

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**BAKIR KONSANTRESİNDEN İNDİYUM KAZANIMINA YÖNELİK
HİDROMETALURJİK PROSES GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mehmet Umut BEŞİRLİ

Cevher Hazırlama Mühendisliği Anabilim Dalı

Cevher Hazırlama Mühendisliği Programı

ŞUBAT 2024

**BAKIR KONSANTRESİNDEN İNDİYUM KAZANIMINA YÖNELİK
HİDROMETALURJİK PROSES GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Mehmet Umut BEŞİRLİ
(505221105)**

Cevher Hazırlama Mühendisliği Anabilim Dalı

Cevher Hazırlama Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Hüseyin BAŞTÜRKÇÜ

ŞUBAT 2024

ISTANBUL TECHNICAL UNIVERSITY ★ GRADUATE SCHOOL

**DEVELOPING A NOVEL HYDROMETALLURGICAL PROCESS TO
EXTRACT INDIUM FROM COPPER CONCENTRATE**

M.Sc. THESIS

**Mehmet Umut BEŞİRLİ
(505221105)**

Department of Mineral Processing Engineerind

Mineral Processing Engineering Programme

Thesis Advisor: Assoc. Prof. Hüseyin BAŞTÜRKÇÜ

FEBRUARY 2024

İTÜ, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün 505221105 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Mehmet Umut BEŞİRLİ, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “BAKIR KONSANTRESİNDEN İNDİYUM KAZANIMINA YÖNELİK HİDROMETALURJİK PROSES GELİŞTİRİLMESİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Hüseyin BAŞTÜRKÇÜ**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Alim GÜL**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Kenan ÇİNKU
İstanbul Üniversitesi Cerrahpaşa

Teslim Tarihi : 22.01.2024
Savunma Tarihi : 23.02.2024





Sevgili aileme,



ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca tez danışmanlığımı yaparak bilgisi ve tecrübesiyle akademik olarak her daim yol gösteren, manevi desteğini her zaman hissettiğim değerli hocam Doç. Dr. Hüseyin BAŞTÜRKÜ'ye,

Tezimin hazırlık sürecinde bana sağladığı tüm imkan ve katkılar için Cevher Hazırlama Mühendisliği Bölüm Başkanları Prof. Dr. Feridun BOYLU ve Prof. Dr. M. Olgaç KANGAL'a,

Gerek deneysel, gerek tez yazım aşamasında desteklerini esirgemeyen sevgili Dr. Esra BAŞTÜRKÜ'ye ve Ö. Azime BAYIR'a,

Tez sürecinde şirket Ar-Ge laboratuvarlarını kullanma imkanı sağlayan ve beni mesleki anlamda geliştiren Doç. Dr. Salih ERSAYIN'a, sağladıkları destek ve yardımlarla tezin sonuçlanmasında büyük emekleri olan Esan End. Hamm. San. Tic. A.Ş. çalışanlarından Engin SARIEFE'ye, A. İhsan TURAN'a, Ayşe ACAR'a, Taki SÖNMEZ'e, Orhan BAHADIR'a, Ferit ARABACIOĞLU'na ve tüm Esan Merkez Laboratuvar Ekibi'ne,

Deneysel çalışmaları beraber yürüttüğüm çalışma arkadaşlarım Tayfun GENÇ ve E. Talha ARDAÇ'a,

Mineralojik analizlerin yapılmasına imkan sağlayan Tayfun ÖZMEN'e,

Son olarak tüm zor zamanlarımda yanımda olan ve desteklerini tümüyle hissettiğim annem Mine BEŞİRLİ, babam Aydın BEŞİRLİ, abim Dr. Mustafa BEŞİRLİ ve kardeşim Işıl BEŞİRLİ'ye sonsuz sevgi ve minnetlerimi sunarım.

Şubat 2024

Mehmet Umut BEŞİRLİ
Cevher Hazırlama Mühendisi



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SEMBOLLER	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET.....	xix
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ.....	1
2. BAKIR.....	3
2.1. Bakır Mineralleri	3
2.2. Bakır Yatakları	4
2.3. Bakır Rezervleri ve Üretimi	5
2.4. Bakır Cevherlerinin Zenginleştirilmesi.....	8
2.4.1. Gravite ile zenginleştirme	8
2.4.2. Flotasyon ile zenginleştirme.....	9
2.4.3. Bakır konsantrlerinin metalurjik proseslerle değerlendirilmesi	9
2.4.3.1. Kavurma/kalsinasyon	10
2.4.3.2. Pirometalurjik yöntemler ile bakır üretimi.....	13
2.4.3.3. Hidrometalurjik yöntemler ile bakır üretimi	14
3. İNDİYUM.....	19
3.1. İndiyum Rezervleri ve Üretimi	20
3.2. İndiyum Kazanım Yöntemleri.....	21
4. MALZEME VE YÖNTEM	27
4.1. Malzeme	27
4.1.1. Numunenin kimyasal özellikleri	27
4.1.2. Numunenin fiziksel özellikleri	27
4.1.3. Numunenin ısı özellikleri	28
4.1.4. Numunenin mineralojik özellikleri	29
4.2. Yöntem	32
4.2.1. Sülfatlayıcı kavurma deneyleri.....	33
4.2.2. Çözündürme deneyleri	33
4.2.3. Sementasyon deneyleri.....	33
4.2.4. Solvent ekstraksiyon deneyleri.....	34
5. SONUÇLAR.....	35
5.1. Sülfatlayıcı Kavurma Deney Sonuçları	35
5.2. Yoğun H ₂ SO ₄ Liçi Deney Sonuçları	38
5.3. Sementasyon Deney Sonuçları	40
5.4. İndiyum Kazanımı	42
5.4.1. Zn sementasyon deney sonuçları.....	42

5.4.2. Solvent ekstraksiyon deney sonuçları	43
6. PROSES AKIM ŞEMASININ OLUŞTURULMASI	47
6.1. Proses Akım Şemasının Oluşturulması	47
6.2. Elde Edilen Ürünlerin Nitelikleri	50
6.3. Tartışma.....	50
7. GENEL SONUÇLAR.....	53
KAYNAKLAR.....	55
ÖZGEÇMİŞ.....	59



KISALTMALAR

ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
D2EHPA	: Di-(2-Ethyl Hexyl) Phosphoric Acid
diğ.	: Diğerleri
H₂SO₄	: Sülfürik asit
HCl	: Hidroklorik asit
HNO₃	: Nitrik asit
ICP-MS	: Inductively coupled plasma mass spectrometry (İndüktif eşleşmiş plazma ve kütle spektrometresi)
IEP	: Isoelectric point (İzoelektrik nokta)
K/S	: Katı/sıvı oranı
PKO	: Pülpte katı oranı
MTA	: Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü
S/O	: Sıvı/organik oranı
SEM	: Scanning electron microscope (Taramalı elektron mikroskobu)
SX	: Solvent Extraction (Solvent ekstraksiyon)
t/s	: Ton/saat
tph	: Ton per hour
t.y.	: Tarih yok
USGS	: United States Geological Survey
v.d.	: Ve diğerleri
TBP	: Tribütil fosfat
TOPO	: Trioktilfosfin oksit
MIBK	: Metil izobütil keton
XRD	: X-Ray diffraction analysis (X-ışını difraktometresi)
XRF	: X-ray fluorescence (X-ışını floresans spektrometresi)
TG/DTA	: Termogravimetrik ve diferansiyel termal analiz



SEMBOLLER

%	: Yüzde
μm	: Mikron metre
m	: Metre
mm	: Milimetre
°C	: Santigrat derece
g	: Gram
kg	: Kilogram
L	: Litre
ppm	: Milyonda bir
cm³	: Santimetre küp
M	: Molar
%	: Yüzde
dk	: Dakika
Σ	: Toplam



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1: Önemli bakır mineralleri	4
Çizelge 2.2: Ülkelere göre bakır rezerv ve üretim miktarları	6
Çizelge 3.1: Ülkelere göre indiyum üretim miktarları.....	21
Çizelge 4.1: Bakır konsantresine ait kimyasal analiz	27
Çizelge 4.2: Bakır konsantresine ait özgül ağırlık ve nem değerleri	27
Çizelge 5.1: Sement ürün içerikleri	42
Çizelge 6.1: Elde edilen ürünlere ait miktarlar ve özellikler	50



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Yıllara göre değişen bakır rezervleri	7
Şekil 2.2: Yıllara göre değişen bakır üretimi	7
Şekil 2.3: Bakır cevherinden metalurjik yöntemlerle Cu kazanımı	10
Şekil 2.4: Faz-denge diagramı	13
Şekil 2.5: Tipik bir solvent ekstraksiyon devresi	17
Şekil 3.1: Yıllara göre değişen indiyum üretimi	20
Şekil 3.2: Çinko izabe artığından In kazanımı	22
Şekil 3.3: Çinko konsantresinden indiyum kazanımı	23
Şekil 4.1: Bakır konsantresinin tane boyu dağılım eğrisi	28
Şekil 4.2: Bakır konsantresine ait TG/DTA analizi	28
Şekil 4.3: Bakır konsantresinin XRD analizi	29
Şekil 4.4: Bakır konsantresinin modal mineralojik analizi	29
Şekil 4.5: Numunenin birleştirilmiş elementel harita görüntüsü	30
Şekil 4.6: Bakır elementinin minerallere bağlılık durumu	30
Şekil 4.7: Kalkopirit tanelerinin diğer minerallerle ilişkisine dair görüntü analizi ...	31
Şekil 4.8: Gümüş tanelerinin diğer mineraller ile olan ilişkisi	31
Şekil 4.9: Yapılan çalışmaların genel akım şeması	32
Şekil 4.10: Solvent ekstraksiyon deney düzeneği	34
Şekil 5.1: Kavurma sonucunda elde edilen ürünlere ait XRD analizleri	35
Şekil 5.2: Kavurma süresinin metal çözünme verimine olan etkisi	36
Şekil 5.3: Kavurma + liç sonucunda elde edilen liç keklerine ait XRD analizleri	37
Şekil 5.4: Ürünlere ait SEM görüntüleri A)Konsantre B)Sülfat Ürünü C)Liç Keki .	37
Şekil 5.5: Sabit sürede farklı asit konsantrasyonlarının çözündürme verimine etkisi (2 saat, 90°C)	38
Şekil 5.6: Optimum asit konsantrasyonunda (400 g/L) farklı sürelerin çözündürme verimine etkisi	39
Şekil 5.7: Yoğun asit liçi sonucu elde edilen liç kekine ait XRD analizi	40
Şekil 5.8: Bakır sementasyon kinetiği	41
Şekil 5.9: İndiyum sementasyon kinetiği	41
Şekil 5.10: Sement ürüne ait XRD analizi (pH 1,0).	42
Şekil 5.11: Zn sementasyon kinetiği	43
Şekil 5.12: Farklı pH'larda yapılan solvent ekstraksiyon deney sonuçları	44
Şekil 5.13: Farklı D2EHPA konsantrasyonlarında yapılan solvent ekstraksiyon deney sonuçları	44
Şekil 5.14: HCl ile gerçekleştirilen sıyırma deney sonuçları	45
Şekil 6.1: Proses akım şeması ve tesise ait madde denkliği	49



BAKIR KONSANTRESİNDEN İNDİYUM KAZANIMINA YÖNELİK HİDROMETALURJİK PROSES GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Bu tez çalışmasında, kalkopirit konsantresinde bulunan bakır ve indiyumun geleneksel izabe yöntemlerine alternatif olarak, farklı hidrometalürjik yöntemler yoluyla kazanılması ve proses parametrelerine ait optimum koşulların belirlenerek, proses akım şemasının oluşturulması üzerinde çalışılmıştır.

Çalışma kapsamında indiyum metali ve sement bakır kazanımına yönelik olarak, sülfatlayıcı kavurma, H_2SO_4 liçi, Fe-sementasyonu, solvent ekstraksiyon ve Zn-sementasyonu yöntemleri denenmiştir. Proses kapsamında ayrı ayrı bakır ve indiyum ürünleri elde edilmiştir. Sement bakır üretimi amacıyla farklı koşullar altında sülfatlayıcı kavurma, H_2SO_4 liçi ve sementasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. İndiyum kazanımında ise bu yöntemlere ek olarak solvent ekstraksiyon ve Zn-sementasyonu denemeleri gerçekleştirilmiştir.

Sülfatlayıcı kavurma amacıyla, literatürden elde edilen bilgiler ışığında $600^\circ C$ sıcaklıkta, farklı sürelerde kalkopiritin dönüşüm reaksiyonları incelenmiş ve sülfatlanmış ürün üzerinde seyreltik H_2SO_4 (10 g/L) ortamında bakır ve indiyumun çözünme davranışı takip edilmiştir. Bu aşamada 30 dakika sonunda bakır %83,5 verim ile çözültüye alınırken, az oranda demir çözünmesi tespit edilmiş (%1,2), indiyum çözünme verimi ise %68,5 olarak hesaplanmıştır.

Sonrasında yüklü çözültü üzerinde sementasyon yoluyla bakırın kazanılması amaçlanmıştır. Bu kapsamda demir hurdası kullanılarak sementasyon verimleri çeşitli koşullar altında incelenmiş, bu esnada indiyumun sementasyon davranışı da takip edilmiştir. Maksimum Cu kazanımı ve minimum In kaybının kesiştiği şartlar pH 1,0 ve 30 dakika sementasyon süresi olarak tespit edilmiştir. Bu şartlar altında %98,9 Cu içeriğine sahip sement bakır üretilmiştir.

Seyreltik H_2SO_4 liçi kekinde kalan bakır ve indiyumun kazanılması amacıyla farklı asit konsantrasyonları ve farklı sürelerde, $90^\circ C$ sıcaklık altında yoğun asit liçi denemeleri gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak 8 saat ve 400 g/L H_2SO_4 konsantrasyonu ile yapılan liçi işlemi sonunda Cu ve Fe çözünme verimleri %100'e ulaşmış, In çözünme verimi ise %91,9 olarak belirlenmiştir.

Sıcaklık ve yoğun H_2SO_4 konsantrasyonu ile yapılmış liçi işlemi sonucunda elde edilen liçi çözeltisi üzerinde, bir önceki aşamada optimize edilmiş olan sementasyon koşulları uygulanmıştır ve benzer kalitede sement Cu ürünü elde edilmiştir. İki farklı asit liçi, sonrasında sementasyon uygulanan çözültüler birleştirilmiştir. Oluşan bu birleştirilmiş çözültü üzerinde solvent ekstraksiyon ve Zn-sementasyonu denemeleri gerçekleştirilmiş, bu iki proses karşılaştırılmıştır. Birleştirilmiş In yüklü çözültide bulunan Fe ve In iyonlarının D2EHPA organığı ile denge pH'sına ve organik konsantrasyonuna, bağlı olarak yükleme izotermi araştırılmıştır. Sonrasında farklı HCl konsantrasyonlarında sıyırma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Solvent ekstraksiyon

deneyleri sonucunda; In yükleme verimi %99,3'e ulaşırken Fe seçimli olarak sulu fazda kalmaktadır. Sıyırma adımında ise 2M HCl derişiminde yapılan deney en iyi sonuç vererek In sıyırma verimi %93 olarak tespit edilmiştir.

Solvent ekstraksiyona alternatif olarak denenen Zn sementasyonu sonucunda ise %83 In ve %14 Fe sementasyon verimleri elde edilmiştir.

Deneyler sonucunda proses parametrelerinin etkileri grafiksel olarak sunulmuş ve sonuçlar değerlendirilerek maksimum indiyum ve bakır kazanma verimlerine ulaşılması amacıyla bir proses akım şeması oluşturulmuştur. Ardından 50 ton/saatlik bir tesisin tasarımı ve madde denkliği, simülasyon programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak, flotasyon tesisinden gelen 50 ton/saatlik konsantrenin bu tesise beslenmesi sonucunda 13,1 ton/saat sement bakır ve 0.0055 ton/saat indiyum metali elde edilecektir.



DEVELOPING A NOVEL HYDROMETALLURGICAL PROCESS TO EXTRACT INDIUM FROM COPPER CONCENTRATE

SUMMARY

Indium is a vital material in various industries, especially semiconductors. It is used in alloys like solders, as well as in high vacuum seals and transparent conductive coatings like indium tin oxide (ITO). In semiconductor technology, it's employed in compounds like InAs, InSb, and InP for different transistor types. Additionally, indium substitutes mercury in alkaline batteries to prevent zinc corrosion. Its versatility and significance underscore its crucial role in modern technological applications.

Indium, usually found alongside zinc sulfides, is a significant by-product of zinc metal processing. While conventional methods for recovering indium from zinc concentrates are well-established, recent research has expanded into alternative sources such as zinc plant tailings and e-wastes. However, indium-bearing materials extend beyond zinc compounds and secondary resources.

Within the scope of this thesis, extraction of copper and indium from chalcopyrite concentrate through various hydrometallurgical methods as alternatives to traditional smelting methods was investigated. The aim was to determine the optimum conditions for the indium and copper extraction and develop a novel process flow diagram.

For the recovery of indium and copper; sulfating roasting, H_2SO_4 leaching, Fe-cementation, solvent extraction, and Zn-cementation methods were explored. Different conditions were tested for sulfate roasting, H_2SO_4 leaching, and cementation experiments to produce cement copper. In addition to these methods, solvent extraction and Zn-cementation experiments were conducted for the recovery of indium.

Sulfating roasting experiments were conducted at 600°C , and the transformation reactions of chalcopyrite were investigated at different roasting times based on literature information. The leaching kinetics of chalcopyrite in diluted H_2SO_4 (10 g/L) medium were followed. After 30 minutes of leaching, copper recovery was measured as 83.5%, and no iron dissolution was detected, while the indium recovery efficiency was 68.5%.

Subsequently, copper recovery was targeted through cementation from the loaded solution. Cementation experiments using iron scrap, efficiencies were examined under various conditions, and the indium cementation behavior was also followed. The conditions where maximum Cu recovery and minimum In loss intersected were determined at pH 1.0 and 30 minutes of cementation time, resulting in cement copper with 98.9% Cu content.

For the recovery of remaining copper and indium in the dilute H_2SO_4 leach cake, intensive acid leaching experiments were conducted at different acid concentrations and leaching times at 90°C . As a result, after an 8-hour leaching process with a 400

g/L H_2SO_4 concentration, Cu and Fe recoveries reached 100%, and In recovery was determined as 91.9%.

In the final stage, after leaching parameters' optimization, the conditions of the previously optimized cementation experiment were applied on the intensive acid leach solution. Two different leach solutions, followed by cementation, were combined. Solvent extraction and Zn-cementation experiments were conducted on the resulting mixed solution. Loading isotherms of Fe and In metals in the combined In-loaded cementation solution were investigated based on the equilibrium pH and organic concentration of D2EHPA. Subsequently, stripping experiments were conducted at different HCl concentrations. As a result of solvent extraction experiments, the In loading recovery reached 99.3%, with Fe selectively remaining in the aqueous phase. In the stripping step, the experiment conducted at a 2M HCl concentration yielded the best results, with an In stripping efficiency of 93%. Zn cementation resulted in 83% In and 14% Fe cementation efficiencies.

As a result of the experimental studies, the final recoveries for copper and indium were determined as 98.9% and 82.0%, respectively.

According to the experimental results, a process was designed to achieve maximum indium and copper recoveries. The mass balance reveals that 1 ton of chalcopyrite concentrate can yield 0.262 tons of cement-Cu, 0.00011 tons of cement-In and 0.114 tons Au-Ag by-products. By opting to process the concentrate rather than selling it directly, an additional value of around \$203 per ton can be generated through the selling of the resulting cement-Cu, cement-In and Au-Ag by-products.

Afterwards, the design of a 50 tons per hour plant was carried out using a simulation software. As a result, feeding 50 tons per hour of concentrate from the flotation plant into designed plant will yield 13.1 tph of copper cement and 0.0055 tph of indium metal.

1. GİRİŞ

Günümüzde, endüstriyel taleplerin sürekli arttığı bir dönemde, bakır ve indiyum gibi metaller önemli bir role sahip olmaktadır. Bakır, doğada bulunan en eski metallerden biri olarak, insanlık tarihindeki endüstriyel ilerlemenin temelini oluşturmuştur. Modern endüstrinin temel taşlarından biri olup, gelişmişlik düzeyini ve teknolojik ilerlemeyi belirlemede önemli bir rol oynamaktadır. Elektrik ve elektronik endüstrilerindeki temel hammaddelerden biri olan bakır, dayanıklılığı, elektriği ve ısıyı iyi iletim özellikleriyle modern teknolojinin vazgeçilmez bir parçası haline gelmiştir. Yarı iletkenlerin üretiminden inşaat sektörüne kadar geniş bir yelpazede kullanılması, endüstriyel önemini ve ekonomik değerini belirlemektedir. Bakırın çıkarılması ve işlenmesi, birçok ülkenin ekonomisi için kritik bir gelir kaynağı olmuş ve küresel piyasalarda önemli bir gösterge haline gelmiştir (MTA, 2021).

Endüstriyel olarak, bakırın çıkarılması ve işlenmesi dünya ekonomisi için hayati önem taşımaktadır. Bakır madenciliği, birçok ülkenin ekonomisinde önemli bir gelir kaynağı olmuş ve istihdam yaratmıştır. Ayrıca, bakırın fiyatı ve arzı, küresel piyasaların ve ticaretin önemli bir göstergesi olarak kabul edilmektedir. Bu bağlamda, kalkopirit gibi bakır içeren cevherler, sadece bakırın elde edilmesi için değil aynı zamanda diğer endüstriyel metallerin kazanımı için de kritik öneme sahiptir (MTA, 2021).

Öte yandan, teknolojik gelişmelerin hız kazandığı ve endüstriyel taleplerin sürekli olarak arttığı bir dünyada yaşamakta olduğumuzdan indiyumun elektronik ve yenilenebilir enerji sektörlerindeki artan kullanımı dikkat çekmektedir. Bu bağlamda, indiyumun kazanımı büyük bir önem arz etmektedir. LCD ekranlardan güneş panellerine kadar geniş bir yelpazede kullanılan indiyum, nadir bulunan bir element konumundadır. Çinko içeren minerallerde, özellikle sfalerit konsantresinde ve atıklarında bulunmaktadır. Bu durum, indiyumun verimli bir şekilde geri kazanımını kritik hale getirmektedir. Endüstrinin bu kritik malzemelere olan erişimi, indiyumun

kazanım sürecinin teknik ve çevresel boyutlarıyla doğrudan ilişkilidir (Shanks ve diğ., 2017).

Bu çalışmanın odak noktası, kalkopirit konsantresinden indiyumun kazanımı üzerinedir. Bu süreç, sadece indiyumun elde edilmesini sağlamakla kalmayıp aynı zamanda çevresel etkileri ve teknik zorlukları da göz önüne alarak alternatif bir proses geliştirme üzerinedir. Ayrıca, indiyumun çıkarılması sürecindeki bazı belirsizlikleri anlamak ve bu sürecin sürdürülebilirliği üzerine öneriler geliştirmek, bu çalışmanın hedeflerinden biridir.

Bu tez, bakır ve indiyum elementleri hakkındaki genel bilgileri, zenginleştirme ve saflaştırma yöntemlerini, deneyde kullanılan malzeme, yöntemleri ve deney sonuçlarını içermektedir.

2. BAKIR

Bakır, periyodik tabloda Cu sembolü ile gösterilen, atom numarası 29, 1B geçiş grubu elementidir. Yüksek elektrik ve ısı iletimine sahip, aşınmaya dirençli, dövülebilir ve antikorozyon özelliklerine sahip önemli bir metal olan bakır, tarihten günümüze insanlık, bakırı çeşitli amaçlarla kullanmıştır. Endüstrideki geniş kullanım alanları arasında elektrik iletimi ve üretimi, inşaat, ulaşım araçları, soğutma sistemleri, dış kaplamalar, metalurji ve bronz üretimi bulunmaktadır. Bakırın özellikleri, onu elektrik santralleri, iletken malzemeler, ulaşım araçları, kaynak işleri ve daha birçok alanda vazgeçilmez bir malzeme haline getirir. Geçmişte alüminyum, plastik, fiber-optik gibi alternatifler önerilse de, bakıra olan talep sürekli artmış ve endüstriyel kullanımı giderek genişlemiştir (MTA, 2021).

Bu bölümde; bakır mineralleri, yatakları, rezerv ile üretim miktarları ve zenginleştirme yöntemlerine yer verilmiştir.

2.1. Bakır Mineralleri

Uluslararası Temel Mineraller, genellikle jeolojik veya kozmik süreçlerden sonra doğal yollar ile oluşan, homojen, belirli kimyasal bileşime ve fizikokimyasal özelliklere sahip inorganik kristalleşmiş katı materyallerdir (Rafferty, 2011).

Bakır, doğada başta sülfür ve oksit olmak üzere farklı cevherler halinde bulunabilmektedir. Mevcut rezervlerin önemli bir kısmı ise sülfürlü cevherlerden oluşmaktadır. Günümüzde bakır cevherlerinin yaklaşık %85'inin sülfürlü, %15'inin oksit mineraller olduğu bilinmektedir. (Bulatovic, 2007, Çilingir, 1996).

Doğada, içerisinde farklı konsantrasyonlarda bakır içeriğine sahip yüzlerce mineral bulunmaktadır. Bir mineralin bakırca zengin sayılması için, o mineral öz bünyesinde %6'dan fazla bakır içeriği barındırmalıdır. Şekil 2.1'de verilen çizelgeden de görülebildiği gibi, kalkopirit (CuFeS_2), bornit (Cu_5FeS_4), kalkosin (Cu_2S), kovelin (CuS), kuprit (Cu_2O) olmak üzere, bu bakır minerallerinin ancak 10-15 kadarı ekonomik önem taşımaktadır (MTA, 2021)

Çizelge 2.1: Önemli bakır mineralleri (MTA, 2021).

	Mineral	Kimyasal Formülü	Bakır İçeriği (%)
Sülfürler	Bornit	Cu_5FeS_4	63,31
	Kalkopirit	CuFeS_2	34,63
	Enarjit	CuAsS_4	48,41
	Kalkosit	Cu_2S	79,85
	Kovellit	CuS	64,46
	Tennantit	$(\text{Cu,Fe})_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$	47,51
	Tetrahedrit	$(\text{Cu,Fe})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	34,80
Oksitler	Kuprit	Cu_2O	88,82
	Tenorit	CuO	79,89
	Malahit	$\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$	57,49
	Azurit	$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$	55,31
	Antlerit	$\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$	53,74
	Brokantit	$\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$	56,20
	Atakamit	$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$	59,51
	Krizokol	$\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	33,86

2.2. Bakır Yatakları

Bileşimleri bakımından bakır yatakları sülfürlü ve oksit olmak üzere ikiye ayrılır.

- Sülfürlü bakır cevherlerinde, maden yatağı açık işletmeye uygunsa ve altın, molibden gibi değerli mineraller içeriyor ise, %0.3 Cu içeriği bile ekonomik olarak işletilmek için yeterli bulunabilmektedir (Kırıkoğlu,1992).
- Oksit bakır cevherlerinde ise bakır, karbonatlar, sülfatlar ve silikatlar ile birlikte bulunur. Bu tip cevherlerde bakır içeriği %50'nin üzerindedir. Oksitlenen cevherlerde bakır sülfürleri; sülfat, hidroksit ve oksitleri meydana getirir. En çok rastlanan oksitli bakır cevherleri ise azurit, malakit ve kuprittir (Kırıkoğlu, 1992).

Yatak tipi bakımından ise bakır yatakları porfiri, masif sülfürlü ve hidrotermal olmak üzere üçe ayrılır;

- Porfiri bakır yatakları, düşük tenörlü büyük kütlelere sahip olabildikleri gibi, ince dağılım şeklinde de bulunabilirler. Bununla birlikte, az miktarda altın ve molibden de içerirler. Bunlar genellikle bakır-altın ve bakır-molibden

yataklardır. Tenör, %0,4 ile %1,0 arasında değişmekte ve büyük rezervler halinde bulunmaktadır. Cevherin bulunuşu itibari ile seçimli madencilik söz konusu değildir. Andlar, Filipinler ve Alp orojenik kuşaklarında, ekonomik olarak işletilebilen büyük ölçekli madenler bulunmaktadır (Kırıkoğlu, 1992).

- Masif sülfürlü bakır yataklarının büyük çoğunluğu zonludur. Cevher kütlelerinin üst zonlarında galen ve sfalerit mineralleri bolca bulunur. Derine inildikçe kalkopirit mineralinin miktarı artar. Bu tür oluşumlar Besshi, Kuroko ve Kıbrıs tipi oluşumu olmak üzere üçe ayrılır. Bu yatakların mineralojisi nispeten daha sadedir. Başlıca mineraller bulunuş miktarlarına göre pirit, pirotin, sfalerit, galen ve kalkopirittir. Gang minerali olarak ise kuvars en başta gelir (Kırıkoğlu, 1992).
- Hidrotermal damarlar ve kontakt metasomatik yataklanmalar ise, kırık zonların içerisine hidrotermal çözeltilerin girmesi ve değerli minerallerin çökmesi sonucu oluşan yataklardır. Bu tip yataklar düşük miktarda bakır içerirler ve bakırın kazanılması oldukça zordur (Kırıkoğlu, 1992).

2.3. Bakır Rezervleri ve Üretimi

Bakır, çeşitli endüstrilerce binlerce yıldır kullanılmakta olan bir element olmasına rağmen, şimdiye kadar işlenilmiş tüm bakırın %95'inden fazlası 1900 yılından itibaren çıkarılmıştır. ABD Jeoloji Araştırmaları Kurumu'nun (USGS) dünya bakır yatakları üzerine yaptığı bir araştırmada, 2015 yılı itibarıyla tespit edilen kaynakların 2,1 milyar ton bakır içerdiğini, keşfedilmemiş kaynakların ise tahminen 3,5 milyar ton bakır içerdiği belirtilmiştir (USGS, 2022). Çizelge 2.2'de ülkelere göre bakır rezervleri ve üretimi verilmiştir. Bakır rezervlerinin dağılımında %21 ile en büyük paya sahip ülke Şili olurken, Şili'yi %10'luk payla Avustralya ve %9'luk payla Peru takip etmektedir. Aynı zamanda dünya bakır üretiminde Şili 5,2 milyon ton rafine bakırla ilk sırada yer alırken, 2,2 milyon tonla Peru ikinci ve 1,9 milyon tonla Çin üçüncü en büyük bakır üreticisi konumundadır (USGS, 2022).

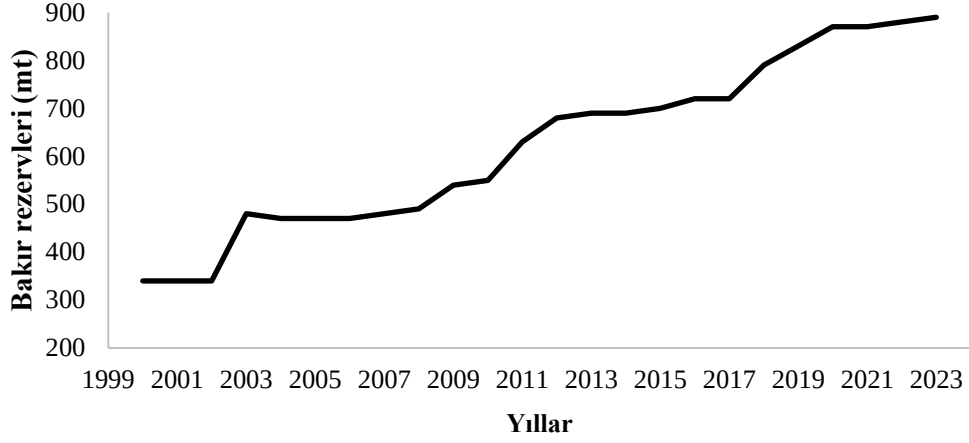
Çizelge 2.2: Ülkelere göre bakır rezerv ve üretim miktarları (USGS, 2022).

Ülke	Üretim (x1000 ton)		Rezerv (x1000 ton)
	2022	2023	
ABD	1.123	1.300	44.000
Avustralya	813.000	830.000	97.000
Kanada	550.000	530.000	7.600
Şili	5.620	5.200	190.000
Çin	1.910	1.900	27.000
Kongo	1.740	2.200	31.000
Endonezya	731.000	920.000	24.000
Kazakistan	510.000	580.000	20.000
Meksika	734.000	740.000	53.000
Peru	2.300	2.200	81.000
Polonya	391.000	390.000	30.000
Rusya	940.000	1.000	62.000
Zambiya	842.000	770.000	19.000
Diğer Ülkeler	2.850	3.400	200.000
Toplam	21.200	22.000	890.000

Şili, 2023 yılı itibarıyla 190 milyon ton ile günümüzde en büyük bakır rezervine sahip ülke konumundadır. Bu miktar, ikinci sırada yer alan Avustralya'nın rezervlerinin neredeyse iki katıdır. Şili'nin sahip olduğu bakır rezervleri, günümüzdeki mevcut bakır işleme oranıyla kıyaslandığında, neredeyse önümüzdeki 100 yıl boyunca bakır üretimini tek başına garanti etmektedir (USGS, 2022).

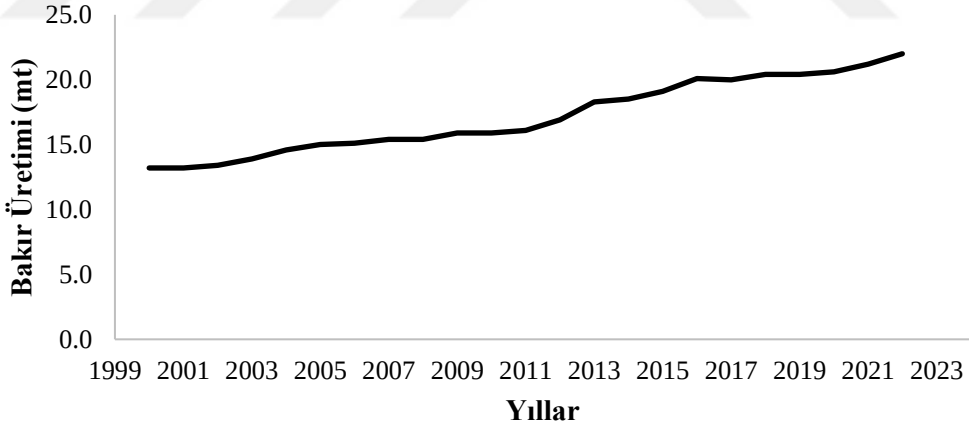
Şili aynı zamanda 2022 yılında madenlerinden yaklaşık 5,2 milyon ton bakır üretimi ile dünyanın en büyük bakır üreticisidir. Bakır, Şili ekonomisinde önemli bir rol oynamaktadır ve ülkenin gayri safi yurt içi hasılasının yaklaşık %20'si bakır üretimine atfedilmektedir. Bakır fiyatlarındaki istikrarlı artış Şili ekonomisini Latin Amerika'nın en güçlü ve sağlam ekonomilerinden biri haline getirmiştir (USGS, 2022).

Gün geçtikçe tespit edilen bakır rezervlerinin miktarı artmaktadır ve Şekil 2.1'de de görülebileceği üzere, 2010 yılından itibaren günümüze kadar bakır rezervlerinde artan bir eğilim vardır. Ancak, bu rezervlerin yalnızca çok küçük bir kısmı günümüz bakır fiyatları ve zenginleştirme teknolojileri ile ekonomik olarak işletilebilir durumdadır.



Şekil 2.1: Yıllara göre değişen bakır rezervleri (USGS, 2022).

Dünya bakır üretimi, Şekil 2.2’de görülebileceği üzere 2012 yılından sonra %29 artarak 22 milyon ton seviyelerine kadar çıkmıştır (USGS, 2022). Bakır üretiminin her yıl istikrarlı bir şekilde artmasının en büyük sebebi, zamanında ekonomik olmayan projelerin günümüzde ekonomik ve işletilebilir seviyelere gelmesidir. Bu durum da artan talep ile orantılı olmaktadır. Aynı zamanda teknolojinin ilerlemesi ile bakıra duyulan ihtiyaç ve talep artmış, oluşan bu talebi karşılamak için bakır üretimi de aynı şekilde yıllar ilerledikçe yükseliş eğilimi göstermiştir.



Şekil 2.2: Yıllara göre değişen bakır üretimi (USGS, 2022).

Türkiye günümüzde yaklaşık 4 milyon ton bakır rezervine sahiptir ve ülkemizde 2022 yılında toplam tuvenan bakır cevheri üretimi 5,2 milyon ton olarak gerçekleşmiştir. Bu üretim, Adıyaman, Artvin, Bitlis, Çanakkale, Elazığ, Giresun, Gümüşhane, Kastamonu, Kırşehir, Kütahya, Malatya, Siirt, Rize ve Ordu’da bulunan madenlerde gerçekleştirilmiştir. Samsun’da bulunan İzabe ve Elektroliz Tesisinde ise blister ve rafine bakır üretimi yapılmaktadır. (T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, 2023).

2.4. Bakır Cevherlerinin Zenginleştirilmesi

Dünya'nın birçok ülkesinde, bakır yatakları için minimum işletilebilir tenör (cut off grade) %0,25 Cu olup bazen daha da aşağı değerlerdeki bakır yatakları yan ürünler de değerlendirilerek işletilmektedir. Düşük tenördeki işletilebilir bakır yatakları büyük rezervli ve çok ince mineral taneli cevherlerdir. İşletilebilen bakır cevherleri zenginleşebilirlikleri yönünden, oksit, sülfürlü, karbonatlı, kompleks cevherler ve bakır silikatlar olmak üzere dört gruba ayrılabilir. Sülfürlü bakır cevherleri kolay bir şekilde zenginleştirilebilirken, karbonatlı ve geçiş zonuna sahip kompleks bakır cevherlerinin zenginleştirilmesi zordur. Bakır cevherlerinin zenginleştirilmesinde genellikle flotasyon, gravite ve hidrometalurjik yöntemler uygulanmaktadır (Çilingir, 1996; Wang, 2005).

2.4.1. Gravite ile zenginleştirme

Gravite ile zenginleştirme yöntemi, minerallerin özgül ağırlık farklarından yararlanarak yapılan bir zenginleştirme yöntemidir. Özgül ağırlık farkına göre bakır cevherlerinin zenginleştirilmesinin ön şartı, gang mineralleri yoğunluğu ile cevher içeren mineralin özgül ağırlıkları arasında bir miktar farkın bulunmasıdır. Ayrıca iri tanede serbestleşen, küçük rezervli dolayısıyla küçük kapasiteli, ek olarak flotasyon ile zenginleştirilmesi zor olan oksitli bakır cevherleri gravite yöntemleriyle zenginleştirilebilmektedir. Bakır işletmeleri yüksek kapasiteli tesisler olduğundan cevher gravite ile zenginleştirilmek istendiğinde ağır ortam tamburları veya ağır ortam siklonları tercih edilebilmektedir (Gupta ve diğ., 2006; Gül, 2001).

Gravite ile zenginleştirme yöntemleri, sülfürlü cevherler genellikle bir ön konsantre üretilmesi amacıyla kullanılabilir. Gravite yöntemiyle, fizikokimyasal veya kimyasal bir prosese beslenecek olan konsantre içerisindeki gang minerallerinin bir kısmı uzaklaştırılarak, bu proseslerin maliyetlerini düşürme, kapasite artışı sağlama ve sonraki prosese daha stabil besleme yapabilmek mümkün kılınmaktadır. (Falconer, 2003; Khanchi ve diğ., 2014). Günümüzde ağır ortam ile zenginleştirme yöntemi, sülfürlü bakır cevheri işleyen bazı flotasyon tesislerinde ön zenginleştirme yapmak amacı ile kullanılmaktadır. Bu sayede flotasyona beslenen cevher miktarı azalmakta, dolayısı ile tesis kapasitesi artmaktadır.

2.4.2. Flotasyon ile zenginleştirme

Minerallerin fizikokimyasal özelliklerinden faydalanarak, miktarı az olan minerallerin su üzerinde yüzdürülüp, miktarı çok olanın ise bastırılması ile yapılan zenginleştirme işlemine flotasyon adı verilir (Fuerstenau, 2003).

Gün geçtikçe rezervlerin, değerli metal içeriklerinin ve tane serbestleşme boyutlarının düşmesi, bunlar ile birlikte mineralojik yapının kompleks hale gelmesi sebebiyle flotasyon ile zenginleştirme yöntemi dünyada yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır.

Sülfürlü cevherler yapısında genellikle birkaç metal sülfür mineralleri ile birçok gang mineralini barındırmaktadır. Flotasyon, cevher hazırlama süreçleri içinde minerallerin yüzey/ara yüzey özelliklerinden yararlanarak, değerli mineralleri değersiz (gang) minerallerden ayırmak amacıyla yaygın olarak kullanılan zenginleştirme yöntemlerinden biridir. Sülfürlü minerallerin birden fazla metal içermesi halinde, gang minerallerine ek olarak sülfürlü minerallerin de birbirinden ayrılması gerekmektedir. Flotasyonun yaygın kullanım alanlarından olan bu uygulamaya selektif flotasyon denir. Buna karşılık sülfürlü minerallerin toplu bir şekilde gang minerallerinden ayrılmasına bulk veya toplu flotasyon denmektedir (Bulatovic, 2007; Atak, 2017).

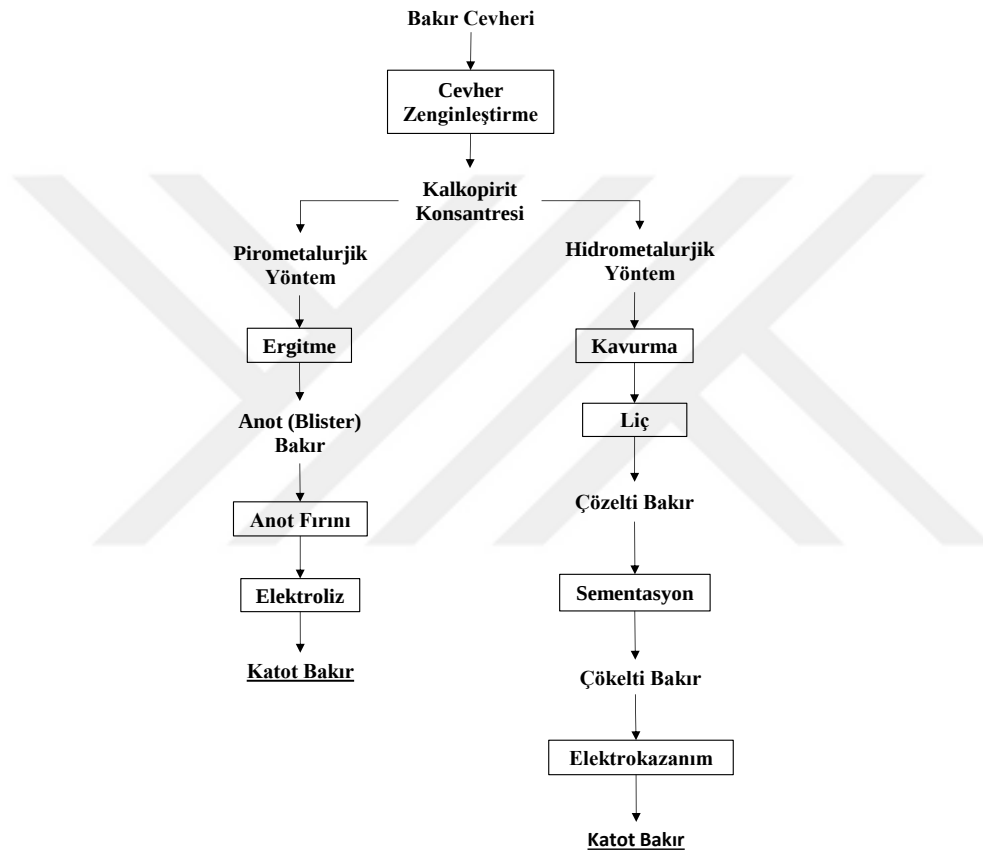
Sülfürlü mineraller, anyonik toplayıcılar (ksantatlar, ditiofosfatlar ve merkaptanlar) ve çam yağı, poliglikoller ve alkol kökenli köpürtücüler kullanılarak kolayca yüzdürülebilmektedir. Bunlar ile birlikte bastırıcı, aktifleştirici, pH ayarlayıcı gibi çeşitli reaktif türleri sülfürlü cevher flotasyonunda kullanılabilmektedir. (Atak, 2017).

2.4.3. Bakır konsantrelerinin metalurjik proseslerle değerlendirilmesi

Flotasyon gibi cevher hazırlama yöntemleri ile üretilen bakır konsantrelerinden, pirometalurjik ve hidrometalurjik yöntemler olmak üzere iki farklı şekilde bakır eldesi sağlanır. Ancak her iki yöntemde de üretilen katodik bakırlar aynı özellikte ve endüstriyel standartlardadır. Bakır konsantrelerinden bakır eldesi çoğunlukla izabe gibi ısıtma işlemleri içeren pirometalurjik yöntemler ile yapılmaktadır ve bu sistemde anot (blister) bakır elde edilir. Ancak bu yöntemler, hava kirliliği, yüksek kükürt dioksit emisyonu, fazla enerji tüketimi, dolayısı ile yüksek üretim maliyeti gibi çeşitli olumsuzluklar içermektedir. Pirometalurjik yöntemlerin olumsuzluğunu gidermek için hidrometalurjik yöntemler, bakır üretiminde alternatif olarak uygulanmaktadır. Özellikle bakır tenörlerinin düşmesi ve cevher mineralojisinin kompleksleşmesi ile

günümüzde kurulan veya kurulması planlanan üretim tesislerinde artık hidrometalürjik yöntemler tercih edilmektedir. Hidrometalürji yöntemleri ile kükürt emisyonu düşmekte ve bakır üretimine daha çevreci bir yaklaşım sağlanmakta, ayrıca düşük maliyetli ve uygulaması kolay bir proses ortaya çıkmaktadır (Schlesinger vd., 2011; Uzun, 2015; Wang vd., 2020).

Flotasyon konsantrelerinden Cu kazanımına yönelik olarak uygulanan yöntemler Şekil 2.3’de özetlenmektedir. Detayları ise, alt başlıklarda sunulmaktadır.



Şekil 2.3: Bakır cevherinden metalurjik yöntemlerle Cu kazanımı (Biswas, 2011).

2.4.3.1. Kavurma/kalsinasyon

Konsantre bakır cevherleri doğrudan redüklenebilecek bir durum göstermezler. Bu sebeple pirometalurjik ve hidrometalurjik yöntemler ile bakır üretiminin ilk aşaması kavurmadır. Değerli metal içeren sülfürlü, karbonatlı vs. yapıya sahip minerallerin, doğrudan kimyasal çözündürme (liç) işlemine beslenmesi, cevher yapısı gereği oldukça zordur. Kimyasal dönüşümlerin gerçekleştiği kavurma reaksiyonlarında kazanılmak istenen elementin yapısını takip eden işlemlere uygun forma dönüştürmek amacıyla yararlanılır. Cevher yapısında bulunan metal sülfür (MeS) kimyasal

bileşimin kararlılığı nedeni ile doğrudan üretimi ekonomik veya teknik açıdan imkânsız kılabilmektedir. Bu durumda özel hidrometalurjik uygulamalar (basınçlı liç, kompleks çözücüler vb.) yerine kavurma ile sülfürlü yapıdan oksitli yapıya dönüşüm teknolojik olarak yaygın olarak tercih edilen bir uygulamadır (Malmström, 1993; Pandher, 2010).

Kavurma işlemi metal sülfür konsantreleri basit anlamda yüksek sıcaklıkta (500°C'den daha yüksek bir sıcaklıkta) işlem görerek metal kalsinesi olarak isimlendirilen saf olmayan metal okside ve/veya metal sülfata dönüştürme işlemidir. Flotasyonla konsantre olarak üretilen metal sülfürlerin ve özellikle CuFeS₂ konsantrelerinin kavurma uygulaması aslında bir ön işlem olup, bakır cevherinden metalik bakır üretiminde pirometalurjik veya hidrometalurjik üretim yöntemlerinin de başlangıç adımını oluşturur (Baba vd., 2012).

Endüstride metalurjik ön işlem amacıyla en yaygın kullanıma sahip yöntem olan kavurmanın birçok çeşidi bulunmaktadır. Kavurma ortamının cinsine göre oksitleyici, redükleyici, klorlayıcı ve sülfatlayıcı kavurma tipleri gerçekleşir. Oksitleyici bir ortamda sülfür minerallerinin kavrulması metal oksitlerin oluşumuna ve kükürdün SO₂ ve/veya SO₃ halinde gaz faza geçmesine neden olur.

İndirgeyici kavurma, cevherlerinin indirgen bir ortam varlığında indirgenmesini ve ergime gibi yüksek sıcaklık gerektiren zenginleştirme işlemlerinde metalin kolay ergimesini sağlar. Bu yöntem çok yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiğinden metal sülfürlerin doğrudan indirgenmesi amacıyla nadiren uygulanır.

Klorlayıcı kavurma yönteminde ise cevherin klorürleyici bir madde (NaCl) veya klorür gazı ortamında yüksek sıcaklığa ısıtılarak, klor ile tuz kompleksi oluşturup daha kolay iyonik bir yapıya dönüşmesi amacıyla uygulanır (Uzun, 2015).

Kalkopirit veya sfalerit gibi, sülfürlü bir mineralin yapısından hidrometalurjik uygulamaya yönelik olarak oksit ve/veya suda çözünür tuz elde etmek amacıyla uygulanan kavurma işlemleri sonuçta elde edilen ürün bileşimine bağlı olarak temel olarak oksitleyici kavurma ve sülfatlayıcı kavurma olmak üzere 2 gruba ayrılırlar.

Oksitleyici kavurma

Oksitleyici kavurma, genel olarak sülfürlü cevher ve konsantrelerinin pirometalurjik işlem öncesi minerali bir indirgeme reaktifi ile kolaylıkla indirgenebilen oksit haline dönüştürmek ve belli bir sıcaklıkta kükürtü uçurarak bir sonraki zenginleştirme işlemi

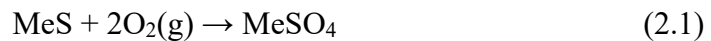
için metal tenörünü yükseltmek amacıyla gerçekleştirilir. Oksitleyici kavurma, sülfürlerin kavrulması sırasında kükürdün belli bir kısmının uçurulduğu “kısmi oksitleyici kavurma” ve kükürdün tamamını uzaklaştırmak amacıyla yapılan “tam oksitleyici kavurma” olmak üzere ikiye ayrılır (Wang ve diğ., 2020).

Kısmi oksitleyici kavurmada sadece sülfürün bir kısmı oksitlenir. Geleneksel pirometalurjik yöntemlerle bakır üretiminde yaygın olarak kullanılmakta ve mat ergitme işleminde belli bir seviyede kükürt miktarını ayarlamak için kullanılmaktadır (Ingraham ve diğ., 1967).

Tam oksitleyici kavurmada ise kükürdün tamamının okside edilmesi sağlanır ve bu yöntem, serbest ortamda sülfürlü cevherlerden metal üretimi yapmak amacıyla kullanılır (Ingraham ve diğ., 1967).

Sülfatlayıcı kavurma

Cevher içerisinde yer alan sülfürlü bileşiklerin sülfatlı bileşiklere dönüştürmesi amacıyla yapılan kavurma tipine sülfatlayıcı kavurma denmektedir. Sülfatlayıcı kavurmanın gerçekleşebilmesi için, ortam içerisinde SO₂ gazının artması, sıcaklığın azalması ve demir (III) oksidin katalitik bir etki göstermesi gerekmektedir. Sülfatlayıcı kavurma, hidrometalurji işleminden önce, kolay çözünebilen sülfat elde edilmesi için uygulanan bir yöntem olup, genel reaksiyon denklemi aşağıda (Denklem 2.1) verilmiştir. (Çizmecioğlu, 2007; Pandher, 2010).

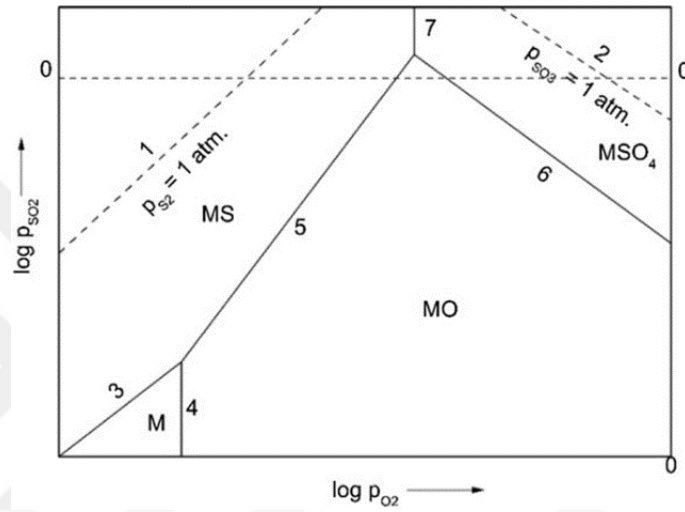


Yukarıdaki denklemde bulunan Me, metal iyonudur. Buna örnek olarak, kolay bir şekilde sülfatlanabilen bakır verilebilir. Bakır içeren metal sülfatlar su ile çok kolay şekilde çözünebilir yapıdadırlar. Dolayısıyla bu yöntem bakır gibi metallerin kazanımına yönelik liç işlemleri için oldukça uygun bir yöntemdir.

Doğada bulunan cevherler kazanılması istenen metalin sülfürü yanında diğer metal sülfürleri de içerirler. Örneğin sülfürlü bakır cevherinde bakır taşıyan ana mineral kalkopirittir (CuFeS₂) ve bu mineral içinde bakır ve demir iç içedir, Bakır minerallerine ilaveten cevherlerin tümü bol miktarda da pirit (FeS₂) içerirler. Cevherin kazanılması istenen metalin (bakır) sülfat, yan metalin (demir) oksit şeklinde üretilmesi bakır cevherlerinden sülfatlayıcı kavurma sonunda kimyasal çözündürme yöntemi ile bakır kazanılmasını sağlar. Su veya seyreltik bir asit

çözeltisiyle yapılacak liç işlemi sonunda kalsine bakır tümüyle çözeltiye geçerken, demir çözünmeyerek atıkta, yani liç kekinde kalır. Bu şekilde bakır ve demir kolayca ayrılabilir (Cankut, 1974; Özer, 2012).

Me-S-O üçlü sistemleri üzerine gerçekleştirilen çalışmalar, sülfatlayıcı kavurma işleminde meydana gelen reaksiyonların ve birbirini takip eden fazların ortaya koyulmasında yardımcı olmuştur. Me-S-O sistemi üzerine Kellogg ve arkadaşları 60'lı yılların başında çalışmalara başlamış ve Kellogg diyagramları olarak bilinen faz-denge diagramlarını (Şekil 2.4) ortaya çıkarmışlardır (Kellogg, 1964).



Şekil 2.4: Faz-denge diagramı (Kellogg, 1964).

Şekil 2.4’de sunulan, Roscnqvist (1974) tarafından hazırlanmış bu diagramdan görüldüğü üzere, düşük SO₂ ve O₂, basınçlarında en kararlı faz metal olmaktadır. Yüksek O₂ ve düşük SO₂ kısmi basınçlarında metal oksitli kararlı bir yapıda iken, düşük O₂ ve yüksek SO₂ kısmi basınçlarında metal sülfidler kararlı fazda olmaktadır. O₂ ve SO₂ ‘nin yüksek kısmi basınçları altında ise hakim olan faz metal sülfatlar olmaktadır (Roscnqvist, 1974).

2.4.3.2. Pirometalurjik yöntemler ile bakır üretimi

Pirometalurjik yöntem ile bakır üretimi sonucunda anot (blister) bakır elde edilir. Akabinde izabe tesislerinde üretilen %99–99,5 bakır içeren anotlar, elektroliz tesislerinde rafine edilir ve bunun sonucunda, %99,99 saflıkta elektrolitik katot bakır üretimi gerçekleştirilir (Uzun, 2015).

Bu yöntemde, flotasyon yöntemi ile üretilmiş yaklaşık %15-25 Cu içeriğine sahip bakır konsantresi; kavurma, ergitme ve konvertör olmak üzere üç farklı procesten

geçer. Kavurma yöntemi ile yüksek kükürt içeriğine sahip konsantrenin bünyesindeki sülfürün bir kısmı uzaklaştırılır. Sonrasında, kavrulmuş konsantre ergitme aşamasına gelir ve ergitme sonucunda %30-75 bakır içeriğine sahip sıvı bakır matı oluşur. Ergitme esnasında, artık olarak fırın cürufu ve SO₂ gazı oluşur. Fırın cürufu bir alanda atık olarak depolanırken, SO₂ gazı sülfürik asit üretimi için kullanılır. Bir sonraki aşamada ise sıvı bakır matı; konvertöre gelerek burada %98,5-99,5 bakır içeriğine sahip blister bakıra dönüşür. Bu proseste de ergitmeye benzer şekilde konvertör cürufu ve SO₂ gazı oluşumu meydana gelir. Burada üretilen blister bakır, rafinasyon işlemine tâbi tutularak içerisindeki kükürt ve oksijen miktarı daha da azaltılır ve anot bakır üretimi gerçekleştirilir. Anot bakır, elektroliz işlemine tâbi tutularak daha da saflaştırılır ve nihai ürün olan, %99,99 bakır içeriğine sahip katot bakır üretilir. Sonrasında üretilen bu katot bakırlar işlenerek kablo, makine parçası, külçe bakır gibi uç ürün üretiminde kullanılır (Biswas, ve diğ., 1974; Bor, 1989; Uzun, 2015).

2.4.3.3. Hidrometalurjik yöntemler ile bakır üretimi

Günümüzde bakır üretiminde çoğunlukla pirometalurjik yöntemler ile uygulanmasına rağmen, alternatif olarak, daha çevre dostu ve daha ekonomik bir yöntem olan hidrometalurjik yöntemler son yıllarda daha sıklıkla tercih edilmektedir.

Hidrometalurjik yöntemler, geleneksel yani pirometalurjik yöntemlere oranla çevreye daha duyarlı bir proses olarak öne çıkmaktadır. Doğduran liçe beslendiğinde, çok yavaş bir kinetiğe sahip olan kalkopirit konsantreleri, bu tezin de konusunda işlendiği üzere, sülfatlı ortamda hızlı ve çok seyreltik bir asitte çözeltiye geçmektedir. Sonuç olarak, sülfatlayıcı kavurma ve akabinde atmosferik liç işlemini olanaklı kılmakta ve liç esnasında kullanılan asidin nötralizasyon işlemi de kolaylaşmaktadır.

Hidrometalurjik yöntemler ile cevher zenginleştirme, bakır gibi değerli metallerin kimyasal çözündürme farklarından yararlanılarak çözeltiye alınmasına ve daha sonra çözeltiden kazanılmasını içermektedir. Özellikle oksit cevherlerin liç ile zenginleştirilmesinde yığın liçi, yerinde liç (in-situ), karıştırmalı tank liçi ve basınç altında liç (POX) gibi yöntemler uygulanabilmektedir (Çilingir, 1996). Bunlar arasında en çok tercih edileni ve en kolay uygulanabilir olanı yığın liçidir. Bu yöntemde, kırılmış olan cevherin öğütme kademesine beslenmesine ihtiyaç duyulmadan, doğrudan yığına serilmesi ve asit ile temas etmesi sağlanmaktadır. İşletme maliyeti açısından, tank liçine kıyasla, daha ekonomik bir yöntem olması sebebiyle yatırım projelerinin başlangıcında tercih sebebi olarak öne çıkmaktadır.

Azurit ve malahit gibi bazı oksitli bakır mineralleri asidik ortamda kolayca çözünebilirken, sülfürlü yapıya sahip bakır minerallerinin liç yöntemi ile çözeltiye alınabilmesi için kimyasal bozundurma ve/veya yükseltgen bir ortam gerekmektedir (Çilingir, 1996).

Genellikle sülfürlü cevherleşmelerin yüzeye yakın zonlarında oksit yapıda metalik unsurlar bulunmaktadır. Ocak üretiminin başlaması ile yüzeye yakın ve oksit yapıdaki bu cevherler liç yöntemi ile zenginleştirilmekte, ilerleyen süreçte ise sülfid yapısına geçildiğinde flotasyon + metalurjik proseslere geçiş yapılmaktadır.

Sülfürlü bakır cevherlerinin hidrometalurjisi, flotasyon yöntemi ile üretilmiş kalkopirit konsantresinin değerlendirilmesi için alternatif bir yoldur. Kalkopirit cevheri konsantresi farklı asit çözeltileriyle liç edilebilmektedir. En yaygın yöntemde, sülfatlayıcı kavurma ile sülfürlü yapıdaki bakır mineralleri sülfat formuna dönüşür, devamında seyreltik sülfürik asit ile çözündürme işlemi uygulanır. Liç sonrasında değerli metaller çözeltiye geçer ve liç keki artık olarak uzaklaştırılır. Yüklü liç çözeltilerinden bakır kazanımı amacıyla solvent ekstraksiyonu, çöktürme, sementasyon ve iyon değişimi gibi çeşitli yöntemler bulunmaktadır (Venkatachalam , 1991; Fabian vd., 1997).

Solvent ekstraksiyon ve iyon değişimi yöntemlerinin maliyetleri, sementasyona göre daha yüksektir. Yüklü liç çözeltisinin bakır içeriği 1-3 gr/l'ten yüksekse genellikle solvent ekstraksiyon yöntemi, düşük ise sementasyon yöntemi tercih edilmektedir (Yazıcı, ve diğ., 2006).

Sementasyon

Sementasyon yöntemi, elektrokimyasal temellere dayanmakta olup gerek liç çözeltilerinden metal kazanımına, gerekse çözeltinin saftaştırılması amacıyla uygulanabilen bir hidrometalurjik yöntemdir. Sementasyon yöntemi ile bakır, metalik olarak kazanılmaktadır. Yatırım ve işletme maliyetleri diğer yöntemlere göre çok daha düşüktür. Sementasyon yönteminde, çözünmüş değerli metalin bulunduğu ortama daha aktif (daha yükseltgenen) olan demir veya çinko gibi bir metal eklenir. Çözeltideki değerli metal indirgenerek eklenen metalin yüzeyine semente olur ve daha aktif olan metal de yükseltgenerek çözeltiye geçer (EPA, 1994; Manahan, 2001).

Demir, bakırdan daha aktif bir metaldir. Bakır çözeltilerinden bakırın kazanılması için çözeltiye genellikle hurda demir kırıntıları eklenerek sementasyon yapılmaktadır.

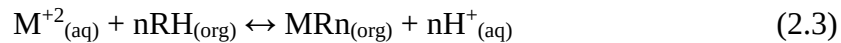
Yükseltgen maddenin yüzeyine çökelmiş olan metalik bakır ürününe “Sement Bakır ($\approx\%60-90$ Cu)” denilmektedir. Sementasyon yönteminde pH cevher tipine göre değişmekle birlikte, genellikle pH 2’de kontrol edilmektedir. Bakırın demirle sementasyonu yükseltgenme ve indirgenme tepkimeleri sonucu meydana gelmektedir (EPA, 1994; Fabian vd., 1997; Manahan, 2001; Dib ve Makhloufi, 2004). Sementasyon uygulamasının temelinde yatan reaksiyon şu şekildedir;



Bu denklemde; N soy veya çöktürülen metali, M ise indirgeyici metali temsil etmektedir. Sementasyon yönteminde kazanılmak istenilen metal genelde soy metal grubuna ait metallerdir. Bunun sebebi, soy metallerin yükseltgenmeye karşı göstermiş olduğu dirençtir. Soy metaller kendileriyle aynı ortamda bulunan yükseltgenmeye meyilli daha aktif bir metal sayesinde, kolay indirgenebilir olma özelliğinden dolayı çöktürülerek kazanılır (Ekmekyapar ve diğ., 2012).

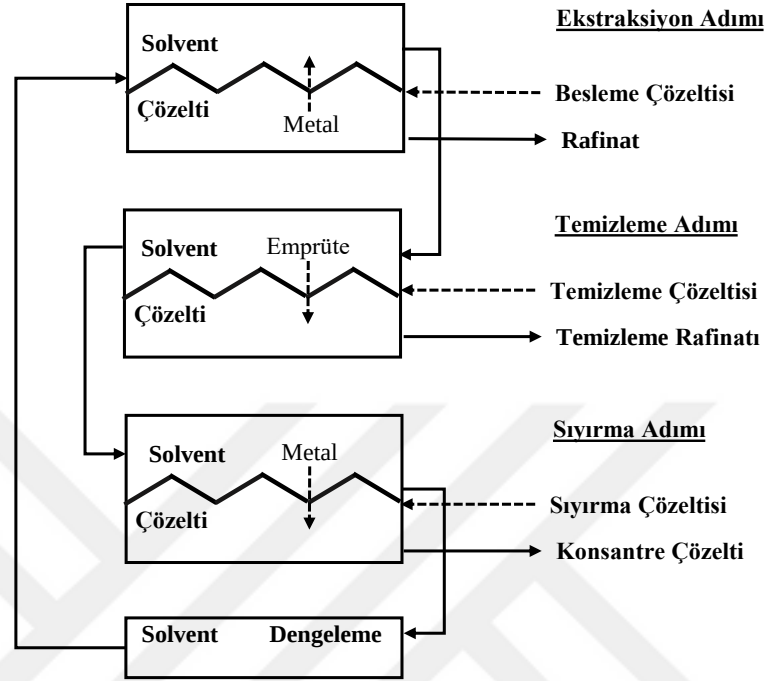
Solvent ekstraksiyon

Solvent ekstraksiyonu, sulu bir çözeltide bulunan farklı metal iyonlarından istenilen metali seçimli bir şekilde ayırmak için kullanılan bir yöntemdir. En genel anlamda solvent ekstraksiyon işlemi, sulu ve organik fazlar olmak üzere birbiri içerisinde çözünmeyen iki bileşenden oluşur. Bu metodun temelini, sıvı organik bileşiğin, sulu fazdaki metal iyonu ile bağ yapması ve sulu fazdan ayırmasını teşkil eder. Organik faz, metal iyonlarına tersinir bir reaksiyon oluşturur ve bu reaksiyon ile ilk aşamada metal iyonları organik faza yüklenir. İkinci aşamada ise kimyasal koşullar değiştirilerek organik fazdan sulu faza geçiş sağlanır. Gerçekleştirilen bu adımlar, solvent ekstraksiyonun en temel iki adımı olan yükleme ve sıyırma adımlarıdır. Solvent ekstraksiyon işlemini en genel anlamda gösteren denklem aşağıda verilmiştir (Sumer, 2009; Habashi, 2011).



Buna göre, sıvı organik bileşiğin, sulu fazdaki metal iyonu ile bağ yapması ve sulu fazdan ayırmasını teşkil eder. Organik madde bu sebeple söz konusu metal için bir solvent olmaktadır. Solvent ekstraksiyon işlemi, sulu faz içerisinde çözünmeyen organik solventin sulu faz ile karıştırılarak söz konusu metal iyonların organik faza alınması (yükleme) ve belli bir sürede reaksiyonun gerçekleşmesini içerir. Bu süre

zarfında organik faz, sulu fazdan ayrılacağından organik faza geçen metal iyonları da bu fazdan ayrılmış olur (Habashi, 2011). Tipik bir solvent ekstraksiyon devresi Şekil 2.5’de sunulmaktadır.



Şekil 2.5: Tipik bir solvent ekstraksiyon devresi.

Detaylandırılacak olursa, solvent ekstraksiyon işlemi aşağıda belirtilen süreçleri içermektedir:

- Solvent ekstraksiyonun ilk kademesi olan yükleme işleminde, organik faz ile sulu fazın karıştırılması sonucu metal, çözeltilerden organik faza metal kompleksi olarak geçer. Karıştırma veya çalkalama işlemi sonucunda sulu faz ile organik faz, birbirleri arasındaki yoğunluk farkı sebebiyle ayrılır. Bu işlem kademesinde sulu faz içerisinde kalan ince organik tanecikler nedeniyle organik kaybı yaşanabilmektedir (Sumer 2009; Yılmaz, 2005).
- Yükleme adımında, metal iyonlarını içeren sulu faz ile içerisinde metal iyonlarını yükleme özelliğine sahip ekstraktantların olduğu organik faz karıştırılır. 2.1 nolu reaksiyon gereğince çözeltilerden organik faza metal kompleksi geçer. Karıştırma işleminden sonra dinlendirme aşamasında sulu ve organik faz yoğunluk farkından dolayı birbirinden ayrılır. Bu işlem kademesinde sulu faz içerisinde kalan ince organik tanecikler nedeniyle organik kaybı yaşanabilmektedir (Sumer 2009; Yılmaz, 2005).

Kritik olarak, yükleme işleminden gelen yüklü organik, sıyırma kademesinde, H^+ konsantrasyonu yüksek bir çözelti ile karıştırılarak, organik fazın H^+ iyonlarını alması ve metal iyonlarının sulu çözeltiye geçmesi sağlanır. Bu işlemde temel amaç, bünyesine metal iyonu alan organik fazın hidrojene olan afinitesi nedeniyle H^+ iyonunu bünyesine geri alması sonucu metal iyonunun sıyırma çözeltisine geçmesidir. Kısaca, sıyırma adımında gerçekleşen aşamalar, yükleme adımının tam tersidir. Sıyırmadan sonra organik solvent yıkanarak yükleme adımına geri gönderilir. (Sumer 2009; Yılmaz, 2005).



3. İNDİYUM

İndiyum, atom numarası 49 olan, periyodik element tablosunun 3-A grubunda zayıf metaller sınıfında bulunan ve "In" sembolüne sahip bir elementtir. 1863 yılında Alman kimyacılar Ferdinand Reich ve asistanı Hieronymous Theodor Richter tarafından, bir sfalerit cevherini inceledikleri esnada spektroskopik yöntemlerle keşfedilmiş olan İndiyum elementi, spektrumda görülen indigo mavisi (çivit mavisi) çizgi renginden dolayı indiyum adını almıştır (Alfantazi ve diğ., 2003).

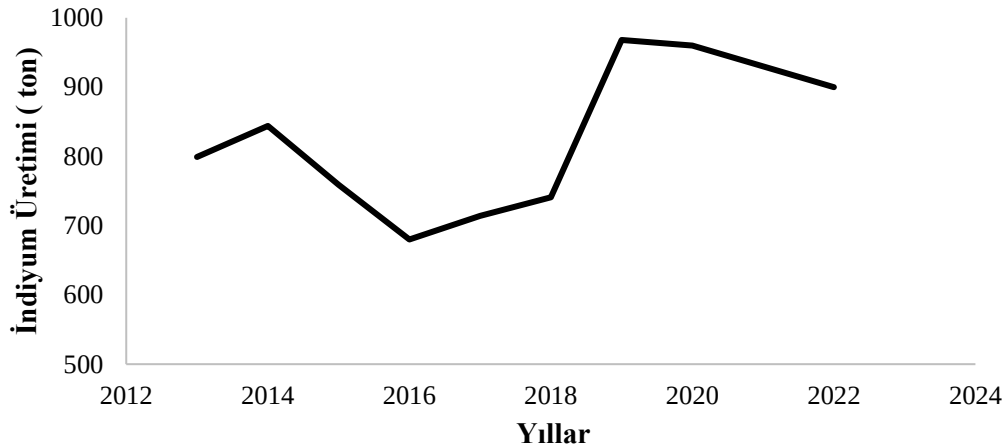
Kalaya benzeyen gümüşü beyaz renge sahip bir geçiş metali olan indiyumun kaynama noktası 2072°C'dir. Genellikle diğer metallerle alaşımlar oluşturmak için kullanılır ve oda sıcaklığında kolayca şekil verilebilir bir özelliğe sahiptir. İndiyum, 156°C ile sodyum ve galyumdan daha yüksek, lityum ve kalaydan daha düşük erime noktasına sahiptir. Bu düşük erime noktası, indiyumun lehimleme işlemlerinde ve elektronik bileşenlerde kullanılmasını sağlar çünkü düşük sıcaklıkta kolayca erir ve şekil alabilir. Özellikle LCD (sıvı kristal ekran) teknolojisinde, ekranların dokunmatik tabakalarında, yüksek iletkenlik özelliği sayesinde tercih edilir (Lokanc ve diğ., 2015).

İndiyumun en yaygın kullanım alanı, indiyum kalay oksit (IKO) olarak ince film kaplamaları olarak çeşitli düz panel ekranlarda (LCD) elektriksel iletkenliği sağlamaktır. Bu alaşım küresel indiyum tüketiminin çoğunu oluşturmaktadır. Bunun dışında, korozyon direncini arttırdığı ve yüzeyin daha yapışkan bir yağ filmi tutmasını sağladığı için uçak motoru yataklarının kaplanması için kullanılır. Yangın kapısı bağlantılarında ve eriyebilir tapalarda kullanılan bazı düşük erime noktalı alaşımların bir bileşenidir. İndiyum ayrıca yarı iletken endüstrisinde de önemli bir role sahiptir. Özellikle fotovoltaiik (güneş enerjisi) panellerinde, lazerlerde, yarı iletken tellerinde ve diğer birçok elektronik cihazda kullanılır. Germanyum transistörlerinin ve redresörlerinin çeşitli parçalarının lehimlenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Lokanc ve diğ., 2015).

3.1. İndiyum Rezervleri ve Üretimi

İndiyum, dünyada bulunan 118 element arasında miktarsal olarak 78. sıradadır. Nadiren kendi minerallerini oluşturur ve Roquesit (CuInS_2), Laforetit (AgInS_2), gibi çok az indiyum minerali bilinmektedir. Bu minerallerin hiçbiri ekonomik işletme için yeterli rezerve ve içeriğe sahip değildir. Bunun yerine indiyum genellikle, iz bileşen olarak bulunduğu sfalerit ve kalkopirit gibi daha yaygın minerallerinin zenginleştirilmesi veya ergitilmesi sırasında elde edilen bir yan ürün olarak ortaya çıkar. Bu durum, halihazırda düşük miktarda tüketime sahip indiyumun geri dönüşümünün ve atık elektronik ürünler, LCD ekranlar gibi ikincil kaynaklardan elde edilmesinin önemini vurgulamaktadır. Özellikle sfalerit ve kalkopirit minerallerinin zenginleştirilmesi sonucunda konsantre veya atıklarda indiyum bulunabilmektedir. Örnek olarak Teck Resources firmasının Kanada’da bulunan Trail kurşun ve çinko madeninde yan ürün olarak indiyum üretilmektedir (USGS, 2022; Shanks ve diğ., 2017).

İndiyum üretimi, Şekil 3.1’de de görülebileceği üzere her yıl değişiklik göstermektedir. Bunun sebebi birincil kaynaktan üretim yapılmaması ve üretiminin yan ürün olması sebebiyle diğer metal üretimlerine bağlı olmasıdır.



Şekil 3.1: Yıllara göre değişen indiyum üretimi (USGS, 2022).

Çin, diğer kritik elementlerde olduğu gibi indiyum üretiminde de dünyada ilk sırada yer almaktadır (Çizelge 3.1). Çin’den sonra en büyük indiyum üreticisi olarak diğer Asya-pasifik ülkeleri Güney Kore ve Japonya gelmektedir.

Çizelge 3.1: Ülkelere göre indiyum üretim miktarları (USGS, 2022).

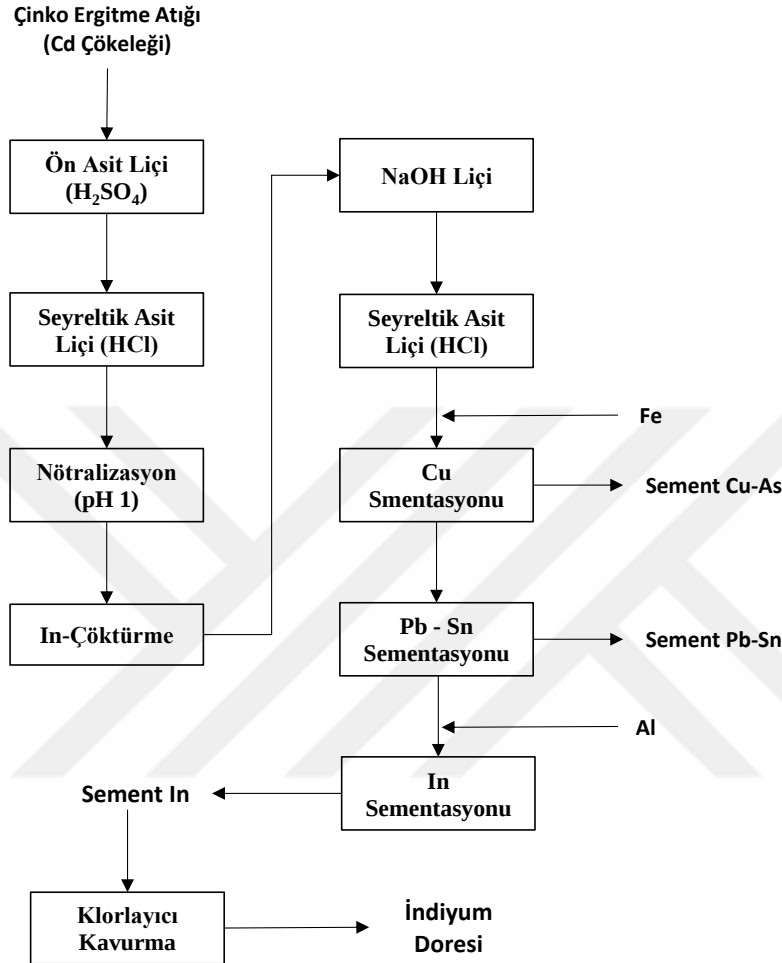
Ülke	Üretim (ton)	
	2021	2022
Belçika	20	20
Kanada	60	55
Çin	540	530
Fransa	38	20
Japonya	66	66
Güney Kore	190	200
Peru	12	-
Rusya	5	5
Özbekistan	1	1
Toplam	932	900

3.2. İndiyum Kazanım Yöntemleri

Gelişen teknoloji ile yeni teknoloji trendleri değerlendirildiğinde indiyum uygulamalarının giderek önem kazandığı görülmektedir. Bu durumun indiyum için talep artışını getireceği tahmin edilmektedir. İndiyum ya yan ürün olarak metalurjik proseslerden elde edilmektedir veya ikincil hammaddelerden geri kazanılmaktadır. Elektrotlarında indiyum kalay oksit (ITO) şeklinde indiyum bulunan LCD ekran atıklarının indiyumun geri kazanılmasında hem ekonomik hem de çevresel açıdan önemli bir kaynak olduğu görülmektedir. İkincil kaynaklardan indiyum geri kazanımı için patentlenmiş bazı yöntemler vardır. Lee ve diğ. (2007) ve Chen ve diğ. (2003) yöntemleri liç ve çöktürmeye dayanmaktadır. Shimofusa ve diğ. (2000), safsızlık olarak ağır metalleri içeren nitrik asit çözeltisinden solvent ekstraksiyonu yoluyla indiyumun geri kazanıldığı bir yöntemin patentini almıştır (Lee ve diğ., 2007; Chen ve diğ., 2003; Shimofusa ve diğ., 2000).

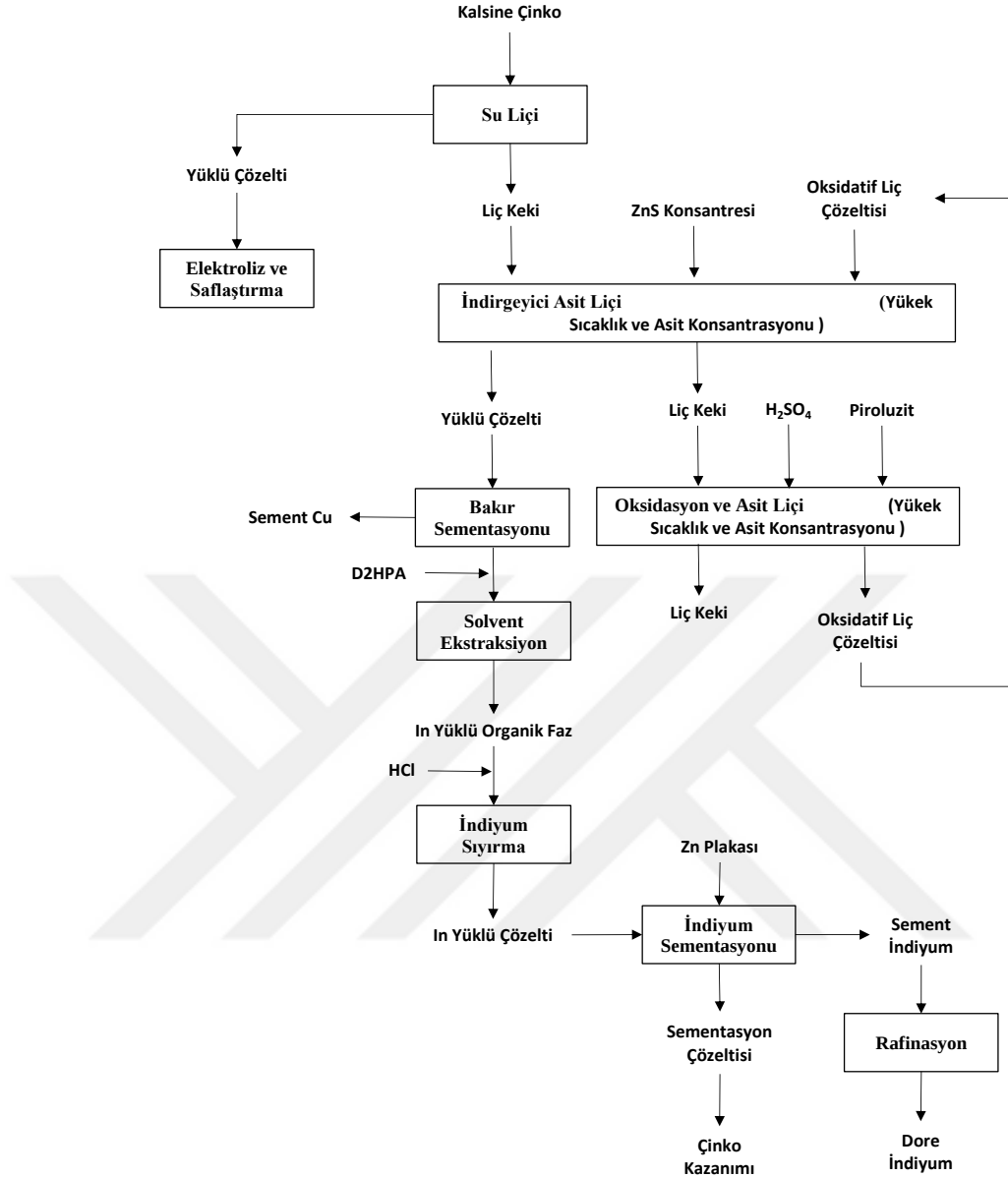
Birincil rafinasyon için ana indiyum kaynağı, çinko eritme işlemindeki tozlar, cürufur ve artıklardır. Rafineriler bazen, Glencore firmasının Kidd Creek izabe tesisinde olduğu gibi, entegre bir metalurji kompleksi içinde izabe tesislerinin yakınında yer alabilir. Üretime ilişkin verilerde olduğu gibi, rafineri teknolojisi ve işleme metodolojisine ilişkin bilgilerin elde edilmesi genellikle zordur, çünkü süreçler özeldir ve üretimin büyük bir kısmı Çin'dedir. Çinko cevherleri kavrulduktan sonra liç ve saflaştırmaya tâbi tutulur, bu da indiyumun çinko, arsenik ve kadmiyum gibi diğer minerallerle dolu bir çözelti içinde çökmesini sağlar. Şekil 3.2'de detaylandırıldığı gibi çinko rafinasyonunda oluşan çökelti bir dizi liç aşamasından geçer ve bunu

sementasyon takip eder. Sement ürünler daha sonra yıkanır ve preslenerek briketler oluşturulur, bunlar bir fırında rafine edilir ve külçeler halinde dökülür (Fthenakis ve diğ., 2009; Souza, 2010).



Şekil 3.2: Çinko izabe atığından In kazanımı (Fthenakis ve diğ., 2009; Souza, 2010).

Ek olarak, Şekil 3.3’de verildiği üzere, ısıtılmasının ardından çinko ürünü kademeli bir liç işlemine tâbi tutulur. Çözeltiye Zn ile birlikte In ve pek çok sayıda iyon geçer. Safılaştırma kademelerinde bu safsızlıklardan Cu, demir tozu yardımıyla sementasyon işlemi sonucunda uzaklaşır. İndiyumun seçimli bir şekilde kazanılması amacıyla, solvent ekstraksiyonu uygulanmakta ve indiyum yüklü faza tutunmaktadır. Yüklü fazın sıyırılması aşamasında HCl kullanılmakta ve elde edilen In yüklü çözelti sonrasında Zn ile sementasyon ünitesine gönderilmektedir. Bu noktada Zn-In ayrımı gerçekleşmektedir. Katı faza geçen sement In, rafinasyon işlemi sonucunda nihai ürüne dönüşmektedir (Li ve diğ., 2006).



Şekil 3.3: Çinko konsantresinden indiyum kazanımı (Li ve diğ., 2006).

İndiyumun çoğunlukla yan ürün olarak kazanıldığından, proses içerisindeki saflaştırma aşamaları kritik öneme sahiptir (Şekil 3.3). Endüstriyel olarak Fe çöktürme ve Zn sementasyonu gibi kademelerde In davranışı izlenmektedir. Elde edilen indiyumca zengin çözelitler üzerinde ilave metalurjik işlemler uygulanmaktadır. Metalurjik yöntemler düşünüldüğünde özellikle indiyumun sülfat çözelitlerinden geri kazanıldığı çinko rafinerilerinde indiyumun ayrılmasında yaygın olarak kullanılan yöntemin solvent ekstraksiyonu olduğu görülmektedir (Alfantazi ve Moskalyk, 2003). İndiyum ekstraksiyonu için karboksilik asitler, fosforik asit türevleri, hidroksioksimler ve azoller gibi şelatlayıcı bileşikler ve tribütil fosfat (TBP), trioktilfosfin oksit (TOPO) ve metil izobütil keton (MIBK) gibi çözücü ekstraktanlar dahil olmak üzere çeşitli

ekstraktanlar kullanılabilir. Di-2-etilhekzil fosforik asit (D2EHPA) olarak bilinen organik, en çok bilinen ve en yaygın kullanılan ekstraktan olduğu söylenebilir. D2EHPA hem indiyum için yüksek yükleme kapasitesinden dolayı hem de Zn(II), Fe(II), Cd(II), As(III) ve Cu(II) gibi metal iyonlarına göre indiyum için iyi seçiciliğe sahip olması özelliklerinden dolayı yaygın olarak kullanılır (Fossi ve Sambarino, 1983; Ke ve diğ., 1984; Li ve diğ., 2006).

İndiyumun seçimli kazanımı

Geleneksel proses uygulamaları içerisinde elde edilen indiyumca zengin çözeltilerden seçimli In kazanımında, çoğunlukla solvent ekstraksiyon yöntemi uygulanmaktadır. Bu bölümde, litertürde In özelinde gerçekleştirilmiş olan solvent ekstraksiyon çalışmalarına yer verilmiştir. Özellikle karşılaşılan zorluklar ve optimizasyon parametreleri vurgulanmıştır.

- Hidrometalurjik işlemler sonucu elde edilmiş liç çözeltilerinde In(III)'ü Fe(III)'den ayırmak büyük bir problem olarak ortaya çıkmaktadır. Lupi ve Pilone (2014) yaptıkları çalışmada kerosen içerisinde D2EHPA, LIX 984, CYANEX 272 ve IONQUEST 801 çözeltileri kullanılarak In(III)'ün HCl, H₂SO₄ ve HNO₃ ortamlarından kazanımını incelenmiştir. Sentetik çözeltiler üzerinde gerçekleştirilen testler sonucunda, IONQUEST 801 ve D2EHPA'nın, düşük pH'da ve düşük organik konsantrasyonlarında bile In(III)'ü yüksek kazanma verimleri ile elde ettiği tespit edilmiştir, ancak bu çalışmalarda Fe(III) iyonlarının seçimli bir şekilde ayrıldığı gözlenmiştir. Sonuçlar, Fe(III) sıyırma işleminin In(III) ve Zn(II)'nin geleneksel sıyırma işlemiyle birleştirilmesiyle sıyırma aşamasında D2EHPA ile etkili bir In(III)-Fe(III) ayırmanın elde edilebileceğini vurgulanmıştır. Önemli olarak, sıyırma aşamasında In(III) ve Fe(III) ayırımında, demirin kolayca sıyrılıp, indiyumun ise organik fazda kaldığını vurgulamaktadır. Zn(II) sıyırma işlemi, 0,1 N H₂SO₄ kullanılarak bir sonraki aşamada gerçekleştirilmekte, bu düşük H₂SO₄ konsantrasyonu ile In(III) sıyırılması gerçekleşmemektedir. Son sıyırma aşaması ise 2 M HCl çözeltisi ile In(III) sıyırmasıdır (Lupi ve Pilone 2014)
- Virolainen ve diğ. (2011), yaptıkları çalışmada, solvent ekstraksiyonu yöntemi ile LCD ekran atıklarında bulunan indiyumun geri kazanımını araştırmışlardır. Bu çalışmada başlangıç malzemesi indiyum kalay oksittir (IKO) ve indiyumun kalaydan selektif bir şekilde ayrılması amacıyla, TBP, D2EHPA ve her ikisinin

karışımı olmak kaydıyla üç farklı solvent ekstraktını denenmiştir. Sonuç olarak indiyum kalay oksitin ilk olarak 1 M H_2SO_4 içerisinde çözündürülmesini, ardından indiyum ve kalayın 0.2 M D2EHPA kullanılarak solvent ekstraksiyon yöntemi ile ayrılmasını, ardından indiyumun 1,5 M HCl ile seçici olarak sıyrılabilirdiği tespit edilmiştir (Virolainen ve diğ., 2011).

- Li ve diğ. (2015), yaptıkları çalışmada, çinko tesisi artıklarının liç ve sementasyon işlemlerinden geçmesi sonucu üretilmiş çözeltilerden indiyumun doğrudan solvent ekstraksiyon selektif bir şekilde kazanılması amacıyla çalışma gerçekleştirmiştir. İndiyum, çinko sülfat çözeltisinden, başlangıç pH'ı 0,5 ve sulu/organik faz oranında 6:1 olan, kerosen içinde çözölmüş 0,2 M D2EHPA kullanılarak %96,1 verim ile kazanılmıştır. Ek olarak, ihmal edilebilir konsantrasyonlarda çinko ve demir, indiyum ile birlikte yüklenmiştir. Ardından, 1:6 A:O oranında 4 mol/L HCl kullanılarak yüklenen organik fazdan indiyumun tamamen sıyrıldığı tespit edilmiştir (Li ve diğ., 2015).
- Shi-qing ve diğ. (2006), gerçekleştirdikleri çalışmada çinko konsantresinden indiyum kazanımını araştırmıştır. Kerosen içerisinde seyreltilmiş 0,3 M'lık D2EHPA ve 3 faz oranı ile gerçekleştirilmiş deneyde, indiyum %99,23 verim ile kazanılmıştır. Ardından faz oranı 15, 5 M HCl kullanılarak sıyırma işlemi gerçekleştirilmiş ve indiyumun %99'dan fazlası sıyrılmıştır (Shi-qing ve diğ., 2006)

Ayrıca solvent ekstraksiyona alternatif olarak Rochetti ve diğ. (2015) farklı bir yöntem ile In kazanımına yönelik bir çalışma gerçekleştirmiştir. Bu çalışmada, atık ekran panellerinin (LCD) liç çözeltisinden sementasyon yoluyla indiyum kazanımı araştırılmıştır. Bu kapsamda farklı miktarlarda çinko tozu ve farklı pH değerlerinde deneyler gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak indiyumun, çinko tozu kullanılarak gerçekleştirilmiş sementasyon yöntemiyle 3 pH'da, 2-5 g/L gibi düşük çinko konsantrasyonlarında %98 verim ile çöktüğü tespit edilmiştir (Rochetti ve diğ., 2015).



4. MALZEME VE YÖNTEM

4.1. Malzeme

Tez kapsamındaki deneysel çalışmalara konu olan cevher Balıkesir'in Balya ilçesinde bulunan ve Esan Eczacıbaşı Endüstriyel Hammaddeler San. ve Tic. A.Ş.'ye ait maden tesisinden temin edilmiştir. Tesiste Pb-Zn cevheri işletilmekte olup, sfalerit ve galen konsantreleri üretilmektedir. Yer altı üretiminin yapıldığı kapalı ocakta dönemsel olarak işletilmesi gereken ayrı bir bakır zonu bulunmakta ve flotasyon yöntemi ile kazanımı yapılmaktadır. Bu flotasyon konsantresi çalışmalara konu edilmiştir.

Balya bakır konsantresi numunesinin kimyasal, fiziksel, ısı ve mineralojik özellikleri aşağıdaki bölümde incelenmiştir.

4.1.1. Numunenin kimyasal özellikleri

Numune üzerinde kimyasal analizler yapılmış, sonuçları ise Çizelge 4.1'de verilmiştir. Buna göre numunenin, %26,65 Cu, 5,05 ppm Au, 378 ppm Ag, %3,52 Zn ve %4,06 Pb içerdiği belirlenmiştir. Yapılan kimyasal analizler, ESAN Eczacıbaşı Firması'nda, Agilent-7800 model analiz cihazı olan indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS) ile ölçülmüştür.

Çizelge 4.1: Bakır konsantresine ait kimyasal analiz.

Element	Cu, %	Au, ppm	Ag, ppm	Pb, %	Zn, %	Fe, %	In, ppm	S, %
İçerik	26,65	5,05	378	4,06	3,52	24,99	142	28,38

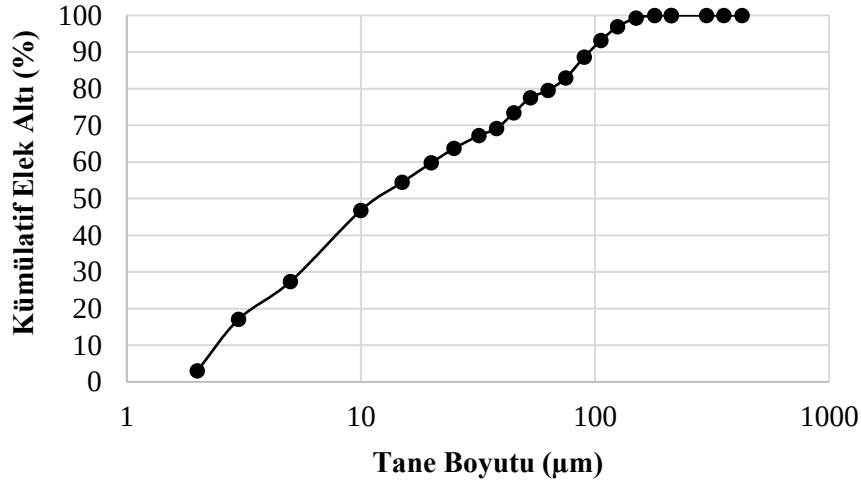
4.1.2. Numunenin fiziksel özellikleri

Fiziksel karakterizasyon çalışmaları kapsamında numunenin nem ve özgül ağırlık tayinleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.2'de yer almaktadır.

Çizelge 4.2: Bakır konsantresine ait özgül ağırlık ve nem değerleri.

	Özgül Ağırlık (g/cm ³)	Nem (%)
Bakır Konsantresi	4,35	8,0

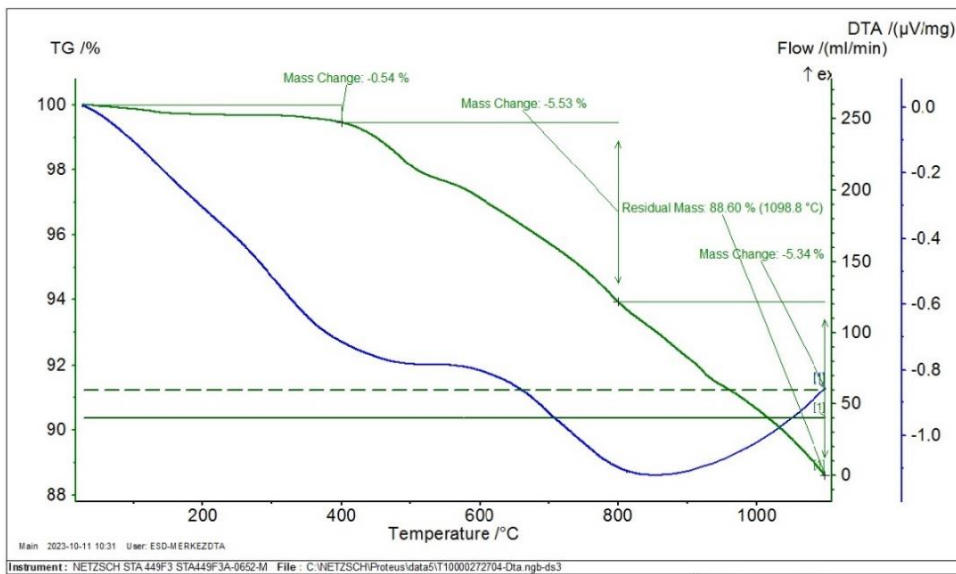
Tuvenan cevher numunesinin boyut dağılımının belirlenmesi amacıyla Malvern Mastersizer 3000 cihazı kullanılmıştır. Şekil 4.1’de verilen grafiğe göre, numunenin d80 ve d50 tane boyutları sırasıyla 74 ve 17 μm olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.1: Bakır konsantresinin tane boyu dağılım eğrisi.

4.1.3. Numunenin ısı özellikleri

Temsili bakır konsantresi üzerinde TG/DTA (Termogravimetrik ve Diferansiyel Termal Analiz) yapılarak numunenin bünyesinde bulunan metal oksitlerin farklı sıcaklıklar altındaki davranışı incelenmiştir. TG/DTA variogramları (Şekil 4.2) demir sülfür mineralinin 500-550°C'de bozunduğunu, bakır mineralinin sülfatlaşmasının ise 600°C'de tamamlandığını göstermektedir. Bakır fazlarının oksidasyonu 600°C'nin üzerinde izlenmiş olup, 900°C'de tamamlandığı anlaşılmıştır.

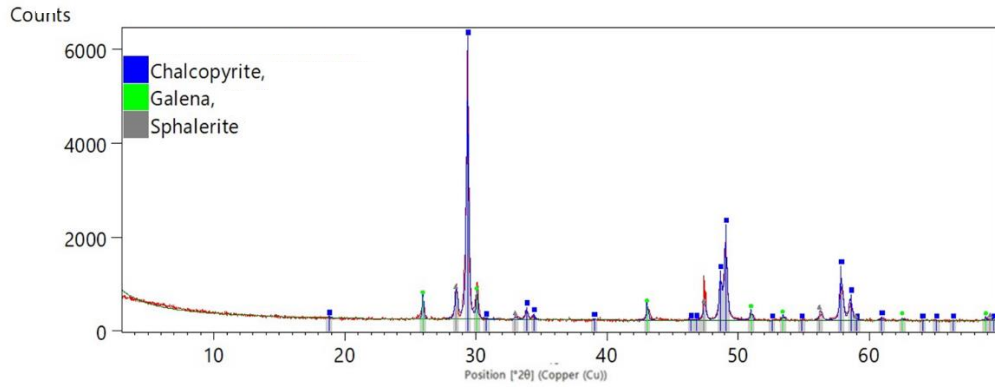


Şekil 4.2: Bakır konsantresine ait TG/DTA analizi.

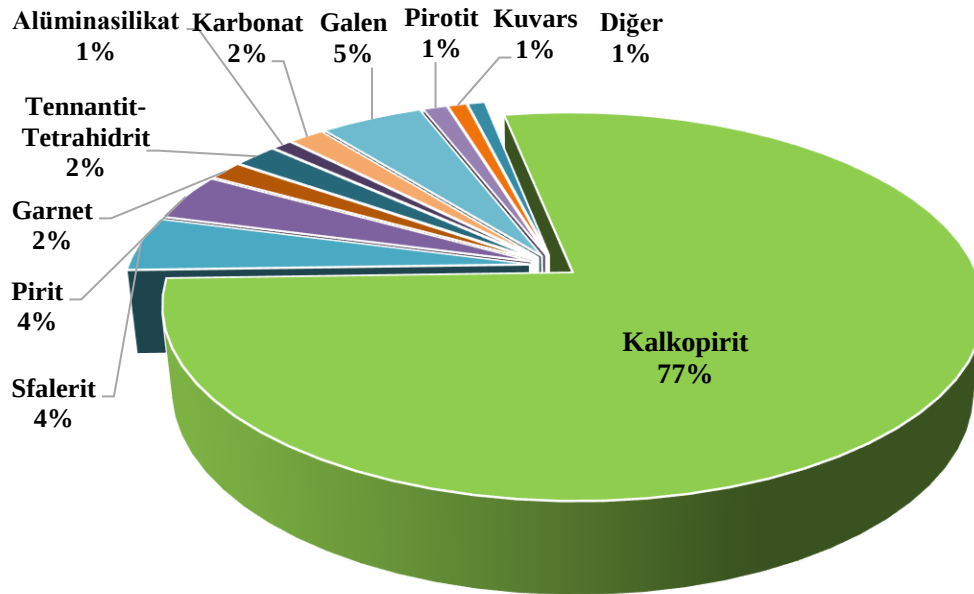
4.1.4. Numunenin mineralojik özellikleri

Cevher numunesinden alınan örnekler üzerinde hem PANalytical X'pert PRO cihazı ile XRD (X-Ray diffraction analysis) hem de detaylı SEM (scanning electron microscope) analiz yöntemlerini içeren TESCAN TIMA cihazı ile mineralojik analizler gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.3'te verilen XRD analizine göre, numunede kalkopirit, galen ve sfalerit minerallerinin baskın olduğu belirlenmiştir. Ek olarak, yapılan detaylı modal mineraloji analizinde ise, başlıca %77.6 kalkopirit (CuFeS_2), %4.5 sfalerit (ZnS) ve %4.8 galen (PbS) belirlenmiştir. Ayrıca, az miktarlarda pirit (FeS_2), garnet, kuvars (SiO_2), tennantit-tetrahidrit ($\text{Cu}_{12}\text{As}_2\text{Sb}_2\text{S}_{13}$), karbonatlı fazlar ve pirotit (FeS) bulunduğu anlaşılmıştır (Şekil 4.4).

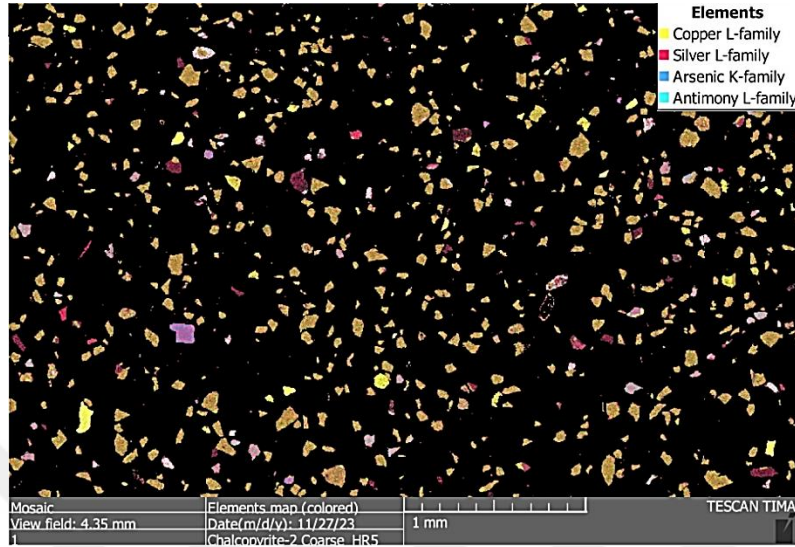


Şekil 4.3: Bakır konsantresinin XRD analizi.



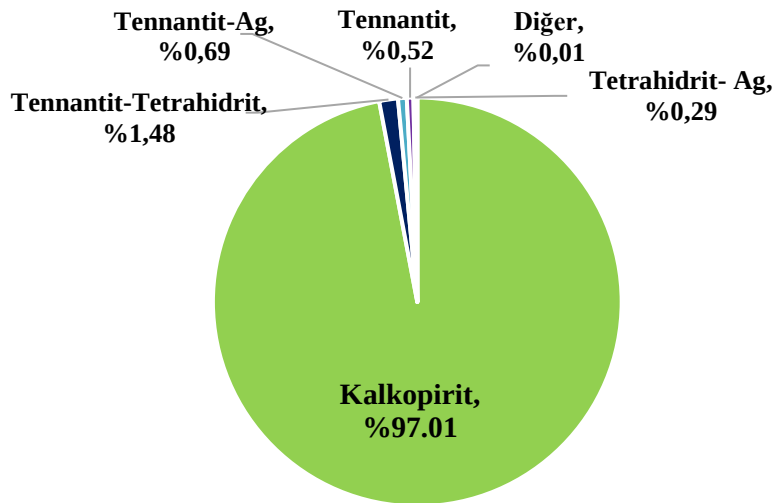
Şekil 4.4: Bakır konsantresinin modal mineralojik analizi.

Şekil 4.5’de bakır konsantresine ait numunenin birleştirilmiş elementel harita görüntüsü sunulmaktadır. Sarı renkler bakır minerallerini, kırmızı renkler gümüş, mavi renkler arsenik ve turkuaz renk ise antimon kökenli mineralleri temsil etmektedir.



Şekil 4.5: Numunenin birleştirilmiş elementel harita görüntüsü

Şekil 4.6’da bakır özelinde elementel dağılım grafiği verilmiştir. Yapılan incelemeye göre, bakırın %97’sinin kalkopirit kaynaklı olduğu, kalan %3’lük kısmın ise sırasıyla; tennantit-tetrahidrit, tennantit-Ag, tennantit, tetrahidrit-Ag fazları ile ilişkili olduğu belirlenmiştir.

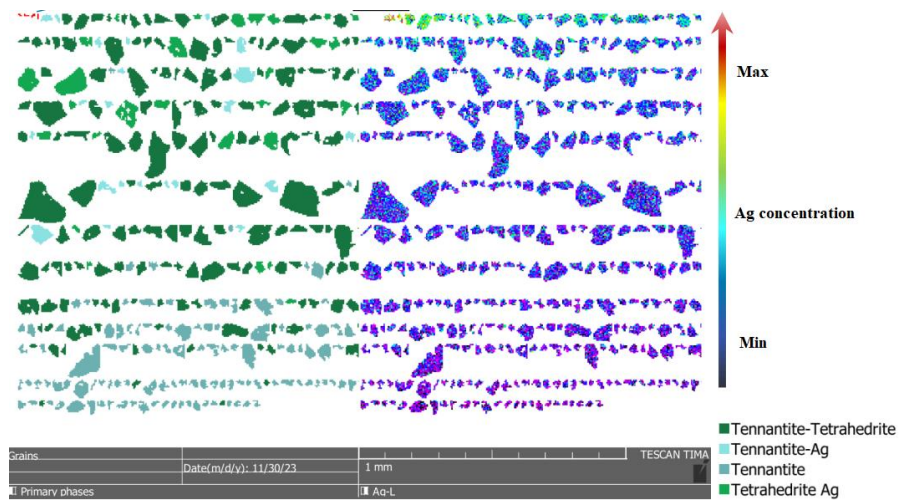


Şekil 4.6: Bakır elementinin minerallere bağlılık durumu.

Mineralojik incelemelerin bir diğer aşamasında, başlıca bakır minerali olan kalkopiritin diğer mineraller ile olan ilişkisi araştırılmıştır. Şekil 4.7’de sunulan görüntülere göre, kalkopirit tanelerinin büyük çoğunlukla serbest olduğu, ancak bir

	Liberated	B: Sphalerite	B: Pyrite	B: Aluminosilicates	B: Carbonates	B: Garnets	B: Quartz	Complex associations
0-25								
25-50								
50-75								
75-100								
100-125								
> 125								

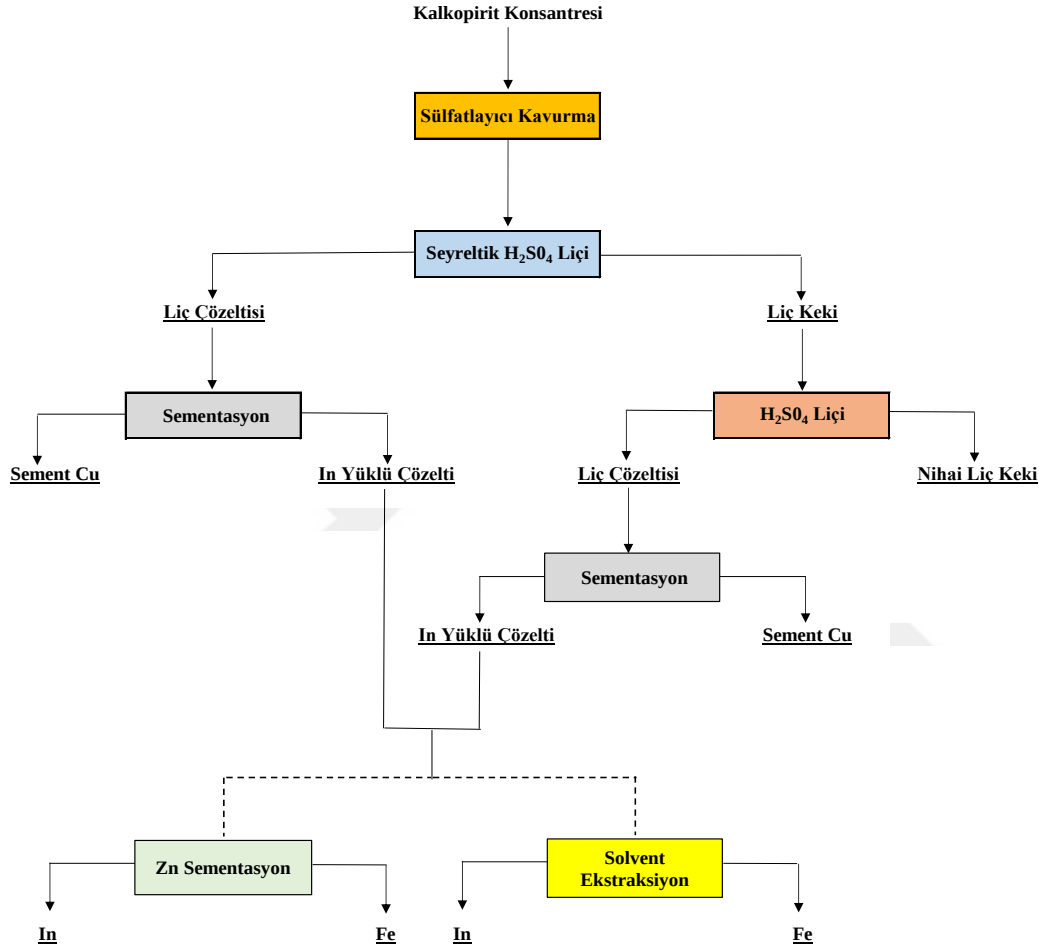
Bakıra ek olarak konsantrte içerisinde ekonomik değeri taşıyan diğer elementler altın ve gümüşdür. Altının düşük içeriğinden dolayı mineralojik incelemelerde sağlıklı sonuç alınamadığı anlaşılmıştır. Ancak 378 ppm olan Ag içeriği, tutarlı analiz yapılabilmesi için yeterli olmuştur. Şekil 4.8’de verilen sonuçlara göre, gümüşün büyük bir kısmının tennantit-Ag, tennantit-tetrahidrit minerallerine bağlı olduğu, kalan kısmının ise tetrahidrit-Ag ve tennantit minerali ile birlikte bulunduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, eser miktarda Ag mineralleri olarak arjantit (Ag_2S) ve hessit (Ag_2Te) mineralleri belirlenmiştir.



31

4.2. Yöntem

Tez çalışmasında bakır ve indiyum kazanımı için alternatif bir proses geliştirebilmek amacıyla kimyasal zenginleştirme yöntemlerinin etkisi araştırılmıştır. Çalışmanın genelini kapsayan akım şeması Şekil 4.9’da verilmiştir.



Şekil 4.9: Yapılan çalışmaların genel akım şeması.

Tesisten alınan kalkopirit konsantresi ilk olarak sülfatlayıcı kavurma amacıyla ısıtılma işlemine tâbi tutulmuş, sonrasında seyreltik sülfürik asit ile kimyasal çözündürme işlemi gerçekleştirilmiştir. Çözündürme sonrasında elde edilen yüklü çözelti üzerinde demir hurdası kullanılarak sementasyon işlemi uygulanmış ve bunun sonucunda sement Cu elde edilmiştir. Çözündürme sonrasında oluşan liç keki ise yoğun sülfürik asit ve sıcaklık altında çözündürülmüştür. Bu liç sonucunda elde edilen çözelti üzerinde de demir hurdası vasıtasıyla sementasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. İki farklı sementasyon uygulaması sonucunda elde edilen çözeltiler birleştirilmiştir. Birleştirilen bu çözeltiler üzerinde indiyum kazanımına yönelik Zn sementasyonu ve solvent ekstraksiyon olmak üzere iki farklı alternatif denenmiştir.

4.2.1. Sülfatlayıcı kavurma deneyleri

Tesis çıkışı kalkopirit konsantresi, herhangi bir boyut küçültme işlemi uygulanmadan, doğrudan ısıtma işlemine tâbi tutulmuştur. Literatürden edinilen bilgidir hareketle, 500-700°C arasında verimli bir şekilde kalkopirit konsantrelerinin sülfatlanması sağlanabilmektedir (Özer, 2012). Çalışmaya konu olan numunenin TG/DTA analizinde 600°C civarında sülfatlanma kaynaklı olduğu düşünülen davranış sebebi ile ısıtma deneyleri bu sıcaklık altında fakat farklı sürelerde gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda, kül fırını içerisinde krozeller kullanılarak 1, 2, 3 ve 4 saat süreler boyunca ısıtma işlemleri uygulanmış ve sonrasında liçi işlemi ile çözünme performansı araştırılmıştır.

4.2.2. Çözündürme deneyleri

Çözündürme deneyleri iki farklı grupta uygulanmıştır. Birinci grupta seyreltik asit, ikinci grupta ise yüksek asit konsantrasyonu ve sıcaklık altında H₂SO₄ ile kimyasal çözündürme deneyleri yürütülmüştür.

- Seyreltik asit liçlerinde; 10 g/L H₂SO₄ konsantrasyonu, oda sıcaklığı, 30 dk süre ve 1/9 katı/sıvı oranı şartları sabit tutulmuştur.
- İkinci grup liç deneylerinde ise; asit konsantrasyonları (200, 300, 400 g/L) ve çözündürme süresi (2, 4, 6, 8 saat) denenmiştir. Bu aşamada 90°C sıcaklık ve katı/sıvı oranı 1/2 şeklinde şartları sabit tutulmuştur.
- Tüm liç deneyleri, ısıtıcı manyetik karıştırıcı kullanılarak 500 mL beher içerisinde 450 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Deneyler süresince ısı ve sıcaklık korunumu sağlanmıştır.

4.2.3. Sementasyon deneyleri

Sementasyon deneyleri demir hurdası ve çinko plakası kullanılarak iki farklı grupta gerçekleştirilmiştir.

- Demir hurdası kullanılan sementasyon deneyleri, hem seyreltik asit liçi çözeltisine hem de yoğun asit liçi çözeltisi üzerinde uygulanmıştır. İlk olarak seyreltik asit liçi çözeltisi kullanılarak; pH 0,1, pH 1,0, pH 1,75 (seyreltik asit liçi çözelti pH'sı) değerlerinde ve 0-90 dakika aralığında çözeltiden düzenli örnek alınarak, demir hurdası varlığında sementasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Kinetik sementasyon verileri takip edilmiştir. Bu aşamada

stokiyometrik gereksinimin iki katı kadar demir hurdası kullanılmıştır. Elde edilen optimum sementasyon sonucu yoğun asit liçi çözeltilisine uygulanmıştır.

- Birleştirilmiş In yüklü çözeltiden seçimli indiyum kazanımı amacıyla literatürde verilen bilgilerden hareketle pH 2,0'da, 55-60°C sıcaklık altında ve 100 g/L Zn plakası kullanılarak sementasyon deneyi gerçekleştirilmiştir. 0-60 dakika aralığında çözeltiden düzenli örnekler alınarak sementasyon kinetiği izlenmiştir.

4.2.4. Solvent ekstraksiyon deneyleri

Birleştirilmiş In yüklü çözelti üzerinde In-Fe ayrımı yapılarak, seçimli bir şekilde indiyum kazanımı amacıyla solvent ekstraksiyon denemeleri gerçekleştirilmiştir. Solvent ekstraksiyon deneyleri yükleme ve sıyırma olmak üzere iki farklı kısımda uygulanmıştır.

- Yükleme amacıyla yapılan deneylerde kerosen içerisinde çözülmüş Di-2-etilhekzil fosforik asit (D2EHPA) çözeltisi kullanılmış, farklı D2EHPA konsantrasyonu (%0,1, %0,5, %1,0, %2,0) ve pH (0,5, 1,0, 1,5, 2,0) değerlerinde denemeler gerçekleştirilmiştir. Deneyler esnasında S/O oranı 1/1 ve temas süresi 5 dk ile sabit tutulmuştur.
- Sıyırma deneyleri kapsamında HCl kullanılarak 0,05 M, 0,1 M, 0,5 M ve 2 M asit konsantrasyonlarında denemeler gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde sıyırma süresi 5 dk olarak sabit tutulmuştur. Bütün deneyler; %1 D2EHPA konsantrasyonunda ve pH 1,5 değerinde yüklenen solventler ile yapılmıştır

Solvent ekstraksiyon kapsamında gerçekleştirilen deneylerde Şekil 4.10'da bulunan çalkalama cihazı (shaker) kullanılmıştır.



Şekil 4.10: Solvent ekstraksiyon deney düzeneği.

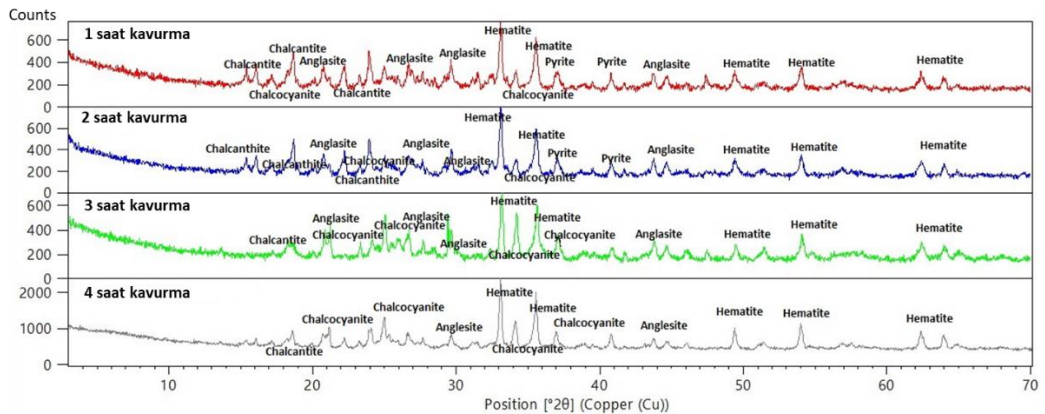
5. SONUÇLAR

Deneyisel çalışmalar kapsamında izlenen yönteme (Şekil 3.9) uygun olarak; sülfatlayıcı kavurma, kimyasal çözündürme, sementasyon ve solvent ekstraksiyon deneyleri yapılmıştır.

5.1. Sülfatlayıcı Kavurma Deney Sonuçları

600°C sıcaklık altında gerçekleştirilen deneylerde; 1, 2, 3 ve 4 saat ısıtılma sürelerinin etkisi incelenmiştir. Isıl işlem sonucu elde edilmiş her bir ürün üzerinde sabit koşullarda kimyasal çözündürme uygulanmıştır (10 g/L H₂SO₄ konsantrasyonu, 30 dk süre, 1/9 K/S oranı). Şekil 5.1’de verilen kavurma sonrası elde edilen ürünlere ait XRD analiz sonuçları incelendiğinde;

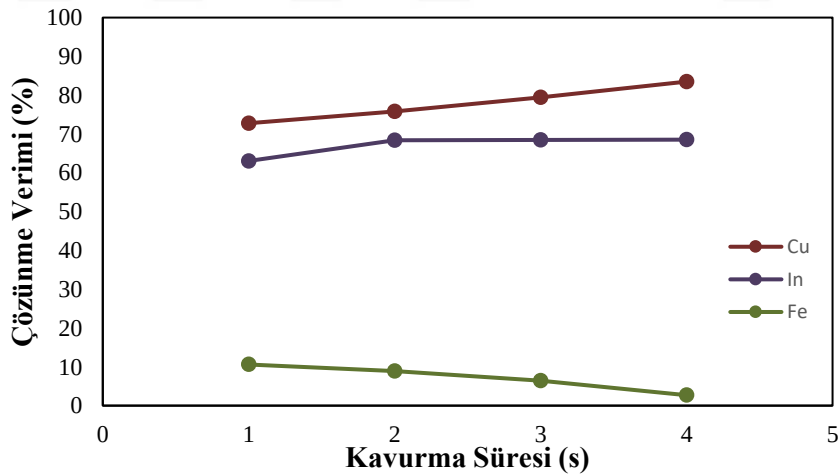
- CuFeS₂ pikleri test edilen tüm kavurma sürelerinde tamamen ortadan kaybolmuştur. Kavrulmuş ürünlerde yüksek miktarda Kalkantit (CuSO₄·5H₂O) ve Kalkosiyanit (CuSO₄) gibi bakır sülfat mineralleri tespit edilmiştir. Bu durum kalkopirit konsantrasyonunun 600°’de sülfat formuna dönüştüğünü göstermektedir.
- Bu kavurma koşullarında hematit (Fe₂O₃) ve anglezit (PbSO₄) oluşumu meydana gelmiştir. Sonuç olarak yüksek miktarda bakır sülfat ve demir oksit fazları içeren kavrulmuş ürünler elde edilebilmiştir. Bu fazların ayrılması, çözünürlük farklılıkları nedeniyle daha kolaydır.



Şekil 5.1: Kavurma sonucunda elde edilen ürünlere ait XRD analizleri.

Kavurma süresinin metal çözünme verimine olan etkisinin incelendiği deneylere ait sonuçlar Şekil 5.2’de verilmiştir. Bu grafiğe göre;

- Kavurma süresi arttıkça, Cu çözünme verimi lineer bir artış gözlemlenmiştir. 1 saat sonunda %72,8 olan Cu çözünme verimi, 4 saatin sonunda %83,5’e kadar ulaşmıştır. Sürenin daha da artması durumunda çözünme veriminin %90 civarına ulaşması öngörülmektedir.
- İndiyum çözünme veriminde ise bakır çözünme davranışına benzer şekilde, sürenin artması ile verim artışı yaşanmıştır. Ancak 2-4 saat arasında indiyum çözünmesinde ciddi bir değişim gözlemlenmemiştir. 4 saat sonunda In çözünme verimi %68,6 olarak belirlenmiştir.
- Demirin çözünme davranışı incelendiğinde, kavurma süresinin artışı ile birlikte diğer metallerden farklı olarak demir çözünme veriminde orantısız bir düşüş olduğu anlaşılmaktadır. 1 saat sonunda %10,6 olan demir çözünme verimi, 4 saat sonunda %2,7’ye düşmüştür. Süre artışı ile birlikte, 600°C gibi yüksek bir sıcaklıkta demir içeren fazların oksidasyon derecesi artarak daha kararlı oksit fazlarına dönüştüğü ve seyreltik asit çözeltisinde çözünmesinin zorlaştığı düşünülmektedir.

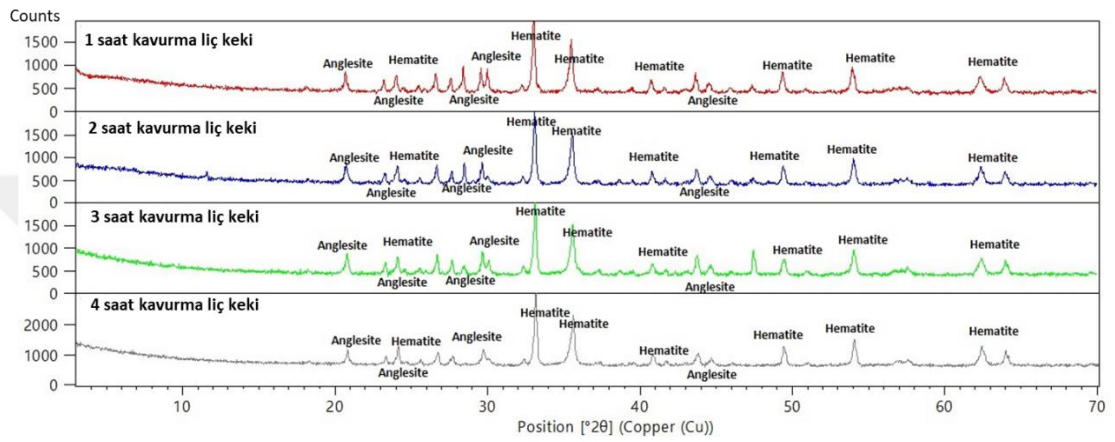


Şekil 5.2: Kavurma süresinin metal çözünme verimine olan etkisi.

Şekil 5.2’de sunulmuş sonuçların literatür ile uyumlu olduğu anlaşılmaktadır. Özer (2012)’ye göre Murgul Bakır Tesis konsantresi üzerinde 600°C’de yapılan sülfatlayıcı kavurma deneylerinde, 1 saat sonunda Cu ve Fe çözünme verimleri sırasıyla %79 ve %6 iken, 3 saat sonunda bu değerler %94 ve %2,8 olarak belirlenmiştir. Diğer yandan Küre Bakır Tesis konsantresi üzerinde yapılmış benzer çalışmada, yine 600°C

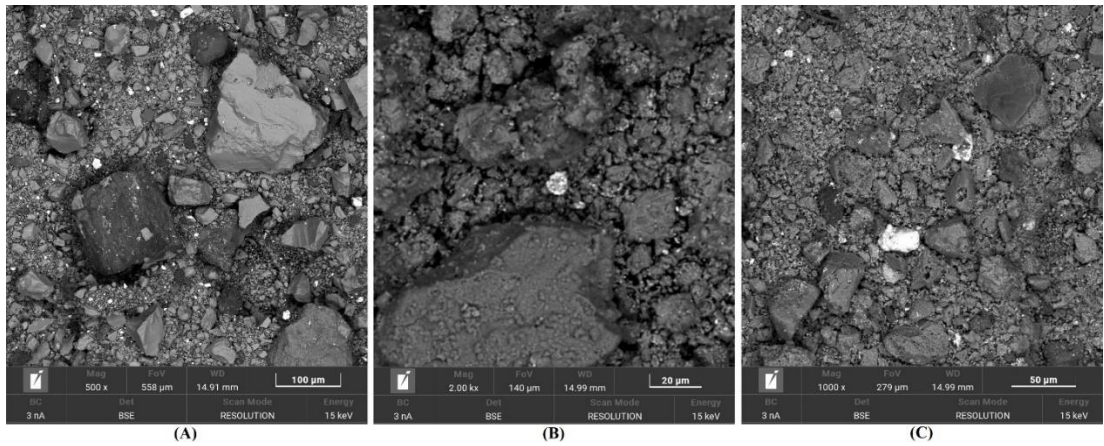
sıcaklıkta 1 saat ısıtıl işlem sonucunda Cu ve Fe çözünme verimleri sırasıyla %89 ve %25 olarak belirlenmiştir, ancak 3 saat sonunda bu değerler %92 ve %1,4 olarak değişmiştir (Özer, 2012).

Ek olarak 1, 2, 3 ve 4 saatlik kavurma ürünlerinin liç kekleri üzerinde XRD analizleri yapılmış olup sonuçlar Şekil 5.3’de verilmektedir. Mineral fazlarına ait XRD pikleri incelendiğinde, baskın bir şekilde oksit yapıdaki minerallerin liç kekinde kaldığı anlaşılmaktadır.



Şekil 5.3: Kavurma + liç sonucunda elde edilen liç keklerine ait XRD analizleri.

Faz dönüşümlerini izleyebilmek amacıyla, sülfatlayıcı kavurma işlemine giren (Cu konsantre), sülfat ürünü ve liç keki üzerinde SEM görüntüleri alınmıştır (Şekil 5.4). XRD analizi ile uyumlu olarak sülfat ürününe kalkopirit mineraline rastlanmadığı, liç kekinde ise tamamiyle demir oksit ve kurşun sülfat mineral fazlarının bulunduğu yorumu yapılmıştır.



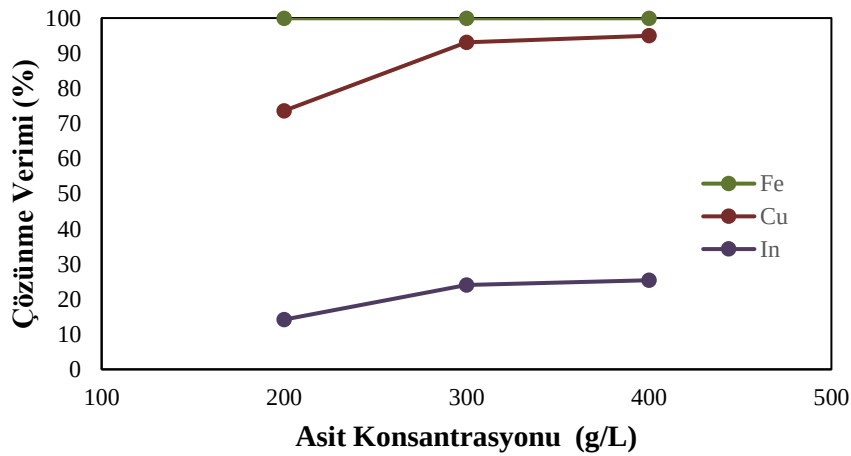
Şekil 5.4: Ürünlere ait SEM görüntüleri A)Konsantre, B)Sülfat Ürünü, C)Liç Keki

5.2. Yoğun H₂SO₄ Liçi Deney Sonuçları

Yoğun H₂SO₄ liçi deneylerinde amaç, seyreltik asit liçi ile kazanılamamış bakır ve indiyumu yüksek asit konsantrasyonlarında çözündürerek çözeltiye almaktır. Bu kapsamda yapılan deneysel çalışmalarda 200, 300, 400 g/L olmak üzere 3 farklı asit konsantrasyonu ve 2, 4, 6, 8 saat çözündürme süreleri denenmiştir. Bu aşamada 90°C sıcaklık ve katı/sıvı oranı 1/2 şeklinde şartlar sabit tutulmuştur. Sabit tutulan bu şartların maksimum metal çözünme verimine ulaşılabilmesi amacıyla daha önceki çalışmalarda elde edilen tecrübelerden hareketle seçildiği belirtilmelidir.

Şekil 5.5’de verilen sonuçlara hareketle:

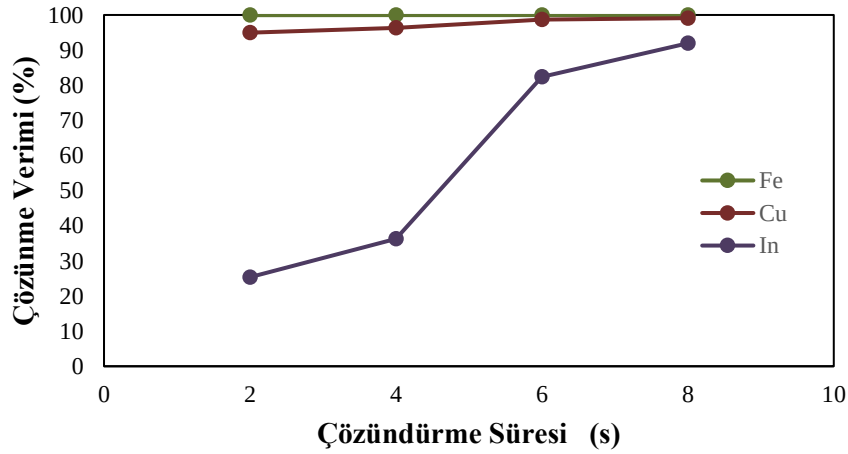
- Demir çözünme verimleri incelendiğinde, 2 saat liç süresi boyunca asit konsantrasyonundan bağımsız bir şekilde çözünme değerlerinin %100’e ulaştığı anlaşılmaktadır. Hatta 200 g/L’den daha düşük asit konsantrasyonlarında bile yüksek verimlere ulaşılması olasıdır.
- Bakır çözünme verimleri açısından 300 g/L’de Cu verimi %93,06 iken 400 g/L’de bu değer %94,96 olarak tespit edilmiştir. Bu durumda asit konsantrasyonundaki artışın bakır çözünmesi için gerekli olduğu yorumu yapılabilmektedir.
- İndiyum çözünme verimlerinde ise asit konsantrasyonlarındaki artışa doğru orantılı bir şekilde artış görüldüğü saptanmıştır. Ancak 400 g/L gibi yüksek asit konsantrasyonunda bile elde edilen en yüksek indiyum çözündürme verimi %25,4 olarak tespit edilmiştir.



Şekil 5.5: Sabit sürede farklı asit konsantrasyonlarının çözündürme verimine etkisi (2 saat, 90°C)

400 g/L asit konsantrasyonunun optimum değer olduğuna karar verilmiş olup bu asit konsantrasyonu ve sıcaklıkta sũrenin etkisi incelenmiştir. şekil 5.6'da verilmiş sonulara bakıldığında:

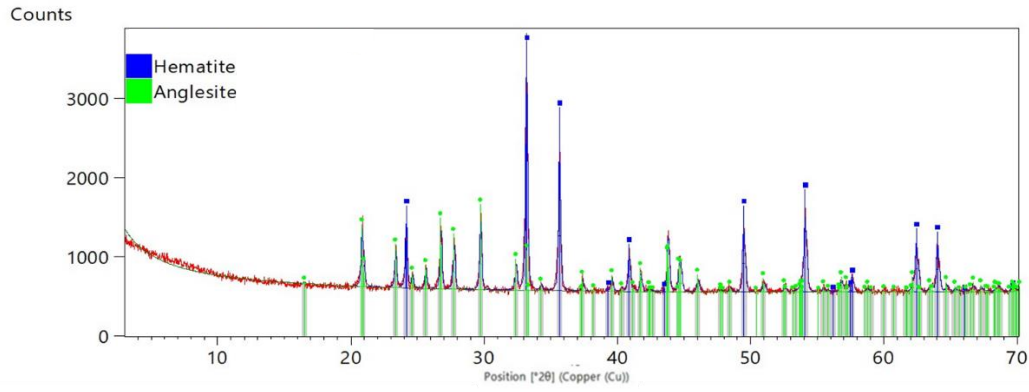
- Cu ve Fe zũnme verimlerinde sũrenin etkin bir parametre olmadığı, 2 saatten daha kısa sũrelerde bile olduka yũksek verimlere ulaşılmasının mũmkũn olduğu anlaşılmıştır. 6. Saat sonunda her iki metalin zũnme verimleri neredeyse %100'e ulaşmıştır. Ancak, optimum sũrenin belirlenmesinde en nemli parametre indiyum zũnme verimidir.
- Li sũresinin indiyum zũnme verimi ũzerinde olduka kritik bir etkisinin olduğu belirgin bir şekilde grũlmektedir. 2 saat sonunda indiyum zũnme verimi %25,4 iken, 8 saat sonunda bu değer %91,9 seviyelerine ulaşmıştır.



şekil 5.6: Optimum asit konsantrasyonunda (400 g/L) farklı sũrelerin zũndũrme verimine etkisi.

Bylelikle sũlfatlayıcı li keki ũzerinde yapılacak zũndũrme işlemi iin en uygun parametreler; 90°C sıcaklık, 1/2 katı/sıvı oranı, 400 g/L H₂SO₄ konsantrasyonu ve 8 saat li sũresi olarak tespit edilmiştir.

Optimum zũndũrme koşullarına ait nihai li keki ũzerinde gerekleştirilen kimyasal analiz sonularına gre bu ũrũn 44,49 ppm Au, 3329,81 ppm Ag ve %35,76 Pb iermektedir. Yapılan XRD analizinde ise (şekil 5.7) baskın olarak, hematit (Fe₂O₃) ve anglesit (PbSO₄) pikleri tespit edilmiştir. Bu sonulara gre sũltaflayıcı kavurma sonrası galenin faz dnũřũmũ ile meydana gelen anglesit minerali, asit lileri ile zũnmeyerek katı kekte kalmış, ayrıca zũnmeyen bir miktar demirin hematit formunda olduğu tespit edilmiştir.

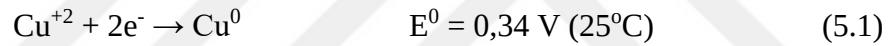


Şekil 5.7: Yoğun asit liç sonucu elde edilen liç kekine ait XRD analizi.

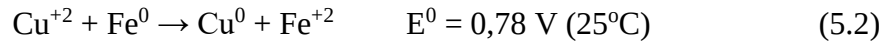
5.3. Sementasyon Deney Sonuçları

Sementasyon deneyleri, Fe hurdası kullanılarak gerçekleştirilmiş olup temel amaç sement bakır elde etmektir. Sementasyon işlemi, aşağıdaki reaksiyonlar uyarınca (Denklem 5.1 ve Denklem 5.2) gerçekleşmektedir.

Bakırın indirgenmesi;

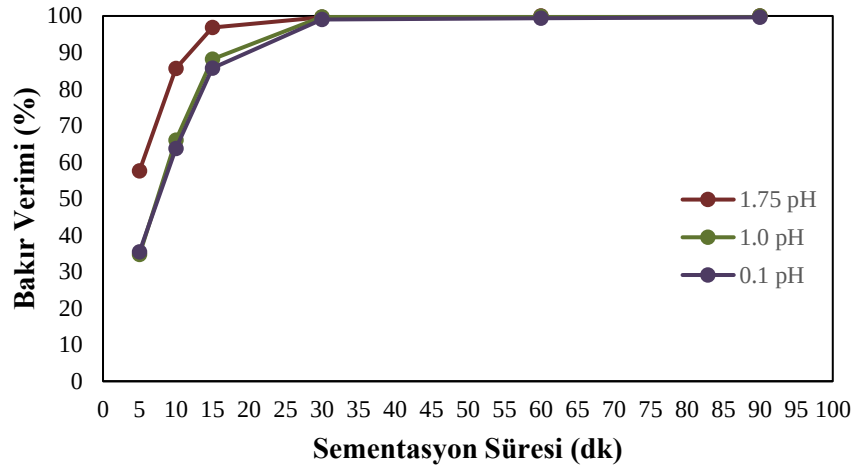


Tam tepkime şöyle ifade edilir:



Sementasyon işleminde Fe-Cu arasındaki reaksiyonda stokiyometrik oran kritiktir. Teorik olarak 1 birim bakırın çökmesi için 0,88 birim demir gerekmektedir. Uygulama aşamasında bu değer 1-3 arasında değişebilmektedir. Demir tüketimi büyük ölçüde pH değerine bağlıdır ve pH değerinin düşük olması durumunda demir tüketiminin de artış göstermesi olasıdır (Dib ve Makhloufi, 2004).

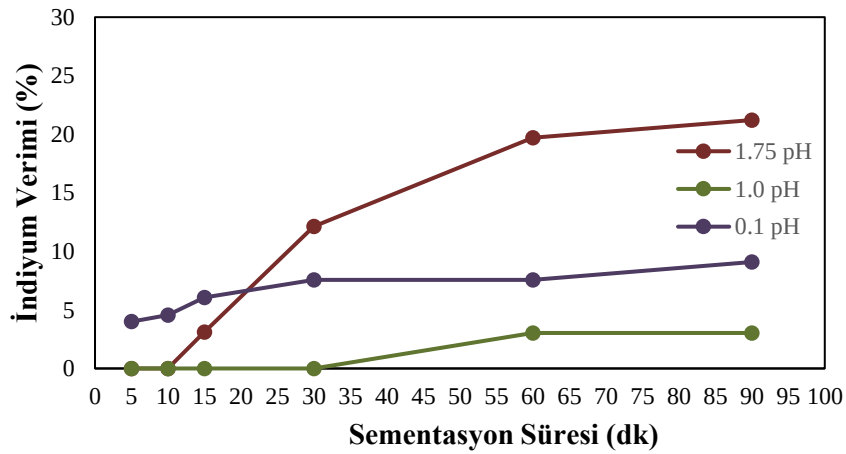
Sülfatlayıcı kavurmayı takiben uygulanan liç işlemi sonunda elde edilen yüklü çözelti üzerinde sementasyon deneyleri yapılmış olup; pH 0,1, 1,0 ve 1,75 denenmiştir. 0-90 dakika aralığında sementasyon kinetiği takip edilmiştir. Kullanılan demir hurdası miktarı stokiyometrik oranın iki katı olacak şekilde ayarlanmıştır. Şekil 5.8’de verilen sonuçlara göre sementasyon veriminin ilk 15 dakika içerisinde hızlı bir şekilde arttığı, 15-30 dakika aralığında yavaşlayan bir artış gözlendiği ve 30 dakika sonrasında ise pike ulaşarak sabitlendiği anlaşılmaktadır. Bu durumda 30 dakika sementasyon süresi sonunda, her pH değerinde %100 Cu sementasyon verimine ulaşıldığı tespit edilmiştir.



Şekil 5.8: Bakır sementasyon kinetiği.

Bakır sementasyonu için pH değerinin kritik bir rol oynamadığı anlaşılmıştır. Optimum değer seçilmesi için indiyum sementasyonu belirleyici olmalıdır. Minimum indiyum kaybının olduğu pH değeri araştırılmıştır. Şekil 5.9 incelendiğinde, indiyum sementasyonunda pH değerinin ve sürenin etkin olduğu gözlenmiştir. İndiyum kaybının olmadığı parametreler ilk 30 dakika ve pH 1,0 değeridir.

Cu ve In sementasyon verileri detaylı bir şekilde irdelendiğinde (Şekil 5.9), maksimum Cu kazanımı ve minimum In kaybının kesiştiği şartlar pH 1,0 ve 30 dakika sementasyon süresi olarak tespit edilmiştir.



Şekil 5.9: İndiyum sementasyon kinetiği.

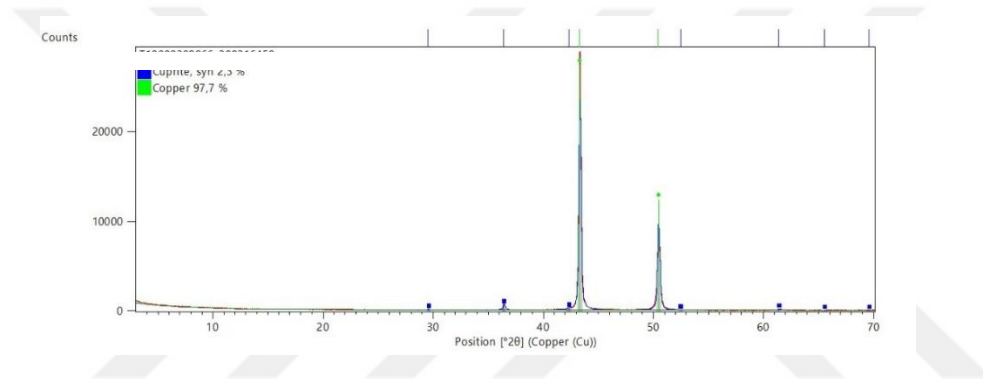
Sementasyon sonucunda elde edilmiş sement ürünlerin nitelikleri Çizelge 5.11’de verilmiştir. Sementasyon sonucunda %95-99 aralığında bakır içeren sement ürünler elde edilmiştir. Optimum sonuç olan pH 1,0 ve 30 dakika sonunda elde edilen sement

ürünün bakır içeriği %98,87 olarak tespit edilmiştir. Bu ürünlerdeki safsızlık demir olup sementasyon aşamasında parçalanarak demir hurdalarından kaynaklanmaktadır.

Çizelge 5.1: Sement ürün içerikleri.

pH	Sement Ürünler İçerik (%)	
	Cu	Fe
1,7	95,42	2,62
1,0	98,87	1,12
0,1	97,77	1,59

Bakırca en zengin ürünün XRD analizi yarı-kantitatif yöntem ile incelendiğinde (Şekil 5.10), %97,7 elementel bakır ve %2,3 kuprit (Cu_2O) tespit edilmiştir. Ürünün hızlı oksitlenme özelliğinden dolayı az miktarda kuprit oluşumu meydana gelmiştir.



Şekil 5.10: Sement ürüne ait XRD analizi (pH 1,0).

5.4. İndiyum Kazanımı

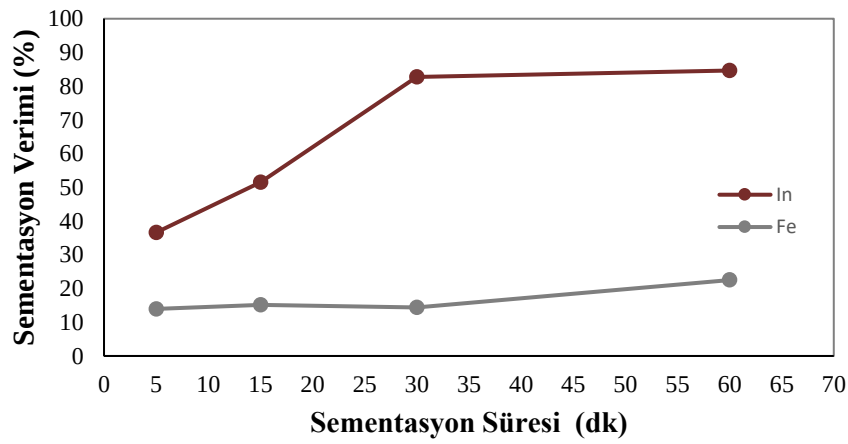
Sülfatlayıcı liç ve yoğun liç deneyleri sonucunda elde edilen yüklü çözeltiler sementasyon uygulamaları sonucunda bakırından ayrılmıştır. Kalan her iki çözelti birleştirilerek indiyum kazanımı aşamasına geçilmiştir. Bu aşamada iki farklı alternatif yöntem denenmiştir: i) Zn sementasyonu, ii) solvent ekstraksiyon.

5.4.1. Zn sementasyon deney sonuçları

Rochetti vd (2015), çalışmasında 3 farklı çinko eklentisi miktarının etkisini incelemiş olup en uygun miktarın “yüksek miktar” olarak tanımladıkları 100 g/L olduğunu belirtmiştir. 55-60°C sıcaklık altında ve pH 2,0 değerinde uygulanan sementasyon deneyleri sonucunda, %100 indiyum sementasyon verimine ulaşmıştır. Bu çalışmadan hareketle, Zn sementasyonu deneyi 55-60°C sıcaklık altında ve pH 2,0 değerinde ve 100 g/L Zn plakası kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Şekil 5.11’de verilen Zn-sementasyonu deney sonuçlarına göre:

- Süre artışına bağlı olarak ilk 30 dakika içerisinde indiyum seimentasyon veriminin doğrusal bir şekilde yükseldiği anlaşılmaktadır. 30. Dakika sonunda %82,7 olan indiyum verimi, 60. Dakika sonunda sonra ise %84,6’ya ulaşmıştır.
- Demir açısından sonuçlar incelendiğinde, ilk 30 dakikada yaklaşık %14’lük demir seimentasyonu tespit edilmiştir. Semente olan bu ürünün, nihai indiyum ürününü kirlettiği yorumu yapılabilmektedir. Süre artışı ile birlikte demir seimentasyonu veriminin %22’ye ulaşması bu kirliliği artırıcı bir sebep olarak karşımıza çıkmaktadır.



Şekil 5.11: Zn seimentasyon kinetiği.

Bu sonuçlardan hareketle; pH 2,0 değerinde, 55-60°C sıcaklık altında ve 30 dakika seimentasyon süresi optimum şartlar olarak kabul edilmiş olup, %83 In ve %14 Fe seimentasyon verimleri elde edilmiştir.

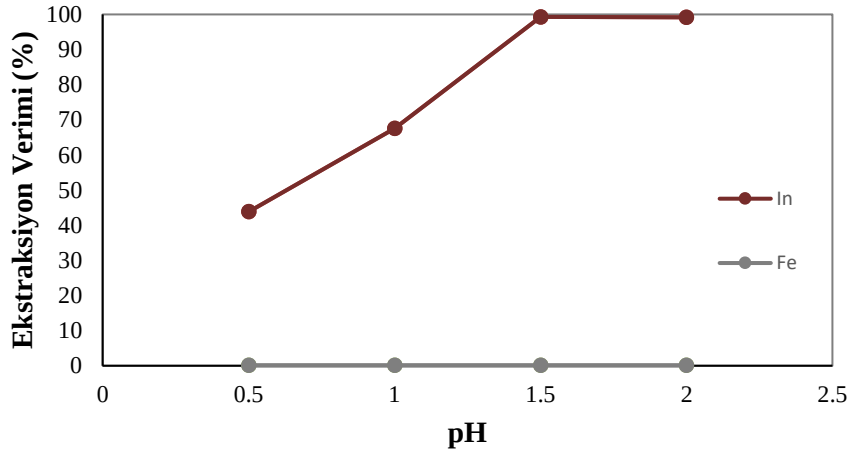
5.4.2. Solvent ekstraksiyon deney sonuçları

İndiyum ve demirin solvent ekstraksiyonu ile selektif bir şekil ayrılması amacıyla, D2EHPA konsantrasyonu ve pH değeri parametrelerinin In ve Fe yükleme verimlerine etkisi incelenmiştir.

Farklı pH değerlerinde (0,5, 1,0, 1,5, 2,0) gerçekleştirilen deneylerin sonuçları Şekil 5.12’de verilmiştir. Farklı pH deneylerinde sabit tutulan parametreler; %1 D2EHPA konsantrasyonu, S/O oranı 1/1 ve temas süresi 5 dk şeklindedir.

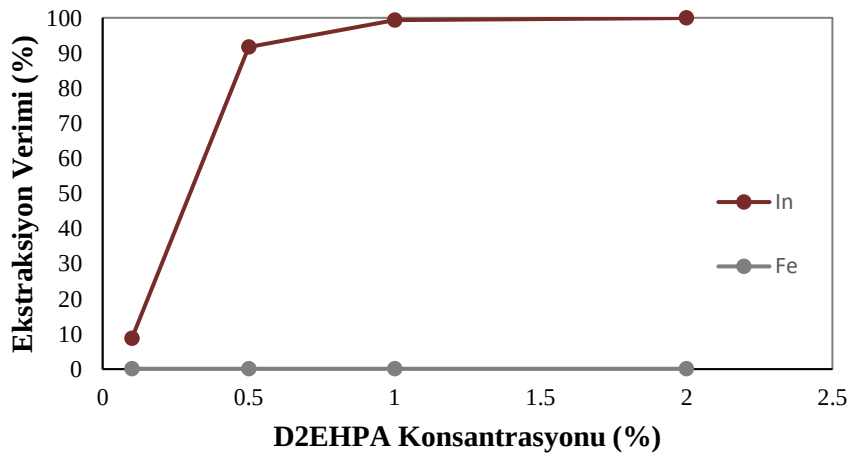
Bu sonuçlara göre, artan pH değerine bağlı olarak indiyum ekstraksiyon veriminde artış gözlenmektedir. 0,5 pH değerinde In yükleme verimi %43,8 değerinde kalırken,

1,5 pH’da bu değ r %99,3 olarak tespit edilmiştir. Fe ise herhangi bir pH değ rinde organik faza y klenmeyerek sulu fazda kalmaktadır.



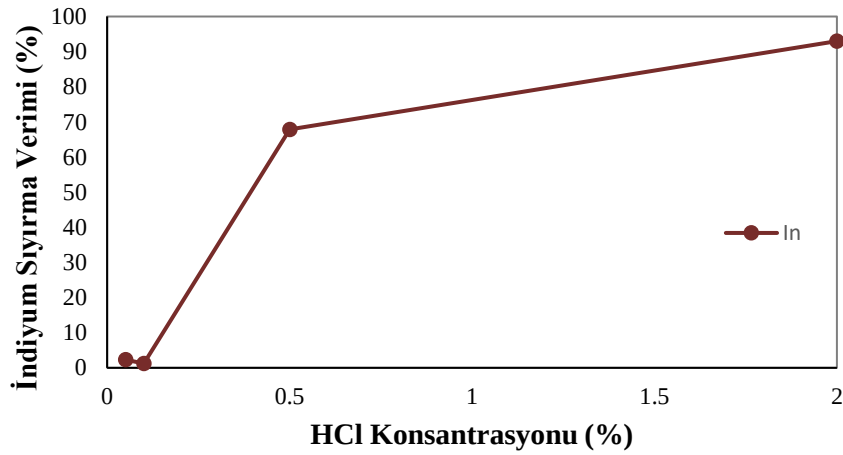
şekil 5.12: Farklı pH’larda yapılan solvent ekstraksiyon deney sonu ları.

pH optimizasyonu yapıldıktan sonra en uygun pH değ ri 1,5 olarak belirlenmiştir. D2EHPA konsantrasyonunun (%0,1, %0,5, %1,0, %2,0) indiyum ve demir yüklenme verimlerine etkisini araştırmak amacıyla gerçekleştirilen deneyler şekil 5.13’de sunulmuş olup deney başlangıç parametreleri; pH: 1.5, S/O oranı 1/1 ve temas süresi 5 dk şeklinindedir. Buna göre artan D2EHPA (%) konsantrasyonuna bağlı olarak indiyum yükleme veriminin arttığı demirin ise yüklenmediği tespit edilmiştir. %0,1 D2EHPA konsantrasyonunda In yükleme verimi %8,7 iken, %1 D2EHPA konsantrasyonunda bu değ r %99,3’t r. Bu konsantrasyondan sonra verim sabit olup en uygun konsantrasyon değ ri olarak %1 D2EHPA konsantrasyonu seçilmiştir.



şekil 5.13: Farklı D2EHPA konsantrasyonlarında yapılan solvent ekstraksiyon deney sonu ları.

Yükleme adımından sonra en uygun yükleme koşulunda elde edilen yüklü organik fazdan In sıyırma verimlerini incelemek amacıyla farklı HCl konsantrasyonlarının etkisi incelenmiştir. Sıyırma işleminde; S/O oranı 1/1, temas süresi 5 dk ve tek kademe olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.14’de verilen sonuçlarda görülebileceği üzere, HCl derişimi arttıkça sıyırma verimleri artmaktadır. 5 dakikalık bir sıyırma işlemi sonucunda 0,05 M HCl derişiminde %2,35 indiyum sıyırma verimine ulaşılırken, bu değer 2 M HCl derişiminde %93’e ulaşmaktadır.



Şekil 5.14: HCl ile gerçekleştirilen sıyırma deneyi sonuçları.

Solvent ekstraksiyon deneyleri sonucunda; yükleme kademesinde optimum pH değeri 1,5 ve D2HPA konsantrasyonu %1 olacak şekilde belirlenmiştir. In yükleme verimi %99,3’e ulaşırken Fe seçimli olarak sulu fazda kalmaktadır. Sıyırma adımında ise 2M HCl derişiminde yapılan deney en iyi sonuç vererek In sıyırma verimi %93 olarak tespit edilmiştir.



6. PROSES AKIM ŞEMASININ OLUŞTURULMASI

Bu bölümde proses akım şemasının oluşturulması ve madde denkliği üzerinde çalışılmış, akım şemasında bulunan bazı alternatif yöntemler üzerinde açıklamalar yapılmıştır.

6.1. Proses Akım Şemasının Oluşturulması

Deneysel çalışmaların sonuçlanmasının ardından kalkopirit konsantresinden indiyum kazanımı amacıyla proses tasarımı yapılmıştır. 50 ton/saat'lik bir tesis için madde denkliği gerçekleştirilmiş, bu aşamada laboratuvar çalışmalarında elde ağırlıklar kullanılarak HSC Chemistry yazılımının madde denkliği modülü kullanılmıştır. Tesis akım şeması ve madde denkliğine ait sonuçlar Şekil 6.1'de verilmiştir.

Flotasyon yöntemiyle üretilmiş kalkopirit konsantresi ilk olarak sülfatlayıcı kavurma amacıyla akışkan yataklı döner fırına beslenmektedir. Burada 600°C sıcaklık altında ısıtıl işlem uygulanarak sülfatlama işlemi gerçekleştirilmektedir.

Kavurma işlemi ile sülfatlanmış bakır konsantresi, seyreltik asit ile çözündürme uygulaması amacıyla liç tanklarına (liç tankları-1) gelmekte ve burada 10g/L H_2SO_4 konsantrasyonu ve 1/9 katı/sıvı koşulları altında liç işlemi gerçekleştirilmektedir. Liç tankları çıkışında pulp doğrudan tikiere beslenmekte ve burada katı-sıvı ayrımı yapılmaktadır. Tikiner alt akımından elde edilen katı ürünün, bünyesinde kalan Cu-sülfat ve In-sülfat gibi yapılardan arındırılması amacıyla ters akımlı dekantasyon sistemi ile yıkanması işlemi uygulanmaktadır. Bu aşamanın ardından yürütülen çalışmalar yüklü çözelti ve liç keki olmak üzere iki ayrı başlık altında anlatılacaktır.

Bakır yüklü çözelti üzerinde gerçekleştirilen çalışmalar

Tikiner-1'in üst akımı ve ters akımlı yıkama-1'e ait çözeltiler, yüklü çözelti tankı-1'e gelmektedir. Cu açısından zengin bu çözelti daha sonra sementasyon tanklarına gönderilerek Fe-hurdası ile 1,0 pH değerinde bakır sementasyonu gerçekleştirilmektedir. İşlem sonucunda sement bakır ürün elde edilmektedir. Sement

bakır, press filtre ile susuzlandırılmakta ve satılmak amacıyla depolanmaktadır. Sementasyon çözeltisi ise birleştirilmiş çözelti tankına gelmektedir.

Seyreltik asit liç keki üzerinde gerçekleştirilen çalışmalar

Ters akımlı yıkama-1 tankından alınan yıkanmış liç keki, yoğun asit liçi işlemi için liç tankları-2'ye gelmektedir. Burada 400 g/L H_2SO_4 ve 1/2 katı/sıvı oranı koşulları altında liç işlemi gerçekleştirilmektedir. Bu işlem sonrasında pulp, katı-sıvı ayrımı amacıyla tikiner-2'ye gelmektedir. Tikinerin üst akımından taşan çözelti, yüklü çözelti tankı-2'ye giderken, tikiner alt akımında çöken katı ise ters akımlı yıkama-2 tanklarına gelmektedir. Yıkamanın ardından elde edilen katı ürün, yüksek Au ve Ag içeriklerinden dolayı satılabilir niteliğe sahip olduğundan, susuzlandırma amacıyla press filtreye gelmekte ve depolanmaktadır. Yüklü çözelti-2 tankındaki çözelti ise, kalan bakır kazanmak amacıyla Fe-hurdası ile sementasyon işlemine tâbi tutulmaktadır. Sementasyon sonrasında çöken sement bakır press filtre ile susuzlandırılmaktadır. İndiyum ile birlikte yüksek demir içeriğine sahip sementasyon-2 çözeltisi ise birleştirilmiş çözelti tankına gelmektedir.

Birleştirilmiş çözelti tankında sementasyon-1 ve sementasyon-2 çözeltileri karıştırılmaktadır. Bu aşamaya kadar bakırın neredeyse tamamı sementasyon ile kazanılmıştır. Birleştirilen çözeltide ise indiyumun büyük bir kısmı ve demir bulunmaktadır. Bu çözeltiden indiyum kazanımı amacıyla solvent ekstraksiyon ile yükleme, sonrasında indiyum sıyırma işlemi gerçekleştirilmektedir. Sıyırma sonrası elde edilen indiyum yüklü çözelti üzerinde, çinko plakası kullanılarak Zn-sementasyonu uygulanmakta ve sonucunda sement In elde edilmektedir.

Sonuç olarak, flotasyon tesisinden saatte 50 ton olacak şekilde beslenen kalkopirit konsantresinin, bu tesise beslenmesi sonucunda 13,1 ton/saat sement bakır ve 0,0055 ton/saat indiyum metali elde edilmesi öngörülmektedir.

6.2. Elde Edilen Ürünlerin Nitelikleri

Kalkopirit konsantresinin, geliştirilen proses uygulanarak değerlendirilmesi durumunda 3 farklı ürün elde edilecektir: i) sement Cu, ii) sement In ve iii) yüksek Au-Ag içerikli yan ürün. Bu ürünlere ait nitelikler ve fiyatlar Çizelge 6.1’de verilmiştir.

Çizelge 6.1: Elde edilen ürünlere ait miktarlar ve özellikler.

Ürün	İçerik				Miktar, ton	Birim fiyat, USD/ton	Toplam fiyat, USD/ton
	Cu, %	Au, ppm	Ag, ppm	In, %			
Baz senaryo (kalkopirit konsantresi)	26,65	5,05	378,00	0,0142	1,0	2500,0	2500,0
Sement Cu	98,87	-	-	-	0,262	8300,0	2152,8
Sement In	-	-	-	>90	0,00011	27887,0	2,77
Au-Ag yan ürün	0,24	44,49	3329,81	0,0032	0,114	4800,0	547,2

Çizelge 6.1’de sunulmuş veriler incelendiğinde, 1 ton kalkopirit konsantresinden %98,9 bakır kazanma verimi ile 0,262 ton sement Cu ve %82,0 indiyum kazanma verimi ile 0,00011 ton sement In üretilebilmektedir. Doğrudan ürünlerin satış fiyatları karşılaştırıldığında, ton başına yaklaşık 203,0 USD’lik bir katma değer yaratılabilecektir.

Yıllık bazda, 400.000 ton kalkopirit konsantresi satıldığında yaklaşık 1 Milyar USD satış geliri elde edilirken, bu tezde önerilen akım şemasını uygulanması durumunda ise 1,08 Milyar USD satış gelirine ulaşılması ve yaklaşık 80 Milyon USD’lik ek gelir eldesi ön görülmektedir.

6.3. Tartışma

Bu kısımda, geliştirilen proses akım şemasına ilişkin yorum ve karşılaştırmalar yapılmıştır.

- Oksitleyici kavurma yerine sülfatlayıcı kavurma tercih edilmesinin sebebi; sülfatlayıcı kavurma sonucunda oluşan sülfat ürünündeki bakırın büyük bir kısmı, su veya seyreltik bir asit çözeltisiyle (10 g/L H₂SO₄) yapılacak bir çözümlendirme işlemi sonunda çözeltiye geçerken, demirin ise çözünmez bileşikler haline gelmesi ile asit veya suda çözünmeyerek atıkta kalmasıdır. Böylece bakır ve demir seçimli bir şekilde ayrılabilir. Böylece bakır ve demir seçimli bir şekilde ayrılabilir.

- Sülfatlayıcı kavurma sonrasında seyreltik asit ile çözündürme işlemi yapılmış, bu işlemin liç keki üzerinde ise yoğun asit liçi gerçekleştirilmiştir. Isıl işlem sonrası oluşan kalsine ürününün tamamına yoğun asit liçi yapılmamasının sebebi, kütlece daha az malzemeye yoğun asit ve sıcaklık altında liç yapılarak ilk aşamada çözünmeyen Cu ve In içeren fazların çözündürülmesidir. Bu sayede sıcaklık verilmesi ile oluşacak enerji ihtiyacından ve kullanılacak olan asit miktarından tasarruf sağlanmıştır. Ayrıca indiyumun tamamı seyreltik asit liçinde çözünmemektedir, bu sebeple yoğun asit ve sıcaklık altında liç yapılarak indiyumun tamamına yakınının kademeli bir şekilde kazanılması hedeflenmiştir.
- İki farklı liç çözeltisi üzerinde sementasyon gerçekleştirilmiş ve bunun sonucunda sement bakır ürünleri elde edilmiştir. Sementasyon çözeltileri ise, homojenizasyonun sağlanması ve indiyum konsantrasyonunun artırılması amacıyla bir tankta birleştirilmiştir. Ayrıca yoğun asit liçi çözeltisi üzerinde yapılan sementasyon işlemi sonucunda, çözeltide yüksek miktarda demir bulunmaktadır. Seyreltik asit liçine ait çözeltiye yapılan sementasyonun çözeltisi ise çok az miktarda demir içermektedir. Bu sebeple bu iki çözelti birleştirilerek demir içeriği seyreltilmiş ve solvent ekstraksiyonunda olası organik tüketimi engellenmiştir.
- İndiyum kazanımı amacıyla solvent ekstraksiyon ve Zn-sementasyonu yöntemleri karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlardan hareketle, önerilen tasarımda; öncelikle solvent ekstraksiyon uygulaması ile Fe-In ayrımı sağlanacak, sonrasında ise, In yüklü çözelti üzerinde Zn plakalar kullanılarak sementasyon yapılacaktır. Bu sayede metal formda indiyum üretilebilecektir.
- Zn-sementasyonu esnasında redükleyici olarak kullanılan çinkonun, plakalar halinde kullanımı tercih edilmiştir. Normal şartlarda çinkonun üzerine indiyum tutunmaktadır. Burada eğer toz çinko kullanmış olsaydı, bir nevi alaşım elde edilecekti ve bu durumda fiziksel olarak indiyumu sıyırmak oldukça zor olacaktı. Ancak bu aşamada çinko plakası kullanılarak, indiyumu sıyırmak daha kolay hale gelmiştir.
- Literatürdeki örneklerde, solvent ekstraksiyon + sıyırma işlemlerinin ardından indiyum hidroksit çöktürmesine ait çalışmalar bulunmaktadır. İndiyum hidroksit üzerinde ısıtıl işlem uygulanarak indiyum oksit formuna geçişi

sağlanabilmektedir. Ancak bu işlemin yüksek ilk yatırım ve işletme maliyetlerine sebep olması ön görülmektedir. Diğer yandan, solvent ekstraksiyon + Zn sementasyon yöntemlerinin kombinasyonu ile doğrudan indiyum metali üretilmekte ve daha az bir ilk yatırım ve işletme maliyeti oluşturması beklenmektedir.

- Doğrudan 1 ton kalkopirit konsantresi satmak yerine, 0,262 ton sement Cu ve 0,00011 ton In ürünlerinin satılması ile yaklaşık 203 USD/ton'luk bir katma değer yaratılabilecektir.



7. GENEL SONUÇLAR

Kalkopirit konsantresinden indiyum kazanımı amacıyla gerçekleştirilen madde denklığı ve sülfatlayıcı kavurma, çözündürme, sementasyon ve solvent ekstraksiyon deneylerine ait genel sonuçlar bu başlık altında verilmiştir.

A) Sülfatlayıcı kavurma deney sonuçları

- Sülfatlayıcı kavurma deneyleri sonucunda, CuFeS_2 pikleri test edilen tüm kavurma sürelerinde tamamen ortadan kaybolmuş ve kavrulmuş ürünlerde yüksek miktarda Kalkantit ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ve Kalkosiyanit (CuSO_4) gibi bakır sülfat mineralleri tespit edilmiştir. Bu durum kalkopirit konsantresinin 600°C 'de sülfat formuna dönüştüğünü göstermektedir.
- Kavurma sonrasında gerçekleştirilen seyreltik asit liçi sonucunda ise; kavurma süresi arttıkça, Cu çözünme veriminde lineer bir artış gözlemlenmiştir. 1 saat sonunda %72,8 olan Cu çözünme verimi, 4 saatin sonunda %83,5'e kadar ulaşmıştır.
- İndiyum çözünme veriminde ise bakırın çözünme davranışına benzer şekilde, kavurma süresinin artması ile verim artışı yaşanmıştır. Ancak 2-4 saat arasında indiyum çözünmesinde ciddi bir değişim gözlemlenmemiştir. 4 saat sonunda %68,6 In çözünme verimi belirlenmiştir.

B) Yoğun H_2SO_4 liçi deney sonuçları

- Yoğun H_2SO_4 liçi deneylerinde amaç, seyreltik asit liçi ile kazanılamamış bakır ve indiyumu yüksek asit konsantrasyonlarında ve sıcaklık altında çözeltiye almaktır. Bu işlem sonucunda elde edilen en uygun parametreler; 90°C sıcaklık, 1/2 katı/sıvı oranı, 400 g/L H_2SO_4 konsantrasyonu ve 8 saat liç süresi olarak tespit edilmiştir.

C) Sementasyon deney sonuçları

- Sülfatlayıcı kavurmayı takiben uygulanan liç işlemi sonunda elde edilen yüklü çözelti üzerinde sementasyon deneyleri yapılmıştır. Maksimum Cu kazanımı

ve minimum In kaybının keşiştiği şartlar pH 1,0 ve 30 dakika sementasyon sũresi olarak tespit edilmiştir.

- Optimum sementasyon sonucunda elde edilen sement ũrũnũn bakır iğeriği %98,87 olarak ŧlęũlmũřtir. Bu ũrũndeki safsızlık demir olup sementasyon aşamasında paręalanan demir hurdalarından kaynaklanmaktadır.

D) Zn sementasyon deney sonucu

- Bakır sementasyonu sonucunda elde edilen, bakırı uzaklaştırılmış ŧȧzelti ũzerinde Zn sementasyonu deneyi geręekleřtirilmiřtir. Sonuç olarak pH 2,0 değerinde, 55-60°C sıcaklık altında ve 30 dakika sementasyon sũresi optimum şartlar olarak kabul edilmiş olup, sonuç olarak %83 In ve %14 Fe sementasyon verimleri elde edilmiştir.

E) Solvent ekstraksiyon deney sonuçları

- Bakır sementasyonu sonucunda elde edilen, bakırı uzaklaştırılmış ŧȧzelti ũzerinde farklı koşullarda solvent ekstraksiyon deneyleri uygulanmıştır. Yapılan yũkleme deneyleri sonucunda optimum koşullar %1 D2EHPA konsantrasyonu, 1,5 pH değeri, S/O oranı 1/1 ve 5 dakika temas sũresi olarak tespit edilmiştir. Bu koşullar altında geręekleřtirilen deney sonrasında %99'un ũzerinde In kazanım verimi elde edilmiştir. Fe ise organik faza yũklenmeyerek seçimli olarak sulu fazda kalmaktadır.
- Sıyırma adımımda ise 2M HCl derişiminde yapılan deney en iyi sonuç vermiş olup In sıyırma verimi %93 olarak tespit edilmiştir.
- Bȧylece pH ve D2EHPA konsantrasyonu kontrolũ sağlanarak seçimli In yũklenmesi sağlanmıştır.

F) Madde denkliği sonuçları

- Yapılan deneysel ve madde denkliği ŧalıřmalarının sonucunda bakır ve indiyum için nihai kazanma verimleri sırasıyla %98,9 ve %82,0 olarak tespit edilmiştir.
- Geręekleřtirilen madde denkliği sonucunda, 1 ton kalkopirit konsantresinden 0,262 ton sement Cu, 0,00011 ton sement In ve 0,114 ton Au-Ag yan ũrũnlerinin ũretilebileęi tespit edilmiştir. Doğrudan 1 ton kalkopirit konsantresi satmak yerine, bu tesiste ũretilecek sement Cu, sement In ve Au-Ag içerikli yan ũrũnlerin satılması ile yaklaşık 203 USD/ton'luk bir katma değer yaratılabilecektir.

KAYNAKLAR

- Alfantazi AM, Moskalyk RR., (2003)** Processing of indium: a review. *Miner Eng*;16(8): 687–94. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(03\)00168-7](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(03)00168-7).
- Alfantazi, A.M., Moskalyk, R.R., 2003.** Processing of indium: a review. *Miner. Eng.* 16, 687–694.
- Atak, S. (2017).** Flotasyon ilkeleri ve uygulaması. İstanbul Teknik Üniversitesi, İTÜ Vakfı Yayınları, Gümüşsuyu-İstanbul.
- Biswas, A. K., Davenport, W. G., (2011).** Extractive Metallurgy of Copper (Third Edition), vol. 04.
- Bor, Y., (1989).** “Ekstraktif Metalurji Prensipleri, Kısım II”, İTÜ yayınları, No:1389, İstanbul
- Bulatovic, S.M. (2007).** Handbook of Flotation Reagents. Chemistry, Theory and
- Cankut, S., (1972).** “Ekstraktif Metalurji”, İTÜ yayınları, No:1389, İstanbul.
- Cementation Kinetics by Rotating, 9th International Electrochemistry Meeting in Turkey (ECM9), İzmir, Türkiye, 25 -29 Eylül 2011, ss.227
- Chen, Z., Chen, J., Zhou, Y., Yao, J., Wang, X., (2003).** Recycling of Indium from Indium–Tin–Oxide Wastes. CN1420184,.
- Çilingir, Y. (1996).** Metalik Cevherler ve Zenginleştirme Yöntemleri (Cilt 1). İzmir:
- De Souza, A.D. (2010).** “Process for producing pure metallic indium from zinc oxide and/or solution containing the metal.” United States Patent Application Publication, US 2010/0167077 A1, 01-July-2010: www.google.com/patents/US20100167077.
- Dib, A., Makhloufi, L., (2004).** Cementation Treatment of Copper in Wastewater: Mass Transfer in a Fixed Bed of Iron Spheres, *Chemical Engineering and Processing*, 43,1265-1273. Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınları.
- Ekmekyapar, A., Tanaydın M.K., Demirkıran N., (2012).** Investigation of Copper
- EPA, (1994).** Technical Resource Document-Extraction And Beneficiation Of Ores And Minerals (Volume 4) Copper, U.S. Environmental Protection Agency, Rapor No: 530-R-94-031, Washington (www.epa.gov.tr).
- Fabian, H. ve Richardson, H.W., Habashi, F., Besold, R., (1997).** Copper, in *Handbook of Extractive Metallurgy*, Volume II, Wiley-VCH, New York.
- Falconer, A. (2003).** Gravity separation: Old technique/new methods. *Physical Separation in Science and Engineering*, 12(1), 31–48. <https://doi.org/10.1080/1478647031000104293>

- Fossi, P., Sambarino, E., (1983).** Process for the Recovery of Indium, U.S. Patent 4372922.
- Fthenakis, V.M.; Kim H.C.; Wang W. (2007).** Life Cycle Inventory Analysis in the Production of Metals Used in Photovoltaics. BNL-77919-2007 Formal Report. www.bnl.gov/isd/documents/35413.pdf
- Fuerstenau, M.C. & Somasundaran, P., (2003).** Flotation, *Principles of Mineral Processing*, ed. Fuerstenau, M.C & Han, K.N., Illustrated Edition.
- Gupta, A. & Yan, D. S.** Gravity separation. *Mineral Processing Design and Operation*, pages 494–554. Elsevier Science, Amsterdam, 2006.
- Gül, A., (2007)** “Küre Dissemine Bakır Cevherinin Ön Zenginleştirme Olanaklarının Araştırılması”, Doktora Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 33-34
- Habashi, F., (2007).** Copper metallurgy at the crossroads. *Journal of Mining and Metallurgy*, 43 B, 1-19.
- Ingraham, T.R. and Kerby, R., (1967).** “Roasting in extractive metallurgy a thermodynamic and kinetic review”, *Canadian Metallurgical Quarterly*, Number 2, 31: 89-119.
- Ke, J., Qiu, R., Chen, C., (1984).** Recovery of metal values from copper smelter flue dust. *Hydrometallurgy* 12, 217–224.
- Kellogg, H.H. (1964).** A critical review of sulphation equilibria. *Trans. AIME.*, 230, 1622-34.
- Lee, C., Peng, Y., Tsai, S., (2007).** A Method for the Recovery of Indium–Tin Oxides Coating from Scrap Glass Substrate. TW286953,.
- Li, S., Tang, M., He, J., Yang, S., Tang, C., Chen, Y., (2006).** Extraction of indium from indium–zinc concentrates. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 16, 1448–1454.
- Li, S.-q., Tang, M.-t., He, J., Yang, S.-h., Tang, C.-b., Chen, Y.-m., (2006).** Extraction of indium from indium-zinc concentrates. *Trans. Nonferrous Metals Soc. China* 16 (6), 1448–1454. [https://doi.org/10.1016/s1003-6326\(07\)60036-3](https://doi.org/10.1016/s1003-6326(07)60036-3).
- Lokanc, Martin, Eggert, Roderick, & Redlinger, Michael., (2015).** The Availability of Indium: The Present, Medium Term, and Long Term. United States. <https://doi.org/10.2172/1327212>
- Lupi, C., & Pilone, D. (2014).** In(III) hydrometallurgical recovery from secondary materials by solvent extraction. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 100–104. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.12.004>
- Manahan, S. E., (2001).** *Fundamentals of Environmental Chemistry*, 993 s., CRC Press
- Moore, J.J., (1990).** “Chemical Metallurgy” Second Edition, Butterworth Heinemann Ltd., Oxford
- MTA. (2021).** Türkiye ve Dünyada Bakır. Erişim adresi: https://www.mta.gov.tr/v3.0/sayfalar/bilgi-merkezi/maden-serisi/Turkiyede_dunyada_bakir.pdf

- MTA. (2023).** İndiyum . Erişim adresi: <https://www.mta.gov.tr/v3.0/metalik-madenler/indiyum>
- Özer, M. (2012).** Determination of Roasting Characteristics of Complex Sulphide Material Containing Colourful Metal. PhD thesis of Mining Engineering Department of Istanbul Technical University. Practice: Flotation of Sulfide Ores (vol. 1, pp.235–293), Amsterdam: Elsevier.
- Rafferty, J.P., (2011).** “Minerals; p. 1. In the series Geology: Landforms, Minerals, and Rocks”. Rosen Publishing Group. ISBN 978-1-61530-489-9
- Rocchetti, L., Amato, A., Beolchini, F., (2016).** Recovery of indium from liquid crystal displays. J. Clean. Prod. 116, 299–305. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.12.080>.
- Rosenqvist, T. (1974).** Roasting of Sulfides. Principles of Extractive Metallurgy, New York, USA: McGraw-Hill, ch. 8, sec. 4, pp. 245-254
- Schlesinger, M.E. v.d., (2011)** "Extractive Metallurgy of Copper," Extractive Metallurgy of Copper, Elsevier Ltd.
- Shanks, W.C.P., III, Kimball, B.E., Tolcin, A.C., and Guberman, D.E., (2017),** Germanium and indium, chap. I of Schulz, K.J., DeYoung, J.H., Jr., Seal, R.R., II, and Bradley, D.C., eds., Critical mineral resources of the United States—Economic and environmental geology and prospects for future supply: U.S. Geological Survey Professional Paper 1802, p.11–127, <https://doi.org/10.3133/pp1802I>.
- Shimofusa, T., Abe, H., Kikuchi, Y., Hasegawa, W., (2000).** Separation of Indium. JP2000128531,.
- Sumer, P. (2009).** “Düşük Konsantrasyonlu Çözeltilerden Solvent Ekstraksiyon Yöntemiyle Rodyum, Altın ve Gümüş Geri Kazanımı”, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, s. 1-43
- USGS (2021).** Mineral Commodity Summaries 2021. Virginia, 2021.
- USGS (2022).** Mineral Commodity Summaries 2022. Virginia, 2022.
- Uzun, E. (2015).** Production of Cathodic Copper from Chalcopyrite Concentrate by Hydrometallurgical Methods. PhD thesis of Graduate School of Natural and Applied Sciences Department of Karabük University.
- Venkatachalam, S., (1991).** “Treatment of Chalcopyrite Concentrates by Hydrometallurgical Techniques”, Mineral Engineering, 4 (7-11): 1115-1126
- Virolainen, S., Ibana, D., & Paatero, E. (2011).** Recovery of indium from indium tin oxide by solvent extraction. Hydrometallurgy, 107(1-2), 56–61. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.01.005>
- Wang, J, Faraji, F, Ghahreman, A., (2020).** Effect of Ultrasound on the Oxidative Copper Leaching from Chalcopyrite in Acidic Ferric Sulfate Media. Minerals. 10(7):633. <https://doi.org/10.3390/min10070633>
- Yazıcı, E.Y., Alp, İ., Deveci, H., Yılmaz, O., Celep, O., (2006).** Yığın Liçi Çözeltilisinden Sementasyon ile Bakır Kazanımı Uygulaması:Helva Madeni (Bayburt), Doğu Karadeniz Bölgesi Maden Kaynaklarının Değerlendirilmesi Sempozyumu. 10.13140/2.1.2462.4964



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Mehmet Umut BEŞİRLİ

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2022, İstanbul Teknik Üniversitesi, Maden Fakültesi, Cevher Hazırlama Mühendisliği Bölümü
- **Yüksek Lisans** : 2024, İstanbul Teknik Üniversitesi, Maden Fakültesi, Cevher Hazırlama Mühendisliği Bölümü

MESLEKİ DENEYİM:

- Esan Eczacıbaşı Endüstriyel Hammaddeler San. Ve Tic. A.Ş./ Cevher Hazırlama Mühendisi (Eylül 2022 – Halen)
- Esan Eczacıbaşı Endüstriyel Hammaddeler San. Ve Tic. A.Ş. / Proje Stajyeri (Şubat 2022 – Eylül 2022)
- TÜMAD Madencilik İvrindi Altın Madeni / Stajyer (Ocak 2022 – Şubat 2022)
- KOZA Altın Ovacık Altın Madeni / Stajyer (Temmuz 2021 – Eylül 2021)

YAYINLAR:

- Ersoy, B., **Beşirli, M.U.**, Topal, S., Sözer, B.S., Burat, F. (2023). Descriptive Process Mineralogy to Evaluate Physical Enrichment Potential of Malatya/Kuluncak Rare Earth Ore through MLA. Minerals 2023, 13, 1197. <https://doi.org/10.3390/min13091197>
- **Beşirli, M. U.**, Baştürkcü, H. (2023). Preliminary Tests for Selective Cu Extraction From a Chalcopyrite Concentrate Using Sulfating Roasting-Leaching Method. Proceedings of the 28th International Mining Congress and Exhibition of Turkey, s. 1205-1212. Antalya. Kasım 2023.
- Ersoy, B., **Beşirli, M. U.**, Topal, S., Sözer, B. S., Burat, F. (2022). The Characterization and Pre-Concentrate Production From MalatyaKuluncak Rare Earth Elements Ore Through Physical Beneficiation Methods. 17th International Mineral Processing Symposium. İstanbul. Aralık 2022.