savaşı sırasında 1943 yılında 130.000 tonu aşmıştır. Bir yandan teknolojinin gelişimi ve talep artışı devam ederken, dünyanın farklı yerlerinde yeni cevher alanların keşfine devam edilmiştir. Kanada'da Kuzey Manitoba Thompson nikel yatağı 1956 yılında keşfedilmiştir. 1960'ların başında ise Çin'in Gansu bölgesinde sülfürlü büyük Jinchuan nikelinin keşfi gerçekleşmiştir (TMMOB NR, 2012:11).

Sülfitler ve lateritler olmak üzere iki tür maden yatağından nikel elde edilmektedir (Parlak, 2017: 1). Özellikle lateritik nikel yataklarını içeren çok sayıda proje, 1950'lerden beri, özellikle Karayipler, Yeni Kaledonya ve Batı Pasifik takımadalarında ve daha küçük ölçekte Doğu Avrupa ve Rusya'da ivme kazanmıştır. Ancak 20. yüzyılın sonu ile 21. yüzyılın başı arasında, alaşımlardaki nikel, özellikle çelikte, kimyasallarda ve pillerde sayısız kullanımda önemli bir rol oynamaya devam etmiştir. Norilsk ve Rusya'nın yanı sıra

Avustralya, Yeni Kaledonya, Endonezya ve Çin gibi diğer üreticiler ortaya çıkarak Kanada'nın başlangıçtaki hakimiyetini azaltmışlardır (TMMOB NR, 2012:11). Tüketim eğilimi her geçen gün artmaya devam eden nikelin talep ve üretimi yıldan yıla önemli miktarlarda artmaktadır.

Rusya, tüm dünyanın ağırlıklı olarak elektrikli taşıt aracı pilleri ve paslanmaz çeliklerin üretim prosesinde girdi olarak kullandığı nikel gereksiniminin yaklaşık %10'unu karşılamaktadır. Nikelin gösterge fiyatı, Londra Metaller Borsası'nda (LMB) %31,4 oranında yükselişe ton başına 38.000 ABD Doları'ndan, 38.500 ABD Doları/Ton seviyesine çıkarak 2007 Haziranından bugüne kadarki en yüksek fiyat seviyesine ulaşmıştır (T.C. Ticaret Bakanlığı, 2022).

## **2.1. Nikelin Doğada Bulunuşu**

Yerkabuğunun %0,008'ini oluşturan nikel, çekirdeğin en derin kısımlarında demir, oksijen, silis ve magnezyumdan sonra en bol bulunan beşinci elementtir. Nikel, doğal olarak oksitler, sülfidler ve silikatlar şeklinde oluşur. Başlıca nikel cevherleri arasında pentlandit ((Ni, Fe)<sub>9</sub>S<sub>8</sub>), nikelin (NiAs), kloantit (NiAs<sub>2-3</sub>), Milerit (NiS), anabergit ((Ni)<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O) ve garnierit (Ni, Mg)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> sayılabilir. Ek olarak, genellikle nikel ile birlikte bulunan bazı kobalt mineralleri de dahil edilebilir. Nikelin laterit mineralizasyonlarında minerallerden ziyade Fe, Co ve Mn oksitleri, silis ve alüminyum ve (Co, Ni)<sub>1y</sub>(MnO<sub>2</sub>)<sub>2-x</sub>(OH)<sub>22y + 2x</sub>nH<sub>2</sub>O) karışımı olarak tanımlanır. Ayrıca (Ni, Co)<sub>x</sub>(Mn (O,OH)<sub>4</sub>.nH<sub>2</sub>O) gibi farklı formüle edilen litofanit ve asbolana (Al, Li)MnO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> ile karşılaşılr (Çiftçi ve Atik, 2014:276).

Genel anlamda nikel, dünya üzerinde iki farklı tip cevher yatağından elde edilmektedir. Dünyada bilindiği kadarıyla nikel yataklarının %60-70'i laterik tip olmaktadır. Üretilen nikelinde %43'ü bu yataklardan elde edilmektedir. Farklı jeolojik dönemlerde farklı iklim şartları altında farklı etkilere maruz kalan magmatik kayaların doğal olarak ayrışmasını tanımlayan kayalara laterik kayalar ismi verilmektedir. Lateritleşme genel anlamda madencilik teknolojisi bakımından incelendiği zaman yerinde doğal bir özütleme yani liç sürecidir (T.C. Kalkınma Bakanlığı, 2018:93).

### **2.1.1. Pentlandit**

Kübik sistemde kristalize olan pentlandit, 4,5-5,0 g/cm<sup>3</sup> yoğunluğa ve 3-4 (mohs ölçeği) sertliğe sahip, açık bronz-sarı renklidir. Dış görünüşü metalik bir parlaklıkta olup, çizgi rengi genel olarak yeşimlimsi siyah olarak nitelendirilmektedir. Bazik, ultrabazik

kayaçlarla ilişkili diğer sülfid cevherleri ve kalkopirit, pirotin ile birlikte bulunmaktadır (TMMOB Nikel Raporu, 2012:11). Pentlandit'e ait görsel Şekil. 2.1.'de verilmiştir.



**Şekil 2.1.** Pentlandit'e ait örnek görsel

**Kaynak:** (TMMOB Nikel Raporu, 2012:12)

### 2.1.2. Nikelin

Kristal yapısı hegzagonal olan nikolit olarak da bilinen nikelin, griye kaçan kırmızı veya soluk bakır kırmızısı rengindedir. Ayrıca nikelin'in yoğunluk değeri  $7,8 \text{ g/cm}^3$  ve sertlik değeri 5,0 ila 5,5 arasındadır. Çizginin rengi kahverengine yakın bir siyahtır. Diğer nikel sülfürler, gümüş ve kobalt minerallerinin yanı sıra kalkopirit ve pirotinin ile birlikte saçınımlı veya masif biçimde bulunur (TMMOB Nikel Raporu, 2012:12). Nikelin (Nikolit)'e ait örnek görsel Şekil 2.2.'de verilmiştir.



**Şekil 2.2.** Nikelin'e ait örnek görsel

**Kaynak:** (TMMOB Nikel Raporu, 2012:12)

### 2.1.3. Kloantit

Skutterudit grubundan gri veya beyaz renklere sahip, metalik parlaklığı olan, izomerik kristal olarak bulunan mineral çeşididir. Sertlik değeri 6, yoğunluk değeri 6,4 – 6,8 g/cm<sup>3</sup> arasındadır (TMMOB Nikel Raporu, 2012:12). Kloantit'e ait örnek görsel Şekil 2.3'de verilmiştir.



Şekil 2.3. Kloantit'e ait örnek görsel

**Kaynak:** (TMMOB Nikel Raporu, 2012:12)

### 2.1.4. Milerit

Hegzagonal sistemde kristalize olan milerit, pirinç sarısı renginde ve opal bir mineraldir. Romboedral dilimli ve metalik parlaklıktadır. Yoğunluğu 5,2-5,6 g/cm<sup>3</sup> arasında değişmekte ve 3,0-3,5 sertliktedir. Çizgi rengi ise yeşilimsi siyahtır (TMMOB Nikel Raporu, 2012:12). Milerit'in örnek görseli Şekil 2.4.'te verilmiştir.



Şekil 2.4. Milerit'e ait örnek görsel

**Kaynak:** (TMMOB Nikel Raporu, 2012:12)

### 2.1.5. Anaberjit

Anaberjit sulu bir nikel arsenat olarak tanımlanmaktadır. Kristal yapısı monoklinik, yoğunluk değeri 3,18 g/cm<sup>3</sup>, sertlik değeri 1,5 – 2,5 aralığında olup, parlak bir yapıya sahiptir.

Mor, kırmızı ve pembe gibi renklerde bulunmaktadır. Çizgi rengi ise kırmızıdır. Eritrit ( $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) ile izomorfiktir. İçeriğinde nikel ve kobalt bulunan birincil minerallerin oksitlenmeye uğrayan yüzeylerinde ikincil olarak ortaya çıkar (TMMOB Nikel Raporu, 2012:13). Anaberjit'e ait örnek görsel Şekil 2.5.'te verilmiştir.



**Şekil 2.5.** Anaberjit'e ait örnek görsel

**Kaynak:** (TMMOB Nikel Raporu, 2012:13)

#### **2.1.6. Garniyerit**

Bünyesinde nikel ile beraber magnezyum silikat barındıran ve monoklinik sistemde kristal hale gelen serpantin mineralidir. Sertlik değeri 2,0 – 2,5, yoğunluk değeri 2,27 – 2,87  $\text{g/cm}^3$  arasındadır. Yapısı itibariyle saf olmaması sebebiyle rengi yeşilimsi sarıdan koyu yeşile doğru değişkenlik göstermektedir. Nikel bakımından zengin serpantin ve olivin kayaçların aşınması sonucunda oluşmaktadır. Numeit veya nipuit olarak da bilinen garniyerit ayrıca süs taşı olarak da kullanılmaktadır (TMMOB Nikel Raporu, 2012:13). Garniyerit'e ait örnek görsel Şekil 2.6.'da verilmiştir.



**Şekil 2.6.** Garniyerit'e ait örnek görsel

**Kaynak:** (TMMOB Nikel Raporu, 2012:13)

## **2.2. Nikel Yataklarının Oluşma Süreci**

Dünyamızda nikel genel anlamda iki farklı maden yataklarında bulunur; Sülfürlü nikel ve lateritik nikel yataklarıdır. Genellikle sülfürlü nikel yataklarında yeraltı madenciliği yapılırken, lateritik nikel yataklarında, nikel cevheri açık ocak madenciliği çalışmaları ile elde edilmektedir. Tüm dünya genelinde faaliyet gösterilen nikel yatakları içinde yaklaşık %60'ı lateritik, %40'ı sülfürlü tiptedir (Eroğlu ve Akgök, 2018:3).

### **2.2.1. Lateritik Nikel Yatakları**

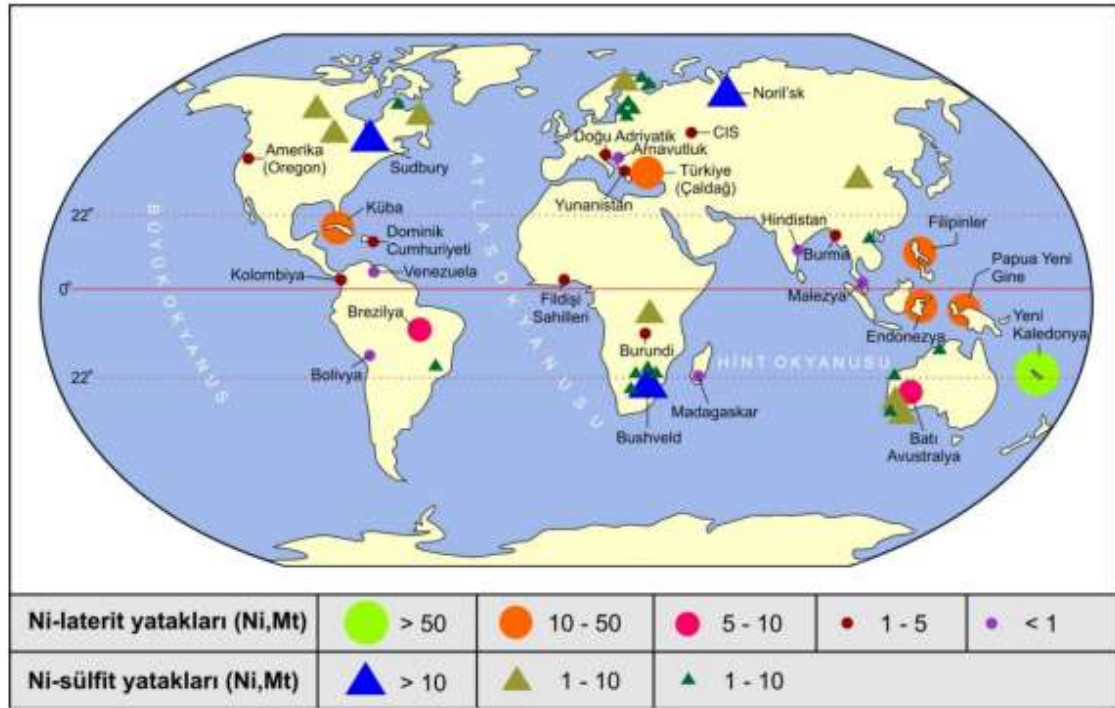
Nikel talebinin tüm dünyada her geçen gün artması, yüksek tenörlü nikel yataklarının sayıca azalması ve sülfürlü tipteki yatakların üretim metalürjisi açısından yüksek maliyetli olması ile bazı çevresel sorunlara sebebiyet vermesi, lateritik nikel yataklarının önemini arttırmaktadır (Çiftçi ve Atik, 2014:276). Jeolojik dönemlerde tropikal ve/veya subtropikal iklim koşullarında fazla yağış ve aşırı sıcaklık değişimleri etkisine maruz kalan magmatik kayaların, doğal yollar ile ayrışması sonucunda meydana gelen kayalara laterit kayalar denilmektedir. Madencilik teknolojisi açısından lateritleştirme incelendiğinde, doğal bir yerde liç (özütleme) işlemi olduğu söylenebilir. Genel olarak, %0,1- 0,3 kobalt ve nikel tipi metaller içeren ultramafik kökenli kaya substratının hidrosferik ve atmosferik olaylar neticesinde ayrışmasına bağlı olarak lateritleşmesiyle, %1- 3 tenörlü lateritik nikel cevheri yatakları ortaya çıkmaktadır. Garnierit ve limonit ana cevher mineralleridir. Laterit yataklarda, nikel ile birlikte kobaltta bulunmaktadır. Ni-laterit yatakları ilk olarak 1864 yılında Yeni Kaledonya'da J. Garnier tarafından bulunmuştur. Dünyada ki en büyük lateritik tipli nikel yatağı olarak bilinen Yeni Kaledonya Ni-Lateritlerinde ilk olarak 1875 yılında faaliyetler başlamıştır. Ayrıca halen ekonomik olarak işletilmeye devam edilmektedir. Genel olarak nemli tropikal iklim kuşakları ve tektonik olarak aktif çarpışma zonlarında lateritik nikel yatakları görülmektedir (Eroğlu ve Akgök, 2018:3).

### **2.2.2. Sülfürlü Nikel Yatakları**

Sülfürlü nikel cevherleri genel olarak %1-2 Ni içeriğine sahiptir. Bakır, demir ve kobalt sülfürler ve ekonomik olarak değer gören metallerle birlikte bulunur. Nikel sülfürlü cevherlerde, kobalt ve değerli metallerin yanı sıra genel olarak kalkopirit ve pirotinle birlikte bulunan pentlandit minerallerinin içeriğinde bulunmaktadır (Çoban, 2014:9). Ultrabazik ve bazik magmatik kayalarında sülfürlü nikel yatakları gelişmektedir ve esas cevher minarali pentlandittir. Genellikle nikel sülfürler ultramafik olarak tanımlanan magnezyum ve demir açısından zengin kayalarla bağlantılıdır. Bu tipte ki yataklarda platin ve bakır grubu

minerallerde sık sık görülmektedir. Sudbury sülfür yataklarının 20. Yüzyıl ortalarında keşfedilmesiyle birlikte, yapılan araştırmalar Ni-sülfürlere odaklanmış ve madencilik endüstrisindeki yeni teknolojiler sayesinde üretim miktarının artması sağlanmıştır. Görece yüksek tenörlerine rağmen, oldukça küçük ve önemi az olan rezervlere sahip hidrotermal yataklar üçüncü tip olarak adlandırılabilir (Eroğlu ve Akgök, 2018:3-4).

Hidrotermal yataklar, volkanik ve plütonik kayalarda oluşur. Bu tortular, ultramafik kayalar tarafından çözülen nikelin hidrotermal çözeltilerden çatlaklar ve çatlaklar boyunca yeniden çökeltmesi sonucu oluşur. Ek olarak Hint Okyanusu ve Pasifik Okyanusunun dibindeki manganez kabukları ve nodülleri de ciddi miktarda nikel içeriği barındırmaktadır (Eroğlu ve Akgök, 2018:4). Lateritik nikel yatakları ile sülfürlü nikel yataklarının dünyadaki dağılımları Şekil 2.7.'de verilmiştir.



**Şekil 2.7.** Lateritik Nikel Yatakları ile Sülfürlü Nikel Yataklarının Dünyadaki Dağılımları  
**Kaynak:** (Eroğlu ve Akgök, 2018:4)

### 2.3. Nikel Madenciliğinin Çevresel Etkileri

Nikelin biyolojik olarak bilinen bir fonksiyonu bulunmamaktadır. Ancak orta düzeyde zehirleyici özellik barındırmaktadır. Nikelin organik inorganik formuna göre daha zehirleyicidir. Cildi tahriş etme özelliğinin yanı sıra kalp-damar sistemine ciddi zarar verebilen, kanserojen bir metaldir. Zararlı etkilerine rağmen nikel ve tuzlarıyla zehirlenme nadir rastlanan bir vakadır (Kartal vd., 2004:6).

Arama, hazırlama, açık veya kapalı ocak yöntemleriyle yer kabuğundan çıkarma ve zenginleştirmeyi içeren adımlar hemen hemen tüm maden için ortak işlemlerdir. Bazen bazı metallerin eritme işlemleri diğerlerini takip eder. Sıralı olarak gerçekleşen aşamalarda farklı nitelikte çevresel etkiler oluşmaktadır. Yapılan madencilik faaliyetleri esnasında topoğrafyada meydana gelen değişiklikler, alıcı ortamlardaki kirlilik, bitki ve hayvanların zarar görmesi ayrıca çevre yönetim planlarını uygulamayan ya da bu konuda önlem alınmayan işlemlerin sonucunda beklenebilecek etkilerdir. Her madencilik faaliyeti bölgesel coğrafi koşullara ve yatağın jeolojik yapısına göre değişiklik göstermektedir. Aynı türden maden sahalarında bile beklenenden farklı çevresel etkiler görülebilmektedir. Nikelin üretildiği sülfütlü ve lateritik yataklar, mineralojik ve jeolojik açıdan birbirinden tamamen farklıdır. Nikel üretilen lateritik ve sülfütlü yataklar jeolojik ve mineralojik yönleriyle birbirlerinden tamamen ayrı özelliklerdedir. Lateritik nikel yatakları genellikle tropikal iklimin etkisindeki bölgelerde ve farklı derinliklerde bulunarak, açık ocak yöntemiyle elde edilirken; sülfütlü genel olarak bakır içerikli cevherlerle birlikte bulunarak, kapalı ocak yöntemiyle üretilmektedir. Sonuç olarak topoğrafya üzerindeki madencilik tahribatları farklılık göstermektedir. Açık ocak yöntemiyle üretim yapıldığında, yeraltı metoduna göre özellikle üretim kapasitesine bağlı olarak değişime uğrayan ve etkilenen alanların daha geniş olduğu söylenmektedir (Eroğlu ve Akgök, 2018:27).

#### **2.4. Nikelin Kullanım Alanları**

1930'lu yıllardan sonra nikel, krom kaplama ticaretinin önem kazanmasından sonra, aranan ve önemsenen bir metal haline gelmiştir. Nikel üretiminde verimliliği sağlayabilmek ve maliyet tasarrufu sağlamak için pek çok araştırma yapılmıştır. Nikel otomotiv, metal ve mobilya sanayi başta olmak üzere pek çok alanda kullanılmaktadır (Karaoğlu ve Meriç, 2019:507). Sahip olduğu üstün özellikler sebebiyle nikel, endüstride en çok aranan metallere dendir. Gerek paslanmaz çelik gerekse metal ve metal alaşımları olarak geniş bir alana hitap eden bir metal özelliği taşımaktadır. Saf olan (%99,5) dökülmüş ve dövülmüş halde bulunan nikel, endüstriyel sektörlerde geniş bir kullanım alanına sahiptir. Çünkü nikel, ileri düzey fiziksel ve mekanik özelliklerinin yanı sıra korozyon direnci yüksek bir metaldir. Ticari alanda çok fazla aranan nikel; soğuk veya sıcak olarak kolay işlenebilir, kaynaklanabilir ve tornadan geçirilebilir özelliklere sahiptir. Yüksek sıcaklıklarda bile nikel mukavemetini ileri düzeyde koruyabilmektedir. Nikelin işlenmiş halinin mekanik özellikleri yumuşak çeliğe benzemektedir. Ancak çeliğe göre nikelin korozyon direnci ve mukavemeti yüksektir. Korozyon direnci yüksek olan nikelin en dikkat çekici özelliklerinde biri de

alüminyumun aksine, alkalilerin etkisine karşı tam bir korozif mukavemete sahip bir metal niteliği taşımaktadır. Yüksek sıcaklıklarda nikel kırılğan bir yapıya dönüşmemektedir. Soğuk koşullarda ferromanyetik olan nikel 370 °C'de bu söz konusu niteliğini yitirmektedir. Levha haline ve tel şekline getirilebilmektedir. Nikel toz halindeyken önemli bir indirgenme katalizörü görevi üstlenebilmektedir. Örnek olarak sıvı yağların katılaştırılmasında nikelin bu özelliğinden faydalanılır. Genel olarak nikelin alternatiflerinin kullanımı, maliyetleri dört katına çıkartmaktadır. Nikelin ikameleri daha düşük fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olup, performans olarak daha geridedirler. Günümüz şartlarında, nikeli gerçek anlamda alternatifinin söz konusu olmadığı düşünülmektedir (Eyüpoğlu, 2010:3).

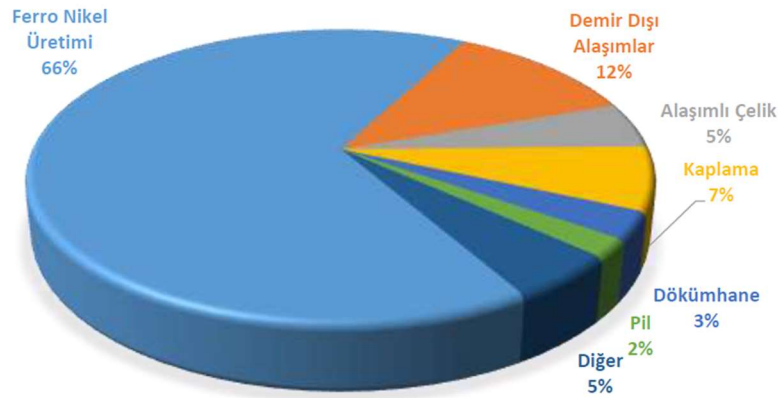
Nikel alaşımlı bir metaldir. Nikel Enstitüsüne göre; üretilen nikelin yaklaşık %66'sı paslanmaz çelik ve korozyona dayanıklı alaşımlarda kullanılmaktadır. Bakır, krom, alüminyum, kurşun, kobalt, gümüş ve altın alaşımları vardır. Nikel, çok yüksek ve çok düşük sıcaklıklarda mukavemetinden dolayı motor parçalarının yapımında kullanılmaktadır. Nikel bugün ulaşım, havacılık, denizcilik, inşaat alanında, mimari alanlarda, tıpta ve paralar gibi hemen hemen 300.000 farklı üründe kullanılmaktadır. İnşaat, otomotiv, havacılık ve denizcilik sektörlerinin yanı sıra; elektronik ürünlerde, cep telefonu ve bilgisayar imalatında, bilginin depolanması için kullanılan DVD ve CD'ler de, nikel – kadmiyum pillerin ve zırların kaplanmasında imalatında, pil ve yakıt pillerinde, atık suların arıtılması tesislerinde, mutfak eşyalarında, seramiklerde, malzemelerde, madeni para üretiminde, toplu taşımada, tabanca ve mermi üretiminde, deniz suyu borularının taşınmasında emaye ve demir arasında bağlayıcı olarak kullanılmaktadır (Eroğlu ve Akgök, 2018:6). Nikel ve Nikel Kullanılarak Üretilen Örnek Görseller Şekil 2.8.'de verilmiştir.



**Şekil 2.8.** Nikel ve Nikel Kullanılarak Üretilen Örnek Görseller

**Kaynak:** (Eroğlu ve Akgök, 2018:6)

Nikel, tıp sektöründe kalp ve damar hastalıklar için stent üretiminde kullanılmaktadır. "Akıllı metaller" olarak adlandırılan ve deforme olduğunda bile kolayca eski haline getirilebilen bu alaşımlar, gösterdikleri özellikleri nikel sayesinde yapabilmektedirler. Çevre dostu, yenilebilir enerji sistemleri içinde nikel oldukça önem taşımaktadır. Doğaya dost güneş enerjisi santrallerinde ve rüzgâr enerjisi santrallerinde, fabrika bacalarında açığa çıkan gazların filtrelenmesinde, etanol yakıtlar, yakıt hücreleri ve nükleer enerji gibi yüksek teknoloji enerji çözümlerinde vazgeçilmez bir metal olmaya devam etmektedir. Nikel günümüzde elektrikli araç akülerinde kullanılmaktadır. Amerika Birleşik Devletlerinde 2006 yılında tüketilen nikelin 90 bin tonu (%43'ü) hurda nikelten geri kazanılmıştır. Nikel, geri dönüşüm yöntemleri kullanılarak atıklardan üretilmektedir. Tipik olarak, üretilen nikelin çoğu paslanmaz çelik üretiminde kullanılırken, geri kalanı demir dışı alaşımlar, alaşımlı çelikler, galvaniz kaplama, dökümhaneler ve pillerin üretilmesinde kullanılır. (Eroğlu ve Akgök, 2018:7). Nikelin kullanım alanlarının dağılımına yönelik grafik Şekil 2.9.'da verilmiştir



Şekil 2.9. Nikel'in Kullanım Alanlarının Dağılımına Ait Grafik

Kaynak: (Eroğlu ve Akgök, 2018:7)

## 2.5. Dünyada Nikel Rezervleri

Toplam dünya metalik nikel rezervleri 78 milyon ton, bilinen ve tahmin edilen rezervler ise 130.000.000 tondur. Bunların yaklaşık %40'ı sülfür yataklarında ve %60'ı laterit yataklarında bulunmaktadır. Bilinen önemli nikel cevher yatakları Tablo 2.1'de gösterilmektedir. Buna göre Avusturalya, Brezilya ve Rusya nikel rezervleri bakımından ilk 3 sırayı paylaşarak bunların toplam rezervleri dünya rezervinin yaklaşık yarısını oluşturmaktadır (MTA, 2018: 8). 2018 yılında Dünya'da nikel rezervinin ülkelere göre dağılımı Tablo 2.1.'de verilmiştir.

**Tablo 2.1.** Dünya Nikel Rezervi

ÜLKE	REZERV (Milyon Ton)	DÜNYA PAYI (%)
Avustralya	19	24
Brezilya	10	13
Rusya	7,6	10
Yeni Kaledonya	6,7	9
Küba	5,5	7
Filipinler	4,8	6
Endonezya	4,5	6
Güney Afrika	3,7	5
Kanada	2,9	4
Çin	2,5	3
Guatemala	1,8	2
Madagaskar	1,6	2
Kolobiya	1,1	1
ABD	0,1	0
Diğer	6,5	8
Toplam	78	100

**Kaynak:** (MTA Dünya’da ve Türkiye’de Nikel, 2018:8)

## 2.6. Dünyada Nikel Üretimi

Nikelin çağdaş anlamda üretimine 19. yüzyılın ilk yarısında geçilmiştir. 20. yüzyılın ortalarına doğru ise değişken bir seyir izlemiş, sonrasında ise kararlı bir şekilde ivme kazanarak artış göstermiştir. Dünyada nikel üretim verileri Tablo 2.2’de gösterilmiştir. 1900’lü yıllardan itibaren İngiltere, Fransa, Rusya, Amerika, ve Kanada gibi gelişmiş ülkeler başta olmak üzere pek çok ülke nikel madenciliği yapmaktadır. Amerikan Jeoloji Araştırmaları Kurumunun (USGS, Mineral Commodity Summaries) 2018 yılı yayımladığı raporunda; 2016 yılının netleşen verilerine göre en çok nikel üretimi gerçekleştiren Filipinler

374.000 ton, 2. ülke konumundaki Kanada'da 236.000 ton ve 3. sırayı alan Rusya'da 222.000 ton nikel üretilmiştir (Eroğlu ve Akgök, 2018:9).

**Tablo 2.2.** Ülkelerin Nikel Üretimleri

ÜLKE	ÜRETİM (TON)		2016 DÜNYA PAYI (%)
	2015	2016	
Filipinler	554.000	374.000	17
Rusya	269.000	222.000	11
Kanada	250.000	236.000	11
Avusturalya	222.000	204.000	10
Yeni Kaledonya	186.000	207.000	10
Endonesya	130.000	199.000	9
Brezilya	160.000	160.000	8
Çin	870.00	98.000	5
Guatemala	524.00	54.600	3
Küba	560.00	51.600	2
Güney Afrika	567.00	49.000	2
Madagaskar	455.00	49.000	2
Kolobiya	404.00	41.600	2
ABD	272.00	24.100	1
Diğer	1.570.00	150.000	7
Toplam	2.280.000	2.090.000	100

**Kaynak:** (Eroğlu ve Akgök, 2018:9)

## 2.7. Dünyada Nikelin Ticareti

Her yıl dünya çapında yaklaşık 40 milyon ton zenginleştirilmiş nikel ve nikel cevheri satılmaktadır. Çin nikel mineralinin en büyük alıcısı olarak %79 oranında alım yapmaktadır. Çin'in alım kapasitesini sırasıyla Japonya ve Güney Kore izlemektedir. Söz konusu üç ülke dünya nikel cevherinin %97'sini ithal etmektedir. Nikel üreten ve ihraç eden ülkeler sıralamasında Filipinler %91 pay ile ilk sırada yer alırken, Guatemala %5,5 pay ile ikinci sıradadır. Bu ülkeler, %0,22'lik pay ile Zimbabve, Avustralya, Rusya, Güney Afrika ve Türkiye takip etmektedir (Eroğlu ve Akgök, 2018:13)

## 2.8. Türkiye’de Nikel Rezervi, Ticareti ve Üretilmesi

Türkiye’de Maden Teknik Arama (MTA)’nın kurulması ile metal cevheri arama çalışmalarıyla hem laterit hem de sülfid tip nikel cevherleşmesi tespit edilmiştir. Türkiye’nin jeolojik konumu nedeniyle nikelin cevherleşmesine uygun olan birçok farklı bölgesinde nikel rezervleri tespit edilmiştir. Türkiye’nin en büyük nikel yatakları Manisa-Turgutlu-Çaldağ, Manisa-Gördes ve Eskişehir- Mihaliççık-Yunus Emre bölgelerinde bulunmaktadır. Bunların dışında nikel yatakları Uşak- Banaz, Bitlis-Pankarlı, Bursa- Orhaneli-Yapköydere, Sivas-Divriği-Gümüş, Bolu- Mudurnu-Akçaalan ve Hatay- Payas- Dörtyol’da bulunmuştur. Düşük tenörlü bölgeler henüz işletmeye alınmamıştır (Eroğlu ve Akgök, 2018:13)

Ucuz ve aktif nikel damarları Manisa-Çaldağ, Manisa-Gördes ve Eskişehir-Mihaliççık-Yunus Emre madenleridir. Diğer bölgelerdeki madenler kalitesiz olduğu için işletilmeleri henüz ucuz değil. Maden sahalarında konsantre cevherden saf nikel elde etmek için konsantre fabrikaları kuruldu. 2000’li yıllarda nikel fiyatlarının hızla artmasıyla başlayan özel sektör girişimleri nikel madenciliğini hızlandırdı.

Türkiye’de son yıllarda nikel madenciliği bazı özel şirketler tarafından yapılmakta olup, bilinen toplam nikel cevheri rezervi yaklaşık 40 milyon ton olup, bunun yaklaşık 30 milyon tonu Manisa-Çaldağ yatağında bulunmaktadır (Eroğlu v.d., 2018:59).



**Şekil 2.10.** Manisa – Turgutlu nikel maden işletme alanı

**Kaynak:** (Eroğlu & Akgök, 2018)

Çaldağ yöresi Türkiye’nin en büyük nikel rezervine sahip bölge olup toplam 29.700.000 ton ham cevher bulunmaktadır. Çaldağ Nikel A.Ş.’nin açık ocak işletmesi şeklinde uygulama yaptığı tesiste; ortalama %21,66 tenörlü demir, %1,16 tenörlü nikel ve %0,07 tenörlü kobalt rezervi bulunmaktadır. Çaldağ bölgesinin metal nikel rezervi yaklaşık 400.000 tondur. Türkiye’de çıkarılan nikel direkt olarak yurt dışına ihraç edilmektedir. Son

zamanlarda kurulan işletmelerde nikel üretimine yapılmaya başlanmıştır. Nikel metal üretimi; 2015 yılında 8640, 2014 yılında 3030, 2013 yılında 1080, 2012 yılında 3810 ve 2011 yılında ise 850 ton olarak gerçekleşmiştir (Eroğlu v.d., 2018:59).

Maden ve Petrol İşleri Genel Müdürlüğü verilerine göre tüvenan nikel üretimi aşağıdaki Tablo 2.3’de gösterilmektedir.

**Tablo 2.3.** Türkiye’de Çıkarılan Tüvenan Nikel Miktarı

Yıllar	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017
Nikel	75.018	337.530	95.187	268.545	764.346	826.285	1.306.800

**Kaynak:** (Eroğlu vd., 2018: 60)

Bu minerallerin metalik nikelin ara ürünü olarak ihraç edilmesi ve "Mond ve alaşımsız katot nikelinin" ara ürünü olarak üretilmesi gerekmektedir. Ülkede kullanılan ve iç tüketimde kullanımlarını artırmak. Türkiye yılda ortalama 1.000-1.500 ton arasında 50-60 milyon dolar değerinde "mont, alaşımsız katot nikel" ithal etmektedir. Bunun dışında "diğer nikel varlıkları" adı ile 90 milyon dolarlık ithalat gerçekleşmektedir. Bu sebeple ülkemizde ithalat ve ihracat arasındaki fark, hammaddeye dönüştürülerek bitmiş ürüne dönüştürülerek azaltılmalıdır. Gerçekten de elde edilecek nihai ürünlere ithalat yerine ihracat yapılması zorunludur (Eroğlu v.d., 2018:60).

## 2.9. Dünyada Nikel Fiyatı

Küresel nikel piyasalarındaki değişimler, Çin’de paslanmaz çelik üretimindeki artış, pil üretiminin gelişimi, gaz ve petrol sektöründeki istikrar ayrıca erken faaliyet belirtileri, küresel nikel talebindeki büyümenin devam ettiğini göstermektedir. Nikelin geleceğin toplumları için çok değerli olacağı öngörülmekte olup, nikel endüstrisi, daha yüksek kaynak verimliliği, uzun vadeli ürün talebi, hafiflik, üretim ve kullanımda enerji verimliliği ve yeniden kullanımı sayesinde istikrarlı bir şekilde büyümeye devam edecektir (Eroğlu v.d., 2018:60).

Eylül 2020 yılı nikel fiyatlarının 2021 yılına göre değişimleri Şekil 2.11’de gösterilmiştir.



**Şekil 2.11.** Nikel Madeninin Fiyat Değişimini Gösterir Grafik

**Kaynak:** (Dünya Haber Sitesi, 2021)

### 3. NİKEL VE KAPLAMACILIK

Metalik yüzey kaplamaları, bir sanat dalından bilime dönüşmesi 20. yüzyıl boyunca daima gelişen bir yöntemdir. Tarihsel açıdan incelendiğinde, mekanik uygulamalar dahil kaplamalar; galvanik, elektrokimyasal kaplama, elektriksiz kaplama gibi fiziksel buhar biriktirme (PVD)/püskürtme ve kimyasal buhar biriktirme (CVD) gibi teknikleri dahil vakum birikintileri; anotlama gibi kimyasal dönüştürme teknikleri ve sprey kaplamalar olmak üzere pek çok farklı yöntemle başarılmıştır (Düru, 2019:2). Sıvı içerisinde çözülmüş kimyasal bileşiklerin, elektrik akımı ile ayrıştırılması işlemine elektroliz denilmektedir. Elektroliz işlemi, elektroliz kabı veya tankı adı verilen bir cihazda uygulanır. Bu cihaz, pozitif ve negatif yüklü iyonlarda çözünen bir bileşiğe (elektrolit) daldırılmış iki elektrottan oluşur. Elektrotlar bir akım kaynağına bağlandığında, voltaj (elektrik alanı) iyonları zıt şarj elektrotuna (kutup) hareket ettirir. Karşı kutupta yüklerini dengeleyen atomlar veya moleküller elektrot üzerinde çökelir veya elektrolitteki moleküllerle yeni reaksiyonlara girer.

Nikel kaplamalar nikel tuzlarını içeren bir çözeltiye daldırılmış ve yüzeyi iletken veya katalitik bir malzeme üzerinde redükleyicinin etkisi ile nikel iyonlarının nikel metaline dönüşmesi sonucu elde edilir (Gökçe vd., 2020:913).

Nikel, çinkodan sonra en yaygın olarak kaplanma metaldir. Bu, nikelin dekoratif görünümünden, yüksek korozyon direncinden kaynaklanmaktadır. Parlak nikel yüzeyi ile dekoratif kaplamalarda kullanılır ve korozyon direnci özelliği ile korozyona dayanıklı olmayan bir malzemeyi koruma amaçlıdır. Son yıllarda popüler hale gelen elektronik şekillendirme, nikelin bir diğer kullanım alanıdır. Bu yöntemle göre malzemeler nikel ile kaplanırken uygun olan şekil verilir. Nikel bazen hasarlı makine parçalarını onarmak için de kullanılmaktadır. (Gezerman, 2007:13)

#### 3.1. Nikelin Elektrokimyasal Özellikleri

%100 katot verimliliğinde 1,1 g nikel 1 amper-saat elektrik ile kaplanır. 1 dm<sup>2</sup> yüzey üzerine 25 mikron nikel kaplamak 2 amper saat alacaktır. Bu kaplamalı nikelin ağırlığı 2,1 gram olacaktır. İyi işleyen bir banyoda etkin katot akımı verimi %95 ile %98 arasındadır (Gezerman, 2007:13).

## **3.2. Nikel Kaplama Banyolarında Katkılarının Görevleri**

### **3.2.1. Metalik Nikel**

Banyodaki nikel iyonlarının çoğu nikel sülfattan sağlanır. Kalan küçük miktar nikel klorür ile sağlanır. Önerilen değerler dahilinde işlenirse yüksek kaliteli ve yanmaz bir kaplama elde edilir. Düşük bir nikel konsantrasyonu, katodun verimliliğini azaltacaktır. Sonuç olarak, istenen kaplama kalınlıklarını elde etmek için daha uzun kaplama süreleri gerekecektir. Düşük nikel içeriğinin bir başka sonucu yüksek akışlı bölgelerde meydana gelen çukurlaşmadır. Banyo değerleri istenilen oranlara getirildiğinde bu sorunun ortadan kalktığı görülmektedir. Buna ek olarak banyoda nikel konsantrasyonunun üzerinde dumansı bir kaplama oluşur. Yüksek tuz konsantrasyonlarında çalışırken kaplama özelliklerinde düşüşler gözlenir. Çalışma odalarının değerleri ortalama olarak belirlendi. Kolayca kalıplanabilen parçalarda ortalama akım yoğunluklarında çalışabilen düşük nikel konsantrasyonunda işlenebilir. Ayrıca yüksek akım yoğunluğuna sahip karmaşık ve zor parçalarda çalışmak gerektiğinde yanma problemi gözlemlendiğinde nikel konsantrasyonu artırılmalıdır (Gezerman, 2007:14).

### **3.2.2. Nikel Klorür**

Klor banyosunun iletkenliğini ve anodun pasif duruma gelmesini engelleyerek çözünmesini kolaylaştırır. Yüksek konsantrasyonlarda sünekliği azaltır. Düşük konsantrasyonlarda yapılacak çalışmalar sonucunda kaplama gücünde azalma gözlemlenecektir. Mümkün olan maksimum süneklikle çalışmak için nikel klorür değeri 20 – 22 g/l olmalıdır (Gezerman, 2007:14).

### **3.2.3. Borik asit**

Banyo çözeltisinin pH tamponlayıcısı olan borik asit, yüksek akımlı alanlarda çukurlaşma ve yanmayı önleme, kaplamanın sünek olmasını sağlama ve verimli katot çalışmasını sağlama gibi görevleri yerine getirir (Gezerman, 2007:14).

### **3.2.4. Sıcaklık**

Yüksek sıcaklıklarda çalışma katkıların (parlatıcıların) verimlerini düşürürken yanma sınırlarına yakın sıcaklıklarda ise verimde bir miktar artış sağlar. Düşük sıcaklıklarda çalışması nedeniyle, borik asidin yanma limiti ve çözünmesi azalmaktadır. (Gezerman, 2007:16)

### 3.2.5. pH

Akımsız nikel kaplama prosesinin en önemli kontrol mekanizması pH kontrolüdür. İşlem esnasında pH değeri sürekli kontrol edilmelidir. Çünkü kaplama prosesi esnasında ve kimyasal ilavesi sonucunda banyonun pH değerinde değişiklikler oluşmaktadır. En iyi kaplama hızı 4,8-5 pH değerleri arasında meydana gelmektedir. pH değeri yükseldikçe kaplama hızı artar. pH değerini yükseltmek için %50 oranında amonyak ilave edilir. Seyreltik sülfürik asit ilavesi ise pH değerini düşürmektedir. pH ölçümü dijital pH metre veya pH kâğıdı yardımı ile yapılır (Çam, 2009:27). Normal şartlar altında tavsiye edilen ideal pH aralığı 3,8-4,2'dir. Banyoda bu pH değerlerinde mükemmel bir kaplama parlaklığı elde edilmektedir. Banyodaki katodun verimi %95 – 98'dir. Çok yüksek pH ( $pH > 5$ ) değerlerinde metalik kirlilikler hidroksit olarak çökme eğiliminde olduklarından dolayı pürüzlü bir kaplama oluşur. Çok düşük pH değerlerinde yapılan çalışmalarda banyonun çözünmüş metalik safsızlıklara toleransı arttırır. Bunlardan dolayı ideal pH şartlarında çalışma gereklidir. Banyonun düşük pH değeri iki şekilde arttırılır (Gezerman, 2007:16):

- Asit ilave edilmeden kaplama normal değerine ulaşana kadar kaplama işlemi devam etmelidir.
- Nikel karbonat eklenir.

Yanlış eklemeler nedeniyle yüksek pürüzlü kaplama yüzeyi elde edilir. Ayrıca yüksek pH değerlerinde çalışmak yanmaya, yüzey pürüzlülüğüne ve düşük anot çözünürlüğü ortaya çıkmaktadır (Gezerman, 2007:16).

### 3.2.6. Organik Katkılar

Parlatıcı: Parlatıcı ilavesi kaplamaya parlaklık verir ve seviyelenmeyi arttırır. Eksikliği durumunda ise orta akım yoğunluklu bölgelerden yüksek akım yoğunluklu bölgelere doğru parlaklıkta bir azalma vardır. Bununla birlikte, seviyelendirme de düşecektir. Yapılacak seviyelenme eklenmesi sonucunda çok az ilerleme sağlanacaktır. Parlatıcının sistemde fazlalığında ise metalin dağılımı azalacak ve kırılğan bir yapı oluşacaktır. Düzeltici; arlatma sisteminin temelini oluşturur ve süneklik sağlar. Fazlalığının olumsuz veya olumlu etkisi görülmemektedir. Eksikliğinde ise yüksek akımlı bölgelerde parlaklığı azaltır. Bunun yanı sıra eksikliğinde ise parlatıcı ve tesviye katkısının dozajlanmasında zorluklarla karşılaşılır. Islatıcı ise hidrojen gazının çıkışı sırasında oluşan pitting adı verilen noktalanmayı kontrol altında tutmak için kullanılan ıslatıcının saflaştırma amaçlı kullanılmaması gerekmektedir (Gezerman, 2007:17-18).

### **3.2.7. Banyo temizleme**

Nikel kaplama banyoları diğer banyolar gibi kullandığınızda kirlenir. Bu tür kirlilikler genellikle kaplamayı olumsuz etkiler ve bazen kaplamanın kesilmesine neden olmaktadır. Bu nedenle nikel banyoları düzenli aralıklarla temizlenmelidir. Bu amaçla bazı yöntemler izlenmektedir (Gezerman, 2007:18).

## **3.3. Nikel Kaplama Çeşitleri**

### **3.3.1. Akımsız Nikel Kaplama**

Nikelin hipofosfit ile redüklenebileceği ilk olarak 1844'lerde Wurtz tarafından keşfedilmiştir. 1916'da Roux sıcak nikel nitrat, sodyum hipofosfit, sitrat ve amonyak karışımı bir çözelti ile ilk akımsız nikel kaplama patentini (ABD Patent 1.207.218) tescilletmiştir. Akımsız nikel kaplama tekniğinin, endüstriyel alanda kullanılmaya başlanması ancak Brenner ve Riddell'in araştırmaları ve keşifleri ile mümkün olmuştur. Akımsız nikel kaplamanın gerçek keşfedicileri Brenner ve Riddell'dir. Yapılan araştırmaların elektrolitik nikel kaplama banyolarındaki oksidasyon ürünlerini temizlemek için kullandıkları bir indirgeyici, sodyum hipofosfit, fazladan nikel birikmesine sebep olmuş ve bu durum çok önemli endüstriyel bir metal kaplama tekniği olarak kalıcı hale gelmiştir. Nitekim akımsız kaplama, bu araştırmacıların yöntemini niteleyen ve tüm dünyada kabul edilmiş bir tanımlamadır (Çam, 2009:8-9).

Akımsız kaplama, kimyasal bir kaplama çeşidi olup, herhangi bir elektrik akımı uygulanmadan, çözelti içindeki metallerin yüzeyde biriktirilme işlemidir. Nikel, en yaygın olarak kullanılan kaplama malzemesidir. Çözeltiler; stabilizatörden, hızlandırıcı, frenleyiciler, metal tuzu, nikel iyonunun indirgenmesi için redükleyici ajan, karmaşık elemanlardan, pH ayarlayıcılar ve ıslatabilirlik ajanlarından oluşturulmaktadır. Kaplanmasını istediğimiz ve nikel tuzları içeren bir çözeltiye daldırılmış olan malzeme, çözelti içinde bulunan redükleyicilerin etkisi ile nikel iyonlarının nikel metaline redüklenmesi reaksiyonu sonucu yüzeyde bir kaplama meydana getirir buna "Akımsız nikel kaplama" denilmektedir. 1946 yılında Brenner ve Riddell tarafından Akımsız kaplama yöntemi ilk kez geliştirilmiştir. Günümüzde akımsız nikel kaplamaları uçak-uzay, kimya, elektronik, makina, otomotiv, gıda, bilgisayar gibi farklı sektörlerde geniş bir uygulama alanına sahiptir. Akımsız nikel kaplamaların sağladığı en büyük avantaj, parça geometrisinden bağımsız şekilde, yüzeyi homojen olarak aynı kalınlıkta kaplayabilmesidir. Bir diğer avantajı korozyona karşı direnci, plastik ve seramik gibi metal olmayan malzemelerin de kaplanabilmesidir. Ayrıca kaynak ve

lehime uygun olup, yüksek sertlik ve aşınma direncine sahip olması, sertlik değerlerin ısı ile işlemle artırılabilmesini sağlamaktadır. Söz konusu bu avantajları günümüzde krom kaplamalarına alternatif olarak da kullanılmaktadır. Dezavantajı olarak; akımlı kaplama yöntemlerine göre sürecin daha yavaş ilerlemesi, yapılan kaplamanın gevrek karakterde olması, kaplama karakterinin çözelti ve kaplama süreç parametrelerinin değişiminden kolay etkilenmesi nedeniyle, kaplamanın çok kontrollü yapılması gerekliliği sayılabilir (Gökçe vd., 2020:913). Nikel yaklaşık 1480 °C'lik bir sıcaklık uygulandığında erimekte. Ayrıca nikel 500 °C'ye kadar oksidasyondan etkilenmemektedir (Düru, 2019: 29).

### **3.3.2. Akımlı Nikel Kaplama**

Akımlı nikel kaplama, dekoratif veya endüstriyel uygulamalarda altlık malzemesi yüzeyinde nikelin birikmesiyle oluşan uygulama prosesidir. Nano-kristal nikelin akımlı biriktirilmesi sertlik, aşınma ve korozyon direnci gibi özelliklerinden dolayı tercih edilmektedir. Nikel kaplama prosesinde, düşük maliyet, elektriksel kaplama parametreleri, basit kurulum, elektrolit banyo bileşimi ve tek işlemde yoğun nikel metal matrisli kompozit üretimi yapılması sebebiyle yüzey mühendisliği için elverişli bir yöntemdir. Akımlı kaplama prosesi ile üretilen nikel metal yüzeyler kaplamanın yapıldığı yüzeye homojen bir şekilde dağılması sebebiyle mükemmel mekanik ve korozyon direnci göstermektedir. Nikel kaplama; çelik, bakır ve bakır alaşımları ile çinko ve çinko alaşımlarının elektrolitik nikel kaplamasına dayanmaktadır. 2 tip sınıflandırmadan oluşmaktadır. Birinci tip kaplama sınıflandırmasında, antikoroziv ve dekoratif veya endüstriyel amaçlara uygunluğu değerlendirilerek yapılır. 2. tip sınıflandırmada ise farklı kaplama kalınlıklarına göre sınıflandırılmaktadır. Akımlı nikel kaplamada; birbirine paralel bir şekilde anot ve katot elektrotlarının, nikel tuzlarını içeren çözelti içerisinde (Watts banyosu) askıda tutularak, dışarıdan sağlanan elektrik kaynağı ile nikel iyonlarının, kaplama işlemi uygulanacak metalin yüzeyine indirgenmesiyle gerçekleşir (Doğan, 2020:47).

Dekoratif amaçlı nikel kaplama kullanılması istendiğinde yüzeyin homojen, parlak ve dolgun olması beklenir. Fonksiyonel kalitenin istendiği durumlarda korozyon direnci, aşınma direnci, sertlik, manyetik etki vb. avantajlar mümkündür.

### 3.4. Nikel Kaplamada Karşılaşılan Sorunlar ve Çözümleri

Sorun	Sebeup	Çözüm
Orta ve yüksek akım yoğunluğu bölgesinde bulutlu görünüm	Düşük parlaticı ve pH, organik kirlilik, metal kirliliği	Parlaticı ilavesi, pH ayarlaması, aktif karbon işlemi, selektif temizlik
Yüksek akım bölgelerinde yanma	Yüksek pH, düşük tuz miktarı, yetersiz karıştırma	pH ayarlaması, karıştırma düzenlemesi
Alçak akım bölgelerinde bulutlu görünüm	Düşük parlaticı ve pH	Parlaticı ilavesi, pH ayarlaması
Alçak akım yoğunluğu bölgelerinde mat kaplama	Aşırı parlaticı miktarı, metalik kirlilik, aşırı karıştırma	Selektif yapılı, taşıyıcı ilavesi, karıştırma hızı azaltılır.

**Kaynak:** (Gezerman, 2007:19)

### 3.5. Nikel Kaplama Elemanları

#### 3.5.1. Tanklar

Yüksek kalitede bir akımsız nikel kaplama işlemi yapılması için genellikle kaplama sırasında ikiz tank sistemi tercih edilmektedir. Akımsız nikel kaplama banyolarında tank malzemesi olarak, yüzeyler dahil; polipropilen, PVC veya cam elyaf takviye edilmiş polyester malzemeler kullanılmaktadır. Söz konusu malzemeler tercih edilen ölçülerde kesilip, belirlenen hacim ihtiyacına göre plastik kaynağı ile dikdörtgen veya kare banyolar hazırlanır. Hazırlanan banyoların kaynak yerlerinden sızdırmazlık testi yapılır (Çam, 2009: 23-24). Gamburg ve ark. (2001) nikel kaplama tankları, elektrolit asidik olduğundan polietilen, polipropilen gibi aside dayanıklılığı yüksek malzemelerle kaplanmış çelikten yapılmalıdır görüşündedir (Aktaran: Gezerman, 2007:21).

#### 3.5.2. Isıtıcılar

Gamburg ve ark. (2001) ısıtıcı banyoları 50 – 60 °C sıcaklıkta çalışır. Bu nedenle, banyo çalışma sıcaklığına ısıtılmalıdır. Bu amaçla elektrikli daldırma ısıtıcılar kullanılabilir. Elektrolit asidik olduğundan, bu daldırma ısıtıcılar aside dayanıklı malzemelerden yapılmalıdır. En uygun malzemeler Teflon, cam, kuvars kaplı ısıtıcılardır. Bazı kurumlarda banyo ısı eşanjörü ile ısıtılmaktadır. Elektrolit ile temas eden ısı eşanjör sisteminin parçaları aside dayanıklı malzemedendir yapılmalıdır (Aktaran: Gezerman, 2007:21).

### 3.5.3. Filtreler

Çözelti kaplama prosesinde mutlak olarak filtre işleminden geçirilmelidir. Banyoda oluşabilecek kirli partikülleri ortadan kaldırmak ve en ideal şartlar altında temizlenmesini temin etmek için bir filtreleme mekanizması gereklidir. Saatte 8–10 kez kaplama banyo çözeltisinin sirküle edilmesi gerekmektedir. Filtre sisteminin yeterli olmaması, parçaların yüzeyinde pürüzlülük oluşturarak kaplama kalitesini büyük oranda düşürecektir. Banyonun çalışma süresine göre filtre torbaları 2 ile 8 saatte bir değiştirilmelidir (Çam, 2009:24).

Gamburg ve ark. (2001) çoğu metal kaplı banyo gibi, nikel banyolarının da filtrelenmesi gerektiğini düşünmektedir. Mümkünse filtrasyon işlemi sürekli yapılmalıdır. Daha büyük banyolarda sürekli filtrasyon gerekebilirken, daha küçük banyolarda aralıklı olabilirler. Seçilen filtre ünitesinin çözelti ile temas eden pompası, filtre elemanı ve tüp parçaları çözeltinin hareketine ve asitliğine dayanıklı malzemelerden yapılmalıdır. Filtre ünitelerinde kullanılan en yaygın malzeme polipropilendir. Filtrasyon işlemi sürekli yapılacaksa, filtrasyon kapasitesi banyo solüsyonunu saatte iki kez filtre edebilecek şekilde seçilmelidir (Aktaran: Gezerman, 2007:21).

### 3.5.4. Anot ve Katot Baraları

Gamburg ve ark. (2001) göre genellikle pirinç materyalinden üretilen, anot ve katotların asıldığı çubuklara bara denilmektedir (Aktaran: Gezerman, 2007:21).

### 3.5.5. Karıştırma

Kaplanacak parçalara taze elektroliti temin edebilmek için akımsız nikel kaplama banyosundaki harekete ihtiyaç duyulmaktadır. Çözeltinin karıştırılabilmesi için kaplama banyosunda karıştırıcı pervane veya hava üfleme sistemi olmalıdır. Bu karıştırıcının üstlendiği görev sayesinde kaplama çözeltisi, devamlı hareket edeceği için kaplama reaksiyonu hızlanır bunun sonucunda da verimli ve istenilen özelliklerde kaplama tabakasına ulaşılır (Çam, 2009:25).

Gamburg ve ark. (2001) parlak nikel banyosunda en verimli sonuçları elde edebilmek için karıştırılması gerektiğini belirtmişlerdir. Karıştırma işleminde katot çubuğunu ileri geri hareket ettirilebildiği gibi çözeltiyi pompalayarak ya da çözeltiyi hava üflenmesi ile gerçekleştirilebilir. En basit yöntem dakikada 180 ile 300 cm arasında ileri geri karıştırma şeklindedir. Söz konusu yöntem en az karışık olan yöntemdir ve çözelti sık sık filtrelenme işleminden geçirilmiyorsa tortuyu hareket ettirmediği için en iyi yöntem olarak kabul edilmektedir (Aktaran: Gezerman, 2007:21).

### **3.5.6. Anotlar**

Gamburg ve ark. (2001)'a göre işlem esnasında %99,99 saf nikel anot kullanılmalıdır. Düz plaka, anotun en yaygın kullanılan şeklidir. Titanyum sepete yerleştirilmiş anot külçeler de kullanılabilir. Özel eğri şekilli anotlar dolap kaplama için kullanılabilir. Bu anotlar, tortunun banyoya girmesini önlemek için polipropilen torbalar içerisine kullanılmalıdır. Standart uygulamada kullanılması gerekiyorsa, anotların iki ucu delinerek titanyum çengele sabitlenir. Tanktaki çözeltinin seviyesi, anotun üst kenarından 2-3 cm üzerinde olması gerekmektedir. Anotun uzunluğu, tankın derinliğine bağlı olarak belirlenir. Anotun alt ucu, tankın tabanından yaklaşık 5 cm yukarıda olacak şekilde konumlandırılmalıdır (Aktaran: Gezerman, 2007:22).

#### 4. LİÇ YÖNTEMİ

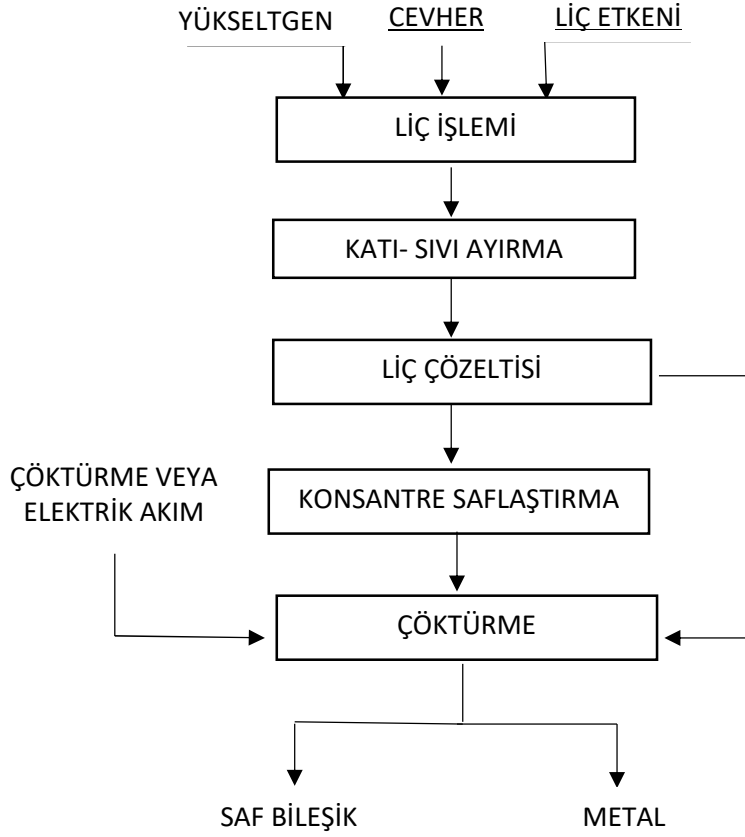
Cevherdeki değerli metallerin en yüksek oranda çözeltilmesi için liç yöntemi en ideal yöntem olarak nitelendirilmektedir. Elde edilmek istenen metaller çözeltilmesi geçerken, safsızlıkların çözeltilmesi ortamına dahil olmaması istenmektedir. Çözeltilmesi ortamına geçen safsızlıklar, hem yüksek oranda çözücü sarfiyatı sebebiyle vermekte hem de liç sonrası çözeltilmeden değerli metalin kazanımı esnasında önemli sorunların çıkmasına neden olmaktadır. Bu sebeple değerli metalin seçici olarak çözeltilmesi için uygun çözücü seçilmelidir. Seçilecek reaktif çözücü özelliklerinin amaca uygun olması, fiyatının ucuz olması, her zaman kolaylıkla temin edilebilmesi tercih edilmektedir. Esasında liç; hidrometalurjik zenginleştirme yöntemlerindedir. Pirometalurjik işlemlere kıyasla, çözümlenmenin uygulanması çok daha kolaydır ve işlem sırasında gaz üretilmediği için çevresel etkileri daha azdır. Liç işleminin en büyük dezavantajı, düşük sıcaklık sebebiyle kimyasal reaksiyonların yavaş olması ve dolayısıyla tüm sürecin yavaş işlemesidir (Şahin, 2014:9).

Liç işleminde malzemedeki değerli metaller asit ve baz gibi kimyasallarla sıvı hale dönüştürülür. Çözünme çözeltilmesi, çözeltilmede varsayılan metallerin konsantrasyonu belirli bir değere ulaşana kadar geri dönüştürülür. Liç işlemi genellikle mekanik ayırmanın yeterli olmadığı durumlarda kullanılır. Zenginleştirilebilir malzeme, kırma, öğütme ve bazı durumlarda kavurma yoluyla elde edilir. Kimyasallar, zenginleştirme işlemi sırasında en büyük maliyete neden olan maddelerdir. İşlemin süresi, çözümlenme yöntemine bağlı olarak değişir.

Kurşunoğlu'na (2016:11) göre cevher içeriğinde bulunan metallerin, uygun bir çözeltilmesi içinde tamamen veya kısmen çözümlenilerek, seçimli olarak kazanılmasına işlemine liç denilmektedir. Lateritik nikel cevherinden metale ulaşabilmek için 6 ana işlem şu şekilde sıralanabilir;

- Cevherin hazırlaması (kurutma, kırma, öğütme, sınıflandırma)
- Liç işlemi (atmosferik liç, yığın liçi, basınçlı liç)
- Liç çözeltilmesinin uygun reaktifler ile kısmen nötralizasyon işlemi (NaOH, CaCO<sub>3</sub>, CaO veya MgO)
- Katı ve sıvı ayırımı
- Solvent ekstraksiyon işlemi/çöktürme (sülfid, hidroksit)
- Elektroliz yöntemidir.

Liç işleminde su, asit, baz, tuz gibi kimyasal maddeler çözücü olarak kullanılabilir. Cevher, konsantre (sülfür, karbonat, silikat, oksit ve sülfat gibi) veya metal içeren her türlü atığa liç işlemi uygulanabilmektedir (Uğuz, 2015:23). Liç işlemlerinin akış şeması Şekil 4.1’de verilmiştir.



**Şekil 4.1.** Liç İşlemleri Akış Şeması

**Kaynak:** (Uğuz, 2015:23)

#### 4.1. Liç İşlemine Ait Yöntemler

Liç işlemi için birden farklı yöntem mevcuttur. Her liç yönteminin işlem süresi ve maliyeti farklılıklar göstermektedir (Kurşunoğlu, 2016: 26)

. Hidrometalurjik işlemler ile cevher içeriğindeki değerli metal veya metallerin kazanılması için uygulanan yöntemler, liç işleminin uygulama şekli ve işlem yapılırken oluşan reaksiyonlara göre kategorize edilmektedir. Hidrometalurjik liç yöntemleri Tablo 4.1.’de verilmiştir.

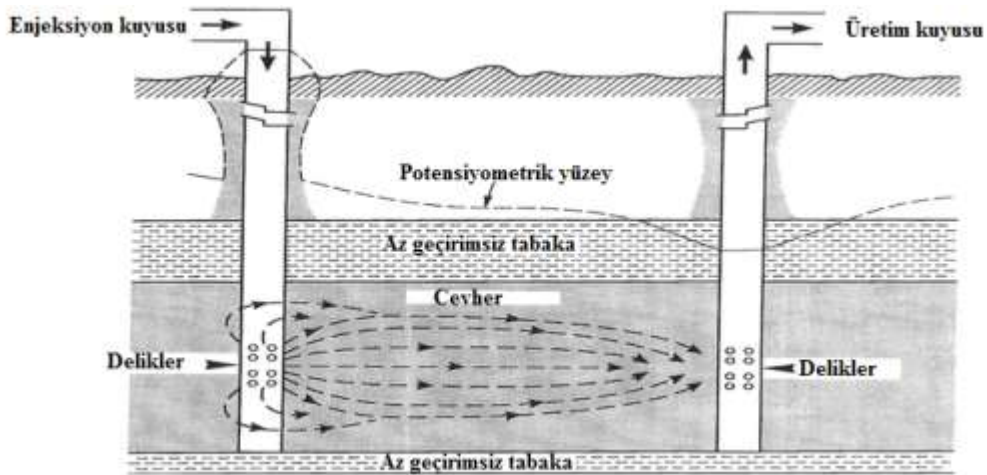
**Tablo 4. 1.** Hidrometalurjik Liç Yöntemleri

**Kaynak:** (Kurşunoğlu, 2016:12).

Liç Yöntemleri						
Perkolasyon Liçi				Karıştırmalı Liç		
Yerinde Liç	Yığın Liçi veya Boşaltma Liçi	Vat Liç	İnce Yüzey Liçi	Pülp Liçi	Basınç Liçi	Kavurma İşlemi

#### 4.1.1. Yerinde Liç Yöntemi

Yerinde liç yöntemi (ISL) veya (ISR) olarak adlandırılmaktadır. Bu liç yöntemi, liç işlemi için uygun çözeltinin enjeksiyon kuyusundan verilmesi bakır, uranyum vb. minerallerin sondaj deliklerinin cevher içine doğru açılıp üretim kuyusundan değerli metallerin çözeltiliye alınması için kullanılır. Prosesin başlaması ilk önce cevher yatağına doğru sondaj deliklerinin açılması ile gerçekleşir. Cevherle çözeltinin temas etmesi için çözeltinin açılmış olan deliklerden cevher yatağına doğru basılması gerekir. Çözeltinin cevher ile teması cevher yatağı içerisinde patlatmayla oluşan ya da kendiliğinden var olan çatlaklar içerisinde geçerek gerçekleştirilir. Cevherle temas eden yüklü liç çözeltisi yeryüzüne doğru basılarak elde edilir. Cevher yatağından yeraltı madenciliği, delme, patlatma, tahkimat gibi geleneksel olan madencilik işlemlerinin uygulamasına gereksinim duyulmadan yerinde liç yöntemiyle metallerin cevherden kazanılması sağlanır (Kurşunoğlu, 2016:12).



Şekil 4.2. Yerinde Liç Yöntemi

**Kaynak:** (Kurşunoğlu, 2016:13)

Yerinde liç yönteminin genellikle düşük kaliteli minerallere uygulandığı bilinmektedir. Bu yöntemde çözündürme işlemi yeraltında gerçekleştirilir. Pompaların yeraltına gönderdiği solventler, metallerin çözündürülerek toplama pompaları vasıtasıyla

toprağa emilmesiyle elde edilir. Ancak, yerinde ekstraksiyon uygulamalarında dikkate alınması gereken bazı hususlar şunlardır:

- Cevher geçirimsiz bir tabaka olmalıdır. Aksi takdirde pompa yeraltına gönderilen çözelti toplanamaz ve diğer alanlara sızar.
- Cevher, liç çözeltisinden geçmelidir. Aksi takdirde fiili tasfiye gerçekleşemez.
- Düşük kaliteli ve yüksek yüklü maden yatakları için kullanılır.

#### **4.1.2. Yığın Liçi**

Geçirimsiz bir zemin üzerindeki malzemeye, çözücü gönderilmek suretiyle kazanılmak istenen bileşenin, seçimli olarak çözeltilmeye dahil edilmesi işlemine yığın liçi denilmektedir. Söz konusu yöntem, doğrudan yığın liçi (dump leaching) ve hazırlıklı yığın liçi (heap leaching) olmak üzere başlıca iki farklı şekilde gerçekleştirilmektedir. Bilinen yöntemlerle değerlendirilemeyen düşük tenörlü cevherlerin ve artıkların ekonomik olarak değerlendirilebilmesine olanak vermesi yığın liçinin önemini arttırmaktadır. Bu uygulamalar, özellikle klasik yöntemlerle üretim yapılan tesislere oldukça uzak mesafelerdeki, küçük rezervli yatakları ve düşük tenörlü cevherlerin değerlendirilmesinde her geçen gün daha da önemli hale gelmektedir. Ayrıca yüksek tenörlü ve küçük rezervli yataklar için de uygulamalar yapılmaktadır (Girgin ve Kırşan, 1990: 40).

#### **4.1.3. Tank (Vat) Liçi**

Belirli bir boyutun altına indirgenmiş (-5 mm) cevherin 20-40 saatlik bir sürede tank içine kimyasal çözücüler kullanılarak işleme tutulmasına dayanan yöntem tank liçi denilmektedir. Bu yöntemde liç süresini kısaltabilmek için cevhere oksitlenme veya indirgeme gibi ön işlemler uygulanabilmektedir (Uğuz, 2016:31).

Steemson'a (2009) göre yığın liçi; değerli metallerin, bakır, uranyum ve cevherden diğer bileşiklerin hızlı bir şekilde gerçekleşen kimyasal reaksiyonlarla, elde edilmek istenen metallerin kazanılması için uygulanan endüstriyel bir liç yöntemidir. Yığın liçi işleminde; geçirgen olmayan bir plastik ve/veya killi tabaka yüzeyine, sistemli şekilde yerleştirilen cevherin, bir boru ağı marifetiyle, ilgili çözelti ile temas ettirilerek, çözeltilmeye dahil edilmesi ve çözelti içeriğinde bulunan, yüklü metallerin çözelti havuzunda toplanmasını içermektedir. Boşaltmalı (dump) liç hemen hemen yığın liçi ile aynıdır. Ancak boşaltmalı liç genellikle sülfürlü cevherlere uygulanırken, yığın liçi ise oksitli tür cevherlere uygulanmaktadır (Kurşunoğlu, 2016:13).

Domic'e (1984) göre flotasyon ya da diğer yöntemler ile zenginleştirilmesi oldukça zor olan karışık sülfürlü ve oksitli cevherler için Holmes ve Narver Inc. tarafından geliştirilen ince yüzey liç yöntemi önerilmektedir. İnce yüzey liçi yönteminde, birinci aşamada ince öğütülmüş nemli cevher ile güçlü sülfürik asit temas ettirilir ve ikinci aşamada bekleme işleminin ardından cevher yığın liçindeki gibi düşük sülfürik asit içeren çözelti ile temas ettirilir. Vat liçiyle kıyaslandığında ince yüzey liçi daha yüksek bir çözünme oranı düşük asit tüketimi sağladığı gözlemlenmiştir (Kurşunoğlu,2016:14).

#### 4.1.4. Karşılaştırmalı Liç

Şekil 4.3'de görüldüğü gibi- 0,5 mm boyutundaki cevherin uygun bir tank içinde atmosferik basınç ya da farklı basınçlarda, mekanik ya da pnömatik karıştırılması ile yapılan liçe karıştırma liçi denilir. Bu yöntemde, besleme malzemesinin boyutu yaş öğütme yöntemiyle 0,5 mm partikül boyutuna getirilerek %40 – 70 katı içerecek şekilde karışımlar yeterince çözününceye kadar karıştırma işlemi uygulanır. Bu yöntem diğer yöntemlere göre daha kısa bir liç süresine sahip olması (maksimum 10 saat) ve yüksek metal kazanma verimine olanak sağlaması sebebiyle, günümüzde endüstriyel uygulamaları oldukça yaygınlaşmıştır. Karıştırma işlemi mekanik, pnömatik ve mekanik-pnömatik olmak üzere üç şekilde uygulanmaktadır (Uğuz,2015:31-32).

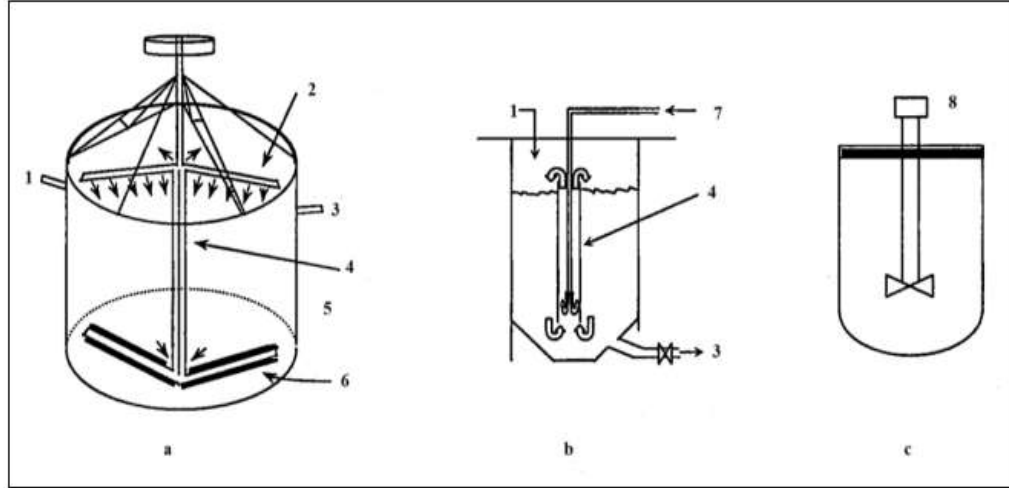


Şekil 4.3. Karıştırma Liçi İçin Kullanılan Liç Tankları

**Kaynak:** (Uğuz,2015:32)

Mekanik karıştırmalı liç; yüksek hızda dönen bir pervane yardımıyla gerçekleştirilmektedir. Pnömatik liç; Pachuca Tankı adı verilen kapalı tanklar vasıtasıyla yapılmaktadır. Yüksek basınçta yapılan liçler ise otoklav adı verilen kapalı tanklarda uygulanır. Bu tanklardan ilk ikisi korozyona ve sıcaklığa üçüncüsü ise korozyon ve sıcaklığa ek olarak basınca dayanıklı olması gerekmektedir. Bu nedenle yaygın olarak kullanılan liç sistemleri Şekil 4.4'teki gibi denver ajitatörü, pachuca tankı ve dorr ajitatörü olarak

adlandırılır. İşleme alınan cevherin gözenekli olmaması ve bu sebeple liç çözeltilisinin sisteme nüfuz etmesine imkân vermemesi halinde sabit liç metotlarından vazgeçilmeli cevher öğütülmeli ve metalin çözeltiliye geçmesini sağlamak için, liç çözeltilisiyle karıştırılması gerekmektedir. Karıştırma işleminde, pülpün dolaşımını ve havalandırılmasını sağlamak için, basınçlı hava verilen tanklarda yürütülüp; katı maddelerin çözeltiden ayrılma işlemi, ters akımlı koyulaştırıcılar içerisinde gerçekleşir. Çözeltiden bakırın kazanılması, genel elektroliz yolu ile gerçekleştirilmektedir (Uğuz, 2015:32).



- |                    |                   |
|--------------------|-------------------|
| 1- Besleme         | 5- Havalı Tulumba |
| 2- Karıştırıcı Kol | 6- Taraklı Kol    |
| 3- Çıkış           | 7- Hava           |
| 4- Merkez Tüp      | 8- Motor          |

**Şekil 4.4.** a) Dorr ajitatörü, b) Pachuca Tankı, c) Denver Ajitatörü

**Kaynak:** (Uğuz, 2015:32).

#### 4.1.5. Biyoliç

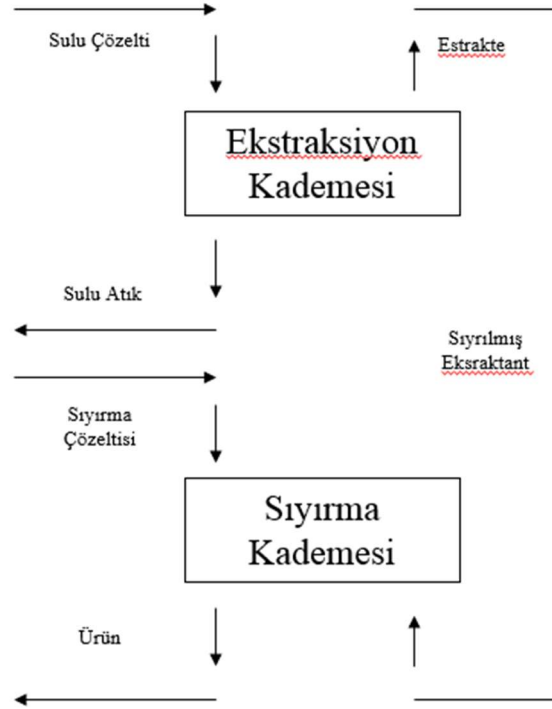
Biyohidrometalurji, Zn, Cu, Au, Ni, U, Cr ve Co gibi değerli metallerin düşük tenörlü ve yüksek rezervli cevherlerden ve atık malzemelerden kazanılmasında ucuz ve etkili bir teknolojilerden biridir. Mikroorganizmaların, ürettikleri organik asitler ile metalleri çözebilme özelliğine sahip olduğu bilinmektedir. Yüksek tenörlü nikel sülfür cevherlerinin doğada azalmasından dolayı yüksek yakıt maliyetleri ve daha sıkı çevre kanunlarının uygulanmasıyla düşük tenörlü lateritik cevherlerden Ni üretimi zorlaşacaktır. Biyoliç düşük tenörlü cevherlerden metal kazanılmasına, cevher kazanılmasına, kömür zenginleştirilmesine, metal detoksifikasyonunda ve atıklardan metal kazanılmasında kullanılmaktadır. Bu yöntemin çevre dostu olduğu işletme giderleri ve enerji gereksinimini azalttığı bilinmektedir. Kazanılması gereken metal çözeltiliye geçerse biyoliç, eğer metal mineralde kalır ise biyooksidasyon adımı almaktadır. Her cevher biyolojik yöntemi için uygun olmayabilir. Kullanılacak mineral Fe ya

da indirgenmiş sülfür (S) formlarını içermesi gerekir. Biyoliç prosesi cevherden değerli metallerin çözeltiliye geçmesini mikroorganizmalar ile katalize etmektedir (Kurşunoğlu, 2016:15).

Bakteriyel liç işleminin en büyük avantajı, düşük yatırım ve işletme gideri ve çevreye daha az zarar vermesi olarak bilinir. Bakteriyel liç işleminde kullanılan bakteriler arasında mezofilik bakteriler bilimsel açıdan yoğun şekilde çalışılmış ve endüstriyel uygulamalarda en önemli olanlardır. Bu mikroorganizma çubuk şeklindedir, 30 ile 40°C sıcaklık aralığında ve aerobik (oksijenli ortamda) şartlarda gelişmekte, karbon kaynağı olarak karbondioksiti (CO<sub>2</sub>) kullanır. 20 ile 40 °C arasındaki sıcaklıklarda gelişen mezofilik bakteriler (*Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans*) Fe<sup>+2</sup>'in ve/veya elementel/indirgenmiş sülfürün oksidasyonu sonucu ortaya çıkan enerjiyi kullanırlar (Akçıl ve Çiftçi, 2006:20).

#### **4.2. Solvent Ekstraksiyon**

Bir kimyasal maddeyi, safsızlık olarak nitelendirilen elementlerinden ayrıştırarak, saflaştırmak için uygulanan işleme solvent ekstraksiyon denilmektedir. Manhattan projesinde saf uranyum üretimine yönelik projenin başarılı sonuçlanması solvent ekstraksiyona olan ilgiyi daha da arttırmıştır. Pek çok ülkede, nükleer enerji programlarında gözlemlenen ilerlemeler solvent ekstraksiyon yöntemini; uranyum zenginleştirmesinde, uranyum metal hazırlanmasında, nükleer enerji proseslerinde saflaştırma işlemleri için önemli bir yöntem haline getirmiştir. Söz konusu gelişmelerden bu yana, pek çok nükleer olmayan çalışmalarda da tercih edilen ve geliştirilen solvent ekstraksiyon, yaygın ya da nadir elde edilen metallerin üretim proselerinde kullanılmaktadır (Basit, 2015:19).



**Şekil 4.5.** Solvent Ekstirasyon Akım Şeması

**Kaynak:** (Baka, 2019:30)

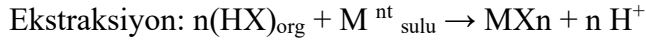
Solvent geri kazanımında ekstraksiyon ve sıyırma basamakları uygulanır. Bu aşamalar Şekil 4.5’de görüldüğü gibidir. Ekstraksiyon basamağında geri kazanımı istenen metal solvent içinde çözündürülür. Sıyırma basamağında ise ekstraksiyon basamağının tam tersi koşullar uygulanır. Metal içerik organik fazdan sıyırma çözeltilisine aktarılarak zenginleştirilmiş ve saflaştırılmış formda metal elde edilir (Baka, 2019:30).

Birbiriyle karışmayan organik faz ve sulu faz denge haline geldiğinde metalik bileşen bu iki faz arasında dağılmaktadır. Organik fazdaki metalik bileşen konsantrasyonunun sulu fazdaki metalik bileşen konsantrasyon oranı, ”dağılım katsayısı” olarak (D) ifade edilir. D, organik ve sıvı fazın miktarına bağlı olmaksızın solvent yapısı, sulu fazın hidrojen-iyon konsantrasyonu, Ph, kompleks ajanın konsantrasyonu, sulu fazda kompleks oluşumunu kolaylaştıran maddelerin cinsi ve miktarı ve sıcaklık parametrelerine bağlıdır. Solvent ekstraksiyon işleminde D’nin yüksek olması beklenirken sıyırma işleminde düşük olması beklenmektedir (Basit, 2015:21).

#### 4.2.1. Yükleme

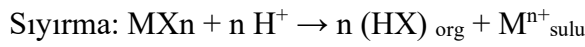
Solvent ekstraksiyonu yöntemiyle metal iyonlarının ayrılmasında, sulu faz içinde çözünmeyen organik solventin, sulu faz ile karıştırılması sonucunda, söz konusu metal iyonunun organik faza alınması (ekstraksiyon, extraction) ve faz ayrımının beklenilmesi ile

gerçekleştirilmektedir. Bekletme işlemi sırasında organik faz sulu fazdan ayrılacağı için organik faza geçen metal iyonları da sulu fazdan ayrılmış olacaktır (Eyüpoğlu, 2010:2)



Ekstraksiyon uygulamasının tamamlanması için metal iyonlarıyla yüklenmiş organik fazdan, başka bir sulu faza aktarılması gerekmektedir. Organik faz ile kısıtları belirlenmiş, yeni sulu faz uygulanarak edilerek iyonların, sulu faza geçmesi sağlanır. Söz konusu uygulama dinlendirme kademelerinden ve karıştırma işlemlerinden oluşmaktadır. Literatürde sıyırma olarak adlandırılır (Baka, 2019: 31).

#### 4.2.2. Sıyırma



Nikel ve kobaltın cevher içeriğinde genellikle birlikte bulunması, söz konusu metallerin benzer kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip olması, teknolojik ve endüstriyel uygulamalarında, yüksek saflık derecesi gerektirmeleri, kobalt ve nikelin ayrılması için pek çok araştırmanın yapılmasını gerekli kılmıştır. Kobalt ve nikelin birincil liç çözeltileri ortamları olan sülfatlı ve klorürlü çözeltiler ortamlarından ayrılması, araştırmacılar tarafından özel ilgi görmüştür. Bu tür asitli liç çözeltilerin ana kaynakları, oksitli ve sülfürlü cevherler, çamur, hurda ve atık katalizörler gibi bazı ham maddeler olduğu bilinmektedir (Eyüpoğlu, 2010:4)

Bu çözeltiler ortamlarında yapılan çalışmaların çoğu di-(2-etilhekzil) fosforik asit (D<sub>2</sub>EHPA), 2-etilhekzilfosforik asit mono-2-etilhekzil ester (PC-88A) ve bis (2,4,4-trimetilpentil) fosfinik asit (Cyanex 272) gibi fosforik asit türevi ekstraktantlarla gerçekleştirilmektedir. Genelde kobalt ve nikeli bilinen fizikokimyasal yollarla; oksidasyon ve çöktürme gibi metotlar kullanılarak ayırma işlemi ekonomik olmayıp oldukça da zor uygulanan işlemlerdir (Eyüpoğlu, 2010:4).

Nikel iyonlarını kobalt iyonlarına karşı seçici olarak ekstrakte eden bazı reaktifler geliştirilmiştir ancak nikel iyonlarını sulu fazda bırakarak, kobaltı ekstrakte genel olarak daha pratik bir yöntem niteliği taşımaktadır. Sulu çözeltilerden kobalt ile nikelin ayrılması ve geri kazanımı, solvent ekstraksiyon metodu ile çok fazla incelenmiş olup, bunların bir bölümü ise endüstriyel olarak işletimini sürdürmektedir (Eyüpoğlu, 2010:4)

Ritcey (1979) D<sub>2</sub>EHPA kullanarak 1971'lerde ilk endüstriyel kobalt ile nikel geri kazanımı ve ayırma prosesini açıklamıştır. Co(II)/Ni(II) ekstraksiyonunda, ekstraktant olarak tersiyer aminlerin, primer ve sekonder aminlere göre daha etkili olduğu bilinmektedir.

Ekstraksiyon işleminde, ekstraktant olarak tersiyer amintürevi olan triokti lamin (TOA, TIOA) kullanılmaktadır. Saji (1998) ksileni ve türevlerini, ekstraktantı çözme ve kararlı faz üzerindeki olumlu etkilerinden dolayı organik çözücü olarak önermiştir. Cognis firmasının ürettiği Alamine serisi tersiyer amin türevi ekstraktantlarında, organik çözücü olarak ksilenin seçildiği bilinmektedir (Eyupoğlu, 2010:4).

#### **4.3. Nikel Cevherlerinin Zenginleştirilmesi**

Minerallerin oluşum sürecinde ortaya çıkan farklılıklar, minerallerin bileşimini ve yatakların yapısını tamamen değiştirebilmektedir. Bu durum üretim ve zenginleştirme aşamasında uygulanan yöntemler için büyük önem taşımaktadır.

Dünya'da nikel zenginleştirilmesi için uygulanan yöntemler sülfütlü ve lateritli cevherler için Simons, Bacon ve Taylor tarafından geliştirilmiştir. Bu prosesler iki kategoriye ayrılırlar. Birincisi pirometalurjik proses diğeri ise hidrometalurjik proses olarak adlandırılmaktadır. Dünya genelinde pirometalurjik prosesler için (ferronikel ve mat ergitme) kurutma, elektrik fırınlarda ergitmeyi ve kalsinasyon/indirgemeyi içeren akım şeması uygulanmaktadır. Dünya genelinde hidrometalurjik prosesin iki prensibi vardır. Bunlar caron proses ve HPAL prosesdir (Göktaş, 2007:26-27).

Geçmişten günümüze nikel esas olarak sülfür kaynaklarından üretilmiştir. Bununla birlikte, üretim kademeli olarak laterit cevherlerine doğru kaymaktadır ve 2012 yılına kadar %50'yi geçmesi beklenmektedir. Bu eğilimin nedeni, yeni keşiflerdeki artışa ve daha sonra metal geri kazanımında hidrometalurjinin kullanılmasına dayanmaktadır. Lateritlerin geleceğinin parlak olduğu ve büyük yanal nikel yatakları nedeniyle baskın kaynak olacağı belirtilmiştir (TMMOB NR, 2012:19).

#### **4.4. Sülfürlü Nikel Cevherinin Zenginleştirilmesi**

Sülfürlü cevherler, hidrometalurjik veya pirometalurjik işlemlerin doğrudan uygulanmasına elverişli değildir. Bu sebeple, nikel mineralleri serbestleşmenin sağlandığı boyut küçültmesi sonrasında hem fiziksel hem de fizikokimyasal zenginleştirme ile konsantre edilebilmektedir. Bununla birlikte, cevherin yapı içeriğinde PGM (platin grubu mineraller) veya kromit içeriyorsa veya önemli miktarda silikat bulunuyorsa, önce bir gravite ayırma yöntemi uygulanmasıyla örnek olarak, ağır ortam uygulaması yapılarak ön konsantre elde etme yoluna gidilebilecektir. Zenginleştirme işlemi için daha sonra flotasyon veya manyetik ayırma yöntemlerinden biri kullanılabilir. Manyetik ayırma, kısıtlı hallerde gerçekleştirilen bir zenginleştirme işlemidir. Bazen flotasyon öncesinde ön zenginleştirme sağlamak için

kullanılmaktadır. Genel olarak bu yöntem, minerallerin, özellikle pirotin gibi manyetik özelliklere sahip minerallerin bulunması durumunda, manyetiklerin pentlandit ve kalkopirit türünden nikel ve bakır cevherlerinden uzaklaştırılması amacıyla kullanılmaktadır (TMMOB NR, 2012:19)

Diğer taraftan, flotasyon işlemlerinde önemsenen bir diğer konu, bakır konsantresi içinde nikel kalmasındansa, nikel konsantresi içine bakır kaçağı olmasının tercih edilmesidir. Çünkü ergitme işleminde bakır konsantresi yüksek nikel kayıplarına sahip olsa da nikel konsantresindeki bakır çok daha verimli bir şekilde geri kazanılabilmektedir. Flotasyonda, %90 verimle %10 – 12, bazen %18 – 20 gibi yüksek Ni içeren bir konsantre sağlanabilmektedir. Daha sonra nikel konsantresi, demir oranı yüksek bir cürufun sıyırılıp uzaklaştırılması amacıyla, fırınlarda ergitme işlemine tabi tutulur ve daha yoğun nikel matı elde edilmesi sağlanabilir. Matın içeriğinde, ağırlıklı olarak demir ve nikelin yanı sıra kobalt ve bakır bulunur. Tüm bu uygulamalar sonucunda nikel metali ve diğer metal yan ürünleri üretilir (TMMOB NR, 2012:19).

Nikel sülfür konsantresinin doğrudan metal ürüne dönüştürülmesine olanak sağlayan, son yıllarda geliştirilen Activox işleminde, ince taneli bir Ni – Co – Cu konsantresi basınçlı bir kazanda yani otoklavda işlenerek çözelti elde edilir. Birkaç kimyasal saflaştırma adımı ile safsızlıkları giderir ve Ni, Cu ve Co ayrılır. Elektrolizle yüksek nitelikli elektrolitik nikel kazanılır (TMMOB NR, 2012:20).

#### **4.5. Lateritik Cevherlerden Nikel Kazanımı**

Lateritik cevherlerden nikel kazanımı için hidrometalurjik ve pirometalurjik prosesleri içeren çeşitli yöntemler kullanılır. Sülfürik asit yüksek basınç liçi (HPAL) prosesi 250-255°C’de titanyum kaplı basınçlı bir kazanda, lateritlerden (daha çok limonit) kobalt ve nikel ekstraksiyonu için en çok uygulanan yöntemdir. Liç koşullarına göre HPAL’da alüminyum ve demir hidroliz olur ve hematit ile çeşitli türlerde alunit/jarosit fazları olarak çöker. Çin’de lateritik cevherlerin işlenmesi için patenti alınan nitrik asit basınçlı liçi (NAPL) teknolojisi geliştirilmiştir. Söz konusu teknolojilerin en büyük sorunu, yüksek yatırım ve işletme maliyelerinin yanı sıra asidin daha fazla nötralizasyonu ile kurulum aşamasında karşılaşılan sorunlardır. Düşük sıcaklıklarda ve açık tanklarda atmosferik asit liçi (AL), pahalı HPAL otoklav ihtiyacını karşılamaktadır. Düşük tenörlü lateritlerden atmosferik basınçta nikel, karıştırmalı liç ile ekstrakte edilmektedir. AL’dan elde edilen yüklü çözelti, ciddi oranda demir ve alüminyum içermektedir. Pirometalurjik yöntem, ferronikel ve mat ergitme üretimini içermektedir. Pirometalurjik ve hidrometalurjik işlemi içeren Caron prosesi, redükleyici

kavurmayı ve takibinde amonya–amonyum karbonat çözeltisi içerisinde atmosferik liçini içermektedir (Parlak, 2017:2). Pirometalurjik yöntemler için uygun olmayan sonraki nikel tortuları için, Caron, yüksek basınçlı sülfürik asit (HPAL) liçi ve atmosferik liç (dökme ve karışık bir tankta) gibi üç tür hidrometalurjik yöntem vardır (TMMBO NR, 2012:20).

#### **4.5.1. Caron Yöntemi**

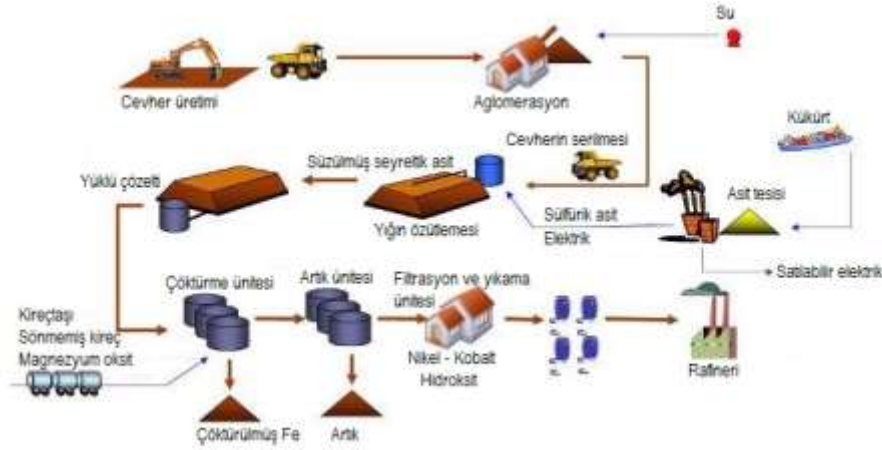
Caron yöntemi limonitik veya limonit ve saprolit karışımı cevherlere uygulanabilir. Cevherin kurutulması sonrasında, nikel seçici olarak yaklaşık 700°C’de metalik nikel redüklenir. Metallerin kazanımı amonyaklı çözelti liçi ile sağlanır. Saprolit miktarının artması kobalt ve nikel kazanımı azaltır. Kobalt ve nikel silikat matrisi içerisinde kitlidir ve bu sıcaklıkta redüklemek zordur. Fakat Caron prosesi, basınçlı asit liçine göre yüksek miktarda Mg içeriğini tolere edebilme özelliğine sahiptir. Caron prosesinin dezavantajları ise kurutma, kalsine ve redüksiyon gibi yüksek enerji tüketimine sahip pirometalurjik adımları içermesidir. Ayrıca hidrometalurjik aşamalarda çok çeşitli reaktiflere gerek duymaktadır. Kobalt ve nikel eldesi, ergitme veya yüksek basınç asit liçine göre çok düşüktür (Parlak, 2017:27).

Caron prosesinde öğütülmüş cevher indirgeyici ortamda kavrulur ve içerdiği nikel ve kobalt metalik forma dönüştürülür. Daha sonra, düşük sıcaklıkta ve atmosferik basınçta bir amonyak-amonyak karbonat çözeltisi ile düşük seçimli olarak çözeltiye alınır. Nikel oksit, amonyak giderimi ile çökeltilen nikel karbonatın kalsinasyonu ile üretilir. Nikel oksit, ısıl işleme indirgenerek %99,5 oranında saf nikel metali elde edilir. Caron yöntemi Yabulu, Queensland (Avustralya), Nicaro (Küba) ve Punta Gorda'da (Küba) uygulanmaktadır (TMMBO NR, 2012:20)

#### **4.5.2. Yüksek Basınçlı Asit Liçi**

Smektit ve Limonit cevherleri, genel olarak yaklaşık 250°C sıcaklıkta ve 40 bar basınçta, sıcak sülfürik asit ile liç edilir. Bu proses genellikle, yüksek basınçlı asit liçi veya HPAL prosesi olarak tanımlanır (Parlak, 2017:15). Caron yöntemindeki enerji yoğun adımları ortadan kaldırmak için geliştirilmiştir. Değerlendirilen mineral önce sülfürik asit ortamında yüksek basınç ve sıcaklıkta çözülür ve asit tüketimi kontrol edilerek çözünmüş demirin hematit şeklinde çökmesi sağlanır. Yüklü metal çözeltisi daha sonra kireçtaşı ve demir ile nötrale edilir. Birinci saflaştırma aşamasında çökeltilmeyen alüminyum, krom ve demir ikinci aşamada kalsiyum hidroksit ile çökeltilir. Nikel ve kobalt, nikel ve kobalt hidroksit (MHP) vermek üzere magnezyum oksit ile saflaştırılmış bir çözeltiden çökeltilir. MHP üretimini, çözeltiden manganezin çökeltilmesi takip eder. Hidrojen sülfür gazı ile çökeltilirse

nikel kobalt sülfür (MSP) elde edilir. Bu yöntem geçmişte yüksek asit tüketen minerallerde yaygın olarak kullanılmış, şu anda kullanılmakta ve gelecekte de kullanılacaktır. Moa Bay (Küba), Murrin Murrin, Cawse ve Bulong, Ravensthorpe (Avustralya), Carol Bay (Filipinler), Goro (Yeni Kaledonya), Ramu (Papua Yeni Gine), Ambatovy (Madagaskar) bu yöntemin seçildiği önemli projelerdir (TMMBO NR, 2012:21).



**Şekil 4.6.** Laterik Cevherlerden Yığın Özütleme ile Nikel Kazanımı Genel Akım Şeması  
**Kaynak:** (TMMBO NR, 2012:21)

#### 4.5.3. Atmosferik Liç

Yüksek basınçlı liçi prosesinin, yatırım maliyetinin yüksek olması ve malzeme kurulum problemleri nedeniyle atmosferik basınç (AL) daha çok ilgi çekmektedir. Kompleks, düşük tenörlü nikel laterit cevherleri için sülfürik asit ile karıştırılmalı tanklar içerisinde, atmosferik liç tercih edilen bir hidrometalurjik yöntemdir. AL'nin HPAL'a göre en temel avantajı, atmosferik koşullarda, düşük sıcaklıklarda açık karıştırılmalı tanklarda gerçekleştirilmesidir. HPAL'da ise pahalı otoklav, yüksek sıcaklık ve basınçtan dolayı maliyet artışı söz konusu olmaktadır (Parlak, 2017:20). Basınçlı asit ekstraksiyon yöntemine ikame olarak oluşturulmuştur. İnce öğütülmüş cevher, karıştırılan bir tankta sülfürik asit ile özütlelenmektedir. Safsızlıklar (diğer metaller) ilk önce elde edilen çözeltiden uzaklaştırılır ve ardından nikel çöktürülerek elde edilir (TMMBO NR, 2012:23-24).

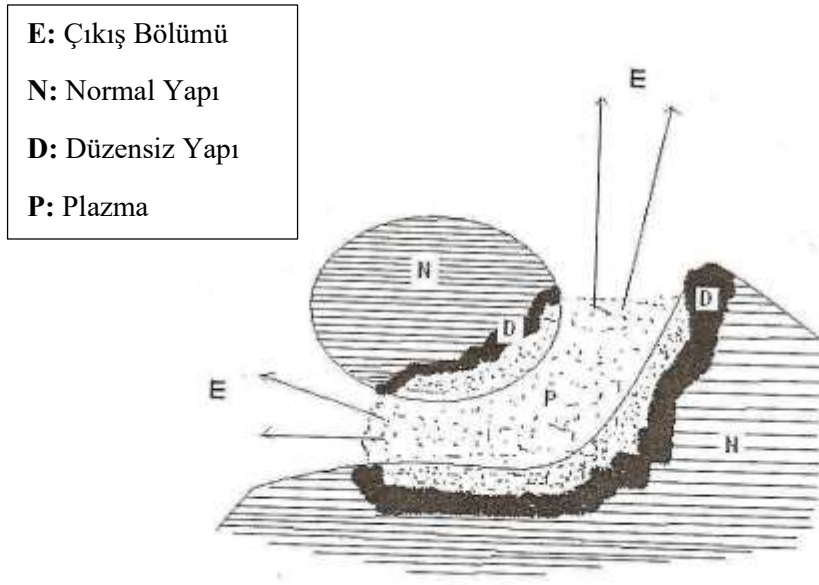
Yığın özütlemeinde kırılan cevher, geçirimsiz bir kil ve geomembran tabanı üzerine istiflenir. Yığının üzerine damlama yöntemiyle asit uygulanarak nikel çözeltiliye alınır. Nikel ile birlikte çözeltide bulunan krom, demir ve alüminyum gibi istenmeyen metallerin çöktürülmesiyle nikel kazanılır. Sülfürlü bakır, nikel, kobalt cevherinin sülfürik asitle reaktif edildiği biyo ekstraksiyonu Finlandiya'daki Talvivaara Projesinde uygulamaya alınmış olup Çin, Avustralya, Brezilya ve Filipinler'de yığın özütleme girişimleri başlatılmıştır. Madenin

petrografik ve mineralojik özelliklerine göre son on yılda üretilen veya işletmeye alınan nikel laterit madenlerinin yüksek basınçlı asit özütlemesi ya da yığın özütlemesi teknolojilerinin uygulandığı görülmektedir (TMMBO NR, 2012:24).

## 5. MEKANİK AKTİVASYON

Mekanik aktivasyon, yapı malzemelerinin özelliklerini değiştiren, yapay gübrelerin üretimi, katalizörlerin zenginleştirilmesi ve yenilenmesi, ilaç üretimi, metal üretim süreçlerinde yardımcı işleme, kimya teknolojilerinde reaksiyon kontrolü vb. geniş uygulama alanına sahiptir. Mekanik aktivasyon işlemi, ekstraktif metalürji alanında Metalürji ve Malzeme Mühendisliği için ayrı bir öneme sahiptir (Demir, 2018:16).

Thiessen 1960'lı yıllarda Mekanokimyanın magma-plazma modelini ilk kez ortaya çıkartmıştır. Bu modele göre, çarpışan parçacıkların temas noktalarında büyük miktarlarda enerji açığa çıkmaktadır. Bu enerji, daha yüksek bir enerji seviyesine yükselen katı parçalardan elektron ve foton emisyonu ile karakterize edilen özel bir plazmatik hal oluşumu için yeterlidir. Yüzeyi oldukça düzensiz yapıda olan partiküllerin aktivasyon aracı bilyalar ile temas etmesi sonucunda, sıcaklıklar bölgesel olarak 10000 °C'yi geçebilmektedir (Çakır, 2010:44). Çarpışan magma-plazma modeline ilişkin örnek görsel Şekil 5.1.'de verilmiştir.

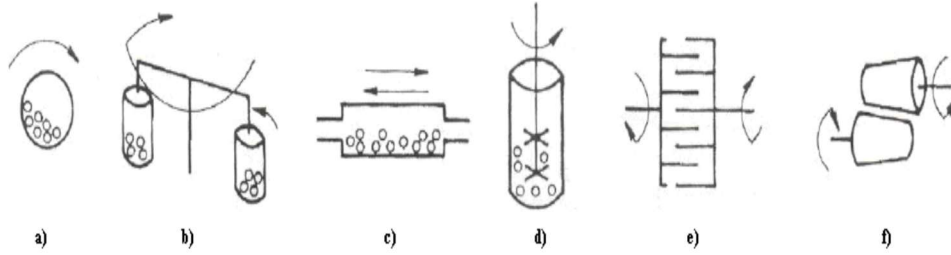


**Şekil 5.1.** Çarpışan Taneler İçin Magma – Plazma Modeli

**Kaynak:** (Çakır, 2010:45)

Mekanik aktivasyonun çok kademeli karakteristik özellikleri, farklı çalışma prensiplerine sahip teçhizat (genellikle değirmen olarak adlandırılır) uygulamalarına ihtiyaç duyulmasına sebep olmaktadır. Aktivasyonla gerçekleştirilen temel gerilim tipleri; kesme (aşınma, atrisyon-sürtünme), sıkıştırma, çarpma (vurma, darbe) ve çarpışma olarak bilinmektedir. Mekanik aktivasyon, farklı çalışma karakterizasyonuna sahip değirmenler ile

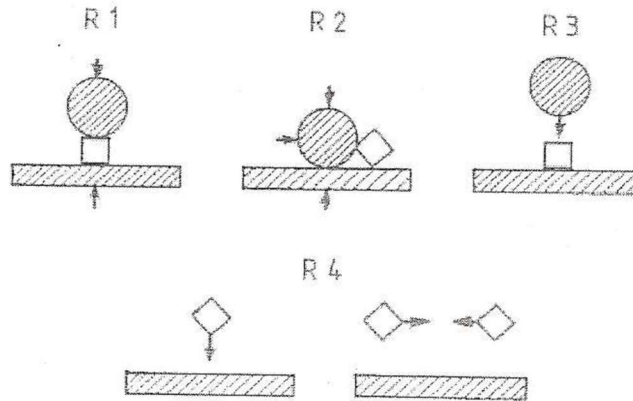
gerçekleştirilir. Bu işlemlerde öğütme işlemine etki eden pek çok değişken bulunmaktadır. Mekanik aktivasyonda kullanılan değirmen tipleri Şekil 5.2.'de verilmiştir (Çakır, 2010:45-46).



**Şekil 5.2.** Mekanik Aktivasyon Değirmen Çeşitleri (a: Bilyalı, b: Gezegenel, c: Titreşimli, d: Atritör (Karıştırmalı Bilyalı), e: Mil Değirmeni, F: Haddeli Değirmen

**Kaynak:** (Çakır, 2010:46)

Değirmenlerdeki temel gerilim çeşitleri Şekil 5.3.'te verilmiştir.



**Şekil 5.3.** Değirmenlerde meydana gelen temel gerilme tipleri (R1: sıkıştırma, R2: kesme, R3: Çarpma, R4: çarpıştırma

**Kaynak:** (Çakır, 2010:46)

### 5.1. Mekanik aktivasyona etki eden faktörler

Mekanik aktivasyon öğütme işlemine etki eden koşullar aşağıdaki gibidir (Çakır, 2010:46):

- Değirmenin tipi
- Öğütme ortamı türü (Çubuk, bilya vd.)
- Öğütme malzemesi tipi (Çelik, tungsten, alümina vd.)

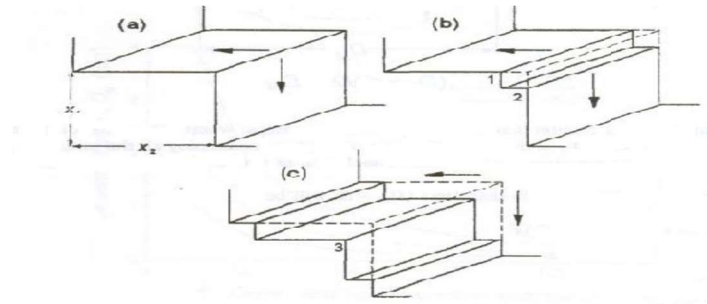
- Öğütme atmosferi (Hava, inert ve redükleyici gaz vd.)
- Öğütme türü (Yaş veya kuru)
- Bilya/Aktive edilmek istenilen malzemenin boyut oranı
- Bilya/Aktive edilmek istenilen malzemenin ağırlık oranı
- Öğütme sıcaklığı
- Değirmenin hızı
- Öğütmenin süresi

## 5.2. Mekanik Aktivasyon ile Minerallerin Artan Çözünmesi

Mekanik aktivasyonun minerallerin çözünmesi üzerindeki etkisini pek çok araştırmacı incelemiştir. Mekaniksel etki sonucu çözünme artışının başlıca nedenleri olarak bir dizi faktör öne sürülmüştür. Bunlar (Çakır, 2010:47):

- Morfolojik düzensizlik,
- Mineral parçacıkların amorflaşması,
- Tercihli çözünmeye uygun kristal alanlarının ortaya çıkması,
- Uzun süreli öğütme sırasında mineral yüzeyinin oksidasyonu.

Minerallerin öğütülmesi, özellikle mekanik işlenmesi nedeniyle, Şekil 5.4'de gösterildiği gibi mineral parçacıklarının kırılması ve ezilmesi sırasında oluşan çeşitli boyut ve şekillerde teraslar ve merdivenler oluşur. Düz yüzeylerle karşılaştırıldığında, adımların sonunda reaksiyon hızı daha yüksektir. Parçacıklarda depolanan enerji ve amorf-polimorfik dönüşümler bu etkiyi yaratır, çözünmesinde önemli rol oynar ve mineralin çözünürlüğünü arttırır (Demir, 2018:17)



**Şekil 5.4.** Basamak uçlarında gerçekleşen çözünme; (a) Çözünme alanı, (b) Basamak sayısının artması, (c) Yeni basamak uçlarının oluşumu

**Kaynak:** (Demir, 2018:17)

Mekanik aktivasyon, malzemede kimyasal ve fiziksel-kimyasal maddeler oluşturarak sülfür cevherlerinin reaksiyon hızını artırabilir ve liç yeteneklerini iyileştirebilir. Böylece geleneksel durulama yöntemlerinde bile avantaj sağlar. Tarım, kozmetik, beton vb. birçok uygulamada kullanılan kaolinin partikül boyutunu küçülterek seramik endüstrisinde sinterleme sıcaklığını düşürmek için mekanik işlem de kullanılmaktadır. Mekanik işlerde, cevher, moloz, hurda vb. atıkların değerlendirilmesi ve işlenmesi dahil olmak üzere fiziksel ve kimyasal olayların sonuçlarının ortadan kaldırılması gibi birçok faaliyette kullanılmaktadır. Bu bağlamda, reaksiyon sıcaklığının düşürülmesi, bozunma hızının artırılması, kolayca çözülebilen bileşiklerin oluşturulması, işlemlerin daha basit ve daha ekonomik reaktör tipi ile gerçekleştirilmesi ve reaksiyonların daha kısa sürelerde gerçekleştirilmesine olanak sağlanması mekanik işlemin avantajlarından bazılarıdır (Demir, 2018:18).

## 6. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Karaoğlan ve Meriç (2019:507) yaptığı çalışmayla nikel-krom kaplamada nikel banyolarının verimini artırmak için proses parametrelerini optimize etmeye çalışmışlardır. Bunun için nikel banyolarında iş parçasının yüzeyine yapışan nikel miktarına, sıcaklık, nikel sülfat ( $\text{NiSO}_4$ ), nikel klorür oranı ( $\text{NiCl}_2$ ), borik asit oranı ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ), pH ve ağartıcı oranın etkilerini incelemişlerdir. Çalışma sonunda banyolarda verimli kullanılan nikel oranı %80'den %95'e çıkarılmıştır. Sonuç olarak yapılan çalışmada krom kaplama prosesinde kalite standartlarını korumak suretiyle, kullanılan verimli hammadde miktarını arttırmak ve fire oranını düşürmek amaçlanmıştır. Parlak Nikel banyolarındaki verimli kullanılan nikel miktarına etki eden 6 faktör belirlenmiştir. Bu faktörlerin seviyeleri belirlenmiş ve 58 adet deney yapılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda banyolardaki Ni %80'i verimli kullanılırken bu oran %95,74'e çıkarılmış ve maksimize edilmiştir. Yapılan çalışmalar Minitab programı ile analiz edilmiş ve R2 değeri %98,24 olarak bulunmuştur.

Biyoliç, düşük dereceli cevherlerden metallerin geri kazanılması için basit, ekonomik ve çevre dostu bir yöntemdir. Lateritik nikel cevherleri çok yüksek demir içeriği barındırması sebebiyle, hidrometalurjik işlemlerde  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tüketimi önemli ölçüde artar. Lateritik nikel cevherinden nikelin geri kazanılmasında biyoliç kullanımı, bu asidin tüketiminin ekonomik olumsuz sonuçlarını azaltabilir ve aynı zamanda daha çevre dostu hale getirebilir. Bu amaçla Çiftçi ve Atik (2014:281) bioliç uygulamalarını ve laterit cevherlerinden nikelin geri kazanılmasındaki son gelişmeleri tartışmışlardır. Ticari boyutta düşünülen biyoliç işlemlerinde genel itibarıyla kullanılan asidofilik bakteriler, lateritik nikel cevherlerinin biyoliç işleminde de kullanılabilir olduğunu ancak sülfür içeriği olmadığı için liç ortamına elementel sülfür veya pirit eklenerek bu işlemin gerçekleştirilebileceğini bildirmişlerdir.

Parlak (2017:119-122) tarafından Manisa-Çaldağ yöresinden limonit tipi laterit kullanılanılarak yapılan çalışmada; atmosferik basınçta mineral sülfürik asidin çözünme koşullarının geliştirilmesi araştırılmıştır. Mineral karakterizasyonundan sonra mekanik aktivasyon parametreleri Küre/numune oranı ve süre incelenerek çözündürme işleminde kullanılmıştır. Parametreler, karakterizasyon işlemlerine dayalı olarak doğrulanmıştır. Karakterizasyon çalışmalarında XRF, XRD, SEM eleman haritalama, FTIR yöntemleri, DTA-TGA kullanılmıştır. İnaktif mineral, sıvı/katı oranı, asit oranı, çözünme çalışmaları zaman, sıcaklık ve nitrik asit ilavesinin etkileri araştırılmış. Aktifleştirilmiş mineralde sadece zaman ve sıcaklık çalışmaları yapılmıştır. Çözeltinin analizi, atom absorpsiyon spektroskopisi ile gerçekleştirilmiştir. İnaktive edilmiş mineralde sıvı/katı oranlarında önemli bir değişiklik

gözlenmemiştir. 95 °C'de 240 dakika liç sonrası verimler incelendiğinde, %10 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oranında %91,04 olarak hesaplanan nikel verimi, %20 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> için %95,93 olarak hesaplanmıştır. Ni, Co ve Fe'nin 25°C ve 50°C'de çözünmesinin zaman artışıyla çok fazla gerçekleşemediği kanaatine varılmıştır. 25°C'de 240 dk sonunda sadece %9,81 Ni, %5,73 Co ve %3,24 Fe çözeltiliye dahil olmuştur. Fakat sıcaklığın 75°C'ye yükseltilmesi sonucunda süre artışına bağlı olarak verimliliği arttığı ve genel olarak sürekli artış eğilimi gözlenmiştir. 95°C'de ise çözünme ilk olarak hızlı bir şekilde gerçekleşmekte ardından belli bir noktadan sonra ise yavaşlamaktadır. 95°C'de 240 dk. liç sonucu nikel, kobalt ve demir için hesaplanan verimler sırasıyla %91,04, %47,98 ve %86,96'dır. %5 oranında HNO<sub>3</sub> ilavesi ile 90 dakika liç işlemi sonucunda nikel için en fazla %5,07 oranında verim artışı gerçekleşirken, kobalt ve demir için sırasıyla %6,90 ve %2,78 olarak gerçekleşmiştir. 15 ve 60 dakika mekanik olarak aktive edilen cevherin liç verimleri oldukça yakın seviyede gözlemlenmiştir. Ni ve Co çözünürlüğü, aktive edilmemiş cevhere göre daha kısa sürelerde gerçekleşmektedir. Bununda mekanik aktivasyon sırasında oluşan tane boyutunun küçülmesi ve yapıda oluşturulan kusurlar nedeni ile gerçekleştiği kanaatine ulaşılmıştır. Kinetik sonuçlar ve atık karakterizasyonu beraber gözlemlendiğinde liç sırasında nikel içeren taneler üzerinde amorf silika tabakasının oluştuğu kanaatine varılmıştır. Sülfatlayıcı kavurmada asit oranının Ni için %30'a, Co için %50'ye çıkartılması ile çözünürlük artmış ve bu seviyeden sonra ise düşmüştür. Fe ise ağırlıkça asit oranının artırılması ile lineer bir artış göstermiştir. En yüksek nikel konsantrasyonu wt. %30 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile %68,78 olarak, en yüksek Co konsantrasyonu %50 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile %51,08 olarak ve en yüksek Fe konsantrasyonu %90 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile %27,98 olarak tespit edilmiştir. Ni ve Co ekstraksiyonu kavurma süresi arttıkça artış göstermiş, Fe ekstraksiyonu ise 15 dk.'dan sonra düşüşe geçmiştir. En yüksek Ni konsantrasyonu 90 dakika kavurma süresinde %71,28 olarak, en yüksek Co konsantrasyonu %47,60 olarak ve en yüksek Fe konsantrasyonu 15 dakika kavurma süresinde %3,00 olarak tespit edilmiştir. 700°C'de 15 dakika kavurma işlemi ile 600°C'de 90 dakika kavurma işleminden daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Ayrıca 600°C'de 90 dk kavurma ile Fe'nin çözeltiliye geçişi daha fazla olmuştur. Bu da demir sülfatın bu sıcaklık ve sürede tamamen demir oksite parçalanmadığını ortaya koymaktadır. Sodyum sülfatın, SiO<sub>2</sub> ile sodyum silikatları oluşturma ihtimali olduğundan yapılan çalışmada sodyum silikatın etkisi tespit edilememiştir.

Dil (2012:9) akımsız Ni-P, Ni-B ve dubleks hazırlanan Ni-P/Ni-B kaplamaları incelemiştir. Üç kaplamanın sertlik, aşınma direnci ve korozyon direnci ayrı ayrı incelenmiş ve karşılaştırılmıştır. Kaplamalar, faz geçişleri için farklı sıcaklıklarda tavlandı ve boş çelik

üzerindeki kaplamalar, tavllanmış ve tavlannmamış numunelerle yapılan deneylerde karşılaştırılmıştır. Ni-B kaplama banyosu literatürde verilen özelliklerce hazırlanmış Ni-P banyosu ise ticari bir firmadan temin edilmiştir. Kaplama sonucunda korozyon testleri yapılmıştır. Kaplamaların korozyon direncini belirlemek için iki farklı test yapılmıştır. Birincisi, numuneleri iki ayrı asit çözeltisinde (hacimce %10 HCl ve %5 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) numunelerinin bekletilerek sonuç alınması, diğeri ise polarizasyon deneyleridir. Daldırma banyolarında 7 gün bekletilen numunelerin ağırlık kaybı ile test sonlandırılmıştır. Polarizasyon testinde, aktarılan akımın miktarındaki bir değişim korozyon direncini göstermektedir. Hem HCl, hem de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> asitlerinde gerçekleştirilen daldırma deneyleri sonucunda kaplamaların, çeliğin korozyona direncini arttırdığı saptanmıştır. En yüksek korozif koruma, ısıl işlem görmemiş ve amorf haldeki Ni-P ve Ni-P/Ni-B kaplamaları ile elde edilmiştir.

Ayrıca Tuncay (2011: 37) Caesarea'daki krom nikel kaplama tesisinde daha temiz üretim seçeneklerini araştırmak amacıyla 2011 yılında yapmış olduğu çalışma üç aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk adımda, fabrika ve şirket kayıtlarındaki sürecin analizi ile mevcut fabrika süreçleri, kullanılan kaynak türleri ve miktarları, üretilen ürün ve üretilen atık miktarı belirlenmiştir. İkinci aşamada mevcut durum değerlendirilerek çevresel sorunlu alanlar tespit edilmiştir. Üçüncü ve son adımda ise temiz üretim yaklaşımında tespit edilen sorunların önüne geçilmesi için yöntemler önerilmiştir. "Bir Krom – Nikel Kaplama Tesisinde Temiz Üretim Olanaklarının Değerlendirilmesi" isimli tezinde tesiste kullanılan su miktarının %50-99 oranları arası azaltılabileceğini, kaplama prosesinde Cr<sup>+6</sup> yerine Cr<sup>+3</sup> kullanılabileceğini ve solvent-bazlı temizleyiciler yerine su-bazlı temizleyicilerin kullanılabileceğini önermiştir.

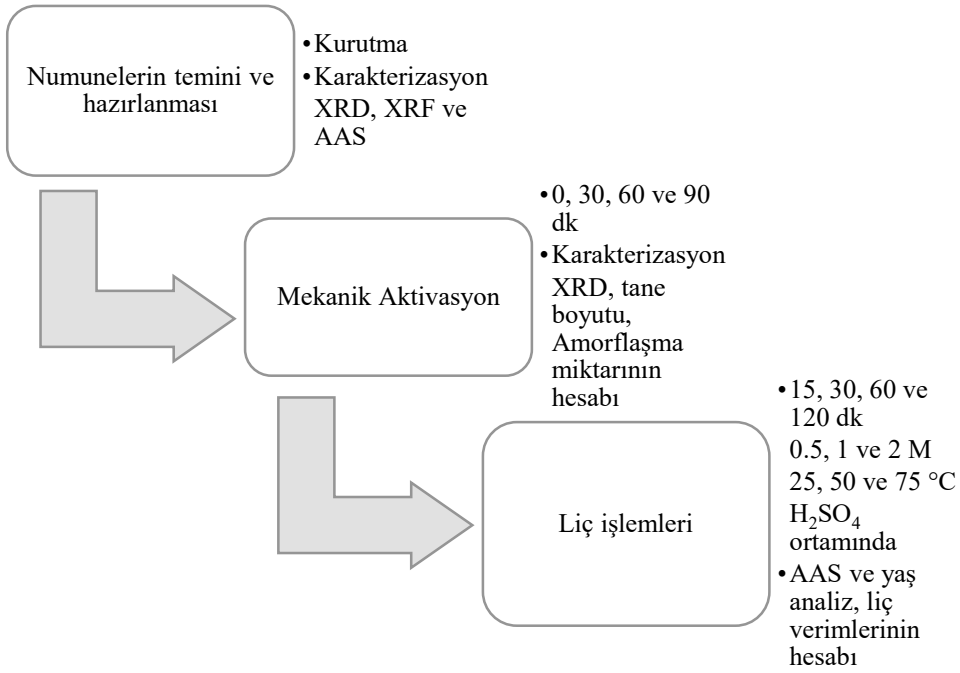
Metallere olan artan talep nedeniyle, sınırlı hammaddelerin metal tenörü azalmaktadır. Sonuç olarak insanlık artan metal talebini karşılamak için yeni teknolojiler geliştirmekte ve ekonomik değeri olan metallerin daha düşük kaliteli hammaddelerden elde edilmesini sağlamaktadır. Çakır (2010:65) cürufu farklı devir hızlarında ve farklı zamanlarda mekanik bir çalışma prosesine bükttükten sonra farklı sıcaklıklarda yıkayarak çözeltiliye giren bakırın geri kazanılması amacıyla bir çalışma gerçekleştirmiştir. Yıkamadan önce Cu numunesi tuz ilave edilerek indirgenmiştir. Kullanılan 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 2M NH<sub>3</sub> yıkama için kullanılmıştır. Liç uygulamasının ardından katı-sıvı ayrımı yapılmış ve filtre edilen çözeltiler analiz edilmiştir. Yıkama işlemine tabi tutulan cürufa NH<sub>3</sub> çözeltisi ilave edilmiş ve titrasyon işlemini etkileyen Fe'nin çökmesi sağlanmıştır. Katı ve sıvı fazların ayrılması, Fe'nin çökeltilmesinden sonra gerçekleştirilmiştir. Daha sonra, analiz edilen bir çözeltide demir

titrasyonu işlemi gerçekleştirilirken, %30-60 aralığında bakır ekstraksiyonunun verimliliği gerçekleştirilmiştir. Flotasyon artığı izabe curufun içeriğinde bakırın yanı sıra yüksek oranda Si ve Fe bileşenlerinin bulunduğu, ayrıca az miktarlarda da Ni, Zn, Pb vb. bileşenlerinin olduğu EDS analizinden anlaşılmıştır. Asidik (sülfat asidi) ve bazik (amonyak çözeltisi) şartlarda direkt olarak liç işlemi uygulandığında yüksek verimlere ulaşılamayacağı sonucuna varılmıştır. Ön kalsinasyon ve Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ilavesi ile son derece yüksek verimlere ulaşılabileceği görülmüştür. En yüksek verime yaklaşık %60 oranında, %80 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ilaveli numunede ve 100 °C'de liç koşullarında ulaşılmıştır.

Demir (2018) Oreks Madencilik Ltd.Şti'den konsantre halde temin edilmiş çinko cevheri analiz edildikten sonra bilyalı ve halkalı değirmende öğütülmüştür. Daha sonra gezegensel değirmende 30, 60 ve 120 dk aktive edilmiştir. Aktive edilmiş ve edilmemiş konsantre 600, 700, 800 ve 900 °C'de kavrulmuştur. Kavrurma yapılmış numuneler grafitle karıştırılarak, redüksiyon çalışmaları simültane termal analiz ile azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Numunelere oda sıcaklığından 1300 °C ye kadar dinamik bir termal işlem uygulanmıştır. Çalışmalarda analiz ve karakterizasyon amaçlı olarak XRF, SEM-EDS, mapping, termal analiz, X-ray cihazları kullanılmıştır. Aktive edilmiş ve aktive edilmemiş cevherlerin haritalama görüntüleri aktivasyon ile ciddi anlamda tane küçülmesinin yanı sıra daha homojen metalik bileşenlerin dağılımına sahip bir cevher yapısı elde edildiğini, bu durumda aktivasyonun gerçekleştiğini göstermiştir. 600°C'de 240 dakika kavrulmuş, aktive edilmemiş cevherde elementel olarak çinko içeriğinin orijinal halde, aktive edilmiş cevhere göre daha fazla olduğu, kükürt içeriğinin ise ciddi oranda düştüğü, sülfürlü bileşenlerin sülfatlaştığı görülmüştür. X-ray pikinden oksidasyonun büyük oranda gerçekleştiği sonucuna ulaşılmış ancak tam oksidasyonun olmadığını ve çinko sülfürün bir kısmının oksitlere (çinko oksit (ZnO)) bir kısmının ise sülfatlara (Zn<sub>3</sub>O(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>), piritin (FeS<sub>2</sub>) ise manyetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) döndüğü gözlemlenmiştir.

## 7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Durden Plastik Ürünler ve Yapışkan Film Tic. A.Ş firmasından temin edilen krom-nikel kaplama atığı çamuru, numune hazırlaması sonrasında 0, 30, 60 ve 90 dakika mekanik aktive edilmiş, mekanik aktivasyon sonrasında numuneler farklı sürelerde (15, 30, 60 ve 120 dk), farklı konsantrasyonlarda H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.5, 1 ve 2 M) ve farklı sıcaklıklarda (25, 50 ve 75 °C) liç edilmiştir. Gerçekleştirilen liç çalışması sonrasında elde edilen liç verimleri hesaplanmıştır. Şekil 7.1.'de deneysel çalışma programı gösterilmiştir.



Şekil 7. 1. Deneysel Çalışma Programı

### 7.1. Numunelerin Temini ve Hazırlanması

Deneysel çalışmalarda Durden Plastik Ürünler ve Yapışkan Film Tic. San. A.Ş'den temin edilen elektrolitik krom-nikel kaplama atığı çamuru kullanılmıştır. Temin edilen çamur atıklar 1 ay açık havada nemi giderildikten sonra 24 saat etüvde kurutulmuş, ardından halkalı değirmende (Fritsch Pulverisette 9) öğütüldükten sonra deneylerde kullanılmaya hazır hale getirilmiştir. Deneylerde kullanılan numunelerin hazırlık öncesi ve sonrası görüntüleri Şekil 7.2'de gösterilmiştir. Şekil 7.3'de numunelerin öğütülmesinde kullanılan Fritsch Pulverisette 9 marka halkalı değirmen görülmektedir.



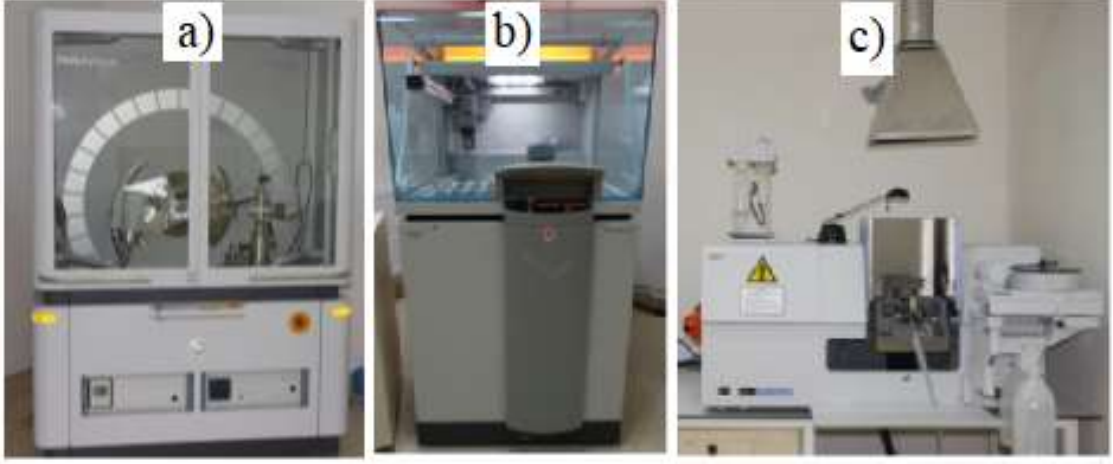
**Şekil 7.2.** Numunelerin hazırlanması (a: Çamur halinde temin edilen numune, b: Kurutulup öğütülen numune)



**Şekil 7.3.** Numunelerin öğütülmesinde kullanılan Fritsch Pulverisette 9 halkalı değirmen

## **7.2. Numunelerin Analizi**

Temin edilen numunelerin karakterizasyon çalışmaları Bilecik Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan cihazlar ile gerçekleştirilmiştir. Numunelerin faz analizi Panalytical marka Empryan model yüksek sıcaklık X-Işını difraktometresi (HT-XRD) ile tarama açısı 2 teta 10-90°, tarama hızı 0,2 °/sn olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Numunelerin kimyasal analizi Panalytical marka Axios model X-ışını floresans spektrometresi (WD-XRF) cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca numunelerin kimyasal analizi Perkin Elmer marka Elmer Analyst 800 model Atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS) ve yaş titrasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 7.4.'de numunelerin karakterizasyonunda kullanılan cihazlar gösterilmiştir.



**Şekil 7. 4.** Numunelerin karakterizasyonunda kullanılan cihazlar ( a: HT-XRD, b: WD-XRF, c: AAS )

### 7.3. Mekanik Aktivasyon Çalışmaları

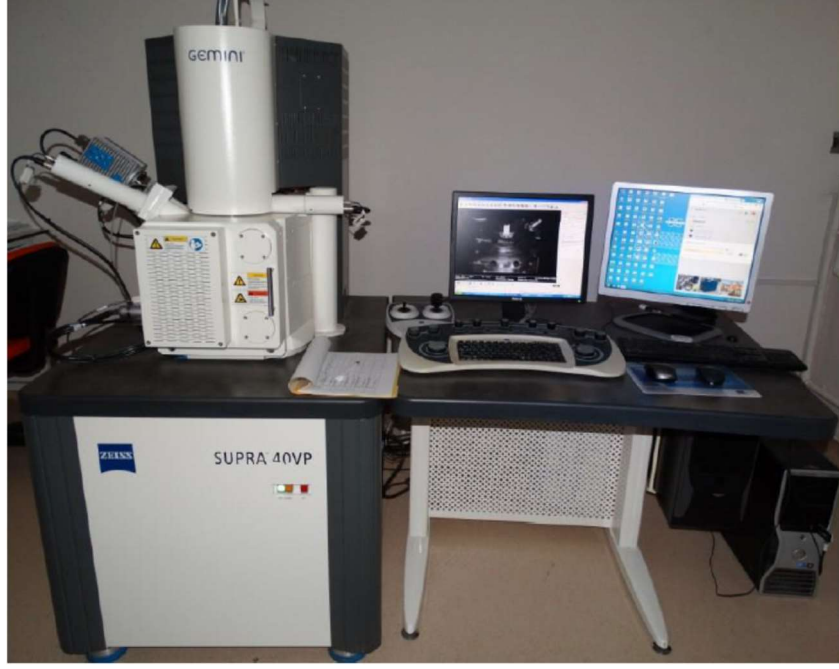
Kurutma ve öğütme sonrası 200 µm altına elenen numuneler Fritsch Pulverisette 5 marka gezegensensel değirmen ile 400 rpm hızında 0, 30, 60 ve 90 dk sürelerde mekanik aktive edilmiştir. Mekanik aktivasyon işlemleri paslanmaz çelik hazne ve bilyelerle gerçekleştirilmiştir. Deneyler 250 ml haznelere 30 gr numune katılarak, numune/bilye ağırlık oranı 1/20 olacak şekilde kuru ortamda gerçekleştirilmiştir. Deneylerde kullanılan gezegensel değirmen ve paslanmaz çelik hazne Şekil 7.5.'de gösterilmiştir.



**Şekil 7.5.** Deneylerde kullanılan gezegensel değirmen ve çelik hazne

Mekanik aktivasyon sonrasında amorflaşma miktarını ve ideal mekanik aktivasyon süresini tespit etmek amacıyla 0, 30, 60 ve 90 dk mekanik aktive edilmiş numunelerin XRD analizi, SEM görüntüleri ve tane boyutu analizleri gerçekleştirilmiştir. Numunelerin XRD analizleri daha önce bölüm 7.2'de belirtilen XRD cihazında burada belirtilen şartlarda gerçekleştirilmiştir. Mekanik aktive edilmiş ürünlerin SEM görüntüleri Bilecik Şeyh Edebali

Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan Zeiss Marka Supra 40VP model taramalı elektron mikroskobunda (SEM) gerçekleştirilmiştir. Şekil 7.6.'da deneylerde kullanılan SEM cihazı gösterilmiştir.



**Şekil 7.6.** Mikroyapının incelenmesinde kullanılan SEM cihazı

Mekanik aktivasyon sonrası numunelerin tane boyutunun ölçümünde Malvern Mastersizer 2000 model partikül boyut ölçüm cihazı kullanılmış olup, numunenin refraktif indeksi 1,980 olarak alınmıştır. Tane boyutunun ölçülmesinde kullanılan cihaz Şekil 7.7.'de gösterilmiştir.



**Şekil 7.7.** Tane boyutu ölçüm cihazı

#### 7.4. Liç Çözeltilerinin Hazırlanması

liç deneyleri 0,5-1-2 M'lık H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde gerçekleştirilmiştir. Çözeltilerin hazırlanma şekli aşağıda belirtilmiştir.

##### 7.4.1. Sülfürik Asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) Çözeltisinin Hazırlanması

Deneylerde molekül ağırlığı 98,08 g/mol, yoğunluğu 1,84 g/cm<sup>3</sup> olan %97 saflıkta Honeywell marka sülfürik asit kullanılmış denklem (7.1)' e göre hesaplanan miktarlarda sırasıyla 2,75 mL, 5,50 mL ve 11 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 100 ml'ye tamamlanarak 0,5-1 ve 2 M çözeltiler hazırlanmıştır.

$$X_{H_2SO_4} = X \times \frac{\text{mol } H_2SO_4}{L \text{ çözelti}} \times 100 \text{ mL çözelti} \times \frac{1L}{1000 \text{ mL}} \times \frac{98,08 \text{ g } H_2SO_4}{1 \text{ mol } H_2SO_4} \times \frac{100 \text{ g reaktif}}{97 \text{ g } H_2SO_4} \times \frac{1 \text{ L reaktif}}{1,84 \times 1000 \text{ g reaktif}} \quad (7.1)$$

##### 7.4.2. EDTA Çözeltisinin Hazırlanması

Liç işlemi sonucunda çözeltiliye geçen nikel miktarının belirlenmesi için EDTA kullanıldı. Denklem (7.2)'deki denkleme göre 0,02 M EDTA çözeltisi hazırlamak için Merk marka EDTA tozundan 1,8612 g hassas terazide tartılarak 250 ml'lik balon jodede çözülerek hacim 250 ml'ye saf su ile tamamlandı. Bu şekilde elde edilen çözeltinin konsantrasyonu tam olarak 0,020 M'dır.

$$EDTA = 0,02 * \frac{1 \text{ mol EDTA}}{1 \text{ litre}} * \frac{372,24 \text{ gram}}{1 \text{ mol EDTA}} * \frac{1 \text{ litre}}{1000 \text{ ml}} * 250 \text{ ml} \quad (7.2)$$

##### 7.4.3. Müreksid İndikatörü

Ni<sup>+2</sup> iyonu ile EDTA'nın kompleks yaptığı reaksiyonun sonucunu görmek için müreksid indikatörü kullanıldı. Her defasında taze olarak hazırlanan müreksid indikatörü 0,17 g müreksidin 100 ml saf suda çözünmesiyle hazırlandı. Her bir analiz için 2 ml müreksid indikatör çözeltisi kullanılmıştır.

#### 7.5. EDTA ile Nikel Tayini

10 mL'ye seyreltilen örneğe nikel-amin kompleksi teşekkül edinceye kadar amonyak ilave edilir. Sonra koyu sarı renk meydana gelinceye kadar indikatör ilave edilir. Şayet renk portakal sarı ise istenilen pH'a ulaşılmadığı anlaşılır. Bu durumda sarı renk meydana çıkıncaya kadar amonyak ilavesine devam edilir. Çözelti biraz daha seyreltilerek EDTA ile menekşe renk elde edilinceye kadar titre edilir. Bu esnada birkaç mL daha amonyak ilave edilerek sarıdan mavi menekşeye kesin renk dönüşü elde edilir.

1mL 0,020 M 1,1738 mg nikeldir.

Nikel için mmg=0,0587 g

## 8. DENEYSEL SONUÇLAR

### 8.1. Karakterizasyon Sonuçları

#### 8.1.1. Nikel Atığının Kimyasal Analizi

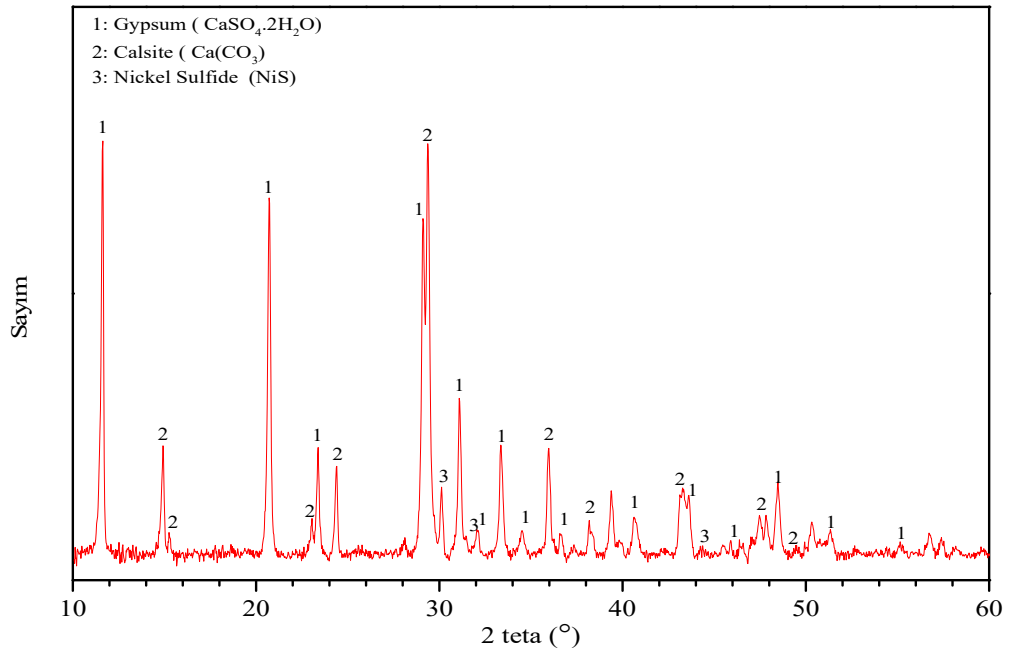
Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan Panalytical marka Axios model X-ışını floresans spektrometresi (WD-XRF) cihazı ile gerçekleştirilen Durden Plastik A.Ş.'den temin edilen nikel atığının kimyasal analiz sonuçları Tablo 8.1.'de gösterilmiştir. Yapılan kimyasal analiz sonucunda nikel atık çamurunun %28,09 nikel içerdiği bu oranın cevher zenginleştirme açısından oldukça zengin bir atık olduğu görülmüştür.

**Tablo 8.1.** Nikel atığının kimyasal analizi

Element	Ca	Ni	Cr	Cu	S	O	Ateş kaybı	Toplam
Miktar (%)	46,90	28,09	9,17	3,30	5,16	4,02	3,36	100

#### 8.1.2. Nikel Atığının Faz Analizi

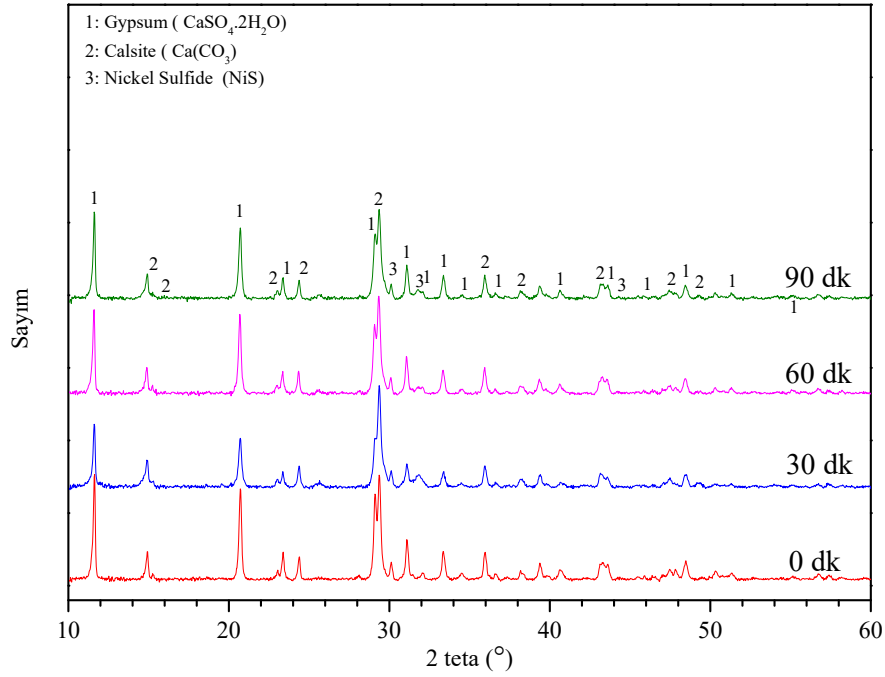
Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan Panalytical marka Empryan model yüksek sıcaklık X-ışını difraktometresi (HT-XRD) ile tarama açısı 2 teta 10-60° olacak şekilde gerçekleştirilen XRD analizi Şekil 8.2.'de gösterilmiştir. Yapılan faz analizi neticesinde nikel atık çamurunda jips (alçıtaşı), kalsit ve nikel sülfatın baskın faz olduğu görülmüştür.



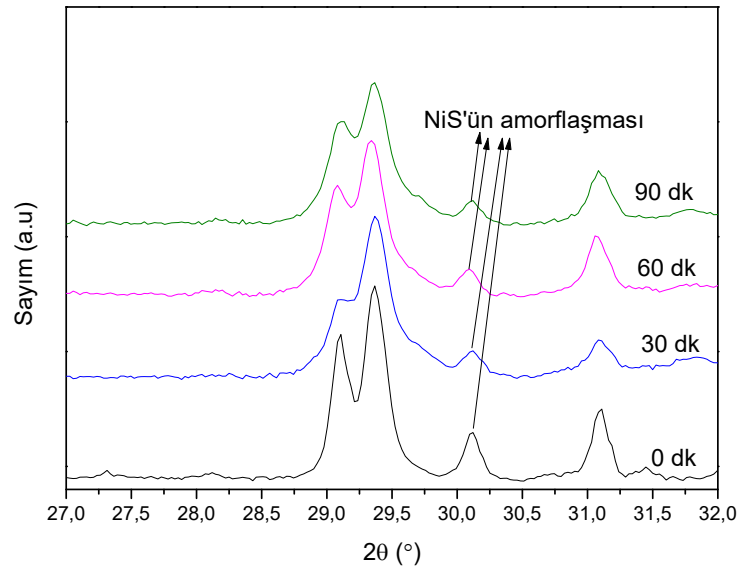
**Şekil 8.1.** Nikel atık çamurunun XRD analizi

## 8.2. Mekanik Aktivasyon Sonrası XRD Analizleri ve Amorflaşma Yüzdesi

Nikel atık çamurunun farklı sürelerde (0, 30, 60, 90 dakika) mekanik aktive sonrası XRD analizleri gerçekleştirilmiş olup Şekil 8.2’de  $2\theta=10-60^\circ$  aralığı, daha ayrıntılı olması açısından Şekil 8.3’de  $2\theta=27-32^\circ$  aralığı gösterilmiştir.



Şekil 8.2. Çeşitli sürelerde mekanik aktive olmuş numunelerin XRD analizleri



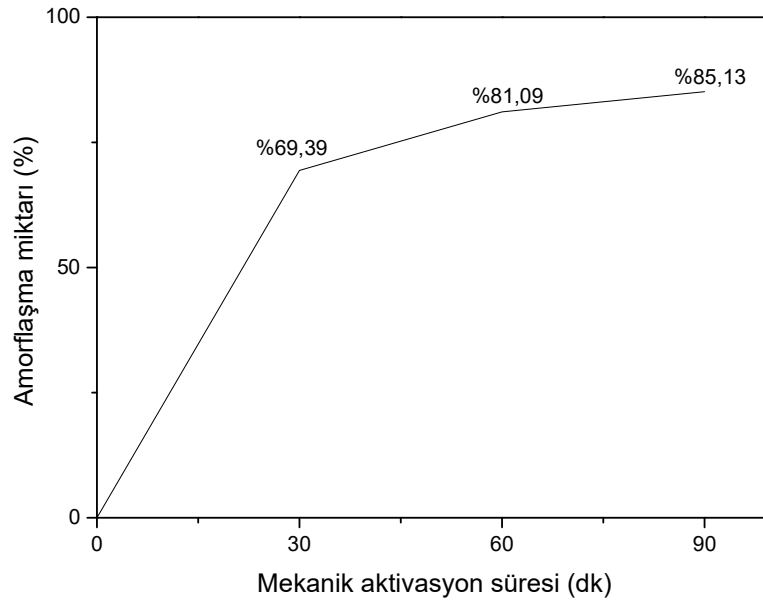
Şekil 8.3. NiS fazının mekanik aktivasyonla değişimi

Çeşitli sürelerde (0, 30, 60 ve 90 dk) mekanik aktive edilmiş nikel atık çamurunun amorflaşma miktarının hesaplanmasında (8.1) nolu denklemden faydalanılmıştır. (8.1) nolu

denklemdede Burada  $I_0$  aktive edilmemiş NiS için difraksiyon pikinin alanı,  $B_0$  aktive edilmemiş NiS için difraksiyon pikinin background değeridir.  $I_x$  ve  $B_x$  ise mekanik aktive edilmiş NiS için aynı değerlerdir.

$$A = \left(1 - \frac{B_0 I_x}{B_x I_0}\right) \cdot 100 \quad (8.1)$$

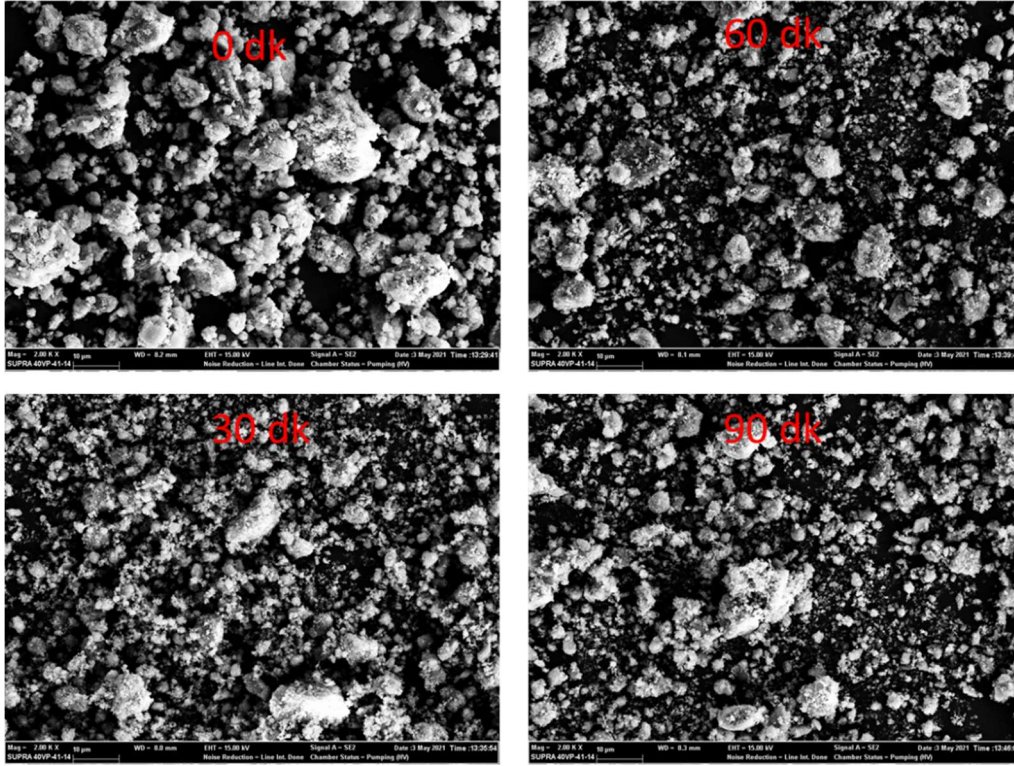
Şekil 8.3’de mekanik aktivasyon süresinin amorlaşma miktarına etkisi görülmektedir. Yapılan hesaplamalar en fazla amorlaşma miktarının %85,13 ile 90 dk mekanik aktivasyon sonrasında geldiği görülmektedir. 90 dk mekanik aktivasyon sonrasında amorlaşma eğrisini yatay seyrettiği daha gereksiz enerji harcama açısından daha fazla sürelerde aktivasyon yapmaya gerek olmadığı tespit edilmiştir.



Şekil 8.4. Mekanik aktivasyon süresinin amorlaşma miktarına etkisi

### 8.3. Mikroyapı Analizleri

Bölüm 7.3’de belirtilen, Şekil 7.6’da gösterilen SEM (taramalı elektron mikroskobu) ile 0, 30, 60 ve 90 dk mekanik aktive edilmiş nikel atığının mikroyapı görüntüleri Şekil 8.5’de gösterilmiştir. İncelenen SEM görüntülerinde mekanik aktivasyon süresinin artmasıyla tane boyutunun küçüldüğü ve taneciklerin daha homojen bir mikroyapı sergilediği gözlemlenmiştir. Amorlaşma miktarının hesaplanmasında olduğu gibi 90 dk aktivasyon sonrasında da en küçük tanelerin oluştuğu SEM görüntülerinde açıkça görülmektedir.

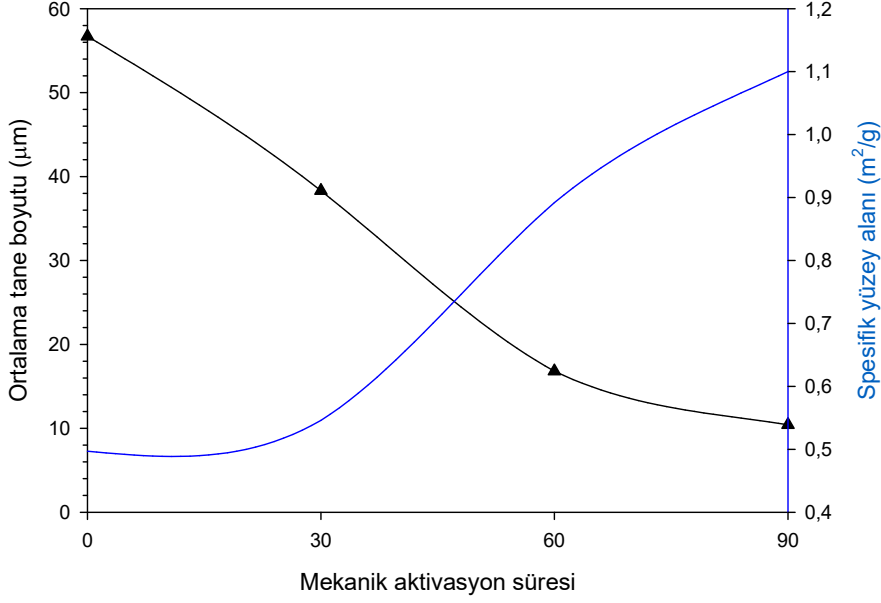


Şekil 8.5. 0, 30, 60 ve 90 dk mekanik aktive olmuş numunelerin SEM görüntüsü

#### 8.4. Tane Boyut Ölçümü

Malvern Mastersizer 2000 model partikül boyut ölçüm cihazı kullanarak 0, 30, 60 ve 90 dk sürelerde mekanik aktive olmuş nikel atıklarının tane boyut grafiği şekil 8.6'da gösterilmiştir. Mekanik aktivasyon süresinin sırasıyla 0 dk'dan 90 dk'ya artmasıyla tane boyutu 58  $\mu\text{m}$ 'dan 10 $\mu\text{m}$  civarına düşmüştür. Spesifik yüzey alanı tane boyutunun küçülmesine bağlı olarak mekanik aktivasyon süresinin 0 dk'dan 90 dk'ya artmasıyla 0,5  $\text{m}^2/\text{g}$ 'dan 1,1  $\text{m}^2/\text{g}$  değerine çıkmıştır.

Amorlaşma miktarı, mikroyapı analizi ve tane boyut ölçümleri neticesinde en uygun mekanik aktivasyon süresinin 90 dk olduğu düşünülmüş ve bundan sonraki liç çalışmalarında mekanik aktive olmamış ve 90 dk mekanik aktive olmuş numunelerin liç çalışmaları değerlendirilmiştir.



**Şekil 8.6.** Mekanik aktivasyon süresinin tane boyutuna etkisi

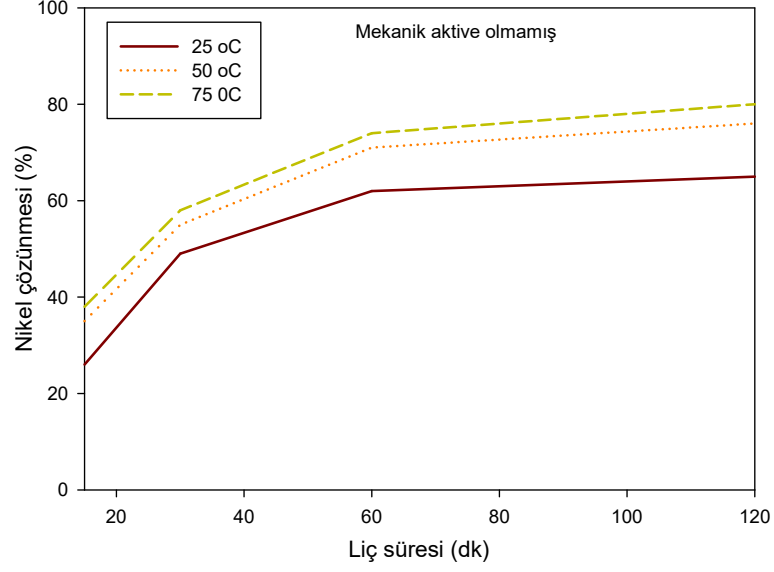
### 8.5. Liç Deneyi Sonuçları

Hazırlanan 100 ml'lik 0,5-1 ve 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltilerine mekanik aktive edilmemiş ve 90 dk mekanik aktive edilmiş nikel atık çamurundan 1'er gr ilave edilerek liç deneyleri gerçekleştirilmiştir. Liç deneyleri 400 rpm hızında 25, 50 ve 75 °C sıcaklıklarda 0, 15, 30, 60 ve 120 dk sürelerde gerçekleştirilmiştir. Liç işlemleri sonrasında EDTA titrasyon deneyleri ve AAS cihazıyla çözünen nikel miktarları hesap edilmiş Denklem (8.2)'ye göre çözünen % Ni miktarları hesap edilmiştir.

$$\text{Çözünen nikel miktarı (\%)} = \left( \frac{\text{çözeltideki Ni miktarı (gr)}}{\text{Nikel atık çamurundaki Ni miktarı (gr)}} \right) \times 100 \quad (8.2)$$

#### 8.5.1. Mekanik Aktive Olmamış Nikel Atık Çamurunun Liçi

1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi içerisinde 25, 50 ve 75 °C sıcaklıklarda 15, 30, 60 ve 120 dk liç edilmiş mekanik aktive olmamış nikel atık çamurunun çözünme sonuçları Şekil 8.7'de ve Tablo 8.2'de gösterilmiştir. Şekil 8.7.'de gösterilen grafikte liç sürenin artmasının tüm sıcaklıklarda çözünme miktarını artırdığı, yine aynı şekilde liç sıcaklığının artmasıyla çözünme miktarının arttığı görülmüştür. 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde 75 °C'de 120 dk liç sonrasında en fazla nikel çözünme miktarına %80 değerine ulaşılmıştır.

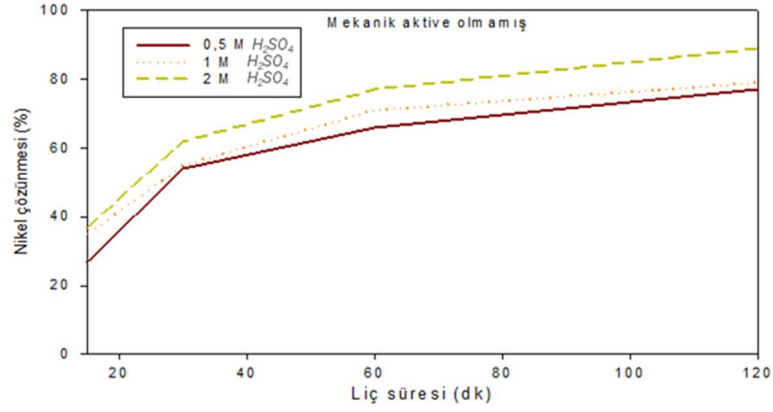


**Şekil 8.7.** Mekanik aktive olmamış nikel atık çamuruna liç sıcaklığının etkisi

**Tablo 8.2.** 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde mekanik aktive olmamış nikel çamuru % çözünmesi

Sıcaklık (°C)	Liç süresi (dk)			
	15	30	60	120
25	%26	%49	%62	%65
50	%35	%55	%71	%76
75	%38	%58	%74	%80

50 °C sıcaklığında 0,5-1-2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi içerisinde 15, 30, 60 ve 120 dk liç edilmiş mekanik aktive olmamış nikel atık çamurunun çözünme sonuçları Şekil 8.8'de ve Tablo 8.3'de gösterilmiştir. Şekil 8.8.'de gösterilen grafikte liç sürenin artmasının tüm sıcaklıklarda çözünme miktarını artırdığı, yine aynı şekilde liç sıcaklığının artmasıyla çözünme miktarının arttığı görülmüştür. 50 °C'de 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde 120 dk liç sonrasında en fazla nikel çözünme miktarına %89 değerine ulaşılmıştır.

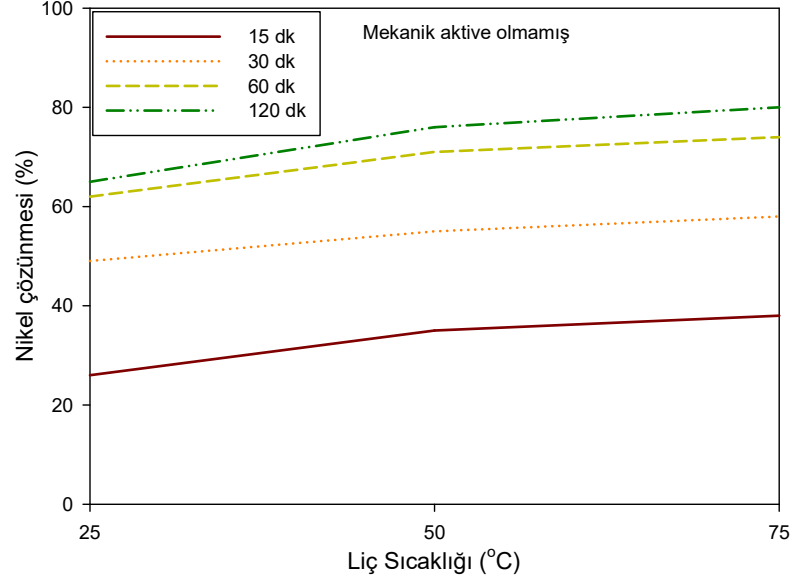


**Şekil 8.8.** Mekanik aktive olmamış nikel atık çamuruna H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> M'sinin etkisi

**Tablo 8.3.** 50 °C'de farklı molaritede (0,5-1-2) çözeltisinde mekanik aktive olmamış nikel çamuru % çözünmesi

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (M)	Liç süresi (dk)			
	15	30	60	120
0,5	%27	%54	%66	%77
1	%35	%55	%71	%76
2	%37	%62	%77	%89

1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi içerisinde 25, 50 ve 75 °C sıcaklığında 15, 30, 60 ve 120 dk liç edilmiş mekanik aktive olmamış nikel atık çamurunun çözünme sonuçları Şekil 8.9'da ve Tablo 8.4'de gösterilmiştir. Şekil 8.9.'da gösterilen grafikte liç sürenin artmasının tüm sıcaklıklarda çözünme miktarını artırdığı, yine aynı şekilde liç sıcaklığının artmasıyla çözünme miktarının arttığı görülmüştür. Özellikle 60 ve 120 dk liç süresinde gözle görülebilir şekilde artış olduğu gözlemlenmiştir. 75 °C'de 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde 120 dk liç sonrasında en fazla nikel çözünme miktarına %80 değerine ulaşılmıştır.



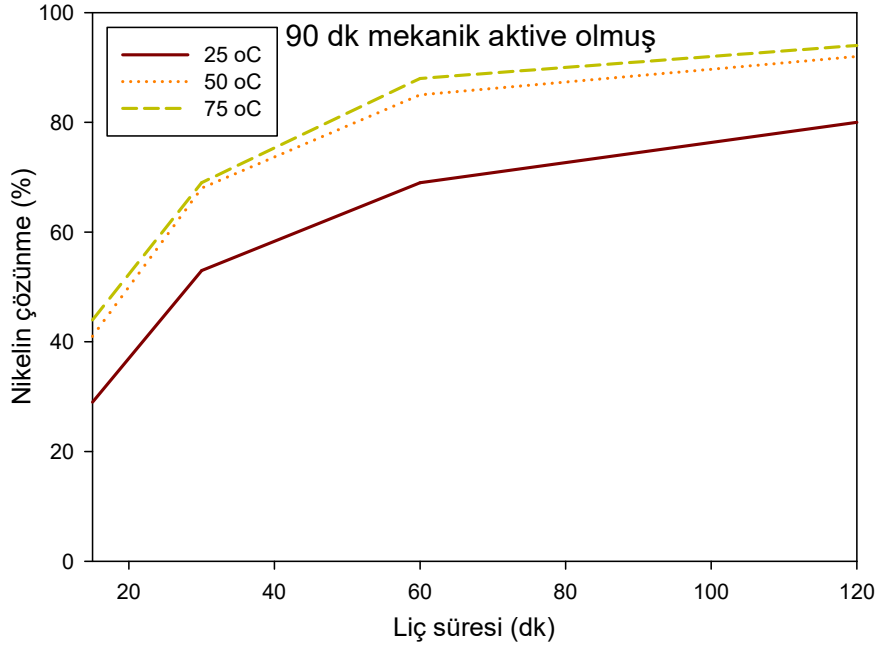
**Şekil 8.9.** Mekanik aktive olmamış nikel atık çamuruna liç sıcaklığının etkisi

**Tablo 8.4.** 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde farklı sıcaklıklarda (25, 50 ve 75°C) mekanik aktive olmamış nikel çamuru % çözünmesi

Liç süresi (dk)	Liç sıcaklığı (°C)		
	25	50	75
15	%26	%35	%38
30	%49	%55	%58
60	%62	%71	%74
120	%65	%76	%80

### 8.5.2. 90 dakika mekanik aktive olmuş nikel atık çamurunun liçi

1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi içerisinde 25, 50 ve 75 °C sıcaklıklarda 15, 30, 60 ve 120 dk liç edilmiş 90 dk mekanik aktive olmuş nikel atık çamurunun çözünme sonuçları Şekil 8.10'da ve Tablo 8.5.'de gösterilmiştir. Şekil 8.10'da gösterilen grafikte liç sürenin artmasının tüm sıcaklıklarda çözünme miktarını artırdığı, yine aynı şekilde liç sıcaklığının artmasıyla çözünme miktarının arttığı görülmüştür. 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde 75 °C'de 120 dk liç sonrasında en fazla nikel çözünme miktarına %94 değerine ulaşılmıştır.

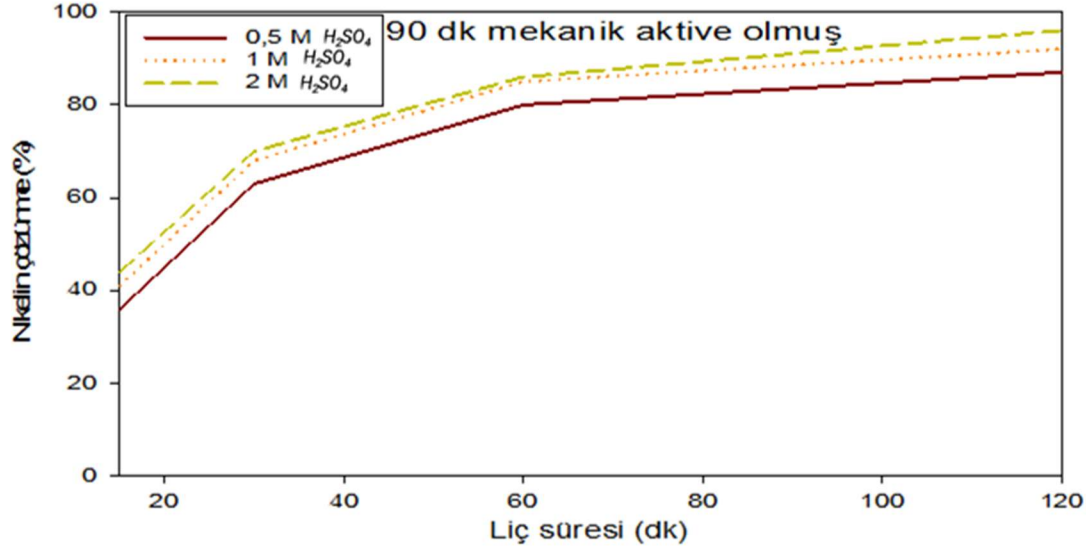


**Şekil 8.10.** 90 dk mekanik aktive olmuş nikel atık çamuruna liç sıcaklığının etkisi

**Tablo 8.5.** 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde 90 dk mekanik aktive olmuş nikel çamuru % çözünmesi

Sıcaklık (°C)	Liç süresi (dk)			
	15	30	60	120
25	%29	%53	%69	%80
50	%41	%68	%85	%92
75	%44	%62	%88	%94

50 °C sıcaklığında 0,5-1-2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi içerisinde 15, 30, 60 ve 120 dk liç edilmiş 90 dk mekanik aktive olmuş nikel atık çamurunun çözünme sonuçları Şekil 8.11.'de ve Tablo 8.6.'da gösterilmiştir. Şekil 8.11'de gösterilen grafikte liç sürenin artmasının tüm sıcaklıklarda çözünme miktarını artırdığı, yine aynı şekilde liç sıcaklığının artmasıyla çözünme miktarının arttığı görülmüştür. 50 °C'de 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde 120 dk liç sonrasında en fazla nikel çözünme miktarına %96 değerine ulaşılmıştır.

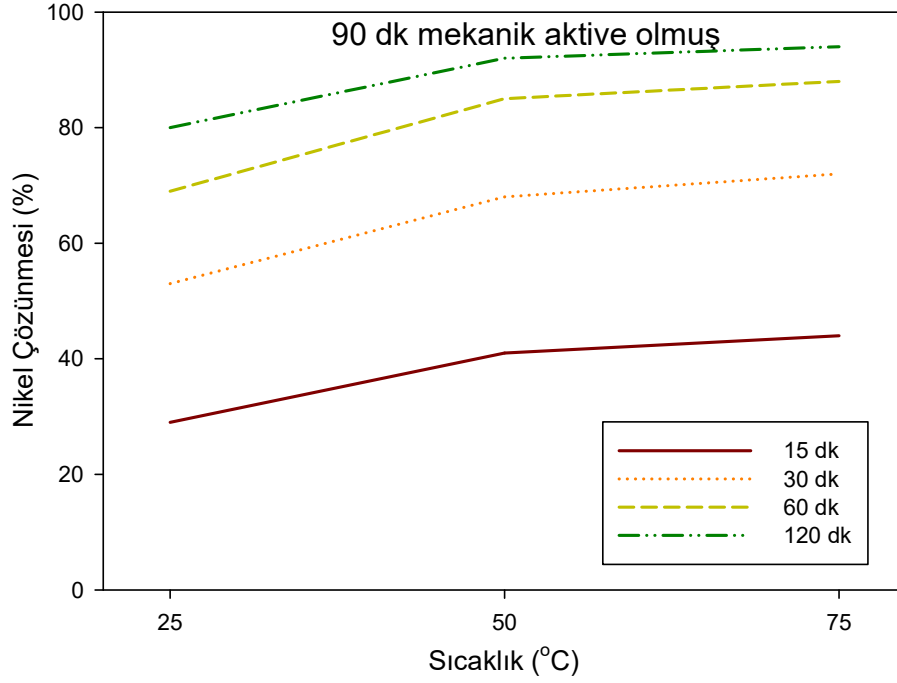


Şekil 8.11. 90 dk mekanik aktive olmuş nikel atık çamuruna H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> M'sinin etkisi

Tablo 8.6. 50 °C'de farklı molaritede (0,5-1-2) çözeltisinde 90 dk mekanik aktive olmuş nikel çamuru % çözünmesi

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (M)	Liç süresi (dk)			
	15	30	60	120
0,5	%36	%63	%80	%87
1	%41	%68	%85	%92
2	%44	%70	%86	%96

1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi içerisinde 25, 50 ve 75°C sıcaklığında 15, 30, 60 ve 120 dk liç edilmiş 90 dk mekanik aktive olmuş nikel atık çamurunun çözünme sonuçları Şekil 8.12.'de ve Tablo 8.7.'de gösterilmiştir. Şekil 8.12.'de gösterilen grafikte liç sürenin artmasının tüm sıcaklıklarda çözünme miktarını artırdığı, yine aynı şekilde liç sıcaklığının artmasıyla çözünme miktarının arttığı görülmüştür. 50 °C'de 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde 120 dk liç sonrasında en fazla nikel çözünme miktarına %94 değerine ulaşılmıştır.



**Şekil 8.12.** 90 dk mekanik aktive olmuş nikel atık çamuruna liç sıcaklığının etkisi

**Tablo 8.7.** 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde farklı sıcaklıklarda (25, 50 ve 75°C) 90 dk mekanik aktive olmuş nikel çamuru % çözünmesi

Liç süresi (dk)	Liç sıcaklığı (°C)		
	25	50	75
15	%29	%41	%44
30	%53	%68	%72
60	%69	%85	%88
120	%80	%92	%94

## 9. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

### 9.1. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında Durden Plastik Ürünler ve Yapışkan Film Tic. A.Ş firmasından temin edilen krom-nikel kaplama atığı çamuru, numune hazırlaması sonrasında 0, 30, 60 ve 90 dakika mekanik aktive edilmiş, mekanik aktivasyon sonrasında numuneler farklı sürelerde (15, 30, 60 ve 120 dk), farklı konsantrasyonlarda H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.5, 1 ve 2 M) ve farklı sıcaklıklarda (25, 50 ve 75 °C) liç edilmiştir. Çalışmalar sonucunda elde edilen sonuçlar aşağıda belirtilmiştir.

1. Nikel atık çamurunun içerisinde %28 Ni bulunduğu tespit edilmiştir. Madencilikte nikelin işletilebilir limit tenörü, lateritik yataklar için %1, sülfid yataklar için %0,2 olduğu düşünüldüğünde zenginleştirmek açısından oldukça önemli bir hammadde olma potansiyeli vardır.

2. Yapılan faz analizi neticesinde nikel atık çamurunda jips (alçıtaşı), kalsit ve nikel sülfatın baskın faz olduğu görülmüştür.

3. Mekanik aktivasyon çalışmaları tane boyutu, amorflaşma miktarı ve yüzey alanı açısından değerlendirildiğinde 90 dk mekanik aktivasyonun nikel atık çamuru için en optimum sonuç verdiği görülmüştür.

4. Mekanik aktive edilmemiş nikel çamurunda gerçekleştirilen liç çalışmalarında en fazla nikel çözünmesinin 2 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi içinde 50 °C de 120 dk liç sonrasında %89 oranında gerçekleştiği görülmüştür. 90 dk mekanik aktive edilmiş nikel çamurunda gerçekleştirilen liç çalışmalarında ise en fazla nikel çözünmesinin 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi içinde 50 °C'de 120 dk liç sonrasında %96 oranında gerçekleştiği görülmüştür.

### 9.2. Öneriler

Çalışmanın devamı olarak farklı liç çözeltilerinin etkileri incelenebilir.

## KAYNAKÇA

**Akçıl, A., & Çiftçi, H.** (2006). Metal Kazanımında Bakteriyel Liç Mekanizmaları. *Bilimsel Madencilik Dergisi*, 45(4), 19-27.

**Basit, S.** (2015). *Pirinç Atıklarının Liçi ve İyonik Sıvılarının Solvent Ekstraksiyonunda Kullanımının İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul: Yıldız Teknik Üniversitesi.

**Baka, B.** (2019). *Biyoliç Yöntemiyle Lateritik Cevherden Nikel Kazanımı*. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul

**Caner, G.** (1970). Nikel *Bilimsel Madencilik Dergisi*, 9(4), 35-49.

**Çakır, M.** (2010). *Bakır Atıklarından Bakır Bazanımına Mekanik Aktivasyonunun Etkisi*. Yüksek Lisans Tezi. Sakarya: Sakarya Üniversitesi.

**Çam, E.** (2009). *Akımsız Nikel Kaplama Banyolarının Karakteristiklerinin İncelenmesi*. Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Yüksek Lisans Tezi

**Çiftçi, H., & Süleyman, A.T. İ. K.** (2014). Lateritik Cevherlerden Nikel Kazanımında Biyoliç Yöntemi. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fen Bilimleri Dergisi*, 30(4), 275-284.

**Çoban, O.** (2014). *Çaldağ Lateritik Nikel Cevherlerinden Hidrometalurjik Yöntemlerle Nikel Ve Kobalt Eldesi* (İstanbul Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü).

**Demir, F.** (2018). *Çinko Sülfür Cevherlerinin Oksidasyon ve Redüksiyon Koşullarına Mekanik Aktivasyonunun Etkisi*. Yüksek Lisans Tezi. Sakarya : Sakarya Üniversitesi.

**Dil, G.** (2012). *Akımsız Nikel Fosfor/Nikel Bor Dupleks Kaplamaların Korozyon Ve Aşınma Dirençlerinin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi.

**Dünya,** (2021). *Metaller 2022'de 'yumuşayacak'* [Erişim: 11.06.2022 <https://www.dunya.com/emtia/metaller-2022de-yumusayacak-haberi-634285>

**Düru, E.** (2019). *Tin partikül takviyeli akımsız nikel bor kompozit kaplamalar* (Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi).

**Girgin, İ., & Kırşan, H. İ.** (1990). Yığın Liçi Uygulamaları ve Ekonomik Açından Önemi. *Bilimsel Madencilik Dergisi*, 29(3), 39-43.

**Eroğlu, G., & Akgök, Y. Z.** (2018). *Dünyada ve Türkiye 'de Nikel*. Ankara: Maden Teknik Arama Genel Müdürlüğü. [Erişim 10.05.2022, <https://www.mta.gov.tr/v3.0/sayfalar/bilgi-merkezi/maden-serisi/img/Nikel.pdf>]

**Eroğlu, G., & Akgök, Y. Z., Şahiner M.** (2018). *Doğal Kaynaklar ve Ekonomi Bülteni* 26: 53-62: [Erişim:[https://www.mta.gov.tr/v3.0/sayfalar/hizmetler/kutuphane/ekonomi-bultenleri/2019\\_27/27-53-62-52.pdf](https://www.mta.gov.tr/v3.0/sayfalar/hizmetler/kutuphane/ekonomi-bultenleri/2019_27/27-53-62-52.pdf)]

**Eyüpoğlu, V.** (2010). *Sulu Çözeltilerden Kobalt Ve Nikelin Solvent Ekstraksiyon Tekniği Kullanılarak Ayrılması* (Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Doktora Tezi).

**Gamburg, D.** (2001). The Electrochemical Desorption of Nickel from Electrolytes Containing Malonic Acid. *Surface & Coating Technology*, 95 - 100.

**Gezerman, A. O.** (2007). *Nikel Kaplama Banyolarının Karakteristiklerinin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul: Yıldız Teknik Üniversitesi.

**Gökçe, D. İ. L., Göksenli, A., Yüksel, B., & Muhaffel, F.** (2020). Isıl İşlemin Akımsız Ni-B/Ni-BW Dupleks Kaplamanın Korozyon Direncine Etkisinin Analiz Edilmesi. *Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 7(2), 911-922.

**Göktaş, M.** (2007). *Manisa-Turgutlu-Çaldağ Nickel Ham Cevherinin Yapısal Özelliklerinin ve Bunlara Dayalı Zenginleştirilebilirliğinin Araştırılması*. DEÜ Fen bilimleri Enst (Doctoral dissertation, Yüksek lisans Tezi, s: 97, İzmir).

**Karaoğlan, A. D., & Meriç, A.** (2019). Nikel kaplama prosesinde verimli olarak kullanılan nikel oranının yanıt yüzey yöntemi ile eniyilenmesi. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 507 - 512.

**Kartal, G., Güven, A., Kahvecioğlu, Ö., Timur, S., & Metalurji, İ.** (2004). Metallerin çevresel etkileri-II. *Metalurji Dergisi*, 137, 46-51.

**Kurşunoğlu, S.** (2016). *Çaldağ Lateritik Nikel Cevherinden Liç ve Solvent Ekstraksiyon ile Nikel ve Kobalt Kazanımı*. Doktora Tezi. Eskişehir: Osmangazi Üniversitesi.

**MTA, G.M.** (2018). *Dünyada ve Türkiye'de Nikel Fizibilite Etütleri Daire Başkanlığı Ekim 2018*

**Parlak, T. T.** (2017). *Lateritik Nikel Cevherlerinin Nikel ve Kobalt Kazanım Koşullarının Geliştirilmesi*. Doktora Tezi. Sakarya : Sakarya Üniversitesi.

**Şahin, M.** (2014). Çinko Ekstraksiyon Atığı Döner Filtre Kekinden Yüksek Sıcaklık-Basınç Şartlarında Çinko-Kurşun Kazanımı/*Recovery Of Zinc And Lead From Zinc Extraction Residue Of Rotary Filter Cake By High Temperature-Pressure Leaching*.

**T.C. Ticaret Bakanlığı Ticaret Araştırmaları ve Risk Değerlendirme Genel Müdürlüğü,** (2022). [Erişim: 11.06.2022 <https://ticaret.gov.tr/blog/sector-haberleri/nikel-fiyatlari-30-oraninda-yukselerek-15-yilin-doruguna-cikti>]

**T.C. Kalkınma Bakanlığı On Birinci Kalkınma Planı 2019-2023**, (2018). *Madencilik Politikaları Özel İhtisas Komisyonu Raporu*, Ankara, 2018 [Erişim: 11.06.2022 <https://www.sbb.gov.tr/wp-content/uploads/2020/04/MadencilikPolitikalariOzelIhtisasKomisyonuRaporu.pdf>]

**TMMOB**. (2012). *Nikel Raporu*. Ankara: Maden Mühendisleri Odası. [Erişim:16.05.2022, [https://www.maden.org.tr/resimler/ekler/ed6e86027795f79\\_ek.pdf](https://www.maden.org.tr/resimler/ekler/ed6e86027795f79_ek.pdf)]

**Tuncay, F.** (2011). *Bir Krom – Nikel Kaplama Tesisinde Temiz Üretim Olanaklarının Değerlendirilmesi*. Yüksek Lisans Tezi. Kayseri: Erciyes Üniversitesi.

**Uğuz, G.** (2015). *Metal Kaplama Endüstrisi Atık Çamurlarından Liçing Yöntemleri ile Ağır Metallerin Geri Kazanımı*. Yüksek Lisans Tezi. Samsun: Ondokuz Mayıs Üniversitesi.