

Lateritik cevherlerden nikel kazanımında biyoliç yöntemi

Hasan ÇİFTÇİ*, Süleyman ATİK

Süleyman Demirel Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü, 32260, Isparta.

ÖZET

Uzun zamandır bir ihtiyaç kaynağı olan nikel, teknolojinin gelişmesi ile yeni ürünlerin önemli bir hammaddesi olmuştur. Cevherleşme bakımından sadece %1-3 oranında Ni içeriğine sahip yataklar üretilebilir konumundadır. Dünya nikel kaynaklarının %28'i sülfürlü ve %72'si lateritik yataklardan oluşmaktadır. Ancak, birincil nikel üretimi söz konusu olduğunda sülfürlü kaynakların kullanımı %58 olup, lateritik kaynaklar ise %42 gibi düşük bir değerde kalmaktadır. Bunun yanı sıra, sülfürlü yataklardaki rezervlerin azalmış olması da lateritik yatakların önemini artırmaktadır. Lateritik nikel cevherlerinden nikel kazanımında en basit geleneksel madencilik, cevher yatağından cevherin çıkarılarak kırma ve öğütme gibi ufalama işleminden geçirilmesi ve daha sonra cevherden metalleri kazanmak için pirometalurjik ve/veya hidrometalurjik yöntemlerin kullanılmasını kapsamaktadır. Cevherden metallerin geleneksel kazanımında yüksek sıcaklıklar (pirometalurji) ve kimyasallar (hidrometalurji) kullanılmakta olup, bu tekniklerin çevresel ve sağlık yönünden zararları bulunmaktadır. Bu nedenle, son 50 yıl içerisinde biyoteknolojik gelişmelerden dolayı madencilik endüstrisinde biyolojik kazanım teknikleri büyük oranda önem kazanmış ve endüstride giderek artan bir uygulama alanı bulmuştur. Biyoliç, düşük tenörlü cevherlerden metallerin kazanılmasında basit, ekonomik ve çevreye dost bir yöntemdir. Lateritik nikel cevherleri oldukça yüksek oranda demir içermesinden dolayı, hidrometalurjik proseslerde H_2SO_4 tüketimi önemli şekilde artmaktadır. Lateritik nikel cevherinden nikelin kazanımında biyoliç yönteminin uygulanması bu asit tüketiminin ekonomik olarak olumsuz etkilerini azaltması ve ayrıca çevresel açıdan daha kontrollü hale getirmesini sağlayabilir. Bu yazıda, lateritik cevherlerden nikel kazanımında biyoliç uygulamaları ve son gelişmeler incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler:
Lateritik cevher, nikel kazanımı, zenginleştirme yöntemleri, biyoliç

Nickel recovery from lateritic ores via bioleaching

ABSTRACT

Upon progress of technology, nickel has been considered as an important raw material for development of new products. Ore deposits with only 1-3% Ni content are suitable for production. About 72% of the world's nickel resources are laterites. The remaining 28% are sulphides. However, about 58% of the world's primary nickel production comes from nickel sulphide and about 42% of mined nickel comes from nickel laterite deposits. Moreover decrease in sulphide nickel reserves makes lateritic deposits come to the forefront in nickel production. The most common technique in processing of lateritic nickel ores involves traditional mining of the ore, crushing and grinding of the ore after its removal from the ore deposit and the use of pyrometallurgical and/or hydrometallurgical techniques to extract metals from the ore. In traditional extraction of metals from ores, high temperatures (pyrometallurgy) and chemicals (hydrometallurgy) are used which have detrimental effects on environment and human health. Consequently, biological extraction methods gained significant importance due to increase in biotechnological developments and found a growing application area in the mining industry for the last 50 years. Bioleaching is a simple, economical and environmentally friendly technique in leaching of metals from low grade ores. As lateritic nickel ores possess very high amounts of iron, H_2SO_4 consumption in hydrometallurgical processes increases significantly. The use of bioleaching technique for the extraction of nickel from lateritic nickel ores could reduce the inferior economical effects of acid usage and make the process to be performed in a more controlled way. In this paper, recent developments and bioleaching applications in the nickel recovery from lateritic ores were investigated.

Key Words:
Lateritic ore, nickel recovery, concentration methods, bioleaching

1. Giriş

Lateritik nikel cevherleri dünyada toplam nikel içeriğinin %72'sini içermesine rağmen, nikel ürünlerinden sadece %40'ı lateritik yataklardan üretilmektedir [1-6]. Günümüzde en önemli nikel yatakları lateritik tipteki yataklar olmasına karşın, karmaşık mineralojisinden dolayı geleneksel üretim yöntemleri yetersiz kalmaktadır. Dünyada artan nikel talebi ile birlikte, yüksek tenörlü nikel yataklarının azalması ve sülfürlü tipteki yataklarında üretim metalürjisi açısından maliyetli ve çevresel sorun yaratması açısından lateritik nikel yataklarının önemi giderek artmaktadır [2, 3].

Yerkabuğunun %0,008 kadarını oluşturan nikel, çekirdeğin derin kısımlarında demir, oksijen, silis ve magnezyumdan sonra en bol bulunan beşinci elementtir. Nikel doğada oksitler, sülfürler ve silikatlar halinde bulunur. Belli başlı nikel mineralleri arasında pentlandit ((Ni, Fe)₉S₈), nikelin (NiAs), kloantit (NiAs₂₋₃), milerit (NiS), anaberjit ((Ni)₃(AsO₄)₂.8H₂O) ve garniyerit ((Ni, Mg)₃Si₂O₅(OH)₄ sayılabilir. Yine, sıklıkla nikel ile birlikte bulunan bazı kobalt mineralleri de bunlara dâhil edilebilir. Lateritik nikel cevherleşmelerinde, minerallerden çok Co, Fe, ve Mn oksitleri ile silis ve alüminyumun karışımı olarak tanımlanıp (Co,Ni)_{1y}(MnO₂)_{2x}(OH)_{22y+2x}.nH₂O veya (Ni,Co)_x(Mn(O,OH)₄.nH₂O) gibi farklı formüllerle verilen asbolan ile lityofanit'e (Al, Li)MnO₂(OH)₂) de rastlanır [7].

Lateritik nikel yatakları kalıntı yatakların ürünlerinin yağmurla birlikte ultramafik kayaların yüzeylerine taşınarak burada kimyasal ve mekanik olaylarla değişim geçirmesi ile oluşmuşlardır [8]. Lateritik nikel cevherinin mineralojisi karmaşık oluşum olarak düşünülmelidir [9]. Lateritik yataklar yer kabuğunun üzerinde atmosfer veya hidrosferdeki olaylara yani dış kökenli olaylara bağlı olarak gelişen yataklardır. Fe, Ni, Co, Al ve Mn yatakları kalıntı olarak gelişirler. Ayrıca asbest, manyezit, tuğla-kiremit toprakları (terraroza), sepiyolit vb. yataklar kalıntı yatakları olarak gelişirler [10]. Ticari olarak lateritik nikel cevherleri genellikle direkt mineral olarak bulunmazlar. Bunlar oluşumdaki iyonik metallere birleşmiş halde ya da ikincil mineral olarak birincil minerallerin içerisinde bulunurlar [11, 12]. Nikel lateritler mineralojik açıdan oksitli, kil silikat ve hidrosilikat yatakları olarak sınıflandırılır [2, 13]. Nikel demir ((Fe,Ni)O(OH).nH₂O) limonitik yataklar, ortalama %1,0-1,6 nikel tenörlü başlıca göt minerali bulunan oksitli yataklardır. Kil silikat yatakları nontronit yatakları olarak bilinen lateritik nikel yataklarıdır [14]. Bu yatakların nikel içeriği %1,0-1,5 arasındadır [13].

Dünya'da üretilen nikelin yaklaşık %62'si paslanmaz çelik sanayinde kullanılmaktadır. Nikel paslanmaz çeliğin içerisine ilave edildiği zaman, metalin korozyona karşı direncini oldukça artırmaktadır. Nikel, metal ve alaşım olarak kimyasal sanayinde, deniz suyu taşıma borularında, oldukça yüksek basınç altında olan motorlu taşıt aksamalarında ve para yapımında oldukça geniş kullanım alanına sahiptir. Nikel alaşımları, sıcaklığa ve yük altında kırılmaya karşı oldukça dayanıklıdır. Bu üstün özelliklerinden yararlanılarak, korozyon etkisi olan kimyasalların ve sıvı gazların taşınmasında ve depolanmasında kullanılmaktadır. Ayrıca, yüksek sıcaklıklara dirençli olmasından dolayı uçakların gaz türbinlerinde ve jet motorlarında nikelin alaşımları kullanılmaktadır.

Nikel stratejik bir öneme sahip olup, zırhlı araçlarda, top ve mermi yapımında da kullanılmaktadır. Tane boyutu toz ölçeğine getirilen nikel önemli indirgeme katalizörü olarak sıvı yağların ve sabunun katılaştırılmasında kullanılmaktadır [15].

Dünya nikel rezervlerinin toplamı (metalik Ni olarak) 76 milyon ton, görünür ve muhtemel rezervlerin toplamı 130 milyon tondur. Rusya, Avustralya, Kanada, Yeni Kaledonya ve Endonezya dünya nikel rezervlerinin %70'ine sahiptirler [16]. Lateritik cevherler özellikle tropikal ve sub-tropikal bölgelerde yoğunlaşmıştır. Rusya, Güney Afrika ve Kanada'daki sülfürlü cevherler genellikle bakır ve platin grubu metallere (PGM) ile beraber bulunmaktadır [17]. Dünya nikel kaynaklarının %28'i sülfürlü ve %72'si lateritik yataklardan oluşmaktadır. Ancak, birincil nikel üretimi açısından sülfürlü kaynakların kullanımı %58 olup, lateritik kaynaklar ise %42 gibi düşük bir değerdedir. Bunun yanı sıra sülfürlü yataklardaki rezervlerin azalmış olması da lateritik yatakların önemini artırmaktadır. Dünyadaki en önemli nikel yatakları Kanada, Yeni Kaledonya, Küba, ABD, Avustralya, Endonezya, Filipinler ve Eski Sovyetler Birliği'nde bulunmaktadır. Ortalama %1 ve daha fazla nikel içeren dünya nikel kaynaklarının 140 milyon ton olduğu tahmin edilmektedir [18].

Türkiye'de bilinen nikel cevher rezervi 106 milyon ton civarındadır. Ülkemizin yıllık 1.500-2.000 ton nikel ihtiyacı ithalat ile karşılanmaktadır. Türkiye gerekli yatırımlar yapırsa kendi nikel ihtiyacını karşılayabilecek potansiyele sahiptir. Meta Madencilik 2005 yılının Mayıs ayında ilk üretimine başlamış olup, ilk 4 aylık dönemde 50.000 ton nikel cevheri üretimi gerçekleştirmiş ve bu cevher Yunanistan ve Makedonya'ya ihraç edilmiştir. Tablo 1'de Türkiye'de bilinen nikel maden yatakları ve toplam rezervleri (görünür+muhtemel) gösterilmiştir [19].

Tablo 1. Türkiye'de bilinen nikel yatakları ve toplam rezervleri [19]

Maden yatağının yeri	Tip	Tenör, %	Toplam Rezerv (gör.+ muht.), ton
Manisa-Çaldağ	Lateritik	1,14	37.900.000
Manisa-Gördes	Lateritik	>1	68.500.000
Bursa-Yapköy	Sülfürlü	1-4	163.000
Bitlis-Pancarlı	Sülfürlü	1,41	15.500
Van Yöresi	Lateritik	0,3-1,1	-
Toplam			106.578.500

Ülkemizde son 10 yılda gelişmelerle üretilme aşamasına başlanan nikel, dünya açısından küçük bir paya sahiptir. Ülkemizde bilinen ve önemli nikel yatakları, Manisa-Turgutlu-Çaldağ ve Manisa-Gördes'deki lateritik yataklardır (Tablo 1). Bunların dışında henüz, dünya ölçeğinde kayda değer cevherleşmesi görülmeyen Türkiye'nin, yavaş bir tempoyla hareketlendiği görülmekte ise de, henüz gerçek anlamda üretime geçtiği söylenemez. Öte yandan, sanayide tüketimi yalnızca birkaç bin ton kadardır. Bugün itibarıyla, üretimi etkilemekten uzaktır. Buna karşın, önümüzdeki yıllarda iki yataktan da nikel üretiminin devreye girmesi planlanmaktadır. Mevcut gelişmelerin, hâlihazırdaki durumu ve gelişimi hızla olumlu yönde değiştirmesi yüksek bir olasılıktır [20].

Lateritik cevherden nikel kazanımında biyoliç işlemi, geleneksel yöntemlere alternatif oluşturabilmektedir. Bu işlem diğer yöntemlere göre basit, düşük maliyetli, düşük enerji gideri, basit operasyon şartları, düşük iş gücü ve en önemlisi çevre dostu bir yöntem olmasından dolayı önemli avantajlar sağlamaktadır [21].

Lateritik cevherden nikel kazanımında biyoliç yönteminin uygulanması hidrometalurjik yöntemlerdeki asit tüketiminin ekonomik olarak olumsuz etkilerini azaltması ve ayrıca çevresel açıdan daha kontrollü hale getirmesini sağlayabilir.

Lateritik nikel cevherinin kazanımında *Aspergillus niger* mantarı ve asidofilik bakterilerin kullanımı fiziksel, pirometalurjik ve hidrometalurjik proseslere ekonomik ve çevresel açıdan alternatif olabilmektedir. Biyoliç yöntemlerinin genel olarak düşük maliyetli olması ve proses atıkları ile düşük tenörlü cevherlere uygulanabilmesi, günümüzde bu proseslere olan ilgiyi giderek artırmaktadır. Fungus (mantar) ve asidofilik bakteriler yardımıyla gerçekleştirilen biyoliç işlemi, oda sıcaklığında ve atmosferik şartlarda gerçekleştirilen kimyasal proseslerden daha etkin ve verimli olabilmektedir.

Lateritik nikel cevherlerine uygulanan biyoliç işlemlerinde, en önemli mikroorganizma funguslardır. Fungus heterotrofik bir mikroorganizma olup, fotosentez yapmaz [22]. Salgıladıkları organik asit ve karmaşık bileşik/şelat oluşumları ile düşük pH'larda çözelti içindeki metallere çözünmesini sağlarlar [23]. Lateritik nikel cevherinde asidofilik bakteriler ile liç işlemlerinde ise cevher içerisinde yeterince ferros demir (Fe^{+2}) ve sülfür bileşikleri bulunmadığı için liç işlemine etkisinin az olduğu belirtilmiştir. Ferros demir ve sülfür bileşikleri bu tür bakteriler için enerji kaynaklarıdır. Bu tür cevherlerde asidofilik bakteriler için gerekli enerji kaynakları olan ferros demir ve/veya sülfür bileşikleri dışarıdan eklendiğinde mikroorganizmaların gelişimleri/çoğalmaları sağlanmakta/desteklenmekte ve bakteriler bu bileşikleri oksitleyerek nikelin çözünmesi için gerekli asit (H_2SO_4) ve ferrik demir (Fe^{+3}) üretimini gerçekleştirmektedir.

2. Lateritik nikel cevherlerinin zenginleştirilmesi

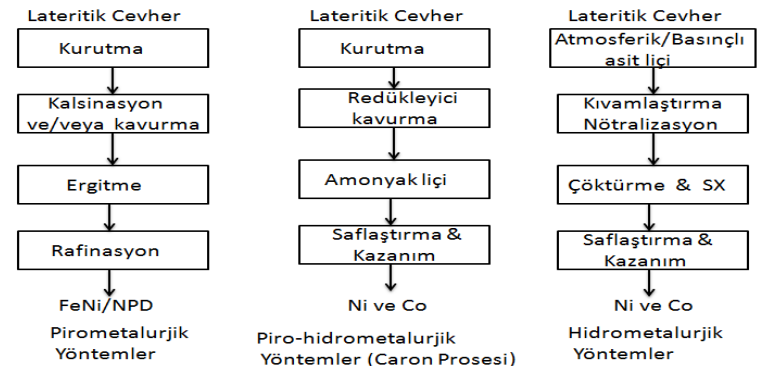
Nikel geçmişten günümüze kadar ağırlıklı olarak sülfürlü kaynaklardan üretilmiştir. Ancak üretim, giderek lateritik cevherlere kaymakta olup, 2013 itibarıyla %50'yi geçmesi beklenmektedir [4]. Bu gidişatın sebebi, yeni aramalar sonucu lateritik tipteki rezervlerin ve metal kazanımında hidrometalurjik uygulamaların artmasına dayandırılmaktadır [1].

Büyük lateritik nikel yatakları sayesinde, lateritlerin geleceğinin parlak olduğu ve nikel üretiminde baskın kaynağa dönüşeceği literatürde vurgulanmaktadır [20]. Lateritik nikel cevherlerinin üretiminde dünyada yaygın olarak kullanılan pirometalurjik ve hidrometalurjik yöntemler vardır [1, 4, 6, 24, 25]. Cevherlerin oluşum süreçlerindeki farklılıklar, yatakların mineralojik bileşimini ve yapısını bütünüyle değiştirebilmekte, bu da cevher hazırlama ve zenginleştirme aşamalarında uygulanacak yöntemler bakımından belirleyici olmaktadır. Sülfürlü nikel cevherlerinde serbestleşme tane boyutuna inildikten sonra cevher, flotasyon veya manyetik ayırma ile zenginleştirilirken, lateritik yataklarda genellikle aşındırma hidrometalurjik, pirometalurjik veya her ikisinin birlikte kullanıldığı yöntemlerden birisi tercih edilmektedir [20].

Lateritik nikel cevherinden nikel kazanımı genel itibarıyla hidrometalurjik prosesler ile gerçekleştirilir. Pirometalurjik süreçler ise garniyerit gibi cevherlerde uygulanmaktadır. Lateritik cevherlerin düşük nikel içeriğinden dolayı hidrometalurjik yöntemler pirometalurjik yöntemlere göre ekonomik açıdan daha ucuz ve çevresel açıdan daha uygundur [6].

Bazı uygulamalarda lateritik cevher içerisindeki nikeli kazanmak için pirometalurjik ve hidrometalurjik yöntemler birlikte kullanılmıştır [26, 27]. Bu tür işlemde lateritik nikel cevherine ilk olarak kavurma işlemi gerçekleştirilmekte, sonrasında amonyum liçi (Caron prosesi) veya yüksek basınç altında (otoklav) asit liçi uygulanmaktadır [1, 28-31]. Ancak bu yöntem oldukça sınırlı şekilde uygulanmaktadır. Çünkü pirometalurjik yöntem oldukça maliyetli bir yöntemdir. Bu nedenle cevherin bileşimi oldukça önemlidir. Örnek olarak serpantin lateritleri yüksek miktarda magnezyum içermesinden dolayı sülfürik asit liçi öncesi bu tür bir işlem uygulanabilir [32]. Lateritik nikel cevherine uygulanan sülfürik asit ile liç işleminde magnezyum ve alüminyum yüksek miktarda asit tüketmektedir. Bunun nedeni alüminyumun alümina $((H_3O)Al_3(SO_4)_2(OH)_6)$ formuna dönüşmesidir. Bu durum yüksek basınç altında yapılan liç işleminde otoklav içerisinde istenmeyen bir durumdur [2, 28].

Genel olarak lateritik nikel cevherlerinde tercih edilen işlem cevheri yığın haline getirip sülfürik asit ile liç işlemidir. Bu yöntemin diğer işlemlere göre basitliği, etkinliği ve yöntemde daha az enerji harcanmasına rağmen yüksek miktarda asit tüketimi, hem maliyet açısından hem de çevre açısından sorunlar yaratmaktadır [33]. Lateritik cevherin yüksek oranda demir içermesi bu asit tüketiminin en önemli nedenidir. Lee ve diğ. [32] tarafından elektrokimyasal liç ile lateritik cevherden nikel kazanımını içeren bir yöntem uygulanmıştır. Elektrokimyasal liç işleminde lateritik cevherde magnezyum ve/veya demir içeriğinin fazla olması nikel kazanımını olumsuz etkilememektedir. Bu yöntem her türlü lateritik nikel cevherlerine uygulanabilir [32]. Fakat bu yöntemin bazı avantajlarına rağmen, düşük nikel kazanımı (%50-75) ile sonuçlanması en önemli dezavantajdır. Literatürde nikel kazanımının ileri teknolojik yöntemler kullanılarak artırılabilirliği belirtilmiştir. Bu yöntem elektrolize dayandığından dolayı, elektrotların seçimi ve elektroliz hücre tasarımının enerji tüketiminin yanı sıra nikel kazanımının etkinliğini belirlemede önemli bir rol oynayacağı vurgulanmıştır. Ayrıca bu yöntem elektroliz işlemi boyunca sülfür dioksitinin salınımı nedeniyle çevre kirliliğine neden olmaktadır. Başka bir yöntem ise amonyum liçi öncesi kavurma işleminin yerine flotasyon ve manyetik ayırmayı kullanmaktır. Fakat bu iki yöntemde pirometalurjik yöntemden daha maliyetlidir [33]. Şekil 1'de genel olarak lateritik nikel cevherlerine uygulanan zenginleştirme yöntemleri verilmiştir.



Şekil 1. Lateritik cevherlerden nikel kazanımına yönelik çeşitli yöntemlerin akım şemaları [4]

Lateritik nikel cevherlerinin yaklaşık %61'i hidrometalurjik yöntemler kullanılarak değerlendirilmektedir. Limonitik tipteki düşük nikel ve yüksek demir içeriğinin olduğu lateritlerde ya da nontronit killerce zengin nikel cevherleri gibi kimyasal bileşimi karmaşık olan durumlarda yalnızca hidrometalurjik ya da hidrometalurjik ve pirometalurjik uygulamaların birlikte kullanıldığı prosesler bulunmaktadır. Lateritik nikel cevherinin nem içeriği oldukça fazladır. Pirometalurjik yöntemlerde maliyetin en önemli bir kısmı, cevheri kurutma ve kavurma aşamalarında gerçekleşmektedir. Bu nedenle cevher bünyesindeki suyu uzaklaştırmak için oldukça yüksek bir enerji tüketimi gerekmektedir. Ayrıca pirometalurjik yöntemlerde çevreye salınan gazlar büyük bir sorun oluşturmaktadır. Hidrometalurjik yöntem ile bu gibi kaygılar giderilmiş olmaktadır. Lateritik nikel yataklarından nikel kazanımının bir diğer sorunu ise, gang minerali olarak oldukça yüksek miktarda Fe içermesidir. İnorganik asitler ile direkt olarak yapılan hidrometalurji yöntemlerinde Ni kazanımı için oldukça yüksek miktarda asit tüketimi gerçekleşmektedir [34-37]. Bu da kontrolü oldukça hassas ve maliyetli bir sistem zorunluluğu gerektirmektedir. Nikel gibi değerli fakat cevherleşme açısından düşük tenörlü yataklar için, son 50 yıl içerisinde biyoteknolojik gelişmelere paralel olarak madencilik endüstrisinde biyolojik kazanım teknikleri büyük oranda önem kazanmış ve endüstride gittikçe gelişen bir uygulama alanı bulmuştur [38-40]. Tablo 2'de lateritik nikel cevherlerine uygulanan yöntemlerin avantajları ve dezavantajları belirtilerek karşılaştırılmıştır [4, 20, 41, 42].

3. Lateritik cevherlerden biyoliç ile nikelin kazanımı

Biyoliç işlemi ekonomik, enerji kullanımı açısından daha düşük ve en önemlisi çevreye etkisi daha az olan bir işlemdir. Biyoliç işleminde genel itibarıyla funguslar ve *asidofilik* bakteriler kullanılır.

Nikel gibi değerli fakat cevherleşme açısından düşük tenörlü yataklar için, son 50 yıl içerisinde biyoteknolojik gelişmelere paralel olarak madencilik endüstrisinde biyolojik kazanım teknikleri büyük oranda önem kazanmış ve endüstride gittikçe gelişen bir uygulama alanı bulmuştur [38]. Nikel içeren cevher ve artıkların biyoliçi üzerine yapılmış bilimsel çalışmalar Tablo 3'de gösterilmiştir.

3.1. Funguslar (Mantarlar)

Lateritik nikel cevherlerinde gang mineralleri olarak oksitler ve silikatlar yer almaktadır. Bu nedenle asidofilik bakteriler ile yapılan liç işlemlerinde ortamda ferros demir veya sülfür bileşikler bulunması gerektiğinden, funguslar ile yapılan biyoliç işlemleri daha uygun olmaktadır. Literatürde mantarların kullanılmasını içeren çeşitli biyoliç çalışmaları yapılmıştır. Biyoliç işlemlerinde, fungusun salgıladığı organik asitler ve şelat oluşumları (karmaşık bileşikler) ile gerçekleşmektedir [43, 44]. Genel olarak kullanılan iki mantar türü bulunmaktadır. Bunlar *Aspergillus* ve *Penicillium*'dur [12, 45-53]. Funguslar ile yapılan biyoliç işlemlerinde, ortam sıcaklığı 20-45°C arasında olmalıdır.

Biyoliç işlemlerinde genel olarak, indirekt olarak mikrobiyal ürünler, organik asit, amino asit ve diğerlerini içerir. Biyoliç işleminde 4 mekanizma etkilidir. Bunlar; proton saldırısı/asidiklik (1), şelat oluşumu (2), redoks (3) ve

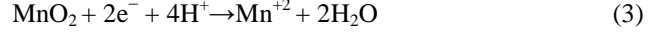
biyöürünler (4)'dir [54, 55]. İlk üç mekanizma fungus tarafından salgılanan metabolitler ile ilgili iken, 4. mekanizma ise fungusun çözeltiden metal iyonlarını aktif (metabolizmaya bağlı alım) veya pasif (metabolizmadan bağımsız sorpsiyon) olarak alımı ve katı ile çözünmüş metal arasındaki dengenin bozulması ile metalin çözünmesi gerçekleşmektedir [56]. Biyoliç işleminde nikelin çözünmesi ile ilgili gerçekleşmesi muhtemel tepkimeler aşağıda verilmiştir [23].

Proton saldırısı/Asidikli

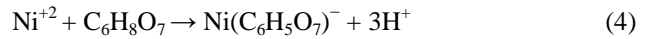


M yerine Fe, Mg, Mn ya da Ca, vs.

İndirgenme



Şelat oluşumu



Tablo 2. Lateritik nikel cevherine uygulanan işlemlerin avantaj ve dezavantajları [32]

Yöntem	Avantajlar	Dezavantajlar
Kavurma	Endüstriyel ölçekte uygulanan bir teknoloji olması	Çevre sorunları oluşturması, Ekonomik olmayan bir yöntem, Yüksek sıcaklık gereksinimi, Yalnız bazı özel lateritik nikel cevherlerine uygulanabilir olması, İleri teknoloji gereksinimi
Caron proses	Endüstriyel ölçekte uygulanan bir teknoloji olması	Çevre sorunları oluşturması, Ekonomik olmayan bir yöntem, Yüksek sıcaklık gereksinimi, Yalnız bazı özel lateritik nikel cevherlerine uygulanabilir olması, İleri teknoloji gereksinimi
Yüksek basınç altında liç (otoklav)	Endüstriyel ölçekte uygulanan bir teknoloji olması, Kısa zamanda nikel kazanımı gerçekleştirilmesi	Çevre sorunları oluşturması, Ekonomik olmayan bir yöntem, Yüksek sıcaklık gereksinimi, Yalnız bazı özel lateritik nikel cevherlerine uygulanabilir olması, İleri teknoloji gereksinimi (otoklav), Proses kontrolünün zor olması, Özel oksijen gereksinimi, Yüksek basınç ihtiyacı
Biyoliç	Düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesi, Atmosferik basınçta gerçekleşmesi, Düşük proses kontrolü, Düşük tenörlü nikel cevherlerine uygulanabilmesi, Düşük maliyetli, Basit teknoloji	Uzun süreli bir işlem olması, Ticari açıdan yalnız küçük ölçekte uygulanmış olması

Lateritik nikel cevherlerinin karmaşık mineralojisi bakımından bazı nikel elementleri, cevherde bulunan başka elementlerin içinde dağılmış şekilde bulunur. Bunlar; Fe, Mg, Al, Mn, Ca, vs'dir. Proton saldırısı (Tepkime 2) karbonat ürünlerin içerisindeki nikeli açığa çıkarır. Bu reaksiyonlarda oldukça fazla miktarda asit tüketimi gerçekleşmektedir. Ayrıca çözünebilir halde bulunan Mn^{+4} (Tepkime 3) çözünerek Mn^{+2} 'ye dönüşür. Fungus tarafından üretilen organik asitler (Tepkime 4) cevherde bulunan değerli metaller ile tepkimeye girerek metallerin çözünmesini sağlarlar [57].

Funguslar ile lateritik nikel cevherinin kazanımı konusunda birçok çalışma yapılmıştır [9, 12, 43, 45, 52, 57-63]. Biyoliç işlemleri laboratuvar ölçeğinde başarılı bir şekilde uygulanabilmesine rağmen ticari boyuttaki uygulamalarda birçok zorlukla karşılaşılabilir. Ayrıca endüstriyel ölçekte uygulama düşünüldüğünde fungusların verimsiz oldukları söylenebilir. Bunun en önemli nedeni nikel kazanımının düşük olmasıdır. Bu problem özellikle demir içeriği yüksek limonit ve nontronit içeren cevherlerde yaygın şekilde görülmektedir [59].

Biyoliç işleminde ticari boyuttaki uygulamalarda, teknolojik olarak fungusların gelişmesi ve çevresel etkilere karşı kendini koruması biyoliç işlemleri için anahtar bir rol oynamaktadır. Fungusların etkinliği; karboksilik asitleri (sitrik, laktik, glukonik, tartarik vb.) üretme yeteneğine, ayrıca salgılanan metabolitlere ve ağır metallere karşı dirençlerine bağlıdır [43, 58, 64, 65]. Bu mikroorganizmaların gelişimindeki en önemli çevresel etki, abiyotik baskılar (ağır metaller) nedeniyledir. Örnek olarak ağır metallere karşı fungus kendini korumaya alır ve gelişimini durdurur. Bu sebepten liç işlemleri için gerekli ürünleri ortamda oluşturamaz [58]. Ağır metallerin küçük konsantrasyonu bile fungusta morfolojik açıdan sıkıntılar oluşturur ve gelişmemesine veya ölümüne neden olur [54]. Ancak yapılan çalışmalarda görüldüğü üzere fungusun liç ortamına adaptasyonu ile metallere karşı daha toleranslı hale gelmesi sağlanmaktadır. Fungus türlerinin ağır metallere karşı toleransları farklılık göstermektedir [9, 53]. Örneğin *Penicillium funiculosum* ve *Aspergillus foetidus*

ağır metallere karşı toleransı yüksek olan mantar türleridir. Genel olarak *Penicillium simplicissimum* türü, nikel ve kobalta karşı toleransı en düşük fungus türüdür [66]. Ayrıca biyoliç işlemlerinde diğer bir problem ise, fungusun gelişimi ve liç işlemleri için gerekli asiti üretmesi için karbon kaynağına ihtiyacı olmasıdır [64]. Bu karbon kaynakları genel olarak liç ortamına dışarıdan ilave edilmektedir.

Ekonomik açıdan karbon kaynağı olarak daha ucuz olan organik artıklar ürünler seçilebilir [9, 43, 64]. Biyoliç işlemlerinin en büyük avantajlarından biri, doğal olarak bu işlemlerin gerçekleşmesidir. Bu durum çevresel açıdan etkileri bakımından kabul edilebilir bir süreç olmasını sağlar. Ayrıca bu işlemde karmaşık bileşikler oluşturularak metal çözünmesini de artırılabilir. Bu durum fungusların biyoliç işlemindeki önemini artırır [64]. Diğer bakteriler ile yapılan biyoliç işlemlerine benzer şekilde funguslar ile yapılan liç işlemlerinde de reaksiyon hızı düşük olabilir. Bu duruma karşı, karıştırılmalı tank teknolojisi ve ultrases dalgaları kullanılarak reaksiyon hızı artırılabilir [67, 68]. Ultrases dalgaları, *Aspergillus niger* gelişimini artırdığı için liç işlemini hızlandırıcı etki yapar. Karıştırılmalı tank ise salgılanan asitlerin aktivitesini artırarak reaksiyon hızını artırır [69, 70]. Ultrases dalgaları besin ve oksijen taşıma hızını artırırken, buna paralel olarak hücre içi oluşan artıklarında dışarı taşınmasını hızlandırır. Bu yüzden fungusların gelişimi artmaktadır [71].

Bazı çalışmalarda cevher mineralojisinin nikel kazanımına etkisi araştırılmıştır [12, 65, 66]. Sapolitlerden nikel kazanımı silikatlı cevherlerden daha yüksektir. Limonit cevherlerde ise nikel kazanımı diğer cevherleşmelere (sapolit, silikatlı) göre daha düşük elde edilmektedir [12, 52]. Silikat cevherlerinde nikel, kil katmanları ile daha zayıf bir bağ içerisinde olduğu için daha kolay çözünebilir [52]. Cevherde götit ve hematit nikel yüzeyini büyük ölçüde kaplaması ve bu minerallerin güçlü adsorpsiyon özellikleri nedeniyle oldukça yüksek asit tüketimine neden olmakta ve nikel kazanımını azaltmaktadır.

Tablo 3. Nikel içeren cevher ve artıkların biyoliçi üzerine yapılmış çalışmalar

Malzeme/ Cevher türü	Kullanılan mikroorganizma	Asit türü	Nikel kazanımı (%)	İncelenen parametreler	Kaynaklar
Lateritik nikel	<i>A. niger</i> , <i>Penicillium</i> sp.	Organik asitler	34,6	Fungus türü, katı-sıvı oranı	Valix vd. [92]
Silikatlar	<i>B. megaterium</i> , <i>B. circulans</i> , <i>Pseudomonas</i> sp., <i>A. niger</i>	Organik asitler, sülfürik asit	66	Mikroorganizma türü, katı-sıvı oranı, süre	Castro vd. [65]
Pirotin	<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	Sülfürik asit	88	pH, süre, katı-sıvı oranı, Fe^{+3} konsantrasyonu	Ke ve Lee [93]
Lateritik nikel	<i>At. ferrooxidans</i> , <i>A. niger</i> , <i>Aspergillus fumigatus</i>	Organik asitler, sülfürik asit	40	Mikroorganizma türü, katı-sıvı oranı, sıcaklık	Mohapatra vd. [60]
Lateritik nikel	<i>A. niger</i>	Organik asitler	31,34	Şeker konsantrasyonu, katı-sıvı oranı, sıcaklık, süre	Mohapatra vd. [61]
Limonitik nikel	<i>At. ferrooxidans</i> , <i>At. thiooxidans</i> , <i>Leptospirillum ferrooxidans</i> , <i>Acidobacillus caldus</i>	Sülfürik asit	94	Katı-sıvı oranı, sıcaklık, süre, karıştırma hızı, pH	Yang vd. [63]
Ni-Mo sülfür	<i>Sulfolobus metallicus</i>	Sülfürik asit	79,57	Uygulanan yöntem, sıcaklık	Wu vd.[94]
Baca tozu	<i>At. ferrooxidans</i> , <i>At. thiooxidans</i>	Sülfürik asit	99	Mikroorganizma türü, katı oranı, sülfür konsantrasyonu	Gholami vd. [95]
Lateritik nikel	<i>At. ferrooxidans</i>	Sülfürik asit	70	Uygulanan yöntem, spor sayısı, pH, sülfür konsantrasyonu, katı oranı	Hallberg vd. [62]

Saprolit cevherlerinde ise yüksek magnezyum içeriği ve bu magnezyumun asit ile etkileşime girerek formunu amorf magnezyum silikata dönüştürmesi yine asit tüketimi ile ilişkilidir. Bu durumlar nikel kararsız hale getirerek yüksek miktarda asit tüketimine neden olur. Ancak biyoliç işlemlerinde bu asit tüketimi oldukça fazla olsa da bir döngü içerisinde (mikroorganizmalar tarafından sürekli dönüşüm) yer alacağı için ekonomik ve sürekli bir sistem haline gelmesini sağlamaktadır.

Limonitik ve nontronit türü cevherlerde gang minerali olarak bulunan silikat cevherlerinin güçlü adsorpsiyon özellikleri düşük pH'da görülür. Limonitik ve nontronit ile yapılan liç işleminde götüt matrisinde nikel mineralinin bulunması düşük nikel kazanımına neden olur [54]. Yüksek pH (8'in üzerinde) değerlerinde, çözünmüş olan nikelin Ni(OH)₂ olarak çökmesi meydana gelmektedir. Biyoliç işlemlerinde pH optimum değerlerde olmalıdır. Bu nedenle fungusun optimum pH'a adaptasyonu sağlanmalıdır. Eğer bu sağlanmadığı takdirde fungusun biyosorpsiyon ve aktif adsorpsiyon özellikleri kaybolur [43].

Castro ve diğ. [65], yaptıkları bir çalışmada organik asitlerin liç işleminde etkilerini incelemiş ve lateritik cevherden nikel kazanımında sitrik asitin oksalik asite göre daha etkili olduğunu belirtmişlerdir. Bu durumun başlıca nedeni olarak oksalik asitin nikel, nikel oksalat halinde çöktürmesi ve bununla nikel kazanımını azaltması olarak açıklanmıştır.

Düşük tenörlü cevherlere uygulanan yığın liç işleminde kimyasal yerine uygun mikroorganizmaların cevher üzerine püskürtülmesi ile biyoliç işlemi gerçekleştirilebilir. Bu durumda kullanılan mikroorganizma doğal yaşam ile iç içedir. Cevher yığnında kullanılan mikroorganizmanın dışında çok çeşitli mikroorganizma türleri yaşamaktadır. Bu sebepten yabancı mikroorganizmalar fungusun gelişimine olumsuz yönde etki edebilir. Bu kirliliği önlemek gereklidir ya da mantarın ortama adaptasyonu/toleransı sağlanmalıdır [43]. Bununla ilgili olarak cevher içermeyen ortamda organik asitlerin/biyoyürünlerin üretilmesi ve daha sonrasında bu ürünlerin yığına verilmesi ile dolaylı liç yöntemi şeklinde biyoliç işlemi gerçekleştirilebilir. Bu sistem daha basit ve kazançlı olmasından dolayı tercih edilebilir. Fakat daha önce de söz edildiği gibi mantar ile lateritik nikel cevherinin fiziksel olarak temas halinde olması liç etkinliğini artırır. Bu sebepten bu yöntem düşük nikel kazanımına neden olabilir.

3.2. Asidofilik bakteriler

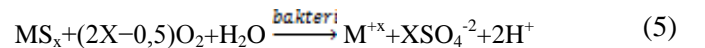
Biyoliç işlemlerinde genel olarak asidofilik bakteriler kullanılır [6, 42, 72-77]. Ancak lateritik nikel cevherine uygulanan biyoliç işlemlerinde asidofilik bakterilerin kullanımı oldukça sınırlıdır. Biyoliç işlemlerinde iki mekanizma gerçekleşmektedir. Bakteriler gelişimleri için gerekli enerjiyi sağlamak için ortamdaki ferros demir ve sülfür bileşiklerini oksitlemektedir. Bakterilerin bu tür oksidasyon faaliyetleri liç işleminde metallerin çözünmesinde katalizör görevini görmektedir. Bu olay fiziksel olarak bakteri ile mineral tanesinin teması ile de gerçekleşir ve mineral tanesi bozunmaya/parçalanmaya başlar. Bu sayede bu fiziksel temasın ve oksidasyon faaliyetlerinin ürünleri olarak proton, ferrik demir ve sülfürik asit ortamda oluşur. Bakteriler ile yapılan liç işlemlerinde doğrudan mekanizmanın etkisinin

dolaylı mekanizmadan fazla olduğu belirtilmiştir. Bu sebepten liç işlemlerinde asidofilik bakteri ile cevher tanesinin fiziksel olarak temas içinde olması daha verimli bir sonuç elde edilmesini sağlamaktadır [78-80].

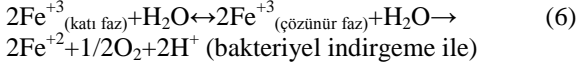
Biyoliç işleminde kullanılan bakteriler arasında mezofilik ve asidofilik *Acidithiobacillus ferrooxidans* bilimsel açıdan yoğun şekilde çalışılmış ve endüstriyel uygulamalarda en önemli olanlardan biridir. Bu mikroorganizma çubuk şeklindedir, 30 ile 40°C sıcaklık aralığında ve aerobik şartlarda gelişmekte, karbon kaynağı olarak karbon dioksiti (CO₂) kullanmaktadır. 20 ile 40°C arasındaki sıcaklıklarda gelişen mezofilik bakteriler (*Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans*) Fe⁺²'in ve/veya elementel/indirgenmiş sülfürün oksidasyonu sonucu ortaya çıkan enerjiyi kullanmaktadırlar. Orta dereceli termofilik bakteri kültürleri (*Sulfobacillus acidophilus*, *Sulfobacillus thermosulfidooxidans*) ise optimum olarak 45-55°C sıcaklık aralığında gelişmektedirler. Bu tür mikroorganizmalar, aerobik şartlarda gelişmekte, enerji kaynağı olarak indirgenmiş sülfür bileşiklerini, elementel sülfürü ve Fe⁺²'i kullanmaktadır [37, 81]. Son zamanlarda, daha yüksek sıcaklıklarda gelişen termofilik bakterilerle sülfürlü cevherden metallerin bakteriyel liçine ilgi artmaktadır. En önemli termofilik bakteriler, *Acidianus* ve *Sulfolobus* türleridir. Özellikle *Acidianus brierleyi*, *Sulfolobus metallicus* ve *Sulfolobus acidocaldarius* türü bakteriler ile yapılmış birçok çalışma bulunmaktadır [35, 82-84]. Bu tür bakteriler Fe⁺²'i, elementel ve indirgenmiş sülfürü oksitlemektedirler. Bakteriyel liç işleminde termofilik bakteriler kullanılarak daha yüksek liç hızları elde edilmektedir [85, 86]. Termofilik bakteriler optimum olarak 70 ile 75°C arasındaki sıcaklıklarda ve pH 2-3 aralığında heterotrofik (ihtiyacı olan karbonu organik maddeden elde eden), ototrofik (ihtiyacı olan karbonu karbondioksitten elde eden) ve mikсотrofik (ihtiyacı olan karbonu karbon dioksit veya organik maddeden elde eden) olarak gelişmektedirler [38].

Sülfürlü minerallerden metallerin kazanımı için kullanılan asidofilik bakteriler gelişimleri için sadece inorganik bileşiklere ihtiyaç duyarlar. Gerekli besinler genelde ortamdan ve liç edilen malzemeden elde edilir. Optimum gelişim için demir ve sülfür bileşiklerinin yanında amonyum, fosfat, magnezyum ve kalsiyum tuzlarına da az miktarda ihtiyaç duyarlar [47, 87].

Lateritik nikel cevherlerinde biyoliç işleminde asidofilik bakterilerin genel itibariyle kullanılmamasının nedeni lateritik cevherin içerisinde ferros demir veya sülfür bileşiklerinin bulunmamasıdır. Bu nedenle lateritik cevherlere uygulanan biyoliç işlemlerinde elementel sülfür, ferros demir veya pirit (FeS₂) dışarıdan ilave edilir. Bakteri bu elementel sülfürü/piriti kullanarak ortamda H₂SO₄ oluşumunu gerçekleştirir (Tepkime 5). Bu asit lateritik nikel cevherinden nikel kazanımı gerçekleştirir.



Saf bakteri kültürü yerine karışık bakteri kültürlerinin kullanılması lateritik cevherden nikel kazanımını artırmaktadır. Demir oksitleyici bakteriler tarafından oksijen rekabeti, lateritik nikel cevherindeki ferrik demirin çözünmesini/indirgenmesini sağlayabilir ve böylece nikel lateritlerin yapısı bozunmaya başlar [6, 76, 88]. Bakteriler tarafından çözünür ferrik demirin indirgenmesi, çözünür fazdaki ferrik demir ile katı fazdaki ferrik



Lateritik nikel cevherlerinin biyoliçinde genel olarak kullanılan bakteriler *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus caldus* and *Leptospirillum ferrooxidans*'dır [42, 73, 89]. Lateritik nikel cevherine uygulanan karışık kültür ile liç deneylerinde, baskın olan bakterinin *Acidithiobacillus ferrooxidans* olduğu görülmüştür [89]. Biyoliç işlemlerinde önemli olan faktörler pH, sıcaklık, tane boyutu ve katı oranıdır. Çalışmalarda da görüldüğü üzere lateritik nikel cevher ile yapılan çalışmalarda, bakterinin gelişimi için ortama elementel sülfür veya pirit eklenir. Bu durum nikel kazanımını artırır [6, 75]. Lateritik nikel cevheri üzerinde pH 2.0, -63 µm tane boyutu ve %2,6 katı oranında yapılan optimum deneysel şartlarda nikel kazanımı %79,8 olarak gerçekleşmiştir [6, 76]. Çalışmada ortamda ferros demirin artmasının nikel kazanımını artırdığı gözlenmiştir.

Asidofilik bakterinin ürettiği H₂SO₄ lateritik nikel cevherlerine uygulanan kimyasal liç işleminde kullanılan asit türüdür. Asidofilik bakterilerin mantarlarda olduğu gibi 2 adımda dolaylı olarak yığın liçinde kullanımı gerçekleştirilebilir. Fakat bakterinin katı ile fiziksel temas içinde olmaması işlemin etkinliğini azaltmaktadır. Biyoliç işlemlerinde genel itibariyle en uygun sonuçların alındığı bakteri türü, demir ve sülfür oksitleyici asidofilik bakterilerdir. Bunlar ticari olarak da yoğun şekilde kullanılan bakterilerdir. Bunlara ek olarak asidofilik bakteriler bakır ve uranyumun liçinde ve ayrıca altın cevherlerine uygulanan siyanür liçi öncesi biyoksidayon da kullanımları oldukça yaygındır [20, 42, 82, 90, 91].

4. Sonuçlar

Lateritik nikel cevherlerinin yaklaşık %61'i hidrometalurjik yöntemler kullanılarak değerlendirilmektedir. Limonitik karakterdeki düşük nikel ve yüksek demir içeriğinin olduğu lateritlerde ya da nontronit killerce zengin nikel cevherleri gibi kimyasal bileşimi karmaşık olan durumlarda yalnızca hidrometalurjik ya da hidrometalurjik ve pirometalurjik uygulamaların birlikte kullanıldığı prosesler bulunmaktadır. Lateritik nikel cevherinin nem içeriği oldukça fazladır. Pirometalurjik yöntemlerde maliyetin en önemli göstergesi cevheri kurutma ve kavurma aşamalarında gerçekleşmektedir. Bu sebepten cevher bünyesindeki suyu uzaklaştırmak için oldukça yüksek bir enerji sağlamak gerekmektedir. Ayrıca, 1980 yılından itibaren getirilen büyük yaptırımlar ile çevreye salınan gazlar pirometalurjik yöntemler için oldukça büyük bir sorun olmaktadır. Hidrometalurjik yöntem ile bu gibi kaygılar giderilmiş olmaktadır. Lateritik nikel yataklarından nikel kazanımının bir diğer sorunu ise, gang minerali olarak oldukça yüksek miktarda Fe içermesidir. İnorganik asitler ile direkt olarak yapılan hidrometalurjik yöntemlerde Ni kazanımı için oldukça yüksek miktarda asit tüketimi gerçekleşmektedir. Bu da kontrolü oldukça hassas ve maliyetli bir sistem zorunluluğu gerektirmektedir.

Nikel gibi değerli fakat cevherleşme açısından düşük tenörlü yataklar için, son 50 yıl içerisinde biyoteknolojik gelişmelere paralel olarak madencilik endüstrisinde biyolojik kazanım teknikleri büyük oranda önem kazanmış ve endüstride gittikçe gelişen bir uygulama alanı bulmuştur.

Biyoliç işlemleri diğer yöntemlere göre basit, ekonomik ve en önemlisi madencilik ile çevre uyumunu sağlayacak, ön yargıları ortadan kaldıracak bir sistemdir. Metal kazanımda sülfür minerallerinde aktif olarak asidofilik bakteriler kullanılır. Bunlar çözünmeyen metalleri çözerek liç işlemini gerçekleştirir. Sülfür içermeyen minerallerde ise genel olarak mantar kullanılır. Mantarlar salgıladıkları organik asitler, oluşturdukları karmaşık bileşikler ve şelat ile metal kazanımını yapar. Lateritik nikel cevherlerinde mantar ve asidofilik bakteri kullanılabilir. Fakat lateritik nikel cevherinin içerisinde sülfür mineralleri veya indirgen demir içermediği için mantarlar daha çok tercih edilebilir. Ticari boyutta düşünülen biyoliç işlemlerinde genel itibariyle kullanılan asidofilik bakteriler, lateritik nikel cevherlerinin biyoliç işleminde de kullanılabilir fakat sülfür içeriği olmadığı için liç ortamına elementel sülfür veya pirit eklenerek bu işlem gerçekleştirilebilir.

Kaynaklar

1. Moskalyk, R.R., Alfantazi, A.M., 2002. Nickel laterite processing and electrowinning practice. *Minerals Engineering* 15, 593–605.
2. Elias, M., 2002. Nickel laterite deposits — geological overview, resources and exploitation. In: Cooke, C.R., Pontgratz, J. (Eds.), *Giant Ore Deposits: Characteristics, Genesis and Exploitation*. : CODES Special Publication. Centre for Ore Deposit Research, University of Tasmania, 205–220.
3. Gleeson, S.A., Butt, C.R.M., Elias, M., 2003. Nickel laterites: review. *Society of Economic Geologists (SEG) Newsletter*, Number 54. Available from www.segweb.org.
4. Dalvi, A.D., Bacon, W.G., Osborne, R.C., 2004. The past and the future of nickel laterites. PDAC 2004 International Convention — Trade Show and Investors Exchange. Available from http://www.pdac.ca/pdac/publications/papers/2004/techprgm_dalvi-bacon.pdf.
5. Watling, 2008. The bioleaching of nickel-copper sulphides. *Hydrometallurgy* 91, 70–88.
6. Simate, G.S., Ndlovu, S., Gericke, M., 2009a. The effect of elemental sulphur and pyrite on the leaching of nickel laterites using chemolithotrophic bacteria. *Hydrometallurgy Conference 2009: The Southern African Institute of Mining and Metallurgy*.
7. TMMOB Türkiye Maden Mühendisleri Odası. 2012. *Nikel Raporu*, 52.
8. Golightly, J.P., 1981. Nickeliferous laterite deposits. *Economic Geology* 75, 710–735.
9. Alibhai, K.A.K., Dudeney, A.W.L., Leak, D.J., Agatzini, S., Tzeferis, P., 1993. Bioleaching and bioprecipitation of nickel and iron from laterites. *FEMS Microbiology Reviews* 11, 87–96.
10. Ağaçayak, T., 2008; Karaçam (Eskişehir) Lateritik Nikel Cevherinin Fiziksel ve Kimyasal Yöntemlerle Zenginleştirilmesi, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, Konya.
11. Burger, P.A., 1996. *Origins and Characteristics of Lateritic Nickel Deposits*, Nickel 96: Mineral to Markert, Aus. I. M. M. (Melbourne), pp. 179–183.

12. Valix, M., Usai, F., Malik, R., 2001a. Fungal bioleaching of low grade laterite ores. *Minerals Engineering* 14 (2), 197–203.
13. Brand, N.W., Butt, C.R.M., Elias, M., 1998. Nickel laterites: classification and features. *AGSO Journal of Australian Geology and Geophysics* 17 (4), 81–88.
14. Camuti, K.S., Riel, R.G., 1996. Mineralogy of Murrin Murrin nickel laterites. In: Grimsey, E.J., Neuss, I. (Eds.), *Proceedings Nickel 1996*. The Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Melbourne, pp. 209–210.
15. Göveli, A., 2006. Nickel Extraction From Gördes Laterites By Hydrochloric Acid Leaching, MSc thesis, The Graduate School of Natural and Applied Sciences of Middle East Technical University, s: 102, Ankara.
16. Betteridge, W., 1984. *Nickel and Its Alloys*, John Wiley & Sons, 161.
17. Sauvage Gabriel F., 2008. Overview The Future demand of Ferronickel Market, The Euronickel Conference, Moskova.
18. Mudd, G.M., 2010. Global trends and environmental issues in nickel mining Sulfides versus laterites, *Ore Geology Reviews*, 38, 9–26.
19. DPT Madencilik Özel İhtisas Komisyonu, 2006; Dokuzuncu Kalkınma Plânı (2007-2013) Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu..
20. Acevedo, F., 2000. The use of reactors in biomining processes. *Electronic Journal of Biotechnology* 3 (3), 184–194.
21. Uzun, E., 2011. Karaçam Lateritik Nikel Cevherinin H_2SO_4 , HCl ve $HCl-C_2H_5OH-H_2O$ Ortamlardaki Davranımı, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü , Yüksek Lisans Tezi, 87, Ankara.
22. Glazer, A.N., Nikaido, H., 2007. *Microbial Biotechnology: Fundamentals of Applied Microbiology*. Cambridge University Press, New York
- Canterford, J.H., 1972. The extractive metallurgy of nickel. *Reviews of Pure and Applied Chemistry* 22, 13–46.
23. Tzeferis, P., 1992. Mechanisms important for bioleaching and metal accumulation by microorganisms. *Metalleiologika Metallourgika Chronika* 2 (1), 85–107.
24. Panda, S.C., Sukla, L.B., Rao, P.K., Jena, P.K., 1980. Extraction of nickel through reduction roasting and ammoniacal leaching of lateritic nickel ores. *Transactions of the Indian Institute of Metals* 33, 161–165.
25. Chander, S., Sharma, V.N., 1981. Reduction roasting/ammonia leaching of nickeliferous laterites. *Hydrometallurgy* 7, 315–327.
26. Georgiou, D., Papangelakis, V.G., 1998. Sulphuric acid pressure leaching of limonitic laterite: chemistry and kinetics. *Hydrometallurgy* 49, 23–46.
27. Rubisov, D.H., Papangelakis, V.G., 2000. Sulphuric acid pressure leaching of laterites — a comprehensive model of a continuous autoclave. *Hydrometallurgy* 58, 89–101
28. Rubisov, D.H., Krowinkel, J.M., Papangelakis, V.G., 2000. Sulphuric acid pressure leaching of laterites — universal kinetics of nickel dissolution for limonites and limonitic/saprolitic blends. *Hydrometallurgy* 58, 1–11.
29. Kar, B.B., Swamy, Y.V., Murthy, B.V.R., 2000. Design of experiments to study the extraction of nickel from lateritic ore by sulphatization using sulphuric acid. *Hydrometallurgy* 56, 387–394.
30. Lee, H.Y., Kim, S.G., Oh, J.K., 2005. Electrochemical leaching of nickel from low grade laterites. *Hydrometallurgy* 77, 263–268.
31. Xu, Y., Xie, Y., Yan, L., Yang, R., 2005. A new method for recovering valuable metals from low-grade nickeliferous oxide ores. *Hydrometallurgy* 80, 280–285.
32. Simate, G.S., Ndlovu, S., Walubita, L.F., 2010. The fungal and chemolithotrophic leaching of nickel laterites — Challenges and opportunities, *Hydrometallurgy* 103 ,150–157.
33. Rubio, A. ve Garcia Frutos, F.J., 2002. Bioleaching Capacity of an Extremely Thermophilic Culture for Chalcopyritic Materials, *Minerals Engineering*, 15, 689-694.
34. Sandström, A., Petersson, S., 1997. Bioleaching of a Complex Sulphide Ore with Moderate Thermophilic and Extreme Thermophilic Microorganisms, 46, 181-190.
35. Çiftçi, H., 2003. Asidofilik Bakteriler Yardımıyla Kalkopirit Biyoliçinde Katı Oranın Etkisi, Yüksek lisans tezi, S.D.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 121 s.
36. Hsu, C.H., Harrison, R.G., 1995. Bacterial Leaching of Zinc and Copper from Mining Wastes, 37, 169-179.
37. Akçıl, A. ve Çiftçi, H., 2003. Küre Piritli Bakır Cevherinin Liçinde Sülfür ve Demir Oksidasyonu Yapan Bakterilerin Metal Kazanımına Etkisi, *Yerbilimleri Dergisi*, 28, 145-154.
38. Akcil, A., 2004. Potential bioleaching developments towards commercial reality: Turkish metal mining's future, *Minerals Engineering*, 17, 477-480.
39. Rawlings, D.E., 2004. Microbially assisted dissolution of minerals and its use in the mining industry. *Journal of Applied Chemistry* 76 (4), 847–859.
40. Ndlovu, S., 2008. Biohydrometallurgy for sustainable development in the African mineral industry. *Hydrometallurgy* 91, 20–27.
41. Tzeferis, P.G., 1994. Leaching of a low grade hematitic laterite ore using fungi and biologically produced acid metabolites. *International Journal of Mineral Processing* 42, 267–283.
42. Gadd, G.M., 2001. Microbial metal transformations: minireview. *The Journal of Microbiology* 39 (2), 83–88.
43. Bosecker, K., 1986. Leaching of lateritic nickel ores with heterotrophic microorganisms. In: Lawrence, R.W., Branion, R.M.R., Ebner, H.G. (Eds.), *Fundamental and Applied Biohydrometallurgy*. Elsevier, Amsterdam, pp. 367–382.
44. Bosecker, K., 1989. Bioleaching of valuable metals from silicate ores and silicate waste products. In: Salley, J., McCready, R.G.L., Wichlacz, P. (Eds.), *Biohydrometallurgy*. International Symposium Proceedings. CANMET, Ottawa, pp. 15–24.
45. Bosecker, K., 1997. Bioleaching: metal solubilization by microorganisms. *FEMS Microbiology Reviews* 20, 591–604

46. Franz, A., Burgstaller, W., Schinner, F., 1991. Leaching
47. with *P. simplicissimum*: influence of metals and buffers on proton extrusion and citric acid production. *Applied and Environment Microbiology* 57, 769–774.
48. Coto, O., Bruguera, N., Abín, L., Gamboa, J., Gómez, Y., 2001. Bioleaching of Cuban nickeliferous serpentinite. In: Ciminelli, V.S.T., Garcia, O. (Eds.), *Biohydrometallurgy: Fundamentals, Technology and Sustainable Development, Part A*. Elsevier, Amsterdam, pp. 175–182.
49. Coto, O., Gutiérrez, D., Abín, L., Marrero, J., Bosecker, K., 2003. Influence of pH, Mg²⁺ and Mn²⁺ on the bioleaching of nickel laterite ore using the fungus *Aspergillus niger* O5. In: Tsezos, M., Hatzikioseyan, A., Remoundaki, E. (Eds.), *Biohydrometallurgy: A Sustainable Technology in Evolution. Part 1*. University of Athens, Greece, pp. 124–134.
50. Coto, O., Peguero, M., Abín, L., Bruguera, N., Marrero, J., Bosecker, K., 2005. Bioleaching of laterite by *Aspergillus niger* strain O5, an acidophilic, nickel and cobalt resistant fungus. In: Harrison, S.T.L., Rawlings, D.E., Petersen, J. (Eds.), *Proceedings of the 16th International Biohydrometallurgy Symposium*. Cape Town, South Africa, pp. 357–364.
51. Valix, M., Tang, J.Y., Cheung, W.H., 2001b. The effects of mineralogy on the biological leaching of nickel laterite ores. *Minerals Engineering* 14 (12), 1629–1635.
52. Valix, M., Tang, J.Y., Malik, R., 2001c. Heavy metal tolerance of fungi. *Minerals Engineering* 14 (5), 499–505.
53. Valix, M., Tang, J.Y., Malik, R., 2001d. The electro-sorption properties of nickel on laterite gangue leached with an organic chelating acid. *Minerals Engineering* 14 (2), 2005–2215.
54. Weed, S.B., Davey, C.B., Cook, M.G., 1969. Weathering of mica by fungi. *Soil Science Society of America Journal* 33, 702–706.
55. Berthelin, J., 1983. Microbial weathering processes. In: Krumbein, W.E. (Ed.), *Microbial Geochemistry*. Blackwell, Oxford, pp. 223–262.
56. McKenzie, D.I., Denys, L., Buchanan, A., 1987. The solubilisation of nickel, cobalt and iron from laterites by means of organic chelating acids at low pH. *International Journal of Mineral Processing* 21, 275–292.
57. Le, L., Tang, J.A., Ryan, D., Valix, M., 2006. Bioleaching nickel laterite ores using multimetal tolerant *Aspergillus foetidus* organism. *Minerals Engineering* 19, 1259–1265.
58. Tang, J.A., Valix, M., 2006. Leaching of low grade limonite and nontronite ores by fungi metabolic acids. *Minerals Engineering* 19 (12), 1274–1279.
59. Mohapatra, S., Bohidar, S., Pradhan, N., Kar, R.N., Sukla, L.B., 2006. Microbial extraction of nickel from Sukinda chromite overburden by *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Aspergillus* strains, *Hydrometallurgy*, 85, 1–8.
60. Mohapatra, S., Pradhan, N., Mohanty, S., Sukla, L.B., 2008. Recovery of nickel from lateritic nickel ore using *Aspergillus niger* and optimization of parameters, *Hydrometallurgy*, 22, 311–313.
61. Hallberg, K.B., Grail, B.M., du Plessis, C.A., Johnson, D.B., 2011. Reductive dissolution of ferric iron minerals: A new approach for bio-processing nickel laterites, *Minerals Engineering*, 24, 620–624.
62. Yang, C., Qin, W., Lai, S., Wang, J., Zhang, Y., Jiao, F., Ren, L., Zhuang, T., Chang, Z., 2010. Bioleaching of a low grade nickel–copper–cobalt sulfide ore, *Hydrometallurgy*, 106, 32–37.
63. Burgstaller, W., Schinner, F., 1993. Leaching of metals with fungi. *Journal of Biotechnology* 27, 91–116.
64. Castro, I.M., Fietto, J.L.R., Vieira, R.X.J., Tropa, M.J.M., 2000. Bioleaching of zinc and nickel from silicates using *Aspergillus niger* cultures, *Hydrometallurgy*, 57, 39–49.
65. Tzeferis, P.G., Agatzini-Leonardou, S., 1994. Leaching of nickel and iron from Greek nonsulphide nickeliferous ores by organic acids. *Hydrometallurgy* 36, 35–360.
66. Avakyan, Z.A., 1994. The toxicity of heavy metals to microorganisms. *Qatar University Science Journal* 14, 3–65.
67. Narayana, K.L., Swamy, K.M., Panchanadikar, V.V., Kar, R.N., Sukla, L.B., 1995. Effect of ultrasonic irradiation on bioleaching of Sukinda nickel ore. *Acoustics Letters* 18, 227–232.
68. Sukla, L.B., Swamy, K.M., Narayana, K.L., Kar, R.N., Panchanadikar, V.V., 1995. Bioleaching of Sukinda laterite using ultrasonics. *Hydrometallurgy* 37, 387–391.
69. Swamy, K.M., Sukla, L.B., Narayana, K.L., Kar, R.N., Panchanadikar, V.V., 1993. Application of ultrasonics in improvement of fungal strain. *Acoustics Letters* 17, 43–49.
70. Swamy, K.M., Narayana, K.L., Misra, V.N., 2005. Bioleaching with ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry* 12, 301–306.
71. Pitt, W.G., Ross, S.A., 2003. Ultrasound increases the rate of bacterial cell growth. *Biotechnology Progress* 19 (3), 1038–1044.
72. Simate, G.S., Ndlovu, S., 2007. Characterisation of factors in the bacterial leaching of nickel laterites using statistical design of experiments. *Advanced Materials Research* 20–21, 66–69.
73. Coto, O., Galizia, F., Hernández, I., Marrero, J., Donati, E., 2008. Cobalt and nickel recoveries from laterite tailings by organic and inorganic bio-acids. *Hydrometallurgy* 94, 18–22.
74. Simate, G.S., 2009. The bacterial leaching of nickel laterites using chemolithotrophic microorganisms. MSc (Eng) dissertation, University of the Witwatersrand, South Africa. Available from <http://witsetd.wits.ac.za:8080/dspace/handle/123456789/7098>.
75. Simate, G.S., Ndlovu, S., Gericke, M., 2009b. Bacterial leaching of nickel laterites using chemolithotrophic microorganisms: process optimisation using response surface methodology and central composite rotatable design. *Hydrometallurgy* 98, 241–246.
76. Ndlovu, S., Simate, G.S., Gericke, M., 2009. The microbial assisted leaching of nickel laterites using a mixed culture of chemolithotrophic microorganisms. *Advanced Materials Research* 71–73, 493–496.

77. Schippers, A., Sand, W., 1999. Bacterial leaching of metal sulphides proceeds by two indirect mechanism via thiosulphate or via polysulphides and sulphur. *Applied and Environmental Microbiology* 65, 319–321.
78. Hanford, G.S., Vargas, T., 2001. Chemical and electrochemical basis of bioleaching processes. *Hydrometallurgy* 59, 135–145.
79. Sand, W., Gehrke, T., Jozsa, P.-G., Schippers, A., 2001. Bio(chemistry) of bacterial leaching - direct versus indirect bioleaching. *Hydrometallurgy* 51, 115–175.
80. Deveci, H., Akcil, A., Alp, I., 2004. Bioleaching of complex zinc sulphides using mesophilic and thermophilic bacteria: comparative importance of pH and iron. *Hydrometallurgy*, 73, 293-300.
81. Brierley, J.A., Brierley, C.L., 2001. Present and future commercial applications of biohydrometallurgy. *Hydrometallurgy* 59, 233–239.
82. Norris, P.R. ve Parrot, L., 1986. High Temperature, Mineral Concentrate Dissolution with *Sulfolobus*, In: *Fundamental and Applied Biohydrometallurgy*, Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 355-365.
83. Clark, M.E., Batty, J.D., van Buuren, C.B., Dew, D.W., Eamon, M.A., 2006; “Biotechnology in Minerals Processing: Technological Breakthroughs Creating Value”, *Hydrometallurgy*, 83, 3-9.
84. Nemati, M., Lowenadler, J., Harrison, S.T.L., 2000. Particle Size Effects in Bioleaching of Pyrite by Acidophilic Thermophile *Sulfolobus metallicus* (BC), *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 53, 173-179.
85. Rawlings, D.E., Dew, D., du Plessis, C., 2003. Biomineralization of Metal-containing Ores and Concentrates, *Trends in Biotechnology*, 21 (1), 38-44.
86. Gomez, C., Blazquez, M. L., Ballester, A., 1999. Bioleaching of Spanish Complex Sulphide Ore Bulk Concentrate. *Minerals Engineering*, 12, 93-106.
87. Bridge, T.A.M., Johnson, D.B., 1998. Reduction of soluble iron and reductive dissolution of ferric iron-containing minerals by moderately thermophilic iron-oxidizing bacteria. *Applied and Environmental Microbiology* 64 (6), 2181–2186.
88. Mohapatra, S., Bohidar, S., Pradhan, N., Kar, R.N., Sukla, L.B., 2007. Microbial extraction of nickel from Sukinda chromite overburden by *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Aspergillus* strains. *Hydrometallurgy* 85, 1–8.
89. Nestor, D., Valdivia, U., Chaves, A.P., 2001. Mechanisms of bioleaching of a refractory mineral of gold with *Thiobacillus ferrooxidans*. *International Journal of Mineral Processing* 62, 187–198.
90. Kodali, B., Rao, M.B., Narasu, M.L., Pogaku, R., 2004. Effect of biochemical reactions in enhancement of rate of leaching. *Chemical Engineering Science*, 59, 5069–5503.
91. Valix, M., Usai, F., Malik, R., 2000. Fungal bioleaching of low grade laterite ores, *Minerals Engineering*, 8, 175.
92. Ke, J., Lee, H., 2006. Bacterial leaching of nickel-bearing pyrrhotite, *Hydrometallurgy*, 82, 172–175.
93. Wu, C.J., Jie, G.J., Xiu, Z.Q., Sheng, X.L., Qing, G.Z., 2010. Leaching of nickel-molybdenum sulfide ore in membrane biological reactor. *Hunan Biological and Electromechanical Polytechnic*, 21, 1395-1401.
94. Gholami, R.M., Borghei, S.M., Mousavi, S.M., 2010. Bacterial leaching of a spent Mo–Co–Ni refinery catalyst using *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Acidithiobacillus thiooxidans*, *Hydrometallurgy*, 106, 26–31.
95. Wu, C.J., Jie, G.J., Xiu, Z.Q., Sheng, X.L., Qing, G.Z., 2010. Leaching of nickel-molybdenum sulfide ore in membrane biological reactor. *Hunan Biological and Electromechanical Polytechnic*, 21, 1395-1401.
96. Gholami, R.M., Borghei, S.M., Mousavi, S.M., 2010. Bacterial leaching of a spent Mo–Co–Ni refinery catalyst using *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Acidithiobacillus thiooxidans*, *Hydrometallurgy*, 106, 26–31.