

**KARAMANOĞLU MEHMETBEY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BAKIR KONVERTER CÜRUFLARINDAN METAL GERİ KAZANIMINDA
AMONYUM ASETAT KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS

Ozan PANCAR

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Şubat, 2021

**KARAMANOĞLU MEHMETBEY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BAKIR KONVERTER CÜRUFLARINDAN METAL GERİ KAZANIMINDA
AMONYUM ASETAT KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ozan PANCAR

180815108

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danıőmanı: Doç. Dr. Aydın RÜŞEN

Şubat, 2021

TEZ ONAYI

Ozan PANCAR tarafından hazırlanan “**Bakır Konverter Cüruflarından Metal Geri Kazanımında Amonyum Asetat Kullanımının Araştırılması**” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman:

Doç. Dr. Aydın RÜŞEN

Jüri Üyeleri

İmza

Prof. Dr. Savaş SÖNMEZOĞLU

Doç. Dr. Volkan KALEM

Doç. Dr. Aydın RÜŞEN

Tez Savunma Tarihi: 03/02/2021

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Enstitü Müdürü

Doç. Dr. Ahmet KAYABAŞI



BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

Ozan PANCAR



Biricik aileme,

ÖNSÖZ

Yüksek lisansa başladığım günden itibaren bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen her konuda yol gösteren, başarılarıyla tüm öğrencilerine örnek olan saygıdeğer danışmanım Doç. Dr. Aydın RÜŞEN'e, çalışmalarım da akademik anlamda bilgi ve tecrübeleriyle yardımcı olan Arş. Gör. Mehmet Ali TOPÇU'ya, Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü hocalarıma teşekkür ederim.

En büyük destekçim sevgili Annem, Babam ve biricik kardeşime sevgilerimle teşekkürü borç bilirim.

Şubat, 2021

Ozan PANCAR



İÇİNDEKİLER

Sayfa

| | |
|---|-------------|
| ÖNSÖZ | vii |
| KISALTMALAR | xi |
| SEMBOLLER | xiii |
| ÇİZELGE LİSTESİ | xv |
| ŞEKİL LİSTESİ | xvii |
| ÖZET | xix |
| ABSTRACT | xxi |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 1.1 Tezin Amacı | 2 |
| 2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI | 3 |
| 2.1 Bakır Cevheri | 3 |
| 2.2 Bakır Üretimi..... | 4 |
| 2.2.1 Pirometalurjik yöntem..... | 4 |
| 2.2.2 Hidrometalurji yöntem..... | 8 |
| 2.3 İkincil Bakır Kaynakları..... | 9 |
| 2.3.1 Konverter cürufunun oluşumu | 10 |
| 2.4 Literatür Araştırması | 12 |
| 3. MATERYAL VE METOT | 19 |
| 3.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Materyaller | 19 |
| 3.1.1 Konverter cürufu | 19 |
| 3.1.2 Amonyum asetat | 19 |
| 3.1.3 Hidrojen Peroksit | 20 |
| 3.2 Uygulanan Deney Prosedürü..... | 20 |
| 4. BULGULAR ve TARTIŞMA | 25 |
| 4.1 Konverter Cürufu Karakterizasyon Sonuçları | 25 |
| 4.2 Hidrometalurjik Çalışma Sonuçları..... | 31 |
| 4.2.1 Konsantrasyonun etkisi | 31 |
| 4.2.2 H ₂ O ₂ ilavesinin etkisi | 33 |
| 4.2.3 Sıcaklığın etkisi..... | 40 |
| 4.2.4 Sürenin etkisi..... | 42 |
| 4.2.5 Katı/sıvı oranının etkisi | 43 |
| 4.2.6 Kademeli liç etkisi | 46 |
| 4.2.7 Çözünme reaksiyonları | 54 |
| 5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER | 55 |
| 6. KAYNAKLAR | 59 |



KISALTMALAR

| | |
|----------------|---|
| AA | : Amonyum asetat |
| Dk | : Dakika |
| mV | : Mili Volt |
| EDS | : Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi |
| ICP-OES | : İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektroskopisi |
| M.Ö. | : Milattan Önce |
| ODTÜ | : Orta Doğu Teknik Üniversitesi |
| SEM | : Taramalı Elektron Mikroskobu |
| XRD | : X Işını Kristalografisi |
| XRF | : X ışını Floresans Spektroskopisi |



SEMBOLLER

Eh : Redoks Potansiyeli

ΔG° : Gibbs Serbest Enerjisi

θ : Bragg kırınım yasasına ait X ışınının kırınım açısı

Au : Altın

Ca : Kalsiyum

Cu : Bakır

Fe : Demir

Mg : Magnezyum

O : Oksijen

Pb : Kurşun

S : Kükürt

Si : Silisyum

Zn : Çinko



ÇİZELGE LİSTESİ

| | <u>Sayfa</u> |
|--|--------------|
| Çizelge 2.1 : Cevherlerdeki bakır içeriği..... | 3 |
| Çizelge 4.1 : Konverter cürufu tane boyutu dağılımı..... | 26 |
| Çizelge:4.2 : Kullanılan konverter cürufunun XRF analizi..... | 27 |
| Çizelge 4.3 : EDS analizi ile konverter cürufunda element dağılımı..... | 29 |
| Çizelge 4.4 : Amonyum asetat konsantrasyonunun bakır geri kazanımına etkisi...32 | 32 |
| Çizelge 4.5 : H ₂ O ₂ ilavesinin bakır geri kazanımına etkisi..... | 34 |
| Çizelge 4.6 : H ₂ O ₂ direkt ilavesinin bakır geri kazanımına etkisi..... | 37 |
| Çizelge 4.7 : H ₂ O ₂ kademeli ilavesinin bakır geri kazanımına etkisi..... | 39 |
| Çizelge 4.8 : Sıcaklığın bakır geri kazanımına etkisi..... | 41 |
| Çizelge 4.9 : Sürenin bakır geri kazanımına etkisi..... | 42 |
| Çizelge 4.10 : Katı/sıvı oranlarının bakır geri kazanımına etkisi..... | 44 |
| Çizelge 4.11 : 1/50 Katı/sıvı oranında farklı H ₂ O ₂ ilavesinin bakır geri kazanımına etkisi..... | 45 |
| Çizelge 4.12 : Kademeli liç işleminin bakır geri kazanımına etkisi..... | 47 |
| Çizelge 4.13 : Konverter cürufu ve kademeli liç sonrası ikincil katının XRF analizlerinin karşılaştırılması..... | 48 |
| Çizelge 4.14 : Kademeli liç için EDS analizi ile element dağılımı..... | 49 |
| Çizelge 4.15 : Konveter cürufundan bakır geri kazanımı üzerine yapılan çalışmalar ile karşılaştırma..... | 57 |
| Çizelge 4.16 : Amonyum asetat çözeltisi ile asidik çözeltilerin karşılaştırılması..... | 57 |



ŞEKİL LİSTESİ

| | <u>Sayfa</u> |
|---|--------------|
| Şekil 2.1 : Türkiye'deki bakır yatakları haritası | 4 |
| Şekil 2.2 : Pirometalurjik yöntem ile bakır üretim akışı..... | 5 |
| Şekil 2.3 : Hidrometalurjik yöntem ile bakır üretim akışı..... | 8 |
| Şekil 2.4 : Eti Bakır İşletmelerinde cevherden bakır üretimi akış şeması... .. | 10 |
| Şekil 3.1 : Deney düzeneği | 21 |
| Şekil 4.1 : Konverter cürufunun tane boyutu analizi..... | 26 |
| Şekil 4.2 : Konverter cürufunun XRD analizi | 28 |
| Şekil 4.3 : Seçili alan için konverter cürufu SEM analizi..... | 28 |
| Şekil 4.4 : Seçili alan için konverter cürufu renkli element dağılımı.. .. | 29 |
| Şekil 4.5 : Seçili alanda konverter cürufunun içerdiği Cu-S yapısı..... | 30 |
| Şekil 4.6 : Seçili alanda konverter cürufunun içerdiği Zn-S, Cu-S ve Fe-Si-O yapısı | 30 |
| Şekil 4.7 : Seçili alanda konverter cürufunun içerdiği Ca-Al-Fe-Si-O yapısı..... | 31 |
| Şekil 4.8 : Amonyum asetat konsantrasyonunun bakır geri kazanımına etkisi..... | 32 |
| Şekil 4.9 : İlave edilen H ₂ O ₂ miktarının bakır geri kazanımına etkisi. | 35 |
| Şekil 4.10 : H ₂ O ₂ direkt ilavesinin bakır geri kazanımına etkisi | 38 |
| Şekil 4.11 : H ₂ O ₂ kademeli ilavesinin bakır geri kazanımına etkisi..... | 39 |
| Şekil 4.12 : H ₂ O ₂ ilave yönteminin bakır geri kazanımına etkisi | 40 |
| Şekil 4.13 : Sıcaklığın bakır geri kazanımına etkisi | 41 |
| Şekil 4.14 : Sürenin bakır geri kazanımına etkisi..... | 43 |
| Şekil 4.15 : Katı/sıvı oranının bakır geri kazanımına etkisi... .. | 44 |
| Şekil 4.16 : 1/50 katı/sıvı oranında farklı H ₂ O ₂ ilavesinin bakır geri kazanımına etkisi | 45 |
| Şekil 4.17 : Kademeli liç işleminin bakır geri kazanımına etkisi | 47 |
| Şekil 4.18 : Kademeli liç için seçili alanda konverter cürufunun SEM analizi..... | 49 |
| Şekil 4.19 : Kademeli liç katısı ile konverter cürufunun XRD analizi..... | 50 |
| Şekil 4.20 : Kademeli liçte zamana bağlı pH değişimi..... | 51 |
| Şekil 4.21 : Kademeli liçte zamana bağlı sıcaklık değişimi..... | 52 |
| Şekil 4.22 : Kademeli liçte zamana bağlı çözelti potansiyeli değişimi | 53 |



ÖZET

Yüksek Lisans

BAKIR KONVERTER CÜRUFULARINDAN METAL GERİ KAZANIMINDA AMONYUM ASETAT KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI

Ozan Pancar

Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Aydın RÜŞEN

Şubat, 2021, 86 sayfa

Bu çalışmamızda, bakır geri kazanımında sıklıkla kullanılan asidik ve çevreye zararlı çözücülere alternatif olarak çevreye ve doğaya duyarlı, düşük sıcaklıklarda çalışabilecek bir çözücü olan amonyum asetatın konverter cürufundan bakır geri kazanımı için kullanılması araştırılmıştır. Öncelikle konverter cürufunun fiziksel, kimyasal ve mineralojik analizleri yapılmış olup fayalit (Fe_2SiO_4) ve manyetit (Fe_3O_4) fazlarının ana yapısını oluşturduğu belirlenmiştir. Ayrıca, cürufun içerisinde bakırın oksitli, sülfürlü ve metalik formda bulunduğu tespit edilmiştir. Deneysel çalışmalarda, konverter cürufundan bakır geri kazanımı üzerine; çözücü konsantrasyonu, liç süresi, liç sıcaklığı, oksidant ilavesi, oksidant ilave yöntemi ve kademeli liç parametreleri incelenmiştir. Elde edilen verilere göre 2 saat liç süresi, 1/20 katı/sıvı oranı (g/mL), 25 °C liç sıcaklığı, 600 devir/dakika karıştırma hızı, %30 oksidant ilavesi ve 5 molar amonyum asetat çözeltisi ile 3 kademeli liç sonunda %83,93 bakır geri kazanımına ulaşılmıştır. Bu çalışma, bakır üretiminde ortaya çıkabilecek benzer yapıdaki diğer atıkların veya cevherlerin daha çevreci ve ekonomik bir şekilde geri kazanımının sağlanması için bir umut olacaktır.

Anahtar Kelimeler: Bakır, geri kazanım, amonyum asetat, hidrometalurji, liç.



ABSTRACT

MsThesis

INVESTIGATION OF AMMONIUM ACETATE USAGE FOR METAL RECOVERY FROM COPPER CONVERTER SLAG

Ozan Pancar

**Karamanoğlu Mehmetbey University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Metallurgical and Materials Engineering**

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Aydın RÜŞEN

February, 2021, 86 pages

In this study, the use of ammonium acetate, an environmentally friendly solvent, for extraction of copper from converter slag was investigated as an alternative to environmentally harmful solvents used in copper recovery. First of all, physical, chemical and mineralogical characterization of the converter slag were carried out, and it was determined that the slag was formed mainly by fayalite (Fe_2SiO_4) and magnetite (Fe_3O_4) phases as well as containing copper in oxidized, sulfuric and metallic form. In the experimental studies on copper recovery from converter slag; solvent concentration, leaching time, leaching temperature, oxidant addition, oxidant addition method and gradual leach parameters were examined. According to the experimental results, under the optimum conditions (2 hour leaching time, 1/20 solid/liquid ratio g/mL, 25 °C leaching temperature, 600 rpm rotating rate, 30% hydrogen peroxide addition as an oxidant and 5 molar ammonium acetate solution) 83.93% copper recovery was achieved at the end of 3-stage leaching. The results obtained from this study will be a hope for the recovery of other wastes/ores of similar structure that may arise in copper production in a more environmentally friendly and economical way.

Keywords: Copper, recovery, ammonium acetate, hydrometallurgy, leach.



1. GİRİŞ

Bakır tarihte kullanım alanı en geniş metallere birisi olup, insanlığın gelişiminde önemli bir rol oynamıştır. Dünya’da işlenmiş bakırın ilk bulguları M.Ö. 7000-8000 civarlarında Çatalhöyük’te görülmüştür. Çekiç ile şekil verilip süs eşyası gibi günlük kullanım haline getirilen bakır, M.Ö. 6500 yıllarında Mısır’da bulunan malahit cevherinin ergitmesi ile elde edilen eşyalar ise bakırın ilk ergitilmesi olarak kabul edilmektedir (Ehsani ve Yazıcı, 2016). Günümüzde ise süs eşyalarının yanında ısıyı ve elektriği iyi iletmesi ve korozyon direnci sebebi ile özellikle elektrik-elektronikte kullanımı oldukça yaygındır (Schlesinger ve diğerleri, 2011). Artan bakır ihtiyacının sonucu endüstrinin cevherden bakır sağlanmasının yanında ikincil kaynaklardan (cüruflar ve hurda metallere) bakır kazanımı da önem kazanmıştır. İkincil kaynaklardan olan cüruflarda kurtarılmayı bekleyen Cu, Zn, Co, Ni, Fe gibi değerli elementler çeşitli bileşikler halinde bulunabilmektedir. Endüstrinin ihtiyaçları doğrultusunda 2019 yılında bakır üretimi 24 milyon tona ulaşırken bu üretimin yaklaşık 4,1 milyon tonu ikincil bakır kaynaklarından geri kazanım ile meydana gelmiştir. Bakır endüstrisinde, cüruf (ergitme, konverter ve anot fırını cürufları), flotasyon atığı, anot çamuru gibi üretim aşamasında oluşan artıklar veya çeşitli sektörlerde (elektrik, otomotiv, yapı vb.) kullanım ömrünü tamamlamış bakır tel, hurda gibi atıklar ikincil kaynak olarak görülmektedir. Bu tür ikincil kaynaklardan bakır geri kazanım konusunda en büyük üretici Çin’dir (ICSG, 2019).

Bu ikincil kaynaklardan elde edilen bakır ve benzeri değerli metallere geri kazanımı ile sağlanan ekonomik faydanın yanında bu atıkların etrafa yığınlar haline bırakılması ve çeşitli reaktiflerle etkileşime geçerek çevre kirliliği oluşturma potansiyelleri de önemli bir problem olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu durum göz önüne alındığında ikincil kaynaklardan metal geri kazanımının çevresel açıdan da büyük önem arz ettiği anlaşılmaktadır (Uysal ve Bahar, 2018). Cüruflar başta olmak üzere bu atıklardan değerli metallere geri kazanımı sırasında halihazırda kullanılmakta olan reaktifler (sülfürik asit vb.) çevreye zararlı olabilecek etkilere sahiptirler. Bu sebeple, çevrenin korunması adına ikincil atıklardan metal kazanımı

üzerine yapılan çalışmalarda çevreye zararlı olmayan reaktiflerin kullanılması giderek daha fazla önem kazanmaktadır.

1.1 Tezin Amacı

Giriş kısmında bahsedildiği üzere cürufların çevresel tehlike yaratmasının yanında bu cüruflardan metal kazanımı için kullanılan reaktifler de çevre açısından tehlike oluşturabilmektedir. Yine de ekonomik açıdan yüksek katma değere sahip olan bakır cüruflarından metal kazanımı da önemini korumaktadır. Dolayısıyla geri kazanım işlemlerinde daha ekonomik ve çevreye zararı en aza indirecek liç reaktifi kullanmak hem ekonomik hemde çevre/insan sağlığı açısından yararlı olacaktır. Bu sebeple, bu tez çalışmasındaki temel amaç; bakır üretimi sırasında meydana gelen konverter cüruflarının yapısının tespiti sonrasında çevre/insan sağlığı açısından uygun bir çözücü olabilecek amonyum asetatın kullanımı ile konverter cürufundaki değerli metallerin geri kazanımıdır.

Hidrometalurjik zenginleştirme proseslerinden biri olan liç işleminin kullanılacağı bu araştırmada, reaksiyon süresi, reaksiyon sıcaklığı, katı/sıvı oranı ve liç kimyasalı olarak kullanılan amonyum asetatın konsantrasyonu gibi farklı parametrelerin konverter cürufundan bakır metali ekstraksiyonu üzerine etkisi incelenecektir.

Bu açıdan araştırmamız ikincil bakır kaynaklarından konverter cürufunun, çevreye zararlı reaktifler ile sağlanan bakır kazanımını yerine çevre dostu ve ekonomik açıdan yararlı bir reaktif olarak amonyum asetatın uygulanabilirliğini ve bakır geri kazanımındaki etkisini ortaya koymaktadır.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

Bu bölümde araştırmanın kuramsal temelleri ve kaynak araştırması için bakır cevheri ve bakır üretim prosesleri hakkında genel bilgi sunulmuş olup konu ile ilgili literatür araştırması verilmiştir.

2.1 Bakır Cevheri

Kimyasal sembolü Latince "Cuprum" anlamından gelen bakırın (Cu) atomik sayısı 29, atom ağırlığı 63.546 g/mol ve rengi kırmızımsı-turuncudur. Bir geçiş metali olarak periyodik cetvelin 11. grubunda altın ve gümüş ile birlikte yer alan bakır, Dünya'nın kabuğunda sülfidler, karbonatlar, klorürler, silikatlar, oksitler veya sülfatlar gibi farklı şekillerde geniş çapta dağılmıştır (Schlesinger ve diğerleri, 2011). En önemli mineralleri sülfid türü olan kalkopirit (CuFeS_2) ve bornit'tir (Cu_5FeS_4). Tüm temel ticari bakır mineralleri Çizelge 2.1'de listelenmiştir.

Çizelge 2.1 : Cevherlerdeki bakır içeriği, (Harman, 2010'dan uyarlanmıştır).

| Mineral | Kimyasal Formül | Bakır İçeriği |
|------------|---|---------------|
| Kuprit | CuO | 88,8 |
| Kalkozit | Cu_2S | 79,9 |
| Tenorit | CuO | 79,9 |
| Kovellin | CuS | 66,5 |
| Bornit | Cu_5FeS_4 | 63,3 |
| Atakamit | $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ | 59,5 |
| Malahit | $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ | 57,5 |
| Azurit | $2\text{CuCO}_3 \cdot (\text{OH})_2$ | 55,3 |
| Krisokol | $\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 36,2 |
| Kalkopirit | CuFeS_2 | 34,6 |
| Kalkanit | $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 25,5 |

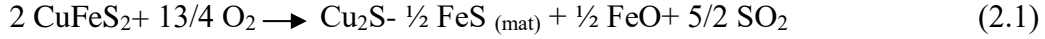
Çizelge 2.1'den görüleceği üzere bakır cevherleri çok çeşitlilik göstermekle birlikte ülkemizde en çok çıkan türü kalkopirittir (CuFeS_2). Bununla birlikte oksitli, sülfürlü gibi bazı bakır cevherleri de mevcuttur (T.C. Strateji ve Bütçe Başkanlığı, 2019). Şekil 2.1'de Türkiye'deki bakır yatakları haritası verilmektedir.



Şekil 2. 2 : Pirometalurjik yöntem ile bakır üretim akışı, (Schlesinger ve diğerleri, 2011)'den uyarlanmıştır.

Sülfürlü cevherlerin pirometalurjik olarak işleme başlamadan önce ilk safha, temas yüzeyini artırmak ve daha verimli bir flotasyon işlemi gerçekleştirebilmek için kırma-öğütme aşamasından geçirilmektedir. Çok az bakır (%0,5-2 Cu) içeren bakır cevherlerinin doğrudan ergitilmesi ekonomik olmadığından, bu yöntemde bakır oranının arttırılacağı bir konsantrasyon aşaması gerektirir. Öğütme işlemi ardından asıl gang maddeleri uzaklaştıracak olan flotasyon işlemi yapılır. Uzaklaştırılmak istenen maddelere göre flotasyon işlemi çeşitlendirilir. Flotasyon sırasında oluşan köpüklere yapışan bakır içerikli taneler, yüzeye toplanır ve yüzeyden alınarak hem uzaklaştırılmış hemde maddenin saflığı artırılmış olur. Bu işlem ile cevherdeki bakır oranı %20-%30 arasına kadar çıkarılabilmektedir (Rüşen, 2013).

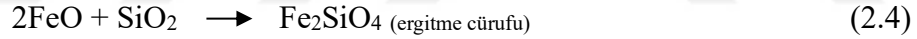
Bu aşamadan sonra konsantre şarjı bakır matı ve cüruf oluşturmak için ergitme prosesine alınmaktadır. Ergitme kademesi ile bakırca daha zengin (%45 üzerinde) olan mat elde edilir. Bu kademede oksitli bileşiklerin ayrılması için fırına oksijen verilerek 1250 °C civarına çıkmak sureti ile Denklem 2.1'de verilen reaksiyon elde edilir. Bu sayede bakır oranı %45-%65 civarlarına ulaşır (Schlesinger ve diğerleri, 2011).



Burada çıkan SO_2 atmosfere zararlı bir gaz olduğundan sülfürik asite çevrilerek çevresel ve ekonomik bir kazanç haline getirilir (Denklem 2.2-2.3).

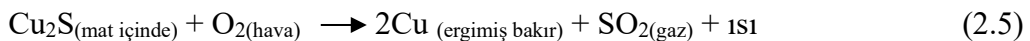


Konsantre içine cüruf yapıcı olarak SiO_2 eklenip sistemde bulunan FeO ile birleşerek fayalit (Fe_2SiO_4) tipi daha akıcı ve ayrılabilir bir cüruf elde edilir (Denklem 2.4). Ergitme aşamasında cürufta %0,7-2,3 Cu arasında değişen bakır kayıpları oluşabilmektedir. Bakır mat ergitme işleminde temel amaç, minimum Cu içeriğine sahip bir cüruf oluşturmaktır.

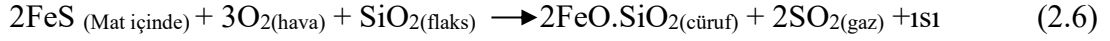


Konversitaj (konverter) kademesine geçilmesi ile ergitme kademesinde elde edilen $\text{Cu}_2\text{S-x.FeS}$ (mat) dönüşüme uğrar. Blister bakırın metalik bakıra dönüştürülmesi iki aşamalı bir süreçle gerçekleşir; a) cüruf oluşturma aşaması, b) bakır oluşturma aşaması.

a) Cüruf oluşturma aşaması: Matta bulunan demir sülfür, hava veya oksijenle zenginleştirilmiş havanın tüyerler vasıtasıyla üflenmesiyle tercihen oksitlenir ve böylece demir oksitler, fayalit tipi (Fe_2SiO_4) bir cüruf oluşturmak için silika ile birleşir (Denklem 2.5). Oluşan cüruf yoğunluk farkından dolayı yüzeyde toplanmaktadır. Yüksek oranda (%4-8 Cu) bakır içeren bu cüruf yüzeyden alınarak mat ergitme aşamasına geri gönderilir ve tekrar kazanılması için ayrı olarak işlenir. Bu aşamanın sonunda matta beyaz metal adı verilen bakır sülfür kalır.



b) Bakır oluşturma aşaması; İlk aşamanın sonunda kalan beyaz metal (Cu_2S), oksitlenmeye devam ederek blister (metalik) bakır ve SO_2 oluşturmak üzere reaksiyona girmektedir (Denklem 2.6).



Dünya genelinde üç tip dönüştürücü olmasına rağmen (Peirce-Smith, Hoboken ve Top Blown Rotary) kullanımda, bakır mat dönüşümünün %90'ı silindirik tip Peirce-Smith konverterlerde yapılır; bu tip konverterlerin yoğun kullanımı yüksek kimyasal etkinliğinden ve basit tasarımından kaynaklanmaktadır.

Ergitme aşamasında olduğu gibi konverter fırınında da yüksek miktarda SO_2 gazı oluşmaktadır. Yan ürün olarak çıkan SO_2 yine ergitme kısmında olduğu gibi H_2SO_4 bileşiğine dönüştürülerek uzaklaştırılır. Ancak, özellikle şarj ve cüruf dökme sırasında konverter ağzı açıldığında SO_2 çıkışı meydana gelmekte olup SO_2 konsantrasyonunda bir azalmaya yol açmaktadır (Schlesinger ve diğerleri, 2011).

Ekstraksiyon, sırasıyla matın blistere dönüştürülmesi, blister bakırın ateşle arıtılması ve anot bakırın elektro rafine edilmesi ile devam eder. Eriyik haldeki bakırın (blister) içinden kükürt ve oksijen seviyelerinin düşürülmesi ise konverterden sonraki işlemdir. Tipik blister bakır, yaklaşık %0,01 S ve %0,5 O içerir. Anot dökümünde katılaşma sırasında, çözülmüş S ve O'nun birleşmesinden dolayı, yeni dökülmüş anotlarda SO_2 kabarcıkları oluşturması ve bunların dökümün fiziksel özelliklerini olumsuz yönde etkilemesine sebep olmaktadır. Erimiş blister bakırdan kükürt ve oksijen iki aşamada çıkarılır. İlk aşamada, kükürdü uzaklaştırmak için anot fırını içerisine tüyerlerden hava üflenerek SO_2 gazının çıkışı sağlanır. Bu sayede kalan kükürt miktarı istenilen seviyeye indirilmiş olur. İkinci aşamada ise oksijen giderimi için bakır eriyiğine hidrokarbon (örn. Doğal gaz, LPG, propan) üflenerek oksijenin CO_2 ve H_2O gazları halinde uzaklaştırılması sağlanır.

Kükürt ve oksijen oranı istenilen seviyeye düşürülen sıvı bakır, anot fırınından bir yolluk vasıtasıyla dairesel hareket özelliği bulunan anot kalıplara dökülür. Üretilen anot döküm plakaların elektrolitik işlemi, bakırın pirometalurjik üretiminin son adımındır. Bu işlem, bakırın saf olmayan bakır anotlardan $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ elektrolitine elektrokimyasal olarak çözülmesi ve bu elektrolitten saf bakırın anot

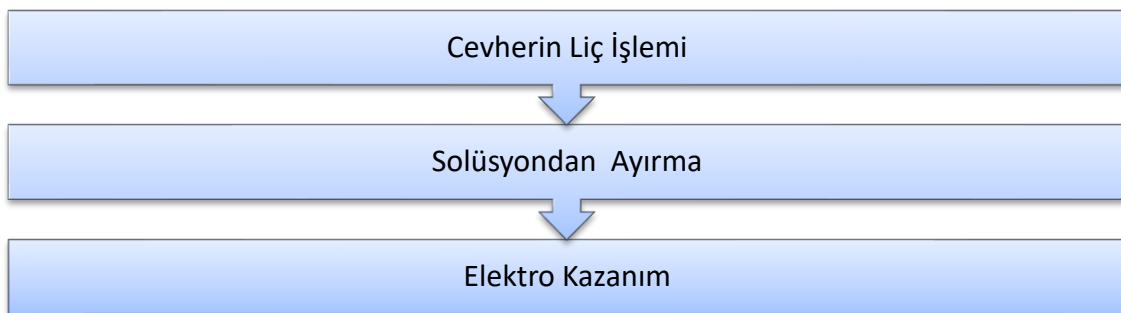
safsızlıkları olmadan seçici olarak elektro kaplanmasıyla gerçekleştirilir. Elektro rafinasyon sırasında Au, Pt, Se, Te, Pb ve Sn elektrolit içinde çözünmez ve bu nedenle bakırdan ayrılarak katotta toplanmayıp tabanda oluşan anot çamurunda yan ürün olarak geri kazanmaya yardımcı olur. Elektro-kazanım ile katot plakalarında bakır oranı %99,999'lara kadar çıkabilmektedir.

Özellikle sülfürlü bileşene sahip ikincil atıkların değerlendirilmesinde sülfürlü bileşiklerin liç ile çözünme kabiliyetleri çok düşük olduğundan pirometalurjik yöntem daha çok tercih edilmektedir.

2.2.2 Hidrometalurji yöntem

Yukarıda bahsedildiği üzere Dünya'da bakır üretiminin %80'inden fazlası ergitme-konverter-arıtma yollarıyla pirometalurjik olarak birincil sülfürlü cevherlerinden gelmektedir. Bakır üretiminin geri kalan kısmı, oksidik bakır cevherlerinin hidrometalurjik olarak işlenmesi ile gerçekleştirilmektedir.

Hidrometalurjik yöntem, cevherin çözündürülmesi için amaca yönelik bir reaktif (çoğunlukla H_2SO_4) seçilmesi ile birlikte liç işlemi yapılmasıyla başlar. Doğru parametreler ve doğru reaktif seçimi çok önemlidir. Liç sonrası filtreleme yardımı ile ikincil atık ve değerli metal iyonları içeren solüsyon birbirinden ayrılır. İşleminin ardından oluşan liç solüsyonundaki bakır elektro kazanım yöntemi kullanılarak saflaştırma işlemi tamamlanır. Hidrometalurji yöntemi için oluşturulan akış şeması Şekil 2.3'de sunulmuştur.

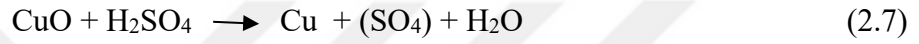


Şekil 2.3 : Hidrometalurjik yöntem ile bakır üretim akışı.

Hidrometalurjik yöntemde, oksitli cevherlerden bakır kazanımı için kullanımı daha uygundur. Bazı cevher tiplerinin çözülebilmesi için yüksek sıcaklık, yüksek basınç gibi şartların da sağlanması gerekebilir. Liç işlemi, seçimli olarak tek bir metale yönelik olabilirken kullanılan çözücüye (liç reaktifi) bağlı olarak birden çok metal de

aynı anda çözeltiliye geçirilerek geri kazanım sağlayabilir. Birincil (cevher) veya ikincil (atık) kaynaklardan bakır kazanımı için çeşitli liç (özütleme) yöntemleri kullanılmaktadır. Burada özütleme yönteminin seçimi esas olarak cevherdeki veya atıktaki bakır miktarına, kaynağın mineralojisine, öğütme, kavurma gibi işlemlerin maliyetine ve özellikle cevher için maden yatağının topografyasına ile iklim koşullarına bağlıdır.

Oksidik bakır cevherlerinin büyük bir kısmı, çevresel ve ekonomik nedenlerden dolayı (düşük sermaye ve üretim maliyetleri) yığın liçi ile arıtılır. Bakır içeren mineraller için en popüler çözücü sülfürik asittir (H₂SO₄), oksitlenmiş bakır mineralleri sülfürik asit ile aşağıdaki reaksiyon gereği hızla çözülür;



Her liç sonrası liç çözeltisindeki bakır konsantrasyonuna bağlı olarak; Elektro-kazanım, sementasyon veya çöktürme gibi yöntemlerden biri çözeltiden bakır metali elde etmek için son adım olarak gerçekleştirilebilir. Elektro kazanım yöntemi ile çözeltiden bakır kazanımının katodik toplama sayesinde %99,999 oranlarına kadar ulaşabildiği bilinmektedir. Yine de bakırın üretimi sırasındaki oluşan kazanım, şarj malzemesi, süreç, çalışma parametresi ve fiziksel şekle göre değişiklik gösterebilir (Rüşen, 2013).

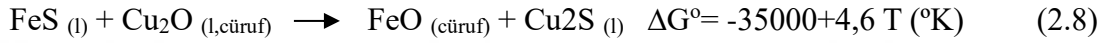
2.3 İkincil Bakır Kaynakları

Bugün elektrikten savunma sanayine kadar birçok alanda yoğun olarak kullanılan bakır, maliyetini ve önemini giderek arttırmaktadır. Bakır kullanımının artışı ve cevherlerin azalması sebebiyle bakır içerikli ikincil kaynaklara ilgi giderek artmaktadır. Bu kapsamda, bakır endüstrisinde ortaya çıkan hurda, cüruf, anot çamuru, flotasyon atığı gibi çeşitli katı atıkların değerlendirilmesi metal rezervlerinin sürekli olarak azalmasının önüne geçecek ve bu atıkların çevreye olan olumsuz etkilerinin bertaraf edilmesini sağlayacaktır (ICSG, 2019).

Yukarıda bahsedildiği üzere sülfürlü cevherlerden pirometalurjik olarak bakır üretiminde, flotasyondan başlayan ve elektroliz ünitesinde sonlanan her bir aşamada farklı bir atık ortaya çıkmaktadır. Üretim sürecinde ortaya çıkan bu atıklar genellikle atık sahsına alındıktan sonra pirometalurjik, hidrometalurjik veya bu iki yöntemin

gerçekdir. Ülkemizde cevherden üretim yapan tek tesis olan Eti Bakır İşletmelerinde konverter aşamasında ortaya çıkan ve yüksek ekonomik değere sahip olan bu cüruf kırma-öğütme aşamalarından geçirilerek tekrar ergitme amacıyla flaş fırınına yüklenerek ekstra enerji gerektiren bir durum oluşturmaktadır.

Ergitme aşamasında olduğu gibi konverter aşamasında da en önemli hedeflerden biri yüksek konsantrasyonlarda bakır eldesi sağlarken cürufa olan bakır kayıplarını da asgari seviyede tutmaktır. Bakır izabesinde mat içinde bulunan FeS şarj içindeki bütün sülfürlü olmayan bakırlarla (oksitli bakırlarla) reaksiyona (Denklem 2.8) girerek bunları sülfürlü hale getirir (Rüşen ve diğerleri 2019).



Bu reaksiyon için denge sabiti (K) ürünlerin aktivesinin reaktanların aktivitesine oranı olarak belirlenir;

$$K = \frac{a_{\text{Cu}_2\text{O}} \times a_{\text{FeO}}}{a_{\text{Cu}_2\text{O}} \times a_{\text{FeS}}} \quad (2.9)$$

1200 °C (1473 °K) sıcaklığındaki bir bakır izabe fırınında yüksek K (Denklem 2.9) değerinden dolayı Cu₂O'nun tamamının FeS tarafından sülfürleşmesi gerçekleşir. Ancak, konverter fırınında ilk aşamada üflenen hava vasıtasıyla mat içerisindeki tüm demir sülfür (FeS) demir oksitte (FeO) dönüştüğünden ikinci aşamada bakır sülfür (Cu₂S) içindeki sülfürün uzaklaştırılması için üflenen havadan dolayı oluşabilecek bakır oksiti (Cu₂O veya CuO) indirgeyecek bir mekanizma (reaksiyon) oluşmamaktadır. Bu durum konverter aşamasında bakır kayıplarının artmasını engellemek için ikinci aşamadaki hava üflemesini oldukça önemli kılmaktadır. Konverter aşamasında cürufa olan bakır kayıplarında bu tür kayıplar önemli bir yer teşkil etmektedir. Cürufa giden bakır kayıplarında bir diğer etken ise cürufun viskozitesidir. Özellikle cüruftaki manyetit (Fe₃O₄) miktarının fazla olması cüruf viskozitesini arttırmakta ve bu da mekaniksel kayıp olarak adlandırılan bakır kayıplarının artmasına sebep olmaktadır (Rüşen, 2013).

2.4 Literatür Araştırması

Değerli metal içerikli cüruflardaki metal kayıpları genellikle (i) yüksek sıcaklıklarda metal konsantresini indirgeme prosesi olan pirometalurjik uygulamalar, (ii) çözünme, ayırma ve artıma kademeleri sayesinde çözücü ortamdan metal kazanımı olan hidrometalurjik yöntemler olmak üzere iki metalürjik yöntemle geri kazanılabilmektedir.

Bu tez çalışmasında, fayalit tipi (Fe_2SiO_4) cüruf yapısına sahip konverter ve ergitme (smelting) cüruflarından metal (özellikle bakır) geri kazanımı üstünde yoğunlaşan araştırmalar ve amonyum temelli liç reaktifleri ile bakır içerikli cevherlerden/atıklardan hidrometalurjik geri kazanım çalışmaları kronolojik sırada verilmiştir.

Anand ve arkadaşları (1980) tarafından hidrometalurjik yöntemlerle konverter ve ergitme cüruflarında bakır geri kazanımı üstüne yapılan çalışmada, ferrik klorit reaktifi kullanılarak; liç zamanı, karıştırma hızı, liç sıcaklığı ve ferrik klorit konsantrasyonunun geri kazanıma etkileri incelenmiştir. Ergitme cürufu ile konverter cürufu arasındaki farklara da değinen makalede çıkan farklı sonuçların sebebi ergitme cürufu ile konverter cürufu arasındaki sülfürlü, oksitli ve metalik bakır oranlarındaki farklılıklar olarak açıklanmıştır. 150 dakika liç süresi, 85 °C sıcaklık, 150 µm'den düşük partikül büyüklüğü ve 1,25 ferrik klorit stikiyometrik oranında konverter cürufunda bakır geri kazanımı %92 seviyelerine çıkarılabilmektedir (Anand ve diğerleri, 1980).

Anand ve arkadaşları (1983)'nin yaptığı diğer bir araştırmada ise bakır konverter cürufuna seyreltilmiş sülfürik asit ve ferrik klorit reaktifleri kullanılarak basınç liçi uygulanmıştır. Araştırmada, liç zamanı, katı/sıvı oranı, asit konsantrasyonu ve oksijen kısmı basıncının etkisi incelenmiş olup; 0,35 N asit konsantrasyonu, 130 °C sıcaklık, 0,59 MPa oksijen kısmı basıncı 4 saat liç zamanı ve 840 devir/dakika karıştırma hızı şartlarında %90 bakır geri kazanımı sağlanabilmektedir (Anand ve diğerleri, 1983).

Sukla ve arkadaşları 1986 yılında yapmış oldukları araştırmada, konverter cürufunun sülfürik asit ve amonyum sülfat ile kavurulması ve ardından su liçi ile değerli metallerin çözeltiye alınmasına çalışmışlardır. %85 bakır geri kazanımına ulaşılan araştırmada, çift kademeli kavurma işlemi önerilmiştir. Sülfürik asit ve su liçi ile

amonyum sülfat ve su liçi karşılaştırılması yapılan araştırmada sülfirik asit ardından su liçi uygulamasının daha ekonomik olacağı sonucuna varılmıştır (Sukla ve diğerleri, 1986).

Hamamcı ve arkadaşları (1991), benzer şekilde amonyum sülfat ile ön kavurma ve sülfirik asitle ön kavurma işlemi sonrasında su liç proseslerini eritme cürufuna uygulamışlardır. Amonyum sülfat ile yapılan uygulamada %88 bakır geri kazanımı elde edilirken sülfirik asitle yapılan uygulamada bakır geri kazanımı %86 olarak gerçekleştirilmiştir. Yine de kavurmalar sırasında sülfirik asitte daha düşük kavurma sıcaklığı gerektiğinden daha ekonomik olarak önerilmiştir (Hamamci ve Ziyadanogullari, 1991).

Altundoğan ve Tümen'in (1997) yaptığı çalışmada ise ferritik sülfat kavurması ardından su liçi uygulanmıştır. %93 bakır geri kazanımına ulaşılan araştırmada, 500 °C kavurma sıcaklığında 2 saat kavurma süresi önerilmiş olup, kavurma sonrası su liçi yerine sülfirik asit liçi uygulandığında kobalt ve nikel geri kazanımında ciddi artışlar sağlanacağını belirtilmiştir (Altundoğan ve Tümen, 1997).

Ziyadanoğulları ve arkadaşları (2000) sülfürizasyon kavurması ardından su liçi uygulaması yaparak %99,2 oranında bakır geri kazanımına ulaştıkları araştırmada, sülfürizasyonu 100-150 g konsantride ve gaz formunda 1 saat boyunca 130 °C sıcaklıkta uygulamışlardır (Ziyadanogullari ve diğerleri 2000).

2002 yılında yapılan bir çalışmada ise, konverter ve ergitme cüruflarına sülfirik asit kavurması ardından sıcak su liçi uygulayarak %88 bakır geri kazanımı elde edilmiştir. Kavurma zamanı, asit/cüruf oranı, kavurma sıcaklığı incelenmiş olan çalışmada geri kazanım için en uygun parametreler; 150 °C, 2 saat ve 3:1 asit/cüruf oranı olarak belirlenmiştir. Asitle kavurma işlem sıcaklığının kobalt ve çinko geri kazanımı için etkili olmadığı buna karşın bakır geri kazanımı için etkili olduğu tespit edilmiştir (Arslan ve Arslan, 2002).

Altundoğan ve arkadaşlarının (2004) bir diğer çalışmasında, bakır konverter cürufuna potasyum dikromat-sülfirik asit ile oskitleyici liç uygulanmıştır. Liç prosesinde dikromat konsantrasyonun etkisi olduğu tespit edilmiş olup aynı zamanda sülfirik asit konsantrasyonun da bakır geri kazanımında etkili olduğu görülmüştür. Ayrıca, kobalt, çinko ve demir geri kazanımı potasyum dikromat ve sülfirik asit

konsantrasyonunun artması ile düşüş göstermekte olduğu görülmüştür (Altundogan ve diğerleri, 2004).

Rudnik ve arkadaşları (2009) ise araştırmasında kavrulmuş konverter cürufunda seçici liç işlemi uygulamış olup amonyak-amonyum klorat karışımı ile liç sonrası yapılan elektro kazanım deneylerinde %99,9 oranında bakır geri kazanımına ulaşmışlardır (Rudnik ve diğerleri, 2009).

Ekiz 2009 yılında yaptığı çalışmada, bakır konverter cüruflarında H₂O₂ oksidantının kontrollü ilavesi ile kararlı cüruf yapısının bozulduğunu ve böylelikle değerli metallerin serbest kalabildiğini vurgulamıştır. Çalışmada, 250 °C pişirme sıcaklığı, 2 saat pişirme süresi ve 3:1 asit/katı oranı koşullarında; %50,68 Cu kazanımı sağlanmıştır (Ekiz, 2009).

Gülezzin ve arkadaşlarının 2010 yılında yaptığı çalışmada, oksitli bakır cevherinin (malahit) amonyum asetat içerisindeki çözünme kinetiği incelenmiştir. Gülezzin ve arkadaşları çalışmasında; malahitin amonyum asetat ile liçi sırasındaki çözünme etkilerini; katı/sıvı oranı, liç süresi, tane boyutu, amonyum asetat konsantrasyonu, karıştırma hızı ve reaksiyon sıcaklığı parametreleri üzerinden incelemiştir. Çalışma sonucunda %89 bakır geri kazanım oranı ile amonyum asetat liçinin uygulanabilir olduğu sonucuna varılmıştır (Gülezzin, 2010).

Perederiy ve arkadaşları (2011) ise yüksek basınçta sülfirik asit liçi uygulayarak 250 °C, 90 psi ve 70 g/l oksijen basıncı şartlarında %95-97 oranlarında bakır geri kazanımı gerçekleştirmiştir (Perederiy ve diğerleri, 2011).

Liu ve arkadaşları (2012) yaptıkları bir çalışmada, bakır cevherinde sodyum persülfatlı amonyum solüsyonunun kinetiğini incelemiştir. Çalışmada karıştırma hızı, sıcaklık, tane boyutu, amonyak konsantrasyonu, amonyum persülfat konsantrasyonu ve amonyum sülfat konsantrasyonunun geri kazanımına olan etkisi incelenmiştir. Çalışma sonucunda aktivasyon enerjisi 22,91 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bakır geri kazanımının, sıcaklık ve konsantrasyon ile doğru orantılı olarak yükseldiği görülmüştür. Tane boyutu küçüldükçe bakır geri kazanımında da bir iyileşme olduğu tespit edilmiştir (Liu ve diğerleri, 2012a).

Liu ve arkadaşlarının 2012'de yaptığı bir diğer çalışmada ise, malahit cevheri için amonyak/amonyum sülfat liçinin kinetiği incelenmiştir. %96,8 bakır geri kazanımı elde edilen çalışmada en yüksek bakır geri kazanımı; 3 mol/L NH₄OH + 1,5 mol/L

(NH₄)₂SO₄ konsantrasyonu, katı/sıvı oranı 25:1 mL/g, 2 saat liç süresi, 500 devir/dakika karıştırma hızı ve 25 °C deney sıcaklığı parametreleri kullanılarak elde edilmiştir. Araştırmada tane boyutunun bakır geri kazanımına etkisi vurgulanırken 45 µm tane boyutunda en iyi geri kazanımı sağlandığı belirtilmiştir (Liu ve diğerleri, 2012b).

Künkül ve arkadaşları (2013) tarafından amonyum asetat liçi ile malahit cevherinin kinetiğinin incelendiği çalışmada; konsantrasyon, sıcaklık, karıştırma hızı, tane boyutu, katı/sıvı oranı parametrelerinin liçe etkisi üzerinde durulmuştur. 0,5 ila 4 mol/L amonyum asetat konsantrasyonunda yapılan çalışmada 55 °C sıcaklığa kadar çıkılmıştır. Deneysel sonuçlar, sıcaklığın ve karıştırma hızının liçe olumlu yönde etkisi olduğunu göstermiştir. Katı/sıvı oranının düşmesi ve tanecik boyutu küçülmesinin liç olumlu yönde etkilediği belirtilmiştir.

2013 yılında Nadirov ve arkadaşları ergitme cürufundan bakır, çinko ve demir geri kazanımı üstüne çalışmıştır. ½ katı/sıvı oranında amonyum klorat ile 320 °C sıcaklıkta 2 saatte gerçekleştirilen kavurma işlemi ardından su liçi yapılan çalışmada bakır geri kazanımı %89,7 olarak bulunmuştur. Demir geri kazanım oranlarının bakır ve çinkoya göre sıcaklığa daha hassas olduğu belirtilmiştir (Nadirov ve diğerleri, 2013).

Turan (2016) çalışmasında konverter ve flaş ergitme cürufu karışımı (%51 Fe₂O₃, %3,8 CuO ve %3,2 ZnO) hazırlayarak asetik asit liçinde; H₂O₂ ilavesi, katı/sıvı oranı, liç zamanı ve konsantrasyonun etkisi incelenmiştir. Optimum liç parametreleri; 25 mL/g katı/sıvı oranı, 30 dakika liç süresi, 100 °C sıcaklık, 4 mol/L asetik asit, 4 mol/L H₂O₂ ilavesi olarak belirlenmiş olup bu şartlarda %95 bakır geri kazanımı sağlanmıştır (Turan ve diğerleri, 2017).

Dimitrijevic (2017) bakır ergitme cürufunu önce sadece HCl (0,5 M ila 2 M) ve sonrasında HCl ve H₂O₂ (0,5-3 M H₂O₂, 1 M HCl) kullanarak liç etmiş ve sonucunda azami bakır geri kazanımını %73 olarak elde etmiştir. Aynı deneyde %55 demir geri kazanımı da sağlanmıştır. Optimum kazanımda kullanılan parametreler; 3 M H₂O₂, 2 saat liç süresi ve oda sıcaklığı olmuştur. Sadece HCl asit içerisinde kazanılan düşük bakır geri kazanımının sebebini H₂O₂ reaktifinin güçlü bir oksidant olduğu yönünde açıklayan çalışmada, ilk 60 dakikada hızlı bir bakır geri kazanımı sağlandığı ve

özellikle ilk 30 dakikada H₂O₂'den kaynaklı sıcaklık yükselmeleri görüldüğü bildirilmiştir (Dimitrijević ve diğerleri, 2017).

Mignai (2017) tarafından yapılan çalışmada bakır ergitme cürufu 800° C'de kavurma yapılmasının ardından pH'ı 2,5'da sabit tutarak %37 HCl ile liçi sonrası pH 10'da sabit tutulmuş ve bu pH 'da amonyum hidroksit ve su liçi yapılmıştır. Ardından sülfirik asitle karıştırarak solüsyondan ayırma işlemi yapılmıştır. Bakır geri kazanımı ilk 60 dakikada %90'a ulaşmıştır (Miganeı ve diğerleri, 2017).

Boyrızlı (2017) araştırmasında konverter-flash cüruf karışımını (%3 Cu) H₂O₂'li ortamda sülfirik asit ile liçe tabii tutmuş ve artan peroksit konsantrasyonunun liç süresini hızlandırdığını görmüştür. H₂O₂'den kaynaklı ekzotermik reaksiyonların izotermal şartları zaman zaman bozduğu için reaksiyonun kontrollü bir şekilde ilerleyemediği görülmüştür. %90 bakır geri kazanımı sağlanan çalışmada, artan sıcaklık ile metallerin geri kazanımının arttığı ortaya konulmuştur (Boyrızlı, 2017).

Kim ve arkadaşları (2017) mat ile ergitme cüruf karışımı hazırlayarak önce 600 °C kavurmuş ve ardından 50 °C'de su liçi ile tüm sülfürlü bileşikleri oksitlemiştir. Ardından nitrik asit liçi ile %93 oranında bakır geri kazanımı sağlamıştır (Kim ve diğerleri, 2017).

Çevre dostu olarak bilinen iyonik sıvıların cevher ve atıklardan metal kazanımında kullanımı son yıllarda artış göstermektedir. Konverter cürufundan bakır geri kazanımı üzerine Rüşen ve arkadaşları (2018) tarafından yapılan çalışmada, kolinklorit-üre (1:2) karışımıyla hazırlanan düşük ötektik noktalı çözücü ile liçe tabii tutulmuştur. 95 °C, 1/20 katı/sıvı oranında (g/mL) ve 72 saatlik liç süresinde gerçekleştirilen deneyler sonucunda %86 oranında bakır geri kazanımı elde edilmiştir (Rüşen ve Topçu, 2018).

Nadirov ve arkadaşları (2017) yaptıkları çalışmada, amonyum solüsyonu ile bakır ergitme cürufundan bakır ve çinkonun geri kazanımını için en uygun şartları araştırmıştır. En yüksek bakır geri kazanımına 4,13 saat liç süresi ve 0,53 g/mL katı/sıvı oranı parametrelerinde %56,46 olarak ulaşılırken en yüksek çinko geri kazanımı ise 4,56 saat liç süresi ve 0,39 g/mL katı/sıvı oranında %81,16 olarak elde etmişlerdir (Nadirov ve diğerleri, 2017).

Aracena ve arkadaşlarının 2019 yılında yaptıkları çalışmada, konverter cürufunda amonyum hidroksit liçi ile değerli metallerin geri kazanımı üzerine etkileri

incelenmiştir. Çalışma sonucunda en yüksek %87,7 oranında bakır geri kazanımına erişilmiştir (Aracena ve diğleri, 2019).

Khalid ve arkadaşlarının (2019) yakın zamanda yaptığı çalışmada, konverter cürufundaki bakıra ait baskın yapının Cu, Cu₂O ve CuFeO₂ şeklinde olduğunu tespit edilmiş ve cürufa sülfirik asit liçi uygulanmıştır. Araştırmada; partikül boyutu, asit konsantrasyonu, sıcaklık, liç zamanı ve oksitleme hızı parametreleri incelenmiş olup bakır geri kazanımı için en uygun şartlar; 40 °C, 2 M H₂SO₄, 60 dk. liç zamanı ve 2000 mL/dakika oksijen debisi olarak belirlenmiştir. XRD analizi ile de doğrulanan sonuçta %100 bakır geri kazanımına ulaşılmıştır (Khalid ve diğleri, 2019).

Aracena ve arkadaşları (2020) konverter cürufu üzerine amonyum hidroksit liçini oda sıcaklığında uygulayarak çözeltinin pH değerini, çözelti sıcaklığını, amonyum hidroksit konsantrasyonunu ve partikül boyutunu incelemiştir. Geri kazanım için en uygun koşullar; 0,7 mol/dm³ amonyum hidroksit konsantrasyonu, 25 °C liç sıcaklığı, 10,5 pH ve 500 devir/dakika karıştırma hızı olarak belirlenmiş olup bu çalışma sonucunda bakır geri kazanımının sıcaklık ve amonyum hidroksit konsantrasyonu ile arttığı, partikül boyutu ile ters orantılı olarak azaldığı vurgulanmıştır (Aracena ve diğleri, 2020).

Yukarıda özetlendiği gibi HCl, HNO₃ ve H₂SO₄ gibi güçlü asitler çoğunlukla oksitli yapıya sahip bakır cevherlerinden veya sülfürlü ikincil atıklardan bakır kazanımı için kavurma sonrasında liç reaktifi olarak kullanılmaktadır. Ancak, cevher veya atık içerisindeki bazik yapılar ve gang mineralleri nedeniyle liç işlemi sırasında aşırı asit tüketimi liç işlemini ekonomik olmaktan uzaklaştırabilmektedir. Ayrıca yapı içerisindeki bazı istenmeyen safsızlıklar da çözeltiye geçerek bakırın elektro-kazanımı sırasında bazı sorunlara yol açabilmektedir. Bu nedenlerden ötürü, amonyak içeren bazik veya zayıf asidik çözücüler de oksitli bakır cevherlerinin liçi için kullanılmaktadır. Özellikle amonyaklı liç sistemlerinde numunenin çözünmesi hafif asidik veya bazik koşullarda gerçekleştirilerek yukarıda belirtilen sorunların önüne geçilebilir. Bu çalışmada, konverter cürufunda bakır geri kazanımı için çoğunlukla kullanılan asidik çözeltilere alternatif olarak ilk defa daha çevreci bir çözücü olarak amonyum asetat kullanımı araştırılmıştır.



3. MATERYAL VE METOT

Bu bölümde araştırma boyunca kullanılan materyallerin tanıtımı, deneyde kullanılan metotlar ve analiz yöntemleri açıklanmıştır. Bunun yanında liç işleminde kullanılan deney düzeneği, filtreleme sırasında kullanılan ekipmanlar, analiz için kullanılan cihazlar ve metal geri kazanımı hesaplamasında kullanılan eşitlikler hakkında bilgi verilmektedir.

3.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Materyaller

Deneysel çalışmalarda, liç işlemi sırasında reaktif olarak amonyum asetat, oksidant olarak H_2O_2 ve çözünen olarak konverter cürufu kullanılmıştır.

3.1.1 Konverter cürufu

Önceki bölümde belirtildiği üzere cüruflar metal üretim proseslerinde yan ürün olarak ortaya çıkıp atık kategorisinde olmasına karşın Cu, Zn, Co gibi değerli metaller içerdiğinden ekonomik öneme sahiptirler. Diğer taraftan cürufların içerdiği ağır metaller ise çevreye zararlı olabilmektedir. Kullanılan cevhere göre çeşitlilik gösterse de konverter cürufları genellikle fayalit (Fe_2SiO_4) tipi olup içerisinde FeO, Fe_2O_3 , SiO_2 , CaO, Al_2O_3 , gibi oksitler ve farklı yapılarda Cu, Co, Zn, Ni, gibi metaller bulundurmaktadır. Daha önce değinildiği gibi sülfürlü bakır cevherlerinden pirometalurjik bakır üretim proseslerinde ergitme cürufunda %1-2 Cu bulunurken konverter cürufu %4-8 Cu ihtiva etmektedir (Schlesinger ve diğerleri, 2011). Bu tez çalışmasında kullanılan konverter cürufu ülkemizde cevherden bakır üretimi yapan tek tesis olan Eti Bakır İşletmelerinden temin edilmiştir. Konverter cürufu ilgili firma tarafından öğütülmüş halde gönderilmiştir. Kullanılan konverter cürufuna ait fiziksel, kimyasal ve mineralojik analiz sonuçları Bulgular bölümünde verilmiştir.

3.1.2 Amonyum asetat

Amonyum asetat, zayıf organik bir asit olan asetik asitin anyon kısmı ile zayıf bir baz olan amonyağın katyonundan meydana gelir. Nötr bir tuzdur. CH_3COONH_4 kimyasal formülüne sahip olan amonyum asetat, bu çalışmada liç reaktifi olarak kullanılmıştır.

Kullanılan Amonyum Asetat (18304-5L) Sigma-Aldirch firmasından temin edilmiştir.

3.1.3 Hidrojen Peroksit

Zayıf bir asit olan hidrojen peroksitin (H_2O_2) oksitleyici özelliği bulunmaktadır. Bu tez çalışmasında sülfürlü bakır yapısını oksitlemek amacı ile kullanılan H_2O_2 Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.

3.2 Uygulanan Deney Prosedürü

Öncelikle tez çalışması boyunca kullanılan konverter cürufunun fiziksel, kimyasal ve mineralojik özelliklerinin ortaya konulması için gerekli analizler yapılmıştır. Konverter cürufunun fiziksel analizi için nem miktarı tayini, yoğunluğu ve tane boyutu dağılımı belirlenmiştir. Cürufun nem miktarı, 100 gram numunenin 105 °C'deki etüvde yayvan bir tepsi içerisinde bekletilerek her saat başı ağırlığının tartılması sonucu oluşan kütle kaybı ile belirlenmiştir. Cürufun yoğunluğu, 100 mL'lik hacimli bir mezura önce sıkıştırılmadan ve sonra sıkıştırılarak doldurmak üzere iki farklı şekilde ölçülmüştür. Cürufun tane boyutu dağılımı ise Lyod marka Sarsıntılı Eleme Cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Ayrıca, konverter cürufunun tane boyutu dağılımı ODTÜ Merkezi Laboratuvarında bulunan ve lazer kırınım prensibi ile çalışan Malvern-Mastersizer 2000SR parçacık boyut analiz cihazı yardımıyla belirlenmiştir.

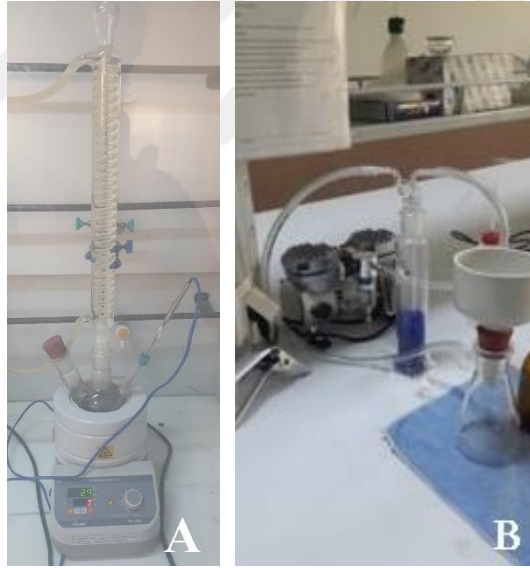
Konverter cürufunun kimyasal analizi doğrudan katının X-Ray Floresans Spektrometre (XRF) cihazında okutularak ve mikrodalga cihazında tamamen çözündürülmesi sonrasında elde edilen çözeltinin İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometre (ICP-OES) cihazında okutulması ile gerçekleştirilmiştir. Cürufun mineralojik analizi ise Bruker Advance D8 model (1.5406 dalga boylu Cu kaynağı) X-ışını kırınım (XRD) ve Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM) cihazları kullanılarak belirlenmiştir.

Konverter cürufunun karakterizasyonu sonrasında amonyum asetat reaktifi ile cüruftan değerli metallerin geri kazanımı amacıyla hidrometalurji (liç) yöntemi kullanılmıştır. Liç yöntemi önemli bir maden işleme yöntemidir ve ikincil atıklar için de kullanılmaktadır. Bu yöntemin amacı çeşitli ekonomik çözücüler kullanılarak katı kaynaklardan (cevher veya ikincil atık) istenilen değerli metallerin kazanımıdır.

Burada değerli metallerin kazanımı liç sonrası çözeltiliye geçirilmiş ve çözelti içerisinde iyon halinde dağılmış olarak elde edilir. Kullanılacak çözelti ve çözünen ise kazanılmak istenen metal ve kullanılan katıya göre değişiklik gösterir.

Bu tez çalışmasında, bakır üretiminde ortaya çıkan ikincil atıklardan konverter cürufunun içerdiği değerli metalleri (özellikle Cu) hidrometalurjik yolla geri kazanmak için amonyum asetat kimyasalının çözücü etkileri incelenmiştir. Bu çalışma kapsamında, her bir metalin geri kazanım oranları temel deneysel parametreler olan çözücü konsantrasyonu, sıcaklık, süre, katı/sıvı oranı ve oksidant olarak H₂O₂ ilavesi açısından incelenerek en uygun deney şartları belirlenmiştir. Bu tez çalışmasında deneylerin tamamı laboratuvar ortamında gerçekleştirilmiştir.

Deneysel Şekil 3.1’de verilen liç deney sisteminde hidrometalurji temelinde gerçekleştirilmiş ve yaygın olarak kullanılan H₂O₂ oksidant olarak ilave edilmiştir. Böylece, değişik oranlarda oksidant ilavesi yapılarak konverter cürufu atıklarını çözmeye olan etkisi de incelenmiştir.



Şekil 3. 1 : Deney düzeneği; a) Liç sistemi, b) Süzme sistemi.

Deneysel 3 boyunlu balon jöje ceketli ısıtıcı içine yerleştirilmiş, boyunlardan birine soğutucu spiral bağlanmış, bir diğerine ısıtıcıya bağlı termometre yerleştirilmiş ve diğeri ise katı besleme, sıcaklık veya pH ölçümü yapma amacıyla kör şekilde bırakılmıştır.

Deneysel istenilen konsantrasyonda ayarlanması için liç reaktifi olan amonyum asetatın hassas terazide (Shimadzu ATX224) tartılıp yeterli miktarda saf suda

çözündürülmesi ve 100 mL'ye tamamlanması ile hazırlanmıştır. 3 boyunlu balon joje içerisine alınan çözelti, manyetik karıştırma özelliğine sahip ısıtıcı üzerine konulmuştur. Çözelti deney şartlarına uygun sıcaklığa ulaştığında joje boğazının bulunduğu kısımdan huni yardımı ile önceden belirlenen katı/sıvı oranında konverter cürufu eklenmiştir. Bazı deneylerde cürufu oksitlemek amacı ile gerekli miktarda H₂O₂ başlangıçta çözelti içerisine veya deney sırasında parça parça olmak üzere farklı şekillerde ilave edilerek sonuçlar incelenmiştir. Karıştırma hızı tüm çalışma boyunca 600 devir/dakika olarak sabit alınmıştır. Bu deneyler için MTOPS marka CAPA model karıştırıcılı ısıtıcı kullanılmıştır.

Konverter cürufundan metal (özellikle bakır) geri kazanımı üzerine yapılan bu çalışmada deneylere amonyum asetat konsantrasyon etkisi ile başlanmış ve oksidant ilavesinin bakır geri kazanımına etkisi ile devam edilmiştir. Uygun reaktif konsantrasyonu ve oksidant miktarının belirlenmesinin ardından katı/sıvı oranının etkisini incelemek için çalışmalar devam etmiştir. Farklı sıcaklık ve aynı zamanda farklı sürelerde gerçekleştirilen deneyler ile liç süresi ve liç sıcaklığının bakır geri kazanımına etkisi de gözlemlenmiştir. Uygun sıcaklık, katı/sıvı oranı, liç süresi ve oksidant miktarının belirlenmesinin ardından kademeli liç deneyleri yapılarak çalışmalar tamamlanmıştır.

En uygun liç şartları belirlenerek bu şartlar altında gerçekleştirilen deney sırasında çözeltinin zamana bağlı olarak redoks potansiyeli (Eh) ve pH değerleri ölçülmüştür. Her liç işlemi sonrasında Şekil 3.1b'de verilen süzme sistemi kullanılarak çözelti vakum pompası yardımıyla filtreden geçirilip süzme işlemi tamamlanmıştır. Süzme sonrasında filtrede kalan ikincil katı ve metal iyonları içeren zengin çözelti birbirinden ayrılarak her iki kısmın (katı ve sıvı) içeriği uygun cihazlar yardımıyla belirlenmiştir.

Deney sonucunda filtreleme ile elde edilen solüsyonlar deney şartlarına bağlı olarak 500 ile 1000 kat seyreltilerek PinAAcle 900T marka Atomik Absorbiyon Spektrometesi (AAS) ile analizi yapılmıştır. Her numunede üçer kez okuma yapılmış ve ortalamaları alınmıştır. Yapılan AAS analizleri ardından sıvıdaki bakır geri kazanımının yüzde olarak hesaplanması için aşağıdaki denklem kullanılmıştır (Denklem 3.1).

$$\%Metal\ Kazanım_{(sıvı)} = \left[\frac{\text{Çözelti Hacmi} \times \text{Seyreltme Faktörü} \times \text{AAS Sonucu}}{\text{Başlangıç Metal Oranı} \times \text{Başlangıç Atık Miktarı}} \right] \times 100 \quad (3.1)$$

Denklemden bulunan çözelti hacmi, süzme işlemi ardından yıkama suyu ile beraber elde edilen toplam çözelti miktarının litre cinsinden ifadesidir. Seyreltme Faktörü, AAS analizine uygun hale getirmek amacıyla çözeltilerde yapılan seyreltme oranıdır. AAS sonucu, söz konusu numune için atomik absorpsiyon spektrometresinin art arda yaptığı üç ölçümün mg/L cinsinden ölçümlerin ortalamasıdır. Başlangıç Metal Oranı, orijinal konverter cürufunda analiz edilen bakırın mg/g cinsinden oranıdır. Tez çalışması boyunca deneylerde başlangıçta stok olarak hazırlanmış olan konverter cürufu kullanılmış olup her bir metal için kimyasal analiz ile belirlenmiş içerikler kullanılmıştır. Başlangıç Atık Miktarı ise katı/sıvı oranına göre her bir deney için önceden belirlenmiş gram cinsinden kullanılan katı miktarıdır. Bu denklem sonucunda elde edilen kazanım oranı çözelti içerisindeki metal miktarına dayanarak yüzde cinsinden hesaplanmış değerdir.

Liç işlemi ardından filtreleme ile elde edilen ikincil katı da (filtre keki) analize tabii tutulmuştur. İkincil katı Necmettin Erbakan Üniversitesi Merkezi Laboratuvarında bulunan XRF cihazı ile analiz edilmiştir. Yapılan XRF analizleri ardından ikincil katıdaki metal miktarlarına göre geri kazanım oranlarının yüzde olarak hesaplanması için Denklem 3.2 kullanılmıştır;

$$\%Metal\ Kazanım_{(katı)} = \left[1 - \frac{\% Liç Sonrası Metal Tenörü \times Liç Sonrası Atık Ağırlığı}{\% Başlangıç Metal Tenörü \times Başlangıç Atık Ağırlığı} \right] \times 100 \quad (3.2)$$

Denklemden %Metal Kazanım; katıdan metal geri kazanım oranını vermektedir. %Liç Sonrası Metal Tenörü; liç sonrası metalin numune içerisindeki metal tenörü, Liç sonrası Atık Miktarı; liç sonrası kalan katının gram olarak kütlesini, % Başlangıç Metal Tenörü; liç öncesi metalin numune içerisindeki metal tenörü ve Başlangıç Atık Miktarı; liç öncesi kullanılan konverter cürufunun gram olarak miktarını belirtmektedir.

Her bir deney sonrasında ikincil katıdan elde edilen XRF analiz sonuçları alınmış olup Bulgular kısmında XRF analiz sonuçları temel alınarak geri kazanım hesaplamaları sunulmuştur. Ayrıca bazı çalışmalarda çözeltilerden belirli aralıklarda

alınan numunelerin AAS analiz sonuçları temel alınarak geri kazanım hesaplamaları yapılmış ve Bulgular kısmında sunulmuştur.



4. BULGULAR ve TARTIŞMA

Bu bölümde amonyum asetat ile bakır konverter cüruflarında bakırın geri kazanımını incelemek üzere yapılan deneyler ve bu deneylerden elde edilen veriler sunulmuştur. Paylaşılan bu veriler ile birlikte elde edilen sonuçların yorumlanması da bu bölümde yapılmıştır.

Öncelikle konverter cürufunun karakterizasyon çalışmalarında elde edilen veriler sunulmuş ve analiz sonuçları değerlendirilmiştir. Konverter cürufunun fiziksel, kimyasal ve mineralojik analizleri sonrasında deneysel çalışmalara geçilmiştir.

Deneylerin tamamında liç çözündürme yöntemi uygulanmıştır. Deneyler boyunca amonyum asetat konsantrasyonu, reaksiyon süresi, reaksiyon sıcaklığı, katı/sıvı oranı ve oksidant ilavesinin liç verimine olan etkisi incelenmiş ve ayrıca kademeli liç işleminin konverter cürufundan metal (özellikle bakır) geri kazanımına olan etkisi incelenmiştir. Her parametrenin deneyleri ardından sonuçlar tartışılmış ve bir sonraki deney parametreleri bu bilgiler ışığında gözden geçirilmiştir.

4.1 Konverter Cürufu Karakterizasyon Sonuçları

Bu çalışma kapsamında kullanılan malzeme, pirometalurjik olarak bakır üretimi prosesinin konversitaj aşamasında ortaya çıkan konverter cürufudur. Eti Bakır A.Ş.'den (Samsun – Türkiye) toz halinde temin edilen konverter cürufunun öncelikle fiziksel, kimyasal ve mineralojik analizi yapılmıştır.

4.1.1 Konverter cürufunun fiziksel analizleri

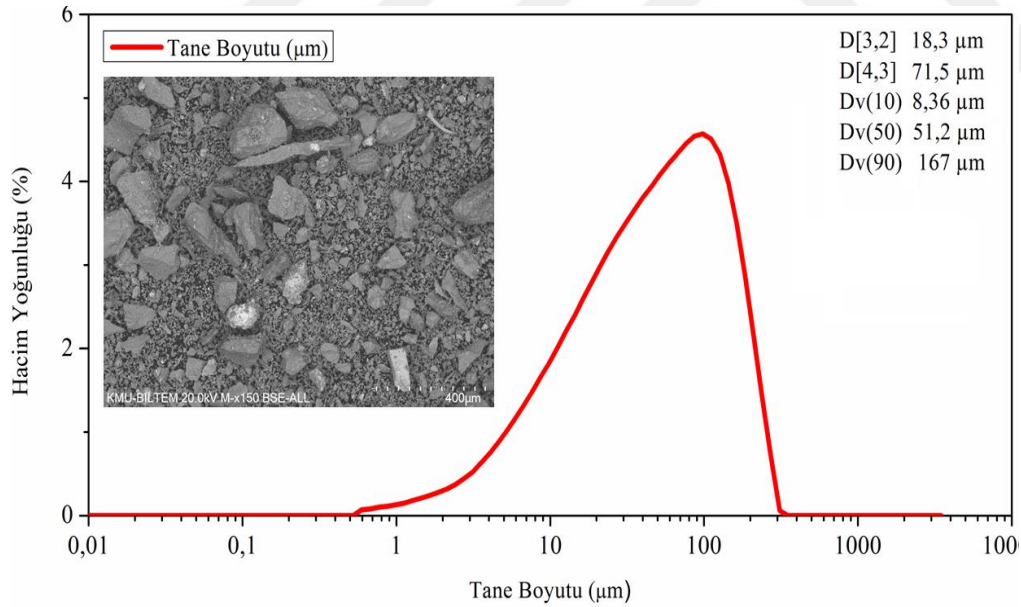
Bakır konverter cürufunun fiziksel özellikleri; tane boyutu, nem analizi ve yoğunluk analizi yapılarak incelenmiştir. Firmadan öğütülmüş halde alınan bakır konverter cürufu, 496 µm ile 38 µm arasında 5 farklı boyuta sahip eleme cihazı kullanılarak boyut analizine tabii tutulmuş ve elde edilen değerler Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1 : Konverter cürufu tane boyutu dağılımı.

| Boyut (μm) | Tartım Sonucu (g) | % |
|-------------------------|-------------------|-------|
| 496 | 0,0679 | 0,92 |
| 243 | 0,1088 | 1,08 |
| 131 | 4,8291 | 19,96 |
| 77 | 6,2021 | 25,45 |
| 38 | 5,4808 | 22,57 |
| -38 | 7,3428 | 30,02 |

Tane boyutu analizinde partiküllerin değişken boyutlu bir yapıda olduğu ancak çoğunlukla (>%80) 100 mikron altında olduğu gözlemlenmiştir.

Konverter cürufuna Malvern-Mastersizer 2000SR parçacık boyut analiz cihazı ile yapılan tane boyutu analizi dağılımı cihaz yazılımından (Malvern Application Ver. 5.60) elde edilen veriler yardımıyla çizdirilerek Şekil 4.1’de sunulmuştur. Tane boyutu dağılımının d(10), d(50) ve d(90) değerleri sırasıyla 8,36 μm , 51,2 μm ve 167 μm olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.1 : Konverter cürufunun tane boyutu analizi.

Bakır konverter cürufu üzerinde yapılan diğer fiziksel analiz ise nem analizidir. Konverter cürufunun nem analizi sonucunda neme bağlı ağırlık değişimi %0,8 olarak elde edilmiştir.

Konverter cürufunun yoğunluk analizi sonucunda; sıkıştırılmadan yapılan yoğunluk ölçümünde $2,5 \text{ g/cm}^3$ ve sıkıştırılarak yapılan yoğunluk ölçümünde ise $2,63 \text{ g/cm}^3$ değeri elde edilmiştir.

4.1.2 Konverter cürufunun kimyasal analizi

Bakır konverter cürufunun kimyasal analizi Necmettin Erbakan Üniversitesi Merkezi Laboratuvarında bulunan XRF cihazı kullanılarak yapılmıştır. Çizelge 4.2’de XRF analizi sonucu konverter cürufunun içerdiği element miktarları verilmiştir.

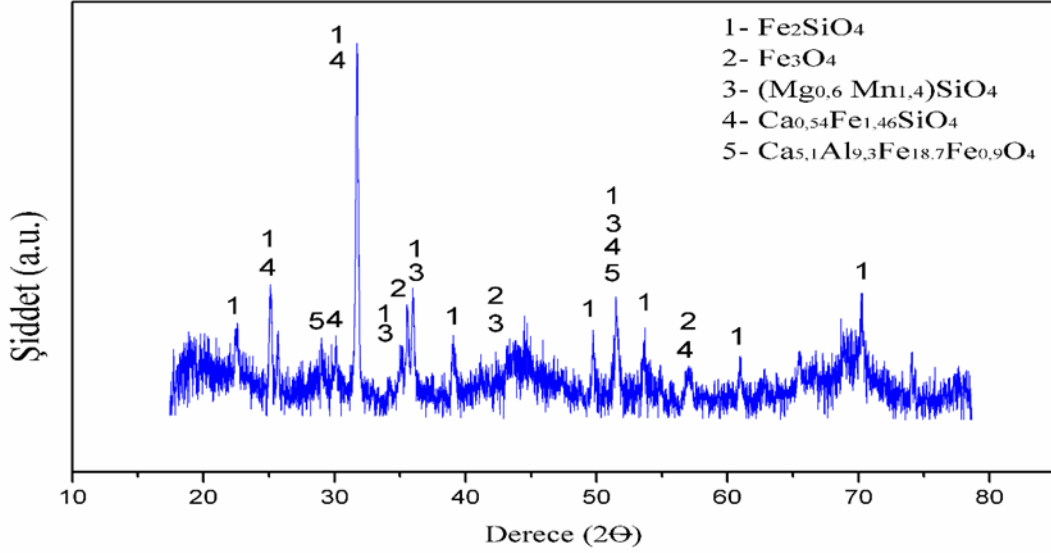
Çizelge:4.2 : Kullanılan konverter cürufunun XRF analizi.

| Element | Cüruf |
|-----------|-----------------|
| Demir | $47,2 \pm 0,26$ |
| Silisyum | $12,3 \pm 0,19$ |
| Bakır | $5,05 \pm 0,11$ |
| Çinko | $3,67 \pm 0,13$ |
| Kükürt | $1,28 \pm 0,03$ |
| Alüminyum | $0,94 \pm 0,09$ |
| Magnezyum | $0,76 \pm 0,14$ |
| Sodyum | $0,82 \pm 0,15$ |
| Kalsiyum | $0,69 \pm 0,12$ |
| Kurşun | $0,48 \pm 0,04$ |
| Kobalt | $0,34 \pm 0,07$ |
| Potasyum | $0,50 \pm 0,15$ |

XRF analizi sonucunda konverter cürufunun %5,05 Cu ve %3,67 Zn içerdiği tespit edilmiştir. Elementel analiz sonrasında cürufun içerdiği Cu ve Zn metallerinin hangi formda bulunduğunu belirleyebilmek için yapısal analize geçilmiştir.

4.1.3 Konverter cürufunun mineralojik analizi

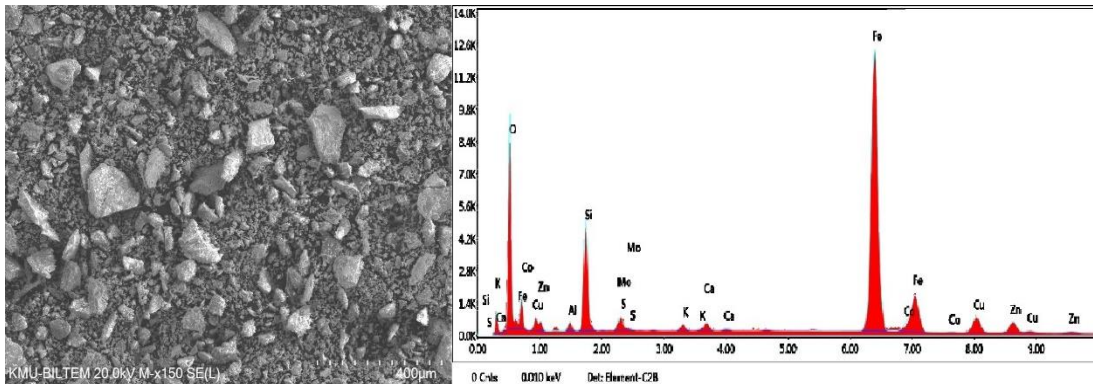
Kimyasal analiz sonrasında XRD ve SEM – EDS cihazları kullanılarak bakır konverter cürufuna mineralojik analiz uygulanmıştır. Konverter cürufuna ait XRD analizi Şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.2 : Konverter cürufunun XRD analizi.

XRD analizi sonrasında konverter cürufunda özellikle fayalit (Fe_2SiO_4) ve manyetit (Fe_3O_4) yapısı başta olmak üzere, Ca-Fe-Si-O ve Ca-Al-Fe-Si-O Spinel fayalit yapıları belirlenmiştir.

XRD analizi sonucunda ortaya çıkarılmayan bakır ve çinko metallerine ait fazların belirlenebilmesi amacıyla enerji dağılımı X-Ray spektroskopisi (EDS) ile donatılmış Hitachi SU5000 model SEM cihazı kullanılarak faz analizi yapılmıştır. Bakır konverter cürufuna ait genel SEM-EDS analizlerinin ardından seçili bölgelerde analizlere devam edilmiştir. Konverter cürufunun genel SEM analizi sonucu elde edilen veriler Şekil 4.3’de sunulmuştur.



Şekil 4.3 : Seçili alan için konverter cürufu SEM analizi.

Konverter cürufunun SEM analizinde, bakırın ve diğer elementlerin dağılımının homojen olmadığı gözlemlenmiştir. Bakır konverter cürufu numunesindeki genel yapı için element dağılımı verileri hata payı ile birlikte Çizelge 4.3’de sunulmuştur.

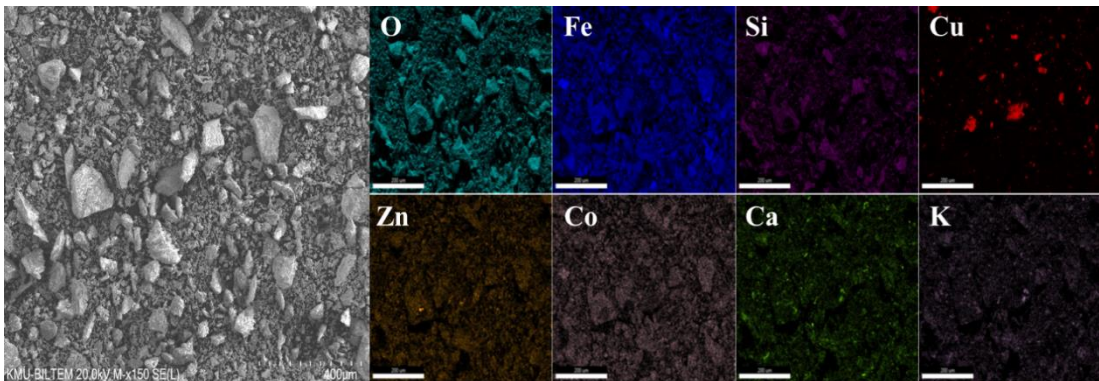
Çizelge 4.3 : EDS analizi ile konverter cürufunda element dağılımı.

| Element | Ağırlık % | Hata Payı ±% |
|-----------|-----------|--------------|
| Demir | 44,80 | 1,18 |
| Oksijen | 30,38 | 2,41 |
| Silisyum | 10,29 | 7,57 |
| Bakır | 4,05 | 4,41 |
| Çinko | 3,11 | 4,91 |
| Kobalt | 1,44 | 9,32 |
| Alüminyum | 1,31 | 12,45 |
| Kalsiyum | 0,72 | 8,62 |
| Potasyum | 0,54 | 14,05 |
| Kükürt | 0,51 | 15,02 |

Çizelge 4.3’de sunulan EDS analizi verilerinde bakır oranı 4,05 çıkmış olup XRF analizinde elde edilen 5,05 Cu değeri ile arasındaki fark hata payı sınırları içindedir.

SEM ve EDS verileri kullanılarak elde edilen renkli haritalama yöntemi, araştırmacılar tarafından numunelerindeki olası fazları belirlemek ve içerdiği elementel dağılımı gözlemlemek için oldukça yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu çalışmada, konverter cürufu için renkli haritalama yöntemi uygulanmıştır. Böylece ana elementlerin (Cu, Fe, Si, O ve S) cüruf içerisindeki dağılımı belirlenmeye çalışılmıştır. SEM-EDS analizi sonucu element dağılımı ile ilgili elde edilen veriler Şekil 4.4’te sunulmuştur.

Renkli haritalamada; her bir element farklı bir renk ile temsil edilmektedir. Siyah bölgeler ise o bölgede ilgili elementin olmadığını (veya eser miktarda olduğunu) göstermektedir. Konverter cürufunda haritalama yöntemi ile genel element dağılımı incelenmiştir.

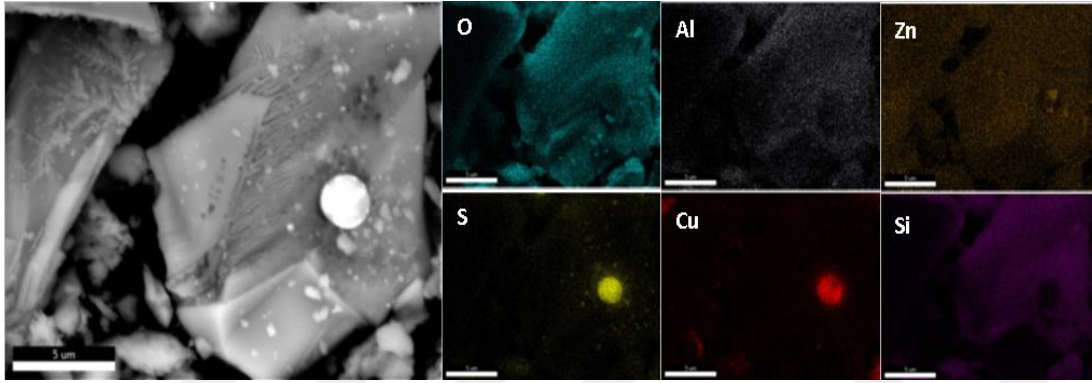


Şekil 4.4 : Seçili alan için konverter cürufu renkli element dağılımı.

Şekil 4.3’den görülebileceği gibi, Fe, O ve Si en yaygın olarak elde edilen elementlerdir. Bu üç elementin cüruf boyunca dağılmış olması, $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ yapısına

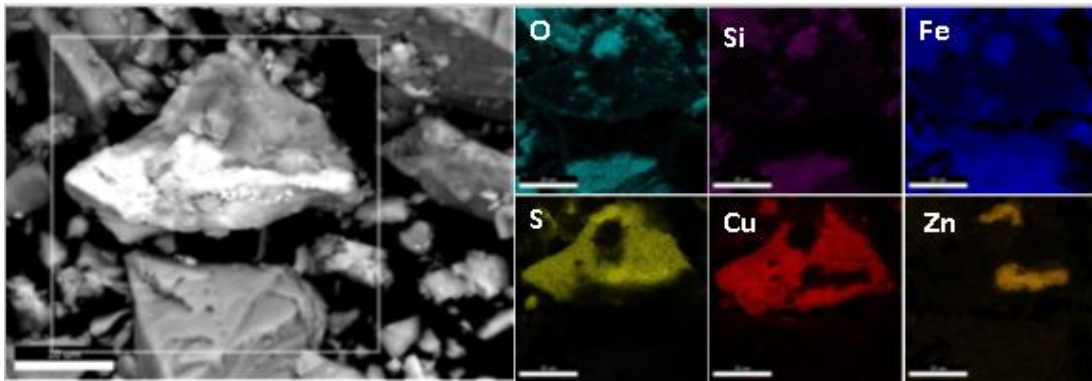
sahip fayalitin (Fe_2SiO_4) ana faz olduğunu kanıtlamaktadır. Demir ve oksijenin varlığına rağmen, bazı bölgelerde silis bulunmaması ise manyetit (Fe_3O_4) fazına işaret etmektedir.

Bakırın yoğunlaştığı bölgeler ile aynı noktalarda sülfürün bulunması Mat ($\text{Cu}_2\text{S}\cdot\text{FeS}$) fazının varlığını ortaya koymaktadır. (Şekil 4.5). Öte yandan, bakır ve kükürt ile örtüşmeyen bazı noktalarda bakırın bulunması, metalik bakırın veya çözülmüş bakırın varlığını göstermektedir. Konverter cürufunda bulunan bakır; sülfürlü, oksitli veya metalik bakır halinde bulunabilmektedir. Konverter cürufu üzerine yapılan çalışmalar (Rüşen ve Topçu, 2018; Sibanda ve diğerleri, 2020) bulunan fazları destekler niteliktedir.



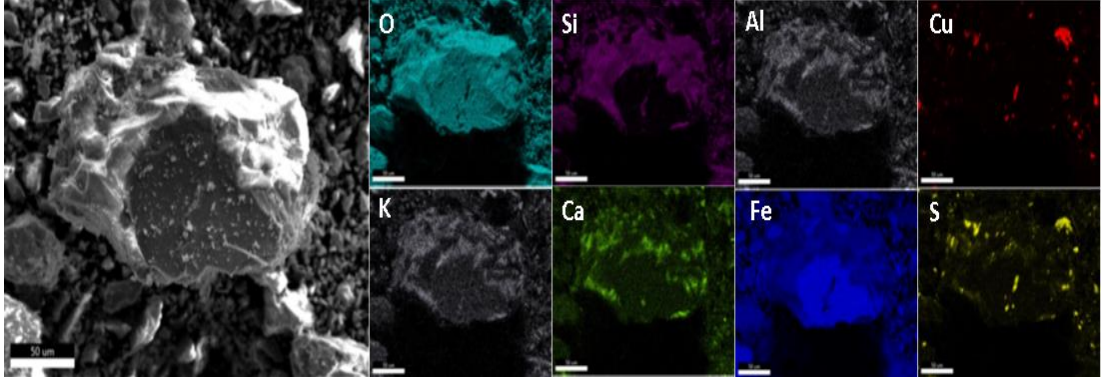
Şekil 4.5 : Seçili alanda konverter cürufunun içerdiği Cu-S yapısı.

Bir diğer seçili alan analizinde ise Fe-Si-O, Cu-S ve Zn-O yapıları ile karşılaşmıştır (Şekil 4.6). Seçili alandaki Fe-Si-O yapısı XRD analizindeki fayalit yapı (Fe_2SiO_4) ile uyuşmaktadır. 2010 yılında bakır cürufları ile ilgili yapılan bir çalışmada da benzer yapılara rastlanmıştır (Michailova ve diğerleri, 2010).



Şekil 4.6 : Seçili alanda konverter cürufunun içerdiği Zn-S, Cu-S ve Fe-Si-O yapısı.

Seçili alan üzerinde devam edilen SEM-EDS analizinde Ca–Al–Fe–Si–O yapı ile karşılaşılmış (Şekil 4.7) olup bu yapı cürufun XRD analizindeki spinel fayalit yapı (CaFeSiO_4) ile uyuşmaktadır.



Şekil 4.7 : Seçili alanda konverter cürufunun içerdiği Ca–Al Fe–Si–O yapısı.

4.2 Hidrometalurjik Çalışma Sonuçları

Bu tez çalışmasında, bakır üretiminde ortaya çıkan ikincil atıklardan konverter cürufunun içerdiği değerli metalleri (özellikle Cu) hidrometalurjik yolla geri kazanmak için amonyum asetat kimyasalının çözücü etkileri incelenmiştir. Çalışma kapsamında, metal geri kazanım oranları (liç verimleri) temel deneysel parametreler olan çözücü konsantrasyonu, sıcaklık, süre, katı/sıvı oranı ve oksidant olarak H_2O_2 ilavesi açısından incelenerek azami bakır geri kazanımı için en uygun deney şartları belirlenmiştir.

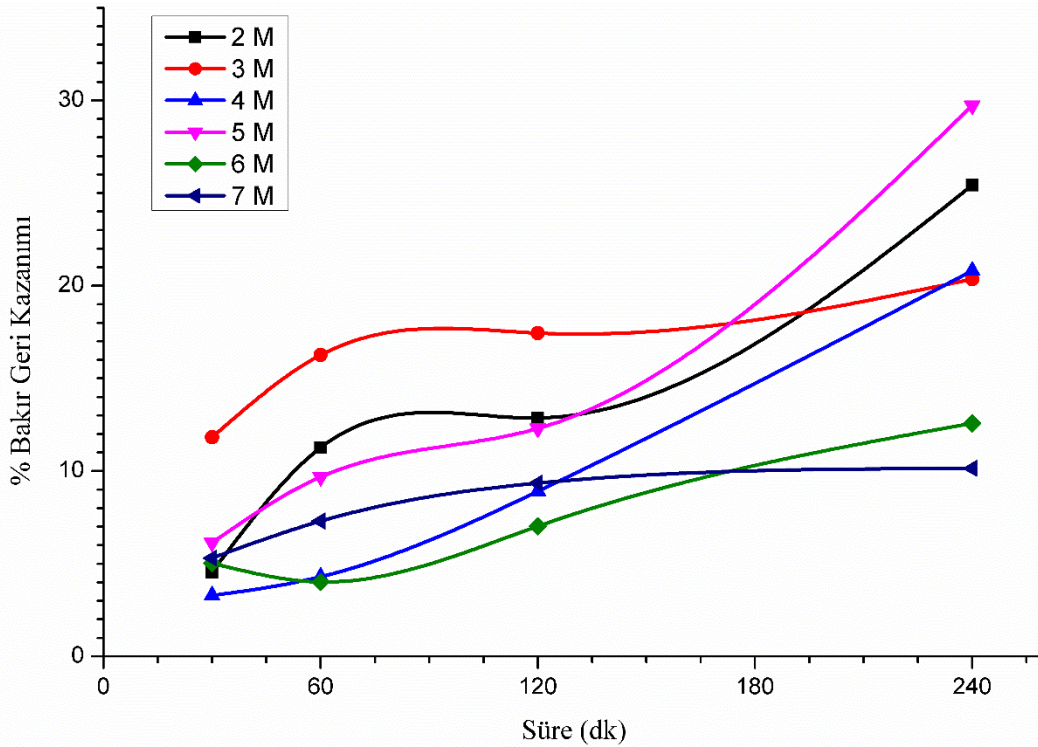
4.2.1 Konsantrasyonun etkisi

Öncelikle konverter cürufunda amonyum asetat konsantrasyonundaki değişimin bakır geri kazanımına etkisi incelenmiştir. İncelemenin amacı konverter cürufunda bakır geri kazanımını maksimize edecek en uygun konsantrasyonu belirlemektir. Amonyum asetat konsantrasyonunun konverter cürufundan bakır geri kazanımı üzerine etkisi; 55 °C, 1/20 katı/sıvı oranı (g/mL), 600 devir/dakika karıştırma hızı, 100 mL’lik amonyum asetat çözeltisinde 1-7 molar arasındaki amonyum asetat konsantrasyon parametreleri kullanılarak araştırılmıştır. Amonyum asetat konsantrasyonunun etkisinin incelendiği deney serisinde; 15, 30, 60, 120, 240 ve 360’ncü dakikalarda çözeltiden 1’er mL çekilerek uygun oranlara seyreltilmiş ve AAS cihazı ile analiz edilmiştir. Deneyin tamamlanması ile filtreleme işlemi yapılarak deney sonlandırılmıştır. Filtre edilen solüsyondan ayrılan ikincil katıdaki

her bir metal oranının belirlenmesi için XRF analizi yapılmıştır. Amonyum asetat konsantrasyonunun bakır geri kazanımı oranına etkisini ortaya koyan deney serisinde AAS analizi ile elde edilen veriler Çizelge 4.4’de sunulmuş ve Şekil 4.8’de grafiksel olarak gösterilmiştir.

Çizelge 4.4 : Amonyum asetat konsantrasyonunun bakır geri kazanımına etkisi.

| AA Konsantrasyonu (M) | 30 dk | 60 dk | 120 dk | 240 dk |
|-----------------------|-------|-------|--------|--------|
| 2 | 4,55 | 11,26 | 12,86 | 25,42 |
| 3 | 11,82 | 16,26 | 17,44 | 20,35 |
| 4 | 3,28 | 4,29 | 8,90 | 20,80 |
| 5 | 6,13 | 9,68 | 12,30 | 29,72 |
| 6 | 5,02 | 4,01 | 7,02 | 12,58 |
| 7 | 5,31 | 7,30 | 9,35 | 10,14 |



Şekil 4.8 : Amonyum asetat konsantrasyonunun bakır geri kazanımına etkisi

XRF analizi sonucu çıkan metal geri kazanım değerleri, solüsyondaki AAS analizi sonuçları ile karşılaştırılarak sonuçların kontrolü yapılmış ve sonuçların paralellik gösterdiği belirlenmiştir. Konverter cürufundan amonyum asetat konsantrasyonunun değerli metallerin geri kazanımına etkisinin incelenmesi için yapılan deneyler sonucunda 1-7 molar arasındaki uygulanan konsantrasyonlar içinde 5 molar amonyum asetat kullanımının daha yüksek bakır geri kazanımı sağlayabileceği

gözlemlenmiştir. Azami bakır geri kazanımı, 5 molar amonyum asetat konsantrasyonunda %31 civarında gözlemlenmiştir. Bu sonuç tek başına amonyum asetat konsantrasyonunun artırılmasının bakır geri kazanımı üzerine fazla etkisi olmadığını göstermektedir.

Amonyum asetat liçi sonrasında konverter cürufunda görülen bakır geri kazanımındaki düşük oranların sebebi; XRD ve EDS analizlerinde de anlaşılacağı üzere (Şekil 4.1-4.7) konverter cürufunun içinde bulunan bakır bileşiklerinin çeşitlilik göstermesi olarak öngörülmüştür. Mineralojik analizler sonucunda konverter cürufundaki bakırın sülfürlü, oksitli ve metalik formlarda bulunduğu belirlenmiştir.

Ancak, literatürden de anlaşıldığı üzere amonyak temelli liç sistemleri genellikle oksitli bakır yapıları çözme becerisine sahip olup sülfürlü yapıları çözebilme yeteneğine sahip değildir. Bu tez çalışması kapsamında kullanılan konverter cürufunun hem sülfürlü hem de oksitli bakır yapılara sahip olduğu göz önüne alındığında yapılan ilk deneyler sonrasında bakır geri kazanım oranlarının %31 gibi düşük oranlarda kalmasını açıklamaktadır. Daha yüksek bakır geri kazanım değerlerine ulaşılabilmesi için cüruf içerisindeki sülfürlü bakır yapılarının oksitlenmesine yardımcı olacak kimyasalların (oksidantların) liç sistemine dahil edilerek kullanılmasını gerekli kılmıştır. Bu sebeple, literatürde çoğunlukla sülfürlü bakırın oksitlenmesi için kullanılan H_2O_2 , amonyum asetat ile beraber liç sistemine oksidant olarak ilave edilmiştir. H_2O_2 güçlü bir oksitleyicidir (Dimitrijević ve diğerleri, 2017) ve eklenen H_2O_2 sülfürlü yapıyı oksitli yapıya çevirerek bakır geri kazanımını artıracığı öngörülmüştür.

4.2.2 H_2O_2 ilavesinin etkisi

Cüruftaki oksitli bakır oranının artırılması gerektiği öngörülen noktada, oksidant olarak H_2O_2 eklenmesi kararlaştırılmıştır. Böylece, sülfürlü bakırların H_2O_2 yardımıyla oksitlenmesi sonucu yapıdaki tüm oksitli bakırlar amonyum asetat ile etkileşime girerek çözünmeyi artıracaktır. Burada, eklenmesi gereken oksidant miktarının ve ekleme yönteminin belirlenmesi gerekliliği doğmuştur. Bu sebeple, çalışmalara sülfürlü bakırı oksitlemek amacı ile eklenen oksidantın (H_2O_2) miktarı ve eklenme yönteminin tayin edilmesi yönünde devam etmiştir.

4.2.2.1 Eklenen H₂O₂ miktarının etkisi

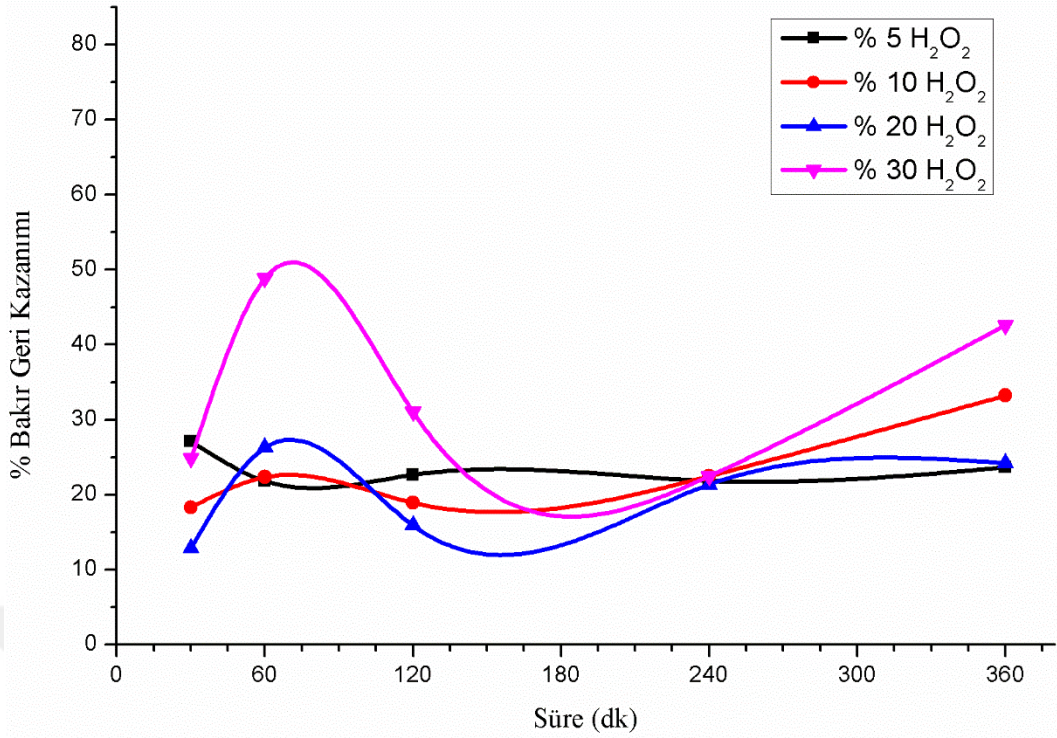
Uygun amonyum asetat konsantrasyonunun tespitinin ardından %31 olarak gözlemlenen bakır geri kazanımını artırabilmek için oksidant olarak H₂O₂ ilavesinin miktarı araştırılmıştır. Konverter cürufundan amonyum asetat ile değerli metallerin geri kazanımı deneylerinde eklenecek H₂O₂ miktarını optimize edebilmek için 5 M konsantrasyona sahip 100 mL amonyum asetat çözeltisi, 55 °C sıcaklık, 1/20 katı/sıvı oranı (g/mL) ve 600 devir/dakika karıştırma hızı şartlarında deneyler gerçekleştirilmiştir. Liç sistemine eklenen H₂O₂ değerleri çözeltinin %5, %10, %20 ve %30'luk oranlarında (5, 10, 20 ve 30 mL) olmak üzere kullanılmıştır. H₂O₂ liç sistemine ekleme yöntemi olarak iki farklı yöntem belirlenmiştir;

- a) direkt ve tek bir seferde eklenmesi,
- b) kademeli olarak parça parça ilavesi.

Bu çalışmada öncelikle birinci yöntemin (direkt tek bir seferde) kullanılması kararlaştırılmıştır. Belirlenen miktarda H₂O₂'nin çözeltiliye ilavesiyle başlayan liç işleminde toplam reaksiyon süresi 360 dakika olarak gerçekleştirilmiştir. Her bir liç işlemi boyunca 30, 60, 120, 240 ve 360. dakikalarda alınan 1 mL'lik numuneler gerekli seyreltme oranı ardından AAS analizine tabi tutulmuştur. Ayrıca, her bir deney sonunda filtrasyon yapılarak elde edilen ikincil katılar XRF analizlerine tabii tutulmuştur. H₂O₂ ilavesinin bakır geri kazanımı üzerine etkisini gösteren AAS analizi sonuçları Çizelge 4.5'de ve Şekil 4.9'da verilmiştir. Burada, %30 H₂O₂ ilavesi yapılan deneyler (diğerlerine nazaran yüksek bakır kazanımı vermesi dolayısıyla) ikişer kez tekrarlanarak ortalaması alınmıştır.

Çizelge 4.5 : H₂O₂ ilavesinin bakır geri kazanımına etkisi.

| H ₂ O ₂ Konsantrasyonu % | 30 dk | 60 dk | 120 dk | 240 dk | 360 dk |
|--|-------|-------|--------|--------|--------|
| 5 | 27,10 | 21,84 | 22,65 | 21,84 | 23,65 |
| 10 | 18,29 | 22,33 | 18,92 | 22,47 | 33,21 |
| 20 | 12,85 | 26,29 | 15,91 | 21,34 | 24,19 |
| 30 | 24,85 | 48,83 | 31,04 | 22,47 | 42,60 |



Şekil 4.9 : İlave edilen H₂O₂ miktarının bakır geri kazanımına etkisi.

Şekil 4.9'dan anlaşılacağı üzere düşük H₂O₂ (%5-%10) ilavelerinde bakır geri kazanımı oranı bir miktar artış gösterse de geri kazanım oranı %30'un üzerine çıkamadığı görülmektedir. Ancak, H₂O₂ ilavesinin artışı ile birlikte geri kazanım oranlarının özellikle 60. dakikaya kadar önemli bir artış gösterdiği ardından ise azalışa geçtiği görülmektedir. Ahmed ve arkadaşları (2012) tarafından pirinç çürüflerinden bakır ve çinko geri kazanımı üzerine yaptığı araştırmada da benzer şekilde görülen dalgalanmanın sebebini bakır ve çinko iyonlarının arasındaki etkileşim olduğu açıklanmaktadır (Ahmed ve diğleri, 2016). Bir liç işleminde reaktif etkisiyle çözünmekte olan bileşikler çözelti içerisinde iyon ve/veya kompleks halinde metallerin birikmesine yol açmaktadır. Ancak, konverter çürufu gibi içerisinde birçok farklı bileşiği (oksitli, silikatlı, sülfürlü veya metalik halde) bulunduran atıklarda çözünme işlemi sırasında ortamda biriken iyonların birbiri ile rekabet halinde olması sebebiyle olumsuz bir etkileşim ile çözünme oranlarının değişmesine sebep olabilmektedir.

H₂O₂ ilavesinin bakır geri kazanımı üzerine etkisinin belirlenmesi için deneyler sonrasında kalan ikincil atıkların XRF analizleri yapılmış olup elde edilen sonuçlar AAS sonuçları ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir.

H₂O₂ ayarlanan sıcaklığa ulaşmış liç sistemine direkt olarak ilavesinin bakır geri kazanım oranına etkisi incelendiğinde (Şekil 4.9) elde edilen geri kazanım oranı H₂O₂ eklenmeksizin yapılan deneylerin sonuçlarına göre kısmen artış göstermesine karşın H₂O₂ ilavesinin artışıyla beraber bakır geri kazanımında bir dalgalanma olduğu görülmektedir. Bu durum H₂O₂ ekleme sonrasında çözelti sıcaklığında meydana gelen ani yükselmelere bağlanabilir. H₂O₂ ilavesinden bir süre sonra cüruftaki sülfürlü bakır ile H₂O₂ arasında meydana gelen ekzotermik reaksiyonun (Denklem 4.1) etkisi ile çözelti sıcaklığı yükselmekte olup H₂O₂ ilavesiyle birlikte çözültide köpürmeler olduğu da gözlemlenmiştir.



Reaksiyondaki her bir bileşiğin Standart Gibbs Serbest Enerji değeri dikkate alındığında ($\Delta G^{\circ}_{\text{CuS}} = -53,6 \text{ kJ/mol}$, $\Delta G^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}_2} = -120,4 \text{ kJ/mol}$, $\Delta G^{\circ}_{\text{Cu}_2\text{O}} = -146,0 \text{ kJ/mol}$, $\Delta G^{\circ}_{\text{SO}_2} = -300,2 \text{ kJ/mol}$, $\Delta G^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}} = -237,2 \text{ kJ/mol}$) reaksiyonun 298 K'deki Standart Gibbs Serbest Enerji ($\Delta G^{\circ}_{\text{Rx.}}$) miktarı -1223,2 kJ/mol hesaplanmaktadır (Stretton, 2004). Bu enerji miktarı reaksiyonun ürünler yönünde ilerlediğini belirtmekte olup sülfürlü bakır yapısının H₂O₂ ilavesiyle oksitli yapıya dönüşeceğini göstermektedir.

55 °C sıcaklıkta yapılan deneylerde H₂O₂ ilavesi sonrası sıcaklıkların 80 °C'ye kadar çıkabildiği deneyler boyunca manuel olarak yapılan sıcaklık ölçümleri ile belirlenmiştir. Benzer şekilde, Dimitrijević ve arkadaşları tarafından yapılan bir araştırmada da H₂O₂ ilavesine bağlı olarak özellikle deneyin ilk 30 dakikasında sıcaklık dalgalanmaları görüldüğü belirlenmiştir (Dimitrijević ve diğerleri, 2017).

Literatür araştırmasında 80 °C civarındaki sıcaklıklarda amonyum asetatın yapısında bozulmalar yaşanabildiği belirtilmiştir (Rodliyah ve diğerleri, 2011). Bu sebeple, H₂O₂'in direkt ilavesi yapılan bazı deneylerde amonyum asetatın bozulduğu ve buna bağlı olarak bakır geri kazanımında dalgalanmalar meydana geldiği düşünülmektedir. Yine de konverter cürufunda amonyum asetat liçi ile bakır geri kazanımında oksidant ilavesi, %31 seviyelerinde olan bakır geri kazanımını, %50 seviyelerine kadar çıkarabildiği görülmüştür. Boyrazlı ve arkadaşlarının da belirttiği gibi H₂O₂ ilavesinin bakır geri kazanımında olumlu yönde etkisi olduğu görülmüştür (Boyrazlı, 2017).

H₂O₂ ilavesi sonrasında liç işlemleri boyunca belirli sürelerde alınan numunelerin AAS ile alınan analiz sonuçlarında gözlenen dalgalanmalar sebebiyle deneylerin ayrı ayrı yapılmasının daha anlamlı olacağına karar verilmiştir. Bu sebeple, farklı sürelerde gerçekleştirilen her bir deney sonrasında elde edilen liç çözeltisi AAS ile analiz edilirken ikincil katı ise XRF cihazı ile analiz edilerek metal geri kazanım oranları hesaplanmıştır.

4.2.2.2 H₂O₂ ekleme yönteminin etkisi

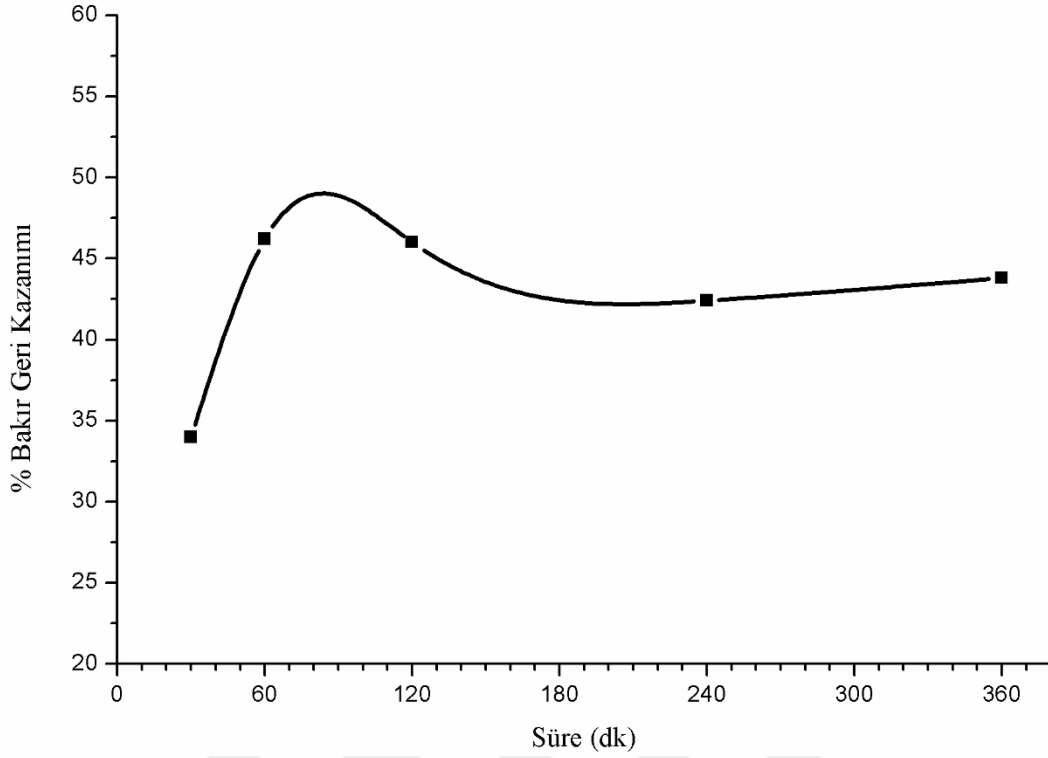
H₂O₂ direkt ilavesi ardından ani artan sıcaklıkların amonyum asetatın bozunma sıcaklığına yakın seyirlere ulaşmasının önüne geçilebilmesi amacıyla bundan sonraki deneylerin düşük sıcaklıkta (25 °C) yapılmasına karar verilmiştir. Bu sebeple, H₂O₂ direkt ilave ve kademeli ilave yöntemlerinin oda sıcaklığındaki (25 °C) davranışlarının araştırılması ile çalışmaya devam edilmiştir.

a) H₂O₂ direkt ilavesi

Amonyum asetat liçi ile konverter cürufundan bakır geri kazanımında H₂O₂ direkt ilavesinin etkisinin incelendiği bu bölümde deneysel parametrelerin; oda sıcaklığı (25 °C), 1/20 katı/sıvı oranı (g/mL), 5 M 100 mL amonyum asetat çözeltisi, 600 devir/dakika karıştırma olarak kararlaştırılmıştır. Farklı oranlarda H₂O₂ ilavesi ile yapılan her bir deney sonunda vakum filtrasyondan elde edilen ikincil katılar XRF analizlerine tabii tutulmuştur. Bu analiz sonuçları baz alınarak hesaplanan bakır geri kazanımı oranlarına H₂O₂ direkt ilavesinin etkileri Çizelge 4.6 ve Şekil 4.10'da özetlenmiştir.

Çizelge 4.6 : H₂O₂ direkt ilavesinin bakır geri kazanımına etkisi.

| H ₂ O ₂ Konsantrasyonu | Süre (dk) | Bakır Geri Kazanımı (%) |
|---|-----------|----------------------------|
| | 30 | 33,99 |
| Direkt | 60 | 46,20 |
| %30 | 120 | 46,00 |
| | 240 | 42,41 |
| | 360 | 43,80 |



Şekil 4.10 : H₂O₂ direkt ilavesinin bakır geri kazanımına etkisi.

Oda sıcaklığında gerçekleştirilen direkt H₂O₂ ilaveli deney serisinde H₂O₂ ilavesi ile oluşan aşırı sıcaklık yükselmelerinin önüne geçilebilmiştir. Deneylerde yapılan sıcaklık ölçümlerinde H₂O₂ ilavesi ile oluşan sıcaklık dalgalanmalarının 60 °C sıcaklığı geçmediği görülmüş olup amonyum asetatın bozulma sıcaklığı olan 80 °C sıcaklığından uzak kalmıştır. Ancak, H₂O₂'nin direkt ilavesi sonrasında liç sisteminde yine köpürmeler meydana gelmiştir. Elde edilen bakır geri kazanım oranlarına bakıldığında H₂O₂ liç sistemine direkt ilavesi ile %46 civarlarında bakır geri kazanım oranlarına ulaşılabildiği ve geri kazanım oranlarında aşırı bir dalgalanmanın olmadığı görülmüştür.

b) H₂O₂ kademeli eklenmesi

H₂O₂ direkt ilavesi sonucu oluşan sıcaklık dalgalanmaları ve köpürme sorunlarını aşabilmek için H₂O₂ oda sıcaklığında kademeli olarak ilave edilen deney serisine geçilmiştir.

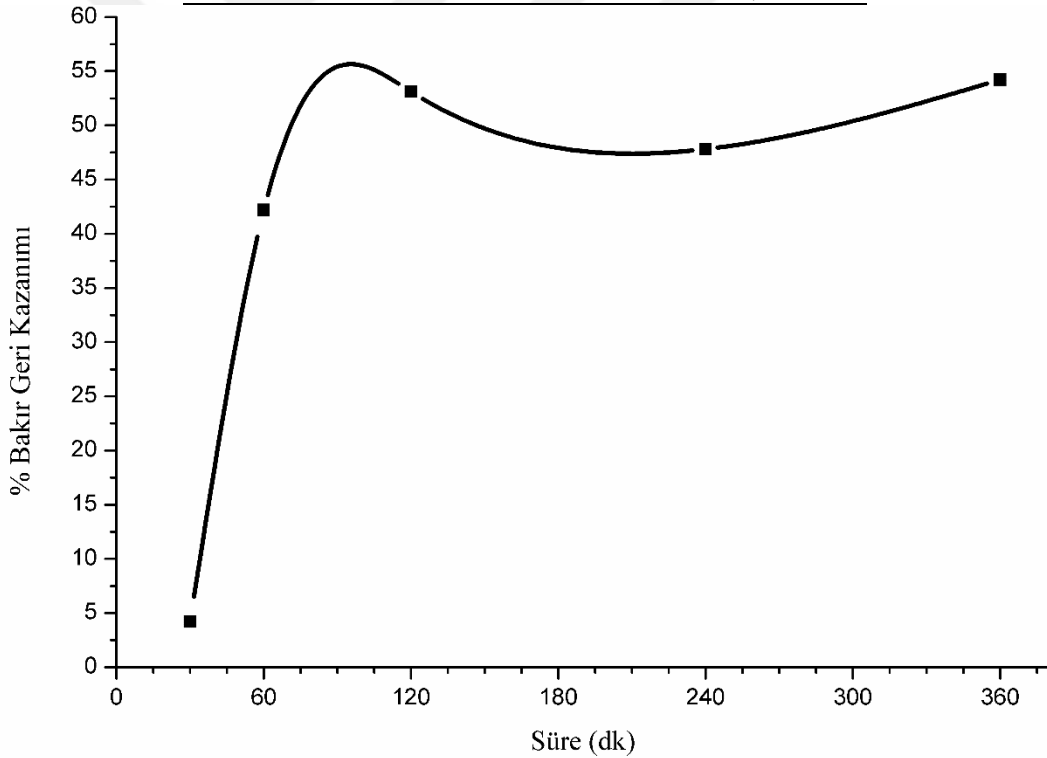
Konverter cürufundan amonyum asetat liçinde H₂O₂ kademeli ilavesinin bakır geri kazanım oranına olan etkisi incelenen bu bölümde kullanılan parametreler direkt ilave yönteminde kullanılan parametreler ile; oda sıcaklığı (25 °C), 1/20 katı/sıvı oranı (g/mL), 5 M amonyum asetat çözeltisi ve 600 devir/dakika karıştırma hızı

olacak şekilde aynı seçilmiştir. H₂O₂ ilavesi ise direkt ilave yerine her 5 dakikada bir 5 mL ilave edilerek gerçekleştirilmiştir.

Liç süresi 6 saat olarak belirlenen deney serisinde; 30, 60, 120, 240 ve 360. dakikalarda birer mL numune alınarak gerekli miktarda seyreltmenin ardından AAS analizi yapılmıştır. Deney sonucu oluşan ikincil katı ise XRF analizi ile incelenmiştir. H₂O₂ kademeli ilavesi ile kazanılan % bakır kazanım değerleri Çizelge 4.7 ve Şekil 4.11’da verilmiştir.

Çizelge 4.7 : H₂O₂ kademeli ilavesinin bakır geri kazanımına etkisi.

| H ₂ O ₂ ilavesi % | Süre (dk) | Bakır Geri Kazanımı (%) |
|---|-----------|-------------------------|
| Kademeli %30 | 30 | 4,18 |
| | 60 | 42,18 |
| | 120 | 53,11 |
| | 240 | 47,82 |
| | 360 | 54,22 |

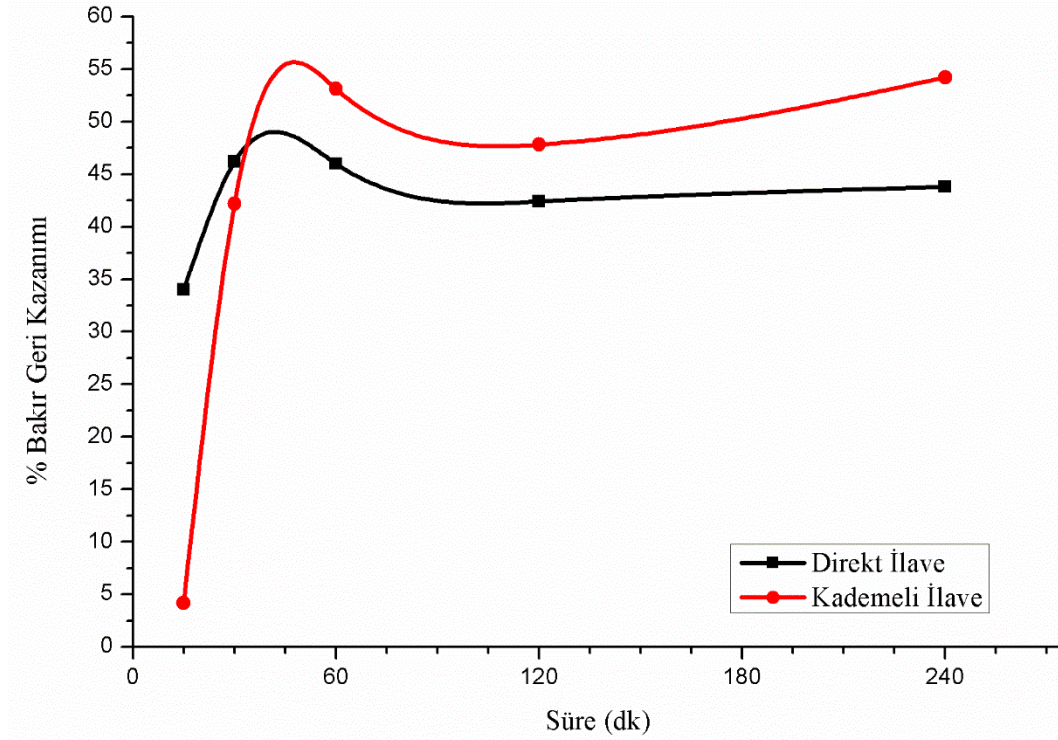


Şekil 4.11 : H₂O₂ kademeli ilavesinin bakır geri kazanımına etkisi.

DeneySEL verilerden de anlaşılacağı üzere, bakır geri kazanım değerleri artan H₂O₂ ilavesiyle artmış ve %54 bakır geri kazanımı değerine kadar ulaşmıştır. H₂O₂ kademeli ilavesi ile bakır geri kazanımındaki sıcaklığa bağlı dalgalanmaların azaldığı görülebilmektedir. Aynı zamanda direkt ilavede gözlemlenen köpürme miktarında da

azalış görülmüştür. Deneyler boyunca sıcaklık ölçümü takibi yapılmış olup çözelti sıcaklığının maksimum 60 °C civarına kadar çıkabildiği ve amonyum asetatın bozulma sıcaklığı olan 80 °C civarındaki sıcaklıklara ulaşamadığı görülmektedir.

H₂O₂ direkt ilave ve kademeli ilave yöntemlerinin oda sıcaklığındaki (25 °C) davranışlarının karşılaştırılması amacıyla elde edilen sonuçların grafiksel gösterimi Şekil 4.12’de sunulmuştur.



Şekil 4.12 : H₂O₂ ilave yönteminin bakır geri kazanımına etkisi.

Şekil 4.12’den görüleceği üzere H₂O₂ direkt ilave edilmesi yerine kademeli olarak eklenmesi ile az da olsa bakır geri kazanımına olumlu yönde etkisi olmuştur. H₂O₂ kademeli ilavesinin bakır geri kazanımına olumlu yönde etkiye sahip olduğunu gösteren çalışmalara literatürde de rastlanmış olması sonuçlarımızı desteklemektedir (Ekiz, 2009).

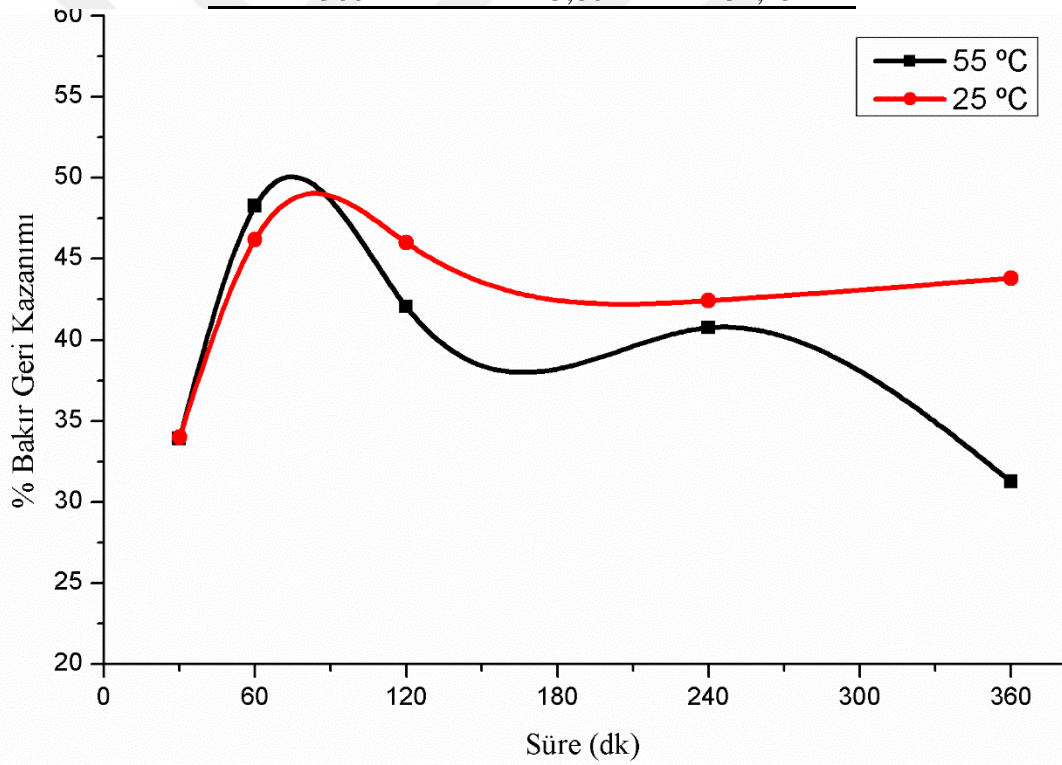
4.2.3 Sıcaklığın etkisi

Konverter cürufundan metal kazanımında amonyum asetat konsantrasyonunun, H₂O₂ ilavesi miktarı ve yönteminin incelenmesinin ardından sıcaklığın etkisini incelemek üzere çözücü olarak 5 M amonyum asetat çözeltisi kullanılarak çalışmaya devam edilmiştir. Amonyum asetatın yüksek sıcaklıklarda bozunabileceği (>80 °C) bilindiğinden sıcaklığın etkisi 25 °C ve 55 °C olmak üzere iki farklı sıcaklıkta %30

H₂O₂ ilavesi, 1/20 katı/sıvı oranı (g/mL) şartlarında 15, 30, 60, 120, 240 ve 360 dakika sürelerde deneyler gerçekleştirilerek sıcaklığa bağlı bakır geri kazanım oranları tespit edilmiştir. Cüruftan bakır geri kazanımı üzerine sıcaklık parametresinin etkisine ait değerleri Çizelge 4.8’de verilmiş ve Şekil 4.13’de grafiğe aktarılmıştır.

Çizelge 4.8 : Sıcaklığın bakır geri kazanımına etkisi.

| Süre (dk) | 25 °C | 55 °C |
|-----------|----------------------------------|----------------------------------|
| | Sıcaklıkta Bakır Geri Kazanımı % | Sıcaklıkta Bakır Geri Kazanımı % |
| 30 | 33,99 | 33,92 |
| 60 | 46,20 | 48,24 |
| 120 | 46,01 | 42,05 |
| 240 | 42,41 | 40,75 |
| 360 | 43,80 | 31,25 |



Şekil 4.13 : Sıcaklığın bakır geri kazanımına etkisi.

Çizelge 4.8’de görüleceği üzere, 55 °C sıcaklıkta yapılan deneylerde oda sıcaklığında yapılan deneylere oranla bakır geri kazanımında düşüş görülmüştür. Bu düşüşün sebebi, 55 °C sıcaklıkta yapılan deneylerde H₂O₂ ilavesi ile yükselen sıcaklıkların 80 °C ‘ye yaklaşılması ve amonyum asetatın bozulma sürecine girmesi olarak

açıklanabilir. Oda sıcaklığında yapılan deneylerde bakır geri kazanımı değerlerindeki dalgalanmaların daha az yaşanması da bu düşünmeyi desteklemektedir.

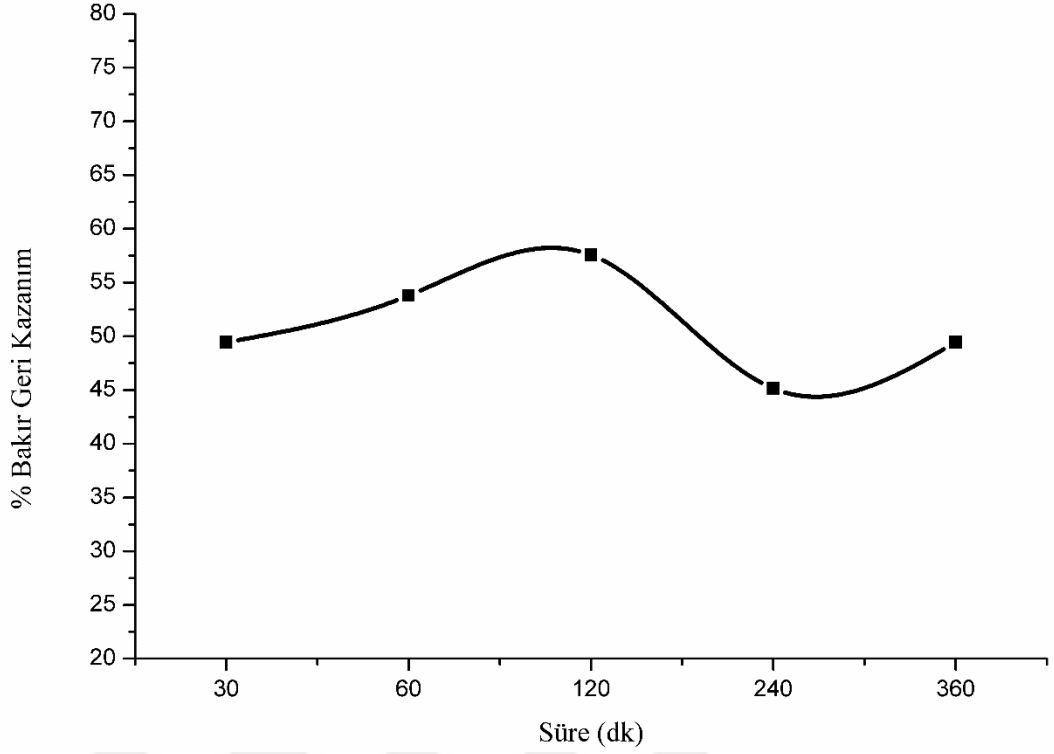
Tüm sıcaklık deneylerinde sıcaklık dalgalanmaları ile paralel olarak köpürmeler yaşanmıştır. Köpürmeler, özellikle 20 ile 45. dakikalar arasında yoğun olarak gözlemlenmiştir. Analiz sonuçlarına göre, 45. dakikadan itibaren daha yüksek bakır geri kazanım değerlerine (%46-48) ulaşıldığı ancak sonrasında sürenin artışıyla bakır geri kazanım oranlarının düştüğü görülmektedir.

4.2.4 Sürenin etkisi

Amonyum asetat ile konverter cürufundan bakır geri kazanımı üzerine etkilerinin araştırıldığı bu çalışmada amonyum asetat konsantrasyonu, H₂O₂ ilavesi ve sıcaklık etkileri daha önceki kısımlarda süreye bağlı olarak incelenmişti. Önceki deney serileri sonucunda kararlaştırılan çözücü ve oksidant parametreleri (5 M 100 mL amonyum asetat çözeltisi, %30 H₂O₂ ilavesi ve oda sıcaklığı) dikkate alınarak metal geri kazanımı üzerine liç süresinin etkisini incelemek için 30, 60, 120, 240 ve 360 dakikalık liç sürelerinde deneyler gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneylerin sonucunda elde edilen değerler Çizelge 4.9'da verilmiş ve sürenin bakır geri kazanımına etkisine ait grafiksel gösterimi Şekil 4.14'de sunulmuştur.

Çizelge 4.9 : Sürenin bakır geri kazanımına etkisi

| Süre (dk) | Bakır Geri Kazanımı % |
|-----------|-----------------------|
| 30 | 49,45 |
| 60 | 53,80 |
| 120 | 57,58 |
| 240 | 45,15 |
| 360 | 49,45 |



Şekil 4.14 : Sürenin bakır geri kazanımına etkisi.

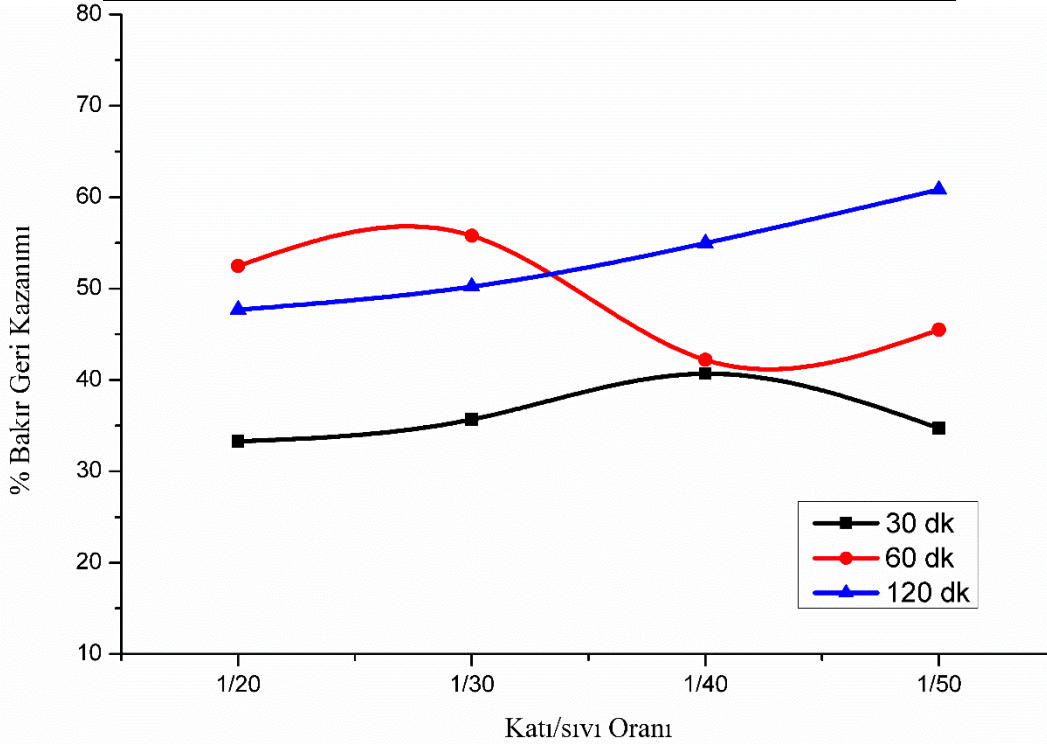
Sürenin bakır geri kazanımına etkisinin incelendiği deney serisinde (Şekil 4.14) sürenin artışı ile bakır geri kazanımı giderek artmış ve en yüksek bakır geri kazanımı %57,58 olarak 120 dakikalık deneyde elde edilmiştir.

4.2.5 Katı/sıvı oranının etkisi

Katı/sıvı oranının incelendiği deney serisinde kullanılacak olan parametreler; 25 °C sıcaklık, 5 M 100 mL amonyum asetat çözeltisi ve %30 H₂O₂ ilavesi olarak uygulanmıştır. Katı/sıvı oranının bakır geri kazanımına etkisinin incelendiği bu deney serilerinde 1/20, 1/30, 1/40 ve 1/50 (g/mL) katı/sıvı oranlarının kullanılması kararlaştırılmıştır. Katı/sıvı oranının 30, 60 ve 120 dakikalık sürelerde % bakır geri kazanımına etkisi deneyleri sonucunda elde edilen bakır geri kazanımı değerleri Çizelge 4.10'da verilmiştir. Deneyler sonucunda çıkan ikincil katılar XRF analizi yapılarak liç sonrası bakır geri kazanımı oranları hesaplanarak Şekil 4.15'te sunulmuştur.

Çizelge 4.10 : Katı/sıvı oranlarının bakır geri kazanımına etkisi.

| Katı/sıvı oranı (g/mL) | Bakır Geri Kazanımı (%) | Bakır Geri Kazanımı (%) | Bakır Geri Kazanımı (%) |
|------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | 30 dk | 60 dk | 120 dk |
| 1/20 | 33,29 | 52,48 | 47,70 |
| 1/30 | 35,68 | 55,78 | 50,21 |
| 1/40 | 40,68 | 42,21 | 54,98 |
| 1/50 | 34,72 | 45,50 | 60,84 |



Şekil 4.15 : Katı/sıvı oranının bakır geri kazanımına etkisi.

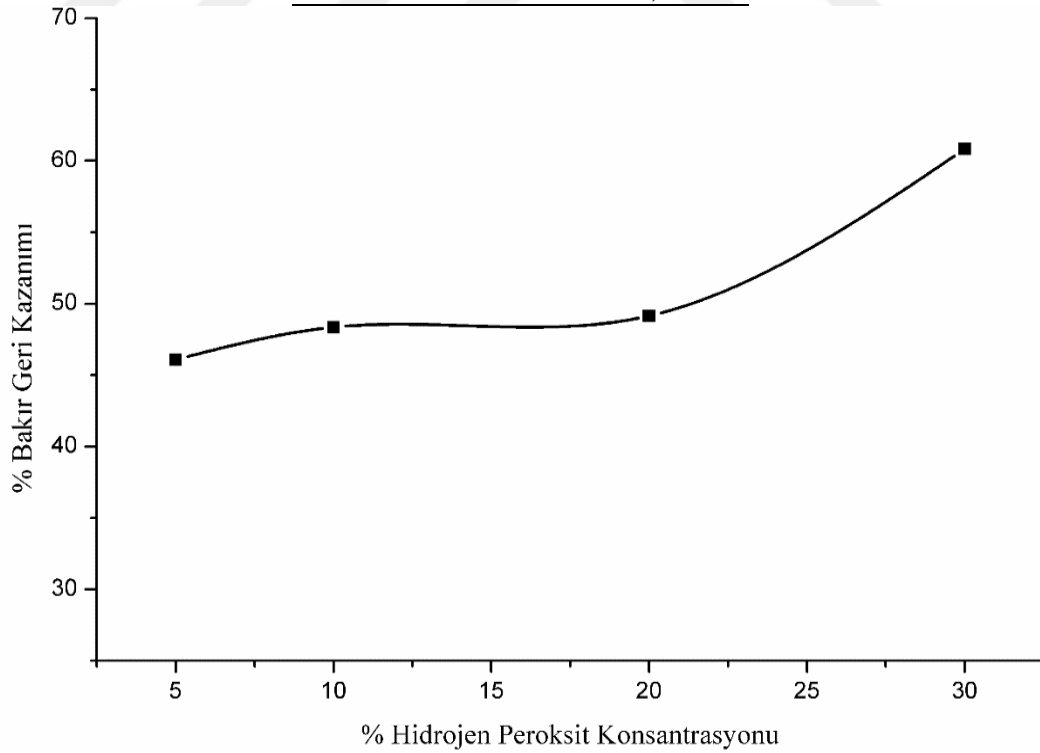
Çizelge 4.10'dan anlaşılacağı üzere, katı/sıvı oranı 1/20 (g/mL) olarak belirlenen deney serisinde %52 civarında bir bakır geri kazanımı elde edilmiş iken en yüksek bakır geri kazanımı 1/50 (g/mL) katı/sıvı oranında gerçekleşmiş ve bu deney serisinde bakır geri kazanımı %60'a kadar çıkmıştır.

Katı/sıvı oranının bakır geri kazanımına etkisinin araştırıldığı deneylerde, katı/sıvı oranı düştükçe sıcaklık dalgalanmalarında azalmalar gözlemlenmiştir. Özellikle 30 dakikalık ve 60 dakikalık deneylere ait XRF analizlerinde bakır ve çinko çözünmesi bir arada incelendiğinde birbiri ile ters orantılı olarak çözüldüğü görülmüştür. Pirinç cüruflarından bakır ve çinko kazanımı üzerine yapılan araştırmada da benzer bir dalgalanma görüldüğü ve bunun sebebinin bakır ile çinko iyonlarının olumsuz etkileşimi olduğunun belirtilmesi bu öngörüü desteklemektedir (Ahmed ve diğerleri, 2016).

Katı/sıvı oranlarının bakır geri kazanımına etkisinin incelendiği deney serilerinden elde edilen değerler doğrultusunda, en yüksek bakır geri kazanımına %30 H₂O₂ ilavesi ile 1/50 (g/mL) katı/sıvı oranında ulaşıldığından deneysel çalışmalara 1/50 katı/sıvı oranında devam edilmiştir. Katı/sıvı oranı 1/50’de sabit tutularak daha düşük H₂O₂ ilavesinin bakır geri kazanımına olan etkisinin incelenmesi için 1/50 (g/mL) katı/sıvı oranı, 5 M amonyum asetat çözeltisi, 600 devir/dk karıştırma hızı ve oda sıcaklığı (25 °C) parametreleri kullanılarak farklı H₂O₂ ilavesinde (%5, %10 ve %20) 2 saatlik liç sürelerinde deneyler gerçekleştirilmiştir. 1/50 (g/mL) katı/sıvı oranında H₂O₂ ilavesinin bakır geri kazanımına ait değerler Çizelge 4.11’de verilmiş ve Şekil 4.16’te görselleştirilmiştir.

Çizelge 4.11 : 1/50 (g/mL) Katı/sıvı oranında farklı H₂O₂ ilavesinin bakır geri kazanımına etkisi.

| H ₂ O ₂ ilave miktarı % | Bakır Geri Kazanımı % |
|---|-----------------------|
| 5 | 46,08 |
| 10 | 48,35 |
| 20 | 49,15 |
| 30 | 60,84 |



Şekil 4.16 : 1/50 Katı/sıvı oranında farklı H₂O₂ ilavesinin bakır geri kazanımına etkisi.

Çizelge 4.11'den de anlaşılacağı üzere, 1/50 (g/mL) katı/sıvı oranında konverter cürufunun amonyum asetat ile liçi uygulamasında H₂O₂ ilavesinin artışı ile bakır geri kazanımı değerinde sınırlı bir artış olup ulaşılan en yüksek bakır geri kazanımı değeri %20 H₂O₂ ilavesi ile %49,15 olmuştur. Bu değer %30 H₂O₂ ilavesi ile elde edilen değer (%60,84) altında kalmaktadır.

Oda sıcaklığında başlanan 1/50 (g/mL) katı/sıvı oranlı deney serisinde H₂O₂ ilavesi ile sıcaklık 50 °C'ye kadar çıkmasına rağmen sıcaklık dalgalanmalarının 1/20 (g/mL) katı/sıvı oranına göre daha az olduğu gözlemlenmiştir. Sıcaklık dalgalanmalarının daha az olmasının sebebi; 1/50 (g/mL) katı/sıvı oranında 1/20 (g/mL) katı/sıvı oranına göre çözünen miktarına bağlı olduğu öngörülmüştür. Turan ve arkadaşlarının konverter cürufuna benzer bir yapıda olan ergitme/flaş fırın cürufuna asetik asit ve H₂O₂ liçi uyguladığı çalışmada da bakır geri kazanımı için düşük katı/sıvı oranları önerilmektedir (Turan ve diğerleri, 2017).

Çalışma kapsamında bu noktaya kadar liç kimyasalı konsantrasyonu, sıcaklık, süre, katı/sıvı oranı, oksidant ilavesi miktarı ve oksidant ilave yönteminin bakır geri kazanımı üzerine etkisi incelenmiştir. Bu deney serilerinde elde edilen analizlere göre bakır geri kazanımı oranının %60'ı geçmemesi üzerine çalışmada yeni bir arayış içine girilmiş ve son olarak kademeli liç işlemi uygulanmasına karar verilmiştir.

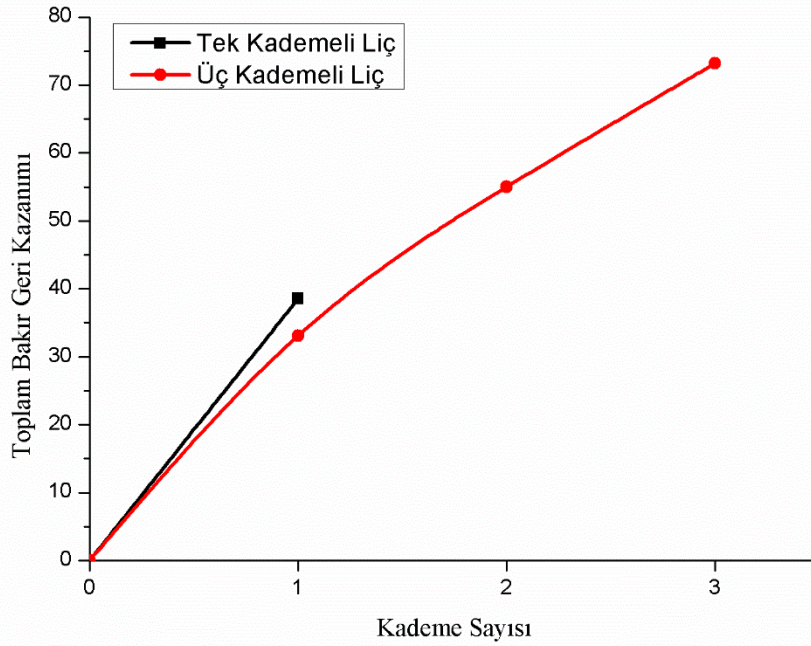
4.2.6 Kademeli liç etkisi

Konverter cürufundan bakır geri kazanımı oranını daha yüksek değerlere çıkarılabilmesi için amonyum asetat ile liç işlemi kademeli olarak gerçekleştirilmiştir. Liç çalışmalarında yüksek katı/sıvı oranının kullanılması daha az liç reaktifi ile daha fazla katının değerlendirilebilmesine olanak sağladığından yani daha ekonomik olması açısından kademeli liç işleminde 1/20 (g/mL) katı/sıvı oranı seçilmiştir. Amonyum asetatın bozunma sıcaklığına yaklaşılmaması için deneylerin oda sıcaklığında yapılması ve önceki deney serisinde görülen en yüksek bakır geri kazanımının sağlandığı %30 H₂O₂ ilave oranının kullanılması kararlaştırılmıştır. Kademeli liç işlemi her kademede aynı parametrelerde; 1/20 (g/mL) katı/sıvı oranı, 5 M ve 100 mL amonyum asetat çözeltisi, 600 devir/dakika karıştırma hızı, oda sıcaklığı 25 °C, 120 dakikalık liç süresi ve %30 oksidant ilavesi olmak üzere üç kademede gerçekleştirilmiştir. Sisteme oksidant ilavesi kademeli olarak (5 dakikada bir 5 mL olarak) gerçekleştirilmiştir. Her kademe sonunda sonunda süzülen solüsyon ayrılmış elde edilen ikincil katı ise tekrar yeni bir amonyum asetat çözeltisi ile liç

işlemine tabi tutulmuştur. Üçüncü kademenin bitmesi ile son kez filtreleme işlemi yapılarak ayrı ayrı toplanan liç çözeltileri AAS cihazı ile nihai son katı atık ise XRF cihazı ile analiz edilmiştir. Ayrıca, aynı deney şartlarında tek kademede liç işlemi de gerçekleştirilmiş olup tek kademeli ve üç kademeli liç işlemleri sonucunda elde edilen bakır geri kazanımı değerleri Çizelge 4.12’de verilmiştir. Ayrıca, kademeli liç sonrası AAS analizi ile elde edilen bakır geri kazanım değerleri grafiksel olarak Şekil 4.17’de verilmiştir.

Çizelge 4.12 : Kademeli liç işleminin bakır geri kazanımına etkisi.

| Deney Yöntemi | Kademe Numarası | Kademedeki Bakır Geri Kazanım (%) | Toplam Bakır Geri Kazanım (%) |
|------------------|-----------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| Tek Kademeli Liç | 1 | 38,54 | 38,54 |
| Üç Kademeli Liç | 1 | 33,09 | 83,93 |
| | 2 | 22,93 | |
| | 3 | 27,91 | |



Şekil 4.17 : Kademeli liç işleminin bakır geri kazanımına etkisi.

Çizelge 4.12’den de anlaşılacağı üzere, öncelikle iki saatlik tek kademe halinde yapılan deneydeki liç çözeltilerinin AAS ile analizi sonucu %38,54 oranında bakır geri kazanımı elde edilmiştir. Üç kademeli liç işleminde ise her bir kademedeki değerli liç çözeltisi AAS ile analiz edildiğinde toplam bakır geri kazanımı %83,93 oranına

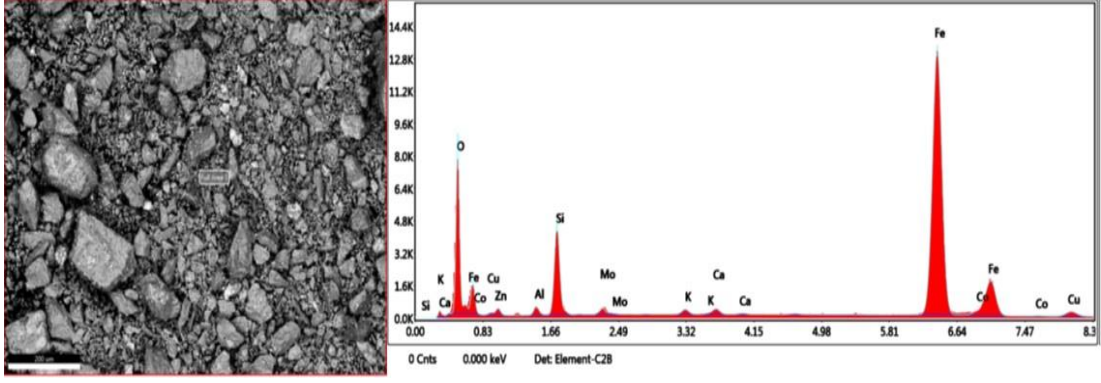
kadar ulaşmaktadır. Deneysel sonuçlar, kademeli liç işleminin bakır geri kazanımında olumlu yönde etkileri olduğunu göstermektedir. Diğer taraftan liç işlemi ve filtrasyon sonrasında elde kalan nihai katı atıkların XRF analizi sonucunda hesaplanan bakır geri kazanım oranlarının tek kademeli liçte %35 ve üç kademeli liçte %80 oranlarında olduğu belirlenmiştir. Çözültiden hesaplanan değerlerin ikincil katılardan elde edilen geri kazanım oranları ile oldukça uyumlu olduğu görülmektedir. Ayrıca, deneysel çalışmalar sırasında yapılan sıcaklık ölçümlerinde kademe sayısı ilerledikçe sıcaklık dalgalanmalarının şiddetinde ve köpürmelerde azalma olduğu görülmüştür.

Üç kademeli liç sonucu elde edilen ikincil katıdan yapılan XRF sonuçları ile konverter cürufu XRF analizi sonuçları karşılaştırılmıştır. Karşılaştırma sonucundaki metal geri kazanımları belirlenerek liç sonucu geri kazanım oranları Çizelge 4.13’de verilmiştir.

Çizelge 4.13 : Konverter cürufu ve kademeli liç sonrası ikincil katının XRF analizlerinin karşılaştırılması ve metal geri kazanımları.

| Element | Cüruf | Kademeli Liç Sonrası | Geri Kazanım % |
|-----------|-------------|----------------------|----------------|
| Demir | 47,21 ±0,26 | 47,40 ±0,26 | 26,89 |
| Silisyum | 12,32 ±0,19 | 10,71 ±0,19 | 36,67 |
| Bakır | 5,05 ±0,11 | 1,86 ±0,11 | 79,19 |
| Çinko | 3,67 ±0,13 | 3,36 ±0,13 | 33,35 |
| Kükürt | 1,28 ±0,03 | 1,24 ±0,03 | 29,48 |
| Alüminyum | 0,94 ±0,09 | 0,93 ±0,09 | 28,04 |
| Magnezyum | 0,76 ±0,14 | 0,41 ±0,14 | 60,66 |
| Sodyum | 0,82 ±0,15 | 0,55 ±0,15 | 50,79 |
| Kalsiyum | 0,69 ±0,12 | 0,56 ±0,12 | 40,44 |
| Kobalt | 0,34 ±0,07 | 0,34 ±0,07 | 26,77 |
| Potasyum | 0,50 ±0,15 | 0,47 ±0,15 | 31,36 |
| Kurşun | 0,48 ±0,04 | 0,35 ±0,04 | 46,93 |

Üç kademeli liç sonunda elde edilen ikincil katı SEM ve EDS analizi ile incelenerek konverter cürufundaki yapısal değişimler belirlenmeye çalışılmıştır. Şekil 4.18’de kademeli liç sonrası elde edilen ikincil katının SEM analizi verilmiştir.



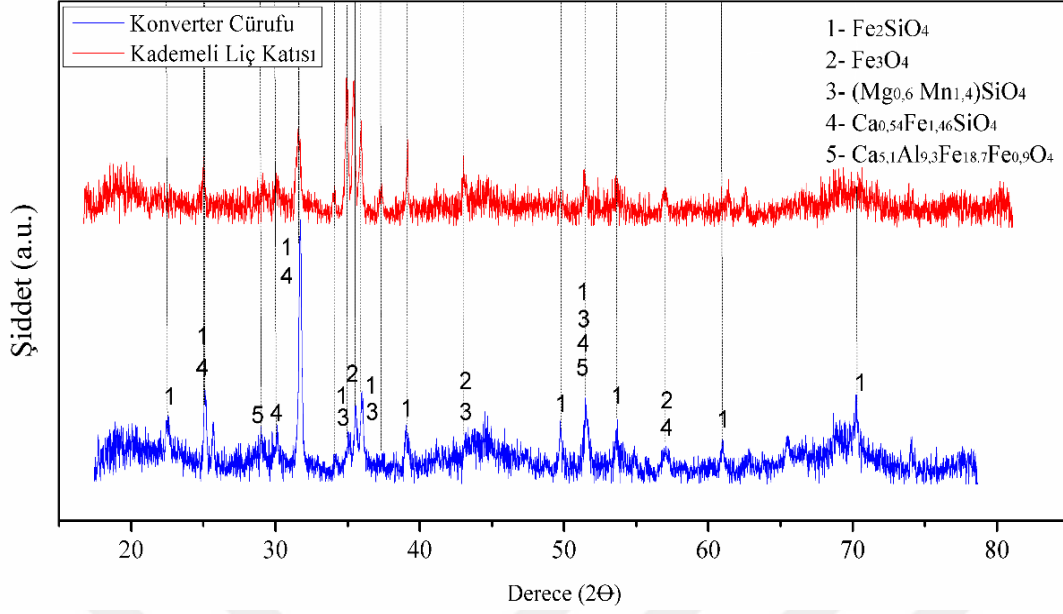
Şekil 4.18 : Kademeli Liç için seçili alanda konverter cürufu SEM analizi.

Kademeli liç sonrası elde edilen ikincil katıya uygulanan seçili alandaki EDS analizi değerleri Çizelge 4.14’de verilmiştir.

Çizelge 4.14 : Kademeli Liç için EDS analizi ile element dağılımı.

| Element | Ağırlık % | Hata Payı % |
|----------|-----------|-------------|
| Oksijen | 28,34 | 1,91 |
| Demir | 51,62 | 1,13 |
| Silisyum | 10,37 | 0,72 |
| Bakır | 1,47 | 0,12 |
| Çinko | 3,15 | 0,18 |
| Potasyum | 0,51 | 0,05 |
| Kalsiyum | 0,62 | 0,05 |

Çizelge 4.14’te görüleceği üzere başlangıçta konverter cürufunda bulunan %5,05 bakır oranı seçilen alan için kademeli liç sonrasında %1,47 değerine kadar düşmüştür. SEM-EDS analizi ile elde edilen sonuçlar yaklaşık %80 bakır geri kazanım oranı ile hem çözeltiden AAS sonuçlarını hemde ikincil atıktan elde edilen XRF sonuçlarını destekler niteliktedir. Kademeli liç sonrası elde edilen ikincil katıya uygulanan XRD analizi Şekil 4.19’da verilmiştir.

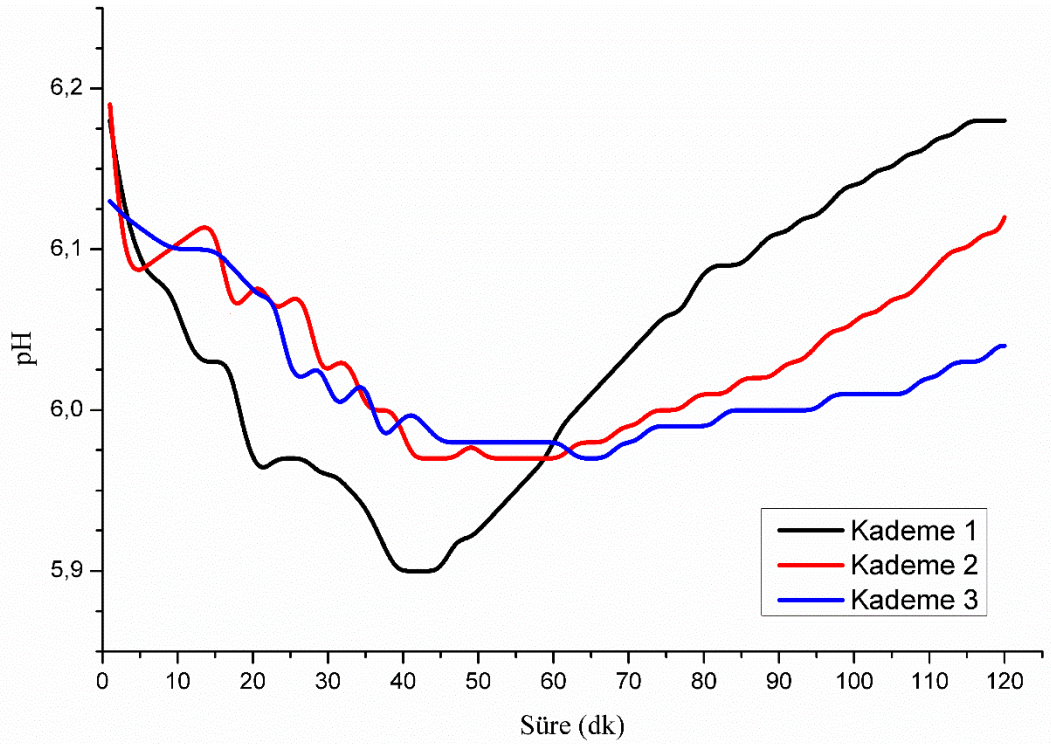


Şekil 4.19 : Kademeli liç katsısı ile konverter cürufu XRD analizi.

Şekil 4.19’da yer alan XRD sonuçlarından anlaşılacağı üzere, başlangıç katsısı olan konverter cürufunda özellikle fayalit (Fe_2SiO_4) ve manyetit (Fe_3O_4) fazlarının kademeli liç sonrasında bile pik şiddetlerinde azalma olmasına karşın yapılarını koruduğu, ancak özellikle Ca ve Mg içerikli spinel yapıdaki formların neredeyse tamamen kaybolduğu görülmektedir. Bu durum konverter cürufunun ve kademeli liç sonrası kalan ikincil katının XRF sonuçlarını destekler niteliktedir.

4.2.6.1 Kademeli liçte pH değişimi

Kademeli liç boyunca ortam asitliği (pH) değerleri belirli aralıklarla ölçülmüştür. Ölçümler OHAUS marka Staterter 3100 model pH metre ile yapılmıştır. Kademeli liç boyunca her iki dakikada bir anlık olarak ölçülen pH değerlerinde zamanla meydana gelen değişimin grafiksel gösterimi Şekil 4.20’de verilmiştir.

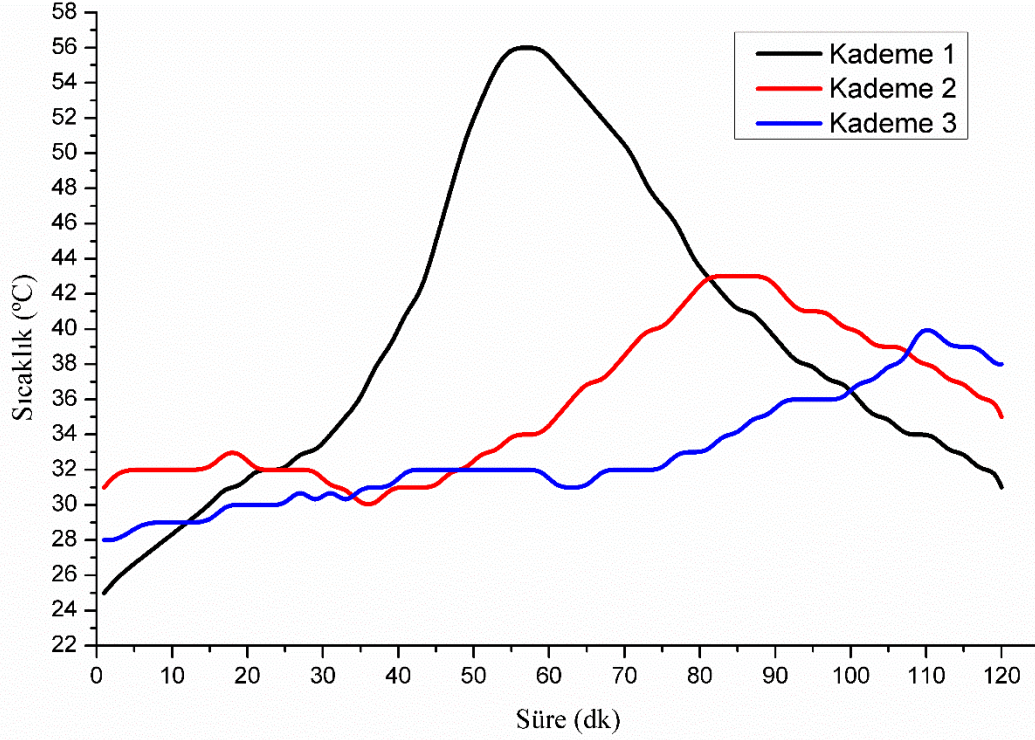


Şekil 4.20 : Kademeli liçte kademelere göre pH değişimi.

Deney başlangıcında 6,18 olarak ölçülen pH değeri her 5 dakikada bir H₂O₂ ilavesi sonrasında birinci kademenin 40. dakikalarında 5,9'a kadar düşmüştür. Reaksiyonların tamamlanması ile beraber 50. dakikadan itibaren pH değeri yükselmeye başlayarak tekrar 6,2 seviyelerine kadar çıkmıştır. Benzer olarak 2. ve 3. kademe de pH değeri 6,2 seviyelerinden başlayarak 40. dakikaya kadar yavaş yavaş düşmekte ve 5,95 seviyesine kadar inmektedir, ancak birkaç dakika düşük pH değerinde kaldıktan sonra tekrar yükselişe geçerek deney sonuna kadar 6,1 seviyelerine kadar çıkmaktadır. Liç sistemine kademeli olarak eklenen H₂O₂ her ilavesinde pH değerinde ani düşüşler yaşanmış olup sistemde meydana gelen köpürme ile de pH değişimi paralellik seyretmektedir.

4.2.6.2 Kademeli liçte sıcaklık değişimi

Kademeli liç süresince pH ile birlikte ikişer dakika aralıklarla sistemin sıcaklık değerleri de ölçülmüştür. Deney başlangıç sıcaklık değeri 25 °C olarak ayarlanmış ve H₂O₂ ilavesi ile beraber kademeli liç boyunca sıcaklık ölçülerek zamanla değişim değerlerinin grafiksel gösterimi Şekil 4.21'de verilmiştir.

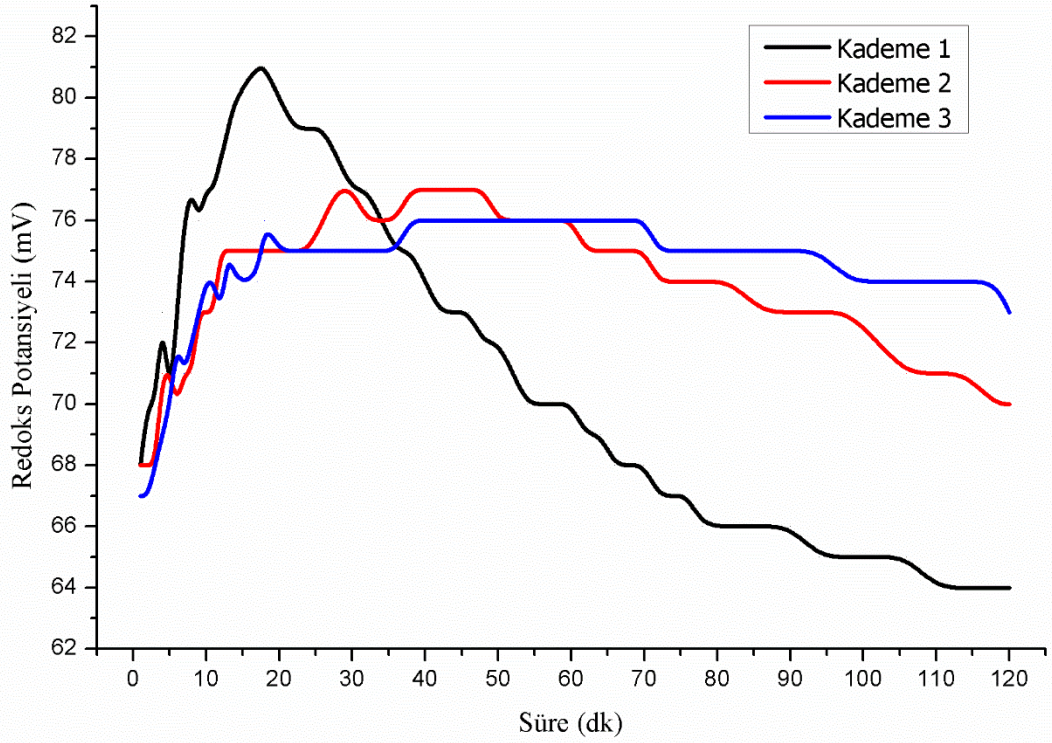


Şekil 4.21 : Kademeli liçte kademelere göre sıcaklık değişimi.

Şekil 4.21'den görüleceği üzere, deneyin başlamasının ardından H_2O_2 ilavesiyle oluşan ekzotermik reaksiyon sonucu açığa çıkan ısı çözelti sıcaklığının 20. dakikadan sonra artmasına yol açmış ve birinci kademenin 50. dakikasından sonra maksimum sıcaklığa ($56\text{ }^\circ\text{C}$) ulaşılmıştır. İkinci kademe sıcaklık artışı 60. dakikada başlamış ve 80. dakikada bu kademenin maksimum sıcaklığı olan $43\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ulaşılmıştır. Son kademe ise 110. dakikada maksimum sıcaklık değerine ($40\text{ }^\circ\text{C}$) ulaşılmıştır. Kademeler ilerledikçe sıcaklıktaki dalgalanma şiddetinin azaldığı ve maksimum sıcaklık noktasına erişme süresinde artış olduğu gözlemlenmektedir. Sıcaklıkta meydana gelen bu değişimlerin her bir kademe çözünen cüruf miktarının giderek azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

4.2.6.3 Kademeli liçte çözeltinin potansiyel değişimi

Kademeli liç yönteminin uygulandığı deney boyunca pH ölçümü ile eş zamanlı olarak çözeltinin redoks potansiyel (Eh) değeri de ölçülmüştür. Kademeli liç işleminde her bir kademe için zamanla potansiyelin değişimi değerlerinin grafiksel gösterimi Şekil 4.22'de verilmiştir.



Şekil 4.22 : Kademeli liçte zamana bağlı olarak çözelti potansiyel (Eh) değişimi.

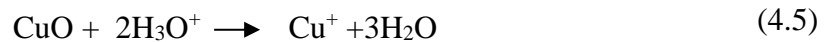
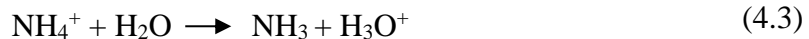
Deney başlangıcında 68 mV olarak ölçülen çözelti potansiyel değeri, özellikle her 5 dakikada bir H₂O₂ eklendikçe ani değişimler gösterip giderek yükselmektedir. Kademeli liç boyunca dalgalanmalar gösteren çözelti potansiyeli; birinci kademenin 15. dakikasında en yüksek değere ulaşmaktadır (81 mV). H₂O₂ ilavesinin çözeltinin redoks potansiyelini artırdığı önceki çalışmalardan da bilinmektedir (Deschenes ve Ghali 1988, Pekdemir 2020). Birinci kademede maksimum değere ulaştıktan sonra nihai potansiyel değeri 64 mV 'a kadar düşmektedir. İkinci kademede ise yine H₂O₂ ilavesiyle 25. dakikadan sonra bu kademenin maksimum değerine (77 mV) ulaşmıştır. Son kademede ise peroksit ilavesiyle beraber potansiyel değeri artış gösterip 40. dakikada en yüksek değeri olan 76 mV mertebesine yükselmiştir. Nihai olarak liç çözeltisi potansiyel değeri 73 mV seviyesine geri dönmüştür. Şekil 4.22'den de anlaşılacağı üzere, çözelti potansiyel şiddeti de tıpkı sıcaklık dalgalanmalarının şiddetine benzer olarak kademe ilerledikçe azalmaktadır. Çünkü çözeltinin redoks potansiyeli, mineralden azalan iyon tedariki nedeniyle kademeli olarak ilk süzdürme işleminden sonuncusuna doğru düşmektedir (Deschenes ve Ghali 1988).

Bir çözeltilde elektriksel iletkenlik değerinin artışı ile paralel bir şekilde çözme becerilerinin arttığı ve bunun da çözeltildeki iyonlaşmanın artışına bağlı olduğu

literatürde ifade edilmektedir. Aynı zamanda cürufların elektriksel iletkenliğinin sıcaklığın artışıyla da arttığı bildirilmiştir (Jia ve diğerleri, 2015). Bu tez kapsamında liç reaktifi olarak kullanılan amonyum asetatın sulu çözeltide iyonlaşması sonucu çözeltinin potansiyel değerinin arttığı ve konverter cürufu ile H₂O₂ ilaveleri sonrasında oluşan reaksiyonlar ile sıcaklık artışına bağlı olarak çözeltinin potansiyel değerinde değişimler (dalgalanmalar) meydana getirdiği söylenebilir.

4.2.7 Çözünme reaksiyonları

Bu çalışmada kullanılan konverter cürufu üzerinde yapılan karakterizasyon çalışmalarında, cürufun bünyesinde Fe₂SiO₄, Fe₃O₄ gibi demir oksit ve silikat içerikli ana fazların dışında mat (Cu₂S.FeS) ve CuS gibi sülfürlü bakır yapılarının bulunduğu belirlenmiştir. Bu sülfürlü yapıların ise Reaksiyon 4.1 gereği H₂O₂ ile oksitli bakır haline dönüştürülebildiği bilinmektedir. Bu çalışma kapsamında gerçekleştirilen liç işlemlerinde çözücü reaktif olarak seçilen amonyum asetatın sulu sistemlerde aşağıdaki reaksiyonlar gereği iyonlarına ayrışarak (Denklem 4.2) amonyum (NH₄⁺) iyonu oluşturduğu ve sonrasında suda hidrolizasyon sonucunda (Denklem 4.3) kuvvetli bir asit olan H₃O⁺ iyonunu oluşturduğu Gülezgin (2010) tarafından belirtilmiştir. Böylece, bazik karaktere sahip olan oksitli bakır fazı ile H₃O⁺ iyonunun reaksiyonu (Denklem 4.4) sonucu çözme işlemini gerçekleştirmekte ve çözülmüş bakır iyonlarının çözeltide toplanması sağlanmaktadır.



Benzer şekilde, konverter cürufu içerisindeki sülfürlü bakır yapısının H₂O₂ ilavesiyle bakır oksit haline dönüştürüldüğü ve yukarıda verilen reaksiyonlar gereği (Denklem 4.2-4.5) amonyum asetat çözeltisi yardımıyla çözme işlemi gerçekleştirilerek cüruftan bakır geri kazanımı yapıldığı söylenebilir.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, bakır üretiminde ortaya çıkan ikincil atıklardan konverter cürufunun içerdiği değerli metalleri (özellikle Cu) hidrometalurjik yolla geri kazanmak için amonyum asetat kimyasalının çözücü etkileri incelenmiştir. Bu çalışma kapsamında, bakır geri kazanım oranları temel deneysel parametreler olan çözücü konsantrasyonu, sıcaklık, süre, katı/sıvı oranı ve oksidant olarak H₂O₂ ilavesi açısından incelemek üzere deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar ve geleceğe yönelik öneriler aşağıda özetlenmiştir;

Konverter cürufu üzerine yapılan fiziksel analizler sonucunda cürufun %0,8 nem içerdiği, 2,30 gr/cm³ yoğunluğuna sahip olduğu ve ortalama tane boyutunun (d₅₀)=51,2 µm değerine sahip olduğu belirlenmiştir.

Yapılan kimyasal analizler konverter cürufunun %5,05 Cu ve %3,67 Zn oranında değerli metal içerdiğini ortaya koymuştur. Mineralojik analizler ise bu cürufun ana fazlarının fayalit (Fe₂SiO₄) ve manyetit (Fe₃O₄) olmasıyla birlikte mat (Cu₂S.FeS), CuS ve metalik bakır gibi diğer bakır içerikli fazların da varlığını ortaya koymaktadır.

Deneysel çalışmalarda öncelikle konverter cürufundan bakır geri kazanımı üzerine amonyum asetat konsantrasyonundaki değişimin etkisi incelenmiştir. Bakır konverter cürufundan farklı molariteye (1-7 M) sahip amonyum asetat ile liç işlemi gerçekleştirilmiş ve 5 M amonyum asetat çözeltisi ile bakır geri kazanımının %31 civarına kadar çıkabildiği görülmüştür.

Oksidant olarak sisteme H₂O₂ ilavesi ile konverter cürufu içerisindeki sülfürlü yapıya sahip bakırın oksitli forma dönüştürülmesi ve böylece amonyum asetat kullanılarak oksitli bakır yapının çözünmesi sağlanmıştır. Liç sistemine eklenen H₂O₂ değerleri çözeltinin %5, %10, %20 ve %30'luk oranlarında olmak üzere kullanılmış olup bakır geri kazanım oranları %50 civarına çıkarılabilmektedir. Ancak, H₂O₂ ilavesi sonrasında gerçekleşen ekzotermik reaksiyonlar sıcaklıkta ani yükselmelere sebep olduğundan AA'nın bozunma sıcaklığı (>80 °C) dikkate alınarak çalışma sıcaklıklarının maksimum 55 °C civarında tutulması gerektiği belirlenmiştir. Bu sebeple, sıcaklığın

etkisi 25 °C ve 55 °C olmak üzere iki farklı sıcaklıkta incelenmiş ve sıcaklığa bağlı bakır geri kazanım oranlarının birbirine yakın olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, oksidantın (H₂O₂) direkt ilave edilmesi yerine oda sıcaklığında kademeli olarak ilave edilme yönteminin ani sıcaklık artışı ve köpürme sorunlarını azaltacağı görülmüştür.

Konverter cürufundan metal geri kazanımı üzerine liç süresinin etkisini incelemek için 5 M 100 mL amonyum asetat çözeltisi, %30 H₂O₂ ilavesi ve oda sıcaklığı şartlarında 30, 60, 120, 240 ve 360 dakikalık liç sürelerinde deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlara göre %57,58 oranında maksimum geri kazanım ile optimum liç süresi 2 saat olarak belirlenmiştir.

Katı/sıvı oranının bakır geri kazanımına etkisinin incelendiği deney serilerinde 1/20, 1/30, 1/40 ve 1/50 (g/mL) katı/sıvı oranlarının 25 °C sıcaklık, 5 M amonyum asetat çözeltisi ve %30 H₂O₂ ilavesinde 30, 60 ve 120 dakikalık sürelerde liç deneyleri yapılmıştır. Burada en yüksek bakır geri kazanımı 1/50 katı/sıvı oranında gerçekleşmiş ve bu deney serisinde bakır geri kazanımı %60'a kadar çıkmıştır.

Konverter cürufundan bakır geri kazanımı oranını daha yüksek değerlere çıkarılabilmesi için amonyum asetat ile liç işlemi kademeli olarak gerçekleştirilmiştir. 1/20 (g/mL) katı/sıvı oranı, 5 M amonyum asetat çözeltisi, 600 devir/dakika karıştırma hızı, oda sıcaklığı (25 °C), 120 dakikalık liç süresi ve %30 oksidant ilavesi olmak üzere üç kademe gerçekleştirilen deney sonucunda %80 üzerinde bakır geri kazanımı elde edilmiştir.

Geçmiş yıllarda konverter cürufundan değerli metallerin geri kazanımı üzerine yapılan çalışmalar ile bu çalışmada ulaşılan sonuçlar karşılaştırıldığında (Çizelge 4.15) amonyum asetatın hidrometalurjik olarak konverter cürufundan bakır kazanımında kullanılabileceğini göstermektedir.

Ayrıca, mevcut durumda liç reaktif olarak kullanılan asidik çözeltiler ile amonyum asetat kimyasalının endüstriyel koşullar altında kullanımı irdelendiğinde avantaj/dezavantaj açısından karşılaştırılması Çizelge 4.16'da verilmiştir.

Çizelge 4.15 : Konverter cürufundan bakır geri kazanımı üzerine yapılan çalışmalar ile karşılaştırma.

| Referans | Cüruf Tipi | Kullanılan Çözücü | Cu Geri Kazanımı |
|---------------------|-----------------------------------|---|------------------|
| Anand vd. 1980 | Konverter ve Ergitme Cürufu | Ferrik klorit liçi | %92 |
| Anand vd. 1983 | Konverter Cürufu | Sülfirik asit ve ferrik klorit liçi | %90 |
| Sukla vd. 1986 | Konverter Cürufu | Sülfirik asit ve amonyum sülfat liçi | %85 |
| Hamamcı vd. 1991 | Ergitme Cürufu | Amonyum sülfat ve sülfirik asit ile kavurma sonrası su liçi | %86 |
| Altundoğan vd. 1997 | Konverter Cürufu | Ferritik sülfat ile kavurma sonrası su liçi | %93 |
| Gülezzgin vd. 2010 | Malahit Cevheri | Amonyum asetat liçi | %89 |
| Lui vd. 2012 | Malahit Cevheri | Amonyak/amonyum sülfat liçi | %96 |
| Boyrızlı vd. 2017 | Konverter-Ergitme Cürufu Karışımı | Hidrojen peroksit ile sülfirik asit liçi | %90 |
| Kim vd. 2017 | Ergitme Cürufu | Nitrik asit ve su liçi | %93 |
| Nadirov vd. 2017 | Ergitme Cürufu | Amonyum Solüsyonu | %81 |
| Aracena vd. 2019 | Konverter Cürufu | Amonyum hidroksit liçi | %87 |
| Bu çalışma | Konverter Cürufu | Amonyum asetat liçi | %84 |

Çizelge 4.16 : Amonyum asetat çözeltisi ile asidik çözeltilerin karşılaştırılması.

| Asidik Çözeltiler | Amonyum Asetat Çözeltisi | Ref. |
|---|---|-----------------------------------|
| Çevreye daha zararlıdır. | Daha çevrecidir. | (Gülezzgin, 2010; Rüßen vd. 2018) |
| Seçiciliği daha az, elektrokazanımda liç çözeltilisini kirletebilir | Seçiciliği yüksek, elektro kazanımdaki çözelti daha az kirlenebilir. | (Künkül vd, 2013) |
| Vücuda teması halinde iş güvenliği riski oluşabilir. | Vücuda teması halinde iş güvenliği riski daha azdır. | (Sağlık Bakanlığı, 2014) |
| Aşırı reaktif tüketimi gerçekleştirilebilir. | Daha seçici olduğundan reaktif tüketimi daha azalabilir. | (Gülezzgin, 2010) |
| Asidik ortamda ekipman ömrü kısalsabilir. | Çalışma şartları nötr civarında olduğundan ekipman ömrü daha uzundur. | (Rüßen, 2018) |

Çizelge 4.16'dan da görüleceği üzere gerek ekipman ömrü gerekse çevreye duyarlılık ve iş güvenliği açısından amonyum asetat çözeltilisinin bir liç sisteminde kullanımı geleneksel asitlere göre daha avantajlı görülmektedir.

Amonyum asetatın kullanımının avantajlarının yanında en yüksek bakır geri kazanımının sağlandığı kademeli liç işleminin daha ekonomik olabilmesi için ilk kullanılan amonyum asetatın liç sistemi sonunda temizlenerek geri kazanılması ve tekrar kullanılabilir hale getirilmesi sağlanabilir.

Amonyum asetat kullanımının konverter cürufundan bakır geri kazanımı üzerine etkisinin incelendiği bu çalışmada, amonyum asetatın bozulmasının önüne geçmek ve H₂O₂ ilavesi ile oluşan sıcaklık dalgalanmalarının olumsuz etkilerinden kaçınmak için sıcaklık dengeleyici sistemler kullanılması önerilebilir.

Konverter cürufu içerisindeki sülfürlü bakırın oksitlenmesi aşamasında bu çalışmada kullanılan H₂O₂ yerine CuS yapısının pirometalurjik olarak yüksek sıcaklıklarda kavrulması yoluyla oksitli bileşik haline getirilmesi ve sonrasında uygun bir reaktif ile liç edilerek çözündürülmesi sağlanabilir.

6. KAYNAKLAR

- Ahmed, I. M., Nayl, A. A. ve Daoud, J. A. (2016). Leaching and recovery of zinc and copper from brass slag by sulfuric acid. *Journal of Saudi Chemical Society*, 20, 280-285. doi:10.1016/j.jscs.2012.11.003
- Altundogan, H. S., Boyrazlı, M. ve Tumen, F. (2004). A study on the sulphuric acid leaching of copper converter slag in the presence of dichromate. *Minerals Engineering*, 17(3), 465–467. doi:10.1016/j.mineng.2003.11.002
- Altundoğan, H. S. ve Tümen, F. (1997). Metal recovery from copper converter slag by roasting with ferric sulphate. *Hydrometallurgy*, 44(1–2), 261–267. doi:10.1016/s0304-386x(96)00038-2
- Anand, S., Rao, P. K. ve Jena, P. K. (1980). Recovery of metal values from copper converter and smelter slags by ferric chloride leaching. *Hydrometallurgy*, 5(4), 355–365. doi:10.1016/0304-386X(80)90025-0
- Anand, S., Sarveswara Rao, K. ve Jena, P. K. (1983). Pressure leaching of copper converter slag using dilute sulphuric acid for the extraction of cobalt, nickel and copper values. *Hydrometallurgy*, 10(3), 305–312. doi:10.1016/0304-386X(83)90061-0
- Aracena, A., Fernández, F., Jerez, O. ve Jaques, A. (2019). Converter slag leaching in ammonia medium/column system with subsequent crystallisation with NaSH. *Hydrometallurgy*, 188, 31–37. doi:10.1016/j.hydromet.2019.06.006.
- Aracena, A., Valencia, A. ve Jerez, O. (2020). Ammoniacal system mechanisms for leaching copper from converter slag. *Metals*, 10(6). doi:10.3390/met10060712
- Arslan, C. ve Arslan, F. (2002). Recovery of copper, cobalt, and zinc from copper smelter and converter slags. *Hydrometallurgy*, 67(1–3), 1–7. doi:10.1016/S0304-386X(02)00139-1
- Boyrazlı, M. (2017). KBİ cüruflarının H₂O₂ ortamında H₂SO₄ ile liç kinetiğinin incelenmesi. *Dicle Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Dergisi*, 8(4), 853–864.
- Dimitrijević, M., Urošević, D., Milić, S., Sokić, M. ve Marković, R. (2017). Dissolution of copper from smelting slag by leaching in chloride media. *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy*, 53(3), 407–412. doi:10.2298/JMMB170425016D
- Ehsani, A. ve Yazıcı, E. Y. (2016). Anadolu’da Bakır Madenciliği ve Kullanımının Kısa Tarihçesi. *MT Bilimsel*, (9), 43–48.
- Ekiz, H. E. (2009). Bakır Konverter Cüruflarında Renkli Metallerin Geri Kazanımı. Yüksek Lisans Tezi. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Üniversitesi, İstanbul.
- Gülezzgin, A. (2010). Malahit cevherinin amonyum asetat çözeltilerinde çözünme kinetiğinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Fen Bilimleri Enstitüsü, İnönü Üniversitesi, Malatya.

- Hamamcı, C. ve Ziyadağulları, B. (1991). Effect of Roasting with Ammonium Sulfate and Sulfuric Acid on the Extraction of Copper and Cobalt from Copper Converter Slag. *Separation Science and Technology*, 26(8), 1147-1154. doi:10.1080/01496399108050520
- ICGS (2019). *The World Copper Factbook*. International Copper Study Group.
- Jia, J., Liao, X., Guo, Q., Li, X., Peng, C. ve Zou, H. (2015). Applied research of electrical conductivity of slag in metallurgical reaction. *Proceedings of the 6th International Congress on the Science and Technology of Steelmaking, ICS-2015*, 914–917.
- Khalid, M. K., Hamuyuni, J., Agarwal, V., Pihlasalo, J., Haapalainen, M. ve Lundström, M. (2019). Sulfuric acid leaching for capturing value from copper rich converter slag. *Journal of Cleaner Production*, 215, 1005–1013. doi:10.1016/j.jclepro.2019.01.083
- Kim, E., Horckmans, L., Spooren, J., Vrancken, K. C., Quaghebeur, M. ve Broos, K. (2017). Selective leaching of Pb, Cu, Ni and Zn from secondary lead smelting residues. *Hydrometallurgy*, 169, 372–381. doi:10.1016/j.hydromet.2017.02.027
- Künkül, A., Gülezgin, A. ve Demirkıran, N. (2013). Investigation of the use of ammonium acetate as an alternative lixiviant in the leaching of malachite ore. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, 19(1), 25–35. doi:10.2298/CICEQ120113039K.
- Liu, Z. X., Yin, Z. L., Hu, H. P. ve Chen, Q. Y. (2012a). Leaching kinetics of low-grade copper ore containing calcium-magnesium carbonate in ammonia-ammonium sulfate solution with persulfate. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 22(11), 2822–2830. doi:10.1016/S1003-6326(11)61538-0
- Liu, Z. X., Yin, Z. L., Hu, H. P. ve Chen, Q. Y. (2012b). Dissolution kinetics of malachite in ammonia/ammonium sulphate solution. *Journal of Central South University of Technology (English Edition)*, 19(4), 903–910. doi:10.1007/s11771-012-1091-5.
- Mihailova, I. ve Mehandjiev, D. (2010). Characterization of Fayalite From Copper Slags. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 45(3), 317-326.
- Miganei, L., Gock, E., Achimovičová, M., Koch, L., Zobel, H. ve Kähler, J. (2017). New residue-free processing of copper slag from smelter. *Journal of Cleaner Production*, 164, 534–542. doi:10.1016/j.jclepro.2017.06.209.
- MTA. (2021). bakir.jpg (1463×689). 11 Şubat 2021 tarihinde https://www.mta.gov.tr/v3.0/sayfalar/hizmetler/images/b_h/bakir.jpg adresinden erişildi.
- Nadirov, R. K., Syzdykova, L. I., Zhussupova, A. K. ve Usserbaev, M. T. (2013). Recovery of value metals from copper smelter slag by ammonium chloride treatment. *International Journal of Mineral Processing*, 124, 145–149. doi:10.1016/j.minpro.2013.07.009
- Nadirov, R., Syzdykova, L. ve Zhussupova, A. (2017). Copper smelter slag treatment by ammonia solution: Leaching process optimization. *Journal of Central South University*, 24(12), 2799–2804. doi:10.1007/s11771-017-3694-3

- UCDSB. (2004). Inorganic Compounds: Physical and Thermochemical Data. http://www2.ucdsb.on.ca/tiss/stretton/database/inorganic_thermo.htm adresinden 6 Ocak 2021 tarihinde erişildi.
- Perederiy, I., Papangelakis, V. G., Buarzaiga, M. ve Mihaylov, I. (2011). Co-treatment of converter slag and pyrrhotite tailings via high pressure oxidative leaching. *Journal of Hazardous Materials*, 194, 399–406. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.08.012
- Rudnik, E., Burzyńska, L. ve Gumowska, W. (2009). Hydrometallurgical recovery of copper and cobalt from reduction-roasted copper converter slag. *Minerals Engineering*, 22(1), 88–95. doi:10.1016/j.mineng.2008.04.016
- Rüşen, A. (2013). Usage of Boron Compounds in Copper Production a Thesis Submitted to the Graduate School of Naturel and Applied Sciences of METU, Ankara.
- Rüşen, A. ve Topçu, M. A. (2018). Investigation of an alternative chemical agent to recover valuable metals from anode slime. *Chemical Papers*, 72(11), 2879–2891. doi:10.1007/s11696-018-0511-x
- Rodliyah, I., Ardha, N., Saleh, N. ve Zaki Mubarak, M. (2011). Leaching of Lead From Anode Slime by Ammonium Acetate Solution. *indonesian Mining Journal*, 14(3), 123-132. doi:10.30556/IMJ.VOL14.NO3.2011.488.
- Sağlık Bakanlığı Türkiye Halk Sağlığı Kurumu Başkanlığı, T. (2014). Bulaşıcı Hastalıkların Sürveyansı ve Kontrolü Projesi. Laboratuvar Güvenliği Rehberi. Mikrobiyoloji Referans Laboratuvarları Daire Başkanlığı, Ankara.
- Schlesinger, M., King, M., Sole, K. ve Davenport, W. (2011). Extractive Metallurgy of Copper. *Extractive Metallurgy of Copper, Fifth Edition*, Elsevier Yayını. doi:10.1016/C2010-0-64841-3.
- Sibanda, V., Sipunga, E., Danha, G. ve Mamvura, T. A. (2020). Enhancing the flotation recovery of copper minerals in smelter slags from Namibia prior to disposal. *Heliyon*, 6(1). doi:10.1016/j.heliyon.2019.e03135
- Sukla, L. B., Panda, S. C. ve Jena, P. K. (1986). Recovery of cobalt, nickel and copper from converter slag through roasting with ammonium sulphate and sulphuric acid. *Hydrometallurgy*, 16(2), 153–165. doi:10.1016/0304-386X(86)90040-X
- T.C. Strateji ve Bütçe Başkanlığı. (2019). Onbirinci Kalkınma Planı (2019 - 2023), Strateji ve Bütçe Başkanlığı, Ankara.
- Turan, M. D., Sarı, Z. A. ve Miller, J. D. (2017). Leaching of blended copper slag in microwave oven. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 27(6), 1404–1410. doi:10.1016/S1003-6326(17)60161-4
- Topçu, M. A., Rüşen, A. ve Derin, B. (2019). Minimizing of copper losses to converter slag by a boron compound addition. *Journal of Materials Research and Technology*, 8(6), 6244–6252. doi:10.1016/j.jmrt.2019.10.018
- Uysal, F. F. ve Bahar, S. (2018). Cüruf Çeşitleri ve Kullanım Alanları. *Trakya Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 19(1), 37–52.

Ziyadanogulları, B. (2000). Recovery of copper and cobalt from concentrate and converter slag. *Separation Science and Technology*, 35(12), 1963–1971. doi:10.1081/SS-100100630

