



Development of atmospheric leaching method for selective nickel-cobalt recovery from Gördes lateritic ores

Hilal Seda Demirel^{1,2}, Duygu Uysal^{1*}, Özkan Murat Doğan¹, Bekir Zühtü Uysal¹

¹Department of Chemical Engineering and Clean Energy Reseach and Application Center (CERAC), Gazi University, Faculty of Engineering, 06750 Maltepe Ankara, Türkiye

²Meta Nickel Cobalt Mining Industry and Trade PLC, 06520 Balgat Ankara, Türkiye

Highlights:

- Heating of the Limonite-nontronite mixture Gördes lateritic ore
- Phosphoric acid leaching of the heated Gördes lateritic ore
- Leaching temperature, leaching time, ore grain size, sequential leaching effect

Keywords:

- Nickel
- Cobalt
- Lateritic ore
- Atmospheric leach

Article Info:

Research Article
Received: 23.01.2021
Accepted: 26.01.2022

DOI:

10.17341/gazimmfd.867056

Acknowledgement:

This study was carried out by Meta Nickel Cobalt A.Ş. supported by Authors Meta Nickel Cobalt A.Ş. Thanks to the Mining Sector Presidency, Research and Development Directorate and Laboratory Management Units

Correspondence:

Author: Duygu Uysal
e-mail: duysal@gazi.edu.tr
phone: +90 312 582 3552

Graphical/Tabular Abstract

In this study, leaching behavior of Gördes lateritic ore mixture of 70% limonite and 30% nontronite with both sulfuric acid and phosphoric acid was investigated in atmospheric conditions. Selectivity was enhanced against nickel and cobalt with effect of various parameters (temperature, time, particle size) by pre-heating of ore and sequential leaching process (Figure A). The metal-loaded solution obtained after the first leaching by treatment of fresh acid and fresh ore is used to leach fresh ore again (route 1→2→3→4). By utilizing the acidity of the leaching solution, more ore per unit volume of solution enters the system and a richer metal-containing solution is obtained. Moreover, it is aimed to recover the remaining nickel-cobalt by repeatedly leaching the leach residue after the first step with fresh acid (route 1→5→6→7).

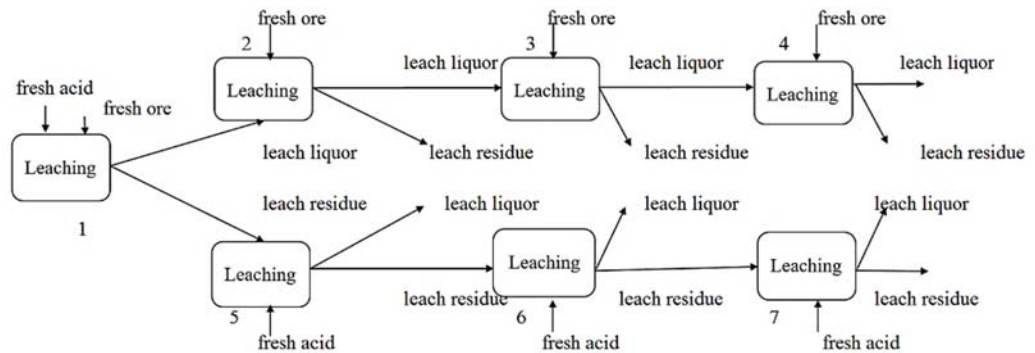


Figure A. Sequential leach plan

Purpose: In this study, it is aimed to investigate the effects of low iron leach selectivity of phosphoric acid, the advantages of ore pre-heating and sequential leach to increase nickel-cobalt leach selectivity on Gördes blend ore and to obtain a suitable leaching approach.

Theory and Methods: The reserve amount is higher 42% of the nickel production is made of lateritic 58% of the sulphide ores. However, due to the decrease in the amount of sulphide ores over time, studies on developing technically and economically suitable production methods from lateritic ores have been intensified. Industrially, nickel and cobalt are recovered from lateritic ores by pressurized acid leaching. Atmospheric leaching is both cheaper and safer than the pressure leaching method if long leaching time, high acid consumption and selectivity can be solved.

Results: By leaching the Gördes ore, which is a mixture of 70% limonite-30% non-tronite in 50 µm size and preheated at 400, with phosphoric acid at 3 M concentration for 3 hours with a solid-liquid ratio of 15%, 77.7% nickel, 83% cobalt and 7.2% iron taken to liquid in one stage. By leaching the same solid in four stages, higher liquid efficiencies were obtained and final efficiencies were obtained as 99% nickel, 97% cobalt and 47% iron.

Conclusion: Whether or not heat treatment is applied to the ore, phosphoric acid ensures that the iron remains in the leaching residue compared to sulfuric acid. When pre-heating the ore, the remaining iron in the leach residue was increased and nickel and cobalt were decreased. In addition, high pressure acid leach yields in terms of nickel and cobalt could be significantly exceeded by sequential leaching. Iron remained low. This situation gives an advantage to this study. It was concluded that using two sequential stages would be more advantageous and sufficient in terms of technical and economic aspects.



Gördes lateritik cevherlerinden seçimli nikel-kobalt kazanımı için atmosferik liç yöntemi geliştirilmesi

Hilal Seda Demirel^{1,2}, Duygu Uysal^{1*}, Özkan Murat Doğan¹, Bekir Zühtü Uysal¹

¹Gazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü ve Temiz Enerji Araştırma ve Uygulama Merkezi (TEMENAR), 06750 Maltepe Ankara, Türkiye

²Meta Nikel Kobalt Madencilik Sanayi ve Ticaret A.Ş., 06520 Balgat Ankara, Türkiye

Ö N E Ç İ K A N L A R

- Limonit-nontronit karışımı Gördes lateritik cevherinin ısıtılması
- Isıtılmış Gördes lateritik cevherinin fosforik asit liçi
- Liç sıcaklığı, liç süresi, cevher tane boyutu, ardışık liç etkisi

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 23.01.2021

Kabul: 26.01.2022

DOI:

10.17341/gazimmfd.867056

Anahtar Kelimeler:

Nikel,
kobalt,
lateritik cevher,
atmosferik liç

ÖZ

Dünyada %60'ı lateritik, %40'ı ise sülfütlü olmak üzere yaklaşık 140 milyon ton nikel rezervi, 7 milyon ton kobalt rezervi bulunmaktadır. Rezerv miktarı daha yüksek olmasına rağmen nikel üretiminin %42'si lateritik, %58'i ise sülfürlü cevherlerden yapılmaktadır. Ancak sülfürlü cevherlerin miktarının zamanla azalması dolayısıyla lateritik cevherlerden teknik ve ekonomik olarak uygun üretim yöntemlerinin geliştirilmesiyle ilgili çalışmalar yoğunlaşmıştır. Endüstriyel olarak lateritik cevherlerden nikel ve kobalt kazanımı, basınçlı asit liçi ile gerçekleştirilir. Ancak uzun liç süresi, yüksek asit tüketimi ve seçicilik gibi problemlere çözüm getirilebildiği takdirde atmosferik liç basınçlı liç yöntemine göre hem daha ucuz hem de daha güvenlidir. Bu çalışmada %70 limonit-%30 nontronit karışımı olan Gördes lateritik cevherinin hem sülfürik asit hem de fosforik asit ile atmosferik koşullarda liç davranışları incelenmiştir. Hem cevhere ön ısıtım uygulanarak hem de kademeli liç işlemi ile nikel ve kobalta karşı seçicilik sağlanmıştır. Fosforik asit kullanımı ile sülfürik asite kıyasla demirin sıvıya geçme verimi yaklaşık %80 azaltılmıştır. Ayrıca ardışık liç işlemi uygulanması ve liç katısının tekrar liçlenmesi ile yüksek basınçlı asit liçinde elde edilen nikel ve kobalt verimlerine ulaşılmıştır.

Development of atmospheric leaching method for selective nickel-cobalt recovery from Gördes lateritic ores

H I G H L I G H T S

- Heating of the Limonite-nontronite mixture Gördes lateritic ore
- Phosphoric acid leaching of the heated Gördes lateritic ore
- Leaching temperature, leaching time, ore grain size, sequential leaching effect

Article Info

Research Article

Received: 23.01.2021

Accepted: 26.01.2022

DOI:

10.17341/gazimmfd.867056

Keywords:

Nikel,
cobalt,
lateritic ore,
atmospheric leach

ABSTRACT

In recent days, studies on battery technology, which has a very popular place and is developing rapidly, continue intensively. Nickel, which is one of the important raw materials of batteries and whose fields of use are expanding gradually thanks to its physical and chemical properties, is widely used in the production of alloys with various metals, turbine production, battery, paint additive and catalyst production. There are approximately 140 million tons of nickel reserves and 7 million tons of cobalt reserves in the world, 60% of which are lateritic and 40% are sulphides. Although the reserve amount is higher, 42% of the nickel production is made of lateritic 58% of the sulphide ores. However, due to the decrease in the amount of sulphide ores over time, studies on developing technically and economically suitable production methods from lateritic ores have been intensified. Industrially, nickel and cobalt are recovered from lateritic ores by pressurized acid leaching. Atmospheric leaching is both cheaper and safer than the pressure leaching method if long leaching time, high acid consumption and selectivity can be solved. In this study, leaching behavior of Gördes lateritic ore mixture of 70% limonite and 30% non-tronite with both sulfuric acid and phosphoric acid was investigated in atmospheric conditions. Selectivity was provided against nickel and cobalt both by pre-heat treatment to the ore and step leaching process. With the using phosphoric acid, passing through the liquid efficiency of iron was reduced by about 80% compared to using sulfuric acid. Nickel and cobalt yields also obtained in high pressure acid leaching were achieved by sequential leaching and leaching of leaching solids.

*Sorumlu Yazar/Yazarlar / Corresponding Author/Authors : hilalseda.demirel@metanikel.com.tr, *duysal@gazi.edu.tr, mdogan@gazi.edu.tr, bzuysal@gazi.edu.tr / Tel: +90 312 582 3552

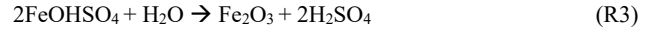
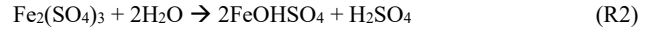
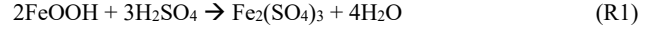
1. Giriş (Introduction)

Nikel ve kobalt, son zamanlarda fiziksel ve kimyasal özellikleri sayesinde yaygın kullanım alanına sahip olmuşlardır. Bu metaller ile ilgili araştırmalar yoğunlaşmış, teknolojik gelişmelerin de katkısıyla üretim ve tüketimi zaman içinde artış göstermiştir. 2018 yılı istatistiklerine göre dünyadaki 2,13 milyon tonluk nikel tüketiminin yaklaşık %72'si paslanmaz çelik, %8'i alaşım, %6'sı elektrokaplama, %4'ü batarya ve %10'u ise diğer uygulama alanlarında kullanılmaktadır [1]. 2007 yılında nikel stoklarındaki düşüşü ortadan kaldırmak amacıyla Çin'de kullanım dışı kalmış eski yüksek fırınların devreye girmesiyle paslanmaz çelik sektörü için nikel pik demir üretimi hızla artmıştır. Özellikle artan paslanmaz çelik ihtiyacını karşılamak için yüksek tenörlü-yüksek maliyetli ferro-nikel ürünlerin (>20 Ni) yerine daha düşük tenörlü ve düşük maliyetli nikel pik demir (%1,5-8 Ni) kullanımını gündeme gelmiştir. Çin'in Endonezya ve Filipinler'den tedarik ettiği düşük tenörlü cevherleri işleme, nikel arzında artış sağlarken aynı zamanda 2007 yılında 54 bin \$/ton olan nikel fiyatlarının 2018'de 10 bin \$/ton değerlerine kadar düşmesine sebep olmuştur [2]. Nikel fiyatlarındaki bu düşüş, tesislerin rekabet gücünü çermeleri, nikelin kullanım alanının özellikle batarya sektöründe yaygınlaşmaya başlaması ve azalan rezervler dolayısıyla düşük tenörlü cevherlerin de işlenmesi gerekliliği nikel üreticilerini daha ekonomik, çevre dostu ve işletme kolaylığı olan prosesler geliştirmeye yönlendirmiştir. Ayrıca her ne kadar dünyadaki nikel rezervlerinin yaklaşık üçte ikisini lateritik nikel yatakları oluştursa da, sülfürlü nikel cevherlerinin madenciliği ve işletimi nispeten daha kolay ve ucuz olduğundan nikel üretiminin %58'i sülfürlü, %42'si ise lateritik cevherlerden yapılmaktadır. 1950'lerde %10 olan lateritik cevherlerden nikel üretiminde, sülfürlü yataklardaki rezervin azalmaya başlaması lateritik cevherlere yönelim olacağı ve 2020 yılında bu değerlerin %60'ları bulacağı öngörülmektedir. Dolayısıyla son zamanlarda nikelin hem lateritik yataklardan hem de proses atıklarından kazanımına yönelik çalışmalar önem kazanmıştır [3-5].

Sıcaklığın yüksek, yağışın bol olduğu bölgelerde kuvvetli kimyasal çözünme sonucu oluşmuş oksitli yapılar olan lateritik cevherlerde genellikle demir %25 ve üzeri, nikel %1-2 ve kobalt %0,1 civarındadır. Lateritik cevherler fiziksel, kimyasal ve mineralojik yapılarına bağlı olarak limonitik, nontronitik ve saprolitik bölgeler olmak üzere üç sınıfa ayrılırlar. Bu bölgelerin farklı fiziksel, kimyasal ve metalurjik davranışları bulunduğu için genellikle magnezyum içeriği ve nikel/demir oranına bağlı olarak üç farklı yöntem ile işlenir. Yüksek magnezyum, silis ve yüksek nikel (%1,8-3,0 Ni) içeren saprolitik bölgeler, iyi cüruf oluşturma ve fazla asit tüketme özelliklerinden dolayı pirometalurjik yöntemler ile işlenmeye uygundur. Bu yöntem düşük demir yüksek nikel içeren bölgelerden de ferronikel üretimi için elverişlidir. Pirometalurjik yöntemler enerji yoğun proseslerdir. Cevhere bazı ısıl işlemler uygulanarak cevherin fiziksel ve kimyasal değişime uğraması sağlanır. Nikelin düşük, demirin yüksek olduğu limonitik ve nontronitik cevherler pirometalurjik yöntemler ile işlenmeye uygun değildir.

Görece daha düşük nikel içeriğine sahip (% 0,6-1,5 Ni) ve yüksek demir içeriği ile düşük asit tüketen limonitik veya nontronitik bölgeler için ise temelde sıvılar ile ekstraksiyon işlemlerinin uygulandığı hidrometalurjik yöntemler tercih edilir. Limonitik cevherlere ya da limonitik ve saprolitik cevherlerin uygun oranlarda karışımlarına piro/hidro kombinasyonları (Caron prosesi) uygulanabilmektedir. Dünyada, endüstriyel ölçekte lateritik cevherlerden nikel kazanımı için piro/hidro kombinasyonunu içeren Caron prosesi ile sülfürik asitin kullanıldığı ve yalnızca hidrometalurjik adımları içeren yüksek basınç asit liçi prosesleri kullanılmaktadır. Atmosferik liç prosesi ile ilgili yapılan çalışmalar şu ana kadar yalnızca pilot ölçekte gerçekleştirilmiştir [6].

Hidrometalurjik yöntemler basınçlı ve atmosferik asit liçi olmak üzere temelde iki proses içermektedir. Basınçlı asit liçi prosesi genellikle limonitik cevherlere uygulanmakta olup öncelikle belirli bir katı/sıvı oranında hazırlanmış cevher çamuru yüksek basınç ve sıcaklıkta (yaklaşık 45 bar, 25°C) sülfürik asit ile otoklavda liç edilir. Yüksek sıcaklık ve basıncın etkisi ile götüt formda (FeOOH) bulunan demir Reaksiyon 1, Reaksiyon 2 ve Reaksiyon 3'te görüldüğü gibi hematit formda (Fe₂O₃) çöker ve sülfat formunda tükettiği asidin büyük bir kısmının geri kazanımını mümkün kılar.



Metaller ile yüklü çözelti pH kontrollü çözünmüş olan demir, alüminyum ve krom gibi safsızlıkların kademeli olarak çöktürülmesi ile temizleme işlemine tabi tutulur. Temizlenmiş çözeltiye magnezyum oksit ilavesi ile nikel ve kobalt hidroksit ihtiva eden karışık hidroksit çökeleği (MHP) elde edilir. Şayet bu çöktürme işlemi hidrojen sülfür gazı ile yapılırsa nihai ürün olarak nikel kobalt sülfür (MSP) elde edilir. Dünyada bu üretim yöntemini kullanmakta olan tesisler Moa Bay (Küba), Murrin Murrin (Avustralya), Ravensthorpe (Avustralya), Coral Bay (Filipinler) ve Goro (Yeni Kaledonya), Ambatovy (Madagaskar), Ramu (Papua Yeni Gine), Taganito (Filipinler) ve Meta Nikel Kobalt (Türkiye-Gördes) işletmeleridir. Ancak ekonomik sıkıntılar sebebiyle Ravensthorpe ve Ambatovy tesislerinde üretim yapılmamaktadır [7].

Atmosferik asit liçi prosesi, basınçlı asit liçine alternatif olarak önerilen bir yöntemdir. Basınçlı asit liçi yöntemine göre daha düşük sıcaklıklarda ve atmosferik basınç altında gerçekleştirilir, fakat liç süresi daha uzun ve asit tüketimi daha fazladır. Atmosferik liçin de kendi içinde karıştırma ve yığın liçi olmak üzere iki yöntemi vardır. Karıştırma liçi, öğütülmüş cevherin çamur haline getirilmesi ile karıştırmalı tank içerisinde asit ile muamelesi ile gerçekleştirilir. Her ne kadar basınçlı liçe kıyasla daha büyük reaktör kapasitesi gerektirse de enerji ihtiyacı bakımından kıyaslandığında basınçlı liç ve pirometalurjik yöntemlere göre daha az enerji gereksinimi ortaya çıkmaktadır. Ayrıca liç işlemi sırasında sıcaklığın da etkisiyle ortaya çıkan asit buharının, üzeri kapalı şekilde tasarlanan reaktörler sayesinde yoğunlaştırılacak reaktöre tekrar döndürülebilmesi mümkündür. Böylece hem asit sarfiyatında azalma hem de çevreye zararlı etkilerin önüne geçilmesi sağlanmaktadır [8]. Yığın liçi ise tenörlü ve rezerv miktarı düşük olan cevherlerin uzun sürelerde değerlendirilmesinde uygulanan bir yöntemdir. Geçirimsiz bir zemin üzerindeki maksimum sızdırmazlık sağlandıktan sonra çözücü kimyasal, yığının üzerinden püskürtme veya damlatma yöntemiyle yığına verilmektedir. Diğer yöntemlere kıyasla aylar sürebilir ve çevreye olan zararları daha fazladır [9].

Atmosferik koşullarda lateritik cevherler için farklı konsantrasyonlarda HNO₃, HCl, H₃PO₄, H₂SO₄ kullanımının liç verimleri üzerindeki etkileri incelenmiş en yüksek nikel liç verimi HCl reaktifi ile alınmış ancak HCl'in aşındırıcı etkisi sebebiyle ticarileşmemiştir. Ucuz olması, tedarihinin kolay olması ve görece daha az korozif olması dolayısıyla endüstriyel liç işlemlerinde çoğunlukla sülfürik asit tercih edilmektedir. Kullanılan asit konsantrasyonunun artmasıyla nikel ve kobalt ile birlikte liç sıvısına geçen demir miktarının da arttığı görülmüştür [10]. Bu mineral asitlerin yanı sıra asetik asit, sitrik asit, oksalik asit, tartarik asit gibi organik asitler ile de atmosferik ortamda nikel lateritlerinin liç ile ilgili çalışmalar mevcuttur. Bir çok çalışmada özellikle limonit özellikteki cevherlerden nikelin ekstraksiyonunda oksalik asit ve sitrik asit etkili

asitler olarak değerlendirilmektedir. Sitrik asit diğer organik asitlere göre daha kolay ayrışabilme özelliğine sahiptir ancak limonit özellikteki cevherlerde nikel, demir oksit mineralleri ile birlikte cevherleşme gösterdiğinden oksalik asitin demire karşı yüksek çözme etkisi sayesinde sitrik asit kullanımına kıyasla nikel daha fazla serbestleşebilmektedir. Ancak bu durum sonrasında çözüldüden demirin uzaklaştırılması için gerekli olan ekipman ve kimyasal maliyetlerini artıracaktır [11]. Organik asitlerin çevresel ve geri kazanım olanağı açısından avantajları olsa da düşük liç verimlerinin diğer mineral asitler ile rekabet edebilmesi için iyileştirilmesine ihtiyaç vardır.

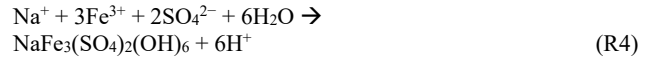
Atmosferik koşullarda yapılan liç işlemlerinde demirin çökerek liç sıvısından uzaklaşması görülmektedir. Çünkü otoklavdaki yüksek sıcaklık ve basınç etkisiyle Reaksiyon 2 ve Reaksiyon 3'teki şekilde demirin çökmesi ve tükettiği asiti geri vermesi sağlanır. Bundan dolayı basınçlı liç prosesine göre asit tüketimi neredeyse üç kat daha fazladır. Ayrıca demir uzaklaştırma sırasında nikel-kobalt kayıpları da olmaktadır. Liç süresinin artışı ile asitin cevher üzerinde etki süresinin artması dolayısıyla liç verimlerinde artış görülmüştür. Ancak otoklavda 1 saat gibi kısa sürede ulaşılan verimlere atmosferik liç ile 12, 36, 48 saat gibi sürelerde ulaşılabilmektedir. Cevherin tane boyutunun liç verimleri üzerinde çarpıcı bir etkisi görülmemiş, endüstriyel boyutta düşünülecek olursa gerekli enerji maliyetini azaltmak adına 1,7 mm tane boyutunun kullanılabilmesi önerilmiştir. Ayrıca cevherin tane boyutu küçüldükçe katı-sıvı ayrımı aşamasında sorunlar oluşacak, ince parçacıklar boruların tıkanmasına sebep olacak, yüksek maliyetli bakımlar gerekecek ve prosesin durma riskini artıracaktır [12, 13].

Yüksek sıcaklık ve basınçlarda nikel ile kobaltın demire karşı seçimli olarak çözünmesi, demirin tüketmiş olduğu asiti geri vermesi dolayısıyla atmosferik koşullardaki liç işlemlerine göre çok daha az asit tüketimi ve %90'ın üzerindeki nikel ve kobalt liç verimleri eldesi basınçlı asit liç proseslerinin tercih edilmesinde önemli rol oynasa da bu prosesler yüksek korozyona dayanımlı ve genellikle titanyum malzemenin kullanıldığı otoklavlar gerektirir. Dolayısıyla ilk yatırım maliyetleri yüksektir ve işletimi zor, karmaşık bir proses kimyası bulunmaktadır. Ayrıca cevher tenörünün özellikle %1'den düşük olduğu durumlarda yüksek basınçlı asit liçinin ekonomikliği kaybolmaktadır. Ancak atmosferik liç prosesleri düşük enerji tüketimine ve işletme kolaylığına sahiptir. Sermaye yatırım maliyetleri daha düşüktür. Ayrıca çeşitli yöntemler ile atmosferik liç ile de seçimlilik elde etmek mümkündür. Şayet yüksek asit tüketimi, metal yüklü liç çözüldüğünde yüksek demir konsantrasyonu gibi problemlere çözüm getirilebilirse, bu prosesler basınçlı liç yöntemleri ile rekabet edebilir.

Atmosferik koşullarda yapılan liç işlemlerinde yüksek demir konsantrasyonunu kademeli liç yöntemleri ile azaltmak mümkündür. Liu vd. [14] yaptığı bir çalışmada düşük ve orta magnezyum içerikli limonit özellikte laterit cevherin basınç altında liçlenmiş, yüksek magnezyum içerikli saprolit özellikteki kısmı ise atmosferik koşullarda liçlenmesi sonrası ikinci bir atmosferik liç işlemine tabi tutulmuştur. Burada demirin hematit veya götit formunda çökmesi sağlanmış jarosit ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) oluşumu önlenmeye çalışılmıştır.

Nikel, götit formdaki demir minerallerinin içine hapsedilmiş durumda olduğundan seçimli olarak atmosferik koşullarda nikeli liçlemek hem teknik hem de ekonomik açıdan kolay değildir. Bu yüzden nikelin serbestleşmesini sağlamak amacıyla farklı yöntemler denenmektedir. Bunlardan biri liç öncesinde liç edilecek cevhere ısıtma işlemi uygulanarak götit formdaki demirin hematit formunda döndürülmesidir. Basınçlı asit liçinde gerçekleşen demirin götitten hematite dönüşümünü atmosferik liç işlemine sağlamak amacıyla

cevhere ön kalsinasyon işlemi uygulanmaktadır. Ön kalsinasyon işlemi ile götit-hematit dönüşümü sağlandığı ve kalsinasyon sıcaklığı 250°C 'den 800°C 'ye arttıkça serbestleşen nikel miktarının artmasıyla liç veriminin %70' ten %95'e kadar çıkabildiği görülmüştür [15]. Demirin atmosferik koşullarda liçlenmesini engellemek amacıyla liç ortamına Na_2SO_4 'ın ajan olarak ilavesi ile demir çözünürlüğünü ve buna bağlı olarak da asit tüketiminin azaltılabildiği belirtilmiştir. Eklenen Na_2SO_4 demirin Reaksiyon 4'te görüldüğü gibi jarosit ($\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) formunda çökmesini sağlamaktadır [16].



Böylece demir iyonları tarafından tüketilen asitin büyük bir kısmı da ortama geri verilmiş olur. Liç işlemlerinde en önemli kıstas cevher mineralojisidir. Dolayısıyla aslında her liç yöntemi cevherin kendine özgüdür.

Bu çalışmada öncelikle lateritik cevherlerin farklı liç yöntemleri gözden geçirilmiş ve geleneksel basınçlı sülfürik asit liçi yöntemine hem teknik hem de ekonomik açıdan alternatif olabilecek yöntem geliştirilmesi amaçlanmıştır. Değerlendirmeler doğrultusunda HCl ve HNO_3 ile de H_2SO_4 kadar yüksek verimler elde edilebilmesine rağmen korozif etkileri, yüksek satış fiyatlarının yanı sıra uzun vadede getirebileceği ilave bakım-onarım maliyetleri ve ilave nötralizasyon işlemleri düşünüldüğünde fiyat avantajı ve tedarik kolaylığı bakımından ticarileşen liç reaktifleri olarak sülfürik asitin tercih edildiği görülmektedir. H_3PO_4 , HCl ve HNO_3 'e kıyasla daha az koroziftir. Ancak fiyat avantajı sülfürik asit kadar olmasa da liç sonrası kalan demir fosfatca zengin katının lityum demir fosfat bataryalarda hammadde olarak kullanılması ile prosese ekonomik avantaj sağlayabilme ihtimali bulunmaktadır [17]. Organik asitler ise inorganik asitlere kıyasla daha çevreci ve ucuz olsa da mevcut durumda liç verimlerinin ve liç sürelerinin inorganik asitler ile endüstriyel kullanımda rekabet edebilecek seviyeye gelmesi için ileri çalışmalar yapılması gerekmektedir. Ancak son dönemlerde teknolojik gelişmeler doğrultusunda uygulama alanı genişleyen elektrikli araç ve batarya sektörü dolayısıyla batarya kimyasallarına olan talep de artmıştır. Buna bağlı olarak batarya kimyasallarının üretiminde kullanılan önemli hammaddelerden olan sülfürik asitin de arzı ile ilgili dar boğazlar oluşmaya başlamış, bu durum fiyatları da olumsuz yönde etkilemiştir [18]. Bu çalışma kapsamında %70 limonit-%30 nontronit karışımı Gördes lateritik cevherinin sülfürik asit ve fosforik asite karşı atmosferik ortamda davranışları değerlendirilmiştir. Cevhere ısıtma işlemi uygulanması ile direkt asit liçi arasındaki liç verimleri kıyaslanmıştır. Cevhere uygulanan farklı ısıtma işlem sıcaklıkları, cevher tane boyutu, liç sıcaklığı ve liç süresi parametreleri incelenmiştir.

2. Deneysel Metot (Experimental Method)

Çalışılan lateritik cevher Türkiye'de Manisa-Gördes cevher sahasından temin edilmiştir. Cevher %70 limonit-%30 nontronit karışımıdır. Tüvenan cevhere ait XRD profili Şekil 1'de verilmiştir.

Grafikteki piklerden görüldüğü üzere baskın olan fazlar götit (FeOOH) ve kuvars (SiO_2) fazlarıdır. Bu durum limonit cevherlerde genellikle kuvars ve götit içerisine hapsedilen nikel minerallerinin liç verimlerini etkileyen en önemli etken olduğuna belirtmektedir. Düşük tenörlü nikel cevherine ait kimyasal bileşim ise Tablo 1'de verilmiştir. Liç reaktifleri olarak Merck kalitesinde kütütlece %85'lik H_3PO_4 ve teknik kalitede kütütlece %98'lik H_2SO_4 kullanılmıştır.

Tablo 1'de görülmekte olan değerler cevherin ihtiva ettiği metallerin kütlesidir. Bu metaller Şekil 1'deki XRD grafiğinde görülen piklerden de anlaşılacağı gibi genellikle oksit halde olmak üzere hidroksit ve

silikat yapılarına bağlı olarak cevher içerisinde bulunmaktadır. Farklı tane boyutlarına öğütülmüş cevher (30 μm , 50 μm) katı oranı %15 olacak şekilde asit çözeltisi ile hazırlanarak farklı sıcaklıklarda (25°C, 50°C, 90°C) ve farklı liç sürelerinde (1 saat, 1,5 saat, 3 saat) geri soğutucuya bağlanarak manyetik karıştırıcı üzerinde liçlenmiştir. Demir ve kalsiyum oranı yüksek bir cevher olması dolayısıyla %katı oranının artması cevherin çamurlaşması ve karışma zorluğu dolayısıyla metallerin sıvıya geçme verimlerinde düşüslere sebep olacağından genellikle tercih edilen değer olan %15 katı oranı sabit tutularak çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Atmosferik liç prosesleri genellikle uzun reaksiyon sürelerine sahip prosesler olduğundan mevcut yöntemlere alternatif oluşturabilmek adına kullanılması planlanan deney yöntemindeki kavurma işleminin avantajından faydalanılarak 1 saat ve 3 saat gibi kısa sürelerde mevcut sistemlerde elde edilen verimlere ulaşılabilmesi amaçlanmıştır. Cevher ile asitin buluşmasından itibaren liç süresi sonuna kadar 400 rpm'de karıştırma sağlanmıştır. Liç sonunda katı-sıvı ayrımı buhner hunisinde vakum pompası yardımıyla yapılmıştır. Süzme işleminde beyaz bant süzgeç kağıdı kullanılmıştır. Süzme sonrası liç artığı katı 105°C etüvde kurutulmuştur ve liç sıvısı ile birlikte elementel analizi yapılmıştır. Deney düzeneğine ait çizim Şekil 2'de verilmiştir. Elde edilen optimum liç koşulları sonrasında liç verimlerini artırabilmek adına ardışık liç yöntemi uygulanmıştır. Bu ardışık liç yöntemi Şekil 3'teki akışa göre gerçekleştirilmiştir.

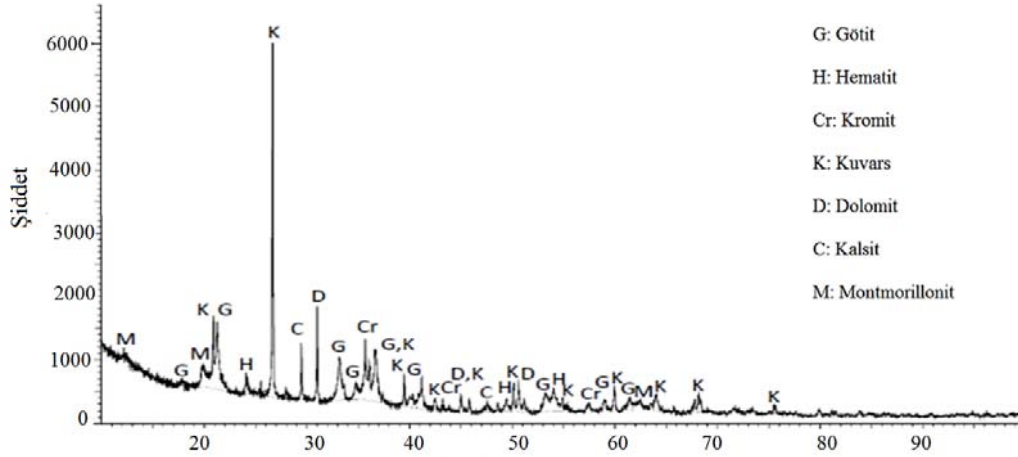
Taze asit ve taze cevherin muamelesi sonucu gerçekleştirilen ilk liç sonrası 1-2-3-4 numaralı yol izlenerek liç sonrası elde edilen metal yüklü çözeltinin tekrar tekrar taze cevher ile liçlenmesi sağlanır. Liç çözeltisinin asitliğinden faydalanılarak sisteme daha fazla cevher kütlesi girmiş olur. Böylece daha zengin bir yüklü çözelti elde edilmesi amaçlanmıştır. 1-5-6-7 numaralı yol izlenerek ise liç sonrası arta kalan katının taze asit ile tekrar tekrar liçlenmesi sağlanır. Bu yol ile katıda liçlenmeden kalan nikel-kobaltın kazanımı amaçlanmıştır.

2.1. Elementel Analiz Yöntemi (Elemental Analysis Method)

Liç işlemleri sonrası katı ve sıvıların elementel analizleri Agilent A-G8462AA model ICP-OES cihazı ile yapılmıştır. Katı numunelerin analizleri için dört asit (HCl, HNO₃, HF, HClO₄) ile çözündürme metodu kullanılmıştır.

2.2. Metallerin Sıvıya Geçme Verimlerini Hesaplama Yöntemi (Calculation Method for Yield of Passing Metals to Liquid)

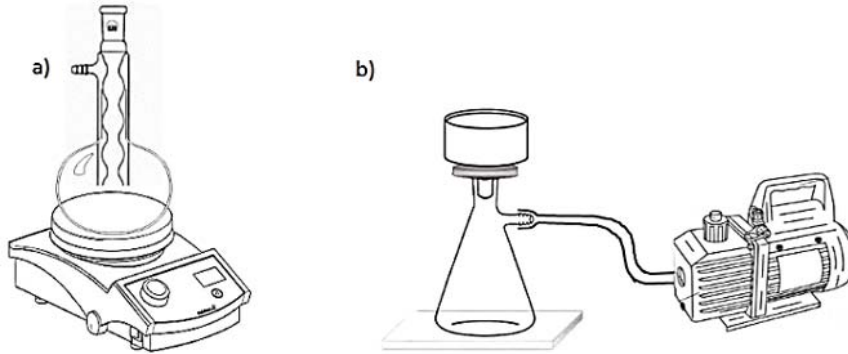
Verim hesabı katı numuneler baz alınarak yapılmıştır. Verim hesaplanırken ICP-OES cihazından alınan ppm (sıvılar için mg/L, katılar için mg/kg) cinsinden elementel analiz sonuçlarından analizi yapılan numunenin kütlesi ile numunede bulunan her metalin kütlelerine Eş.1'deki denkleme göre geçiş yapılmıştır.



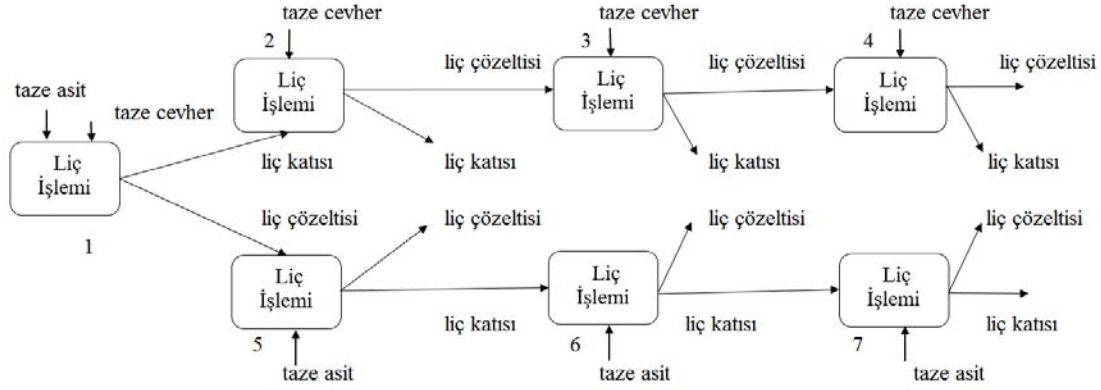
Şekil 1. Limonit-nontronit karışımı cevhere ait XRD grafiği (XRD graph of limonite-nontronite mixed ore)

Tablo 1. Kullanılan cevherin kimyasal bileşimi, kütlece % (Chemical composition of used ore, % by mass)

Ni	Co	Fe	Mn	Mg	Al	Cr	Ca	Si
0,78	0,03	20,4	0,23	3,23	2,76	1,34	4,75	18,6



Şekil 2. Deney düzeneği a) Liç düzeneği b) Süzme Düzeneği (Experiment setup a) leaching setup b) vacuuming setup)



Şekil 3. Ardişık liç deney planı (Sequential leach plan)

$$\text{Metal kütlesi (g)} = \frac{\text{Metal konsantrasyonu (ppm)}}{1000000} \times \text{numune kütlesi (g)} \quad (1)$$

Verimi hesaplanacak metalin liç öncesi ve sonrası kütleleri hesaplandıktan sonra Eş. 2'deki denkleme göre verim hesaplanmıştır.

$$\text{Sıvıya geçme verimi (\%)} = \frac{\text{liç öncesi kütleli-liç sonrası kütleli}}{\text{liç öncesi kütleli}} \times 100 \quad (2)$$

Ardışık liç çalışmalarındaki toplam verim ise 1-2-3-4 yolu için Eş. 3, 1-5-6-7 yolu için Eş. 4'teki denkleme göre hesaplanmıştır.

$$\text{Toplam sıvıya geçme verimi (\%)} = \frac{\text{Sıvıda biriken toplam metal kütleli}}{\text{Sisteme giren katılardaki toplam metal kütleli}} \times 100 \quad (3)$$

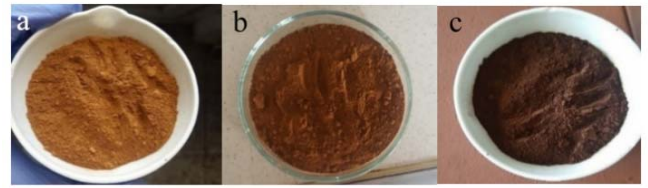
$$1 - \frac{\text{Sisteme giren katıda kalan metal kütleli}}{\text{Sisteme giren katıdaki toplam metal kütleli}} \times 100 \quad (4)$$

3. Sonuçlar ve Tartışmalar (Results and Discussions)

3.1. Kullanılan Liç Reaktif ve Cevhere Uygulanan Ön Isıl İşlem Etkisi (Leaching Reagent Used and Pre-Heat Treatment Effect Applied to Ore)

Ön ısıl işlem uygulanmayan ve uygulanan cevherlere ait fotoğraflar Şekil 4'te görülmektedir. Demir fosfat ($\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve demir sülfatın ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 100 ml 90°C sudaki çözünürlükleri ise sırasıyla 0,642 g ve 43,7 g'dır [19]. Yapılan çalışmalara göre oluşması beklenen düşük çözünürlükteki demir fosfat dolayısıyla liç sıvısına geçen demir miktarı aynı koşullarda sülfürik asit kullanıldığında %74 iken fosforik asit kullanıldığında %18'e düşmüştür. Şekil 5'te de görüldüğü gibi fosforik asite kıyasla sülfürik asit ile elde edilen liç verimleri daha yüksektir ancak demire karşı herhangi bir seçicilik yoktur. Cevhere farklı sıcaklıklarda ön ısıl işlem uygulandığında teorik olarak cevhere kalsinasyon işlemi uygulanması götit formdaki demirin hematit forma dönüşünü sağlayarak götit içerisinde bulunan nikelin bir miktar serbestleşmesini sağlar. Aynı zamanda da hematit formda fosforik asit ile muamele olduğunda demir fosfat oluşumu ile liç katısında kalır.

1 saat boyunca 110°C 'de 400°C 'de ısıtılan cevherin nikel ve kobalt sıvıya geçme verimleri artarken, sülfürik asit liçinde demir liç verimi de artmış fakat fosforik asit liçinde demir sıvıya geçme verimleri düşmüştür. Bu durum Li vd. [10] elde etmiş olduğu sayısal veriler ile cevher tipi farklılığından dolayı tam uyumluluk göstermese de demirin kalsinasyon sıcaklığının artışı ile liç veriminde azalış göstermesi uyusmaktadır.



Şekil 4. Cevherlere ait fotoğraflar a) orijinal cevher b) 110°C ısıtılan cevher c) 400°C kalsine cevher (Picture of ores a)original ore b)ore heated to 110°C c) ore calcined to 400°C)

Fosforik asit liçinde demire karşı nikel ve kobalt liçinde seçicilik görülmesi avantajlı bir durumdur. Cevhere ısıl işlem uygulanarak demirin liç katısında kalması ve nikel ve kobaltın liç sıvısına alınabileceği görülmüştür. 110°C ile 400°C arasında kıyaslama yapılacak olursa, 400°C 'de demirin sıvıya geçme verimi %14 daha düşük, nikel ve kobalt verimleri ise % 2-3 arasında artış göstermiştir.

3.2. Liç Sıcaklığının Etkisi (Effect of Leach Temperature)

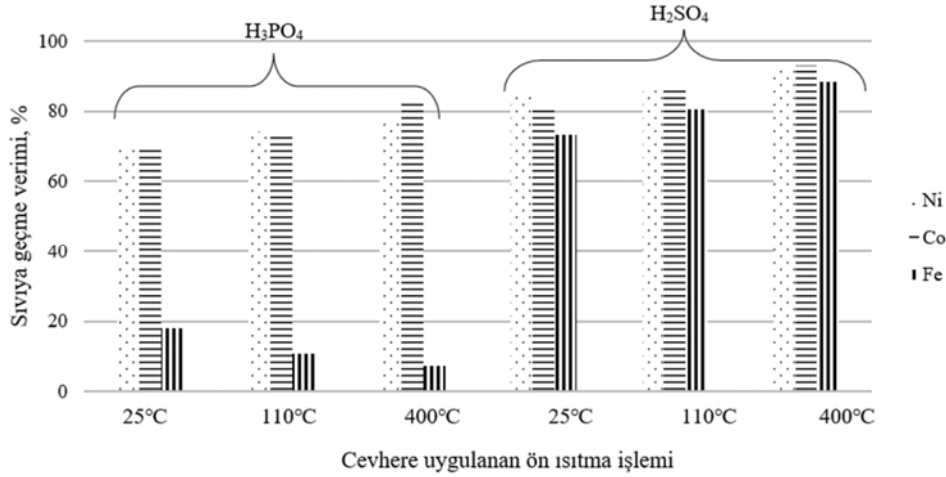
Cevherin 400°C 'de kalsine edildikten sonra fosforik asit ile 90°C 'de liç edilmesi sonucunda nikel ve kobalt verimleri yaklaşık %80, demir ise %7 olarak görülmüştür. Bu koşullarda liç verimi üzerinde sıcaklığın etkisini gözlemleyebilmek amacıyla 25°C ve 50°C derecelerde çalışma yapılmıştır. Şekil 6'da görüldüğü gibi sıcaklığın artışı çözünürlüğü olumlu yönde etkilemiş ve liç verimlerinde de artış görülmüştür.

3.3. Liç Süresinin Etkisi (Effect of Leaching Time)

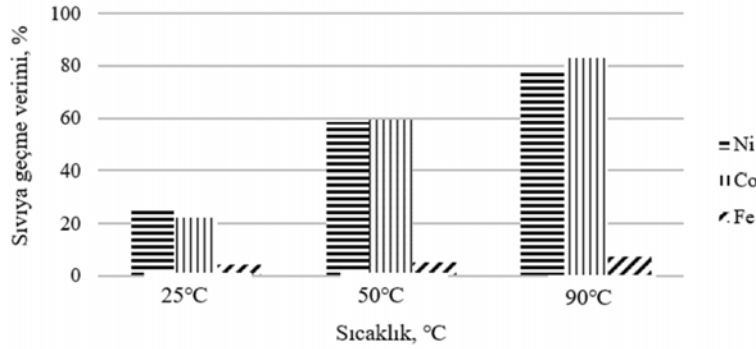
Benzer koşullarda liç verimi üzerinde sürenin etkisini gözlemleyebilmek amacıyla 3 saat olarak çalışılan liç süresi 1 saat ve 1,5 saat ile kıyaslanmıştır. Demirin kısa sürede çözeltiye geçişi ve sonrasında liç süresi uzadıkça verimin düşmesi, çözünen demirlerin fosfat iyonları ile birleşerek demir fosfat olarak çöktüğünü destekler niteliktedir. Süre artışı nikel ve kobalt verimlerinde büyük değişimlere sebep olmasa da demir bakımından Şekil 7'de seçicilik kıyaslaması yapılacak olursa 3 saat daha uygun görünmektedir.

3.4. Cevher Tane Boyutu Etkisi (Effect of Particule Size)

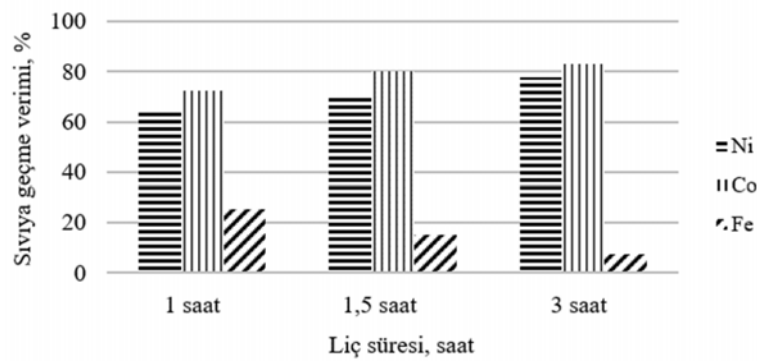
$-50 \mu\text{m}$ 'ye öğütülmüş cevher ile yapılan çalışmalarda tane boyut etkisini incelemek amacıyla benzer koşullarda $-30 \mu\text{m}$ ve $-100 \mu\text{m}$ boyutları incelenmiştir. $100 \mu\text{m}$ tane boyutu ile liç verimi sonuçları tane boyutunun büyüdüğü liç veriminin düşmesi bakımından önceki verimler ile uyumlu görülmüştür. Tane boyutunun küçülmesi ile çoğunlukla demir (FeOOH) kafesleri içinde yer alan nikel ve kobalt, demir ile birlikte serbestleşme yaşamış ve Şekil 8'deki gibi liç



Şekil 5. H₃PO₄ ve H₂SO₄ için farklı ısıl işlemlerde liç verimleri, 90°C, 3 saat, 3 M asit kons., %15 katı oranı, cevher boyutu 50 µm
(Leaching yields for H₃PO₄ and H₂SO₄ on different heating processes, 90°C, 3 hours, 3 M acid conc., 15% solid ratio, ore particle size 50 µm)



Şekil 6. 400°C kalsine edilmiş cevherin H₃PO₄ ile liçinde farklı sıcaklıkta liç verimleri, 3 saat, 3 M H₃PO₄, %15 katı oranı, cevher boyutu 50 µm
(Leaching yields with H₃PO₄ at different temperatures of 400°C calcined ore, 3 hours, 3 M H₃PO₄, 15% solid ratio, ore particle size 50 µm)



Şekil 7. 400°C kalsine edilmiş cevherin H₃PO₄ ile liçinde farklı liç sürelerinde liç verimleri, 90°C, 3 M H₃PO₄, %15 katı oranı, cevher boyutu 50 µm
(Leaching yields with H₃PO₄ at different leaching times of 400°C calcined ore, 90°C, 3 M H₃PO₄, 15% solid ratio, ore particle size 50 µm)

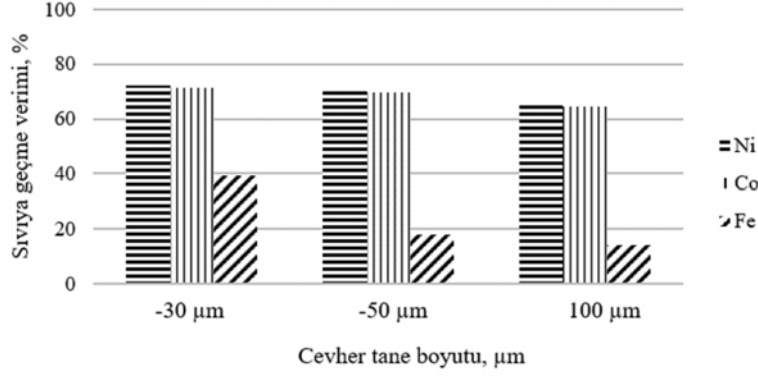
verimlerinde artış görülmüştür. 400°C'de kalsine edilmiş -50 µm boyutunda %70 limonit-%30 nontronit karışımı olan Gördes cevherinin 3 M konsantrasyonda fosforik asit ile katı-sıvı oranı %15 olacak şekilde 3 saat liç işlemine tabi tutulması sonrası geriye kalan liç artığı katıya ait XRD grafiği Şekil 9'da verilmiştir. Elde edilen pikler değerlendirildiğinde liç sornası katıda baskın olarak

Fosfosiderit (yapısında 2 mol su içeren demir fosfat minerali FePO₄.2H₂O) ve Kuvars (SiO₂) içerdiği tespit edilmiştir. Bu durum demirin büyük oranda liçlenmeden katıda kalarak demir fosfat oluşturduğunu ve liç sonrası katının lityum demir fosfat bataryalara hammadde oluşturabilecek potansiyele sahip olduğunu göstermektedir.

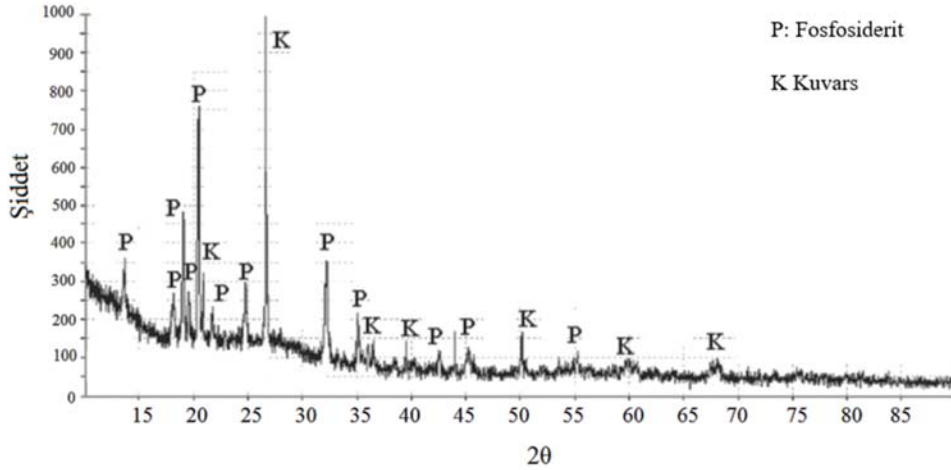
3.5. Ardışık Liç Etkisi (Effect of Sequential Leaching Effect)

İlk yapılan liç işlemi sonrası liç sıvısındaki metal konsantrasyonunun artırılması amacıyla aynı liç sıvısı üç kez daha taze cevher liçlemek amacıyla kullanılmıştır. Şekil 10'da görülen sıvıya geçme verimlerine göre liç sıvısının tekrar kullanıldığı durumda nikel ve kobaltın sıvıya

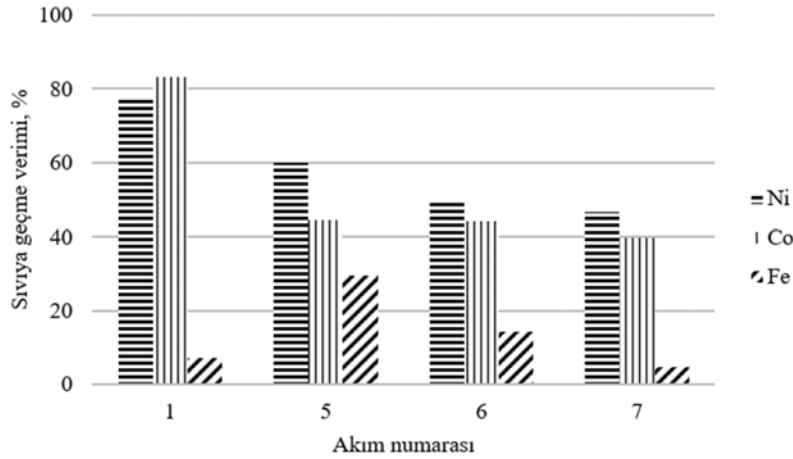
geçme verimlerinde azalma görülürken, demirin sıvıya geçme verimlerinde artış görülmüştür. Kullanılan çözeltideki serbest asit miktarı başlangıçta 196,79 g/L iken giderek azalmış ve 68,01 g/L değerine kadar düşmüştür. Asitliğin azalması demir fosfat formunda çökmenin de azaldığı ve buna bağlı olarak demirin sıvıya geçme veriminin arttığı görülmüştür. İlk yapılan liç işlemi sonrası liç artığı



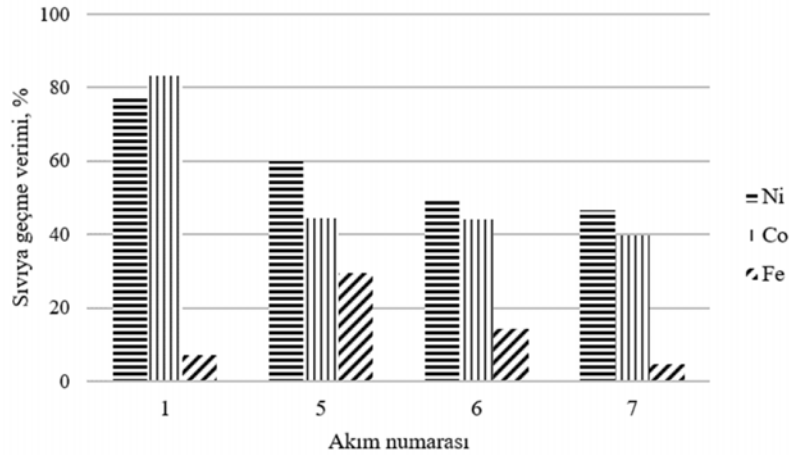
Şekil 8. 400°C kalsine edilmiş cevherin H_3PO_4 ile liçinde farklı tane boyutlarında liç verimleri, 90°C, 3 saat, 3 M H_3PO_4 , %15 katı oranı (Leaching yields with H_3PO_4 at different particle sizes of 400°C calcined ore, 90°C, 3 hours, 3 M H_3PO_4 , 15% solid ratio)



Şekil 9. Liç sonrası kalan katıya ait XRD grafiği (XRD graph of solid remaining after leaching)



Şekil 10. Ardışık liç verimleri, Şekil 3'teki 1-2-3-4 yolu için (Sequential leaching efficiencies for 1-2-3-4 way from Figure 3)



Şekil 11. Ardıskık liç verimleri, Şekil 3'teki 1-5-6-7 yolu için (Sequential leaching efficiencies for 1-5-6-7 way from Figure 3)

katıda kalan ve liçlenemeyen nikel ve kobaltın çözeltiliye alınarak toplam liç veriminin artırılması amacıyla katı üç kez daha taze asit ile liçlenmiştir. Şekil 11'de görüldüğü üzere liç katısının tekrar liçlendiği durumda verimlerde azalma görülmüştür.

Aynı katının sürekli taze asit ile liçlenmesi ile liç kademesi arttıkça sıvıya geçme verimlerinde düşüş görülmüştür. Liç katısında kalan nikel ve kobalt miktarı her ne kadar azalmış olsa da demir de görece azalmıştır. Bu durum hem seçiciliği ortadan kaldırmakta hem de her kademedeki taze asit kullanıldığından ekonomik olmaktan uzaklaştırmaktadır.

4. Simgeler (Symbols)

g	: gram
L	: litre
µm	: mikrometre
mm	: milimetre
°C	: santigrat derece
%	: yüzde

5. Sonuçlar (Conclusions)

Nikel ve kobaltın lateritik Gördes cevherinden demire kıyasla seçimli olarak liç sıvısına alınabilmesi amacıyla incelenen bu yöntemde fosforik asitin cevhere ısıtılmış işlem uygulanırsa da uygulanmasında da sülfürik asite demirin liç katısında kalmasının sağlandığı görülmüştür. Fakat bunun yanındaki en büyük eksiklik sülfürik asit liçi ile %80-90 arasında görülen nikel, kobalt sıvıya geçme verimlerinin, fosforik asit liçinde %70-80 arasında olmasıdır. Bu durumun üstesinden kademeli liç işlemleri ile kademe sayısının optimize edilerek gelinebileceği ve sülfürik asite kıyasla demirin daha düşük değerlerde sıvıya geçme verimlerinin elde edilebileceği gösterilmiştir. Atmosferik liç prosesinin metal yükünü hafifletici bir yöntem olan kademeli fosforik asit liçi ile demirin ortamdan uzaklaştırılması için daha az enerji ve kimyasala gerek duyulması sağlanacaktır. 400°C'de kalsine edilmiş 50 µm boyutunda %70 limonit-%30 nontronit karışımı olan Gördes cevherinin 3 M konsantrasyonda fosforik asit ile katı-sıvı oranı %15 olacak şekilde 3 saat liç işlemine tabi tutulması ile tek kademedeki %77,7 nikel, %83 kobalt ve %7,2 oranında demir sıvıya geçmiştir. Aynı katının dört kademeli olarak liç edilmesi ile daha yüksek sıvıya geçme verimleri elde edilmiş ve nihai sıvıya geçme verimleri %99 nikel, %97 kobalt ve %47 demir olarak elde edilmiştir. Nikel ve kobalt verimleri yüksek basınçlı asit liçinde elde edilen değerlerin üzerine çıksa da

beraberinde demirin sıvıya geçme verimi de artış göstermektedir. Bu değer yine de klasik atmosferik liç yöntemlerinin altında bir değer olup çalışmaya avantaj kazandırmakta olan bir durumdur. Ancak cevherin dört kademedeki sürekli taze asit ile liçlenmesinin ekonomik açıdan getireceği yük düşünülürken iki kademe kullanılmasının teknik ve ekonomik bakımdan daha avantajlı olacağı sonucuna varılmıştır.

Teşekkür (Acknowledgement)

Bu çalışma Meta Nikel Kobalt A.Ş. tarafından desteklenmiştir. Katkılarından dolayı Meta Nikel Kobalt A.Ş. Maden Sektör Başkanlığı, Ar-Ge Müdürlüğü ve Laboratuvar Müdürlüğü Birimlerine teşekkürlerimizi sunarız.

Kaynaklar (References)

- Berhnhardt, D. and Reilly, J.F., USGS Minerals Year Book: 2019 Minerals Commodity, U.S. Geological Survey, Virginia, A.B.D., 2019.
- London metal exchange nickel historical price graph. <https://www.lme.com/en-GB/Metals/Non-ferrous/Nickel/#tabIndex=2>. Yayın tarihi Ekim, 2019. Erişim tarihi Eylül, 2020.
- Demirel, H.S., Uysal Zıraman, D., Doğan, Ö.M., Uysal, B.Z., Nikel-Kobalt cevheri liç çözeltilerinden farklı tipte reçineler ile nikel yüklemelerinin karşılaştırılması, 13.Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 5845-5850, Van, 3-6 Eylül, 2018.
- Eroğlu, G., Akgök, Y.Z. Dünyada ve Türkiye'de nikel. <https://www.mta.gov.tr/v3.0/sayfalar/bilgi-merkezi/maden-serisi/nikel.pdf>. Yayın tarihi Ekim, 2018. Erişim tarihi Eylül 9, 2020.
- Öden M.K., Investigation of the success of physical and chemically modified process waste in heavy metal removal from synthetic wastewater, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, 35 (1), 39-49, 2020.
- Acarkan, N. ve Baştürkçü, H., Lateritik nikel cevherleri, Madencilik Türkiye Dergisi, 48, 76-82, 2015.
- Kaya Ş., Topkaya Y.A., High pressure acid leaching of a refractory lateritic nickel ore, Minerals Engineering, 24 (11), 1188-1197, 2011.
- Topkaya, Y., Büyükkakıncı, E., Extraction of nickel from laterite ores at atmospheric pressure with agitation leaching, Hydrometallurgy, 97, 33-38, 2009.
- Okyay, V., Cevher zenginleştirmede liç yöntemi, Madencilik Türkiye Dergisi, 35, 96-104, 2013.
- Li, G., Zhou, Q., Zhu, Z., Luo, J., Rao, M., Peng, Z., Jiang, T., Selective leaching of nickel and cobalt from limonitic laterite using phosphoric acid: an alternative for value-added processing of laterite, Journal of Cleaner Production, 189, 620-626, 2018.
- McDonald, R.G., Whittington, B.I., Atmospheric leaching of nickel laterites review. Part II. Chloride and bio-technologies, Hydrometallurgy, 91, 56-69, 2008.

12. Korkmaz K., Refrakter lateritik nikel cevherlerinden nikel ve kobaltın yüksek basınç ve atmosferik asit liçinin karşılaştırma çalışması. Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2018.
13. Oxley A, Sirvanci N, Purkiss S., Çaldag nickel laterite atmospheric heap leach project, Association of Metallurgical Engineers of Serbia, 13, 5-10, 2006.
14. Liu, H., Krebs, D., Process for Enhanced Acid Leaching of Laterite Ores, World Patent WO 2006/084335, 2006.
15. Keskinçilic, E., Pourmaderi, S., Geveci, A., Topkaya, Y.A., Calcination characteristics of laterite ores from the central region of Anatolia, The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 112, 877-882, 2012.
16. Miettinen, V., Mäkinen, J., Kolehmainen, E., Kravtsov, T, Rintala, L., Iron control in atmospheric acid laterite leaching, Minerals 2019, 9, 404-416, 2019.
17. Morali U, Erol S., Electrochemical impedance analysis of 18650 lithium-ion and 6HR61 nickel-metal hydride rechargeable batteries, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, 35 (1), 297-309, 2020.
18. Grand View Research. Sulfuric Acid Market Size, Share & Trends Analysis Report By Raw Material (Elemental Sulfur, Base Metal Smelters, Pyrite Ore), By Application (Fertilizers, Chemical Manufacturing, Refinery, Textile), and Segment Forecasts, 2018 – 2025. <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/sulfuric-acid-market>. Yayın tarihi Kasım 2017. Erişim tarihi Haziran 11, 2021.
19. Ruslan Anatolievich Kiper. Bileşiklerin fiziko-kimyasal özellikleri. <http://chemister.ru/Database/list-substances-en.php?substance=iron> . Yayın tarihi Ocak, 2010. Erişim tarihi Eylül 19, 2020.