

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**PİRİTİK ATIKLARDAN KOBALT KAZANIMI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Banu YAYLALI**

**TEMMUZ 2017  
TRABZON**



**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**PİRİTİK ATIKLARDAN KOBALT KAZANIMI**

**Banu YAYLALI**

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde  
“MADEN YÜKSEK MÜHENDİSİ”  
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 29.05.2017  
Tezin Savunma Tarihi : 04.07.2017**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Hacı DEVECİ**

**Trabzon 2017**

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Maden Mühendisliği Anabilim Dalı  
Banu YAYLALI Tarafından Hazırlanan**

**PİRİTİK ATIKLARDAN KOBALT KAZANIMI**

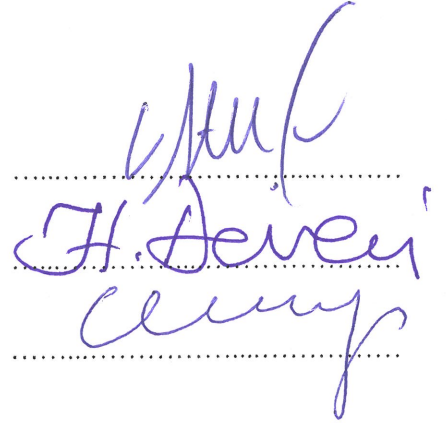
başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 06 / 06 / 2017 gün ve 1705 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
olarak kabul edilmiştir.

**Jüri Üyeleri**

**Başkan : Prof. Dr. Ata Utku AKÇİL**

**Üye : Prof. Dr. Hacı DEVECİ**

**Üye : Yrd. Doç. Dr. Oktay CELEP**



**Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ**

**Enstitü Müdürü**

## ÖNSÖZ

Bu tez K.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Bölümü Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak hazırlanmıştır. Çalışmalarında bana her zaman yol gösteren, destek veren, her konuda bilgi ve tecrübelerini paylaşan, bu tezi yapmama imkan veren tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Hacı DEVECİ'ye teşekkürlerimi sunarım. Akademik çalışmalarım için gerekli olan her konuda destek veren ve beraber çalışmaktan memnuniyet duyduğum Yrd. Doç. Dr. Ersin Y. YAZICI'ya teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarındaki özverili yardımlarından dolayı Arş. Gör. Elif YILMAZ'a teşekkür ederim. Tez yazma sürecimde manevi desteklerini her zaman yanımda hissettiğim çalışma arkadaşlarım ve dostlarım Arş. Gör. M. Kürşat DİLMAÇ'a, Arş. Gör. Ercüment KOÇ'a ve Arş. Gör. Şerife BOĞAZKESEN'e teşekkürü borç bilirim.

Eğitim hayatımın tümünde maddi ve manevi destekleri ile yanımda olan, varlıkları ile hayatıma anlam katan annem-babam Hülya-Adnan YAYLALI'ya ve biricik kardeşlerime sonsuz sevgi, saygı, minnet ve teşekkürlerimi sunarım. Bu mesleği seçmemde bana kılavuzluk yapan ve desteğini her zaman yanımda hissettiğim dayım Prof. Dr. T. Şükrü YAPRAKLI'ya teşekkürlerimi sunarım.

Banu YAYLALI  
Trabzon, 2017

## **TEZ ETİK BEYANNAMESİ**

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Piritik Atıklardan Kobalt Kazanımı” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Hacı DEVECİ'nin sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı/yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 04/07/2017

Banu YAYLALI

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	III
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET .....	VII
SUMMARY .....	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	IX
TABLolar DİZİNİ.....	XI
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş .....	1
1.2. Kobalt Cevherleri.....	2
1.3. Kobalt Rezervleri ve Üretim Miktarı.....	3
1.4. Kobaltın Endüstride Kullanım Alanları.....	6
1.5. Kobaltın Ekstraktif Metalurjisi .....	7
1.5.1. Piritik Atıklardan ve Pirit Küllerinden Kobalt Kazanımı.....	10
1.5.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı .....	13
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	14
2.1. Numune Hazırlama.....	15
2.2. Malzeme Karakterizasyonu .....	17
2.3. Liç Testleri.....	18
2.3.1. Asidik Peroksit Liç Testleri.....	20
2.3.2. Nitrik Asit Liç Testleri .....	20
2.3.3. Sülfürik Asit-Nitrat Liç Testleri .....	21
2.3.4. İstatistiksel Deney Tasarımı .....	23
2.4. Analitik Yöntemler .....	23
3. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	25
3.1. Asidik Peroksit Liç Testleri.....	25
3.2. Nitrik Asit Liç Testleri.....	28
3.2.1. Ön Liç Testleri.....	28
3.2.2. Liç Parametrelerinin Etkisi .....	30
3.2.2.1. Asit Konsantrasyonu.....	30
3.2.2.2. Sıcaklık .....	31

3.2.2.3.	İnce Öğütme.....	33
3.2.3.	Sülfürik Asit-Nitrat Liçi Testleri .....	36
3.2.3.1.	İnce Öğütme Etkisi .....	36
3.2.3.2.	Nitrat Konsantrasyonunun Etkisi.....	39
3.2.3.3.	Katı Oranının Etkisi.....	41
3.2.4.	İstatiksel Deney Tasarımı: Parametrelerin Etkileşimi .....	43
4.	SONUÇLAR.....	46
5.	ÖNERİLER.....	47
6.	KAYNAKLAR .....	48
7.	EKLER .....	52

## ÖZGEÇMİŞ



Yüksek Lisans Tezi

ÖZET

PIRİTİK ATIKLARDAN KOBALT KAZANIMI

Banu YAYLALI

Karadeniz Teknik Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Maden Mühendisliği Anabilim Dalı  
Danışman: Prof. Dr. Hacı DEVECİ  
2017, 51 Sayfa, 9 Sayfa Ek

Kobalt, jet motorları, süper alaşımlar, şarj edilebilir piller gibi özellikle ileri teknoloji ürünlerinde kullanılan bir metaldir. Avrupa Komisyonu (AB) tarafından yüksek ekonomik önemi ve temin riskini göz önüne alınarak “kritik hammadde” olarak tanımlanmıştır. Bu nedenle, kobaltın ikincil kaynaklardan kazanımı daha da önemli hale gelmiştir. Bu çalışmada, bir flotasyon tesisinde üretilen piritik atıklardan hidrometalurjik yöntemlerle kobalt kazanımı değerlendirilmiştir. Liç testlerinde farklı reaktif sistemleri ( $H_2SO_4-H_2O_2$ ,  $HCl-H_2O_2$ ,  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4-NaNO_3$ ) ile kobalt kazanımı araştırılmıştır. Asidik peroksit liçi testlerinde düşük kobalt verimleri ( $\leq\%22,1$  Co) elde edilmiştir. Nitrik asit liçi testlerinde asit konsantrasyonu, sıcaklık ve ince öğütmenin kobalt kazanımına etkileri araştırılmıştır. Sıcaklık ve asit konsantrasyonundaki artışın liç performansını arttırdığı, ince öğütmenin ise özellikle liç kinetiği üzerine olumlu etkisi olduğu belirlenmiştir. Nitrik asit liçinde, uygun koşullarda (2 M  $HNO_3-HNO_3$ ) kobaltın tamamı kazanılmıştır. Kobalt ve demir çözünme verimleri arasındaki gözlenen yüksek korelasyon ( $r=\%99,5$ ), kobaltın piritin kristal yapısı içinde izomorf olarak bulunduğunu göstermiştir. Oksitleyici olarak sodyum nitratın kullanıldığı ( $H_2SO_4-NaNO_3$ ) testlerde, farklı parametrelerin kobalt kazanımına etkisi ön testler ile belirlendikten sonra nitrat konsantrasyonu, ince öğütme ve sıcaklığın etkileri deney tasarımı yöntemleri ile detaylı olarak incelenmiştir. Kobalt kazanımını etkileyen en önemli parametrelerin sırasıyla sıcaklık ve nitrat konsantrasyonu olduğu bulunmuştur. İnce öğütmenin etkisi istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır.  $H_2SO_4-NaNO_3$  liçi ile uygun koşullarda %100 kobalt kazanımına ulaşılmıştır. Elde edilen sonuçlar, piritik atıklardan yüksek kobalt kazanımı için kuvvetli oksitleyici koşulların/reaktiflerin ( $HNO_3/NaNO_3$  gibi) kullanılması gerektiğini göstermiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Kobalt, Piritik Atık, Geri Kazanım, Liç, Nitrik Asit, Deneysel Tasarım.



Master Thesis

SUMMARY

RECOVERY OF COBALT FROM PYRITIC TAILINGS

Banu YAYLALI

Karadeniz Technical University  
The Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Mining Engineering Graduate Program  
Supervisor: Prof. Dr. Hacı DEVECİ  
2017, 51 Pages, 9 Pages Appendix

Cobalt is utilised particularly in various high-tech products such as jet engines, super alloys and rechargeable batteries. In view of its relatively high economic importance and supply risk, European Union (EU) has listed cobalt as one of the “critical raw materials.” In this regard, recovery of cobalt from secondary resources has become increasingly important. In this study, recovery of cobalt from pyritic tailings produced from a flotation plant was considered. In leaching tests, extraction of cobalt was investigated by using different lixiviant systems ( $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HCl-H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-NaNO}_3$ ). Acidic peroxide leaching tests yielded low cobalt extractions ( $\leq 22.1\%$  Co). In nitric acid leaching tests, effects of acid concentration, temperature and ultra-fine grinding on Co extraction were studied. Increasing temperature and acid concentration was found to improve the leaching of Co. Ultra-fine grinding enhanced leaching kinetics. Complete Co extraction was achieved in nitric acid leaching under suitable conditions (2 M  $\text{HNO}_3\text{-HNO}_3$ ). High correlation ( $r=0.995$ ) between the dissolution of Co and Fe is consistent with the presence of Co in the pyrite lattice as an isomorphic substitute. In  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-NaNO}_3$  leaching tests, after evaluation of various parameters in preliminary tests, effects of concentration of nitrate, ultra-fine grinding and temperature on Co extraction was examined in detail using experimental design techniques. The most influential parameters were determined to be in the decreasing order of temperature and concentration of nitrate. The effect of ultra-fine grinding was statistically insignificant in the range tested. In  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-NaNO}_3$  leaching 100% Co extraction was also obtained under suitable conditions. These findings demonstrate that, high oxidising conditions/reagents (i.e.  $\text{HNO}_3/\text{NaNO}_3$ ) is required to achieve high cobalt extractions from pyritic tailings.

**Key Words:** Cobalt, Pyritic Tailings, Recovery, Leach, Nitric Acid, Experimental Design.

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.	Dünya kobalt üretiminin ülkelere göre dağılımı ..... 4
Şekil 2.	LMB'ye göre kobalt fiyatları ..... 6
Şekil 3.	Kobaltın kullanım alanları..... 7
Şekil 4.	Sülfürlü Bakır-kobalt, sülfürlü nikel cevherleri ve lateritik cevherlerin ekstraksiyon akım şeması..... 9
Şekil 5.	Küre Flotasyon Tesisi akım şeması..... 10
Şekil 6.	Küre pirit konsantresinin yer bulduru haritası..... 14
Şekil 7.	Kobalt kazanımı amacıyla yapılan çalışmalar sonucu geliştirilen akım şeması..... 15
Şekil 8.	(a) Öğütme işleminde kullanılan karıştırmalı değirmen, (b) Tane boyut dağılımı için kullanılan Malvern Mastersizer Hydro 2000 MU cihazı ..... 16
Şekil 9.	Konsantrenin ve ince öğütme sonrası numunenin boyut dağılımları..... 16
Şekil 10.	Küre pirit konsantresinin XRD analiz sonucu..... 18
Şekil 11.	Liç testlerinde kullanılan basit deney düzeneği ..... 19
Şekil 12.	(a) Nüve NF 400 santrifuj cihazı; (b) Perkin Elmer AAnalyst 400 atomik absorpsiyon spektrometresi ..... 20
Şekil 13.	Sülfürik asit + peroksit liçinde kobalt ve demirin çözünme kinetiği (1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisi + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> konsantresi, katı/sıvı oranı %2, 60°C, d <sub>80</sub> : 64 µm) ..... 25
Şekil 14.	Sülfürik asit + peroksit liçinde bakır ve çinkonun çözünme kinetiği (1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , katı/sıvı oranı %2, 60°C, d <sub>80</sub> : 64 µm)..... 26
Şekil 15.	Hidroklorik asit + peroksit liçinde kobalt ve demirin çözünme kinetiği (1 M HCl + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , katı/sıvı oranı %2, 60°C, d <sub>80</sub> : 64 µm) ..... 27
Şekil 16.	Hidroklorik asit + peroksit liçinde bakır ve çinkonun çözünme kinetiği (1 M HCl + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , katı/sıvı oranı %2, 60°C, d <sub>80</sub> : 64 µm) ..... 28
Şekil 17.	Ön liç testlerinde kobalt ve demirin çözünme kinetiği (2 M HNO <sub>3</sub> +HNO <sub>3</sub> , katı/sıvı oranı %2, 60°C, d <sub>80</sub> : 64 µm) ..... 29
Şekil 18.	Ön liç testleri bakır ve çinkonun çözünme kinetiği (2 M HNO <sub>3</sub> +HNO <sub>3</sub> , katı/sıvı oranı %2, 60°C, d <sub>80</sub> : 64 µm) ..... 29
Şekil 19.	Nitrik asit liçi asit konsantrasyonu kobalt ve demir çözünme kinetiğine etkisi (katı/sıvı oranı %2, 80°C, d <sub>80</sub> : 64 µm)..... 30
Şekil 20.	Nitrik asit liçi asit konsantrasyonu bakır ve çinko çözünme kinetiğine etkisi (katı/ oranı %2, 80°C, d <sub>80</sub> : 64 µm) ..... 31

Şekil 21.	Nitrik asit liçi sıcaklık kobalt ve demir çözünme kinetiğine etkisi (0,5 M HNO <sub>3</sub> çözeltisi, katı/sıvı oranı %2) .....	32
Şekil 22.	Nitrik asit liçi sıcaklık bakır ve çinko çözünme kinetiğine etkisi (0.5 M HNO <sub>3</sub> , katı/sıvı oranı %2).....	32
Şekil 23.	Nitrik asit liçi ince öğütme kobalt ve demir çözünme kinetiğine etkisi (0.5 M HNO <sub>3</sub> çözeltisi, katı/sıvı oranı %2, 80°C).....	33
Şekil 24.	Nitrik asit liçi ince öğütme bakır ve çinko çözünme kinetiğine etkisi (0,5 M HNO <sub>3</sub> , katı/sıvı oranı %2, 80°C).....	34
Şekil 25.	Nitrik asit liçi ince öğütme kobalt ve demir çözünme kinetiğine etkisi (1 M HNO <sub>3</sub> , katı/sıvı oranı %2, 70°C).....	34
Şekil 26.	Nitrik asit liçi ince öğütme bakır ve çinko çözünme kinetiğine etkisi (1 M HNO <sub>3</sub> , katı/sıvı oranı %2, 70°C).....	35
Şekil 27.	Kobalt ve demir liç verimleri arasındaki korelasyon .....	35
Şekil 28.	Sülfürik asit + Nitrat liçi ince öğütme kobalt ve demir çözünme kinetiğine etkisi (1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +0,5 M NaNO <sub>3</sub> , katı/sıvı oranı % 2, 70°C) .....	37
Şekil 29.	Sülfürik asit + Nitrat liçi ince öğütme bakır ve çinko çözünme kinetiğine etkisi (1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +0,5 M NaNO <sub>3</sub> , katı/sıvı oranı % 2, 70°C) .....	37
Şekil 30.	Sülfürik asit + Nitrat liçi ince öğütme kobalt ve demir çözünme kinetiğine etkisi (1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +2 M NaNO <sub>3</sub> , katı/sıvı oranı % 2, 70°C).....	38
Şekil 31.	Sülfürik asit + Nitrat liçi ince öğütme bakır ve çinko çözünme kinetiğine etkisi (1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +2 M NaNO <sub>3</sub> , katı/sıvı oranı % 2, 70°C).....	38
Şekil 32.	Sülfürik asit + Nitrat liçi nitrat konsantrasyonu kobalt ve demir çözünme kinetiğine etkisi (1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , d <sub>80</sub> : 64 µm, katı/sıvı oranı % 2, 70°C) .....	39
Şekil 33.	Sülfürik asit + Nitrat liçi nitrat konsantrasyonu bakır ve çinko çözünme kinetiğine etkisi (1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , d <sub>80</sub> : 64 µm, katı/sıvı oranı % 2, 70°C) .....	40
Şekil 34.	Sülfürik asit + Nitrat liçi nitrat konsantrasyonu kobalt ve demir çözünme kinetiğine etkisi (1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , d <sub>80</sub> : 3 µm, katı/sıvı oranı % 2, 70°C) .....	40
Şekil 35.	Sülfürik asit + Nitrat liçi nitrat konsantrasyonu bakır ve çinko çözünme kinetiğine etkisi (1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , d <sub>80</sub> : 3 µm, katı oranı % 2, 70°C) .....	41
Şekil 36.	Sülfürik asit + Nitrat liçi katı oranı kobalt ve demir çözünme kinetiğine etkisi (1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 1M NaNO <sub>3</sub> , d <sub>80</sub> : 64 µm, 50°C).....	42
Şekil 37.	Sülfürik asit + Nitrat liçi katı oranı bakır ve çinko çözünme kinetiğine etkisi (1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 1M NaNO <sub>3</sub> , d <sub>80</sub> : 64 µm, 50°C).....	42
Şekil 38.	Parametrelerin kobalt liç verimine etkisi (%Co, 90.dk.) (a) NaNO <sub>3</sub> (A)-Sıcaklık (B), (b) Öğütme Süresi (C)-NaNO <sub>3</sub> (A), (c) Öğütme Süresi (C)-Sıcaklık(B).....	44

## TABLolar DİZİNİ

	<b><u>Sayfa No</u></b>
Tablo 1. AB kritik hammaddeler listesi.....	2
Tablo 2. Doğada yaygın olarak bulunan kobalt mineralleri ve içerikleri.....	2
Tablo 3. Dünya kobalt rezervleri.....	4
Tablo 4. Türkiye kobalt yatakları.....	5
Tablo 5. Kobalt cevherlerinin sınıflandırılması ve üretim yöntemleri.....	8
Tablo 6. Konsantrelerden ve diğer kaynaklardan kobalt kazanımı ile ilgili bazı çalışmalar.....	12
Tablo 7. Pirit küllerinden kobalt kazanımı ile ilgili bazı çalışmalar.....	13
Tablo 8. Deneysel ve analizlerde kullanılan kimyasallar ve bazı özellikleri.....	14
Tablo 9. Numunenin karıştırmalı değirmende öğütme koşulları (KPK: Küre pirit konsantresi).....	16
Tablo 10. Deneysel çalışmalarda kullanılan numunenin içeriği.....	17
Tablo 11. Nitrik asit liçi testleri deney parametreleri ve koşulları.....	21
Tablo 12. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -NaNO <sub>3</sub> liçi testlerinde araştırılan parametreler ve diğer liç koşulları.....	22
Tablo 13. Box-Behnken yöntemine göre tasarlanan liç testlerinde araştırılan parametreler ve seviyeleri.....	23
Tablo 14. Box-Behnken yöntemine göre belirlenmiş liç testleri ve koşulları.....	24
Tablo 15. AAS’de metal tayini için kullanılan parametreler.....	24
Tablo 16. Küre pirit konsantresinin liç testleri Co kazanımları.....	43
Tablo 17. Küre pirit konsantresinin liç testlerinde Co çözünme kinetiği sonuçlarına göre varyans analizi (ANOVA) tablosu.....	43

## 1. GENEL BİLGİLER

### 1.1. Giriş

Kobalt, sembolik olarak Co ile gösterilen, atom numarası-ağırlığı 27-58,93 olan, yüksek erime ve kaynama noktasına sahip (1493-3100°C), sertliği Mohs sertlik skalasına göre 5 olan, gümüş renginde, periyodik tabloda 9. grupta yer alan (demir ve nikel arasında) bir geçiş elementidir. Kobalt yer kabuğunda 15-30 ppm arasında bulunur ve yaygınlık açısından 30. sırada yer alır (Roberts ve Gunn, 2014).

Kobalt, bronz çağdan bu yana cama, kristale ve seramiğe yoğun mavi renk kazandırmak için kullanılmıştır ve 'kobalt mavisi' adı ile anılmıştır (Aydın ve Kılıç, 2012). Kobaltın toplum hayatına girişi oldukça eski olmasına rağmen saf metal olarak elde edilmesi 18. yüzyıla dayanmaktadır. 1735'de İsveçli Kimyager Georg Brandt tarafından 'metal kobalt' keşfedilmiştir (Roberts ve Gunn, 2014). Kobalt – krom alaşımlarının geliştirilmesi 20'nci yüzyıl başlarına kadar yetersiz kalmıştır. İkinci Dünya Savaşı'ndan sonra kobalt, jet motorlarında, gaz türbinlerinde, süper alaşımlarda, şarj edilebilir pillerde, kesici aletlerde, mıknatıslarda ve boya maddesi olarak kimya endüstrisinde kullanılmış; böylelikle yüksek teknoloji endüstrisinin vazgeçilmez bir hammaddesi olmuş ve talebi artırmıştır (Crundwell vd., 2011; Fisher, 2011; Kapusta, 2006). Avrupa Birliği (AB) ve diğer gelişmiş ülkeler, mineral kaynaklarına güvenli ve kesintisiz ulaşmak, gelecekteki ihtiyaçlarına kaynak sağlamak için ortak bir strateji üretmeye yönelik çalışmalar başlatmışlardır. Bu kapsamda 'kritik hammaddeler' listesi oluşturulmuştur (Aydın ve Kılıç, 2012). Ekonomik önemi ve arz riski göz önünde bulundurularak AB'nin "kritik hammaddeler" olarak adlandırdığı hammaddeler listesinde kobalt da yer almaktadır (Tablo 1), (EC, 2014). Bu nedenle kobaltın hurdalar, bakır eritme cürufları, bakır flotasyon atıkları (pirit atıkları/konsantrelerinden) ve pirit külleri gibi ikincil kaynaklardan geri kazanılması önem arz etmektedir (Yaylali vd., 2016).

Tablo 1. AB kritik hammaddeler listesi (Avrupa Birliği'nde Madencilik, Çevre ve Kritik Ham Maddeler, 2011).

<b>Kritik Hammaddeler</b>	
Antimon	<b>Kobalt</b>
Berilyum	Magnezyum
Fluorspat	Nadir Toprak Elementleri
Galyum	Niobyum
Germanyum	Platin Grubu Metaller
Grafit	Tantal
İndiyum	Tungsten

## 1.2. Kobalt Cevherleri

Doğada, kobaltın esas olarak veya önemli miktarlarda bulunduğu yaklaşık 70 kadar minerali bulunmaktadır. Ayrıca 100 kadar mineral içinde de az miktarda veya eser miktarda bulunmaktadır. Kobalt doğada,  $Ni^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$  ve  $Mn^{+4}$  ile birlikte bulunmaktadır. Doğada yaygın olarak bulunan kobalt mineralleri Tablo 2'de gösterilmiştir (Donald, 1973).

Tablo 2. Doğada yaygın olarak bulunan kobalt mineralleri ve içerikleri (Donald, 1973).

<b>Mineral</b>	<b>K o b a l t %</b>
Linneit, $Co_3S_4$	58,0 (Teorik)
Siejenit, $(Co,Ni)_3S_4$	20,4-26,0
Karolit, $(Co_2,Cu)S_4$	35,2-36,0
Kobaltit, $(Co,Fe)AsS$	26,0-32,4
Saflorit, $(Co,Fe)As_2$	13,0-18,6
Glaucodot, $(Co,Fe)AsS$	12,0-31,6
Scutterudit, $(Co,Fe)As_3$	10,9-20,9
Heterojenit, $CoO(OH)$	64,1(Teorik)
Asbolit, (Manganez oksitler + Co)	0,5-5,0
Eritrit, $(Co,Ni)_3(AsO_4)_2,8H_2O$	18,7-26,3
Gersdorfit, $(Ni,Co)AsS$	(Düşük)
Pentlandit, $(Fe,Ni,Co)_8S_8$	1,50 (Maksimum)
Pirit, $(Fe,Ni,Co)S_2$	13,00 (Maksimum)
Sfalerit, $Zn(Co)S$	0,30 (Maksimum)
Arsenopirit, $Fe(Co)AsS$	0,38 (Maksimum)
Mangan Oksit Mineralleri	0,10-1,00 (Veya daha fazla)

Kobaltın ana yataklarını dört ana kaynaktan genellemek mümkündür. Bunlar; Lateritik (Zaire) ve sülfürlü bakır-kobalt (Zaire ve Zambiya), bakır-nikel sülfürler (Kanada), kobalt-

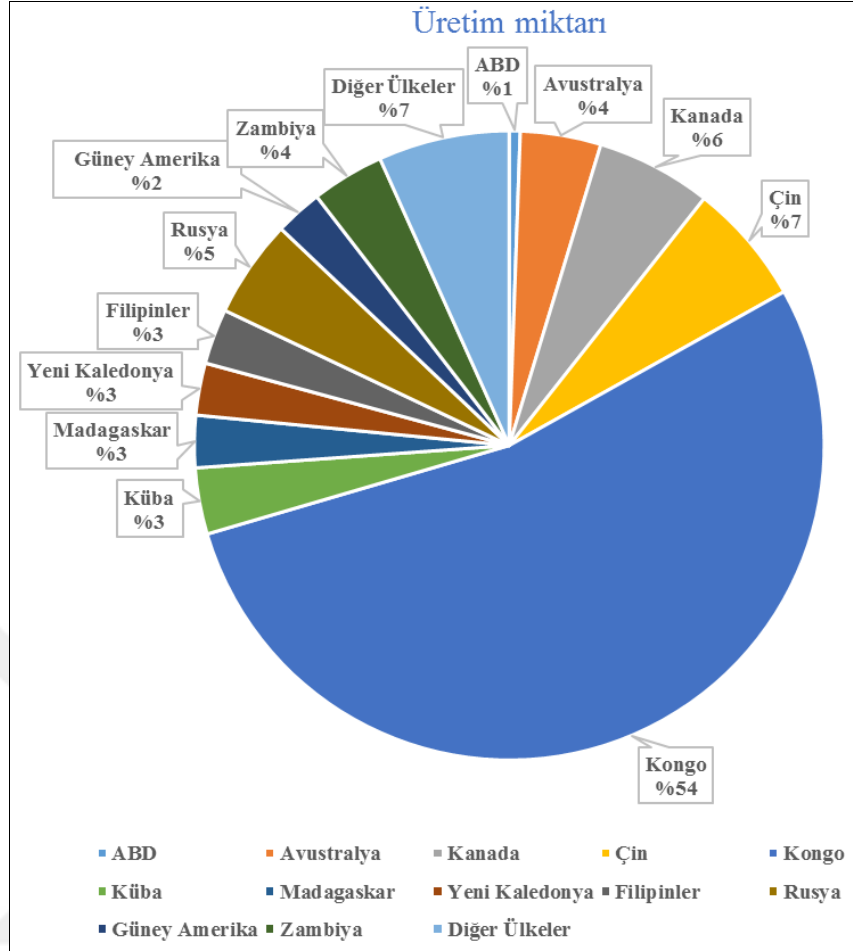
demir-nikel arsenitler (Marokko ve Çin) ve nikel-kobalt lateritik yataklardır (Planinsek ve Newkirk, 1979; Donaldson vd., 1986; Shedd, 1988). Bu yataklarda kobalt, çok çeşitli oksitli ve sülfürlü mineraller şeklinde bulunur.

Türkiye'deki kobalt yatakları incelendiğinde iki tip cevherleşme olduğu görülmektedir; sülfürlü cevherler ve lateritik (oksitli) cevherler. Sülfürlü cevherler, metamorfik kayalar içinde oluşmuşlardır. Sülfürlü yataklarda kobalt; bravoit, linneit, karolit, kobalt-nikel pentlandit (Fe, Ni, Co)<sub>9</sub>S<sub>8</sub> gibi minerallerle birlikte bulunmaktadır. Bu tip yataklardaki kobalt tenörü %0,1 ila %0,15 arasındadır (Roberts ve Gunn, 2014). En tipik örnekler Finlandiya'da Outo-Kumpu, Türkiye'de Kastamonu-Küre ve Ergani-Maden yataklardır (Yüksel, 2011). Lateritik yataklar dünya kobalt yataklarının %70'ini oluşturur. Bu yataklar, ultramafik kayaların tropik iklimlerdeki aşırı yağışların etkisiyle bozunmaya uğramaları sonucunda oluşmaktadır. Bu süreçte, silisyum, manganez ve nikel seçimli olarak liç olurlar, daha aşağı seviyelerde toplanırlar. Bu tip yataklardaki kobalt tenörü % 0,025 ila % 0,1 arasındadır. En tipik örnekler, Avustralya, Küba, Yeni Kaledonya, Endonezya, Filipinler ve Brezilya, Türkiye'de ise Manisa-Çaldağ/Gördes yataklardır. (Roberts ve Gunn, 2014, Yüksel, 2011).

Kobalt cevherlerinin içeriği büyük ölçüde farklılık gösterse de, cevherlerde ki kobalt oranı genellikle %1'in altındadır. Bundan dolayı kobalt, cevherlerde genellikle yan ürün olarak değerlendirilmektedir (R.I.S, 1989). Üretimin ana faktörü olarak görülmediğinden üretim yöntemi seçiminde diğer mineraller ön planda tutulur.

### **1.3. Kobalt Rezervleri ve Üretim Miktarı**

Kobaltın küresel rezervi 7 milyon ton civarındadır (Tablo 3). Kobalt Geliştirme Enstitüsü'ne (ABD) göre bunun yaklaşık olarak %51'i Afrika'da, %12'si Amerika'da, %21 Avustralya'da ve %5'i de Asya'da yer almaktadır (Şekil 1)(USGS, 2017). Bakır-kobalt yatakları ağırlıklı olarak Demokratik Kongo Cumhuriyeti ve Zambiya'da bulunmaktadır. Üretim miktarı açısından incelendiğinde ilk sırayı Kongo alırken, ikinci en büyük üretici olarak Çin karşımıza çıkmaktadır (USGS, 2017).



Şekil 1. Dünya kobalt üretiminin ülkelere göre dağılımı (USGS, 2017).

Tablo 3. Dünya kobalt rezervleri (USGS, 2017'den değiştirilerek).

	2015 Üretim (t)	2016 Üretim (t)	Rezerv (t)
<b>ABD</b>	760	690	21,000
<b>Avustralya</b>	6000	5100	1,000,000
<b>Kanada</b>	6900	7300	270,000
<b>Çin</b>	7700	7700	80,000
<b>Kongo</b>	63,000	66,000	3,400,000
<b>Küba</b>	4300	4200	500,000
<b>Madagaskar</b>	3700	3300	130,000
<b>Yeni Kaledonya<sup>1</sup></b>	3680	3300	64,000
<b>Filipinler</b>	4300	3500	290,000
<b>Rusya</b>	6200	6200	250,000
<b>Güney Amerika</b>	3000	3000	29,000
<b>Zambiya</b>	4600	4600	270,000
<b>Diğer ülkeler</b>	11,600	8300	690,000
<b>Dünya Toplam</b>	<b>126,000</b>	<b>123,000</b>	<b>7,000,000</b>

1: Fransa'ya bağlı



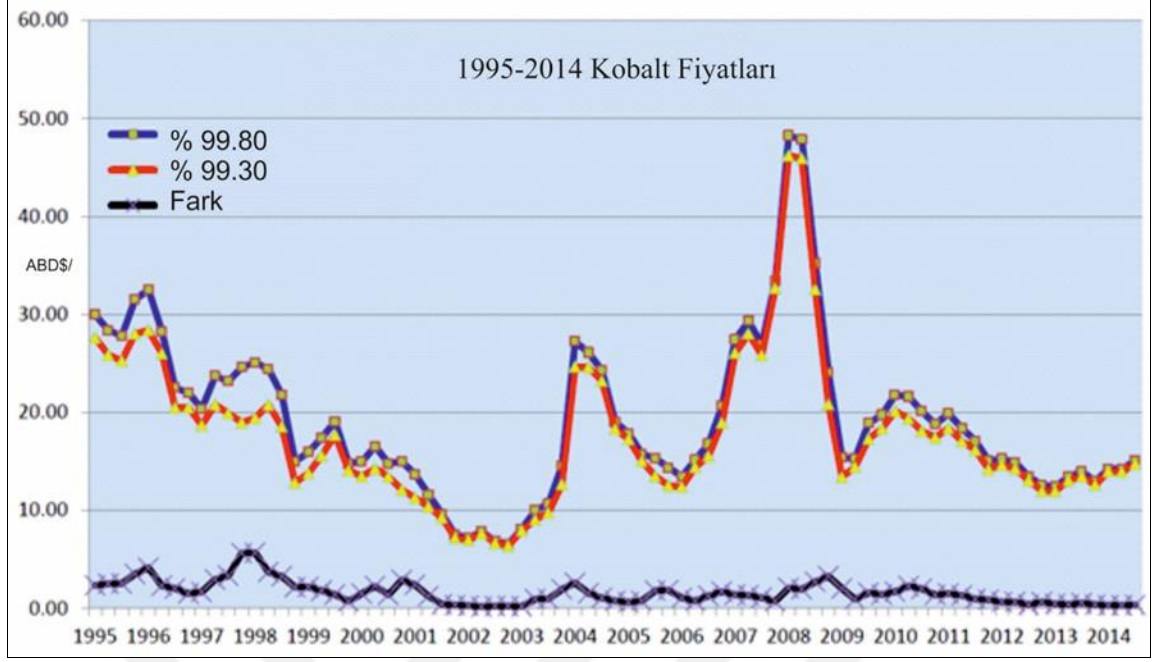
Son on yılda madencilikteki ekonomik durgunluğa rağmen kobalt üretimi artmış ve 2006 yılında 57.500 ton/yıl iken 2016 yılında 123.000 ton/yıl'a ulaşmıştır (USGS, 2007-2017).

Ülkemizde şimdiye kadar yapılan araştırmalar sonucunda tespit edilmiş başlı başına bir kobalt yatağı bulunmamaktadır (URL-1). Ancak bazı bakır ve nikel yataklarında kobalt yan ürün olarak üretilebilecek miktarlarda bulunmaktadır. Tablo 4'de mevcut Türkiye kobalt kaynakları sunulmuştur. Son zamanlarda, META Nikel Kobalt A.Ş. Manisa/Gördes'de, Uşak'da ve Eskişehir/Yunusemre'de nikel ve kobaltı yan ürün olarak kazanmak için üç ayrı proje başlatmıştır (Baştürkçü ve Acarkan, 2015; Yesil vd., 2015). Ayrıca Sivas/Kangal'da özel sektöre ait bir demir - nikel – kobalt üretim projesi kapsamında Ar- Ge çalışmalarının sürdüğü ve Co/Ni oranının 1/30 olması durumunda aynı yataktan kobalt üretiminin de gerçekleştirilmesinin planlandığı bildirilmiştir (Aydın ve Kılıç, 2012).

Tablo 4. Türkiye kobalt yatakları (Canbazoğlu 1985, Baştürkçü ve Acarkan, 2015).

	%Co	%Ni	Rezerv (milyon t)
<b>Kastamonu-Küre</b>	0,3	0,0023	13,2
<b>Manisa-Çaldağ</b>	0,06	1,2	38
<b>Manisa-Gördes</b>	0,08	1,1	31,3

Günümüzde kobalt fiyatları Londra Metal Borsası'nda (LME) belirlenmektedir. Şekil 2'de, Londra Metal Bülteni'nde (LMB) 1995 yılından bu yana %99,3 - %99,8 saflıkta kobalt baz alınarak üç aylık periyotlarla hazırlanan fiyat değişikliği (\$/lb) grafiği verilmiştir. Bu grafik incelendiğinde, kobalt fiyatlarında sürekli bir dalgalanma olduğu gözlemlenmektedir. 2008 yılına kadar fiyatlarda büyük düşüşler meydana gelmiş, 2008'de ise kayda değer bir artış görülmüştür. 2008 sonrası kobalt tekrar değer kaybederek dalgalı seyrine devam etmiştir (Cobalt Fact, 2014). Kobaltın Mayıs/2017 fiyatı ise 54,000 ABD\$/ton'dur (URL-2).

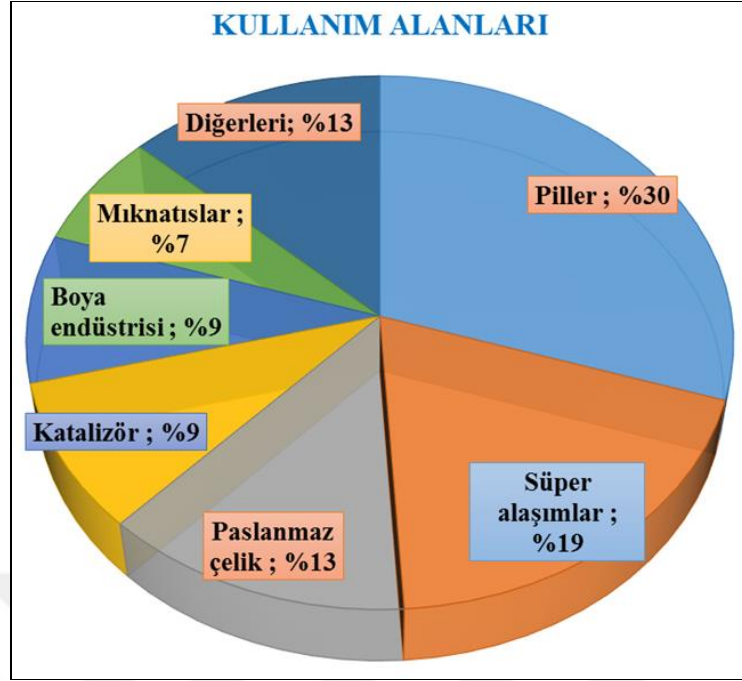


Şekil 2. LMB'ye göre kobalt fiyatları (Cobalt Facts, Supply & Demand, 2014).

#### 1.4. Kobaltın Endüstride Kullanım Alanları

Kobaltın içinde yer aldığı geçiş metalleri sertlikleri, yüksek yoğunlukları, iyi ısı iletkenlikleri ve yüksek erime - kaynama sıcaklıklardan dolayı saf olarak ya da alaşım halde kullanılırlar (Roberts ve Gunn, 2014). Sahip olduğu metal özellikleri kobaltı, endüstri için vazgeçilmez bir hammadde haline getirmiştir (Taylor vd., 1982). Demir-nikel-kobalt alaşımlarının (süper alaşım) birbirleriyle ve/veya nadir toprak elementleri, bor ya da alüminyum (Al-Ni-Co) ile yaptıkları alaşımlar ile ilgili yapılan çalışmalar sonucunda dayanımı daha yüksek alaşımlar elde edilmiştir. Bu alaşımlar sanayi endüstrisinin gelişimine önemli katkılar sağlamıştır (Aydın ve Kılıç, 2012).

Kobalt, süper alaşım olarak jet motorlarında (yüksek ısı dayanımı ve korozyon direnci sayesinde), telefon – bilgisayar bataryalarını da içine alan şarjlı pillerde, endüstri için vazgeçilmez olan paslanmaz çelik – yüksek hız çelik sanayinde, katalizör üretiminde, boya endüstrisinde, mıknatıslarda, sertlikleri sayesinde elmas kesici uçlarda, eşsiz mavisi ile kozmetik, cam, porselen ve tekstil sanayinde, kobalt 60 izotopu ile radyoterapide, korozyona dayanımı ile protezlerde (yapay dirsek, kalça) kullanılmaktadır (Vulcan, 2008; Roberts ve Gunn, 2014) (Şekil 3).



Şekil 3. Kobaltın kullanım alanları (Roberts ve Gunn, 2014).

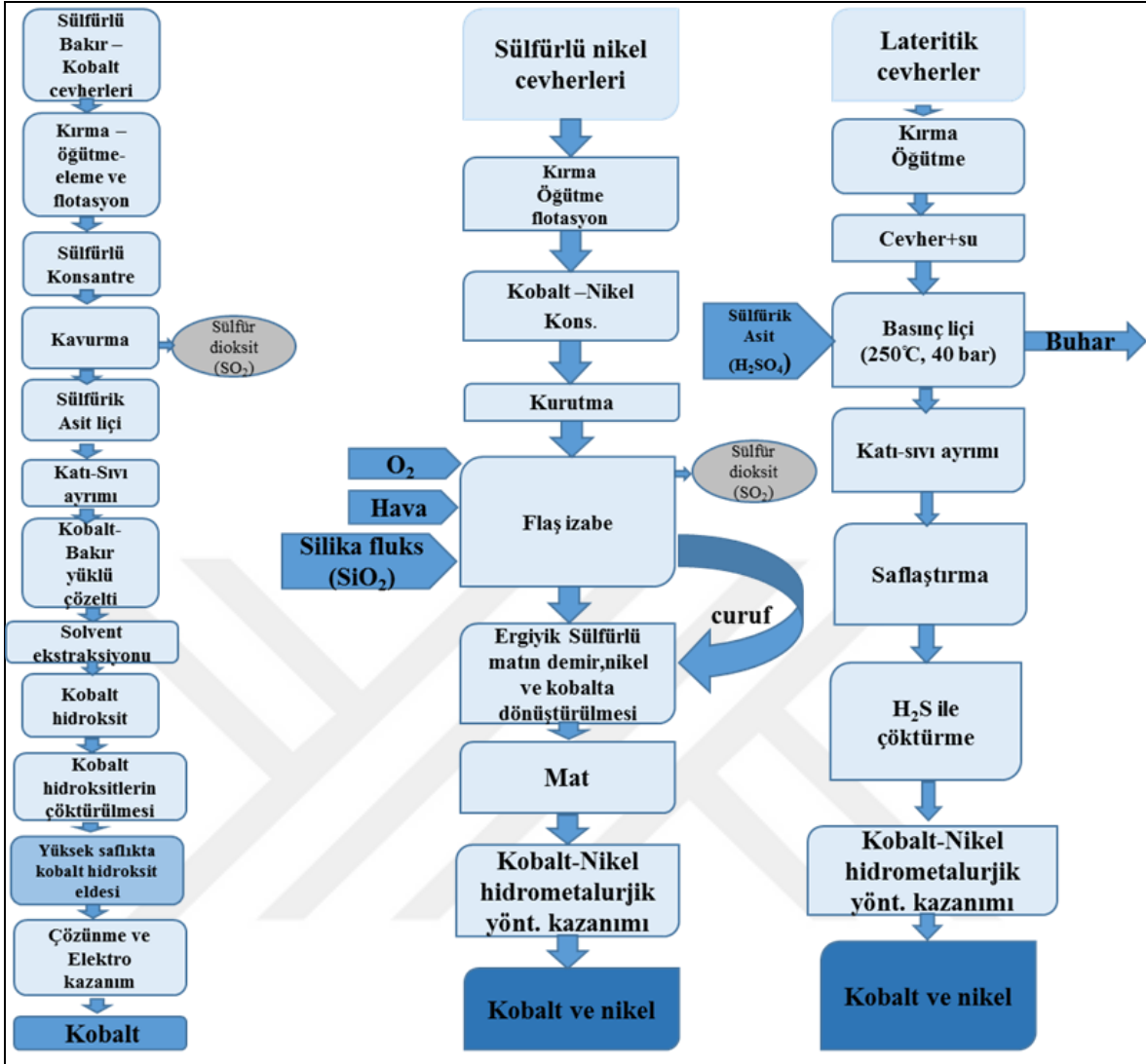
### 1.5. Kobaltın Ekstraktif Metalurjisi

Kobalt cevherlerden, pirometalurjik, hidrometalurjik ve elektro kazanım yöntemleri ile kazanılmaktadır. Uygun yöntemin seçilmesinde, cevherin minerolojik yapısı etkili olmaktadır (Tablo 5). Tek bir yöntemin yetersiz kaldığı durumlarda, birkaç yöntem birlikte kullanılmaktadır. Kobalt ekstraksiyonunda, öncelikle cevhere ön hazırlık işlemleri (kırma-öğütme-gang minerallerinden ayırma) uygulanmaktadır. Daha sonra cevherler için fiziksel ayırma yöntemlerinden gravite-manyetik ve/veya sülfürlü cevherler için ise flotasyon yöntemi uygulanır ve kobalt içeriği 4-8 kat artırılarak bir konsantre üretilir. Kobaltın ana ürün olduğu arsenikli cevherler için hem pirometalurjik (kavurma, yaklaşık 600~700 °C) hem hidrometalurjik yöntemler (basınç liçi) kullanılmaktadır. Arseniksiz kobalt konsantrelerine, kireç ve kömür ile karıştırılıp indirgeyici bir ortamda eritilip bakır-kobalt bileşikleri elde edilmektedir. Sülfürlü bakır-kobalt cevherlerinde, öncelikle kavurma ve ardından sülfürik asit liçi uygulanmaktadır. Sülfürlü nikel cevherlerinde, flaş izabe ve ardından liç işlemi uygulanmaktadır. Lateritik cevherlerde ise basınç liçi yapılmaktadır. Tüm yöntemlerin son adımında, kobaltın çöktürülmesi ve elektro kazanım yöntemleri ile metalik kobaltın eldesi bulunmaktadır (Donaldson, 1986; Roberts ve Gunn 2014; R.S.I, 1989).

Tablo 5. Kobalt cevherlerinin sınıflandırılması ve üretim yöntemleri (Crundwell vd., 2011; Donaldson ve Gaedcke, 1998; Fisher, 2011; Hawkins, 1998; Roberts ve Gunn, 2014; Wang, 2006).

Yatak Tipi	Metal İçeriği (%)	Kobalt Kaynak Minerali	Üretim Yöntemi
Arsenik Sülfürlü (ana ürün kobalt)	-	Kobaltit- (Co,Fe)AsS	Kavurma – Basınç liçi
Yan ürün olarak kobalt	Nikel Lateritik	%0,1 Co %1,26 Ni %46,5 Fe %0,1 Mg %1,9 SiO <sub>2</sub>	Götit- (Fe,Ni,Co)OOH -Yüksek basınçlı sülfürik asit liçi -İndirgeyici kavurma+ amonyak liçi (Caron prosesi)
	Sülfürlü Nikel	-	Pentlandit- (Ni,Fe,Co) <sub>9</sub> S <sub>8</sub> -Flotasyon+ flaş izabe -Yüksek basınçlı amonyak liçi
	Sülfürlü Bakır-Kobalt Cevherleri	-	Karrolit- Cu(Co,Ni) <sub>2</sub> S <sub>4</sub> -Kavurma+ atmosferik koşullarda sülfürik asit liçi
	Oksitli Bakır-Kobalt Cevherleri	%0,3 Co %3 Cu	Heterogenit- CoO(OH) Sfaerokobaltit- CoCO <sub>3</sub> Atmosferik koşullarda SO <sub>2</sub> ile indirgeyici sülfürik asit liçi

Hidrometalurjik yöntemlerin kullanımı gün geçtikçe artmaktadır. Genel olarak hidrometalurjik yöntemler iki aşamada gerçekleşir. Bu aşamalar, cevherlerden metallerin çözeltilmeye alınması yani liç işlemi ve bu metallerin çözeltiden alınması işlemleridir. Değerli metallerin çözünmesi için metallere, oksit ve hidroksitlere, kompleks oksitlere, sülfürlere, sellenitlere ve tellüridlere asitlerle/alkali çözeltilerle liç işlemi uygulanabilir. Liç işleminde sülfürik asit, hidroklorik asit, nitrik asit ve fosforik asit gibi çeşitli asitler kullanılabilir. Liç işlemlerinde üç hedef gerçekleştirilmek zorundadır; bu hedefler için seçimli, hızlı ve etkin olmasıdır. Liç işleminin doğası gereği, cevher içerisindeki metallerin çoğu liç işlemi sırasında çözünür ve yüksek asit tüketimi ile sonuçlanır (Canbazoğlu, 2001).

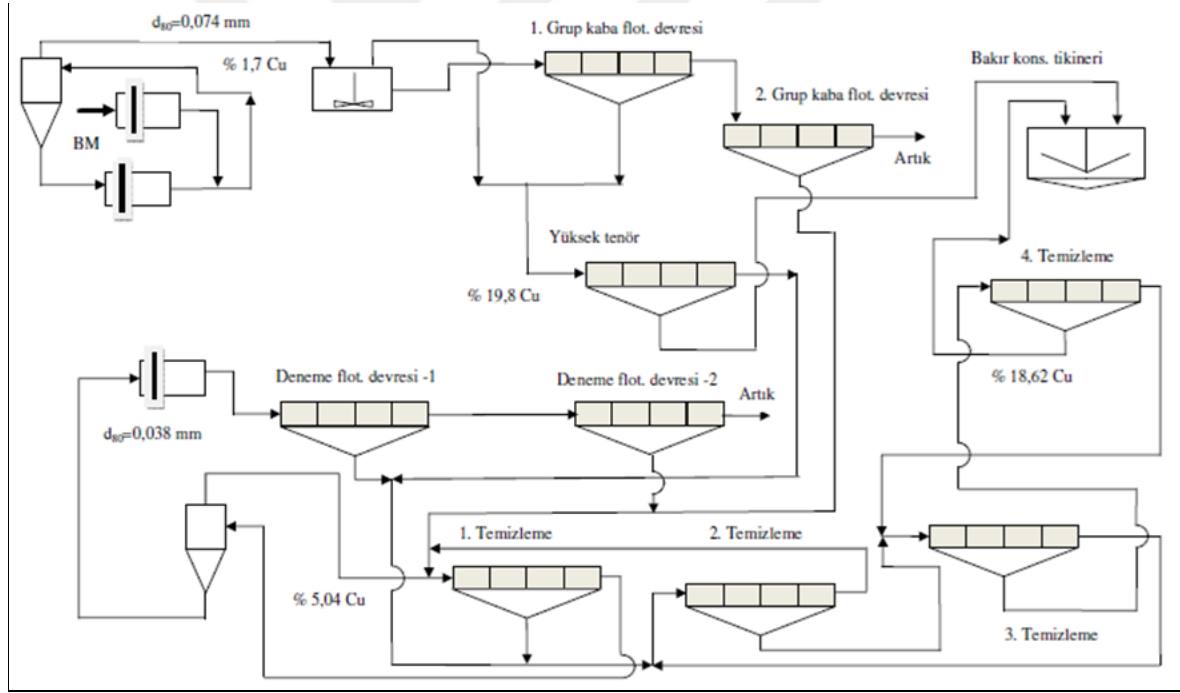


Şekil 4. Sulfürlü Bakır-kobalt, sulfürlü nikel cevherleri ve lateritik cevherlerin ekstraksiyon akım şeması (Roberts ve Gunn, 2014).

Cevherlerden/konsantrelerden ve atıklardan kobalt kazanımında farklı asitler kullanılarak liç denemeleri yapılmıştır. Sulfürik asit liçinde, oksitli veya sulfürlü cevherler öncelikle sulfatlayıcı kavurmaya tabi tutulup (Canbazoğlu, 1985; Akdağ, 2008), ardından asit/su ile liç yapılır. Hidroklorik asit liçinde, klorlayıcı kavurma + liç veya klorlayıcı buharlaştırma (Canbazoğlu vd., 1985) yapılır. Amonyak liçinde ise, amonyak kobalt kompleksleri oluşturur. Yüklü liç çözeltisi sulfürik asitle yeniden çözündürülür. Yüksek basınç altında hidrojen ve amonyak girişi ile kobalt tozu elde edilir ve kobalt doğrudan liç çözeltisinden elektro kazanım ile elde edilir (Donaldson, 1986). Üretim yöntemleri detaylı akım şeması Şekil 4’de verilmiştir.

### 1.5.1. Piritik Atıklardan ve Pirit Küllerinden Kobalt Kazanımı

Pirit konsantreleri, genellikle bakır flotasyon tesislerinde yan ürün veya atık olarak görülmektedir. Ülkemizde yer alan bakır flotasyon tesislerinden (bakır/pirit konsantratörü) Eti Bakır A.Ş., yılda 930,000 ton (2880 ton/gün) kapasite ile % 1,73 Cu ve % 37 S tenörlü cevher işlemek ve % 82 randımanla, 90.000 ton % 15 Cu tenörlü bakır konsantresi ve 460.000 ton % 46 S tenörlü pirit konsantresi üretmek üzere projelendirilmiştir. Cevhere kırma ve öğütme işlemlerinden sonra, flotasyon yapılmakta ve nihai ürün olarak %20,05 Cu tenörlü ürün elde edilmektedir (Türkmen, 2011). Eti Bakır A.Ş. Küre tesislerine ait bakır sahalarından piritli bakır cevheri üretilmekte olup, üretilen bakır cevherleri Bakır Konsantratör tesisinde işlenerek 'Bakır konsantresi' ve 'Pirit konsantresi' üretilmektedir. Tesisin akım şeması Şekil 5'de verilmiştir.



Şekil 5. Küre Flotasyon Tesisi akım şeması (Türkmen, 2011).

Pirit konsantreleri, genellikle kavurma işlemine tabi tutularak %0,03-0,15 Co ve %54-58 Fe içeren demir oksitlere ( $Fe_2O_3$ ) dönüştürülerek sülfürik asit üretiminde kullanılmakta (Habashi, 1999) veya atık olarak değerlendirilmektedir. Ancak günümüzde birincil kaynakların hızla tüketilmesi sektörü ikincil kaynakları kullanmaya itmiştir. Buda araştırmacıları pirit konsantrelerinden ve küllerinden metal geri kazanımı üzerine

çalışmalar yapmaya yönlendirmiştir. Tablo 6'da pirit konsantre/atıklarından, Tablo 7'de pirit küllerinden kobalt kazanımı ile ilgili çalışmalar hakkında detaylı bilgi verilmiştir.

Pirit küllerinden kobalt kazanımı üzerine yapılan çalışmaların çoğunda araştırmacılar, (Acarkan vd., 2008; Akdağ, 2008; Canbazoglu vd., 1985; Erust ve Akçıl, 2016; Tuğrul vd., 2003) küllerin liç öncesi kavrulmasının yani kobaltın çözülebilir kobalt sülfata dönüştürülmesinin, ön işlemsiz liçten daha verimli olduğuna karar vermişlerdir. Bundan dolayı, pirit konsantreleride liç öncesi kavurmaya ve/veya sülfatlayıcı kavurmaya tabi tutulur (Acarkan vd., 2008; Akdağ, 2008; Canbazoglu vd., 1985; Çolak vd., 1993; Studentsov vd., 1996; Ziyadanogullari, 2000).

Diğer bir çalışmada ise Acarkan vd., 2008'de pirit konsantresine öncelikle sülfatlayıcı kavurma uygulaması ardından sülfürik asit ( $H_2SO_4$ ) liçi yapmışlardır. Çalışma sonucunda, kobalt yüksek verimle ( $\geq 97\%$ ), bakır ve çinko ise tamamen kazanılmıştır. Bazı araştırmacılar (Canterford, 1983; Stanley et al., 1984), kobalt içeren pirit yataklarından, yüksek basınç asit liçi ile yüksek verimli ( $\geq 96\%$  Co/Ni) liç yapılabileceğini göstermişlerdir.

Biyoliç, birincil ve ikincil kaynaklardan kıymetli metalleri kazanmak için bakteriler vasıtasıyla liç işlemini içerir. Sülfürlü cevherlerin bakteri oksidasyonu aerobik, asidofilik, kemolitotrofik, *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans* ve *Acidithiobacillus thiooxidans* gibi bakteriler yaygın olarak kullanılır (Chapman ve Hall, 1994). Son zamanlarda, farklı cevher türlerinden değerli metallerin kazanılmasında biyoteknolojinin kullanılması madencilik endüstrisinde yenilikçi bir yaklaşımdır (Dwivedy ve Mathur, 1995). Biyohidrometalurjik işlemler özellikle düşük tenörlü ve sülfürlü kompleks cevherlerin düşük verim problemi ile karşı karşıyadır. Düşük tenörlü, kompleks sülfürlü cevherlerde biyoliç yapmak çok zordur (Deveci vd., 2002).

Bakır flotasyon tesisi (Eti Bakır A.Ş., Kastamonu/Küre), pirit konsantrelerinden ve eski curüflardan biyohidrometalurjik yöntemlerle kobalt kazanımına yönelik yeni çalışmalar bulunmaktadır (Aydın, 2012; Morin 2010). Pirit konsantreleri (%0,23-0,028 Co, %0,56-0,95 Cu, % 40-42 Fe) ve eski curüflar (%0,29 Co, %1,70 Cu, %38 Fe) karıştırılarak, 40 °C'de mezofilik bakteriler varlığında ön biyoliç testleri yapılmış, %90 Co ve %66 Cu verimi elde edilmiştir (Morin et al., 2010).

Tablo 6. Konsantrelerden ve diğer kaynaklardan kobalt kazanımı ile ilgili bazı çalışmalar

Malzeme	Proses şartları	Liç verimi	Kaynak	Referans
<b>Pirit kons.</b> %0,32 Co %0,66 Cu %39 Fe	1) Kavurma+liç (su ile) 2) Kavurma+liç (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	1) %60 Co 2) %72 Co	Bakır flotasyon tesisi (Ergani/Türkiye)	(Akdağ, 2008)
<b>Pirit kons.</b> %0,15 Co %0,79 Cu %44 Fe	Tüm testler kavurmadan sonra gerçekleştirilmiştir. 1) Klorlayıcı kavurma(NaCl)+liç (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) 2) Klorlayıcı buharlaştırma(CaCl <sub>2</sub> ) 3) Sülfatlayıcı kavurma(Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )+liç (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	1) %87 Co, %96 Cu 2) %80 Co, %99 Cu 3) %81 Co, %90 Cu	Küre bakır cevheri (Türkiye)	(Çokgör ve Topkaya, 1988)
<b>Pirit kons.</b> %0,17 Co %1,57 Cu %37,2 Fe 0,8 ppm Au 5,4 ppm Ag	Tüm testler kavurmadan sonra gerçekleştirilmiştir.* 1) Liç 2) Sülfatlayıcı kavurma+liç 3) Klorlayıcı kavurma+liç 4) Klorlayıcı buharlaştırma	1) %86 Co, %90 Cu 2) %86 Co, %95 Cu 3) %53 Co, %95 Cu 4) %87 Co, %100 Cu	Pirit Kons. (Küre/Türkiye)	(Canbazoğlu vd., 1985)
<b>Pirit kons.</b> %0,14 Co %0,07 Ni %61 Fe	Sülfatlayıcı kavurma(SO <sub>2</sub> )+liç (su ile)	-	Sokolovsk-Sarbaisky (Kazakistan)	(Student sov vd., 1996)
<b>Pirit kons.</b> %0,22 Co %0,58 Cu %44 Fe	Sülfatlayıcı kavurma+liç (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )+çöktürme Kavurma: 600-700 °C, %1-5 NaSO <sub>4</sub> Liç: 10g/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 60 °C, 2 saat. Çöktürme: H <sub>2</sub> S (g)	Liç sonrası %100 Co, %99 Cu, %97 Zn, %0,5 Fe Toplam kazanım (çöktürme sonrası) %99 Co, %99 Cu, %96 Zn)	Küre/Türkiye	(Acarkan vd., 2008)
<b>Kobaltit-pirit kons.</b> %5,27 Co %0,09 Ni %0,29 Cu %33,1 Fe %10,3 As	Basınç liçi (HPAL) (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> veya NaCl, 130-160 °C, 75-200 psi, Fe(III) eklenerek	%98 Co, %96 Ni	-	(Stanley vd., 1984)
<b>Kobaltca zengin pirit</b> %0,39 Co %0,08 Ni %0,01 Cu %40 Fe	Basınç liçi (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) 145-210 °C, 15-60 dk., Hava/O <sub>2</sub> , 1400 kPa	%100 Co ve Ni %0,2 Fe	Thackaringa (Avustralya)	(Canterford, 1983)
<b>Flotasyon atıkları</b> %0,016 Co %0,6 Cu 5 ppm Au	1) Liç ( O <sub>2</sub> varlığında/yokluğunda) 2) Asidik ferrik liçi	1) %36-44 Co, %75-81 Cu 2) %33 Co, %83 Cu	Eski bakır madeni flotasyon atıkları (Kıbrıs)	(Dinçer vd., 2002)
<b>Bakır kons.</b> ~%0,25 Co %13-20 Cu %34-50 Fe	1)Kavurma+liç (su ile) 2) Sülfürleme (H <sub>2</sub> S)+kavurma+liç (su ile)	1) %77 Co, %70 Cu 2) %100 Co, %83 Cu	Bakır flotasyon tesisi (Ergani/Türkiye)	(Ziyadanoğulları, 2000)
<b>Bakır cevheri</b> %0,26 Co %1,60 Cu %39 Fe 1,2 ppm Au 3,4 ppm Ag	1) HCl+MgCl <sub>2</sub> 2) FeCl <sub>3</sub> +O <sub>2</sub> 3) CuCl <sub>2</sub> +O <sub>2</sub> 4) NH <sub>4</sub> OH+(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1) %6 Co, %55 Cu, %32 Au, %39 Ag 2) %12 Co, %69 Cu, %28 Au, %55 Ag 3) %9 Co, %98 Cu, %56 Au, %38 Ag 4) %12 Co, %33 Cu	Bakır işletmesi (Küre/Türkiye)	Canbazoğlu vd., 1985)



Tablo 7. Pirit küllerinden kobalt kazanımı ile ilgili bazı çalışmalar

Malzeme	Proses şartları	Liç verimi	Kaynak	Referans
<b>Pirit külleri</b> <b>%0,40 Co</b> <b>%0,74 Cu</b> <b>%65 Fe</b>	-Doğrudan liç (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) (0,25-0,75 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0- 0,05 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 25-90 °C)	-%65 Co, %65 Cu	Sülfürik asit fabrikası (Türkiye)	(Erust ve Akciç, 2016)
	-Sülfatlayıcı kavurma+ liç	-%70 Co, %80 Cu		
<b>Pirit külleri</b> <b>%0,14 Co</b> <b>%0,5 Cu</b> <b>%60 Fe</b>	Doğrudan liç (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) (%5-15 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 50-85 °C, 30-120 dk)	%50 Co %49 Cu	Sülfürik asit fabrikası (Türkiye)	(Tugrul vd., 2003)
<b>Pirit külleri</b> <b>%0,42 Co</b> <b>%0,88 Cu</b> <b>%52 Fe</b>	Doğrudan liç (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) (0,05-0,60 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , katı/sıvı oranı: %5-30, 50- 103 °C)	%32 Co	Sülfürik asit fabrikası (Türkiye)	(Akdağ, 2008)
<b>Pirit külleri</b> <b>%0,31 Co</b> <b>%1,26 Cu</b> <b>%59 Fe</b>	Yüksek basınç liç (NH <sub>3</sub> +(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ), katı/sıvı oranı: 1/1-1/10, %0-10 NH <sub>3</sub> , toplam basınç: 145-210 °C, 1-8 saat.	%20 Co, %97 Cu (6 kademeli liç sonunda)	Sülfürik asit fabrikası (Türkiye)	(Çolak vd., 1993)

Aynı bağlamda atık olarak görülen sülfürik asit fabrikası (Etibank, Bandırma) pirit külleriyle, mezofilik bakteriler varlığında biyoliç testleri gerçekleştirilmiş, %97 Co, %95 Cu, %78 Zn ve %60 As verimi elde edilmiştir (Panda vd., 2016). Çaldağ lateritik nikel-kobalt cevherleri ile, *Acidithiobacillus ferrooxidans* bakterileri kullanılarak, %92,6 Co, %94 Ni ve %83 verimleri elde edilmiştir (Çiftçi vd., 2015). Bu çalışmalarda, biyoliç yöntemin uygulanabilir olduğunu göstermektedir.

### 1.5.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Kobaltın gerek ileri teknolojilerde kullanılabilen üstün özelliklere sahip bir metal oluşu, gerek arzı ve tedarigi açısından stratejik hammadeler arasında yer alması, araştırmacıları yeni çalışmalar yapmaya yönlendirmiştir. Bu kapsamda, tüm çalışmalar incelendiğinde, pirit konsantrlerinin atmosferik şartlarda ve/veya doğrudan liçi hakkında sınırlı çalışmalar olduğu görülmüştür. Bu çalışmada ise Küre flotasyon tesisi atıklarından (pirit konsantrisi), farklı oksitleyici reaktif sistemlerinde (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HCl-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub> ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaNO<sub>3</sub>) kobalt liç kazanımı araştırılmıştır.

## 2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

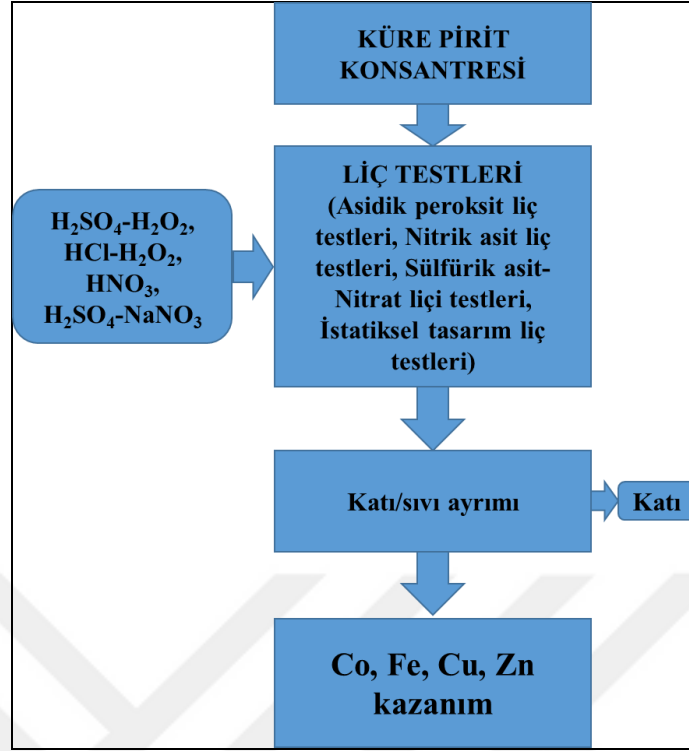
Bu tez kapsamında yapılan çalışmalarda Eti Bakır A.Ş.'ye ait Küre (Kastamonu) Zenginleştirme Tesisi'nden (Şekil 6) temin edilen pirit konsantresi kullanılmıştır. Tez içerisinde Küre pirit konsantresi, KPK olarak isimlendirilmiştir. Deneylerde ve analizlerde kullanılan kimyasallar ve özellikleri Tablo 8'de sunulmuştur. Yapılan tüm deneysel çalışmalarda stok çözeltiler deiyonize su ile hazırlanmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda Küre pirit konsantresi için basit bir akım şeması oluşturulmuştur (Şekil 7).



Şekil 6. Küre pirit konsantresinin yer bulduru haritası

Tablo 8. Deneylerde ve analizlerde kullanılan kimyasallar ve bazı özellikleri

Kimyasal Adı	Formül	Mol. Ağır. (gr/mol)	Safılık (%)	Kullanım Amacı
Sodyum Nitrat	NaNO <sub>3</sub>	84,99	%99-100,5	Liç Testleri
Hidrojen Peroksit	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1L= 1,11 kg	% 30	Liç Testleri ve Yaş Kim. Analizi
Sülfürik Asit	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1L= 1,84 kg	%95-98	Liç Testleri
Hidroklorik Asit	HCl	1L= 1,19 kg	≥%37	Liç Testleri ve Yaş Kim. Analizi
Nitrik Asit	HNO <sub>3</sub>	1L= 1,39 kg	%65	Liç Testleri ve Yaş Kim. Analizi
Hidroflorik Asit	HF	1L= 1,13 kg	%38-40	Liç Testleri
Perklorik Asit	HClO <sub>4</sub>	1 L=1,68 kg	%70-72	Yaş Kimyasal Analiz



Şekil 7. Kobalt kazanımı amacıyla yapılan çalışmalar sonucu geliştirilen akım şeması

### 2.1. Numune Hazırlama

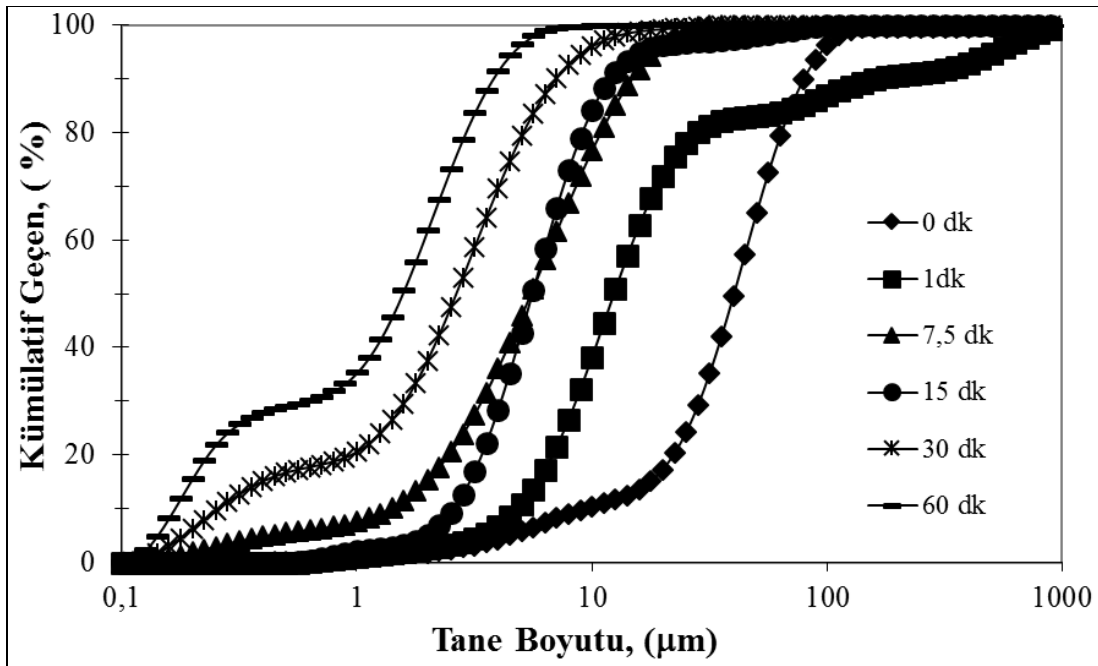
Küre pirit konsantresi (KPK) öncelikle oda sıcaklığında (22–25°C) kurutulup, harmanlandıktan sonra örnek bölücü ile bölünmüştür. Deneylerde, numune öğütülmeden ( $d_{80}$ : 64  $\mu\text{m}$ ) veya ince öğütmenin kobalt kazanımına etkisini araştırmak amacıyla, karıştırılmalı değirmende (Şekil 8(a)) 2 mm'lik seramik bilyalarla yaş olarak ince öğütüldükten sonra kullanılmıştır. Öğütme koşulları Tablo 9'da verilmiştir. Öğütme süresini belirlemek amacıyla, farklı sürelerde ince öğütme testleri gerçekleştirilmiştir. Öğütme sonrası elde edilen numunelerin boyut dağılımı Malvern Mastersizer Hydro 2000 MU (Şekil 8(b)) cihazında belirlenmiş ve Şekil 9'da verilmiştir. Deneylerde bu numunelerden 0 dk ( $d_{80}$ : 64  $\mu\text{m}$ ), 7,5 dk ( $d_{80}$ : 11  $\mu\text{m}$ ), 15 dk ( $d_{80}$ : 8  $\mu\text{m}$ ), 30 dk ( $d_{80}$ : 5  $\mu\text{m}$ ) ve 60 dk'lık ( $d_{80}$ : 3  $\mu\text{m}$ ) örnekler kullanılmıştır.



Şekil 8. (a) Öğütme işleminde kullanılan karıştırma değirmeni, (b) Tane boyut dağılımı için kullanılan Malvern Mastersizer Hydro 2000 MU cihazı

Tablo 9. Numunenin karıştırma değirmeninde öğütme koşulları (KPK: Küre pirit konsantrisi)

Öğütülen numune miktarı (g)	Şarj oranı %	Dönme hızı (dev/dk)	Süre (dk)	Ürünün $d_{80}$ boyutu ( $\mu\text{m}$ )
80	65	600	1	28
80	65	600	7,5	11
80	65	600	15	8
80	65	600	30	5
80	65	600	60	3



Şekil 9. Konsantrenin ve ince öğütme sonrası numunenin boyut dağılımları

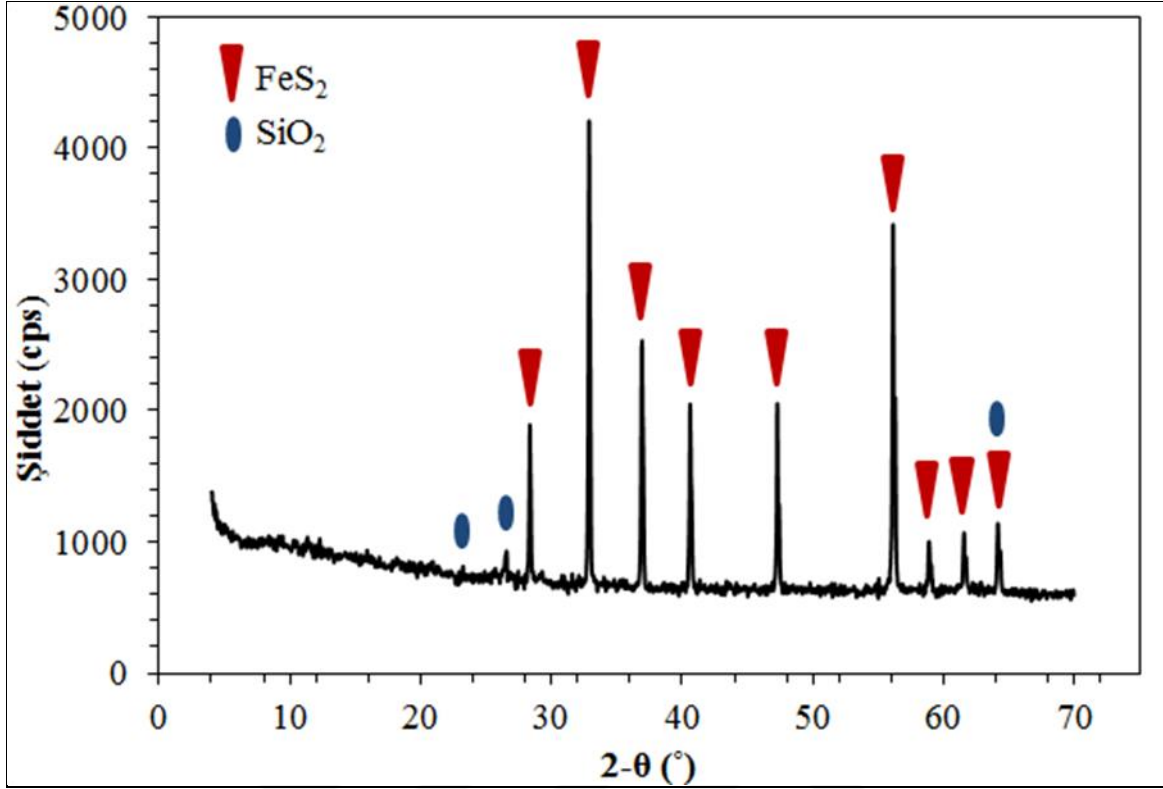
## 2.2. Malzeme Karakterizasyonu

Deneysel çalışmalarda kullanılan numunenin detaylı kimyasal analizi ACME laboratuvarlarında yapılmıştır (Tablo 10). Numunenin X-ışını difraktometre (XRD) analizleri ise Rikagu D/max-IIIIC markalı cihazla (K.T.Ü Fizik Bölümü) yapılmıştır.

XRD analizleri, Cu-K $\alpha_1$  radyasyonu ( $\lambda=1,54059 \text{ \AA}$ ) kullanılarak 30 mA akım ve 40 Kv gerilim altında, tarama işlemi 2- $\Theta$  için 5-70° aralığında ve 6/dk tarama hızında (0,005 aralık) gerçekleştirilmiştir. XRD analizleri sonucunda konsantrenin içerisinde pirit (FeS<sub>2</sub>) ve kuvars (SiO<sub>2</sub>) mineralleri (Şekil 10) saptanmıştır.

Tablo 10. Deneysel çalışmalarda kullanılan numunenin içeriği

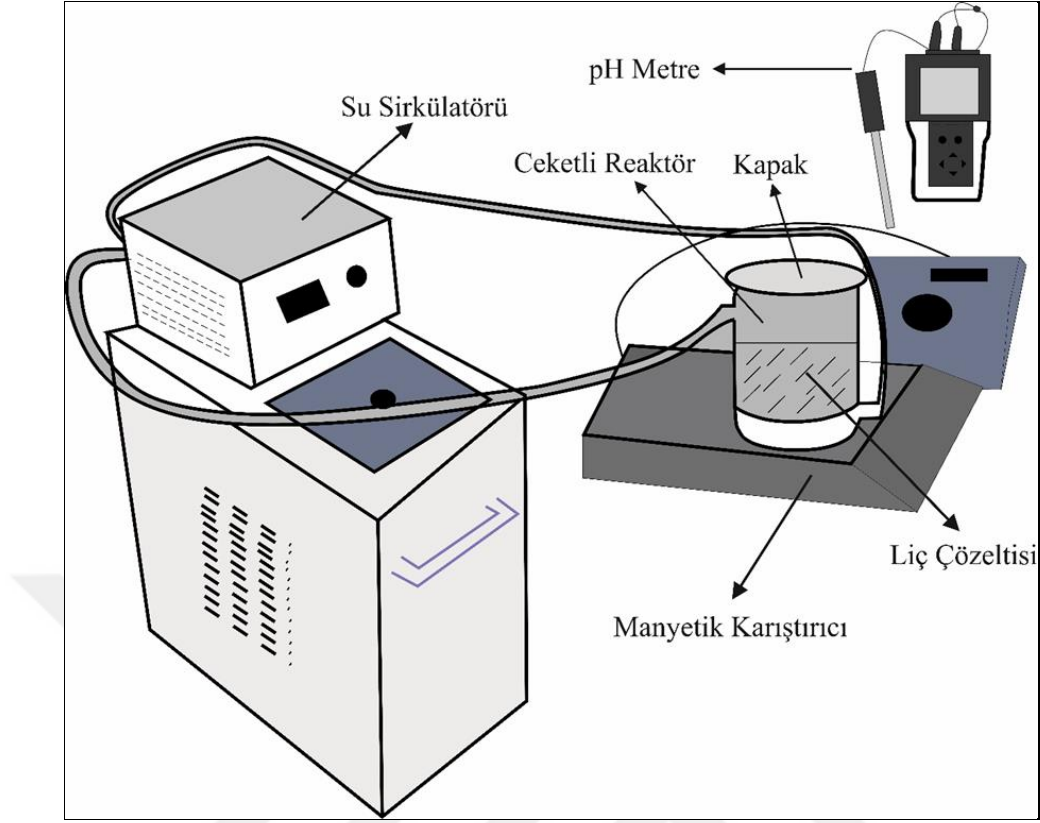
Bileşik	İçerik (%)	Element	İçerik, (g/ton)
SiO <sub>2</sub>	1,71	Co	6407
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,23	Ag	3,1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	61,12	Au	0,00042
MgO	0,07	Ni	32
CaO	0,31	Cu	3547,5
Na <sub>2</sub> O	<0,01	Pb	78,7
K <sub>2</sub> O	<0,01	Zn	1705
TiO <sub>2</sub>	0,02	As	338,6
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	<0,01		
MnO	<0,01		
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,005		



Şekil 10. Küre pirit konsantresinin XRD analiz sonucu

### 2.3. Liç Testleri

Liç testleri girdap önleyici donanımına sahip ceketli reaktörlerde (iç çap: 6.5 cm, kapasite: 250 ml) yapılmıştır. Karıştırma işlemi saat yönünde olup PTFE kaplı manyetik karıştırıcılar kullanılmıştır. Bu deneylerde karıştırma hızı sabit tutulmuştur (340 dev/dk). Liç süresince reaktörlerin üstü cam kapaklarla kapatılmıştır. Liç sıcaklığını istenilen değerlerde tutmak için reaktörlere su sirkülörü (Polyscience) bağlanmıştır. Liç deney düzeneği Şekil 11’de verilmiştir. Deneyler sırasında belirli aralıklarla pH, redoks potansiyeli ve sıcaklık değişimleri kontrol edilmiş ve kimyasal analiz için örnekler (10-12 ml) alınmıştır. Alınan örnekler 15 mL’lik santrifüj tüplerine konulmuştur. Bu örnekler Nüve NF 400 markalı santrifüj cihazı (Şekil 12(a)) ile katı/sıvı ayırımına tabi tutulmuştur. Katı/sıvı ayırımı sonrasında berrak liç çözeltisi Atomik Absorpsiyon Spektrometresinde (AAS, Perkin Elmer AAnalyst 400, Şekil 12(b)) metal (Co, Fe, Cu, Zn) derişimlerinin tayini için doğrudan veya seyreltilerek kullanılmıştır.



Şekil 11. Liç testlerinde kullanılan basit deney düzeneği

Liç testleri sonrasında, basınçlı filtre ile filtrasyon işlemi gerçekleştirilerek, liç atığı ve yüklü liç çözeltisi birbirinden ayrılmıştır. Asidik çözelti (pH: 2↓) ile yıkandıktan sonra liç atığı etüvde kurutulmuştur (50 °C, 5 saat). Katı atıkta kalan (çözünmeyen) metallerin belirlenmesi için kurutulan atığın tamamı, kral suyu (1 HNO<sub>3</sub>: 3 HCl) (10 ml) ve ek olarak ortama ilave edilen hidroflorik asit (HF, 2,5 mL) ve hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 2,5 mL) ile çözündürülmüş ve AAS cihazında metal analizleri gerçekleştirilmiştir. Liç verimi, liç sonunda yüklü çözelti ve katı atığın metal içeriklerine göre hesaplanmıştır.



Şekil 12. (a) Nüve NF 400 santrifuj cihazı; (b) Perkin Elmer AAnalyst 400 atomik absorpsiyon spektrometresi

### 2.3.1. Asidik Peroksit Liçi Testleri

Bu deneyler, işlem görmemiş ( $d_{80}$ : 64  $\mu\text{m}$ ) KPK kullanılarak 6 saatlik testler halinde gerçekleştirilmiştir. Deneylerde başlangıç katı oranı % 2 katı/sıvı (k/s) (1-4 g katı ve 200 mL çözelti) olarak ayarlanmıştır. Stok  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , HCl çözeltileri ve deiyonize su kullanılarak çözelti hacmi istenilen koşullarda 200 mL'ye tamamlanmıştır. Liç testleri ayrı olarak 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ve 1 M HCl asit konsantrasyonlarında yapılmıştır. Deney sıcaklıkları 25 °C olarak belirlenmiştir. Deneyler sırasında belirli aralıklarla (30-60-90-120-150-180-210-240-270-300-360 dk) kimyasal analiz için örnekler (10-12 mL) alınmıştır. Örnek alma işlemlerinden sonra liç çözeltilisine (30-60-90-120-150-180-210-240-270-300-330 dk.) 10 mL hidrojen peroksit ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , %35'lik) eklenmiştir.

### 2.3.2. Nitrik Asit Liçi Testleri

Nitrik asit liçi testleri, yapılan ön liç testlerinde 2 M  $\text{HNO}_3$ - $\text{HNO}_3$  birlikte kullanılmış belirli aralıklarla sisteme  $\text{HNO}_3$  konsantresi eklenmiştir. Bu deneyin sonuçları göz önüne alınarak nitrik asit liç deneyleri (Tablo 11) tasarlanmıştır. Bu testlerde liç süresi 2 saat ve katı oranı %2 olarak sabit alınmıştır. Asit konsantrasyonunun, sıcaklığın ve ince öğütmenin liç verimine etkileri araştırılmıştır. Testler, 0,5-1 M  $\text{HNO}_3$  konsantrasyonlarında ince öğütülmüş veya öğütülmemiş numuneler kullanılarak 70-80°C de gerçekleştirilmiştir Tablo 9'de araştırılan parametreler ve seviyeleri verilmiştir. Daha önce belirtildiği gibi liç



işlemi süresince belirli aralıklar ile örnekler alınmış ve liç çözeltisi santrifuj ile ayrıldıktan sonra AAS ile metal içerikleri belirlenmiştir. Liç işlemi tamamlandıktan sonra liç atıkları ayrılmış ve metal içerikleri analiz edilmiştir. Bu veriler kullanılarak, liç verimleri hesaplanmıştır.

Tablo 11. Nitrik asit liçi testleri deney parametreleri ve koşulları

<b>İncelenen Parametre</b>	<b>Parametre Seviyesi</b>	<b>Deney Koşulları</b>
<b>Kinetik</b> (Ön Liç Testleri)		2 M HNO <sub>3</sub> Çözeltisi-HNO <sub>3</sub> Kons. d <sub>80</sub> : 64 µm Katı oranı: %2 Sıcaklık: 60 °C Süre: 360 dk
<b>Asit konsantrasyonu</b>	0,5 - 1 M HNO <sub>3</sub> Çözeltisi	d <sub>80</sub> : 64 µm Katı oranı: %2 Sıcaklık: 80 °C Süre: 120 dk
<b>Sıcaklık</b>	70 – 80 °C (d <sub>80</sub> : 3 µm)	0,5 M HNO <sub>3</sub> Çözeltisi Katı oranı: %2 Süre: 120 dk
	d <sub>80</sub> : 64 – 3 µm	0,5 M HNO <sub>3</sub> Çözeltisi Katı oranı: %2 Sıcaklık: 80 °C Süre: 120 dk
<b>İnce öğütme etkisi</b>	d <sub>80</sub> : 8 – 5 µm	1 M HNO <sub>3</sub> Çözeltisi Katı oranı: %2 Sıcaklık: 70 °C Süre: 120 dk

### 2.3.3. Sülfürik Asit-Nitrat Liçi Testleri

Tablo 12’de araştırılan parametreler ve seviyeleri detaylı olarak verilmiştir. Bu testlerde oksitleyici olarak nitrat konsantrasyonunun, ince öğütmenin ve katı oranının kobalt başta olmak üzere metal kazanımına etkisi araştırılmıştır. Liç testleri, sabit sülfürik asit konsantrasyonunda (1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ve liç süresinde (2 saat) gerçekleştirilmiştir. Nitrat (NaNO<sub>3</sub>) konsantrasyonunun etkisi 0,5-2 M aralığında ve katı oranının etkisi ise %2-10 aralığında incelenmiştir. İnce öğütme ve nitrat konsantrasyonunun etkisi 70°C’de, yüksek sıcaklıklarda liç işleminin kontrolünde yaşanan zorluklardan dolayı katı oranının etkisi ise

50°C’de çalışılmıştır. Diğer liç testlerinde uygulandığı gibi aynı örnek alma ve analiz işlemleri uygulanmıştır.

Tablo 12. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaNO<sub>3</sub> liçi testlerinde araştırılan parametreler ve diğer liç koşulları

<b>İncelenen Parametre</b>	<b>Parametre Seviyesi</b>	<b>Deney Koşulları</b>
<b>İnce öğütme etkisi</b>	d <sub>80</sub> : 64 – 3 µm	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ve 0,5 M NaNO <sub>3</sub> Çözeltisi Katı oranı: %2 Sıcaklık: 70 °C Süre: 120 dk
	d <sub>80</sub> : 64 – 3 µm	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ve 2 M NaNO <sub>3</sub> Çözeltisi Katı oranı: %2 Sıcaklık: ° 70 C Süre: 120 dk
<b>Nitrat konsantrasyonunun etkisi</b>	0,5 – 2 M NaNO <sub>3</sub>	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> d <sub>80</sub> : 64 µm Katı oranı: %2 Sıcaklık: 70 °C Süre: 120 dk
	0,5 – 2 M NaNO <sub>3</sub>	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> d <sub>80</sub> : 3 µm Katı oranı: %2 Sıcaklık: 70 °C Süre: 120 dk
<b>Katı oranı</b>	%2	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ve 1 M NaNO <sub>3</sub> Çözeltisi Katı oranı: %2 Sıcaklık: 50 °C Süre: 120 dk
	%5	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ve 1 M NaNO <sub>3</sub> Çözeltisi Katı oranı: %5 Sıcaklık: 50 °C Süre: 120 dk
	%10	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ve 1 M NaNO <sub>3</sub> Çözeltisi Katı oranı: %10 Sıcaklık: 50 °C Süre: 120 dk

### 2.3.4. İstatistiksel Deney Tasarımı

Asidik nitrat liçi testlerinde parametrelerin (nitrat konsantrasyonu, sıcaklık ve ince öğütme) etkilerini ve bu parametrelerin etkileşimlerini belirlemek üzere istatistiksel deney tasarımı yönteminden yararlanılmıştır. İstatistiksel deney tasarımında Box-Behnken tasarımı kullanılmıştır. Önceki test sonuçları göz önüne alınarak parametre seviyeleri üç eşit aralıklı (düşük, orta ve yüksek) olarak belirlenmiştir. Tablo 13’de deneysel parametreler ve değerleri; Tablo 14’de ise tasarlanan testlerin koşulları görülmektedir. Bu testlerde sülfürik asit konsantrasyonu (1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ve katı oranı (%2) sabit tutulmuştur. Bu tez kapsamında uygulanan standart liç, örnek alma ve analiz prosedürleri uygulanarak bu testler gerçekleştirilmiştir.

Tablo 13. Box-Behnken yöntemine göre tasarlanan liç testlerinde araştırılan parametreler ve seviyeleri

Parametreler	Seviyeler		
	Düşük	Orta	Yüksek
NaNO <sub>3</sub> (M)	0,1	0,5	1
Sıcaklık (C)	20	45	70
Öğütme süresi (dk.)	0	7,5	15

### 2.4. Analitik Yöntemler

Fiziksel hazırlık işlemlerinden geçen konsantreden ve liç testleri sonrasında katı atıklardan alınan numuneler, hassas terazi (0,0001 g hassasiyet) ile tartılmıştır. Daha sonra bu numuneler içerisinde alınan 2’şer örnek ve liç atığının tamamı (~2’er g) 200 mL’lik beherler içerisinde, ısıtıcı tabla üzerinde 200 °C’de kral suyu ( 1 HNO<sub>3</sub>: 3 HCl) (10 mL) ve ek olarak ilave edilen hidroflorik asit (HF, 2,5 mL) ile perklorik asit (HClO<sub>4</sub>, 2,5 mL) ile çözündürülmüştür. Çözündürülen örnekler hidroklorik asit (HCl, 20 mL) eklenerek, kağıt filtreden geçirildikten sonra 50 mL’lik jodelere alınmış ve AAS (Şekil 10b) cihazı ile metal içerikleri tayin edilmiştir. Deneyler sırasında pH’ın ve redoks potansiyelinin (Eh) belirlenmesinde Thermo Orion 5 Star model pH metre kullanılmıştır. Sıcaklık civalı cam termometre ile ölçülmüştür.

Tablo 14. Box-Behnken yöntemine göre belirlenmiş liç testleri ve koşulları

No	Parametreler		
	NaNO <sub>3</sub> (M)	Sıcaklık (°C)	Öğütme Süresi (dk.)
1	0,1	20	7,5
2	1	20	7,5
3	0,1	70	7,5
4	1	70	7,5
5	0,1	45	0
6	1	45	0
7	0,1	45	15
8	1	45	15
9	0,5	20	0
10	0,5	70	0
11	0,5	20	15
12	0,5	70	15
13-15	0,5	45	7,5

Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS, Perkin Elmer AAnalyst 400) ile metal tayininde, 1000 ( $\pm 2$ ) mg/L metal konsantrasyonunda standart çözeltiler (Merck) kullanılarak kalibrasyon çözeltileri hazırlanmıştır. Standart çözeltiler ile kalibrasyon işlemi tamamlandıktan sonra numune okumaları (2 tekrarlı 2 okuma) yapılmıştır. Tüm çözeltilerin okumaları, içerdikleri metal konsantrasyonuna (Co, Fe, Cu, Zn) göre ya doğrudan ya da uygun oranda seyreltmeler yapıldıktan sonra gerçekleştirilmiştir. Seyreltmeler, yüklü liç çözeltileri ve katıların kral suyu ile çözündürülerek elde edilmiş çözeltilerinde 2 M HCl ile yapılmıştır. Metal içeriklerinin tayininde kullanılan dalga boyu, dalga aralığı, kalibrasyon aralığı ve alev başlığı açıları Tablo 15’de verilmiştir.

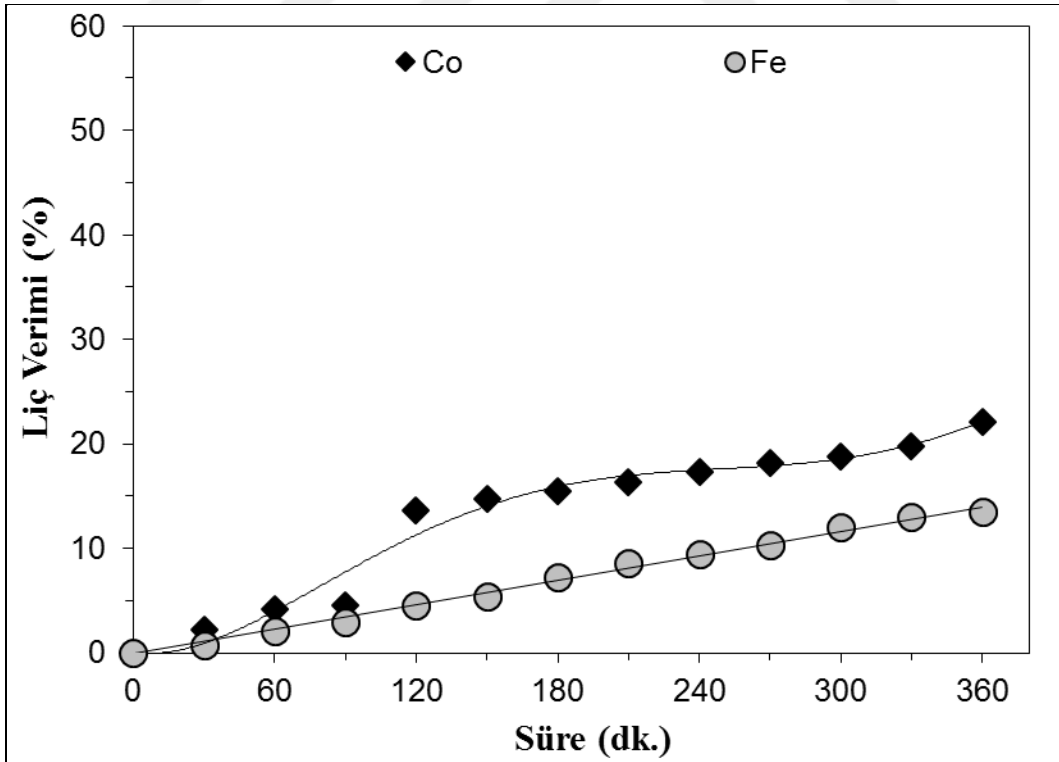
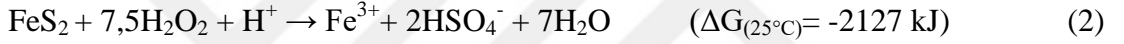
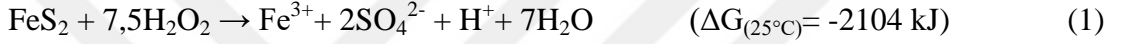
Tablo 15. AAS’de metal tayini için kullanılan parametreler

Metal	Dalga Boyu (nm)	Dalga Aralığı (mm)	Kalibrasyon Aralığı (ppm)	Alev Başlığı Açısı (derece)
Co	240,73	2,7 / 1,35	0,1 – 1	180
Fe	248,83	1,8 / 1,35	0,25 – 3	180
Cu	216,51	2,7 / 1,35	0,5 – 6,5	45
Zn	213,86	2,7 / 1,8	0,1 – 0,75	180

### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

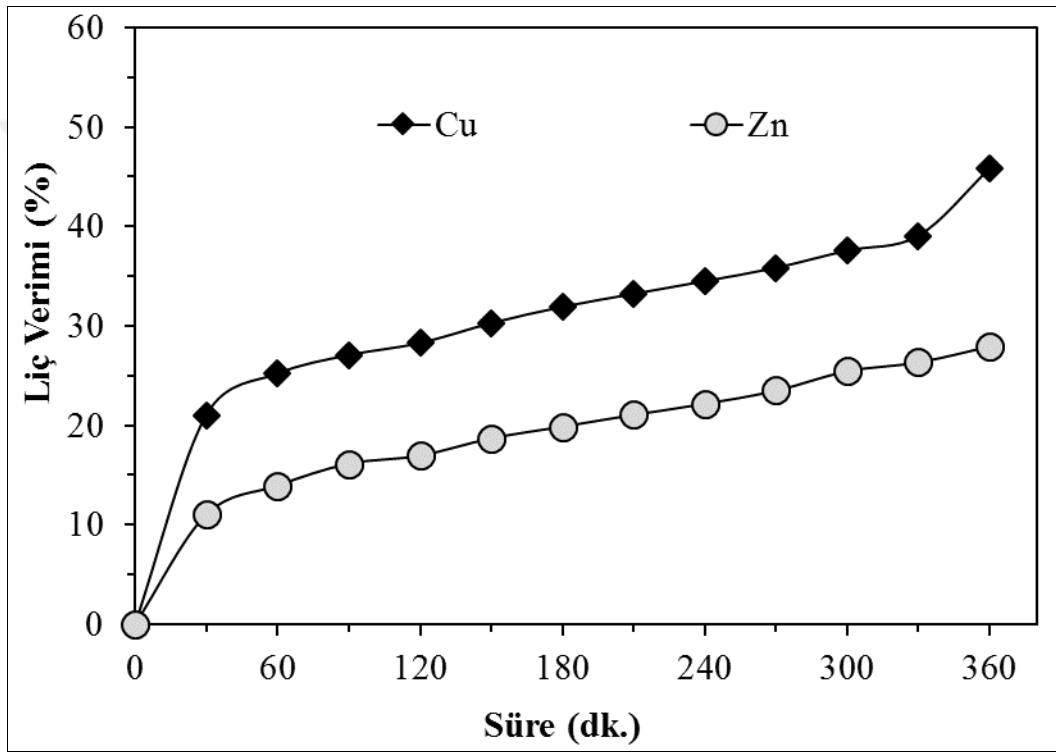
#### 3.1. Asidik Peroksit Liç Testleri

Bu testlerde piritik atıkların asitik hidrojen peroksit ile oksitlenmesi ve kobalt başta olmak üzere metallerin çözünmesi araştırılmıştır. Deneyleerde iki farklı asidik ortamda (sülfürik asit, hidroklorik asit) liç verimleri incelenmiştir. Asidik çözeltilerde ( $H_2SO_4/HCl$ ) hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ) ile piritin oksitlenme reaksiyonları aşağıdaki denklemler (1) ve (2) ile gösterilebilir (Antonijević vd., 1997; Evangelou 1995).



Şekil 13. Sülfürik asit + peroksit liçinde kobalt ve demirin çözünme kinetiği (1 M  $H_2SO_4$  çözeltisi +  $H_2O_2$  konsantresi, katı/sıvı oranı %2,  $60^\circ C$ ,  $d_{80}$ : 64  $\mu m$ )

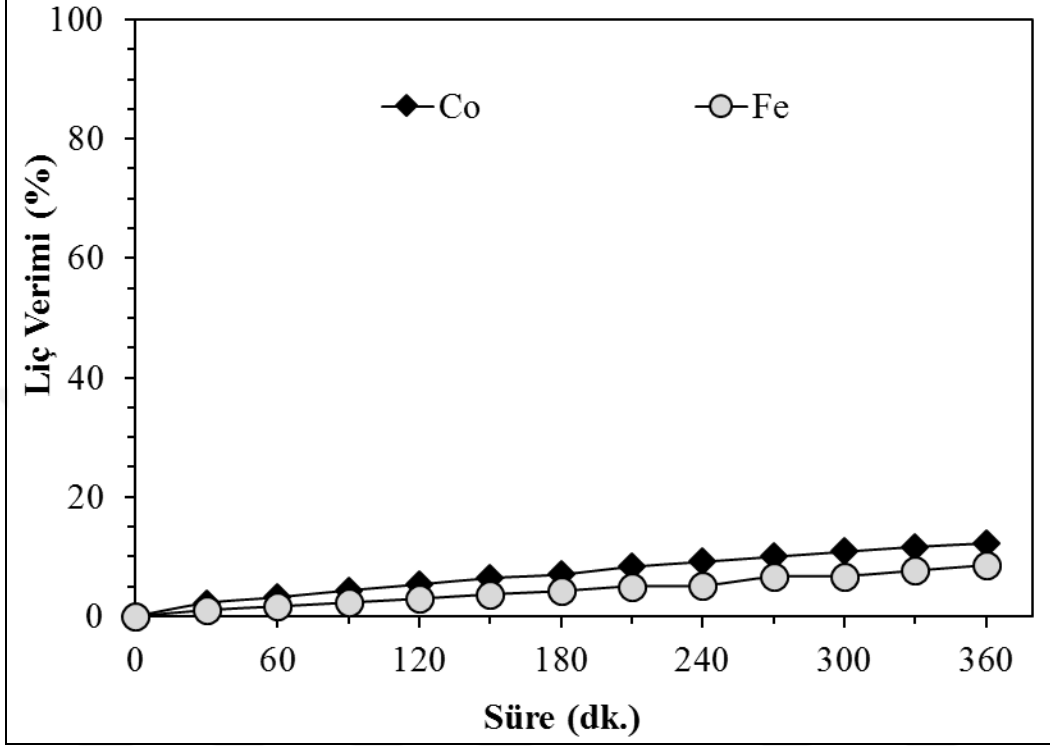
Kobaltın ve diğer minerallerin (Fe, Cu, Zn) farklı asit çözeltilerindeki liç verimleri Şekil 12, 13, 14, 15’de verilmiştir.  $H_2SO_4+H_2O_2$  (Şekil 13-14) ve  $HCl+H_2O_2$  (Şekil 15-16) liç sistemlerinde gerçekleştirilen testlerde, kobalt ve demir çözünme kinetiğinin 30. dk.’dan sonra yavaşladığı gözlenmiştir. Liç süresi (360 dk.) sonunda  $H_2SO_4+H_2O_2$  sisteminde sınırlı kobalt (%22,1) ve demir (%13,5) çözünmesi gerçekleşmiştir (Şekil 12-13). Benzer şekilde,  $HCl+H_2O_2$  sisteminde de aynı sürede (360 dk.) çok düşük kobalt (%12,3) ve demir (%8,5) kazanımlarına ulaşılmıştır.



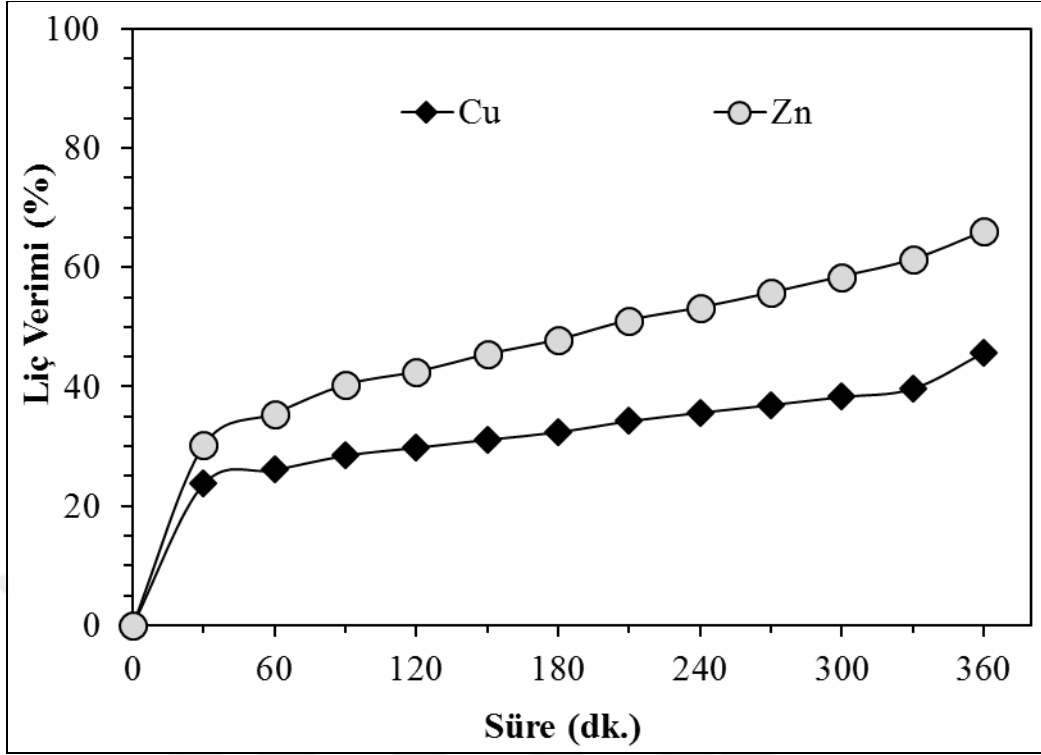
Şekil 14. Sülfürik asit + peroksit liçinde bakır ve çinkonun çözünme kinetiği (1 M  $H_2SO_4 + H_2O_2$ , katı/sıvı oranı %2, 60°C,  $d_{80}$ : 64  $\mu$ m)

Hidrojen peroksit, liç çözeltilisinde bulunan ferrus demiri (Fe(II)) ferrik demire (Fe(III)) oksitleyerek Fe(III)/Fe(II) redoks çiftini de aktive etmektedir. Dolayısıyla liç sisteminde üretilen ferrik demirin de metal kazanımlarında katkısı olduğu söylenebilir. Bakır ve çinkonun liç kinetikleri(Şekil 13-15) incelendiğinde, kobalt ve demire (Şekil 12) benzer olarak bu metallerin de ilk 30 dakikada daha hızlı çözüldüğü, daha sonra çözünmenin yavaşlayarak devam ettiği görülmüştür.  $H_2SO_4+H_2O_2$  liçinde, ilk 30 dk’da bakır verimi %21, çinko verimi %11 olurken, 360 dakika sonunda bakır verimi %45,8, çinko verimi %23,7 olmuştur. Yine benzer şekilde  $HCl+H_2O_2$  liçinde, ilk 30 dakikada

bakır %30,1 verimi, çinko verimi %23,7 olmuş, 360 dakika sonunda da her iki metal içinde yaklaşık iki kat verim artışı görülmüştür.



Şekil 15. Hidroklorik asit + peroksit liçinde kobalt ve demirin çözünme kinetiği (1 M HCl + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, katı/sıvı oranı %2, 60°C, d<sub>80</sub>: 64 µm)

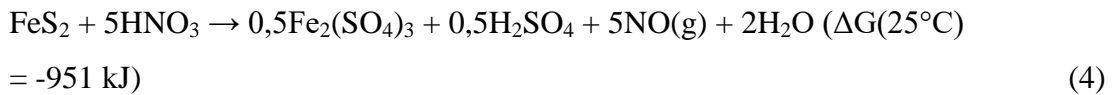
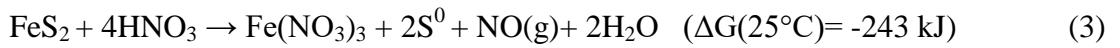


Şekil 16. Hidroklorik asit + peroksit liçinde bakır ve çinkonun çözünme kinetiği (1 M HCl + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, katı/sıvı oranı %2, 60°C, d<sub>80</sub>: 64 µm)

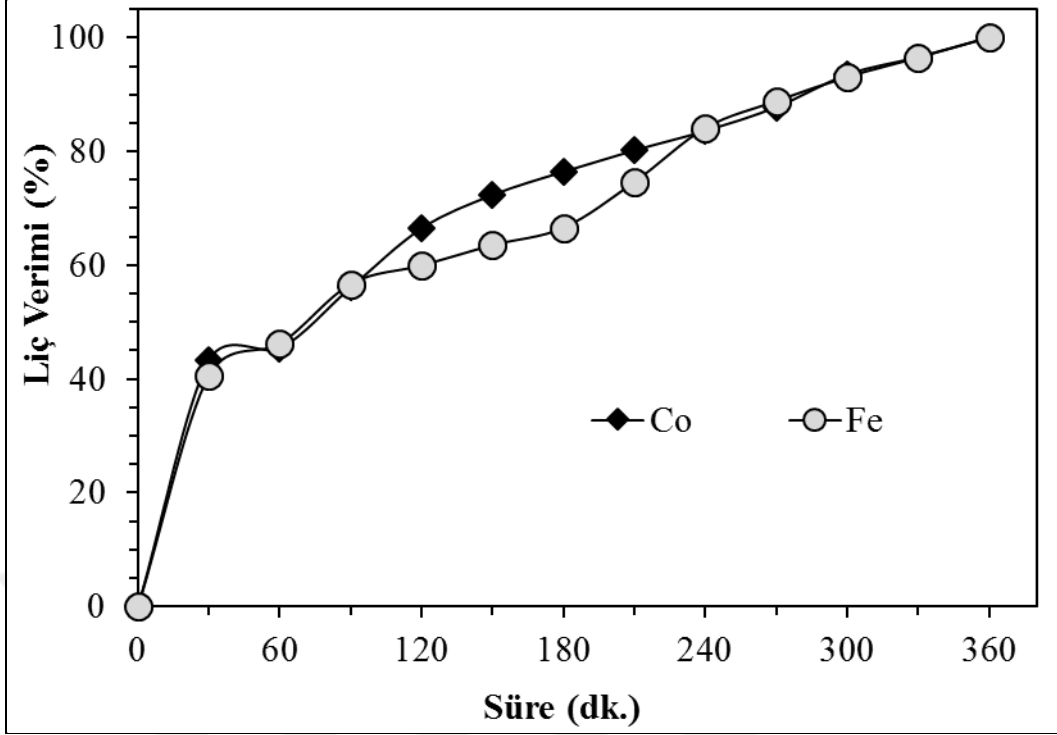
### 3.2. Nitrik Asit Liç Testleri

#### 3.2.1. Ön Liç Testleri

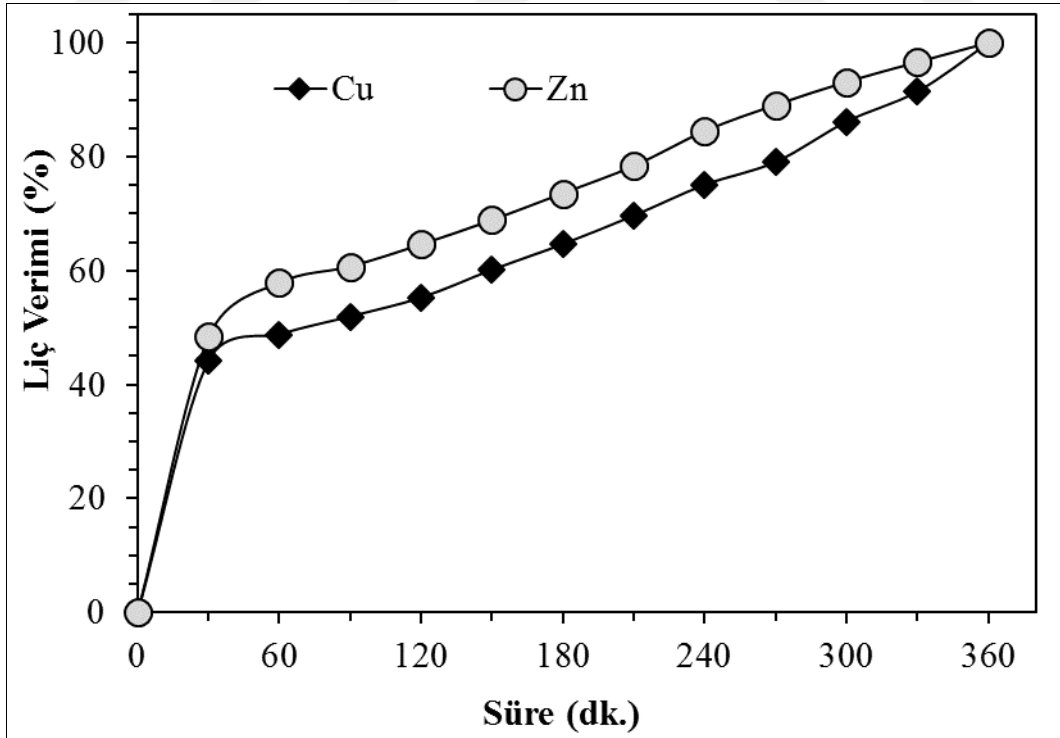
Ön liç testleri, nitrik asit testlerinde kullanılacak parametrelerin seviyelerini belirleyebilmek ve liç kinetiği hakkında bilgi edinmek için yapılmıştır. Nitrik asit liçinde piritin oksitlenme reaksiyonu aşağıda gibidir (Kadioğlu vd., 1995):







Şekil 17. Ön liç testlerinde kobalt ve demirin çözünme kinetiği (2 M HNO<sub>3</sub>+HNO<sub>3</sub>, katı/sıvı oranı %2, 60°C, d<sub>80</sub>: 64 µm)



Şekil 18. Ön liç testleri bakır ve çinkonun çözünme kinetiği (2 M HNO<sub>3</sub>+HNO<sub>3</sub>, katı/sıvı oranı %2, 60°C, d<sub>80</sub>: 64 µm)

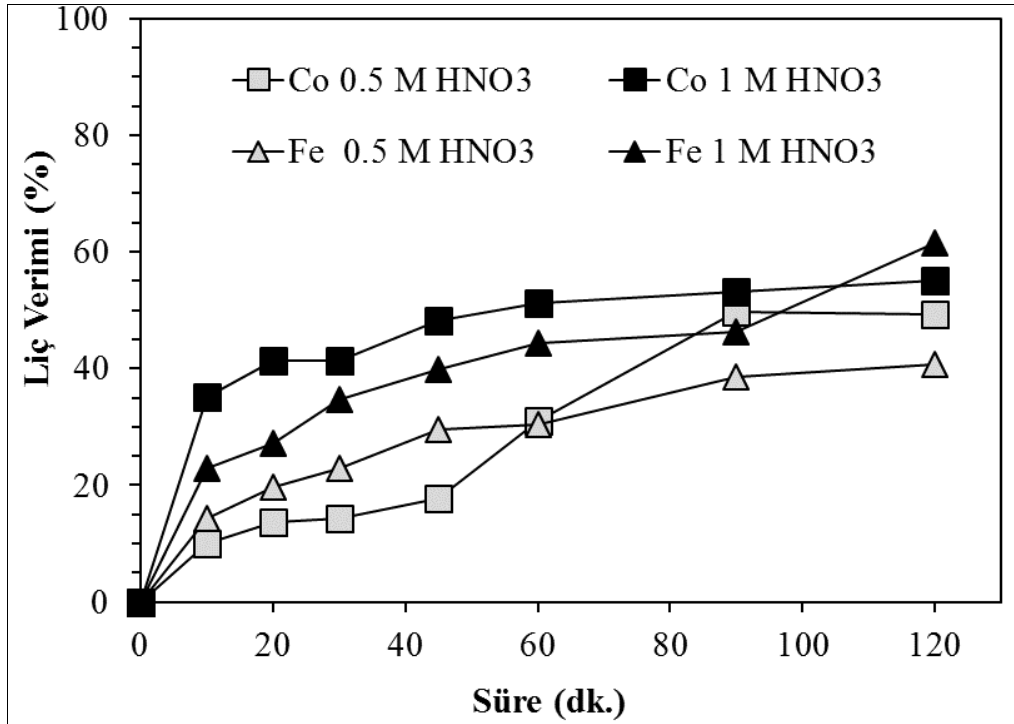
Grafikler incelendiğinde (Şekil 17-18), nitrik asit liç veriminin tüm metaller için sülfürik asit-peroksit ve hidroklorik asit-peroksit liçinden yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Bu deneyde tüm metallerde (Co, Fe, Cu, Zn) liç verimi %100'e ulaşmıştır.

### 3.2.2. Liç Parametrelerinin Etkisi

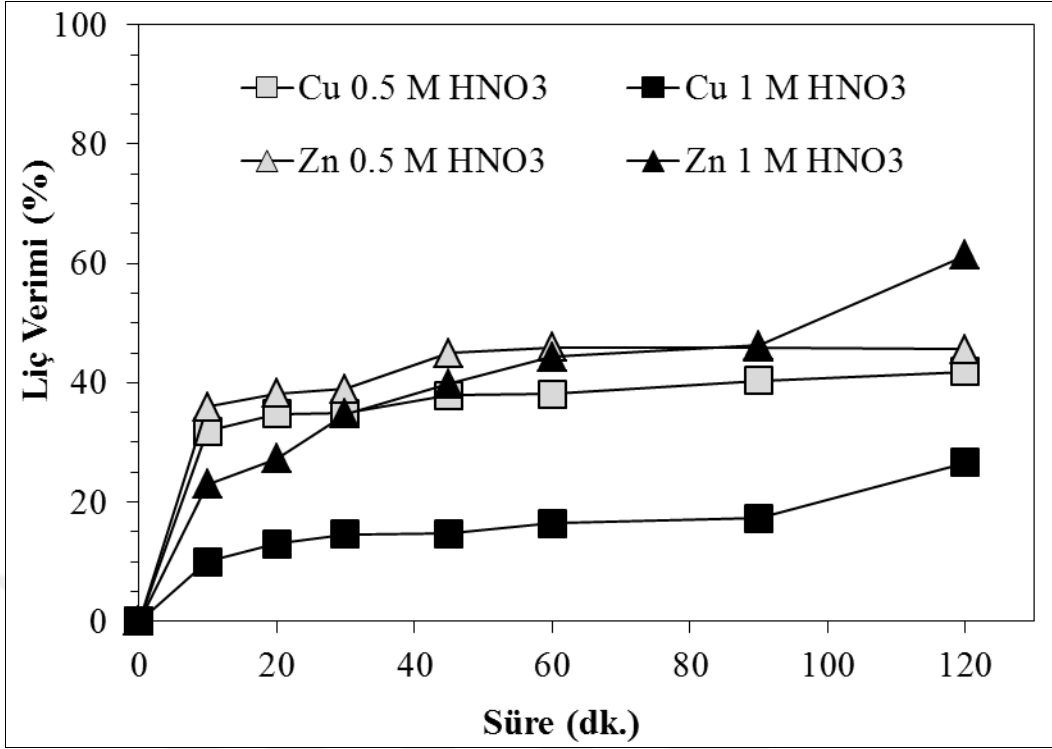
Nitrik asit testlerinde asit konsantrasyonu, sıcaklık ve ince öğütmenin liç kinetiği üzerindeki etkileri araştırılmıştır.

#### 3.2.2.1. Asit Konsantrasyonu

Nitrik asit konsantrasyonu arttıkça piritin oksitlenme miktarının arttığı grafiklerden (Şekil 19-20) görülmektedir. 0,5 M nitrik asit çözeltisinde kobalt liç verimi %49,2 iken 1 M asitte liç verimi %55,1'ya ulaşmıştır. Daha önce literatürde yapılan benzer çalışmalarda da nitrik asit konsantrasyonunun liç kinetiği üzerindeki olumlu etkisi bildirilmiştir (R. Zárate-Gutiérrez vd., 2012; Karaca vd., 2002).



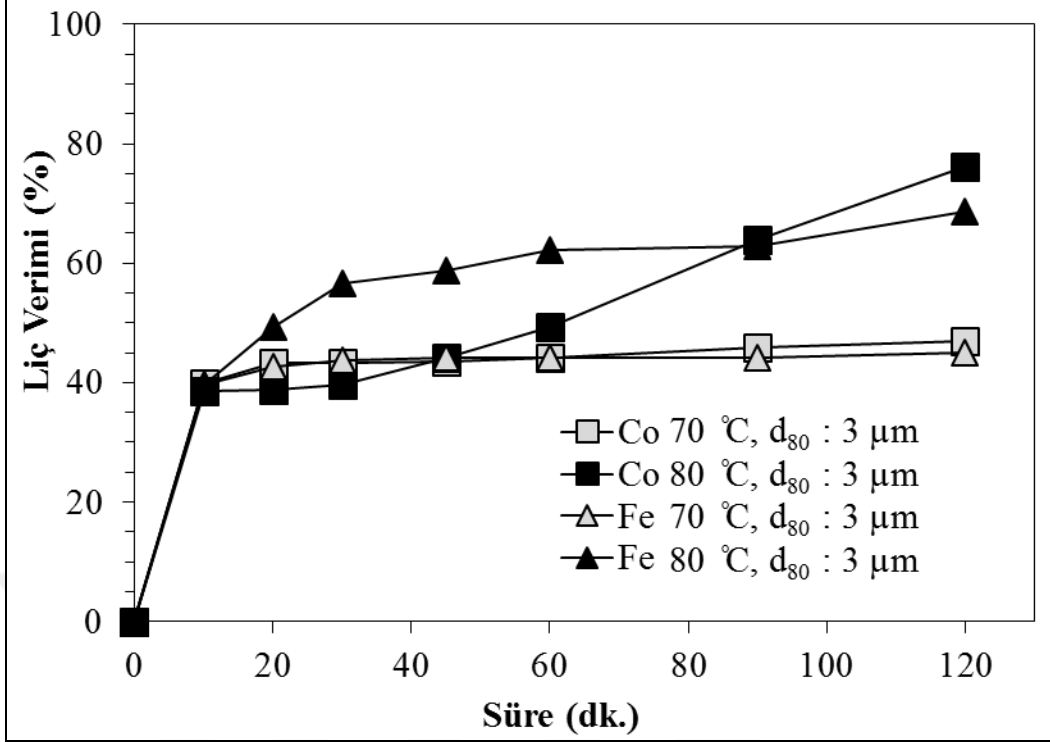
Şekil 19. Nitrik asit liçi asit konsantrasyonu kobalt ve demir çözünme kinetiğine etkisi (katı/sıvı oranı %2, 80°C, d<sub>80</sub>: 64 µm)



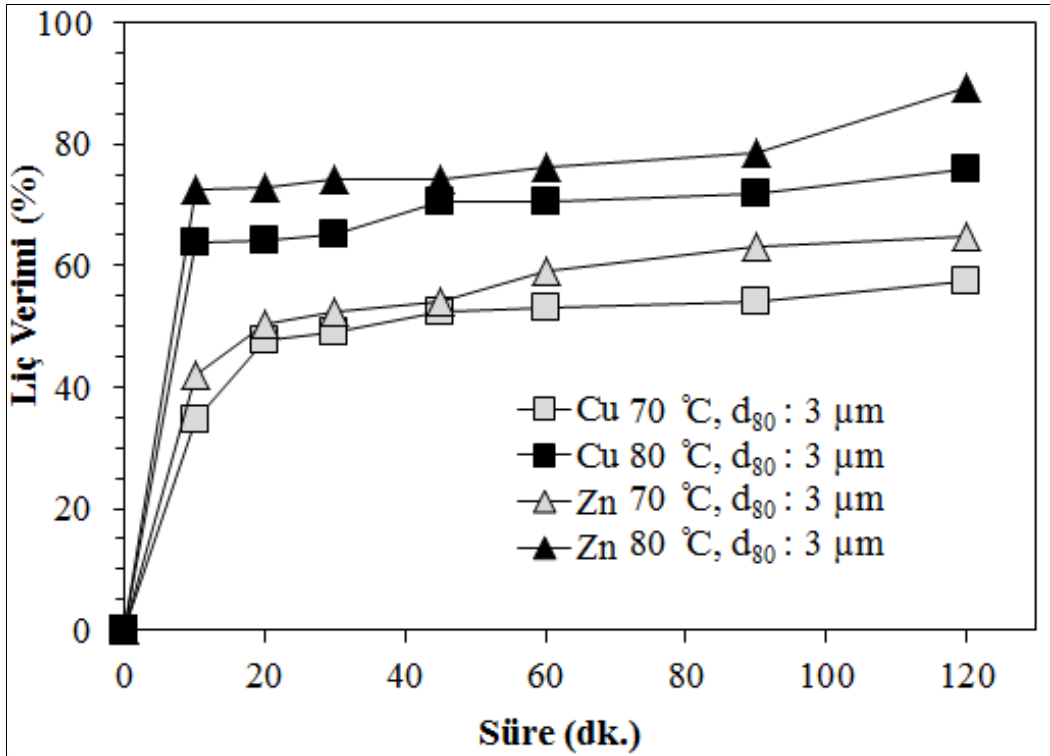
Şekil 20. Nitrik asit liçi asit konsantrasyonu bakır ve çinko çözünme kinetiğine etkisi (katı/ oranı %2, 80°C,  $d_{80}$ : 64  $\mu$ m)

### 3.2.2.2. Sıcaklık

Bu testlerde sıcaklığın (70-80 °C) metallerin liç kinetiğine ve verimine etkileri incelenmiştir. Sıcaklıktaki artış ile birlikte liç veriminin arttığı gözlenmiştir (Şekil 21-22). Sıcaklığın 70°C 'den 80°C'ye artırılması ile kobalt verimi 120 dk. da %50,0'den (Şekil 21) %76,1'ye yükselmiştir. Benzer şekilde, aynı koşullarda Fe liç verimleri %44,9 ve %68,6 olarak gözlemlenmiştir. Aynı durum diğer metaller (Cu, Fe) içinde geçerli olmaktadır. Literatürde de benzer bulgular elde edilmiştir (Cho vd., 1983, Karaca vd., 2002).



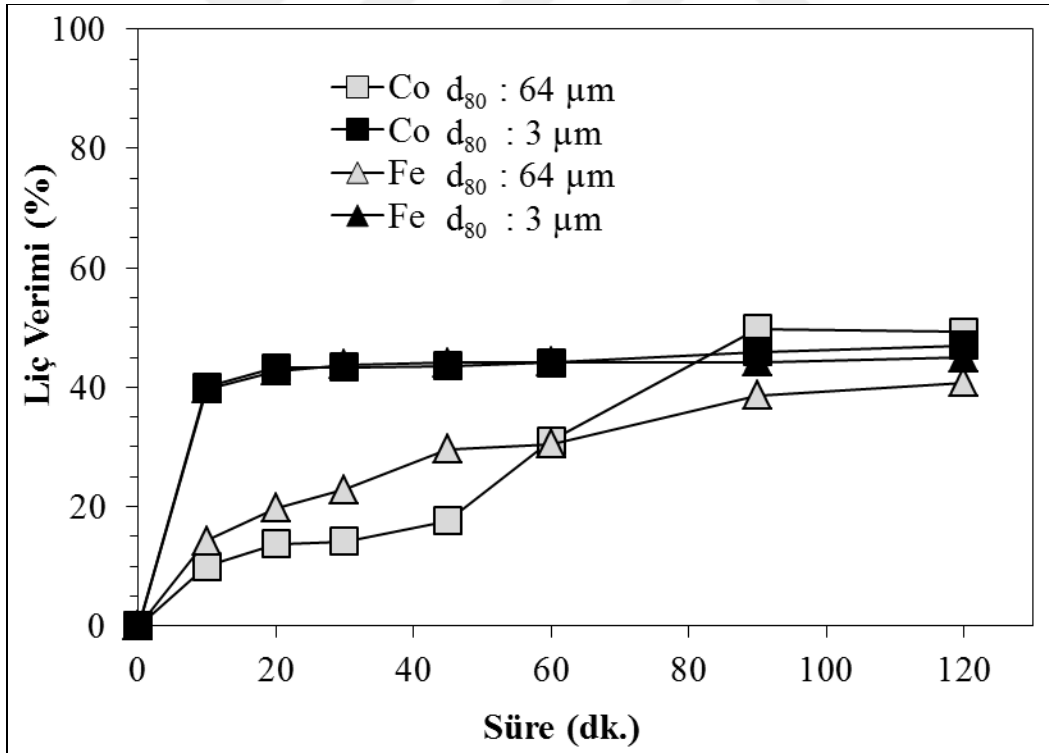
Şekil 21. Nitrik asit liçi sıcaklık kobalt ve demir çözünme kinetiğine etkisi (0,5 M  $\text{HNO}_3$  çözeltisi, katı/sıvı oranı %2)



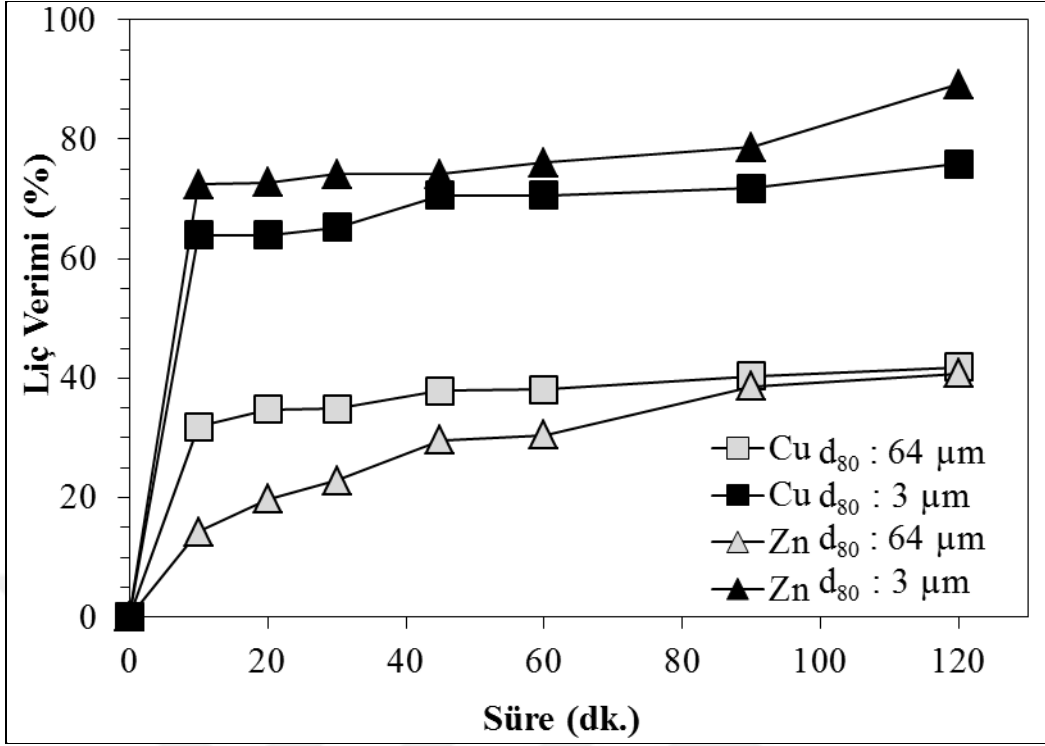
Şekil 22. Nitrik asit liçi sıcaklık bakır ve çinko çözünme kinetiğine etkisi (0.5 M  $\text{HNO}_3$ , katı/sıvı oranı %2)

### 3.2.2.3. İnce Öğütme

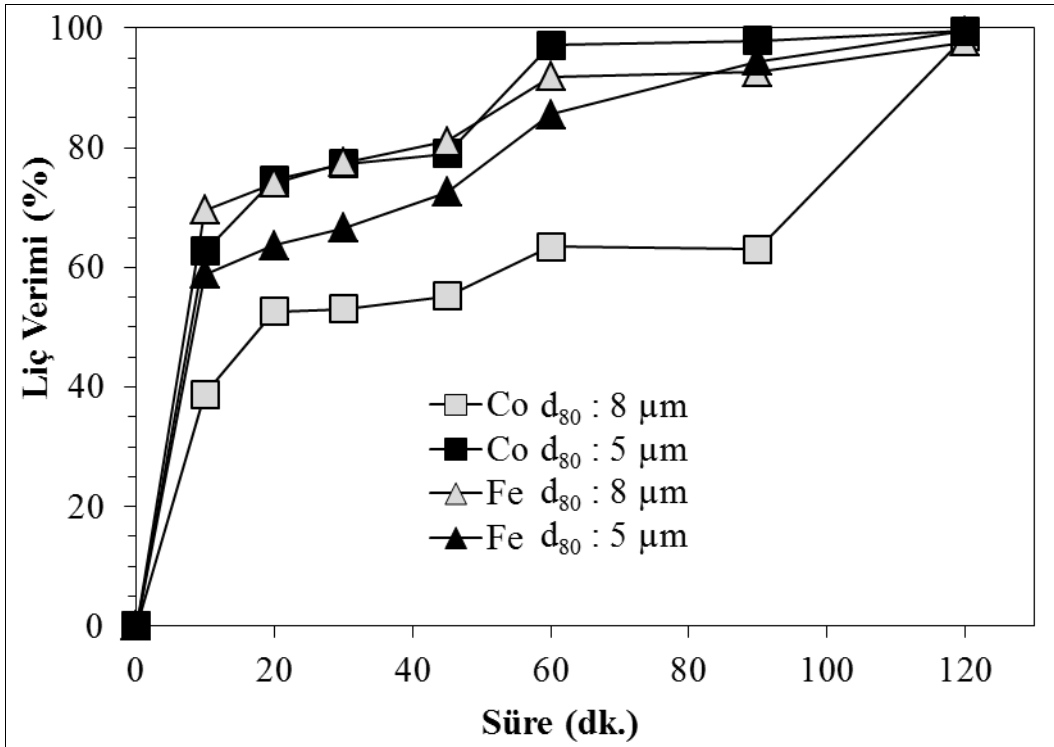
Nitrik asit liç testlerinde ince öğütmenin etkisi de araştırılmıştır. Grafikler incelendiğinde, tüm metaller için öğütmenin etkisinin aynı olmadığı (Şekil 23-24) görülmektedir. Co ve Fe'de işlem görmemiş ( $d_{80}$ : 64  $\mu\text{m}$ ) malzeme ile yaş ince öğütmeye tabi tutulmuş ( $d_{80}$ : 8-5-3  $\mu\text{m}$ ) malzemelerin liç kinetiği araştırıldığında, öğütmeye tabi tutulan numunelerde liçin ilk 10 dakikasında daha hızlı bir çözünme ( $d_{80}$ : 64  $\mu\text{m}$  için Co %10, Fe %14,3;  $d_{80}$ : 3  $\mu\text{m}$  için Co %39,9, Fe %39,7) olmuştur. Ancak tüm liç süresi (120 dk) sonunda yaklaşık aynı liç verimlerine ( $d_{80}$ : 64  $\mu\text{m}$  için Co %49,2, Fe %40,7;  $d_{80}$ : 3  $\mu\text{m}$  için Co %46,9, Fe %44,9) ulaştıkları gözlemlenmiştir (Şekil 25). Bakır ele alındığında ise öğütmenin liç verimi artışına ( $d_{80}$ : 8-5  $\mu\text{m}$ ; Cu %84,5-99,6) sebep olduğu görülmüştür (Şekil 26). Çinko için ise ince öğütmenin etkisi ( $d_{80}$ : 8-5  $\mu\text{m}$  Zn için sırasıyla %72,6 ve %72,4) kobalt ve demirle benzerlik göstermektedir.



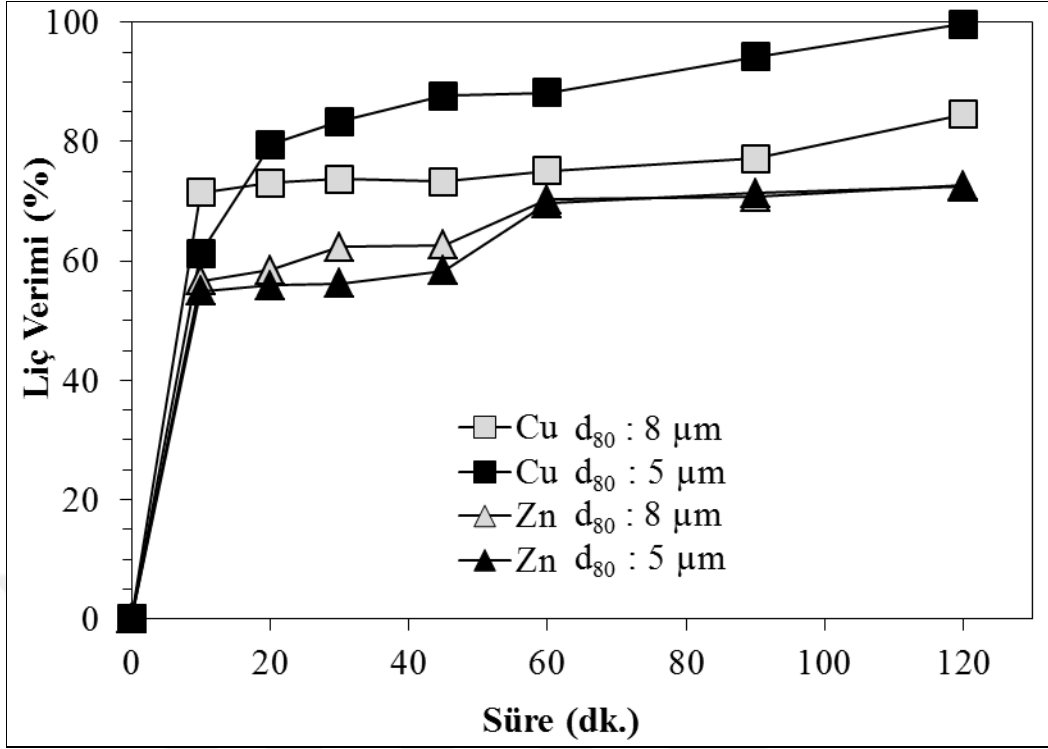
Şekil 23. Nitrik asit liç ince öğütme kobalt ve demir çözünme kinetiğine etkisi (0.5 M  $\text{HNO}_3$  çözeltisi, katı/sıvı oranı %2, 80°C)



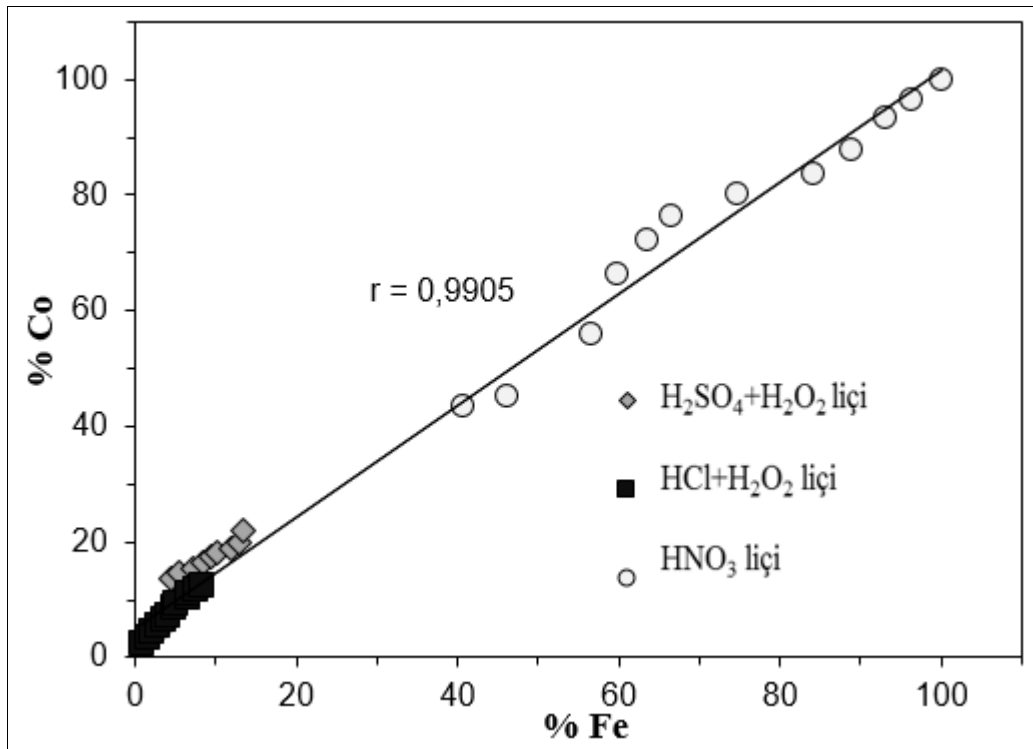
Şekil 24. Nitrik asit liçi ince öğütme bakır ve çinko çözünme kinetiğine etkisi (0,5 M HNO<sub>3</sub>, katı/sıvı oranı %2, 80°C)



Şekil 25. Nitrik asit liçi ince öğütme kobalt ve demir çözünme kinetiğine etkisi (1 M HNO<sub>3</sub>, katı/sıvı oranı %2, 70°C)



Şekil 26. Nitrik asit liçi ince öğütme bakır ve çinko çözünme kinetiğine etkisi (1 M HNO<sub>3</sub>, katı/sıvı oranı %2, 70°C)

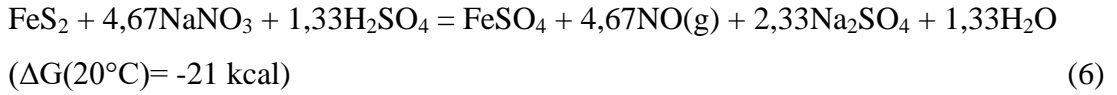
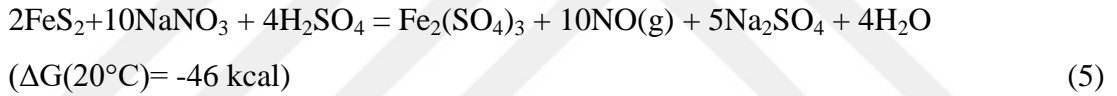


Şekil 27. Kobalt ve demir liç verimleri arasındaki korelasyon

Tüm liç testleri incelendiğinde kobalt ve demir çözünme verimleri arasında yüksek bir korelasyon ( $r=0,995$ ) olduğu görülmektedir (Şekil 27). Bu bulgular kobaltın mineral halinde olmayıp piritin kristal yapısı içinde izomorf olarak bulunduğu tezini (Canbazoğlu vd., 1985) desteklemektedir. Küre pirit konsantresi ile yapılan daha önceki çalışmalarda benzer sonuçlar elde edildiği, kobaltın demirin çözünmesi ile ilişkili olduğu görülmektedir (Canbazoğlu vd., 1985, Morin vd., 2010).

### 3.2.3. Sülfürik Asit-Nitrat Liçi Testleri

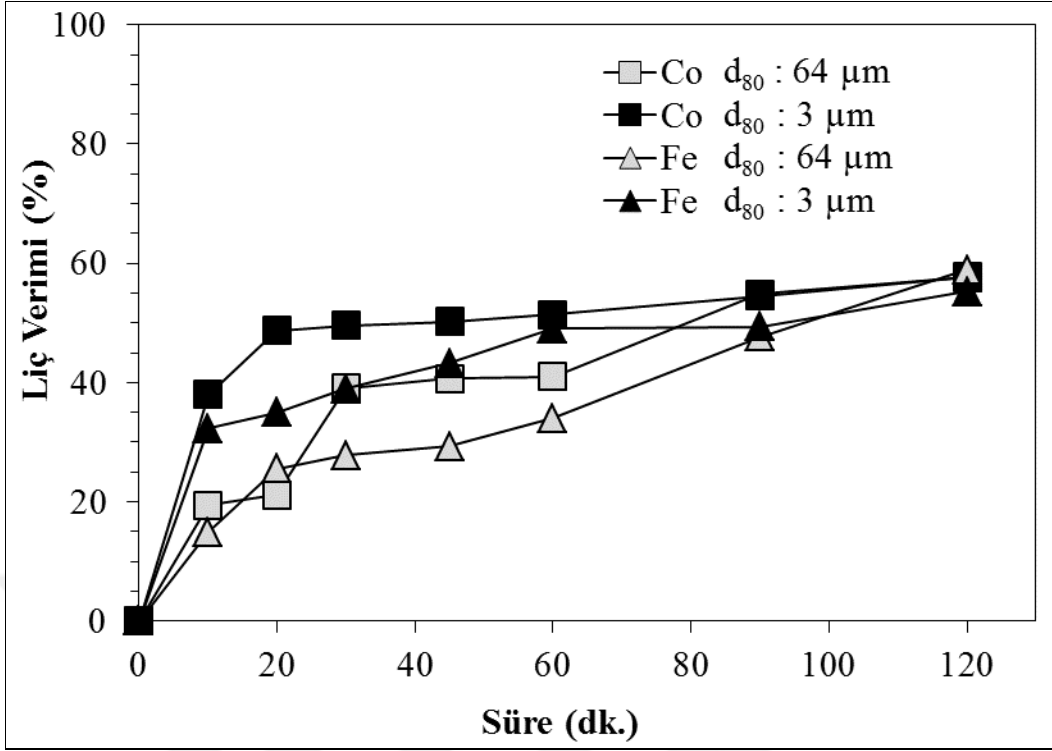
Bu testlerde, piriti oksitlemek için, yüksek maliyete sahip nitrik asit yerine sülfürik asit ortamında sodyum nitrat kullanılması araştırılmıştır. Bu kapsamda, Nitrat konsantrasyonu, ince öğütme ve katı oranı etkileri incelenmiştir. Pirit sülfürik asit ( $H_2SO_4$ ) ve sodyum nitrat ( $NaNO_3$ ) varlığında aşağıdaki reaksiyonlara göre çözünür (HSC Chemistry, 2011 ):



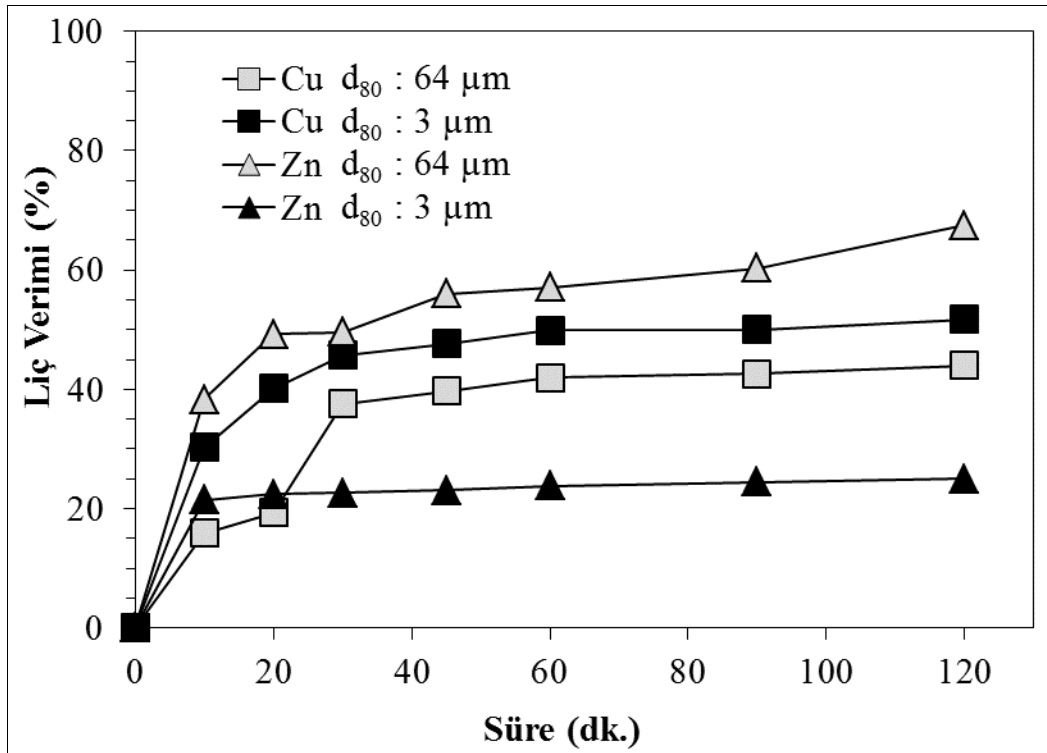
#### 3.2.3.1. İnce Öğütme Etkisi

Sülfürik asit – nitrat liçi testlerinde ince öğütmenin etkisi araştırılmıştır. Grafikler incelendiğinde, ince öğütmenin etkisinin tüm metaller üzerinde aynı olmadığı görülmektedir. Co ve Fe’de işlem görmemiş ( $d_{80}$ : 64  $\mu m$ ) malzeme ile yaş ince öğütmeye tabi tutulmuş ( $d_{80}$ : 3  $\mu m$ ) malzemenin liç kinetiği araştırıldığında, öğütmeye tabi tutulan numunelerde liçin ilk 10 dakikasında daha hızlı bir çözünme ( $d_{80}$ : 64  $\mu m$  için Co %19,3, Fe %14,9, Cu %15,9, Zn %38,3) olmuştur (Şekil 28-29). Ancak tüm liç süresi (120 dk) sonunda yaklaşık aynı liç verimlerine ( $d_{80}$ : 64  $\mu m$  için Co %56,6, Fe %58,8;  $d_{80}$ : 3  $\mu m$  için Co %57,9, Fe %55,3) ulaşıkları gözlemlenmiştir.

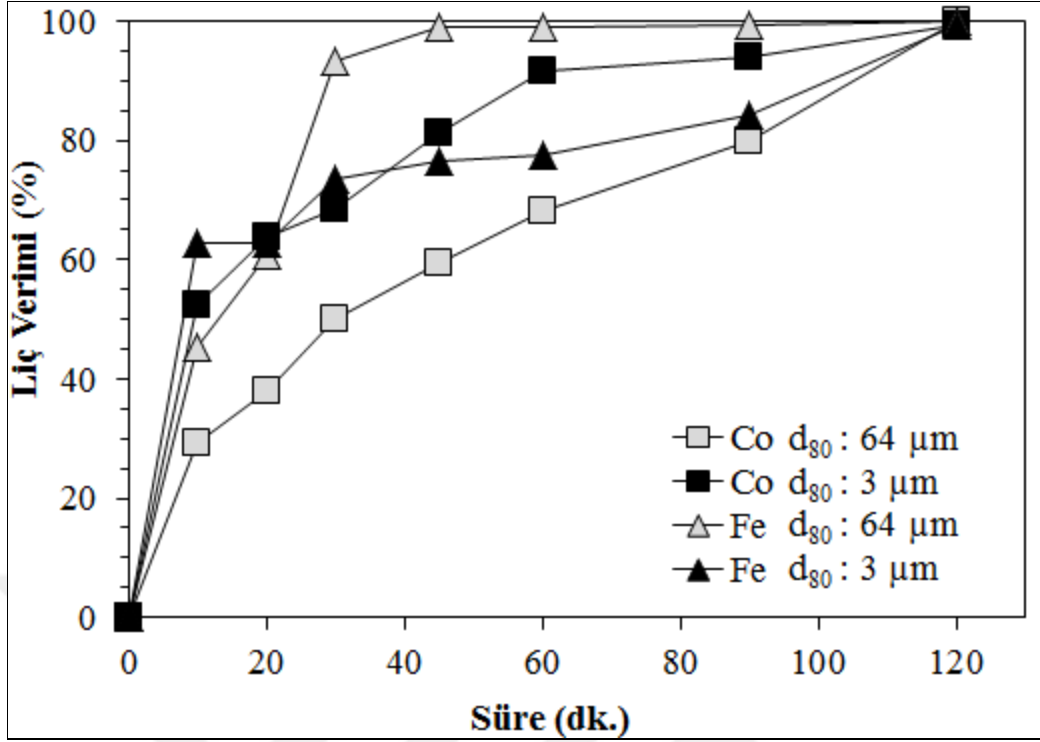




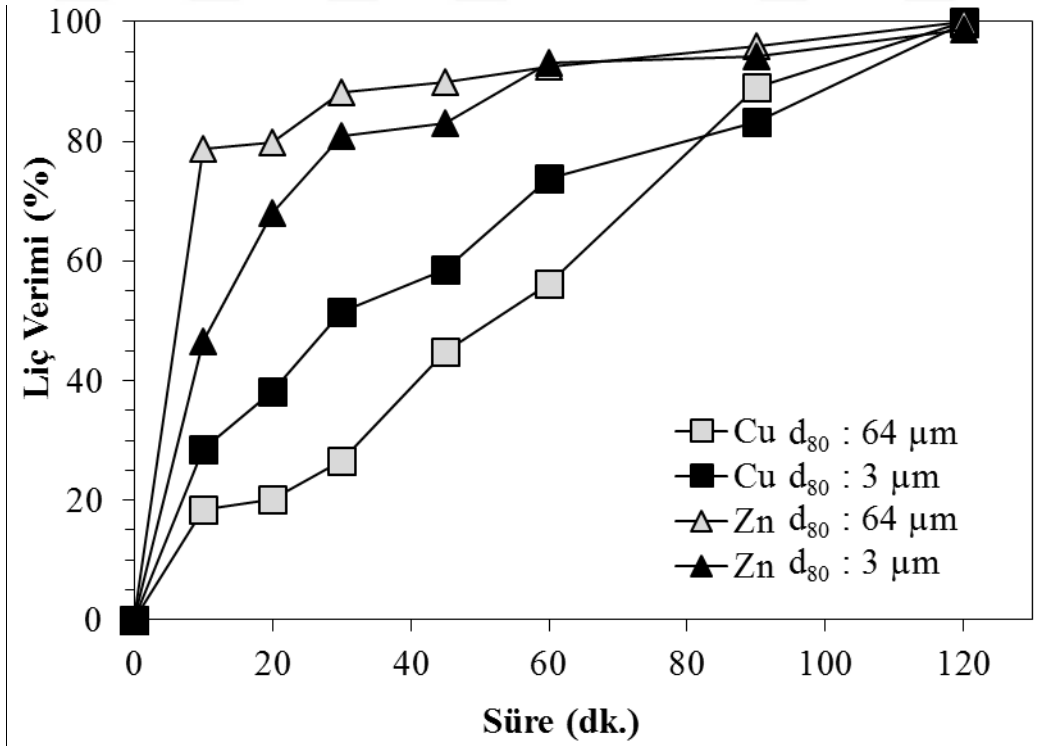
Şekil 28. Sülfürik asit + Nitrat liçi ince öğütme kobalt ve demir çözünme kinetiğine etkisi (1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0,5 M NaNO<sub>3</sub>, katı/sıvı oranı % 2, 70°C)



Şekil 29. Sülfürik asit + Nitrat liçi ince öğütme bakır ve çinko çözünme kinetiğine etkisi (1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0,5 M NaNO<sub>3</sub>, katı/sıvı oranı % 2, 70°C)



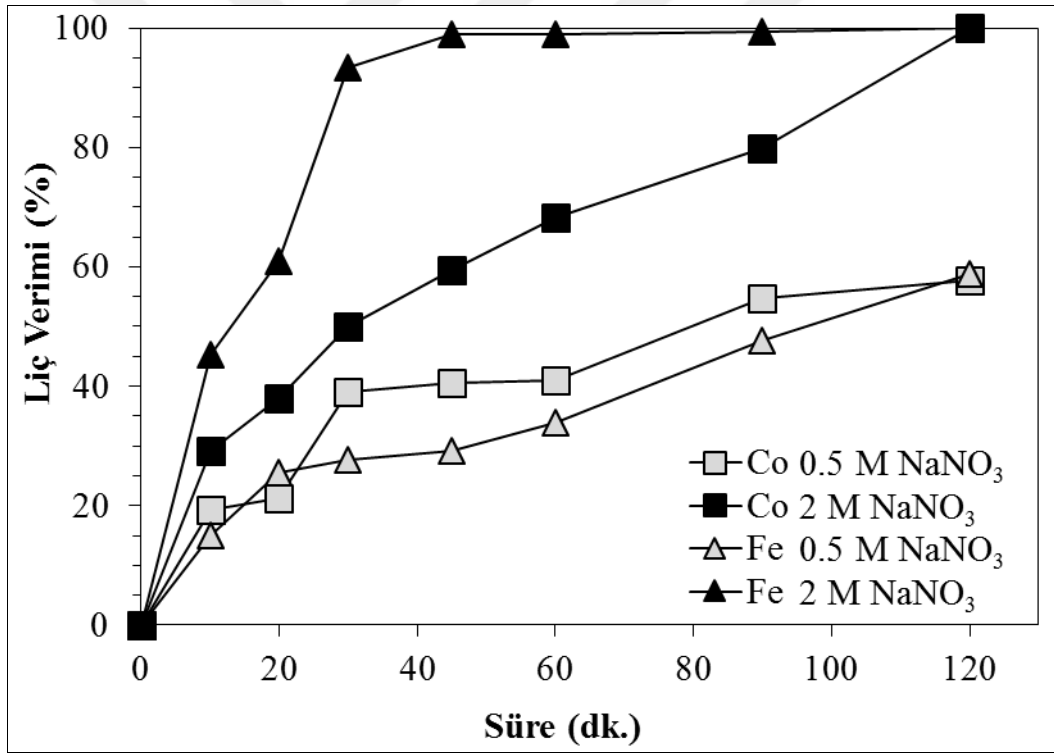
Şekil 30. Sülfürik asit + Nitrat liçi ince öğütme kobalt ve demir çözünme kinetiğine etkisi (1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ +2 M  $\text{NaNO}_3$ , katı/sıvı oranı % 2, 70°C)



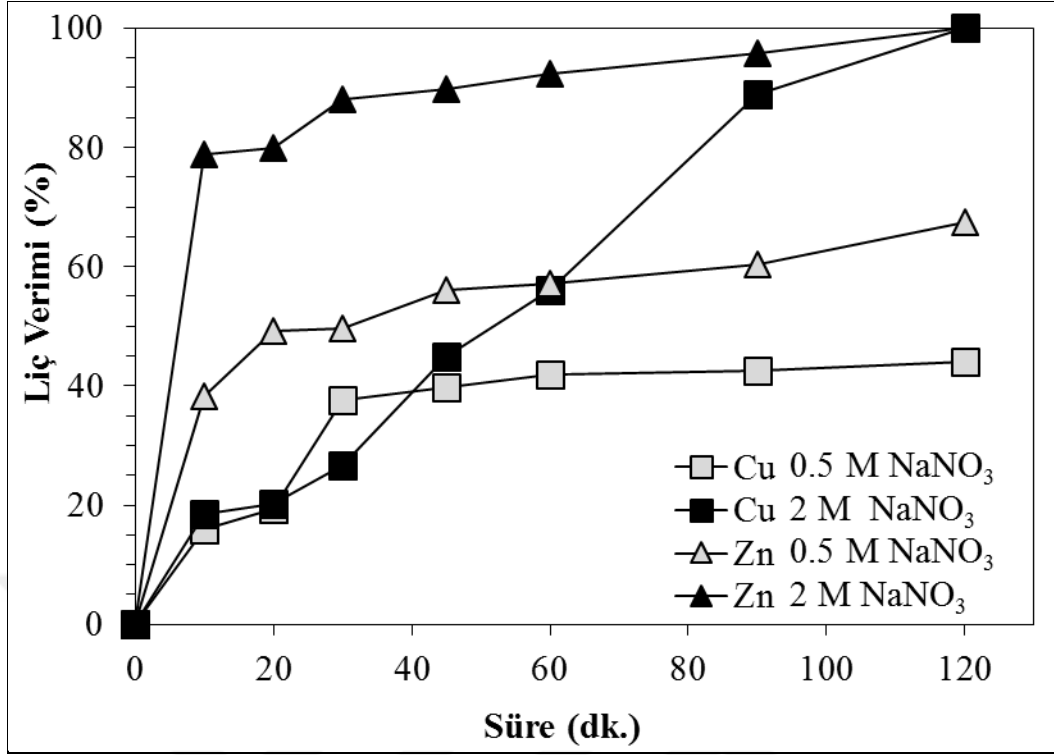
Şekil 31. Sülfürik asit + Nitrat liçi ince öğütme bakır ve çinko çözünme kinetiğine etkisi (1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ +2 M  $\text{NaNO}_3$ , katı/sıvı oranı % 2, 70°C)

### 3.2.3.2. Nitrat Konsantrasyonunun Etkisi

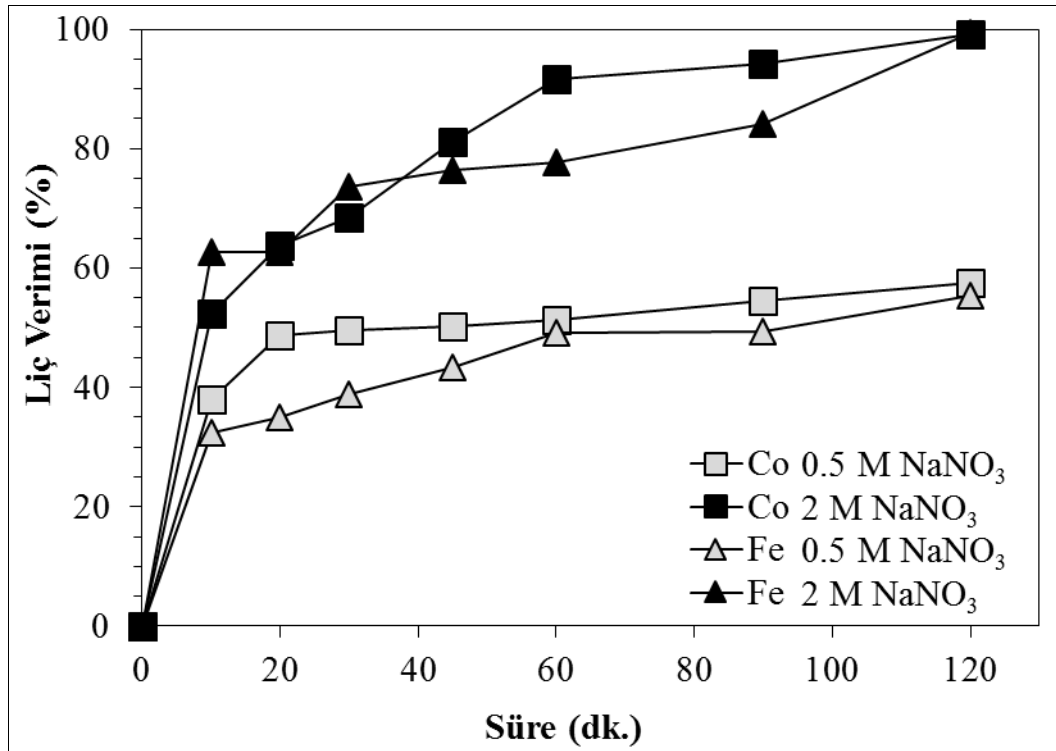
Nitrat konsantrasyonunun (0,5-2 M  $\text{NaNO}_3$ ) kobalt ve diğer metallerin liğine etkisi farklı tane boyutlarında ( $d_{80}$ :64-3 $\mu\text{m}$ ) araştırılmış ve sonuçlar Şekil 32-34'da sunulmuştur. Nitrat konsantrasyonunun artışı metallerin liç kinetiğini önemli ölçüde arttırmıştır (Şekil 32-34). Nitrat konsantrasyonunun 0,5 M olduğu koşulda iri ( $d_{80}$ : 64  $\mu\text{m}$ ) ve ince tane boyutlarında ( $d_{80}$ :3 $\mu\text{m}$ ) kobalt çözünmesi %57,6-57,5 aralığında sınırlı kalmıştır. Nitrat konsantrasyonunun 0,5 M'dan 2 M'a yükseltilmesi ile kobaltın tamamının kazanılmıştır (Şekil 27-29). Diğer metaller içinde benzer sonuçlar elde edilmiştir (Şekil 33-35). Daha önce nitrik asitte yapılan çalışmalarda da (Cho vd., 1983, R. Zárate-Gutiérrez vd.,2012) nitrat konsantrasyonu ile ilgili benzer bulgular elde edilmiştir.



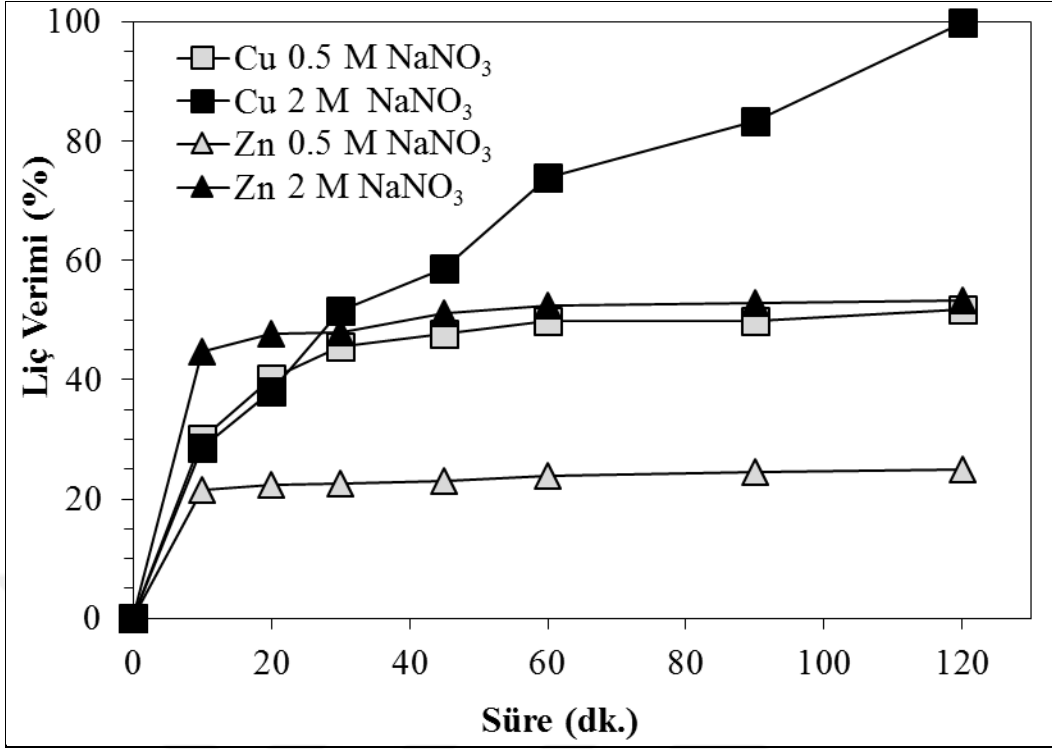
Şekil 32. Sülfürik asit + Nitrat liçi nitrat konsantrasyonu kobalt ve demir çözünme kinetiğine etkisi (1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $d_{80}$ : 64  $\mu\text{m}$ , katı/sıvı oranı % 2, 70°C)



Şekil 33. Sülfürik asit + Nitrat liçi nitrat konsantrasyonu bakır ve çinko çözünme kinetiğine etkisi (1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, d<sub>80</sub>: 64 µm, katı/sıvı oranı % 2, 70°C)



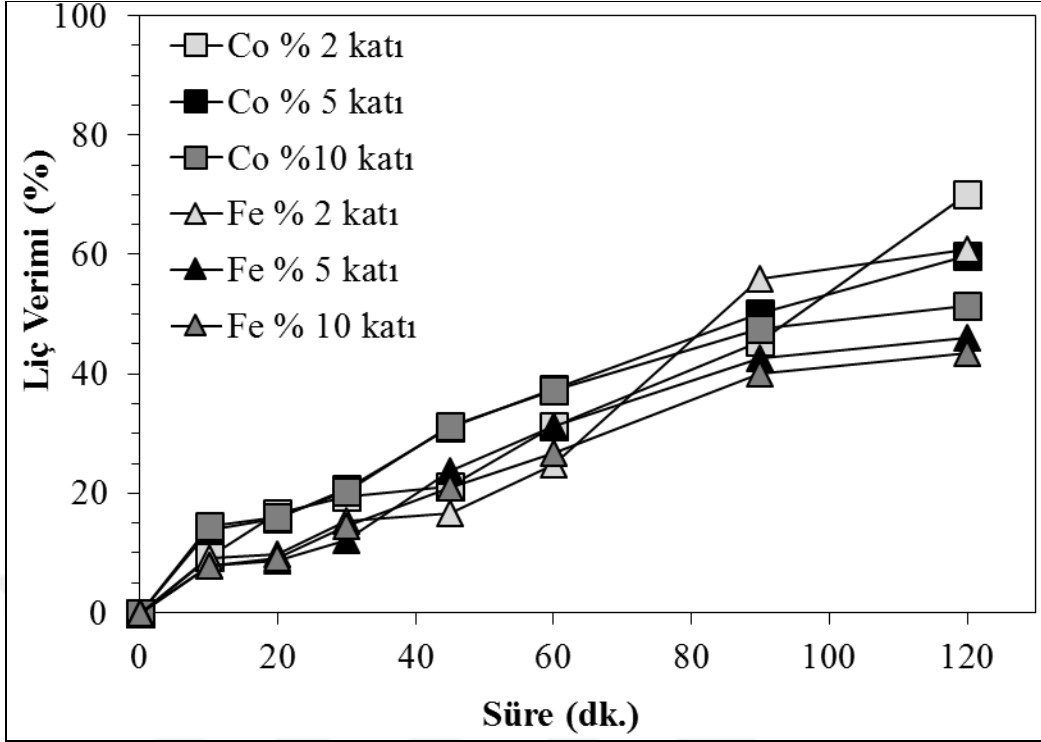
Şekil 34. Sülfürik asit + Nitrat liçi nitrat konsantrasyonu kobalt ve demir çözünme kinetiğine etkisi (1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, d<sub>80</sub>: 3 µm, katı/sıvı oranı % 2, 70°C)



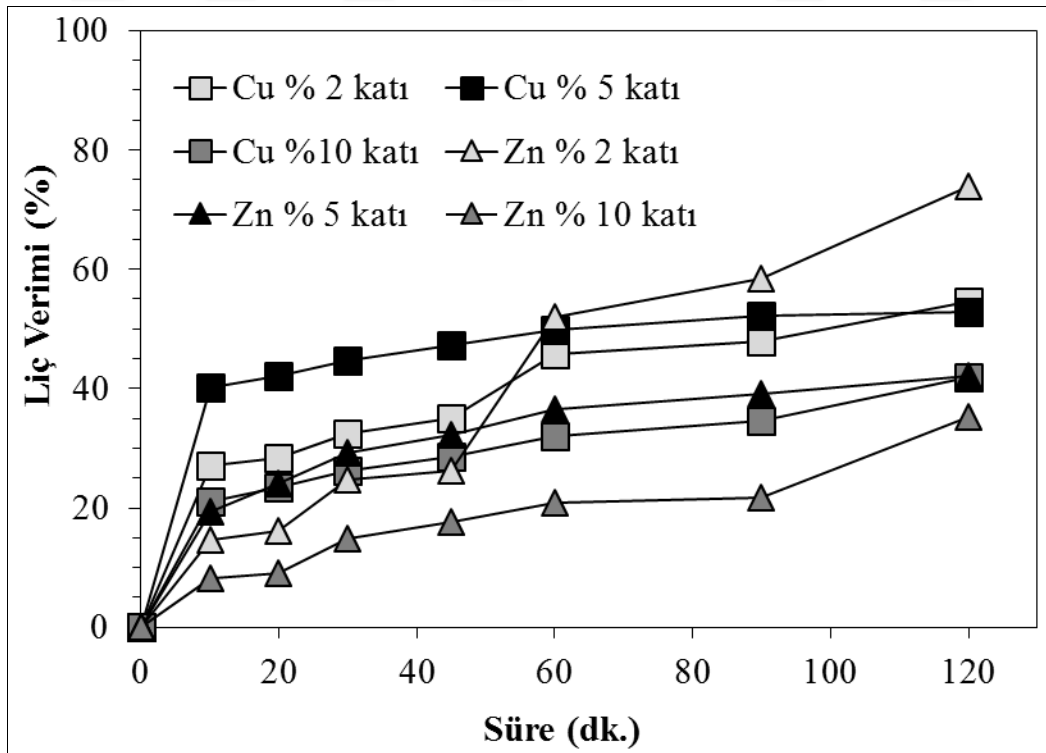
Şekil 35. Sülfürik asit + Nitrat liçi nitrat konsantrasyonu bakır ve çinko çözünme kinetiğine etkisi (1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, d<sub>80</sub>: 3 µm, katı oranı % 2, 70°C)

### 3.2.3.3. Katı Oranının Etkisi

Sülfürik asit + nitrat liçinde katı/sıvı oranının liç verimi üzerindeki etkisi de araştırılmıştır. Bu kapsamda farklı katı/sıvı oranları kullanılarak (%2, %5, %10) liç verimleri incelenmiştir. Co liç verimi, %2'lik katı/sıvı oranında %69,9, %5'lik katı/sıvı oranında %59,8, %10'luk katı/sıvı oranında %51,4 olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 36). Diğer metaller (Fe, Cu, Zn) içinde liç verimleri kobaltda olduğu gibi seyretmektedir.



Şekil 36. Sülfürik asit + Nitrat liçi katı oranı kobalt ve demir çözünme kinetiğine etkisi (1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1M NaNO<sub>3</sub>, d<sub>80</sub>: 64 µm, 50°C)



Şekil 37. Sülfürik asit + Nitrat liçi katı oranı bakır ve çinko çözünme kinetiğine etkisi (1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1M NaNO<sub>3</sub>, d<sub>80</sub>: 64 µm, 50°C)

### 3.2.4. İstatiksel Deney Tasarımı: Parametrelerin Etkileşimi

Nitrat liç testlerinde kullanılan parametreler (nitrat konsantrasyonu, ince öğütme, katı oranı) incelenmiş ve bu doğrultuda parametrelerin birbirleri ile olan etkileşimlerini belirleyebilmek için istatiksel deney tasarımı yapılmıştır. Kobaltın tasarım deney sonuçları Tablo 16'da verilmiştir. Küre pirit konsantresinin liç testlerinde Co çözünme kinetiği sonuçlarına göre varyans analizi (ANOVA) 90. dakika baz alınarak yapılmıştır.

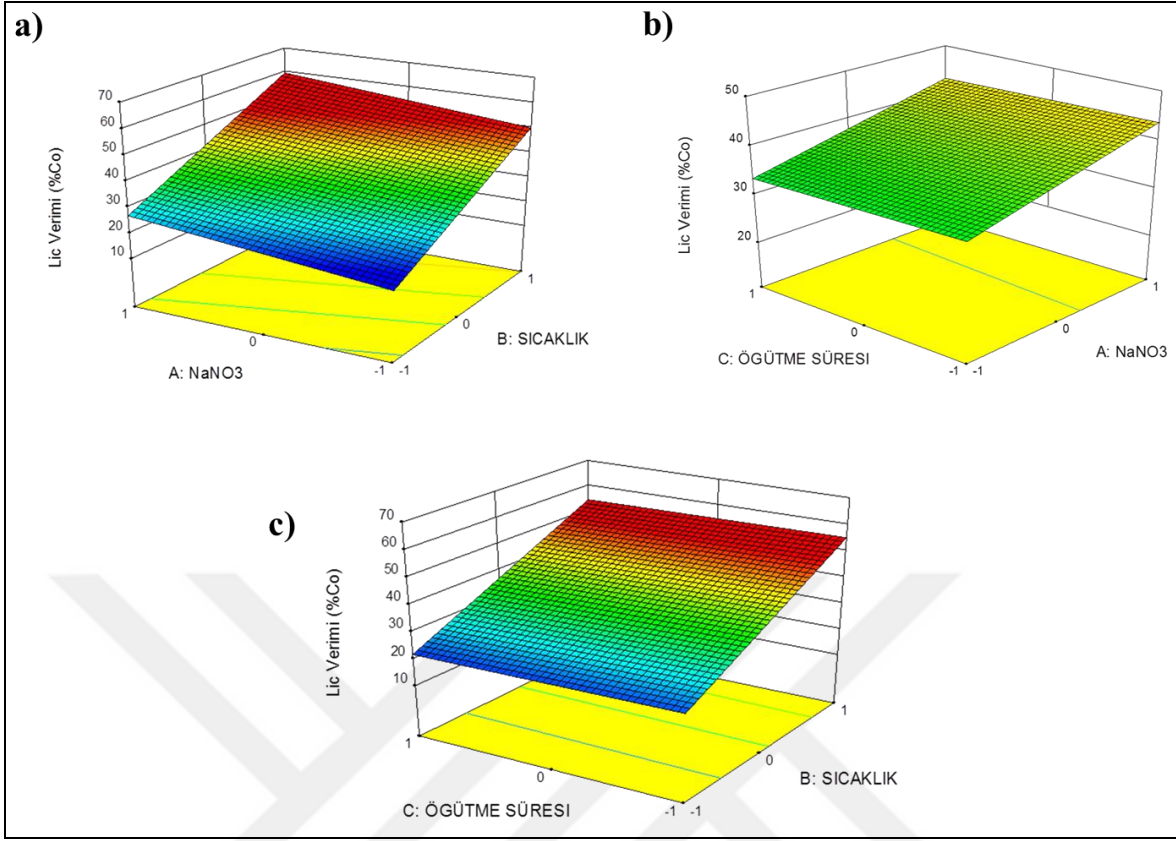
Tablo 16. Küre pirit konsantresinin liç testleri Co kazanımları

No	NaNO <sub>3</sub> (M)	Sıcaklık (°C)	Öğütme Süresi (dk.)	Co Kazanımı (%)					
				10 (dk.)	20 (dk.)	30 (dk.)	45 (dk.)	60 (dk.)	90 (dk.)
1	0,1	20	7,5	10,4	10,5	10,6	12	12	12,2
2	1	20	7,5	12,7	13,14	14,6	15,7	17,7	20,0
3	0,1	70	7,5	36,3	36,5	37,7	44,2	49,1	50,5
4	1	70	7,5	26,9	35,5	37,8	48,2	51,9	54,6
5	0,1	45	0	24,7	25,3	26,0	26,2	26,3	33,6
6	1	45	0	12,6	13,8	19,5	21,8	35,1	40,6
7	0,1	45	15	25,5	27,9	30,2	30,3	31,0	35,6
8	1	45	15	6,6	19,4	33,0	33,8	37,2	54,3
9	0,5	20	0	24,5	21,8	24,5	25,3	26,1	26,7
10	0,5	70	0	15,8	26,0	28,5	43,2	47,3	59,5
11	0,5	20	15	10,3	10,6	11,5	14,4	17,9	21,2
12	0,5	70	15	23,6	31,4	36	38,1	42,4	46,7
13-14-15	0,5	45	7,5	12,2	18,8	22,6	33,1	35,4	41,4

Tablo 17. Küre pirit konsantresinin liç testlerinde Co çözünme kinetiği sonuçlarına göre varyans analizi (ANOVA) tablosu

Kaynak	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Ortalama Kareler Toplamı	P Değeri
Model *	3	2293.978	764.6595	0.0002
A-NaNO <sub>3</sub>	1	176.3442	176.3442	0.0747
B-Sıcaklık	1	2116.402	2116.402	< 0.0001
C-Öğütme Süresi	1	1.23245	1.23245	0.8723
Hata	11	494.7626	44.97842	
Toplam	14	2788.741		

\* Liç Verimi (%Co)= 38.63 + 4.695 \* A + 16.265\* B-0.3925 \* C, (R<sup>2</sup>=%83)



Şekil 38. Parametrelerin kobalt liç verimine etkisi (%Co, 90.dk.) (a) NaNO<sub>3</sub> (A)-Sıcaklık (B), (b) Öğütme Süresi (C)-NaNO<sub>3</sub> (A), (c) Öğütme Süresi (C)-Sıcaklık(B)

Verilerin istatistiksel analizi Tablo 17’de görülmektedir. Matematiksel modelin regresyon katsayıları incelendiğinde, kobalt kazanımı üzerindeki en etkili parametrenin sıcaklık olduğu görülmektedir. ANOVA tablosu (Tablo 17), istatistiksel olarak sıcaklığın %99,9 güven seviyesinde ve sodyum nitratın (NaNO<sub>3</sub>) %90 güven seviyesinde anlamlı olduğunu göstermektedir. Öğütme süresinin ise istatistiksel olarak anlamı olmadığı belirlenmiştir.

Parametrelerin ikili etkilerini gösteren yüzey grafikleri Şekil 38’de sunulmuştur. Sodyum nitratın (Şekil 38a,b) ve sıcaklığın (Şekil 38a,c) kobalt kazanımı üzerindeki olumlu etkileri grafiklerinden açıkça görülmektedir. Sodyum nitratın olumlu etkisine örnek olarak 7 ve 8 no’lu deney sonuçları verilebilir. 0,1 M NaNO<sub>3</sub> konsantrasyonunda (Deney 7) kobalt liç verimi (90.dk.) %35,6 iken, NaNO<sub>3</sub> konsantrasyonu 1 M’a arttırıldığında (Deney 8) aynı sürede %54,3’ yükselmiştir (Tablo 16). Sıcaklığın olumlu etkisine örnek olarak, 20 °C’de %21,2 olan kobalt liç veriminin (Deney 11) 70 °C’de iki katına çıkarak %46,7’ye (Deney 12) ulaşması gösterilebilir. İstatistiksel analiz (Tablo 16) sonuçlarıyla



uyumlu olarak yüzey grafiklerinden de (Şekil 33b,c) öğütme süresinin kobalt kazanımına önemli bir etkisi olmadığı görülmektedir.



#### 4. SONUÇLAR

Bu tez kapsamında, Küre flotasyon tesisinde üretilen piritik atıklar kullanılarak farklı liç sistemleri ( $H_2SO_4-H_2O_2$ ,  $HCl-H_2O_2$ ,  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4-NaNO_3$ ) kullanılarak oksitleyici koşullar altında kobalt kazanımı araştırılmıştır. Yapılan deneylerde aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

1. Hidrojen peroksit varlığında gerçekleştirilen asit liçi testlerinde ( $H_2SO_4$  veya  $HCl$  ortamında) düşük kobalt kazanımları ( $\leq 22,1$  Co) elde edilmiştir.
2. Nitrik asitin etkili bir liç reaktifi olduğu belirlenmiştir. Nitrik asit ön liçi testlerinde kobaltın tamamı kazanılmıştır.
3. Kobalt ve demir çözünme verimleri arasında yüksek korelasyon ( $r=99,5$ ) gözlenmiştir. Bu da, kobaltın pirit ile birlikte bulunduğunu göstermiştir.
4. Yüksek kobalt kazanımı için piritin de bozundurulması, dolayısıyla nitrik asit gibi kuvvetli oksitleyici reaktiflerin kullanılması gerekir,
5. Nitrik asit liçinde asit konsantrasyonu ve sıcaklığın liç performansını olumlu etkilediği, ince öğütmenin ise liç kinetiğini hızlandırdığı bulunmuştur.
6. Oksitleyici olarak sodyum nitratın ( $NaNO_3$ ) kullanıldığı  $H_2SO_4-NaNO_3$  liçinde uygun koşullarda kobaltın tamamının kazanılabileceği görülmüştür.
7. Nitrat konsantrasyonu (0,1 M, 0,55 M, 1 M ), ince öğütme (0 dk., 7,5 dk., 15 dk.) ve sıcaklığın ( $20^\circ C$ ,  $45^\circ C$ ,  $70^\circ C$ ) kobalt kazanımı üzerine etkileri Box-Behnken istatistiksel deney tasarımı yöntemi kullanılarak detaylı olarak irdelenmiştir. İstatistiksel analiz sonuçlarına göre en önemli parametrelerin sırasıyla sıcaklık ve nitrat konsantrasyonu olduğu belirlenmiştir. İnce öğütmenin istatistiksel olarak anlamlı bir parametre olmadığı bulunmuştur.

## 5. ÖNERİLER

Bu çalışmada elde edilen bulgular, kobaltın pirit kristal yapısı içerisinde izomorf olarak bulunmasına bağlı olarak, piritik atıktan kabul edilebilir seviyede kobalt kazanımı için piritin de oksitlenmesi ve bunun içinde yüksek oksitleyici koşulların sağlanması veya etkinliği yüksek reaktiflerin ( $\text{HNO}_3/\text{NaNO}_3$  gibi) kullanılması gerektiğini göstermiştir (Canbazoğlu, 1985). Bunun dışında, piritik atıkların kavrulması düşünülebilir. Piritin kavrulması ile ortaya çıkan  $\text{SO}_2$  gazı sülfürik asit üretiminde ve küller de kobalt ve diğer metallerin kazanımı için kullanılabilir.



## 6. KAYNAKLAR

- Acarkan, A., Önal, G. ve Alpyıldız, S., 2008. Recovery of Cobalt and Copper from Pyrite Concentrate, 3069-3074.
- Akdağ, M., 2008. Investigation of Cobalt Solubilities from Pyrite Cinder in Sulphuric Acid Solution. IBSU Scientific Journal, 2,2137-142.
- Antonijević, M.M., Dimitrijević, M. ve Janković, Z., 1997. Leaching of pyrite with hydrogen peroxide in sulphuric acid. *Hydrometallurgy*, 46(1): 71-83.
- Aydın, O., 2012. Maden Kaynakları ve potansiyeli ile Kastamonu, Madencilik Türkiye Dergisi: 70-76.
- Aydın, O. ve Kılıç, C., 2012. Antik çağlardan günümüze kobalt. Madencilik Türkiye Dergisi: 70-75.
- Baştürkçü, H. ve Acarkan, N., 2015. Lateritik Nikel Cevherleri. *Madencilik Türkiye Dergisi*, 48, 76-82.
- Canbazoğlu, M., 2011, Çözelti Madenciliği Ders Notları, Sivas.
- Canterford, J.H., 1983. Pressure Leaching of Thackaringa Cobalt-bearing Pyrite, *Proc. Australas. Inst. Min. Metal*, 287, 35-37.
- Chapman and Hall, London. 1994. Electrochemical Aspects of Bioleaching of Mixed Sulphides. "Hydrometallurgy 94. 211–218.
- Crundwell, F.K., Moats, M.S., Ramachandran, V., Robinson, T. ve Davenport, W.G., 2011. Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals, 622.
- Cho, E., Chang, K. ve R. Rollins, R., 1983. A kinetic study of leaching of coal pyrite with nitric acid, *Metallurgical Transactions B*, 14B, 317.
- Çiftçi, H., Atik ve S., Gürbüz, F., 2015. Lateritik nikel cevherinin asidofilik bakteriler ile biyoliçi, *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Bilimleri Dergisi*, 546-552.
- Çokgör, O. ve Topkaya, Y.A., 1988. Extraction of cobalt and copper from Küre pyrite concentrate. *Minerals Engineering*, 1,3, 213-223.
- Çolak, S., Demir, Ü., Saraç, H. ve Ceyhun, İ., 1993. Pirit kalsinelerinin amonyak altında basınç liçingi. *Çevre Dergisi*, 8, 39-44.

- Deveci, H., Akcil ve A., Alp, I., 2004. Bioleaching of complex zinc sulphides using mesophilic and thermophilic bacteria: comparative importance of pH and iron. Hydrometallurgy 73, 293-303.
- Dinçer, H., Gock, E., Önal, G. ve Lips, R., 2002. The possibilities of copper, cobalt and gold production from old copper flotation stailings in lefke (Cyprus), IXth International Mineral Processing Symposium (IMPS), Cappadocia, Turkey, 166-167.
- Donaldson, J.D. 1986 Cobalt and cobalt compounds. In: Gerhartz, W., Yamamoto, Y.S., Campbell, EL, pfefferkom, R. & Rounsavile, J.F., eds, Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, beşinci baskı, Weinheim, VCH-Verlag, 281-313.
- Donaldson, J.D. ve Gaedcke, H., 1998. Cobalt. In: F. Habashi (Ed.), Handbook of Extractive Metallurgy. Wiley-VCH, New York, 923-951.
- Donald, A. Brobst ve Walden, P. Praft, 1973, United States Mineral.
- Dwivedy, K.K. Mathur ve A.K., 1995. Bioleaching, Hydrometallurgy 38. 99-109.
- Erust, C. ve Akcil, A., 2016. Copper and cobalt recovery from pyrite ashes of a sulphuric acid plant. Waste Management & Research: The Journal Of The International Solid Wastes and Public Cleansing Association, ISWA, 34, 6, 527-533.
- Evangelou, V.P., 1995. Pyrite Oxidation and Its Control. CRC Press, New York.
- Fisher, K.G., 2011. Cobalt processing developments, 6th Southern African Base Metals Conference, South Africa, 237-257.
- Habashi, F., 1999. Textbook of Hydrometallurgy. Metallurgie Extractive Quebec, 739.
- HSC Chemistry, 2011. HSC-Chemistry, Chemical Reaction and Equilibrium Software, Outotec Research Oy.
- Karaca, S., Akyürek, M. ve Bayrakçeken, S., 2003. The removal of pyritic sülfür from Aşkale lignite in aqueous suspension by nitric acid, Fuel Processing Technology 80, 1-8.
- Kadioğlu, Y.Y., Karaca, S. ve Bayrakçeken, S., 1995. Kinetics of pyrite oxidation in aqueous suspension by nitric acid. Fuel Processing Technology, 41, 3, 273-287.
- Kapusta, J.P.T., 2006. Cobalt production and markets: A brief overview. JOM, 58,10, 33-36.
- Morin, D., Spolaore, P., d'Hugues, P., Tezcan, A. ve Mafa, Ö., 2010. Pyrite bioleaching and slag neutralisation-two treatments in a single process for Recovering valuable metals from both Materials, 469-477.

- Panda, S., Akcil, A., Mishra, S. ve Erust, C., 2017. Synergistic effect of biogenic Fe<sup>3+</sup> coupled to S<sup>o</sup> oxidation on simultaneous bioleaching of Cu, Co, Zn and As from hazardous Pyrite Ash Waste, Journal of Hazardous Materials 325, 59-70.
- Planinsek, E ve Newkirk, J.B., 1979. Cobalt and coal alloys. In: Mark, H.E, Othmer, D.E, Overberger, C.G., Seaborg, G.r. & Grayson, M., eds, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical technology, üçüncü baskı, 6, New York, John Wiley & Sons, 481-494.
- Roskil Information Services Ltd. 1989. The Economies of Cobalt, 6th ed., London, 1-3,1-12, 19, 81-82, 120-130, 141-156, 202-212.
- Roberts, S., and Gunn, G., 2014. Critical Metals Handbook, Edited by Guss Gunn, birinci baskı, John Wiley & Sons, Ltd.
- Stanley, R.W., Monette, S. and Harris, B., 1984. Process for the selective dissolution of cobalt from cobaltite-pyrite concentrates. Google Patents.
- Shedd, K.B., 1988 Cobalt. In: Minerals Yearbook 1988, Washington De, Bureau of Mines, US Department of the Interior, 1-10.
- Supply and Demands, Cobalt Facts, 2014, Cobalt Development Institute.
- Studentsov, V.V., Davydov, G.I., Abishev, D.N. ve Balakirev, V.F., 1996. Investigation of the Process of Cobalt and Nickel Sulphation from Pyrite Concentrate and Nickel Matte. Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Kalgoorlie, Australia, 305-310.
- Taylor et all, 1982. United States Patent, 19, 4, 362, 704, Dec. 7.
- Tugrul, N., Derun, E.M., Piskin, M. ve Piskin, S., 2003. Evaluation Of Pyrite Ash Wastes Acid Production Industry, 8th International Conference on Environmental Science and Technology, Lemnos island, Greece, 918-925.
- Türkmen, Y., 2011. Sülfürlü Bakır Flotasyon Konsantrelerinden Hidrometalurjik Yöntemlerle Bakır Kazanımının Araştırılması, Doktora tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- USGS, 2007. Mineral Commodity Summaries - Cobalt, U.S. Geological Survey (USGS).
- USGS, 2016. Mineral Commodity Summaries - Cobalt, U.S. Geological Survey (USGS).
- USGS, 2017. Mineral Commodity Summaries - Cobalt, U.S. Geological Survey (USGS).
- Yaylali, B., Yazici, E., Celep, O. ve Deveci, H., 2016. Extraction of Cobalt from a Flotation Tailings in Different Mineral Acids Under Oxidative Conditions, 15'th International Mineral Processing Symposium (IMPS), 726-736.

- Yesil, M.M., Iplikcioglu, A.S. ve Topkaya, Y., 2015. Gördes nickel cobalt HPAL project in Turkey, May, Perth, Australia, 450-464.
- Yüksel, U., 2011. Kastamonu-Küre'den temin edilen bakır cüruflarının değerlendirilmesi, Doktora, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.
- Zarate-Gutiérrez, R., Lapidus, G.T. ve Morales, R.D., 2012. Aqueous oxidation of galena and nitric acid at moderate temperatures, Hydrometallurgy 115-116, 57-63.
- Ziyadanogullari, B., 2000. Recovery of Copper and Cobalt from Concentrate and Converter Slag. *Separation Science and Technology*, 35, 12, 1963-1971.
- Wang, S., 2006. Cobalt—Its recovery, recycling, and application. *JOM*, 58, 47-50.
- URL-1, <http://www.mta.gov.tr/v3.0/>, 24 Nisan 2017.
- URL-2, <http://www.lme.com/metals/minor-metals/cobalt/>, 12 Mayıs 2017.
- URL-3, Vulcan, T., Cobalt: More Than Just Blue, [www.HardAssetsInvestor.com](http://www.HardAssetsInvestor.com), Thursday, 09 October 2008.

## 7. EKLER

Ek Tablo 1. Asidik Peroksit Liç Testleri (Sülfürik Asit+Peroksit Liçi)

Liç dakikası	Sülfürik asit+peroksit liçi				Redoks potansiyeli (mV )
	Metal Kazanımı				
	% Co	%Fe	%Cu	%Zn	
0	0	0	0	0	510
30	2,17	0,77	21,04	11,03	540
60	4,17	2,15	25,20	13,96	580
90	4,50	2,92	27,07	16,15	580
120	13,68	4,51	28,27	16,96	732
150	14,79	5,40	30,27	18,71	660
180	15,47	7,23	31,91	19,88	663
210	16,37	8,56	33,21	21,07	670
240	17,32	9,52	34,50	22,17	550
270	18,13	10,28	35,84	23,50	620
300	18,81	12,03	37,57	25,45	553
330	19,77	12,97	39,06	26,34	572
360	22,13	13,50	45,82	27,94	645

Ek Tablo 2. Asidik Peroksit Liç Testleri (Hidroklorik Asit+Peroksit Liçi)

Liç dakikası	Hidroklorik asit+peroksit liçi				Redoks potansiyeli (mV)
	Metal kazanımı				
	%Co	%Fe	%Cu	% Zn	
0	0	0	0	0	520
30	2,23	1,05	23,71	30,13	610
60	3,20	1,66	26,05	35,48	648
90	4,37	2,31	28,48	40,29	637
120	5,38	2,94	29,81	42,49	683
150	6,43	3,68	31,14	45,41	650
180	7,06	4,23	32,42	47,87	658
210	8,33	5,02	34,26	51,12	663
240	9,17	5,15	35,68	53,23	586
270	10,02	6,62	36,97	55,73	653
300	10,86	6,75	38,33	58,44	550
330	11,69	7,66	39,70	61,31	580
360	12,27	8,55	45,74	65,97	610



Ek Tablo 3. Nitrik Asit Ön Liç Testleri

Nitrik asit ön liç testleri					
Liç dakikası	Metal kazanımı				Redoks potansiyeli (mV)
	%Co	%Fe	%Cu	% Zn	
0	0	0	0	0	802
30	43,27	40,64	44,22	48,36	780
60	45,30	46,11	48,80	57,85	763
90	56,07	56,68	51,95	60,72	800
120	66,47	59,92	55,25	64,59	795
150	72,31	63,49	60,15	68,88	820
180	76,40	66,56	64,65	73,59	824
210	80,16	74,65	69,67	78,38	831
240	83,58	84,11	75,07	84,51	870
270	87,76	88,83	79,08	89,10	868
300	93,48	93,05	86,17	93,14	880
330	96,56	96,46	91,46	96,61	904
360	100,00	100,00	100,00	100,00	916

Ek Tablo 4. Nitrik Asit Liç Testleri Asit Konsantrasyonu Etkisi

Nitrik asit liç testleri asit konsantrasyonu etkisi (0,5 M HNO <sub>3</sub> )					
Liç dakikası	Metal kazanımı				Redoks potansiyeli (mV)
	%Co	%Fe	%Cu	% Zn	
0	0	0	0	0	695
10	10,01	14,31	31,84	35,93	694
20	13,73	19,77	34,80	38,22	728
30	14,21	22,87	34,91	38,94	734
45	17,63	29,61	37,89	44,95	665
60	31,04	30,46	38,06	45,87	653
90	48,56	38,57	40,38	45,92	625
120	49,26	40,76	41,84	45,61	615

Ek Tablo 5. Nitrik Asit Liç Testleri Asit Konsantrasyonu Etkisi

Nitrik asit liç testleri asit konsantrasyonu etkisi (1 M HNO <sub>3</sub> )					
Liç dakikası	Metal kazanımı				Redoks potansiyeli (mV)
	%Co	%Fe	%Cu	% Zn	
0	0	0	0	0	720
10	35,21	22,96	9,95	9,58	730
20	41,24	27,21	13,03	9,93	676
30	41,27	34,80	14,58	10,42	680
45	48,14	39,83	14,71	10,96	730
60	51,13	44,33	16,43	11,26	721
90	53,15	46,28	17,22	11,61	712
120	55,16	61,41	26,58	12,37	694

Ek Tablo 6. Nitrik Asit Liç Testleri Asit İnce Öğütme Etkisi

Nitrik asit liç testleri ince öğütme etkisi (d <sub>80</sub> :64 µm)					
Liç dakikası	Metal kazanımı				Redoks potansiyeli (mV)
	%Co	%Fe	%Cu	% Zn	
0	0	0	0	0	695
10	10,01	14,31	31,84	35,93	694
20	13,73	19,77	34,80	38,22	728
30	14,21	22,87	34,91	38,94	734
45	17,63	29,61	37,89	44,95	665
60	31,04	30,46	38,06	45,87	653
90	48,56	38,57	40,38	45,92	625
120	49,26	40,76	41,84	45,61	615

Ek Tablo 7. Nitrik Asit Liç Testleri İnce Öğütme Etkisi

Nitrik asit liç testleri ince öğütme etkisi ( $d_{80}:3 \mu\text{m}$ )					
Liç dakikası	Metal kazanımı				Redoks potansiyeli (mV)
	%Co	%Fe	%Cu	% Zn	
0	0	0	0	0	638
10	39,96	39,73	63,90	72,43	570
20	43,23	42,75	63,95	72,73	547
30	43,31	43,73	65,22	74,16	536
45	43,54	44,15	70,58	74,16	525
60	44,08	44,19	70,59	76,07	516
90	45,88	44,20	71,73	78,66	501
120	46,96	44,96	75,90	89,15	485

Ek Tablo 8. Sülfürik Asit-Nitrat Liçi Testleri İnce Öğütme Etkisi

Nitrat testleri ince öğütme etkisi ( $d_{80}:64 \mu\text{m}$ , 0,5 M $\text{NaNO}_3$ )					
Liç dakikası	Metal kazanımı				Redoks potansiyeli (mV)
	%Co	%Fe	%Cu	% Zn	
0	0	0	0	0	310
10	19,38	14,92	15,92	38,33	320
20	21,19	25,58	19,30	49,28	350
30	39,01	27,75	37,56	49,62	285
45	40,64	29,25	39,72	56,01	315
60	40,98	33,99	41,95	57,12	319
90	54,77	47,65	42,59	60,32	284
120	57,68	58,85	44,03	67,54	317

Ek Tablo 9. Sülfürik Asit-Nitrat Liçi Testleri İnce Öğütme Etkisi

Liç dakikası	Nitrat testleri ince öğütme etkisi ( $d_{80}:64 \mu\text{m}$ , 2 M $\text{NaNO}_3$ )				Redoks potansiyeli (mV)
	Metal kazanımı				
	%Co	%Fe	%Cu	%Zn	
0	0	0	0	0	370
10	29,25	45,30	18,43	78,83	388
20	37,99	60,90	20,13	79,85	540
30	49,92	93,25	26,68	88,11	382
45	59,34	98,94	44,83	89,82	390
60	68,17	99,00	56,11	92,36	383
90	79,81	99,27	89,01	95,87	375
120	100,00	100,00	100,00	100,00	390

Ek Tablo 10. Sülfürik Asit-Nitrat Liçi Testleri İnce Öğütme Etkisi

Liç dakikası	Nitrat testleri ince öğütme etkisi ( $d_{80}:3 \mu\text{m}$ , 0,5 M $\text{NaNO}_3$ )				Redoks potansiyeli (mV)
	Metal kazanımı				
	%Co	%Fe	%Cu	%Zn	
0	0	0	0	0	245
10	37,95	32,30	22,67	21,48	258
20	48,76	34,93	43,76	22,44	266
30	49,54	38,91	38,16	22,66	257
45	50,21	43,28	20,15	23,11	272
60	51,35	49,05	24,72	23,81	283
90	54,51	49,34	31,84	24,48	259
120	57,59	55,31	42,83	24,99	270

Ek Tablo 11. Sülfürik Asit-Nitrat Liçi Testleri İnce Öğütme Etkisi

Liç dakikası	Nitrat testleri ince öğütme etkisi ( $d_{80}:3 \mu\text{m}$ , 2 M $\text{NaNO}_3$ )				Redoks potansiyeli (mV)
	Metal kazanımı				
	%Co	%Fe	%Cu	% Zn	
0	0	0	0	0	640
10	78,06	52,1	62,46	44,3	702
20	82,26	55,3	68,17	67,4	610
30	91,91	68,2	72,14	78,5	712
45	98,57	71,6	88,01	79,6	640
60	83,62	76,2	96,86	86,1	680
90	85,95	80,6	98,74	91,2	709
120	100,00	98,7	100,00	100,00	690

Ek Tablo 12. Sülfürik Asit-Nitrat Liçi Testleri Katı Oranı Etkisi

Liç dakikası	Nitrat testleri katı oranı etkisi (%2)				Redoks potansiyeli (mV)
	Metal kazanımı				
	%Co	%Fe	%Cu	% Zn	
0	0	0	0	0	645
10	9,27	9,14	27,21	14,75	685
20	16,61	9,77	28,50	16,26	710
30	19,46	15,24	32,37	24,83	705
45	21,10	16,69	34,97	26,25	693
60	31,14	24,86	45,78	51,92	682
90	45,44	55,90	47,90	58,36	678
120	70,00	60,92	54,65	73,85	663

Ek Tablo 13. Sülfürik Asit-Nitrat Liçi Testleri Katı Oranı Etkisi

Nitrat testleri katı oranı etkisi (%5)					
Liç dakikası	Metal kazanımı				Redoks potansiyeli (mV)
	%Co	%Fe	%Cu	% Zn	
0	0	0	0	0	670
10	13,81	7,92	40,10	19,38	703
20	15,84	8,73	42,04	24,19	698
30	20,69	12,16	44,74	29,26	695
45	31,02	23,76	47,22	32,21	689
60	37,41	31,32	49,79	36,45	685
90	50,15	42,53	52,19	39,04	703
120	59,88	46,03	52,77	42,02	661

Ek Tablo 14. Sülfürik Asit-Nitrat Liçi Testleri Katı Oranı Etkisi

Nitrat testleri katı oranı etkisi (%10)					
Liç dakikası	Metal kazanımı				Redoks potansiyeli (mV)
	%Co	%Fe	%Cu	% Zn	
0	0	0	0	0	625
10	14,59	7,74	21,12	8,27	645
20	15,93	9,16	23,47	9,12	723
30	20,25	14,57	26,21	14,82	720
45	31,20	20,99	28,57	17,61	687
60	37,19	26,62	32,06	20,95	680
90	47,54	40,06	34,70	21,75	667
120	51,47	43,39	41,89	35,24	664

Ek Tablo 15. İstatiksel Deney Tasarımı Fe Kazanımları

No	NaNO <sub>3</sub> (M)	Sıcaklık (°C)	Öğütme Süresi (dk.)	Fe Kazanımı (%)					
				10 (dk.)	20 (dk.)	30 (dk.)	45 (dk.)	60 (dk.)	90 (dk.)
1	0,1	20	7,5	6,4	6,5	9,4	8,1	8,5	9
2	1	20	7,5	11,2	11,2	12,4	14,5	21,1	24,1
3	0,1	70	7,5	36,1	41,2	46,5	47,6	54,1	55,8
4	1	70	7,5	22,1	31,7	34,6	34,9	45,1	59,6
5	0,1	45	0	13,5	14,5	16,5	16,6	20,4	21,0
6	1	45	0	7,2	9,2	10,1	12,8	21,8	31,3
7	0,1	45	15	15,1	15,3	19,5	21,8	22,1	25,9
8	1	45	15	7,6	16,1	23,6	35,4	40,1	41,6
9	0,5	20	0	11,6	10,3	12,7	15,7	16,1	17,3
10	0,5	70	0	9,7	12,1	28,6	29,1	31,4	41,2
11	0,5	20	15	5,0	9,0	11,9	13,3	19,8	24,7
12	0,5	70	15	21,6	25,8	30,5	33,5	34,9	46,2
13-14-15	0,5	45	7,5	7,5	16,1	19,3	30,6	37,6	52,7

Ek Tablo 16. İstatiksel Deney Tasarımı Cu Kazanımları

No	NaNO <sub>3</sub> (M)	Sıcaklık (°C)	Öğütme Süresi (dk.)	Cu Kazanımı (%)					
				10 (dk.)	20 (dk.)	30 (dk.)	45 (dk.)	60 (dk.)	90 (dk.)
1	0,1	20	7,5	17,0	17,0	17,0	22,5	23,3	22,9
2	1	20	7,5	22,1	22,8	23,7	25,6	25,5	27,3
3	0,1	70	7,5	26,2	39,8	41,6	42,7	42	45,6
4	1	70	7,5	12,1	21,4	22,5	21,5	23,2	25,7
5	0,1	45	0	53,2	58,6	57,5	58,4	57,7	60,8
6	1	45	0	30,4	32,4	34,2	34,3	34,7	40,1
7	0,1	45	15	72,5	86,6	88,9	89,7	89,7	90,4
8	1	45	15	80,6	82,2	82,3	83,9	84,1	91,5
9	0,5	20	0	45,2	51,9	53,1	54,2	54,6	58,8
10	0,5	70	0	34,5	34,5	37,3	37,6	40,9	41,7
11	0,5	20	15	54,7	60,9	63,3	73,9	84,5	87,2
12	0,5	70	15	76,4	77,6	83,4	83,5	85,1	85,8
13-14-15	0,5	45	7,5	15,9	26,3	30,0	32,9	34,5	41,7

Ek Tablo 17. İstatiksel Deney Tasarımı Zn Kazanımları

No	NaNO <sub>3</sub> (M)	Sıcaklık (°C)	Öğütme Süresi (dk.)	Zn Kazanımı (%)					
				10 (dk.)	20 (dk.)	30 (dk.)	45 (dk.)	60 (dk.)	90 (dk.)
1	0,1	20	7,5	18,9	19,4	19,8	22,0	21,5	22,1
2	1	20	7,5	16,3	20,3	24,8	26,4	28,4	41,9
3	0,1	70	7,5	22,3	22,3	22,7	23,0	23,9	24,9
4	1	70	7,5	50,0	54,6	55,9	59,2	60,0	60,8
5	0,1	45	0	30,1	33,1	33,2	35,7	37,6	39
6	1	45	0	27,0	28,9	32,5	37,7	40,0	40,2
7	0,1	45	15	52,7	53,7	55,9	58,4	64,7	64,9
8	1	45	15	26,1	26,4	33,7	34,2	36,6	38,5
9	0,5	20	0	19	25,9	27,9	29,2	30,8	33,6
10	0,5	70	0	65,3	73,2	80,3	80,9	82,3	83,1
11	0,5	20	15	30,9	35,7	36,0	44,6	46,4	49,4
12	0,5	70	15	25,9	27,8	28,8	29,3	29,4	30,3
13-14-15	0,5	45	7,5	24,7	30,5	30,5	36,2	36,7	41,9

Liç Verim Hesabı

Ürünler	Ağırlık (1)	Tenör (2)	İçerik (3) (1)*(2)	% Verim (4) Σ(3)
<b>Konsantre</b>	C	c	Cc	Cc/Ff*100
<b>Atık</b>	T	t	Tt	Tt/Ff*100
<b>Besleme Malı</b>	F	f	Ff	100

F = Besleme malı ağırlığı (g, kg, ton,...)

C = Konsantre ağırlığı (g, kg, ton,...)

T = Atık (g, kg, ton,...)

f = Besleme malı tenörü (% , ppm,...)

c = Konsantre tenörü (% , ppm,...)

t = Atık tenörü (% , ppm,...)

Giren Malzeme = Çıkan malzeme

F = C+T

Ff = Cc+Tt



## ÖZGEÇMİŞ

Banu YAYLALI, 1985 yılında Erzurum'da doğdu. 2005-2009 yılları arasında Cumhuriyet Üniversitesi Maden Mühendisliği bölümünü tamamladı. 2013 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Maden Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladı. Atatürk Üniversitesi Oltu Yer Bilimleri Fakültesi'nde 2013 yılından itibaren araştırma görevlisi olarak görev yapmaktadır. Tamamlanan ve süren dahil olmak üzere 1 adet TÜBİTAK ve 4 adet Bilimsel Araştırma Projesi'nde (Atatürk Üniversitesi, B.A.P) bursiyer/araştırmacı olarak görev almıştır.

