



Orijinal Araştırma / Original Research

BOX-BEHNKEN DENEY TASARIMI İLE MİKRODALGA ENERJİLİ ISITMANIN YÜKSEK SÜLFÜRLÜ ALTIN FLOTASYON KONSANTRESİNE ETKİLERİ: OPTİMİZASYON VE MODELLEME

BOX-BEHNKEN EXPERIMENTAL DESIGN FOR THE EFFECT OF MICROWAVE HEATING ON HIGH SULPHIDIC GOLD FLOTATION CONCENTRATE: OPTIMIZATION AND MODELLING

Birgül Benli^{a,*}, Atacan Adem^{a,**}

^a İstanbul Teknik Üniversitesi, Cevher Hazırlama Mühendisliği Bölümü, İstanbul, TÜRKİYE

Geliş Tarihi / Received : 31 Temmuz / July 2019
Kabul Tarihi / Accepted : 11 Şubat / February 2020

Anahtar Sözcükler:
Mikrodalga ısıtma,
Refrakter altın,
Sülfür,
Box-Behnken tasarımı,
Optimizasyon.

Keywords:
Microwave heating,
Refractory gold,
Sulphur,
Box-Behnken Design,
Optimization.

ÖZ

Bu çalışmada, mikrodalga enerjili ısıtmanın, refrakter özelliği gösteren düşük tenörlü altın konsantresine olan etkileri, Box-Behnken deney tasarımı yardımıyla kızdırma kaybı üzerinden modellenerek incelenmektedir. Mikrodalga enerji uygulandığında, ısıtma veya bölgesel kavurma prosesinin etkili parametreleri olarak güç (Watt), süre (dakika) ve kütle (g) bağımsız değişkenleri seçilerek 3 değişkenli Box-Behnken üzerinden 15 adet deney olarak tasarlanmış, bağımlı değişken için model eşitlikleri geliştirilmiştir. Ardından, Minitab programı yardımıyla, yanıt yüzey yöntemine göre etkili parametrelerin optimizasyonu incelenmiştir. Optimizasyon çalışmalarında kullanılan cevher, ülkemizin batı kesimi, Ege bölgesinden temin edilmiş, önceki çalışmalarımız sırasında Denver hücrelerinde flotasyonla nihai 4 ppm Au ve %21 kükürt içeriğine ulaştırılmıştır. Deneysel çalışmalar sonunda hesaplanan optimizasyon değerlendirmelerine göre 3 g miktardaki numunenin, 30 dakika süresince 680 W'lık mikrodalga enerjisinin aktarımının yeterli olduğu bulunmuştur.

ABSTRACT

In this study, the effects of microwave heating on sulphidic refractory gold concentrate were investigated. When microwave energy is applied, the power (Watt), time (minute) and mass (g) independent variables, which are the effective parameters of the heating or roasting process, are designed as 3 variable Box-Behnken and model equations are developed for dependent variable. Gold ore used in the optimization studies is the flotation concentrate which has been reached to 4 ppm Au and 21% sulphur content in our previous Denver flotation studies obtained from the western part of Turkey, Aegean region. Minitab program was used to analyse optimization values, it was found that the transfer of 680 W microwave energy on the sample in 3 g amount was sufficient during 30 minutes.

* Sorumlu yazar / Corresponding author: benli@itu.edu.tr • <https://orcid.org/0000-0001-7386-5003>

** atacanadem@gmail.com • <https://orcid.org/0000-0002-8870-5333>

GİRİŞ

Minerallerin konvansiyonel ısı işleme, yüksek enerji tüketen bir süreç olup, günümüzde ülkelere göre değişmekle birlikte çoğu ülke için ekonomik değildir. Bu yüzden, araştırmacılar son yıllarda enerji kullanımı yönünde daha verimli alternatif süreçler aramaya devam etmektedirler. Çözüm süreçlerinden biri de mikrodalga enerjisini kullanan uygulamalardır. Mikrodalga tabanlı teknolojilerle, telekomünikasyondan, gıda işleme, tıbbi atıkların iyileştirilmesi, çevre koruma, kimya mühendisliği, malzeme hazırlama ve mineral işleme gibi alanlarda geleneksel ısıtmayı kullanan tekniklere kıyasla %10-20 oranında randımanı yükselterek, daha verimli sonuçlar alınmaktadır. Bu oran özellikle kömür kurutmada, %30'un üzerine çıkmaktadır (Benli ve Adem, 2019).

Mikrodalga enerjisi, numune içindeki dielektrik sabiti yüksek polar molekülleri harekete geçirerek, moleküllerin titreşmesine yol açar. Suyun yüksek dielektrik sabitine sahip, polar bir molekül olması, sulu işlemlerin yüksek hızla uygulanmasını sağlar. Benzer durum, nemli numuneler için de söz konusudur. Kinetik teori ile açıklanan moleküler hareketlilik, sistemde kinetik enerjinin artmasına, Enerjinin Korunumu ilkesi olarak bilinen Termodinamiği 1. Kanunu göre ortaya çıkan enerji sistemde sıcaklık artışına yol açarak ısı enerjisine dönüşür. Bu nedenle, mikrodalga enerjisinin radyasyonla olan ısı iletim mekanizması sayesinde numunenin derinlerinden başlayarak etki gösterir; böylece, elektromagnetik spektrumu 300 MHz ile 300 GHz aralığında frekansa sahip radyasyonu kullanarak, iletim (kondüksiyon), taşınım (konveksiyon) ve ışınım (radyasyon) yöntemlerini kullanan klasik konvansiyonel ısıtmadan ayrılır. Mikrodalga etkisi altında kalan bir malzeme geçirimsiz, iletken ya da soğurma özelliğine sahiptir. Isınma sadece mikrodalgayı soğurma yani absorbe edebilen numunelerde görülür. Refrakter cevherler çok farklı mineralleri bünyesinde bulunduran yapılardan meydana geldiğinden bölgesel ısınma gösterirler. Buna yol açan elektromanyetik dalga hızının

değişmesidir. Bilindiği üzere, elektromanyetik dalga hızı ölçülebilen bir sabittir. Dielektrik sabiti (ϵ) yada elektrik geçirgenliği (permittivity) olarak bilinir. Çizelge 1'de çalışma konusu olan refrakter cevherlerde bulunabilecek minerallerin dielektrik sabitleri verilmektedir.

Cevher hazırlama alanında ise 1960'lardan sonra mikrodalga kullanılmaya başlanmış, teknoloji yeni olmasa da ticarileşme süreci oldukça zaman almıştır. Günümüzde ise endüstriyel ölçekte mikrodalga fırınların ticari ulaşılabilir olması, sadece kurutma işlemlerinde değil, kükürt giderimi gibi prosesler de yer bulmasının yolunu açmıştır. Mikrodalga enerji; ısıtma, kurutma, liç işleme, kavurma, ergitme, oksitli minerallerin karbotermik redüksiyonu, seramik malzemelerin sentezi, kurutma ve sinterleme gibi işlemlerin uygulanmasında kullanılabilir.

Mikrodalga uygulamanın belki de en önemli özelliklerinden biri proses süresindeki ciddi düşüştür. Benli ve İpekoğlu (1995, a ve b) asidik liç işlemindeki etkinliğini, 4,5 saatlik liç süresinin 14,5 dakika'ya düştüğünü, liç katısında gözenek artırımı gibi yapısal değişmelerin olduğunu SEM (Elektron Mikroskobu) görüntüleri üzerinden takip ederek ortaya koymuşlardır. Mikrodalga enerjisini kullanan uygulama örnekleri arasında; susuz boraks üretimi (Kocakusak vd., 1995), kolemanitin ufalanma ve flotasyon etkinliği (Demir vd., 2017), ilmenitin öğütülmesi (Guo vd., 2011), pirit, kalkopirit, galena ve sfalerit magnetik ayırma ve flotasyon verimliliğinin artırılması (Can ve Bayraktar, 2007), nikel-demir laterit cevheri ve alüminyum sanayi atığına mikrodalga uygulanması (Samouhos vd., 2016), altın cevheri öğütme ve siyanürizasyona etkisi (Cemaliye ve Bayat, 2018), piritin manyetik özelliklerinin artırılması (Uslu ve Atalay 2003), piritik sert kayaçların mikrodalga kaynaklı kırılması (Lu vd., 2019), mikrodalga destekli delme makinası (Hassani ve Nekoovaght, 2011), mikro işleme teknolojisi kullanılarak bakır işleme tesislerinin enerji tüketimini % 20 azaltan RioTinto-Microhammer (Moore, 2018) sayılabilir.

Çizelge 1. Refrakter altın cevheri bünyesinde rastlanabilecek mineraller ve dielektrik sabitleri

Mineral	ϵ	Mineral	ϵ
Arsenopirit	> 81	Muskovit	10
Biotit	9.28	Olivin	6,77
Kalsit	6.36	Pirit	33,7-81
Kalkopirit	> 81	Kuvars	6,83
Bakır	> 81	Sülfür	3,62
Dolomit	8.45	Serpentin	11,48
İlmenit	33,7-81	Talk	9,41
Manyetit	33,7-81	Wollastonit	6,17

Refrakter altın cevherlerine uygulanan mikrodalgada ısıtma işleminin sülfür minerallerini efektif bir şekilde okside edip siyanürleme işlemindeki altın kazanımını arttırmasının yanı sıra otoklav, fırın ya da biyooksidasyon gibi işlemlere oranla işletme masraflarını düşürdüğü ispatlanmıştır (Su vd., 2011). Ma vd., (2010) altın konsantresinden kükürt ve arsenik uzaklaştırmada, Amankwah ve Piekles (2005) karbonlu sülfür içeren altın konsantresinde siyanür liçi verimini arttırmada mikrodalga enerjisini kullanmışlardır. Choi vd., 2017 çalışmasında ise mikrodalga ön işleminin altın konsantresine uygulanmasının numunenin sıcaklığını 950°C dereceye kadar yükseltmiş, taramalı elektron mikroskopu ve enerji dağılım spektrometresi (SEM-EDS) ile mikro çatlakların gelişimi ve mineral yüzeyindeki kükürtün azaldığı, XRD ile pirit mineral fazın hematit ya da pirotite kaydığı gösterilmiştir. İşlem görmeyen konsantre de altın %80 verimle geri kazanılırken, işlem gören numunede altının tamamının geri kazanılabileceği belirlenmesi mikrodalga ön işlemin önemini gösteren önemli çalışmalardan biridir.

Bu çalışmada, sülfürlü refrakter karakterdeki altın cevherine uygulanan mikrodalga enerji Box-Behnken deney tasarımı ve optimizasyonundan yararlanarak sülfür içeriği yüksek bir konsantrenin üzerine mikrodalga enerjisinin aktarımı sonrası cevherde meydana gelen değişimlerin kızdırma kaybı değerleri üzerinden modellenerek, optimum proses parametreleri ortaya konmuştur.

1. MALZEME VE YÖNTEM

1.1. Malzeme

Çalışma kapsamında, Ege bölgesinden (Türkiye) temin edilen, piritik sülfür içerikli refrakter karakterde altın cevheri kullanılmıştır. Temsili cevher numunesinin ve deneyler sonucu elde edilen ürünlerin mineralojik ve kimyasal analizinde İTÜ/JAL Jeokimya Araştırmaları laboratuvarı; SEM görüntüleri İstanbul Teknik Üniversitesi Prof. Dr. Dinçer Topaçık Ulusal Membran Teknolojileri Uygulama ve Araştırma Merkezi (MEM-TEK), XRD analizleri ise Prof. Dr. Adnan Tekin Malzeme Bilimleri ve Üretim Teknolojileri Uygulama Araştırma Merkezi Laboratuvarında uluslararası standartlar göz önünde bulundurularak yapılmıştır.

Ocaktan alındığında tane boyutu -150 mm olan numuneler laboratuvar tipi, tek istinat kollu çeneli kırıcı ve konik kırıcı yardımıyla iki kademe kırılmış, ardından merdaneli kırıcı ile malzemenin tamamı -2 mm altına indirilmiştir. Boyut küçültme sonunda harmanlanan ve polietilen torbalarda saklanan numuneler, bilezikli değirmende 30 saniye süre öğütülerek tamamı 106 µm altına indirilmiştir. Mikrodalga enerjisinin cevher üzerindeki etkisini incelemek amacıyla iki kademeli kaba flotasyonla sülfür içeriği artırılarak flotasyon konsantresi hazırlanmıştır. Laboratuvar tipi Denver D12 flotasyon cihazında ve 1,2 L hacmindeki selüllerde, 4,34 ppm altın ve %21 kükürt içeriğine ulaşan konsantre deneylerde kullanılmak üzere ayrılmıştır. Çizelge 2'de kimyasal analiz sonuçları verilmektedir.

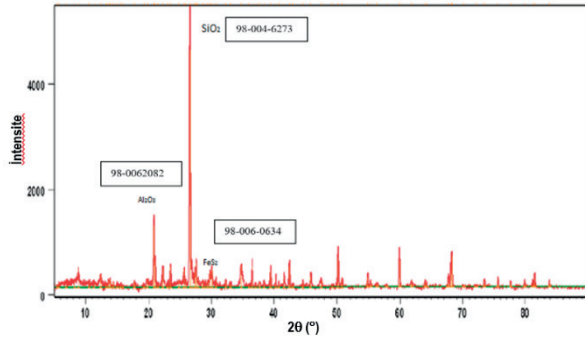
Çizelge 2. Deneylerde kullanılan Ege bölgesi refrakter altın cevherinin kimyasal analiz sonuçları (ppm)

Au	Ag	As	Ba	Cd	Co	Cr	Fe
4,3	2,6	527	160	68,8	90	262	196157
Mn	Ni	P	Pb	Sr	V	Zn	S, %
105,6	110,5	605,8	25245	179	106	11615	21

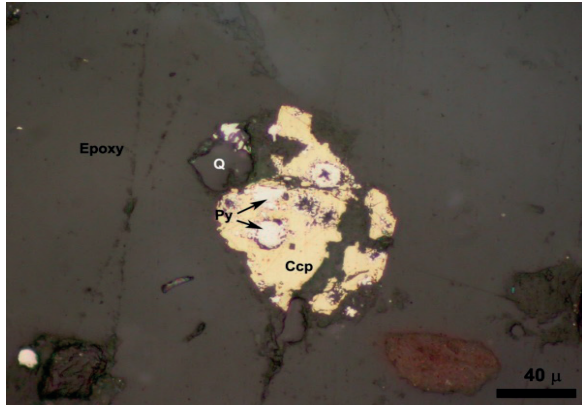
ALS Minerals (İzmir) laboratuvarlarında yapılan küpelyasyon deneyleri sonunda, numunenin 1,37 ppm altın ve 2,6 ppm gümüş içerdiği görülmektedir. Analiz sonuçlarına göre orjinal numunenin kükürt içeriği %3,47' dir. Numunenin

ısıtma mekanizmasını açıklayabilmek için, termal gravimetrik (TG) analizden yararlanılmıştır. Numunelerin TG analizi, Universal V4. 5A cihazı ile 850°C sıcaklığına kadar 10°C/dakika ısıtma hızında gerçekleştirilerek, numuneye ait oluşan bozunma tepkimeleri ve bu tepkimelerin olduğu sıcaklık bölgeleri ortaya koyulmuştur.

Şekil 1'de numunenin X- ray difraksiyon paterni ve Şekil 2'de ise hazırlanan parlak kesitin mikroskop görüntüsü görülmektedir.



Şekil 1. Refrakter altın numunesinin XRD difraksiyonu paterni

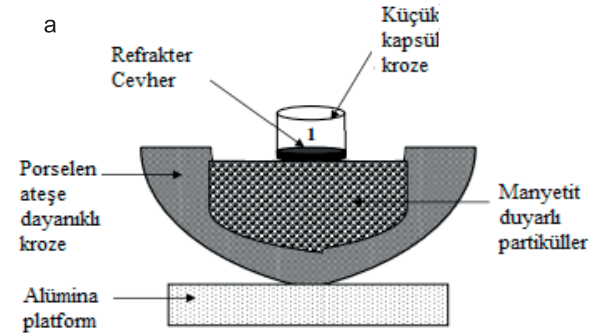


Şekil 2. Cevher bünyesindeki kuvars (Q) ve sülfürlü mineraller, pirit (Py) ve kalkopirit (Ccp)

1.2. Deneysel Yöntem

Mikrodalga enerjili kavurma deneyleri, 2, 4 ve 6 gramlık numuneler tartılarak küçük ısıya dayanıklı seramik kroze içerisine konulan numuneler, içleri 140 gram manyetit ile doldurulan daha büyük seramik krezeler içine gömülmüştür (Şekil 3). Daha sonra hazırlanan bu malzemeler

MD554 model Intellowave (Arçelik, Türkiye) 2450 MHz çalışma frekansına sahip mutfak tipi mikrodalga fırının içine konuldu. Mikrodalga fırının gücü 360W, 680W ve 1000W olarak ayarlanarak deneyler yapıldı. Her 5 dakika da bir numunelerden ve manyetitten 400°C yüksek sıcaklığı gösterebilen termometre ile sıcaklık ölçümü alındı. Fırın içerisinde kalması gerektiği süreyi dolduran numuneler çıkartılıp soğuması için bekletildi ve her biri tartıldı. Tüm mikrodalga işlem görmüş numunelerin S içerikleri Elemental Analiz (PC kontrollü ELTRA CS580) cihazında yapıldı.



Şekil 3. Deneylerde kullanılan (a) deney düzeneği ve (b) mikrodalga fırın

1.3. Deneysel Tasarım

Bu çalışmada, yanıt yüzey yöntemine göre tasarlanmış, Çizelge 3'de gösterilen 3-faktörlü Box-Behnken deney tasarımı uygulanmıştır. Mikrodalga enerjisi uygulamaları için etkili bağımsız parametreler, güç (X_1 , Watt), süre (X_2 , dakika) ve kütle (X_3 , g), karşılık bağımlı parametre

numunenin kızdırma kaybı (Y, %) olarak belirlenmiştir. İncelenen bağımsız değişkenlerin kullanım aralığı ve seviyeleri Çizelge 3'de listelenmiştir.

Çizelge 3. Mikrodalga deneylerinde seçilen bağımsız değişkenlerin incelenen etkinlik aralığı

Faktör	Birim	Kod	Düşük	Orta	Yüksek
			-1	0	1
Miktar	g	X ₁	2	4	6
Zaman	dak	X ₂	20	40	60
Güç	W	X ₃	360	680	1000

Box-Behnken tasarımında her bir faktör üç düzeye (k) sahiptir ve deney tasarımının yapılabilmesi için öncelikle gereken deney tekrarı minimum olacak şekilde ve deneysel hataların da istatistiksel analizini yapmak üzere tekrar deneylerini oluşturan merkezi noktaları (n_c) 3 alarak, Eşitlik 1' e göre hesaplanarak, gerekli deney sayısı 15 olarak belirlenmiştir.

$$N = 2 [k (k - 1)] + n_c = 2[3(2)]+3 = 15 \quad (1)$$

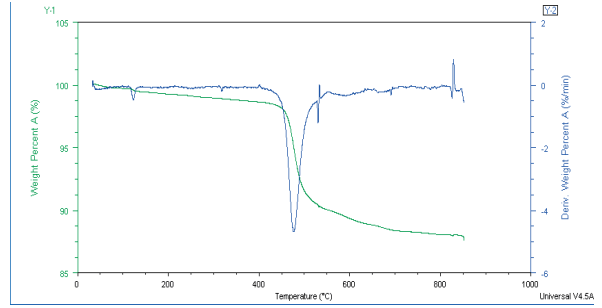
Bağımlı değişken olan kızdırma kaybı yüzdesine göre proses parametrelerinin optimizasyonunu açıklamak için yanıt değerlerine ikinci dereceden aşağıdaki polinom model olan Eşitlik 2 önerilmiştir.

$$Y = \beta_0 + \beta_1 \cdot X_1 + \beta_2 \cdot X_2 + \beta_3 \cdot X_3 + \beta_4 \cdot X_1^2 + \beta_5 \cdot X_2^2 + \beta_6 \cdot X_3^2 + \beta_7 \cdot X_1 \cdot X_2 + \beta_8 \cdot X_1 \cdot X_3 + \beta_9 \cdot X_2 \cdot X_3 + \varepsilon \quad (2)$$

Burada, Y: yanıt, X_i: kodlanmış bağımsız değişkenler, β₀: regresyon sabiti, β_i: lineer katsayılar (i=1, 2, 3), β_j: kuadratik sayı katsayıları (j=4, 5, 6), β_k: ikili etkileşim katsayıları (k=7, 8, 9) ve ε ise hata terimini göstermektedir. Ayrıca bağımlı değişkenler üzerinden iki boyutlu izohips grafikleri ve üç boyutlu yanıt yüzey grafikleri çizilerek yorumlanmıştır. Modelleme ve analiz çalışmalarında Minitab 16.0 programı kullanılmıştır.

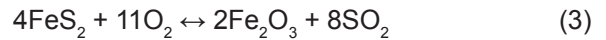
2. DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRME

Mikrodalga ısıtma uygulandığında, numunede meydana gelen yapısal değişimleri, ısı uygulaması sırasında uzaklaşan bünye suyunun miktarı, yapısal bozunma sıcaklığı gibi mekanizmaların tesbiti için TG analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4 deneylerde kullanılan flotasyon konsantresine ait termal analiz eğrisini göstermektedir.



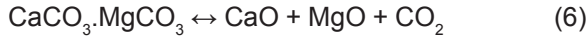
Şekil 4. Sülfürlü altın flotasyon konsantresinin TGA eğrisi

Şekil 4'e göre, 100°C öncesinde az miktarda suyun yapıdan uzaklaşmakta, asıl ağırlık kaybı 450-700°C aralığında meydana gelmektedir. Bu sıcaklık aralığında %10,2'lık ağırlık kaybı, toplam ağırlık kaybının %87,8'ine karşılık gelmektedir. Cevherin yüksek kükürt içeriğine bağlı olarak hematit ve kükürt dioksit oksidasyonuna bağlı olabilecek kütle kaybı (Eşitlik 3) reaksiyon uyarınca gerçekleşecektir.

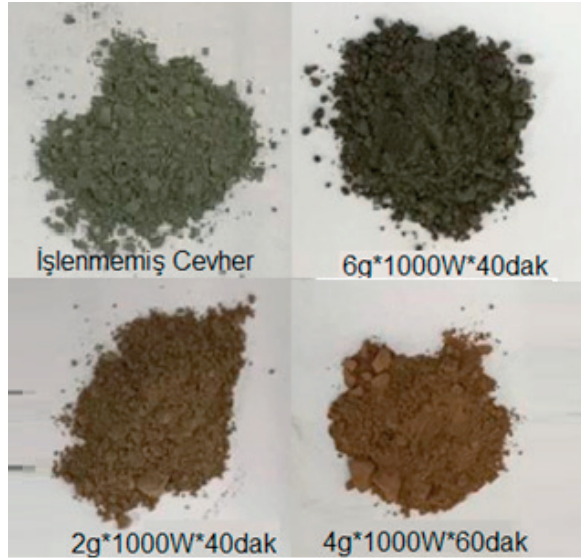


Ayrıca, 530-630°C sıcaklıkları arasındaki pik cevherin organik karbon içeriğine ve %1,5 ağırlık kaybı karbonun bu sıcaklık aralığındaki oksitlenmesi, 690-775°C aralığında dolomitin bozunması %0,3 ağırlık kaybına 775-830°C aralığında kalsitin bozunması %0,5 ağırlık kaybına Eşitlik 4- 6 reaksiyonları uyarınca neden olur.





Box-Behnken deney tasarımına göre mikrodalga uygulamalı deneyler yapılmış, ısıtma sonrası numunelerin piridik demir oksidasyonu sonrası, renk değiştirerek Şekil 5'deki kırmızı renk aldığı görülmektedir. Söz konusu tasarıma göre 3 adedi orta noktada olmak üzere her bir mikrodalga ısıtmalı kavurma deneyi için toplam 15 adet deney yapılmıştır. Deney tasarımı ve deneyler sonunda elde edilen konsantrasyon ağırlığı ve kızdırma kaybı oranları Çizelge 4'de verilmektedir. Deneylerde en düşük ve en yüksek kızdırma kayıpları sırasıyla %1,7 ile %15,1 olarak bulunmuştur.



Şekil 5. Altın numunesinin 1000 W'lık mikrodalga enerjisi aktarımı sırasında gözlenen renk değişimi

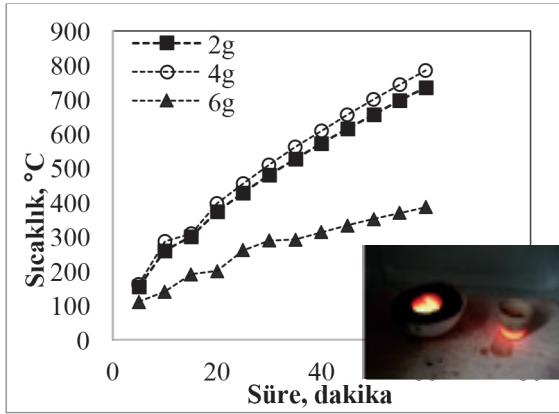
Manyetit ve cevher içindeki noktasal dielektrik sabiti yüksek yan minerallerin mikrodalga soğurumu neticesinde oluşan "hot spot" sıcak noktalardan cevhere ısı transferi meydana gelmektedir. Böylece mikrodalga ısıtma çoklu bölgelerden çok daha hızlı ısınabilme avantajına sahiptir. Klasik konvansiyonel ısıtmadaki gibi ısı transferi mekanizmaları olan taşınım (konveksiyon), iletim (kondüksiyon) ve radyasyon (yayıma) neticesinde ısı aktarımı söz konusu sıcak noktalardan nispeten soğuk cevhere

doğru yayılacaktır. Şekil 6'da 1000W mikrodalga gücü altında cevherin sıcaklığındaki değişim ile ölçüm sonunda fırından çıkarılan manyetit ve kroze görülmektedir. 2g ve 4 g numunelerin 1 saat sonundaki sıcaklığı 800°C'ye ulaşırken, 6g örnek ise 400°C ile ölçülen sıcaklığı cevherin ısınmasında ısı transfer mekanizmalarından kondüksiyon (iletim)'in etkisini göstermektedir.

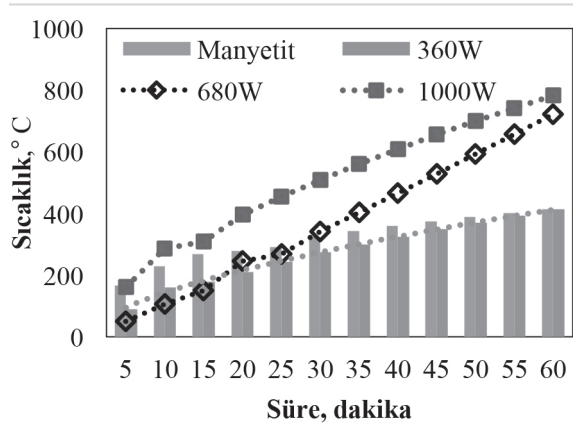
Çizelge 4. Minitab programı ile 3-faktörlü Box-Behnken deney tasarımı ve cevap değerleri

Deney No	Bağımsız değişkenler						Bağımlı değişkenler	
	Kodlanmış değerler			Gerçek değerler			Konsantrasyon ağırlığı (g)	Kızdırma Kaybı (%)
	Miktar (X ₁)	Süre (X ₂)	MW Güç (X ₃)	Miktar (X ₁)	Süre (X ₂)	MW Güç (X ₃)		
g	dk	W	G	dk	W	g	%	
1	0	0	0	4	40	680	3.769	13.6
2	0	-1	-1	4	60	360	3.398	10.9
3	-1	0	1	2	40	1000	1.747	12.7
4	-1	-1	0	2	20	680	1.724	1.8
5	0	-1	1	4	20	1000	3.455	5.8
6	1	0	-1	6	40	360	5.883	2.0
7	0	-1	-1	4	20	360	3.916	2.1
8	0	0	0	4	40	680	3.476	13.6
9	1	-1	0	6	20	680	5.846	1.7
10	1	1	0	6	60	680	5.900	10.1
11	0	1	1	4	60	1000	3.565	15.1
12	1	0	1	6	40	1000	5.392	2.6
13	0	0	0	4	40	680	3.376	13.1
14	-1	0	-1	2	40	360	1.964	9.4
15	-1	1	0	2	60	680	1.813	13.8

Şekil 7'den görüldüğü gibi 360W mikrodalga gücünde ısınmaya tabi tutulan manyetit'ten ve 2g numune içeren krozenin içinden alınan sıcaklık ölçümleri sonrasında, manyetit'ten cevher'e olan ısı transferi, öncelikle manyetit'in radyasyonla ısınma sonrasında, oluşan ısının kroze kabından geçerek cevhere ulaşması kondüksiyonla olmaktadır. İlk 15 dakikada 250°C'ye ulaşan manyetitten 150°C'ye ısınan cevherle, yaklaşık 60 dakika ısınma sonrasında termal dengeye geldiği görülmektedir.



Şekil 6. Miktarla ilgili cevherin sıcaklık değişimi



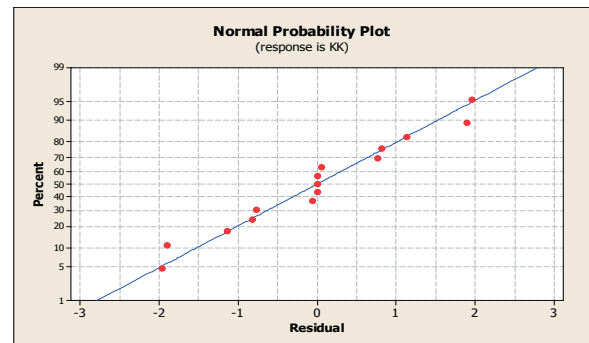
Şekil 7. Mikrodalga enerjisinin soğurumu sırasında 2g cevherindeki sıcaklık değişimi

Optimizasyon çalışmalarında sistemi karakterize eden tüm yanıtlar birlikte ele alınarak, deneysel çalışma sonucunda mikrodalga enerji aktarımı öncesi ve kavurma sonrası flotasyon konsantrasyonunun kütle miktarı (g) kaybı üzerinden değişkenlere bağlı olarak hesaplanan kızdırma kaybı (%) değerine karşılık incelenmiştir. Cevher miktarı (X_1), mikrodalga uygulama süresi (X_2) ve uygulanan mikrodalga gücü (X_3) prosese en fazla etki eden parametreler olduğu belirlenmiş ve bu parametreler bağımsız değişkenler olarak, sürecin çıktısı olan % kızdırma kaybı değeri yanıt fonksiyonu olarak seçilmiştir. Deneysel çalışmalarda seçilen bağımsız değişkenlerin belirtilen parametre aralıklarındaki yanıt olan kızdırma kaybı yüzdesi için % 90 güvenilirlik seviyesinde ($R^2 = \% 94,67$) Eşitlik 7'de belirtildiği

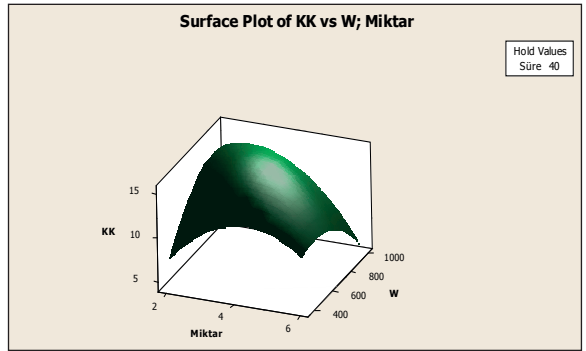
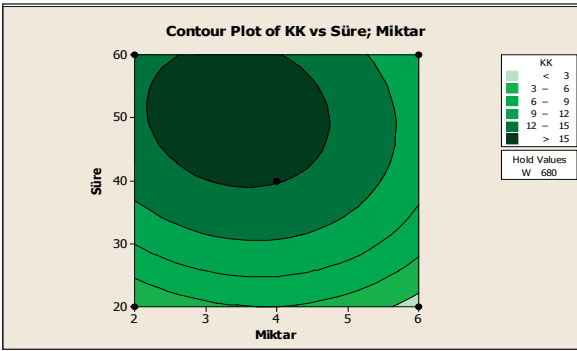
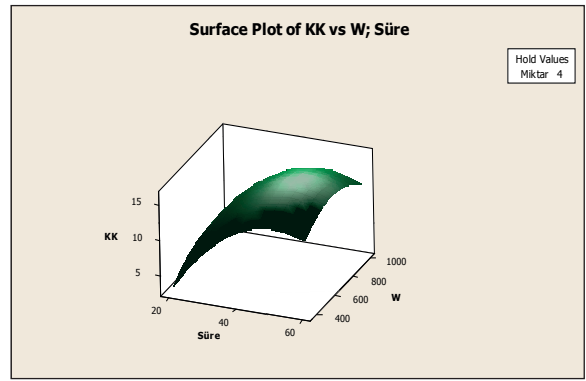
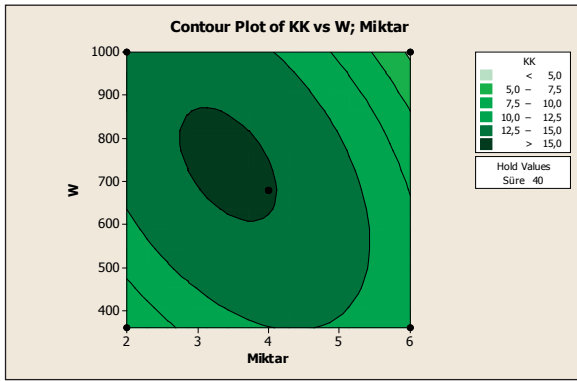
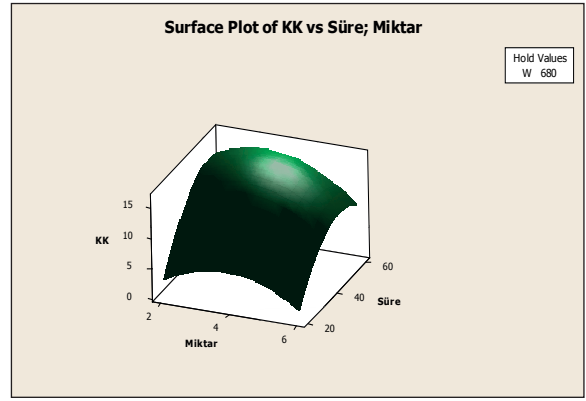
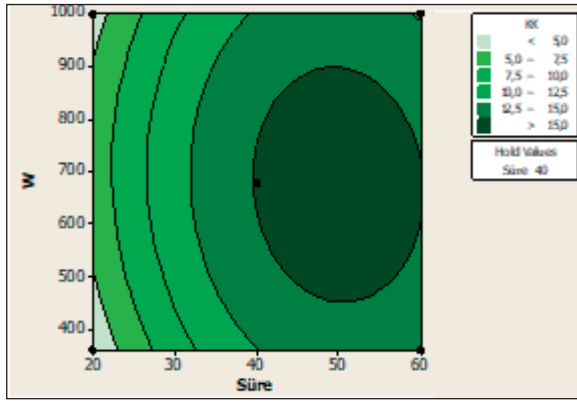
gibi 2. dereceden polinomial regresyon modelle ifade edilebilir:

$$Y = -53.14 + 10.53 X_1 + 1.28 X_2 + 0.054 X_3 - 0.92 X_1^2 - 0.011 X_2^2 - 2.478 \cdot 10^{-5} X_3^2 - 0.022 X_1 \cdot X_2 - 0.004 X_1 \cdot X_3 - 5.8610^{-5} X_2 \cdot X_3 \quad (7)$$

Böylece sistemi optimize eden ikinci dereceden kurulan modelin hataları Şekil 8'de verildiği gibi sabit varyansla normal dağılmış, sonuçların birbiriyle uyumlu olduğu görülmektedir. Bağımlı değişken kızdırma kaybı yüzdesi için Varyans analizi (ANOVA) incelendiğinde parametrelerin p değerleri miktar, süre ve mikrodalga gücü için sırasıyla 0,080, 0,001 ve 0,880 olduğu hesaplanmış, ardından 0,05'ten küçük olan terimlerin yani modelin önemli terimlerinin, süre olduğu, numune miktarının ise sistemin üzerinde etkinliği uygulanan mikrodalga gücünden fazla olduğu hesaplanmıştır. Giriş parametrelerinin karşılıklı etkilerinin gösterildiği iki boyutlu izohips eğrileri Şekil 9'da gösterilmektedir. Sonuçların daha iyi anlaşılabilmesi için 3-boyutlu yanıt yüzey grafikleri (Şekil 10) oluşturulmuştur. Kızdırma kaybı (%) değeri üzerine miktara kıyasla sürenin daha etkin olduğu görülmektedir. Benzer olarak, Su vd., (2011) 800 W'da refrakter altın cevherine uygulanan zamana bağlı olarak mikrodalga enerjisi aktarımının etkinliğini incelediği çalışmalar deneysel bulgularımızı destekleyerek, 80 dakika süreli mikrodalga enerjisi uygulamanın faydalarını ortaya koyarken özellikle refrakter altın cevherinin liç işlemini hızlandırmıştır.



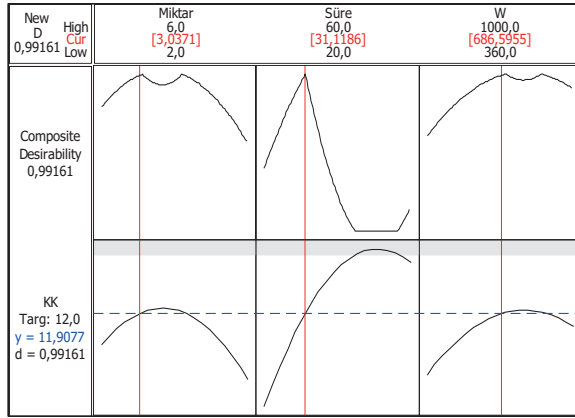
Şekil 8. Hataların normal dağılım eğrisi



Şekil 9. İkili etkileşimlere ait iki boyutlu değişim

Şekil 10. Uygulanan süre, mikrodalga gücü ve miktara karşılık kızdırma kaybı %'si değerine ait 3-boyutlu yüzey grafikleri

Çalışmanın devamında yapılan optimizasyon sonuçları Şekil 11'de gösterilmektedir. Bu deney sistemi için önerilen deney koşulları altında optimize edilen değerlerin, 3 g numune miktarı alınarak, yaklaşık 30 dakika süre içinde 10 dakika aralıklarla uygulanan 680W gücündeki mikrodalga enerjisinin aktarımının yeterli olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 11. Modelin optimize ettiği yanıt ve faktörlerin kırmızı ile gösterilen optimizasyon değerleri

Böylece, optimize edilen değerlerden hareketle Eşitlik 8 ile kabaca enerji tüketimi hesaplanırsa;

$$\text{Enerji Tüketimi} = (0,68\text{kW} \times 0,5\text{h}) / (0,003\text{kg} / 1\text{t} / 1000\text{kg})$$

$$= 0,113 \text{ kWh/t} \quad (8)$$

değeri elde edilebilir. Salsman vd., (1996) sülfürlü cevherlerin öğütmesi sırasında uygulanan mikrodalga işlemin maliyeti 0,8 kWh/t hesaplanmış, geleneksel öğütme sistemlerinde ise tipik bir profiri cevher de 10- 12 kWh/t gerekli olduğu belirtilmiştir. Benzer enerji maliyetleri kabaca yapılmış değerlendirmeler olup mikrodalga'nın hem üretimi ve hem de emilmesi sırasındaki kayıplar gözönüne alınmadan, mikrodalga ön işlemin makul maliyetli olarak gerçekleştirilebileceğini göstermektedir. Ayrıca, mikrodalga enerjisi yalnızca hedef minerale

etkileşime girdiğinden ısıtmanın seçici, verimli olmasını ve homojen dağılımı ürünün uniform işlenmesini sağlar. Öte yandan, sürekli sistemlerle farklı kapasitelerdeki istenen sayıda mikrodalga modülleri bir araya getiren, sıcak hava ile birlikte çalışabilen hibrit mikrodalga modülleri sayesinde gün geçtikçe tercih edilmektedir. Sürekli ve çoklu hibrit modülleri kullanan endüstriyel fırınlar, gıda işleme ve kurutma uygulamaları makul maliyetlerin önemli bir göstergesidir.

SONUÇLAR

Mikrodalga ısıtmalı kavurma işleminin refrakter altın cevheri flotasyon konsantresi üzerinde etkili olduğu, ısıtma sırasında kullanılan manyetit yatağının ısıtma etkinliği üzerine önemli etkilerinin olduğu, 2450 MHz dalga boyunda mikrodalga fırınında yapılan deneylerle gösterilmiştir. Optimizasyon deneylerinde, Ege bölgesi (Türkiye) temin edilen (%3,47 sülfür değerine sahip piritik sülfür içerikli refrakter karakterde altın cevheri), önceki çalışmalarda laboratuvar koşullarında Denver flotasyon hücresinde sülfür içeriği artırılan (%21 S ve 4,34 ppm Au) numune kullanılmıştır.

Mikrodalga enerjili kavurma işlemi yanıt yüzey yöntemine göre tasarlanmış, 3-faktörlü Box-Behnken deney tasarımı, prosesin etkili parametreleri olarak düşünülen miktar (g), süre (dakika) ve aktarılan mikrodalga güç (Watt) değişkenleri ve ikili etkileşimleri analiz edilmiş, aktarılan mikrodalga gücünden bağımsız olarak sistemin etkili faktörlerinin süre ve miktarın olduğu özellikle miktarın etkinliği bulunmuştur. Optimum değerler % kızdırma kaybı için yaklaşık 3 g numune alınarak 30 dakika süresince uygulanan 680W'lık enerji aktarımının yeterli olduğu hesaplanmıştır. Bu koşullarda nihai numunede yapılan kükürt analizi ile konsantrenin %21 sülfür içeriği mikrodalga uygulaması sonunda, % 0,7 S ve 5 ppm Au içeriğine deneysel olarak ulaşılması, mikrodalga uygulamaların kükürt giderimi yönünde refrakter cevherlerde de olumlu bir ön işlem olduğunu göstermektedir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, İstanbul Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Birimi Koordinatörlüğü tarafından Proje No: 2014/MF015 ile desteklenmekte olup, yazarlar İTÜ- BAP birimine teşekkür ederler.

KAYNAKLAR

Amamkwah, R. K., Piekles, C. A., 2005. Microwave Calcination and Sintering of Manganese Carbonate. *Ore. Can. Metall. Q.*, 44, 239-248.

Benli, B., Adem, A., 2019. Box–Behnken Experimental Design for Microwave Energy Roasting of Refractory Gold Flotation Concentrate. XIII International Mineral Processing and Recycling Conference (XIII IMPRC), 08-10 May, Belgrade, Serbia, 294-298.

Benli, B., İpekoğlu, N., 1995a. The Comparison of Microwave Heating and Conventional Heating Technology in the Extraction of Pectin from Apple Pulp. 35th IUPAC Congress, İstanbul, 60-64.

Benli, B., İpekoğlu A. N., 1995b. The Comparison of Surface Appearance in Microwave Heating and Conventional Heating Technology in the Extraction of Pectin. *Turkish Journal of Medical Sciences*, 127.

Can N. M., Bayraktar I., 2007. Effect of Microwave Treatment on the Flotation and Magnetic Separation Properties of Pyrite, Chalcopyrite, Galena and Sphalerite. *Miner. and Metall. Process.*, 23 (3), 185-192.

Cemaliye, S., Bayat, O., 2018. Microwave-Assisted Grinding of Bolkardag (Niğde, Turkey) Gold Ore and Enhanced Cyanide Leachability. *Metallurgical Research and Technology*, 115 (5), 508-519.

Choi, N., Kim, B., Cho, K., Lee, S., Park, C., 2017. Microwave Pretreatment for Thiourea Leaching for Gold Concentrate. *Metals*, 404 (7), 1-8.

Demir, İ., Güngören, C., Özkan, Ş. G., 2017. Effect of Microwave Energy on the Comminution and Flotation of Colemanite Ore. *Bor Dergisi*, 2 (2), 75 – 81.

Guo S., Chen G., Peng J., Chen J., Li D., Liu L., 2011. Microwave Assisted Grinding of Ilmenite Ore.

Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 21 (9), 2122-2126.

Hassani, F., Nekoovaght, P., 2011. The Development of Microwave Assisted Machineries to Break Hard Rocks. *Proceedings of the 28th ISARC*, Seoul, Korea, 678-684.

Kocakusak, S., Koeroglu, Ş. H., Ekinci, E., Tolun, T., 1995. Production of Anhydrous Borax Using Microwave Heating. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34 (3), 881-885.

Lu, G. M., Feng, X. T., Li, Y. H., Zhang, X., 2019. The Microwave-induced Fracturing of Hard Rock. *Rock Mechanics and Rock Engineering*. <https://doi.org/10.1007/s00603-019-01790-z>.

Ma, S. J., Luo, W. J., Mo, W., Yang, J. L., 2010. Removal of Arsenic and Sulfur from a Refractory Gold Concentrate by Microwave Heating. *Minerals Engineering*, 23 (1), 61-63.

Moore, P., 2018. Team behind Rio Tinto-funded MicroHammer Microwave Copper Extraction Technology get top Award. Web of 18th September 2018, <https://im-mining.com/2018/09/18/team-behind-rio-tinto-funded-microhammer-microwave-copper-extraction-technology-get-top-engineering-award/>

Salsman, J. B., Williamson, R. L., Tolley, W. K., Rice, D. A., 1996. Short-pulse Microwave Treatment of Disseminated Sulfide Ores. *Minerals Engineering*, 9 (1), 43-54.

Samouhos, M., Taxiarchou, M., Kouvelos, E., 2016. Novel Applications of Microwaves in the Metallurgical Processing of a Nickel-Ferrous Laterite Ore and an Aluminum Industry Waste. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 123, 012049, 1-6.

Su, X., Mo, W., Ma, S., Yang, J., Lin, M., 2011. Experimental Study on Microwave Pretreatment with Some Refractory Flotation Gold Concentrate. *Advanced Materials Research, Powder Technology and Application III*, 158, 71-75.

Uslu, T., Atalay, Ü., 2003. Microwave Heating Characteristics and Microwave Assisted Magnetic Enhancement of Pyrite. *International Mining Congress and Exhibition of Turkey-IMCET 2003*, ISBN 975-395-605-3.



Derleme / Review

KRİTİK METAL KONUMUNDAKİ KOBALTIN BİRİNCİL VE İKİNCİL KAYNAKLARDAN ÜRETİMİ

PRODUCTION OF COBALT AS A CRITICAL METAL FROM PRIMARY AND SECONDARY RESOURCES

Banu Yaylalı^{a,b,*}, Ersin Y. Yazıcı^{a,**} Oktay Celep^{a,***} Hacı Deveci^{a,****}

^a Hydromet B&PM Araştırma Grubu, Cevher-Kömür Haz. Değ. Anabilim dalı, Maden Müh. Böl., Karadeniz Teknik Üniv., Trabzon

^a Cevher-Kömür Haz.ve Değ. Anabilim dalı, Maden Müh. Böl., Oltu Yer Bilimleri Fakültesi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum

Geliş Tarihi / Received : 27 Mayıs / May 2019

Kabul Tarihi / Accepted : 09 Aralık / December 2019

ÖZ

Anahtar Sözcükler:

Kobalt,
 Kritik Hammadde,
 Laterit,
 Piritik atık,
 Hidrometalurji,
 Liç.

Kobalt, jet motorları, süper alaşımlar, şarj edilebilir piller gibi özellikle ileri teknoloji ürünlerinde kullanılan bir metaldir. Yüksek ekonomik önemi ve temin riski göz önüne alınarak Avrupa Birliği (AB) tarafından “kritik hammadde” olarak tanımlanmıştır. Birincil kaynaklardan üretilen kobaltın %84’ü bakır ve nikel üretiminin yan ürünü olarak sağlanmaktadır. Özellikle lateritik nikel cevherlerinden kobalt üretimi Dünya’da ve ülkemizde artmaktadır. Lateritlerden Ni/Co kazanımı için son yıllarda yüksek basınçlı asit liçi (HPAL) içeren hidrometalurjik prosesler uygulanmaktadır. Artan kobalt talebine bağlı olarak ikincil kaynaklardan (bakır ergitme cürüfları, flotasyon atıkları (pirit konsantreleri), pirit külleri) biyo/hidrometalurjik yöntemler ile kobalt kazanımına yönelik çalışmalar da artış görmektedir. Bu çalışmada, kobaltın kritik hammadde olarak önemi, Dünya ve ülkemizin kobalt potansiyeli ve cevherlerden kobalt üretimi için uygulanan prosesler detaylı olarak incelenmiştir. Literatürde birincil ve ikincil kaynaklardan kobalt kazanımı üzerine yapılmış farklı araştırmaların bulguları tartışılmıştır. Ayrıca, ülkemizde lateritik cevherlerden ve flotasyon atıklarından kobalt kazanımı amacıyla kurulan tesislerin akım şemaları ile birlikte sunulmuştur.

ABSTRACT

Keywords:

Cobalt,
 Critical Raw Material,
 Laterite,
 Pyritic waste,
 Hydrometallurgy,
 Leaching.

Cobalt is utilised 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”. About 84% of cobalt produced from primary resources is extracted as a by-product of copper and nickel production. Production of cobalt, particularly from lateritic nickel ores, is increasing. Recently, hydrometallurgical processes such as high pressure acid leaching (HPAL) are commonly applied for extraction of Ni/Co from laterites. Based on the increasing demand for cobalt, the extraction of cobalt from secondary resources (copper smelting slags, flotation tailings (pyrite concentrates), pyrite ashes) by bio/hydrometallurgical methods have been extensively investigated. In this paper, the importance of cobalt as a critical raw material, resource potential of cobalt in the world and Turkey, and industrial processes for production of cobalt from ores are reviewed in detail. Previous studies on the recovery of cobalt from primary and secondary resources are discussed. In addition, process flowsheets of various industrial plants for the recovery of cobalt from lateritic ores and flotation tailings in our country are presented.

* Sorumlu yazar / Corresponding author: banu.yaylali@atauni.edu.tr • <https://orcid.org/0000-0002-9488-3910>

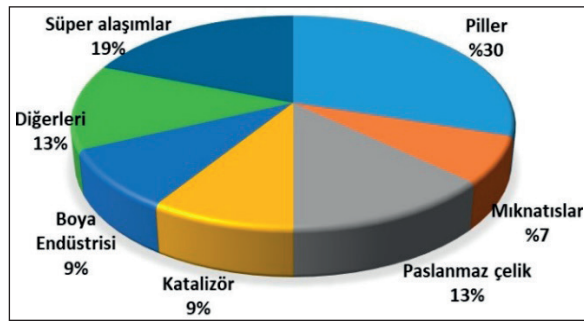
** eyazici@ktu.edu.tr • <https://orcid.org/0000-0002-8711-0784>

*** ocelep@ktu.edu.tr • <https://orcid.org/0000-0001-9024-4196>

**** hdeveci@ktu.edu.tr • <https://orcid.org/0000-0003-4105-0912>

GİRİŞ

Kobalt, yüksek ısı dayanımı ve korozyon direnci sayesinde günümüzde birçok ileri teknoloji ürünlerinde; süper alaşım olarak jet motorlarında, telefon-bilgisayar bataryaları başta olmak üzere şarjlı pillerde, endüstri için vazgeçilmez olan paslanmaz çelikte, katalizörlerde, boyada, mıknatıslarda, elmas kesici uçlarda, mavi rengi ile kozmetik, cam, porselen ve tekstilde, kobalt 60 izotopu ile radyoterapide, korozyona dayanımı ile protezlerde kullanılmaktadır (Aydın ve Kılıç, 2012; Roberts ve Gunn, 2014) (Şekil 1).



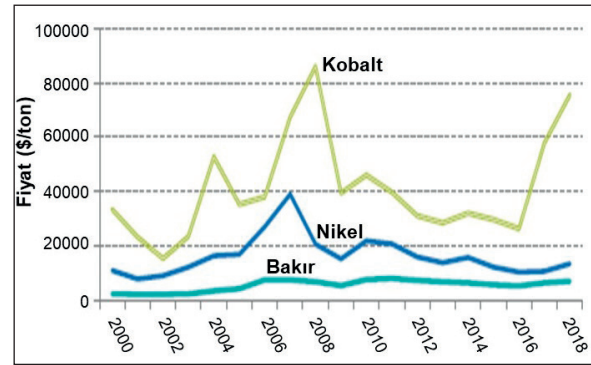
Şekil 1. Kobaltın kullanım alanları (Roberts ve Gunn, 2014)

Avrupa Birliği (AB), temin riski ve ekonomik önemi yüksek hammaddelere güvenli ve kesintisiz ulaşmak, gelecekteki ihtiyaçlarına kaynak sağlamak amacıyla ortak bir çalışma başlatmış ve bir "kritik hammaddeler" listesi oluşturmuştur. Kobalt da yüksek ekonomik önemi ve temin riski nedeniyle bu listede yer almıştır (Çizelge 1) (EC, 2014 ve 2017).

Çizelge 1. AB kritik hammadde listesi (EC, 2017)

Kritik Hammaddeler (2017)	
Antimon	Florit
Barit	Galyum
Berilyum	Germanyum
Bizmut	Hafniyum
Borat	Helyum
Kobalt	İndiyum
Kok kömür	Magnezyum

Kobalt fiyatları Londra Metal Borsası'nda (LME) belirlenmektedir. Şekil 2'de, yıllara (2000-2018) bağlı olarak kobalt, nikel ve bakır fiyatlarının (\$/ton) değişimi sunulmuştur. 2008 yılına kadar kobalt fiyatlarında büyük dalgalanmalar meydana gelmiş, 2008'de ise kayda değer bir artış görülmüş, ancak 2008 yılı sonrası değer kaybetmiştir. Kobalt fiyatlarında, artan talebe de bağlı olarak özellikle 2016 yılından itibaren başlayan bir yükseliş eğilimi dikkat çekmektedir (Şekil 2) (Alves Dias vd., 2018). Özellikle şarj edilebilir pil üreticilerinden ve havacılık endüstrisinden gelen yoğun talep kobalt fiyatlarındaki bu artışın en önemli sebebi olarak görülmektedir (USGS, 2019). Kobaltın 2019 yılı Nisan ayı fiyatı 34.000 US\$/ton'dur (URL-1, 2019). Artan kobalt fiyatlarına ve ihtiyaca bağlı olarak kobaltın birincil ve ikincil kaynaklardan üretiminin artırılmasına çalışılmaktadır.



Şekil 2. Kobalt, nikel ve bakır fiyatlarının yıllara göre değişimi (Alves Dias vd., 2018)

Bu çalışmada, kobalt içeren mineraller ve cevher türleri, Dünya ve ülkemizdeki rezervleri, önemi, cevher türüne göre uygulanan ekstraksiyon prosesleri hakkında bilgiler sunulmuştur. Özellikle, ülkemizde de mevcut olan lateritik nikel yataklarından kobalt kazanımına yönelik yöntemler daha detaylı olarak incelenmiştir. Ayrıca, birincil (cevher) ve ikincil kaynaklardan (zenginleştirme atıkları, pirit külleri vd.) kobalt kazanımına yönelik çalışmaların bulguları detaylı olarak tartışılmıştır. Ülkemizde endüstriyel olarak kobalt üretimi yapan tesislerin akım şemaları da sunulmuştur.

1. KOBALT CEVHERLERİ

1.1. Kobalt mineralleri

Doğada kobaltın yaklaşık 70 kadar minerali bulunmaktadır. Kobalt genellikle nikel, demir ve mangan mineralleri ile birlikte bulunmaktadır (Donald ve Walden, 1973). Doğada yaygın olarak bulunan kobalt mineralleri Çizelge 2'de sunulmuştur. Kobaltın temel kaynağı sülfürlü arsenik (ana mineral kobaltit, (Co,Fe)AsS) cevherleridir. Bunun yanında lateritik nikel, sülfürlü nikel, sülfürlü bakır-kobalt ve oksitli bakır-kobalt cevherleri de önemli ölçüde kobalt içerebilmektedir (Planinsek ve Newkirk, 1979; Donaldson vd., 1986; Shedd, 1988).

Sülfürlü yataklarda kobalt; bravoit, linneit, karolit, kobalt-nikel pentlandit gibi minerallerle birlikte bulunmaktadır. Bu tip yataklardaki kobalt tenörü %0,1-0,15 arasındadır (Roberts ve Gunn, 2014). En tipik örnekler Finlandiya'da Outokumpu, Türkiye'de ise Kastamonu-Küre ve Diyarbakır-Ergani-Maden yataklarıdır (Yüksel, 2011).

Çizelge 2. Yaygın olarak bulunan kobalt mineralleri ve kobalt içerikleri (Donald ve Walden, 1973; Donaldson ve Gaedcke, 1998)

Mineraller	Formül	Co İçeriği (%)
Ana Mineraller		
Linneit	Co ₃ S ₄	58,0 (Teorik)
Siejenit	(Co,Ni) ₃ S 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
Glokodot	(Co,Fe)AsS	12,0-31,6
Skutterudit	(Co,Fe)As ₃	10,9-20,9
Heterojenit	CoO(OH)	64,1(Teorik)
Diğer Kobalt Taşıyıcı Mineraller		
Asbolit	(Manganez oksitler + Co)	0,5-5,0
Eritrit	(Co,Ni) ₃ (AsO ₄) ₂ ·8H ₂ O	18,7-26,3
Gersdorfit	(Ni,Co)AsS	(Düşük)
Pentlandit	(Fe,Ni,Co) ₉ S ₈	1,50 (Maksimum)
Pirit	(Fe,Ni,Co)S ₂	13,0 (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)

Lateritik yataklar, dunit, peridotit, serpantinit gibi olivin-içeren ultramafik kayaların aşırı yağışların etkisiyle bozunmaya uğramaları sonucunda oluşmaktadır (Tufan, 2014). Bu süreçte, silisyum, manganez ve nikel seçimli olarak çözünerek daha aşağı seviyelerde toplanırlar. Lateritik yataklar önemli oranda kobalt içermektedir (Bamber ve Barnes, 2019). Bu yataklardaki kobalt tenörü ortalama %0,025-0,1'dir. En tipik örnekler Avustralya, Küba, Yeni Kaledonya, Endonezya, Filipinler ve Brezilya'da bulunmaktadır. Ülkemizde de Manisa (Çaldağ ve Gördes) ve Eskişehir'de (Mihalıççık-Yunusemre) lateritik Ni-Co yatakları mevcuttur (Kaya, 2011; Yüksel, 2011; Roberts ve Gunn, 2014).

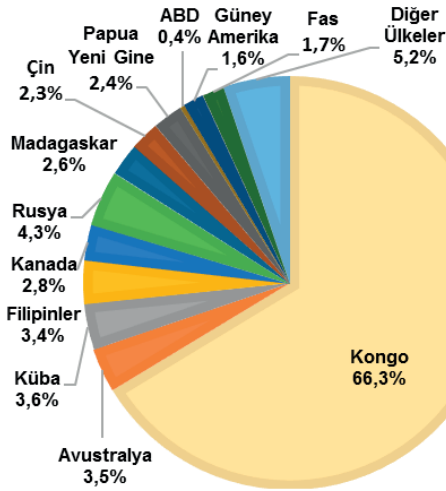
1.2. Rezerv ve Üretim

Dünya toplam kobalt rezervleri yaklaşık olarak 7 milyon ton'dur (Çizelge 3). Bunun yaklaşık olarak %51'i Afrika'da, %12'si Amerika'da, %21'i Avustralya'da ve %5'i de Asya'da yer almaktadır (USGS, 2017). Kobaltın bakır üretiminin yan ürünü olarak kazanıldığı bakır-kobalt yatakları ağırlıklı olarak Kongo ve Zambiya'da bulunmaktadır (Sole vd., 2019). Üretim miktarı açısından incelendiğinde ilk sırayı Kongo alırken ikinci en büyük üretici Rusya'dır (Şekil 3) (USGS, 2019). Son on yılda madencilikteki ekonomik durgunluğa rağmen kobalt üretimi artmış ve 2006 yılında 57.500 ton/yıl iken 2018 yılında 140.000 ton/yıl'a ulaşmıştır (USGS, 2007 ve 2019).

Kobalt genel olarak bakır ve nikel (lateritik ve sülfürlü) cevherlerinden yan ürün olarak elde edilmektedir (Donald ve Walden, 1973; Kapusta, 2006; RIS, 1989; Sole vd., 2019). Çizelge 4'te görüldüğü gibi kobalt üretiminin %54'ü ana ürün olarak bakır üreten tesislerden gerçekleştirilmektedir. Kobalt tesislerinin üretimindeki payı %12 iken, ana ürünü nikel olan tesislerin payı %34'tür. Bununla beraber, yeni kurulan nikel tesisleriyle birlikte ana ürünü nikel olan tesislerin kobalt üretimindeki payının önemli oranda artmakta olduğu görülmektedir (Çizelge 4) (Alves Dias vd., 2018).

Çizelge 3. Dünya'daki kobalt rezervleri ve üretimleri (USGS, 2018 ve 2019'dan değiştirilerek)

Ülke	Rezerv (ton)	2017 Üretim (t)	2018 Üretim (t)
Kongo	3.400.000	73.000	90.000
Avustralya	1.200.000	5030	4700
Küba	500.000	5000	4900
Filipinler	280.000	4600	4600
Kanada	250.000	3870	3800
Rusya	250.000	5900	5900
Madagaskar	140.000	3500	3500
Çin	80.000	3100	3100
Papua Yeni Gine	56.000	3310	3200
ABD	38.000	640	500
Güney Amerika	24.000	2300	2200
Fas	17.000	2200	2300
Diğer ülkeler	640.000	7650	7000
Toplam	6.900.000	120.000	140.000



Şekil 3. Dünya kobalt üretiminin (2018) ülkelere göre dağılımı (%) (USGS, 2019)

Çizelge 4. Birincil ürünü Cu, Co veya Ni olan tesislerin kobalt üretimindeki payı (%)

	Bakır (%)	Kobalt (%)	Nikel (%)
Üretim yapan tesis	54	12	34
Ön üretim veya devreye alma aşamasında	47	17	36
Son aşamada *	20	12	68

* Rezerv tespiti yapılmış ve projelendirilmiş ancak üretim kararı henüz verilmemiş madenler

1.2.1. Türkiye'deki Kobalt Kaynakları

Ülkemizde 2017'ye kadar yapılagelmiş araştırmalar sonucunda tespit edilmiş bir kobalt yatağı bulunmamaktadır. Ancak bazı bakır ve nikel yataklarında kobalt, yan ürün olarak üretilen miktarlarda bulunmaktadır (Çizelge 5). Türkiye'deki kobalt içeren Ni/Co yataklarının genel olarak lateritik olduğu görülmektedir (Çizelge 5) (Canbazoğlu vd., 1985; Özdemir, 2006; Ağaayak, 2008; Baştürkü ve Acarkan, 2015). Bu cevherlerin dışında da nikel yatakları bulunmaktadır (DPT, 2006).

Çizelge 5. Türkiye'deki kobalt içeren nikel-kobalt cevherleri ve metal tenörleri.

Konum	Tipi	%Co	%Ni	Toplam Rezerv * (ton)
Manisa (Çaldağ)	Lateritik	0,06	1,2	37,9 milyon
Manisa (Gördes)	Lateritik	0,08	1,1	68,5 milyon
Eskişehir (Mihalıççık-Yunusemre)	Lateritik	0,2-0,3	1-4	-

* Görünür + Muhtemel + Mümkün Rezerv

2. KOBALT ÜRETİM YÖNTEMLERİ

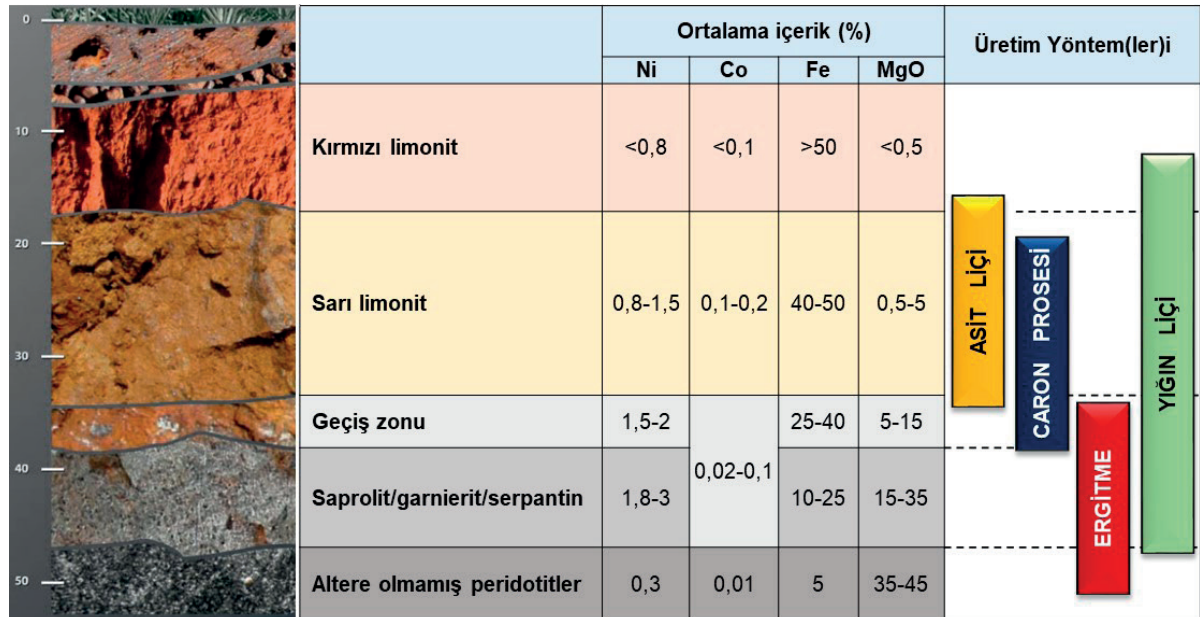
Kobalt, cevherlerden genellikle pirometalurjik, hidrometalurjik ve elektro-metalurjik yöntemlerin birlikte uygulanması ile kazanılmaktadır (Donaldson ve Gaedcke, 1998). Uygun üretim yöntemi cevherin mineralojik yapısı ve kobalt içeriğine göre belirlenmektedir. Kobalt içeren cevherlerin sınıflandırılması ve cevher türüne göre önerilen üretim yöntemleri Çizelge 6'da sunulmuştur. Kobalt ana ürün olarak arsenik sülfürlü cevherlerden üretilmektedir. Yan ürün olarak ise lateritik nikel, sülfürlü nikel, sülfürlü bakır-kobalt ve oksitli bakır-kobalt cevherlerinden kazanılmaktadır (Hawkins, 1998; Crundwell vd., 2011). Lateritik nikel cevherlerinin şematik görünümü, metal içerikleri (%) ve cevherleşme türüne göre uygulanan üretim yöntemleri Şekil 4'de görülmektedir.

Şekil 5'te sülfürlü bakır-kobalt, sülfürlü nikel ve lateritik nikel cevherleri için uygulanan genel proses akım şemaları sunulmuştur (Roberts ve Gunn, 2014). Sülfürlü cevherlerde kırma-öğütme işlemlerini takiben flotasyon ile ön konsantre elde edilerek kobalt içeriği 4-8 kat arttırılmaktadır. Sülfürlü Ni-Cu-Co flotasyon konsantrelerinden nikel-kobalt kazanımı için basınçlı amonyak liçi (Sherritt-Gordon prosesi) (Çizelge 6) 1950'li yıllardan itibaren endüstriyel olarak

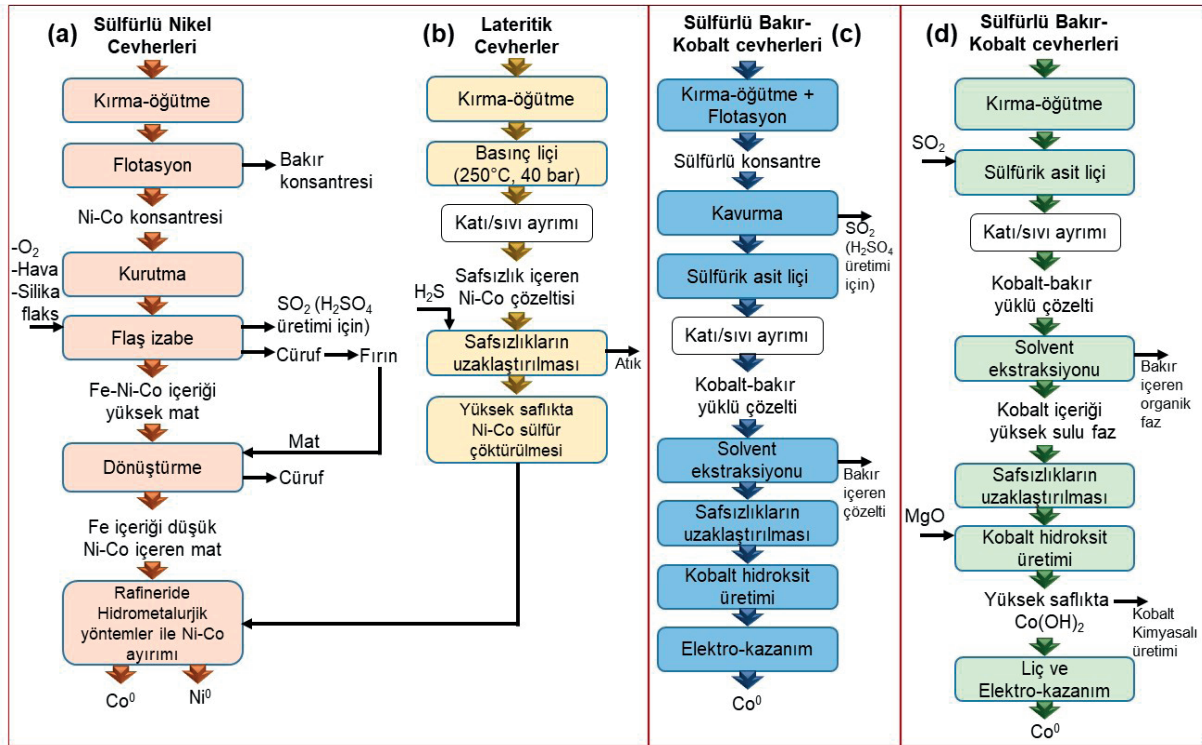
uygulanmaktadır (Habashi, 1999). Sülfürlü nikel cevherleri için diğer bir alternatif de, flaş izabe (kavurma-ergitme) sonrası elde edilen metalik nikel ve kobaltın liç işlemini ($HCl+Cl_2$, NH_3+O_2 veya $H_2SO_4+O_2$) takiben elektro-kazanım veya H_2 ile indirgeme ile kazanılmasıdır (Crundwell vd., 2011). Sülfürlü bakır-kobalt cevherlerinde, flotasyon + kavurma + sülfürik asit liçi + solvent ekstraksiyon prosesi uygulanmaktadır (Sole vd., 2019) (Şekil 5).

Çizelge 6. Kobalt cevherlerinin sınıflandırılması ve üretim yöntemleri (Donaldson ve Gaedcke, 1998; Hawkins, 1998; Wang, 2006; Crundwell vd., 2011; Fisher, 2011; Roberts ve Gunn, 2014).

Cevher Türü	Metal Tenörü	Kobalt Kaynağı/ Mineral	Üretim Yöntem(ler)i
Arsenik Sülfür (ana ürün kobalt)	-	Kobaltit - (Co,Fe)AsS	Kavurma + Basınç liçi
Yan ürün olarak kobalt	Lateritik Nikel	Götüt - (Fe,Ni,Co)OOH	1) Yüksek basınçlı sülfürik asit liçi 2) İndirgeyici kavurma + Amonyak liçi (Caron prosesi)
	Sülfürlü Nikel	Pentlandit - (Ni,Fe,Co) ₉ S ₈	1) Flotasyon + Flaş izabe 2) Flotasyon + Yüksek basınçlı amonyak liçi (Sherritt-Gordon prosesi)
	Sülfürlü Bakır-Kobalt Cevherleri	Karrolit - Cu(Co,Ni) ₂ S ₄	Kavurma + Atmosferik koşullarda sülfürik asit liçi
	Oksitli Bakır-Kobalt Cevherleri	Heterogenit - CoO(OH) Sfaerokobaltit - CoCO ₃	Atmosferik koşullarda SO ₂ kullanarak indirgeyici sülfürik asit liçi



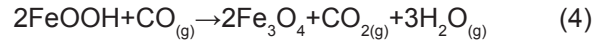
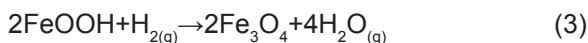
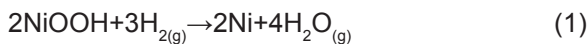
Şekil 4. Tipik lateritik profilindeki tabakaların metal içerikleri (%) ve cevherleşme türüne göre uygulanan üretim yöntemleri (Wedderburn, 2009; Bamber ve Barnes, 2019)



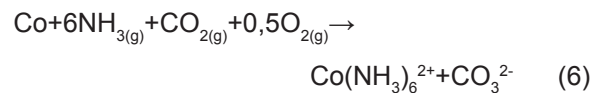
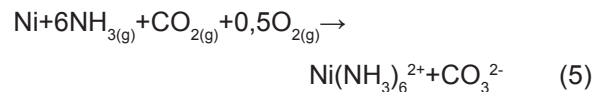
Şekil 5. Sülfürlü bakır-kobalt, sülfürlü nikel cevherleri ve lateritik cevherlerin ekstraksiyon akım şeması (Roberts ve Gunn, 2014'den değiştirilerek)

Lateritik cevherlerde genellikle indirgeyici kavurma işlemini takiben amonyak liçi veya doğrudan basınçlı asit liçi uygulanmaktadır (Çizelge 6, Şekil 4-5). Basınç liçine alternatif olarak atmosferik koşullarda karıştırmalı liç veya yığın liçi de önerilmektedir (Ağaçayak, 2008; Girgin vd., 2010). Pirometalurjik ve hidrometalurjik proseslerin (indirgeyici kavurma + amonyak liçi) bir arada uygulandığı Caron prosesi genellikle limonitik tip lateritler için tercih edilmektedir (Şekil 4) (Crundwell vd., 2011).

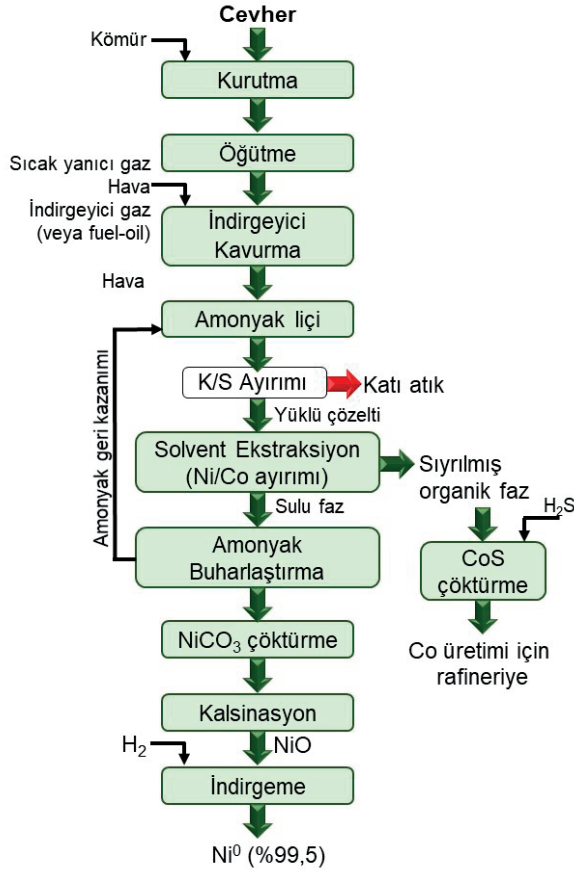
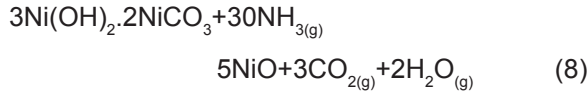
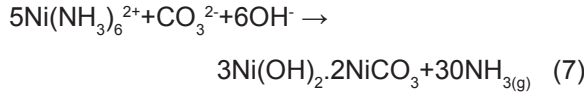
Caron prosesinde (Şekil 6) cevher öğütüldükten sonra indirgeyici atmosfer koşullarında kavurmaya (700-750°C) tabi tutulduktan sonra liç, çöktürme, kalsinasyon işlemlerini takiben nikel ve kobalt metalik forma (alaşım halinde) dönüştürülür (Eşitlik 1-2). Bu aşamada demir manyetite (Fe_3O_4) dönüşür (Eşitlik 3-4).



Kavurma sonrası elde edilen ürün amonyak-amonyum karbonat ile çözündürülür (Eşitlik 5-6). Nikel-kobalt ayırımı için solvent ekstraksiyon yöntemi (LIX 84 veya LIX 87QN) kullanılmaktadır. Daha sonra kobalt, hidroksit veya sülfür halinde çöktürülür (Şekil 6).

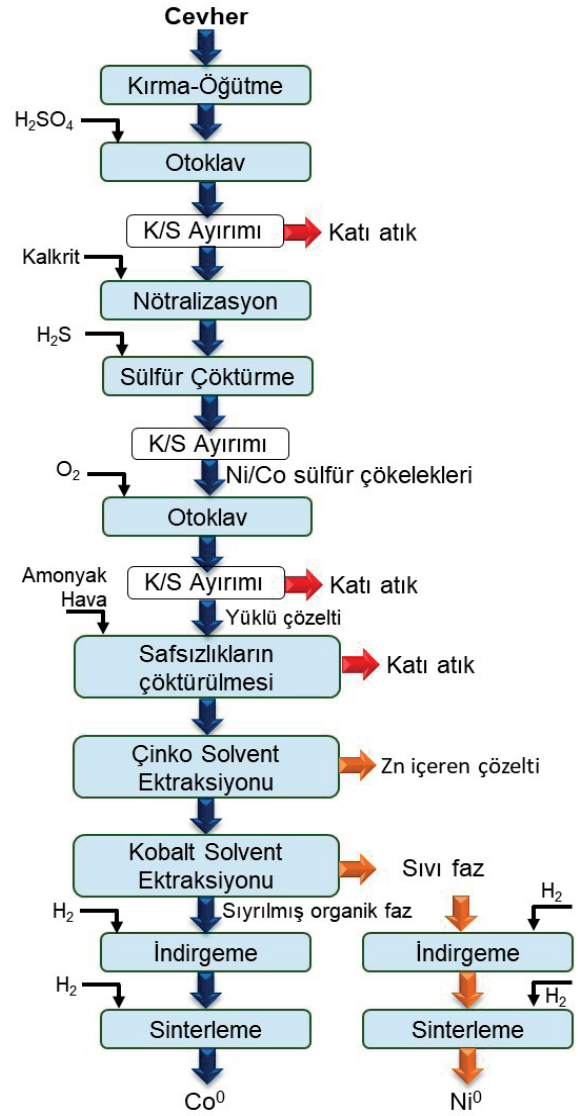
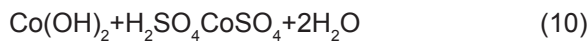
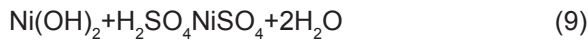


Saf nikel çözeltisinden buharlı ısıtma ile amonyak uzaklaştırılarak nikel karbonat halinde çöktürülür (Eşitlik 7). Kalsinasyon (900-1300°C) ve sinterleme sonrası %85-90 Ni içeren nikel oksit elde edilir (Eşitlik 8). Bu prosesin dezavantajları düşük Ni-Co kazanımı, yüksek enerji tüketimi ve reaktif maliyeti olarak sayılmaktadır (Crundwell vd., 2011; Cheng ve Urbani, 2005).



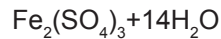
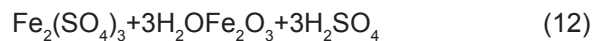
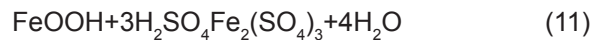
Şekil 6. Caron prosesi akım şeması (Özdemir, 2006; Crundwell vd., 2011, Dry, 2015)

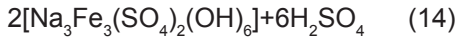
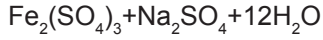
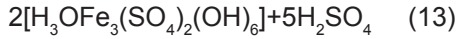
Lateritik nikel cevherlerinin basınçlı asit liçine örnek olarak Murrin Murrin prosesi verilebilir. Bu prosenin genel akım şeması Şekil 5 (d)'de ve detaylı akım şeması Şekil 7'de görülmektedir. Bu proseste cevhere (%1,3 Ni ve %0,09 Co) yüksek sıcaklıkta basınçlı asit liçi (255°C, 44 atm) uygulanmaktadır (Eşitlik 9-10) (URL-2, 2019).



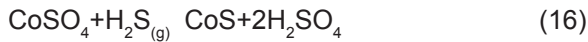
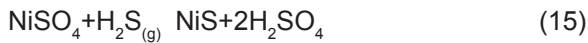
Şekil 7. Murrin Murrin prosesi akım şeması (Cheng ve Urbani, 2005; URL-2, 2019)

Basınçlı asit liçi sonrası yüklü liç çözeltisi ≈ 6 g/L Ni ve $\approx 0,5$ g/L Co içermektedir (Crundwell vd., 2011). Liç sırasında Ni/Co taşıyıcı mineral olan götit çözünmekte (Eşitlik 11) ve hızlı şekilde demirin büyük kısmı hematit (Eşitlik 12) veya jarosit olarak çökmektedir (Eşitlik 13-14) (Crundwell vd., 2011).





Yüklü çözeltilerin pH'sı kalsiyum karbonat veya kalsiyum karbonatça zengin bir malzeme ile (kalkrit gibi) ile 2,4-2,6'ya yükseltilmektedir (Motteram vd., 1996; URL-2, 2019). Çözeltiden Fe, Al ve Cr uzaklaştırmak için pH 3,5-4,0'a ayarlanabilir, ancak bu durumda nikel/kobalt kaybı artmaktadır. Yüklü çözeltiden (5 g/L Ni ve 0,4 g/L Co) safsızlıklar uzaklaştırıldıktan sonra çözeltiye (\approx pH 2,5, 95°C, 105 kPa) H₂S ilave edilerek Ni-Co sülfür bileşikleri halinde çöktürülmektedir (Eşitlik 15-16) (Motteram vd., 1996; Crundwell vd., 2011).



Elde edilen çökelek basınçlı asit liçi (165°C, p_{O_2} =400 kPa) ile çözündürüldükten sonra yüklü liç çözeltisinden (87-95 g/L Ni ve 8 g/L Co) demiri Fe(III) formunda uzaklaştırmak için hava verilir ve amonyak ile pH yükseltilerek demir çöktürülür (Crundwell vd., 2011). Temiz çözeltiden solvent ekstraksiyonla (Cyanex 272) sırasıyla Zn ve Ni-Co ayrılmaktadır. Daha sonra kobalt nikelden solvent ekstraksiyon (Cyanex 272) ile ayrılır. Kobalt ve nikel, çözeltilerden hidrojen gazı ile indirgeme ve sinterleme işlemleri sonrası metalik halde (%99,95) kazanılmaktadır (Şekil 7) (Cheng ve Urbani, 2005; Kursunoglu ve Kaya, 2019; URL-2 ve URL-3, 2019).

Oksitli bakır-kobalt cevherlerinde kobalt heterojenit (CoO(OH)) olarak (Co(III) minerali) bulunabilmektedir (Çizelge 6). Co(III)'ün çözünürlüğü Co(II)'ye göre çok düşük olduğu için sülfürik asit liçi atmosferik koşullarda bir indirgen varlığında (SO₂ veya sodyum metabisülfid) uygulanmaktadır (Sole vd., 2019). Bu cevherlerin asit liçine alternatif olarak atmosferik amonyak liçi prosesi (AmmLeach®) geliştirilmiştir (Welham vd., 2015). Proses, amonyak liçi sonrasında sırasıyla bakır ve kobaltın solvent ekstraksiyon ile ayrılması, ve metallerin son aşamada elektro-

kazanım ile kazanılmasına dayanmaktadır. Araştırmacılar (Welham vd., 2015), AmmLeach prosesinin asit liçine göre seçimli olması, amonyağın geri kazanımı sayesinde düşük reaktif maliyeti ve asit tüketen karbonatlı cevherler için uygun olması gibi nedenlere bağlı olarak daha avantajlı olduğunu öne sürmüştür.

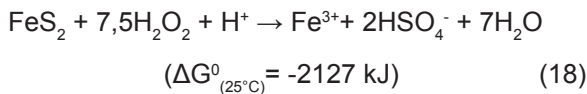
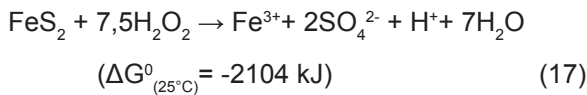
Literatürde cevherlerden/konsantrelerden kobalt kazanımı ile ilgili gerçekleştirilen farklı çalışmaların bulguları Çizelge 7'de sunulmuştur. Basınçlı asit liçi uygulanan bir çalışmada arsenikli bakır konsantresinden yüksek kobalt/nikel (\geq 90,6) verimleri elde edilmiştir (Dannenbergh vd., 1987). Canbazoğlu vd. (1985) bir bakır cevherinden farklı asidik klorür sistemleri ile kobalt ve değerli metal çözünmesini araştırdığı çalışmada düşük kobalt (\leq %12) ve uygun koşullarda yüksek bakır (%55-98) liç verimleri elde etmiştir. Aynı testlerde, altın ve gümüş çözünmesi de sırasıyla %28-56 ve %38-55 seviyelerinde kalmıştır. Aynı araştırmacılar amonyak liçinde de düşük kobalt verimi (%12) elde etmişlerdir. Ziyadanoğulları (2000) bir bakır konsantresinden kavurma sonrası su ile kobalt liçini araştırmış ve sülfürleme sonrası kavurma+liç işlemi ile kobaltın tamamını kazanmıştır (Çizelge 7). Biswas ve Mulaba-Bafubandi (2016) oksitli bir bakır cevherinden organik asitlerle liç testleri yürütmüş ve sitrik asit ile <%77,2 Co verimleri elde etmiştir (Çizelge 7).

Birincil kaynaklar dışında, kobaltın bakır ergitme cürufaları, flotasyon atıkları (pirit atıkları/konsantreleri) ve pirit külleri gibi ikincil kaynaklardan geri kazanımı önemlidir (Canbazoğlu vd., 1985; Yaylılı vd., 2016; Yaylılı, 2017). Pirit konsantreleri, genellikle kavurma işlemi ile %0,03-0,15 Co ve %54-58 Fe içeren demir oksitlere (Fe₂O₃) dönüştürülerek sülfürik asit üretiminde kullanılmakta veya atık olarak depolanmaktadır (Habashi, 1999). Kavurma işlemi sonucu açığa çıkan pirit külleri de önemli bir kobalt kaynağıdır. Günümüzde birincil kaynakların hızla tüketilmesiyle pirit konsantreleri (flotasyon atığı) ve küllerinden metallerin geri kazanımı üzerine çalışmalar artmaktadır. Çizelge 8'de pirit konsantresi ve Çizelge 9'da pirit külü ile ilgili bazı çalışmaların detayları sunulmuştur.

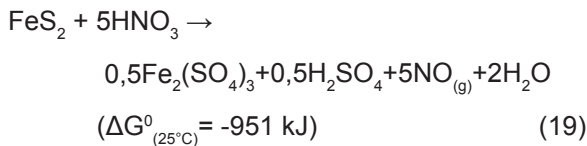
Çizelge 7. Cevherlerden ve bakır konsantrelerinden kobaltın liçi ile ilgili bazı çalışmalar

Malzeme	Deney koşulları	Liç Verimi	Konum	Kaynak
Bakır cevheri %0,26 Co %1,60 Cu %39 Fe 1,2 ppm Au 3,4 ppm Ag	1) HCl+MgCl ₂ 2) FeCl ₃ +O ₂ 3) CuCl ₂ +O ₂ 4) NH ₄ OH+(NH ₂) ₂ CO ₃	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)
Bakır kons. %5,3 Co %0,19 Ni %3,6 Cu %35 Fe %8 As	Basınç liçi (H ₂ SO ₄) (pO ₂ =50 psi, %10 PKO, 5 sa., 135-195°C)	%98,6-99,2 Co %90,9-99,6 Ni %38,7-97 Cu %8,1-52,5 As %18,8-35,9 Fe	Flotasyon konsantresi (ABD) (Kobaltit ve arsenopirit içeriyor)	Dannenberg vd. (1987)
Bakır kons. ~%0,25 Co %13-20 Cu %34-50 Fe	1) Kavurma+liç (su) 2) Sülfürleme (H ₂ S) + kavurma + liç (su)	1) %77 Co, %70 Cu 2) %100 Co, %83 Cu	Bakır flotasyon tesisi (Ergani/Türkiye)	Ziyadanoğulları (2000)
Bakır cevheri %1-4 Co %2-8 Cu	1) Sitrik asit 2) Okzalik asit 3) Glukonik asit	1) ≤77,2 Co, ≤%83,6 Cu 2) %20 Co, %25 Cu 3) %12 Co, %15 Cu	Oksitli Cu-Co cevheri (Afrika)	Biswas ve Mulaba-B. (2016)

Yaylalı vd. (2016) pirit konsantresinden farklı asitler (H₂SO₄, HCl ve HNO₃) ile kobalt liçi testleri yürütmüş ve sadece nitrat tabanlı (HNO₃) sistemlerde yüksek (%100 Co) verimlere ulaşmıştır (Çizelge 8). Piritin hidrojen peroksit varlığında çözünmesi 17 ve 18 no'lu tepkimeler ile ifade edilmektedir. 18 no'lu tepkime yüksek asidik koşullarda gerçekleşmektedir (Evangelou, 1995; Antonijević, vd., 1997):



Piritin nitrik asit çözeltilerinde çözünmesi aşağıdaki tepkime (Eşitlik 19) ile ifade edilmektedir (Kadioğlu vd., 1995):



Araştırmacılar (Yaylalı vd., 2016), farklı asitlerle yaptıkları testlere ait Fe ve Co çözümleri (%) arasında yüksek korelasyon değeri (r=0,995) olduğunu belirtmişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara

dayanarak kobaltın piritin kafes yapısı içerisinde demir ile yer değiştirmiş halde bulunduğunu ve sadece nitrik asit liçi ile piritin tamamen çözündürülerek kobaltın kazanılabileceğini ifade etmişlerdir.

Farklı araştırmacılar da (Canbazoğlu vd., 1985; Çokgör ve Topkaya, 1988; Studentsov vd., 1996; Acarkan vd., 2008; Akdağ, 2008) pirit konsantresine kavurma uyguladıktan sonra liç veya kavurma sonrası sülfatlayıcı/klorlayıcı kavurma gibi işlemler uyguladıktan sonra asit veya su liçi ile kobalt liçini araştırmıştır (Çizelge 8). Sonuçlar incelendiğinde malzemenin özellikleri ve test koşullarına göre %53-100 arasında kobalt liç verimlerine ulaşıldığı görülmektedir. Aynı koşullarda bakırın büyük oranda (≥90) çözüldüğü görülmektedir. Acarkan vd. (2008) sülfatlayıcı kavurma sonrası sülfürik asit (H₂SO₄) liçi uygulamış ve kobaltın tamamını kazanmıştır. Aynı çalışmada bakır ve çinkonun da büyük kısmı (≥%97) çözülmüş, demir ise büyük oranda katı fazda kalmıştır (Çizelge 8).

Bazı araştırmacılar (Canterford, 1983; Stanley vd., 1984), yüksek basınçlı asit liçi ile kobalt içeren pirit malzemelerden yüksek verimle (≥%96) kobalt/nikelin kazanılabileceğini göstermişlerdir.

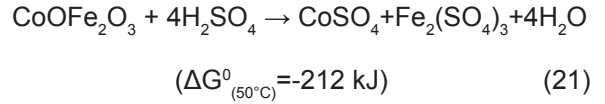
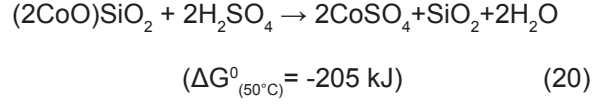
Çizelge 8. Farklı piritik malzemelerden ve atıklardan kobalt liçi/kazanımı üzerine yapılmış çalışmalar

Malzeme	Deney koşulları	Liç Verimi	Konum	Kaynak
Kobaltca zengin pirit %0,39 Co %0,08 Ni %0,01 Cu %40 Fe	Basınçlı asit liçi (HPAL) (H ₂ SO ₄) (145-210 °C, 15-60 dk., Hava/O ₂ , 1400 kPa)	%100 Co %100 Ni %0,2 Fe	Thackaringa (Avustralya)	Canterford (1983)
Kobaltit-pirit kons. %5,27 Co %0,09 Ni %0,29 Cu %33,1 Fe %10,3 As	Basınçlı asit liçi (HPAL) (H ₂ SO ₄) (Na ₂ SO ₄ veya NaCl, 130-160 °C, 75-200 psi, Fe(III) eklenerek)	%98 Co %96 Ni	-	Stanley vd. (1984)
Pirit kons. %0,17 Co %1,57 Cu %37,2 Fe 0,8 ppm Au 5,4 ppm Ag	Tüm testler kavurma sonrası 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	Küre/ Türkiye	Canbazoğlu vd. (1985)
Bakır cürufu %0,48 Co %4,03 Cu %1,98 Ni %38,82 Fe %34,32 SiO ₂	1) Kavurma ((NH ₄) ₂ SO ₄ ile) + liç (su) 2) Kavurma (H ₂ SO ₄ ile) + liç (su)	1) %85 Co, %85 Cu, %81 Ni, %37 Fe 2) >%95 Co/Cu/Ni, %70 Fe	Ghatsila (Hindistan)	Sukla vd. (1986)
Pirit kons. %0,15 Co %0,79 Cu %44 Fe	Tüm testler kavurma sonrası gerçekleştirilmiştir. 1) Klorlayıcı kavurma(NaCl)+liç (H ₂ SO ₄) 2) Klorlayıcı buharlaştırma(CaCl ₂) 3) Sülfatlayıcı kavurma(Na ₂ SO ₄)+liç(H ₂ SO ₄)	1) %87 Co, %96 Cu 2) %80 Co, %99 Cu 3) %81 Co,%90 Cu	Küre bakır cevheri (Türkiye)	Çokgör ve Topkaya (1988)
Bakır cürufu %0,35-0,51 Co %0,53-1,11 Cu %21-26 SiO ₂	İndirgeyici ergitme +liç (H ₂ SO ₄) + elektro-kazanım	-	Bakır izabe tesisi (Küre/ Türkiye)	Yucel vd. (1992)
Pirit kons. %0,14 Co %0,07 Ni %61 Fe	Sülfatlayıcı kavurma (SO ₂) + liç (su)	-	Sokolovsk-Sarbaisky (Kazakistan)	Student sov vd. (1996)
Flotasyon atık. %0,016 Co %0,6 Cu 5 ppm Au	1) Liç (O ₂ varlığında/yokluğunda) 2) Asidik ferrik liçi	1) %36-44 Co, %75-81 Cu 2) %33 Co, %83 Cu	Eski bakır madeni flot. atıkları (Kıbrıs)	Diğer vd. (2002)
Pirit kons. %0,22 Co %0,58 Cu %44 Fe	Sülfatlayıcı kavurma + liç (H ₂ SO ₄) + çöktürme Kavurma: 600-700°C, %1-5 NaSO ₄ Liç: 10 g/L H ₂ SO ₄ , 60°C, 2 saat Çöktürme: H ₂ S (g)	Liç sonrası %100 Co, %99 Cu, %97 Zn, %0,5 Fe Toplam kazanım (çöktürme sonrası):%99Co/Cu, %96Zn	Küre/ Türkiye	Acarkan vd. (2008)
Pirit kons. %0,32 Co %0,66 Cu %39 Fe	1) Kavurma+liç (su) 2) Kavurma+liç (H ₂ SO ₄)	1) %60 Co 2) %72 Co	Bakır flot. tesisi (Ergani)	Akdağ (2008)
Pirit kons. 6407 ppm Co 3547 ppm Cu 1705 ppm Zn %43 Fe	1) H ₂ SO ₄ +H ₂ O ₂ liçi 2) HCl+H ₂ O ₂ liçi 3) Nitrik Asit liçi (HNO ₃)	1) %22 Co, %46 Cu, %28 Zn, %14 Fe 2) %12 Co, %66 Cu, %46 Zn, %9 Fe 3)%100 Co, %100 Cu/Zn/Fe	Küre/ Türkiye	Yaylılı vd. (2016)
Bakır cürufu flotasyon atığı %1,25 Cu %1,26 Co %3,80 Zn %36,5 Fe	H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂ liçi	H ₂ O ₂ yok Co %10,7 Cu %54,1 Zn %78,1 Fe %72,5	149 kg/t H ₂ O ₂ %9 %72,9 %86,3 %94,6	Bakır izabe tesisi (Küre/ Türkiye) Yiğit vd. (2017)

Dinçer vd. (2002) eski bir bakır madeni flotasyon atıklarına oksitleyici (O_2 veya Fe(III) varlığında) liç testleri uygulamış ancak sınırlı kobalt çözünmesi (%33-44) elde etmişlerdir. Literatürde piritik malzemeler ile yapılan çalışmalar (Çizelge 7-8), doğrudan liç işleminde (kavurma işlemi olmaksızın) yüksek kobalt liç verimlerine ulaşabilmek için yüksek oksitleyici koşulların gerekli olduğunu göstermektedir. Alternatif olarak kavurma sonrası su veya seyreltik asit ile liç uygulanarak kobalt kazanılabilmektedir.

Yiğit vd. (2017), bakır cürufu flotasyon atığından sülfürik asit ortamında H_2O_2 varlığında kobalt liçini araştırmıştır. Araştırmacılar H_2O_2 varlığında düşük kobalt verimlerine (\leq %10,7) ulaşmışlardır (Çizelge 8). Bu durumu, kobaltın cürufardaki bulunuşu ile ilişkili olduğunu ileri sürmüşlerdir. Fayalitik cürufalarda genellikle kobalt silikat ($CoO.SiO_2$) ve/veya ferrit ($CoO.Fe_2O_3$) formunda bulunan kobalt konsantre sülfürik asit çözeltilerinde çözünmektedir (Eşitlik 20-21) (Arslan ve Arslan, 2002; Bulut, 2006). Kobalt(II) oksitlerin de asidik çözeltilerdeki çözünürlüğü yüksektir. Ancak, Co(II) ve Co(III) formunda kobalt içeren oksitlerin (Co_3O_4 ; $Co^{2+}O.Co^{3+}_2O_3$) çözünmesi için bir indirgeyici reaktifte ihtiyaç vardır (Hubli vd., 1997). Çünkü Co(II)'nin Co(III)'e göre çözünürlüğü

daha yüksektir. Araştırmacılar (Yiğit vd., 2017) düşük kobalt verimlerinin kobaltın Co(II)-Co(III) oksitlerde bulunmasından kaynaklanabileceğini belirtmişlerdir.



Sülfürik asit üretimi sırasında oluşan pirit küllerinden kobalt liçi üzerine yapılan çalışmalarda (Çizelge 9) küllerin doğrudan liçi (Tuğrul vd., 2003; Akdağ, 2008) ve/veya sülfatlayıcı kavurma sonrası liçi (Erust ve Akçıl, 2016) araştırılmıştır. Erust ve Akcil (2016) liç öncesi sülfatlayıcı kavurma uygulamanın kobalt liçinde sınırlı bir artış (%65'ten %70'e) sağladığını bulmuştur. Akdağ (2008) ve Tuğrul vd. (2003) doğrudan liç (H_2SO_4) testlerinde nispeten sınırlı (%32-50) kobalt verimleri elde etmişlerdir. Çolak vd. (1993) pirit küllerine amonyaklı basınç liçi uyguladığı çalışmada kobaltın %20'si çözünmüş, bakırın ise büyük kısmı (%97) çözünmüştür (Çizelge 9).

Çizelge 9. Pirit küllerinden kobalt liçi ile ilgili bazı çalışmalar

Malzeme	Deney koşulları	Liç verimi	Konum	Kaynak
Pirit külleri %0,31 Co %1,26 Cu %59 Fe	Yüksek basınç liçi ($NH_3 + (NH_4)_2SO_4$), katı/sıvı oranı: 1/1-1/10, %0-10 NH_3 , toplam basınç: 145-210°C, 1-8 saat.	%20 Co, %97 Cu (6 kademeli liç sonunda)	Sülfürik asit fabrikası (Türkiye)	Çolak vd. (1993)
Pirit külleri %0,14 Co %0,5 Cu %60 Fe	Doğrudan liç (H_2SO_4) (%5-15 H_2SO_4 , 50-85°C, 30-120 dk)	%50 Co %49 Cu	Sülfürik asit fabrikası (Türkiye)	Tuğrul vd. (2003)
Pirit külleri %0,42 Co %0,88 Cu %52 Fe	Doğrudan liç (H_2SO_4) (0,05-0,60 H_2SO_4 , katı/sıvı oranı: %5-30, 50-103°C)	%32 Co	Sülfürik asit fabrikası (Türkiye)	Akdağ (2008)
Pirit külleri %0,40 Co %0,74 Cu %65 Fe	1) Doğrudan liç ($H_2SO_4/H_2SO_4 + H_2O_2$) (0,25-0,75 M H_2SO_4 , 0-0,05 M H_2O_2 , 25-90°C) 2) Sülfatlayıcı kavurma + liç	1) %65 Co, %65 Cu 2) %70 Co, %80 Cu	Sülfürik asit fabrikası (Türkiye)	Erust ve Akcil (2016)

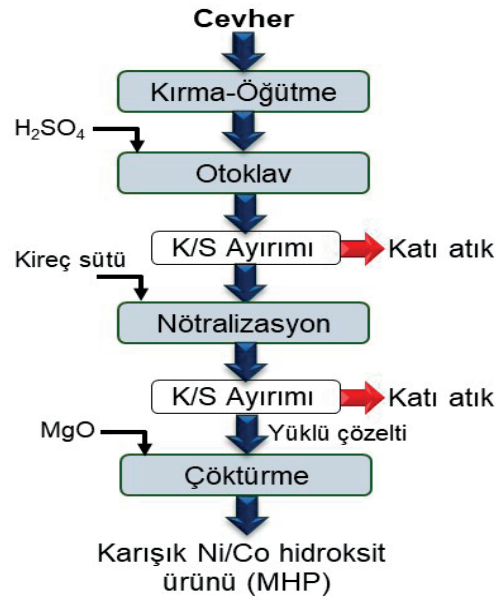
Biyohidrometalurjik yöntemler ile pirit konsantrelerinden, küllerinden veya atık cüruflardan kobaltın liçi de farkı araştırmacılar tarafından incelenmiştir (Morin vd., 2010; Aydın, 2012; Çiftçi vd., 2014; Panda vd., 2017). Bakır flotasyon tesisi (Eti Bakır A.Ş., Kastamonu/Küre) pirit konsantrelerinden ve eski cüruflardan kobaltın biyoliğine yönelik çalışmalar yapılmıştır (Aydın, 2012; Morin vd., 2010). Pirit konsantreleri (%0,23-0,028 Co, %0,56-0,95 Cu, % 40-42 Fe) ve eski cüruflar (%0,29 Co, %1,70 Cu, %38 Fe) karıştırılarak, 40°C'de mezofilik bakteriler ile yapılan biyoliç testleri sonucunda %90 Co ve %66 Cu liç verimleri elde edilmiştir (Morin vd., 2010). Sülfürik asit tesisi (Etibank, Bandırma) pirit küllerinin mezofilik bakteriler ile biyoliçi araştırılmış; %97 Co, %95 Cu, %78 Zn ve %60 As çözünmesi elde edilmiştir (Panda vd., 2017). Çiftçi vd. (2015) Çaldağ lateritik nikel-kobalt cevherlerinden *Acidithiobacillus ferrooxidans* bakterileri kullanılarak yapılan liç deneylerinde %92,6 Co, %94 Ni ve %83 Fe verimleri elde edilmiştir. Literatürde gerçekleştirilen çalışmalar pirit konsantrelerinden kobaltın liçi için mezofilik bakterilerin kullanılabileceğini göstermektedir.

3. TÜRKİYE'DE ENDÜSTRİYEL KOBALT KAZANIMI

Son yıllarda ülkemizdeki lateritik nikel cevherlerinden kobalt kazanımına yönelik bazı çalışmalar başlamıştır. META Nikel Kobalt A.Ş. Manisa/Gördes, Uşak ve Eskişehir/Yunussemre'de bulunan nikel lateritlerden kobaltı yan ürün olarak kazanmak için üç ayrı proje başlatmıştır (Baştürkçü ve Acarkan, 2015; Yesil vd., 2015). Manisa/Gördes'te 2014 yılının son çeyreğinde deneme üretimine başlanmış ve 2016 yılında ticari üretime geçilerek ilk ihracat gerçekleştirilmiştir. Üretim yöntemi olarak otoklavda yüksek basınçta sülfürik asit liçi (250°C) uygulanmaktadır (URL-4, 2019) (Şekil 8). Yüklü çözeltiden nikel ve kobalt karışık hidroksit çökeleği (MHP) halinde çöktürülmektedir. Manisa/Çaldağ cevherinden yoğun liçi ile Ni/Co kazanımına yönelik testler

yapılmıştır (Ağaçayak, 2008; MMO, 2012). Testlerde %24-34 Ni, %0,8-1,2 Co ve >%2-8 Mn içeren çökelek üretilmiştir (Wedderburn, 2009).

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).



Şekil 8. Yüksek basınçlı asit liçi ile Ni-Co kazanım prosesi akım şeması (META Nikel Kobalt A.Ş., Manisa/Gördes) akım şeması (URL-4, 2019)

Cevherden kobalt kazanımı dışında flotasyon atıklarının da değerlendirilmesi amacıyla 2018 yılında Eti Bakır A.Ş. Mazıdağı Metal Geri Kazanım ve Entegre Gübre tesisi kurulmuştur. Bu tesiste, Kastamonu/Küre flotasyon tesisinde üretilen pirit konsantresinden kobalt kazanımı ve gübre üretimi gerçekleştirilmektedir (Şekil 9). Pirit konsantresinin kavurulması sonucu elde edilen külden sülfürik asit kullanılarak yapılan basınçlı asit liçi ile kobalt kazanılmaktadır. Liç sırasında bakır ve çinko gibi metaller de çözünmektedir. Elde edilen yüklü liç çözeltisinden bulunan bakır, solvent ekstraksiyon ve sonrasında elektro-kazanım ile katot bakır halinde kazanılmaktadır.

Kobalt ve çinko ise karbonat bileşikleri halinde çöktürülmektedir (Şekil 9). Liç atığında yüksek miktarda bulunan demir peletlenerek demir çelik fabrikalarına hammadde olarak gönderilmektedir. Ayrıca, tesiste Mazıdağı fosfat madeninden çıkarılan fosfat kayası zenginleştirildikten sonra sülfürik asit liçi ile fosforik asit üretilmesi planlanmıştır. Gübre üretimi için gerekli olan amonyak ise doğalgazın yüksek basınç altında işlenmesi ile elde edilmesi planlanmıştır. Tesiste fosforik asit, amonyak ve amonyum sülfat karıştırılarak kompoze ve diamonyum fosfat gübre üretilmesi hedeflenmiştir (Şekil 9) (Anon, 2018).

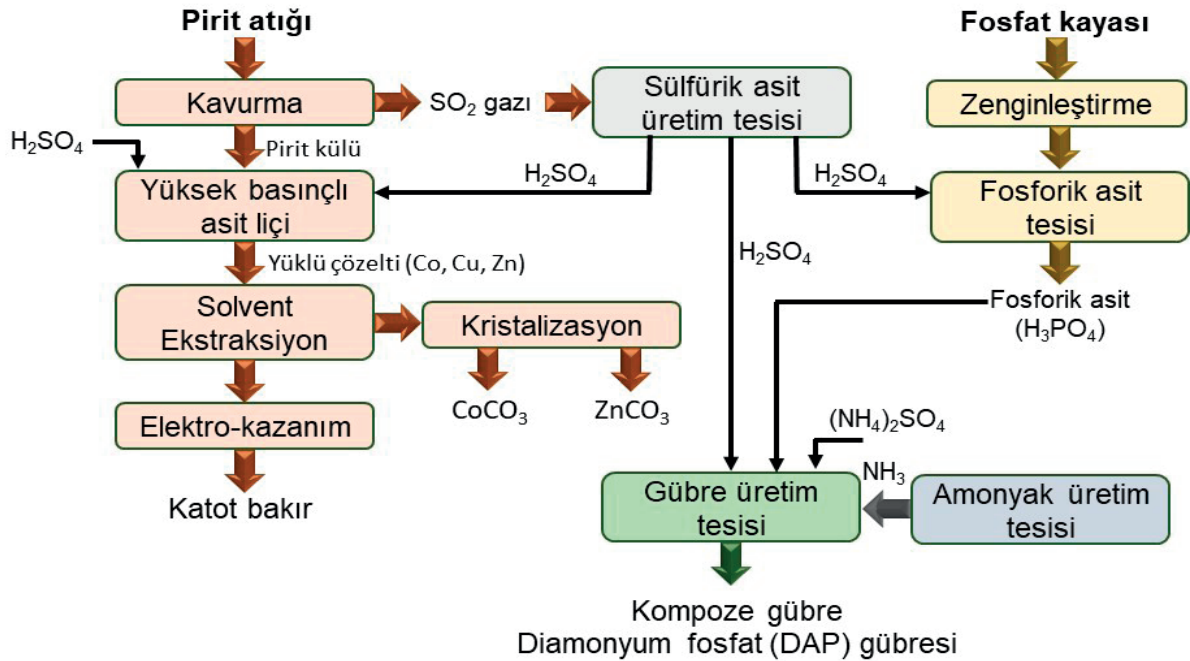
Dünya'daki kobalt üretimindeki artışa paralel olarak gelecekte ülkemizde de birincil ve ikincil kaynaklardan kobalt kazanımına yönelik çalışmaların artması beklenmektedir.

SONUÇLAR

İleri teknoloji ürünlerinde ihtiyaç duyulan kobalta talep gün geçtikçe artmaktadır. Kobalt birincil kaynaklardan ağırlıklı olarak bakır ve

nikel üretiminde yan ürün (toplam üretimin %84'ü) olarak elde edilmektedir. Gelecekte nikel üretimi kaynaklı kobalt üretiminin artacağı öngörülmektedir. Ülkemizde kobalt üretimi çalışmaları yeni olmakla birlikte son yıllarda üretimine başlanan kobaltın kaynağı, lateritik nikel cevherleridir. Lateritlerden Ni-Co kazanımı için günümüzde yüksek basınçlı asit liçi sonrası nikel ve kobaltın karışık sülfür/hidroksit/karbonat bileşikleri halinde çöktürme aşamalarını içeren proses yaygın olarak kullanılmaktadır. Düşük tenörlü cevherlerden kobalt kazanımı için yeni ve etkin proseslerin geliştirilmesine yönelik çalışmaların artması beklenmektedir.

Artan kobalt talebini karşılayabilmek için birincil kaynakların dışında ikincil kaynaklardan da (kobalt kazanımına yönelik çalışmalar önem kazanmaktadır. Bu bağlamda bakır cürufırlardan, flotasyon atıklarından (pirit konsantreleri) ve pirit küllerinden kobalt kazanımına yönelik birçok çalışma yapılmıştır. Flotasyon işlemi sonunda yüksek miktarda açığa çıkan pirit konsantrelerinden kobalt kazanımı için yapılan farklı çalışmalarda kavurma sonrası su veya



Şekil 9. Pirit atıklarından kobalt kazanımını içeren entegre tesise ait akım şeması (Mazıdağı/Mardin) (Anon 2018'dan faydalanarak)

seyreltik asit liçi ile kobaltın yüksek oranda kazanılabildiği bulunmuştur. Doğrudan asit liçi testlerinde ise nitrik asit liçinin kobalt kazanımında diğer asitlere göre daha etkin olduğu belirlenmiştir. Ülkemizde de yüksek miktarda bulunan flotasyon atıklarından (pirit konsantreleri) kobalt kazanımına yönelik bir tesis kurulması kobalt üretimine verilen önemi göstermektedir.

Gelecekte, proses atıklarında kobalt ile birlikte bulunan ekonomik değeri olan diğer metallerin (Au, Ag, Sc vb.) kazanımı için uygun teknolojilerin geliştirilmesi önem kazanabilir. Sülfürlü cevherlerden ve piritik atıklardan kobaltın liçi için biyohidrometalurjik yöntemler çevresel açıdan daha uygun bir alternatif sunabilir. Dünya’da ve ülkemizde artan kobalt ihtiyacı nedeniyle birincil ve ikincil kaynaklardan kobalt kazanımına yönelik Ar-Ge’ye ve endüstriyel üretime yönelik çalışma ve yatırımların artması beklenmektedir.

KAYNAKLAR

Acarkan, A., Önal, G., Alpyıldız, S., Açma, E., 2008. Recovery of Cobalt and Copper from Pyrite Concentrate. XXIV. International Mineral Processing Congress (IMPC), 24-28 Eylül, Beijing, China, 3069-3074.

Ağaçayak, T., 2008. Karaçam (Eskişehir) Lateritik Nikel Cevherinin Fiziksel ve Kimyasal Yöntemlerle Zenginleştirilmesi. Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, s. 215.

Akdağ, M., 2008. Investigation of Cobalt Solubilities from Pyrite Cinder in Sulphuric Acid Solution. IBSU Scientific Journal, 2, 2137-142.

Alves Dias P., Blagoeva D., Pavel C., Arvanitidis N., 2018. Cobalt: Demand-Supply Balances in the Transition to Electric Mobility. JRC Science for Policy Report, European Commission, EUR 29381 EN, Publications Office of the European Union, Luxembourg, ISBN 978-92-79-94311-9, doi:10.2760/97710, JRC112285.

Anon, 2018. Eti Bakır Mazıdağı Metal Geri Kazanım ve Entegre Gübre Tesisleri. Sektör Maden, Yurt Madencilik Geliştirme Vakfı Yayını, 68 (7), 20-21.

Antonijević, M. M., Dimitrijević, M., Janković, Z., 1997. Leaching of Pyrite with Hydrogen Peroxide in Sulphuric Acid. Hydrometallurgy, 46 (1), 71-83.

Arslan, C., Arslan, F., 2002. Recovery of Copper, Cobalt and Zinc from Copper Smelter and Converter Slags. Hydrometallurgy, 67, 1-7.

Aydın, O., 2012. Maden Kaynakları ve Potansiyeli ile Kastamonu. Madencilik Türkiye Dergisi, 25, 70-76.

Aydın, O., Kılıç, C., 2012. Antik Çağlardan Günümüzde Kobalt. Madencilik Türkiye Dergisi, 20, 70-75.

Bamber, A., Barnes, A., 2019. Nickel and Cobalt, Chapter 12.25, SME Mineral Processing & Extractive Metallurgy Handbook (Ed.: Dunne, Robert C. Kawatra, S. Komar Young, Courtney A.). Society for Mining, Metallurgy and Exploration (SME), s. 2312.

Baştürkçü, H., Acarkan, N., 2015. Lateritik Nikel Cevherleri. Madencilik Türkiye Dergisi, 48, 76-82.

Biswas, S., Mulaba-Bafubandi, A. F., 2016. Extraction of Copper and Cobalt from Oxidized Ore using Organic Acids. Hydrometallurgy Conference 2016, Cape Town, 1-3 Ağustos, 193-200.

Bulut, G., 2006. Recovery of Copper and Cobalt from Ancient Slag. Waste Management and Research 24, 118-124.

Canbazoğlu, M., Uzun, M., Çelik, Ö., Köse, M., 1985. Küre Piritli Bakır Cevherlerinden Kobalt Bakır, Altın ve Gümüşün Hidrometalurjik Süreçlerle Kazanılma Olanakları. 9. Türkiye Madencilik Bilimsel ve Teknik Kongresi, 6-10 Mayıs, Ankara, 59-74.

Canterford, J. H., 1983. Pressure Leaching of Thackaringa Cobalt-Bearing Pyrite. Proc. Australas. Inst. Min. Metal, 287, 35-37.

Cheng, C., Urbani, M. D., 2005. The Recovery of Nickel and Cobalt from Leach Solutions by Solvent Extraction: Process Overview, Recent Research and Development. Proceedings of ISEC, 503-526.

Çiftçi H., Atik, S., 2014. Lateritik Cevherlerden Nikel Kazanımında Biyoliç Yöntemi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 30 (4), 275-284.

Çiftçi, H., Atik S., Gürbüz, F., 2015. Lateritik Nikel Cevherinin Asidofilik Bakteriler ile Biyoliçi. Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Bilimleri Dergisi, 22 (6), 546-552.

Çokgör, O., 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., Ceyhan, İ., 1993. Pirit Kalsinelerinin Amonyak Altında Basınç Liçingi. Çevre Dergisi, 8, 39-44.

- Crundwell, F. K., Moats, M. S., Ramachandran, V., Robinson, T., Davenport, W. G., 2011. Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals, 622.
- Dannenberg, R. O., Gardner, P. C., Crane, S. R., 1987. Recovery of Cobalt and Copper From Complex Sulfide Concentrates. Bureau of Mines Report of Investigations 9138, s. 20.
- Diğer, H., Gock, E., Önal, G., Lips, R., 2002. The Possibilities of Copper, Cobalt and Gold Production from Old Copper Flotation Stailings in Lefke (Cyprus). IX. International Mineral Processing Symposium (IMPS), Kapadokya, Türkiye, 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., Gaedcke, H., 1998. Cobalt. In: F. Habashi (Ed.), Handbook of Extractive Metallurgy. Wiley-VCH, New York, 923-951.
- Donald, A. B., Walden, P. P., 1973. United States Mineral. Cobalt. John, S.V., Donald, A. Allen, V. 143-156.
- DPT, 2006. Dokuzuncu Kalkınma Planı (2007-2013). Metal Madenler Alt Komisyon Raporu, Nikel-Kobalt.
- Dry, M., 2015. Technical&Cost Comparison of Laterite Treatment Processes – Part 3. Nickel-Cobalt-Copper Proceedings, 23-30 Mayıs, ALTA, 23-47.
- EC, 2014. Report on Critical Raw Materials for the EU. Report of the Ad hoc Working Group on Defining Critical Raw Materials, European Commission (EC), Mayıs, s. 41.
- EC, 2017. Study on the Review of The List of Critical Raw Materials - Criticality Assessments, European Commision (EC), s. 92.
- Erust, C., Akcil, A., 2016. Copper and Cobalt Recovery from Pyrite Ashes of a Sulphuric Acid Plant. Waste Management and 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.
- Girgin, İ., Obut, A., Üçyıldız, A., 2010. Dissolution Behaviour of a Turkish Lateritic Nickel Ore. Min. Eng., 24 (7), 603-609.
- Habashi, F., 1999. Textbook of Hydrometallurgy. Metallurgie Extractive Quebec, s. 739.
- Hawkins, M. J., 1998. Recovering Cobalt from Primary and Secondary Sources. Journal of Minerals, Metals and Materials Society, 50 (10), 46-50.
- Hubli, R. C., Mitra, J., Suri, A. K., 1997. Reduction-Dissolution of Cobalt Oxide in Acid Media: A Kinetic Study. Hydrometallurgy, 44, 125-134.
- Kadioğlu, Y. Y., Karaca, S., 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.
- Kaya, Ş., 2011. Türk Lateritlerinin Yüksek Basınç Altında Asit Liçi, Yüksek Lisans tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara.
- Kursunoglu, S., Kaya, M., 2019. Hydrometallurgical Processing of Nickel Laterites - A Brief Overview on the Use of Solvent Extraction and Nickel/Cobalt Project for the Separation and Purification of Nickel and Cobalt, Bilimsel Madencilik Dergisi, 58 (2), 131-144.
- MMO, 2012. Nikel Raporu, Maden Mühendisleri Odası, Kasım, s. 52.
- Morin, D., Spolaore, P., d'Hugues, P., Tezcan, A., Mafa, Ö., 2010. Pyrite Bioleaching and Slag Neutralisation-two Treatments in a Single Process for Recovering Valuable Metals from Both Materials, XXV International Mineral Processing Congress (IMPC), 469-477.
- Motteram, G., Ryan, M., Berezowsky, R., Raudsepp, R., 1996. Murrin Murrin Nickel and Cobalt Project: Project Development Overview. ALTA Nickel/Cobalt Pressure Leaching and Hydrometallurgy Forum. ALTA Metalurji Servisi, Perth, Western Australia,
- Özdemir, V., 2006. Hydrometallurgical Extraction of Nickel and Cobalt from Çaldağ Laterite Ore. Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, s. 80.
- Panda, S., Akcil, A., Mishra, S., Erust, C., 2017. Synergistic Effect of Biogenic Fe³⁺ Coupled to S⁰ Oxidation on Simultaneous Bioleaching of Cu, Co, Zn and As from Hazardous Pyrite Ash Waste. Journal of Hazardous Materials, 325, 59-70.

- Planinsek, E., Newkirk, J. B., 1979. Cobalt and Cobalt Alloys. In: Mark, H.E, Othmer, D.E, Overberger, C.G., Seaborg, G.r. ve Grayson, M., eds, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical technology. New York, John Wiley & Sons, 6 (3), 481-494.
- RIS, 1989. The Economies of Cobalt. 6th ed., London, Roskil Information Services Ltd., 1-12.
- Roberts, S., Gunn, G., 2014. Critical Metals Handbook, Birinci Baskı, John Wiley & Sons Ltd.
- Shedd, K. B., 1988. Cobalt. In: Minerals Yearbook 1988, Washington De, Bureau of Mines, US Department of the Interior, 1-10.
- Sole, K. C., Parker, J., Cole, P. M., Mooiman, M. B., 2019. Flowsheet Options for Cobalt Recovery in African Copper-cobalt Hydrometallurgy Circuits. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 40 (3), 194-206.
- Stanley, R. W., Monette, S., Harris, B., 1984. Process for the Selective Dissolution of Cobalt from Cobaltite-Pyrite Concentrates. Google Patents.
- Studentsov, V. V., Davydov, G. I., Abishev, D. N., 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.
- Sukla, L. B., Panda, S. C., Jena, P. K., 1986. Recovery of Cobalt, Nickel and Copper from Converter Slag Through Roasting with Ammonium Sulphate and Sulphuric Acid, Hydrometallurgy, 16 (2), 153-165.
- Tugrul, N., Derun, E. M., Piskin, M., Piskin, S., 2003. Evaluation of Pyrite Ash Wastes Acid Production Industry. 8th International Conference on Environmental Science and Technology, Greece, 918-925.
- Tufan, E. A., 2014. Ni-Lateritlerin Oluşumu ve Özellikleri. BAÜ Fen Bil. Enst. Dergisi, 16 (2), 68-78.
- URL-1, 2019. <http://www.lme.com/metals/minor-metals/cobalt/>, Erişim tarihi: 18.05.2019
- URL-2, 2019. Murrin Murrin Nickel Cobalt Operation, <http://www.minara.com.au/about/operations-overview/technology>, Erişim tarihi: 18.05.2019
- URL-3, 2019. http://www.minara.com.au/files/docs/411_Murrin_Murrin_Process_and_Tech_Flow_Chart_FINAL_-_8_August_2011.pdf, Erişim tarihi: 18.05.2019
- URL-4, 2019. <http://www.metanikel.com.tr/teknoloji>, Erişim tarihi: 18.05.2019
- USGS, 2007. Mineral Commodity Summaries – Cobalt, U.S. Geological Survey (USGS), 48-49.
- USGS, 2017. Mineral Commodity Summaries – Cobalt, U.S. Geological Survey (USGS), 52-54.
- USGS, 2018. Mineral Commodity Summaries – Cobalt, U.S. Geological Survey (USGS), 50-51.
- USGS, 2019. Mineral Commodity Summaries – Cobalt, U.S. Geological Survey (USGS), 50-51
- Yaylı, B., Yazıcı, E., Celep, O., Deveci, H., 2016. Extraction of Cobalt from a Flotation Tailings in Different Mineral Acids Under Oxidative Conditions. 15th International Mineral Processing Symposium (IMPS), 726-736.
- Yaylı, B., 2017. Piritik Atıklardan Kobalt Kazanımı. Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Yesil, M. M., Iplikcioglu, A. S., Topkaya, Y., 2015. Gördes Nickel Cobalt HPAL Project in Turkey. Perth, Australia, 450-464.
- Yiğit, Y., Kuzu, M., Yazıcı, E. Y., Celep, O., Deveci, H., 2017. Leaching of Metals from Flotation Tailings of a Copper Smelter Slag in Acidic Solutions. 25th International Mining Congress (IMCET), 614-622.
- Yücel, O., Addemir, O., Tekin, A., Nizamoglu, S., 1992. Recovery of Cobalt from Copper Slags. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 10, 99-107.
- Yüksel, U., 2011. Kastamonu-Küre'den Temin Edilen Bakır Cürufklarının Değerlendirilmesi. Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.
- 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.
- Wedderburn, B., 2009. A Nickel Laterite Processing a Shift Towards Heap Leaching. ALTA Nickel-Cobalt, 25-27 Mayıs, Perth, Avustralya.
- Welham, N. J., Johnston, G. M., Sutcliffe, M. L., 2015. AmmLeach – A New Paradigm in Copper-Cobalt Processing. Copper Cobalt Africa, The 8th Southern African Base Metals Conference. Livingstone, Zambia, 207-216.