

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**RİZE BÖLGESİ KOMPLEKS SÜLFÜRLÜ BAKIR
CEVHERLERİNİN ANODİK OKSİTLEME
YÖNTEMİ İLE LİÇİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Figen ÖZBOZ

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ahmet ALP

Nisan 2017

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

RİZE BÖLGESİ KOMPLEKS SÜLFÜRLÜ BAKIR
CEVHERLERİNİN ANODİK OKSİTLEME
YÖNTEMİ İLE LİÇİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

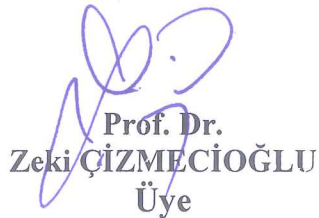
Figen ÖZBOZ

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ

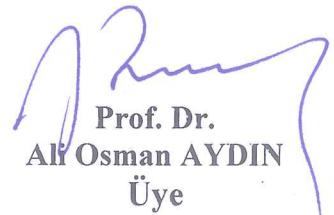
Bu tez 4.4.2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.



Prof. Dr.
Ahmet ALP
Jüri Başkanı



Prof. Dr.
Zeki ÇİZMECİOĞLU
Üye



Prof. Dr.
Ali Osman AYDIN
Üye

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Figen ÖZBOZ
04.04.2017

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitiminin boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, araştırmanın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, teşvik eden, aynı titizlikte beni yönlendiren değerli danışman hocam Prof. Dr. Ahmet ALP'e teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar olanakları konusunda anlayış ve yardımlarını esirgemeyen Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm Başkanlığı'na ve bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım saygıdeğer hocalarım Prof. Dr. Ali Osman AYDIN, Prof. Dr. Mustafa İMAMOĞLU ve Yrd. Doç. Dr. Mehmet UYSAL'a teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca her konuda beni her zaman destekleyen ve yanımda olan aileme ve ağabeyim Faruk Cihan ÖZBOZ'a çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
TABLolar LİSTESİ	x
ÖZET	xii
SUMMARY	xiii

BÖLÜM 1.

GİRİŞ	1
-------------	---

BÖLÜM 2.

BAKIR	3
2.1. Bakır	3
2.2. Bakırın Özellikleri	3
2.2.1. Bakır elementinin genel özellikleri	5
2.2.2. Bakır elementinin fiziksel özellikleri	5
2.2.3. Bakır elementinin diğer spesifik özellikleri	5
2.3. Bakır Cevherleri ve Mineralleri	6
2.3.1. Bakır cevherleri	6
2.3.2. Bakır mineralleri	6
2.4. Bakır Rezervleri	8
2.4.1. Dünya bakır rezervleri	9
2.4.2. Türkiye bakır rezervleri	10
2.5. Bakırın Kullanım Alanları	11

2.6. Bakır Üretim Yöntemleri	13
2.6.1. Pirometalurjik üretim yöntemi	14
2.6.2. Hidrometalurjik üretim yöntemi	16
2.6.3. Biyometalurjik üretim yöntemi	17
2.6.4. Elektrometalurjik üretim yöntemi	18

BÖLÜM 3.

BAKIR HİDROMETALURJİSİ	19
3.1. Liç İşlemi	19
3.2. Liç Yöntemleri	20
3.2.1. Yerinde liç	21
3.2.2. Yığın liçi	22
3.2.3. Süzme liçi	23
3.2.4. Karıştırma liçi	24
3.2.5. Basınç liçi	26
3.2.6. Bakteri liçi	27
3.3. Liç İşlemine Etki Eden Faktörler	28
3.3.1. Tane boyutunun liç işlemine etkisi	28
3.3.2. Çözelti konsantrasyonunun liç işlemine etkisi	28
3.3.3. Sıcaklığın liç işlemine etkisi	28
3.3.4. Karıştırma hızının liç işlemine etkisi	29
3.3.5. Katı/sıvı oranının liç işlemine etkisi	29
3.4. Liç Çözücüleri	29
3.5. Bakır Bileşenlerinin Liç İşlemi	30
3.5.1. Metalik bakırın liç işlemi	30
3.5.2. Oksitli bakır cevherlerinin liç işlemi	30
3.5.3. Sülfürlü bakır cevherlerinin liç işlemi	33
3.5.4. Bakırlı liç çözeltilerinin değerlendirilmesi	35
3.6. Bakır Minerallerinin Çözünme Mekanizması ve Kinetikleri	36
3.7. Uygulama Alanları	39

BÖLÜM 4.

ANODİK OKSİDASYON (ELEKTROOKSİDASYON)	41
4.1. Elektroliz	41
4.2. Standart Elektrot Potansiyeli	42
4.3. Aşırı Gerilim ve Ayrışma Gerilimi	43
4.4. Elektrokimyasal Tepkimeler	44
4.4.1. Elektrot türü ve katalitik özellik	45
4.4.2. Fermi dinamiği	46
4.4.3. Arayüzey ve elektrot potansiyeli	47
4.5. Anodik Oksidasyon (Elektrooksidadasyon)	48
4.6. Elektrooksidadasyon ile İlgili Literatürde Yapılmış Çalışmalar	49

BÖLÜM 5.

MATERYAL VE METOT	53
5.1. Cevher Hazırlanması	53
5.2. Kimyasal Analiz	53
5.3. SEM-EDS Çalışmaları	55
5.4. Aktivasyon Çalışmaları	56
5.5. Bakır Ekstraksiyon Çalışmaları	57
5.5.1. Çözelti hazırlama	57
5.5.2. Direkt liç çalışmaları	57
5.5.3. Anodik oksidasyon prosesi ile liç çalışmaları	58
5.5.4. Liç çözeltilerinin bakır analizi	59

BÖLÜM 6.

DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA	60
6.1. Konsantre Bakır Numunesinin Kimyasal Analizi	60
6.2. SEM – EDS Analizleri	60
6.3. Bakır Ekstraksiyon Çalışmaları	64
6.3.1. Direkt liç çalışmaları	64
6.3.1.1. Mekanik aktivasyon ve havanın liç verimine etkisi	64

6.3.1.2. Sıcaklığın liç verimine etkisi	66
6.3.2. Anodik oksidasyon yöntemi ile liç çalışmaları	67
6.3.2.1. Uygulanan voltajın liç verimine etkisi	68
6.3.2.2. Sıcaklığın liç verimine etkisi	70
6.3.2.3. Çözelti derişiminin liç verimine etkisi	71
6.3.2.4. Elektrotlar arası mesafenin liç verimine etkisi	72
6.3.2.5. Sürenin liç verimine etkisi	73
6.3.2.6. Sıvı/katı oranının liç verimine etkisi	75
BÖLÜM 7.	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER	77
7.1. Sonuçlar	77
7.2. Öneriler	78
KAYNAKLAR	79
ÖZGEÇMİŞ	83

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

AAS	: Atomik absorpsiyon spektrofotometresi
°C	: Santigrat derece
cm	: Santimetre
cm ³	: Santimetreküp
Cu	: Bakır
d	: Devir
dk	: Dakika
EDS	: Enerji dağılım spektrometresi
g	: Gram
J	: Joule
K	: Kelvin
M	: Molar
mm	: Milimetre
ppm	: Milyonda bir (~ mg/L)
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
T	: Sıcaklık
V	: Gerilim (voltaj)
XRD	: X-Işını difraksiyon spektroskopisi

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Dünya rafine bakır kullanımı	13
Şekil 2.2. Metal üretimi için genel bir akım şeması	14
Şekil 2.3. Metalik bakırın üretim şeması	15
Şekil 3.1. Liç işlemi genel akım şeması	20
Şekil 3.2. Yerinde liç için geliştirilen yöntemler ve uygulama derinlikleri	21
Şekil 3.3. Bakır cevherine yığın liçi yapan bir tesisin görünümü	22
Şekil 3.4. Bir yığın liçi işleminin genel düzeni	23
Şekil 3.5. Süzme liçi yapılan bir kazanın genel kesit görünümü	24
Şekil 3.6. Tek aşamalı liç işleminde kesikli ya da sürekli çalışma biçimleri	25
Şekil 3.7. İki aşamalı liç işleminde sürekli çalışma	25
Şekil 3.8. Basınç liç tankı (otoklav)	26
Şekil 3.9. Ters akımlı yıkama yoluyla koyulaştırma sistemi	36
Şekil 3.10. Küçülen çekirdek modeli	38
Şekil 3.11. Küçülen partikül modeli	38
Şekil 4.1. Elektroliz hücresi	42
Şekil 4.2. Volkan eğrisi	47
Şekil 4.3. Anodik oksidasyon liç ünitesi	48
Şekil 5.1. Konsantre bakır cevheri	53
Şekil 5.2. BRUKER AXS in S8 Tiger Dalgaboyu Dağılımlı XRF analiz cihazı ..	54
Şekil 5.3. Jeol JSM 6060 LV marka SEM cihazı	55
Şekil 5.4. Gezegensel bilyalı değirmen(a), öğütme haznesi(b)	56
Şekil 5.5. Isıtıcı karıştırıcı, liç kabı ve hava pompasından oluşan liç ünitesi	57
Şekil 5.6. a) Anodik oksidasyon liç ünitesi, b) DC güç kaynağı	58
Şekil 6.1. a) Aktive edilmemiş (orjinal) cevherin SEM görüntüsü, b) 600 d/dk, 1/30 katı/bilye oranında 2 saat süreyle mekanik aktive edilmiş cevherin SEM görüntüsü.....	61

Şekil 6.2. Aktive edilmemiş (orjinal) numunenin mapping görüntüsü	62
Şekil 6.3. 600 d/dk, 1/30 katı/bilye oranı ile 2 saat süreyle mekanik aktive edilmiş cevherin mapping görüntüsü	62
Şekil 6.4. Aktive edilmemiş (orijinal) cevherin EDS analizi	63
Şekil 6.5. 3 M sülfürik asit çözeltisinde, 25°C sıcaklıkta, 30 sıvı/katı oranı, 300 devir/dk karıştırma hızı ve 2 saat liç süresi ile farklı koşullarda yapılan direkt liç çalışmalarının bakır verimine etkisi	65
Şekil 6.6. Direkt liç çalışmalarında sıcaklığın Cu çözünme verimine etkisi. (3M H ₂ SO ₄ çözeltisi, 30 sıvı/katı oranı, 300 devir/dk karıştırma hızı ve 2 saat süre)	67
Şekil 6.7. Anodik oksidasyon ile liç çalışmalarında uygulanan voltajın Cu çözünme verimine etkisi. (3M H ₂ SO ₄ çözeltisi, 30 sıvı/katı oranı, 300 devir/dk karıştırma hızı, 25°C sıcaklık, 3 cm elektrotlar arası mesafe ve 2 saat süre)	68
Şekil 6.8. Anodik oksidasyon ile liç çalışmalarında sıcaklığın Cu çözünme verimine etkisi. (3 M H ₂ SO ₄ çözeltisi, 30 sıvı/katı oranı, 300 devir/dk karıştırma hızı, 3 cm elektrotlar arası mesafe, uygulanan voltaj 3 V ve 2 saat süre)	70
Şekil 6.9. Anodik oksidasyon ile liç çalışmalarında H ₂ SO ₄ derişiminin Cu çözünme verimine etkisi	71
Şekil 6.10. Anodik oksidasyon ile liç çalışmalarında elektrotlar arası mesafenin Cu çözünme verimine etkisi. (3 M H ₂ SO ₄ çözeltisi, 30 sıvı/katı oranı, 300 devir/dk karıştırma hızı, 75°C sıcaklık, uygulanan voltaj 3V ve 2 saat süre)	73
Şekil 6.11. Anodik oksidasyon ile liç çalışmalarında liç süresinin Cu çözünme verimine etkisi. (3 M H ₂ SO ₄ çözeltisi, 30 sıvı/katı oranı, 300 devir/dk karıştırma hızı, 75°C sıcaklık, 3 cm elektrotlar arası mesafe uygulanan voltaj 3V)	74

Şekil 6.12. Anodik oksidasyon ile liç çalışmalarında sıvı/katı oranının Cu çözüme verimine etkisi. (3 M H₂SO₄ çözeltisi, 300 devir/dk karıştırma hızı, 75°C sıcaklık, 3 cm elektrotlar arası mesafe, uygulanan voltaj 3V ve 180 dk liç süresi) 75

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Bakır elementinin genel özellikleri	5
Tablo 2.2. Bakır elementinin fiziksel özellikleri	5
Tablo 2.3. Bakır atomunun diğer spesifik özellikleri	5
Tablo 2.4. Başlıca bakır mineralleri ve özellikleri	7
Tablo 2.5. Dünya bakır üretim ve rezervleri	9
Tablo 2.6. Türkiye bakır rezervleri	11
Tablo 2.7. Bakır tüketiminin sektörel dağılımı	12
Tablo 3.1. Çeşitli ortamlarda bazı bakır minerallerinin çözünmesinde gözlenen liç kinetikleri	39
Tablo 3.2. Liç işleminin uygulama alanları	40
Tablo 6.1. Bakır cevheri kimyasal analiz sonuçları	60
Tablo 6.2. 3 M sülfürik asit çözeltisinde, 25 °C sıcaklıkta, 30 sıvı/katı oranı, 300 devir/dk karıştırma hızı ve 2 saat liç süresi ile farklı koşullarda yapılan direkt liç çalışmalarının bakır verimine etkisi	64
Tablo 6.3. Direkt liç çalışmalarında sıcaklığın Cu çözünme verimine etkisi (3 M H ₂ SO ₄ çözeltisi, 30 sıvı/katı oranı, 300 devir/dk karıştırma hızı ve 2 saat süre)	66
Tablo 6.4. Anodik oksidasyon ile liç çalışmalarında uygulanan voltajın Cu çözünme verimine etkisi. (3 M H ₂ SO ₄ çözeltisi, 30 sıvı/katı oranı, 300 devir/dk karıştırma hızı, 25°C sıcaklık, 3 cm elektrotlar arası mesafe ve 2 saat süre)	68
Tablo 6.5. Anodik oksidasyon ile liç çalışmalarında sıcaklığın Cu çözünme verimine etkisi. (3 M H ₂ SO ₄ çözeltisi, 30 sıvı/katı oranı, 300 devir/dk karıştırma hızı, 3 cm elektrotlar arası mesafe, uygulanan voltaj 3V ve 2 saat süre)	70

Tablo 6.6. Anodik oksidasyon ile liç çalışmalarında H ₂ SO ₄ derişiminin Cu çözüme verimine etkisi. (30 sıvı/katı oranı, 300 devir/dk karıştırma hızı, 75 °C sıcaklık, 3 cm elektrotlar arası mesafe, uygulanan voltaj 3 V ve 2 saat)	71
Tablo 6.7. Anodik oksidasyon ile liç çalışmalarında elektrotlar arası mesafenin Cu çözüme verimine etkisi. (3 M H ₂ SO ₄ çözeltisi, 30 sıvı/katı oranı, 300 devir/dk karıştırma hızı, 75 °C sıcaklık, uygulanan voltaj 3V ve 2 saat süre).....	72
Tablo 6.8. Anodik oksidasyon ile liç çalışmalarında liç süresinin Cu çözüme verimine etkisi. (3 M H ₂ SO ₄ çözeltisi, 30 sıvı/katı oranı, 300 devir/dk karıştırma hızı, 75°C sıcaklık, 3 cm elektrot arası mesafe ve voltaj 3V)	74
Tablo 6.9. Anodik oksidasyon ile liç çalışmalarında sıvı/katı oranının Cu çözüme verimine etkisi. (3 M H ₂ SO ₄ çözeltisi, 300 devir/dk karıştırma hızı, 75°C sıcaklık, 3 cm elektrot arası mesafe, uygulanan voltaj 3 V ve 180 dk liç süresi)	75

ÖZET

Anahtar kelimeler: Konsantre bakır cevheri, mekanik aktivasyon, anodik oksidasyon, liç, hidro-elektrometalurjik proses

Sülfürlü cevherlerden bakır kazanımı daha çok pirometalurjik yöntemlerle gerçekleştirilmektedir. Ancak daha yüksek enerji verimlilikleri, daha az yatırım maliyeti gerektirmesi, daha çevreci oluşu ve bakır dışında diğer elementlerin de daha kolay kazanılabilme potansiyeli gibi sebeplerden dolayı dünyada hidrometalurjik bakır kazanımı son yıllarda daha da önem kazanmıştır.

Bu çalışmada Karadeniz Rize bölgesi kompleks bakır sülfür cevherlerinin anodik oksidasyon yöntemi ile liç prosesi incelenmiştir. Konsantre bakır cevheri optimum koşullarda gezegensel değirmende mekanik olarak aktive edilmiştir ve daha sonra aktive edilmemiş ve aktive edilmiş numuneler H_2SO_4 çözeltisinde farklı koşullarda anodik olarak liç edilmiştir. Ayrıca anodik oksidasyon liçi prosesinde çözücü konsantrasyonu, sıcaklık, liç süresi, katı/sıvı oranı, uygulanan voltaj ve anot-katot arası mesafenin etkileri çalışılmıştır. Daha sonra çözeltiler AAS ve titrimetrik proseslerle analiz edilmiştir ve bakır ekstraksiyon verimliliği farklı liç koşullarında hesaplanmıştır.

LEACHING OF RİZE REGION COMPLEX COPPER SULFIDE ORES BY ANODIC OXIDATION PROCESS

SUMMARY

Keywords: Concentrated copper ore, mechanically activation, anodic oxidation, leaching, hydro-electrometallurgical process

Copper production from sulfide ores are mostly carried out with pyrometallurgical processes. However, for the reasons such as more energy efficiency, less investment cost, more friendly environmental process and extraction of other elements except copper in ore, hydrometallurgically copper extraction has gained importance in the world in recent years.

In this study, anodic oxidation leaching process of Rize region complex copper sulfide ores on Black Sea were investigated. Concentrated copper ore was mechanically activated in a planetary mill for optimum conditions and then non-activated and activated samples were leached in H₂SO₄ solution in different conditions. And also the effects of solution concentration, temperature, leach time, solid/liquid ratio, voltage, electrode spacing in anodic oxidation leaching process were studied. Afterwards, solutions was analyzed with AAS and titrimetric processes and the copper extraction efficiency was calculated in different leach conditions.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Bakır, insanlık tarihinde çıkarılan ve işlenen ilk minerallerden birisidir. Binlerce yıl öncesine dayanan (Neolitik Çağ – yaklaşık 10.000 yıl önce) bakır madenciliği günümüze kadar süregelmiş ve önemi hiçbir zaman azalmamış, tam tersine kendine yeni ve vazgeçilemez kullanım alanları bulmuştur. Tarihi dönemlerde kolay bulunabilmesi ve işlenebilmesi nedeniyle silah, çeşitli araç-gereç yapımı, sanat eserleri ve süslemecilikte yaygın olarak kullanılmıştır [1].

Günümüzde demir ve alüminyumun ardından en fazla tüketilen üçüncü metal bakırdır. Bakır, elektrik ve ısı iletkenliği son derece yüksek olduğu için endüstride pek çok uygulama alanı bulmaktadır. Bakırın yaygın kullanım alanlarından biri de diğer metallerle yaptığı pirinç, bronz, vb. gibi alaşımlardır. Uluslararası Bakır Çalışma Grubu (ICSG) verilerine göre, dünya bakır üretiminin %30'u ekipman üretimi amacıyla, %30'u inşaat amacıyla, %15'i altyapı uygulamalarında, %13'ü ulaştırma alanında ve %12'si endüstriyel amaçlarla kullanılmaktadır [2]. Dünya bakır rezervlerinin gün geçtikçe azalması, öte yandan bakıra olan ihtiyacın artış göstermesi, bakır üzerine yapılan araştırmaların önemini arttırmaktadır. Artan taleple birlikte bakır cevherlerinin tenörü gün geçtikçe azalmakta ve nitelikleri de çeşitlilik göstermektedir. Teknolojinin de gelişimi ile birlikte yeni bakır üretim yöntemleri geliştirilmektedir [3].

Doğada bulunan bakır elementi metalik halde, sülfürlü ve oksitli minareleri halinde bulunabilmektedir. Metalik halde bulunuşuna çok az rastlanırken daha çok sülfürlü minareleri halinde bulunmaktadır. Oluşum bakımından Japonya'daki (Kuroko tipi) yataklara benzerlik gösteren Çayeli yatağında iki ana tip masif sülfürlü cevher bulunduğu bilinmektedir. Bunlardan ilki (sarı cevher), ikincisi ise (siyah cevher) olarak adlandırılmaktadır. Sarı cevher genel olarak pirit (FeS_2), kalkopirit (CuFeS_2) ve az miktarda sfalerit (Zn(Fe)S) içermektedir. Kompleks sülfürlü cevherler için genel

olarak siyah cevher terimi kullanılmakta olup, esas olarak sfalerit, kalkopirit ve piritle birlikte tetrahedrit (Cu, Fe, Zn,-Ag)₁₂Sb₄S₁₃, tennantit (Cu, Fe, Zn, Ag)₁₂As₄S₁₃, bornit (Cu₅FeS₄), kovellin (CuS) ve galen (PbS) içermektedir. Her iki cevher tipinde var olan gang mineralleri ise kuvars (SiO₂), barit (BaSO₄), kalsit (CaCO₃) ile bazı karbonatlar ve kil mineralleridir.

Cevherlerinden bakır üretimi yapılırken pirometalurjik, hidrometalurjik, biyometalurjik ve elektrometalurjik yöntemler kullanılmaktadır. Pirometalurjik yöntemler uzun yıllardan beri kullanılırken son yıllarda yerini hidrometalurjik yöntemlere bırakmaktadır. Bunun sebepleri; çevreye olan etkileri, işletme maliyetleri, bakır dışında diğer bileşenlerin de kazanılmak istenmesi ve cevherlerin zenginleştirilmesinin gerekliliği olarak sıralanabilir. Liç yöntemlerinin önem kazanması sonucu liç yöntemi ile bakır cevherinden bakır üretimi üzerine yapılan çalışmalarda son yıllarda artış gözlenmektedir [4].

Bu çalışmada Karadeniz Rize bölgesi kompleks bakır sülfür cevherinin anodik oksidasyon prosesi ile bakır kazanımına çözelti konsantrasyonu, sıcaklık, liç süresi, sıvı/katı oranı, uygulanan voltaj ve anot-katot arası mesafenin liç işlemine olan etkileri incelenmiştir. Uygulanan yöntem ve parametrelerin etkileri ile optimum liç koşulları belirlenerek bu tez kapsamında sunulmuştur.

BÖLÜM 2. BAKIR

2.1. Bakır

İnsanoğlunu taş devrinden kurtarılmasını sağlayan ve insanlık tarafından keşfedilen ilk metaller bakır ve altındır. Eski çağlardaki bilgi ve belgelere dayanarak bakır metali insanoğlu tarafından bulunan ilk metaldir. Diğer bir deyişle, bakırın kullanımını tarihte taş devrinden maden devrine (Bronz Çağı) geçişi sağlamıştır. Eski çağlarda doğada saf olarak bulunan bakır ilk olarak çekiç ile şekil verilerek kullanılmıştır [5].

Yerkabuğunda 55 ppm (%0,0055) oranında bulunan bakır konsantrasyonu, nadir olarak bilinen nikel, seryum, vanadyum ve stronsiyum gibi elementlerden daha düşüktür. Ancak tabiatta maden yatağı oluşturma potansiyeli, kendisinden çok daha yaygın olan bu elementlerden daha yüksektir [4].

Bakır, dünyada en çok kullanılan metallerden biri olmuş ve önem bakımından demir ve alüminyumdan sonra üçüncü sırada yer almaktadır. Elektrik ve ısı iletkenliğinin çok iyi olması, aşınma ve korozyona karşı dayanıklılığı, soğuk ve sıcak olarak işlenebilme kolaylığı, parlak ve güzel rengi ve birçok metalle kolay alaşım yapabilmesi nedeniyle kullanım alanı çok geniştir. Özellikle elektrik ve tesisat kabloları, otomotiv sektörü, beyaz eşya sektörü ve elektronik sektöründe geniş bir kullanım alanına sahiptir [3].

2.2. Bakırın Özellikleri

Bakır metaline dair en eski bulgular, günümüzden 9000-10000 yıl öncesine (M.Ö. 8000-7000) aittir ve Anadolu'nun güneyinde Konya yakınlarındaki Çatalhöyük'te bulunmuştur. Tarihte bugüne kadar insanlığın en yaygın kullandığı metallerin biridir.

Tarihi çağlardaki her türlü gelişim metallerin ve özellikle de bakırın kullanımı ile gerçekleşmiştir.

Başlangıçta bakır, doğada saf olarak bulunup çekiç ile şekil verilerek çeşitli ziynet ve günlük yaşam eşyaları yapımında kullanılmıştır. Saf bakır metali nispeten yumuşak olduğundan ve özellikle de silah yapımında uygun olmaması sebebi ile insanoğlunu bakır kullanımı için başka yöntemlere sevk etmiştir. Bakır çağında Anadolu'da yaşayan insanlar bakır metalinin sertliğini çekiç ile döverek (soğuk işlem), iki katına çıkarabilir olmasını keşfetmiştir (M.Ö. 7000). İlk kez bakır çömlekçi fırınlarında eritilerek farklı şekiller ve amaçlarla kullanılmıştır. Daha sonra, bakır ve kalay cevherleri birlikte ergitilerek tarihteki ilk alaşım, bronz (tunç) meydana gelmiştir [5].

Bakır, periyodik cetvelde 1B geçiş elementleri grubunda yer almaktadır. Ayrıca birkaç geçiş elementinin de bulunduğu gruba ismini vermektedir. Bakır grubu metaller; bakır, gümüş ve altındır. Bakırın kendine has doğal bir rengi vardır. Çözeltilerden çökelen bakır tozu kahverengi, mavi ve parlak kırmızı; film derecesine inceltilmiş bakır yeşilimsi, bronzlar alaşımı altın sarısı veya su yeşili renğinde ve bakır buharları ise yeşil renktedir. Metalik bakırın özellikleri safiyeti ve kaynağı ile değişiklik gösterir. Örneğin, yüksek safiyetteki bakırın çok sünek olması, kolay işlenebilmesini sağlarken kristal kafes yapısındaki kusurlar elektrik ve ısı iletkenliğini doğrudan etkiler [3]. Bakırın sertliği ve mukavemeti, soğuk işlem ve katı çözelti oluşturan emprüteler ile artış gösterir. Bu bağlamda, sertlik arttıkça paralel olarak bakırın iletimi de düşer. Bakır, saf su ve kuru havadan etkilenmez. Oksitlendiğinde siyahımtırak bakır(2) oksit tabakası ile kaplanır. Hava geçirmeyen bu tabaka metali korur ve aşınmasını önler. Bakır kimyasal olarak pek aktif değildir. Kükürt ve kükürt bileşimlere karşı dayanıklı değildir. Bazı asitlerde çözünerek kendi tuzlarını oluşturur. Çeşitli bileşiklerin yanında alaşımlar yapar [7].

2.2.1. Bakır elementinin genel özellikleri

Bakır elementinin genel özellikleri Tablo 2.1.'de verilmiştir.

Tablo 2.1. Bakır elementinin genel özellikleri [6].

Özellik	Data
Atom numarası	29
Element serisi	Geçiş metalleri
Grup, periyot, blok	11, 4, d
Görünüş	Metalik kahverengi
Atom ağırlığı	63,546 g/mol
Elektron dizilimi	Ar 3d ¹⁰ 4s ¹

2.2.2. Bakır elementinin fiziksel özellikleri

Bakır elementinin fiziksel özellikleri Tablo 2.2.'de verilmiştir.

Tablo 2.2. Bakır elementinin fiziksel özellikleri [6].

Özellik	Data
Yoğunluk	8,96 g/cm ³
Sıvı haldeki yoğunluğu	8,02 g/cm ³
Ergime noktası	1084,62 °C
Kaynama noktası	2562 °C
Ergime ısısı	13,26 kJ/mol
Isı kapasitesi	24.440 J/(mol·K)

2.2.3. Bakır elementinin diğer spesifik özellikleri

Bakır atomunun diğer spesifik özellikleri Tablo 2.3.'de verilmiştir.

Tablo 2.3. Bakır atomunun diğer spesifik özellikleri [6].

Özellik	Data
Elektrik direnci	16,78 nΩ.m (20°C'de)
Isıl iletkenlik	401 W/(m.K)
Isıl genleşme	16,5 μm/(m.K) (25°C'de)
Ses hızı	3810 m/s (20°C'de)
Mohs sertliği	3,0
Vickers sertliği	369 MPa
Brinel sertliği	874 MPa

2.3. Bakır Cevherleri ve Mineralleri

2.3.1. Bakır cevherleri

Yer kabuğunda ortalama %0,01 mertebesinde bakır bulunur, en çok bulunan elementler sıralamasında bakır 25 inci sırada yer almaktadır. Magma tabakasından yukarıya, yerkabuğuna doğru sıvı sızması sonucu ağır metal sülfürleri ayrışır, en çok rastlanan kalkopirit minerali de, $CuFeS_2$ (%34,6 Cu), primer olarak bu şekilde oluşmuştur. Kızgın doğal buharların ya da sülfürlü mineraller üzerine sızan doğal sülfat çözeltilerinin kimyasal etkisi ile oksitlenme ve redüklenme sonucu sekonder olarak oksitli bakır mineralleri ve metalik bakır (nabit bakır) oluşur. Bu nedenle birçok maden yatağında üstteki oksitli bakır mineralleri alınarak derine inildikçe sülfürlü cevherlere ulaşılır [8].

Sülfürlü bakır cevherleri, yeryüzünde en çok rastlanılan bakır cevherleridir. Sülfürlü bakır cevherleri, yüksek tenöre sahip ise doğrudan ergitilebilir. Eğer orta ya da düşük tenörlü ise öncelikle zenginleştirilmeleri gerekir. Oksitli bakır cevherleri ise hem pirometalurjik hem de hidrometalurjik olarak üretilmeye müsait fakat düşük tenörlü ise sadece hidrometalurjik yöntemler tercih edilmektedir.

Gün geçtikçe artan taleple paralel olarak düşüş gösteren bakır cevherlerin tenörleri, teknolojinin gelişmesi ile kolaylıkla değerlendirilebilmektedir. 1850'li yıllarda ortalama bakır cevherlerinin tenörü %20 iken, 1920'li yıllarda %1,5 ve günümüzde %0,3'lere kadar düşmüştür [3].

2.3.2. Bakır mineralleri

Günümüzde bilinen bakır cevherlerinin yaklaşık %85'i sülfürlü, %15'i oksitli minerallerdir. 200 civarında mineralin bakır ihtiva ettiği, bunlardan 30-40 kadarının doğada daha yaygın bulunduğu bilinmektedir. En önemli ve yaygın olan bakır mineralleri Tablo 2.4.'de verilmiştir [8].

Tablo 2.4. Başlıca bakır mineralleri ve özellikleri [9].

Formül	Kristal Sistemi	Renk	Yoğunluk Sertlik	Habitüs	Tanım Özellikleri	Bileşim (%Cu)	Diğer Özellikleri
Kalkopirit CuFeS ₂	Tetragonal	Tunç sarısı Yeşilimsi siyah	4.2 3.5-4	Yarıлма gösterir. Kırılma yüzeyi midye kabuğu şeklindedir.	Milleritten parlaklığıyla ayırt edilir HNO ₃ 'te çözünür.	%34.5	HNO ₃ 'te çözünür.
Kalkozin Cu ₂ S	Ortorombik	Kurşuni gri siyah	5.7 2.5-3	Yarılm konkoidal	Kömür üzerinde Cu incisi yapar.	%79.8	HNO ₃ 'te çözünür, yeşil renk verir.
Bornit Cu ₃ FeS ₄	Kübik	Kırmızı, kahverengi, siyah	5.8 3.0	Yarılm düzensiz, dilinim zayıf	Yumuşak mavi nüanslı	%55-69.3	Kömür üzerinde ergitilince magnetit kürecik yapar.
Kovelin CuS	Hekzegonal	Mavi, gri, siyah	4.6-4.4 1.5-2.0	Dilinim, parlak, esnek	Yumuşak sülfürlerle bulunur.	%66.49	İçinde bir miktar demir bulunur.
Kuprit Cu ₂ O	Kübik, Tetraedral	Kırmızı, Kahverengi	6.1 3.5-4.0		Kırılgan, saf olanı elmas Parlaklığındadır.	%88.8	Diğer kırmızı minerallerde kristal şekli ve çizgisi ile ayrılır.
Tenorit CuO	Monoklinik	Siyah ve kahverengi	6.0 3.0-4.0	Esnek levhalar halindedir. Metal parıltılıdır.	Cu değişimlerinde oluşur.	%79.8	Vezüv yanardağının süblümlenme ürünüdür.
Malahit Cu ₂ CO ₃ (OH) ₂	Monoklinik	Yeşil	3.9-4.3 3.5-4.0	(001) Parlak	Batroidal yapılı	%57.4	Cu mineralleri ile beraber bulunur.
Azurit Cu ₃ CO ₃ (OH) ₂	Monoklinik	Gökmavi	3.77 3.5-4.0	Cam parlaklığında saydam	Koyu gök rengi ile tanınır.	%55.2	Malakit ile aynı oluşumdadır
Krizokol CuSiO ₃ 2H ₂ O	Amorf	Mavi-Yeşil Beyaz- Yeşil	2.4 2.0-4.0	Cu mineralizasyonunda bulunur.		%36.0	Kırılma indisi 1.46 1.57 NH ₄ OH'da çözünür.

Tablo 2.4. (Devam)

Tetraedrit Cu ₁₂ Sb ₄ S ₁₃	Kübik	Gri- Siyah	2.4 2.0-4.0	Değişken dilinimi yok, kırılmandır.	Kırıklığıyla	%45.7 6	Parlaklığı, metalik bıçakla çizilirse toz haline gelir.
Enargit Cu ₃ AsS ₄	Ortorombik	Gri- Siyah	4.45 3.0	(110) Kırılman, düzensiz	Kırılman, dıştan siyah	%48	İyi gelişmiş dilinim ve parlaklıktır.
Dioplas 6CuSiO ₂ OH ₂	Romboedrik	Yeşil	3.3 5.0	Romboedrik kristaller	Zümrüt yeşili kristaller	%41	HNO ₃ 'te çözünür.
Kübanit CuFe ₂ S ₃	Romboedrik	Tunç	4.1 3.5	Metal parıltılı			Kalkopirit yataklarında bulunur.

2.4. Bakır Rezervleri

Dünyadaki bakır rezervlerinin yoğun olduğu en büyük cevher kuşağı Amerika'nın batısı boyunca Şili'den geçerek Peru, Meksika'dan sonra, Arizona, New Mexico, Nevada, Utah (ABD) ve Kanada'yı içine alan jeolojik bir zondur. Söz konusu bu kuşak üzerindeki rezervler Batı dünyası bakır üretiminin %50'sini temsil etmektedir. Porfiri tipi bakır rezervleri aynı zamanda Pasifik halkasının güney-batısı boyunca uzanan kuşak içinde bulunur ki bu kuşaktan geçtiği ülkeler Endonezya, Papua Yeni Gine ve Filipinlerdir. Aynı tip cevherler içeren diğer bir kuşak Avrupa'nın güney-doğusundan İran ve Pakistan'a uzanır. Afrika'daki en önemli rezervler sedimanter bakır kuşağı olarak kıtanın ortasında yer alır.

Ayrıca oldukça büyük boyutlardaki masif sülfürlü rezervler Kanada'nın doğusunda, Amerika'nın Kuzeyinde, İspanya'da, Namibya'da, Güney Afrika'da ve Avustralya'da yer alırlar. Magmatik tipi rezervler ise, Kanada'nın doğusunda Sudbury bölgesinde yoğunlaşmıştır.

Doğu Bloku ülkeleri arasında Eski Sovyetler Birliği ve Çin'de önemli derecede porfiri rezervler mevcut olup, Polonya'da sedimanter tipi rezervler mevcuttur [10].

2.4.1. Dünya bakır rezervleri

2014 yılı itibariyle dünyanın en büyük bakır rezervleri Şili'de bulunmakta (%29,9), onu sırasıyla Avustralya, Peru, Meksika ve ABD izlemekte ve bu beş ülke dünya bakır rezervlerinin yaklaşık %63,3'ünü barındırmaktadır [2].

Porfiri tipi bakır rezervleri Endonezya, Papua Yeni Gine ve Filipinleri içine alarak Avrupa'nın güney-doğusundan İran ve Pakistan'a uzanır. Doğu bloku ülkeleri arasında Eski Sovyetler Birliği ve Çin'de önemli derecede porfiri rezervler mevcuttur.

Masif sülfürlü rezervler, Kanada'nın doğusunda, Amerika'nın kuzeyi, İspanya, Namibya, Güney Afrika ve Avustralya'da yer alır. Magmatik tipi rezervler, Kanada'nın doğusunda Sudbury bölgesinde yoğunlaşmıştır. Sedimanter tipi rezervler ise Polonya ve Afrika kıtasının ortasında yer almaktadır [9].

2016 Ocak tarihinde yayınlanan US Geological Survey'in çalışmalarına göre dünya bakır cevher rezervlerinin bakır içeriği 720×10^6 ton olduğu rapor edilmiştir (Tablo 2.5.) [11].

Tablo 2.5. Dünya bakır üretim ve rezervleri [11].

Ülke	Bakır Üretimi	Bakır Üretimi	Rezervler
	2014	2015	
A.B.D.	1.360	1.250	33.000
Avustralya	970	960	88.000
Kanada	696	695	11.000
Şili	5.750	5.700	210.000
Çin	1.760	1.750	30.000
Kongo	1.030	990	20.000
Meksika	515	550	46.000
Peru	1.380	1.600	82.000
Rusya	742	740	30.000
Zambiya	708	600	20.000
Diğer Ülkeler	3.600	3.900	150.000
Dünya Toplamı	18.500	18.700	720.000

Maden üretimi açısından bakıldığında ise, dünyanın en büyük beş bakır madeni üreticisi sırasıyla Şili, Çin, Peru, ABD ve Kongo'dur. Şili, 2013'de yıllık 5,8 milyon tonluk maden üretimiyle, dünya bakır üretiminin yaklaşık %31'ini tek başına gerçekleştirmiştir. Rafine bakır üretiminde ise, ilk beş ülke sırasıyla Çin, Şili, Japonya, ABD ve Rusya olmuştur [2].

2.4.2. Türkiye bakır rezervleri

Türkiye'de başta MTA olmak üzere yerli ve yabancı sermayeli şirketler tarafından etüt edilen 650'ye yakın bakır mostrası bulunmaktadır. Genellikle magmatik kökenli olan cevherleşmeler jeolojik özelliklerle kayaç türlerine göre köken ve parajenez yönünden farklılıklar gösterirler. Bakır ve pirit cevherleri genellikle, ya bakır-pirit ya da Cu-Pb-Zn-Pirit zuhurlarıyla birlikte bulunmaktadır.

Bakır yataklarımız genetik olarak su şekilinde sınıflandırılabilir;

1. Porfiri bakır yatakları,
2. Masif sülfür yatakları,
3. Hidrotermal damarlar ve kontakmetasomatik yataklar.

Hidrotermal ve kontakmetasomatik yataklar sayıca en çok olup, rezerv yönünden büyük değildirlir. Porfiri tip yataklarda, rezerv ve tenör yönünden işletilebilir düzeyde değillerdir. Buna karşılık masif sülfür yatakları ülkemizin bakır madenciliği açısından önemlidir. Murgul, Çayeli-Madenköy, Lahanos, Ergani, Siirt-Madenköy, Cerattepe ve Küre ülkemizde bilinen en önemli masif sülfür bakır yataklarıdır [10]. Diğer yandan ülkemizde Kırklareli-Dereköy, Erzurum-İspir, Erzincan-Ilıç ve Trabzon bölgelerinde MTA tarafından tespit edilmiş 2 milyar ton civarında toplam rezerve sahip ortalama %0,2-0,3 Cu içeriğinde porfiri tipte yataklar mevcuttur. Bu yataklarda porfiri yatak olmaları nedeniyle önemli oranlarda molibden, altın, gümüş, gibi değerli ikincil elementler bakıra eşlik etmektedir [9].

Türkiye, bakır rezervleri açısından Karadeniz ve Güneydoğu Anadolu Bölgeleri olmak üzere iki önemli bölgeye sahiptir. Türkiye görünür bakır rezervi, 01.01.2000 tarihi

itibariyle Cu içeriği olarak 1.697.204 tondur. Ülkemizde bulunan önemli bakır yatakları ile ilgili ayrıntılı bilgi Tablo 2.6.'da verilmiştir [10].

Tablo 2.6. Türkiye bakır rezervleri [10].

İL	İLÇE	KÖY/MEVKİ	REZERV (Bin Ton)	Cu (%)	BAKIR (Ton)
Artvin	Murgul	Damar	2.503	1.24	31.137
Artvin	Murgul	Çakmakkaya	5.714	0.84	47.997
Artvin	Murgul	Akerşen	582	2.24	13.000
Artvin	Merkez	Cerattepe	3.900	5.20	202.800
Artvin	Merkez	Seyitler	2.465	1.41	34.752
Çanakkale		Arapuçuran	1.230	1.25	15.375
Elazığ	Ergani	Anayatak	600	1.71	12.000
Giresun	Espiye	Lahanos+Kızılkaya	2.402	2.40	57.528
Giresun	Tirebolu	Harköy	498	1.90	8.740
Kastamonu	Küre	Bakibaba+Aşıköy	12.339	2.05	252.950
Rize	Çayeli	Madenköy	10.900	4.61	502.490
Siirt	Şirvan	Madenköy	14.500	3.00	435.000
Sivas	Koyuluhisar	Kan	964	1.73	16.683
Trabzon	Of	Kotarakdere	963	1.31	12.600
Trabzon	Yomra	Kanköy	3.310	1.11	36.741
Toplam			62.870		1.697.204

Bugün, ülkemizde yıllık ortalama 60.000 ton bakır cevheri üretilmekte olup, dünya bakır üretimindeki payı sadece %0,43 düzeyindedir. Ülkemizde üretilen bakır konsantrelerinin yarısına yakın miktarı ülkemizin tek izabe tesisi olan Samsun izabe tesisinde işlenmektedir [3].

2.5. Bakırın Kullanım Alanları

Bakır, üstün fiziksel ve kimyasal özelliğinden dolayı endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Sektörlere göre bakır tüketiminin dağılımı Tablo 2.7.'de verilmiştir.

Tablo 2.7. Bakır tüketiminin sektörel dağılımı [10].

	Dünya	A.B.D.	Japonya	Almanya
	%	%	%	%
Elektrik ve Elektronik Sanayi	50	25	52	54
İnşaat Sanayi	17	39	15	14
Ulaşım Sanayi	11	11	11	11
Endüstriyel Ekipman	16	15	15	14
Diğerleri(Kimya, Kuyumculuk, Boya Sanayi ve Turistik Eşya vb.)	6	10	7	7

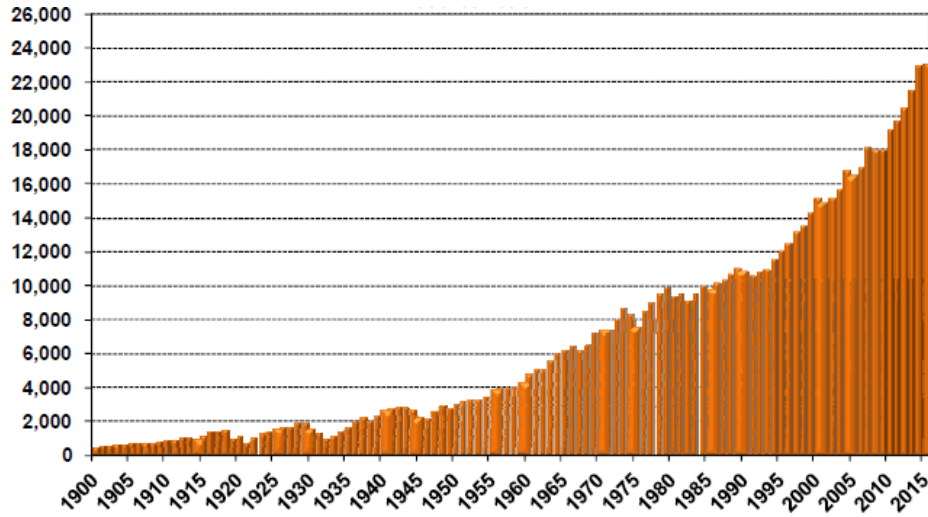
Bakır, modern teknolojilerde kullanılan en önemli metallere birisidir. Günümüzde altın ve gümüş en iyi elektriksel iletkenliğe sahip metaller olarak bilinmektedir. Fakat bakır, altın ve gümüşe göre daha düşük maliyetli iyi bir iletkenidir. Bu nedenle bakır, altın ve gümüşe iyi bir alternatif olmaktadır.

Günümüzde refah içinde yaşayan toplumların elektrik enerjisi ihtiyacının yüksek olduğu bir gerçektir. Elektrik enerjisi tüm ekonomik faaliyetlerin en önemli müşterek ana hammaddesidir. İşte burada bakır metalinin önemi ortaya çıkmaktadır. Elektriğin üretilmesinde (jeneratör, trafo, gibi) nakledilmesinde (enerji nakil hatları) ve kullanılmasında (elektrik motorları, elektrikli makineleri vb.) en iyi ekonomik iletken olan bakır vazgeçilmez stratejik bir metaldir. Evlerdeki aydınlatma gereçleri, radyo-TV cihazları, çamaşır-bulaşık makineleri, buzdolabı/mutfak robotları gibi yaşamın gerektirdiği tüm donanımlar bakır sayesinde insanlığın hizmetindedir. Uzun ömürlü çatı olarak bakır levha kullanımına da rastlanmaktadır.

Bakırın takriben %80'inin elektrik-elektronik sektöründe, kalan %20'sinin ise makine, mobilya, inşaat ve makine sektörlerinde kullanıldığı söylenebilir. Mikron ya da mikron altı ölçekteki partiküllerden ibaret bakır tozları ise, çok tabakalı seramik kapasitörlerde (MLCC) tabakalar arasında kullanılan iletken elektrot materyali olarak kullanılmaya

başlanmıştır. Nano ölçekteki bakır partikülleri ise termal iletkenlikte, yağlamada, nano akışkanlarda ve katalizlemede potansiyel uygulamalara sahiptir.

Bakırın ısı iletkenliği, diğer metaller ile karşılaştırıldığında gümüşten sonra en iyi ısı iletken metal olduğu göze çarpmaktadır (Oda sıcaklığındaki ısı iletim katsayıları; $Ag=429$, $Cu=401$, $Au=317$, $Al=237$ $W/m^{\circ}C$). Altın ve gümüşten ucuz olan bakırın yüksek ısı iletkenliği ile özellikle gelecekte güneş enerjisi ile çalışan sistemlerde büyük önem kazanması beklenmektedir [4]. 1900-2015 yılları arasında dünya rafine bakır kullanımını Şekil 2.1.'de verilmiştir.



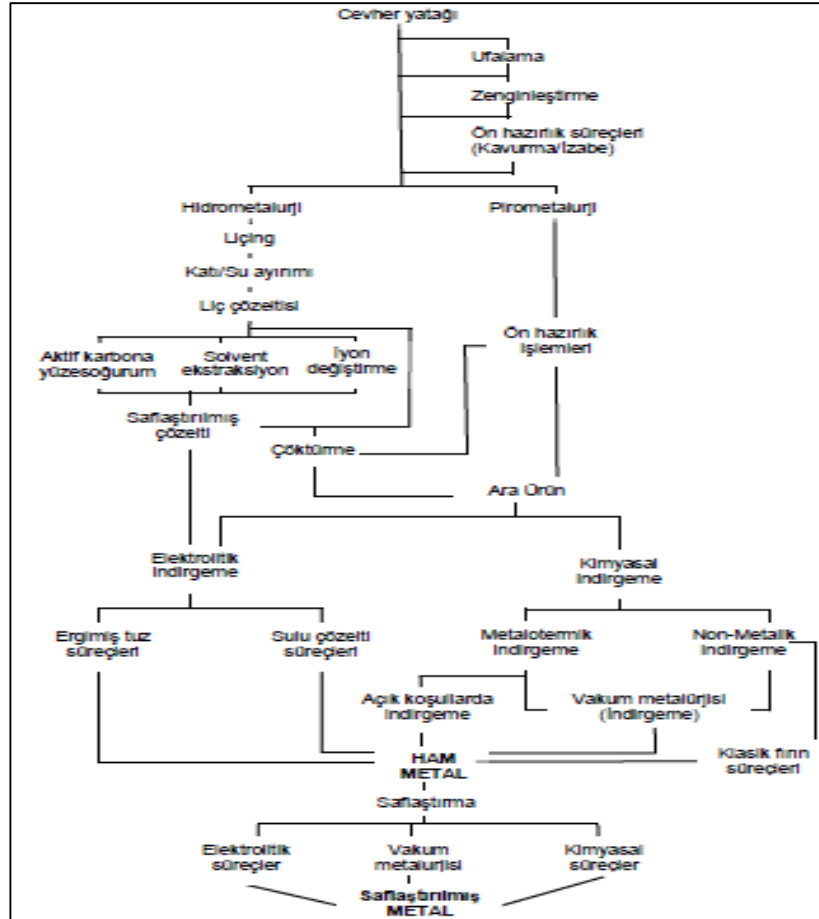
Şekil 2.1. Dünya rafine bakır kullanımı [12].

1900 yılından günümüze dünyadaki rafine bakır kullanımı, 500 bin tondan 23 milyon tona çıkmıştır ve bu süre içerisinde %3,4'lük yıllık bileşik büyüme oranı ile büyümüştür [12].

2.6. Bakır Üretim Yöntemleri

Bakır üretim metotları, hammadde olarak kullanılan cevherin özelliklerine bağlı olarak değişiklik gösterir. Genellikle sülfürlü bakır cevherleri için pirometalurjik yöntemler kullanılırken, oksitli bakır cevherleri için ise hidrometalurjik yöntemler kullanılır. Bazen bu iki yöntemi kapsayan bileşik yöntemler de uygulanabilir.

Doğada bulunan bakır cevherleri esasen bakır minerallerinin yanı sıra gang minerallerini de içerirler. Bu cevherlerin pirometalurjik veya hidrometalurjik yöntemlerle işlenebilmeleri için yapılacak ilk iş cevher hazırlama ve zenginleştirme teknikleriyle gang minerallerini uzaklaştırıp, cevherin tenörünü yükseltmektir [3]. Şekil 2.2. metal üretimi için genel bir akım şemasını göstermektedir.

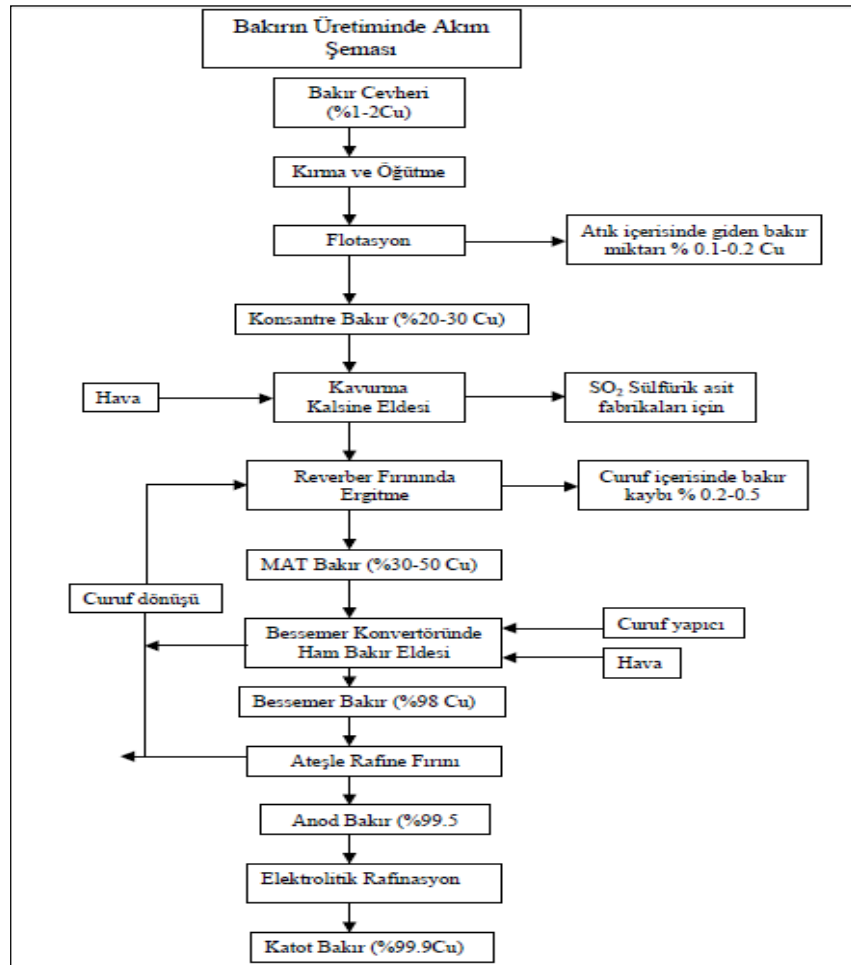


Şekil 2.2. Metal üretimi için genel bir akım şeması [14]

2.6.1. Pirometalurjik üretim yöntemi

Pirometalurjik yöntemlerle üretimde temel olan, cevheri fırında cüruf yapıcılarla birlikte ergitip, önce bakırca zengin bir mat fazı üretilip cürufu dışarı almak, sonra bu mat fazından bakırı havanın oksijeni ile yükseltgeyerek %98-%99 saflıkta blister bakır üretmektir. Günümüzde bakır üretiminin çoğunluğu pirometalurjik yöntemlerle yapılmaktadır. Ergitme işlemlerine geçmeden önce, cevher veya konsantre ya önce

fazla kükürdünün atılması için kavrulmakta yada sinterlenmektedir. Kavrulan malzeme ile birlikte flotasyon konsantresi, reverber fırınında ergitilmektedir. Ergitme işlemi sırasında bakır mat fazında toplanmaktadır. Reverberden ergimiş olarak gelen mat, konverterlerde yükseltgeyici bir işlemle blister bakır haline dönüştürülmekte, blister bakır ise önce ateşte arıtma ve daha sonra elektrolitik saflaştırma işlemlerine tabi tutularak rafine bakır elde edilmektedir [13]. Metalik bakırın üretimi Şekil 2.3.'de verilmiştir.



Şekil 2.3. Metalik bakırın üretim şeması [15].

Cevherler, konsantreler, ara ürünler, yakıtlar, katkı maddeleri ve havanın oksijeni pirometalurji işlemlerinin hammaddesini teşkil etmektedir. Pirometalurjinin ürünleri ise mat, metaller, alaşımlar vb. malzemelerdir.

Pirometalurji içinde yer alan uygulamalar;

1. kurutma
2. kalsinasyon
3. kavurma
4. sinter yapma
5. ergitme
6. destilasyon
7. konvertisaj
8. ateşle tasfiye
9. döküm vb. uygulamalar şeklinde sıralanabilir [15].

2.6.2. Hidrometalurjik üretim yöntemi

Dünya bakır üretiminin yaklaşık %15-20'si hidrometalurjik yöntemlerle gerçekleştirilmektedir. Pirometalurjik yöntemler çevreye yayılan SO₂ gazlarından, cevherin belli bir konsantrasyona kadar zenginleştirilmesi gereksiniminden, bakırla beraber bulunan diğer metallerin kazanılmasında büyük kayıplar olmasından ve işletme maliyetlerinin yüksek olmasından dolayı yerini hidrometalurjik yöntemlere bırakmaya başlamıştır. Bu yöntemlerde temel prensip cevher içindeki kıymetli elementi, olabildiğince seçici olan, bir reaktif ile çözündürerek çözeltiye almaktır [4].

Önceleri bakır üretiminin çok az bir kısmı hidrometalurjik yöntemlerle yapılıyordu, sonraları çeşitli nedenlerden ötürü hidrometalurjik yöntemler daha sık kullanılır oldular. Gittikçe düşen cevher tenörleriyle birlikte cevherlerin muhteva ettiği gang minerallerinin artması pirometalurjik proseslerdeki kullanılan enerji miktarını çok yükseltmiştir. Hidrometalurjik yöntemlerde gerekli olan bazı kimyasalların çok ucuz olması ve tesisin cevherin çıktığı yere kolayca kurulabilir olması da hidrometalurjiye olan ilginin artmasını sebep olmuşlardır [16].

Hidrometalurjik yöntemlerde maden yatağından çıkartılan cevher, kırma ve öğütme işleminden sonra uygun liç çözeltisiyle çözündürme yapılarak elde edilen çözeltiden metalik bakır üretilmektedir. Bakır cevherlerinin liçinde sülfürik asit, amonyak,

amonyum tuzları, klorür-sülfat çözeltileri, nitrat çözeltileri ve mikroorganizma bulunan çözeltiler kullanılabilir. Sülfürik asit oksitli bakır cevherlerinden bakır üretiminde en çok kullanılan liç çözeltileridir. Sülfürlü bakır cevherlerinin liçinde tek başına kullanılmaz. Beraberinde yükseltgen olarak $Fe_2(SO_4)_3$ veya O_2 vb. kullanılmaktadır. Diğer bir şekilde, sülfürlü bakır cevheri kalsine edildikten sonra sülfürik asit içerisinde çözündürülür. Amonyak ve amonyum tuzları oksitli bakır cevherleri ve nativ bakır cevherinin çözündürülmesinde, klorür çözeltileri ($FeCl_3$, $CuCl_2$) konsantre sülfürlü bakır cevherlerinin çözündürülmesinde ve klorür-sülfat çözeltileri bakır matının çözündürülmesinde liç çözeltileri olarak kullanılmaktadır. Oksitli bakır cevherlerinin ve sülfürlü bakır cevherlerinin hidrometalurjik yöntemle işlenmesinde farklılıklar vardır. Oksitli bakır cevherlerinin liç edilmesinde asidik veya kompleksleştirici çözeltiler kullanılırken, sülfürlü bakır cevherleri yükseltgen maddelerin bulunduğu liç çözeltilerinde veya yükseltgendikten sonra asidik veya kompleksleştirici maddelerin olduğu çözeltilerde liç edilmektedir. Sülfürlü cevherler oksitli cevherlere göre çözünmeye karşı daha dirençlidir [4].

Avantajlı taraflarının yanında hidrometalurjik bakır üretim yöntemlerinin dezavantajları da bulunmaktadır. Kimyasal madde sarfiyatı fazla olduğundan kimyasal maddelerin rejenerasyonunu sağlamak ve tekrar kullanılması ekonomik açıdan zorunludur. Kimyasalları rejenere etmek çok büyük önem atfeder. Birçok cevherin doğrudan doğruya çözülmeye uygun olmaması da ön hazırlık işlemlerini zorunlu kılar. Bu zorunluluk da maliyeti yukarıya çekmektedir [3].

2.6.3. Biyometalurjik üretim yöntemi

Ağır metallerin asitleştirilerek çözünmesi esasına dayanan biyoliç prosesi, metallerin kirli toprak ve sediment ortamından gideriminde kullanılan önemli metotlardan biridir. Günümüzde biyoliç prosesleri zor çözünen metal sülfürleri (MeS), çözünebilen metal sülfatlara ($MeSO_4$) dönüştüren Thibacilli türlerinin aktivitesiyle gerçekleştirilmektedir. Yeni, çevreci, basit, ekonomik ve etkili olması nedeniyle son yıllarda pek çok çalışmaya konu olan biyoliç prosesi basitçe, bakteriyel aktivitenin sonucu olarak ağır metallerin çözünmesi olarak tanımlanabilir [17].

Biyoliç işleminde iki önemli mekanizma vardır. Bunlardan birincisinde demir iyonlarının mikroorganizma ile yükseltgenmesi ve yükseltgenen demir iyonlarının diğer metal veya bileşenleri yükseltgemesidir. Buna dolaylı mekanizma veya dolaylı liç adı da verilebilmektedir. İkinci mekanizmada mineral direk olarak mikroorganizma ile etkileşimde bulunmaktadır. Bu da direk mekanizma veya direk liç olarak tanımlanmaktadır [4].

2.6.4. Elektrometalurjik üretim yöntemi

Cevher veya metal ihtiva eden her çeşit ham madde içindeki metalleri elektrik enerjisinden faydalanarak üretmeye elektrometalurji denir. Gerçekte elektrometalurji elektro-kimyanın bir kısmını teşkil etmektedir. Elektrometalurjide elektro-kimya metotlarının metallere tatbiki söz konusudur [15].

Bakır cevherlerinden bakır üretiminde elektrometalurjik yöntemler iki farklı amaçla kullanılmaktadır. Birincisi cevher çözündürme ve katot bakır üretimi, diğeri ise üretilmiş saf olmayan bakırın elektrolitik yolla saflaştırılmasıdır. Cevher çözündürme amaçlı elektrometalurjik yöntem anodik çözündürme adını almaktadır. Diğeri ise elektrolitik saflaştırma olarak bilinir [4].

BÖLÜM 3. BAKIR HİDROMETALURJİSİ

Hidrometalurji genel olarak sulu ortamlarda yapılan metal ya da metal bileşikleri kazanım süreçlerinin tamamı şeklinde açıklanabilir. Bir süreç olarak hidrometalurji üç önemli aşamadan oluşur.

1. İstenen metali çözeltiliye almak üzere doğrudan cevherin veya zenginleştirilmiş cevherin ya da diğer metalurjik süreçlerin ürün ya da artıklarının liç edilmesi. Bu işlem ile elde edilecek element çoğunlukla çözeltiliye alınmakla birlikte, bazı ender durumlarda çözünmez bir artık olarak da bırakılabilmektedir.
2. Çözeltinin arıtılması.
3. Çözeltiliye alınmış metali çözeltiden kazanmak [14].

3.1. Liç İşlemi

Hidrometalurjik yöntemlerle bakır üretiminin cevher hazırlama işlemlerinden sonraki ilk proses liç metodudur. Bu işlem bir cevher, konsantre veya cürufun değerli metal içeriğini çözeltiliye almak veya tam tersi olarak katıda bırakmak amacı ile uygun bir reaktifle reaksiyona sokulmasını gerektirir. Ham maddeler içerisindeki minerallerin yapısında bulunan ve ekonomik değer taşıyan metaller bir çözücü sıvı ile seçimli olarak çözeltiliye alınır ve katının çözünmesi sağlanır [3].

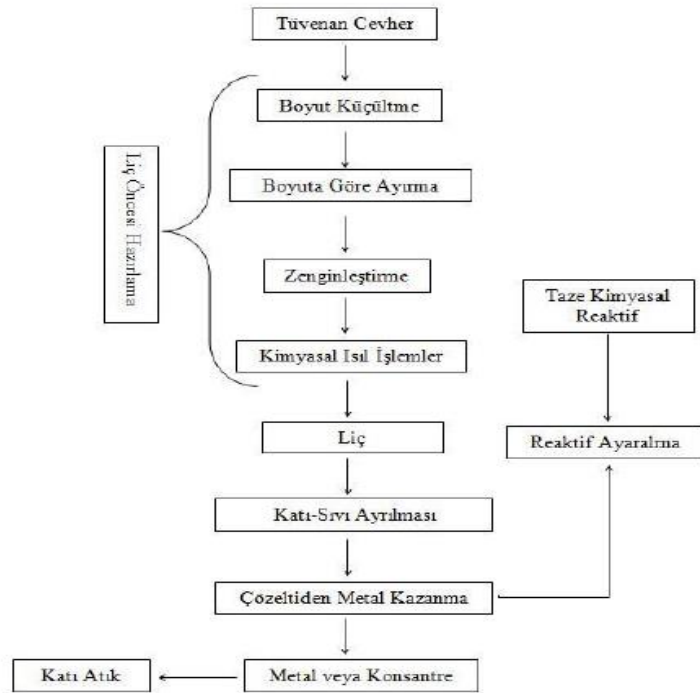
Liç işlemi; cevher hazırlama, liç, çözeltili temizleme, çöktürme ve çözeltiden kazanma olmak üzere dört ana başlık altında gerçekleştirilmektedir.

Cevher hazırlama: Kırma-öğütme, sınıflandırma ve bazı özel durumlarda zenginleştirme işlemiyle konsantre üretimine gereksinim duyulabilmektedir.

Liç: Uygun çözeltiler kullanılarak cevher ve/veya hammaddelerden metal veya bileşiklerin çözüldürülmesiyle çözeltiye iyonlar halinde alındığı işlemdir.

Çözelti temizleme: Liç işleminden sonra metalin kazanılabilmesi için, çöktürme işlemini etkileyen herhangi bir metal veya bileşik grubunun uzaklaştırılması işlemidir. Bu yöntemlerden solvent ekstraksiyonu, iyon değiştirme, hidroliz vb. sayılabilir.

Çöktürme ve çözeltiden kazanma: Temizlenmiş liç çözeltisinden kazanılması istenilen metallerin, çöktürme işlemiyle kazanılmasıdır. En çok kullanılan uygulamalar, elektroliz, sementasyon, H_2 basıncı altında çöktürmedir [4]. Şekil 3.1.'de liç işlemi genel akım şeması verilmiştir.



Şekil 3.1. Liç işlemi genel akım şeması [3].

3.2. Liç Yöntemleri

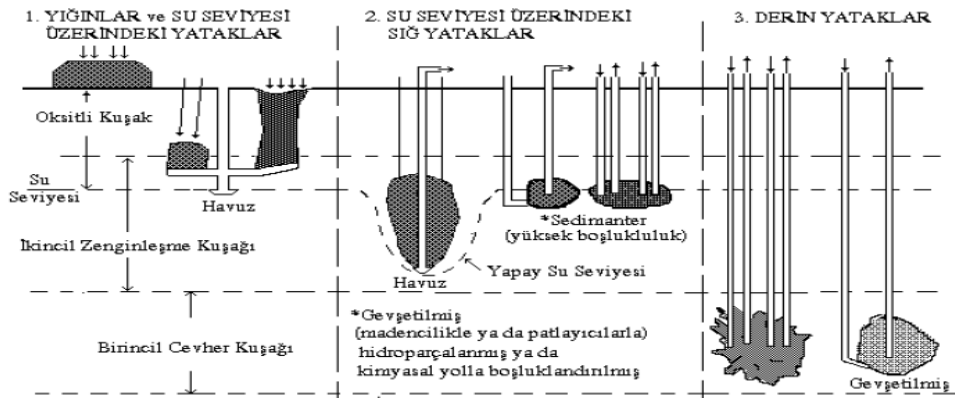
Cevher tenörü ve metalik değerleri için çözücü olarak kullanılan kimyasallar liç yönteminin belirlenmesinde belirleyici özelliktedir. Genel olarak, endüstride uygulanan yöntemler; yerinde liç, yığın liç, süzme liç, karıştırmalı liç, basınç liç ve bakteri liçidir [4, 14].

3.2.1. Yerde liç

Yerde liç (In-Situ Leaching), çözelti madenciliği (Solution Mining), ya da kimyasal madencilik (chemical mining), yeraltında belirli sınırlar içerisindeki yataklardaki, (kırılmış ya da kırılmamış, boşluk dolgusu, kazılmış malzeme ve geçirgen kuşaklardaki cevherler); düşük tenörlü yığınlardaki; cüruf birikintilerindeki ve atık barajlarındaki cevherlerden metallerin yerinde liç edilmesi olarak tanımlanmaktadır. Sayılan cevherler fazla miktardadır ve düşük tenörlü her türlü metal ve ametali içerirler.

Yerde madencilik işlemi, yerinde liç için cevherin hazırlanmasını, liç çözeltilerinin ve özellikle istenen metalce yüklü çözeltilerin kayaç kütlelerinden ve boşluklarından akışını, yerinde geçerli koşullar altında ucuz ve yeniden kazanılabilir liç etkenleriyle liçini, kullanılacak çözeltilerin ticari olarak üretilebilir olması ve/veya yeniden kazanılmasını ve metallerin ya da metal bileşiklerinin metal içeren çözeltilerden kazanılmasını kapsayan süreçlerden oluşur.

Maden yatağının başlıca fiziksel konumuna bağlı olarak temelde üç ayrı çözelti madenciliği yöntemi vardır. Bu üç yöntem yeraltı su seviyesine göre birbirinden ayrılmaktadır ve Şekil 3.2.'de verilmiştir [14].



Şekil 3.2. Yerde liç için geliştirilen yöntemler ve uygulama derinlikleri [14].

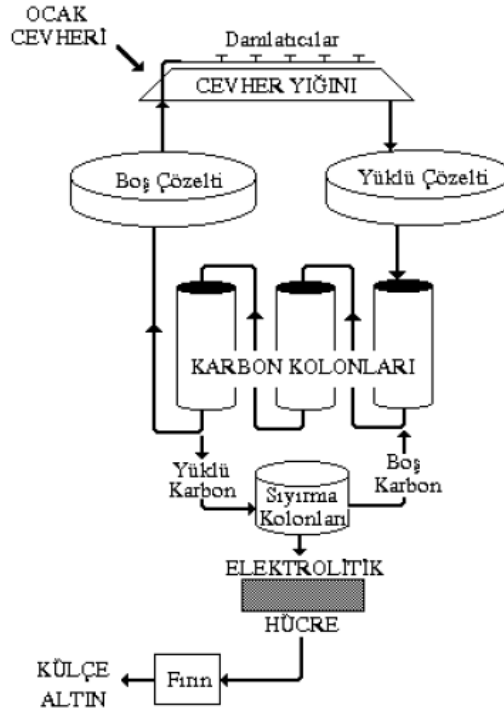
3.2.2. Yıgın liçi

Maden işletme sınırları içerisinde ya da çok yakında genellikle 15 cm altına kırılmış cevherleri geçirimsiz bir zemin üzerinde yıgın haline getirip; yıgın üzerinden liç çözeltilisinin beslenmesi ve yıgın tabanından yüklü çözeltilinin toplanması yoluyla yapılan liç işlemidir (Heap leaching). Yıgın yapılacak zemin uygun değilse killer ya da yapay jeomembranlar kullanılarak zemin geçirimsizleştirilir. Liç edilecek cevher, zemin üzerine kamyonlar ya da bantlı taşıyıcılarla düzgün ve homojen ara boşluğa sahip olacak şekilde yığılır. Yıgın hazırlandıktan sonra ve hazır olmadan hemen önce yıgın üzerine geleneksel tarımsal sulama yapıları yerleştirilir. Liç çözeltilisi bu şekilde yağmurlama ya da sızdırma yoluyla yıgın içerisine gönderilmiş olur [14]. Yıgın liçi yapan bir bakır tesisinin görünümü Şekil 3.3.'de verilmiştir.



Şekil 3.3. Bakır cevherine yıgın liçi yapan bir tesisin görünümü [3].

Tasarlanan liç süresi sonuna kadar yıgın tabanından alınan ve metallece yavaş yavaş yüklenmeye başlayan çözeltili yığına yeniden beslenir. Süre sonunda, yüklü çözeltili toplama havuzlarından alınarak metal kazanım süreçlerine beslenir. Şekil 3.4. bir yıgın liç işleminin genel düzenini göstermektedir.

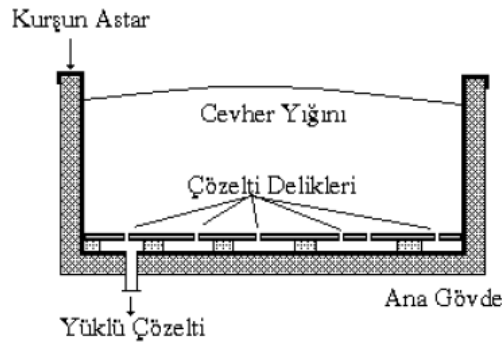


Şekil 3.4. Bir yığın liçi işleminin genel düzeni [14].

3.2.3. Süzme liçi

Bu liçi işlemi, tabanı geçirgen malzeme ile kaplanmış tanklar içinde yapılır. Bu tanklar şekil olarak prizmatik olup, genellikle betondan yapılmıştır. Tank içine yüklenecek olan cevherin bakır oranı %1-2 ve boyutu -1cm'ye kadar öğütülmüş olmalıdır. Büyük prizmatik teknelerde -1cm'ye kadar kırılmış cevherlere, liçi reaktifinin ilavesi ile liçi işlemi gerçekleştirilir (Percolation Leaching). Prizmatik teknelerin boyutları cevherin tonu için değişik ebatlarda olabilir. Bu liçi işlemi seri halde birbirine bağlı 4 ila 7 tanktan meydana gelir [18].

Tanklardaki malzemenin tane boyu dağılımı sürecin başarısını belirlemektedir. Eğer cevherde şlam varsa süreç işlememektedir. Yöntemin bir üstünlüğü az çözelti tüketimi, yüksek tenörlü ürün, doymuş çözelti ve filtre etme kolaylığıdır. Liçi işlemi bittiğinde tanklar elle boşaltılır ve yeni süreç başlar. Şekil 3.5.'de süzme liçi yapılan bir kazanın genel kesit görünümü verilmiştir [14].



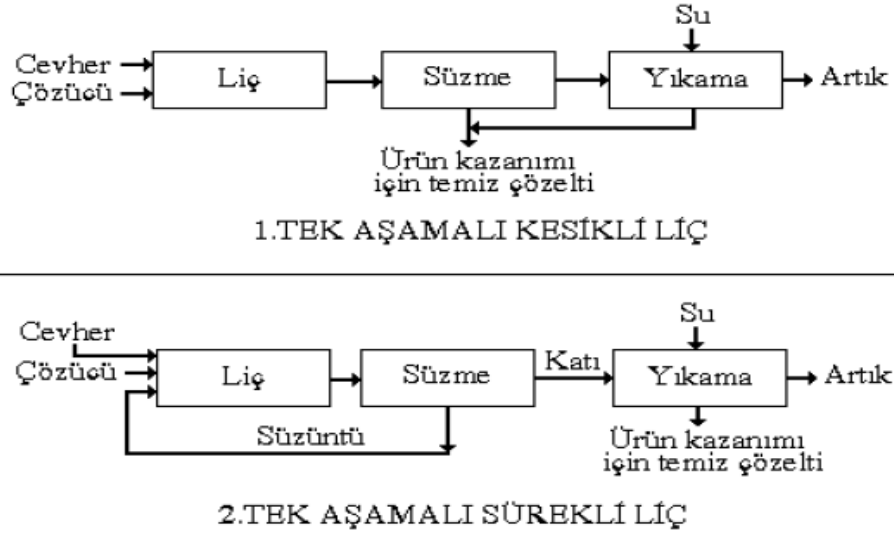
Şekil 3.5. Süzme liçi yapılan bir kazanın genel kesit görünümü [14].

3.2.4. Karıştırma liçi

Bu sistemde, besleme malzemesinin genellikle yaş öğütme yoluyla -0,5 mm tane büyüklüğüne indirilmesini takiben uygun bir çözücü ile %40-70 katı içerecek şekilde hazırlanan karışımlar, yeterince çözünme sağlanana kadar karıştırma işlemine tabi tutulurlar. Karıştırma işlemi mekanik, pnömatik ve mekanikpnömatik olmak üzere başlıca üç şekilde gerçekleştirilir. Bu amaçla kullanılmakta olan en yaygın liç sistemleri; Denver ajitatörü, Pachuca tankı ve Dorr ajitatörüdür [18].

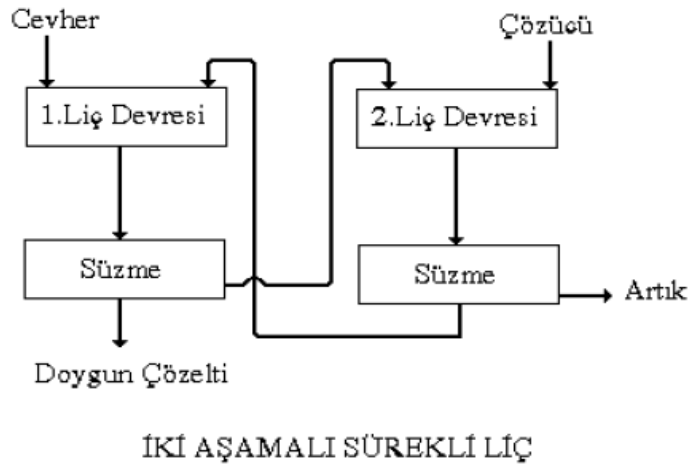
Liç işlemi; atmosfer basıncında, atmosfer basıncı altında ve atmosfer basıncının üzerindeki basınçlarda yapılabildiği gibi orta ve yüksek sıcaklık şartları altında da kesikli, paralel ve ters akım modellerinde de gerçekleştirilir. Kesikli liç işlemi, özellikle az miktarda katı maddenin işlendiği durumlarda uygulanır. Sürekli paralel akım modelinde; liç işlemi süresince katı maddedeki çözünebilen bileşen derişimi ve çözültideki çözücü derişimi azalacağından reaksiyon hızı giderek azalır. Zıt akım modelinde; birinci basamaktaki taze katı, ikinci basamaktan gelen çözelti ile kısmen çözündürülüp, sıvı ve katı ayrılır ve kısmen çözünmüş katı ikinci basamağa verilir. Sıvı, proseste taze katı ile karışıp, çözünme sonucunda prosesten çözünen maddece derişimi artmış çözelti olarak alınırken, prosesin diğer ucundan katı kısım atık olarak alınır. Zıt akımlı liç işleminin kapital maliyeti, her bir basamak arasında katı-sıvı ayırma sistemini gerektirdiğinden, paralel akımlı liç işleminden daha yüksektir [3].

Tek aşamalı yöntem çözücü tüketimi gibi ekonomik değeri yüksek bir üstünlüğe sahiptir. İyi ekstraksiyon için yüksek oranda çözücüye gereksinim gösteren cevherler için uygulanmaktadır. Şekil 3.6.'da tek aşamalı liç işleminde kesikli ya da sürekli çalışma biçimleri verilmiştir [14].



Şekil 3.6. Tek aşamalı liç işleminde kesikli ya da sürekli çalışma biçimleri [14].

İki aşamalı yöntemde kullanılmamış çözücü ve çözülmüş değerleri içeren ikinci aşamadan gelen liç çözeltili birinci devreye verilir. Bu yöntem kullanılmamış liç çözücüsü elde etme üstünlüğüne sahiptir ve Şekil 3.7.'de İki aşamalı liç işleminde sürekli çalışma verilmiştir [14].



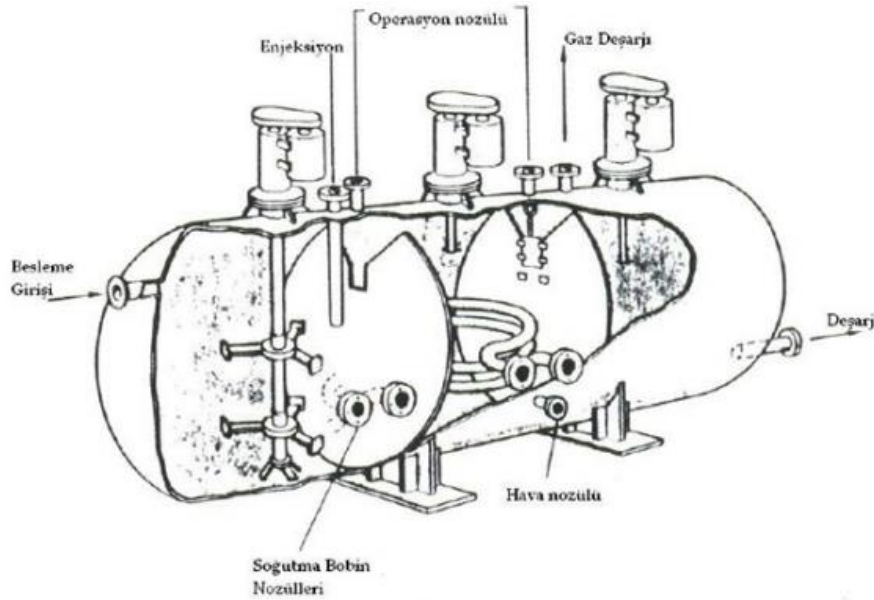
Şekil 3.7. İki aşamalı liç işleminde sürekli çalışma [14].

3.2.5. Basınç liçi

Basınç altında çözündürme işlemi hem asidik hem de bazik ortamda yapılabilmektedir. Yüksek sıcaklık ve basınç uygulamasının yanı sıra oksitleyici gazların kullanılması nedeniyle atmosferik koşullarda yapılan liçe kıyasla, daha avantajlıdır [19].

Yüksek sıcaklıklarda çözünmeyen bakır sülfürler, oksijen basıncında liçe tabii tutulduklarında kolayca çözünürler. Otoklav içerisinde gerçekleştirilen liçe işlemlerinde ortam pH'nın ve sıcaklığın etkisi çok büyüktür. Bu şekilde gerçekleştirilen işlemde metal sülfürler oksijenin etkisi ile metal oksitlere, kükürt ise elementel kükürt, hidrojen sülfür ise polisülfür, tiosülfat ve sülfat formlarına dönüşür [3].

Otoklavın iç yüzeyi yüksek sıcaklık, basınç ve korozyona dayanıklı malzemelerden yapılmaktadır. Genellikle paslanmaz çelik, bazı durumlarda titanyum, özel alaşımlar veya aside dayanıklı tuğlalar olabilmektedir. Otoklavlar 80-150 psi basınçta ve yüksek sıcaklıklarda çalıştırılırlar. Bazı otoklavlar ısıtıcı soğutucu helezonlar ve insulator ile donatılmıştır. Şekil 3.8.'de basınç liçe tankı görülmektedir [20].



Şekil 3.8. Basınç liçe tankı (otoklav) [21].

3.2.6. Bakteri liçi

Son yıllarda geliştirilen mikrobiyolojik liç yöntemleri metalik hammaddeler için çok önemlidir. Zira klasik yöntemler ile çözünmeyen veya parçalanamayan düşük tenörlü cevherler veya endüstriyel katı atıklar bakteri kullanılarak ekonomik biçimde geri kazanılmaktadır. Bakterilerin yaptığı iş, suda çözünmeyen mineralleri suda çözünür hale getirmektir. Günümüzde bakteriyel liç endüstriyel ölçekte daha çok uranyum ve bakır kazanılmasında kullanılmaktadır. Ayrıca bazı sülfürlü cevherlerden Co, Ni, Zn ve Cd'un kazanılmasında kullanılmak üzere bir dizi biyoliç yöntemi geliştirilmiştir.

Sülfürlü cevherlerin çözüldürülmesinde bakteriler, hidrometalurjinin başlangıcından bu yana önemli rol oynamış olmakla beraber fonksiyonları ancak yakın zamanda anlaşılmıştır. Bakteriler bakır veya kömür madenlerindeki maden ocak suları içinden izole edilmektedir. Görünüş olarak birbirlerine benzemekte ve genellikle 0,5-0,6 µm genişlikte ve 1-2 µm boyundadır. Tek veya zincirler şeklinde eklenmiş olarak bulunurlar. Bakteriler kemolitotrofik olup CO₂'i indirgemek için gerekli enerjiyi; inorganik maddelerin (Fe²⁺, S⁰) oksidasyonu ile karşılamaktadır. Bakterilerin üremesi için gerekli C ve N, CO₂ ve NH₄'den temin edilir.

Bakterilerin üremesi için karbon birinci derecede önemlidir. Bakteriler C ihtiyaçlarını havadaki CO₂'den temin ederler. Böylece enerji bakımından zayıf olan organizma zengin hale gelmiş olur. Bunun neticesinde dışarıdan bünyeye enerji aktarılmış olmaktadır. CO₂'in karbon hidratlara çevrilmesi bir indirgeme işlemi olup, dışarıdan enerji gerektiren bir işlemdir. Bu gerekli olan enerji; ya Fe²⁺'nin veya sülfürün oksidasyonu sonucu sağlanır. Biyoliç proseslerinde kullanılan en önemli mikroorganizmalar; *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans* ve Termofilik bakterilerdir [22].

3.3. Liç İşlemine Etki Eden Faktörler

3.3.1. Tane boyutunun liç işlemine etkisi

Diğer faktörlere göre tane boyutu, liç hızı ve süresini önemli ölçüde etkileyen bir faktördür. Genellikle ince öğütme, liç işlemi ile elde edilen madde miktarını artırır. Elde edilen miktar, öğütme maliyetini karşılayamadığı zaman ekonomik öğütme sınırı kavramı ortaya çıkar. Bu durumda liç işlemi tane boyutunu belirleyecektir. Liç işlemi için uygun boyutta taneler bulunduran bulamacın, karıştırmalı liç işleminde işlem görmesi için daha ince öğütmek gerekebilir. Çözülebilir madde, katı parçacık yüzeyi üzerinde tutulduğunda katı öğütülmeyip sadece parçalanır [23].

3.3.2. Çözelti konsantrasyonunun liç işlemine etkisi

Liç işlemine etki eden önemli faktörlerden biri çözelti konsantrasyonudur. Çözelti konsantrasyonunun artışı liç reaksiyonunun hızını doğrudan etkilemektedir. Ancak, işletme maliyetlerinin önemli bir kısmını oluşturduğundan, reaktif tüketimi azaltılmalıdır. Diğer taraftan çok yüksek çözelti konsantrasyonu bazı liç proseslerinde reaksiyon hızını olumsuz etkileyebilir. Bazen reaktifin artan derişimi liç teçhizatının korozyonuna sebep olması ihtimali de söz konusu olabilir. Bu gibi nedenlerle liçi maksimum düzeyde gerçekleştirecek ama teçhizata da zarar gelmeyecek optimum bir reaktif derişiminin seçilmesinin gerekliliği ortaya çıkmaktadır [3, 23].

3.3.3. Sıcaklığın liç işlemine etkisi

Sıcaklık arttıkça, sıvıların viskozitesi düşer ve buna bağlı olarak da liç hızını arttıran difüzyon katsayıları büyük olacağından, liç işlemleri genellikle yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilir. Ancak yüksek sıcaklık fazla miktarda istenmeyen maddelerin çözünmesine veya katının tahrip olmasına neden olabilir. Difüzyon kontrollü liç reaksiyonlarında; sıcaklık artışı reaksiyon hızını genellikle lineer veya lineere yakın oranda artırır. Yüzey reaksiyon kontrollü liç reaksiyonlarında; sıcaklık artışı, reaksiyon hızında üstel artışı sağlar ve reaksiyon difüzyon kontrollü olur [23].

3.3.4. Karıştırma hızının liç işlemine etkisi

Difüzyon kontrollü reaksiyonlarda karıştırma hızındaki artış, liç hızını bir limit değere arttırır. Karıştırma hızındaki artış, difüzyon sınır katman kalınlığını azaltır. Karıştırmanın etkisi, genellikle bulamaçtaki tanecikler-çözelti arasındaki bağlı harekete, taneciğin gözenekleri içindeki difüzyonun tanecik yüzeyindeki çözelti hareketine önemli ölçüde bağlı olmaması nedeniyle pek açık değildir. Karıştırma hızında, difüzyon sınır katman kalınlığı ortadan kaldıracak kadar artış liç hızını arttırır. Bundan sonra karıştırma hızındaki artış liç hızında artış sağlamaz [23].

3.3.5. Katı/sıvı oranının liç işlemine etkisi

Karıştırmalı liç işleminde uygun bir katı/sıvı oranı; katı maddenin türü, beslenen tanecik boyutu, prosesin özellikleri gibi faktörlerle, karışımdaki çözücü sıvı miktarı, çözeltiye alınmak istenen çözünen bileşen miktarı gibi faktörler arasındaki ilişkiye bağlıdır. Katı/sıvı oranının artırılması durumunda karışımın viskozitesinin artacağı ve bunun sonucu olarak da reaktantların difüzyonunun azalacağı açıktır. Katı/sıvı karışımının viskozitesi bazı durumlarda çok daha önemlidir [23].

3.4. Liç Çözücüleri

İstenen metalin sulu çözeltiye alınmasında kullanılacak liç çözücülerinin seçilmesi birçok etkene bağlıdır. Bunlar,

1. Liç edilecek malzemenin fiziksel ve kimyasal özellikleri,
2. Çözücünün fiyatı,
3. Çözücünün korozyon etkisi ve bu etkiden korunmak için gerekli malzemeler,
4. Liç edilmesi istenen bileşikler için seçicilik,
5. Tekrar kazanılarak kullanım olanağı; örneğin ZnO in H_2SO_4 ile liçi sırasında tüketilen asit elektroliz sırasında geri kazanılır [14].

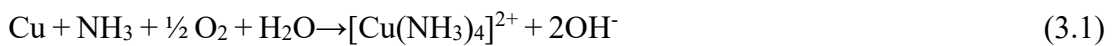
Mineral suda çözünebildiğinde veya mineral ön işlemlerle suda çözünebilen bir bileşime dönüştürüldüğünde, su uygun bir çözücüdür. En çok kullanılan çözücüler asidik çözücülerdir. Sülfürik asit, hidroklorik asit, nitrik asit ve hidroflorik asit en çok kullanılan asidik çözücülerdir. Asit kullanımı çok miktarda asit tüketimi gerektirmeyen minerallerle sınırlıdır. Mineraller çeşitli tekniklerle doğrudan veya liç işlemi öncesi kalsinasyon gibi ön işlemlerden sonra asitle çözündürülür.

Bazlar özellikle çok miktarlarda asit tüketen mineraller için iyi çözücüdürler. Belirli mineral veya mineral karışımından istenen veya istenmeyen bileşenlerin etkin şekilde çözündürülmesini sağlarlar. Bazlar, genelde asitlere göre daha seçicidirler. Bu seçiciliklerine rağmen; baz ile daha düşük verimde çözündürmeler gerçekleştirilir. Sodyum hidroksit, sodyum karbonat, amonyum hidroksit, amonyum karbonat, potasyum hidroksit, kalsiyum hidroksit ve sodyum sülfid en yaygın olarak kullanılan bazik çözücülerdir [4].

3.5. Bakır Bileşenlerinin Liç İşlemi

3.5.1. Metalik bakırın liç işlemi

Doğal bileşenlerdeki, atıklar/hurdalardaki natif (saf) bakır ve çelik vb. malzemelerin üzerindeki bakır kaplamaları kazanmak için de kullanılan bir metottur. Proses şartlarında çeşitli amin kompleksleri oluşmasına rağmen, genelde bakır tetramin kompleksi oluşmaktadır. Kompleks türü bir oranda serbest amonyak miktarına ve bir oranda da hava oksijenine bağlıdır. Dolayısıyla liç reaksiyonunu şu şekilde belirtmek mümkündür [4].



3.5.2. Oksitli bakır cevherlerinin liç işlemi

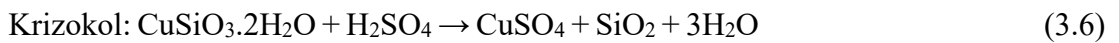
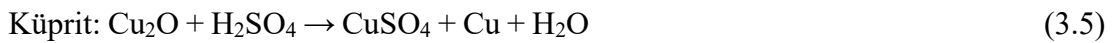
Gittikçe düşen cevher tenörleriyle birlikte cevherlerin muhteva ettiği gang minerallerinin artması pirometalurjik proseslerdeki kullanılan enerji miktarını çok

yükseltmiştir. Bu nedenlerin dışında, oksitli cevherlerinde pirometalurjik olarak işlenebilmeleri teknik açıdan mümkün değildir [3].

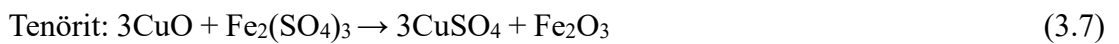
Cevher içinden ekstrakte edilmek istenen elementin tenörü düştükçe gang minerallerinin reaksiyona giriş hızı büyük önem kazanmaktadır. Bu nedenle liç çözeltisinin seçiminde, söz konusu olan element kadar gang minerallerinin kompozisyonu da büyük önem arz etmektedir. Aşağıda oksit, karbonat ve hidratlı bakır cevherlerinin çeşitli çözücülerle yapılan liç işlemleri ve bu cevherlerin çözümleri sırasındaki kimyasal reaksiyonlar verilmiş bulunmaktadır [4].

1. Sülfürik asit liçi

Sülfürik asit yalnız metali kolay bir şekilde çözüdürmekle kalmaz, aynı zamanda metali, çökeltme ve elde etme işlemine uygun bir hale getirir. Oksitli bakır cevheri için en çok kullanılan çözüdürücü seyreltik sülfürik asittir Sülfürik asit liçi; oksitli, oksitli-sülfürlü bakır cevherlerinin zenginleşmesinde de kullanılan bir yöntemdir. Bazı oksitli bakır minerallerinin çözüme reaksiyonları aşağıda verilmiştir [4].



2. Demir-3 sülfat liçi

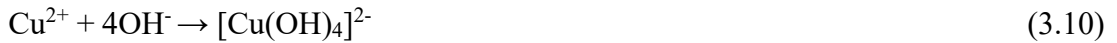


3. Amonyak liçi

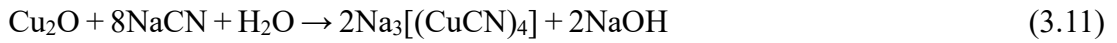
Yan kayaç olarak kireç taşları ve dolomitler bulunuyorsa, oksitli bakır cevherleri amonyak liçi yöntemiyle kazanılırlar. Bazik ortamda, amonyak ve oksijen ilavesi ile bakır oksitler aşağıdaki tepkimelere göre çözünürler. Tepkimelerden de görüleceği gibi, kompleks bakır tuzları oluşur. Çözülmüş olan bakır tuzları süzülerek diğer safsızlıklardan ayrılır. Süzüntüde bulunan metaller ise elektroliz ve diğer yöntemlerle kazanılır [4].



4. Kostik-soda liçi



5. Sodyum siyanür liçi



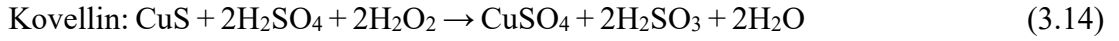
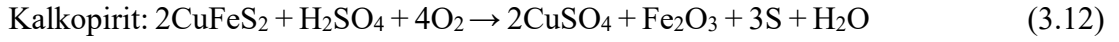
6. Bileşik metot (LPF) ile liç

Bu yöntem ile yapılan liç prosesinde ilk işlem öğütme işlemidir. Elde edilen pulp liç tanklarında, pH = 1,5-2 değerine ulaşınca kadar H₂SO₄ ile karıştırılarak muamele edilmektedir. Liç tankından alınan pulp çökelme tanklarına gönderilir ve içindeki bakır iyonları öğütülmüş demir ile çöktürülür. Birçok flotasyon tesisinde, pulpe kireç sütü veya metalik demir ilave edilerek, pH takriben 4'e kadar yükseltilmekte ve flotasyon işlemi uygulanmaktadır. Flotasyon girdisi asidik olduğundan uygun bir yüzdürücü (örneğin dixantojen) kullanılmalıdır [4].

3.5.3. Sülfürlü bakır cevherlerinin liç işlemi

1. Sülfürik asit liçi

Bazı sülfürlü bakır minerallerinin sülfürik asitli ortamda liç işlemi aşağıdaki tepkimelere göre gerçekleşmektedir [4].



2. Hidrojen peroksit liçi

Hidrojen peroksit özellikle, kalkopirit, bornit, kovellin ve kalkosin gibi sülfürlü bakır minerallerinin çözünmesinde kullanılabilir. Kalkopiritin hidrojen peroksitli ortamda liç edilmesi aşağıdaki reaksiyona göre meydana gelmektedir [4].

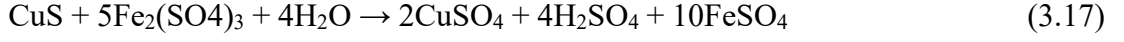


3. Rio-Tinto metodu

İspanya'da bulunan Rio-Tinto madenlerinde kalkopirit (2CuFeS) ile kalkosit (CuS_2) minerallerini ihtiva eden cevherin esasını demir piriti oluşturmaktadır. Ayrıca, cevher gözenekli bir yapıya sahip olduğu için havanın oksijeni ve rutubetin etkisiyle aşağıdaki reaksiyon meydana gelmektedir.



Böylece, ortam asitleşirken meydana gelen demir-3 sülfat da kalkosite etki ederek bakır sülfat verir.



FeSO_4 havanın tesiriyle tekrar $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ haline geçerek reaksiyonlar devam eder [4].

4. Kavurma liçi

Cevher hafif kavrulma sonunda sülfat haline geçmektedir. Piritin demir oksit vermesi ancak $500\text{-}600^\circ\text{C}$ 'ler arasında çalışılmakla sağlanmaktadır. Dolayısıyla, cevherde bulunan kalkosit (Cu_2S) aşağıdaki reaksiyon gereğince sülfata dönüşmektedir.



Buradaki kükürt dioksiti kavurma sırasında cevhere karıştırılan pirit sağlamaktadır.



Bakır oksit veya karbonatın da böyle kükürt dioksitli bir atmosferde kavrulması ile sülfat meydana geldiğinden, proses oksitli cevherlerde rahatlıkla uygulanabilir.



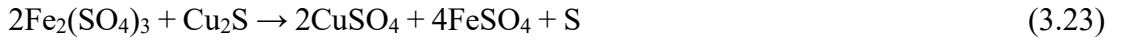
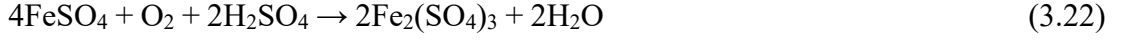
Kavurma ile sülfatlaştırılmış bakır cevheri, karıştırmalı liç tanklarında su veya diğer bir çözücüyle muamele edilerek liç edilebilmektedir [4].

5. Bakteri liçi

Yeni, çevreci, basit, ekonomik ve etkili olması nedeniyle son yıllarda pek çok çalışmaya konu olan biyoliç prosesi basitçe, bakteriyal aktivitenin sonucu olarak ağır metallerin çözünmesi olarak tanımlanabilir [17].

Sülfürlü bakır cevherlerinin biyoliç işleminde mineral Fe^{3+} iyonları tarafından liç edilmektedir. Liç sırasında Fe^{2+} iyonları "thiobacillus ferrooxidan" denilen bakteri

tarafından yükseltgenmekte, oluşan Fe^{3+} iyonları tekrar cevherin liçinde kullanılmaktadır [4]. Bakteri liçinde O_2 ve pH çok önemli faktör olup, bakteriyel aktivitenin mekanizması şöyle verilmiştir:



3.5.4. Bakırlı liç çözeltilerinin değerlendirilmesi

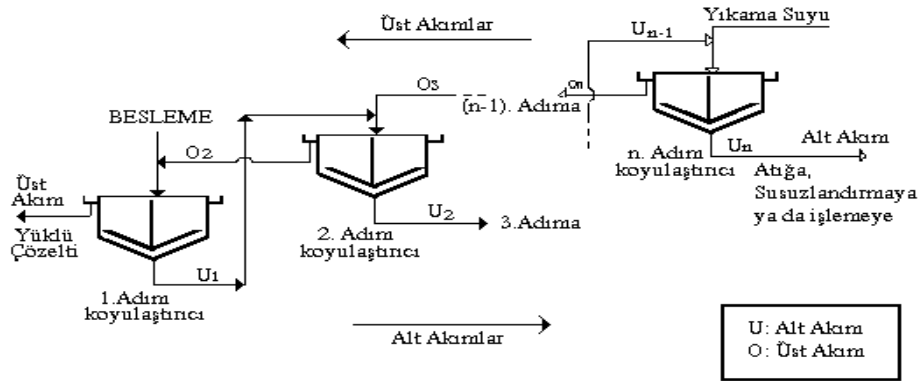
Liç işlemleriyle çözeltilere alınmış olan değerli metallerin ya da metal bileşiklerinin çözeltiden kazanılması da liç işlemi gibi özel yöntemler gerektirir. Başlangıç olarak, liç sırasında çözünenleri içeren çözelti ile çözünmeyenleri içeren katının ayrılması yapılır. Bu şekilde istenen metaller bakımından zengin ve berrak bir çözelti elde edilmiş olur. Liç çözeltilerinden çözünmeyen katı kısımlardan ayrılması için çöktürme, koyulaştırma, filtreleme, yıkama ve berraklaştırma gibi işlemler uygulanır. Karıştırma liçi dışındaki liç işlemlerinde cevher iri tane boyuna sahip olduğundan katı-sıvı ayırması çöktürme yoluyla yapılır. Şekil 3.9. ters akımlı akış temeline göre işleyen yıkamayı göstermektedir [14].

Endüstride bakır ihtiva eden çözeltilerin elde edilmesi gayesiyle uygulanan işlemlerden biri ters akımlı dekantasyon işlemidir. Bu metotta birbirine bağlı çok sayıda tikner (koyulaştırıcı) kullanılmaktadır. Diğer de ilk tikneri taşıyıcı çözelti özelliğinde terk eden sıvı kısım gerekirse bir filtrasyon işlemine tabi tutulduktan sonra, kıymetli metalin ayrılması için aşağıdaki ayırma metotlarından biri uygulanmaktadır [4].

1. İyonik çöktürme

- a. İndirgenme ile çöktürme
- b. Klorür ile çöktürme
- c. Siyanür ile çöktürme

- d. Sülfürler ile çöktürme
2. Sementasyon ile çöktürme
3. Gazlar ile çöktürme
4. Solvent ekstraksiyonu
5. Elektrolitik metot.



Şekil 3.9. Ters akımlı yıkama yoluyla koyulaştırma sistemi [14].

3.6. Bakır Minerallerinin Çözünme Mekanizması ve Kinetikleri

Bakır mineralleri çeşitli ortamlarda çeşitli yükseltgeyiciler tarafından yükseltgenmek suretiyle çözündürülebilmektedirler. Liç işlemi heterojen bir prostedir. Sıvı bir liç reaktifi ve katıdan oluşur. Liç olayı esnasında, katı madde bünyesinde bulunan reaktanlar çözünerek sıvı faza taşınır. Bu nedenle liç kinetiği incelemeleri esnasında genellikle heterojen faz reaksiyonların değerlendirilmesinde kullanılan kinetik modellere başvurulur. Burada katının önemli olan özellikleri, katının partikül boyutu ve şeklidir. Örnek olarak çok küçük partiküllerden oluşan bir katı düşük katı/sıvı oranlarında liçi için ortamı tamamen homojen bir sıvı gibi kabul etmek ve homojen reaksiyon modelleri uygulamak mümkündür. Fakat bu durum basitleştirme olarak kabul edilir. Liç prosesleri genellikle heterojen faz reaksiyon modelleriyle açıklanırlar. Heterojen faz reaksiyonlarının açıklanması için yaygın olarak kullanılan iki temel model vardır. Bunlar, Küçülen Çekirdek Modeli ve Küçülen Partikül Modelleridir. Heterojen faz reaksiyon modelleri, hidrometalurjik yöntemlerle cevherlerden, konsantrelerden ve artıklardan metallerin ekstraksiyonu amacıyla uygulanan liç çalışmalarına sıklıkla uygulanmaktadır [3,4].

Akışkan bir reaktan ile katı bir reaktan arasındaki heterojen faz reaksiyonu aşağıdaki şekilde basitçe gösterilebilir.



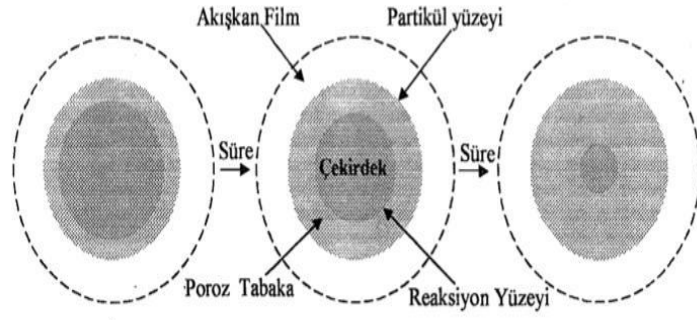
Küçülen çekirdek modeli Şekil 3.10.'da verilmiştir. Görüldüğü gibi küçülen çekirdek modelinde zamanla, dönüşen reaktan kesri artarken partikülün boyutunda değişim gözlenmemektedir. Bu modelde reaksiyona giren katı madde bünyesindeki reaktanın yer aldığı çekirdeğin zamanla küçülmesi söz konusuysen, katı bünyesinde yer alan reaksiyona girmemiş veya reaksiyon ürünlerinde bulunduğu poroz tabakanın artan süreyle daha da kalınlaşması söz konusudur. Bundan dolayı kütle transferi için iki faz arasında iki direncin varlığından söz edilmesi mümkündür. Bunlardan biri dışta oluşan tabaka boyunca akışkan reaktanın difüzyonuna gösterilen direnç ve diğeri ise akışkan ile katı maddedeki reaktanın reaksiyonuna gösterilen dirençtir. Bu kademelerden hangisi en yavaş ise reaksiyonun kinetiğini o belirlemektedir. Bu modelde için reaksiyon kontrollü olması durumunda geçerli olan denklem aşağıda verilmiştir.

Denklemden t , liç süresi, X ise 0 ve 1 arasında olmak üzere dönüşüm kesrini veya reaksiyonun ilerleme derecesini gösterir. τ ise dönüşümün tamamlanması için gerekli zamanı temsil eder.

$$t/\tau = 1 - (1-X)^{1/3} \quad (3.25)$$

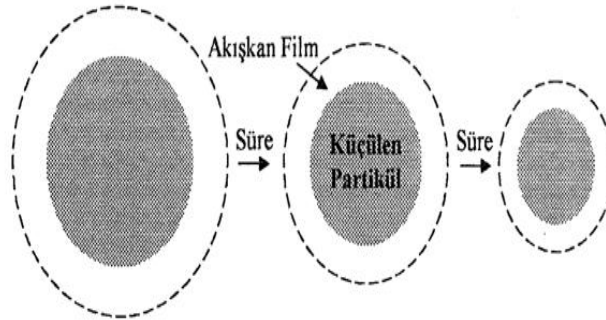
Küçülen çekirdek modelindeki difüzyon kontrollü durum için önerilen eşitlik ise aşağıdaki gibidir.

$$t/\tau = 1 - 3(1-X)^{2/3} + 2(1-X) \quad (3.26)$$



Şekil 3.10. Küçülen çekirdek modeli [3].

Küçülen partikül modelinde ise ilerleyen reaksiyon zamanına bağlı olarak dönüşen reaktan kesrindeki bir artışın yanında, partikülün boyutunda sürekli olarak bir azalmanın meydana gelmesi söz konusudur. Dolayısıyla buradaki kütle transferi için direnç teşkil edecek iki husus, katı partikülün dış yüzeyinde oluşan akışkan film boyunca difüzyon ve yüzey reaksiyonlarıdır. Küçülen partikül modeli Şekil 3.11.'de verilmiştir.



Şekil 3.11. Küçülen partikül modeli [3].

Bu modelde de reaksiyon kontrollü durum için eşitlik aynı olup, film difüzyonu için geçerli olan eşitlik aşağıdaki gibidir.

$$t/\tau = 1-(1-X)^{2/3} \quad (3.27)$$

Bu eşitlikleri daha basit hale getirmek için $1/\tau$ ifadeleri yerine, k görünür hız sabiti kullanılmaktadır. Böylece elde edilen deneysel verilerden, t/τ süresiyle eşitliklerin sağ taraflarının lineer ilişkilerinden faydalanarak hangi modelin uygun olduğu ve hız sabitlerinin saptanması mümkündür [3].

Çeşitli araştırmacıların bazı sülfürlü bakır mineralleri üzerinde yaptığı çalışmalardan elde edilen sonuçlar Tablo 3.1.'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlarla minerallerin çözünme zorluklarının sınıflandırılması ve çözünmenin kontrol edildiği liç mekanizması kinetik çözümlerle aydınlatılmak istenmiştir [4].

Tablo 3.1. Çeşitli ortamlarda bazı bakır minerallerinin çözünmesinde gözlenen liç kinetikleri [4].

Materyal	Yükseltgeyici	Aktivasyon Enerjisi (kcal/mol)	Sıcaklık (°C)	Hızı Kontrol Eden Proses	Referans
Sentetik CuFeS ₂	Fe ⁺³	17	50-94	Parabolik kinetikler	Dutrizac ve diğ., 1969
	Fe ⁺³	18	35-50	Lineer kinetik	Lowe, 1970
Doğal CuFeS ₂	O ₂	7	125-175	Lineer kinetik	Dobrokhotov ve Maiorova
	Fe ⁺³	Yüksek	30-106	Parabolik kinetik	Haver ve Wong, 1971
	Fe ⁺³			Parabolik kinetik	Canbazoğlu, 1978
	O ₂		90	Lineer kinetik	Beckstead ve Miller, 1976
Cu ₂ S	Fe ⁺³	6,7	5-80	Difüzyon	Dutrizac ve diğ., 1969
	O ₂	6	30-67	Lineer kinetik	Fisher ve Roman, 1971
Doğal CuS	Fe ⁺³	22	T<60	Lineer kinetik	Thomas ve Ingraham, 1967
Sentetik CuS	Fe ⁺³	18	15-95	Lineer kinetik	Dutrizac, 1974

3.7. Uygulama Alanları

Hidrometalurjide liç işlemi, çeşitli çözücüler yardımıyla katılardan çözülebilen bileşikleri sulu çözeltide toplayan bir süreçtir. Ekstraktif metalurjide bu işlem bazı mineral ve mineralleri, konsantre ya da kalsin, mat, hurda, alaşımlar, anodik plakalar vb. gibi metalurjik ürünlerden bazı bileşikleri çözme işlemidir [14]. Tablo 3.2.'de liç işleminin uygulama alanları verilmiştir.

Tablo 3.2. Liç işleminin uygulama alanları [4].

Liç Uygulanabilen Hammaddeler	Örnekler	Liç Etkenleri		Uygulama Alanları
Metaller	Nabit altın, gümüş, bakır ve platin gurubu metaller; oksitlerin indirgenmesi ile üretilmiş bakır, nikel ve kobalt	Asitler	Seyreltik sülfürik	Bakır oksit yatakları, çinko oksit
Oksitler ve Hidroksitler	Boksit, lateritler, bakır oksit yatakları, uranyum, çinko yatakları ve kalsinleri, magnezyum yatakları ve kalsinleri		Seyreltik sülfürik + yükseltgen, derişik sülfürik asit	Uranyum yatakları, sülfür konsantreleri, lateritler
Kompleks Oksitler	Kromit, niyobit, tantanit, piroklorür, ilmenit, volframit, şelit		Hidroklorik, nitrik, hidroflorik	İlmenit, uranyum konsantreleri
Sülfürler	Bakır, nikel, kurşun veya çinko gibi primer metallerin sülfürleri		Kral suyu	Külçe altın ve platin metalleri
Sellenit ve Tellüritler	Bakır elektrolizinde anot çamurunda	Bazlar	Sodyum hidroksit, amonyum hidroksit + hava	Boksit, nikel sülfür konsantreleri
Arsenitler	Arsenikli nikel ve kobalt yatakları, arsenikli hammaddeler			
Fosfatlar	Fosfat kayarlı, monazit, kumlar	Tuz Çöz.	Ferik klorür	Bakır sülfür konsantreleri
Silikatlar	Killer, nephelin-siyenit, berilyum yatakları, serpantin		Sodyum karbonat, sodyum karbonat + yükseltgen	Tungsten, uranyum yatakları
Klorür ve Sülfatlar	Sülfatlayıcı ve klorlayıcı kavurma uygulanan pirit külleri	Su		Altın gümüş yatakları ve klorürler

Liç işlemleri, metallere, oksit ve hidroksitlere, sülfürlere vs. gibi çeşitli metal ve bileşikleri ile değişik karakterli cevherlere yaygın olarak uygulanabilmektedir. Cevherlerden, bakır kazanmak için uygulanan çeşitli reaktifler vardır. Bunlar; H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , $Fe_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, $CuCl_2$, NH_3 , KCN , $NaCN$ çözeltileridir. Reaktifler belli konsantrasyonlarda, cevherler ile muamele edilerek çözme işlemi gerçekleştirilir. İşlem süresinin fazla uzun tutulması ve reaktif konsantrasyonunun artırılması ile liç verimi artırılabilir. Fakat çözeltiliye daha fazla safsızlığın geçmesine neden olur [4].

BÖLÜM 4. ANODİK OKSİDASYON (ELEKTROOKSİDASYON)

4.1. Elektroliz

Elektrokimya elektrik enerjisi üreten veya harcayan redoks (indirgenme-yükseltgenme) reaksiyonlarını inceler. Elektrokimya pratikte büyük öneme sahip bir konudur. Piller, akümülatörler kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren düzeneklerdir ve günlük hayatımızda çok çeşitli amaçlar için elektrik enerjisi kaynağı olarak kullanılmaktadırlar. Bazı metallerin saf eldesi veya yüzeylerinin başka bir metalle kaplanması da elektrokimyasal yöntemlerle yapılır. Bu işlemlerde elektrik enerjisi kimyasal enerjiye dönüştürülür ve bu işlem elektroliz olarak bilinir [24].

Elektroliz, elektrik iletkenliğinin olduğu elektrolitik ortamda bir bileşiği bileşenlerine ayırmak veya elektrolit çözeltideki katyonları katot olarak seçilen eşya üzerine kaplamak amacıyla sıkça kullanılan bir elektrokimyasal yöntemdir. Şekil 4.1.'de bir elektroliz hücresi şematik olarak gösterilmiştir.

Bir elektroliz hücresinden 1 Faraday (96500 kulon) elektrik akımı geçirildiğinde anottan 1 eşdeğer gram madde (anot metali iyonu) açığa çıkar ve katotta 1 eşdeğer gram madde indirgenir.

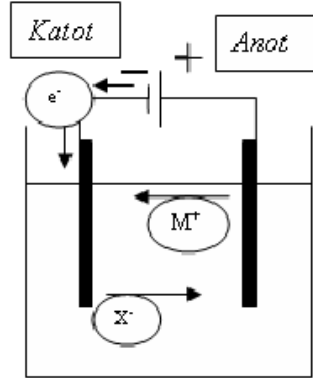
$$M^+ = e \cdot I \cdot t / 96500 \quad (4.1)$$

M^+ : Anotta açığa çıkan metal iyonu veya katotta toplanan (indirgenen) madde miktarı (gram).

e: eşdeğer gram (ekivalent miktar=mol ağırlığı/etki değeri)

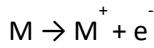
I: Akım şiddeti (amper)

t: Elektroliz süresi (sn)



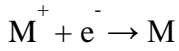
Şekil 4.1 Elektroliz hücresi

Anot reaksiyonları:



Anotta yükseltgenme olur. Oksidasyon reaksiyonları hakimdir.

Katot reaksiyonları:



Katotta indirgenme olur. Redüksiyon reaksiyonları hakimdir [25].

4.2. Standart Elektrot Potansiyeli

25°C'de ve 1 M H⁺ iyonu konsantrasyonuna sahip bir çözeltide, Pt elektrot üzerine bir tüp vasıtasıyla habbecikler halinde gönderilen H₂ gazının oluşturduğu yarı pil reaksiyonu (Standart hidrojen elektrodu) gerilimi 0.00 volt kabul edilir. Standart şartlarda, referans hidrojen elektroduna karşılık ölçülen her bir elementin yarı pil tepkimesi gerilimi o element için standart yükseltgenme veya indirgenme potansiyelini gösterir ve $E_{ind.}^{\circ}$ veya $E_{yük.}^{\circ}$ şeklinde ifade edilir.

$$E_{pil}^{\circ} = E_{ind.}^{\circ} + E_{yük.}^{\circ} \quad (4.4)$$

$E_{pil}^{\circ} > 0$ ise reaksiyon yazıldığı yönde yürür,

$E_{pil}^{\circ} < 0$ ise reaksiyon ters yönde yürür.

Bir reaksiyonun pil gerilimini, girenler ve oluşan ürünlerin konsantrasyonuyla ilişkilendiren temel bağıntı Nernst eşitliğidir.

$$E = E^{\circ} - (0,0591/n) \log Q \quad (4.5)$$

E: Pil gerilimi (volt)

E° : Standart Pil gerilimi (volt)

n: Alınan-verilen e^{-} sayısı

Q: Denge kesri ([ürünler]/[girenler])

Bir kimyasal reaksiyon için $E > 0$ olması reaksiyonun gerçekleştiğini gösterir ancak, reaksiyonun hızı hakkında bir fikir vermez. Reaksiyon hızı kinetiğin konusudur ve deneysel olarak belirlenir [25].

4.3. Aşırı Gerilim ve Ayrışma Gerilimi

Aşırı gerilim, akım altındaki elektrodun potansiyelinin denge potansiyelinden sapmasına denir ($\eta = E_i - E_d$). Katodun aşırı gerilimi η_K her zaman negatif ve anodun, η_A ise her zaman pozitifdir. Aşırı geriliminin birçok nedeni vardır. En önemlileri; aktivasyon ya da yük transferi gerilimi, derişim (konsantrasyon) gerilimi, direnç polarizasyonu, reaksiyon aşırı gerilimi, kristal aşırı gerilimidir.

Aktivasyon aşırı gerilimi ya da transfer aşırı gerilimi, potansiyeli belirleyen yüklü iyonların elektrot/elektrolit faz sınırında yük aktarımının engellenmesinden kaynaklanır. Bir elektrot/elektrolit faz sınırındaki elektriksel çift katman içinde elektrot tepkimesinin aktivasyon enerjisini değiştirerek elektrot tepkimesinin hızına

etkileyen aşırı gerilime “aktivasyon ya da transfer aşırı gerilimi”, η_A denir. Çözeltinin neden olduğu aşırı gerilime “direnç aşırı gerilimi”, η_Ω denir. Çözeltinin direncinin büyük ya da devreden geçen akımın büyük olduğu ya da elektrot yüzeyinde akım geçişini güçleştiren bir katman oluştuğu zaman direnç polarizasyonu önemli büyüklükte olabilir. Yük transferi olayına katılacak olan iyonun elektriksel çift tabaka/elektrolit sınırına gelmesi ya da bu sınırdan uzaklaşması yeteri kadar değilse, bunu sağlamak için uygulanan aşırı gerilime “difüzyon aşırı gerilimi”, η_D denir. Genellikle yalnız indirgenme olayları için önemlidir ve karıştırma ile azaltılabilir. Elektrot yüzeyinde ayrılan maddenin belirli bir örgüye uyumu ya da belirli bir örgünün bozulması sırasındaki tutuklukların neden olduğu aşırı gerilime “kristal aşırı gerilimi”, η_k denir. Elektrokimyasal tepkime dışındaki kimyasal tepkimelerin neden olduğu aşırı gerilime ise “reaksiyon aşırı gerilimi”, η_r denir.

Toplam aşırı gerilim bunların toplamıdır;

$$\eta = \eta_A + \eta_D + \eta_r + \eta_k + \eta_\Omega \quad (4.6)$$

Aşırı gerilim metale elektrolite, elektrolitin derişimine, metal ve elektrolit içerisindeki katkı maddelerine, uygulanan akım yoğunluğuna, sıcaklığa vb. gibi etkenlere bağlıdır. Elektrolit içerisinde sürekli bir ayrışmayı sağlamak üzere iki elektrot arasında uygulanması gereken minimum potansiyelle “ayırışma gerilimi” denir. Ayrışma geriliminin değeri tersinir pil potansiyelinden aşırı gerilim kadar daha fazladır. Aşırı gerilim ne kadar az ise ayrışma gerilimi de o kadar az olur [26].

4.4. Elektrokimyasal Tepkimeler

Metal ile çözelti arasında elektron alış-verişine dayanan reaksiyonlara elektrokimyasal tepkimeler denir, elektron alış-verişi metal yüzeyine sıfır mesafede gerçekleşmez. Ancak elektronlar ara yüzey adı verilen bölgede transfer edilir. Bu sistemlerde anotta gerçekleşen olaylara elektrokimyasal oksidasyon (Anodik oksidasyon) ve katotta gerçekleşen olaylara ise elektrokimyasal indirgenme (Katodik indirgenme) adı verilmektedir. Anodik ve katodik olayların gerçekleşebilmesi için metal-çözelti ara yüzeyinde iyon ya da

moleküllerin elektrot yüzeyine adsorblanması ve bunların elektrokimyasal tepkimeye girmesi gerekir. Ara yüzeyde gerçekleşen olaylarda metalin özellikleri ve yüzeyle ilişkili alanlar ve olayları etkileyen parametreler önemlidir. Bu etkenler aşağıdaki şekilde sıralanabilir:

1. Elektrot yüzeyine adsorpsiyon
2. Elektrokataliz
3. Elektrodun türü
4. Elektrot potansiyeli
5. Ortamın bileşimi
6. Ortamın pH'ıdır [27].

4.4.1. Elektrot türü ve katalitik özellik

Bir kimyasal tepkimenin hızını, tepkimede harcanmaksızın arttıran maddelere katalizör denir. Reaksiyon sonunda katalizörün fiziksel hali değişse de kimyasal yapısı değişmez. Elektrokimyasal tepkimelerde elektrotlar katalizör görevini üstlenirler. Elektrot çözülmeye uğramıyor ya da üzerinde bir birikme olmuyorsa tepkime sonunda elektrotta bir değişme söz konusu değildir. Böylece bir elektrot yük transfer reaksiyonunda bir katalizördür, buna yük transfer katalizörü ya da elektrokatalizör adı verilmektedir [27].

Sabit bir aşırı gerilim (η) değerinde bir reaksiyon bir elektrot üzerinde diğer bir elektroda nazaran daha hızlı cereyan ediyorsa bu elektrot diğerine nazaran daha katalitiktir, etkinlik aşırı gerilim türünden karşılaştırılabilir. Elektrokatalizörde çok önemli bir parametre ise elektrodun reaksiyona açık gerçek yüzeyidir. Bir elektrokatalizörün etkinliğini arttırmanın en pratik yolu onun yüzey alanını arttırarak düşük aşırı gerilimlerdeki reaksiyon hızını yükseltmektir. Kısaca görünür i değeri elektrokatalitik etkinliği anlamak açısından büyük önem taşır. Ancak elektrokatalizörün fiziksel ve kimyasal özelliklerini tam olarak kavramak için gerçek i değerinin bilinmesi gerekir. Fakat fiziksel alanı ölçmek kolay değildir. Aşırı gerilim; oluşan elektrokimyasal reaksiyonların cinsine bağlıdır. Elektrokatalitik etkinliğine

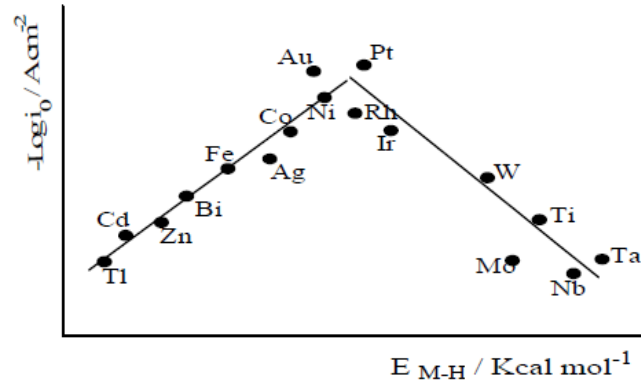
sahip olan elektrotların aşırı gerilimleri düşüktür. Elektrokoksasyon (anodik oksidasyon) sırasında aşırı gerilimleri düşük olan elektrot/elektrolit arayüzeyinde yürüyen tepkimeler başlıca 5 kademede gerçekleşir.

1. Difüzyon: Elektrolit içerisindeki iyon ve moleküller elektrot yüzeyine doğru difüzyonlanır.
2. Adsorplanma: Yüze kadar difüzyonlanmış moleküller yüze adsorbe olur.
3. Reaksiyon Kademesi: Adsorbe moleküller elektrokimyasal reaksiyona uğrar.
4. Desorplanma: Yüze de oluşan ürünler desorbe olur.
5. Geriye difüzyon: Desorbe olmuş ürün molekülleri yüze den çözelti içine doğru difüzyonlanır. Bu sırada elektrot yüzeyi yeni bir tepkimeyi gerçekleştirmek için hazır hale geçer.

Bu 5 nedenden dolayı elektrodu oluşturan maddenin türünün elektrot reaksiyonlarında önemi büyüktür. Kullanılacak olan elektrokatalizörün seçiminde dikkat edilecek önemli etkenler vardır. Bunlar; Elektrokimyasal alanın etkisi, düşük sıcaklıklarda reaktivite, elektrokatalizörün aktifliği, gözenekli elektrot kullanımı, fermi enerjisi'dir [28].

4.4.2. Fermi dinamiği

Elektrokatalitik özellikler genel olarak fermi dinamiği ile belirlenebilmektedir. Bu yöntemle, metallerin volkan eğrisi yardımıyla katalitik etkileri gösterebilecek özellikleri hakkında genel bir bilgi edinilebilir. Fermi enerjisi E_f , enerji bandına ait bazı elektronların alabileceği kinetik enerjileridir. Metallerdeki hareketli elektronların enerjisi fermi enerjisi olarak alınır. Elektrot metallerin elektrokatalitik özellikleri yük değişimi akım yoğunlukları ile belirlenebilmektedir. Yük değişimi akım yoğunluğu yüksek olan metalin elektrokatalitik özelliği yüksektir. Şekil 4.2.'de volkan eğrisi görülmektedir.



Şekil 4.2. Volkan eğrisi.

Bazı metallerin üzerinde gerçekleşen $2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$ yük değişimi akım yoğunlukları M-H bağ enerjisine karşı grafiğe geçirilmiş ve aşağıdaki şekilde gösterilmiştir. Volkan eğrisi olarak adlandırılan bu grafikte de görüldüğü gibi M-H bağ enerjisi arttıkça yük değişimi akım yoğunluğu önce artmakta sonra azalmaktadır. Üzerinde en yüksek yük değişimi akım yoğunluğu gösteren metaller Pt, Au, Ni, Rh vb. metallerdir. Bu metallerin elektrokatalizör özelliklerinin de yüksek olduğu bilinir [28].

4.4.3. Arayüzey ve elektrot potansiyeli

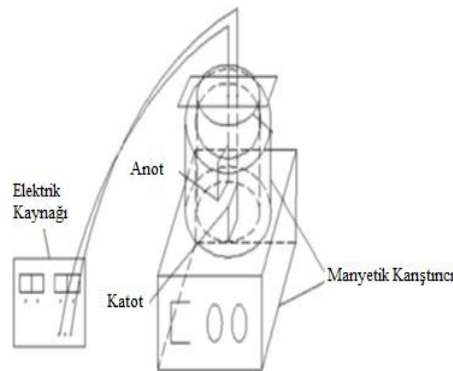
Sistemde elektronik bir faz ile elektrolitik fazı ayıran ara yüzeyin bir yanında eksi yükler bir yanında artı yükler kendiliğinden birikmekte ve böylece iki ayrı elektrik yükü katmanı ortaya çıkmaktadır. Bu iki ayrı elektrik yükü katmanına elektriksel çift tabaka deniyor. Katmanların oluşumu sonunda dinamik bir denge kurulmakta ve ara yüzeydeki yük birikimi iki yandaki iletkenlerin cinsine bağlı olan bir değerde sabit kalmaktadır. Artı veya eksi yüklü birimlerin bir fazdan öbürüne geçerek elektriksel çift tabaka oluşturma eğilimi göstermelerinin nedeni, bu birimlerin iki fazdaki kimyasal potansiyellerinin farklı olmasıdır. Yüklü birimler, kimyasal potansiyelin büyük olduğu fazdan küçük faza doğru geçer. Örneğin bakır sülfat çözeltisinde Cu^{2+} iyonlarının kimyasal potansiyeli metaldeki iyonların kimyasal potansiyelinden büyükse, çözeltideki hidratize bakır iyonlarından bir kısmı kendisini çevreleyen su moleküllerini geride bırakarak metalik faza geçer ve dolayısıyla metalin artı yüklenmesine neden olur. Metaldeki bu artı yük fazlalığı yeni Cu^{2+} iyonlarının çözeltiden metale geçmesini git gide daha zor hale getirir. Bunun yanı sıra, çözeltideki

zıt yüklü iyonları çekerek, ara yüzeyin çözelti yanında bir eksi yük katmanı oluşmasını da sağlar. Böylece, ara yüzeyin iki yanındaki kimyasal potansiyel farkını gidermek için başlayan iyon göçü sonunda bir elektriksel potansiyel farkının doğmasına yol açmış olur. Ara yüzeyin iki yanındaki elektriksel potansiyellerin farklı olması, bu sefer de, bu farkı yok etmek isteyen bir iyon göçüne sebep olur. Bu iyon hareketi, kimyasal potansiyel farkı nedeniyle oluşan harekete terstir yani, Cu^{2+} iyonlarının metalden çözeltiye geçmeleri yönündedir. Sonunda, iki yönde hareket eden iyonların sayısı eşit olur ve dinamik bir denge kurulur. Elektriksel potansiyellerin farkının, kimyasal potansiyel farkını dengelediğidir. Elektronik fazla elektrolitik bir faz arasındaki ara yüzeyde oluşan elektriksel çift tabakası birleştirilmiş olarak bir düzlem kondansatörün iki levhası üzerindeki yük katmanlarına benzetilebilir [26].

4.5. Anodik Oksidasyon (Elektrooksidasyon)

Elektrooksidasyon yönteminde ana prensip çözünmeyen elektrotlar (Ti, Ru, Pt, paslanmaz çelik vb.) kullanılarak elektrotlar vasıtasıyla çıkan gazlar (O_2 ve H_2) ile istenilen oksidasyonun sağlanmasıdır. Bu işlemle birlikte birçok madde oksidasyona uğratılabilir. Elektrooksidasyon prosesinde aktif rolü oynayan elektrot anottur. Bundan dolayı bu proseste etkili olan parametrelerin başında anodun katalitik aktivitesi gelir. Ayrıca akım, sıcaklık, pH da önemlidir [29].

Anodik oksidasyon sistemi Şekil 4.3.'de görüldüğü gibi anot ve katodu içeren elektrolitik hücre ile elektrotların bağlı olduğu akım kaynağından oluşmaktadır.



Şekil 4.3. Anodik oksidasyon liç ünitesi

Sülfürlü bakır cevheri ve sülfürik asit çözeltisi kullanılarak anodik oksidasyon ile yükseltgen ortam oluşturulmak istenen liç işleminde anotta gerçekleşen reaksiyonlar aşağıdaki gibi yazılabilir:

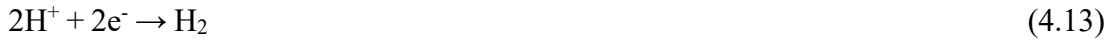


Anot çözünmeyen elektrot olduğundan yükseltgeme ve elektron çıkışı çözeltideki OH^- iyonlarının yükseltgenme reaksiyonu sayesinde sağlanmaktadır. Bu esnada çıkan oksijen yükseltgeyici ajan olarak davranmakta ve bakır sülfürlerin çözünmesinde etkin rol oynamaktadır.

4.6. Elektrooksidasyon ile İlgili Literatürde Yapılmış Bazı Çalışmalar

Zuohua Liu ve arkadaşları tarafından 2015 yılında yapılan bir çalışmada vanadyum cürufunun asidik çözeltide elektrooksidasyon yöntemi ile liç işleminin geliştirilmesi çalışılmıştır. Vanadyum cürufundan vanadyum kazanımını arttırmak için elektrooksidasyon ile desteklenmiş bir liç prosesi geliştirilmiş ve prosesin optimum koşulları belirlenmiştir. Elektrooksidasyon liç sisteminde 500 ml'lik beher, plaka benzeri titanyum anot ve katot, manyetik karıştırıcı ve DC güç kaynağı kullanılmıştır. 250 g/L katı konsantrasyonu, 40 wt % H_2SO_4 , 0,4 A anot akımı, 2,8-3 V potansiyel, 20 mm elektrot aralığı, 75°C sıcaklık ve 4 saat koşullarında yapılan elektrooksidasyon liç çalışmalarında %75,64 çözünme verimi değerine ulaşılmıştır. XRD ve SEM analizleri ile sonuçlar değerlendirilmiştir.

Anot ve katotta meydana gelen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir:



Elektrooksidasyon ile çözeltideki cevher parçalarının anot ile çarpışması ile direkt olarak oksitlendiği, Mn^{3+} , Fe ve H_2O_2 gibi ürünlerin vanadyumu dolaylı oksitlediği liç mekanizmasında verilmiştir. Direkt liç ile kıyaslamalı yapılan çalışmada oksidasyon çözünmeyi kolaylaştırmıştır ve liç prosesinin verimini önemli ölçüde arttırmıştır [30].

Zhu Ping ve arkadaşları tarafından 2008 yılında yapılan çalışmada, atık devre kartlarındaki metal tozlarının elektrooksidasyon ile liçi için bu proses geliştirilmiştir. Elde edilen liç çözeltilerinden $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kristalleri konsantre edilmiştir. Metal tozlarının kimyasal kompozisyonu %86,1 Cu, %2,23 Sn, %1,18 Pb, %0,27 Al, %0,16 Fe, %0,019 Ag, %0,011 Pd, %0,039 Ni, %0,0052 Mn, %0,0079 Au, %0,02 Zn ve %9,86 diğerleri bulunmuştur.

Deney ekipmanları oksijen cihazı, manyetik karıştırıcı, DC güç kaynağı, grafit anot, paslanmaz çelik katot ve anot ile katotu birbirinden ayırmak için anyon değişim membranından oluşmaktadır. 12 g NaCl, 9 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 300 mL H_2SO_4 çözeltisi, 25°C, 800 A/m² ve 3,5 saat liç süresi koşullarında yapılan elektrooksidasyon liç prosesinde en yüksek liç verimine ulaşılmıştır. Aynı koşullarda Cu^{2+} ve hava oksidantı varlığında yapılan direkt liç işleminde en yüksek verim 5,5 saat liç süresinde gerçekleştirilmiştir. Böylece, anot tarafından üretilen O_2 ve HClO bakırın çözünmesini hızlandırdığı sonucuna ulaşılmıştır [31].

J.C. Fuentes-Aceituno ve arkadaşları tarafından 2015 yılında yapılan çalışmada, kalkopiritin elektro destekli indirgeyici liç işlemi çalışılmıştır. Yapılan çalışmada kalkopiritin asit ortamında elektro indirgeme ile daha az refrakter mineral fazları olan

kalkosit ve metalik bakıra indirgenebildiği görülmüştür. Deneylerde köpük alüminyum katot, karbon anot, ayırıcı membran, güç kaynağı ve liç çözeltisi olarak H_2SO_4 kullanılmıştır. Çalışmalar sonucunda akım yoğunluğu, pulp yoğunluğu, asidite, oksijen akışı ve karıştırmanın kalkopirit indirgeme kinetiği üzerindeki etkileri incelenmiştir. Prosesteki ana problemin oksijen ile reaksiyona giren hidrojen sülfürün elementel sülfür oluşturması ve sistemde pasivasyona neden olması olarak ifade edilmiştir.

Elektrokimyasal olarak kalkopiritin 300 dakika süre ile 0,7 A, 0,5 A ve 0,3 A uygulanarak yapılan liç çalışmalarında sırasıyla %96, %84 ve %60 indirgenebildiği değerlerine ulaşılmıştır [32].

Xiao L ve arkadaşları tarafından 2010 yılında yapılan çalışmalardan birinde bakteri ortamında, membran ile ayrılmış anot ve katot bölgesine iki ayrı tüp daldırılarak ayrı ayrı bölmelere hava üflenmektedir. Membran iyon transferine izin vermektedir ve katot da MnO_2 den yapılmıştır. Çalışma sonucu kalkopiritin çözünerek yapıdaki bakır ve demirin iyonlaştığı, kükürdün ise elementel hale geçtiği ifade edilmiştir. Bakırın çözünme verimi 1,5 saatte %62, demirin ise %64 olarak gerçekleşmiştir [33].

Eghbalnia M. ve Dixon DG. tarafından 2011 yılında yapılan bakır ve karbon esaslı bir pastanın kullanıldığı bir çalışmada, potansiyostat-galvanostat eşliğinde sülfürik asit liçi ile yapılan elektrooksidasyon çalışmasında ortamda pirit olması durumunda 10 saat sürede %70'ler düzeyinde liç verimi gerçekleşirken, pirit olmadığı durumda %30'lar düzeyinde kaldığı vurgulanmıştır [34].

Price DC. ve Chilton JP. tarafından yapılan çalışmalarda bornit ve kalkopiritin elektrooksidasyonu anot potansiyeli-süre ilişkisi incelenmiş olup, çalışma içerisinde sıcaklık, çözelti kompozisyonu ve akım yoğunluğunun etkisi araştırılmıştır. Bornit çalışmasında maksimum akım ve enerji verimliliği için optimum koşulların $60^\circ C$ 'den yüksek sıcaklıkta, düşük akım yoğunluğu ve elektrolitte klorürlerin olması şartlarında mümkün olduğu tespit edilmiştir. Kalkopirit için optimum koşullara ilaveten klorürlü

çözeltilerde asit konsantrasyonunun azaltılmasıyla mümkün olduğu ileri sürülmüştür [35].

Majuste D. ve arkadaşları tarafından 2012 yılında yapılan asidik ortamda ve atmosferik şartlar altında düşük oksidasyon hızıyla bornitin oluşumunu ortaya koyan bir çalışmada, oda sıcaklığında 0,1 M H₂SO₄ konsantrasyonunda, 0,75-0,9 V değerlerinin kritik potansiyel olduğu, bazı oksidasyonların bu aralıkta özellikle 0,8 voltta meydana geldiği, 1 voltta sülfürün görüldüğü, 0,6-0,8 V da kalkopirit üzerinde kovelitin görüldüğü ifade edilmiştir [36].

BÖLÜM 5. MATERYAL VE METOT

5.1. Cevher Hazırlanması

Bu çalışmada kullanılan cevher örnekleri, Rize ili Çayeli ilçesi Çayeli Bakır İşletmeleri A.Ş.'den konsantre halde temin edilmiştir. Konsantreler homojen hale gelmesi için halkalı değirmende öğütüldükten sonra neminden arındırmak üzere etüvde bekletilmiş ve akabinde 200 mesh elek altına elenmiştir (Şekil 5.1.). Bütün çalışmalar bu numune kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.1. Konsantre bakır cevheri

5.2. Kimyasal Analiz

Konsantre bakır 1/30 katı/bilye oranında, 2 saat ve 600 devir/dk koşullarında gezegensel bilyalı değirmende WC bilyalar kullanılarak mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur. Bu şartlarda mekanik aktivasyona tabi tutulan numunenin kimyasal

analizi BRUKER AXS'in S8 Tiger Dalgaboyu Dağılımlı XRF analiz cihazı ile yapılmıştır (Şekil 5.2.).



Şekil 5.2. BRUKER AXS in S8 Tiger Dalgaboyu Dağılımlı XRF analiz cihazı.

X-ışınları Floresans (XRF) spektrometresi genel olarak foton-madde etkileşmesi sonucu meydana gelen karakteristik X-ışınları ve saçılma fotonlarının nicel ve nitel değerlendirilmesinde kullanılır ve maddelerin element bileşimini belirlemede kullanılan önemli yöntemlerden biridir. X ışınları gibi yüksek enerjili bir radyasyonla uyarılan atomun dış yörüngelerindeki elektronları daha yüksek enerji düzeyine çıkar. Uyarılan elektronlar ilk enerji düzeylerine döndüklerinde kazanmış oldukları fazla enerjiyi dalga boyu 0,1-50 Å olan X ışınları şeklinde geri verirler Bu ikincil X ışınları yayınımına floresans ışımaya adı verilir. Elementlerin verdiği bu ışımaların dalga boyu her element için farklı ve ayırıcıdır. Işımanın dalga boyunun saptanmasıyla elementin cinsi (nitel), saptanan bu ışının yoğunluğunun ölçülmesiyle element konsantrasyonu (nicel) belirlenmektedir [4,37].

5.3. SEM-EDS Çalışmaları

Konsantre cevherin orijinal ve aktive edilmiş numunelerinden tane boyut analizleri, elementel analizleri, mapping çalışmaları için Şekil 5.3.'te gösterilen “Jeol JSM 6060 LV” marka cihaz ile taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDS) analizleri yapılmıştır.



Şekil 5.3. Jeol JSM 6060 LV marka SEM cihazı

Taramalı elektron mikroskobunda (SEM), elektron ışını ısıtılan bir elektron kaynağından (katot) yayılır ve elektromanyetik mercekle küçük çaplı olacak şekilde odaklanır. Cihaza uygulanan voltaj (hızlandırma voltajı) 10.000-50.000 V civarındadır. Yüzeyden geçen primer elektron akımı yaklaşık 10^{-7} - 10^{-8} A'dir. Gerekli vakumu sağlamak için, bir difüzyon pompası veya turbo moleküler pompa kullanılır. SEM'de elektron kaynağı numunenin yüzeyine bakan ince bir prob içerisine (vakumda) ayarlanmıştır. Elektron ışını, televizyon ekranında görüntü oluşturmak için kullanılan katot ışını tüpünde (CRT) olduğu gibi, tarama sargıları yardımıyla numuneyi tarar. Elektronlar yüzeye nüfuz ettikçe, yüzeyden elektronların veya fotonların yayılmasına yol açan bir takım etkileşimler meydana gelir. Numune yüzeyinden yayılan elektronların makul bir kısmı detektörlerde toplanır. Detektörlere gelen elektron akımı primer ışının akımından daha düşüktür (10^{-12} A) ve elektron çoğalması ve amplifikasyon ile büyütülmelidir. Bu büyütülmüş sinyal katot ışını tüpündeki parlaklığı kontrol eder. Bu

yolla, katot ışını tüpünde bir görüntü meydana gelir; numune üzerine çarpan ışınlarla ait her bir nokta ekran üzerinde uygun bir nokta olarak işlenir.

5.4. Aktivasyon Çalışmaları

Numunelerin mekanik aktivasyon işlemi için Şekil 5.4.'te gösterilen Fritch marka gezegensel bilyalı değirmen kullanılmıştır. Öğütme işlemi için kullanılan haznenin iç cidarı aşınmaya dayanıklı ve sert wolfram karbürden (WC) olup, aktivasyon işleminde 10 mm çaplı WC bilyeler kullanılmıştır (Şekil 5.4.b).



Şekil 5.4. a) Gezegensel bilyalı değirmen, b) öğütme haznesi

Aktivasyon işlemi için konsantre bakır, 1/30 katı/bilye oranında, 2 saat ve 600 devir/dk koşullarında gezegensel bilyalı değirmende mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur.

5.5. Bakır Ekstraksiyon Çalışmaları

5.5.1. Çözelti hazırlama

Deneyleerde kullanılan sülfürik asit çözeltisi $1,84 \text{ g/cm}^3$ yoğunluğunda %98'lik sülfürik asit ve saf su kullanılarak hazırlanmıştır. Çözeltiler istenilen derişime saf su ilavesi ile getirilmiştir.

5.5.2. Direkt liç çalışmaları

Klasik liç çalışmaları ile anodik oksidasyonla liç çalışmalarının farkını inceleyebilmek amacıyla öncelikle klasik liç deneyleri gerçekleştirilmiştir. Aktive edilmiş ve aktive edilmemiş numuneler kullanılarak, sülfürik asit çözeltisinde havalı ve havasız ortamda herhangi bir ön termal işlem uygulamaksızın direkt olarak liç çalışmaları yapılmıştır.

Liç işlemleri Şekil 5.5.'de görüldüğü gibi 1 adet ısıtıcı karıştırıcı, liç kabı(balon) ve hava pompasından oluşmaktadır. Her bir liç işlemi için 5 g numune kullanılmıştır.



Şekil 5.5. Isıtıcı karıştırıcı, liç kabı ve hava pompasından oluşan liç ünitesi

Sıcaklık, hava debisi ve mekanik aktivasyon liç parametreleri değiştirilerek yapılan çalışmalar sonucunda her bir parametrenin çözeltiye alınan bakır verimine etkisi incelenmiştir.

5.5.3. Anodik oksidasyon prosesi ile liç çalışmaları

Anodik oksidasyon yöntemi ile yapılan liç deneylerinde, asidik ortamda çözünmeyen metal elektrotlar kullanılmıştır.

Liç ünitesi Şekil 5.6.'da görüldüğü gibi 1 adet DC güç kaynağı, liç kabı, ısıtıcı karıştırıcı ve elektrotlardan oluşmaktadır. Her bir liç işlemi için 5 g numune kullanılmıştır.



Şekil 5.6. a) Anodik oksidasyon liç ünitesi, b) DC güç kaynağı

Liç parametreleri olan potansiyel(uygulanan voltaj), derişim, elektrotlar arası mesafe, süre ve sıvı/katı oranı değiştirilerek yapılan çalışmalar sonucunda her bir parametrenin çözeltiye alınan bakır verimine etkisi incelenmiştir.

5.5.4. Liç çözeltilerinin bakır analizi

Liç çözeltilerinin bakır analizinde, liç işlemi sonrası süzme işlemine tabi tutularak çözelti çözünmeyen kısımdan ayrılmıştır. Daha sonra çözeltilere saf su eklenerek 250 mL analiz numunesi hazırlanmıştır.

Analiz işleminde, 250 mL çözeltilerden 5 mL pipetle çekilmiş ve behere boşaltılmıştır. Çözelti içerisindeki demirlerin çökeltilmesi için seyreltilmiş amonyak çözeltisi kullanılmıştır. İşlem sırasında pH kontrolü yapılarak, pH değerinin 9-10 olmasına dikkat edilmiştir. Çökelti mavi bantlı filtreden geçirilerek elde edilen berrak süzüntüye yaklaşık 2 g potasyum iyodür katılmıştır ve karanlık odada 10 dakika dinlenmeye bırakılmıştır. 10 dakikalık dinlendirilme sonrasında seyreltilmiş asetik asit çözeltisi kullanılarak çözeltinin pH değeri 3-4'e indirilmiştir.

Patates nişastasının saf suda çözülerek hazırlanan karışımı pH'ı 3-4 olan çözeltilere indikatör olarak katılarak çözeltinin renginin koyulaşması sağlanmıştır. Koyulaşma homojen bir şekilde tüm çözelti içerisinde sağlandıktan sonra, 0.01 N sodyum tiosülfat kullanılarak titrasyon işlemi yapılmıştır. Beyaz bir renk elde edilince kesilmiş ve sarf edilen sodyum tiosülfat miktarı belirlenmiştir. Aşağıdaki formül yardımıyla sarfiyat miktarı kullanılarak %Cu çözünme verimi belirlenmiştir.

$$\text{Verim} = \left[\frac{\text{Sarfıyat} \times 63,54 \times 0,01\text{N} \times 250}{5} \right] / \text{NCu} \times 100$$

$$\text{Verim} = \% \text{Cu}$$

$$\text{Sarfıyat} = \text{Sarf edilen sodyum tiosülfat miktarı (mL)}$$

$$63,54 = \text{Cu atom ağırlığı}$$

$$\text{NCu} = \text{Numunedeki bakır miktarı (mg)}$$

$$0,01\text{N} = \text{Sodyum tiosülfat Normalite}$$

BÖLÜM 6. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1. Konsantre Bakır Numunesinin Kimyasal Analizi

Mekanik aktive edilmiş konsantre bakır cevherinin XRF ile kimyasal analizi yapılmıştır. 1/30 katı/bilye oranında, 2 saat ve 600 devir/dk koşullarında mekanik aktivasyon yapılan numunenin kimyasal bileşimi Tablo 6.1.'de verilmiştir. Analiz sonucuna göre cevherdeki bakır miktarı %13,05 olarak bulunmuştur [4].

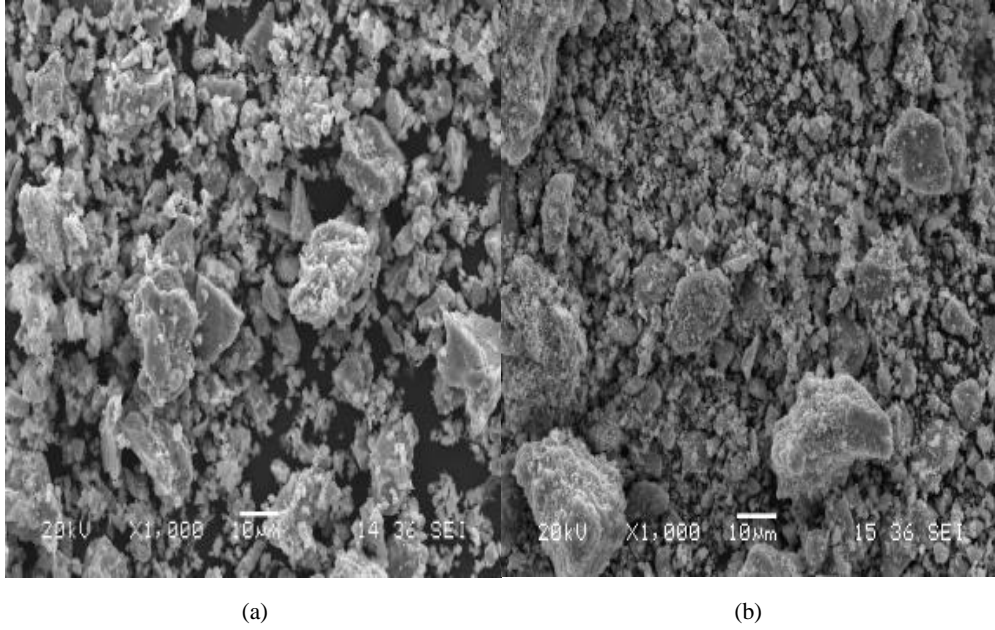
Tablo 6.1. Bakır cevheri kimyasal analiz sonuçları

Element	Cu	Fe	S	Zn	Pb	O	Ba	Diğerleri
%	13,05	22,32	20,80	9,30	0,58	31,80	1,5	0,65

6.2. SEM - EDS Analizleri

JEOL marka JSM 6060 LV model Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile farklı büyütmelerde numunelerin yüzey morfolojisine bakılarak, yüzey topografileri ve boyutları hakkında bilgi edinilirken, EDS ile yapıda mevcut elementler ve stokiometrilere hakkında bilgi edinilmiştir. Mapping (haritalama) yönteminin kullanılması ile aktivasyon öncesi ve sonrası numunelerdeki birçok elementin yapıdaki dağılımları incelenmiştir.

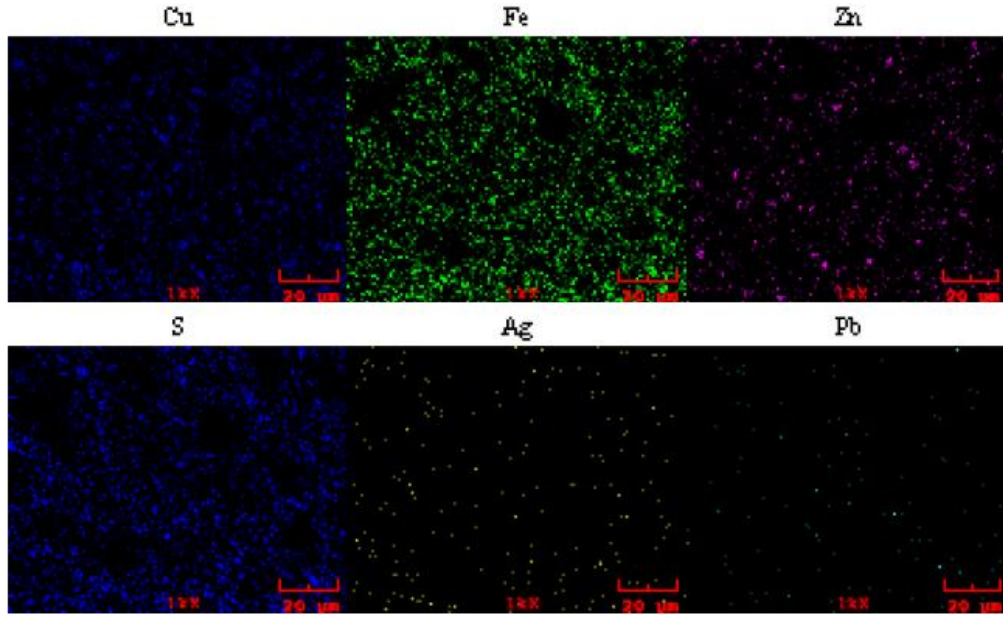
Aktive edilmemiş(orijinal) ve mekanik aktif numunelerin SEM görüntüleri Şekil 6.1.'de verilmiştir.



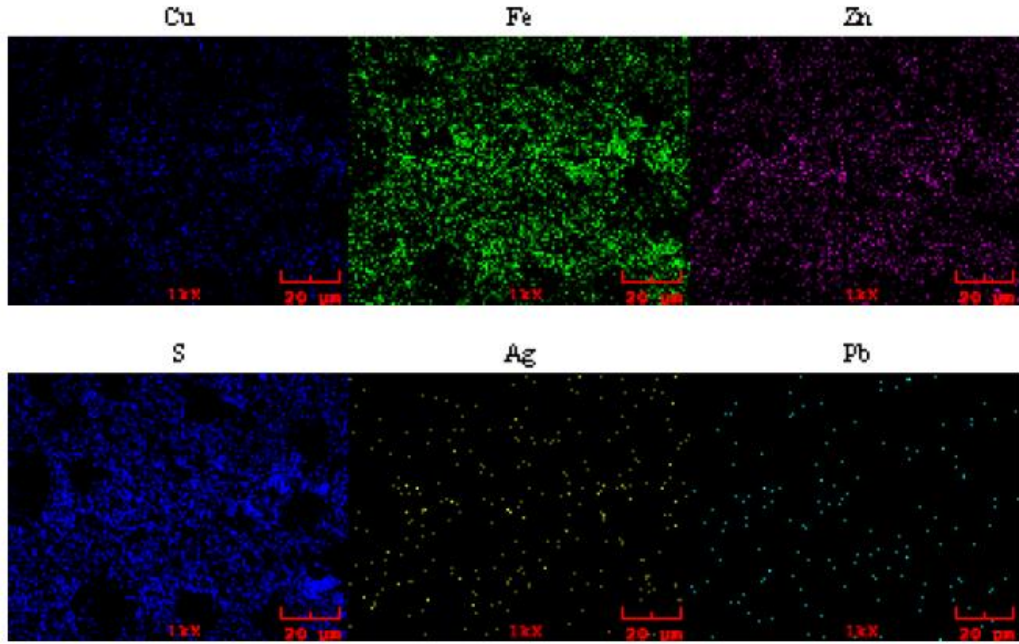
Şekil 6.1. a) Aktive edilmemiş (orijinal) cevherin SEM görüntüsü, b) 600 d/dk, 1/30 katı/bilye oranında 2 saat süreyle mekanik aktive edilmiş cevherin SEM görüntüsü.

Şekil 6.1.'de görüldüğü gibi aktive edilmemiş cevhere (a) göre aktive edilmiş (b) tanelerin daha küçük, daha homojen, daha küresele yakın taneler olduğu ve genel anlamda daha tozsu hale geldiği (bazı iri taneler olsa da) ve küçüldüğü görülmektedir. Tanelerin, küçülmenin yanı sıra bilyelerin arasındaki boşlukların şekline uyma eğilimleri de görülmektedir.

SEM analizi ile aynı numunelerin, mapping (haritalama) yöntemi kullanılarak Cu, Fe, Zn, S, Ag, Pb'nin aktivasyon öncesi ve sonrası yapıdaki dağılımları incelenmiştir. Aktive edilmemiş(orijinal) numunenin Şekil 6.2.'de ve aktive numunenin Şekil 6.3.'te mapping görüntüsü verilmiştir.



Şekil 6.2. Aktive edilmemiş (orjinal) numunenin mapping görüntüsü.

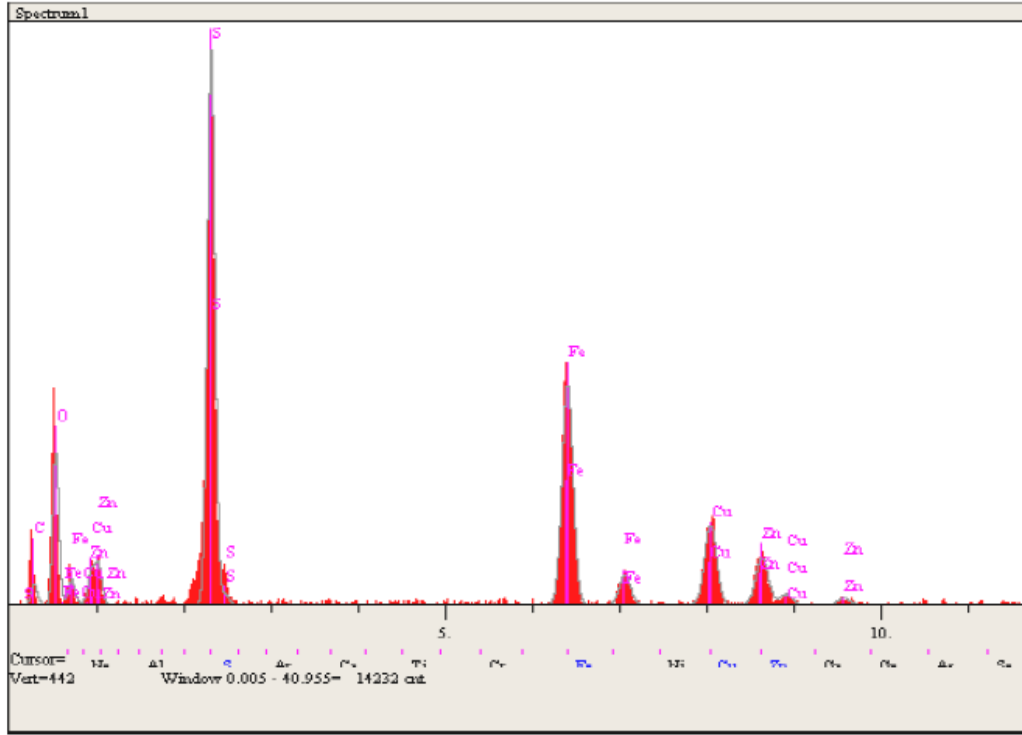


Şekil 6.3. 600 d/dk, 1/30 katı/bilye oranı ile 2 saat süreyle mekanik aktive edilmiş cevherin mapping görüntüsü.

Aktivasyon öncesi belirli bölgelerde yoğunluk gösteren Cu, Fe, Zn, S, Ag, Pb'nin, mekanik aktivasyon sonrası daha homojen bir dağılım gösterdiği görülmektedir. Mekanik aktivasyon ile partiküllerin ufalması sonucu tanelerin ve içindeki elementlerin homojen ve küçük boyutlarda dağılmak suretiyle serbestleştiği, böylece

cevhere uygulanacak pirometalurjik veya hidrometalurjik proses için daha uygun bir fiziksel hale geldiği Şekil 6.2. ve Şekil 6.3. mapping görüntüleri ile söylenebilir.

Aktive edilmemiş (orjinal) numunelere EDS analizi de gerçekleştirilmiş olup, elde edilen grafikler Şekil 6.4.'te verilmiştir.



Şekil 6.4. Aktive edilmemiş (orjinal) cevherin EDS analizi.

EDS analizi ile elde edilen spektrumlarından, numunede ağırlıklı olarak Cu, O, S, Fe ve Zn olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 6.4. numunede en çok S, O, Fe ve Cu olduğunu göstermektedir. Bu elementlerin çeşitli bileşikleri, yapılan x-ray analizinde de tespit edilmiştir. Veriler x-ray analizi tarafından da doğrulanmıştır. S. Demirel tarafından aynı cevher ile yapılan çalışmada mineral yapısında Pirit, Kalkopirit ve Sfaleritin bulunduğu analiz edilmiştir. Numunede var olduğu XRF analizindeki verilerden bilinen bazı elementlerin oransal değerleri çok küçük olduğundan dolayı EDS analizi ile gözlenememiştir [4].

6.3. Bakır Ekstraksiyon Çalışmaları

6.3.1. Direkt liç çalışmaları

Anodik oksidasyon yöntemi ile yapılacak olan liç çalışmalarının farkını incelemek amacı ile aktive edilmiş ve aktive edilmemiş numuneler ile sülfürik asit çözeltisinde havalı ve havasız ortamlarda direkt liç çalışmaları yapılarak her bir parametrenin bakır liç verimine etkisi incelenmiştir.

6.3.1.1. Mekanik aktivasyon işlemi ve hava vermenin liç verimine etkisi

Aktive edilmiş ve aktive edilmemiş numunelerin hava vermeden ve hava vererek liç çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmaların her biri 3 M sülfürik asit çözeltisinde, 25°C sıcaklıkta, 30 sıvı/katı oranı, 300 devir/dk karıştırma hızı ve 2 saat liç süresi koşulları altında yapılmıştır. Elde edilen değerler Tablo 6.2.'de görülmektedir.

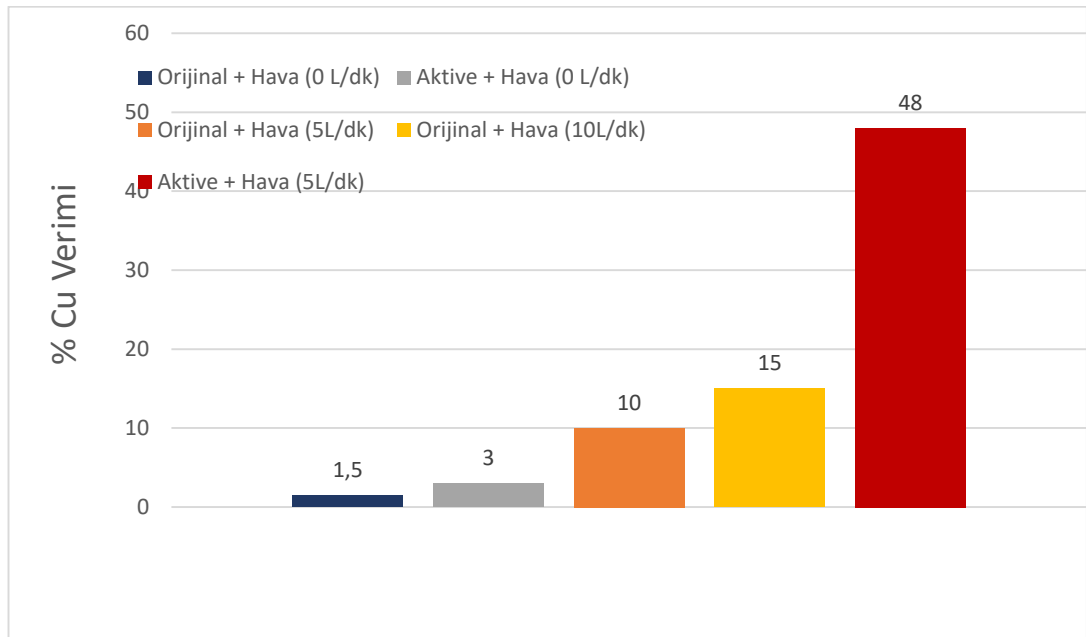
Tablo 6.2. 3 M sülfürik asit çözeltisinde, 25 °C sıcaklıkta, 30 sıvı/katı oranı, 300 devir/dk karıştırma hızı ve 2 saat liç süresi ile farklı koşullarda yapılan direkt liç çalışmalarının bakır verimine etkisi.

Numune	Hava debisi	% Cu Verimi
Aktive edilmemiş	0 L/dk	1,5
Aktive edilmiş	0 L/dk	3
Aktive edilmemiş	5 L/dk	10
Aktive edilmemiş	10 L/dk	15
Aktive edilmiş	5 L/dk	48

Tablo 6.2.'de hava olmadığı ve olduğu şartlarda aktivasyonun bakır liç verimine etkisi görülmektedir. Havasız ortamda sülfürlü bakır konsantrelerinin liç edilmesi durumunda aktivasyonun yapıldığı numunede Cu çözünme verimi aktive edilmemiş (orjinal konsantre) numuneye göre yaklaşık 2 kat artmıştır. Orjinal (aktive edilmemiş) konsantreye 5 L/dk debiyle hava vererek liç etmeyle hava vermeden liç etme durumuna göre verim yaklaşık 6,5 kat artmaktadır. Şayet bakır konsantresi bir de aktive edilirse verim yaklaşık 5 kat daha artmaktadır. Aktive edilmiş numune hava (5 L/dk) katkısı ile liç edildiğinde aktivesiz ve hava kullanılmayan liçe göre verim 30

kattan daha fazla olmaktadır. Bu da hem aktivasyonun hem de liç işleminde yükseltgeyici özelliği olan hava kullanımının önemini göstermektedir. S. Demirel tarafından yapılan bakır cevheri ile ilgili bir çalışmada da, mekanik aktive edilmiş sülfürlü bakır cevherinin ≥ 10 L/dk hava debisinde, 100°C 'de otoklav kullanmadan asit liçinde %96,7 bakır kazanımı elde edilmiştir. Aktive edilmemiş ve otoklavsız şartta bakır verimi %14,31 değerindedir. Bu çalışma aktivasyon uygulanan bakır cevheri ve hava üfleme koşullarında liç etmenin verimi ciddi oranda artırdığına dair elde ettiğimiz sonuçları desteklemektedir [4].

Analiz sonuçları ile aktivasyonun ve hava ilavesinin önemi görülmektedir. Sülfürlü bakır cevherlerinde mekanik aktivasyon ile birlikte hava kullanımı bakır çözünme verimini çok önemli oranda arttırdığı anlaşılmıştır.



Şekil 6.5. 3 M sülfürik asit çözeltisinde, 25°C sıcaklıkta, 30 sıvı/katı oranı, 300 devir/dk karıştırma hızı ve 2 saat liç süresi ile farklı koşullarda yapılan direkt liç çalışmalarının bakır verimine etkisi.

Şekil 6.5.'de görüldüğü gibi aktive edilmemiş numuneler ile yapılan çalışmalarda çözeltiye hava verilmeden liç yapıldığı durumda verim %1,5 olarak elde edilmiştir. Hava kullanılarak orijinal numune ile yapılan çalışmada ise liç verimi %10'a yükselmiştir. Yükseltgen olarak havanın kullanılması liç verimini yaklaşık olarak 6,67 kat artırmıştır. Ancak verimin gene de çok düşük olduğu açıktır. Aynı şartlarda liç

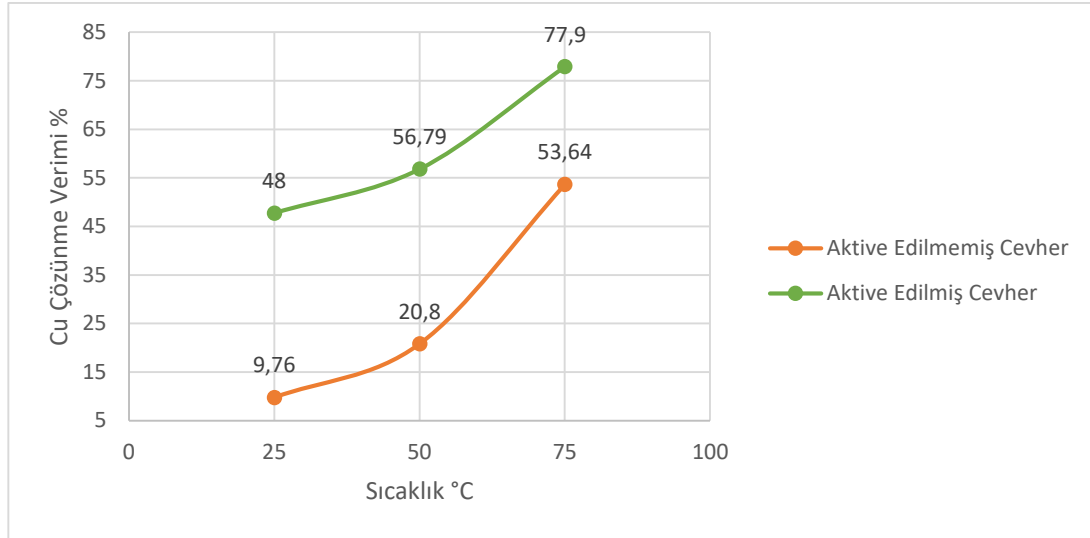
çalışmaları aktive edilmiş numuneler için havalı ve havasız olarak da yapılmıştır. Aktive edilmiş ve çözeltiye hava verilmeden yapılan liç çalışmasının sonucunda verim %3, hava verilerek yapılan liç sonucu ise verim %48 olarak bulunmuştur. Yani aktive numunede çözeltiye hava vermek yaklaşık olarak 16 kat verim artışına sebep olmuştur. Bu sonuçlara bakarak mekanik aktivasyonun ve çözeltiye hava vermenin liç verimini muazzam ölçüde arttırdığını söyleyebiliriz. Mekanik aktivasyon ve havanın verime etkileri kıyaslandığı zaman, havanın daha etkili bir parametre olduğu görülmektedir. Aktive edilen numune ile yapılan liç sonucu verim %1,5'dan %3'e yükselirken, hava verilerek yapılan liç sonucu %10'a yükselmiştir.

6.3.1.2. Sıcaklığın liç verimine etkisi

Aktive edilmiş ve aktive edilmemiş numunelerin havalı ortamda (5 L/dk) gerçekleştirilen liç çalışmalarında sıcaklığın Cu çözünme verimine etkisi incelenmiştir. 3 M sülfürik asit çözeltisi, 30 sıvı/katı oranı, 300 devir/dk karıştırma hızı ve 2 saat liç süresi koşulları sabit kalmak şartı ile 25, 50, 75°C sıcaklıklarda liç çalışmaları yapılmıştır. Elde edilen değerler Tablo 6.3.'de ve bu verilerden elde edilerek çizilen grafik ise Şekil 6.6.'da verilmiştir.

Tablo 6.3. Direkt liç çalışmalarında sıcaklığın Cu çözünme verimine etkisi. (3 M H₂SO₄ çözeltisi, 30 sıvı/katı oranı, 300 devir/dk karıştırma hızı ve 2 saat süre)

Sıcaklık	Numune	Yükseltgen Hava	% Cu Verimi
25°C	Aktive edilmemiş	5 L/dk	9,76
50°C	Aktive edilmemiş	5 L/dk	20,80
75°C	Aktive edilmemiş	5 L/dk	53,64
25°C	Aktive edilmiş	5 L/dk	48
50°C	Aktive edilmiş	5 L/dk	56,79
75°C	Aktive edilmiş	5 L/dk	77,90



Şekil 6.6. Direkt liç çalışmalarında sıcaklığın Cu çözünme verimine etkisi. (3M H₂SO₄ çözeltisi, 30 sıvı/katı oranı, 300 devir/dk karıştırma hızı ve 2 saat süre)

Şekil 6.6.'da görüldüğü gibi hem mekanik aktivasyonun hem de sıcaklığın liç verimi üzerine pozitif bir etkisi söz konusu olup, sıcaklık arttıkça liç verimi artmaktadır. Aktivasyonun liç verimi üzerine pozitif etkisi literatürde birçok çalışmada da ortaya konmuştur. Aktivasyon sonrası kristal yapıda oluşan kusurlar, amorflaşma ve artan yüzey alanı çözünmede ciddi bir verim artışına neden olduğunu ortaya koymaktadır. Şekil 6.6.'da aktivasyonun etkisinin düşük sıcaklıklarda daha fazla olduğu da gözükmemektedir. 25°C'de aktive numunede verim artışı orijinal numunenin yaklaşık 5 katıdır. Liç sıcaklığı arttıkça aktivasyon işleminin katkısı biraz daha azalmaktadır. Aktive edilmemiş numuneye göre aktive numunenin liç verimi 50°C'de 2,7 kat, 75°C'de ise 1,5 kat artmıştır. Bu durum sıcaklığın yüksek olduğu şartlarda liç verimi üzerine aktivasyon etkisinin biraz azaldığını, sıcaklığın biraz daha etkili bir faktör olarak rol oynadığını göstermektedir. Sıcaklık liç işlemlerinde ciddi etki etmektedir. Çeşitli bileşikler artan sıcaklıkta daha fazla çözünme özelliği gösterir. Maddeye verilen ısı, çözünmeyi kolaylaştırıcı bir etki yapmaktadır [38,39].

6.3.2. Anodik oksidasyon yöntemi ile liç çalışmaları

Anodik oksidasyon liç yönteminde elektrotlar vasıtasıyla çıkan gazlar ile istenilen oksidasyon sağlanarak liç çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda aktif rol oynayan elektrot anottur. Aktive edilmiş numunelere sülfürik asit çözeltisinde, havasız

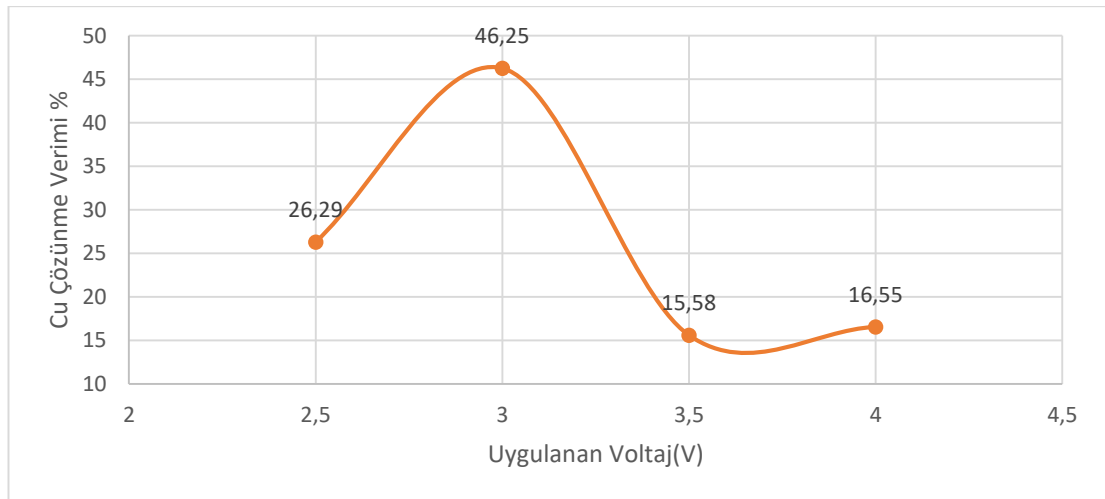
ortamda anodik oksidasyon yöntemi ile liç çalışmaları yapılarak her bir parametrenin bakır liç verimine etkisi incelenmiştir.

6.3.2.1. Uygulanan voltajın liç verimine etkisi

Aktive edilmiş numuneler kullanılarak, hava vermeden 25°C sabit sıcaklıkta anodik oksidasyon yöntemi ile liç işlemleri gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmaların her biri 3 M sülfürik asit çözeltisinde, 30 sıvı/katı oranı, 300 devir/dk karıştırma hızı, sabit 3 cm elektrotlar arası mesafe ve 2 saat liç süresi koşulları altında yapılmıştır. Liç çalışmalarında uygulanan voltajın Cu çözünme verimine etkisi Tablo 6.4.'de ve bu verilerden elde edilerek çizilen grafik ise Şekil 6.7.'de verilmiştir.

Tablo 6.4. Anodik oksidasyon ile liç çalışmalarında uygulanan voltajın Cu çözünme verimine etkisi. (3 M H₂SO₄ çözeltisi, 30 sıvı/katı oranı, 300 devir/dk karıştırma hızı, 25°C sıcaklık, 3 cm elektrotlar arası mesafe ve 2 saat süre)

Numune	Uygulanan Voltaj	%Cu verimi
Aktive edilmiş	2,5 V	26,90
Aktive edilmiş	3 V	46,25
Aktive edilmiş	3,5 V	15,58
Aktive edilmiş	4 V	16,55



Şekil 6.7. Anodik oksidasyon ile liç çalışmalarında uygulanan voltajın Cu çözünme verimine etkisi. (3 M H₂SO₄ çözeltisi, 30 sıvı/katı oranı, 300 devir/dk karıştırma hızı, 25°C sıcaklık, 3 cm elektrotlar arası mesafe ve 2 saat süre)

Şekil 6.7.'den görüldüğü gibi uygulanan voltajın arttırılması ile Cu çözünme veriminin başlangıçta arttığı ve 3 V değerinden sonra uygulanan voltajın arttırılmasının verimin azalması yönünde negatif etkilediği görülmektedir. Anodik oksidasyon ile yükseltgen ortam oluşturulmak istenen liç ortamında, 3 V değerinden sonra çözünme veriminin düşmesinin nedeni; partikül yüzeyinde oluşan elementel kükürdün pasivizasyon etkisi göstererek difüzyon hızını düşürmesi ve metallerin ekstraksiyonunu önemli ölçüde etkilemesi olabileceği gibi artan gerilim ile açığa çıkan daha fazla O₂'in anot yüzeyinde bir bariyer tabakası oluşturması ve sıvının (konsantrinin) anot yüzeyine gidişinin engellenmesi olabilir. [40]. Bu etkinin 3 volttan sonra arttığı ve verimin yaklaşık 1/3'e düştüğü görülmüştür. Bu yüzden bundan sonraki çalışmalarda 3 V optimum değer olarak kabul edilerek çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Liç sisteminde anot yüzeyinde öncelikle gerçekleşen reaksiyon 3.12 reaksiyonu olup, bu sırada açığa çıkan kükürt ve diğer iyonlara ait reaksiyonların peşi sıra aşağıdaki gibi meydana geldiği ifade edilebilir:



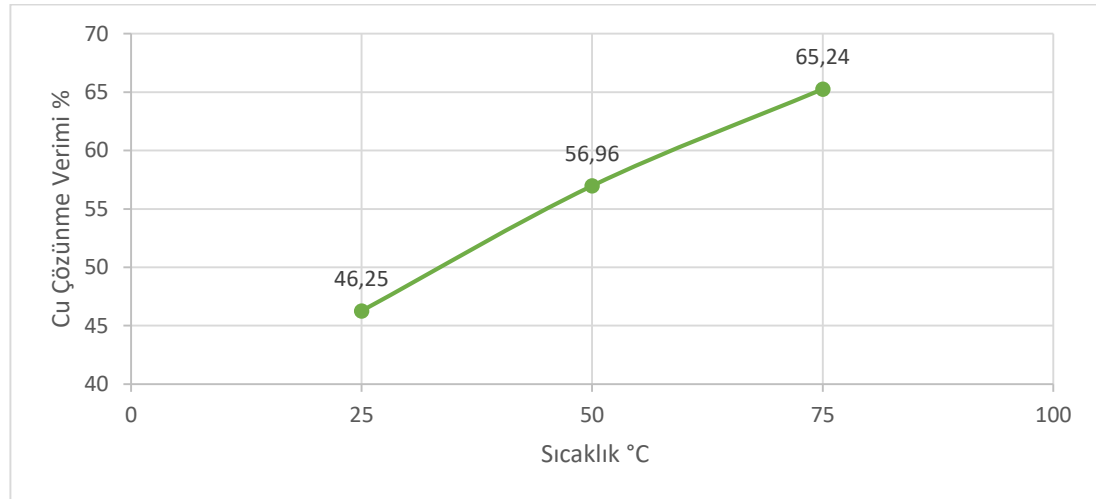
Anot çözünmeyen elektrot olduğundan yükseltgeme ve elektron çıkışı çözeltideki OH⁻ iyonlarının yükseltgenme reaksiyonu sayesinde sağlanmıştır. Bu esnada çıkan oksijen yükseltgeyici ajan olarak davranmakta ve bakır sülfürlerin çözünmesinde etkin rol oynamaktadır.

6.3.2.2. Sıcaklığın liç verimine etkisi

Sıcaklığın liç verimine etkisini incelemek için aktive edilmiş numuneler kullanılarak, uygulanan voltajın sabit 3 V değerinde olduğu anodik oksidasyon yöntemi ile gerçekleştirilen liç çalışması referans olarak kabul edilmiştir. Diğer liç koşulları sabit tutularak sırasıyla sıcaklığın 50°C ve 75°C olduğu koşullarda, sıcaklığın Cu çözünme verimine etkisi Tablo 6.5.'te ve bu verilerden elde edilerek çizilen grafik ise Şekil 6.8.'de verilmiştir.

Tablo 6.5. Anodik oksidasyon ile liç çalışmalarında sıcaklığın Cu çözünme verimine etkisi. (3 M H₂SO₄ çözeltisi, 30 sıvı/katı oranı, 300 devir/dk karıştırma hızı, 3 cm elektrotlar arası mesafe, uygulanan voltaj 3V ve 2 saat süre)

Sıcaklık	Uygulanan Voltaj	%Cu verimi
25°C	3 V	46,25
50°C	3 V	56,96
75°C	3 V	65,24



Şekil 6.8. Anodik oksidasyon ile liç çalışmalarında sıcaklığın Cu çözünme verimine etkisi. (3 M H₂SO₄ çözeltisi, 30 sıvı/katı oranı, 300 devir/dk karıştırma hızı, 3 cm elektrotlar arası mesafe, uygulanan voltaj 3V ve 2 saat süre)

Şekil 6.8.'de görüldüğü gibi liç sıcaklığı arttıkça Cu çözünme verimi artmaktadır. 25'er derecelik sıcaklık artışları bakır veriminde sırasıyla %23,2 ve %14,6'lık verim artışlarına sebep olmuştur. Bu artışın artan sıcaklıkla süreceği de eğrinin eğiminden

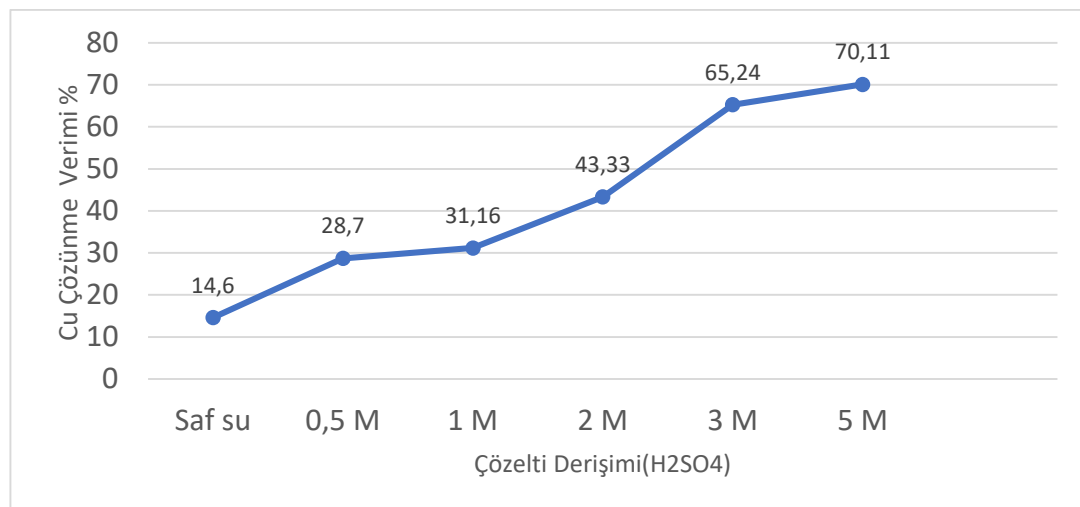
ileri sürülebilir. Anodik oksidasyon dışındaki bir önceki çalışmalarda da bu etki benzer bir şekilde gerçekleşmiştir. Bu yüzden bundan sonraki liç parametrelerinin etkilerinin incelendiği çalışmalar, liç sıcaklığı 75°C olduğu koşullarda gerçekleştirilmiştir.

6.3.2.3. Çözelti derişiminin liç verimine etkisi

Çözelti derişiminin bakır verimine etkisini incelemek için, aktive edilmiş numuneler sırasıyla saf su, 0,5, 1, 2, 3 ve 5 M'lık sülfürik asit çözeltisinde, 75°C sabit sıcaklık, 30 sıvı/katı oranı, 300 devir/dk karıştırma hızı, 3 cm elektrotlar arası mesafe, uygulanan voltaj 3 V ve 2 saat liç süresi koşulları altında anodik oksidasyon yöntemi ile liç çalışmalarına tabi tutulmuştur. Elde edilen değerler Tablo 6.6.'da ve bu verilerden elde edilerek çizilen grafik ise Şekil 6.9.'da görülmektedir.

Tablo 6.6. Anodik oksidasyon ile liç çalışmalarında H₂SO₄ derişiminin Cu çözünme verimine etkisi. (30 sıvı/katı oranı, 300 devir/dk karıştırma hızı, 75 °C sıcaklık, 3 cm elektrotlar arası mesafe, uygulanan voltaj 3V ve 2 saat)

H ₂ SO ₄ Derişimi	Uygulanan Voltaj	% Cu Verimi
Saf Su	3 V	14,60
0,5 M	3 V	28,70
1 M	3 V	31,16
2 M	3 V	43,33
3 M	3 V	65,24
5 M	3 V	70,11



Şekil 6.9. Anodik oksidasyon ile liç çalışmalarında H₂SO₄ derişiminin Cu çözünme verimine etkisi.

Görüldüğü gibi çözelti derişimi saf su ile başlanarak, yaklaşık 1'er M'lık artışlar şeklinde olduğunda çözünme verimleri sırasıyla %14,6, %28,7, %31,16, %43,33, %65,24 ve %70,11 olarak elde edilmiştir.

Her çalışma bir öncekinin yaklaşık 1,5 katı kadar bir verim artışı ile sonuçlanmıştır. Sonuçlar analiz edildiğinde, 3 M'dan daha yüksek çözücü konsantrasyonunda çalışmanın gereksiz olduğu anlaşılmıştır.

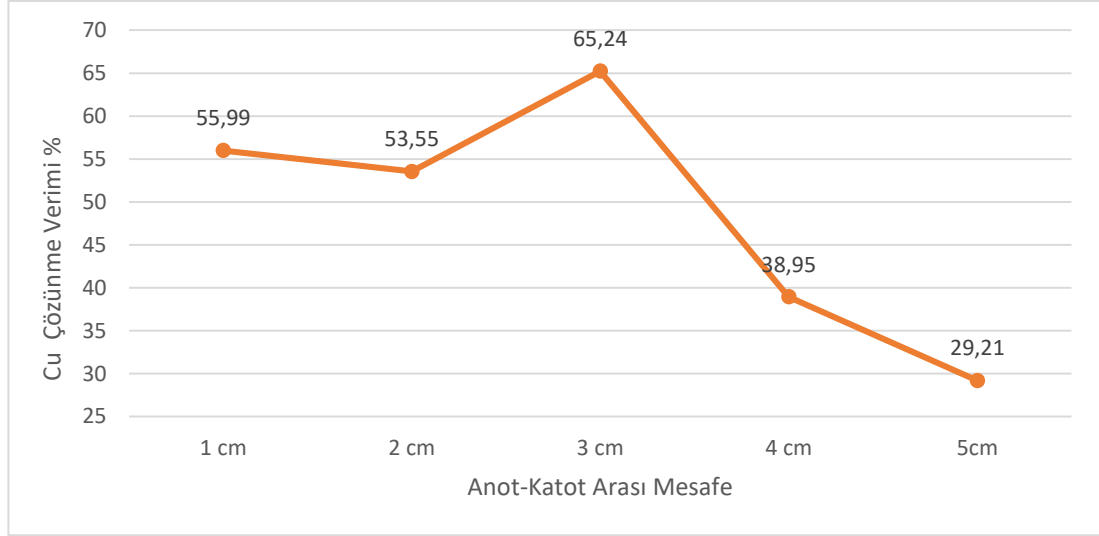
6.3.2.4. Elektrotlar arası mesafenin liç verimine etkisi

Elektrotlar arası mesafenin liç verimine etkisini incelemek için, 3 M H₂SO₄ çözeltisi, 75°C sabit sıcaklık, 30 sıvı/katı oranı, 300 devir/dk karıştırma hızı, elektrotlar arası mesafe 3 cm, uygulanan voltaj 3 V ve 2 saat liç süresi koşullarında yapılan ve %65,24 verim elde edilen çalışma referans olarak kabul edilmiştir.

Diğer liç koşulları sabit tutularak sırasıyla mesafenin 1 cm, 2 cm, 4 cm ve 5 cm olduğu koşullarda, elektrotlar arası mesafenin Cu çözünme verimine etkisi Tablo 6.7.'de ve bu verilerden elde edilerek çizilen grafik ise Şekil 6.10.'da verilmiştir.

Tablo 6.7. Anodik oksidasyon ile liç çalışmalarında elektrotlar arası mesafenin Cu çözünme verimine etkisi. (3 M H₂SO₄ çözeltisi, 30 sıvı/katı oranı, 300 devir/dk karıştırma hızı, 75 °C sıcaklık, uygulanan voltaj 3V ve 2 saat süre)

Anot-Katot Arası Mesafe	Uygulanan Voltaj	% Cu Verimi
1 cm	3 V	55,99
2 cm	3 V	53,55
3 cm	3 V	65,24
4 cm	3 V	38,95
5 cm	3 V	29,21



Şekil 6.10. Anodik oksidasyon ile liç çalışmalarında elektrotlar arası mesafenin Cu çözünme verimine etkisi. (3 M H_2SO_4 çözeltisi, 30 sıvı/katı oranı, 300 devir/dk karıştırma hızı, 75°C sıcaklık, uygulanan voltaj 3V ve 2 saat süre)

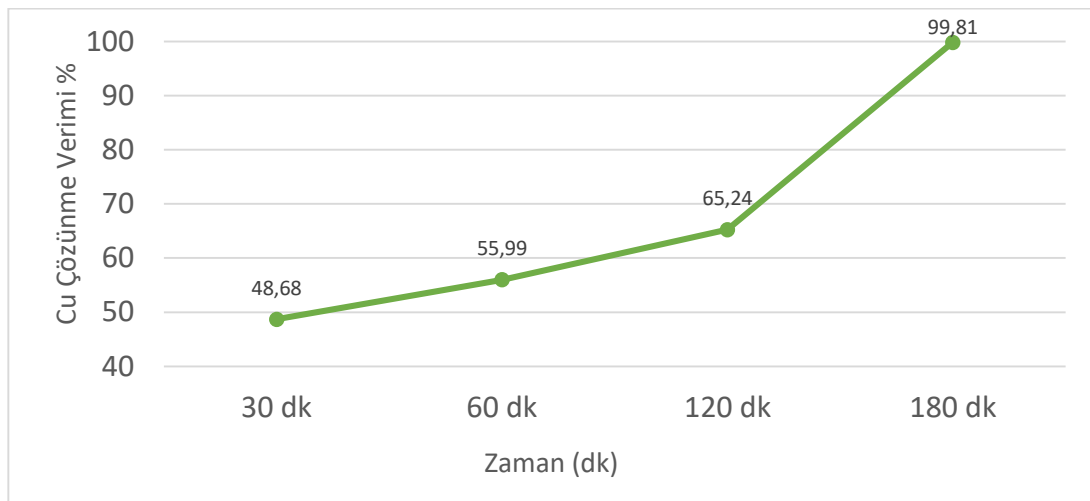
Mesafe çok yakın ise zaman zaman partiküllerin elektrotlara ve birbirlerine temas eden köprüler kurdukları ve akımın da zaman zaman bu köprüden geçmesi nedeni ile anot yüzeyinde oksidasyon oluşmadığı ve verimin düşük kaldığı söylenebilir. Mesafenin fazla olması durumunda anot yüzeyinde açığa çıkan oksijen ile reaksiyona girecek yüzeyde yeterli partikülün az olması nedeni ile oksidasyon (çözünme) sınırlı kalmaktadır. 3 cm’de ise bu işlem optimum düzeyde olmaktadır.

6.3.2.5. Sürenin liç verimine etkisi

Liç süresinin bakır verimine olan etkisini incelemek için, 3 M H_2SO_4 çözeltisi, 30 sıvı/katı oranı, 300 devir/dk karıştırma hızı, sabit 75°C sıcaklık, 3 cm elektrot arası mesafe ve uygulanan voltaj 3 V parametreleri sabit tutularak sırasıyla; 30 dk, 60 dk ve 180 dk liç sürelerinde anodik oksidasyon liç çalışmaları yapılmıştır. Elde edilen değerler Tablo 6.8.’de ve bu verilerden elde edilerek çizilen grafik ise Şekil 6.11.’de görülmektedir.

Tablo 6.8. Anodik oksidasyon ile liç çalışmalarında liç süresinin Cu çözünme verimine etkisi. (3 M H₂SO₄ çözeltilisi, 30 sıvı/katı oranı, 300 devir/dk karıştırma hızı, 75°C sıcaklık, 3 cm elektrot arası mesafe ve voltaj 3V)

Liç Süresi	Uygulanan Voltaj	% Cu Verimi
30 dk	3 V	48,68
60 dk	3 V	55,99
120 dk	3 V	65,24
180 dk	3 V	99,81



Şekil 6. 11. Anodik oksidasyon ile liç çalışmalarında liç süresinin Cu çözünme verimine etkisi. (3 M H₂SO₄ çözeltilisi, 30 sıvı/katı oranı, 300 devir/dk karıştırma hızı, 75°C sıcaklık, 3 cm elektrot arası mesafe ve voltaj 3V)

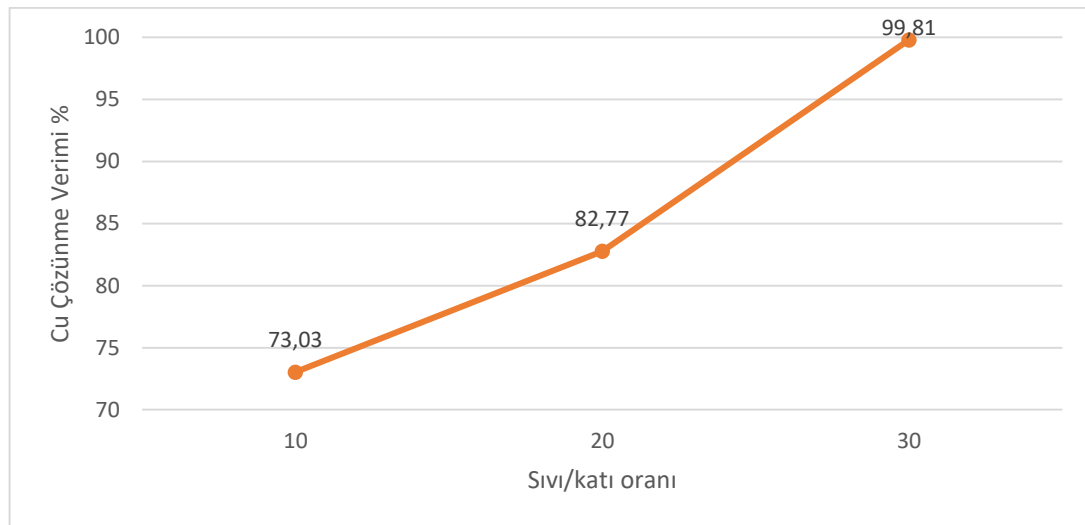
Şekil 6.11.'de görüldüğü gibi bu liç şartlarında 30 dakika liç süresinde %48,68 verim elde edilmiştir. 30 dakika liç süresinde dahi yüksek sayılabilecek bir verim elde edilmesi, öncelikle tanelerin aktivasyonu ve anodik oksidasyon reaksiyonları sayesinde oluşan O₂ çıkışı ve daha sonra da incelenen diğer parametrelerin katkısıyla gerçekleştiği ifade edilebilir. 30 dakika, 60 dakika ve 120 dakika uygulanan liç işlemlerinde süre artışı verimde, kısmi benzer bir artışa neden olmuştur. 180 dakika uygulanan liç işleminde verim, maksimum Cu çözünme verimi olan %99,81 değerine ulaşmıştır. Aktivasyon ile oluşan tanelerin çok küçük oluşu nedeniyle ciddi serbestleşme sağlanmış olması, katı-sıvı tepkimesinin bu kristal kusurları ve yükseltgeyici etkilerle kolaylaşması, 180 dakika liç süresinde % 99,81'lik ciddi bir verimin eldesini sağlamıştır.

6.3.2.6. Sıvı/Katı oranının liç verimine etkisi

Sıvı/katı oranının bakır verimine olan etkisini incelemek için 3 M H₂SO₄ çözeltisi, 300 devir/dk karıştırma hızı, 75°C sıcaklık, 3 cm elektrot arası mesafe, uygulanan voltaj 3 V ve 180 dakika liç süresi parametreleri sabit tutularak sırasıyla 10, 20 ve 30 sıvı/katı oranlarında anodik oksidasyon yöntemi ile liç çalışmaları yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 6.9. ve Şekil 6.12.'de verilmiştir.

Tablo 6.9. Anodik oksidasyon ile liç çalışmalarında sıvı/katı oranının Cu çözünme verimine etkisi. (3 M H₂SO₄ çözeltisi, 300 devir/dk karıştırma hızı, 75°C sıcaklık, 3 cm elektrot arası mesafe, uygulanan voltaj 3V ve 180 dk liç süresi)

Sıvı/katı oranı	Uygulanan Voltaj	H ₂ SO ₄ Derişimi	% Cu Verimi
10	3 V	3 M	73,03
20	3 V	3 M	82,77
30	3 V	3 M	99,81



Şekil 6. 12. Anodik oksidasyon ile liç çalışmalarında sıvı/katı oranının Cu çözünme verimine etkisi. (3 M H₂SO₄ çözeltisi, 300 devir/dk karıştırma hızı, 75°C sıcaklık, 3 cm elektrot arası mesafe, uygulanan voltaj 3V ve 180 dk liç süresi)

Anodik oksidasyon yöntemi ile liç çalışmalarında sıvı/katı oranının verime olan etkisi Şekil 6.12.'de görülmektedir. Sırasıyla; sıvı/katı oranı 10, 20 ve 30 olduğu koşullarda yapılan liç çalışmaları sonucunda %73,03, %82,77 ve %99,81'lik bakır liç verimleri elde edilmiştir. Sıvı/katı oranının artışı ile Cu verimindeki artış, katının sıvı ile en ideal

şartlarda reaksiyonuna imkan vermesinden dolayıdır. Belirli bir sıvı/katı oranından fazlası, reaktör hacminin yeterince kullanılmaması, fazla pulp ve çözelti ile uğraşılması, sonraki emprüte giderimi ve metal kazanım aşamalarını da zorlaştıracığı nedenlerinden dolayı istenmez. Liç verimi sonuçları ile 30 sıvı/katı oranı değerinin liç sistemi için optimum değer olduğu anlaşılmaktadır.

BÖLÜM 7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

7.1. Sonuçlar

1. Konsantre bakır cevherinin XRF ile elementel analizi, EDS ile bakır mineralinin içerisinde bakırın yanında Zn, S ve Fe bileşenlerinin olduğu, ayrıca oksijen vb. bileşenlerin de bulunduğu anlaşılmıştır.
2. 600 devir/dk, 1/30 katı/bilye oranı ve 2 saat yapılan mekanik aktivasyon ile cevherin tane boyutları 10 mikronun altına inmiştir.
3. Yükseltgen olarak havanın kullanıldığı, mekanik olarak aktif numuneler ile sülfürik asit çözeltisinde yapılan direkt liç çalışmalarında bakırın %50'nin üzerinde verimle ekstraksiyonu mümkün olmuştur.
4. Direkt liç çalışmaları ile sıcaklık artışı ve mekanik aktivasyonun bakır verimini arttırdığı ve sıcaklık artışının mekanik aktivasyona göre biraz daha etkili bir faktör olduğu anlaşılmıştır.
5. Direkt liç çalışmaları ile en yüksek verim mekanik aktif numune kullanılarak, 3 M H₂SO₄ + Hava (5 L/dk), 75°C, 30 sıvı/katı oranı ve 2 saat liç şartlarında %77,90 olarak bulunmuştur.
6. Anodik oksidasyon yöntemi ile yapılan liç çalışmalarında en yüksek verim 3 M H₂SO₄ çözeltisi, 30 sıvı/katı oranı, 75°C sıcaklık, 3 cm elektrot arası mesafe, uygulanan voltaj 3V ve 3 saat liç şartlarında %99,81 olarak bulunmuştur.
7. Bu çalışma ile sülfürlü bakır cevherlerinden bakırın eldesinde hidro-elektro metalurjik bir proses olan anodik oksidasyonla liç işleminin, çok kademeli yüksek sıcaklık (pirometalurjik) veya basınç şartlarında çözündürme (hidrometalurjik) yerine atmosferik koşullarda, düşük sıcaklıklarda, daha az enerji harcayarak, çok yüksek bir verimle çözündürülerek, sülfürlü cevherlerden kolaylıkla anodik oksidasyonla bakırın liç edilebileceği en önemli sonuç olarak ortaya konmuştur.

7.2. Öneriler

1. Tez konusu kapsamında cevherin içinde varlığı bilinen Zn, Co, Au, Ag için değerlendirme çalışmaları yapılabilir.
2. Liç sonucu kompleks çözeltiler elde edilebilmekte olup, çözeltilerden metallerin solvent ekstraksiyonu, reçineler veya adsorbsiyon ile ayrı ayrı kazanımı incelenebilir.
3. Farklı çözücülerde $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$, HNO_3 , HCl vb. liç çalışmaları araştırılabilir.
4. Mekanokimyasal liç uygulamaları yapılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Tuğ, Ç., Yağmur, B., Hallaç, M.Y., Cevherden son ürüne: bakır. Madencilik Türkiye Dergisi., Sayı:7, 30-38, 2010.
- [2] Hammadde ve Temel Girdiler Analiz Dairesi, Emtia Raporu, Metaller ve Mineraller / Kıymetli Metaller, T.C. Ekonomi Bakanlığı, 2015.
- [3] Kökeş, H., Oksitli Bakır Cevherlerinden Hidrometalurjik Yöntemle Bakır Sülfat Kristalleri Üretimi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2013.
- [4] Demirel, S., Rize Bölgesi Bakır Cevherlerinden Bakır Kazanımına Mekanik Aktivasyonun Etkisi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2011.
- [5] Ehsani, A., Yazıcı, E.Y., Anadolu 'da Bakır Madenciliği ve Kullanımının Kısa Tarihçesi. 1. Türkiye Tarihi Madenler Konferansı Bildiriler Kitabı, Trabzon, 42-47, 2015.
- [6] Kont, R., Hacıoğlu, M., Demir Dışı Metallerin (Cu, Pb, Zn, Al) Üretimi, Tüketimi ve Ticareti. 9. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi Bildiriler Kitabı, İstanbul, Cilt:2, s 1025-1051, 1997.
- [7] Habashi, F., Copper in Handbook of Extractive Metallurgy II. Ed. F. Habashi, Wiley VCH, Weinheim, Germany. pp-491-580, 1997.
- [8] Bakır Raporu, TMMOB Metalurji ve Malzeme Mühendisleri Odası, Mayıs 2003. <http://www.metalurji.org.tr/>, Erişim Tarihi:14.01.2017.
- [9] Eşgün, S., Siirt-Madenköy Cevherinin Flotasyon Yöntemi ile Zenginleştirilmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2006.
- [10] Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Metal Madenler Alt Komisyonu Bakır-Pirit Çalışma Grubu Raporu., DPT 2627-ÖİK:638., Ankara, 2001.

- [11] U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, Copper, January 2016. <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/copper/>, Erişim Tarihi:14.01.2017.
- [12] International Copper Study Group, The World Copper Factbook 2016. <http://www.icsg.org/>, Erişim Tarihi: 14.01.2017.
- [13] Canbolat, T., Samsun Konverter Curuf Flotasyonu Artıklarından Amonyak Liçi ile Bakır Kazanımı Araştırılması. Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2006.
- [14] Erdemoęlu, M., Temel Metalurji Ders Notları, İnönü Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, 12-59, 2015. <https://www.inonu.edu.tr/uploads/contentfile/642/files/Temel-Metalurji.pdf>, Erişim Tarihi: 15.01.2017.
- [15] Arık, H., Ekstraktif Metalurji Ders Notları, Gazi Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 23-69, 2009. <http://cevherhazirlama.com/belgeler/Met-315-Ekstraktif-Metalurji-2009.pdf>, Erişim Tarihi: 15.01.2017.
- [16] Akkař, C., Oksitli Bakır Cevherlerinden Bakır Kazanımı. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2011.
- [17] Güven Duyuřen, E., Akıncı, G., Ağır Metallerin Kirlenmiř Sedimentten Biyoliçi Yöntemiyle Giderilmesinde Sülfür Konsantrasyonunun Etkisi. E.Ü. Su Ürünleri Dergisi, Cilt:27, Sayı:2, 73-78, 2010.
- [18] Türkmen, Y., Sülfürlü Bakır Flotasyon Konsantrelerinden Hidrometalurjik Yöntemlerle Bakır Kazanımının Araştırılması. Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Bölümü, Doktora Tezi, 2011.
- [19] Perek, T.K., Arslan, F., Basınçlı Liçi ile Küre Masif Zengin Bakır Cevherinden Metalik Deęerlerin Kazanımı. İ.T.Ü. Dergisi, Cilt:2, Sayı:3, 65-72, 2003.
- [20] https://www.academia.edu/7313566/chemical_beneficiation_leach_Kimyasal_zenginle%C5%9Firme_Li%C3%A7_, Erişim Tarihi: 07.02.2017.
- [21] <http://slideplayer.biz.tr/slide/4871272/>, Erişim Tarihi: 07.02.2017.
- [22] Sever, E., İskenderun Demir Çelik Fabrikası Atıklarına Biyoliçi Uygulaması. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2006.

- [23] Çakır, M., Bakır Atıklarından Bakır Kazanımına Mekanik Aktivasyonun Etkisi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2010.
- [24] Türk, H., Elektrokimya, Anadolu Üniversitesi, 283-299. <http://w2.anadolu.edu.tr/aos/kitap/ioltp/2280/unite14.pdf>, Erişim Tarihi: 14.01.2017.
- [25] http://katalog.ibb.gov.tr/kutuphane2/YordamVt/projem_istanbul/pi_00088.pdf, Erişim Tarihi: 14.01.2017.
- [26] Solmaz, R., Hidrojen Gazı Eldesi ve Metanol Elektrokimyası İçin Katalitik Elektrot Geliştirilmesi. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Doktora Tezi, 2009.
- [27] Altunbaş Şahin, E., Nikel-Kobalt Kaplı Bakır Elektrotta Metanol Oksidasyonunun Araştırılması. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Doktora Tezi, 2012.
- [28] Avcu, F., Atık Sulardaki Fenolün Elektrokimyasal Oksidasyon ile Arıtılması İçin Elektrokimyasal Elektrot Geliştirilmesi. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2010.
- [29] İlhan, F., Kurt, U., Apaydın, Ö., Arslankaya, E., Gönüllü, M.T., Elektrokimyasal Arıtım ve Uygulamaları: Katı Atık Sızıntı Suyu Çalışması. AB Sürecinde Türkiye'de Katı Atık Yönetimi ve Çevre Sorunları Sempozyumu, İstanbul, 2007.
- [30] Liu, Z., Li, Y., Chen, M., Nueraihemaiti, A., Du, J., Fan, X., Tao, C.Y., Enhanced leaching of vanadium slag in acidic solution by electro-oxidation. *Hydrometallurgy*, 159, 1-5, 2016.
- [31] Ping, Z., Zeyun, F., Jie, L., Qiang, L., Guangren, Q., Ming Z., Enhancement of leaching copper by electro-oxidation from metal powders of waste printed circuit board. *Journal of Hazardous Materials*, 166, 746-750, 2009.
- [32] Martinez-Gomez, V.J., Fuentes-Aceituno, J.C., Perez-Garibay, R., Lee, J.C., A phenomenological study of the electro-assisted reductive leaching of chalcopyrite. *Hydrometallurgy*, 164, 54-63, 2016.
- [33] Xiao, L., Fang, Z., Qiu, G.Z., Wang, S.F., Wang, C.X., Mechanism of Electro-Generative-Leaching of Chalcopyrite-MnO₂ in Presence of Acidithiobacillus Ferrooxidans. *Trans.Nonferrous Met. Soc. China*, 20, 15-20, 2010.

- [34] Eghbalnia, M., Dixon, D.G., Electrochemical Study of Leached Chalcopyrite Using Solid Paraffin-Based Carbon Paste Electrodes. *Hydrometallurgy*, 110, 1–12, 2011.
- [35] Price, D.C., Chilton, J.P., The electroleaching of Bornite and Chalcopyrite. *Hydrometallurgy*, 5, 381-394, 1980.
- [36] Majuste, D., Ciminelli, V.S.T., Osseo-Asare, K., Dantas, M.S.S., Magalhães-Paniago, R., Electrochemical dissolution of chalcopyrite: Detection of bornite by synchrotron small angle Xray diffraction and its correlation with the hindered dissolution process. *Hydrometallurgy*, 111, 114-123, 2012.
- [37] <http://arum.ogu.edu.tr/x-isinlari-analiz-xrd-ve-xrf-birimi/>, Erişim Tarihi: 14.01.2017.
- [38] Perek, K.T., Arslan, F., Effect of Mechanical Activation on Pressure Leaching of Küre Massive Rich Copper Ore. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 31, 191-200, 2010.
- [39] Schaming, J., An Investigation of Leaching Chalcopyrite Ore. Queen's University Master Thesis, Canada, 2011.
- [40] Sital, B., Keskin, E., Turan, M.D., Altundoğan, H.S., Sülfürik Asit Varlığında Hava Oksijeni Kullanarak Küre Kalkopirit Konsantresinden Bakırın Ekstraksiyonu. Fırat Üniversitesi.
<http://www.ukmk11.ogu.edu.tr/arsiv/ukmk9/Lisans/8-311.pdf>,
Erişim Tarihi:14.01.2017.

ÖZGEÇMİŞ

Figen Özboz, 12.11.1991'de Ankara'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Ankara'da tamamladı. 2009 yılında Ankara Kanuni Lisesi'nden mezun oldu. 2009 yılında başladığı Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nü 2013 yılında bitirdi. 2014 yılında Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans eğitimine başladı. Halen aynı bölümde yüksek lisans eğitimine devam etmektedir.