

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

**BAKIR ATIKLARINDAN BAKIR KAZANIMINA  
MEKANİK AKTİVASYONUN ETKİSİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Maden Müh. Murat ÇAKIR**

**Enstitü Anabilim Dalı : MET. VE MALZ. MÜH.**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ahmet ALP**

**Eylül 2010**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAKIR ATIKLARINDAN BAKIR KAZANIMINA  
MEKANİK AKTİVASYONUN ETKİSİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Maden Müh. Murat ÇAKIR**

Enstitü Anabilim Dalı : MET. VE MALZ. MÜH.

Bu tez 14 / 09 / 2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.



Prof. Dr. A. Osman AYDIN  
Jüri Başkanı



Prof. Dr. Ahmet ALP  
Üye



Doç. Dr. Kenan YILBİZ  
Üye

## **TEŞEKKÜR**

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

Tezin hazırlanmasında ve deneysel çalışmalarda yardımlarını esirgemeyen, Sayın Doç. Dr. Kenan YILDIZ' a ve Yüksek Maden Mühendisi Ebru TAŞKIN arkadaşşıma teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Çalışmalarımı gerçekleştirmemde bütün imkanlarını 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.

Maden Mühendisi Murat ÇAKIR

# İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER .....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	viii
TABLolar LİSTESİ.....	ix
ÖZET.....	x
SUMMARY.....	xi
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
BAKIR.....	3
2.1. Bakırın Genel Özellikleri.....	3
2.1.1. Bakır elementinin temel özellikleri.....	4
2.1.2. Bakır elementinin fiziksel özellikleri.....	4
2.1.3. Bakır atomunun diğer spesifik özellikleri.....	5
2.2. Bakır Maden Yatakları.....	5
2.2.1. Bazı önemli bakır mineralleri ve içerikleri.....	5
2.3. Bakır Kullanım Alanları.....	8
2.3.1. Bakırın biyolojik önemi.....	9
2.4. Dünyada Mevcut Durum.....	10
2.4.1. Dünya bakır rezervleri.....	10
2.5. Türkiye Bakır Rezervleri.....	14
2.6. Blister Bakır Üretimi.....	16
2.6.1. Cevher hazırlama.....	17

2.6.2. Kavurma.....	17
2.6.3. Öğütme.....	18
2.6.4. Çözümleme.....	18

### BÖLÜM 3.

BAKIRIN HİDROMETALURJİSİ.....	19
3.1. Liç İşlemi.....	20
3.2. Liç Uygulamaları.....	22
3.2.1. Maden yatağında liç işlemi.....	22
3.2.2. Yığın liçi.....	23
3.2.3. Süzme liç işlemi.....	23
3.2.4. Karıştırmalı liç işlemi.....	24
3.3. Liç Çözücüleri.....	25
3.4. Liç İşlemine Etki Eden Faktörler.....	26
3.4.1. Tanecik boyutunun etkisi.....	26
3.4.2. Çözelti konsantrasyonunun etkisi.....	26
3.4.3. Sıcaklığın etkisi.....	26
3.4.4. Karıştırma hızının etkisi.....	27
3.4.5. Katı / sıvı oranının etkisi.....	27
3.5. Liç Prosesi Reaksiyon Türleri.....	27
3.5.1. Su ile çözündürme.....	27
3.5.2. Kompleks iyon oluşturarak çözündürme.....	28
3.5.3. Yükseltgenme ve indirgenme ile çözündürme.....	28
3.5.4. Katyon değiştirerek çözündürme.....	29
3.5.5. Oksit ve hidroksitlerin çözündürülmesi.....	29
3.6. Bakır Cevherlerinin Liç Edilmesi.....	30
3.6.1. Metalik bakırın liç edilmesi.....	30
3.6.2. Oksijenli bakır cevherlerinin liç edilmesi.....	31
3.6.3. Sülfürlü cevherlerin liç edilmesi.....	32
3.6.4. Bakırlı liç çözeltilerinin değerlendirilmesi.....	35
3.7. Liç İşleminin Kinetiği.....	35
3.7.1. Yüzey reaksiyonunun sınırlayıcı olması.....	36
3.7.2. Sınır katmanındaki difüzyonun sınırlayıcı olması.....	38

3.7.3. Ürün katman içindeki difüzyonun sınırlayıcı olması.....	40
3.7.4. Liç işleminde sıcaklığın etkisi.....	43
<b>BÖLÜM 4.</b>	
<b>KATILARIN MEKANİK AKTİVASYONU.....</b>	<b>4444</b>
4.1. Mekanik Aktivasyon.....	4545
4.1.1. Mekanik aktivasyon için kullanılan ekipmanlar.....	4545
4.2. Mekanik Aktivasyonla Minerallerin Artan Çözünmesi.....	4747
4.2.1. Minerallerin kristal yüzey yapıları ve çözünme bölgeleri.....	4747
<b>BÖLÜM 5.</b>	
<b>MATERYAL VE METOT.....</b>	<b>4949</b>
5.1. Numunelerin Temini Ve Hazırlanması.....	4949
5.1.1. Bakır numunesinin kimyasal bileşimi.....	5050
5.2. Aktivasyon Çalışması.....	5050
5.3. SEM-EDS Çalışmaları.....	5151
5.4. Bakır Ekstraksiyon Çalışmaları.....	5151
5.4.1. Kalsinasyon çalışmaları.....	5151
5.4.2. Liç çalışmaları.....	5151
5.4.3. Liç çözeltilerinin bakır analizi.....	5353
<b>BÖLÜM 6.</b>	
<b>DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>5454</b>
6.1. SEM / EDS Analiz Çalışmaları.....	5954
6.2. Bakır Ekstraksiyon Çalışmaları.....	5959
6.2.1. Direk liç çalışmaları.....	5959
6.2.2. Kalsinasyon sonrası liç çalışmaları.....	6363
<b>BÖLÜM 7.</b>	
<b>SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....</b>	<b>6565</b>
7.1. Sonuçlar Ve Öneriler.....	6565
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>6666</b>
	67

ÖZGEÇMİŞ.....	69
---------------	----

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

$K_d$	: Denge sabiti
$K^*$	: Yüzey reaksiyon hız sabiti
A	: Katının yüzey alanı
$k_0$	: Katı yüzeydeki reaktif derişimi
C	: Çözelti fazındaki reaktif derişimi
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
EDS	: Enerji dağılım spektrometresi
r	: Parçacık yarı çapı
V	: Reaktifin molar hacmi
$\alpha$	: Katı yüzeydeki reaktiflerin reaksiyona girme oranı
$k_{göz}$	: Reaksiyonun gözlenen hız sabiti
J	: Difüzlenen madde miktarı
D	: Difüzyon katsayısı
C	: Derişim
X	: Referans düzleme dik olarak alınan eksen pozisyonu
A	: Referans düzlemin alanı
t	: Zaman
n	: Madde miktarı
$A_x$	: Difüzyon katsayısı
$\delta$	: Katı yüzeye bitişik limit sınır katmanının minimum kalınlığı
$\sigma$	: Stokiometrik katsayı terimi
$n_0$	: Mineraldeki çözünen bileşenin toplam mol sayısı



## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.1.	Yerinde liç yönteminin genel şeması.....	22
Şekil 3.2.	Yığın liçi ile altın kazanımının şematik gösterimi.....	23
Şekil 3.3.	Süzme liç işleminde kullanılan perkolasyon tankı.....	24
Şekil 3.4.	Çözünmeyen ürün katmanı oluşmuş küresel katı parçacığın görünümü.....	41
Şekil 4.1.	Çarpışan taneler için magma plazma modeli.....	45
Şekil 4.2.	Değirmenlerdeki temel gerilim tipleri.....	46
Şekil 4.3.	Mekanik aktivasyon için kullanılan temel değirmen tipleri.....	46
Şekil 4.4.	Mineral yüzeylerinin teras basamak yapısının şematik gösterimi.	47
Şekil 5.1.	Halkalı değirmenin görüntüsü.....	49
Şekil 5.2.	Cu numunelerinin görüntüsü.....	49
Şekil 5.3.	Gezegensel bilyalı değirmenin görüntüsü.....	50
Şekil 5.4.	Jeol JSM 6060 LV marka SEM cihazının görüntüsü.....	51
Şekil 5.5.	Liç kabı ve geri soğutucu ünitesi.....	52
Şekil 6.1.	Cu numunesinin aktivasyon öncesi ve sonrası görüntüsü.....	54
Şekil 6.2.	Orjinal numunenin mapping görüntüsü.....	55
Şekil 6.3.	Aktive numunenin mapping görüntüsü.....	56
Şekil 6.4.	Orjinal bakır curuf harmanının analiz görüntüsü.....	57
Şekil 6.5.	Aktive edilmiş bakır numunesinin analiz görüntüsü.....	58
Şekil 6.6.	Değişen aktivasyon hızı ve süresinin liç verimine etkisi.....	60
Şekil 6.7.	Değişen aktivasyon hızı ve süresinin NH3 liçi verimine etkisi ...	61
Şekil 6.8.	Cu'ın direk liç verimine aktivasyon hızı ve süresinin etkisi.....	62
Şekil 6.9.	Ön kalsinasyon işleminin ve değişen liç sıcaklığının liç verimine etkisi.....	64

## TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	Bakır elementinin temel özellikleri.....	4
Tablo 2.2.	Bakır elementinin fiziksel özellikleri.....	4
Tablo 2.3.	Bakır atomunun diğer spesifik özellikleri.....	5
Tablo 2.4.	Önemli bakır mineralleri ve içeriğinin elementel yüzdeleri.....	6
Tablo 2.5.	Bakır tüketiminin sektörel dağılımı.....	9
Tablo 2.6.	Dünya bakır rezervleri.....	11
Tablo 2.7.	Rafine bakır tükütiminde önde gelen ülkeler.....	12
Tablo 2.8.	Dünya konsantre bakır cevheri üretim ve ticareti.....	13
Tablo 2.9.	Dünya blister bakır üretim ve ticareti.....	13
Tablo 2.10.	Dünya rafine bakır üretim, ticaret ve tüketimi.....	14
Tablo 2.11.	Türkiye' nin ekonomik bakır rezervleri.....	15
Tablo 2.12.	Türkiye' de işletilmekte olan bakır yatakları.....	16
Tablo 6.1.	Orijinal Cu curufu analiz değerleri.....	57
Tablo 6.2.	Aktive edilmiş Cu curufu analiz değerleri.....	58
Tablo 6.3.	2M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ile 60 dakikalık liç işlemi sonucu elde edilen analiz değerleri.....	59
Tablo 6.4.	2M NH <sub>3</sub> ile 60 dakikalık liç işlemi sonucu elde edilen analiz değerleri.....	61
Tablo 6.5.	2M NH <sub>3</sub> ile 120 dakikalık liç işlemi sonucu elde edilen analiz değerleri.....	62
Tablo 6.6.	Kalsinasyon sonrası 2M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ile 60 dakikalık liç işlemi sonucu elde edilen analiz değerleri.....	63

## ÖZET

Anahtar Kelimeler: Bakır, Curuf, Mekanik Aktivasyon, Liç

Artan metal ihtiyacı karşısında, sınırlı olan hammadde içindeki metal tenörü azalmaktadır. Bunun sonucu olarak insanoğlu, artan metal ihtiyacını karşılamak amacıyla yeni teknolojiler geliştirmekte ve daha düşük tenörlü hammaddelerden, ekonomik değeri olan metallerin kazanılması sağlanmaktadır.

Bu çalışmanın amacı ise bakır curufunu farklı devir hızlarında ve farklı sürelerde mekanik aktivasyon işlemine tabi tuttukten sonra farklı sıcaklıklarda liç ederek çözeltiliye geçen bakırın geri kazanımıdır. Liç işlemi öncesi Cu numunesine tuz ilavesi yapılarak kalsinasyona tabii tutulmuştur. Liç işlemi için 2M  $H_2SO_4$  ve 2M  $NH_3$  kullanılmıştır. Liç işlemi sonrası katı sıvı ayrımı yapılmış ve filtre edilen çözeltiler, aşağıda belirtilen yöntem ile analiz edilmiştir.

Liç işleminden geçen curufa,  $NH_3$  çözeltilisi ilave edilerek titrasyon işlemine etki eden demirin çökmesi sağlanmıştır. Fe çöktürülmesi sonrası katı sıvı ayrımı yapılmıştır. Akabinde analiz işlemleri yapılmış çözeltideki demir titrasyon işlemiyle Cu kazanım verimi % 30-60 aralığında gerçekleşmiştir.

# THE EFFECT OF MECHANICAL ACTIVATION ON COPPER RECOVERY FROM COPPER WASTES

## SUMMARY

Keywords: Copper, Cinder, Mechanical Activation, Leach

Due to increasing demand for metal, metal grade within the limited raw material is decreasing. Because of that, mankind is innovating new technologies to counter the increasing metal demand, gaining economical valued metals from the low grade raw materials.

The aim of this work is to process copper cinder with mechanical activation within different spin speeds and different durations and retrieving the copper which is leached in different temperature, becoming soluble. Before the leach process, CU sample has been exposed to calcination with salt-additive. 2M  $H_2SO_4$  and 2M  $NH_3$  have been used for leaching process. After leaching process, solid-liquid separation has been done and filtered solutions have been analyzed with the method explained below.

$NH_3$  solution has been added to cinder which has gone through the leaching process, so it let the iron that affected the titration process, to precipitate. After Fe precipitation, solid-liquid separation is done. Subsequently, analyzing is done and with iron titration process within the solution, Cu gain rate has occurred between % 30 - % 30 range.

## **BÖLÜM 1. GİRİŞ**

Bakır, insanların eski çağlardan bu yana çeşitli amaçlarla kullandığı ve günümüzde de sanayinin temel hammaddeleri arasında yer alan önemli metallere biridir. Endüstrideki 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, paslanmaz özelliğe sahip oluşu sayılabilir.

Günümüz teknolojisi çok hızlı bir gelişim göstermekte olup, bu gelişimin getirmiş olduğu metal ihtiyacında da doğru orantılı bir artış gerçekleşmektedir. Buna karşılık, artan metal ihtiyacı karşısında, sınırlı olan hammadde içindeki metal tenörü azalmaktadır. Bunun sonucu olarak insanoğlu, artan metal ihtiyacını karşılamak amacıyla yeni teknolojiler geliştirmekte ve daha düşük tenörlü hammaddelerden, ekonomik değeri olan metallerin kazanılması sağlanmaktadır. Aynı zamanda bu üretimler sırasında oluşan metal kayıplarından dolayı açığa çıkan üretim artıkları, hem önemli derecede ekonomik değeri olan metal ve metal oksit fazları içermekte hem de çevre kirliliğine neden olabileceği göz önünde yeni bir kavram olan ikincil metalurjik hammaddelerin değerlendirilmesi ortaya çıkmaktadır. Ortaya çıkan ikincil hammaddeler, diğer üretim miktarına göre çok az olmasına karşılık, önemli miktarda ekonomik değeri olan metal fazları içermeleri, artan metal ihtiyacının bir kısmının bu şekilde karşılanması ve çevre açısından sorun oluşturmaması için bu hammaddelerin değerlendirilmesi gerekmektedir [1].

Özellikle gelişmiş ülkelerde gerçekleştirilen kanuni değişikliklerle malzemelerin atık ve artıklardan geriye kazanılması sağlamaya yönelik tedbirler tek yönlü malzeme akışını temelde büyük bir değişikliğe uğramadan yolun sonundaki birikimin boyutlarını küçültmeyi amaçlamaktadırlar.

Metalurjik katı atıkların en önemlisi, çeşitli silikatlardan oluşan karmaşık yapılu curflardır. Bakır rafinasyonunda oluşan ara ürün ateşte rafinasyon sırasında üretilen curuftur. Curuf bir atık veya yan üründür [2].

## **BÖLÜM 2. BAKIR**

İnsanoğlu, bakırı günlük yaşamlarda süs eşyası, silah ve el sanatlarında, mutfak malzemelerinin yapımında kullanmış, uygarlıkla birlikte bakıra olan ihtiyaç daha da artmıştır. Günümüzde tüketimi  $13 \times 10^6$  tonun üzerine çıkan bakır, en çok kullanılan ikinci metal durumuna gelmiştir. 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 bakımından, kendisinden çok daha yaygın olan elementlerden daha yüksektir [2].

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 [3].

### **2.1. Bakırın Genel 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 bakırı dövmele suretiyle sertleştirerek kaplar, ev aletleri, sivri uçlu silahlar yapmışlardır. Bir bakır kalay alaşımı olan bronz (tunç) belli bir çağa adını vermiştir [1].

### 2.1.1. Bakır elementinin temel özellikleri

Bakır elementinin temel özellikleri Tablo 2.1’de verilmiştir.

Tablo 2.1. Bakır elementinin temel özellikleri [3]

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

### 2.1.2. Bakır elementinin fiziksel özellikleri

Bakır elementinin fiziksel özellikleri Tablo 2.2’de verilmiştir.

Tablo 2.2.. Bakır elementinin fiziksel özellikleri [3]

Maddenin hali	Katı
Yoğunluk	8,96 g / cm <sup>3</sup>
Sıvı haldeki yoğunluğu	8,02 g / cm <sup>3</sup>
Ergime noktası	1084,62 °C
Kaynama noktası	2562 °C
Ergime ısısı	13,26 kJ / mol
Isı kapasitesi	24,440 J / (mol – K)



### 2.1.3. Bakır atomunun diğer spesifik özellikleri

Bakır atomunun diğer spesifik özellikleri Tablo 2.3’de verilmiştir.

Tablo 2.3. Bakır atomunun diğer spesifik özellikleri [3]

Elektrik direnci	16,78 $n\Omega.m$ (20 °C’de)
Isıl iletkenlik	401 $W/(m.K)$
Isıl genleşme	16,5 $\mu m/(m.K)(25^{\circ}C' de)$
Ses hızı	3810 m/s (20 °C’de)
Mohs sertliği	3,0
Vickers sertliği	369 MPa
Brinell sertliği	874 MPa

## 2.2. Bakır Maden Yatakları

Bakır maden yatakları aşağıdaki gibi sınıflandırılmaktadır:

- Hidrotermal orjine sahip, emprenye olmuş bakır yatakları. Bunlara porfir yatakları da denmektedir. 1970 yılı itibariyle Dünya üretiminin yaklaşık % 50’si bu çeşit yataklardan elde edilmiştir. Bu tip yataklara ABD, Şili, Peru ve Kanada’ da rastlanmaktadır.
- Sedimenter yapıdaki maden yatakları, Kalker veya dolomit mineralleri içinde bulunur. Daha ziyade Orta Afrika’da rastlanır. Dünya bakır üretiminin % 17’si bu yataklardan sağlanır.
- Sıvı magma asıllı maden yatakları. Bakır ile birlikte çoğu zaman nikel de taşınırlar. Bunlara volkanik-sedimenter yatakları da denir. Dünya’nın birçok ülkesinde, özellikle Kanada, Avusturya ve pek çok Avrupa ülkesinde rastlanılır [4].

### 2.2.1. Bazı önemli bakır mineralleri ve içerikleri

Tabiatta % 0.0055 oranında yer kabuğunda bulunan bakır, bu özelliğine rağmen çok iyi maden yatağı oluşturabilmektedir. Bakır mineralleri içerdikleri elementlere göre

birkaç sınıfta incelenirler. Bunlar nabit bakır mineralleri, kükürt içeren sülfürler, oksijen içeren oksitler, arsenik ve antimon içeren diğer bakır mineralleri olarak dört grupta incelenirler [2].

Tablo 2.4’de önemli bakır mineralleri ve içeriklerinin elementel yüzdeleri verilmiştir.

Tablo 2.4. Önemli bakır mineralleri ve içeriğinin elementel yüzdeleri [4]

Mineral	Formül	% Cu	% Fe	% S	% As	% Sb
<b>Nabit Bakır</b>						
Bakır	Cu	99,9				
<b>Sülfürler</b>						
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		
<b>Oksitler</b>						
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				
<b>Diğerleri</b>						
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	

Yerkabuğunda en çok bulunan bakır minerali kalkopirittir. Kalkopirit  $CuFeS_2$  bileşiminde olup aslında  $Cu_2S.Fe_2S_3$  veya  $Cu_2S.2FeS.S$  olarak da yazılabilmektedir [4].

#### a) Kalkopirit

Kimyasal formülü  $CuFeS_2$  dir. Coğrafi bakımdan en yaygın mineral olup hemen hemen her bakır cevher yatağında bulunur. Pirinç sarısı renkte, metalik görünüşte ve yeşilimsi siyah çizgiler halinde kitle şeklinde bulunur. Kalkopiritin, bornit, demirli kuprit ve pirit ile birlikte diğer sekonder bakır minerallerinin orijinal yapısını oluşturduğu kabul edilmektedir.

Mineralin teorik yapısında % 34,6 Cu olmakla birlikte cevherdeki Cu miktarı % 0,5 ve daha aşağıya düşebilmektedir. Halen Kanada'da % 0,06 tenörlü  $3 \times 10^9$  ton rezervli bir bakır madeninin ekonomik olarak çalıştırılması için çalışmalar yapılmaktadır. Doğal olarak, cevherde bulunan diğer metaller de kıymetlendirilmek suretiyle bu çalışma ekonomik olabilmektedir.

#### b) Malahit

Kimyasal formülü  $CuCO_3.Cu(OH)_2$  olup en çok rastlanılan bakır oksit mineralidir. Büyük kitleler halinde bulunduğu sadece cevher olarak değil, aynı zamanda yarı mücevher olarak kuyumculukta, süs eşyası imalinde de kullanılmaktadır. Güzel yeşil bir rengi vardır.

#### c) Azurit

Kimyasal formülü  $2CuCO_3.Cu(OH)_2$  dir. Bazik bir bakır karbonat olup malahit kadar fazla bulunmaz. Kendine has lacivert renginden dolayı bu anlama gelen azurit adı verilmiştir [5].

### 2.3. Bakır 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 iletkenidir. Bu nedenle bakır, altın ve gümüşe iyi bir alternatif olmaktadır [2].

Günümüzde refah içinde yaşayan toplumların elektrik enerjisi ihtiyacının yüksek olduğu bir gerçektir. Elektrik enerjisi tüm ekonomik faaliyetlerin en önemli müşterek girdisidir, 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 bakırın vazgeçilmez stratejik bir metal olduğu bellidir. Evlerimizdeki aydınlatma gereçleri, radyo ve TV cihazları, çamaşır ve bulaşık makineleri, buzdolabı ve mutfak robotları gibi çağdaş yaşamın gerektirdiği tüm donanımlar bakır sayesinde insanlığın hizmetindedir. Uzun ömürlü çatı olarak bakır levha kullanımına da rastlanmaktadır [5].

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.

Özetle 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. Aşağıda bakır kullanımının sektörel dağılımı verilmiştir (Tablo 2.5).

Tablo 2.5’de bakır kullanımının sektörel dağılımı verilmiştir.

Tablo 2.5. Bakır tüketiminin sektörel dağılımı [6]

	<b>Dünya</b> (%)	<b>ABD</b> (%)	<b>Japonya</b> (%)	<b>Almanya</b> (%)
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 şunlardır:

- Fiber – Optik: Haberleşme malzemesinde bakır tel yerine,
- Plastik borular: İnşaat sektöründe bakır borular yerine,
- Alüminyum: Otomobil radyatörleri ve elektrik aletleri yapımında bakır yerine,
- Ayrıca titanyum, karbon içeriği, paslanmaz çelik, çinko ve cam bakır yerine kullanılabilir.

Bakırın ısı iletkenliği, diğer metaller ile karşılaştırıldığında güneşten sonra en iyi ısı iletken metal olduğu göze çarpmaktadır. (Ag = 1,006; Cu = 0,934; Au = 0,705; Al = 0,480; Fe = 0,161  $cal/cm^3.s^{\circ}C$ ). Altın ve gümüşten ucuz olan bakırın yüksek ısı iletkenliği ile özellikle gelecekte güneş enerjisi ile çalışan sistemlerde büyük önem kazanması beklenmektedir [6].

### 2.3.1. Bakırın biyolojik önemi

Askorbit asit, oksidaz, tirozinaz, laktoz ve monoamin oksidaz gibi yükseltgeyici enzimlerin bir parçası olarak birçok bitki ve hayvanda çok az miktarda bulunan bakır, bunların sağlıklı yaşamı için gereklidir. Bakır, bu proteinlerde, oksijen, kükürt ya da azot atomları içeren bağlanma bölgelerinde sıkıca bağlanır. İnsanların normal beslenme rejimi her gün 2-5 mg arasında bakır gerektirir. Kalıtsal protein

seruloplasmin eksikliği aşağı yukarı bütün dokularda, özellikle beyin ve karaciğerde bakır miktarının artmasıyla birlikte gelişir [7].

## **2.4. Dünyada Mevcut Durum**

Dünyadaki bakır rezervlerinin yoğun olduğu en büyük cevher kuşağı Amerikan'ın batısı boyunca Şili' den geçerek Peru, Meksika' dan sonra, Arizona, New Mexico, Nevada, Utah (ABD) ve Kanada'yı içine alan jeolojik bir zondur. Söz konusu bu kuşak üzerindeki rezervler Batı dünyası bakır üretiminin % 50'sini temsil etmektedir. Porfiri tipi bakır rezervleri aynı zamanda Pasifik halkasının güney batısı boyunca uzanan kuşak içinde bulunur ki bu kuşaktan geçtiği ülkeler Endonezya, Papua Yeni Gine ve Filipinler'dir. Aynı tip cevherler içeren diğer bir kuşak Avrupa'nın güney doğusundan İran ve Pakistan'a uzanır. Afrika'daki en önemli rezervler sedimanter bakır kuşağı olarak kıtanın ortasında yer alır [3].

### **2.4.1. Dünya bakır rezervleri**

Dünya görünür bakır cevheri rezervlerinin, Cu 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 sedimanter bakır yatakları oluşturur [7].

Yeni büyük bir bakır cevher yatağının, aramalar sonucunda rezerv ve tenörünün tespiti için 5-7 yıl gibi bir süreye ihtiyaç bulunmaktadır. Buna ilaveten fizibilite edütü, 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 2.6'da dünya bakır rezervleri görülmektedir [8].

Tablo 2.6. Dünya bakır rezervleri (Cu içeriği)

Ülkeler	Rezerv (milyon ton)	Baz Rezerv (milyon ton)
ABD	45	90
Avustralya	7	23
Kanada	10	23
Şili	88	160
Çin	18	37
Endonezya	19	25
Kazakistan	14	20
Meksika	15	27
Peru	19	40
Macaristan	20	36
Rusya	20	36
Zambiya	7	13
Diğer Ülkeler	50	105
Dünya Toplamı	340	650

Bakır standartları:

- Blişter bakır: % 97-98 saflıktadır. Fe, S, Au, Ag, Se, Te ve Ni içerir.
- Elektrolitik bakır: % 99,9 saflıkta olması istenir.
- Ateşte rafine edilmiş bakır: % 99,9 saflıkta olması istenir.
- OFHC (Oxygen-Free High Conductivity, oksijensiz yüksek iletkenlikte) bakır: % 99,99 saflıkta olması istenir [9].

Tablo 2.7'de yıllık dünya rafine bakır tüketimine göre en yüksek seviyedeki ülkeler görülmektedir.

Tablo 2.7. Rafine bakır tüketiminde önde gelen ülkeler [2]

Ülke	Yıllık Tüketim Miktarı (ton / yıl)
Çin	2.562.000
A.B.D.	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
Polonya	250.000
Suudi Arabistan	221.000
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 2.8’de dünya konsantre bakır cevheri üretim ve ticareti görülmektedir [3].

Tablo 2.8. Dünya konsantre bakır cevheri üretim ve ticareti

<b>Konsantre Bakır Cevheri (Cu içeriği, bin ton)</b>							
<b>Üretim</b>		<b>İhracat</b>		<b>İthalat</b>			
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		
Meksika	334	Türkiye	39				
P.YeniGine	312						

Tablo 2.9’da dünya blister bakır üretim ve ticareti görülmektedir.

Tablo 2.9. Dünya blister bakır üretim ve ticareti [3]

<b>Blister Bakır (Cu içeriği, bin ton)</b>							
<b>Üretim</b>		<b>İthalat</b>		<b>İhracat</b>			
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 2.10’da dünya rafine bakır üretimi, ticareti ve tüketimi hakkında bilgiler görülmektedir.

Tablo 2.10. Dünya rafine bakır üretim, ticareti ve tüketimi [2]

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 de kar marjı daha yüksek ticareti yapılmaktadır.

## 2.5. 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-İrgani, Siirt-Madenköy önemli bakır yatakları olup az miktarda Batı Anadolu’ da Balıkesir, Çanakkale ve Deniz illerinde

bakır cevherleri mevcuttur. Türkiye görünür bakır rezervi Cu içeriği olarak  $1,7 \times 10^6$  tondur. Tablo 2.11’de Türkiye ekonomik bakır rezervleri verilmiştir.

Tablo 2.11. Türkiye’ nin ekonomik bakır rezervleri [10]

İli	İlçesi	Köy / Mevki	Rezerv $\times 10^3$ Ton	Bakır Ton	% Cu
Artvin	Murgul	Damar	31.137	2.503	1.24
Artvin	Murgul	Çakmakkaya	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	-	Arapuçuran	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+Asiköy	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	Koyuluhisar	Kan	16.683	964	1.73
Trabzon	Of	Kotarakdere	12.600	963	1.31
Trabzon	Yomra	Kanköy	36.741	3.310	1.11
TOPLAM			1.697.204	62.870	2.69

Türkiye bakır rezervleri arasında işletilmekte olan maden yatakları ve işleten kuruluşlar Tablo 2.12’de verilmiştir. Bu işletmeler bakır madeni dışında aynı zamanda da önemli derecede pirit üretmektedirler [10].

Tablo 2.12. Türkiye’de işletilmekte olan bakır yatakları

<b>Maden Yatağı</b>	<b>Kuruluş</b>
Artvin-Murgul-Damar	KBİ
Artvin-Murgul-Çakmakkaya	KBİ
Artvin-Kafkasör-Cerattepe	COMİNCO
Trabzon-Sürmene-Kutkular	Kbi
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. Blister Bakır Üretimi

Blister üretiminde kullanılan cevherler genel olarak dört grupta toplanmaktadır. Bunlar;

- Nabit bakır
- Sülfürlü bakır cevherleri
- Oksitli bakır cevherleri
- Klorürlü bakır cevherleri

Dünya mevcut rezervlerinin % 90’ını sülfürlü cevherler oluşturmaktadır. Geriye kalan oksit esaslı cevherlerdir. Bakır üretiminde hangi cins cevherden olursa olsun şu üç kademe daima geçerlidir;

- Konsantrasyon işlemi: Pirometalurjide mat, hidrometalurjide çözelti elde edilmesi,
- Metalik hale dönüştürme: Pirometalurjide konvertisaj, hidrometalurjide elektrolitik redüksiyon ve sementasyon.
- Rafinasyon: Ateşte rafinasyon ve elektrolitik rafinasyon

Sülfür esaslı cevherlerde öğütme ve flotasyondan sonra % 15-25 Cu içeren konsantreden mat ( $Cu_2S, FeS$ ) üretimi;

- Yüksek fırınlarda
- Reverber tipi fırınlarda
- Elektrik ark fırınlarda
- Flaş-izabe fırınlarında (INCO Outkuplu metodu ile)
- Kontinü sistemler ile direkt blister bakır olarak gerçekleştirilebilir.

Bakır tenörü % 1'den düşük cevherler değişik çözümlendirme işlemleri ile çözeltiliye alınır. Çözücü olarak sülfürik asit kullanılır. Elde edilen bakır sülfat çözeltisi, solvent ekstraksiyonu, sementasyon veya elektrolitik kazanma ile metalik bakır haline dönüştürülür [11].

### 2.6.1. Cevher hazırlama

Genellikle, cevher hazırlama metodları ile zenginleştirmede güçlük gösteren veya zenginleştirilmesi mümkün olmayan fakir oksitli bakır cevherlerine uygulanan bir üretim yöntemidir. Böylece, önemli miktarlarda oksitli bakır cevherleri hidrometalurjik yöntemle işlenir. Bu yöntemle çözünebilir haldeki cevher belirli bir tane boyutuna öğütüldükten sonra asidik veya bazik çözeltilerle liç edilerek değerlendirilmesi istenen metaller çözeltiliye alınır. Bu işlem kademesinden sonra katı sıvı ve çözeltide istenmeyen empürite iyonları çözelti temizlenerek ortamdan uzaklaştırılır. Bu işlem kademesini takiben çözeltideki metal iyonlarının metalik değeri olan kısımları kazanmak amacıyla, kimyasal veya elektrometalurjik metotlardan biri seçilerek üretim yapılır [12].

### 2.6.2. Kavurma

Bazı cevherlerin çözümlendirilmesinde, bir ön hazırlık işlemine gerek duyulmaz ve doğrudan liç edilir, bazı durumlarda liç edilecek olan cevher, liç öncesi zenginleştirilerek konsantreedilir. Böylece değerlendirilmesi düşünülen metalin daha az bir hacimde toplanmasının yanı sıra;

- Elde edilen konsantre daha kolay çözünür hale gelir,
- Çözeltiyi kirletecek empürite miktarı kısmen azalır,
- Cevherin, çözelti ile daha fazla temas etmesi için yeterli gözeneklilik sağlanır.

### 2.6.3. Öğütme

Liç esnasında çözeltinin temas ettiği mineral yüzey alanı ne kadar yüksek ise çözünme reaksiyonları o kadar hızlı gerçekleşir ve liç süresi azalır. Bu nedenle cevher yeterli derecede öğütülüp, reaksiyon yüzey alanı arttırılır [13].

### 2.6.4. Çözündürme

Cevher bileşimindeki ekonomik değere sahip olan mineralleri çözerek liç çözeltisine alınması amacıyla yapılan bir işlemdir. Değişik ortamlarda tatbiki mümkündür. Bu ortamların seçilmesinde ilk olarak dikkat edilmesi gereken husus, cevher içindeki istenmeyen bileşenlerin liç çözeltisine alınmasıdır. Aşağıda bazı liç ortamlarına örnekler verilmiştir.

- Bazik ortamda liç, (Alkali ve Amonyaklı ortam)
- Asidik ortamda liç, ( $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $HCl$  vb.)

Uygun çözücü ile katı temas ettirilerek çözündürme reaksiyonları gerçekleştirilir. Bakır cevherlerinin çözündürme verimi birçok faktöre bağlıdır.

- Cevherin öğütüldüğü tane boyutu azaldıkça, liç reaksiyon hızı artar ve liç süresi kısalmır,
- Çözündürme sıcaklığı arttıkça çözündürme verimi artar,
- Uygun bir çözücü kullanılarak çözündürme verimi arttırılır ve empürite iyon miktarı azaltılır [13].

### **BÖLÜM 3. BAKIRIN HİDROMETALURJİSİ**

Cevher hazırlama metotlarının uygulanmasıyla konsantrasyonu güç ve ekonomik olmayan düşük tenörlü cevherlerin üretim alanlarında değerlendirilmesi, ancak çeşitli liç prosesleri ile mümkün olmaktadır. Çözünmeyen bir katı ile birlikte bulunduğu bir ortamdan çözünebilir maddenin bir sıvı çözücü yoluyla çözünmesine liç işlemi denir. Cevher içinde ayrılması istenen bileşen ile birlikte bulunan diğer komponentlerin çok yüksek bir randımanla, gayet saf olarak ve az sayıda işlem kademesiyle elde dileyebilmeleri liç proseslerinin en önemli yönü olmaktadır. Diğer taraftan, yatırımların daha az olması, cevher kirlenmesine sebebiyet vermemeleri ve üretim sırasında gerekli kontrollerin daha hassas olarak yapılabilmesi gibi nedenler liç proseslerinin önemini her geçen gün daha da artırmaktadır [14].

Uygulanan ön işlemler ile liç için hazır hale getirilen cevher çözüldürücü içine şarj edilir. Proses için kullanılacak liç çözeltisi mümkün olduğunca seçici olmalıdır. Bu durumda gang mineralleri etkilenmeden kıymetli element çözeltiye çekilebilmektedir. Çözeltinin gang minerallerinden filtrasyon ile ayrılmasından sonra, çözeltiye ekstrakte edilen element amaca uygun ve ekonomik olan bir metotla ayrılmakta veya istenilen bir kimyasal bileşiğe dönüştürülmektedir. Sisteme şarj edilen cevher ile liç çözeltisinin reaksiyonu veya karışımın ayrılması işlemleri çok değişik şekillerde uygulanabilir. Gerek çeşitli cevherlerin özelliklerine bağlı olarak liç proseslerinin uygulanışı, gerekse kullanılan liç çözeltisinin cinsi göz önüne alındığında liç prosesleri değişik adlar almaktadır [7].

Değişik cevherlerin özelliklerine bağlı olarak liç prosesleri çeşitli şekillerde uygulanmaktadır. Cevher yerinde kırılarak doğrudan liç edilirse “yerinde liç”, özel olarak hazırlanmış bir sahaya yığılarak liç edilirse “yığma liç” adını almaktadır. Diğer taraftan, cevher çözüldürücü çözeltinin serbest bir şekilde değerli minerallere erişmesine imkan verecek derecede geçirgen olduğunda süzme yöntemi

uygulanabilir. Bu durumda liç çözeltilisi sabit duran cevher içinden geçirilmektedir. Uygulamada, cevher öğütülerek elenir ve kumlu kısım alta gelecek şekilde akışa uygun tanklar konarak üstten çözücü ilave edilerek kumlar arasından çözeltilinin perkolasyonu sağlanır. Bu şekilde uygulanan liç işlemine “perkolasyon liçi” denir.

Eğer cevherin fiziksel karakteri süzme işleminin uygulanmasına imkan vermeyecek durumda ise karıştırma yöntemi uygulanır. Cevher ve liç çözeltilisi karıştırıcı bir tankta devamlı olarak mekanik bir şekilde karıştırılarak pulp haline getirilir ki bu tür liç işlemine “ajitasyon liçi” adı verilmektedir. Yüksek sıcaklık ve basınç gibi liç koşullarına bağlı olarak da tanımlama yapılabilir. Örneğin, cevherin otoklav kullanılarak yüksek basınç altında liç edilmesine “basınç liçi” ya da “otoklav liçi” denir [7].

Diğer taraftan liç işleminde kullanılan çözücüye bağlı olarak da değişik tanımlamalar yapılmaktadır. Örneğin, kırma, öğütme, kalsinasyon gibi bazı ön işlemler uygulanan cevher, bileşimine uygun olarak seçilen bazı çözücüler ile liç edilmektedir. Bunun için  $H_2SO_4$ ,  $HCl$  ve  $HNO_3$  gibi mineral asitler, amonyak soda ve kostik gibi alkaliler ile  $FeCl_3$ ,  $Fe_2(SO_4)_3$  ve alkali siyanür gibi tuzlar kullanılabilir. Bu durumda, asit liçi, amonyak liçi, alkali liç ve demir-3 sülfat liçi vs. gibi adlar almaktadır. Günümüzde, metal sülfür içeren cevherlerden metal ekstraksiyonu için demir ve sülfürü yükseltgeyen mikroorganizmalar kullanılmakta ve bu proseslere kısaca “biyoliç” adı verilmektedir. Bu şekilde biyoliç olarak cevherden metal çözündürme yöntemlerinde hava, su ve mikroorganizma temel bileşenlerdir [11].

### 3.1. Liç İşlemi

Liç işlemini en çok kullanan endüstri kolu maden endüstrisidir. Örneğin, bakır minerallerinin sülfürik asit veya amonyak çözeltileri ile cevherden seçimli olarak çözündürülmesi, altının sodyum siyanür çözeltileri ile cevherinden ayrılması gibi istenilen değerli bileşenlerin liç işlemi ile elde edilmesi sıkça kullanılan bir yöntemdir. Şekerin sıcak su ile şeker pancarından çözündürülmesi, bitkisel yağların soya fasulyesi ve pamuk çekirdeklerinden organik çözücüler ile ekstraksiyonu, taninin su ile çeşitli ağaç kabuklarından çözündürülmesi ve birçok eczacılık



ürünlerinin bitki kökleri ve yapraklarından alınması gibi endüstriyel prosesler de liç işlemini esasına dayandırılmaktadır.

Liç işleminin uygulanabilmesi için cevher içindeki değerli elementin çözeltilmeye geçecek bir halde bulunması şarttır. Böyle bir durumu sağlayabilmek için cevhere bir ön işlemin uygulanması gerekebilir. Liç çözeltisinin çözüldürücü etkisini gösterebilmesi için cevherin küçük taneli bir durumda olması, yani belirli bir tane boyutuna kadar yüzey büyütme işlemine tabi tutulmuş olması gerekmektedir. Bazı sülfürlü cevherlerde olduğu gibi, cevherin bazen bir kavurma işlemine tabi tutularak oksidasyonu gerekebilir. Hatta alüminyum üretiminde kullanılan boksit cevherlerine uygulandığı gibi, bünyede bulunan su ve organik maddelerin giderilmesi amacıyla genel bir kalsinasyon da yapılabilir. Gene uygulanan kalsinasyon sırasında cevhere yapılacak bir katkı liç işlemini kolaylaştırabilir veya liç verimini arttırabilmektedir. Hatta böyle bir işlem bazen liç prosesinin uygulanabilmesi için zorunlu olmaktadır.

Liç işleminin verimi, katı üzerine uygulanan kırma, öğütme ve kalsinasyon gibi ön işlemlere sıkıca bağlıdır. Katı içinde çözünebilen küçük parçacıklar, çözünmeyen kısımlar ile tamamen çevrili olduğundan kırma ve öğütme işlemleriyle liç işlemini hızlandırılır. Bitkisel ve hayvansal dokular içindeki doğal ürünleri de en kısa zamanda çözünmeyen kısımlardan ayırmak için ilgili doğal maddeler ince dilimlere haline getirilir. Böylece çözücü sıvı moleküllerinin doku hücrelerine daha kısa zamanda ulaşmaları sağlanır. Çözünen madde katı parçacıkların yüzeylerinde tutunmuş durumda ise kırma ve öğütme gibi ön işlemlere gereksinim olmadan çözücü ile doğrudan çözüldürülebilir [11].

Çözünmeyen bir katı halindeki maddenin bileşenlerinden birini çözünebilecek yapıya dönüştürmek amacıyla kalsine edilmesi gerekebilir. Bunun dışında kalsinasyon, aşağıda belirtilen sebepler için de liç işlemini öncesi uygulanan bir ön işlemdir [7].

- a) Çözünebilecek safsızlıkları buharlaştırarak uzaklaştırmak,
- b) Çözünmesi istenmeyen bileşikleri çözünmeyen yapıya dönüştürmek,
- c) Çözücünün iç merkezlere girebilmesi için, katıyı gözenekli hale getirmek,
- d)  $SO_3$  gibi bazı endüstriyel gazların üretimini sağlamak,

- e) Katı maddenin öğütülmesini kolaylaştırmak,
- f) Daha sonraki ayırma işlemlerini kolaylaştırmak.

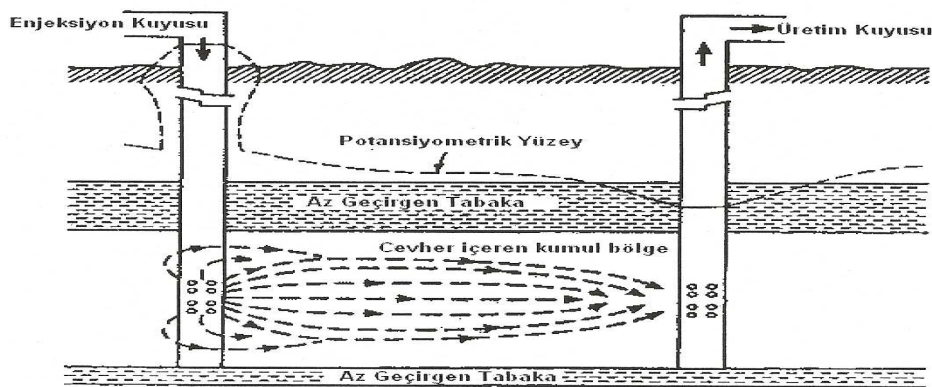
Liç işlemi; kesikli, yarı kesikli, sürekli prosesler şeklinde uygulanabilir. Katı üzerine sıvının damlatılması ve sıvı içerisine katının tamamen daldırılması şeklinde başlıca iki işletme tekniği kullanılmaktadır. Diğer taraftan, liç işlemi etkileyen faktörleri; tanecik boyutu, reaktif derişimi, sıcaklık, karıştırma hızı, bulamaç yoğunluğu ve bulamaç viskozitesi şeklinde belirtmek mümkündür [13].

### 3.2. Liç Uygulamaları

Liç işlemlerinin daha önce de belirtildiği gibi pek çok farklı uygulanış biçimi söz konusudur. Bunlardan bazıları aşağıda kısaca açıklanmıştır.

#### 3.2.1. Maden yatağında liç işlemi

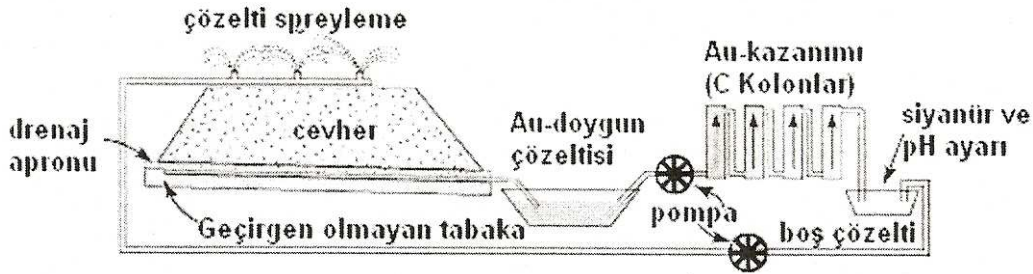
Maden yatağında liç işlemi, çözücünün maden yatağı üzerine ve içine gönderilmesi ile minerallerin çözdürülmesi işlemidir. Çözücü maden yatağına yerleştirilen boru sistemi içinden sürekli verilir. Cevher yatağında liç işlemi gerçekleştirilen sıvı ise, aynı şekilde maden yatağına indirilmiş bir çıkış borusundan alınır. Böyle bir uygulamanın yürüyüş biçimi Şekil 3.1'de verilmiştir. Bir başka uygulamada ise çözücü yatağa pompalanıp çıkan sıvı aynı boru sisteminden alınır. Bakır ve uranyum gibi mineraller bu yöntemle zenginleştirilirler [7].



Şekil 3.1. Yerinde liç yönteminin genel şeması [7]

### 3.2.2. Yığın liçi

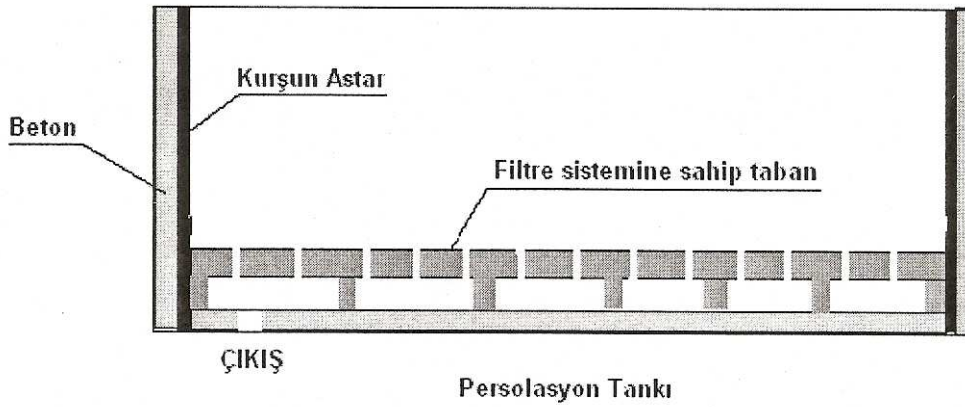
Su geçirmez tabakalar üzerinde, büyük bir yığın oluşturacak şekilde konulan maden parçalarının çözündürülmesi işlemidir. Çözücü, çeşitli sistemlerle mineral yığını üzerine dağıtılır. Yığın liç işlemi, genelde mineral değerleri kırma ve öğütme maliyetlerini karşılayamayan düşük tenörlü cevherlere uygulanır. 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 3.2'de verilmiştir [7].



Şekil 3.2. Yığın liçi ile altın kazanımının şematik gösterimi [7]

### 3.2.3. 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 çözünen bileşen çözününceye kadar tekrarlanabilir. Şekil 3.3'de süzme liç işleminde kullanılan perkolasyon tankının yapısı görülmektedir.



Şekil 3.3. Süzme liç işleminde kullanılan perkolasyon tankı [7]

Uygulamada; tanka sürekli olarak alınan çözücü cevher katmanından perkole olduktan sonra çıkan çözeltinin bir kısmı tekrar prosese verilir veya verilmeyebilir. Böyle bir proses birkaç kademeli prosese eşit olabilir. Süzme liç işlemi, birbirine bağlı 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 [7].

#### 3.2.4. 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 basıncındaki, atmosfer basıncının altındaki, atmosfer basıncının üzerindeki basınçlarda, orta ve yüksek sıcaklık şartları altında kesikli, paralel akım ve zıt akım modellerinde gerçekleştirilir [6].

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 verilen 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 [7].

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 işlemi ile diğer liç tekniklerine göre, kısa zamanda daha yüksek verim sağlamakta; fakat yılda işlenen materyal başına yüksek kapital yatırımı gerektirmektedir [15].

### 3.3. Liç Çözücüleri

Katı karışımından ayrılması istenen bileşeni kolay ve hızlı şekilde çözebilmeli, pahalı olmamalı ve kolayca arıtılabilmelidir. Su mineral suda çözünebildiğinde veya mineral ön işlemlerle suda çözünebilen bir bileşime dönüştürüldüğünde uygun bir çözücüdür [14].

En yaygın 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 [16].

Bazılar özellikle çok miktarlarda asit tüketen mineraller için iyi çözücülerdir. 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 bazılar çözücülerdir.

Bazı cevherlerin liç işleminde “thiobacillus ferrooxidans” diye bilinen organizmanın demirli ve kükürtlü bileşikleri yükseltgenmesinden yararlanır. Bu bakteri maden

yığınlarda, maden ocaklarında veya yataklarındaki düşük sınıftaki cevherlerin liç işlemine yardım eder. Bu proses, diğer liç işlemlerine göre daha fazla zaman alır[16].

### **3.4. Liç İşlemine Etki Eden Faktörler**

#### **3.4.1. Tanecik boyutunun etkisi**

Tanecik boyutu, diğer faktörlere göre liç hızı ve süresini daha çok etkileyen önemli 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 tanecik boyutunu belirleyecektir. Liç işlemi için uygun boyutta tanecikler bulunduran bulamacın, karıştırmalı liç işleminde işlem görmesi için daha ince öğütmek gerekebilir. Çözünebilen madde, katı parçacık yüzeyi üzerinde tutunduğunda katı öğütülmeyip sadece parçalanır. Flotasyonla zenginleştirilmiş cevherler ince öğütmeyi gerektirmez [17].

#### **3.4.2. Çözelti konsantrasyonunun etkisi**

Liç işlemine etki eden en önemli faktörlerden biri çözelti konsantrasyonudur. Çözelti konsantrasyonunun artışı liç reaksiyonunun hızını doğrudan etkilemektedir. Ancak, işletme maliyetlerinin önemli bir kısmını oluşturduğundan, reaktif tüketimi azaltılmalıdır. Diğer taraftan çok yüksek çözelti konsantrasyonu bazı liç proseslerinde reaksiyon hızını olumsuz etkileyebilir. Bu durumda, liçi maksimum düzeyde gerçekleştirecek optimum bir reaktif derişiminin seçilmesinin gerekliliği ortaya çıkmaktadır [17].

#### **3.4.3. Sıcaklığın etkisi**

Sıcaklık arttıkça, sıvıların viskozitesi düşecek ve buna bağlı olarak da liç hızını arttıran difüzyon katsayıları büyük olacağından liç işlemleri genellikle yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilir. Ancak yüksek sıcaklık fazla miktarda istenmeyen maddelerin çözünmesine veya katının tahrip olmasına neden olabilir. Difüzyon

kontrollü liç reaksiyonlarında; sıcaklık artışı reaksiyon hızını genellikle lineer veya lineere yakın oranda artırır. Yüzey reaksiyon kontrollü liç reaksiyonlarında; sıcaklık artışı, reaksiyon hızında üstel artış sağlar ve reaksiyon difüzyon kontrollü olur [16].

#### **3.4.4. Karıştırma hızının etkisi**

Difüzyon kontrollü reaksiyonlarda karıştırma hızındaki artış, liç hızını bir limit değere artırır. Karıştırma hızındaki artış, difüzyon sınır katman kalınlığını azaltır. Karıştırmanın etkisi, genellikle bulamaçtaki tanecikler-çözelti arasındaki bağlı harekete, taneciğin gözenekleri içindeki difüzyonun tanecik yüzeyindeki çözelti hareketine önemli ölçüde bağlı olmaması nedeniyle pek açık değildir. Karıştırma hızında difüzyon sınır katman kalınlığı ortadan kaldıracak kadar artış liç hızını artırır. Bundan sonra karıştırma hızındaki artış liç hızında artış sağlayamaz [17].

#### **3.4.5. 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 reaktanların difüzyonunun azalacağı açıktır.

Katı/sıvı karışımının viskozitesi bazı durumlarda çok daha önemlidir. Örneğin, katı maddenin büyük bir kısmının asidik veya bazik çözeltiliye alınmasında; oksijen, karbondioksit ve hidrojen sülfür gibi gazların bulamaç içinde çözünmesi istendiği durumlarda yüksek viskozite istenmez [18].

### **3.5. Liç Prosesi Reaksiyon Türleri**

#### **3.5.1. Su ile çözündürme**

Su ile çözündürmede bileşiklerin sulu ortamda çözünürlüklerinin birbirinden farklı olmasından yararlanır. Sulu ortamda çözünebilir bileşikler çözünmeyen

bileşiklerden su ile liç işlemi uygulanarak çözeltilmeye alınır. Çözünen kısım çözünmeyen kısımdan süzülerek veya dekante edilerek ayrılır. Çözeltilmeye alınan bileşik ya da bu ortamda çözünmeyen bir forma dönüştürülerek ya da kristalizasyon yöntemi ile saf bileşik haline dönüştürülür.

Bu yöntemin uygulanmasında, bileşiklerin çözünürlüklerinin sıcaklığa bağlı olarak değişmelerinden de yararlanır. Bileşiklerin sudaki çözünürlüklerinin sıcaklıkla değişimi çözünme entalpilerine bağlı olup, genel olarak hidratize olabilen bileşiklerin çözünürlüğü hidratize olmayan bileşiklerin çözünürlüklerinden daha büyüktür. Sıcaklık artışı ile hidratize olan bileşiklerin çözünürlüğü artarken, hidratize olmayan bileşiklerin çözünürlükleri azalmaktadır [11,17].

### **3.5.2. Kompleks iyon oluşturarak çözündürme**

Bu yöntemde metallerin kompleks halindeki iyonlarının diğer bileşiklerinin çözünürlüklerinden daha fazla olmasından yararlanır. Doğal mineraldeki metal bileşen, uygun bir kompleksleştirici olarak klorür, siyanür, rodanür, tiyosülfat, karbonat, amonyak ve suda çok çözünen bazı organik maddeler kullanılarak kompleks halinde çözeltilmeye çekilir. Böyle bir süreçte çözünen metal miktarı kompleksleştirici derişimine ve kompleksin ayrışma sabitine bağlıdır [18].

### **3.5.3. Yükseltgenme ve indirgenme ile çözündürme**

Metal bileşiklerinin çözünürlüğünün metalin yükseltgenme basamağına bağlı olarak değişmesinden yararlanır. Doğal mineraldeki metal bileşen, uygun bir indirgen veya yükseltgen madde ile ortamda daha fazla çözünen yükseltgenme basamağına indirgenir veya yükseltgenir. İndirgenme veya yükseltgenme reaksiyonunu takiben çözünme olayı gerçekleşir. Metalin çözünürleştirilmesi indirgen veya yükseltgen maddenin potansiyeline ve derişimine bağlıdır. Çinko sülfürün asit çözeltilmesinde, uranit mineralinin karbonat çözeltilmesinde çözündürülmesi bu tür işlemlerdendir [18].

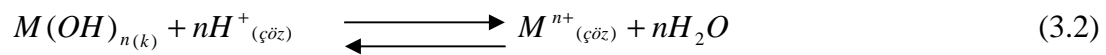


### 3.5.4. Katyon değiştirerek çözündürme

Alkali metal bileşikleri çok çözünen bileşiklerdendir. Doğal minerallerde çözünmeyen bileşikleri halinde bulunan grupların katyonları, alkali metal katyonları ile değiştirilerek çözünebilen bileşiklerine dönüştürölüp çözeltilmeye geçmesi sağlanabilir. Bu sırada doğal minerallerdeki katyonun da çözünmeyen bileşik haline dönüştürölmesi sağlanır. Bu liç işleminde yaygın olarak alkali metal karbonatları ve sülfatları kullanılır. Cevher analizi için yapılan çözünlürleştirme işlemleri yöntemin basit uygulamaları olmaktadır [16].

### 3.5.5. Oksit ve hidroksitlerin çözündürölmesi

Suda az çözünen veya çözünmeyen oksit veya hidroksitlerin asidik veya bazik çözeltilerde liç yöntemi uygulanarak çözündürölmesi yaygın olarak uygulanan işlemlerdir. Oksit veya hidroksitlerin asitli ortamda çözünmeleri aşağıda verilen reaksiyon denklemlerine göre gerçekteşir.



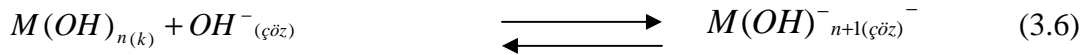
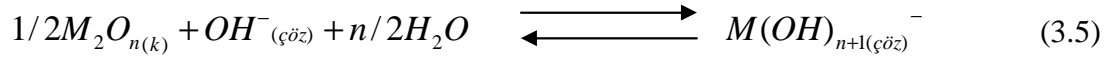
Verilen bu çözünlme reaksiyonlarına denge sabitini şu şekilde yazmak mümkündür.

$$K_d = \frac{[M^{n+}]}{[H^+]^n} \quad (3.3)$$

Bu durumda, çözünlme metal miktarı için ifade şu şekilde düzenlenebilir.

$$\log[M^{n+}] = \log K_d - npH \quad (3.4)$$

Bu ifadeden de görüldüğü gibi çözünen metal miktarı ortamın pH'na bağlıdır. Benzer şekilde, oksit ve hidroksitlerin bazik ortamda çözünme reaksiyonları aşağıdaki şekilde yazılabilir.



Bu çözünme denge reaksiyonları için denge sabiti yazılacak olursa

$$K_d = \frac{[M(OH)_{n+1}^-]}{[OH^-]} \quad (3.7)$$

İfadesi elde edilir. Burada gerekli düzenlemeler yapıldığı zaman aşağıdaki eşitlikleri elde etmek mümkündür.

$$\log[M(OH)_{n+1}^-] = \log K_d - pOH \quad (3.8)$$

$$\log[M(OH)_{n+1}^-] = \log K_d - 14 + pH \quad (3.9)$$

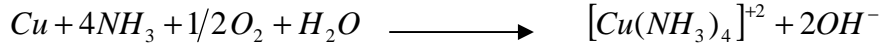
Buradan da görüldüğü gibi gene çözünen metal miktarı ortamın pH'na bağlıdır. Denklem (3.4) ve denklem (3.9) da görüldüğü gibi çözündürme işleminde, ortamın pH değerinin artışı ile katyon oluşturarak çözünen metal oksit ve hidroksitlerin çözünürlüğü azalırken, anyon oluşturarak çözünen oksit ve hidroksitlerin çözünürlüğü artmaktadır [18,19].

### 3.6. Bakır Cevherlerinin Liç Edilmesi

#### 3.6.1. Metalik bakırın liç edilmesi

Bu metot, natif (doğal) bakıra ve çeliklerin üzerindeki bakır kaplamalarını geri kazanmak için de kullanılmaktadır [7].

Proses şartlarında çeşitli amin kompleksleri oluşmasına rağmen, genelde bakır tetramin kompleksi oluşmaktadır. Kompleks cinsi bir oranda serbest amonyak miktarına ve bir oranda da hava oksijenine bağlıdır. Dolayısıyla liç reaksiyonunu şu şekilde belirtmek mümkündür.



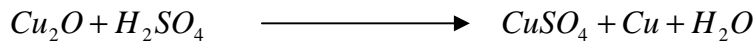
### 3.6.2. Oksijenli bakır cevherlerinin liç edilmesi

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 sülfatlı bakır cevherlerinin çeşitli çözücülerle yapılan liç işlemleri ve bu cevherlerin çözünmeleri sırasındaki kimyasal reaksiyonlar verilmiş bulunmaktadır [19].

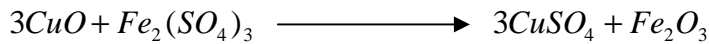
#### a) Sülfürik asid liçi

Kuprit :  $Cu_2O$



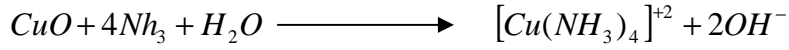
#### b) Demir-3 sülfat liçi

Tenörit :  $CuO$

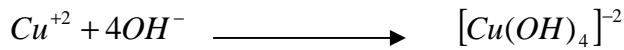


**c) Amonyak liçi**

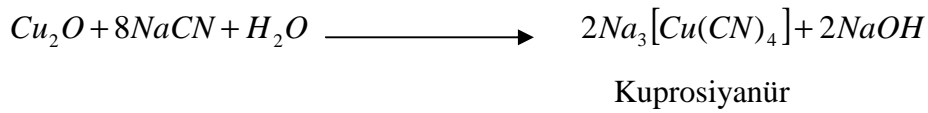
Tenörit :  $CuO$



**d) Kostik-soda liçi**



**e) Sodyum siyanür liçi**



**f) Bileşik metot (LPF) ile liç**

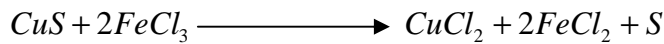
Birleşik metotla (LPF) yapılan liç prosesinde ilk işlem öğütmedir. Elde edilen pulp liç tanklarında, pH = 1,5-2 değerine ulaşınca kadar  $H_2SO_4$  ile karıştırılarak muamele edilmektedir. Liç tankından alınan pulp çökeltme tanklarına gönderilir ve içindeki bakır iyonları öğütülmüş demir ile çöktürülür. 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].

**3.6.3. Sülfürlü cevherlerin liç edilmesi**

Sülfürlü bakır cevherlerinin liç edilmesinde iki temel faktör vardır ki bunlar "pH" ve "sıcaklık" tır. Bunlara bağlı olarak liç sonunda metal çözelti fazında, kükürt ise elementel olarak elde edilmektedir. Ancak bazı özel durumlarda hem metal hem de kükürt çözünmemiş halde elde edilmektedir.

Aşağıda, sülfürlü bakır cevherlerine uygulanan bazı liç işlemlerine ait örnekler verilmiştir.

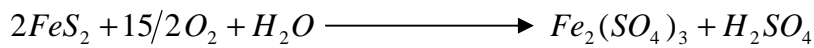
Çalışmanın prensibi cevherde oksit, sülfür ve karbonat şeklinde olan metali  $FeCl_2$  ve HCl etkisiyle bakır-2 klorür haline getirmektedir. Esasında demir-2 klorür hava ve HCl'in etkisiyle  $FeCl_3$  şekline geçer ve bu da sülfüre etki ederek  $CuCl_2$  oluşumuna sebep olur.



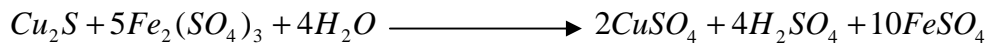
Meydana gelen bakır-2 klorür suda çözünebilir. Diğer taraftan, çözeltide bulunan HCl de oksitleri ve karbonatları çözündürür [20].

#### a) Rio-Tinto metodu

İspanya'da bulunan Rio-Tinto madenlerinde kalkopirit ( $CuFeS_2$ ) ile kalkosit ( $Cu_2S$ ) 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.



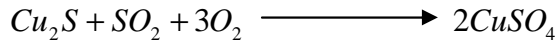
Böylece, ortam asitleşirken meydana gelen demir-3 sülfat da kalkosite etki ederek bakır sülfat verir.



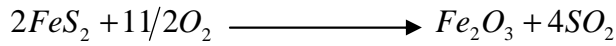
$FeSO_4$  havanın tesiriyle tekrar  $Fe_2(SO_4)_3$  haline geçer ve reaksiyonlar böylece devam eder.

### b) Kavurma liç prosesi

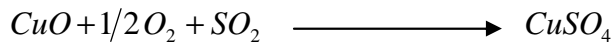
Cevher hafif kavrulma sonunda sülfat haline geçmektedir. Piritin demir oksit vermesi ancak 500-600 °C'ler arasında çalışılmakla sağlanmaktadır. Dolayısıyla, cevherde bulunan kalkosit ( $Cu_2S$ ) aşağıdaki reaksiyon gereğince sülfata dönüşmektedir.



Buradaki kükürt dioksiti kavurma sırasında cevhere karıştırılan pirit sağlamaktadır.



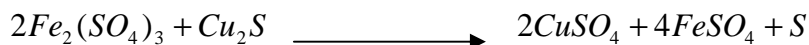
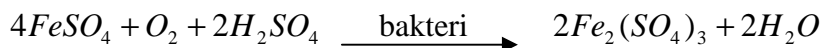
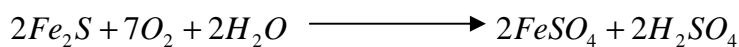
Bakır oksit veya karbonatın da böyle kükürt dioksitli bir atmosferde kavrulması ile sülfat meydana geldiğinden, proses oksitli cevherlerde rahatlıkla uygulanabilir.



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

### c) Bakteri liçi

Sülfürlü bakır cevherlerinin biyolojik olarak liç işleminde mineral esaslı olarak  $Fe^{+3}$  iyonları tarafından liç edilmektedir. Liç sırasında indirgenmiş  $Fe^{+2}$  iyonları "thiobacillus ferrooxidan" adı verilen bakteri tarafından yükseltgenmekte ve oluşan  $Fe^{+3}$  iyonları tekrar cevherin liç edilmesinde kullanılmaktadır. Bu bakteriyel aktivitenin mekanizması şöyle verilmiştir.



Mekanizması belirtilen reaksiyonlardan da görüldüğü gibi bakteri liçinde  $O_2$  ve pH çok önemli faktördür [6].

#### 3.6.4. Bakırlı liç çözeltilerinin değerlendirilmesi

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

1. İyonik çöktürme
  - a) İndirgenme ile çöktürme
  - b) Klorür ile çöktürme
  - c) Siyanür ile çöktürme
  - d) Sülfürler ile çöktürme
2. Demir ile çöktürme
3. Gazlar ile çöktürme
4. Solvent ekstraksiyonu
5. Elektrolitik metot

#### 3.7. Liç İşleminin Kinetiği

Liç işlemleri heterojen reaksiyonlardır ve bu reaksiyonlar iki veya daha fazla fazdan oluşan sistemlerde gerçekleşir. Gaz-sıvı, gaz-katı, sıvı-sıvı, katı-sıvı sistemlerinde oluşan heterojen reaksiyonların çoğu katı-sıvı heterojen sistemlerinde gerçekleştirilmektedir. Heterojen reaksiyonların endüstride uygulamaları yaygın olup liç işlemlerinin çoğu katı-sıvı heterojen sistemlerinde gerçekleştirilmektedir. Heterojen reaksiyonlar; reaktiflerin, ürünlerin, heterojen sistemin ve ortamın diğer özelliklerine bağlı olarak birden fazla basamak birbirini takip ederek

tamamlanmaktadır. Heterojen bir reaksiyonun gerçekleşme sürecinde yer alan basamaklarındaki olayları aşağıdaki gibi gruplandırmak mümkündür

- Akışkan ortam ve parçacık dış yüzeyi arasında reaktif ve ürünlerin kütle transferi,
- Katı gözenekler içinde reaktif ve ürünlerin difüzyon ile taşınması,
- Katı yüzey ve akışkan ortamdaki reaktifler arasındaki kimyasal reaksiyon,
- Reaktif ve ürünlerin katı yüzey üzerinde adsorpsiyonu ve desorpsiyonu.

Liç işlemlerinde ilk üç gruptaki olaylar ile çok sık karşılaşılmaktadır. Heterojen reaksiyonların hızı, söz konusu olan her bir basamaktaki olayın hızı ile farklı boyutta etkilenebilmektedir. Net reaksiyon hızı bir veya birden fazla basamak hızı ile sınırlandırılmış olabilir. Aşağıdaki bölümlerde net reaksiyon hızını sınırlandıran olaylara göre liç işlemi reaksiyonları için kullanılan hız denklemleri verilmiştir [21].

### 3.7.1. Yüzey reaksiyonunun sınırlayıcı olması

Liç işlemlerinde farklı basamaklarda difüzyon ve adsorpsiyon olaylarının sınırlayıcı olmaması durumunda; hız sınırlayıcı basamak yüzey reaksiyonu olmaktadır. Liç işlemi reaksiyonlarında genellikle kimyasal reaksiyona giren reaktiflerden biri katı fazda, diğeri ise sıvı fazda yer almaktadır. Net reaksiyon hızı her iki fazdaki reaktife göre birinci mertebeden olması durumunda reaksiyon hızı aşağıdaki denklem (3.10) ile verilir.

$$dn/dt = -ACk_0k^* \quad (3.10)$$

Burada;

$k^*$  : Yüzey reaksiyon hız sabiti,

A : Katının yüzey alanı,

$k_0$  : Katı yüzeydeki reaktif derişimi,

C : Çözelti fazındaki reaktif derişimi olmaktadır.

Katının yüzey alanı parçacıkların geometrik şekline ve gözenekliliğine bağlıdır.  $k_0$ , katı parçacığın birim yüzeyinde reaksiyona girebilecek reaktif merkezlerin sayısı



(yüzey derişimi) olarak tanımlanmaktadır. Katı gözenekli değilse veya gözeneklilik faktörü reaksiyon süresince sabit kalıyor ise gözeneklilik faktörü  $k_0$  içinde değerlendirilir. Bu durumda, A katı parçacığın geometrik yüzey alanı olacaktır. Katı parçacık geometrik yüzey alanı geometrik şekline bağlı olacağı için, önce küresel parçacıklar için hız denklemi elde edilecektir. Küresel parçacıkların reaksiyon için uygun yüzey alanı denklem (3.11) ile, bu yüzeydeki reaktif merkezlerin toplam mol sayısı ise denklem (3.12) ile tanımlanabilir [21].

$$A = 4\pi r^2 \quad (3.11)$$

$$n = 4\pi r^3 / 3V \quad (3.12)$$

Denklemdaki r parçacığın yarıçapı, V reaktifin (mineralin) molar hacmidir. Molar hacim maddenin ölekül ağırlığının yoğunluğuna oranı ile bulunabilir. Denklem (3.12) nin zamana göre türevi alır, elde edilen bağıntı denklem (3.10) ile birlikte denklem (3.11) ile birleştirilip, yeniden düzenlenmesi ile (3.13) elde edilir.

$$dr / dt = -VCk_0k^* = -k_l C \quad (3.13)$$

Bu lineer bir hız ifadesi olup katı yüzeydeki reaktif derişimi ( $k_0$ ) sabit olduğu için lineer hız sabiti  $kl = k^* .k_0.V$  değerine eşittir.

T anında katı yüzeydeki reaktiflerin reaksiyona girme oranı ( $\alpha$ ) aşağıdaki denklem (3.14) ile tanımlanabilir.

$$\alpha = 1 - r^3 / r_0^3 \quad (3.14)$$

(3.14) denkleminin zamana göre türevi alınıp, denklem (3.13) ile birleştirilir ve gerekli düzenlemeler yapılırsa denklem (3.15) elde edilir.

$$d_\alpha / d_t = 3k_l C / r_0 (1 - \alpha)^{2/3} \quad (3.15)$$

$t = 0$  için  $\alpha = 0$  ve  $t = t$  için  $\alpha = \alpha$  sınır değerleri arasında denklem (3.15) integre edilip düzenlenirse denklem (3.16) elde edilir.

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k_l C / r_0 \cdot t = k_{göz} t \quad (3.16)$$

Çözelti fazındaki reaktif derişimi yüksek ve çözelti miktarı katı miktarına göre aşırı alınması durumunda, çözelti fazındaki reaktifin zamanla değişimi ihmal edilmiş ve sabit alınmıştır. Bu durumda reaksiyonun gözlenen hız sabiti,

$$k_{göz} = k_l C / r_0 \quad (3.17)$$

İfadesi ile tanımlanmaktadır. Denklem (3.16) küresel parçacıkların liç reaksiyonlarına uygulanabileceği gibi, küp ve küre gibi eş boyutlu geometrik yapılı parçacıkların liç reaksiyonlarına da uygulanabilir.

Benzer uygulamalar ile kalınlığı yarıçapından küçük ( $h_0 \ll r_0$ ) ince disk veya plaka geometriye sahip parçacıkların liç reaksiyonları için denklem (3.18); kalınlığı yarıçapından çok büyük olan silindirik ve iğnemsî geometriye sahip parçacıkların liç reaksiyonları için ise denklem (3.19) benzer yolla türetilerek elde edilmiştir [22].

$$\alpha = 2k_l C / h_0 \cdot t = k_{göz} t \quad (3.18)$$

$$1 - (1 - \alpha)^{1/2} = k_l C / r_0 \cdot t = k_{göz} t \quad (3.19)$$

### 3.7.2. Sınır katmanındaki difüzyonun sınırlayıcı olması

Katı-sıvı arayüzeyinde çözelti sınır katmanındaki difüzyonun sınırlayıcı olarak davrandığı reaksiyonlarda; sıvı faz içinde bileşenlerden herhangi birinin bir noktadan bir başka noktaya taşınmasında etkili olan kuvvet, faz içindeki derişim gradyanı ve ortamın difüzyon katsayısını değiştiren sıcaklık ve derişimdir. Birim kesit alanına sahip referans düzlemine dik yönde birim zamanda difüzlenen madde miktarı (J) Fick difüzyon kanunu olarak ifade edilen bağıntı (3.20) ile verilmiştir.

$$J = -D(\delta C / \delta X) \quad (3.20)$$

Denklemdaki D difüzyon katsayısı, C derişim ve X de referans düzleme dik olarak alınan eksen pozisyonu olmaktadır. Burada difüzleneren madde miktarı (J) denklem (3.21) denklemleri ile de tanımlanabilir.

$$J = 1 / A \cdot dn / dt \quad (3.21)$$

Denklemdaki A referans düzlemin alanı, t zaman, n madde miktarıdır. Denklem (3.20) ve (3.21) birleştirilip düzenlenirse denklem (3.22) elde edilir.

$$dn/dt = -DA \cdot \delta C / \delta X \quad (3.22)$$

Sabit karıştırma şartlarında difüzyon sınır katman kalınlığı  $\Delta X$  için, sabit bir değer alınır. Çözeltideki reaktif derişimi yüksek ve çözelti miktarının katı miktarına oranı büyük olması durumunda  $\Delta C = C_b$  sabit alınabilir. Bu şartlarda sıvı fazdan katı yüzeye difüzyon ile taşınan madde akışı sabit olacaktır.

$$1 / A \cdot dn / dt = J = -D \Delta C / \Delta X \quad (3.23)$$

Katı-sıvı arayüzeyindeki difüzyon sınır katman kalınlığı sistemin ajitasyonu, bir başka ifade ile karıştırılma şiddeti arttıkça azalacaktır. Ajitasyon şiddetine bağlı olarak  $\Delta X \rightarrow \delta$  limit değerine ulaşır ve bu  $\delta$ , katı yüzeye bitişik limit sınır katmanının etkin minimum kalınlığı olarak tanımlanır.  $\delta$  değeri ortamın viskozitesi, difüzyon katsayısı ve sıvı fazda çözeltinin akış hızının fonksiyonudur.

Liç reaksiyon hızının yüzey reaksiyonu tarafından sınırlandırılmasında elde edilen hız denklemlerine benzer şekil, reaksiyonun limit sınır katman kalınlığındaki difüzyon tarafından sınırlandırılması durumu için de hız denklemleri elde edilebilir. Bu hız denklemlerinde stokiometrik katsayı terimi  $\sigma$  da bulunmaktadır.

Stokiyometrik faktör terimi, reaksiyon ile mineralden bir mol metal çözündürülmesi için difüzyon ile taşınması gereken reaktiflerin mol sayısını ifade etmektedir. Buna göre, yukarıda verilen ( $1/A \cdot dn/dt = -D \Delta C / \Delta X$ ) genel reaksiyon hız ifadesi denklem (3.24) ile tanımlanır.

$$dn/dt = -D AC / \sigma \delta \quad (3.24)$$

Liç işleminde kullanılan parçacıkların küresel olması durumunda denklem (3.24), aşağıdaki gibi düzenlenir.

$$dn/dt = 4\pi r^2 DC / \sigma \delta \quad (3.25)$$

denklem (3.12), (3.14) ve zamanla değişen değerleri dikkate alınarak düzenlenen bağıntı,  $t = 0$  için  $\alpha = 0$  ve  $t = t$  için  $\alpha = \alpha$  sınır değerleri arasında integre edilirse denklem (3.26) elde edilir.

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = VDC / \sigma \delta r_0 \cdot t = k_1 C / r_0 \cdot t \quad (3.26)$$

Denklemdaki  $k_1 = VD / \sigma \delta$  olduğu görülmektedir. Denklem (3.26) ile (3.19) un aynı olması sebebiyle, küresel parçacıkların liç işleminde sınırlayıcı basamağın yüzey reaksiyonu mu veya sınır katman kalınlığındaki difüzyon mu olduğu, sadece kinetik verilerden belirlemek mümkün değildir. Hangi olayın sınırlayıcı olduğunun belirlenmesi için gözlenen reaksiyon veya kütle transfer hızı üzerinde sıcaklığın etkisinin araştırılması gereklidir [22].

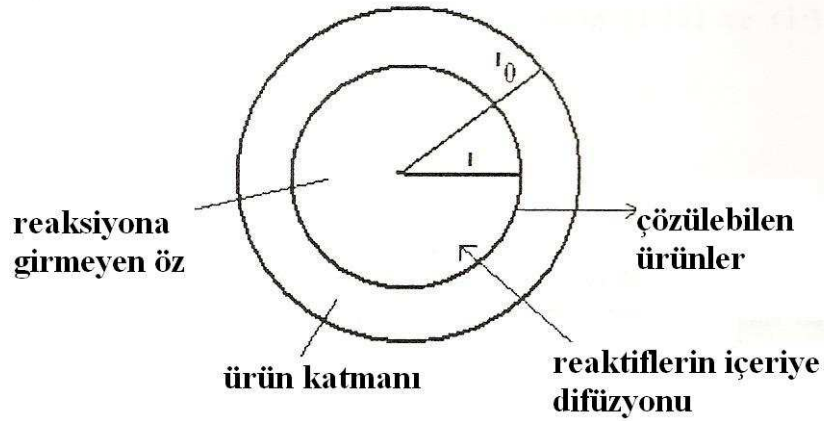
### 3.7.3. Ürün katman içindeki difüzyonun sınırlayıcı olması

Liç işlemlerinde doğal mineraldeki bazı bileşenler çözünerek sıvı faza geçerken, bazı bileşenler çözünmeden kalır. Çözünmeyen bileşen katı parçacıktan ayrılmıyor ise orijinal mineralin dış yüzeyinde bir ürün katmanı olarak kalır. Liç işlemi devam ettikçe ürün katman kalınlığı artar. Liç işleminin devam edebilmesi için çözelti fazındaki reaktif bu ürün katmanını geçerek reaksiyona girmemiş yüzeye ulaşması

gerekir. Bazı doğal oksit veya sülfür minerallerinin liç işlemlerinde reaksiyon hızı ürün katmanındaki difüzyon ile sınırlandırılmaktadır. Şekil 3.4'de ürün katmanı oluşmuş bir parçacık şematik olarak görülmektedir [23].

Ürün katmanındaki difüzyon, X yerine r alınarak denklem (3.20) de verilen Fick kanununun ifadesi aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$J = -D \cdot dC/dr \quad (3.27)$$



Şekil 3.4. Çözünmeyen ürün katmanı oluşmuş küresel katı parçacığın görünümü [23].

r nin  $r_0$  ile r arasındaki tüm değerlerinde yatışkın-hal şartları kabul edilerek integre edilip düzenlendiğinde denklem (3.28) elde edilir.

$$J = -DC \frac{r}{r_0(r_0 - r)} \quad (3.28)$$

Difüzyon için verilen denklem (3.21) ( $J=1/A \cdot dn/dt$ ) ile denklem (3.28) birleştirilip, stokiometrik katsayı da dikkate alınarak düzenleme yapılırsa, reaksiyon hızı için denklem (3.29) elde edilir.

$$dn/dt = \frac{4\pi DC r r_0}{\sigma(r - r_0)} \quad (3.29)$$

Denklem (3.12) ( $n = 4\pi r^3 / 3V$ ) nin türevi alınmış şekli ile denklem (3.29) birleştirilerek düzenlenirse aşağıdaki denklem elde edilir.

$$dn/dt = VDCr_0/\sigma r(r_0 - r) \quad (3.30)$$

Parçacık üzerinde çözünen bileşenin reaksiyona girme oranının ( $\alpha$ ) zamanla değişim değeri denklem (3.30) ile birleştirilerek düzenlendiğinde (3.31) elde edilir.

$$d\alpha/dt = 3VDC/\sigma r_0^2 \cdot (1-\alpha)^{1/3} / 1-(1-\alpha)^{1/3} \quad (3.31)$$

t = 0 için  $\alpha = 0$  ve t = t için  $\alpha = \alpha$  sınır değerleri arasında denklem (3.31) integre edilip yeniden düzenlenirse denklem (3.32) elde edilir.

$$1 - 2/3\alpha - (1-\alpha)^{2/3} = 2VDC/\alpha r_0^2 \cdot t = k_{göz} \cdot t \quad (3.32)$$

Disk veya plaka şeklindeki parçacıklar için integre edilmiş hız denklemi ise denklem (3.33) ile verilmektedir.

$$\left[1 - (1-\alpha)^{1/2}\right]^2 = 2k/r_0^2 \cdot t \quad (3.33)$$

Denklem (3.16), (3.26) ve (3.32) çözüldü ortamındaki reaktif derişiminin, sabit kaldığı kabul ederek elde edilmiştir. Liç işlemleri süresince sıvı fazdaki reaktif derişiminin, değışmesi durumunda  $C = C_0(1 - \sigma b \alpha)$  alınarak, denklem (3.15) ve (3.31) sırası ile aşağıdaki gibi düzenlenmelidir.

$$d\alpha/dt = 3k_1/r_0(1-\alpha)^{2/3} C_0(1 - \sigma b \alpha) \quad (3.34)$$

$$d\alpha/dt = 2VDC_0/\sigma r_0^2 \cdot (1-\alpha)^{1/3} (1 - \sigma b \alpha) / 1 - (1-\alpha)^{1/3} \quad (3.35)$$

Denklemlerdeki  $b = n_0/V_s C_0$  ve  $n_0$  mineraldeki çözünen bileşenin toplam mol sayısı,  $\sigma$  ise mineraldeki çözünen bileşenin molü başına gerekli reaktifin mol sayısıdır. Sıvı fazdaki reaktifin çözünen bileşene göre stokiometrik oranda alınması ( $\sigma b = 1$ ) durumunda t = 0 için  $\alpha = 0$  ve t = t için  $\alpha = \alpha$  sınır değerleri arasında denklem (3.34), (3.35) integre edilirse denklem (3.36) ve (3.37) elde edilir [23].

$$1 - (1 - \alpha)^{-2/3} = -2k_t / r_0 C_0 t \quad (3.36)$$

$$1/3 \ln(1 - \alpha) - [1 - (1 - \alpha)^{1/3}] = VDC_0 / \sigma r_0^2 t \quad (3.37)$$

#### 3.7.4. Liç işlemlerinde sıcaklığın etkisi

Liç işlemlerinde sıcaklığın etkisi, reaksiyonda etkili olan olayların sıcaklığa bağımlılıkları ile sınırlandırılmıştır. Liç işlemlerinde etkili olan difüzyonun ve yüzey reaksiyonu hızının sıcaklıkla değiştiği bilinen bir gerçektir. Olayların hız sabitleri, sıcaklıkla üstel olarak değişmektedir. Arrhenius tarafından ileri sürülen bağıntı aşağıda verilmiştir.

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (3.38)$$

Denklemden de verildiği gibi olayların hız sabitlerinin sıcaklıkla değişim hızı olayın aktivasyon enerjisine ( $E_a$ ) bağlıdır. Olayın aktivasyon enerjisi büyüdükçe sıcaklığın etkisi daha da büyük olmaktadır. Liç işlemlerinde gözlenen olaylarda difüzyonun aktivasyon enerjisi  $21 \text{ kJ/mol}$  değerinden küçük iken, yüzey reaksiyonunun aktivasyon enerjisi  $41,848368 \text{ kJ/mol}$  ve hatta daha büyük değerler alabilmektedir. Aktivasyon enerjileri dikkate alındığında, difüzyon ile sınırlandırılmış liç reaksiyonları sıcaklıktan daha az etkilenirken yüzey reaksiyonu ile sınırlandırılan proses reaksiyonları daha çok etkilenmektedir.

Daha öncede belirtildiği gibi liç işlemleri aynı anda birden fazla olay hızı ile sınırlandırılmış olabilir. Bu durumda sıcaklığın net reaksiyon hızı üzerindeki etkisi oldukça karmaşıktır. Hızı sınırlayan olaylardan biri diğerlerinden soyutlanan şartlar altında incelenerek, her bir olay üzerindeki sıcaklığın etkisi ayrıca araştırılmalıdır [23].

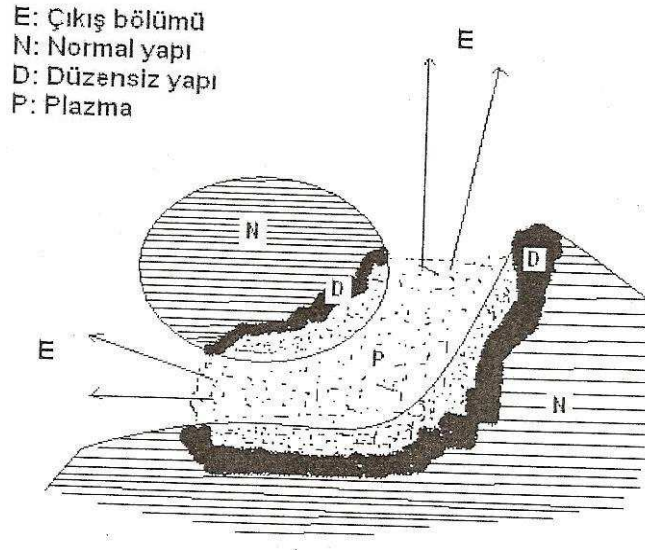
## **BÖLÜM 4. KATILARIN MEKANİK AKTİVASYONU**

Mekanik aktivasyon mekanokimyanın konularından biridir. Mekanokimya, geniş bir potansiyel uygulama alanına sahip bir bilim olarak ticari kullanım alanları arasında; yapı malzemelerinin özelliklerinin modifikasyonu, suni gübre üretimi, katalistlerin zenginleştirilmesi ve rejenerasyonu, tıbbi ilaçların üretimi vb. sayılabilir. Mekanik aktivasyon işlemi, ekstraktif metalurjide özel bir öneme sahiptir.

Heinicke adlı bilim adamının tarifi günümüzde daha çok kabul görmektedir. Bu kişi “Mekanokimya, mekanik enerjinin etkisiyle malzemelerin kimyasal ve fiziksel dönüşümleri ile ilgili, kimyanın bir dalıdır” diye tanımlamaktadır.

Thiessen altmışlı yıllarda Mekanokimyanın Magma-Plazma Modelini ilk olarak ortaya konmuştur. Bu modele göre, birbirleriyle çarpışan partiküllerin temas noktalarında büyük miktarda enerji açığa çıkmaktadır. Bu enerji, katı maddenin bir üst enerji seviyesine çıkmış kısımlarının, elektron ve fotonların emisyonuyla (yansımasıyla) karakterize edilen özel bir plazmatik hal oluşumu için yeterli olmaktadır (Şekil 4.1). Aktivasyon aracı olan bilyalar ile temas eden partiküllerin yüzeyi oldukça düzensiz yapıda olup, bölgesel sıcaklıklar 10000 °C'nin üzerine çıkabilmektedir [23].





Şekil 4.1. Çarpışan taneler için magma-plazma modeli [23]

#### 4.1. Mekanik Aktivasyon

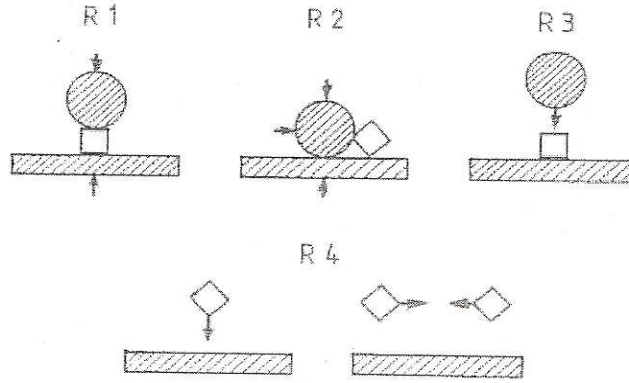
Smekal mekanik aktivasyonu değişmeden kalan bir katının reaksiyona girme yeteneğinde artış sağlayan bir proses olarak tarif etmektedir.

Butjagin ise mekanik enerjinin etkisinin yapısal düzensizlik, yapı gevşemesi ve yapısal mobiliteden kaynaklandığını ileri sürmektedir. 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 [24].

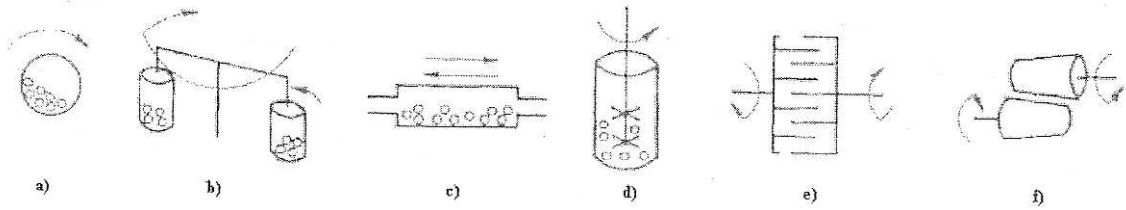
##### 4.1.1. Mekaniksel aktivasyon için kullanılan ekipmanlar

Mekanik aktivasyonun çok kademeli karakteri, farklı çalışma rejimlerine sahip teçhizat (genellikle değirmen olarak adlandırılır) uygulamalarına ihtiyaç duyulmaktadır. Aktivasyonla gerçekleştirilen temel gerilim tipleri; sıkıştırma, kesme (atrisyon-sürtünme, aşınma), çarpma (darbe, vurma) ve çarpışmadır. Değirmendeki temel gerilim tipleri Şekil 4.2’de verilmiştir [24].

Mekanik aktivasyon işlemi, farklı çalışma prensiplerine sahip değirmenler sayesinde gerçekleştirilir. Bu işlemlerde öğütme prosesine etki eden birçok faktör bulunmaktadır. Kullanılan değirmen tipleri Şekil 4.3’de verilmiştir [24].



Şekil 4.2. Değirmenlerdeki temel gerilim tipleri; R1-sıkıştırma, R2-kesme, R3-çarpma, R4-çarpıştırma, öğütme ortam kütlesi, şarj malzemesinin kütlesi, değirmen duvarı [23]



Şekil 4.3. Mekanik aktivasyon için kullanılan değirmen tipleri; a) Bilyalı değirmen, b) Gezegensel değirmen, c) Titreşimli değirmen, d) Karıştırmalı bilyalı değirmen (atritör), e) Mil değirmeni, f) Haddeli değirmen

Mekanik aktivasyonda öğütme prosesine etki eden faktörler şunlardır:

- değirmen tipi
- öğütme ortamı tipi (bilya, çubuk vd.)
- öğütme malzemesi (paslanmaz çelik, tungsten karbür, alümina vd.)
- öğütme atmosferi (hava, inert gaz, redükleyici gaz)
- öğütme türü (kuru veya yağ)
- bilya/aktive olacak malzeme boyut oranı
- bilya/aktive olacak malzeme ağırlık oranı
- öğütme sıcaklığı
- değirmen hızı
- öğütme süresi

## 4.2. Mekanik Aktivasyonla Minerallerin Artan Çözünmesi

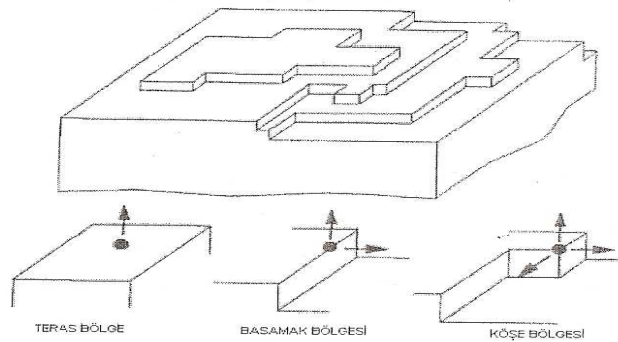
Minerallerin çözünmesine mekanik aktivasyonun etkisi birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir. Mekaniksel etkiyle çözünmenin artmasının başlıca sebepleri olarak şunlar ileri sürülmüştür:

- yapısal düzensizlik
- mineral partiküllerinin amorflaşması
- tercihli çözünmeye uygun kristal alanlarının ortaya çıkması
- uzayan öğütme esnasında minerallerin yüzey oksidasyonu, gösterilmiştir.

### 4.2.1. Minerallerin kristal yüzey yapıları ve çözünme bölgeleri

Atomik olarak bakıldığında kristal yüzeyleri pürüzsüz değildir. Çok fazla sayıda mikro topografik özellikler içerirler. Bu özelliklerden en önemli olanları Şekil 4.4’de şematik olarak gösterilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi mineralin yüzey yapısında atomik olarak düz bölgeler olarak kristalin teraslar, ayrıca basamak ve köşeler bulunmaktadır. Şekilde gösterilen oklar ise çözünme yönlerini göstermektedir. Özellikle basamakların yüksekliği tek atom boyutundan çok atom boyutuna kadar değişebilmektedir [25].

Mekanik aktivasyon sayesinde, Şekil 4.4’de gösterildiği gibi, mineral partiküllerinin kırılması ve parçalanması esnasına üretilen, değişik boyutta ve şekilde teraslar ve basamaklar oluşmaktadır. Bu durum mineralin çözünme kabiliyetini de arttırmaktadır [24].



Şekil 4.4. Mineral yüzeylerinin teras-basamak yapısının şematik gösterimi

Yüzey mikroyapısı, mekanik olarak aktive edilmiş partiküllerin çözünmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Diğer bir ifadeyle düz yüzeylere (teras bölgeleri) nazaran basamak uçlarında reaksiyon hızı daha fazladır. Bunun nedenlerinin partiküllerdeki depolanan enerji ile amorf-polimorf dönüşümler olduğu ifade edilmiştir [26].

## BÖLÜM 5. MATERYAL VE METOT

### 5.1. Numunelerin Temini ve Hazırlanması

Ateşte rafine edilmiş, flotasyon atığı olan bakır curuf numuneleri Samsun Karadeniz Bakır İşletmeleri A.Ş'den temin edilmiştir. Atık numuneleri halkalı değirmende öğütülmüştür (Şekil 5.1). Öğütülen bakır atık numuneleri elekten geçirilerek 200  $\mu\text{m}$  luk elekten elenmiştir. Daha sonra numunenin homojen hale getirilmesi çalışması gerçekleştirilerek, sonraki tüm çalışmalar bu numune kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.2).



Şekil 5.1. Halkalı değirmenin görüntüsü



(a)



(b)

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

### 5.1.1. Bakır numunesinin kimyasal bileşimi

Çalışmada kullanılan bakır numunesinin içindeki % Cu analizi, platin krozede yapılan eritiş sonrası çözündürme işlemiyle elde edilen çözeltinin analitik kimya prosedürüne uygun analizi sonrası % 0,35 olarak tespit edilmiştir.

### 5.2. Aktivasyon Çalışması

Mekanik aktivasyon için Fritch marka gezegensel bilyalı değirmen kullanılmıştır (Şekil 5.3a). Öğütme işleminin gerçekleştiği haznenin iç cidarı ve bilyalar aşınmaya dayanıklı ve sert tungsten karbürden (WC) olup (Şekil 5.3b), aktivasyon işleminde 10 mm çaplı bilyalar kullanılmıştır. Aktive olacak numune / bilya ağırlık oranı 1 / 30 olarak alınmıştır. 50 adet çelik bilya terazide tartılıp, buradan aktive edilmesi istenen numunenin ağırlığı belirlenmektedir.

Aktivasyon işleminde, değirmen devir hızları olarak 400, 500 ve 600 dev/dk alınmış ve aktivasyon süreleri her bir değirmen hızı için ayrı ayrı olmak üzere 30, 60, 90 dakika alınmıştır.



(a)



(b)

Şekil 5.3. a) Gezegensel tipi bilyalı değirmen, b) kovan görüntüsü

### 5.3. SEM-EDS Çalışmaları

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) incelemeleri ve EDS analizleri “Jeol JSM 6060 LV” marka cihazla yapılmıştır. Aşağıda bu cihazın şekli yer almaktadır (Şekil 5.4).



Şekil 5.4. Jeol JSM 6060 LV marka SEM cihazının fotoğrafı [24]

### 5.4. Bakır Ekstraksiyon Çalışmaları

#### 5.4.1. Kalsinasyon çalışmaları

Kalsinasyon işlemi  $\pm 10^{\circ}\text{C}$  hassasiyetle çalışan Nabertherm-LT 9/12 model bir elektrik fırınında Ni kroze içerisinde yapılmıştır. Direk liç çalışmaları yanında kalsinasyonun ve katkı ilavesinin etkisinin de araştırıldığı çalışmalarda % 20, 50 ve 80 oranlarında  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  içeren numuneler kullanılmış olup, karışımlar  $600^{\circ}\text{C}$ 'de 2 saat süreyle kalsine edilmiştir.

#### 5.4.2. Liç çalışmaları

Liç çalışmaları iki aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir. İlk çalışmalarda herhangi bir ön kalsinasyon ve katkı maddesi yapılmamış, sadece mekanik aktive edilmiş

numuneler direkt olarak liç edilmiştir. İkincil çalışmalarda ise aktive numunelere karışımın %20, %50 ve %80 si oranlarında  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  katkısı yapılarak  $600\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 2 saat süreyle ön kalsinasyon sonrası liç işlemleri uygulanmıştır.

Oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımıyla, 2 M lık amonyak ve sülfürik asit çözeltileri kullanılmıştır. Liç süresinin denendiği çalışmalarda 30, 60, 90 ve 120 dakikalık süreler araştırılmıştır. Liç işlemi için 360 L tipi paslanmaz çelikten yapılmış kapaklı özel liç kabında yapılmıştır. Ayrıca liç işlemi sırasında buharlaşma kayıplarını önlemek için geri soğutucu kullanılmıştır (Şekil 5.5). Liç işlemi  $100\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıkta ve sabit karıştırma hızında (300 dev/dk) gerçekleştirilmiştir. Deneyleerde kullanılan katı/sıvı oranı sabit olup, 1/30 olarak alınmıştır. Liç işlemleri sonrasında dinlendirilen karışım, filtre edilerek katı-sıvı ayırımına tabi tutulmuştur. Süzüntüye uygulanan  $\text{Cu}^{+2}$  tayinleri, içeriği volumetrik analizle tespit edilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 5.5. a) Isıtıcı karıştırıcı, b) liç kabı ve geri soğutucu ünitesi



### 5.4.3. Liç Çözeltilerinin bakır analizi

Liç çözeltisinin bakır analizinde, eritiş çözeltisinin bakır analizinde yapılan aşamalar uygulanmıştır. Değişik çözeltiler ( $H_2SO_4$ ,  $NH_3$ ) kullanılarak yapılan liç işleminden sonra hazırlanan 250 mL analiz çözeltileri kullanılarak analiz işlemi gerçekleştirilmiştir.

Analiz işleminde, daha önce hazırlanan 250 mL çözeltiden 50 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 1 gr potasyum iodyür katılmış ve karanlık odada 10 dakika dinlenmeye bırakılmıştır. 10 dakikalık dinlendirilme sonrasında seyreltilmiş asetik asit çözeltisi kullanılarak çözeltinin pH değeri 3-4 e indirilmiştir. Taze hazırlanmış patates nişastası karışımı pH'ı 3-4 olan çözeltiye katılarak çözeltinin renginin koyulaşması sağlanmıştır. Koyulaşma homojen bir şekilde tüm çözelti içerisinde sağlandıktan sonra, titrasyon işlemi (0.01 N sodyum tiosülfat) beyaz bir renk elde edilince kesilmiş ve sarf edilen  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  (sodyum tio sülfat) miktarı belirlenmiştir. Aşağıdaki formül yardımıyla sarfiyat miktarı kullanılarak % Cu verimi belirlenmiştir.

$$\text{Verim} = \left[ \frac{\text{Sarfiyat} \cdot 63,54 \cdot 0,01N \cdot 250}{50} / \text{NCu} \right] \cdot 100$$

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

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

$$63,54 = \text{Cu atom ağırlığı}$$

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

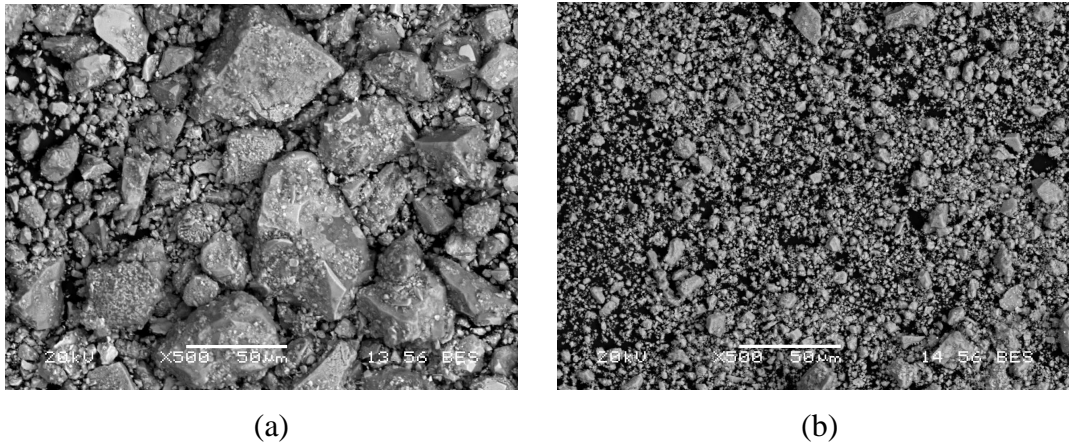
$$0,01N = \text{Sodyum tiosülfat Normalite}$$

## BÖLÜM 6. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

### 6.1. SEM/EDS Analiz Çalışmaları

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.

Orijinal (aktive edilmemiş) numune ve 600 devirde 60 dk aktive edilmiş harmanın SEM görüntüsü Şekil 6.1'de, EDS analizi ise Şekil 6.2'de verilmiştir.

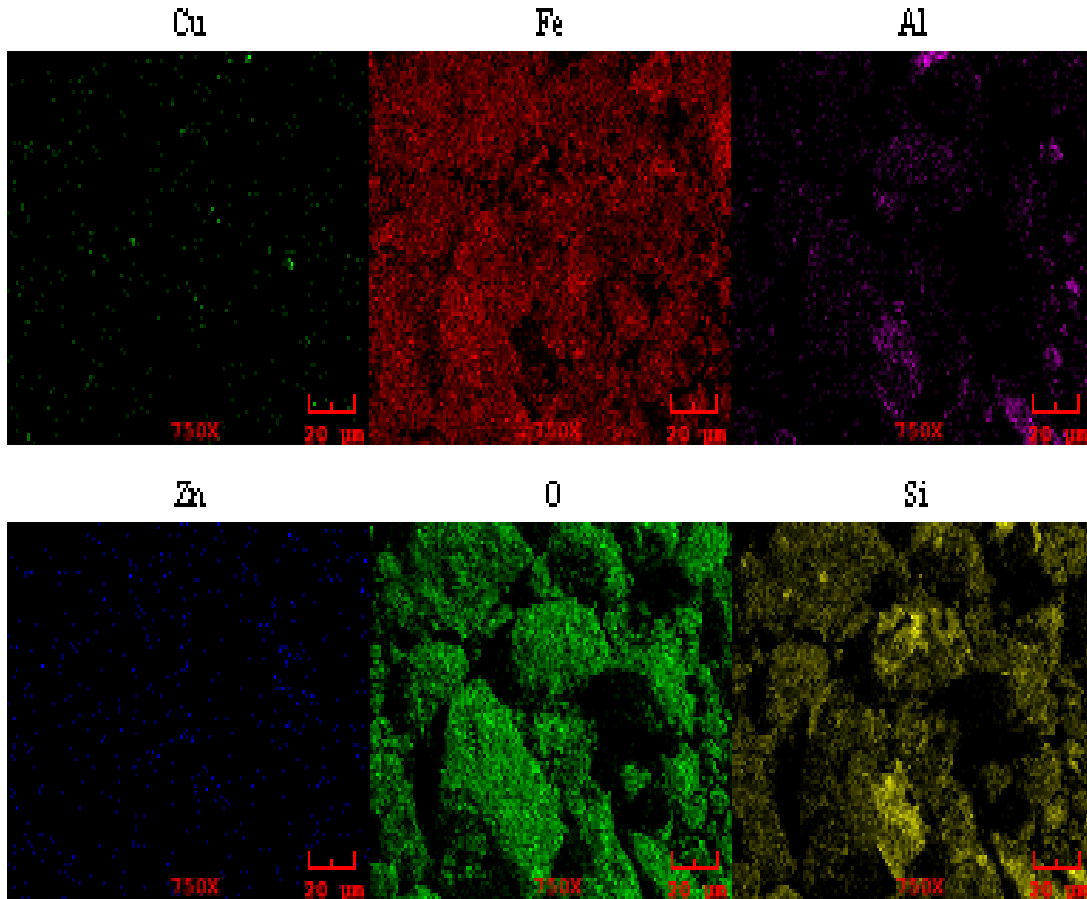


Şekil 6.1. Cu numunesinin SEM resimleri, a) Mekanik aktivasyon öncesi, b) 600 devirde 60 dk aktive edilmiş numunenin SEM görüntüsü

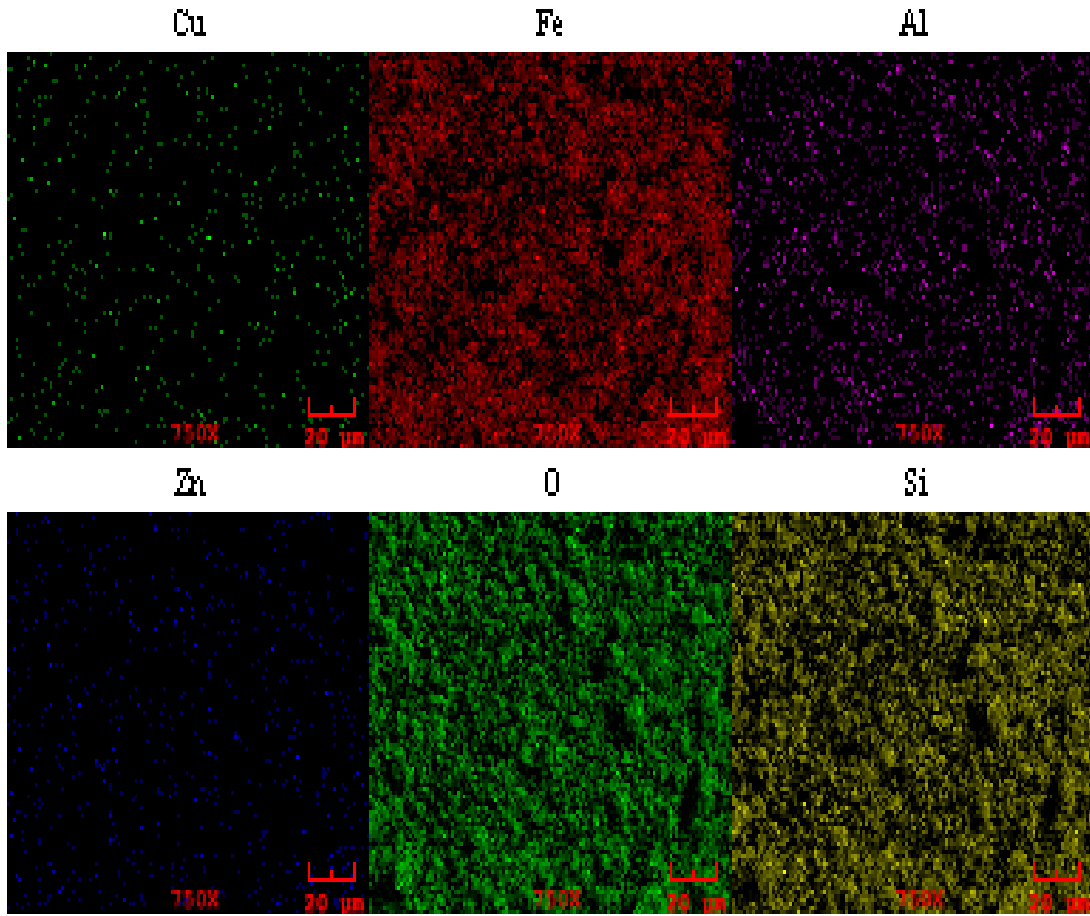
Yukarıdaki şekillerden görüldüğü gibi halkalı değirmende ön öğütme işleminin de katkısı ile orijinal Cu numunesinin (Şekil 6.1a) 50 µm altı bir tane dağılımının olduğu görülmektedir. Fakat genellikle tanelerin 20 µm civarında boyutlarında olduğu görülmektedir. Hâlbuki 600 devir/dakika dönme hızında 60 dakika

gezegenel değirmende aktivasyon sonucu elde edilen numunelerin SEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 6.1b), tanelerin oldukça ufalandığı ve tane boyut dağılımının hem daha homojen hale geldiği, hem de tamamının 10  $\mu\text{m}$  altına öğütüldüğü ve pülverize hale geldiği görülmektedir. Hatta tanelerin büyük kısmının çok küçük (yaklaşık 1-5  $\mu\text{m}$ ) hale geldiği anlaşılmaktadır.

Aynı numunelerin SEM analizi yardımıyla, mapping (haritalama) yönteminin kullanımı ile Cu, Fe, Al, Zn, O ve Si'un aktivasyon öncesi ve sonrası yapıdaki dağılımları da incelenmiş ve aşağıda Şekil 6.2 ve Şekil 6.3'de verilmiştir.



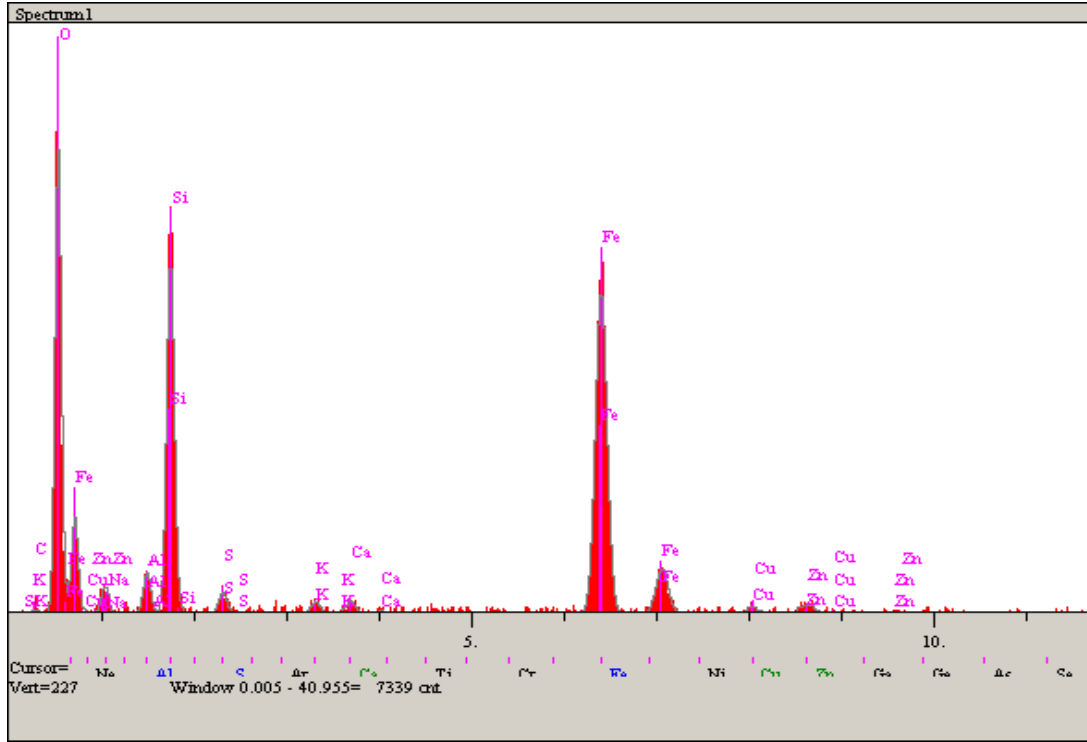
Şekil 6.2. Orjinal numunenin mapping görüntüsü



Şekil 6.3. Aktive numunenin mapping görüntüsü

Şekillerden görüldüğü gibi aktivasyon öncesi belirli bölgelerde yoğunluk arz eden Cu, Fe, Al, Zn, O ve Si'un aktivasyon sonrası daha homojen bir dağılım gösterdiği anlaşılmaktadır. Partiküllerin ufalması ile tanelerin serbestleştiği, böylece cevhere uygulanacak ister pirometalurjik isterse hidrometalurjik proses için daha uygun bir fiziksel hale geldiği ifade edilebilir.

Aktive edilmiş ve edilmemiş numunelere EDS analizi de gerçekleştirilmiş olup, elde edilen grafikler Şekil 6.4 ve Şekil 6.5'de verilmiştir.

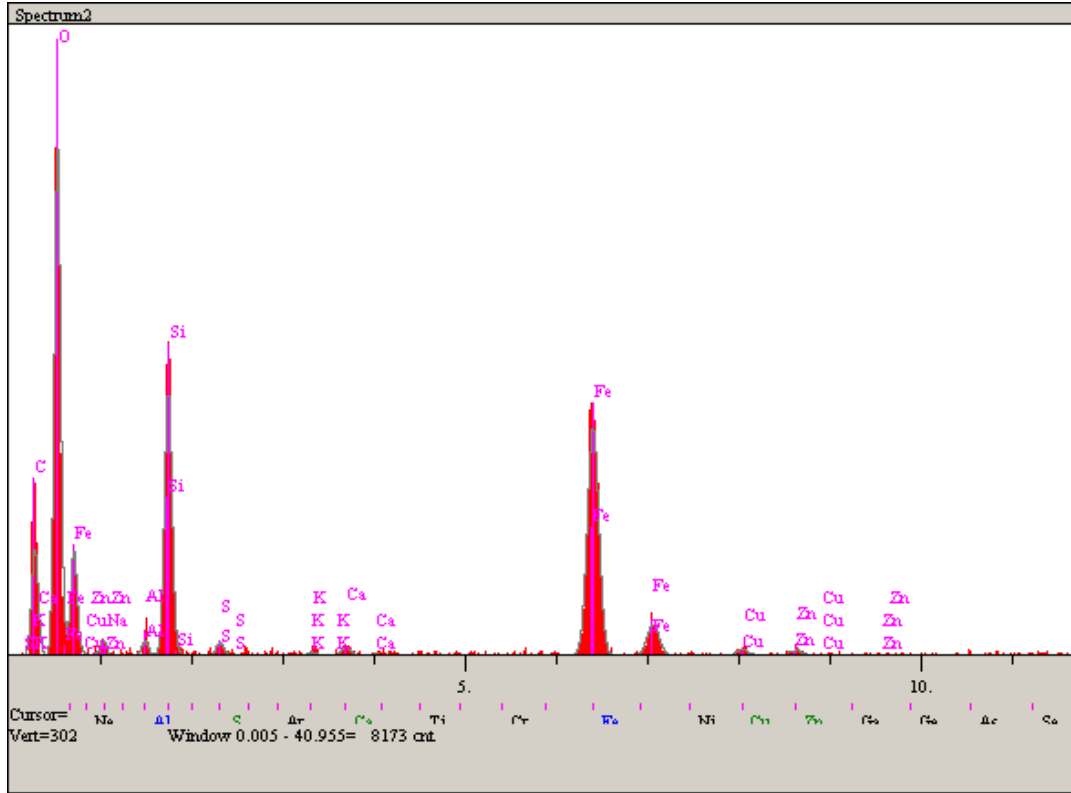


Şekil 6.4. Orijinal (aktive edilmemiş) bakır curuf harmanının analizi

Aşağıdaki tabloda orijinal Cu curufunun analiz sonuçları görülmektedir (Tablo 6.1).

Tablo 6.1. Orijinal Cu curufu analiz değerleri

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units
C	Ka	1.21	0.695	2.561	wt. %
O	Ka	153.77	7.843	46.091	wt. %
Na	Ka	5.25	1.449	1.047	wt. %
Al	Ka	15.32	2.475	1.505	wt. %
Si	Ka	141.49	7.523	11.540	wt. %
S	Ka	8.42	1.835	0.688	wt. %
K	Ka	5.11	1.429	0.401	wt. %
Ca	Ka	5.88	1.533	0.472	wt. %
Fe	Ka	193.16	8.790	32.447	wt. %
Cu	Ka	3.26	1.142	0.983	wt. %
Zn	Ka	6.22	1.577	2.266	wt. %
Total				100.000	wt. %



Şekil 6.5. Aktive edilmiş Cu curufu numunesinin analizi

Aşağıdaki tabloda aktive edilmiş Cu curufunun analiz sonuçları görülmektedir (Tablo 6.2).

Tablo 6.2. Aktive edilmiş Cu curufu analiz değerleri

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error2-sig	Conc	Units
C	Ka	47.13	4.341	29.001	wt. %
O	Ka	208.46	9.130	48.829	wt. %
Na	Ka	2.64	1.027	0.228	wt. %
Al	Ka	6.61	1.625	0.287	wt. %
Si	Ka	132.07	7.267	4.809	wt. %
S	Ka	6.59	1.624	0.243	wt. %
K	Ka	2.04	0.904	0.078	wt. %
Ca	Ka	5.65	1.503	0.225	wt. %
Fe	Ka	171.56	8.282	14.762	wt. %
Cu	Ka	4.81	1.387	0.733	wt. %
Zn	Ka	4.34	1.317	0.805	wt. %
Total				100.000	wt. %

Şekiller incelendiğinde elde edilen spektrumlardan, numunede Cu, Na, Al, Si, S, Fe, K, Ca, O, C ve Zn olduğu anlaşılmaktadır. Orijinal numunenin spektrumları, numunede en çok O, Si ve Fe olduğunu göstermektedir. En çok oksijenin görülmesi, numunenin curuf oluşu ve bileşenlerinin oksitli olmasından dolayıdır. Bu elementlerin çeşitli bileşikleri, yapılan x-ray analizinde de tespit edilmiş ve bu veriler x-ray analizi tarafından da doğrulanmıştır. Aynı benzer sonuç aktive edilmiş numunenin EDS analizinde de görülmektedir.

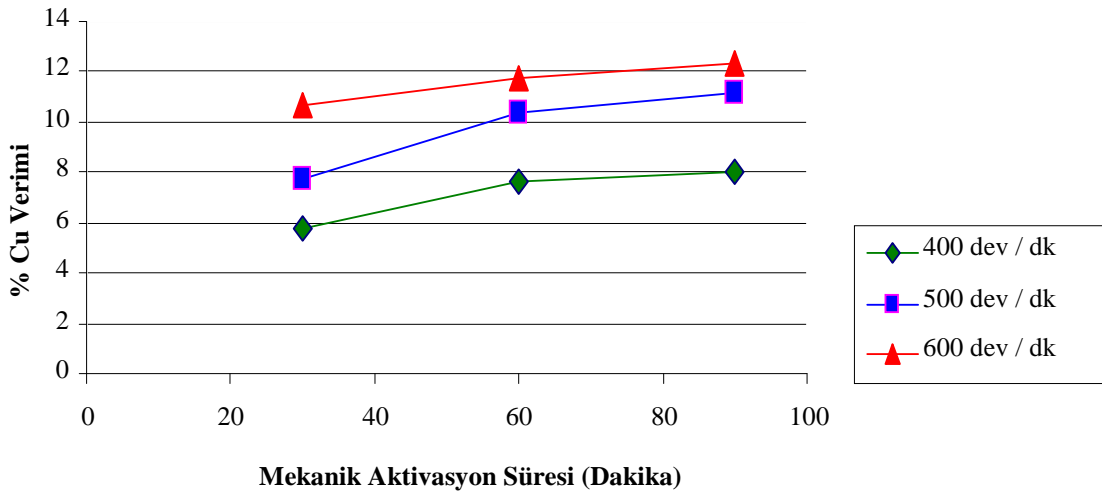
## 6.2. Bakır Ekstraksiyon Çalışmaları

### 6.2.1. Direk liç çalışmaları

Orijinal curuf numuneleri 400, 500 ve 600 devir/dakika hızlarda 30, 60 ve 90 dakika sürelerde gezegensel bilyalı değirmende aktive edildikten sonra 2M  $H_2SO_4$  çözeltisinde katı/sıvı oranının 1/30 olduğu şarlarda, 300 devir/dk karıştırma hızında 100 °C de 1 saat süreyle liç edilmesi sonucu elde edilen değerler aşağıda Tablo 6.3’de, bu değerlerden istifade edilerek çizilen grafik ise Şekil 6.6’de verilmiştir.

Tablo 6.3. 2M  $H_2SO_4$  ile 60 dakikalık liç işlemi sonucu elde edilen analiz değerleri

Aktivasyon Hızı	Aktivasyon üresi	Liç Süresi (dk)	% Cu Verimi
400	30	60	5,8
400	60	60	7,66
400	90	60	8,02
500	30	60	7,73
500	60	60	10,35
500	90	60	11,18
600	30	60	10,68
600	60	60	11,78
600	90	60	12,32



Şekil 6.6. Değişen aktivasyon hızı ve süresinin liç verimine etkisi

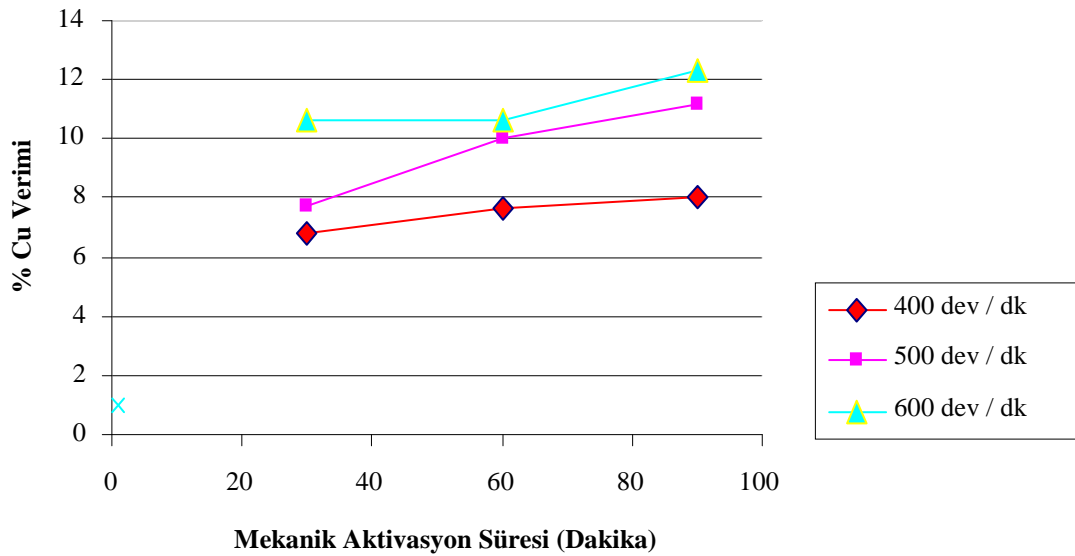
Gerek Tablo 6.3’de, gerekse şekildeki eğrilerden görüldüğü gibi liç verimleri oldukça düşük olarak elde edilmiştir. Artan aktivasyon hızlarında kısmen bir artış görülsede bu artış sınırlı kalmıştır. Benzer durum artan aktivasyon süresinde de aynı şekilde kısmi bir artış şeklinde gerçekleşmiştir. En yüksek verimlere en yüksek aktivasyon hızı olan 600 devir/dakikalık hızlarda ulaşılmıştır. Verimlerin herşeye rağmen sınırlı kalmasının nedeninin muhtemelen büyük kütle içinde düşük tenörde bulunan bakır ve bileşenlerinin yeterince etkin bir katı-sıvı etkileşimine giremediği, katı-sıvı temasının sınırlı kalması nedeni ile de yeterli verime ulaşılamadığı ifade edilebilir.

Yukarıda elde edilen veriler reaktif cinsinin değiştirilmesi gerektiği sonucunu verdiğinden, bundan sonraki liç çalışmaları tüm şartlar aynı olmak üzere amonyak çözeltisi ortamında denenmiştir. Elde edilen değerler aşağıda Tablo 6.4’de ve verilerden elde edilen grafik ise Şekil 6.7’de verilmiştir.



Tablo 6.4. 2M  $NH_3$  ile 60 dakikalık liç işlemi sonucu elde edilen analiz değerleri

Aktivasyon Hızı	Aktivasyon Süresi	Liç Süresi (dk)	% Cu Verimi
400	30	60	6,8
400	60	60	7,66
400	90	60	8,02
500	30	60	7,73
500	60	60	10,03
500	90	60	11,18
600	30	60	10,6
600	60	60	11,78
600	90	60	12,32

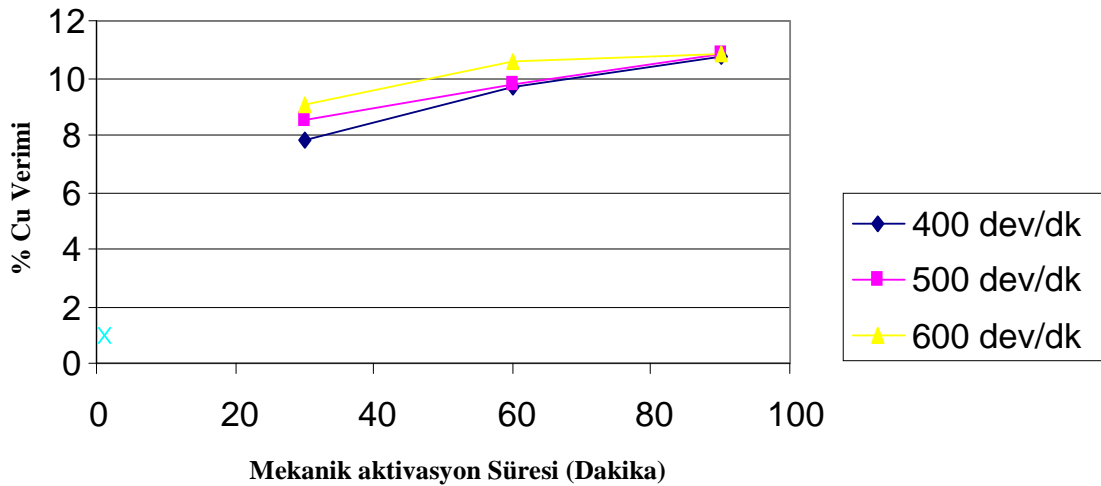
Şekil 6.7. Değişen aktivasyon hızı ve süresinin  $NH_3$  liçi verimine etkisi

Tablo 6.4 ve Şekil 6.7’de görüldüğü gibi alkali çözücü olan amonyak çözeltilisinde aynı şartlarda yapılan direk liç işlemiyle de elde edilen verimler asidik sülfat çözeltilisindeki benzer şekilde son derece sınırlı düzeyde kalmıştır. Verimlerin yaklaşık aynı ve çözünme davranışlarının aktivasyon hızı ve süresinde de benzer şekilde oluşması, yukarıda yaptığımız yorumun doğru olma ihtimalini artırmıştır.

Fakat yorumun daha netlik kazanması, direk liç çalışmasının aktivasyonlara rağmen yeterli olup olmadığının daha kesinlik kazanması amacıyla daha uzun sürede liç işleminin yapılması gerksinimi ortaya çıktığından, 120 dakikalık liç süresinde de çalışmalar tekrarlanmıştır. Elde edilen çaişma sonuçları aşağıda Tablo 6.5’de ve grafik Şekil 6.8’da verilmiştir.

Tablo 6.5. 2M  $NH_3$  ile 120 dakikalık liç işleminin sonucu elde edilen analiz değerleri

Aktivasyon Hızı	Aktivasyon süresi	Liç Süresi (Dk)	% Cu Verimi
400	30	120	7,83
400	60	120	9,67
400	90	120	10,74
500	30	120	8,57
500	60	120	9,8
500	90	120	10,83
600	30	120	9,03
600	60	120	10,57
600	90	120	10,8



Şekil 6.8. Cu’ın direk liç verimine 120 dakikalık liç süresinde mekanik aktivasyon hızı ve süresinin etkisi

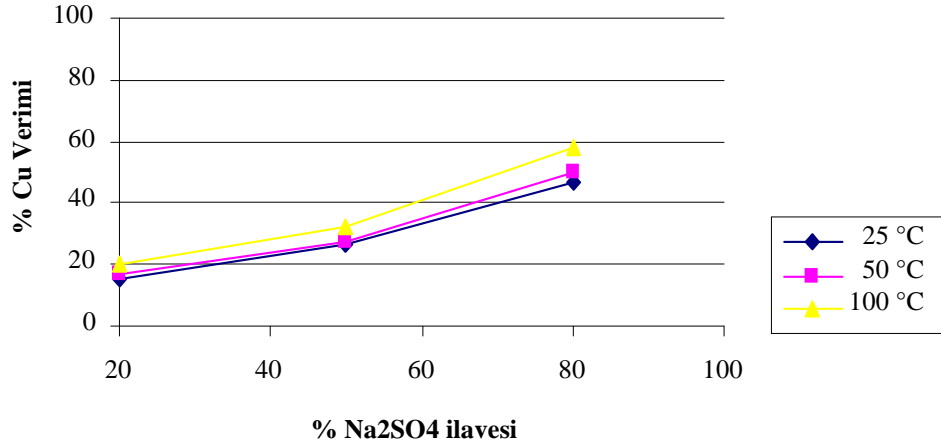
Tablo 6.5'den ve grafikten görüldüğü gibi 2 misli artan liç süresine rağmen verimlerde artış sağlanamamıştır. Sadece verimler birbirine daha çok yaklaşmıştır. Yani düşük aktivasyon hızlarındaki verimlerin sınırlı artışı gözlenmektedir. 90 dakikalık aktivasyon süresinde verimlerin 3 hızda da yaklaşık aynı elde edildiği gözlenmiştir. Fakat bu durumun nedenini ortaya koymak ve net olarak ifade etmek oldukça zordur. Sonuçlar yeterli serbestleşme ve katı fazda yeterli mikroyapısal hatalar ve deformasyonların olamaması ihtimalini de göstermektedir. Bunun nedeni ise yapıda metalik olarak var olabilecek Zn, Pb gibi metallerin dövülebilir olmasından dolayı amortisör görevi görmüş olmasından kaynaklanabileceği ifade edilebilir.

Sonuçlar direk liç yoluyla yeterli verimin elde edilemeyeceğini gösterdiğinden çözünürlüğe ve liç verimine katkı sağlaması açısından ön kalsinasyonun ve çözünürlüğe katkı sağlayacak katkı ilave edilmesinin gerekliliği araştırılmıştır. Bu amaçla numunelere katı fazda sülfatları oluşturmak amacıyla belirli oranlarda  $Na_2SO_4$  ilave edilerek 600 °C de 2 saat ön kalsinasyon işlemi uygulanmıştır. Elde edilen verimler aşağıda Tablo 6.6 ve Şekil 6.9'da ki grafikte verilmiştir.

### 6.2.2. Kalsinasyon sonrası liç çalışmaları

Tablo 6.6. Kalsinasyon sonrası 2M  $H_2SO_4$  ile 60 dakikalık liç işlemi sonucu elde edilen analiz değerleri

Liç Sıcaklığı	% $Na_2SO_4$	% Cu Verimi
25	20	15,3
25	50	25,8
25	80	40,5
50	20	16,7
50	50	27,2
50	80	49,1
100	20	19,8
100	50	32,4
100	80	57,7



Şekil 6.9. Ön kalsinasyon işleminin ve değişen liç sıcaklığının liç verimine etkisi

Elde edilen verilerden anlaşıldığı gibi kalsinasyon ve katkı maddesi etkisiyle verimlerde ciddi bir artış gözlenmiştir. Bu artışın artan  $Na_2SO_4$  oranı ve liç sıcaklığı ile fazlaştığı, ancak en ciddi etkisinin  $Na_2SO_4$  artışı ile meydana geldiği anlaşılmaktadır. Artan tuzun oranıyla katı fazda sülfatların teşekkül etmesi verimdeki artışı sağlamaktadır. Katı fazda oluşan sülfatların suda bile kolayca çözüldüğü bilinmektedir. Artan liç sıcaklığı da çözünürlüğü artıran diğer bir faktördür. Dolayısıyla katı fazdaki oluşmuş sülfatlar sülfat asidi çözeltisinde de kolaylıkla çözünmektedir. Verimlerin daha da artırılması ihtimali diğer birçok parametrenin de farklı bir çalışmada denenmesini gerektirmektedir.

## BÖLÜM 7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

### 7.1. Sonuçlar

- 1) Mekanik Aktivasyon ile tane boyutları 10 mikronun altına inmiştir.
- 2) Flotasyon artığı izabe curufun içinde bakırın yanında yüksek oranda Si ve Fe bileşenlerinin bulunduğu, ayrıca az miktarlarda da Ni, Zn, Pb vb. bileşenlerinin olduğu EDS analizinden anlaşılmıştır.
- 3) Asidik (sülfat asidi) ve bazik (amonyak çözeltisi) şartlarda direk liç işlemiyle yüksek verimlere ulaşamayacağı ortaya çıkmıştır.
- 4) Ön kalsinasyon ve  $Na_2SO_4$  ilavesi ile son derece yüksek verimlere ulaşılacağı görülmüştür.
- 5) En yüksek verime yaklaşık % 60'lık verimle, % 80  $Na_2SO_4$  ilaveli numunede ve 100 °C'de liç şartlarında ulaşılmıştır.

### 7.2. Öneriler

- 1) Kalsinasyon sıcaklığının düşük ve yüksek şartları da denenebilir.
- 2) Farklı katkı maddeleri (kostik soda, demir-3 sülfat, kostik soda) liçide yapılabilir.
- 3) Atık numunesine bir ön zenginleştirme (flotasyon) işlemi yapıp, sonra çalışmaların denenmesine devam edilebilir.

## KAYNAKLAR

- [1] İKİZ, D., “Kalkopirit Cevherinden Bakırın Hipoklorit Çözeltisi İle Çözünme Kinetiği”, Yüksek Lisans Tezi, Haziran, S.A.Ü, 2005.
- [2] GÜLFEN, M., “Kalkopirit Cevherindeki Bakırın Sülfürik Asit Çözeltisinde Çözünürlüğünün İncelenmesi”, Doktora Tezi, Şubat, 2002.
- [3] 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.
- [4] Türkiye Sınai Kalkınma Bankası A.Ş. “Ek Araştırmalar-Bakır”, Kimya Sektör Araştırması, TE-TA Ltd. Şti., İstanbul, 1997.
- [5] [www.maden.org.tr](http://www.maden.org.tr)
- [6] CANKUT, S., “Ekstraktif Metalurji Uygulaması; Bakır”, Dağ Matbaacılık Koll. Şti. İstanbul, 1973.
- [7] BAL, M., “Seyreltik Sulu Çözeltiler Destekli Sıvı Membran Prosesi İle Bakırın Ekstraksiyonu”, Yüksek Lisans Tezi, S.A.Ü, Mayıs, 2006.
- [8] 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, 1988.
- [9] Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Metal Madenler Alt Komisyonu Bakır-Pirit Çalışma Grubu Raporu., DPT 2627-ÖİK:638., Ankara, 2001.
- [10] Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, DPT:2622-ÖİK:633, Ankara, 2001.
- [11] SEVİNDİK, M., Bakırın Seyriltik Sulu Çözeltilerden Sıvı Membran Prosesi İle Ekstraksiyonu, Yüksek Lisans Tezi, S.A.Ü, 1996.

- [92] BİÇER, M., ‘‘Bakır Nanopartiküllerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu’’, Yüksek Lisans Tezi, Temmuz, 2008.
- [13] KARABAŞ, S., ‘‘Bakır Curuflarının Değerlendirilmesi’’, Bitirme Ödevi, Haziran, 2002.
- [14] KİRAZ, M., ‘‘İkincil Metalurjik Hammaddelerin Sülfürik Asit Liçi’’, Bitirme Ödevi, Haziran, 1998.
- [15] HAYTI, M., ‘‘Bakır Rafinasyonu Sırasında Oluşan Ara Ürünlerin Değerlendirilmesi’’, Bitirme Ödevi, İ.T.Ü. Kimya Metalurji Fakültesi, İstanbul, Eylül, 1994.
- [16] ÇEPNİ, E., GELEN, Ö., ‘‘Bakır Curuflarında Piro-Hidrometalurjik Yöntemle Bakır Kazanımı’’, Bitirme Ödevi, S.A.Ü. Mühendislik Fakültesi, Temmuz 1999.
- [17] VEHBİOĞLU, Ü., ‘‘Bakır Rafinasyon Curuflarından Piro-Hidrometalurjik Metolla Cu Kazanımı’’, Bitirme Ödevi, S.A.Ü. Mühendislik Fakültesi, Mayıs, 2004.
- [18] GENÇAY, A., ‘‘Pirinç Curuflarından Bakırın Kazanılması’’, Yüksek Lisans Tezi, S.A.Ü, Haziran, 2001.
- [19] GEVECİ, A., SAMİL, S., ‘‘Bakır Ateşle Rafinasyon Curuflarının Metalurjik Değerlendirilmesi’’, Metalurji Dergisi, 74, 1991.
- [20] GÜLTEKİN, G., ‘‘Bakır Anot Çamurlarının Değerlendirilmesi’’, Bitirme Ödevi, S.A.Ü, 1999.
- [21] CAN, Ö., ‘‘Metalurjik Atıkların Değerlendirilmesi’’, Bitirme Ödevi, S.A.Ü, 1999.
- [22] ÖZÖNDER, Ö., SEVİNÇ, N., AYDOĞDU, A., ‘‘KBİ Konverter Curuflarının Pirometalurjik Yöntemlerle Değerlendirilmesi’’, 8. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi Bildiriler Kitabı, 1.Cilt, 1995.
- [23] TAŞKIN, E., ‘‘Boksitten Alümina Ekstraksiyonuna Mekanik Aktivasyonun Etkisi’’, Yüksek Lisans Tezi, S.A.Ü, Eylül, 2005.
- [24] BALAZ, P., ‘‘Mechanical Activation in Hydrometallurgy’’, Int. J. of Min. Proces., 72, 341-354, 2003.

- [25] ALTUNDOĞAN, H.S., ÖZER, A. and TÜMEN, F., “Bakır Curuflarının Asidik Ortamlardaki Ağır Metal Çözünürlükleri”, VII. Kimya Ve Kimya Mühendisliği Kongresi, Marmara Üniversitesi Yayınları No: 518, IV. Cilt, s 195-200, İstanbul, Eylül, 1992.
- [26] HABASHI, F., “Chalcopyrite; Its Chemistry and Metallurgy”, Mc Graw-Hill Inc., Newyork, 1973.



## ÖZGEÇMİŞ

Murat ÇAKIR 1978' de İzmit' te doğdu. İlk ve orta öğrenimini aynı şehirde tamamladı. Körfez Teknik Lisesi Makine Bölümü' nden mezun oldu. 2001 yılında ZKÜ Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümünden mezun oldu. 2007 yılında Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü' nde yüksek lisans eğitimine başladı. Halen aynı bölümde yüksek lisans eğitimine devam etmektedir.

.