

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**RİZE BÖLGESİ BAKIR CEVHERLERİNDEN BAKIR
KAZANIMINA MEKANİK AKTİVASYONUN ETKİSİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Müh. Sedat DEMİREL

Enstitü Anabilim Dalı : MET. VE MALZ. MÜH.

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ahmet ALP

Eylül 2011

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ


RİZE BÖLGESİ BAKIR CEVHERLERİNDEN BAKIR
KAZANIMINA MEKANİK AKTİVASYONUN ETKİSİ


YÜKSEK LİSANS TEZİ


Kimya Müh. Sedat DEMİREL

Enstitü Anabilim Dalı : MET. VE MALZ. MÜH.

Bu tez 16 / 09 / 2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr. Ahmet AEP
Jüri Başkanı


Doç. Dr. Kenan YILDIZ
Üye


Doç. Dr. Mustafa GÜLFEN
Üye

TEŞEKÜRLER

Tez çalışmamda her türlü teşvik ve fedakârlığı esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım değerli hocam Sayın Prof. Dr. Ahmet ALP' e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımı gerçekleştirmemde bütün imkânlarını sunan SAÜ Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm Başkanlığı' na, ayrıca yüksek lisans eğitimim süresince, her türlü destek ve yardımı esirgemeyen Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Öğretim Elemanlarına, özellikle Mehmet UYSAL arkadaşşıma sonsuz teşekkür ederim.

Tez çalışmam sırasında manevi desteklerini esirgemeyen ve bugünlere gelmemde en büyük paya sahip olan aileme teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
TABLolar LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xiii
SUMMARY.....	xiv

BÖLÜM 1.

GİRİŞ.....	1
------------	---

BÖLÜM 2.

BAKIR VE GENEL ÖZELLİKLERİ.....	3
2.1. Bakır.....	3
2.2. Bakırın Özellikleri.....	3
2.2.1. Bakır elementinin genel özellikleri.....	3
2.2.2. Bakır elementinin fiziksel özellikleri.....	4
2.2.3. Bakır atomunun diğer spesifik özellikleri.....	4
2.3. Bakır Mineralleri ve Doğada Bulunuşu.....	5
2.4. Bakırın Kullanım Alanları.....	6
2.5. Bakır Rezervleri.....	9
2.5.1. Dünya bakır rezervleri.....	9
2.5.2. Türkiye bakır rezervleri.....	13
2.6. Bakır Üretim Yöntemleri.....	15
2.6.1. Pirometalurjik yöntemler.....	15
2.6.2. Hidrometalurjik yöntemler.....	16
2.6.3. Biyometalurjik yöntemler.....	17

2.6.4. Elektrometalurjik yöntemler.....	17
---	----

BÖLÜM 3.

KATILARIN MEKANİK AKTİVASYONU.....	18
3.1. Mekanik Aktivasyon.....	18
3.2. Mekanik Aktivasyon Ekipmanları.....	20
3.3. Mekanik Aktivasyonun Minerallerin Çözünmesine Etkisi.....	21
3.3.1. Minerallerin kristal yüzeyleri ve çözünme bölgeleri.....	21
3.3.2. Depolanan enerji ve amorflaşma enerjisi.....	22
3.4. Mekanik Aktivasyonun Metalurji Sektöründe Kullanımı.....	24
3.4.1. Lurgi-Mitterberg prosesi.....	24
3.4.2. Activax™ prosesi.....	25
3.4.3. Irigetmet prosesi.....	26
3.4.4. Sunshine prosesi.....	26
3.4.5. Metprotech prosesi.....	26
3.4.6. Melt prosesi.....	26
3.5. Mekanik Aktivasyonla İlgili Literatürde Yapılmış Çalışmalar.....	27

BÖLÜM 4.

BAKIRIN HİDROMETALURJİSİ.....	31
4.1. Liç İşlemi.....	31
4.2. Liç İşlemi Uygulama Alanları.....	32
4.3. Endüstride Uygulanan Liç Yöntemleri.....	33
4.3.1. Yerinde liç.....	34
4.3.2. Yığın liçi.....	34
4.3.3. Süzme liç işlemi.....	35
4.3.4. Karıştırmalı liç işlemi.....	36
4.3.5. Basınç liçi.....	36
4.3.6. Bakteri liçi.....	37
4.4. Liç İşlemine Etki Eden Faktörler.....	37
4.4.1. Tanecik boyutunun etkisi.....	37
4.4.2. Çözelti konsantrasyonunun etkisi.....	37
4.4.3. Sıcaklığın etkisi.....	38

4.4.4. Karıştırma hızının etkisi.....	38
4.4.5. Katı / Sıvı oranının etkisi.....	38
4.5. Liç Çözücülerini.....	39
4.6. Bakır Bileşenlerinin Liçi.....	39
4.6.1. Metalik bakırın liçi.....	39
4.6.2. Oksitli bakır cevherlerinin liçi.....	40
4.6.2.1. Sülfürik asit liçi.....	40
4.6.2.2. Demir-3 sülfat liçi.....	41
4.6.2.3. Amonyak liçi.....	41
4.6.2.4. Kostik-soda liçi.....	41
4.6.2.5. Sodyum siyanür liçi.....	41
4.6.2.6. Bileşik metot (LPF) ile liç.....	41
4.6.3. Sülfürlü bakır cevherlerinin liç edilmesi.....	42
4.6.3.1. Sülfürik asit liçi.....	42
4.6.3.2. Hidrojen peroksit liçi.....	42
4.6.3.3. Rio-Tinto metodu.....	42
4.6.3.4. Kavurma liçi.....	43
4.6.3.5. Bakteri liçi.....	44
4.6.4. Bakırlı liç çözeltilerinin değerlendirilmesi.....	44
4.7. Çeşitli Bakır Minerallerinin Çözünme Kinetikleri.....	45

BÖLÜM 5.

MATERYAL METOT.....	46
5.1. Cevher Temini ve hazırlanması.....	46
5.2. Kimyasal Analiz.....	47
5.3. Aktivasyon Çalışmaları.....	48
5.4. XRD Çalışmaları.....	48
5.5. SEM-EDS Çalışmaları.....	49
5.6. Termal Analiz Çalışmaları.....	50
5.7. Bakır Ekstraksiyon Çalışmaları.....	51
5.7.1. Liç çözeltilisinin hazırlanması.....	51
5.7.2. Direk liç çalışmaları.....	51
5.7.3. Liç çözeltilerinin bakır analizi.....	52

BÖLÜM 6.

DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	54
6.1. Bakır Numunesinin Kimyasal Analizi.....	54
6.2. XRD Analizleri	54
6.3. Termal Analiz Çalışmaları	61
6.3.1. Aktive edilmemiş (orjinal) bakır cevherinin termal analiz sonuçları.....	61
6.3.2. Aktive edilmiş bakır cevherinin termal analiz sonuçları.....	64
6.4. SEM-EDS Analizleri.....	66
6.5. Bakır Ekstraksiyon Çalışmaları.....	70
6.5.1. Mekanik aktivasyon ve yükseltgeyici türünün liç işlemine etkisi.....	70
6.5.2. Çözelti derişiminin liç işlemine etkisi.....	73
6.5.3. Yükseltgeyici bileşiminin Liç işlemine etkisi.....	76
6.5.3.1. Çözeltiye eklenen hava debisinin verime etkisinin İncelenmesi.....	76
6.5.3.2. Çözeltiye eklenen H ₂ O ₂ konsantrasyonunun verime etkisinin incelenmesi.....	77
6.5.4. Sıcaklığın Liç İşlemine Etkisi.....	78
6.5.5. Sürenin Liç İşlemine Etkisi.....	80
6.5.6. Katı/Sıvı Oranının Liç İşlemine Etkisi.....	81

BÖLÜM 7.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	83
7.1. Sonuçlar.....	83
7.2. Öneriler.....	84
KAYNAKLAR.....	85
ÖZGEÇMİŞ.....	89

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Cu	: Bakır
d	: Devir
dk	: dakika
XRD	: X-Işını Difraksiyon spektroskopisi
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
EDS	: Enerji dağılım spektrometresi
ppm	: Milyonda bir (~ mg/L)
g	: Gram
cm ³	: Santimetreküp
°C	: Santigrad derece
kJ	: Kilojoule
J	: Joule
W	: Watt
K	: Kelvin
Ω	: Ohm
MPa	: Megapaskal
m	: Metre
ΔG _d	: Molar Gibbs serbest enerjisi
ΔH _d	: Molar entalpi
ΔS _d	: Molar entropi
T	: Sıcaklık
ρ _d	: Dislokasyon Yoğunluğu
mm	: Milimetre

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Dünya rafine bakır talebi.....	9
Şekil 2.2.	Pirometalurjik olarak bakır üretim şeması.....	15
Şekil 3.1.	Çarpışan taneler için Magma-Plazma modeli.....	18
Şekil 3.2.	Mekanik aktivasyonla artan kusurlar.....	19
Şekil 3.3.	Değirmenlerdeki temel gerilim tipleri, R1-sıkıştırma, R2-kesme, R3- çarpma, R4-çarpışma.....	20
Şekil 3.4.	Mekanik aktivasyon için kullanılan değirmen tipleri, A-Bilyeli değirmen, B-Gezegensel değirmen, C-Titreşimli değirmen, D- Karıştırmalı bilyeli değirmen (atritör),E-Mil değirmeni ve F-haddeli değirmen.....	20
Şekil 3.5.	Mineral yüzeylerinin Teras-Basamak-Köşe yapısının şematik gösterimi.....	22
Şekil 3.6.	5 ton/saat kapasiteli bir mekanik aktivatörün görünümü.....	24
Şekil 3.7.	Lurgi-Mitterberg prosesinin akım şeması.....	25
Şekil 3.8.	Activox prosesinin şematik görünümü.....	25
Şekil 3.9.	Liç ünitesinin akım şeması. 1-ısıtma, 2-kimyasal reaktör, 3-pompa, 4 valf, 5-atritör, 6-soğutma. (Çalışma rejimleri: I: mekanokimyasal liç, II: kimyasal liç).....	27
Şekil 4.1.	Liç işleminin akım şeması.....	32
Şekil 4.2.	Yerinde liç yönteminin genel şeması.....	34
Şekil 4.3.	Yığın liç ile altın kazanımının şematik gösterimi.....	35
Şekil 4.4.	Süzme liç işleminde kullanılan perkolasyon tankı.....	35
Şekil 5.1.	Halkalı karıştırıcı.....	46
Şekil 5.2.	a) Kap içindeki numunenin üstten görüntüsü ve b) numunenin kap dışından görüntüsü.....	46
Şekil 5.3.	Bruker Axs in S8 Tiger dalgaboyu dağılımlı XRF analiz cihazı.....	47
Şekil 5.4.	a) Gezegensel tipi bilyeli değirmen, b) kovan görüntüsü.....	48

Şekil 5.5.	Jeol JSM 6060 LV marka SEM cihazı.....	49
Şekil 5.6.	Isıtıcı karıştırıcı, liç kabı ve geri soğutucudan oluşan liç ünitesi.....	52
Şekil 6.1.	Mekanik aktive edilmemiş cevherin XRD analizi.....	54
Şekil 6.2.	600 d/dk, 1/20 katı/bilye oranında 1 saat süreyle mekanik aktive edilmiş cevherin XRD analizi.....	55
Şekil 6.3.	600 d/dk, 1/20 katı/bilye oranında 2 saat süreyle mekanik aktive edilmiş cevherin XRD analizi.....	56
Şekil 6.4.	600 d/dk, 1/30 katı/bilye oranında 2 saat süreyle mekanik aktive edilmiş cevherin XRD analizi.....	57
Şekil 6.5.	600 d/dk, 1/50 katı/bilye oranında 2 saat süreyle mekanik aktive edilmiş cevherin XRD analizi.....	57
Şekil 6.6.	600 d/dk, 1/30 katı/bilye oranında 4 saat süreyle mekanik aktive edilmiş cevherin XRD analizi.....	58
Şekil 6.7.	600 d/dk, 1/30 katı/bilye oranında 6 saat süreyle mekanik aktive edilmiş cevherin XRD analizi.....	59
Şekil 6.8.	600 d/dk, 1/100 katı/bilye oranında 2 saat süreyle mekanik aktive edilmiş cevherin XRD analizi.....	60
Şekil 6.9.	600 d/dk, 1/100 katı/bilye oranında 4 saat süreyle mekanik aktive edilmiş cevherin XRD analizi.....	60
Şekil 6.10.	600 d/dk, 1/100 katı/bilye oranında 6 saat süreyle mekanik aktive edilmiş cevherin XRD analizi.....	61
Şekil 6.11.	Mekanik aktive edilmemiş bakır cevherinin TG-DTG-DTA-DSC grafiği.....	62
Şekil 6.12.	Mekanik aktive edilmemiş bakır cevherinin TG-DTG grafiği.....	62
Şekil 6.13.	1/30 katı/bilye oranında 600 d/dk hızında 2 saat aktive edilmiş bakır cevherinin TG-DTG-DTA-DSC grafiği.....	64
Şekil 6.14.	1/30 katı/bilye oranında 600 d/dk hızında 2 saat aktive edilmiş bakır cevherinin TG-DTG grafiği.....	65
Şekil 6.15.	a) Aktive edilmemiş (orjinal) cevherin SEM görüntüsü, b) 600 d/dk, 1/20 katı/bilye oranında 2 saat süreyle mekanik aktive edilmiş cevherin SEM görüntüsü.....	66

Şekil 6.16. a) 600 d/dk, 1/30 katı/bilye oranında 2 saat süreyle mekanik aktive edilmiş cevherin SEM görüntüsü, b) 600 d/dk, 1/30 katı/bilye oranında 4 saat süreyle mekanik aktive edilmiş cevherin SEM görüntüsü.....	67
Şekil 6.17. a) 600 d/dk, 1/30 katı/bilye oranında 6 saat süreyle mekanik aktive edilmiş cevherin SEM görüntüsü b) 600 d/dk, 1/50 katı/bilye oranında 2 saat süreyle mekanik aktive edilmiş cevherin SEM görüntüsü.....	68
Şekil 6.18. Aktive edilmemiş (orjinal) numunenin mapping görüntüsü.....	68
Şekil 6.19. 600 d/dk, 1/30 katı/bilye oranında 2 saat süreyle mekanik aktive edilmiş cevherin mapping görüntüsü.....	69
Şekil 6.20. 600 d/dk, 1/20 katı/bilye oranında 2 saat süreyle mekanik aktive edilmiş cevherin EDS analizi.....	70
Şekil 6.21. 3 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde farklı koşullarda yapılan liç çalışmalarının bakır verimine etkisi.....	72
Şekil 6.22. Değişen H ₂ SO ₄ derişiminin bakır verimine etkisi (çözeltiye 10 L/dk hava verilerek).....	74
Şekil 6.23. Değişen H ₂ SO ₄ derişiminin bakır verimine etkisi (çözeltiye %20 H ₂ O ₂ eklenerek).....	75
Şekil 6.24. 2,5M H ₂ SO ₄ çözeltisinde yapılan liç işleminde değişen hava debisinin bakır verimine etkisi.....	77
Şekil 6.25. 1M H ₂ SO ₄ çözeltisinde yapılan liç işleminde değişen H ₂ O ₂ miktarının bakır verimine etkisi.....	78
Şekil 6.26. 1M H ₂ SO ₄ + %10 H ₂ O ₂ çözeltisinde yapılan liç işleminde sıcaklığın bakır verimine etkisi.....	79
Şekil 6.27. 1M H ₂ SO ₄ +%10 H ₂ O ₂ çözeltisinde yapılan liç işleminde liç süresinin bakır verimine etkisi.....	81
Şekil 6.28. 1M H ₂ SO ₄ + %10 H ₂ O ₂ çözeltisinde yapılan liç işleminde liç süresinin bakır verimine etkisi.....	82

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	Bakır elementinin genel özellikleri.....	4
Tablo 2.2.	Bakır elementinin fiziksel özellikleri.....	4
Tablo 2.3.	Bakır atomunun diğer spesifik özellikleri.....	4
Tablo 2.4.	Önemli bakır mineralleri ve içeriğinin elementel yüzdeleri.....	7
Tablo 2.5.	Bakır tüketiminin sektörel dağılımı.....	8
Tablo 2.6.	Dünya bakır tüketiminde ülke payları.....	9
Tablo 2.7.	Dünya bakır rezervlerindeki bakır içeriği açısından örnekler.....	10
Tablo 2.8.	Rafine bakır tüketiminde önde gelen ülkeler.....	11
Tablo 2.9.	Dünya konsantre bakır cevheri üretim ve ticareti.....	12
Tablo 2.10.	Dünya blister bakır üretim ve ticareti.....	12
Tablo 2.11.	Dünya rafine bakır üretim, ticareti ve tüketimi.....	13
Tablo 2.12.	Türkiye'nin ekonomik bakır rezervleri.....	14
Tablo 2.13.	Türkiye'de işletilmekte olan bakır yatakları.....	14
Tablo 3.1.	Amorf ve kristalin fazlar arasındaki kimyasal serbest enerjideki değişimler.....	23
Tablo 4.1.	Liç işleminin uygulama alanları.....	33
Tablo 4.2.	Çeşitli ortamlarda bazı bakır minerallerinin çözünmesinde gözlenen liç kinetikleri.....	45
Tablo 6.1.	Bakır cevheri kimyasal analiz sonuçları.....	54
Tablo 6.2.	3M H ₂ SO ₄ çözeltisinde farklı koşullarda yapılan liç çalışmalarının bakır verimine etkisi.....	71
Tablo 6.3.	3M H ₂ SO ₄ çözeltisinde farklı koşullarda yapılan liç çalışmalarının bakır verimine etkisi.....	71
Tablo 6.4.	Çözeltiye hava verilerek yapılan liç işleminde değişen H ₂ SO ₄ derişiminin bakır verimine etkisi.....	73
Tablo 6.5.	Çözeltiye %20 H ₂ O ₂ eklenerek yapılan liç işleminde değişen H ₂ SO ₄ derişiminin bakır verimine etkisi.....	75

Tablo 6.6.	2,5M H ₂ SO ₄ çözeltilisinde yapılan liç işleminde değişen hava debisinin bakır verimine etkisi.....	76
Tablo 6.7.	1M H ₂ SO ₄ çözeltilisinde yapılan liç işleminde değişen H ₂ O ₂ miktarının bakır verimine etkisi.....	77
Tablo 6.8.	1M H ₂ SO ₄ + %10 H ₂ O ₂ çözeltilisinde yapılan liç işleminde sıcaklığın bakır verimine etkisi.....	79
Tablo 6.9.	1M H ₂ SO ₄ + %10 H ₂ O ₂ çözeltilisinde yapılan liç işleminde liç süresinin bakır verimine etkisi.....	80
Tablo 6.10.	1M H ₂ SO ₄ + %10 H ₂ O ₂ çözeltilisinde yapılan liç işleminde katı/sıvı oranının bakır verimine etkisi.....	82

ÖZET

Anahtar kelimeler: Bakır, Mekanik Aktivasyon, Liç, XRD, Sülfürik Asit Liçi

Bu çalışmada Rize ilinin Çayeli bölgesi kompleks bakır cevherlerinden bakır kazanımına mekanik aktivasyonun etkisi incelenmiştir.

Zenginleştirilmiş bakır cevheri, farklı süreler ve farklı katı/bilye oranlarında 600 d/dk mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulduktan sonra kristal yapılarındaki bozulmalar XRD ile analiz edilip optimum mekanik aktivasyon şartları belirlenmiştir. Daha sonra, optimum şartlarda mekanik aktivasyon işlemi uygulanan numuneler, farklı şartlarda H_2SO_4 + Hava ve H_2SO_4 + H_2O_2 çözeltilerinde liç işlemine tabi tutulmuştur. Çözeltiye geçen bakır, analiz edilerek değişik liç koşullarında verim hesaplanmıştır.

Çalışmalar sonucunda optimum şartlarda yapılan mekanik aktivasyonun liç verimini önemli ölçüde artırdığı görülmüştür. Çözelti konsantrasyonu, hava debisi, sıcaklık, liç süresi, katı/sıvı oranı ve çözeltideki % H_2O_2 miktarı gibi parametreler değiştirilerek yapılan liç işlemi sonucunda liç verimindeki değişimler incelenmiştir.

THE EFFECT OF MECHANICAL ACTIVATION ON COPPER RECOVERY FROM COPPER ORES IN RİZE AREA

SUMMARY

Key words: Copper, Mechanical Activation, Leach, XRD, Sulfuric Acid Leach

In this work, it was examined the effect of mechanical activation on copper recovery from copper ores in Çayeli area in Rize.

Enriched copper ore was processed with mechanical activation within different span and sample/ball mass ratios in 600 rpm spin speed and then, it was analyzed the deformation of the crystal structure of copper ore using XRD. So, it was determined the optimum mechanical activation conditions. Afterwards, the samples that were processed with mechanical activation in optimum conditions were processed to leach process in H_2SO_4 + air and H_2SO_4 + H_2O_2 solutions in different conditions. The soluble copper in the solution was analyzed and the efficiency was determined in different leach conditions.

Consequently, it was shown that mechanical activation that was done in the optimum conditions increases significantly the leach efficiency. The variation of leach efficiency was examined with the leach processes that were done by changing parameters such as the solution concentration, air flow, temperature, leach time, solid/liquid ratio and the amount of H_2O_2 % in the solution.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Bakır, insanların eski çağlardan bu yana çeşitli amaçlarla kullandığı ve günümüzde de sanayinin temel hammaddeleri arasında yer alan önemli metallere biridir. Endüstride bakırın önemli rol oynamasının ve çeşitli alanlarda kullanılabilmesinin nedeni, çok değişik özelliklere sahip olmasıdır. Bakırın önemli özellikleri arasında yüksek elektrik ve ısı iletkenliği, aşınmaya karşı direnci, tel çekilebilme ve dövülebilme özelliği ve paslanmaz özelliğe sahip oluşu sayılabilir.

Doğada bulunan bakır elementi metalik halde, sülfürlü ve oksitli minareleri halinde bulunabilmektedir. Metalik halde bulunuşuna çok az rastlanırken daha çok sülfürlü minareleri halinde bulunmaktadır [1]. 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 ($\text{Cu, Fe, Zn, Ag}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$), tennantit ($\text{Cu, Fe, Zn, Ag}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$), bornit (Cu_5FeS_4), kovellin (CuS) ve galen (PbS) içermektedir. Her iki cevher tipinde var olan gang mineralleri ise kuvars (SiO_2), barit (BaSO_4), kalsit (CaCO_3) ile bazı karbonatlar ve kil mineralleridir [2].

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 [3]. Liç yöntemlerinin önem kazanması sonucu liç yöntemi ile bakır cevherinden bakır üretimi üzerine yapılan çalışmalarda son yıllarda artış gözlenmektedir.

Bu çalışmada, Rize Çayeli bölgesinde zenginleştirilmiş bakır cevherinden bakır kazanımına mekanik aktivasyonun ve yükseltgeyici cinsi ile konsantrasyonunun direk liç işlemine olan etkisi araştırılmıştır. Diğer bazı koşulların da katkıları ile birlikte, bu parametrelerin özel etkileri ve optimum liç koşullarının belirlenmesine çalışılmıştır.

BÖLÜM 2. BAKIR VE GENEL ÖZELLİKLERİ

2.1. Bakır

İnsanoğlu, bakırđ günlük yaşamında süs eşyası, silah ve el sanatlarında, mutfak malzemelerinin yapımında kullanmış, uygarlıkla birlikte bakıra olan ihtiyaç daha da artmıştır. Günümüzde gelişmiş ölkelerde kişi başına yıllık bakır tüketimi 10 kg civarındadır. Bu rakam az gelişmiş ölkelerde 1-2 kg arasında değişmektedir.

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]. Sıcakta ve soğukta kolay şekillendirilebilmesi, aşınma ve korozyona dayanıklılığı, elektriği ve ısıyı çok iyi iletmesi gibi özellikleri nedeni ile önem bakımından demir ve alüminyumdan sonra üçüncü sırada gelmektedir [5].

2.2. Bakırın Özellikleri

Bakır M.Ö. 8000 yılından beri bilinen bir metal olup, günümüze kadar insanlığın ilerlemesinde büyük katkısı olmuştur. Tabiatta saf olarak bulunabildiği gibi çoğunlukla bileşikleri halinde bulunabilmektedir. Eski çağlarda insanlar tabiatta saf olarak buldukları bakırđ dövmele suretiyle sertleştirerek kaplar, ev aletleri, sivri uçlu silahlar yapmışlardır. Bir bakır kalay alaşımı olan bronz (tunç) belli bir çağa adını vermiştir [6].

2.2.1. Bakırın elementinin genel özellikleri

Bakır elementinin genel özellikleri Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2.1 Bakır elementinin genel özellikleri [5].

Özellik	Data
Atom numarası	29
Element serisi	Geçiş elementleri
Grup, periyot, blok	11, 4, d
Görünüş	Metalik kahverengi
Atom ağırlığı	63,54 g/mol
Elektron dizilimi	Ar 3d ¹⁰ 4s ¹

2.2.2. Bakırın elementinin fiziksel özellikleri

Bakır elementinin fiziksel özellikleri Tablo 2.2’de verilmiştir.

Tablo 2.2 Bakır elementinin fiziksel özellikleri [5].

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. Bakırın elementinin diğer spesifik özellikleri

Bakır atomunun diğer spesifik özellikleri Tablo 2.3’de verilmiştir.

Tablo 2.3. Bakır atomunun diğer spesifik özellikleri [5].

Özellik	Data
Elektrik direnci	16,78 nΩm (20 °C’ de)
Isı 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 Mineralleri ve Doğada Bulunuşu

Bakır tabiatta metalik halde bulunabildiği gibi sülfür ve oksit cevherleri şeklinde de bulunabilir. Sülfürlü mineralleri arasında kalkosit (Cu_2S), kalkopirit (CuFeS_2), bornit (Cu_5FeS_4), tetrahedrit ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$), enarjit ($3\text{Cu}_2\text{S}\cdot\text{As}_2\text{S}_5$), kovellit (CuS) sayılabilir. Oksit cevherlerine ise malahit ($\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2$), kuprit (Cu_2O) ve brokantit ($\text{CuSO}_4\cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$) örnek verilebilir. Bakır rezerv türleri jeolojik olarak şu şekilde sınıflandırılabilir [7].

- a) Porfiri rezerv: Porfiri türü rezervlerde kalkopirit bakır minerali erimiş kayalar içinde yayılmış olup granitik magma olarak yeryüzüne çıkmıştır. Bu tür rezervlerde molibden veya altın, gümüş bulunmakla birlikte bakır yataklarının bakır tenörü düşük olup genellikle % 0,3-3,0 değerindedir. Dünya üzerinde bilinen ve ekonomik olarak işletilen porfiri bakır yatakları And (Batı Amerika) Filipinler ve Alp orojenik kuşaklarında bulunmaktadır. Ülkemizdeki porfiri bakır yatakları, Balkanlardan başlayarak İstiranca masifi ve Karadeniz'den geçerek İran ve Himalayalara kadar uzanan Alp orojenik kuşağı içinde irdelenmektedir.
- b) Sedimenter rezerv: Bu rezerv tipinde kumtaşı ve killi yataklar bakır minerallerini içine emmiş durumdadır. Bakır tenörü %2-4 arasındadır. Ekonomik değere sahip yan metal olarak gümüş ve kobalt ihtiva etmektedir.
- c) Masif sülfür rezerv: Deniz altında volkanik aktiviteler sonucu oluşan bu rezervler sülfürlü mineraller ihtiva ederler. Bakır tenörü %5'e kadar çıkabilir. Ekonomik değere sahip yan metal olarak çinko, kurşun, gümüş ve altın ihtiva etmektedir.
- d) Magmatik rezerv: Bu tip rezervlerde bakır, masif tabakalar veya ergimiş kayalar içinde yayılmış şekilde bulunmaktadır. Bakır tenörü %0,5 değerindedir ve ekonomik yan metal nikel ile kobalttır.
- e) Damar rezerv: Silis kaplı çatlaklar içeren damarlarda sülfürlü bakır mineralleri bulunur. Bakır tenörü oldukça değişiktir. Ekonomik yan değere sahip yan metaller; kurşun, gümüş ve kalaydır [8].

f) Bakır cevherlerinin tabiatta bulunuşu ve özellikleri Tablo 2.4'te verilmiştir. Yerkabuğunda en çok bulunan bakır minerali kalkopirittir. Kalkopirit aslında $Cu_2S.Fe_2S_3$ veya $Cu_2S.2FeS.S$ olarak da yazılabilmektedir [8].

2.4. Bakırın Kullanım Alanları

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 iletkendir. Bu nedenle bakır, altın ve gümüşe iyi bir alternatif olmaktadır [4].

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 [6].

Tablo 2.4. Önemli bakır mineralleri ve içeriğinin elementel yüzdeleri [8].

Mineral	Formül	% Cu	% Fe	% S	% As	% Sb
Nabit Bakır						
Bakır	Cu	99,9				
Sülfürler						
Kalkozit	Cu_2S	79,9		20,1		
Kovelin	CuS	66,5		33,5		
Kalkopirit	$CuFeS_2$	34,6	30,5	34,9		
Bornit	Cu_5FeS_4	63,3	11,1	25,6		
Oksitler						
Kuprit	Cu_2O	88,8				
Tenorit	CuO	79,9				
Malahit	$CuCO_3.Cu(OH)_2$	57,5				
Azurit	$2CuCO_3.Cu(OH)_2$	55,3				
Krisokol	$CuSiO_3.2H_2O$	36,2				
Kalkantit	$CuSO_4.5H_2O$	25,5				
Brokantit	$CuSO_4.3Cu(OH)_2$	56,2				
Atakamit	$CuCl_2.3Cu(OH)_2$	59,5				
Kronkit	$CuSO_4.Na_2SO_4.3Cu(OH)_2$	42,8				
Digerleri						
Enargit	Cu_3AsS_4	48,4		32,6	19,0	
Famatinit	Cu_3SbS_4	43,3		29,1		27,6
Tetrahedrit	Cu_3SbS_3	46,7		23,5		29,8
Tenantit	$CuAs_3$	52,7		26,6	20,7	

Torna, freze, matkap, kaynak makineleri ve trafoları gibi elektrikli makinelerde de bakır kullanılmaktadır. Bu tür makinelerde bakır, elektriğin tüketimi ve dahili iletimi amacına hizmet eder. Gemi, tren, otomobil türünden ulaşım araçlarında da bakırın önemli katkısı vardır. Bunlarda bakırın elektriğin üretiminde, iletiminde ve tüketiminde kullanıldığı bilinmektedir. 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. Tablo 2.5' te bakır kullanımının dünyada ve bazı gelişmiş ülkelerdeki sektörel dağılımı verilmiştir.

Tablo 2.5. Bakır tüketiminin sektörel dağılımı [9].

	Dünya (%)	ABD (%)	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

Bakırın yerine kullanılan ürünler ve alanları ise aşağıda belirtilmektedir.

- a) Fiber optik: Haberleşme malzemesinde bakır tel yerine,
- b) Plastik borular: İnşaat sektöründe bakır borular yerine,
- c) Alüminyum: Otomobil radyatörleri ve elektrik aletleri yapımında bakır yerine,
- d) Ayrıca titanyum, karbon içeriği, paslanmaz çelik, çinko ve cam bakır yerine kullanılabilir.

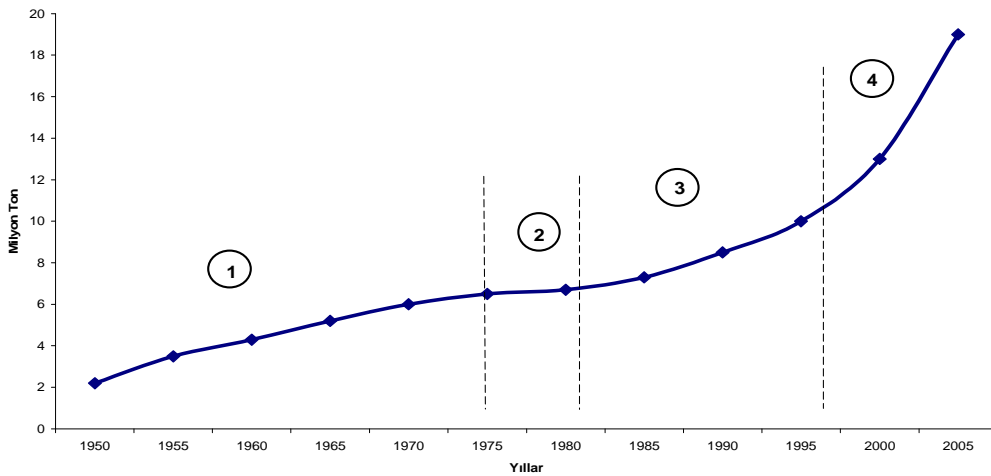
Bakırın ısı iletkenliği, diğer metaller ile karşılaştırıldığında gümüşten sonra en iyi ısı iletken metal olduğu göze çarpmaktadır (Oda sıcaklığındaki ısı iletim katsayıları; Ag = 429, Cu = 401, Au = 317, Al = 237 W/m°C). Altın ve gümüşten ucuz olan bakırın yüksek ısı iletkenliği ile özellikle gelecekte güneş enerjisi ile çalışan sistemlerde büyük önem kazanması beklenmektedir.

Dünya rafine bakır tüketimi 1998 yılında $13,4 \times 10^6$ ton olmuştur. Bu değer, birincil ve ikincil kaynaklardan rafine edilerek üretilmesi sonucu tüketilmiş rafine bakırdır. Hurda bakırın doğrudan kullanımı bunun içinde değildir. Tablo 2.6'da dünya bakır tüketiminde ülke payları verilmiştir [6]. Şekil 2.1'de ise dünya rafineri bakır talebinin yıllık değişimi gösterilmektedir.

Tablo 2.6 Dünya bakır tüketiminde ülke payları [6].

Ülke	% Payı
ABD	21,5
Japonya	9,37
Almanya	8,50
Fransa	4,35
İtalya	4,40
İngiltere	2,79
Belçika	2,42
Türkiye, 208×10^3 ton	1,55
Kanada	1,84
Çin	10,43
Rusya	1,23
Asya (Toplam)	25,41

Grafik 1) Dünya Rafine Bakır Talebi



Şekil 2.1 Dünya rafine bakır talebi [6].

2.5. Bakır Rezervleri

2.5.1. Dünya bakır rezervleri

Dünya görünür bakır cevheri rezervlerinin, bakır içeriği olarak 650 milyon ton civarında olduğu tahmin edilmektedir. Dünya görünür bakır rezervlerinin halen 340 milyon tonunun işletilebilir rezerv olduğu kabul edilmektedir. U.S.Geological Survey,

dünya (görünür + muhtemel + mümkün) rezervlerini 1,6 milyar ton olarak tahmin etmektedir. Ayrıca okyanus diplerindeki manganez yumrularında da 690 milyon ton bakır potansiyeli bulunmaktadır. Dünya bakır rezervlerini porfiri, volkanogenik masif sülfid ve sedimenter bakır yatakları oluşturur [10].

Yeni büyük bir bakır cevher yatağının, aramalar sonucunda rezerv ve terörünün tespiti için 5-7 yıl gibi bir süreye ihtiyaç bulunmaktadır. Buna ilaveten fizibilite etüdü, mevzuata ilişkin formalitelerin yerine getirilmesi, ayrıntılı mühendislik projeleri ile gerekli hazırlık ve tesis yatırımlarının tamamlanması da 2-4 yıl sürmektedir. Bu nedenlerle, halen bilinen yatakların dışında yeni maden yataklarının bulunup işletmeye alınması 10 yıl gibi bir zaman alacaktır. Tablo 2.7' de dünya bakır rezervleri görülmektedir [1].

Tablo 2.7 Dünya bakır rezervlerindeki bakır içeriği açısından örnekler [1].

Ülkeler	Rezerv (milyon ton)	Baz Rezerv (milyon ton)
Şili	88	160
ABD	45	90
Macaristan	20	36
Rusya	20	36
Peru	19	40
Endonezya	19	25
Çin	18	37
Meksika	15	27
Kazakistan	14	20
Kanada	10	23
Avustralya	7	23
Diğer Ülkeler	57	112
Dünya Toplamı	340	650

Bakır standartları ise;

- Blişter bakır: % 97-98 saflıktadır. Fe, S, Au, Ag, Se, Te ve Ni içerir.
- Ateşte rafine edilmiş bakır: % 98-99 saflıkta olması istenir.
- Elektrolitik bakır: % 99,9 saflıkta olması istenir.

d) OFHC (Oxygen-Free High Conductivity, oksijensiz yüksek iletkenlikte) bakır: % 99,99 saflıkta olması istenir şeklindedir [11].

Tablo 2.8' de yılda en yüksek rafine bakır tüketimine sahip bazı ülkeler verilmiştir.

Tablo 2.8. Rafine bakır tüketiminde önde gelen ülkeler [4].

Ülkeler	Yıllık Tüketim Miktarı (ton/yıl)
Çin	2.562.000
ABD	2.364.000
Japonya	1.116.000
Almanya	1.076.000
G.Kore	918.000
İtalya	663.000
Tayvan	645.000
Fransa	541.000
Meksika	375.000
İspanya	316.000
Belçika	310.000
Rusya	305.000
Hindistan	278.000
Kanada	269.000
İngiltere	252.000
Türkiye	217.000
Grup Toplamı	12.678.000
Grup Payı / Tüm Dünya	% 84,8
B. Bloku Dünya Toplamı	11.549.000
Tüm Dünya	14.947.000

Görüldüğü gibi Çin, ABD, Japonya, Almanya ve G. Kore' den oluşan ilk beş ülke toplam 8.036.000 ton/yıl'lık rafine bakır tüketimi ile toplam dünya tüketimi içinde % 53,8'lik bir paya sahiptir. Diğer sanayileşmiş Avrupa ülkelerinden ayrıca İtalya, Fransa, İspanya, Belçika ve İngiltere'nin tüketimleri Almanya'nınki ile birleştirilirse 3.158.000 tonluk bir grup tüketim değeri ile hammadde bakımından fakir AB ülkelerinin toplam dünya tüketimi içinde % 20'den yüksek bir paya sahip olduğu

belirginleşmektedir. Bu açıklamalardan ülkemizin hammadde ihraç eden ve metalik bakır ithal ederek büyük tüketiciler arasında yer almaya başlayan garip bir ülke görünümünde olması, yanlış politikanın varlığını göstermektedir. Tablo 2.9’da dünya konsantre bakır cevheri üretim ve ticareti, Tablo 2.10’da dünya blister bakır üretim ve ticareti ve Tablo 2.11’de ise dünya rafine bakır üretimi, ticareti ve tüketimi hakkında bilgiler görülmektedir [5].

Tablo 2.9. Dünya konsantre bakır cevheri üretim ve ticareti [5].

Konsantre Bakır Cevheri (Cu içeriği, bin ton)							
Üretim			İhracat		İthalat		
Şili	2488	Güney Afrika	198	Şili	821	Japonya	965
ABD	1858	Portekiz	130	Endonezya	353	Almanya	166
BDT	852	Moğolistan	120	Kanada	256	Kanada	150
Kanada	724	Filipinler	108	ABD	239	ABD	130
Endonezya	460	İran	102	P.Yeni Gine	228	G.Kore	117
Peru	405	Yugoslavya	94	Portekiz	129	İspanya	117
Polonya	384	İsveç	84	Avustralya	98	Brezilya	100
Avustralya	378	Bulgaristan	75	Filipinler	71	Finlandiya	73
Çin	368	Brezilya	50	Peru	47	Norveç	42
Zambiya	342	Hindistan	47	Malezya	23	Türkiye	39

Tablo 2.10. Dünya blister bakır üretim ve ticareti [5].

Blister Bakır (Cu içeriği, bin ton)							
Üretim			İthalat		İhracat		
ABD	1630	Filipinler	198	ABD	159	Şili	178
Şili	1294	İspanya	175	Belçika	99	Meksika	124
Japonya	1168	Belçika	147	Güney Kore	80	Peru	89
BDT	852	Güney Kore	154	Çin	79	ABD	29
Çin	768	Bulgaristan	74	Almanya	50	Zaire	27
Kanada	613	Brezilya	163	Kanada	35	İsveç	26
Polonya	409	İran	106	İspanya	31	Güney Afrika	25
Peru	362	İsveç	111	Türkiye	22	Belçika	25
Almanya	308	Finlandiya	88	Japonya	21		
Zambiya	304	Türkiye	34				
Meksika	296						

Tablo 2.11. Dünya rafine bakır üretim, ticareti ve tüketimi [4].

Rafine Bakır (Cu içeriği, bin ton)							
Üretim		İhracat		İthalat		Tüketim	
ABD	2238	Şili	1398	ABD	419	ABD	2526
Şili	1491	BDT	589	Tayvan	567	Japonya	1414
Japonya	1188	Kanada	427	Almanya	543	Almanya	1061
BDT	923	Zambiya	293	İtalya	406	Çin	912
Çin	844	Peru	252	Fransa	494	Fransa	549
Almanya	616	ABD	217	Japonya	389	Güney Kore	540
Kanada	572	Singapur	197	Güney Kore	312	Tayvan	510
Polonya	406	Japonya	159	İngiltere	274	İtalya	498
Belçika	393	Polonya	268	Singapur	261	İngiltere	398
Zambiya	321	Almanya	135	Çin	102	Belçika	362
Peru	282	Belçika	130	Belçika	115	BDT	294
Güney Kore	233	Filipinler	120	Brezilya	92	Brezilya	198
Meksika	212	Meksika	62	Endonezya	87	Kanada	190
Türkiye	98	Brezilya	59	İsveç	64	Polonya	165
		Çin	34	Hindistan	39	Avustralya	160
				Türkiye	39	Türkiye	139

Bakır cevherinin konsantre edildikten sonra ticareti daha uygun olup, yarı ürün olan blister bakır ve rafine bakır halinde ticarete kar marjı daha yüksektir.

2.5.2. Türkiye bakır rezervleri

Ülkemiz bakır rezervleri ile ilgili çalışmalar Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü (MTA), Eti Holding A.Ş., Karadeniz Bakır İşletmeleri (K.B.İ) ve özel sektör tarafından yürütülmektedir. Türkiye, bakır rezervleri açısından Karadeniz ve Güneydoğu Anadolu Bölgeleri olmak üzere iki önemli bölgeye sahiptir. Artvin-Murgul, Rize-Çayeli, Giresun-Espiye, Elazığ-Ergani, Siirt-Madenköy önemli bakır yatakları olup az miktarda Batı Anadolu’ da Balıkesir, Çanakkale ve Denizli illerinde bakır cevherleri mevcuttur. Türkiye görünür bakır rezervi Cu içeriği olarak $1,7 \times 10^6$ tondur. Tablo 2.12’de Türkiye ekonomik bakır rezervleri verilmiştir.

Tablo 2.12 . Türkiye'nin ekonomik bakır rezervleri [12].

İli	İlçesi	Köy / Mevki	Rezerv $\times 10^3$ Ton	Bakır Ton	% Cu
Artvin	Murgul	Damar	31.137	2.503	1,24
Artvin	Murgul	Çakmakaya	47.997	5.714	0,84
Artvin	Murgul	Akersen	13.000	582	2,24
Artvin	Merkez	Cerattepe	202.800	3.900	5,20
Artvin	Merkez	Seyitler	34.752	2.465	1,41
Çanakkale	-	Arapçuran	15.375	1.230	1,25
Elazığ	Ergani	Anayatak	12.000	600	1,71
Giresun	Espiye	Lahanos-Kızılkaya	57.528	2.402	2,4
Giresun	Tirebolu	Harköy	8.740	498	1,9
Kastamonu	Küre	Bakibaba+Asıköy	252.950	12.339	2,05
Rize	Çayeli	Madenköy	502.490	10.900	4,61
Siirt	Sirvan	Madenköy	435.000	14.500	3,00
Sivas	Koyulhisar	Kan	16.683	964	1,73
Trabzon	Yomra	Kanköy	36.741	3.310	1,11
TOPLAM			1.697.204	62.870	2,69

İşletilmekte olan maden yatakları ve işleten kuruluşlar Tablo 2.13'de verilmiştir. Bu işletmelerde aynı zamanda önemli derecede pirit üretmektedirler [12].

Tablo 2.13. Türkiye'de işletilmekte olan bakır yatakları [12].

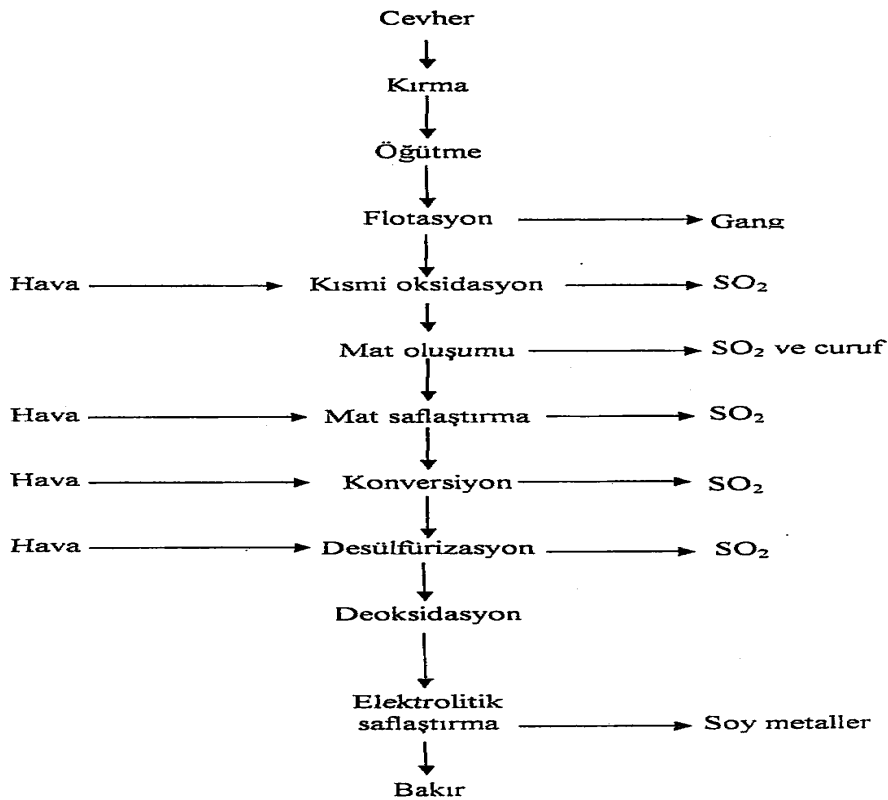
Maden Yatağı	Kuruluş
Artvin-Murgul-Damar	KBİ
Artvin-Murgul-Çakmakaya	KBİ
Artvin-Kafkasör-Cerattepe	COMINCO
Trabzon-Sürmene-Kutkular	KBİ
Giresun-Tirebolu-Harköy	KBİ
Giresun-Espiye-Lahanos	KBİ
Giresun-Espiye-Kızılkaya	KBİ
Kastamonu-Küre-Bakibaba	ETİ HOLDİNG
Kastamonu-Küre-Aşıköy	ETİ HOLDİNG
Kastamonu-Küre-Kızılsu	ETİ HOLDİNG
Rize-Çayeli-Madenköy	ÇBİ
Elazığ-Ergani-Anayatak	ETİ HOLDİNG
Siirt-Şirvan-Madenköy	ETİ HOLDİNG

2.6. Bakır Üretim Yöntemleri

2.6.1. Pirometalurjik yöntemler

Günümüzde bakır üretiminin çoğunluğu pirometalurjik yöntemlerle yapılmaktadır. Pirometalurjik yöntemlerle üretimde temel olan, cevheri fırında curuf yapıcılarla birlikte ergitip, önce bakırca zengin bir mat fazı üretilip curufu dışarı almak, sonra bu mat fazından bakırı havanın oksijeni ile yükseltgeyerek %98-%99 saflıkta blister bakır üretmektir. Blister üretimi akım şeması Şekil 2.2' de verilmiştir.

Ergitme işlemlerine geçmeden önce, cevher veya konsantre ya önce fazla kükürdünün atılması için kavrulmakta ya da sinterlenmektedir. Kavrulmuş 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].



Şekil 2.2. Pirometalurjik olarak bakır üretim şeması

2.6.2. Hidrometalurjik yöntemler

Bakır cevherleri genel olarak uzun yıllardan beri ve çoğunlukla pirometalurjik yöntemlerin kullanılmasıyla işlenmektedir. Ancak son yıllarda pirometalurjik yöntemlerin yerini hidrometalurjik yöntemler almaktadır. 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 çözeltiliye almaktır [3, 4].

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 çözeltisidir. Sülfürlü bakır cevherlerinin liçinde tek başına kullanılamaz. Beraberinde yükseltgen olarak Fe₂(SO₄)₃ veya O₂ 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 (FeCl₃, CuCl₂) konsantre sülfürlü bakır cevherlerinin çözündürülmesinde ve klorür-sülfat çözeltileri bakır matının çözündürülmesinde liç çözeltisi 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].

Hidrometalurjik yöntemlerde cevher değişik şekilde liç edilmektedir. Bu liç metotları yerinde, yığma, perkolasyon, basınç ve karıştırma liçidir [14].

2.6.3. Biyometalurjik yöntemler

Bu yöntemde hava, su ve mikroorganizma temel bileşenlerdir. 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 yöntemler

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].

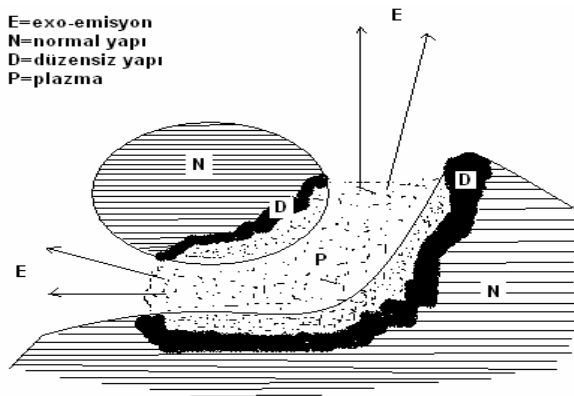
BÖLÜM 3. KATILARIN MEKANİK AKTİVASYONU

3.1. Mekanik Aktivasyon

Mekanik aktivasyon işlemi, ekstraktif metalürjide özel bir öneme sahiptir. Katı maddelerin mekanik aktivasyonu, mekanokimyanın proseslerinden biridir. Günümüzde mekanokimya, geniş bir potansiyel uygulama alanına sahip bir bilim olmuştur. Ticari kullanım alanları arasında; yapı malzemelerinin özelliklerinin modifikasyonu, suni gübre üretimi, katalistlerin zenginleştirilmesi ve rejenerasyonu, tıbbi ilaçların üretimi, kimyasal teknolojilerde reaksiyon kontrolü ve ileri teknoloji malzemelerinin üretimi sayılabilir.

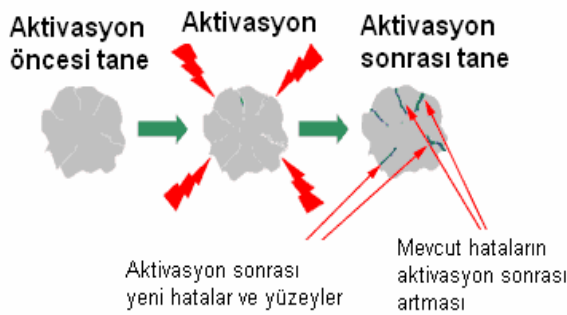
Heinicke “Mekanokimya, mekanik enerjinin etkisiyle malzemelerin kimyasal ve fiziksel dönüşümleri ile ilgili kimyanın bir dalıdır” demektedir.

Thiessen ”Magma-Plazma Modeli”ni ortaya koymuştur. Buna göre, birbirleriyle çarpışan partiküllerin temas noktalarında büyük miktarda enerji açığa çıkmaktadır. Bu enerji, katı maddenin bir üst enerji seviyesine çıkmış kısımlarının, elektron ve fotonların yayılmasıyla karakterize edilen özel bir plazmatik hal oluşumu için yeterli olmaktadır (Şekil 3.1). Temas eden partiküllerin yüzeyi oldukça düzensiz yapıda olup bölgesel sıcaklıklar 10000 °C’ nin üzerine çıkabilmektedir.



Şekil 3.1. Çarpışan taneler için Magma-Plazma modeli [15].

Thiessen, enerji seviyesinin arttığı hal esnasında veya işlem tamamlanır tamamlanmaz partiküllerin yüzeyinde meydana gelen reaksiyonların sonucu olarak ortaya çıkan plazma reaksiyonlarını fark etmiştir. Bu gözlemler tek bir mekanizmaya uymayan mekaniksel aktive edilmiş reaksiyonlar için önemli sonuçlar ortaya koymuştur. Mekanik aktivasyonla oluşan kusurların şematik gösterimi aşağıdaki Şekil 3.2’ de gösterilmiştir. Mekanik aktivasyon sayesinde çok sayıda tahrik prosesi gerçekleşir ve bunlar farklı gevşeme (rahatlama, dinlenme) zamanıyla karakterize edilirler.



Şekil 3.2. Mekanik aktivasyonla artan kusurlar [15].

Thiessen, bir Küresel Model yardımıyla bir darbe geriliminin farklı kademelerini ortaya koymuştur. Bu basitleştirilmiş modelle, darbe geriliminin farklı parçacıkların ortaya çıkmasıyla oluştuğu görülebilir. Bu durum, çok kısa sürelerle ve çok kısa aralıklarla sınırlandırılmış olup triboplasma (sürtünme ile plazma oluşumu) olarak tanımlanır.

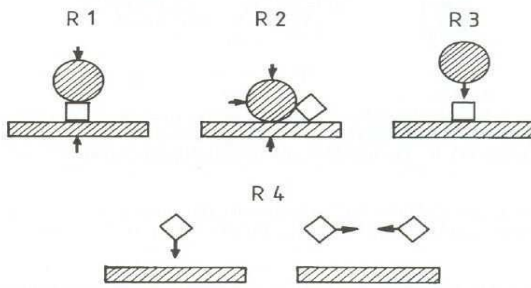
Smekal mekanik aktivasyon terimini “katının reaksiyona girme yeteneğinde artış sağlayan bir proses” olarak ifade edilmektedir. Yapıda ya da kompozisyonda bir değişim mevcutsa bu mekanokimyasal bir prosestir. Mekanik aktivasyon reaksiyonu ilerletmekte ancak bu reaksiyonun oluşumu esnasında etki etmemektedir.

Butjagin ise mekaniksel enerjinin etkisini üç ana görüş noktasından hareketle izah etmektedir: yapısal düzensizlik, yapı gevşemesi ve yapısal mobilite. Gerçek koşullar altında bu üç faktör bir katının reaktifliğine simultane olarak (eş zamanlı) etki

etmektedir. Bu bilim adamı mekanik aktivasyonu katı yapısında stabil değişimler nedeniyle reaksiyon kabiliyetinde bir artış olarak tarif etmiştir [15].

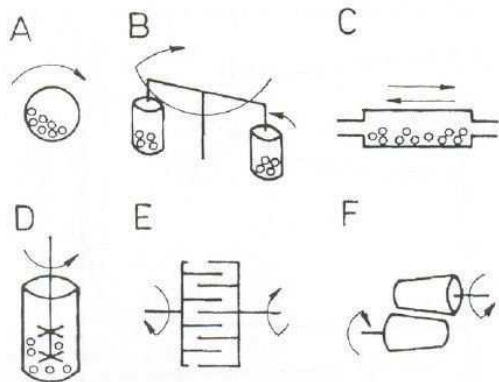
3.2. Mekanik Aktivasyon Ekipmanları

Mekanik aktivasyonun çok kademeli karakteri, farklı çalışma rejimlerine sahip teçhizat (değirmen olarak adlandırılır) uygulamalarına ihtiyaç duymaktadır. Aktivasyonla gerçekleştirilen temel gerilim tipleri; sıkıştırma, kesme (atrisyon-sürtünme, aşınma), çarpma (darbe, vurma) ve çarpışma Şekil 3.3' te görülmektedir.



Şekil 3.3. Değirmenlerdeki temel gerilim tipleri, R1-sıkıştırma, R2-kesme, R3-çarpma, R4-çarpışma [15-16].

Mekanik aktivasyon işlemi, farklı çalışma prensiplerine sahip değirmenler sayesinde gerçekleştirilir. Bu işlemlerde öğütme prosesine etki eden birçok faktör bulunmaktadır. Kullanılan farklı değirmen tipleri Şekil 3.4' te verilmiştir.



Şekil 3.4. Mekanik aktivatörler: A-Bilyalı, B-Gezegensel, C-Titreşimli, D-Karıştırmalı bilyeli (atritör), E-Mil ve F-Haddeli değirmen [15-16]

Mekanik aktivasyonda öğütme prosesine etki eden çeşitli faktörler vardır. Bunlar: değirmen tipi, öğütme ortamı tipi (bilye, çubuk vb.), öğütme malzemesi (paslanmaz çelik, tungsten karbür, alümina vb.), öğütme atmosferi (hava, inert gaz, redükleyici gaz), öğütme türü (kuru veya yaş), bilye/aktive olacak malzeme boyut oranı, bilye/aktive olacak malzeme ağırlık oranı, öğütme sıcaklığı, değirmen hızı, öğütme zamanıdır [15,16].

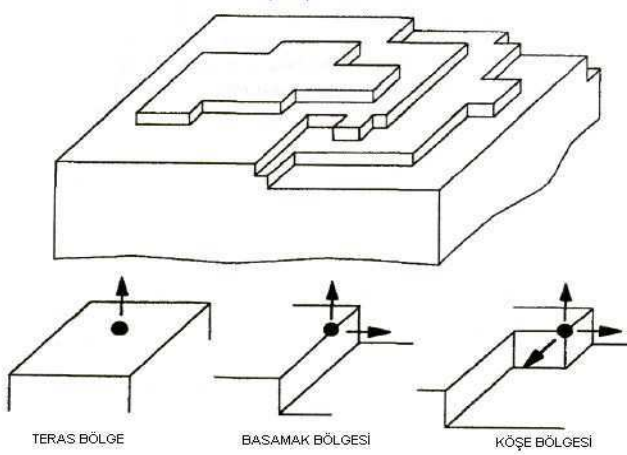
3.3. Mekanik Aktivasyonun Minerallerin Çözünmesine Etkisi

İnce öğütülmüş minerallerin çözünmesine mekanik aktivasyonun etkisi birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir. Buradaki aktivasyon terimi, artan spesifik yüzey alanına (SA; alan/kütle oranı) ilave olarak artırılmış etkiyi ifade etmektedir. Mekaniksel yolla artan çözünmenin ortaya konan başlıca sebepleri olarak;

- Yapısal düzensizlik
- Mineral partiküllerinin amorflaşması
- Tercihli çözünmeye uygun kristal alanlarının ortaya çıkması
- Uzayan öğütme esnasında minerallerin yüzey oksidasyonu gösterilmiştir [17,18].

3.3.1. Mineral kristal yüzeyleri ve çözünme bölgeleri

Minerallerin kristal yüzeyleri atomik olarak pürüzsüz değildir ve çok fazla sayıda mikrotopografik özellikler içerirler. Bu özelliklerden en önemli olanları Şekil 3.5' te şematik olarak gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi, mineralin yüzey yapısında kristalin teraslar, basamaklar ve köşeler bulunmaktadır. Şekilde her bir yüzey yapısının çözünme yönleri oklar ile göstermiştir. Minerallerin öğütülmeleri, özellikle mekanik aktive edilmeleri sayesinde, mineral partiküllerinin kırılması ve parçalanması sağlanarak, değişik boyutta ve şekilde teraslar ve basamaklar oluşmaktadır. Bu durum mineralin çözünme kabiliyetini arttırmaktadır.



Şekil 3.5. Mineral yüzeylerinin Teras-Basamak-Köşe yapısının şematik gösterimi [19].

Yüzey mikroyapısı, mekanik olarak aktive edilmiş partiküllerin çözünmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Düz yüzeylere (teras bölgeleri) nazaran basamak uçlarında reaksiyon hızı daha fazladır. Bunun nedeni olarak, partiküllerde depolanan enerji ile amorf-polimorf dönüşümler meydana gelmesi olarak ifade edilmiştir [17,18].

3.3.2. Depolanan enerji ve amorflaşma enerjisi

Dislokasyonlar nedeniyle, öğütülmüş partiküllerin molar Gibbs serbest enerjisindeki (ΔG_d) artış, bu dislokasyonlarla birlikte molar entalpi (ΔH_d) ve molar entropideki (ΔS_d) artışla alakalıdır,

$$\Delta G_d = \Delta H_d - T \cdot \Delta S_d \approx \Delta H_d \quad (3.1)$$

Dislokasyonlar çizgisel hatalardır ve bunların entropi etkisi oldukça küçüktür. $T \cdot \Delta S_d$ terimi ihmal edilebilir. ΔH_d değeri, bütün dislokasyonların elastik gerilme enerjisiyle tespit edilmektedir. Öğütme işlemleri sonrası çok sayıda dislokasyonun gelişmesi ve bununla birlikte oluşan gerilim alanlarının oluşumu ile alınan X-ışınları paternlerinden piklerin kaybolması gibi metastabil amorf fazların oluştuğu görülmektedir.

Amorf fazların kimyasal serbest enerjilerini tahmin etmek zordur. Çünkü atom dağılımları kolay tariflenemez. Örneğin amorf katılar, kısa aralıklı atom dağılım

fonksiyonlarına, lokal olarak geometride ve simetride değişikliklere sahiptirler. Metastabil amorf faz ile sıvı arasındaki basit yapısal benzerlik olduğunu kabul etmek, alternatif bir termodinamik yaklaşım olmuştur.

Bunun sonucu olarak,

$$(\Delta G_{\text{amorf-kristal}})_T = \left[\frac{H_{\text{ergime}}}{T_{\text{ergime}}} \right] (T_{\text{ergime}} - T) \quad (3.2)$$

ortaya konulmuştur. Burada $(\Delta G_{\text{amorf-kristal}})$ ifadesi, T sıcaklığında metastabil amorf faz ile stabil kristalin faz arasındaki serbest enerji değişimidir. Tablo 3.1' de bazı mineraller için 298 ve 400 K sıcaklığında $(\Delta G_{\text{amorf-kristal}})$ değerleri ile birlikte ergime entalpileri, ergime sıcaklıkları ve dislokasyon yoğunlukları (ρ_d) verilmiştir.

Tablo 3.1. Amorf ve kristalin fazlar arasındaki kimyasal serbest enerjideki değişimler [15].

Mineral	Formül	T _{ergime} (K)	H _{ergime} (kJ/mol)	$(\Delta G_{\text{amorf-kristal}})$ kJ/mol		Dislokasyon yoğunluğu (ρ_d)
				T=298 K	T=400 K	
Magnetit	Fe ₃ O ₄	1870	138.07	116.07	108.54	$\sim 8 \times 10^{17} \text{ m}^{-2}$
Korundum	Al ₂ O ₃	2327	111.08	96.86	91.99	$\sim 8.5 \times 10^{17} \text{ m}^{-2}$
İlmenit	FeTiO ₃	1658	90.79	74.47	68.89	$\sim 9 \times 10^{17} \text{ m}^{-2}$
Rutil	TiO ₂	2130	66.94	57.58	54.37	N/A
Pirit	FeS ₂	1440	~66	52.34	47.67	$\sim 4.3 \times 10^{17} \text{ m}^{-2}$
Kalkopirit	CuFeS ₂	1223	~63	47.65	42.40	$\sim 1.4 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}$
Galen	PbS	1387	18.83	14.78	13.39	$\sim 5.8 \times 10^{17} \text{ m}^{-2}$

Piritin (FeS₂) ergime entalpisi yaklaşık 31,464 kJ/mol iken kalkopiritin (CuFeS₂) ergime entalpisi iki kat değerinde, yaklaşık olarak 63 kJ/mol dür. Bunun anlamı kalkopiritte, bir mol FeS₂' ye nazaran iki kat daha fazla atom ve kırılacak daha fazla atom bağları var demektir. Diğer bir örnek ise pirit (FeS₂) ile vaesit (NiS₂ –tabloda yoktur-) maddelerinin ergime entalpilerinin yaklaşık aynı değerde olmaları, stoikiometrilerinin ve kristal yapı simetritlerinin benzer olduğunu ortaya koymaktadır.

Mekanik aktive edilmiş bir mineralin, çözünmesi üzerine yüzey mikrotopografisinin etkisi, minerallerin basamak uçlarından (basamak ve köşelerden) çözünmesi, teras bölgelerinde gerçekleşen çözünmeden önemli oranda daha hızlı olmasıdır. Basamak

uçlarından çözünme için gerekli aktivasyon enerjisi, teraslarda gerçekleşmesi için gereken enerjiden yaklaşık %20 daha azdır [18].

3.4. Mekanik Aktivasyonun Metalürji Sektöründe Kullanımı

Reaksiyon sıcaklıklarının düşürülmesi, çözünürlük miktarının ve hızının artırılması, suda çözünebilir maddelerin oluşturulması, daha basit ve daha ekonomik reaktör gerekliliği ve daha kısa reaksiyon süreleri mekanik aktivasyonun avantajlarından bazılarıdır. Birçok avantaj sunan mekanik aktivasyonun endüstriyel bazdaki uygulamalarının bazıları aşağıda kısaca anlatılmaktadır. Şekil 3.6' da endüstriyel uygulamalarda kullanılan bir mekanik aktivatör görülmektedir.



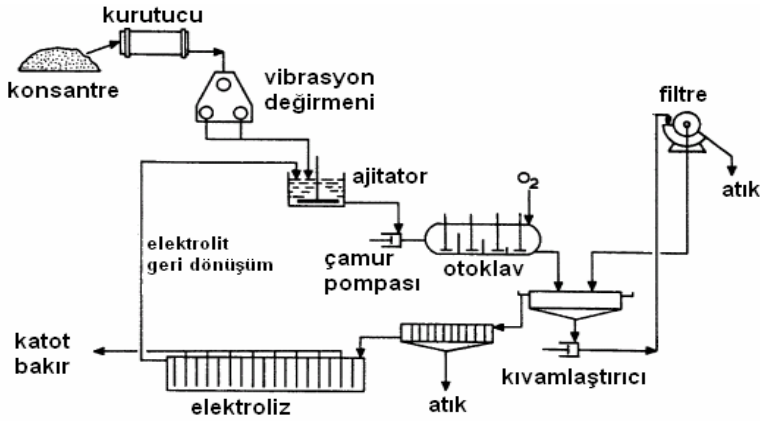
Şekil 3.6. 5 ton/saat kapasiteli bir mekanik aktivatörün görünümü [19].

3.4.1. Lurgi-Mitterberg prosesi

Kalkopirit, liç edici maddelere karşı oldukça refrakterik özelliğe sahip bir mineraldir.. Yüksek basınç ve sıcaklıklar altında dahi bakır kazanımı yaklaşık %20' ler seviyesindedir. Bu proste bakırın liç edilebilirliği, bir vibrasyon (titreşimli) değirmen vasıtasıyla mekanik aktive edilerek artırılmıştır. Kalkopirit konsantrasyonundan bu yöntemle %96 civarında bakır kazanımı sağlanmıştır. 70' li

yıllarda kullanımda olan bu procesten yüksek operasyon maliyetleri ve yüksek enerji tüketimi nedeniyle vazgeçilmiştir [15].

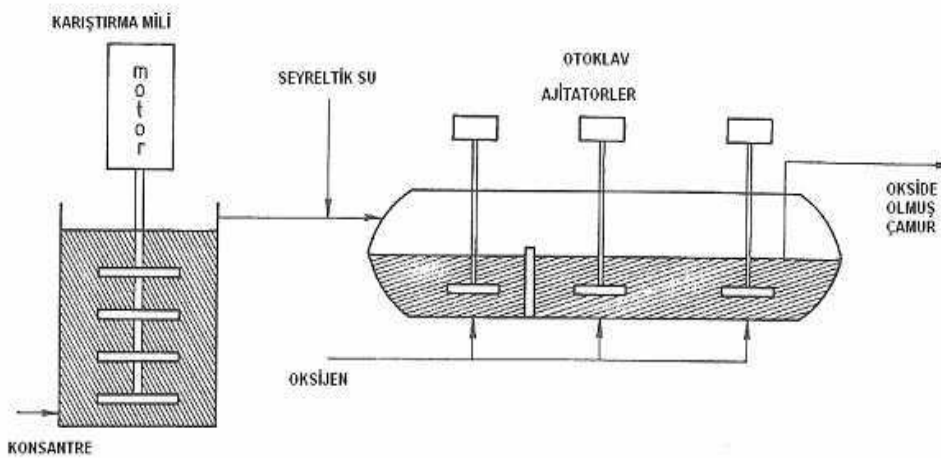
Lurgi-Mitterberg prosesinin akım şeması Şekil 3.7' de gösterilmiştir.



Şekil 3.7. Lurgi-Mitterberg prosesinin akım şeması [15].

3.4.2. Activox™ prosesi

Activox prosesi, sülfürlü cevher konsantrelerinin kavrulması ön işlemine alternatif bir procestir. Proses iki operasyon içermektedir. İlk olarak cevher ultra-ince öğütmeye ve daha sonra da öğütme altında basınçlı oksidasyona tabi tutulur. Mekanik aktivasyon genelde ilk kademedede gerçekleşir. İlk kademededen gelen seyreltilmiş çamur, basınçlı oksidasyon işleminin gerçekleştiği otoklav kademesine geçer. Tipik bir Activox prosesinin şematik görünümü Şekil 3.8' de verilmiştir [15].



Şekil 3.8. Activox prosesinin şematik görünümü [15].

3.4.3. Irigetmet prosesi

Altın içeren bazı sülfürlü minerallerin siyanürleştirme liçi için mekanik aktivasyonun etkisi üzerine yoğun çalışmalar, eski Sovyetler Birliği'nde Irigetmet prosesinde denenmiştir. Mekanik aktivasyon sonrasında siyanürleştirme süresinin azaldığı bulunmuştur. Öğütme işlemi önemlidir zira uzayan aktivasyon işlemiyle NaCN tüketimi de artmaktadır. Mekanik aktivasyon işlemi ile altın kazanımı %11 civarında artmış, siyanürleştirme prosesi kısalmıştır. İlginç olanı ise NaCN tüketiminde artma gözlenmemiştir [15].

3.4.4. Sunshine prosesi

1984 yılında Sunshine Mining & Refining Company isimli şirket, antimon, bakır ve gümüş içeren sülfürlü kompleks cevherlerin hidrometalurjik işlemine yeni bir yaklaşım ortaya koymuşlardır. Bu çalışma, nitrik asit uygulamalı sülfürik asit oksijen basınç liçine dayanmaktadır. Bu işlem, tetrahidritin alkali liçinden sonra oluşan katı atıktan gümüş ve bakır kazanımına izin vermektedir [20].

3.4.5. Metprotech prosesi

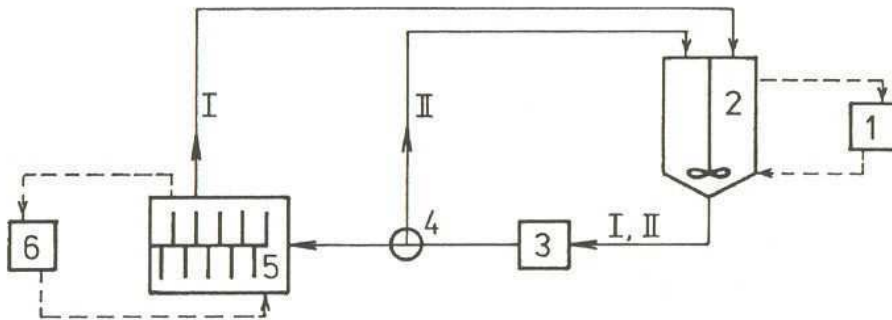
Bir çok altın yatağı, çok ince öğütme işlemine karşı dirençlidir. Bu proseste ise öğütme işlemi yapılacak besleme çamuruna siyanür ilavesi yapılmakta ve altının siyanürleştirilmesi değirmen içinde gerçekleştirilmektedir. Bu mekanokimyasal liç işlemi, altının bir kısmının doğrudan değirmende kazanılmasını sağlamaktadır. Bu da siyanürle yapılan kimyasal liç işlemiyle altın kazanımı maliyetinde önemli avantaj sağlamaktadır [20].

3.4.6. Melt prosesi

Tetrahedrit ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) en bilinen sülfürlü minerallerden biridir. Bu mineral bakır ve antimon için önemli kaynak olup gümüş ve cıva içermeleri nedeniyle de özel bir öneme sahiptir. Krompahy'de (Slovakya) bulunan endüstriyel bir komplekste bakır pirometalurjik yöntemle üretilmektedir. Bu proses için kalkopirit konsantreleri, atık

bakır ve tetrahedrit konsantreleri kullanılmaktadır. Tetrahedrit konsantreleri flotasyon işleminden sonra yaklaşık %27 bakır, %16 antimon ve 4000 g/t gümüş içermektedir. Bununla beraber Krompachy'deki tesiste işlenecek konsantride antimon miktarı %1'i aşmamalıdır. Bu amaçla uçucu kavurma, klorlayıcı kavurma gibi birkaç pirometalurjik işlem uygulanmış ancak antimon miktarı bu sınırlara çekilememiştir.

1992 yılında yeni proses "Melt-Mechanochemical Leaching of Tetrahedrite" Slovakya'da yarı endüstriyel boyuttaki atritörlerde denenmiştir. Bu proseste kullanılan mekanokimyasal işlemin şeması Şekil 3.9' da verilmiştir. Gerçekleştirilen mekanokimyasal işlemler sonrasında tetrahedrit konsantrisindeki Sb oranı 15,93 ten % 0,25'e düşürülmüştür [15].



Şekil 3.9. Liç ünitesinin akım şeması. 1-ısıtma, 2-kimyasal reaktör, 3-pompa, 4-valf, 5-atritör, 6-soğutma. (Çalışma rejimleri: I: mekanokimyasal liç, II: kimyasal liç) [15]

3.5. Mekanik Aktivasyonla İlgili Literatürde Yapılmış Bazı Çalışmalar

K.T. Perek ve F.Arslan tarafından 2010 yılında yapılan bir çalışmada "Küre konsantride bakır cevherinin basınç liğine mekanik aktivasyonun etkisi" araştırılmıştır. Atomik spektroskopisi ile yapılan analiz ile cevherin kimyasal bileşimi 7.43% Cu, 41.7% Fe, 0.08% Co, 0.33% Zn, 0.044% Pb, 25% S, 4.52% SiO₂, 1 ppm Au ve 14 ppm Ag bulunmuştur. XRD analizinde cevherin içeriğinde pirit, kalkopirit, sfalerit ve kuars olduğu ifade edilmiştir.

1100 d/dk da 1, 2 ve 3 saat mekanik aktivasyon işlemleri sonrası 150 g cevher cevher otoklavda 10 bar oksijen basıncı ve 110 °C sıcaklıkta, 1 L liç çözeltide 600 d/dk karıştırma hızında liç edilmiştir.

Mekanik aktivasyonun spesifik yüzey alanını arttırarak bakır verimini arttırdığı, liç veriminin % 45,2' den % 98' e çıktığı tespit edilmiştir. Ancak 2 saatten sonra spesifik yüzey alanında artma olmamış ve aglomerasyon meydana gelmiştir. Bu nedenle en uygun mekanik aktivasyon süresinin 2 saat olduğu ifade edilmiştir [21].

P.Balaz tarafından 2003 yılında yapılan bir çalışmada ise mekanik aktivasyonun hidrometalurjik proseslerdeki avantajları araştırılmıştır. Kalkopiritin liç işlemi, düşük maliyetli demir sülfat kullanılarak oksitleyici liç koşullarında gerçekleştirilmiş olup, meydana gelen reaksiyon aşağıdaki gibidir:



Kalkopiritin, fizikokimyasal değişimleri ve reaksiyon kinetiğine mekanik aktivasyon koşullarının etkileri incelenmiş, liç reaksiyon hızında yapısal bozunmanın ve yüzey artışının etkisinin eşit olduğu sonucu vurgulanmıştır.

Mekanik olarak aktive edilen kalkopiritin demir-3 klorür liçinde yapıdaki galenin (PbS) ise demir klorür ile liç işlemi aşağıda yer alan denklem ile gerçekleştiği ifade edilmiştir:



Bu prosesin büyük bir miktarda katı fazda elementel kükürt oluşturduğu reaksiyondan gözlenmiştir.

Sfalerit ile ilgili yapılan HCl ve H₂SO₄ asidi liç liç hızının genellikle düşük seyrettiği, mekanik olarak aktive edilen minerallerin reaksiyon (3.5) hızlarının, katı

hal bozulmalarının yanı sıra partikül boyutunun azalmasının etkileri ile arttığının görüldüğü ileri sürülmüştür [22]:



P.Balaz ve M.Achimovičová tarafından 2006 yılında yapılan diğer bir çalışmada, tetrahedrit, jamesonit ve enarjit gezegensel değirmende mekanik aktive edilerek, arsenik ve antimon kazanımı incelenmiştir. Sodyum sülfür kullanılarak tetrahedrit ve jamesonitten antimon, enarjitten arsenik liç edilmiştir.

Minerallerin mekanik aktivasyonu gezegensel değirmende belirtilen koşullarda gerçekleşmiştir: numune ağırlığı: 5 g, öğütme bilyeleri: 10 mm çapında ve 50 adet, kuru öğütme süresi: 1 ile 40 dk arası ve öğütme hızı: 400 d/dk.

1 g sülfür eklenmiş 400 ml'lik liç çözeltisinin ($100 \text{ gl}^{-1} \text{ Na}_2\text{S} + 20 \text{ gl}^{-1} \text{ NaOH}$) mekanik karıştırıcılı 500 ml'lik cam reaktörde gerçekleşen liç işlemi 500 rpm karıştırma hızında 313, 328, 343, 353 ve 363 K sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.

Tetrahedrit ile ilgili çalışmada, antimon geri kazanımında mekanik aktive edilmemiş numune için 313 K sıcaklıkta 10 dk'lık liç sonrası en yüksek verim %7 olurken, aktive numunede ise 40 dk sonunda verim % 43 olarak belirlenmiştir. Bu sonuç yüzey alanındaki artış ile ilişkilendirilmiştir.

Jamesonit minerali ile ilgili çalışmada da aktive edilmemiş numune için antimon geri kazanım oranı sadece % 8 iken, mekanik aktivasyon gerçekleşmiş numunede 40 dk süre sonunda 10 dk'lık liç işlemi ile verim % 63 olarak belirlenmiştir.

Enarjit minerali için yapılan çalışmada ise arsenik geri kazanımında aktive edilmemiş numunede 10 dk'lık liç sonunda verim % 5 olurken, mekanik aktivasyonu gerçekleşen numunede 20 dk'lık süre sonunda verim % 87'dir [23].

A.Alp, K.Yıldız ve E.Taşkın tarafından yapılan çalışmada da mekanik aktive edilmiş diasporitik boksitin direk alkali liçinde alimuna veriminin değirmen hızıyla değişimi

sırasıyla; 200 d/dk, 400 d/dk ve 600 d/dk için % 29, % 55, % 63 olarak bulunmuştur. Boksitin 75 dk' lık aktivasyonu sonucunda 105 °C' deki alümina ekstraksiyonu verimi yaklaşık % 70' tir. Aktive edilmemiş numune için verim % 7' ler civarındadır. Bu sonuçlara dayanarak, mekanik aktivasyon diasporatik boksitin yapısında amorflaşmaya ve yapısal bozunmaya sebep olarak çözünme verimini atmosferik koşulda bile muazzam ölçüde arttırdığı vurgulanmıştır [24].

BÖLÜM 4. BAKIR HİDROMETALURJİSİ

4.1. Liç İşlemi

Cevher içersinde bulunan ve kazanılması istenilen değerli metal veya metalleri uygun bir çözelti içerisinde istenilen metalin seçimli olarak çözündürülmesi ve bu metalin çözülden seçimli olarak kazanılması işlemine liç adı verilmektedir. Liç işlemi; cevher hazırlama, liç, çözelti temizleme, çöktürme ve çözülden kazanma olmak üzere dört ana başlık altında gerçekleştirilmektedir.

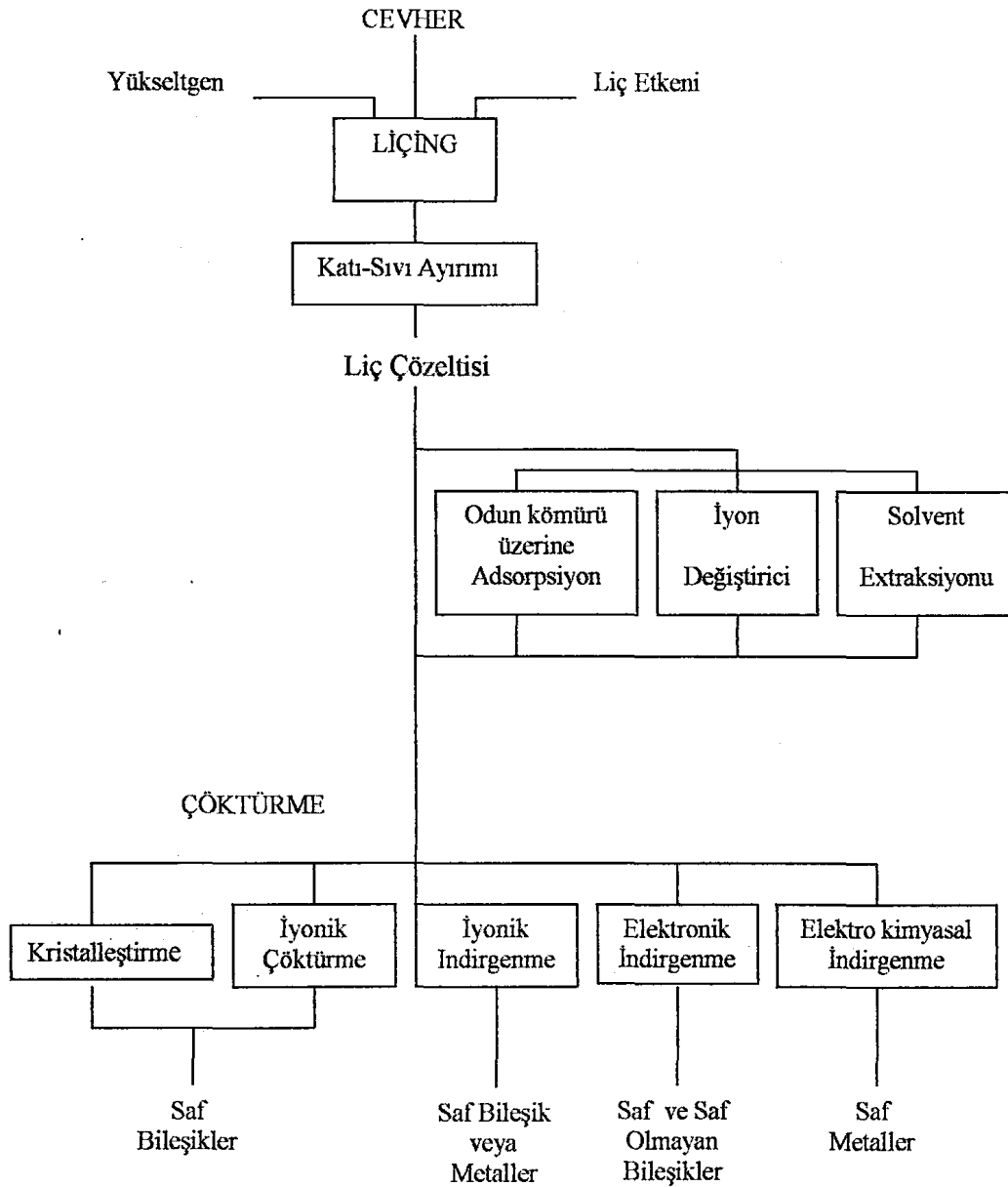
Cevher hazırlama: Kırma-öğütme, sınıflandırma ve bazı özel durumlarda zenginleştirme işlemiyle konsantrite üretimine gereksinim duyulabilmektedir.

Liç: Uygun çözümler kullanılarak cevher ve/veya hammaddelerden metal veya bileşiklerin çözündürülmesiyle çözüme iyonlar halinde alındığı işlemidir.

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

Çöktürme ve çözülden kazanma: Temizlenmiş liç çözeltisinden kazanılması istenilen metallerin, çöktürme işlemiyle kazanılmasıdır. En çok kullanılan uygulamalar, elektroliz, sementasyon, H₂ basıncı altında çöktürmedir [25].

Bir liç işleminin genel akış şeması Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1. Liç işleminin akım şeması [25].

4.2. Liç İşlemi Uygulama Alanları

Liç işlemleri, metallere, oksit ve hidroksitlere, sülfürlere vs. gibi çeşitli metal ve bileşikleri ile değişik karakterli cevherlere yaygın olarak uygulanabilmektedir [26]. 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

arttırılması ile liç verimi arttırılabilir. Fakat çözeltiliye daha fazla safsızlığın geçmesine neden olur. Tablo 4.1’de liç işleminin çeşitli hammaddeler için uygulama alanları ve kullanılan reaktifler verilmiştir.

Tablo 4.1. Liç işleminin uygulama alanları [26].

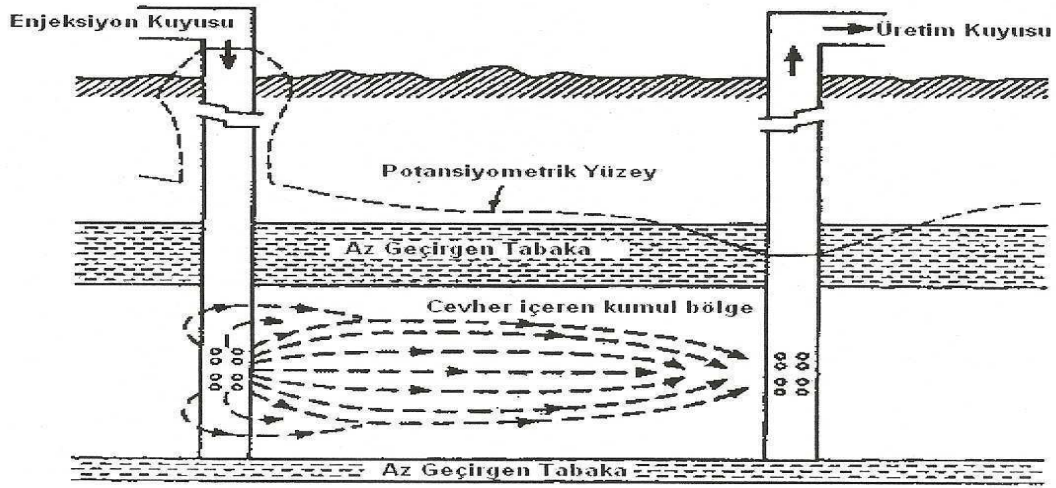
Liç Uygulanabilen Hammaddeler	Örnekler	Liç Etkenleri		Uygulama Alanları
Metaller	Nabit altın, gümüş, bakır ve platin gurubu metaller, oksitlerin indirgenmesi ile üretilmiş bakır, nikel ve kobalt	Asitler	Seyreltik sülfürik	Bakır oksit yatakları, çinko oksit
Oksitler ve Hidroksitler	Boksit, lateritler, 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 kütlleri	Su		Altın gümüş yatakları ve klorürler

4.3. Endüstride Uygulanan Liç Yöntemleri

Genel olarak, endüstride uygulanan yöntemler; yerinde liç, yığın liçi, süzme liçi, karıştırmalı liç, basınç liçi ve bakteri liçidir.

4.3.1. Yerinde liç

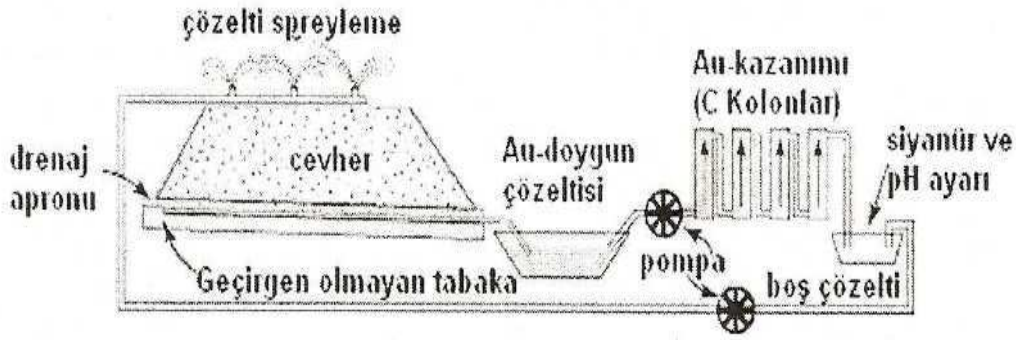
Yerinde liç işlemi, çözücünün maden yatağı üzerine ve içine gönderilmesi ile minerallerin çözündürülmesi işlemidir. Çözücü maden yatağına yerleştirilen boru sistemi içinden sürekli verilir. Cevher yatağında liç işlemi gerçekleştiren sıvı ise, aynı şekilde maden yatağına indirilmiş bir çıkış borusundan alınır. Böyle bir uygulamanın yürüyüş biçimi Şekil 4.2’de verilmiştir. Bir başka uygulamada ise çözücü yatağa pompalanıp çıkan sıvı aynı boru sisteminden alınır. Bakır ve uranyum gibi mineraller bu yöntemle zenginleştirilirler [10].



Şekil 4.2. Yerinde liç yönteminin genel seması [10].

4.3.2. Yığın liçi

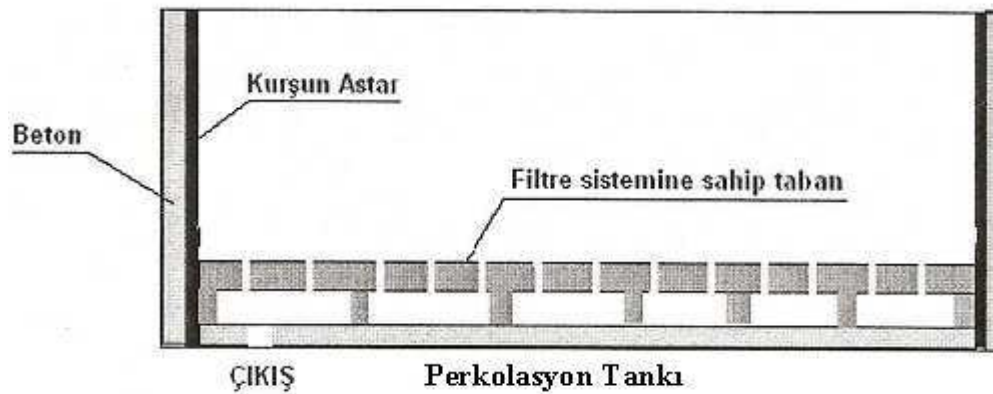
Su geçirmez tabakalar üzerinde, büyük bir yığın oluşturacak şekilde konulan maden parçalarının çözündürülmesi işlemidir. Çözücü, çeşitli sistemlerle mineral yığını üzerine dağıtılır. Yığın liç işlemi, genelde mineral değerleri kırma ve öğütme maliyetlerini karşılayamayan düşük tenörlü cevherlere uygulanır. Bu liç tekniğinde % 60’ dan büyük olmayan bir verim elde edilir. Ancak, bu verimin elde edilmesi için, gereken liç süresi, aylara ve yıllara kadar uzayabilir. Altın cevherlerine uygulanan siyanür yığın liç işleminin şematik görünüşü Şekil 4.3’ de verilmiştir [6].



Şekil 4.3. Yığın liçi ile altın kazanımının şematik gösterimi [6].

4.3.3. Süzme liç işlemi

Süzme liç işlemi, $-3/4$ $+3/4$ inç aralığında orta boyuttaki katılarla beslenen teknelerde veya tanklarda gerçekleştirilen bir kesikli liç tekniğidir. Tankların yapısı, katı ve çözücünün tabiatına, işletme boyutuna bağlıdır. Tanklar eşit boyuttaki katılarla, katı yatak içinde sıvının kanallaşmasını engelleyecek kadar boşluk oranında doldurulmalıdır. Çözücü katıyı tamamen saracak miktarda ve belirli bir süre içinde tanka pompalanır. Liç çözeltisi işlem sırasında tankın altında bulunan süzgeç vasıtasıyla katı tabakasından süzülerek ayrılır. Bu işlem, bütün çözünmesi istenen bileşen çözününceye kadar tekrarlanabilir. Şekil 4.4'de süzme liç işleminde kullanılan perkolasyon tankının yapısı görülmektedir.



Şekil 4.4 Süzme liç işleminde kullanılan Perkolasyon Tankı [10].

Tanka sürekli olarak alınan çözücü cevher katmanından perkole olduktan sonra çıkan çözeltinin bir kısmı tekrar prosese verilir veya verilmeyebilir. Süzme liç işlemi,

birbirine bağı tank serileriyle zıt akım yöntemiyle de gerçekleştirilebilir. Örneğin, bu şekilde çalışan bir liç işlemiyle 100-200 saat süren işletme süresinde % 95 verimle bakır oksit ve uranyum mineralleri liç edilebilmektedir [10].

4.3.4. Karıştırmalı liç işlemi

Bu işlem, diğer liç tekniklerine göre daha ince öğütülmüş ve % 75 katı içeren bulamacın bulunduğu karıştırmalı tanklarda yürütülen bir liç prosesidir. 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 [9].

Kesikli liç işlemi, özellikle az miktarda katı maddenin işlendiği durumlarda uygulanır. Sürekli paralel akım modelinde; liç işlemi süresince katı maddedeki çözünebilen bileşen derişimi ve çözeltideki 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 çözülmüş 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 [10].

Liç kapları en basit şekilde, konik tabanlı uzun dairesel tanklardır. Katı-çözücü sıvı bulamacı, konik tabandan giren hava veya buhar akımı ile karıştırılır. Atmosfer basıncının üzerindeki proseslerde, üstü kapalı tanklar kullanılır. Karıştırmalı liç işleminde diğer liç tekniklerine göre kısa zamanda daha yüksek verim sağlamakta; fakat yılda işlenen materyal başına yüksek kapital yatırımı gerektirmektedir [6].

4.3.5. Basınc liçi

Genellikle sülfürlü cevherler basınc altında liçe tabi tutulurlar. Yüksek sıcaklıklarda çözünmeyen bakır sülfürler, oksijen basıncında liçe tabi tutulduklarında kolayca çözünürler. Otoklav içerisinde gerçekleştirilen liç işlemlerinde ortam pH'ının 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 [27].

4.3.6. Bakteri liçi

Bakteriler, toprak, hava ve suda bol miktarda bulunan 0,5-2 mikron boyutunda mikroorganizmalardır. Bu metot daha çok tenör oranı düşük olan sülfürlü mineraller için uygulanmaktadır. Thiobacillus thiooxidans, thiobacillus concretivorus, thiobacillus ferrooxidans ve ferrobacillus ferrooxidans olarak bilinen bakteriler sülfürlü metal minerallerini yükseltmektedir [28].

Sülfürlü minerallerin bakteri liçinde, bakterilerin yanı sıra seyreltik sülfürik asitin kullanılması ile çözünme hızı artmıştır. Bu olay, bakterilerin asitli ortamda asit tarafından beslendiklerine işaret etmektedir. Bakteriler, tenör oranı düşük olan sülfürlü cevherlerin liçinde kullanılan ferik sülfat ve ferik asit üretmektedirler [29].

4.4. Liç İşlemine Etki Eden Faktörler

4.4.1. Tane boyutunun etkisi

Tane boyutu, diğer faktörlere göre 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. Flotasyonla zenginleştirilmiş cevherler ince öğütmeyi gerektirmez [30].

4.4.2. Çözelti konsantrasyonunun etkisi

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 [30].

4.4.3. Sıcaklığın etkisi

Artan sıcaklıkta sıvıların viskozitesi düşüp 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 artış sağlar ve reaksiyon difüzyon kontrollü olur [31].

4.4.4. Karıştırma hızının etkisi

Difüzyon kontrollü reaksiyonlarda karıştırma hızındaki artış, liç hızını bir limit değere kadar artırır. Karıştırma hızındaki artış, difüzyon sınır katman kalınlığını azaltır. Karıştırmanın etkisi, genellikle bulamaçtaki tane-çözelti arasındaki bağlı harekete, tanenin gözenekleri içindeki difüzyonun tanecik yüzeyindeki çözelti hareketine önemli ölçüde bağlı olmaması nedeniyle pek açık değildir. Difüzyon sınır katman kalınlığını ortadan kaldıracak kadar karıştırma hızındaki artış, liç hızını artırır. Bundan sonra karıştırma hızındaki artış liç hızında artış sağlayamaz [30].

4.4.5. Katı/sıvı oranının etkisi

Karıştırmalı liç işleminde uygun bir katı/sıvı oranı; katı maddenin türü, beslenen tanecik boyutu, prosesin özellikleri gibi faktörlerle, karışımdaki çözücü sıvı miktarı, çözeltiliye 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 [32].

4.5. Liç Çözücileri

Liç reaktifleri, katı karışımından ayrılması istenen kıymetli bileşeni kolay ve hızlı bir şekilde çözebilmeli, pahalı olmamalı ve kolayca kazanılabilmelidir. Mineral suda çözünebildiğinde veya mineral ön işlemlerle suda çözünebilir bir bileşime dönüştürüldüğünde, su uygun bir çözücüdür [6].

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 [31].

Bazılar özellikle çok miktarlarda asit tüketen mineraller için iyi çözücüdürler. Belirli mineral veya mineral karışımından istenen veya istenmeyen bileşenlerin etkin şekilde çözündürülmesini sağlarlar. Bazılar, genelde asitlere göre daha seçicidirler. Bu seçiciliklerine rağmen; bazılar 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 bazı çözücülerdir.

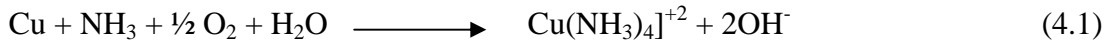
Bazı cevherlerin liç işleminde “thiobacillus ferrooxidans” gibi mikroorganizmaların demirli ve kükürtlü bileşiklerini yükseltgemesinden yararlanır. Bu bakteriler maden yığınlarında, maden ocaklarında veya yataklarındaki düşük sınıftaki cevherlerin liç işlemine yardım eder. Bu proses diğer liç işlemlerine göre daha fazla zaman alır [31].

4.6. Bakır Bileşenlerinin Liçi

4.6.1. Metalik bakırın liçi

Bu metot, doğal bileşenlerdeki, atıklar/hurdalardaki natif (saf) bakır ve çelik vb malzemelerin üzerindeki bakır kaplamaları kazanmak için de kullanılmaktadır [7].

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.



4.6.2. Oksitli bakır cevherlerinin liçi

Yüksek tenörlü metal rezervlerinin azalması, nadir bulunan bazı kıymetli elementlerin verimli bir şekilde ekstraksiyonu ve daha başka nedenler liç proseslerin endüstriyel uygulamalarını hızlandırmıştır. Cevher içinden ekstrakte edilmek istenen elementin tenörü düştükçe gang minerallerinin reaksiyona giriş hızı büyük önem kazanmaktadır. Bu nedenle liç çözeltilisinin 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 çözünmeleri sırasındaki kimyasal reaksiyonlar verilmiş bulunmaktadır [33].

4.6.2.1. Sülfürik asit liçi

Oksitlenmiş bakır cevheri için en çok kullanılan çözündürücü seyreltik sülfürik asittir. Sülfürik asit yalnız metali kolay bir şekilde çözündürmekle kalmaz, aynı zamanda metali, çökeltme ve elde etme işlemine uygun bir hale getirir. Sülfürik asit liçi; oksitli, oksitli-sülfürlü bakır cevherlerinin zenginleşmesinde de kullanılan bir yöntemdir. Bazı oksitli bakır minerallerinin çözüme reaksiyonları aşağıdadır [34].

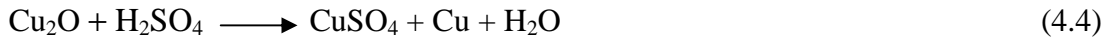
Azurit,



Tenorit,

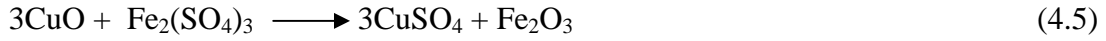


Kuprit,



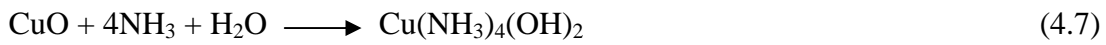
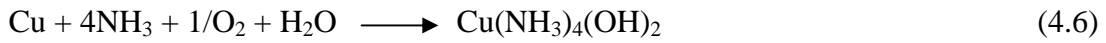
4.6.2.2. Demir-3 sülfat liçi

Tenörit,



4.6.2.3. Amonyak liçi

Oksitli bakır cevherlerinde, yan kayaç olarak kireç taşları ve dolomitler bulunuyorsa, bu cevherler amonyak liçi yöntemiyle kazanılırlar. Söz konusu bu bileşikler sülfürik asit yolu ile liç işlemine kolay bir şekilde tabi tutulamazlar. Bazik ortamda, amonyak ve oksijen ilavesi ile bakır oksitler şu 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 [34].

4.6.2.4. Kostik-soda liçi



4.6.2.5. Sodyum siyanür liçi



4.6.2.6. Bileşik metot (LPF) ile liç

Birleşik metotla (LPF) yapılan liç prosesinde ilk işlem öğütmedir. Elde edilen pulp liç tanklarında, pH = 1,5-2 değerine ulaşınca kadar H₂SO₄ ile karıştırılarak muamele edilmektedir. Liç tankından alınan pulp çökeltme tanklarına gönderilir ve

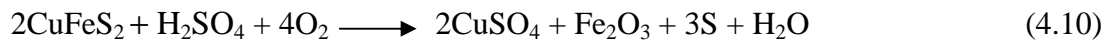
içindeki bakır iyonları öğütülmüş demir ile çöktürülür. Birçok flotasyon tesisinde, pulpe kireç sütü veya metalik demir ilave edilerek, pH takriben 4'e kadar yükseltilmekte ve flotasyon işlemi uygulanmaktadır. Flotasyon girdisi asidik olduğundan uygun bir yüzdürücü (örneğin dixantojen) kullanılmalıdır [19].

4.6.3. Sülfürlü bakır cevherlerinin liçi

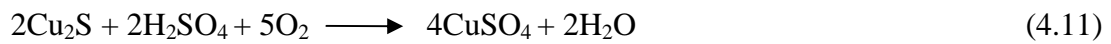
4.6.3.1. Sülfürik asid liçi

Bazı sülfürlü bakır minerallerinin sülfürik asitli ortamda liç işlemi aşağıdaki tepkimelere göre gerçekleşmektedir [34].

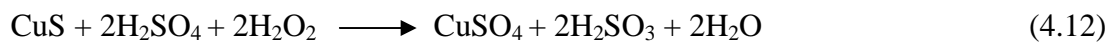
Kalkopirit,



Kalkosin,

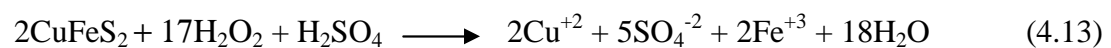


Kovellin,



4.6.3.2. Hidrojen peroksit liçi

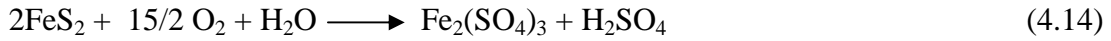
Hidrojen peroksit kuvvetli bir oksitleyicidir. Özellikle, kalkopirit, bornit, kovellin ve kalkosin gibi sülfürlü bakır minerallerinin çözünmesinde kullanılabilir. Kalkopiritin hidrojen peroksitli ortamda liç edilmesi aşağıdaki reaksiyona göre meydana gelmektedir.



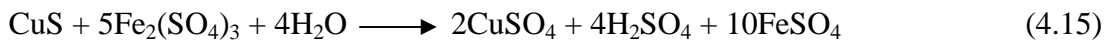
4.6.3.3. Rio-Tinto metodu

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.

4.6.3.4. Kavurma liçi

Cevher hafif kavrulma sonunda sülfat haline geçmektedir. Piritin demir oksit vermesi ancak 500-600 °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.



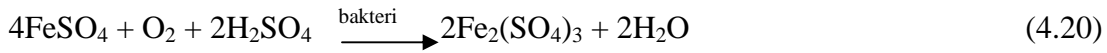
Bakır oksit veya karbonatın da böyle kükürt dioksitli bir atmosferde kavrulması ile sülfat meydana geldiğinden, proses oksitli cevherlerde rahatlıkla uygulanabilir.



Kavurma ile sülfatlaştırılmış bakır cevheri, karıştırmalı liç tanklarında su veya diğer bir çözücüyle muamele edilerek liç edilebilmektedir [20].

4.6.3.5. Bakteri liçi

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. Bakteri liçinde O_2 ve pH çok önemli faktör olup, bakteriyel aktivitenin mekanizması şöyle verilmiştir [6]:



4.6.4. Bakırlı liç çözeltilerinin değerlendirilmesi

Liç proseslerinden herhangi biri uygulanarak, cevherden istenen elementler çözeltiliye alındıktan sonra daha ilerideki çalışmalar için çözeltilinin reaksiyona girmemiş artıklardan temizlenerek berrak bir şekilde üretilmesi gerekir. Endüstride bakır ihtiva eden çözeltilinin elde edilmesi gayesiyle uygulanan işlemlerden biri ters akımlı dekantasyon işlemidir. Bu metotta birbirine bağlı çok sayıda tikner (koyulaştırıcı) kullanılmaktadır. Diğer de ilk tikner taşıyıcı çözelti özelliğinde terk eden sıvı kısım gerekirse bir filtrasyon işlemine tabi tutulduktan sonra, kıymetli metalin ayrılması için aşağıdaki ayırma metotlarından biri uygulanmaktadır [20].

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

4.7. Çeşitli Bakır Minerallerinin Çözünme Kinetikleri

Bilindiği gibi bakır mineralleri çeşitli ortamlarda çeşitli yükseltgeyiciler tarafından yükseltgenmek suretiyle çözündürülebilmektedirler. Çeşitli araştırmacıların bazı sülfürlü bakır mineralleri üzerinde yaptığı çalışmalardan elde edilen sonuçlar Tablo 4.2’de verilmiştir. Tablo 4.2’den de görüleceği gibi; elde edilen sonuçlar minerallerin çözünme zorluklarının sınıflandırılması ve çözünmenin kontrol edildiği liç mekanizması kinetik çözümlerle aydınlatılma istenmiştir.

Tablo 4.2 Çeşitli ortamlarda bazı bakır minerallerinin çözünmesinde gözlenen liç kinetikleri

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
Doğal CuFeS ₂	Fe ⁺³	18	35-50	Lineer kinetik	Lowe, 1970
	O ₂	7	125-175	Lineer kinetik	Dobrokhotov ve Maiorova, 1962
	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

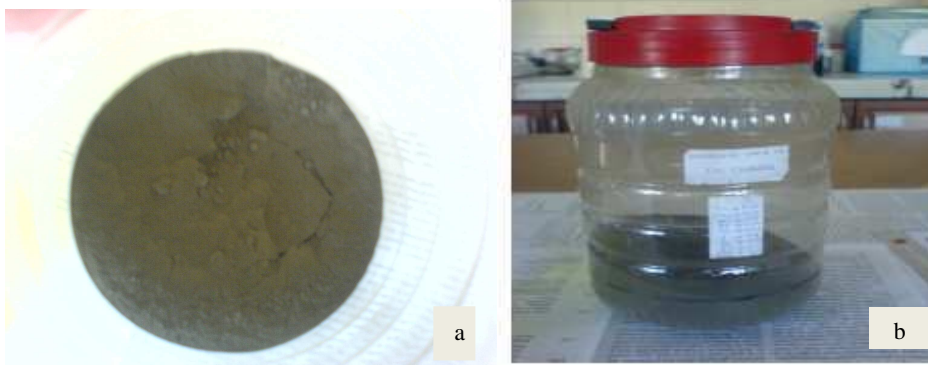
BÖLÜM 5. MATERYAL VE METOT

5.1. Cevher Temini ve Hazırlanması

Konsantre bakır cevheri, Rize ili Çayeli ilçesi Çayeli Bakır İşletmeleri A.Ş.'den temin edilmiştir. Bakır cevher aşağıda gösterilen halkalı değirmende (Şekil 5.1) öğütüldükten sonra etüvde bekletilerek neminden arındırılmış ve akabinde mümkün olduğunca homojen hale getirilmesi için halkalı karıştırıcı karıştırılmıştır. Sonraki tüm çalışmalar bu numune kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.2).



Şekil 5.1. Halkalı karıştırıcı



Şekil 5.2. a) Kap içindeki numunenin üstten görüntüsü ve b) numunenin kap dışından görüntüsü

5.2. Kimyasal Analiz

Konsantre bakır cevheri, 1/20 katı/bilye oranında, 2 saat ve 600 devir/dk koşullarında mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur. Bu şartlarda mekanik aktivasyona tabi tutulan numunenin analizi Şekil 5.3' te BRUKER AXS in S8 Tiger Dalgaboyu Dağılımlı XRF analiz cihazı ile yapılmıştır.

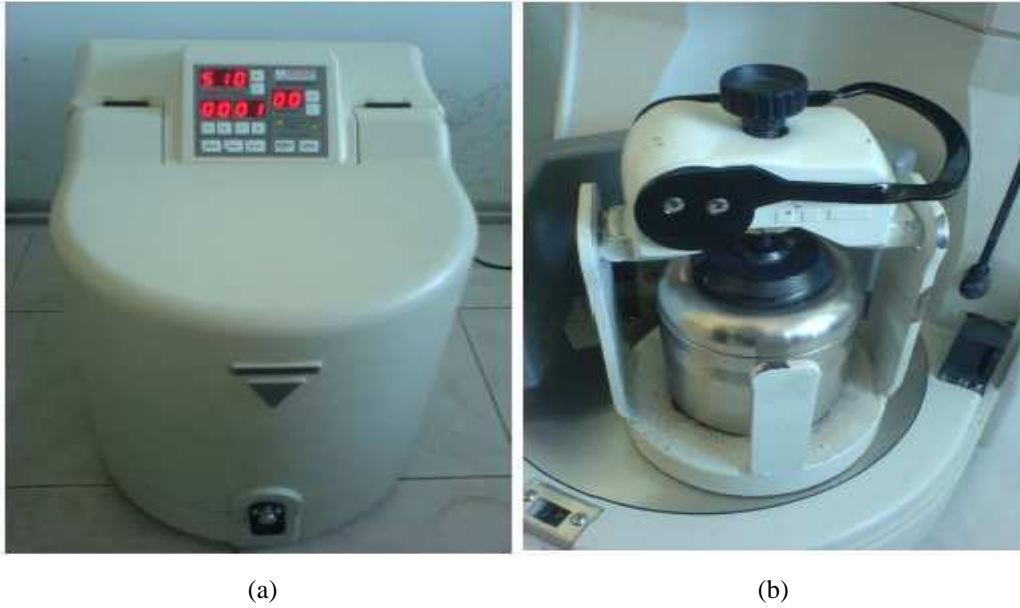
X-ışınları Floresans (XRF) spektroskopisi maddelerin element bileşimini belirlemede kullanılan önemli yöntemlerden biridir. X ışınları gibi yüksek enerjili bir radyasyonla uyarılan atomun dış yörüngelerindeki elektronları daha yüksek enerji düzeyine çıkar. Uyarılan elektronlar ilk enerji düzeylerine 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.



Şekil 5.3. BRUKER AXS in S8 Tiger Dalgaboyu Dağılımlı XRF analiz cihazı.

5.3. Aktivasyon Çalışmaları

Mekanik aktivasyon için Fritch marka gezegensel bilyeli değirmen kullanılmıştır (Şekil 5.4.a). Öğütme işleminin gerçekleştiği haznenin iç cidarı ve bilyeler aşınmaya dayanıklı ve sert wolfram karbürden (WC) olup (Şekil 5.4.b), aktivasyon işleminde 10 mm çaplı bilyeler kullanılmıştır.



Şekil 5.4. a) Gezegensel tipi bilyeli değirmen, b) kovan görüntüsü

Değirmenin devri 600 d/dk sabit tutulup diğer parametreler (zaman, katı/bilye oranı) değiştirilerek mekanik aktivasyon çalışmaları yapılmıştır. Sırasıyla; 1/20 katı/bilye oranında 1 saat, 1/20, 1/30 ve 1/50 de 2 saat, 1/30 da 4 ve 6 saat, 1/100 de 2, 4 ve 6 saat şartlarında mekanik aktivasyon çalışmaları yapılmıştır.

5.4. XRD Çalışmaları

Farklı parametrelerde yapılan mekanik aktivasyon çalışmaları için XRD analizi yapılarak kristal yapıda meydana gelen bozulmalar incelenmiştir. Analiz sonuçlarına göre kristal yapının en çok bozulduğu mekanik aktivasyon şartları belirlenerek, bu koşullar optimum aktivasyon şartları olarak belirlenmiştir. XRD çalışmaları Rigaku marka D/MAX/2200/PC model X-ışını cihazı ile yapılmıştır.

X-Işını Difraksiyon (XRD) spektroskopisi, Ultraviyole ışıktan daha kuvvetli, Gamma ışınından daha zayıf enerjili X-ışınları kullanılarak yapılan analizdir. Çalışma prensibi, numuneye X-ışını göndererek kırılma ve dağılma verileri toplaması olarak tarif edilebilir. Kristal yapısına göre ışını farklı açılarda ve şiddette kıran örnekler çok hassas biçimde analiz edilebilmektedir.

5.5. SEM – EDS Çalışmaları

Orijinal ve aktive numunelerin tane boyut analizleri, elementel analizleri, mapping çalışmaları için “Jeol JSM 6060 LV” marka cihazla taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDS) analizleri yapılmıştır (Şekil 5.5).



Şekil 5.5. Jeol JSM 6060 LV marka SEM cihazı

Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir.

5.6. Termal Analiz Çalışmaları

Mekanik aktivasyonun Rize Çayeli konsantre bakır cevherinin termal özelliklerine etkisini incelemek amacıyla termal analizleri(TG, DTG, DTA ve DSC) yapılmıştır. Bu çalışmalar Sakarya Üniversitesinin Metalurji ve Malzeme Mühendisliği laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Analizlerimiz TA marka Q600 model simultane termal analiz cihazı kullanılarak 10 °C/dak ısıtma hızında ve hava atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda yaklaşık 50 mg'lık numuneler kullanılmış olup, oda sıcaklığından 1100°C ye kadar dinamik bir işlem uygulanmıştır.

Diferansiyel termal analiz (DTA), termoanalitik bir yöntemdir. DSC yöntemine benzer. DTA yönteminde üzerinde çalışılan materyal ve referans aynı termal döngülerden geçirilir. Bu aşamada numune ve referans arasındaki sıcaklık farklılıkları kaydedilir. Sıcaklık farkı zamana veya sıcaklığa göre çizdirilir (DTA eğrisi veya termogram). Numune üzerindeki ekzotermik veya endotermik değişimler referansa göre bulunabilir. Bu yüzden DTA eğrisi meydana gelen kristalleşme, erime ve süblimleşme değişimleri hakkında bilgi verebilir. DTA tepe noktasının altındaki eğri alanı entalpi değişimini gösterir ve numunenin ısı kapasitesinden etkilenmez.

Diferansiyel taramalı kalorimetri veya DSC termal analizi de termoanalitik bir yöntemdir. Numune ve referansın sıcaklığını arttırmak için verilmesi gereken ısı miktarı, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülür. Numune ve referans deney süresince aynı sıcaklıkta tutulmaya çalışılır. DSC analizi için sıcaklık programı, genellikle numune tutucunun sıcaklığının zamana karşı lineer bir şekilde artacak şekilde yapılmıştır. Referans malzemesinin ısı kapasitesinin taranan sıcaklık aralığı üzerinde iyi bir şekilde tanımlanmış olması gereklidir. DSC' nin temel uygulama alanları ekzotermik ayrışma, erime gibi faz değişimleri üzerindeki çalışmalardır. Bu geçişler enerji değişimi veya ısı kapasitesi değişimleri içerir ve DSC tarafından büyük bir hassasiyetle ölçülebilir.

Termogravimetrik analiz veya TG, numunede sıcaklığa bağılı olarak meydana gelecek ağırlık değişikliklerini tanımlamaya yarayan bir test yöntemidir. Bu analiz ağırlık değişimlerinin sıcaklık değişimiyle yüksek kesinlikli ölçümlerini içerir.

5.7. Bakır Ekstraksiyon Çalışmaları

5.7.1. Çözelti hazırlama çalışmaları

Sülfürik asit çözeltisi, $1,84 \text{ g/cm}^3$ yoğunluğa sahip ve % 96' lık sülfürik asit kullanılarak hazırlanmıştır. Çözelti, istenilen derişime saf su ile getirilmiştir. H_2SO_4 + % X (5, 10, 20 ve 30) H_2O_2 çözeltisi hazırlanırken, çözeltinin hacmen %X' i (5, 10, 20 ve 30) H_2O_2 olacak, % 100-X' i de belirli molar derişimde H_2SO_4 çözeltisi olacak şekilde hazırlanmıştır.

5.7.2. Direk liç çalışmaları

Liç çalışmaları, mekanik aktivasyonun etkisini incelemek için aktive edilmiş ve aktive edilmemiş numuneler için yapılmıştır. Çalışmalarda H_2SO_4 + Hava ve H_2SO_4 + H_2O_2 olmak üzere iki farklı çözücü ortamı kullanılmıştır.

Liç işlemi aşağıdaki şekilde görüldüğü gibi 1 adet ısıtıcı karıştırıcı, liç kabı, hava pompası ve buharlaşma kayıplarının önlenmesi için kullanılan geri soğutucudan (Şekil 5.6) oluşmaktadır. Her bir liç işlemi için 3 gr numune kullanılmıştır.

Liç parametreleri (katı/sıvı oranı, sıcaklık, hava debisi, % H_2O_2 , derişim, süre) değiştirilerek yapılan çalışmalar sonucunda her bir parametrenin çözeltiliye alınan bakır verimine etkisi incelenmiştir.



Şekil 5.6. Isıtıcı karıştırıcı, liç kabı ve geri soğutucudan oluşan liç ünitesi

5.7.3. Liç çözeltilerinin bakır analizi

Liç işleminden sonra süzme işlemine tabi tutularak çözelti çözünmeyen kısımdan ayrılmıştır. Daha sonra çözeltiliye saf su eklenerek 250 ml analiz numunesi hazırlanmıştır.

Analiz işleminde, 250 mL çözeltiliden 20 mL pipetle çekilmiş ve behere boşaltılmıştır. Çözeltideki demirlerin çökeltilmesi için seyreltilmiş amonyak çözeltisi kullanılmıştır. Bu işlem sırasında pH kontrolü yapılarak, pH değerinin 9-10 olmasına dikkat edilmiştir.

Çökelti mavi bantlı filtreden geçirilerek elde edilen berrak süzüntüye yaklaşık 2 gr potasyum iyodür katılmış ve karanlık odada 10 dakika dinlenmeye bırakılmıştır. 10 dakikalık dinlendirilme sonrasında seyreltilmiş asetik asit çözeltisi kullanılarak çözeltinin pH değeri 3-4 e indirilmiştir.

Saf suda çözülerek hazırlanmış patates nişastası pH'ı 3-4 olan çözeltiliye indikatör olarak katılarak çözeltinin renginin koyulaşması sağlanmıştır. Koyulaşma homojen

bir şekilde tüm çözelti içerisinde sağlandıktan sonra, 0.01 N sodyum tiyosülfat kullanılarak titrasyon işlemi yapılmıştır. Beyaz bir renk elde edilince kesilmiş ve sarf edilen sodyum tiyosülfat miktarı belirlenmiştir. Aşağıdaki formül yardımıyla sarfiyat miktarı kullanılarak % Cu verimi belirlenmiştir.

$$\text{Verim} = [(\text{Sarfıyat} * 63,54 * 0.01\text{N} * 250 / 20) / \text{NCu}] * 100$$

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

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

$$63.54 = \text{Cu atom ağırlığı}$$

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

$$0.01\text{N} = \text{Sodyum tiosülfat Normalite}$$

BÖLÜM 6. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1. Bakır Numunesinin Kimyasal Analizi

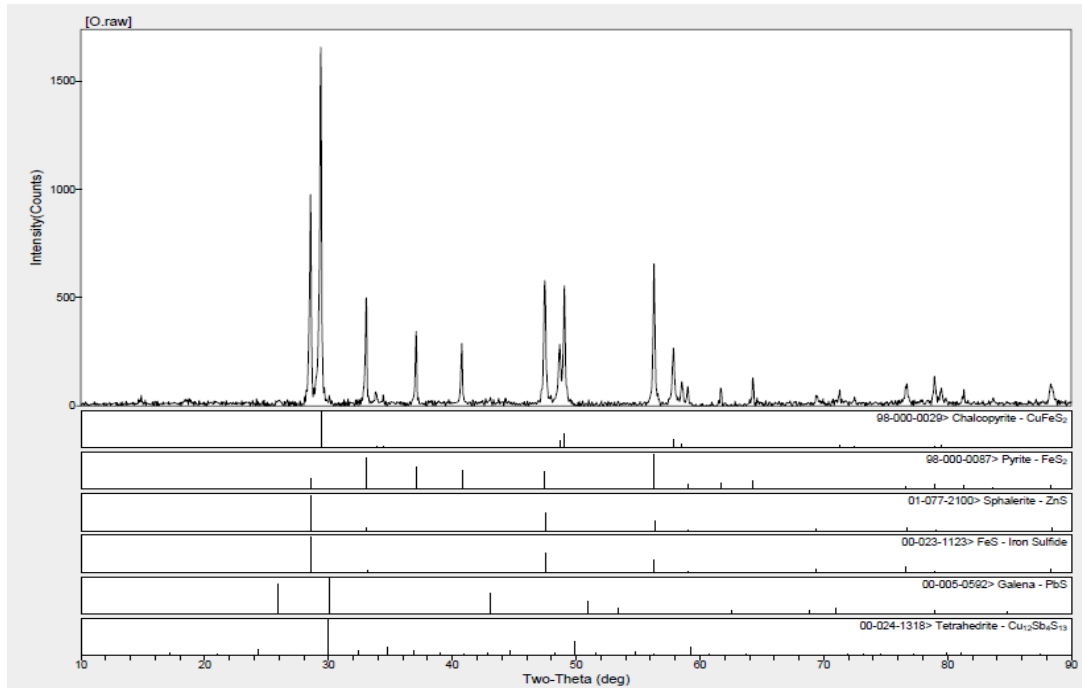
1/20 katı/bilye oranında, 2 saat ve 600 devir/dk koşullarında mekanik aktive edilmiş konsantre bakır cevherinin XRF ile yapılan kimyasal analizi sonucu elde edilen değerler Tablo 6.1’ de verilmiştir. Analiz sonucuna göre cevherdeki bakır miktarı % 13,05 olarak bulunmuştur.

Tablo 6.1. Bakır cevheri kimyasal analiz sonuçları

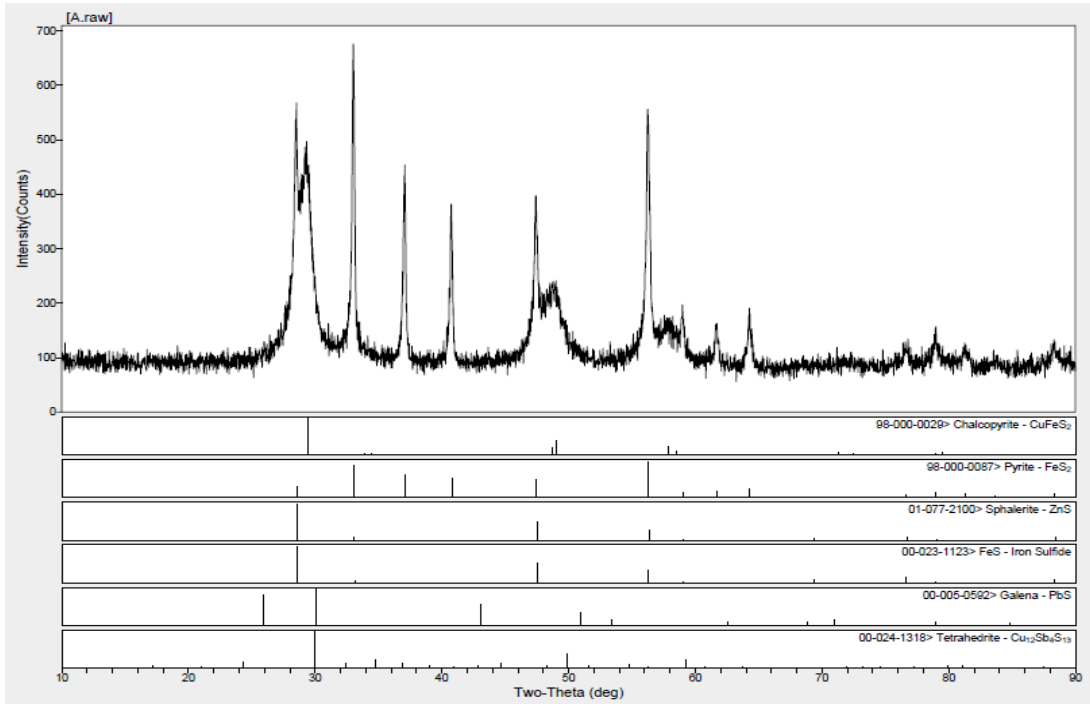
Bileşen	Cu	Fe	S	Zn	Pb	O	Ba	Diğer
%	13,05	22,32	20,80	9,30	0,58	31,80	1,5	0,65

6.2. XRD Analizleri

Mekanik aktive edilmemiş ve farklı parametrelerde mekanik aktive edilmiş numunelerin XRD analizi yapılarak kristal yapıda meydana gelen bozulmalar incelenmiştir. Aşağıdaki şekillerde bu analizlerin sonuçları görülmektedir.



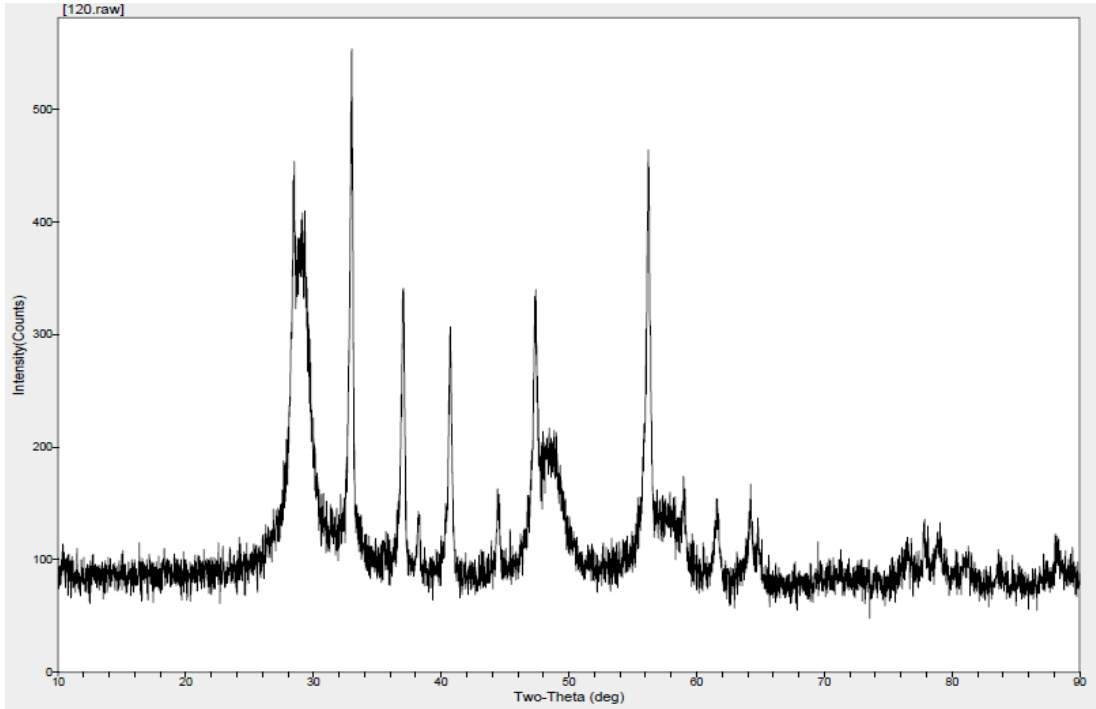
Şekil 6.1. Mekanik aktive edilmemiş cevherin XRD analizi



Şekil 6.2. 600 d/dk, 1/20 katı/bilye oranında 1 saat süreyle mekanik aktive edilmiş cevherin XRD analizi

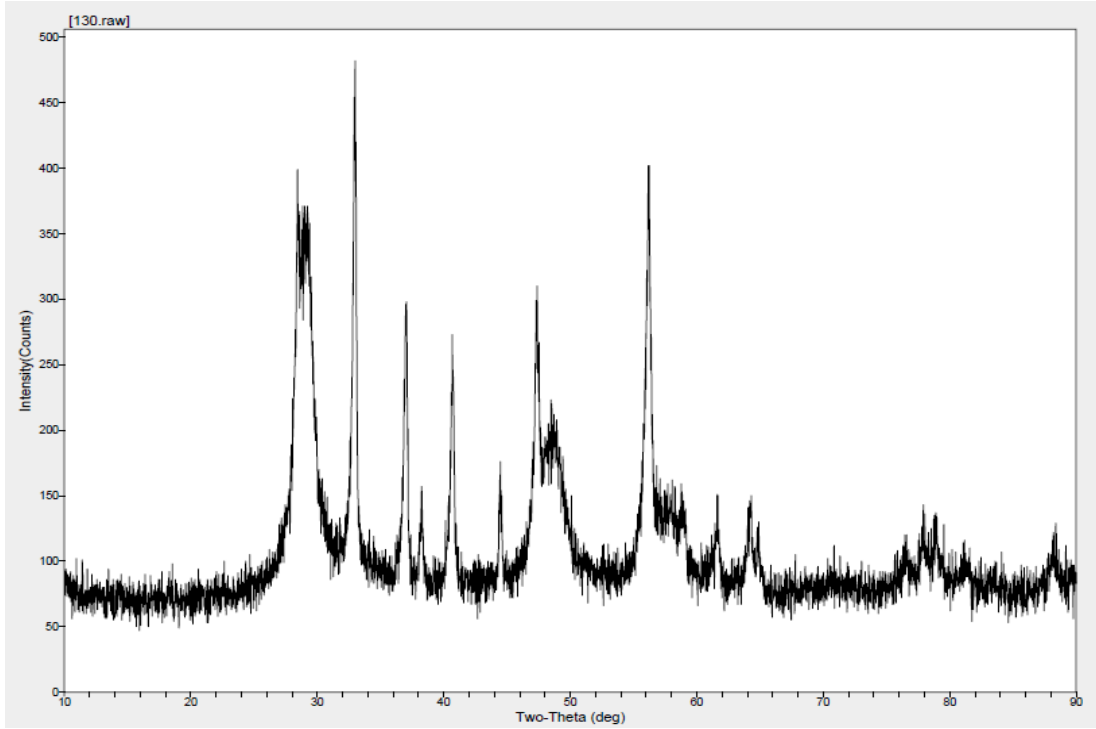
Aktive edilmemiş numune (Şekil 6.1.) ile 600 d/dk, 1/20 katı/bilye oranında 1 saat aktive edilen (Şekil 6.2.) numunenin XRD analiz sonuçları karşılaştırıldığında $\theta = 30^\circ$ 'de bulunan bakır (kalkopirit) mineralini temsil eden en yüksek şiddetteki pikinin şiddet değerinin 1700'lerden 500 civarına düştüğü görülmüştür. Buna göre 600 devirde 1 saat süreyle mekanik aktivasyonun mineralin kristal yapısına etkisi ve deformasyonu açıkça görülmektedir. Dolayısıyla da ciddi bir kısmi amorflaşma olduğu açıktır.

Daha fazla amorflaşma sağlamak için, mekanik aktivasyonun koşulları değiştirilerek, optimum şartları bulmak için çalışmalar yapıldı. 600 devir/dk sabit kalmak koşuluyla, mekanik aktivasyon süresi 2 saat olarak değiştirildi ve cevher sırasıyla 1/20, 1/30 ve 1/50 katı/bilye oranlarında mekanik aktivasyon işlemine tabi tutuldu. Bunun sonucunda katı/bilye oranının mekanik aktivasyona etkisi incelendi ve kristal yapıya etkisi Şekil 6.3, Şekil 6.4 ve Şekil 6.5'te verilmiştir. Aşağıdaki şekillerde XRD analiz sonuçları görülmektedir.

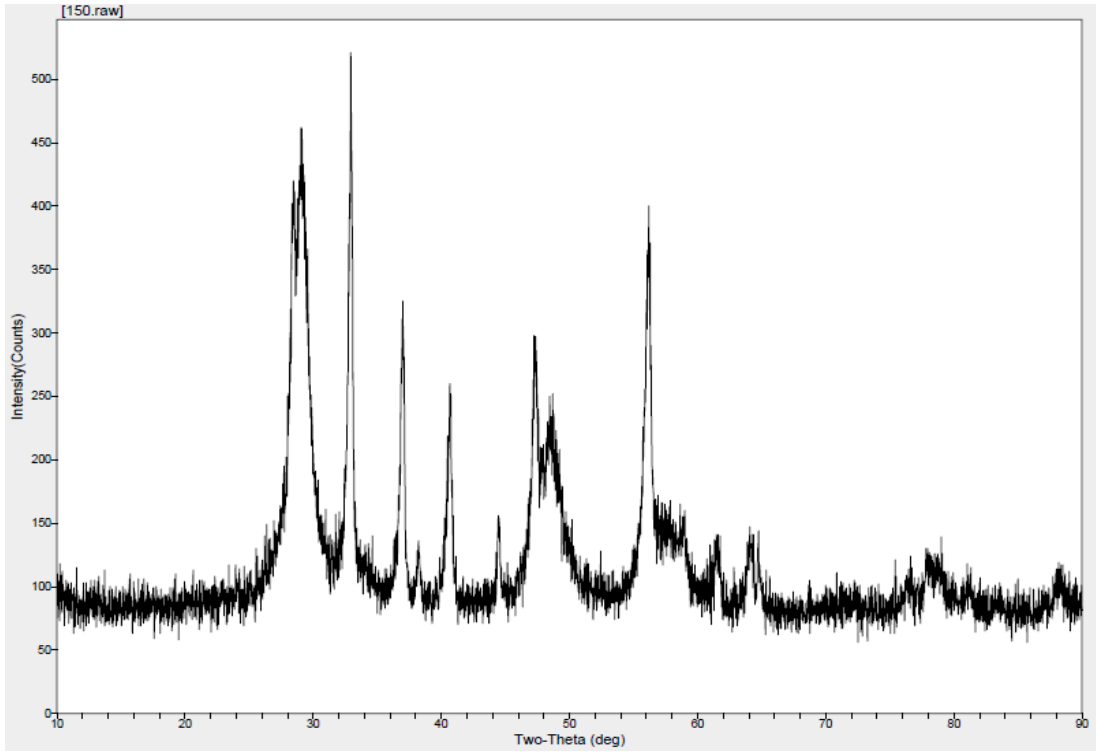


Şekil 6.3. 600 d/dk, 1/20 katı/bilye oranında 2 saat süreyle mekanik aktive edilmiş cevherin XRD analizi

600 d/dk, 1/20 katı/bilye oranında 1 saat aktive edilen (Şekil 6.2) ve aynı şartlarda 2 saat aktive edilen (Şekil 6.3) cevherlerin yapılan XRD analiz sonuçlarında $\theta = 30^\circ$ 'de bulunan bakıra ait en yüksek pikinin boyu karşılaştırıldığında şiddet değerinin 500 civarından 400'lere düştüğü görülmüştür. Buna dayanarak aktivasyonun yanında sürenin de ciddi etkisinin olduğu ortaya çıkmakta olup, 1 saatlik mekanik aktivasyona göre 2 saate çıkarılmasının amorflaşmaya önemli bir etki yaptığı söylenebilir.



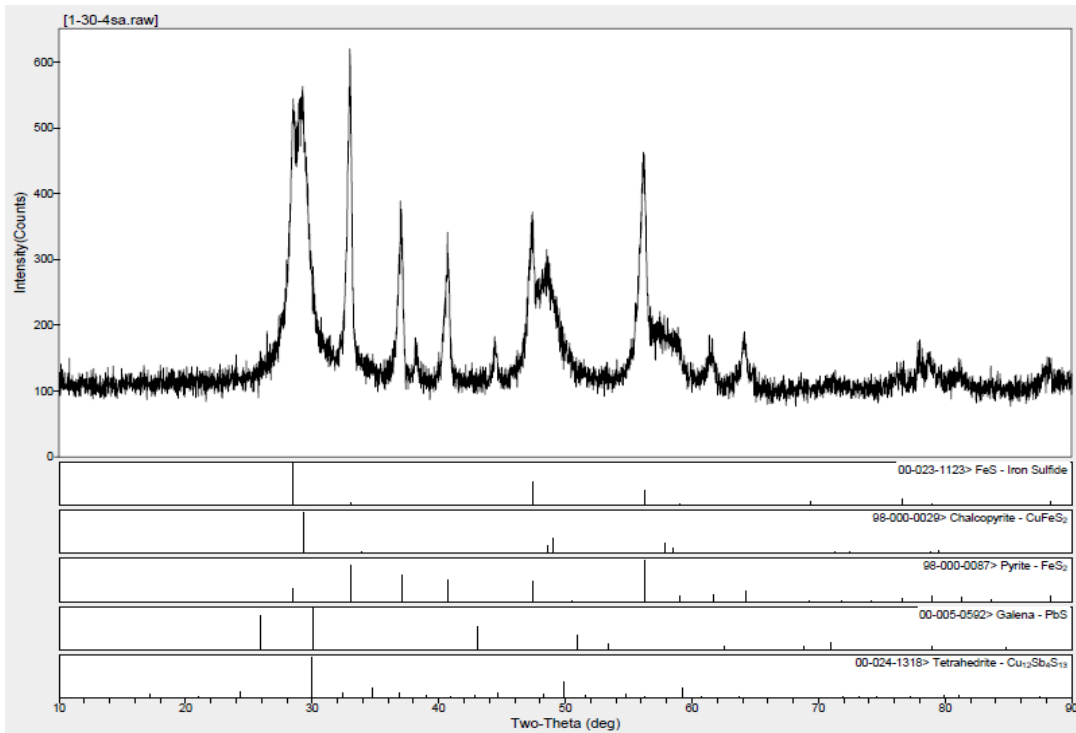
Şekil 6.4. 600 d/dk, 1/30 katı/bilye oranında 2 saat süreyle mekanik aktive edilmiş cevherin XRD analizi



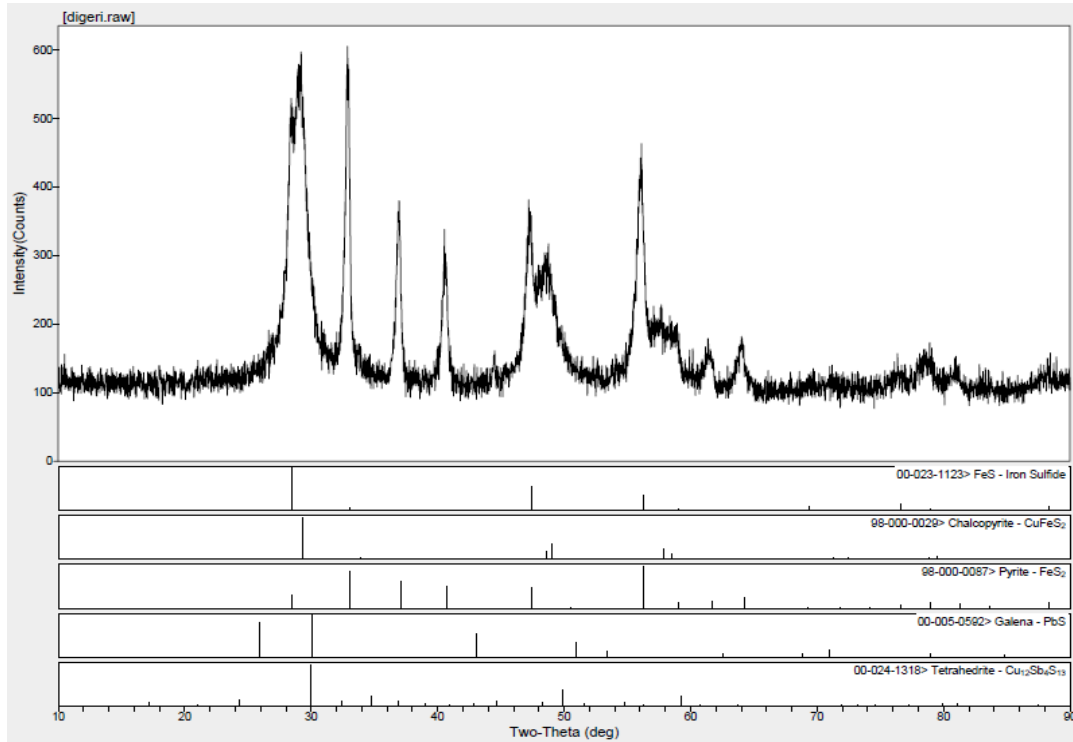
Şekil 6.5. 600 d/dk, 1/50 katı/bilye oranında 2 saat süreyle mekanik aktive edilmiş cevherin XRD analizi

Sürenin 2 saat ve devrin 600 d/dk'da sabit tutulup katı/bilye oranları değiştirilerek yapılan XRD analiz sonuçlarında $\theta = 30^\circ$ 'de bulunan bakır pikinin boyu karşılaştırıldığında (Şekil 6.3, Şekil 6.4 ve Şekil 6.5), 1/20'de 400'lerde olan pikin şiddet değerinin 1/30'da 370'lere düştüğü görülmüştür. 1/50 katı/bilye oranında ise değer 450'lere çıktığı gözlenmiştir. 1/50 oranında aktivasyonun azalmasının, sabit hazne hacminde artan bilye sayısına paralel olarak bilyeler arasında kalan boşlukların artması, artan bilye ve çarpışmaya rağmen arada boşluklarda kalan tane sayısının da artışı ve bu yolla deforme olmayan minerallerin bir önceki orana göre daha fazla olmasıdır.

Maksimum amorflaşma gösteren noktanın katı/bilye oranının 1/30 olduğu noktada gerçekleşmesi nedeni ile optimum aktivasyon oranının bu oran olduğuna karar verilmiş, bu oran sabit tutularak aktivasyon süresi değiştirilmiştir. (2 saat daha önce yapılmıştı) 4 ve 6 saat mekanik aktivasyon işlemi uygulanmış numunelerin XRD sonuçları Şekil 6.6 ve Şekil 6.7' de görülmektedir.



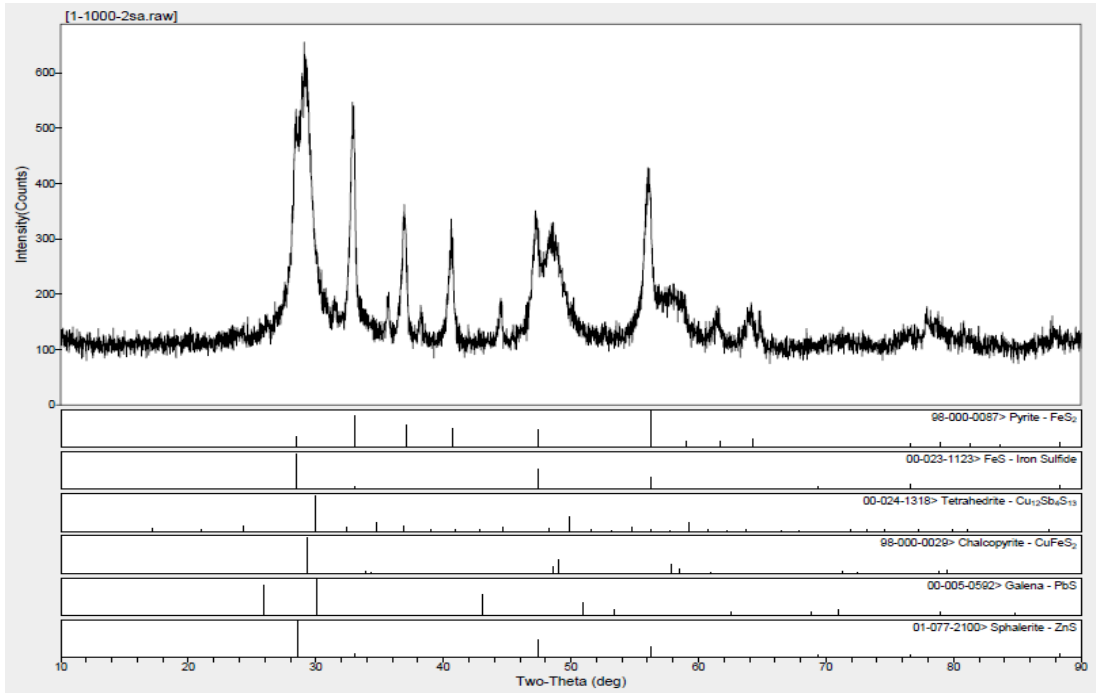
Şekil 6.6. 600 d/dk, 1/30 katı/bilye oranında 4 saat süreyle mekanik aktive edilmiş cevherin XRD analizi



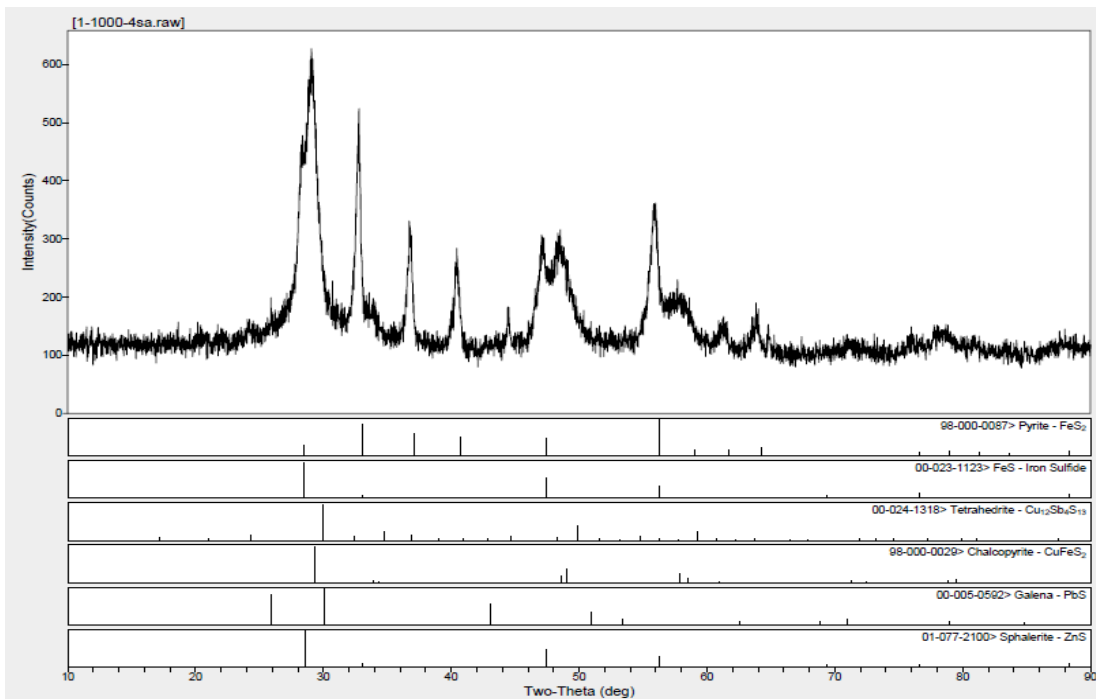
Şekil 6.7. 600 d/dk, 1/30 katı/bilye oranında 6 saat süreyle mekanik aktive edilmiş cevherin XRD analizi

600d/dk ve 1/30 katı/bilye oranında sırasıyla 2, 4 ve 6 saat mekanik aktivasyona tabi tutulan numunelerin en yüksek şiddetteki kalkopirit bakır pikinin sayımları karşılaştırıldığında sırasıyla 370, 550 ve 600 olduğu görülmüştür. Katı/bilye oranı 1/30 olarak sabit tutulup süre artırıldığında pik sayımlarının artması yapıdaki daha fazla kristalin yapının varlığının dolayısıyla da uzun süreli dış deformatik etkinin katı fazda yeniden kristalleşmelere neden olduğunun göstergesidir.

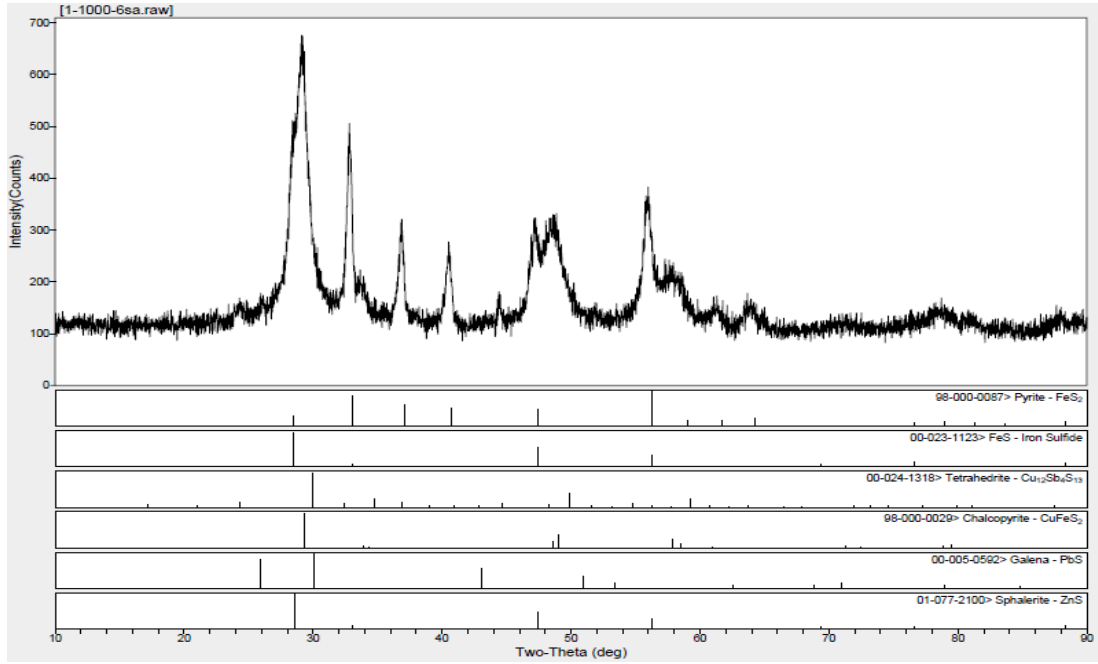
Son olarak numuneye 600 devir/dk' da 1/100 katı/bilye oranında sırasıyla 2, 4 ve 6 saat mekanik aktivasyon işlemi uygulanmıştır (Şekil 6.8, Şekil 6.9 ve Şekil 6.10).



Şekil 6.8. 600 d/dk, 1/100 katı/bilye oranında 2 saat süreyle mekanik aktive edilmiş cevherin XRD analizi



Şekil 6.9. 600 d/dk, 1/100 katı/bilye oranında 4 saat süreyle mekanik aktive edilmiş cevherin XRD analizi



Şekil 6.10. 600 d/dk, 1/100 katı/bilye oranında 6 saat süreyle mekanik aktive edilmiş cevherin XRD analizi.

Her üç çalışmada da XRD pik sayımları yaklaşık olarak 650 civarında olmuştur. Bu da katı/bilye oranının belirli bir oranın üstünde olmaması gereğini, aktivasyon işlemine en çok etki eden parametre olduğunu ortaya koymaktadır. Belirli hacimdeki artan bilye sayısından dolayı çarpışma mesafesindeki azalmaya bağlı olarak aktivasyonda azalmanın meydana geldiği de ilaveten ifade edilebilir.

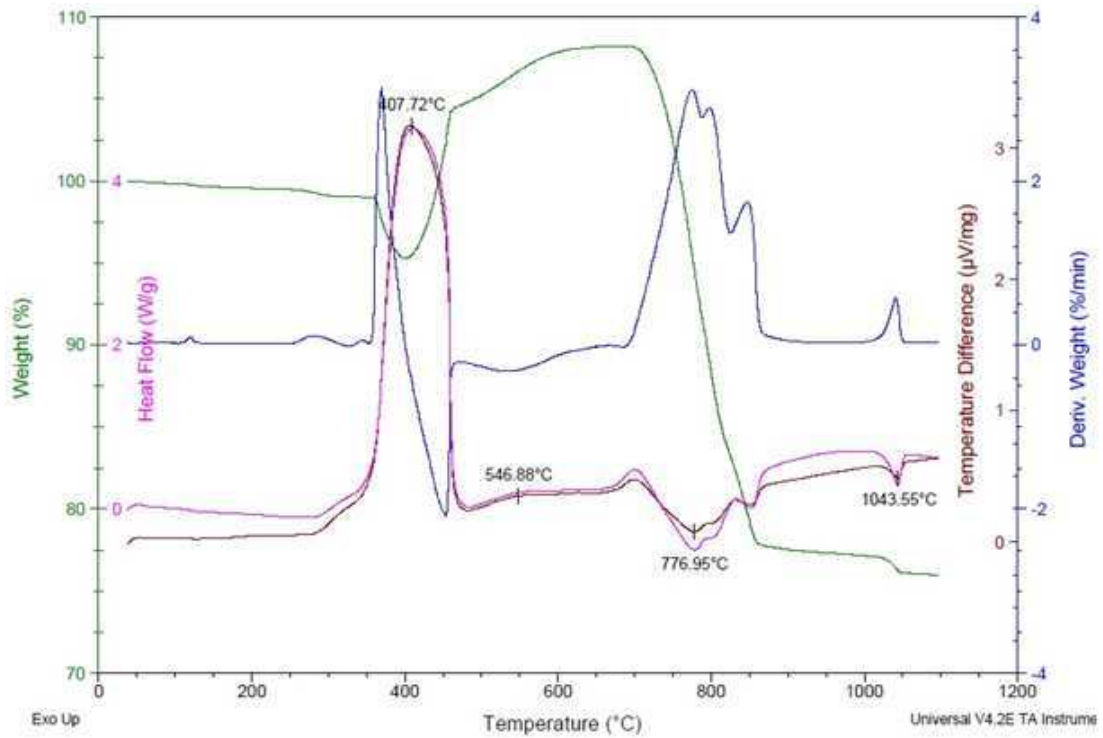
Analizler sonucunda optimum mekanik aktivasyon koşulları 600 devir/dk' da 1/30 katı/bilye oranında 2 saat olarak bulunmuş olup, liç çalışmaları bu koşullarda aktive edilen numuneler ile yapılmıştır.

6.3. Termal Analiz Çalışmaları

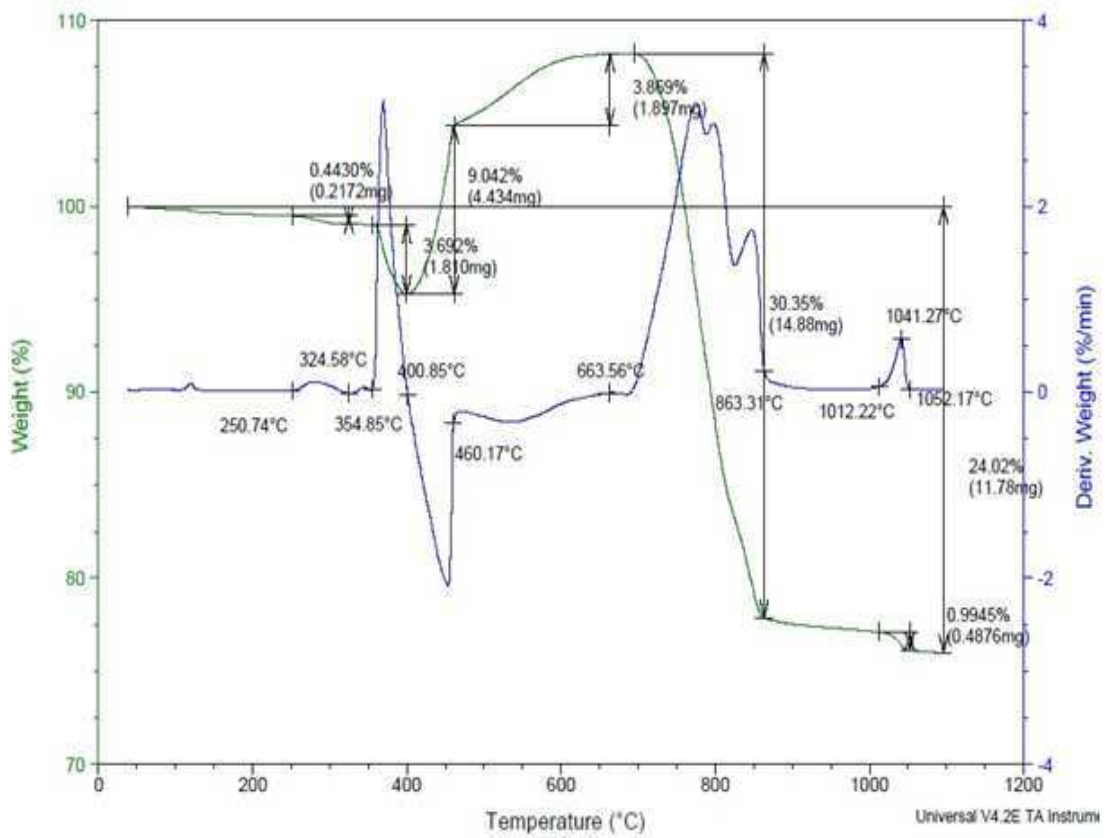
Rize Çayeli bakır cevherinin termal analiz çalışmaları aktive edilmemiş (orjinal) ve aktive edilmiş numuneler ile yapılmıştır.

6.3.1. Aktive edilmemiş (orjinal) bakır cevherinin termal analiz sonuçları

Aktive edilmemiş (orjinal) bakır cevherinin simultane TG, DTG, DTA ve DSC eğrileri Şekil 6.11' de, TG-DTG eğrileri ise Şekil 6.12' de verilmiştir.



Şekil 6.11. Mekanik aktive edilmemiş bakır cevherinin TG-DTG-DTA-DSC grafiği.



Şekil 6.12. Mekanik aktive edilmemiş bakır cevherinin TG-DTG grafiği.

Şekil 6.11 ve Şekil 6.12' ye bakıldığında, TG' de yaklaşık 150 °C' ye kadar görülen ağırlık kaybının nedeni numunedeki mevcut nemin uzaklaşmasıdır. DTG' de 250-324 °C' ler arasında gözükken ve DTA' dan ekzotermik olduğu anlaşılan yaklaşık % 0,44' lük ağırlık kaybıyla oluşmuş pikin kalkopiritten kaynaklandığı anlaşılmaktadır. Literatürde bu ekzotermik hadiseyle birlikte peş peşe bir çok pikin (4 adet) oluştuğu vurgulanmış [33], ancak örneğimizde ise bu pikler geniş bir aralıkta (350-600 °C) tek bir ekzotermik pik şeklinde ortaya çıkmıştır.

Yaklaşık 355-400 °C arasında % 3,7' lik bir ağırlık kaybı gözükmektedir. Bu kayıp yapıda var olan piritin parçalanması sonucu aşağıdaki reaksiyon sonucu kükürt gazının çıkışından ileri gelmektedir. Piritin 400–450 °C arasında ekzotermik bir pik verdiği literatürden de anlaşılmaktadır [35]. Buradaki ağırlık kaybının;



reaksiyonu sonucunda oluştuğu anlaşılmaktadır. Bu reaksiyon kimyasal Metalurji prosesleri içerisinde termik parçalanma yoluyla oksidasyon örneklerinden de biridir.

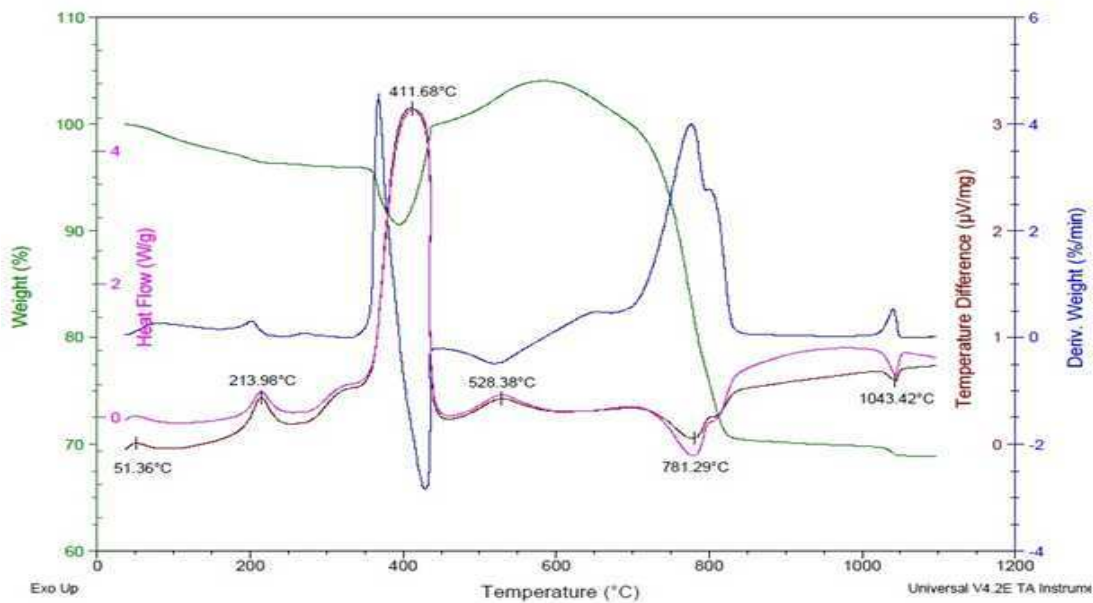
Açığa çıkan kükürt hava atmosferinde hemen oksitlenip ($\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2$) ısı verdiği için dolaylı olarak bu hadise ekzotermik bir hadisedir. 400 – 460 °C ve 460 - 664 °C' ler arasında gözükken sırasıyla % 9,04 ve % 3,87' lik ağırlık artışları, mineral yapısındaki pirit, kalkopirit ve sfaleritin (ZnS) oksidasyonundan ileri gelmektedir. Bu da zaten DTA ve DSC de gözükken büyük bir ekzotermik pik ile ispatlanmaktadır. Literatürde piritin 468, 515 ve 570 °C' lerde, sfaleritin 420 ve 505 °C' lerde, kalkopiritin ise 290, 408, 493, 578 °C' lerde ekzotermik pikler (bazen tek pik olarak) verdiği ifade edilmiştir. 400-664 °C' ler arasında gözükken ağırlık artışları oksidasyonların total oksitleyici şeklinde değil, büyük oranda sülfatlayıcı kavurma şeklinde gerçekleştiğini göstermektedir. Oksidasyon sırasında ağırlık artışının gerçekleşmesi yapıya ilave oksijen girmesiyle ağırlık artışı oluştuğunu, dolayısıyla sülfatlayıcı kavurma olduğunu ispatlamaktadır.

Yaklaşık 700 °C den sonra yapıda hızla ve kademeli büyük ağırlık kayıpları gözükmektedir. Bu hadiselerin ise endotermik olduğu DTA ve DSC' den anlaşılmaktadır. Bu peş peşe gerçekleşen ağırlık kaybının yaklaşık 863 °C' ye kadar 3 kademe (776, 804, 855 °C' ler) oluştuğu ve %30,35 kadar ağırlık kaybına neden olduğu anlaşılmıştır. Katı fazda oksidasyon sırasında oluşmuş olan bir kısım demir, bakır, çinko vb sülfatların, bu sıcaklıklardan itibaren kademeli olarak parçalandığı anlaşılmaktadır. Literatürde demir sülfatların yaklaşık 700 °C, bakır sülfatların 800 °C ve çinko sülfatların ise takriben 850 °C' lerden itibaren parçalanmaya başladığı belirtilmektedir. Ayrıca bu sıcaklıklarda oksitleyici kavurma sonucu ağırlık kayıpları da simultane olarak devam etmektedir. Sonuçlar da literatürle son derece uyumludur.

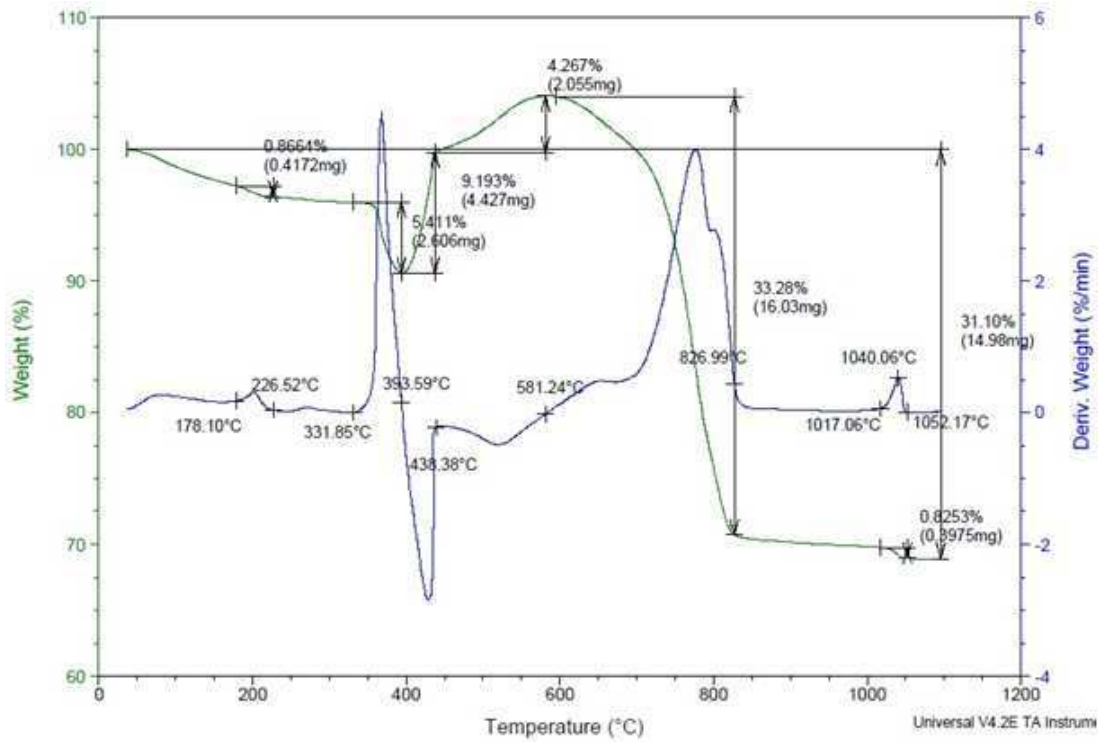
Ayrıca 1041 °C' de gözüken endotermik pik sonucunda ise % 1 kadar ağırlık kaybının oluştuğu anlaşılmaktadır. Bu ağırlık kayıplarının kalkopirit yapısında oksidasyona uğramadan kalan CuS' lerin parçalanması sonucu kükürt gazı açığa çıkmasından dolayı oluştuğu ileri sürülebilir.

6.3.2. Aktive edilmiş bakır cevherinin termal analiz sonuçları

Aşağıda Şekil 6.13' te 1/30 katı/bilye oranında 2 saat aktive edilmiş bakır cevherinin TG, DTG, DTA ve DSC eğrileri, Şekil 6.14' de ise TG-DTG eğrileri verilmiştir.



Şekil 6.13. 1/30 katı/bilye oranında 600 d/dk hızında 2 saat aktive edilmiş bakır cevherinin TG-DTG-DTA-DSC grafiği



Şekil 6.14. 1/30 katı/bilye oranında 600 d/dk hızında 2 saat aktive edilmiş bakır cevherinin TG-DTG grafiği

Şekil 6.14' deki TG eğrisine bakıldığında ağırlık kaybının daha hızlı gerçekleştiği anlaşılmaktadır. Toplam ağırlık kaybı % 31.1' dir. Ağırlık kaybının sıcaklık artışı ile bazen yavaş bazen hızlı devam ettiği, bazı bölgelerde durakladığı, 394 – 581 °C' ler arasında ise ağırlık artışının olduğu ama oda sıcaklığından final sıcaklığı 1100 °C' ye kadar olan ağırlık değişimine bakıldığında numunede ciddi bir azalmanın meydana geldiği görülmektedir. 178 – 227 °C' ler arasında yaklaşık % 0.9' luk bir ağırlık kaybı vardır. 331 – 393 °C' ler arasında çok hızlı gerçekleşen % 5.4 kadarlık bir ağırlık kaybı görülmektedir. Yaklaşık 394 – 438 °C' ler arasında çok hızlı vukuu bulan % 9.2' lik bir ağırlık artışı meydana gelmiştir. 438 – 581 °C' ler arasında ise daha yavaş gelişen ve daha düşük bir ağırlık artışı gözlemlenmektedir. 581 – 827 °C' ler arasında ise parabolik olarak hızlanan ve çok hızlı gerçekleşen yaklaşık % 33 kadarlık bir ağırlık kaybı görülmektedir. 1017 – 1052 °C' ler arasında da yaklaşık % 0.83' lük ağırlık kaybı oluşmuştur. Aktive edilmemiş orijinal numuneye göre ağırlık değişimlerinin olduğu sıcaklıklar genelde düşmüştür. Bu sonuçtan hareketle aktivasyonun oluşan ağırlık kayıplarının sıcaklıklarını düşürdüğünü söyleyebiliriz. Toplam ağırlık kaybı da orijinal numuneye (% 24,02) göre artış (% 31,1) göstermiştir.

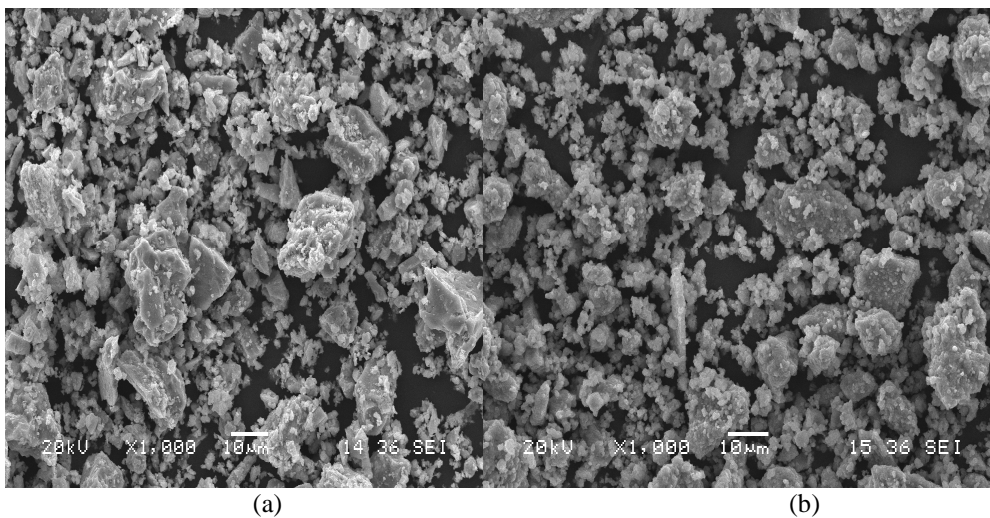
Ağırlık değişimlerinin hızlarının da orijinal numuneye göre arttığı gözlemlenmektedir. Bu da çeşitli kavurma, parçalanma vb. hadiselerinin aktivasyonla kolaylaştığını göstermektedir.

DTA-DSC piklerine bakıldığında gerçekleşen reaksiyonların bir kısmında sıcaklık düşüşü gözlenmektedir. Orijinal numunede 547 °C ve 1044 °C' lerde görülen (DTA/DSC) pikler, 2 saat 1/30 de aktive edilen numunede 528 °C ve 1043 °C sıcaklıklarda gerçekleşmiştir. 408 °C ve 777 °C sıcaklıklardaki pikler ise aktive numunede 412 °C ve 781 °C' lerde gözükmiştir.

6.4. SEM - EDS Analizleri

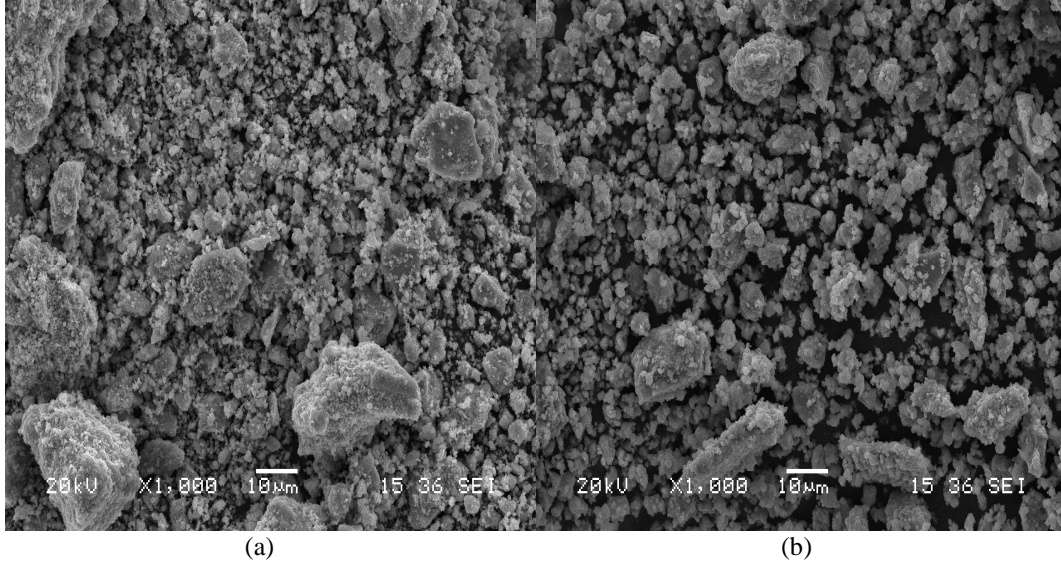
Numunelerin JEOL marka JSM 6060 LV model Taramalı Elektron Mikroskobu'nda farklı büyütmelerde yüzey morfolojisine bakılarak, yüzey topografileri ve boyutları hakkında bilgi edinilirken, EDS ile yapıda mevcut elementler ve stokiometrilere hakkında bilgi edinilmiştir. Aktivasyon öncesi ve sonrası numunelerdeki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

Aktive edilmemiş (orjinal) numune ve değişik koşullarda aktive edilmiş numunelerin SEM görüntüleri Şekil 6.15, Şekil 6.16 ve Şekil 6.17' de verilmiştir.



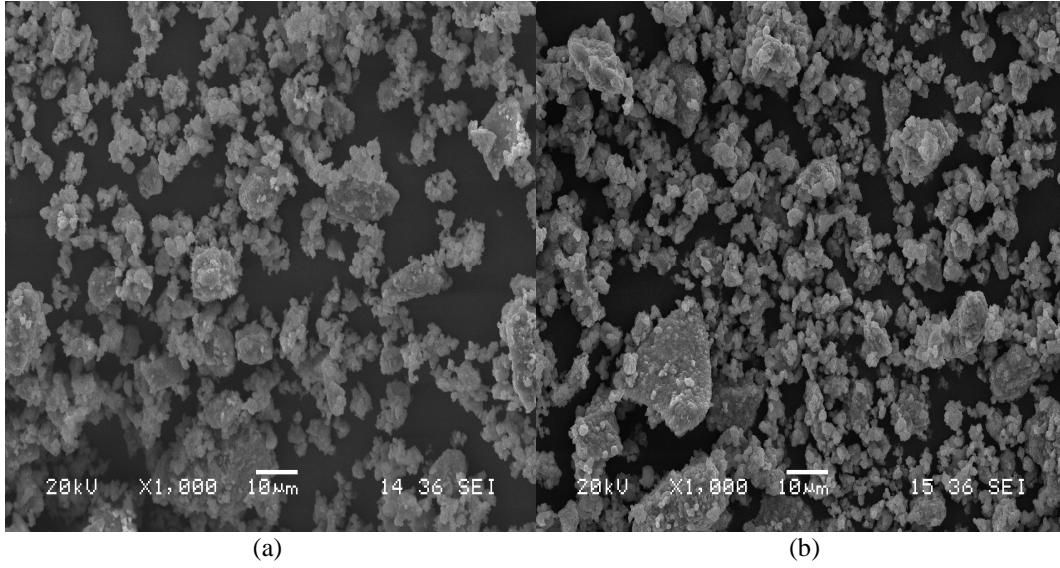
Şekil 6.15. a) Aktive edilmemiş (orjinal) cevherin SEM görüntüsü, b) 600 d/dk, 1/20 katı/bilye oranında 2 saat süreyle mekanik aktive edilmiş cevherin SEM görüntüsü

Şekil 6.15' te görüldüğü gibi öğütülmüş ancak aktive edilmemiş cevhere (a) göre aktive edilmiş (b) tanelerin daha küçük, daha homojen ve daha küresele yakın taneler oldukları görülmektedir. Bu da tanelerin, küçülmenin yanı sıra bilyelerin arasındaki boşlukların şekline uyma eğilimlerini göstermektedir.



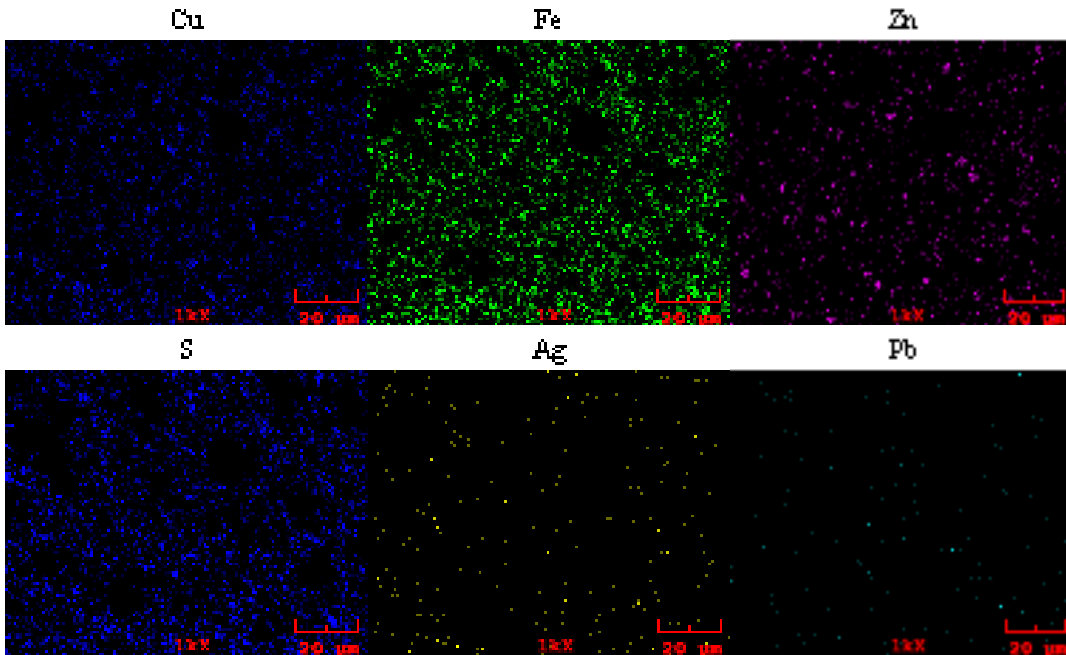
Şekil 6.16. a) 600 d/dk, 1/30 katı/bilye oranında 2 saat süreyle mekanik aktive edilmiş cevherin SEM görüntüsü, b) 600 d/dk, 1/30 katı/bilye oranında 4 saat süreyle mekanik aktive edilmiş cevherin SEM görüntüsü.

Şekil 6.16.a' da 1/30 katı/bilye oranında 2 saat süreyle aktive edilmiş numunenin tane boyutu 1/20' ye (Şekil 6.15.b) göre daha da küçülmüştür. Ayrıca tanelerin de daha homojen ve genel anlamda daha tozsuz hale geldiği (bazı iri taneler olsa da), küçülebildiği kadar küçüldüğü anlaşılmaktadır. Bunu Şekil 6.15.b ispatlamaktadır. Çünkü aynı katı/bilye oranında artan sürede (4 saat) aktive edilmiş bu b' deki numunelerin genel anlamda boyutlarının daha iri olmaları, ideal aktivasyonun 1/30 da 2 saatlik sürede yapılan olduğunu ispatlamaktadır. Daha da artan aktivasyon süresi ve katı/bilye oranlarında (Şekil 6.17) da benzer durumla karşılaşılmış olması da bunu teyit etmektedir.

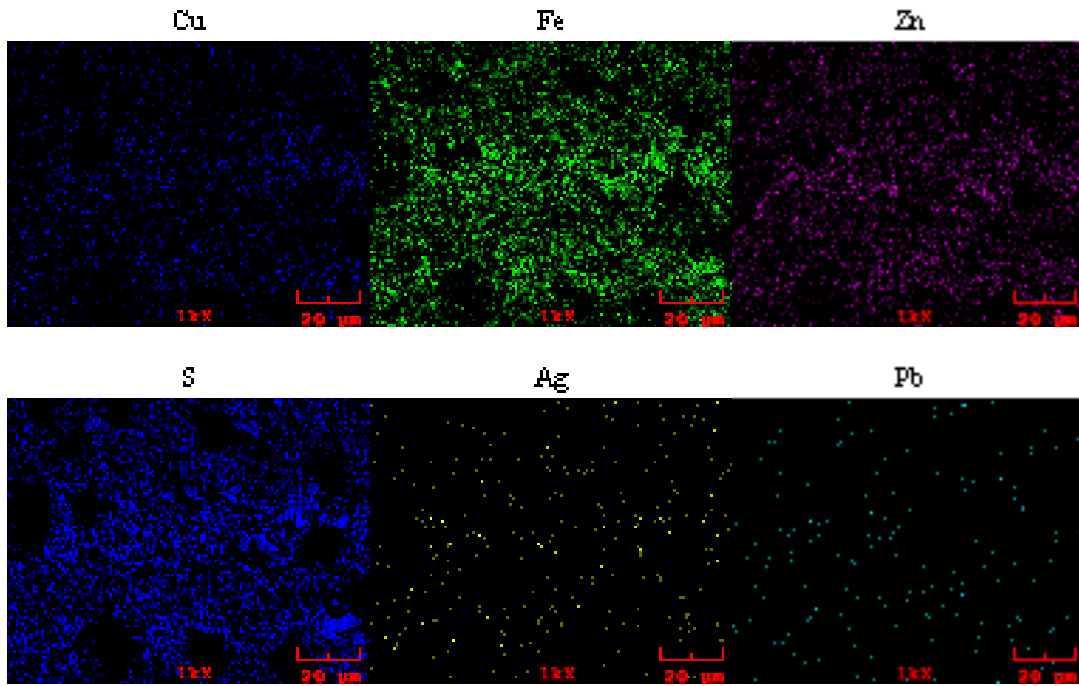


Şekil 6.17. a) 600 d/dk, 1/30 katı/bilye oranında 6 saat süreyle mekanik aktive edilmiş cevherin SEM görüntüsü b) 600 d/dk, 1/50 katı/bilye oranında 2 saat süreyle mekanik aktive edilmiş cevherin SEM görüntüsü

Aynı numunelerin SEM analizi yardımıyla, mapping (haritalama) yöntemi kullanılarak Cu, Fe, Zn, S, Ag, Pb'nin aktivasyon öncesi ve sonrası yapıdaki dağılımları incelenmiştir ve aşağıda Şekil 6.18 ve Şekil 6.19' da verilmiştir.



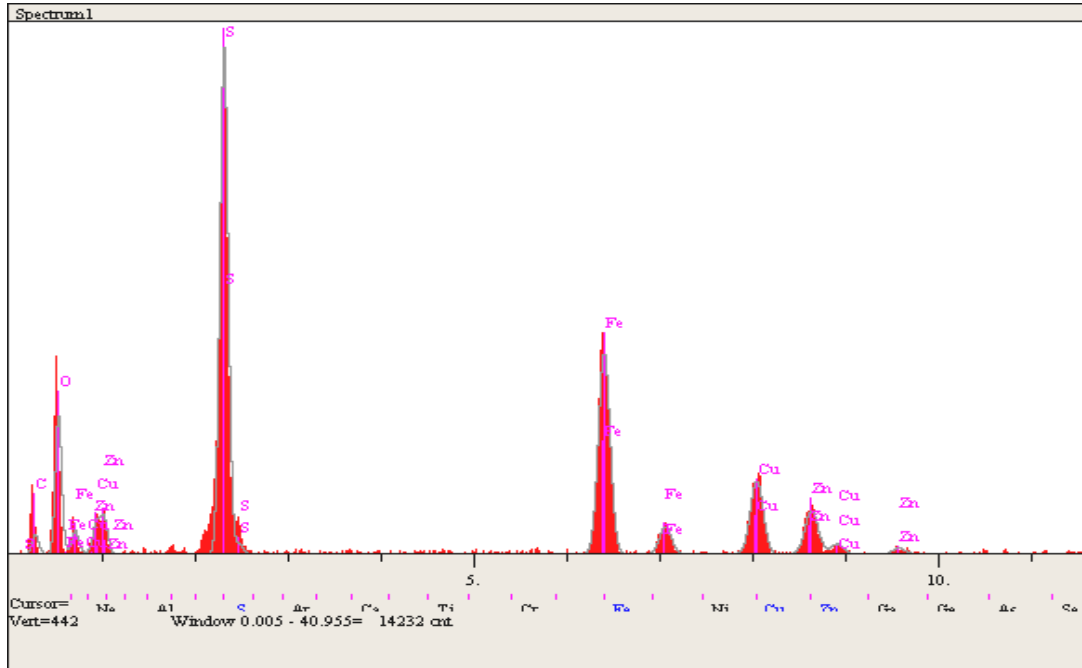
Şekil 6.18. Aktive edilmemiş (orjinal) numunenin mapping görüntüsü.



Şekil 6.19. 600 d/dk, 1/30 katı/bilye oranında 2 saat süreyle mekanik aktive edilmiş cevherin mapping görüntüsü

Şekil 6.18 ve Şekil 6.19' dan görüldüğü gibi, aktivasyon öncesi belirli bölgelerde yoğunluk gösteren Cu, Fe, Zn, S, Ag, Pb'nin, aktivasyon sonrası daha homojen bir dağılım gösterdiği anlaşılmaktadır. Partiküllerin ufalması ile tanelerin serbestleştiği, böylece cevhere uygulanacak pirometalurjik veya hidrometalurjik proses için daha uygun bir fiziksel hale geldiği söylenebilir.

Aktive edilmemiş (orjinal) numunelere EDS analizi de gerçekleştirilmiş olup, elde edilen grafikler Şekil 6.20' de verilmiştir.



Şekil 6.20. 600 d/dk, 1/20 katı/bilye oranında 2 saat süreyle mekanik aktive edilmiş cevherin EDS analizi

Şekil 6.20' de görüldüğü gibi elde edilen spektrumlarından, numunede ağırlıklı olarak Cu, O, S, Fe, Cu ve Zn olduğu anlaşılmaktadır. Numunede en çok S, O, Fe ve Cu olduğunu göstermektedir. Bu elementlerin çeşitli bileşikleri, yapılan x-ray analizinde de tespit edilmiş ve bu veriler x-ray analizi tarafından da doğrulanmıştır. Numunede var olduğu XRF analizindeki verilerden bilinen bazı elementlerin oransal değerleri çok küçük olduğundan, EDS ve XRD değerlerinde gözlenememiştir.

6.5. Bakır Ekstraksiyon Çalışmaları

6.5.1. Mekanik Aktivasyon ve Yükseltgeyici Türünün Liç İşlemine Etkisi

İlk olarak aktive edilmiş ve aktive edilmemiş numuneler, sülfürik asit çözeltisinde havalı ve havasız ortamlarda liç çalışmaları yapılarak her bir parametrenin bakır liç verimine etkisi incelenmiştir. Bu çalışmaların her biri 3 M' lık sülfürik asit çözeltisinde, 100°C sabit sıcaklık, 1/30 katı/sıvı oranı, 300 devir/dk karıştırma hızı, 10 L/dk hava debisi (çözeltiye hava veriliyorsa) ve 2 saat liç süresi koşulları altında yapılmıştır. Elde edilen değerler Tablo 6.2' de görülmektedir.

Tablo 6.2. 3M H₂SO₄ çözeltisinde farklı koşullarda yapılan liç çalışmalarının bakır verimine etkisi

Numunenin aktivasyon durumu	Yükseltgen Hava	% Cu Verimi
Aktive edilmemiş	0 L/dk	1,69
Aktive edilmemiş	10 L/dk	14,31
Aktive edilmiş	0 L/dk	3,17
Aktive edilmiş	10 L/dk	96,7

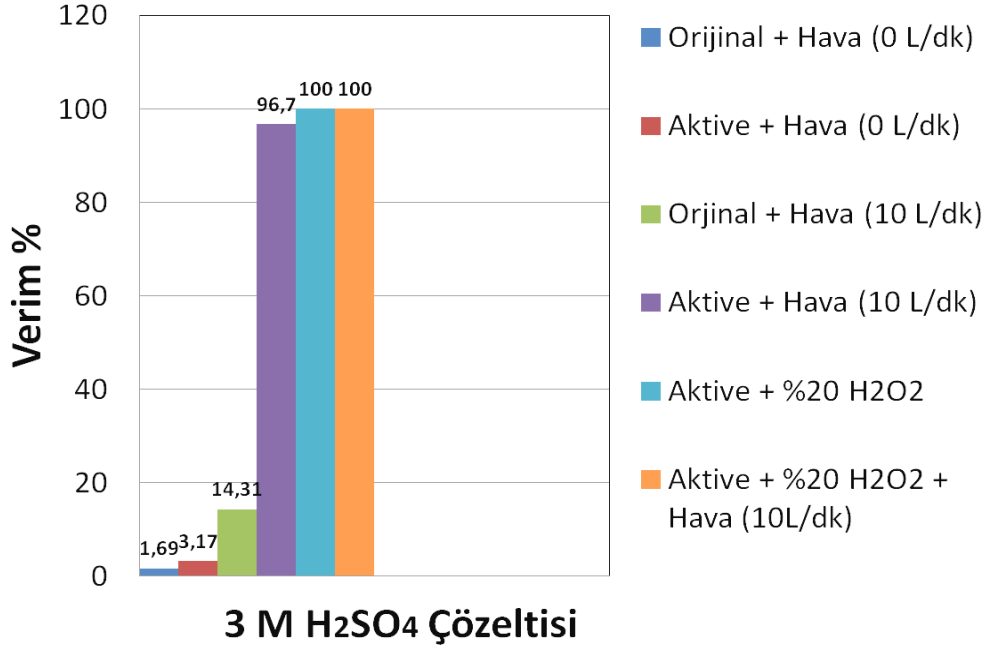
Yukarıdaki tablodan da anlaşılacağı gibi hava olmadığı şartlarda aktivasyon sayesinde verim 1,88 katı artmıştır. Dolayısı ile aktivasyonun önemi açıktır. Aktivasyonun yapıldığı numunede bir de hava yükseltgeyicisi kullanımı gerçekleştirildiğinde verim 6,76 kat artmıştır. Aktive edilmemiş ve hava kullanılmamış liç şartlarına göre ise bu artış 57,22 misli gibi muazzam bir artıştır. Burada aktivasyon sonrası kristal yapıda oluşan kusurlar, çözünmede havanın da katkısıyla muazzam bir artışı ortaya koymaktadır. A.Alp, K.Yıldız, E.Taşkın ve A.Cebeci tarafından yapılan diasporitik boksit ile ilgili bir çalışmada da, mekanik aktive edilmiş diasporitik boksitin atmosferik koşullarda otoklav kullanmadan alkali liçinde %71'lere varan alumina kazanımı elde edilmiştir. Aktive edilmemiş durumda otoklavsız şartta bu verim % 10 ların altında olmaktadır [36]. Bu durum da bizim aktive edilmiş bakır cevheri liçi ile elde ettiğimiz sonuçları desteklemektedir.

Dolayısı ile aktivasyonun önemi ortaya çıkmaktadır. Silfürlü cevherlerde aktivasyon ile birlikte yükseltgeyici (hava) kullanımının da bakır verimini çok önemli oranda arttırdığı görüldüğünden, farklı yükseltgenlerin verime olan etkisinin farklı olacağı düşüncesiyle, yükseltgen cinsi ve konsantrasyonlarının da incelenme ihtiyacı duyulmuştur. Havadan sonra yükseltgen olarak H₂O₂ kullanılmıştır. Liç parametreleri aynı kalmak koşulu ile 3 M H₂SO₄ çözeltisinin hacmen % 20'si kadar H₂O₂ ve 3 M H₂SO₄ + % 20 H₂O₂ + Hava (10 L/dk) şartlarında liç işlemi yapılarak bakır verimi incelenmiştir. Sonuçlar Tablo 6.3' te görülmektedir.

Tablo 6.3. 3M H₂SO₄ çözeltisinde farklı koşullarda yapılan liç çalışmalarının bakır verimine etkisi

Numunenin aktivasyon durumu	Yükseltgen	% Cu Verimi
Aktive edilmiş	% 20 H ₂ O ₂	100
Aktive edilmiş	% 20 H ₂ O ₂ + Hava (10L/dk)	100

3 M sülfürik asit çözeltisinde farklı koşullarda yapılan liç çalışmaları sonucunda elde edilen bakır verimi aşağıdaki Şekil 6.21’de gösterilmektedir.



Şekil 6.21. 3 M H₂SO₄ çözeltisinde farklı koşullarda yapılan liç çalışmalarının bakır verimine etkisi

Şekil 6.21’ de görüldüğü gibi orijinal (aktive edilmemiş) numuneler ile yapılan çalışmalardan ilki çözeltiliye hava verilmeden liç edilmiştir ve verim % 1,69 olarak elde edilmiştir. Yükseltgen olarak hava kullanılan orijinal çalışmada ise liç verimi % 14,31’ e yükselmiştir. Yükseltgen olarak havanın kullanılması liç verimini yaklaşık olarak 8 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 çözeltiliye hava verilmeden yapılan liç çalışmasının sonucunda verim % 3,17, hava verilerek yapılan liç sonucu ise verim % 96,7 olarak bulunmuştur. Yani aktive numunede çözeltiliye hava vermek yaklaşık olarak 30 kat verim artışına sebep olmuştur. Bu sonuçlara bakarak mekanik aktivasyonun ve çözeltiliye hava vermenin liç verimini muazzam ölçüde arttırdığını söyleyebiliriz. Ancak, aktivasyon ve havanın verime etkileri kıyaslandığı zaman, havanın daha etkin olduğu görülmektedir. Aktive edilen numune ile yapılan liç sonucu verimi % 1,69’dan % 3,17’ ye yükselirken, hava verilerek yapılan liç sonucu % 14,31’e yükselmiştir.

Daha sonra yükseltgen olarak yalnız H_2O_2 ve $H_2O_2 + Hava$ kullanarak liç çalışmaları yapılmıştır. Şekil 6.21' den de görüldüğü gibi her iki durumda da % 100 verim elde edilmiştir. 3 M çözeltiye hava verilerek % 96,7 verim elde edilirken, H_2O_2 kullanılarak yapılan liç sonucu verim % 100 olarak elde edilmiştir. Buradan çözeltinin hacmen % 20' si kadar H_2O_2 ilavesinin, çözeltiye 10 L/dk debiyle verilen havaya göre daha iyi bir yükseltgen etki gösterdiği ifade edilebilir.

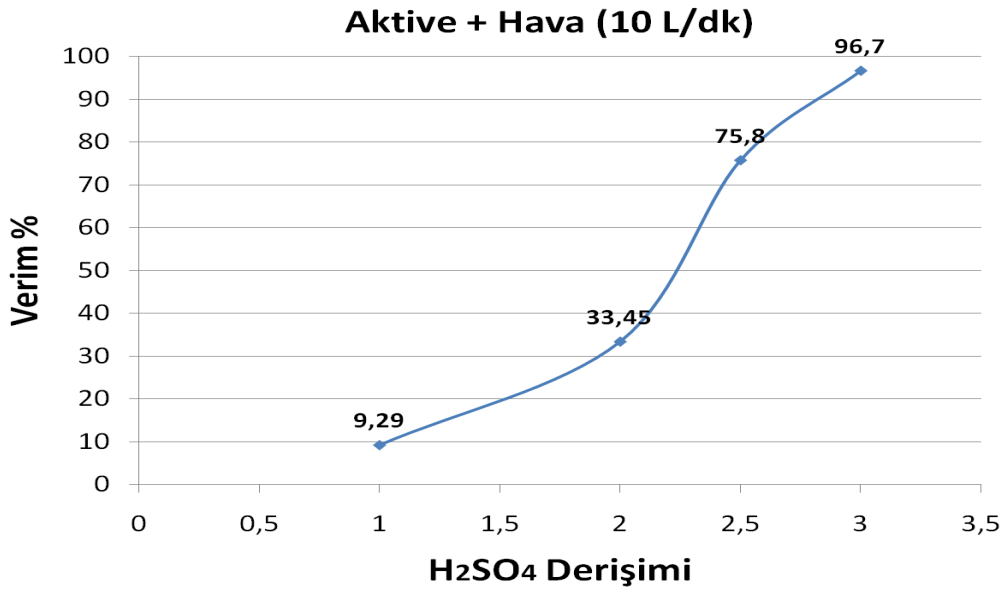
6.5.2. Çözelti Derişiminin Liç İşlemine Etkisi

Çözelti derişimi çalışmaları iki kısım halinde incelenmiştir. Birinci kısım çalışmalar 10 L/dk debiyle havanın yükseltgeyici olarak kullanıldığı şartlarda, ikinci kısımda ise çözücü hacminin % 20' si kadar ilave edilen H_2O_2 şartlarında gerçekleştirilmiştir.

Çözelti derişiminin bakır verimine etkisini incelemek için aktive edilmiş numuneler sırasıyla 1 M, 2 M, 2,5 M ve 3 M' lik sülfürik asit çözeltisinde, 100 °C sabit sıcaklık, 1/30 katı/sıvı oranı, 300 devir/dk karıştırma hızı, 10 L/dk hava debisinde ve 2 saat liç süresi koşulları altında liç çalışmalarına tabi tutulmuştur. Elde edilen değerler Tablo 6.4' te ve bu verilerden elde edilerek çizilen grafik ise Şekil 6.22' de görülmektedir.

Tablo 6.4. Çözeltiye hava verilerek yapılan liç işleminde değişen H_2SO_4 derişiminin bakır verimine etkisi

H_2SO_4 Derişimi	Yükseltgen Hava	% Cu Verimi
1 M	10 L/dk	9,29
2 M	10 L/dk	33,45
2,5 M	10 L/dk	75,8
3 M	10 L/dk	96,7



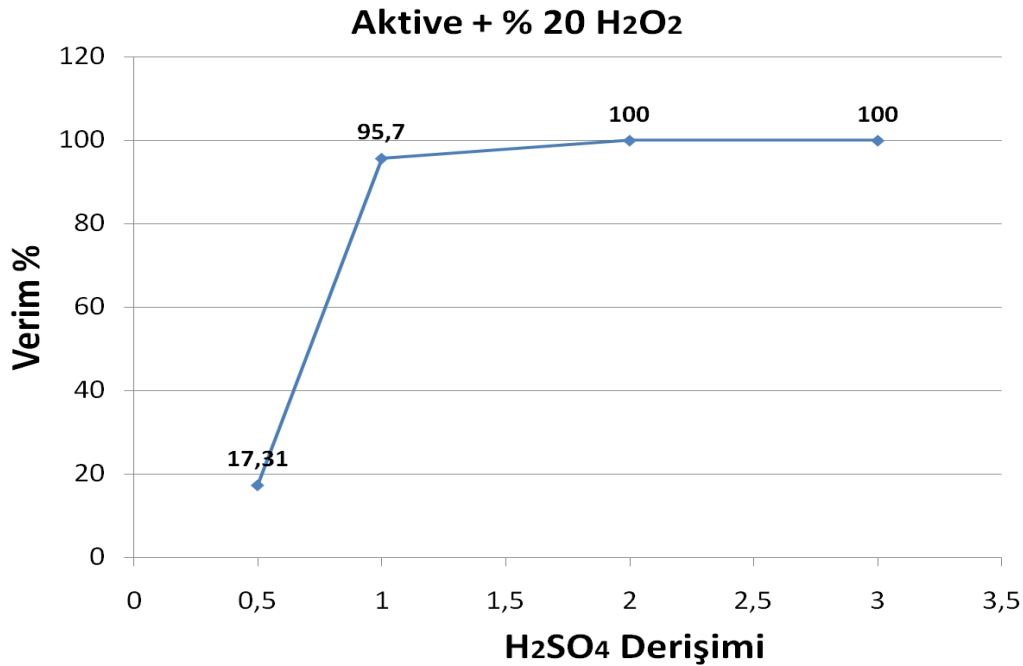
Şekil 6.22. Değişen H₂SO₄ derişiminin bakır verimine etkisi (çözeltiye 10 L/dk hava verilerek).

İlk olarak 1, 2 ve 3 M' lık çözeltiler ile liç yapılarak sonuçlar analiz edildiğinde, 3 M' dan daha yüksek çözücü konsantrasyonunda çalışmanın gereksiz olduğu anlaşılmıştır. Görüldüğü gibi çözelti derişimi 1'er M' lık artışlar şeklinde olduğunda verimler sırasıyla % 9,29, %33,45 ve %96,7 olarak elde edilmiştir. Her çalışma bir öncekinin neredeyse 3 katı kadar bir verim artışıyla sonuçlanmıştır. 3 M' lık çalışmada ise % 100' e yakın bir verim elde edildiği için daha yüksek derişimlerde çalışmak yerine, 2,5 M' lık çözeltiyle çalışma gerçekleştirilmiş ve liç sonucu % 75,8' lik bir bakır ekstraksiyonu elde edilmiştir.

Daha sonra yükseltgen olarak hava yerine ikinci kısım çalışmalarda H₂O₂ kullanılarak H₂O₂ derişiminin etkisi incelenmiştir. Diğer liç parametreleri aynı kalmak koşulu ile 0,5 M, 1 M, 2 M ve 3 M' lık sülfürik asit çözeltilerinde liç çalışmaları yapılmıştır. Elde edilen değerler Tablo 6.5' te ve bu verilerden elde edilerek çizilen grafik ise Şekil 6.23' te görülmektedir.

Tablo 6.5. Çözeltiye %20 H₂O₂ eklenerek yapılan liç işleminde değişen H₂SO₄ derişiminin bakır verimine etkisi

H ₂ SO ₄ Derişimi	Yükseltgen H ₂ O ₂	% Cu Verimi
0,5 M	Çözücünün hacmen % 20 si kadar	17,31
1 M	Çözücünün hacmen % 20 si kadar	95,7
2 M	Çözücünün hacmen % 20 si kadar	100
3 M	Çözücünün hacmen % 20 si kadar	100



Şekil 6.23. Değişen H₂SO₄ derişiminin bakır verimine etkisi (çözeltiye %20 H₂O₂ eklenerek)

Şekil 6.23' den de görüldüğü gibi 0,5 M' lık çözelti kullanılarak elde edilen verim % 17,31 iken, 1 M' lık çözeltide elde edilen verim % 95,7, 2 ve 3 M' lık çözelti ile yapılan liç sonucu bakır verimi %100 olarak tespit edilmiştir. Bu değerler göz önüne alındığında 1 M derişimden itibaren maksimum bakır verimlerine ulaşılmış gözükmemektedir. 1 M' lık çözücüyle bile hemen hemen maksimum verime ulaşılmış olması H₂O₂' nin yükseltgen etkisinden kaynaklanmıştır.

Hava ile yapılan çalışmayla H₂O₂ ile yapılan çalışmaları kıyaslayacak olursak; 3 M H₂SO₄ + Hava (10L/dk) ortamında verim % 96,7 olurken, 1 M H₂SO₄ + % 20 H₂O₂ ortamında ise verim % 95,7 bulunmuştur. Sonuç olarak; yükseltgen olarak hava kullanılırsa (10L/dk' lık debiyle) 3 M' lık, H₂O₂ (çözücünün % 20' si şartlarında)

kullanıldığında 1 M' lık H₂SO₄ çözeltisi ile aynı verimi elde etmek mümkün olmaktadır. Dolayısı ile daha düşük sülfürik asit çözücüsü şartlarında yüksek liç verimlerine ulaşılması istendiğinde yükseltgeyici olarak H₂O₂ kullanmanın gerekliliği de ortaya çıkmaktadır.

6.5.3. Yükseltgeyici Bileşiminin Liç İşlemine Etkisi

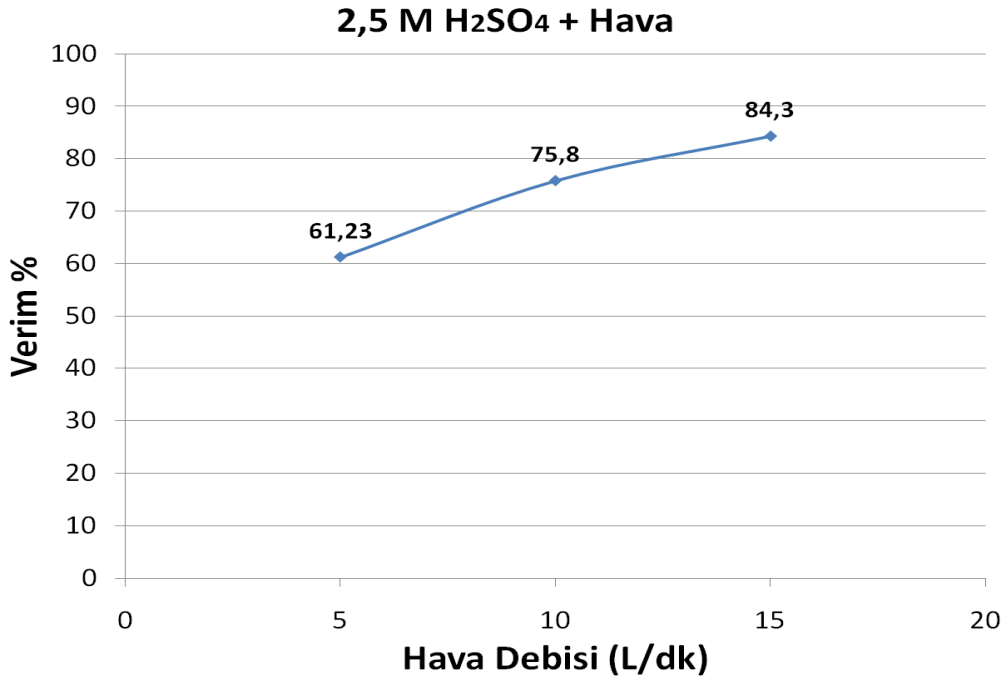
6.5.3.1.Çözeltiye eklenen hava debisinin verime etkisinin incelenmesi

Çözeltiye verilen hava debisinin bakır verimine olan etkisini incelemek için daha önce 2,5 M H₂SO₄ + Hava (10 L/dk) ortamında 100°C sabit sıcaklık, 1/30 katı/sıvı oranı, 300 devir/dk karıştırma hızı ve 2 saat liç süresi koşullarında yapılan ve % 75,8 verim elde edilen çalışma referans olarak kabul edilmiştir. Diğer liç koşulları sabit tutularak sırasıyla çözeltiye 5 L/dk ve 15 L/dk hava verilerek liç çalışmaları yapılmıştır. Elde edilen değerler Tablo 6.6' da ve bu verilerden elde edilerek çizilen grafik ise Şekil 6.24' te görülmektedir.

Tablo 6.6. 2,5M H₂SO₄ çözeltisinde yapılan liç işleminde değişen hava debisinin bakır verimine etkisi

H ₂ SO ₄ Derişimi	Hava Debisi (L/dk)	% Cu Verimi
2,5 M	5	61,23
2,5 M	10	75,8
2,5 M	15	84,3

Şekilde görüldüğü gibi çözeltiye verilen hava debisinin artması bakır verimini de arttırmaktadır. Sırasıyla; 5, 10 ve 15 L/dk hava verilerek yapılan liç çalışmaları sonucu verim % 61,23, % 75,8 ve % 84,3 bulunmuştur. Yükseltgeyici etkinin artmasıyla bakır sülfürler halindeki bileşiklerin yapısındaki kükürdün yükseltgenmesi suretiyle bakırın çözünürlüğü artmaktadır. Debinin daha fazla artırılmasıyla liç verimi de artacak gibi bir eğilim de söz konusu olsa da, yapılan çalışmalar debinin çok fazla artırılması durumunda taneciklerin sıvıdan ayrılarak liç kabının kenarlarında tutunması, bu sırada sıvıyla temasının kesilmesi nedeni ile de verimde ciddi anlamda azalmayla karşılaşılacağını da göstermektedir.



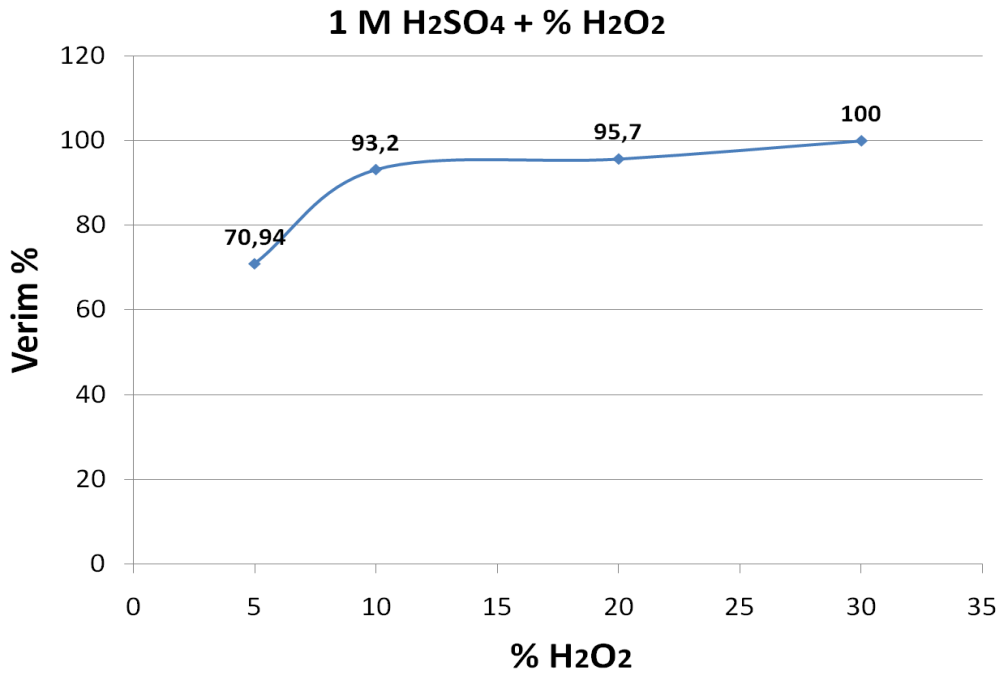
Şekil 6.24. 2,5M H₂SO₄ çözeltisinde yapılan liç işleminde değişen hava debisinin bakır verimine etkisi

6.5.3.2.Çözeltiye eklenen H₂O₂ konsantrasyonunun verime etkisinin incelenmesi

Çözeltiye eklenen H₂O₂' nin verime etkisini incelemek için daha önce 1 M H₂SO₄ + % 20 H₂O₂ ortamında 100°C sabit sıcaklık, 1/30 katı/sıvı oranı, 300 devir/dk karıştırma hızı ve 2 saat liç süresi koşullarında yapılan ve % 70,94 verim elde edilen çalışma referans olarak kabul edilmiştir. Diğer liç koşulları sabit tutularak sırasıyla çözeltiye hacmen % 5, % 10 ve % 30 H₂O₂ ilave edilmesiyle ilave liç çalışmaları yapılarak, çözeltiye artan oranda H₂O₂' nin etkisi incelenmiştir. Elde edilen değerler Tablo 6.7' de ve bu verilerden elde edilerek çizilen grafik ise Şekil 6.25' te görülmektedir.

Tablo 6.7. 1M H₂SO₄ çözeltisinde yapılan liç işleminde değişen H₂O₂ miktarının bakır verimine etkisi

H ₂ SO ₄ Derişimi	% H ₂ O ₂	% Cu Verimi
1 M	5	70,94
1 M	10	93,2
1 M	20	95,7
1 M	30	100



Şekil 6.25. 1M H₂SO₄ çözeltilisinde yapılan liç işleminde değişen H₂O₂ miktarının bakır verimine etkisi

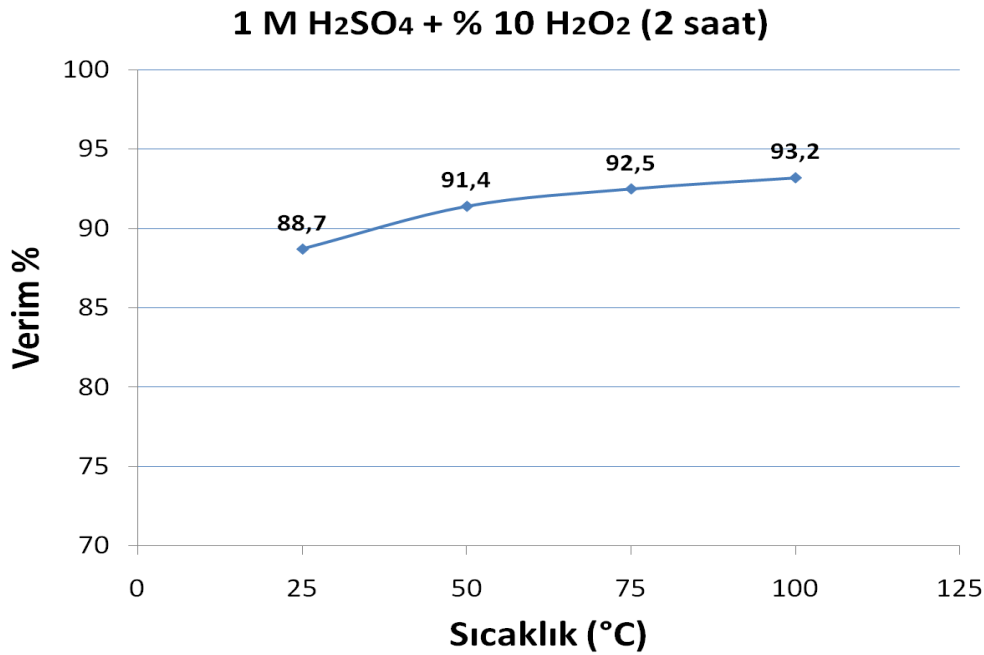
Şekil 6.25' te görüldüğü gibi % 10 H₂O₂ ilave edilerek % 93,2 bakır verimi elde edilmiştir. Bundan sonraki yükseltgeyici ilavesindeki artışta kısmi verim yükselişleriyle maksimuma ulaşılsa da, % 10 H₂O₂ ilavesinde optimum verimin elde edildiği söylenebilir. Hava debisiyle mukayese edildiğinde de artan debinin gerek sıvı fazda oluşan hava kabarcıklarıyla çözünmeye engeller oluşturması, gerek katı/sıvı içinden uzaklaştırıcı etkisi gibi nedenlerle maksimum verime ulaşmada problemlerin oluşmasına neden olmasına karşılık, H₂O₂ ilavesinde bu tür olumsuz etkilerin olmaması ve maksimum verimlere ulaşılabilmesi, yükseltgeyici cinsi olarak H₂O₂' nin önemini ortaya koymaktadır. Bu yüzden bundan sonraki değişik liç parametrelerinin etkilerinin incelendiği çalışmalarda yükseltgeyici olarak sadece H₂O₂ kullanılmış olup, sıcaklığın, liç süresinin ve katı/sıvı oranının verime etkisi bu sonuç üzerinden incelenmiştir.

6.5.4. Sıcaklığın Liç İşlemine Etkisi

1 M H₂SO₄ + % 10 H₂O₂ çözeltilisinde diğer liç koşulları aynı kalmak şartı ile 25, 50, 75 ve 100 °C sıcaklıklarda liç çalışmaları yapılmıştır. Elde edilen değerler Tablo 6.8' de ve bu verilerden elde edilerek çizilen grafik ise Şekil 6.26' da görülmektedir.

Tablo 6.8. 1M H₂SO₄ + %10 H₂O₂ çözeltilisinde yapılan liç işleminde sıcaklığın bakır verimine etkisi

Sıcaklık	H ₂ SO ₄ Derişimi	% H ₂ O ₂	% Cu Verimi
25	1 M	10	88,7
50	1 M	10	91,4
75	1 M	10	92,5
100	1 M	10	93,2

Şekil 6.26. 1M H₂SO₄ + %10 H₂O₂ çözeltilisinde yapılan liç işleminde sıcaklığın bakır verimine etkisi

Şekil 6.26' da görüldüğü gibi sıcaklık artııkça verim artmaktadır. Ancak sıcaklığın verime etkisinin diğer etkilerin fazlalığından kaynaklanan sebeplerle az olduğu söylenebilir. Sırasıyla 25 °C, 50 °C, 75 °C ve 100 °C' de yapılan liç çalışmalarında elde edilen verimler % 88,7, % 91,4, % 92,5 ve % 93,2 olarak bulunmuştur. Oda sıcaklığında dahi oldukça yüksek verimlere ulaşılmıştır. Sonraki artışlar son derece sınırlı kalmıştır. Bu durum elbette sıcaklığın etkin olmadığını göstermemektedir. Ancak yapılan bu çalışmalarda araştırılan diğer parametrelerin daha etkin olduğunu ispatlamaktadır. Dolayısı ile bundan sonraki aşamalarda yapılacak çalışmalarda oda sıcaklığı (25 °C) optimum nokta olarak kabul edilmiştir.

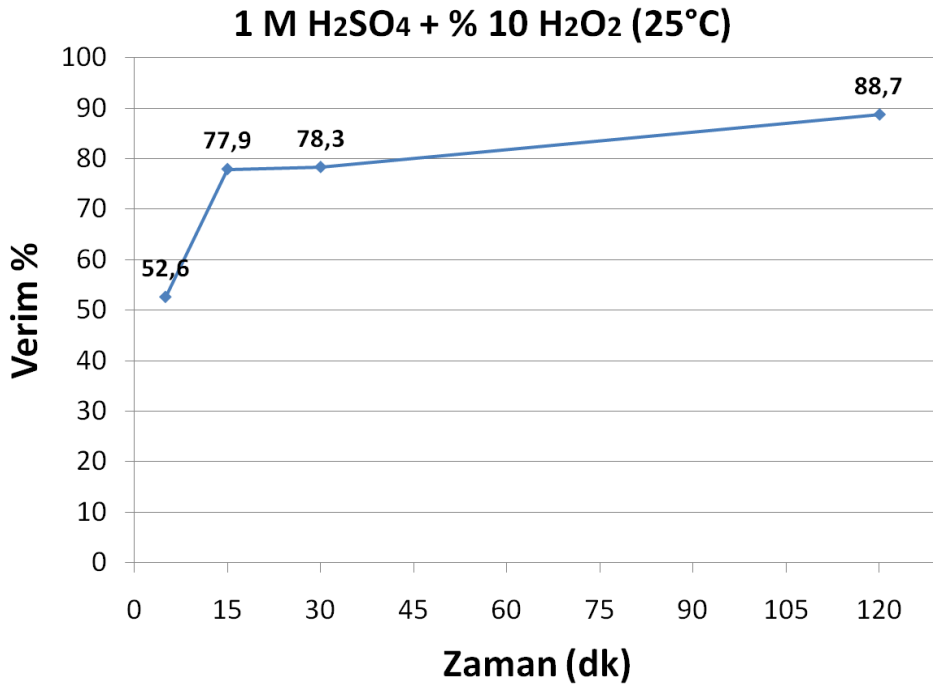
6.5.5. Sürenin Liç İşlemine Etkisi

Liç süresinin bakır verimine olan etkisini incelemek için, 1 M H₂SO₄ + % 10 H₂O₂ çözeltisinde, 25 °C sıcaklık, 1/30 katı/sıvı oranı ve 300 devir/dk karıştırma hızı parametreleri sabit tutularak sırasıyla; 5 dk, 15 dk, 30 dk ve 120 dk liç sürelerinde çalışmalar yapılmıştır. Elde edilen değerler Tablo 6.9' da ve bu verilerden elde edilerek çizilen grafik ise Şekil 6.27' de görülmektedir.

Tablo 6.9. 1M H₂SO₄ + %10 H₂O₂ çözeltisinde yapılan liç işleminde liç süresinin bakır verimine etkisi

Liç Süresi (dk)	H ₂ SO ₄ Derişimi	% H ₂ O ₂	% Cu Verimi
5	1 M	10	52,6
15	1 M	10	77,9
30	1 M	10	78,3
120	1 M	10	88,7

Şekil 6.27' de görüldüğü gibi bu liç koşullarında çok kısa liç süresinde dahi yüksek verimler elde etmek mümkündür. 5 dk liç süresinde % 52,6 verim elde edilmiştir. Çok kısa liç süresinde (5 dk) dahi yüksek sayılabilecek bir verim (yarıdan fazlası) elde edilmesi, öncelikle tanelerin aktivasyonu ve çözeltideki yükseltgeyici etkisiyle, daha sonra da incelenen diğer parametrelerin katkısıyla gerçekleştiği ifade edilebilir. Oluşan tanelerin çok küçük oluşu nedeniyle ciddi serbestleşme sağlanmış olması, katı-sıvı tepkimesinin bu kristal kusurları ve yükseltgeyici etkilerle kolaylaşması, 15 dk liç süresinde % 77,9 luk ciddi bir verimin eldesini sağlamıştır.



Şekil 6.27. 1M H₂SO₄+%10 H₂O₂ çözeltisinde yapılan liç işleminde liç süresinin bakır verimine etkisi

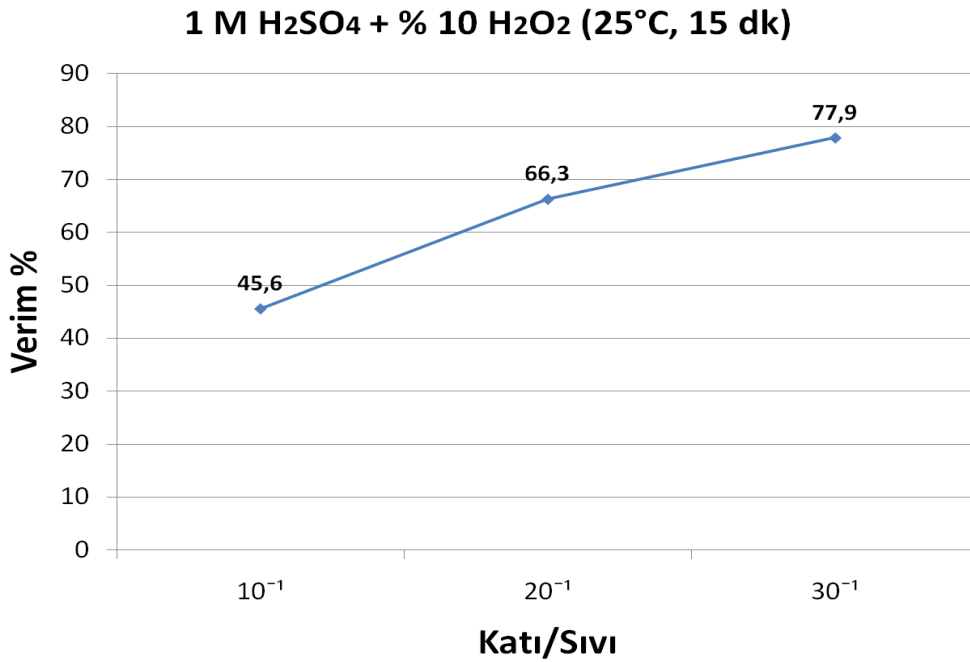
Bu aşamadan sonra her süre artışı verimde kısmi bir yükselmeye neden olmuş olsa da, bu değer elde edilen en optimum nokta olduğu ifade edilebilir. Verimin 30 dk liç süresi için % 78,3 bulunurken, 120 dk liç süresinde % 88,7 ye ulaşması bu uzun sürelerde oluşan kısmi artışlardan kaynaklanmaktadır. 15 dk da yaklaşık % 80' lik bir verime oda sıcaklığında ve 1 M' lık seyreltik bir çözücü ile bile ulaşılabilmesi son derece önemli bir sonuç olarak gözükmektedir. Bu yüzden bundan sonraki çalışmada bu noktalar optimum değer olarak kabul edilerek çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

6.5.6. Katı/Sıvı Oranının Liç İşlemine Etkisi

Katı/Sıvı oranının bakır verimine olan etkisini incelemek için 1 M H₂SO₄ + % 10 H₂O₂ çözeltisinde, 25 °C sıcaklık, 15 dk liç süresi ve 300 devir/dk karıştırma hızı parametreleri sabit tutularak sırasıyla; 1/10, 1/20 ve 1/30 katı/sıvı oranlarında liç çalışmaları yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 6.10 ve Şekil 6.28' de verilmiştir.

Tablo 6.10. 1M H₂SO₄ + % 10 H₂O₂ çözeltisinde yapılan liç işleminde katı/sıvı oranının bakır verimine etkisi

Katı/Sıvı Oranı	H ₂ SO ₄ Derişimi	% H ₂ O ₂	% Cu Verimi
1/10	1 M	10	45,6
1/20	1 M	10	66,3
1/30	1 M	10	77,9



Şekil 6.28. 1M H₂SO₄ + % 10 H₂O₂ çözeltisinde yapılan liç işleminde liç süresinin bakır verimine etkisi

Katı/sıvı oranının verime olan etkisi Şekil 6.28' de görülmektedir. Sırasıyla; katı/sıvı oranı 1/10, 1/20 ve 1/30 iken yapılan liç çalışmaları sonucunda % 45,6, % 66,3 ve % 77,9' luk bakır liç verimleri elde edilmiştir. Artan katı/sıvı oranının verimin artmasına sebep olması, katının sıvı ile en ideal şartlarda reaksiyonuna imkân vermesinden dolayıdır. Ancak belirli bir orandan fazlası, reaktör hacminin yeterince kullanılamaması, fazla pulp ve çözelti ile uğraşılması ve sonraki emprüte giderimi ve metal kazanım aşamalarını da zorlaştıracığı gibi nedenlerden dolayı istenmez. Bu yüzden bu değer de daha önceki çalışmalar gibi optimum bir değer olarak gözükmektedir.

BÖLÜM 7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

7.1. Sonuçlar

1) Cevherin XRF ile elementel analizi, XRD ile kristalin yapısı ve aktivasyon sonrası amorflaşma sonuçları belirlenmiştir.

2) Mekanik aktivasyonun en optimum sonuçlarının 600 devir/dk, 2 saat ve 1/30 katı/bilye oranında yapılan mekanik aktivasyon şartları olduğu belirlenmiştir. Bu şartlarda cevherin tane boyutları 10 mikronun altına inmiştir.

3) Termal analiz çalışmalarıyla mekanik aktivasyonun reaksiyon kinetiğine ve aktivitesine olumlu etkileri tespit edilmiştir.

4) Bakır mineralinin içinde, bakırın yanında yüksek oranda S ve Fe bileşenlerinin bulunduğu, ayrıca Zn, O vb. elementlerin de olduğu EDS analizinden anlaşılmıştır.

5) Mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulmuş numuneler ile sülfürik asit çözeltisinde yapılan direk liç işlemlerinde yükseltgen şartlarda bakırın % 100 verimle ekstraksiyonu mümkün olmuştur.

6) Yükseltgen olarak hava ve H₂O₂ kullanılmış ve her iki şartta da bakır liç veriminde yüksek verimler elde edilmiştir. H₂O₂' nin havaya oranla daha iyi yükseltgen olduğu görülmüştür.

7) Yükseltgen olarak havanın kullanıldığı durumda, en yüksek verim 3M H₂SO₄ + Hava (10L/dk), 100 °C, 1/30 katı/sıvı oranı ve 2 saat liç şartlarında % 96,7 olarak bulunmuştur.

8) Yükseltgen olarak H_2O_2 ' nin kullanıldığı durumda düşük sülfürik asit (1M H_2SO_4) derişimlerinde dahi yüksek verim elde edilmiş olup, %20 H_2O_2 , 100 °C, 1/30 katı/sıvı oranı ve 2 saat liç şartlarında % 95,7 olarak bulunmuştur.

9) Yükseltgen olarak H_2O_2 ' nin kullanıldığı durumda, sıcaklık artışının verimi arttırdığı ancak artışın mevcut şartlarda sınırlı olduğu tespit edilmiştir.

10) Liç süresi 5 dk iken verim % 52,6 olurken, 15 dk' da ise % 77,9 olmuştur. En yüksek verim 2 saatlik liç süresinde (% 88,7) elde edilmiştir.

11) Katı/sıvı oranının artışıyla verim doğrusal bir artış göstererek sırasıyla; 1/10, 1/20 ve 1/30 katı/çözelti oranlarında verim % 45,6, % 66,3 ve % 77,9 olmuştur.

12) Bu çalışma ile süflürlü cevherlerin hava veya yükseltgeyici bir ajan altında yüksek sıcaklık ve basınç şartlarında çözündürme yerine atmosferik koşullarda, oda sıcaklıklarında çok yüksek bir verimle çözündürülerek, otoklav koşullarının ortadan kaldırılabilceği, süflürlü cevherlerden kolaylıkla direkt liç işlemiyle bakırın liç edilebileceği en önemli sonuç olarak ortaya konmuştur.

7.2. Öneriler

1) Liç sıcaklık ve süresi ve katı/sıvı oranı gibi parametreler hava koşulları için de incelenebilir.

2) Fe^{+3} gibi yükseltgeyiciler de denenebilir.

3) Mekanik aktive edilmiş cevherlerin kavrulması sonrası bu tür çalışmaların etkileri de araştırılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] KILAVUZ, O., Bakır, Madencilik Ana Planı Özel İhtisas Komisyonu, Demir Dışı Metal Madenleri Çalışma Grubu Raporu, T.C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı Müsteşarlığı Yayın No: DPT 2121-ÖİK:326, Mart, 1998.
- [2] UZUN, H., ÇEVİRMEN, B., Rize-Çayeli-Madenköy Bakır-Çinko-Kurşun Kompleks Sülfürlü Cevherinin Flotasyonla Zenginleştirilmesinde Yeni Bir Yöntem: SO₂-Sıcak Flotasyonu, MTA, ANKARA.
- [3] PARASAD, S., PANDEY, B.D., Alternative Processes for Treatment of Chalcopyrite - A Review, Mineral Engineering, 11(8), pp 763-781, 1998.
- [4] GÜLFEN, M., Kalkopirit Cevherindeki Bakırın Sülfürik Asit Çözeltilisinde Çözünürlüğünün İncelenmesi, Doktora Tezi, Şubat, 2002.
- [5] KONT, R. ve HACIOĞLU, M., Demir Dışı Metallerin (Cu, Pb, Zn, Al) Üretimi, Tüketimi ve Ticareti, 9. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi Bildiriler Kitabı, Cilt:2, s 1025-1051, İstanbul, 1997.
- [6] ÇAKIR, M., Bakır Atıklarından Bakır Kazanımına Mekanik Aktivasyonun Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Eylül, S.A.Ü, 2010.
- [7] İKİZ, D., Kalkopirit Cevherinden Bakırın Hipoklorit Çözeltilisi İle Çözünme Kinetiği, Yüksek Lisans Tezi, Haziran, S.A.Ü, 2005.
- [8] Türkiye Sınai Kalkınma Bankası A.Ş. Ek Araştırmalar-Bakır, Kimya Sektör Araştırması, TE-TA Ltd. Şti., İstanbul, 1997.

- [9] CANKUT, S., Ekstraktif Metalurji Uygulaması; Bakır, Dağ Matbaacılık Koll. Şti. İstanbul, 1973.
- [10] BAL, M., Seyreltik Sulu Çözeltiler Destekli Sıvı Membran Prosesi İle Bakırın Ekstraksiyonu, Yüksek Lisans Tezi, S.A.Ü, Mayıs, 2006.
- [11] Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Metal Madenler Alt Komisyonu Bakır-Pirit Çalışma Grubu Raporu., DPT 2627-ÖİK:638., Ankara, 2001.
- [12] Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, DPT:2622-ÖİK:633, Ankara, 2001.
- [13] CANBOLAT, T., Samsun Konverter Curuf Flotasyonu Artıklarından Amonyak Liçi İle Bakır Kazanımı Araştırmaları, Yüksek Lisans Tezi, S.C.Ü, 2006.
- [14] NIELSEN, N. C., Copper, Eyclopedia of Chemical Technologies, Kirk-Othmer, 2nd Edition, Vol:6, pp 131-181, John Wiley and Sons, New York, 1967.
- [15] BALAZ, P., Extractive Metallurgy of Activated Mineral, Elsevier Science B.V., 2000.
- [16] BALAZ, P., Mechanical Activation in Hydrometallurgy, Int. J. Of Min. Proces., 72, 341-354, 2003.
- [17] YILDIZ, K., ALP, A., Metalurjik proseslerde mekanik aktivasyon, Metal Dünyası, Sayı:146, s.119-121, Temmuz 2005.
- [18] TROMANS, D., MEECH, J.A., Enhanced Dissolution of Minerals: Microtopography and Mechanical Activation, Minerals Engineering, Vol.12. No.6, 609-625, 1999.

- [19] http://www.activationresources.com/prod_activation.php (Nisan 2011)
- [20] ERKUŞ, S., Asidik Ortamda Alunitten Alumina Ekstraksiyonuna Mekanik Aktivasyonun Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Haziran, S.A.Ü., 2006.
- [21] Perek K.T., Arslan F., Effect of Mechanical Activation on Pressure Leaching of Küre Massive Rich Ore, Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, Vol. --, No. 31, 2010, s. 191-200, ISSN: 0882-7508, Taylor&Francis
- [22] P. Baláž, Mechanical activation in hydrometallurgy, Int. J. Miner. Process. 72 (2003) 341– 354.
- [23] P. Baláž, M.Achimovičová, Selective leaching of antimony and arsenic from mechanically activated tetrahedrite, jamesonite and enargite, Int. J. Miner. Process. 81 (2006) 44–50.
- [24] E.TAŞKIN, K.YILDIZ, A.ALP, Direct alkaline leaching of mechanically activated diasporic bauxite, Minerals and Metallurgical Processing, Vol.26, No.4, 222-225, 2009
- [25] UÇAR, G., Kalkopirit Konsantresinin Sülfürik Asitli Ortamda Potasyum Dikromat Etkisinde Liç Şartlarının Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Temmuz, S.Ü., 2005.
- [26] Habashi, F., 1982, Chemical and Eng. News, p. 46-58, Faculty of Min. And Met., Laval University of Kanada
- [27] Jackson, E., 1986, Hydrometallurgical Extractio and Reclamation, p. 56- 51, John Wily and Sons, Ellis Harwood Ltd., New York.
- [28] Çilingir, Y., Metalik Cevherler ve Zenginleştirme Yöntemleri, Cilt 1, s. 5.10-5.16. Dokuz Eylül Üni. Müh. Fak. Yayınları, İzmir.

- [29] Reynolds, J., O., Flavelle, I., V., 1985, Scientific and Technological Developments in Extractive Metallurgy Copper and Nikkel Extraction, Sump. Ser. (Australian Inst. Min.), 43, 35-65.)
- [30] VEHBİOĞLU, Ü., Bakır Rafinasyon Curuflarından Piro-Hidrometalurjik Metodla Cu Kazanımı, Bitirme Ödevi, S.A.Ü. Mühendislik Fakültesi, Mayıs, 2004.
- [31] ÇEPNİ, E., GELEN, Ö., Bakır Curuflarında Piro-Hidrometalurjik Yöntemle Bakır Kazanımı, Bitirme Ödevi, S.A.Ü. Mühendislik Fakültesi, Temmuz 1999.
- [32] GENÇAY, A., Pirinç Curuflarından Bakırın Kazanılması, Yüksek Lisans Tezi, S.A.Ü, Haziran, 2001.
- [33] GEVECİ, A., SAMİİ, S., Bakır Ateşle Rafinasyon Curuflarının Metalurjik Değerlendirilmesi, Metalurji Dergisi, 74, 1991.
- [34] UÇAR, G., Kalkopirit Konsantresinin Sülfürik Asitli Ortamda Potasyum Dikromat Etkisinde Liç Şartlarının Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, S.Ü., 2005.
- [35] SYMKATZ-KLOSS, W., Differential Thermal Analysis, Springer-Verlag, New York, 1974.
- [36] CEBECİ, A., TAŞKIN, E., YILDIZ, K., ALP, A., Muğla Diasporitik Boksitlerden Alumina Ekstraksiyonuna Mekanik Aktivasyonun Etkisi, III. Alüminyum Sempozyumu, Gebze-Kocaeli, 16-17 Kasım 2007

ÖZGEÇMİŞ

Sedat DEMİREL 22.10.1983 yılında Edirne’de doğdu. İlk ve orta öğrenimini Uzunköprü ilçesinde tamamladıktan sonra lise eğitimini Edirne’de Edirne Fen Lisesinde tamamladı. 2000 yılında Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünü kazandı. Bir yıl hazırlık okuduktan sonra 2005 yılında üniversite eğitimini başarıyla tamamladı. Bir yıl yedek subay olarak askerliğini tamamladıktan sonra 2007 yılında 6 ay Trakya Birlik Yağ Sanayinde Kimya Mühendisi olarak çalıştı. 2007 yılının aralık ayından itibaren Kimya Mühendisi olarak çalışmaya başladığı TÜVASAŞ’ ta halen çalışmaya devam etmektedir. 2008 yılında Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü’ nde yüksek lisans eğitimine başladı. Halen aynı bölümde yüksek lisans eğitimine devam etmektedir.