

Karışık Nikel-Kobalt Hidroksit Çökeleğinin Karbotermik İndirgenmesi

Said ERAY^{1*}

¹Patnos Meslek Yüksekokulu, Ağrı İbrahim Çeçen Üniversitesi

(Alınış / Received: 13.02.2020, Kabul / Accepted: 21.04.2020, Online Yayınlanma / Published Online: 30.06.2020)

Anahtar Kelimeler

Nikel
MHP
İndirgeme

Özet: Karışık hidroksit çökeleği (MHP) nikel laterit cevherlerin hidrometalürjik işlenmesi zincirinde ortaya çıkan bir ara üründür. MHP bir ticari ürün olarak alıcı bulsa da, içerdiği safsızlıklardan dolayı ekonomik değeri düşük olan bir ara ürün sayılmaktadır. MHP'nin içerdiği nikeli diğer safsızlıklardan ayırarak ekonomik değeri daha yüksek olan ürünlere dönüştürülmesi birçok araştırmanın konusu olmuştur. Bu çalışmada, MHP örneğinin indirgenebilirliği incelenmiştir. Amaç nikel oksidi metalik nikel indirgemek ve böylece diğer safsızlıklardan ayrılmasına imkân sunmak olmuştur. Bunun için MHP numunesi kalsinasyon işlemine tabi tutulduktan sonra, belirli oranda indirgeyici kömür ile karıştırılmıştır. Karışım pelet haline getirildikten sonra tüp fırında ve azot gazı altında 1050 °C'ye ısıtılmıştır. İndirgenen numunelerin mineralojik içeriği ve mikro yapısı incelenmiştir.

Carbothermic reduction of mixed nickel-cobalt hydroxide precipitate

Keywords

Nickel
MHP
Reduction

Abstract: Mixed hydroxide precipitation (MHP) is an intermediate product that is produced in the hydrometallurgical processing chain of nickel laterite ores. Although MHP finds buyers as a commercial product, it is considered an intermediate product with low economic value due to impurities it contains. Separating the nickel contained in MHP from other impurities and transforming it into products with higher economic value has been the subject of many researches. In this research, the reducibility of the MHP sample was examined. The aim was to reduce nickel oxide to metallic nickel thereby allowing it to be separated from other impurities. For this, after the MHP sample was calcined, it was mixed with a certain amount of reducing coal. The mixture was pelleted and heated to 1050 °C in a tube furnace and under nitrogen gas. Mineralogical structure and microstructure of the reduced samples were investigated.

1. Giriş

Nikel laterit cevherlerinin hidrometalürjik işlenmesinde nikel ve kobaltın yüklü liç çözeltisinden ayrıştırılması için karışık sülfid çökeleği (MSP) [1], karışık hidroksit çökeleği (MHP) [2] ve solvent ekstraksiyon (SX) [3] olarak üç uygulanan yöntem vardır. Son yıllarda endüstriyel olarak en yaygın olarak kullanılan yöntem MHP yöntemi olmuştur. Bu yöntem şu anda Gördes'te bulunan nikel laterit rezervlerinden nikeli kazanmak için kullanılmaktadır.

MHP mangan ve magnezyum gibi safsızlıklar içeren nikel ve kobalt hidroksitlerin bir karışımı olup, hidrometalürjik yöntemlerle nikel üretimi zincirinde bir ara ürün olarak üretilmektedir. Bir nikel konsantresi olarak alıcı bulan MHP safsızlıklarından arıtılarak katma değeri daha yüksek olan ürünlere dönüştürülebilir. Bunun için yapılan birçok çalışmada hidrometalürjik yöntemler kullanılmıştır [4, 5]. Bu çalışmada pirometalürjik yöntemler kullanılarak katma değeri daha yüksek bir ürünün elde edilebilirliği araştırılmıştır. Bunun için, katı hal

indirgeme ve ardından indirgenmiş numune öğütülerek yaş manyetik ayrıştırmaya tabi tutulması önerilmiştir. Bu yöntemin uygulanabilmesi için indirgeme sırasında Ni, Co ve Fe dışındaki safsızlıkların indirgenmemesi gerekir. Böylece manyetik özelliği gösteren Ni, Co ve Fe içerikli metal parçacıklar yaş manyetik ayrıştırma yöntemi ile ayrıştırılabilecektir. Bu makalede söz konusu metallerin indirgenebilirliği ele alınmıştır. Bu amaçla, Gördes tesisinden temin edilen MHP ürünü, katı hal indirgeme işlemine tabi tutulmuştur. Amaç olabildiğince diğer safsızlıkları etkilemeden Ni, Co ve Fe oksitleri indirgemek olmuştur.

2. Materyal ve Metotlar

2.1 Ham Maddeler

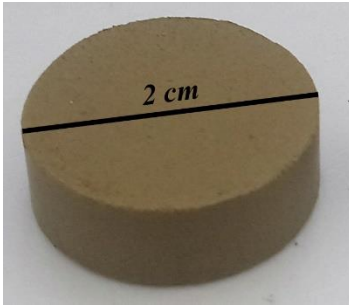
Fabrikadan gelen MHP numunesinin analizi Tablo 1’de gösterilmiştir. Bu analize göre MHP numunesi çoğunlukla Ni, Mn, ve Mg elementlerinden oluşup daha az miktarlarda Al, Co ve Fe, içermektedir. MHP içerisindeki nikel oksiti metalik nikel indirgemek için <1 mm tane boyutuna sahip kömür kullanılmıştır.

Tablo 1 - MHP numunesinin kimyasal analizi

Ni	Mn	Mg	Al	Co	Fe	Ca	Zn	Cu	Sc
34.25	6.17	4.02	1.82	1.79	1.66	0.68	0.57	0.21	0.03

2.2 Kömür + MHP Karışımının Hazırlanması

Gece boyu kurutulmuş MHP numunesi belirlenen kömür oranıyla iyice karıştırılarak pelet haline getirilmiştir (Şekil 1).

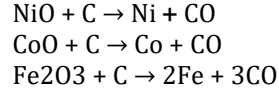


Şekil 1- Preslenerek pelet haline getirilen MHP+Kömür karışımı.

2.3 Kalsinasyon Deneyi

Bazı deneylerde indirgeme aşamasından önce, numune 500°C’de kalsine edilmiştir. Kalsinasyon işleminin amacı MHP numunesi içerisindeki hidroksit olarak bulunan yapısal suyu tamamen uzaklaştırmak olmuştur. Kalsinasyon sırasında %23 ağırlık kaybı kaydedilmiştir. İşlem sonunda hidroksit bileşikler tamamen okside dönüştürülmüştür.

Kullanılan kömür ağırlıkça %76 karbon içermiştir. Kömür miktarı MHP numunesi içerisinde bulunan Ni, Co ve Fe oksitlerin karbon ile indirgenme tepkimelerine göre hesaplanmıştır.



Boudouard reaksiyonuna göre 1000°C’ın üzerinde sistemdeki CO₂’nin neredeyse tamamı karbon ile tepkimeye girerek CO oluşturur. İndirgeme 1000°C’ın üzerinde gerçekleştirildiği için ve sistemde katı karbon bulunduğu için tepkime sonucu CO₂ yerine CO’nun oluştuğu varsayılmıştır.

İndirgeme tepkimelerin hızını arttırmak amacıyla, deneylerde teorik olarak hesaplanan kömür miktarından %25 daha fazla kömür kullanılmıştır. Bu oran, önceki araştırmalarımızdan elde ettiğimiz sonuçlar göz önünde bulundurularak seçilmiştir.

2.4 İndirgeme Deneyi

Hazırlanmış MHP+kömür peletler alümina krozelere yerleştirilerek dikey tüp fırınında ve azot gazı altında (50 ml/dak) 1050°C’ye ısıtılmıştır. Deney düzeneğinin fotoğrafı Şekil 2’de gösterilmiştir. Ham ve indirgenmiş numunelerin fotoğrafı ise Şekil 3’te gösterilmiştir.



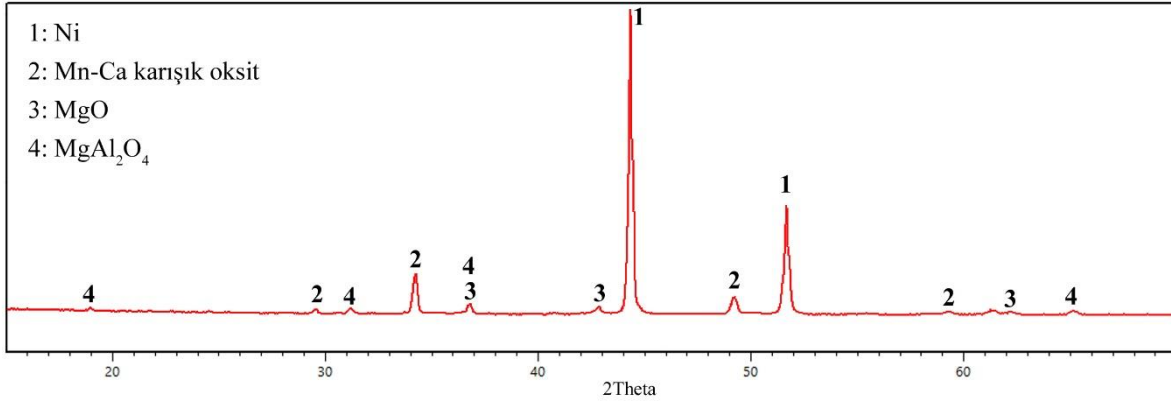
Şekil 2- İndirgeme deneyleri için kullanılan tüp fırın ve gaz besleme sistemi.



Şekil 3- Ham ve indirgenmiş MHP+kömür peleti.

2.5 Numunelerin Karakterizasyonu

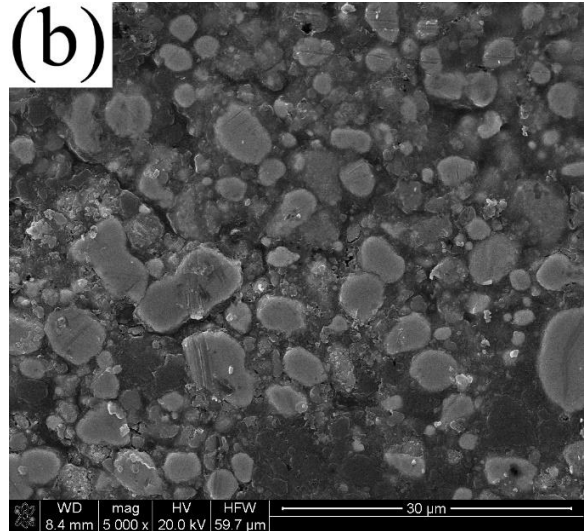
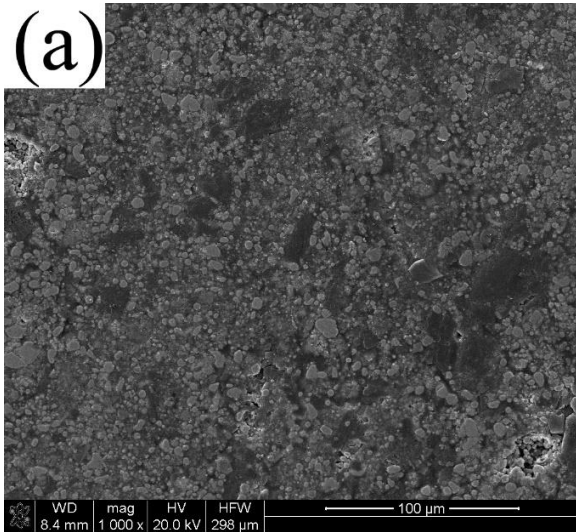
Elde edilen indirgenmiş numunelerin mikro yapılarını inceleme ve oluşan metal parçacıkların kimyasal



Şekil 4. 1050°C'de indirgenen numunenin XRD analizi.

3.2 İndirgenmiş Numunelerin Mikro Yapılarının İncelenmesi

Elde edilen indirgenmiş numunelerin mikro yapıları SEM ile incelenmiştir. Numunelerin tipik mikro yapısı Şekil 5'te gösterilmiştir. İndirgeme sonucu oluşan metal parçacıklar şekilde açık gri renge sahip yuvarlak bölgeler halinde görülmektedirler. Bu parçacıkların tane boyutu ise genelde 15 µm'nin altındadır.

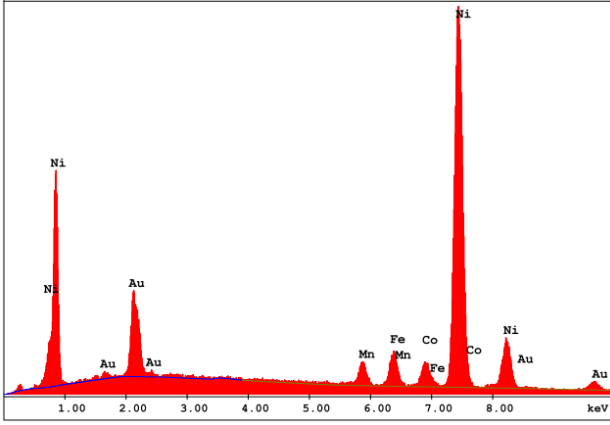


Şekil 5- 1050°C'de indirgenmiş MHP numunesinin a) 1000 X ve b) 5000 X büyütmelerde ikincil elektron SEM görüntüleri.

3.3 Metal Parçacıkların Kimyasal Analizi

Şekil 5'te gösterilen metal parçacıkların kimyasal analizleri EDS ile belirlenmiştir. Tipik EDS spektrumu Şekil 6'da gösterilmiştir. Nikel, kobalt, demir ve mangan elementlerine ait pikler EDS spektrumunda görülmektedir. İndirgenmiş pelletten rastgele alınan kesitlerin kimyasal analizleri ise Tablo 2'de verilmiştir. Oluşan metal parçacıklar %85-88 nikel

içerdiği görülmektedir. Metal parçacıklar ayrıca %4-5 Co, %4-5 Fe ve %2-3 Mn içermektedir.



Şekil 6- Örnek EDS spektrumu.

Tablo 2- İndirgenme sonucu oluşan metalik parçaların örnek EDS analizleri

Analiz No.	Ni	Co	Fe	Mn
1	88,15	4,83	4,33	2,69
2	87,63	4,60	4,42	3,35
3	86,48	5,74	4,28	3,5
4	85,95	5,53	5,04	3,48

4. Sonuç

Gördes'te bulunan nikel rezervlerinden hidrometalürjik yöntemlerle üretilen MHP örneğinin indirgenebilirliği incelenmiştir. İndirgeme işleminden önce kalsinasyon işlemine tabi tutulan MHP numunesinin içerisindeki yapısal su uzaklaştırılmıştır. Karbotermik indirgeme sonucu nikel oksidin metale indirgendiği görülmüştür. EDS sonuçlarına göre, nikel ile birlikte kobalt, demir ve manganın da

indirgenebileceği görülmüştür. MHP içerisindeki Mg, Al ve Ca gibi safsızlıklar ise indirgenmemiştir. Böylece metalik nikelin manyetik özelliğinden yararlanarak, öğütme ve ardından yaş manyetik ayırıştırma yöntemi kullanılarak daha yüksek oranda nikel içeren bir konsantrenin elde edilebileceği sonucu ortaya konulmuştur.

Kaynakça

- [1] Holliday, R. (1993). The Separation of Nickel and Cobalt in a Mixed Sulfide Precipitate. *Metallurgical Transactions B*, 24B, 189-192.
- [2] Ichlas, Z., Mubarak, M., Magnalita, A., Vaughan, J., & Sugiarto, A. (2020). Processing mixed nickel cobalt hydroxide precipitate by sulfuric acid leaching followed by selective oxidative precipitation of cobalt and manganese. *Hydrometallurgy*, 191, 105185.
- [3] Köse, C., & Topkaya, Y. (2011). Hydrometallurgical processing of nontronite type lateritic nickel ores by MHP process. *Minerals Engineering*, 24, 396-415.
- [4] Kursunoglu, S., Ichla, Z., & Kaya, M. (2017). Solvent extraction process for the recovery of nickel and cobalt from Caldag laterite leach solution: The first bench scale study. *Hydrometallurgy*, 169, 135-141.
- [5] Williams, C., Hawker, W., & Vaughan, J. (2013). Selective leaching of nickel from mixed nickel cobalt hydroxide precipitate. *Hydrometallurgy*, 138, 84-92.