

## ÖZET

### **GELİŞTİRİLMİŞ CEVHER İŞLEME YÖNTEMİ**

Bu buluş, bir metalin bir kaynak malzemesinden bir geri kazanım yöntemi ile ilgilidir. Özellikle, bu buluş, bahsi geçen metali ve kobaltı içeren katı bir cevher ya da cevher işlem ara ürününden doğrudan bir metalin seçime bağlı olarak bir geri kazanım yöntemi ile ilgilidir.

## İSTEMLER

1. Metal ve kobalt içeren bir katı cevher ya da katı cevher işleme ara ürününden nikel, bakır ve çinkodan oluşan gruptan seçilen bir metalin seçime bağlı olarak bir özütleme yöntemi olup, **özelliği**; yöntemin, kobaltın bir ana kısmının oksitlenmesi amacıyla yeterli miktarda bir oksitleyici madde içeren bir asidik özütleme çözeltisi ile katı cevher ya da cevher işleme ara ürününün temas etme adımını kapsaması, dolayısıyla metalin bir ana kısmı seçime bağlı olarak çözünürken bir katı fazda stabilize edilmesidir.  
5
2. İstem 1 ya da İstem 2'nin bir yöntemi olup, **özelliği**; katı cevherin ya da katı cevher işleme ara ürününün bir karışık nikel-kobalt hidroksit çökeltisi olmasıdır.  
10
3. Önceki istemlerin herhangi birinin bir yöntemi olup, **özelliği**; oksitleyici maddenin, kobalt(II)'nin kobalt(III)'ye oksitlenmesi için yeterli oksitleyici potansiyeline sahip olmasıdır.
4. İstem 3'ün bir yöntemi olup, **özelliği**; oksitleyici maddenin yaklaşık 0,5 V ilet yaklaşık 3,0 V'luk bir oksidatif potansiyele sahip olmasıdır (SHE).  
15
5. Önceki istemlerin herhangi birinin bir yöntemi olup, **özelliği**; asidik özütleme çözeltisinin yaklaşık 1 ilet yaklaşık 6 arasında bir pH değerine sahip olmasıdır.
6. Önceki istemlerin herhangi birinin bir yöntemi olup, **özelliği**; oksitleyici maddenin persülfatlar, peroksitler, permanganatlar, perkloratlar, ozon, oksitler ve klordan oluşan gruptan seçilmesidir.  
20
7. Önceki istemlerin herhangi birinin bir yöntemi olup, **özelliği**; ayrıca kobaltın stabilizasyonunun optimize edilmesi için oksitleyici maddenin ilave edilme hızının kontrol edildiği bir adım içermesidir.
8. İstem 14'ün bir yöntemi olup, **özelliği**; oksitleyici maddenin ilave edilme hızının bir kontrol adımının, belirlenmiş bir zaman periyodu boyunca oksitleyici maddenin kısımlar halinde ilave edilmesini içermesidir.  
25
9. Önceki istemlerin herhangi birinin bir yöntemi olup, **özelliği**; ayrıca asidik özütleme çözeltisinin 50°C'den daha büyük bir sıcaklığa ısıtılma adımını

içermesidir.

10. Önceki istemlerin herhangi birinin bir yöntemi olup, **özelliği**; metalin büyük bölümünün, 1 ila 5 saat sonra katı cevher ya da katı işleme ara ürününden elde edilen asidik özütleme çözeltisi içerisinde özütlenmiş olmasıdır.
- 5 11. Önceki istemlerin herhangi birinin bir yöntemi olup, **özelliği**; oksitleyici maddenin, katı cevher ya da katı cevher işleme ara ürününde birleştirilen kobalt ve manganez için asidik özütleme çözeltisinde %80 ila %200 stokiyometrik eşdeğerlerde mevcut olmasıdır.
- 10 12. İstem 1'in bir yöntemi olup, **özelliği**; katı cevher ya da katı cevher işleme ara ürününün ayrıca manganez içermesi ve metalin bir ana kısmı seçime bağlı olarak çözünürken oksitleyici maddenin miktarı ile işlemin, manganezin bir ana kısmının bir katı fazda stabilize edilmesine sebep olmasıdır.
- 15 13. Önceki istemlerin herhangi birinin bir yöntemi olup, **özelliği**; asidik özütleme çözeltisinin, katı cevher ya da katı cevher işleme ara ürünü ile temas etmeden önce ekstrakte edilmesi için bir miktar metal içermesidir.
14. İstem 13'ün bir yöntemi olup, **özelliği**; özütleme tamamlandıktan sonra ekstrakte edilen metalin, elektrolitik çıkarma ya da hidrojen indirgeme yoluyla asidik özütleme çözeltisinden doğrudan geri kazanılabilmesidir.
- 20 15. İstem 13'ün bir yöntemi olup, **özelliği**; asidik özütleme çözeltisinin, katı cevher ya da katı cevher işleme ara ürünü ile temas etmeden önce nikel sülfat içermesidir.

## TARIFNAME

### GELİŞTİRİLMİŞ CEVHER İŞLEME YÖNTEMİ

#### BULUŞUN ALANI

Bu buluş, bir metalin bir kaynak malzemesinden bir geri kazanım yöntemi ile ilgilidir.

- 5 Özellikle, bu buluş, bahsi geçen metali ve kobaltı içeren katı bir cevher ya da cevher işlem ara ürününden doğrudan bir metalin seçime bağlı olarak bir geri kazanım yöntemi ile ilgilidir.

#### BULUŞUN ARKA PLANI

- 10 Nikel, değerli bir üründür ve ya sülfür ya da ağırlıklı olarak laterit mineral yataklarından elde edilir. Çok yüksek kaliteli sülfür yatakları giderek nadir hale gelmektedir ve bu yüzden laterit cevherlerinin işlenmesi, metalin baskın kaynağı olacağı tahmin edilmektedir.

- 15 Laterit cevherlerinin işlenmesi için yaygın bir yöntem, katıların asitte yıkanarak arıtılmasıdır. Asit özütlemeyi genel olarak kireç taşının ilave edilmesiyle yaygın olarak elde edilen yabancı madde çökeltisi takip eder. Yabancı madde çökeltisi sonrasında, nikel ve kobalt genellikle ya karışık sülfür çökeltisi ya da karışık hidroksit çökeltisi ile birlikte sulu çözeltiden geri kazanılır. Karışık hidroksit çökeltisi; manyezi, kireç, kireç taşı ya da sodyum hidroksit gibi temel bir kimyasalın bir özütleme çözeltisine ilave edilmesi ile elde edilen nispeten yeni bir büyük ölçekli endüstriyel teknolojidir. Karışık
- 20 hidroksit çökeltisi (MHP) çoğunlukla nikel hidroksit'ten oluşur, aynı zamanda değerli kobalt hidroksitler ve diğer çeşitli safsızlıkları da içerir. MHP; orijinal laterit cevherinde mevcut yaklaşık olarak %1 nikel ve %0,1 kobalt'ın, MHP'deki relatif miktarları açısından büyük ölçüde yükseltildiği daha değerli bir konsantre ürünü temsil eder. MHP'nin böyle yüksek değerli bir metal içeriğine sahip olmasından dolayı, merkezi bir
- 25 nikel ve kobalt rafinerisinin işletim uygulanabilirliği artar. Bu nedenle yükseltilmiş ara ürün için iletim maliyeti, madenden çıkarılmış cevher için bunun bir fraksiyonu olacaktır.

MHP ayrıca birkaç şekilde işlenebilir. Örnek olarak, demir ile nikel içeren alaşımın

hazırlanması amacıyla bir demirin izabe fırınında eritilmesi için ilave edilebilir. Bu işlem, değerli kobalt geri kazanılmadıkça kayda değer kobalt içeriğine sahip MHP için uygun değildir.

5 MHP'nin arıtılması için başka bir ana işlem, bir amonyak/amonyum karbonat çözeltisindeki malzemenin özütlenmesidir. Nikel ve kobalt, amonyak kompleksleri oluşturmak üzere amonyak çözeltisinde çözünür. Nikel, daha sonra nikeli kobalttan ayırmak için bir organik çözücü içerisinde ekstrakte edilir. Ekstrakte edilen nikel daha sonra organik fazdan soyulur ve buhar kullanılarak çökeltir. Bu, kendi başına bir ürün olarak satılabilen nikel oksidi oluşturmak üzere daha sonra kalsine edilen ya da 10 hidrojen gazı kullanılarak nikel metal özleri oluşturmak üzere indirgenen temel bir nikel karbonat oluşturur.

Kobalt, sonradan hidrojen sülfür gazı kullanılarak bir kobalt sülfür olarak sulu fazdan çökeltir. Bu kobalt sülfür daha sonra safsızlıkları gidermek için birden çok çözücü ekstraksiyonu ve iyon değişimi adımından geçen asitte yeniden özütlenir, daha sonra 15 sulu amonyak sistemine geçer ve buhar dekapajı vasıtasıyla saf bir kobalt oksihidroksit olarak çöktürülmeden önce konsantre edilir.

Eski tekniğe ait bu tür yaklaşımlar genel olarak ya nispeten yoğun enerji ister, optimal nikel ve/veya kobalt geri kazanımları geri dönmez, haddinden fazla işlem adımını gerektirir ya da alüminyum, demir ve krom gibi diğer safsızlıkların varlığına duyarlıdır. 20 Nikel içeren cevherlerden nikelin geri kazanımı için geliştirilmiş bir yöntem ihtiyacı vardır. Nikelin MHP'deki kobalttan kolay bir şekilde ayrılmasının sağlanması ve her iki ürünün de verimli bir geri kazanıma olanak sağlaması arzu edilecektir.

Ayrıca, yukarıdaki açıklama nikelin geri kazanımı ve nikel ve kobalt içeren bir cevherde en azından kobalttan ayrılması ile ilgili olmasına rağmen, bir dizi metalin, 25 benzer bir biçimde doğal olarak ilişkili oldukları kobalttan etkili şekilde ayrılması için bir ihtiyaç olduğu takdir edilecektir.

CA 1 195 511 A, bir karbonat gibi bir alkali karışımli nikel-kobalt bileşiğinin nikel ve kobalt içeriğinin ayrılması için bir prosesi açıklar, burada asit; bileşiğin bir kısmının çözünmesi ve reaktif, özellikle klor tüketiminde yüksek verime sahip kobaltta düşük bir

nikel çözültisi ve nikelde düşük bir kobalt çökeltisi sağlamak için 2,5 ile 4 arasında elde edilen sıvının işlenmesi için ilave edilir.

- 5 US 4 435 368 A; bahsi geçen en azından bir demir dışı metal içeren oksijenli bileşiklerin bir karışımında mevcut olan nikel, çinko ve bakırdan oluşan gruptan seçilen en azından bir demir dışı metal ve kurşun, kobalt, demir, manganez ve silikondan oluşan gruptan seçilen en azından bir element içeren oksijenli bileşiklerin selektif çözünmesi için bir prosesi açıklar ve tercihen klorür ve toprak alkali metal iyonlarını içeren bir sulu fazdaki oksijenli metalik bileşiklerin karışımının süspanse edilmesini; bahsi geçen en azından bir demir dışı metalin seçime bağlı olarak
- 10 çözündürülmesi için tercihen yaklaşık 60° C ıla süspansiyonun kaynama noktası aralığında bir sıcaklıkta klor ile yaklaşık 1'i aşan bir pH değerinde korunan sonuçta elde edilen sulu süspansiyonun işlenmesini kapsarken, bahsi geçen en azından bir element, esasen çözünmeyen bir kalıntıda kalır; ve çözülmüş olan bahsi geçen en azından bir demir dışı metal içeren sulu çözelti, çözünmeyen kalıntıdan ayrılır.

## 15 BULUŞUN AMACI

Buluşun amacı, yukarıdaki problemlerin en azından birinin ya da daha fazlasının üstesinden gelmek ya da kısmen gidermek ya da en azından faydalı bir ticari seçim sağlamaktır.

## BULUŞUN ÖZETİ

- 20 Buluş, ekli bir grup İstemde tanımlanmaktadır.

Tercihen, metal, nikeldir.

Uygun şekilde, metal ve kobalt içeren katı cevher ya da cevher işleme ara ürünü, karışık bir nikel-kobalt hidroksit çökeltisi ya da bir katı bakır-kobalt ya da çinko-kobalt işleme konsantresidir.

- 25 Bir 'ana kısım'; bağımsız olarak, hem katı fazdaki kobaltın ve/veya manganezin stabilizasyonu ile hem de nikelin çözünmesi ile ilgili olarak %50'den daha büyük, tercihen %60'tan daha büyük, daha tercih edilebilir olarak %70'ten daha büyük, daha da tercih edilebilir olarak %80'den daha büyük olduğunu ifade edebilir.

Bir 'zengin kısım'; bağımsız olarak, hem katı fazdaki kobaltın ve/veya manganezin stabilizasyonu ile hem de nikelin çözünmesi ile ilgili olarak %90'dan daha büyük, tercihen %95'ten daha büyük olduğunu ifade edebilir.

5 Tercihen, bir miktar oksitleyici madde içeren asidik özütleme çözeltisi ile cevher ya da cevher işleme ara ürününün temas ettirilmesi, kobaltın zengin bir kısmının oksitlenmesine, dolayısıyla metalin zengin bir kısmı çözülürken katı fazda stabilize olmasına sebep olur.

Tercihen, oksitleyici madde, kobalt(II)'nin kobalt(III)'e oksitlenmesi için yeterli oksitleyici potansiyeline sahiptir.

10 Uygun şekilde, oksitleyici madde; persülfatlar, peroksitler, permanganatlar, perkloratlar, ozon, oksitler ve klordan oluşan gruptan seçilir.

Tercihen, oksitleyici madde, bir persülfat ya da bir permanganat'tır.

15 Somut bir örnekte, oksitleyici madde; sodyum ya da potasyum persülfat, sodyum ya da potasyum permanganat, ozon, magnezyum ya da hidrojen peroksit, klor gazı ya da sodyum ya da potasyum perklorat'tır. Sodyum ya da potasyum persülfat ya da sodyum ya da potasyum permanganat özellikle tercih edilir.

Tercih edilen somut bir örnekte oksitleyici madde, gazlı bir oksitleyici madde değildir.

20 Cevher ya da cevher işleme ara ürünü manganez de içerir ve bir oksitleyici madde içeren bir asidik özütleme çözeltisi ile işlem, katı fazdaki manganezin en azından bir kısmını stabilize edebilir.

Bir başka somut örnekte, buluş, aşağıdaki adımları içeren karışık bir nikel-kobalt hidroksit çökeltisinden nikel ve kobaltın bir geri kazanım yöntemine dayanır:

25 (a) bir oksitleyici madde içeren bir asidik özütleme çözeltisi ile karışık nikel-kobalt hidroksit çökeltisinin temas ettirilmesi olup, oksitleyici madde, nikelin ana kısmı çözünürken katı fazdaki kobaltın ana kısmının stabilize edilmesi için yeterli bir miktarda mevcuttur;

(b) çözünmüş nikel içeren özütleme çözeltisinden katı kobalt konsantresinin ayrılması, dolayısıyla kobaltın geri kazanılması; ve

(c) nikelin, özütleme çözeltisinden geri kazanılması.

Nikel, elektrolitik çıkarma ya da hidrojen indirgeme yoluyla özütleme çözeltisinden katı metal olarak geri kazanılabilir. Alternatif olarak, nikel, kristalizasyon yoluyla bir tuz olarak, örneğin katı nikel sülfat hidrat olarak geri kazanılabilir.

- 5 Karışık nikel-kobalt hidroksit çökeltisi manganez de içerebilir ve oksitleyici maddenin miktarının ilave edilmesi aynı zamanda nikelin ana kısmı çözünürken katı fazdaki manganezin ana kısmının stabilize edilmesine de sebep olur.

Yöntem ayrıca katı manganezin özütleme çözeltisinden ayrılma adımını da içerebilir.

- 10 Yöntem ayrıca ya asidik çözeltide ya da alkali amonyak içeren çözeltide ya kobaltın ya da manganezin selektif çözünmesi yoluyla kobalt ve manganez katılarının ayrılma adımını da içerebilir.

- 15 Bu spesifikasyon boyunca, bağlam aksini gerektirmediği sürece, "içerir" ve "içeren" kelimelerinin, belirtilmiş bir tam sayının ya da tam sayılar grubunun dahil edilmesini, ancak diğer herhangi bir tam sayı ya da tam sayılar grubunun hariç tutulduğunu kastettiği anlaşılacaktır.

#### ŞEKİLLERİN KISA AÇIKLAMASI

Buluşun kolay anlaşılabilmesi ve pratik etki katılması için, tercih edilen somut örnekler ekteki şekiller ile ilgili olarak örnek vasıtasıyla şimdi açıklanacaktır, burada:

- 20 ŞEKİL 1; üç farklı test koşulu için bir pH değer aralığı boyunca kobaltın, bir karışık nikel-kobalt hidroksit çökeltisinden geri kazanımının bir grafik gösterimidir;

ŞEKİL 2; üç farklı test koşulu için bir pH değer aralığı boyunca nikelin, bir karışık nikel-kobalt hidroksit çökeltisinden geri kazanımının bir grafik gösterimidir;

- 25 ŞEKİL 3; üç farklı test koşulu için bir pH değer aralığı boyunca manganezin, bir karışık nikel-kobalt hidroksit çökeltisinden geri kazanımının bir grafik gösterimidir;



ŞEKİL 4, üç farklı test koşulu ile işlem sonrasında bir çözeltide bir pH değer aralığı boyunca ölçülen nikelin kobalta oranının bir grafik gösterimidir;

ŞEKİL 5, bir karışık nikel-kobalt hidroksit çökeltisinden test 6 ila 11'deki çözeltiye özütlenmiş nikel ve kobaltın miktarlarının bir grafik gösterimidir;

5 ŞEKİL 6, bir karışık nikel-kobalt hidroksit çökeltisinden test 6 ila 11'deki çözeltiye özütlenmiş çeşitli safsızlıkların miktarlarının bir grafik gösterimidir; ve

ŞEKİL 7, bakır varlığında kobaltın selektif geri kazanımının bir grafik gösterimidir.

#### BULUŞUN DETAYLI AÇIKLAMASI

10 Bu buluş; kobaltın katı halde korunması için uygun bir oksidan kullanılarak nikel ve kobalt içeren bir katı cevher ya da cevher işleme ara ürününden tercihen nikeli doğrudan bir asidik çözelti içerisine özütleyen bir yöntemin geliştirilmesine, en azından kısmen dayanır. Buradaki tartışma bu yöntemin bir karışık nikel-kobalt hidroksit çökeltisine uygulanması ile ilgili olmasına rağmen, nikelin herhangi bir uygun  
15 kaynak malzemesi içerisindeki kobalttan ayrılmasında faydalı olabildiği takdir edilecektir.

Bu buluşun sahipleri; kobaltın, bir kobalt ve nikel çözeltisinden seçime bağlı olarak çöktürülmesine teşebbüs eden belirli bir eski tekniğe ait yaklaşımlar ile karşılaştırıldığında nikel ve kobaltın ayrılması için şaşırtıcı bir şekilde hızlı ve etkili bir  
20 yöntem olduğunu bulmuşlardır. Kuvvetli bir oksidanın seçimini, asidin pH'ını ve relatif miktarlarını içeren uygun koşulların ve kaynak malzemesi için antioksidanın seçimi, şaşırtıcı bir şekilde etkili bir ayrılma sağlayabilir.

Buluşun, nikel ve kobaltın ayrılmasına ilişkin olarak burada ispat edilmiş olmasına rağmen, bu yöntemin, bakır ve/veya çinkonun kobalttan ayrılması için eşit ölçüde  
25 kullanılabilir olduğuna inanılmaktadır. Hem bakırın hem de çinkonun kobalttan ayrılması, uygun düzenlemeler ile nikel ile ilişkin olarak burada açıklanan aynı prensiplere dayanır.

Burada kullanıldığı haliyle "oksitleyici madde" ya da "oksidan" terimleri, bir substratın

oksidasyon durumunu arttırmaya, örneğin bir elektron kaybetmesine sebep olabilen bir reaktifi ifade eder, reaktifin kendisi proseste indirgenir (bir elektron kazanır).

Burada kullanıldığı haliyle "karışık hidroksit çökeltisi" ya da "MHP" terimi; çeşitli nikel, kobalt ve muhtemelen manganez, oksitler ve hidroksitleri içeren bileşikler kapsayan 5 cevherleri içeren nikelin ticari prosesinde bilinen bir ara ürün olan katı bir karışık nikel-kobalt hidroksit çökeltisini ifade eder. "Nikel", "kobalt" ya da "manganez" in ayrılmaları ile ilgili olarak buradaki referansların, metallerin oksitleri ve hidroksitleri de dahil bu bileşiklerin biri ya da daha fazlasına referanslar olarak alınabileceği takdir edilecektir. Nikel ve kobalt; MHP içerisinde, kaynak malzemesini temsil eden madenden çıkarılan 10 orijinal cevherlerden daha yüksek bir konsantrasyondadır.

Burada kullanıldığı haliyle "stabilize etmek", "stabilize eden" ya da "stabilize edilmiş" terimleri; burada, tercihen bir katı olarak kobalt ve/veya manganez'i koruma, ardından nikel ya da bakır ya da çinko çözünürken cevher ya da cevher işleme ara ürününün bir oksidan içeren bir asidik özütlenme çözeltisi ile işlenmesi ile ilgili olarak kullanılır. 15 Dolayısıyla nikel ya da bakır ya da çinko, tercihen kobaltta çözünür.

MHP içeren bir nikel ve kobaltın, nikel asidik çözeltide çözünürken kobaltın katı fazla stabilize edilmesini sağlamak üzere uygun bir pH değerinde uygun bir oksidan içeren bir asidik çözelti ile doğrudan işlenebileceği bulunmuştur. Katı içeren kobalt daha sonra toplanabilir ve uygun çeşitli araçlar vasıtasıyla kobalt geri kazanılabilir. Son 20 derece yüksek konsantre bir nikel çözeltisinin bu yöntem ile elde edilebildiğinden dolayı, nikel; sonradan nikel metale elektrolitik çıkarma, nikel metale hidrojen indirgeme ya da nikel sülfat hidrata kristalizasyon dahil olmak üzere bu yollar vasıtasıyla çözeltiden geri kazanılabilir.

Bu geliştirilmiş ayırma yönteminin ve eski tekniğe ait yöntemlerin oldukça kompleks ve verimsiz yöntemleri üzerindeki avantajlarının ispat edilmesi için, Ravensthorpe MHP (Ravensthorpe Nickel Mine, Ravensthorpe, Western Australia) üzerinde birkaç deney gerçekleştirmiş olup, bir sülfürik asit çözeltisi ile 80°C'de özütlenmiştir. Her 25 testin niteliği aşağıdaki Tablo 1'de gösterilmektedir.

Tablo 1: 80°C'de MHP üzerinde gerçekleştirilen özütleme deneyleri.

Test	Koşullar	Yorumlar
1	1 L çözeltide 175 g MHP. 3,5 saat boyunca 7 defa 7,5 mL %98 sülfürik asit ilave edildi.	Referans Hattı – Kuvvetli Oksidan Yok
2	1 L çözeltide 175 g MHP. Oksidan olarak 8,65 g sodyum persülfat. 3,5 saat boyunca her 30 dakikada bir 7 defa 7,5 mL %98 sülfürik asit ilave edildi.	Kuvvetli Oksidanın Düşük Dozu
3	1 L çözeltide 175 g MHP. Her 30 dakikada bir 4 ayrı 5 g ilave ile başlangıçta oksidan olarak 10 g sodyum persülfat. 2,5 saat boyunca her 10 dakikada bir 15 defa 4 mL %98 sülfürik asit ilave edildi.	Kuvvetli Oksidanın Yüksek Dozu
4	250 mL çözeltide 43,75 g MHP. Oksidan olarak 3,38 g sodyum persülfat. 1 saat süresince sülfürik asit ilavesi ile çözeltinin pH'ı 3'te tutuldu.	Kuvvetli Oksidanın Sabit pH'da Yüksek Dozu
5	250 mL çözeltide 43,75 g MHP. Oksidan olarak 3,38 g sodyum persülfat. 2 saat süresince sülfürik asit ilavesi ile çözeltinin pH'ı 3'te tutuldu.	Kuvvetli Oksidanın Sabit pH'da Yüksek Dozu

MHP'nin nem ve metal içeriği (kuru bazda) Tablo 2'de gösterilmektedir.

Özellik	
Nem	%48

Nikel	%45
Kobalt	%1,6
Manganez	%2,7

Tablo 2: Ravensthorpe MHP Bileşimi (kuru)

Yukarıdaki deneylerden elde edilen sonuçları temsil eden bir pH değeri aralığı boyunca kobalt, nikel ve manganezin çözünmesi üzerine oksidan konsantrasyonunun etkisi sırasıyla ŞEKİL 1, 2 ve 3'te gösterilmektedir.

- 5 ŞEKİL 1, test 1 ile 3 için elde edilen bir pH değeri aralığı boyunca MHP'den gelen kobaltın çözelti içerisinde geri kazanımının bir grafik temsilidir. Test 1; herhangi bir oksidan olmadan kobaltın yaklaşık olarak %70'inin pH 5'in altındaki çözeltiden ve %85'ten fazlasının da pH 3'ün altındaki çözeltiden olduğunu göstermiştir. Test 2 ve 3; kuvvetli bir oksidan olarak sodyum persülfat ilavesinin, katı fazdaki kobaltı stabilize etmede son derece etkili olduğunu göstermiştir. Test 2 sonuçları kobaltın %99'dan
- 10 daha fazlasının katı fazda en azından pH 4,5'e kadar stabilize edildiğini gösterirken, Test 3, kobaltın %99'dan daha fazlasının katı fazda en azından pH 2,5'e kadar stabilize edilmesi ile sonuçlanmıştır. Test 2 için sonraki veri noktası pH 2,5 olmuştur ve bu yüzden katı fazdaki kobaltın süspansiyonun bu yüksek seviyesi, büyük ihtimalle
- 15 ŞEKİL 1'de gösterilenden daha yakın bir pH noktasında korunmuştur.

- ŞEKİL 2, test 1 ile 3 için elde edilen bir pH değeri aralığı boyunca nikelin çözeltiye geri kazanımının bir grafik temsilidir. Test 1 ve 2, yaklaşık pH 5'deki çözeltide nikelin %85'ten daha fazlasının korunması ile sonuçlanmıştır. Ancak, test 2'de, son derece başarılı bir özütleme adımını temsil eden yaklaşık pH 4,5'in altındaki çözeltide
- 20 korunması nikelin %100'e yakın olmuştur. Test 3, yaklaşık pH 4'teki çözeltide nikelin yaklaşık %70'inin korunduğunu göstermiş, dolayısıyla ilave edilen oksidanın ilave edilme hızı ve/veya toplam miktarının, kontrol edilmesi gereken bir anahtar faktör olduğunu göstermiştir. Oksitleyici maddenin ilave edilme hızı; belirlenmiş bir zaman periyodu boyunca özütleme çözeltisi kısmına ilave edilerek, test 1-3'te olduğu gibi
- 25 kontrol edilebilir. Zaman periyodu, 1 ile 10 saat, tercihen 1 ile 5 saat arasında olabilir.

Karışık hidroksit çökeltisi, manganezin kayda değer bir miktarını ve oksitleyici maddenin manganez üzerinde de aynı etkiye sahip olabilen katı fazdaki kobaltın stabilizasyonuna yol açan ilave miktarını içerecektir. Manganezin parasal değeri bir ticari mal olarak nikel ve kobalttan önemli ölçüde daha düşük olmasına rağmen, bir safsızlık içerdiğinden dolayı MHP'den ayrılmasının ele alınması tercih edilir ve birçok stabil oksidasyon aşamasına sahiptir. Manganezin MHP içerisindeki nikel ve/veya kobalttan ayrılmasının ele alınabilmesi, bu buluşun bir avantajıdır.

Bu buluş ayrıca katı manganezin, nikelin çözüldüğü asidik özütleme çözeltisinden ayrılma adımını da kapsayabilir. Nikel özütleme süresince katı fazdaki manganezin korunması, ŞEKİL 3 ile ilgili olarak açıklandığı şekilde uygun oksitleyici koşullar ile kombinasyon halinde uygun pH ayarı vasıtasıyla yerine getirilebilir.

Yöntem aynı zamanda biraz asidik ve hafif indirgen koşullar altında kobaltın seçime bağlı olarak çözünmesi yoluyla manganezin kobalttan ayrılma adımını da kapsayabilir. Katı fazdaki manganezin bırakılıp kobaltın seçime bağlı olarak çözünmesi için bir başka yöntem de, alkali amonyak içeren çözelti ile karışık katının temas ettirilmesidir.

ŞEKİL 3, test 1 ile 3 için elde edilen bir pH değer aralığı boyunca manganezin çözeltiye geri kazanımının bir grafik temsilidir. Test 1; kuvvetli bir oksidan varlığı olmadan manganezin %8'inden daha fazlasının, pH 5'in altındaki çözeltide ve %12'sinden daha fazlasının pH 3'ün altındaki çözeltide olduğunu göstermiştir. Test 2 ve 3; bir oksidan olarak sodyum persülfat ilave edilmesinin, katı fazdaki manganezin daha fazla miktarının stabilize edilmesinde çok etkili olduğunu göstermiştir. Sonuçlar; pH aralığı 6 ile 0 arasındaki test 3'ten gelen çözeltideki manganezin yaklaşık %4 ile 11 olduğunu ve aynı pH aralığı boyunca sadece test 2 için yaklaşık %3 ile 4 arasında olduğunu göstermektedir. Test 3'teki çözeltinin, çözeltiden bir miktar permanganat oluşumunun bir göstergesi olduğu bilinen parlak mor bir renge dönüştüğü gözlenmiştir. Test 1 ve 2, çözeltide herhangi bir mor renk göstermemiş ve bu yüzden test 3'te kullanılan oksidanın daha yüksek miktarının, manganez oksidasyon durumunu ve bu nedenle permanganat iyonlarının daha büyük miktarlarını oluşturmak için manganez dengesini arttırmada kayda değer bir etkiye sahip olduğu görülmüştür.

Bu, test 2'ye nazaran test 3 için manganezin çözeltiye daha yüksek geri kazanımını, en azından kısmen açıklamaktadır.

5 ŞEKİL 3; genel olarak, nikelin büyük ölçüde tamamı hala çözeltide iken, manganezin kayda değer miktarlarının, katı fazda stabilize edilebileceğini, dolayısıyla geliştirilmiş bir ayırmaya olanak sağlayabileceğini göstermektedir.

10 ŞEKİL 4, test 1 ile 3'ün üç farklı test koşulları ile işlenmesi sonrasında bir MHP özütleme çözeltisindeki bir pH değer aralığı boyunca ölçülen nikelin kobalta oranının bir grafik temsilidir. Çözeltideki nikel ve kobaltın optimal separasyonu, test 3 için düşük pH değerlerinde daha iyi separasyon ile pH 5 ile 2 arasında bir yerde meydana gelir. Yaklaşık olarak pH 2,5'te test 3 için görüldüğü gibi nikelin kobalta 6000'lik bir oranı, MHP'deki nikelin kobalta başlangıç oranının yaklaşık 25 olmasından dolayı mükemmel separasyonu gösterir. Test 2 aynı zamanda pH 4 ile 5 arasında 4000'in üzerinde bir değere sahip nikel ve kobaltın çok önemli ve ticari olarak değerli separasyonunu da sağlar.

15 Nikelin çözünmesi sağlanırken katı fazdaki kobalt ve/veya manganezin stabilizasyonunun selektivitesinin, hem çözeltinin pH değerine hem de oksidanın doğası/kuvveti ve/veya miktarına bağlı olduğu net olmalıdır. Dolayısıyla yöntem ayrıca asidik özütleme çözeltisinin pH değerinin yaklaşık 1 ile yaklaşık 6 arasında, tercihen yaklaşık 2 ile yaklaşık 5 arasında ayarlanma adımını da içerebilir. 1 ile 6  
20 arasındaki pH değeri; 1, 1,5, 2, 2,5, 3, 3,5, 4, 4,5, 5, 5,5 ya da 6'lık bir pH değerini kapsar.

Genel bir somut örnekte, asidik çözeltinin pH değeri 1,5 ile 3 arasında olacak şekilde ayarlanır. Asidik çözeltinin pH değeri; 2 ile 4 arasında, 2 ile 3 arasında, 3 ile 5 arasında ya da 4 ile 5 arasında olacak şekilde ayarlanır.

25 Test 4 ve 5, sırasıyla 1 ve 2 saatlik farklı zaman uzunlukları için 3'lük sabit bir pH değerinde gerçekleştirilmiştir. Bu testlerin sonuçları tablo 3'te gösterilmektedir ve nikel ve kobaltın, nikelin büyük ölçüde tamamı çözünürken katı fazda stabilize edilen kobaltın büyük ölçüde tamamı ile etkili bir şekilde ayrılabilirdiğini göstermektedir. Sonuçlar aynı zamanda artan zaman ile (test 4 ile test 5'ten gelen) separasyonun

geliştirildiğini ve daha fazla manganezin de katı fazda stabilize edildiğini göstermektedir.

5 Testler; nikelin mükemmel bir geri kazanımının, 1 ila 4 saatlik bir zaman dilimi içerisinde elde edilebildiğini göstermektedir. Gereken kesin sürenin, oksitleyici maddenin pH'ı, miktarı ile bunun ilave hızını da içeren birkaç faktöre bağlı olacağı takdir edilecektir. Somut bir örnekte, nikelin büyük bölümü; yaklaşık 1 ila 10 saat arasında bir süre sonra, tercihen yaklaşık 1 ila yaklaşık 5 saat arasında bir süre sonra, daha tercih edilebilir olarak yaklaşık 1 ila yaklaşık 3 saat arasında bir süre sonra özütleme çözeltisi içerisinde özütlenmiş olacaktır.

10

Tablo 3: Test 4 ve 5'in sonuçları

	<b>Test 4 - 1 saat</b>	<b>Test 5 - 2 saat</b>
<b>Çözeltiden Nikelin Geri Kazanımı</b>	%96,75	%96,99
<b>Çözeltiden Kobaltın Geri Kazanımı</b>	%0,61	%0,50
<b>Çözeltiden Manganezin Geri Kazanımı</b>	%7,23	%3,45
<b>Çözeltideki Ni/Co Oranı</b>	3151	3855
<b>Kalıntıdan Nikel Geri Kazanımı</b>	%3,25	%3,01
<b>Kalıntıdan Kobalt Geri Kazanımı</b>	%99,39	%99,50
<b>Kalıntıdan Manganez Geri Kazanımı</b>	%92,77	%96,55
<b>Kalıntıdaki Co/Ni Oranı</b>	1,54	1,66

Sonuçlar; MHP'de mevcut olan nikelin %96'dan fazlasının, bir tek aşamalı parti

deneyindeki hafif asidik ve kuvvetli oksitleyici koşullar altındaki çözeltide tercihen çözünebildiğini ve korunabildiğini göstermektedir. Kalıntı katı, manganezin %90'undan fazlasını ve kobaltın %99'undan fazlasını içermektedir. Kobalt ve manganez içeren katı kalıntı kolaylıkla filtre edilebilir ve nikel çözeltisi, elektrolitik çıkarma ya da nihai bir ürün olarak nikelin başka bir uygun geri kazanım prosesi için hazır bulundurulur.

Kobalt-manganez katı konsantresi daha fazla işlem gerektirebilir, ancak ağırlıkça yaklaşık olarak %15 kobaltta kendi başına örnek almak için değerli bir ara üründür. Eğer daha fazla separasyon isteniyorsa o zaman yaklaşık pH değeri 2,5'in altında olan bir asidik çözeltideki kobalt ve manganezin çözünmesi ve manganezin çöktürülmesi için selektif indirgenmesi, kobaltın manganezden ayrılması için en basit yolu sağlayabilir.

Çok yüksek verimlilikte bir basit, selektif özütleme aşaması boyunca nikelin MHP'deki kobalttan bu ayrılma kabiliyeti, MHP'nin işlenmesinin mevcut endüstriyel yöntemler üzerinde büyük ölçüde basitleştirilmesi için olanak sağlar. Açıklandığı şekilde, özütleme aşaması, nikelin ve herhangi bir uygun şekilde kuvvetli oksidanın yeterli çözünmesini sağlayabilen sülfürik asit ya da herhangi bir uygun şekilde kuvvetli asit kullanılarak gerçekleştirilebilir. Uygun olabilen diğer asit örnekleri; nitrik asit, hidroklorik asit ve diğer kuvvetli mineralleri ya da cevherlerden ya da cevher işleme ara ürünlerinden elde edilen metal bileşiklerin çözünmesi için faydalı olacak teknikte uzman bir kişi tarafından bilineceği şekilde diğer asitleri içerir.

Faydalı oksitleyici maddeler; persülfatlar, peroksitler, permanganatlar, perkloratlar, ozon, oksitler ve klordan oluşan gruptan seçilebilir.

Somut bir örnekte, oksitleyici madde; sodyum ya da potasyum persülfat, sodyum ya da potasyum permanganat, ozon, magnezyum ya da hidrojen peroksit, klor gazı ya da sodyum ya da potasyum perklorat olabilir.

Tercihen, oksitleyici madde, bir persülfat ya da bir permanganattır. Daha tercih edilebilir olarak, oksitleyici madde; sodyum ya da potasyum persülfat ya da sodyum ya da potasyum permanganattır.

Uygun bir oksitleyici madde; bir asidik çözeltiye maruz kaldığında MHP içerisindeki



kobalt bileşiklerini oksitleme potansiyeline sahip olacaktır, böylece ilgili nikel bileşiklerinin zengin bir kısmı çözünürken bunların önemli miktarları katı fazda çözünür. Tercihen, oksitleyici madde, kobalt(II)'yi kobalt(III)'e oksitlemek için yeterli oksitleyici potansiyeline sahiptir. Bu, basit bir testin uygulanması yoluyla teknikte  
5 uzman bir kişi tarafından kolaylıkla belirlenebilir. Eğer kobalt iki değerlikli durumda ise o zaman pH 4'teki bir sulu çözeltide kolaylıkla çözünecektir. Ancak, eğer kobalt üç değerlikli durumda ise, pH 4'teki sulu çözeltide kolaylıkla çözünmeyecektir. Bu basit pratik test, bu proseste kullanılması için önerilen herhangi bir oksitleyici maddenin muhtemel etkinliğini kolaylıkla belirlemek için uzman bir muhatap tarafından  
10 kullanılabilir.

Belirli gazlı oksitleyici maddelerin, bu yöntemde bir ölçüde faydalı olabilmelerine rağmen, bunların en azından bir kısmının sistemden kolaylıkla kaçabileceği ve dolayısıyla nikel ve kobaltın separasyonunun optimum altı olacağı takdir edilecektir. Dolayısıyla, tercih edilen somut bir örnekte, asidik özütlemeye çözeltisine ilave edilecek  
15 oksitleyici madde gaz halinde olmayan başka bir deyişle bir katı ya da sıvıdır. Sodyum ya da potasyum persülfat ya da sodyum ya da potasyum permanganat, kolaylıkla bir gaz oluşturmadıklarından dolayı özellikle tercih edilir.

MHP'deki kobalt ve/veya manganez türlerinin katı fazdaki oksidasyonunun ve dolayısıyla stabilizasyonunun sağlanması için oksidanın gerekli oksidatif potansiyeli  
20 pH ile değişiklik gösterecektir. Somut bir örnekte, oksidanın oksidatif potansiyeli, yaklaşık 0 ila yaklaşık 6'lık bir pH değerinde Standart Hidrojen Elektrodu'na (SHE) karşı 0,5 V ile yaklaşık 3,0 V arasında olacaktır. Uygun şekilde, yaklaşık 6 ile yaklaşık 4 arasında bir pH değerinde, oksidanın oksidatif potansiyeli, yaklaşık 0,5 V ile 1,0 V arasında olacaktır. Tipik olarak, yaklaşık 4 ile yaklaşık 1 arasında bir pH değerinde,  
25 oksidanın oksidatif potansiyeli, yaklaşık 1,0 V ile yaklaşık 3,0 V arasında, tercihen yaklaşık 1,0 V ile yaklaşık 2,0 V arasındadır.

Teknikte uzman bir kişi; belirli herhangi bir oksitleyici maddenin oksidatif potansiyelinin, belirli bir pH değerinde belirlenebildiği birkaç yöntemden haberdar olacaktır. Standart referans metinleri, seçilen bir ya da daha fazla pH seviyesindeki  
30 ilişkili potansiyeli ile birlikte yaygın olarak kullanılan oksitleyici maddelerin tablolarını

sağlayabilir. Alternatif olarak, oksitleyici maddelerin bir belirtisi; platin metali ile uygun bir referans elektrot arasındaki potansiyel farkın sonradan ölçülmesi vasıtasıyla, alanındaki bir kimyager tarafından bilinecek olan basit bir deneyde oksitleyici maddenin kullanılması yoluyla derlenebilir.

- 5 Bahsedildiği şekilde, selektif özütlenme yoluyla üretilen nikel çözeltilisi, nikel elektrolitik çıkarma ya da hidrojen indirgeme gibi bilinen endüstriyel teknikler vasıtasıyla üretilen nihai nikelin geri kazanılması için kullanılabilir. Nikel metali elde etmede bu yöntemin potansiyel kullanımının daha da gösterilmesi için, sonraki bir elektrolitik çıkarma prosesinde kullanılması için yeteri kadar yüksek bir nikel konsantrasyonuna sahip bir
- 10 nikel çözeltilisinin üretilmesi için halihazırda tartışılan bir genel yöntemi uygulayan bir dizi deney gerçekleştirildi. Yukarıda açıklananlar ile karşılaştırılan aşağıdaki testler arasındaki bir temel farklılık; çözeltilinin MHP'den elde edilen nikel içerisine özütlenmesinin, halihazırda nikel elektrolitik çıkarma prosesinde üretilen anolitin simüle edilmesi suretiyle sulu nikel sülfat ve asit içermesidir. Testler böylelikle bir nikel
- 15 metal ürününün doğrudan elde edilebildiği bir nikel elektrolitik çıkarma prosesi ile uyumlu olacak şekilde bir nikel çözeltilisinin elde edildiği bu yöntemin kolaylığını göstermektedir.

Bu testlerde kullanılması için bir MHP numunesi, hem kurutma öncesinde hem de sonrasında kendi bileşimini belirlemek üzere analiz edilmiştir. Deneyin sonuçları tablo

20 4'te gösterilmektedir (iki parça halinde gösterilmektedir).

Tablo 4: Test 6-11 için MHP'nin bileşimi (kuru) (varsayılan oksidasyon durumları)

Ağırlık %'si	Ni <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>
Kuru	44,5	2,4	0,78	0,77	0,4	0,2
Nemli	28,0	1,5	0,49	0,49	0,25	0,13
Ağırlık %'si	Al <sup>3+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>			

Kuru	0,08	0,04	0,02	
Nemli	0,05	0,03	0,01	

Testler, bir karıştırıcı kesikli reaktörde gerçekleştirilmiştir. İlk olarak, NiSO<sub>4</sub> (aq), 50 g-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/L-anolit olarak 50 g-Ni/L-anolit içeren bir sentetik nikel anolit çözeltisi, 60-65°C'lik bir sıcaklığa ısıtıldı. Sodyum sülfat, tipik olarak çözelti iletkenliğini geliştirmek için ilave edildiği gibi bir nikel elektroliti simüle etmesi amacıyla çözeltilere dahil edildi. 100 g-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/L-anolit; test 6, 7 ve 8'e ilave edildi ve 167 g-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/L-anolit; test 9, 10 ve 11'e ilave edildi. Testler; katıların, vakum filtrasyonu yoluyla çözeltilerden izole edildiği ve 300 mL deiyonize suyun 2 partisi ile yıkandığı sürede ya 180 ya da 240 dakika süresince gerçekleştirildi. Katılar daha sonra 60°C'de sabit kütleye kurutuldu. Kalıntı katıların numuneleri daha sonra kütle dengesinin doğrulanması amacıyla test edildi.

Testlerde kullanılan MHP'nin yüzde stokiyometrik ilavesi, farzedilen kimyasal reaksiyonlar bazında nikel bileşik içeriğinin tümünün çözünmesini gerektiren asit miktarına eşdeğer olan %100 stokiyometrik MHP ilavesine dayalı olarak hesaplandı. Testlerde kullanılan MHP'nin ve asidin miktarlarına dayanarak, metal davranışı, 5,7 ila 4,5'lik bir pH aralığı boyunca özütlenme koşullarında ölçüldü.

Bu test grubunda alınan belirli deneysel koşullar ve ölçümler tablo 5'te özetlenmektedir. Test 6, 7 ve 8; 180 dakika süresince gerçekleştirildi ve test 9, 10 ve 11; 240 dakikalık bir süreye uzatıldı. Ana değişken, yukarıda açıklandığı şekilde mevcut asit ile reaksiyon vermesi amacıyla nikel hidroksit'in tümü için % stokiyometrik gereksinim olarak ifade edilen deneye ilave edilen MHP'nin miktarı oldu.

Somut bir örnekte, MHP gibi cevher ya da cevher işleme ara ürünü; asit miktarına nazaran %100 ila yaklaşık %40, tercihen yaklaşık %90 ila yaklaşık %50, daha tercih edilebilir olarak yaklaşık %85 ila %60 arasında bir stokiyometrik % miktarda mevcuttur.

Oksitleyici madde, cevher ya da cevher işleme ara ürününde mevcut olan kobalt ve

manganezin hesaplanan mol sayıları bazında ya %125 (test 7 ila 11) ya da %150 (test 6) stokiyometrik eşdeğerlerde mevcuttur. Bu stokiyometrik seviyelerde (%100'e yakın) kobalt ve manganezin etkili separasyonu, sodyum persülfat kullanımının yüksek olduğunu göstermektedir.

- 5 Somut bir örnekte, kobalt ve manganezin birleştirilmiş molüne %70 ila %500 arasında, tercihen %80 ila %400 arasında, daha tercih edilebilir olarak %80 ila %200 ya da %100 ila %150 arasında, daha da tercih edilebilir olarak yaklaşık %125'lik stokiyometrik eşdeğerlerde oksitleyici madde ilave edilebilir.

- 10 Burada açıklanan sonuçlar parti deneyleri ile ilgili iken, pratik olarak açıklanan yöntemin, proses sonuçlarını geliştirmek için çok aşamalı bir ters akım düzenlemesi için kendisine iyi şekilde katkıda bulunduğu takdir edilecektir. Bu tür birçok aşamalı düzenleme içerisinde, her adımdaki belirli proses koşulları değişiklik gösterebilir ve gerçekten de akılda spesifik bir amaç ile optimize edilebilir. Bu yaklaşım kullanılarak, karışık nikel-kobalt hidroksit çökeltisinden nikel çözünme için koşullar, katı fazda stabilize etmek için safsızlıkların ve kobaltın maksimum seviyeleri umut verici iken optimize edilebilir.

- 15 Bir örnek olarak, nikel özütleme aşamasında, ilave edilen MHP'nin stokiyometrik eşdeğerleri nispeten düşük ve pH'ı nispeten yüksek tutulabilir, oysaki amacın minimal nikel içeriği ile geliştirilmiş bir kobalt konsantresi el etmek olduğu prosesin başka bir aşamasında pH'ın büyük ölçüde düşük olması faydalı olabilir.

Tablo 5: Test 6-11 için özütleme koşulları

Test Numarası	6	7	8	9	10	11
Özütleme Süresi (dak)	180	180	180	240	240	240
Özütleme Sıcaklığı °C	65	65	65	65	65	65
Anolit Yoğunluğu g/mL	1,21	1,21	1,21	1,28	1,28	1,27
Anolit Kütlesi g	725,76	725,76	725,76	766,56	766,56	760,44

Anolit Hacmi L	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60
Anolit Ni (NiSO <sub>4</sub> g-Ni/L)	50	50	50	50	50	50
Anolit Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> g-Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /L	100	100	100	227	227	227
Anolit H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	50	50	50	50	50	50
MHP (nemli) g	123,7	117,5	111,3	105,2	99,0	92,8
Stokiyometrik MHP İlavesi %	100	95	90	85	80	75
İlave Edilen Sodyum Persülfat g	7,80	6,17	5,85	5,53	5,20	4,88
Stok. Persülfat İlavesi %	150	125	125	125	125	125
Nihai Bulamaç Kütlesi g	824,73	818,20	819,80	825,00	823,69	822,55
Nihai Katolit Kütlesi g	795,35	790,72	793,40	802,47	806,29	807,90
Nihai Katolit yoğunluğu g/mL	1,26	1,24	1,25	1,31	1,32	1,32
Nihai Katolit Hacmi L	0,63	0,64	0,63	0,61	0,61	0,61
Nihai Katılar Kütlesi (kuru) g	29,38	27,48	26,40	22,53	17,40	14,65

Tablo 4'deki MHP'den elde edilen nikelin simüle edilmiş nikel anolit çözeltisi içerisinde özütlenmesinin boyutu ve selektivitesi ŞEKİL 5'te özetlenmektedir. İncelenen MHP ilavesinin aralığı (asit kullanımı bazında %75-100 stokiyometrik gereksinim) için, 5 kobaltın, herhangi bir büyük boyutta çözünmediği ve gerçekten de özütlenen nikelin

- fraksiyonu azalan MHP ilavesi ile artarken büyük ölçüde katı halde tutulduğu görülebilir. Ekstrakte edilen nikel seviyesindeki bu varyasyonun, 5,7'lik bir nihai pH değeri ile sonuçlanan %100 MHP (test 6'da) ilavesi olarak pH etkisinden dolayı olması muhtemeldir, oysaki %75 MHP (test 11'de) ilavesi 4,5'lik daha düşük bir uç pH değeri ile sonuçlanmaktadır. Dolayısıyla, stokiyometrik MHP ilave değerinin azaltılması, bundan özütlenen nikelin daha iyi bir geri dönüşü ile sonuçlanır. Özütlemelerde pH değerinin etkileri halihazırda test 1 ile 5'te ispat edilmiş ve test 6 ile 11'in sonuçları, özütleme için pH değerinin optimize edilmesinin önemini teyid etmiş ve 5'in altında bir pH değerinin tercih edildiğini göstermiştir.
- 10 Bir kez daha, sonuçlar; bu yöntemin, çözücü ekstraksiyonu adımları için gerekli olmadan nikelin, MHP gibi bir kaynak malzemesindeki kobaltdan ayrılması için basit ve nispeten doğrudan bir proses olduğunu göstermektedir. Nikelin büyük bölümü, kobalt özütlemesi minimal iken test 6-11'in tamamında özütleme çözeltisine geri kazanılmıştır. Test 1-5'te gösterildiği gibi, pH değeri ya da ilave oksidan miktarı ya da
- 15 hızının ayarlanması yoluyla daha ileri optimizasyon için potansiyel vardır. Bu yöntemin avantajları; saf olmayan bir katı kaynaktan doğrudan elde edilen nikelin, nikel metalinin doğrudan elektrolitik çıkarması için uygun bir katolit çözeltisi oluşturan bir anolit çözeltisi içerisine özütlenmesinin ispat edilmesi yoluyla öneminin vurgulanmış olmasıdır.
- 20 Bu proses; özütleme adımı süresince daha az proses adımı, nispeten düşük sıcaklıklar ve nikel ve kobaltın ekstrakte edilmesi amacıyla bir çözücü ekstraksiyonu işlemi için bir gereksinim olmamasından dolayı eski tekniğe ait yaklaşımlar ile karşılaştırıldığında basit tasarıma sahiptir ve daha düşük yatırım maliyeti gerektirir. Somut bir örnekte, nikelin özütlenmesi süresince sıcaklık; 20°C'den daha büyük
- 25 ancak 120°C'den daha düşük, tercihen 50°C'den daha büyük ancak 100°C'den daha düşük, daha tercih edilebilir olarak yaklaşık 60°C ile yaklaşık 90°C arasındadır.
- MHP'deki kobaltdan nikelin ayrılması şaşırtıcı bir şekilde etkilidir ve hem nikel hem de kobalt içeren bir çözeltinin seçime bağlı olarak kobaltın çöktürülmesi için girişimde bulunmak yerine eski tekniğe ait belirli yaklaşımlar üzerindeki belirgin avantajları
- 30 sağlar. MHP'deki nikelden kobaltın ayrılması ile ilgili alandaki anlayış; nikelin

MHP'den selektif özütlenmesinin, nikel özütleme reaksiyonu ile çatışabilen ya da bunu önleyebilen kobalt(III) katıları ile pasifleştirilen (kaplanmış) olan katı nikel riskini yükselttiğini ileri sürmektedir. Bu buluşun sahipleri; şaşırtıcı bir şekilde, bunun, şimdi tanımlanan koşullar altında etkili bir separasyonu imkansız kılacak herhangi bir boyutta bir durum değildir.

5 Çözeltiyi içeren nikel ve kobalttan kobaltın selektif olarak çöktürülmesi yavaş olma eğilimindedir ve çökelti, tohumlama kullanıldığında bile idare edilmesi biraz zor olabilir. Bunun yerine, bu proses için, kobaltın halihazırda katı fazda olduğu gerçeği şaşırtıcı bir şekilde filtre edilmesi kolay olan ve eski tekniğe ait yaklaşımların belirli dezavantajlarını önleyen bir kobalt konsantresi kalıntısına olanak sağlar.

Dolayısıyla, bu yöntem; yeteri kadar hızlı bir reaksiyonun sağlanmasını, filtre edilebilir olan katı içeren bir kobaltın oluşumunu ve oksidanın verimli kullanımını içeren eski tekniğe ait oksidatif yaklaşımlar üzerinde birkaç avantaj sağlar, bu avantajlar, kobalt yerine tercihen nikelin seçime bağlı olarak çözünmesi için bir oksidan içeren asidik özütleme çözeltisi ile bir katı MHP'nin doğrudan işlenmesi yaklaşımından kaynaklanmaktadır. Nispeten temiz bir kobalt konsantresi aynı zamanda kobaltın çözeltiden selektif çöktürülmesini kullanan prosesler üzerinde daha büyük bir ilerleme olarak bir tek aşamada, başka bir deyişle ağırlıkça yaklaşık olarak %15 olarak elde edilmiştir.

20 MHP özütleme süresince çeşitli metalik safsızlıkların davranışları ŞEKİL 6'da gösterilmektedir. Özütleme çözeltisi içerisinde bulunan bu safsızlıkların miktarları tablo 6'da da gösterilmektedir. Kalsiyum ve magnezyum, nikel özütleme süresince büyük ölçüde çözünmüştür. Çinko çözünmesi, MHP ilave etme hızına (ve dolayısıyla sonuçta elde edilen pH değerine) bağlı olmuştur, bu yüzden elektrolitik çıkarmadan önce daha yüksek bir pH değerinde işlem, çinko çözünmesini önlemek amacıyla kullanılabilir. Alüminyum, bakır, demir ve manganez çözünmenin kapsamının düşük olduğu görülmektedir ve safsızlıkların tümünün nihai çözelti içeriği, kalsiyum ve magnezyum haricinde < 5 mg/L'dir.

Tablo 6: Test 6-11 için nihai özütleme çözeltisinde (nikel katolit) bulunan nikelin ve çeşitli safsızlıkların miktarları

Test	Al	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Na	Ni	Zn
6	2	86	4	0,0	0,2	2	170	1	21940	71460	21
7	2	261	4	0,1	0,5	2	430	1	21180	73239	10
8	3	309	4	0,1	0,2	2	506	3	19978	77295	13
9	6	434	6	0,2	0,3	3	689	6	62089	77473	7
10	4	427	3	0,1	0,6	2	692	4	63614	78051	16
11	4	369	5	0,2	1,3	2	611	2	51739	82871	19

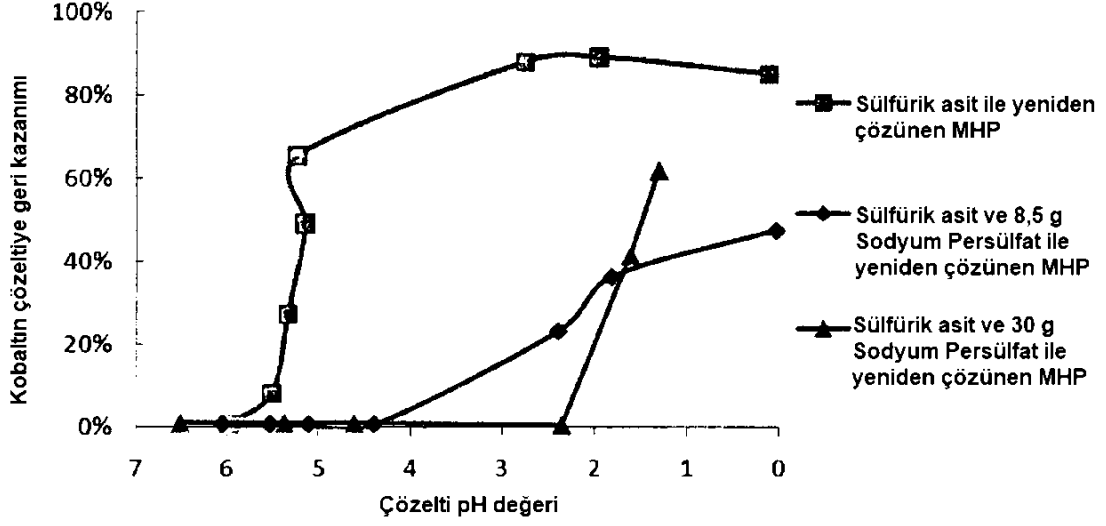
Yukarıdaki açıklamanın genel olarak kobalt varlığında nikelin geri kazanımı ile ilgili olmasına rağmen, bu yöntemin, açıklanana benzer bir biçimde bir cevherdeki ya da benzeri malzemedeki kobalttan ayrılabilen çeşitli metallere eşit bir biçimde uygulanabilir olabildiği takdir edilmelidir. Bakır ve çinko, bu tür malzemelerin özellikle tercih edilen örnekleridir. Ne bakır ne de çinko, yukarıdaki iki değerlikli durumunun üzerinde kolaylıkla oksitlenir ve bu yüzden kobalt ve manganez oksitlenirken ve dolayısıyla katı fazda stabilize edilirken bir asidik özütleme çözeltisinde çözünebilirler.

ŞEKİL 7, bakır varlığında çözeltiden kobaltın selektif oksidatif çökertilmesinin bir grafik temsilidir. Kısaca, test koşullarında, 1,4'lük bir başlangıç pH değerine ve 2,7'lik bir uç pH değerine (sodyum hidroksit ile pH ayarlaması) sahip 90°C'de kobalt konsantrasyonu bazında %240 stokiyometrik sodyum persülfat kullanılmıştır. Artan kobalt miktarları zamanla katı faz içerisinde çökerken, bakırın büyük bölümünün çözeltide korunabildiği görülebilir. 4 ila 6 saatte, kobaltın büyük bölümü seçime bağlı olarak çöktürülürken bakırın büyük bölümünün çözeltide kalmaktadır. Bu sonuç; bakırın, nikel-kobalt MHP için burada detaylı açıklanana benzer bir biçimde bir cevher

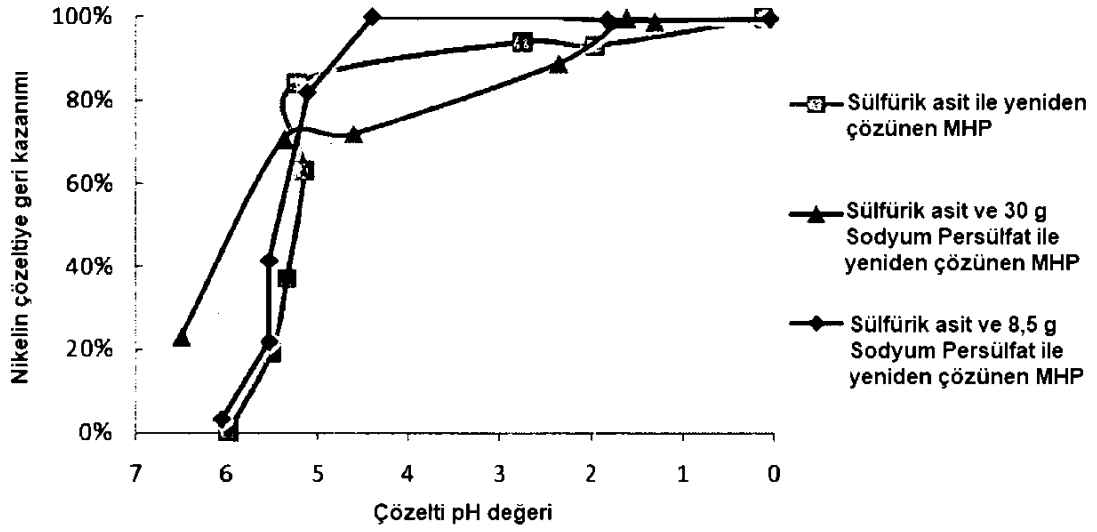


ya da cevher işleme ara ürünündeki kobalttan ayrılabilirdiğini göstermektedir.

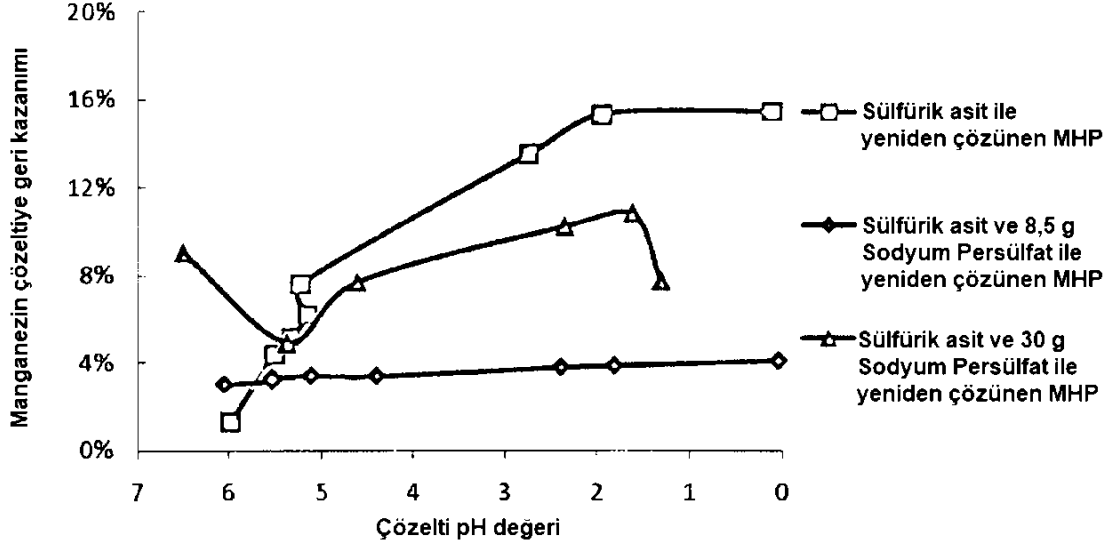
- Spesifikasyon boyunca, amaç, herhangi bir somut örnek ya da özelliklerin spesifik derlemesi için buluş sınırlanmadan buluşun tercih edilen somut örneklerinin açıklanması olmuştur. Bu açıklama ışığında, çeşitli modifikasyonların ve değişimlerin,
- 5 buluşun kapsamından ayrılmadan örnek olarak gösterilen belirli somut örneklerde yapılabildiği, teknikte uzman kişiler tarafından takdir edilecektir.



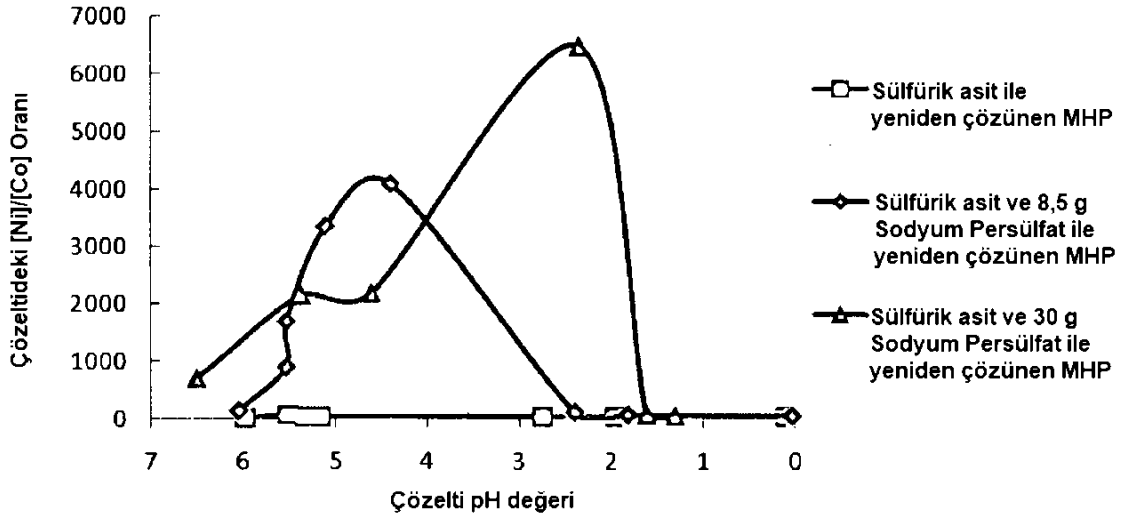
Şekil 1



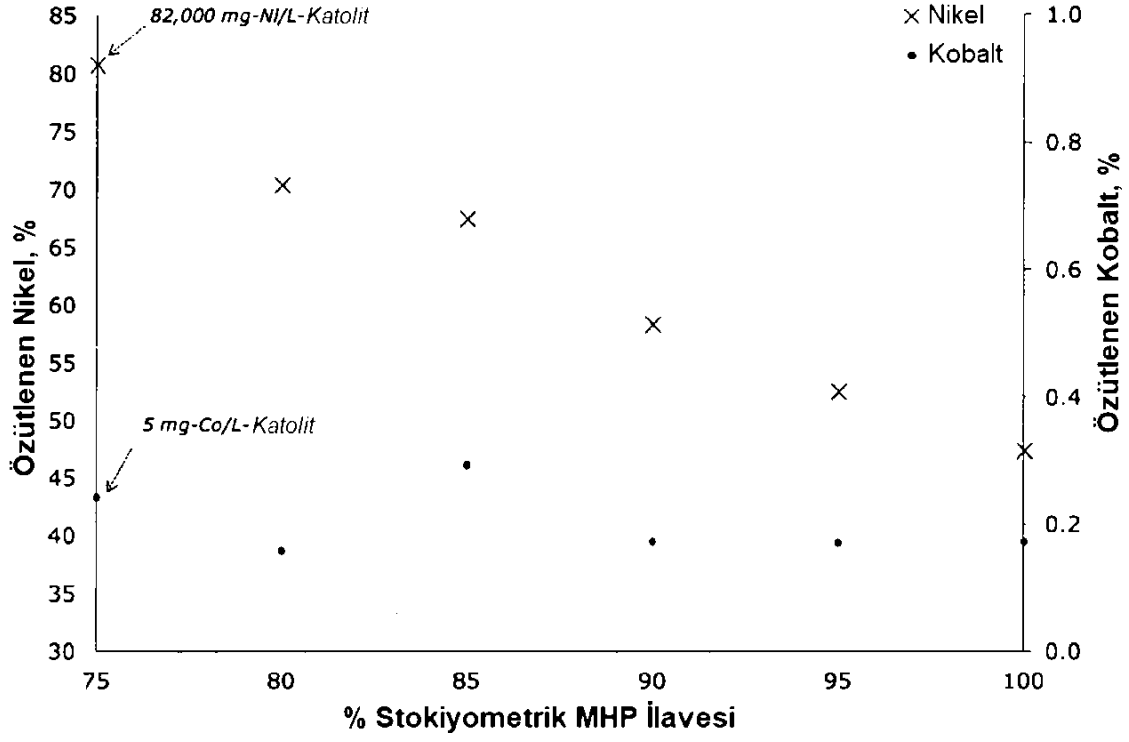
Şekil 2



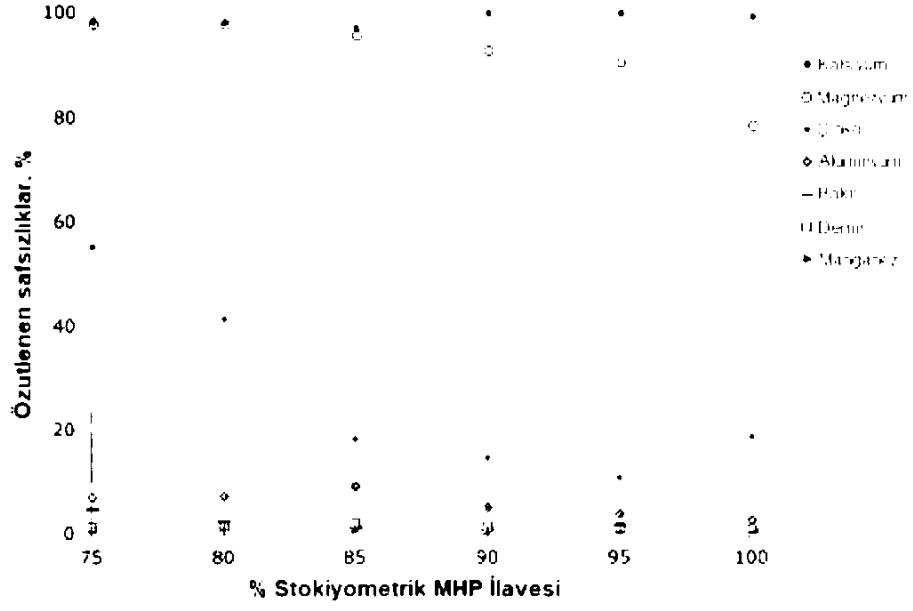
Şekil 3



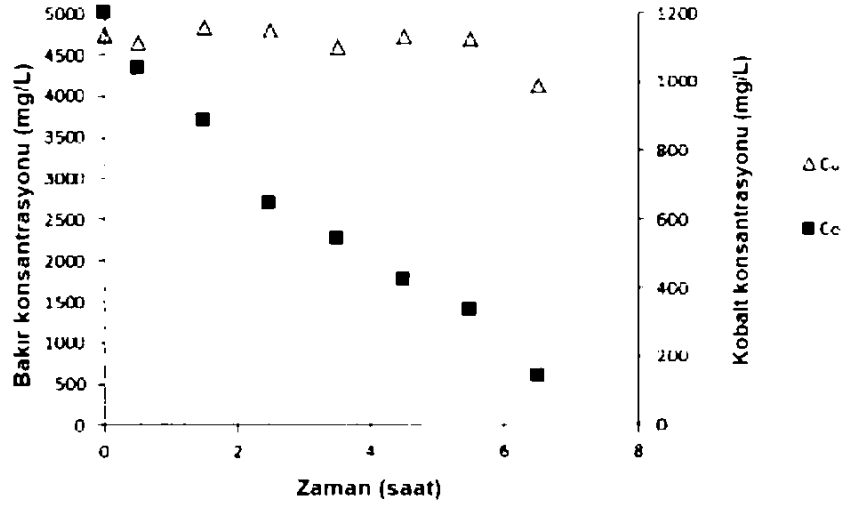
Şekil 4



Şekil 5



Şekil 6



Şekil 7