

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

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Abdülkadir AKYOL

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ahmet ALP

Aralık 2018

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

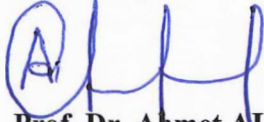
**KÜRE BÖLGESİ KOMPLEKS SÜLFÜRLÜ BAKIR
CEVHERLERİNİN ANODİK OKSİTLEME
YÖNTEMİ İLE LİÇİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Abdülkadir AKYOL

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez 17/12/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.



Prof. Dr. Ahmet ALP

Jüri Başkanı



Dr. Öğr. Üyesi Mehmet

UYSAL

Üye



Dr. Öğr. Üyesi Harun

GÜL

Üye

BEYAN

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

Abdülkadir AKYOL

2018

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda desteğini esirgemeyen, aynı titizlikte beni yönlendiren ve ayrıca TÜBİTAK projesinde bana güvenerek beni teşvik eden değerli danışman hocam Prof. Dr. Ahmet ALP'e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımnda manevi desteklerini esirgemeyen saygıdeğer hocalarım Prof. Dr. Ali Osman AYDIN, Dr. Öğr. Üy. Mehmet UYSAL, Dr. Öğr. Üy. Harun GÜL, Dr. Öğr. Üy. Mustafa AKÇİL, Arş. Gör. Hasan ALGÜL, Araş. Gör. Dr. Tuğba TUNÇ PARLAK ve arkadaşlarım Arş. Gör. Oğuzhan BİLAÇ, Alper GÜR, Seda ULU, Figen ÖZBOZ, Deniz KURUAHMET ve Şeyma ÖZCAN DUMAN'a sonsuz teşekkür ederim.

Laboratuvar olanakları konusunda anlayış ve yardımlarını esirgemeyen Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm Başkanlığı'na, Erdem KILIÇASLAN, Fuat KAYIŞ, Ersan DEMİR, Erkut TAŞ ve Murat KAZANCI'ya teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca her konuda beni her zaman destekleyen ve yanımda olan aileme ve özellikle ablam Hacer AKYOL'a çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLolar LİSTESİ	ix
ÖZET	x
SUMMARY	xi
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
BAKIR.....	3
2.1. Bakır.....	3
2.2. Bakır Cevherleri ve Mineralleri	4
2.3. Bakır Rezervleri	6
2.3.1. Dünya bakır rezervleri.....	7
2.3.2. Türkiye bakır rezervleri.....	8
2.4. Bakır Üretim Yöntemleri.....	9
2.4.1. Pirometalurjik üretim yöntemleri.....	10
2.4.2. Hidrometalurjik üretim yöntemleri.....	12
2.4.3. Biyometalurjik üretim yöntemleri.....	13
2.4.4. Elektrometalurjik üretim yöntemleri.....	13

BÖLÜM 3.

BAKIR HİDROMETALURJİSİ.....	15
3.1. Liç İşlemi.....	15
3.2. Liç Yöntemleri.....	15
3.2.1. Yerinde liç	16
3.2.2. Yığın liçi.....	16
3.2.3. Süzme liçi.....	16
3.2.4. Karıştırma liçi.....	17
3.2.5. Basınç liçi.....	18
3.3. Liç İşlemine Etki Eden Faktörler.....	18
3.4. Çözücüler	19
3.5. Bakır Bileşenlerinin Liç İşlemleri	20
3.5.1. Metalik bakırın liç işlemi.....	20
3.5.2. Oksitli bakır cevherlerinin liç işlemi	20
3.5.3. Sülfürlü bakır cevherlerinin liç işlemi.....	22
3.5.4. Bakırın liç çözeltilerinin değerlendirilmesi.....	24
3.6. Uygulama Alanları	25

BÖLÜM 4.

MEKANİK AKTİVASYON	27
4.1. Mekanik Aktivasyonun Minerallerin Çözünmesine Etkisi	27
4.2. Mekanik Aktivasyonla İlgili Çalışmalar	28

BÖLÜM 5.

ANODİK OKSİDASYON (ELEKTROOKSİDASYON)	30
5.1. Elektroliz.....	30
5.2. Anodik Oksidasyon (Elektrooksidasyon).....	31
5.3. Elektrooksidasyon İle İlgili Literatürde Yapılmış Bazı Çalışmalar.....	33

BÖLÜM 6.

MATERYAL VE METOT	36
6.1. Cevher Hazırlama.....	36
6.2. Aktivasyon Çalışmaları.....	37
6.3. Karakterizasyon Çalışmaları.....	37
6.4. Bakır Ekstraksiyon Çalışmaları... ..	38
6.4.1. Çözelti Hazırlama.....	38
6.4.2. Anodik oksidasyon prosesi ile liç çalışmaları.....	38
6.4.3. Liç çözeltilerinin bakır analizi.....	38

BÖLÜM 7.

DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	39
7.1. Konsantre Bakır Numunesinin Analizi.....	39
7.2. Bakır Aktivasyon Çalışmaları.....	42
7.2.1. Anodik oksidasyon yöntemi ile liç çalışmaları.....	42

BÖLÜM 8.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER	51
8.1. Sonuçlar.....	51
8.2. Öneriler	51
KAYNAKLAR.....	52
ÖZGEÇMİŞ	57

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

A	: Amper
Å	: Angstrom
C	: Galvanostatik döngü hızı
CV	: Çevrimsel Voltametri
DC	: Doğru Akım
EDS	: Elementel Dağılım Spektroskopisi
EIS	: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
Hz	: Hertz
mAh g ⁻¹	: Miliamper saat/gram
mV s ⁻¹	: milivolt/saniye
nm	: nanometre
XRD	: X-ışınları difraksiyonu
Mm	: Mikrometre
V	: Voltaj

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Dünya bakır üretim ve rezervleri.....	7
Şekil 2.2.	Türkiye bakır rezervleri	9
Şekil 2.3.	Metal üretimi için genel bir akım şeması.....	10
Şekil 2.4.	Metalik bakırın üretim şeması.....	11
Şekil 3.1.	Liç işlemi genel akım şeması.....	16
Şekil 5.1.	Elektroliz Hücresi.....	31
Şekil 5.2.	Anodik oksidasyon liç ünitesi.....	32
Şekil 6.1.	Deneysel çalışmaların akış şeması	36
Şekil 7.1.	a) Aktive edilmemiş (orijinal) cevherin ve b) aktive edilmiş cevherin SEM görüntüsü.....	39
Şekil 7.2.	a) Aktive edilmemiş (orijinal) ve b) aktive edilmiş cevherin EDS analizi.....	40
Şekil 7.3.	Aktive edilmiş cevherin XRD analizi.....	40
Şekil 7.4.	a) Aktive edilmemiş (orijinal) ve b) aktive edilmiş cevherin termal analizi.....	41
Şekil 7.5.	Anodik oksidasyon ile liç çalışmalarında uygulanan voltajın % Cu çözünme verimine etkisi.....	43
Şekil 7.6.	Anodik oksidasyon ile liç çalışmalarında sıcaklığın Cu çözünme verimine etkisi.....	45
Şekil 7.7.	Anodik oksidasyon ile liç çalışmalarında H ₂ SO ₄ derişiminin Cu çözünme verimine etkisi.....	46
Şekil 7.8.	Anodik oksidasyon ile liç çalışmalarında elektrotlar arası mesafenin Cu çözünme verimine etkisi.....	48
Şekil 7.9.	Anodik oksidasyon ile liç çalışmalarında liç süresinin Cu çözünme verimine etkisi.....	49

Şekil 7.10. Anodik oksidasyon ile liç çalışmalarında sıvı/katı oranının Cu çözünme verimine etkisi.....	50
--	----



TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	Bakırın genel özellikleri.....	3
Tablo 2.2.	Bazı bakır ve minerallerin özellikleri.....	6
Tablo 3.2.	Liç işleminin uygulama alanları.....	25
Tablo 7.1.	Bakır cevheri kimyasal analiz sonuçları.....	39
Tablo 7.2.	Anodik oksidasyon ile liç çalışmalarında uygulanan voltajın % Cu çözünme verimine etkisi. (3 M, 30 sıvı/katı oranı, 300 devir/dk karıştırma hızı, 3 cm elektrotlar arası mesafe).....	43
Tablo 7.3.	Anodik oksidasyon ile liç çalışmalarında sıcaklığın Cu çözünme verimine etkisi. (3 M H ₂ SO ₄ çözeltisi, 30 sıvı/katı oranı, 300 devir/dk karıştırma hızı, 3 cm elektrotlar arası mesafe).....	44
Tablo 7.4.	Anodik oksidasyon ile liç çalışmalarında H ₂ SO ₄ derişiminin Cu çözünme verimine etkisi. (30 sıvı/katı oranı, 300 devir/dk karıştırma hızı, 3 cm elektrotlar arası mesafe).....	46
Tablo 7.5.	Anodik oksidasyon ile liç çalışmalarında elektrotlar arası mesafenin Cu çözünme verimine etkisi. (3 M H ₂ SO ₄ çözeltisi, 30 sıvı/katı oranı, 300 devir/dk karıştırma hızı).....	47
Tablo 7.6.	Anodik oksidasyon ile liç çalışmalarında liç süresinin Cu çözünme verimine etkisi. (3 M H ₂ SO ₄ çözeltisi, 30 sıvı/katı oranı, 300 devir/dk karıştırma hızı, 3 cm elektrot arası mesafe).....	49
Tablo 7.7.	Anodik oksidasyon ile liç çalışmalarında sıvı/katı oranının Cu çözünme verimine etkisi. (3 M H ₂ SO ₄ çözeltisi, 300 devir/dk karıştırma hızı, 75°C sıcaklık, 3 cm elektrot arası mesafe).....	50

ÖZET

Anahtar kelimeler: Küre bakır cevheri, mekanik aktivasyon, anodik oksidasyon, sülfürlerin liçi, hidro-elektrometalurjik proses

Doğada bakır cevherleri sülfür, oksit, karbonat ve hidratları şeklinde bulunabilmektedir. En çok sülfürlü şeklinde yer alır. Sülfürlü cevherlerden bakır üretimi daha çok pirometalurjik yöntemlerle gerçekleştirilmektedir. Ancak pirometalurjik prosesler yüksek sıcaklık ihtiyacı duymaktadırlar. Bu ise çevre açısından daha fazla yük ve sorun demektir. Hidro ve elektrometalurjik prosesler ise daha fazla enerji verimliliği, daha az yatırım maliyeti gerektirmesi, daha çevreci oluşu ve bakır dışında diğer elementlerin de daha kolay kazanılabilme potansiyeli gibi sebeplerden dolayı son yıllarda daha fazla ilgi çekmektedir.

Bu çalışmada Karadeniz Küre bölgesi kompleks bakır sülfür cevherlerinin anodik oksidasyon yöntemi ile liç prosesi incelenmiştir. Konsantre bakır cevheri optimum koşullarda gezegensel değirmende mekanik olarak aktive edilmiş ve numuneler farklı koşullarda anodik olarak liç edilmiştir. Ayrıca anodik oksidasyon liçi prosesinde Çözelti konsantrasyonu, sıcaklık, liç süresi, sıvı/katı oranı, voltaj ve anot-katot arası mesafe çalışılan parametrelerdir. Uygulanan yöntem ve parametrelerin etkileri ile optimum anodik liç koşulları belirlenmeye çalışılmıştır. Daha sonra çözeltiler ICP cihazında analiz edilmiştir ve bakır ekstraksiyon verimliliği farklı liç koşullarında hesaplanmıştır.

THE LEACHING OF KÜRE REGION COMPLEX COPPER SULPHIDE ORES BY ANODIC OXIDATION METHOD

SUMMARY

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

In nature, copper ores can be present in the form of sulfur, oxides, carbonates and hydrates. It is mostly found in the form of sulphides in nature. The production of copper from sulphide ores is mostly carried out by pyrometallurgical methods. However, pyrometallurgical processes require high temperatures. This means more load and problem in terms of the environment. Hydro and electrometallurgical processes have attracted more attention in recent years due to reasons such as greater energy efficiency, less investment cost, more environmentalism and other elements extractin in extra with copper.

In this study, anodic oxidation leaching process of Küre region complex copper sulfide ores on Black Sea were investigated. Concentrated copper ore was mechanically activated in the planetary mill at optimum conditions and samples were leached anodically under different conditions. In addition, solution concentration, temperature, leaching time, liquid/solid ratio, voltage and anode-cathode distance are the parameters in the anodic oxidation leaching process. The effects of the applied methods and parameters and optimum anodic leaching conditions were tried to be determined. The solutions were then analyzed by ICP and the copper extraction efficiency was calculated under different leaching conditions.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Bakır, insanlık tarihinde Neolitik Çağ olarak adlandırılmış çağda çıkarılmış ve işlenmiş metallerden bir tanesidir. Bakır metalinin yanı sıra demir ve alüminyumdan sonra en fazla tüketilen metal olması ve geniş bir kullanım alanına sahip olmasından dolayı ilk çağlardan günümüze kadar önemini hiçbir zaman kaybetmemiştir. Ayrıca bakır, kolay bulunabilmesi ve işlenebilmesi nedeniyle savunma ve silah sanayi, sanat eserlerinde, süslemecilikte ve çeşitli araç-gereç yapımında yaygın olarak kullanılmıştır [1].

Bakır saf metal olarak birçok kullanım alanına sahip olmasıyla beraber diğer metallerle birlikte yaptığı bronz, pirinç gibi alaşımları da sanayinin birçok dalında kullanıldığı gibi ayrıca heykeltçilik gibi sanatsal alanlarda da kullanılmaktadır. Uluslararası Bakır Çalışma Grubu (ICSG) verilerine göre, dünya bakır üretiminin %30'u inşaat sektöründe, %30'u ekipman üretiminde, %13'ü ulaştırma alanında, %15'i altyapı uygulamalarında ve %12'si endüstriyel amaçlarla kullanılmaktadır [2]. Ancak, günümüzde artan bakır ihtiyacı ile birlikte yerkürede bulunan bakır rezervlerinin azalması, yüksek verimde bakır üretimi için yeni araştırma tekniklerinin geliştirilmesine sebep olmuştur [3].

Bakır cevherlerinin minerolojik yapıları göz önüne alındığında oksitli ve sülfürlü bakır cevherleri iki ana grupta incelenmektedir. Sülfürlü bakır cevherlerinden kalkopirit (CuFeS_2) rezerv olarak yüksek miktarda bulunmasından dolayı en önemli bakır minerallerinden bir tanesidir. Kalkopiritin yanı sıra bornit (Cu_5FeS_4), kalkosit (Cu_2S), kovellit (CuS), tetrahedrit (Cu_3SbS_3), kuprit (Cu_2O), tenorit (CuO) gibi birçok minerali mevcuttur. Bakır minerallerindeki bakır içeriği %6'dan fazla olduğunda "yüksek tenörlü/zengin" mineraller olarak adlandırılır. Bakır cevherlerinin en önemli sorunu düşük tenörlü olmasından kaynaklanmaktadır. Düşük tenörden kaynaklanan problemi gidermek için ilk olarak cevher hazırlama işlemine tabi tutulmalıdır.

Cevherden metal üretimi, hidrometalurji, pirometalurji, elektrometalurji ve biyometalurji olmak üzere dört ana yöntem kullanılarak yapılmaktadır. Cevherin tenörü ve cevherin kimyasal bileşimi, cevhere uygulanacak üretim metodunun seçimindeki önemli parametrelerdir. Pirometalurjik yöntemler eski zamanlardan beri kullanılırken son zamanlarda yerini çevresel ve ekonomik faktörlerden ötürü hidrometalurjik yöntemlere bırakmaktadır. Hidrometalurjik yöntemde bakır dışında diğer bileşenlerin de ekstraksiyonunun sağlanabilmesi, işletme maliyetinin pirometalurjiye göre düşük olması, çevreye olan etkileri gibi unsurlar bu yöntemi avantajlı kılmaktadır.

Bu çalışmada Kastamonu Küre bölgesinden temin edilen kompleks bakır sülfür cevherinden anodik oksidasyon prosesi olarak ifade edilen elektrometalurjik proses ile bakır kazanımı üzerine çalışılmıştır. Çözelti konsantrasyonu, sıcaklık, liç süresi, sıvı/katı oranı, voltaj ve anot-katot arası mesafe çalışılan parametrelerdir. Uygulanan yöntem ve parametrelerin etkileri ile optimum anodik liç koşulları belirlenmeye çalışılmıştır.

BÖLÜM 2. BAKIR

2.1. Bakır

Tarihte önemli bir yeri olan ve hatta taş devrinden maden devrine (Bronz Çağı) geçişi sağlayan bakır metali insanoğlu tarafından bulunan ve kullanılan ilk metaldir [5]. Bakır metali demir ve alüminyumdan sonra en çok kullanım alanına sahip olan üçüncü metaldir. Bakırın geniş bir kullanım alanına sahip olmasını sağlayan genel özellikler Tablo 2.1.'de verilmiştir [3].

Tablo 2.1. Bakırın genel özellikleri [3].

Özellik	Bakır (Cu)
Atom numarası	29
Grup, periyot, blok	11, 4, d
Görünüş	Metalik kahverengi
Atom ağırlığı	63,546 g/mol
Yoğunluk	8,96 g/cm ³
Ergime noktası	1084,62 °C
Kaynama noktası	2562 °C
Isı kapasitesi	24.440 J/(mol.K)
Elektrik direnci	16,78 nΩ.m (20°C'de)
Isıl iletkenlik	401 W/(m.K)
Isıl genleşme	16,5 µm/(m.K) (25°C'de)
Vickers sertliği	369 MPa
Brinell sertliği	874 MPa

Aşınma ve korozyona karşı nispeten yüksek direnci, ısı ve elektriksel iletkenliğinin iyi olması, diğer metallerle birlikte kolay bir şekilde alaşım oluşturabilme özellikleri nedeniyle bakır çok geniş bir kullanım alanına sahiptir. Bakır, genel olarak savunma sanayi, otomotiv sanayi, elektrik iletkenliği özelliğinden dolayı enerji nakil hatları ve/veya trafo, jeneratör gibi malzemelerde kullanılmaktadır [3]. Bakır metalinin büyük bir kısmı elektrik/elektronik sektöründe kullanılırken, diğer kısmı ise inşaat ve ulaşım sanayi ile endüstriyel ekipman ve diğer sektörlerde (kuyumculuk, boya, kimya, turistik eşya vb) kullanılmaktadır. Kullanılan bakırın günümüzde %75'i geri dönüşümden elde edilmesine rağmen, geri dönüşüm ürünlerinde bulunan empürite fazlarından dolayı

elektronik sektöründe tercih edilmemektedir. Bu sebepten ötürü cevherden yüksek safiyetli bakır eldesi önem arz eden bir konu haline gelmiştir [6,7].

2.2. Bakır Cevherleri ve Mineralleri

Genel olarak bakır cevherleri minerolojik yapıları baz alındığında oksitli ve sülfürlü bakır cevherleri olmak üzere iki ana grupta incelenmektedirler. Cevherden metal üretimi için uygulanacak olan üretim metodunun seçiminde en önemli faktörler cevherin tenörü ve cevherin kimyasal bileşimidir. Bakır minerallerinin işlenebilir olması için minerallerdeki bakır oranının %6'dan fazla olması gerekmektedir ve bu tür mineraller "yüksek tenörlü/zengin" mineraller olarak adlandırılmaktadır. Günümüzde bilinen bakır cevherlerinin %85'i sülfürlü iken %15 kadarı ise oksitli mineral sınıfında tasnif edilmektedir. Sülfürlü ve oksitli bakır mineralleri Tablo 2.2.'de özetlenmiştir [8]. Sülfürlü cevherlere kıyasla oksitli olanlar genellikle düşük tenörlü ve flotasyon edilebilirliği çok azdır. Ayrıca doğada bakır cevheri içinde bazı kıymetli metallerde bulunabilir. Bakır cevheri içinde ton başına 70–3136 gram gümüş ve 0,56–8,68 gram altın bulunabilmektedir. Bunlar pirometalurjik prosesler sırasında önce mata, sonra beyaz mata, daha sonra blister bakıra geçerler. Altın ve gümüşün blisterden ayrılması ancak elektroliz yoluyla sağlanır. Bunların yanı sıra blister bakır, yaklaşık olarak % 0,02–0,03 As, % 0,015–0,178 Sb, % 0,001–0,15 Pb, % 0,005–0,05 Ni, % 0,002–0,12 Zn, % 0,03–0,25 Fe, % 0,06–0,2 S ihtiva eder. Çok farklı bileşimlerde bulunabilen bakır minerallerinin bazıları, kalkopirit (CuFeS_2), kalkosit (Cu_2S), kovellit (CuS), bornit (Cu_5FeS_4), tetrahedrit (Cu_3SbS_3), tenorit (CuO), kuprit (Cu_2O), malahit ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$), azurit ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) ve turkuazdır ($\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8$). Kalkopirit, yerkürede en fazla bulunan mineraldir. Ancak kalkopirit minerallerinin en büyük dezavantajı çok zor çözünmesidir. Bu sebepten ötürü, kalkopirit minerallerinden bakır metali eldesi hidrometalurjik proseslerden ziyade pirometalurjik proseslerle gerçekleştirilmektedir. Ancak pirometalurjik proseslerin ekonomik olarak pahalı yöntemler olması ve çevreye zararlarından dolayı, dünya genelinde hidrometalurjik ve hidro-elektrometalurji gibi birleşik sistemlerle metal kazanımına yönelinmiştir. Ancak bakır cevherlerinin düşük tenörlü olması, bu proseslerin uygulanmasını zorlaştırmaktadır. Bu sebeple minerallerde bulunan bakır tenörünü artırmak için bazı cevher hazırlama işlemlerinin uygulanması gerekmektedir.

Cevher hazırlama işlemleri olarak öğütme, flotasyon ve ayırma prosesleri genel olarak kullanılmaktadır. Cevher hazırlama prosesleri içerisinde cevherin yüzey özelliklerinden yararlanarak (hidrofilik, hidrofobik) yüzdürme yolu ile zenginleştirme yöntemi olan flotasyon işlemi yaygın olarak kullanılan bir prosestir. Flotasyon işlemi ile %6'dan daha az bakır ihtiva eden minerallerdeki metal bileşenleri ortalama olarak %20 – 25 Cu, %30 Fe ve %30 S olarak değişebilmektedir.



Tablo 2.2. Bazı bakır mineralleri ve özellikleri [9].

Formül	Kristal Sistemi	Renk	Yoğunluk Sertlik	Tanım Özellikleri	Bileşim (%Cu)	Diğer Özellikleri
Kalkopirit CuFeS_2	Tetragonal	Tunç sarısı Yeşilimsi siyah	4,2 3,5-4	Milleritten parlaklığıyla ayrıt edilir HNO_3 'te çözünür.	%34,5	HNO_3 'te çözünür.
Kalkozin Cu_2S	Ortorombik	Kurşuni gri siyah	5,7 2,5-3	Kömür üzerinde Cu incisi yapar.	%79,8	HNO_3 'te çözünür, yeşil renk verir.
Bornit Cu_5FeS_4	Kübik	Kırmızı, kahverengi, siyah	5,8 3,0	Yumuşak mavi nüanslı	%55- 69,3	Kömür üzerinde ergitilince magnetit kürecik yapar.
Kovelin CuS	Hekzagonal	Mavi, gri, siyah	4,6-4,4 1,5-2,0	Yumuşak sülfürlerle bulunur.	%66,49	İçinde bir miktar demir bulunur.
Kuprit Cu_2O	Kübik, Tetraedral	Kırmızı Kahverengi	6,1 3,5-4,0	Kırılgan, saf olanı elmas Parlaklığındadır.	%88,8	Diğer kırmızı minerallerde kristal şekli ve çizgisi ile ayrılır.
Tenorit CuO	Monoklinik	Siyah ve kahverengi	6,0 3,0-4,0	Cu değişimlerinde oluşur.	%79,8	Vezüv yanardağının süblümlenme ürünüdür.
Malahit $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$	Monoklinik	Yeşil	3,9-4,3 3,5-4,0	Batroidal yapılı	%57,4	Cu mineralleri ile beraber bulunur.
Krizokol $\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Amorf	Mavi-Yeşil Beyaz- Yeşil	2,4 2,0-4,0		%36,0	Kırılma indisi 1.46 1.57 NH_4OH 'da çözünür.
Tetraedrit $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	Kübik	Gri-Siyah	2,4 2,0-4,0	Kırılganlığıyla	%45,76	Parlaklığı, metalik bıçakla çizilirse toz haline gelir.
Dioplas $6\text{CuSiO}_2\text{OH}_2$	Romboedrik	Yeşil	3,3 5,0	Zümrüt yeşili kristaller	%41	HNO_3 'te çözünür.

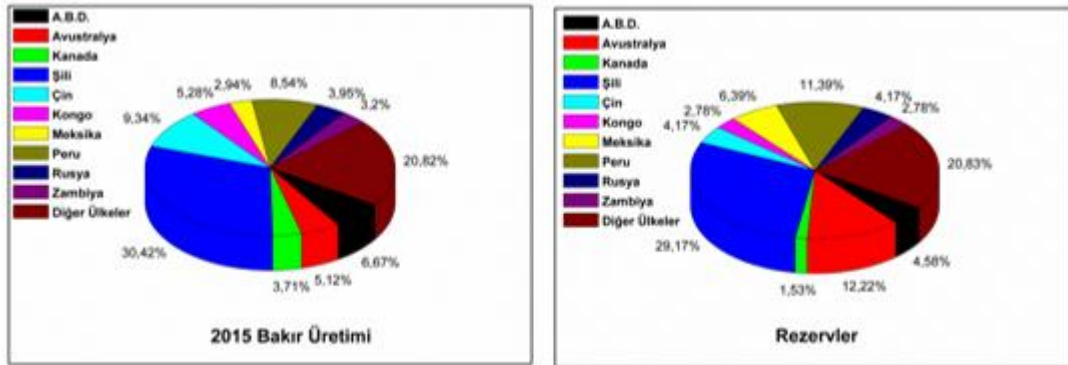
2.3. Bakır Rezervleri

Yer kabuğunun üst kısımlarında (16 km derinliği) ortalama bakır içeriği yaklaşık olarak 500 ppm mertebelerindedir. Şu anki spektral analizler değer 30 ila 40 ppm civarında olduğunu göstermektedir. Bakır, yerkürenin ulaşılabilir kısmında bulunan yirmi altıncı elementtir.

2.3.1. Dünya bakır rezervleri

Yer kabuğunda bulunan bakır rezervlerinin en çok bulunduğu bölgeler Amerika kıtasının batı sahili boyunca uzanan Şili’de dünyanın rezervinin yaklaşık %29,17’si, Peru’da %11,39’u, Meksika’da %6,39’u, Arizona, New Mexico, Nevada, Utah gibi ABD eyaletlerinde toplam %4,58’i ve Kanada’da ise %1,53’ü olacak şekilde dağılmış geniş bir jeolojik zondadır. Bunun yanı sıra dominant olarak bulunan Porfiri tipi bakır rezervleriyle birlikte toplam bakır minerallerinin yaklaşık %4,8’i Papua Yeni Gine ve Filipinler gibi Pasifik’in güney batısında bulunmaktadır. Avrupa’da ise bakır minerallerine Polonya, Slovakya, İspanya, Norveç, İsveç ve Finlandiya gibi ülkelerde rastlanmaktadır. Asya kıtasına baktığımızda ise Rusya, İran, Türkiye gibi ülkelerde bakırca zengin rezervlerin bulunduğu görülmektedir [2,10].

2016 Ocak tarihinde yayınlanan US Geological Survey’in çalışmalarına göre dünya bakır cevher rezervlerinin bakır içeriği toplam 720×10^6 ton olduğu rapor edilmiştir Şekil 2.1.’de verilmiş olan pasta grafikte ülkelere göre bakır üretimi ve bakır rezervlerinin dağılımı açık bir şekilde gösterilmektedir [11].



Şekil 2.1. Dünya bakır üretim ve rezervleri [11].

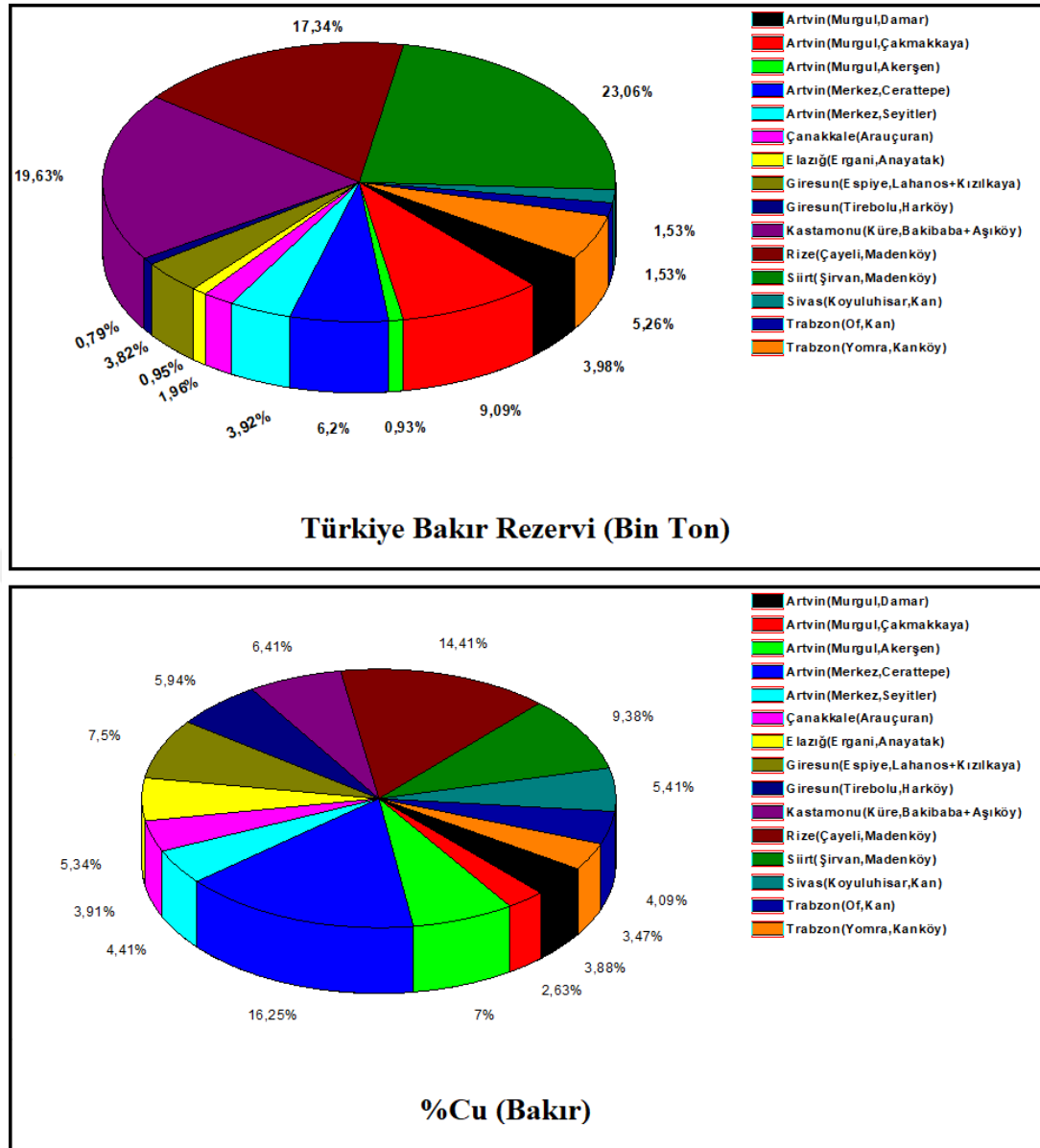
Bakır madenciliğinde, bakır üretimi için ihtiyaç duyulan cevher üretiminde başı çeken ilk beş ülke sırasıyla Şili (dünya bakır üretiminin yaklaşık %31’ini tek başına karşılamaktadır), Çin, Peru, ABD ve Kongo iken, bakır metali üretiminde ise Çin, Şili, Japonya, ABD ve Rusya ilk beşte yer almaktadır [2].

2.3.2. Türkiye bakır rezervleri

Türkiye’de maden araştırmada görevli olan MTA ve ayrıca yerli-yabancı sermayeli şirketler tarafından araştırılan rezervler jeolojik, kayaç türü gibi birçok parametreye göre farklılık göstermektedir. Bakır cevherlerine Fe, S, Pb ve Zn gibi elementler eşlik etmektedir.

Türkiye bulunan birçok porfiri tipi bakır maden yatakları rezervin ve cevher tenörünün azlığı nedeniyle günümüz şartlarında yeterince ekonomik bir işlenebilirliğe sahip değildir. Ancak, Murgul, Çayeli-Madenköy, Lahanos, Ergani, Siirt-Madenköy, Cerattepe ve Küre’de bulunan masif sülfür yatakları ülkemizde bilinen ve işletilen ekonomik yataklardır [10]. MTA tarafından tespit edilmiş iki milyar tona yakın rezerve ve %0,2–0,3 Cu içeriğine sahip porfiri tipi yataklar ise Kırklareli-Dereköy, Erzurum-İspir, Erzincan-Ilıç ve Trabzon bölgelerinde bulunmaktadır. Bu yataklarda bakır içeriğinin yanı sıra molibden, altın, gümüş gibi değerli olan ikincil elementlerin de varlığı söz konusudur [9].

Ülkemizde bulunan önemli bakır yatakları Şekil 2.2.’de verilmiştir [10]. Türkiye’de Samsun’da bulunan tek Samsun izabe tesisinde, ülkemizde üretilen bakır konsantrelerinin büyük bir çoğunluğu işlem görmektedir [3].

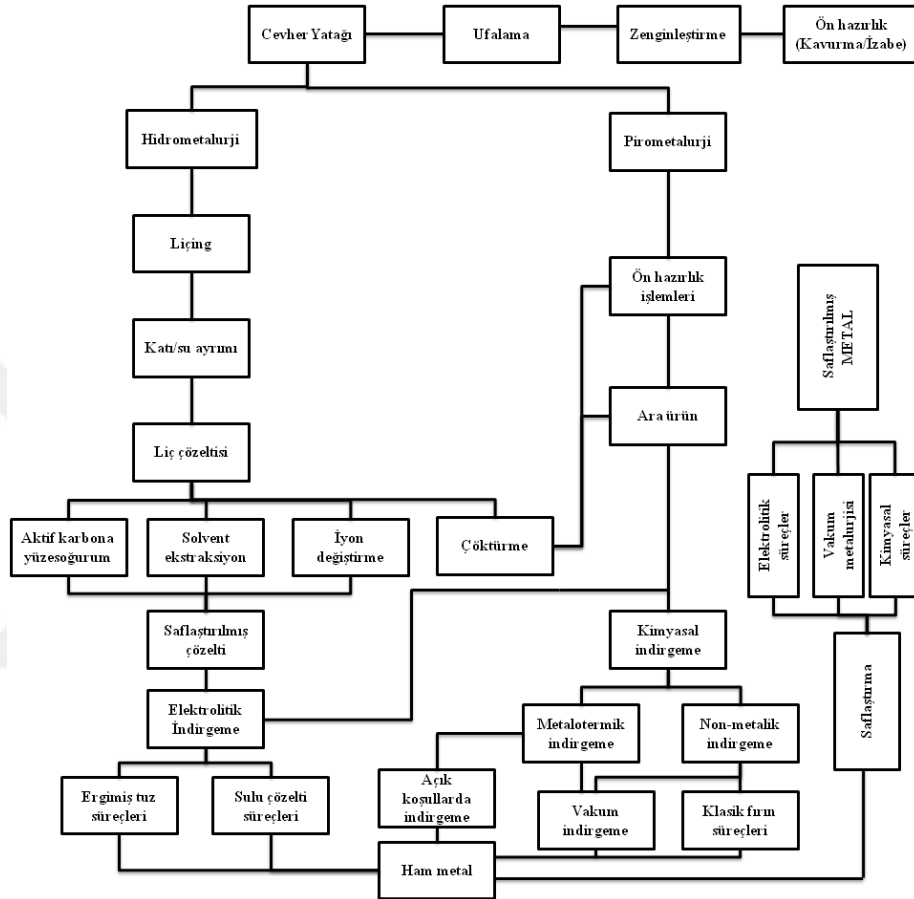


Şekil 2.2. Türkiye bakır rezervleri [10].

2.4. Bakır Üretim Yöntemleri

Modern yöntemlerle bakır üretiminin artması, enerji maliyetinin düşürülmesi, proseslerin güvenilirliği ve iş güvenliği gereksinimleriyle çevre dostu bakır üretim metotları yıllardır bir araştırma konusu olmuştur. Bu gelişmeler sırasında, proses adımlarının azaltılması, sürekli yığın prosesi, otojen işleme, oksijen ve/veya oksijen bakımından zenginleştirilmiş havanın kullanımı, elektrometalurjik metotlara yönelim ön plana çıkmıştır.

Maden lokasyonuna bağlı olarak cevher veya konsantrenin ulaşılabilirliği ve tipine göre üretim metotları seçilmektedir. Bakır madenlerinin pirometalurjik veya hidrometalurjik yöntemlerle işlenebilmeleri için gerekli olan metotların akış şeması Şekil 2.3.'de gösterilmektedir.

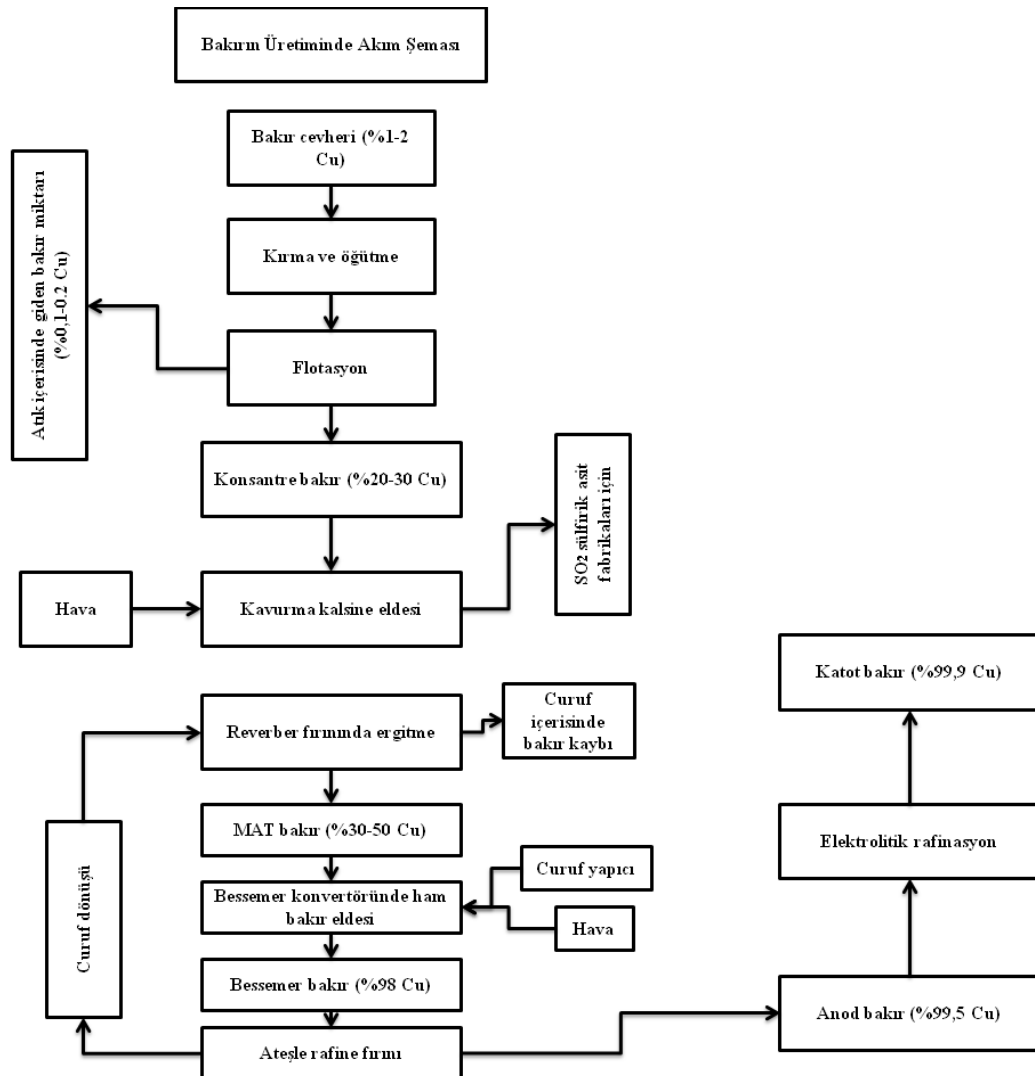


Şekil 2.3. Metal üretimi için genel bir akım şeması [14].

2.4.1. Pirometalurjik üretim yöntemi

Pirometalurjik yöntemle bakır eldesi günümüzde en çok tercih edilen yöntemdir. Bu prosesin temeli; cevherin eklenen cüruf yapıcılarla birlikte ergitilmesine dayanmaktadır. Ergitme safhasında öncelikle bakır matı oluşturularak cürufun uzaklaştırılır. Ardından havanın oksijeniyle bakır matının oksitlenmesini sağlanarak %98-%99 saflıkta blister bakır elde edilmektedir.

Ergitme işlemi yapılmadan önce fazla kükürdün uzaklaştırılması için kavurma ya da sinterleme işlemleri gibi cevher veya konsantreye bazı ön işlemler yapılması gerekmektedir. Kavurma işlemi uygulanmış malzeme, flotasyon konsantresi ile birlikte Reverber fırında ergitme işlemine tabii tutulmaktadır. Reverber fırından elde edilmiş bakır mat konverterlerde üflenlen hava ile yükseltgenme işlemi uygulanarak blister bakır haline dönüşmekte, buradan elde edilen blister bakır öncelikle ateşte arıtma ardından elektrolitik saflaştırma işlemleri uygulanarak rafine bakır elde edilmektedir. Bu yöntemin avantajları ise yüksek tenörlü mat oluşumu ve yakıt tasarrufu olarak gösterilebilir [13]. Metalik bakırın üretimi Şekil 2.4.'de verilmiştir.



Şekil 2.4. Metalik bakırın üretim şeması [15].

Pirometalurjik bakır üretiminde konsantre cevhere genellikle ön bir kurutma işlemine tabi tutulduktan sonra cevherin türüne kalsinasyon ve/veya kavurma işlemi uygulanır. Pirometalurjik proseste kavurmanın kullanılmasının asıl amacı bakır matına ergitme için sülfür içeriğini optimum seviyeye indirmektir. Birçok modern proseste kavurma, ayrı bir işlem olmamasına rağmen mat ergitme yöntemiyle birleştirilmiştir. Pirometalurjik işlem sinterleme, ergitme, destilasyon, konvertisaj, ateşle tasfiye ve döküm gibi adımları takip eder [15].

2.4.2. Hidrometalurjik üretim yöntemi

Hidrometalurjik prosesler genel olarak cevherlerin, konsantrelerin ve atıklarından fiziksel ve kimyasal prosesleri içeren bir dizi işlem ile metal kazanımını kapsamaktadır. Hidrometalurjik üretim metodu genel olarak karbonatlı ve oksitli cevherlere uygulanmaktadır. Bunun yanı sıra hidrometalurji işlemi pirometalurjik işlemlere alternatif olarak da kullanılabilir. Çeşitli nedenlerden ötürü hidrometalurjik işlemlerin kullanım alanında eskiye göre bir artış gözlemlenmektedir [4]. Hidrometalurjik metodların avantajı ise, bakır minerallerinin çözünüp gang minerallerinin ise elemine edilmesidir. Bilhassa flotasyonla zenginleştirilemeyen tenörü düşük oksitli bakır cevherlerinin hidrometalurjik metotla işlenebilmesi en büyük avantajı olarak karşımıza çıkmaktadır [16]. Yer kabuğunda sülfürlü cevher rezervlerinin azalmasıyla birlikte oksitli bakır cevherlerine ilgiyi arttırmıştır. Bakır cevherlerindeki tenör oranının gittikçe düşmesi ve cevherin içerdiği gang minerallerinin fazla olması nedeniyle bu cevherlerin pirometalurjik olarak işlenmesi kullanılan enerji miktarını arttırmaktadır. Hidrometalurjik proseslerde kullanılan bazı bileşiklerin ucuz olması ve bu işlemin yapılacağı tesislerin cevher yataklarına kolayca kurulabilir olması bu prosesin popüleritesinin artmasını sağlamışlardır [3]. Bakır üretiminin yaklaşık %15-20'lik kısmı hidrometalurjik prosesler ile gerçekleşmektedir. Birincil ve ikincil bakır minerallerinin yanı sıra bakır ve bakır alaşımları da bu kapsamda değerlendirilebilmektedir. Oksitli bakır cevherleri asidik ortamda kolay çözünme gösterdiklerinden dolayı yükseltgeyici özellik göstermeyen bir ortamda bile kolayca çözeltiye alınabilirken metalik bakır ve sülfürlü bakır cevherlerinin çözeltiye alınması için yükseltgen bir ortam olmazsa olmaz bir faktördür. Bakıra uygulanan liç işleminde; oksijen, demir (III), bakır (II) tuzlarından yararlanılmasının yanı sıra bakterilerde

kullanılmaktadır. Ayrıca anodik oksidasyon ile bu prosesin verimi doğrudan ve/veya dolaylı bir biçimde artırılabilir. Bu avantajlarının yanı sıra hidrometalurjik proseslerin dezavantajları da bulunmaktadır. Hidrometalurjik proseslerde kullanılan kimyasal madde miktarının fazla olması, kullanılan kimyasalların geri dönüşümünü sınırlamaktadır. Kimyasalların geri dönüşümü hem ekonomik hem de çevresel faktörlerden dolayı büyük bir önem taşımaktadır.

2.4.3. Biyometalurjik üretim yöntemi

Metal sülfürlerin bakteri ortamında çözünürlükleri, diğer bir tanımla biyo liçi, *Thiobacillus* (T.) *ferrooxidans*, *Leptospirillum* (L.) *ferrooxidans*, *T. thiooxidans*, *Metallogenium*, *Acidianus/Sulfolobus* gibi bakterilerden etkilenmektedir. Çözünürlük mekanizması birçok çalışma daha çok *T. Ferrooxidans* bakteri kullanılarak açıklanmaya çalışılmıştır [4]. Asit maden drenajında bu bakterinin keşfinden hemen sonra doğrudan ve dolaylı olmak üzere iki çözünme mekanizması tartışılmaktadır. Doğrudan çözünme mekanizması, bakterinin enzim sistemi ve oksijen ile mineraldeki metal sülfürlerin oksitlenmesidir. Bu karşıt, dolaylı çözünme mekanizması temel olarak demir (III) iyonlarının oksitlenerek metal sülfürleri çözmesi olarak açıklanmaktadır. Bu kimyasal reaksiyonda demir (II) iyonları ve elementel sülfür oluşmaktadır. Bu bileşikler daha sonra biyolojik olarak demir (III) ve sülfata yükseltgenmektedir [17].

2.4.4. Elektrometalurjik üretim yöntemi

Elektrometalurjik metotlar, ister hidrometalurjik, isterse de primetalurjik prosesler olsun en son yüksek safiyette metal eldesi için uygulanan adımdır. Pirometalurjik prosesler sonucu elde edilen saf olmayan bakırı elektrolitik tasfiye sonucu saflaştırmak mümkündür. Bunun yanı sıra hidrometalurjik prosesler ile çözümlere alınan bakır elektro-kazanma metodu ile katot bakırı olarak elde edilmektedir [15].

Elektrometalurjik yöntemler, saf olmayan bakırın rafinasyonu suretiyle saf bakır üretimi söz konusu olması yanında, bakır cevherlerinin çözündürülmesi ve katot bakır

üretimi, üretilmiş saf olmayan bakırın elektrolitik yolla saflaştırılması aşamalarını içermektedir.

Cevher çözündürme amaçlı elektrometalurjik yöntem anodik çözündürme adını almaktadır. Diğerleri ise elektrolitik saflaştırma olarak bilinir [4]



BÖLÜM 3. BAKIR HİDROMETALURJİSİ

Hidrometalurji genellikle cevher veya konsantreden sulu ortam (çözelti) ile metal ve/veya metal bileşiklerinin kazanım süreçlerini ifade etmektedir. Hidrometalurjik işlemler üç önemli aşamadan oluşur.

- a. İstenilen metalin çözeltiliye alınması, istenmeyen elementlerin ise çözünmeden atığa bırakılması,
- b. Çözeltinin saflaştırılması,
- c. Metalin çözeltiden kazanımı [14].

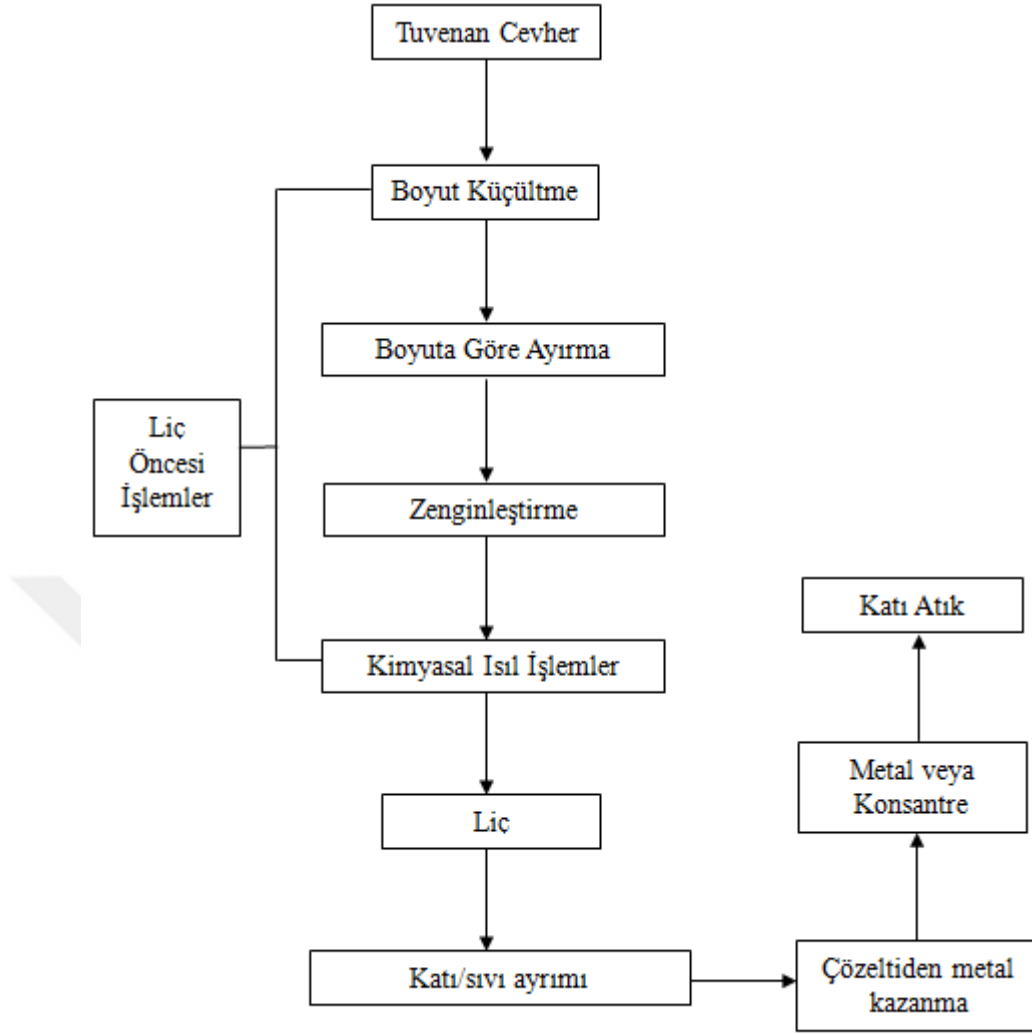
3.1. Liç İşlemi

Liç işlemi cevher, konsantre, cürufun kırma, öğütme gibi cevher hazırlama metotlarından geçerek uygun çözeltiler kullanılması suretiyle istenile metal katyolarının çözeltiliye alınması, istenmeyen metallerin ise katı bırakılmasıyla gerçekleştirilen bir prosestir. Yüklü çözeltinin solvent ekstraksiyonu, iyon değiştirme, hidroliz vb. yöntemlerle temizlenmesi ve elektro-kazanım sonucunda metal eldesi gerçekleştirilir [3].

Liç prosesinin temel adımları Şekil 3.1.'de akım şeması olarak verilmiştir.

3.2. Liç Yöntemleri

Cevher tenörü ve metalik değerleri için çözücü olarak kullanılan kimyasallar liç yönteminin belirlenmesinde önemli hususlardır. Genel olarak liç yöntemleri, yerinde liç, yığın liçi, süzme liçi, karıştırmalı liç, basınç liçi ve bakteri liçi olmak üzere farklı yöntemlere ayrılabilir [4, 14].



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

3.2.1. Yerinde liç

Yerinde liç (In-Situ Leaching), çözelti madenciliği (Solution Mining), ya da kimyasal madencilik (chemical mining), yeraltında belirli sınırlar içerisindeki yataklarda, (kırılmış ya da kırılmamış, boşluk dolgusu, kazılmış malzeme ve geçirgen kuşaklardaki cevherler); düşük tenörlü yığınlarda; cüruf birikintilerinde ve atık barajlarında bulunan metal içeriklerinin yerinde liç edilmesi olarak tanımlanmaktadır. Bahsedilen metal içerikleri yüksek miktarlar bulunmakta ve bu metal içeriklerinde düşük tenörlü metal bileşenlerinin yanı sıra metal olmayan gang bileşenler de bulunmaktadır.

Yerinde madencilik işlemi için ilk olarak cevher hazırlanmalı, kullanılacak çözeltinin etkisi ve geri dönüşüm bakımından uygunluğu göz önüne alınarak seçilmesi gerekmektedir. Ayrıca yerinde liç için cevherin fiziksel yapısı ve ticari boyutta metal eldesine uygun olması önemlidir.

3.2.2. Yığın liçi

Maden işletme sınırları içerisinde ya da çok yakında genellikle 15 cm altına kırılmış cevherleri geçirimsiz bir zemin üzerinde yığın haline getirip; yığın üzerinden liç çözeltisinin beslenmesi ve yığın tabanından yüklü çözeltinin toplanması yoluyla yapılan liç işlemidir (Heap leaching). Yığın yapılacak zemin uygun değilse killer ya da yapay jeomembranlar kullanılarak zemin geçirimsiz hale getirilir. Liç edilecek cevher, zemin üzerine kamyonlar ya da bantlı taşıyıcılarla düzgün ve homojen ara boşluğa sahip olacak şekilde yığılır. Yığın hazırlandıktan sonra ve hazır olmadan hemen önce yığın üzerine geleneksel tarımsal sulama yapıları yerleştirilir. Liç çözeltisi bu şekilde yağmurlama ya da sızdırma yoluyla yığın içerisine gönderilmiş olur [14].

3.2.3. Süzme liçi

Betondan yapılmış ve prizmatik bir geometriye sahip olan tank içerisinde yapılan süzme liçinde tabanı geçirgen bir malzeme kullanılır. Bu metot için cevherdeki bakır tenörü %1-2 ve tane boyutu 1 cm'den küçük olmalıdır. Kırılmış cevherlere, liç reaktifinin ilavesi ile liç işlemi gerçekleştirilir (Percolation Leaching). Prizmatik tankların boyutları cevherin boyutuna bağlı olup, bu işlem seri olarak 4 ila 7 tank arasında gerçekleşmektedir [18].

Tanklardaki malzemenin tane boyut dağılımı sürecin başarısını belirlemektedir. Eğer cevherde şlam varsa süreç işlememektedir. Yöntemin bir üstünlüğü az çözelti tüketimi, yüksek tenörlü ürün, doymuş çözelti ve filtre etme kolaylığıdır.

3.2.4. Karıştırma liçi

Bu liç prosesi uygun bir çözücü içerisindeki katı oranı %40-70 olacak şekilde tane boyutunun 0,5 mm olana kadar yaş öğütmeyi ve karıştırmayı içermektedir. Karıştırma işlemi pnömatik, mekanik ve mekano pnömatik olmak üzere başlıca üç şekilde gerçekleştirilir. Denver ajitatörü, Pachuca tankı ve Dorr ajitatörü bu amaçla en yaygın kullanılan liç sistemleridir [18]. Liç işlemi; atmosferik basıncın altındaki ve üstündeki basınçlarda yapılabildiği gibi paralel, kesikli ve ters akım modelleriyle orta ve yüksek sıcaklıklarda da yapılabilmektedir. Tek aşamalı yöntem çözücü tüketimi gibi ekonomik değeri yüksek bir üstünlüğe sahiptir. İyi ekstraksiyon için yüksek oranda çözücüye gereksinim gösteren cevherler için uygulanmaktadır.

3.2.5. Basınç liçi

Otoklav içerisinde gerçekleştirilen basınçta çözüldürme asidik ve bazik olarak iki ortamda yapılmaktadır. Yüksek sıcaklık ve basınç uygulanan çözüldürme işlemiyle birlikte oksitleyici gazların kullanılmasıyla metal sülfürlerin oksijen ile metal oksitlere, kükürtün ise elementel kükürde, hidrojen sülfürün ise polisülfür, tiosülfat ve sülfat formlarına dönüşmesinden dolayı atmosferik şartlarda yapılan liç proseslerine göre daha yüksek çözünme oranları yakalanmaktadır [3,19].

Basınç liçlerinde kullanılmakta olan 80-150 psi basınçta ve yüksek sıcaklıklarda çalıştırılabilen otoklavların iç yüzeyi yüksek sıcaklık, basınç ve korozyona dayanıklı malzemelerden yapılması gerekmektedir. Genellikle paslanmaz çelik, bazı özel durumlarda titanyum, özel alaşımlar veya aside dayanıklı tuğlalardan yapılmaktadır.

3.3. Liç İşlemine Etki Eden Faktörler

Tane boyutu, liç süresini ve hızını etkileyen önemli bir parametredir. Genellikle ince öğütme yapmak, liç işlemiyle ortaya çıkan madde miktarında artışa neden olur. Bu ince öğütme sonucu çözülebilen madde, katı parçacık yüzeyi üzerinde tutunduğunda katı öğütülmeyip sadece parçalanmaktadır [23].

Çözelti konsantrasyonu ile liç reaksiyonunun hızı birbiriyle doğrudan ilişkilidir. Proses ekonomisi düşünüldüğünde, kullanılan çözelti miktarı azaltılmalıdır. Çözelti konsantrasyonunun artmasıyla bazı durumlarda reaksiyon hızı negatif olarak etkilenmektedir. Bazen reaktifin artan derişimi liç teçhizatının korozyonuna sebep olabilir. Bu gibi nedenlerle teçhizata da zarar gelmeyecek şekilde liçi maksimum düzeyde gerçekleştirmek için reaktif konsantrasyonunun optimum olarak seçilmesinin gerekliliği ortaya çıkmaktadır [3, 23].

Liç işlemine etki eden bir başka faktör ise liç prosesinin sıcaklığıdır. Sıcaklık arttıkça, difüzyon katsayıları büyük olacağından sıvıların viskozitesi düşmekte, bu da genellikle yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Fakat yüksek sıcaklık katının tahrip olması ve istenmeyen maddelerin çözünmesine de neden olabileceğinden difüzyon kontrollü liç çalışmaları yapılmaktadır.

Liç prosesinde difüzyon sınır tabakasını ortadan kaldıracak şekilde çözeltinin karıştırma hızı liç hızını artırabilir. Bundan sonra karıştırma hızındaki değişim liç hızında değişime sebep olmaz. Katı/sıvı oranı kullanılacak cevher ve reaktifin türüne göre değişik liç işlemlerinde çeşitlilik gösterebilir. Fazla katı miktarı çözeltinin difüzyonunu engelleyebileceği için negatif bir durum oluşturabilir [23].

3.4. Çözücüleri

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

- a. Liç edilecek malzemenin fiziksel ve kimyasal özellikleri,
- b. Çözücünün fiyatı,
- c. Çözücünün korozyon etkisi ve bu etkiden korunmak için gerekli malzemeler,
- d. Liç edilmesi istenen bileşikler için seçicilik,
- e. Tekrar kazanılarak kullanım olanağı; örneğin çinko oksitinsülfirik asit ile liçi sırasında tüketilen asit elektroliz sırasında geri kazanılır [14].

Minerallerin çözündürülmesinde veya ön işlemlerde en uygun çözücü sudur. Fakat en sık kullanılan çözücüler asidik çözücüler olmakla birlikte sülfürik asit, nitrik asit, hidroklorik ve hidroflorik asit vb örnek olarak verilebilir. Bazılar ise çok fazla miktarda asit tüketen mineraller için iyi bir çözücüdür ve daha seçicidirler. Buna rağmen liç verimleri oldukça düşüktür. Sodyum hidroksit, amonyak, amonyum hidroksit, potasyum hidroksit, kalsiyum hidroksit yaygın olarak kullanılan bazı çözücülerdir [4].

3.5. Bakır Bileşenlerinin Liç İşlemi

3.5.1. Metalik bakırın liç işlemi

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



3.5.2. Oksitli bakır cevherlerinin liç işlemi

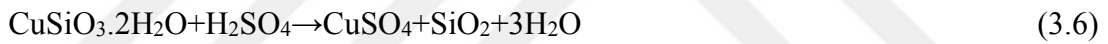
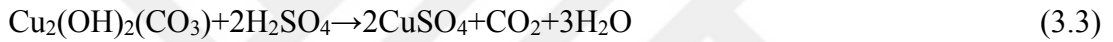
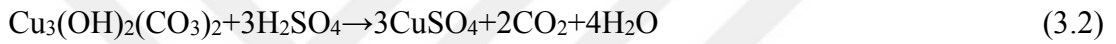
Yer kabuğunda yüksek tenörlü bakır metali rezervlerinin azalması ve daha başka nedenler ile hidrometalurjinin uygulama alanı artmıştır. Cevher içerisinden elde edilmek istenilen elementin tenör oranı düşmesi ile birlikte cevherdeki gang minerallerinin reaksiyona giriş hızı önem kazanmıştır. Bu da pirometalurjik proseslerle bakır eldesi yerine hidrometalurjik proseslerle bakır eldesini daha avantajlı kılmaktadır [3].

Cevher içinden ekstrakte edilmek istenen elementin tenörü düştükçe gang minerallerinin reaksiyona giriş hızı büyük önem kazanmaktadır. Bu nedenle liç çözeltisinin seçiminde, söz konusu olan element kadar gang minerallerinin kompozisyonu da büyük önem arz etmektedir. Aşağıda oksit, karbonat ve hidratlı bakır

cevherlerinin çeşitli çözücülerle yapılan liç işlemleri sırasında meydana gelen kimyasal reaksiyonlar verilmiş bulunmaktadır [4].

3.5.2.1. Sülfürik asit liçi

Sülfürik asit metali kolay bir şekilde çözmesiyle beraber metali çökeltme ve elde etme işlemine uygun bir hale getirir. Seyreltik sülfürik asit, oksitli bakır cevherlerini çözündürmek için kullanılan belli başlı çözündürücüler arasında en çok tercih edilen çözeltilerdendir. Ayrıca, oksitli ve oksitli-sülfürlü bakır cevherlerinin zenginleşmesinde kullanılan bir asittir. Bazı oksitli bakır minerallerinin çözünme reaksiyonları aşağıda verilmiştir [4].



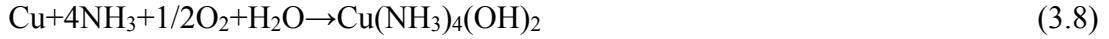
3.5.2.2. Fe(III) sülfat liçi

Bazı oksitli bakır cevherleri sülfürik asitlerle liç işlemlerinden farklı olarak Fe(III) sülfat çözeltilerinde de liç işlemlerine tabi tutulmaktadır. Aşağıda tenorit mineralinin Fe(III) sülfat ile liç işleminde meydana gelen reaksiyon gösterilmiştir.



3.5.2.3. Amonyak liçi

Cevher içerisindeki kireç taşları ve dolomitler bulunuyorsa, oksitli bakır cevherlerine amonyak liçi yönteminin uygulanması tercih edilir. Bazı ortamda, amonyak ve oksijen ilavesi ile bakır oksitler aşağıdaki tepkimelere göre çözündürülerek kompleks bakır tuzları oluşturulur. Çözölmüş olan bakır tuzları süzülerek diğer safsızlıklardan ayrılır. Çözeltideki bakır iyonları elektroliz ve diğer yöntemlerle kazandırılır [4].



3.5.2.4. Kostik-soda liçi

Karbonatlı gang bileşenleri içeren oksitli bakır cevherlerinin kostik soda çözeltisi kullanılarak liç işlemine tabi tutulabilmektedir. Kostik soda liçinde meydana gelen reaksiyon aşağıdaki gibidir.



3.5.2.5. Sodyum siyanür liçi

Sodyum siyanür liçi daha çok altının liç işleminde kullanılmasına rağmen, kısıtlı bir şekilde oksitli bakır cevherlerin liç işlemlerinde de kullanılmaktadır.



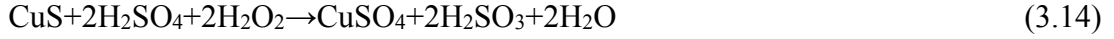
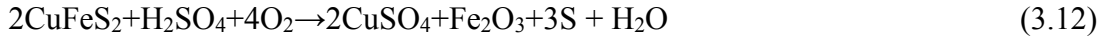
3.5.2.6. Bileşik metot (LPF) ile liç

Bu yöntem ile yapılan liç prosesinde ilk işlem öğütme işlemidir. Elde edilen pulp liç tanklarında, pH = 1,5–2 değerine ulaşınca kadar H_2SO_4 ile karıştırılarak muamele edilmektedir. Liç tanklarında oluşan pulplar alınarak pulp çökeltme tanklarına gönderilir ve çözünmüş halde bulunan bakır iyonları ince boyutlara getirilmiş demir ile çöktürülür. Daha sonra çözeltinin pH'ı 4'e kadar yükseltilerek, çözelti flotasyon işlemine tabi tutularak bakır elde edilir [4].

3.5.3. Sülfürlü bakır cevherlerinin liç işlemi

3.5.3.1. Sülfürik asit liçi

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



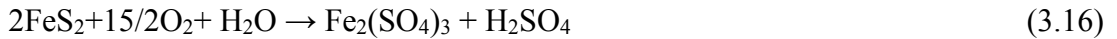
3.5.3.2. Hidrojen peroksit liçi

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



3.5.3.3. Rio-Tinto metodu

İspanya’da bulunan Rio-Tinto madenlerinde kalkopirit (2CuFeS_2) ile kalkosit (CuS_2) minerallerini ihtiva eden cevherin esasını demir piriti oluşturmaktadır. Ayrıca, cevher gözenekli bir yapıya sahip olduğu için havanın oksijeni ve rutubetin etkisiyle aşağıdaki reaksiyon meydana gelmektedir.



Böylece, ortam asitleşirken meydana gelen Fe(III) sülfat da kalkosite etki ederek bakır sülfat verir.



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

3.5.3.4. Kavurma liçi

Bu yöntemde, sülfürlü bakır cevherleri hafif bir kavurma işleminden sonra sülfatlı bileşenler haline dönüştürülmesidir. Kalkopirit gibi demir ihtiva eden cevherlerdeki piritin demir oksite dönüşebilmesi için liç işlemi ortalama olarak 500-600°C’ler

arasında yapılmaktadır. Böylece cevherdeki kalkositi sülfür ve oksijen ile reaksiyona girerek sülfata dönüşmektedir.



Buradaki kükürt dioksiti kavurma sırasında cevhere karıştırılan pirit sağlamaktadır.

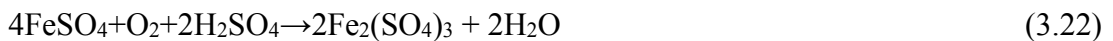


Bakır oksit veya karbonatın kükürt dioksitli bir atmosferde kavrulması ile sülfat meydana geldiğinden, bu proses oksitli cevherlerde uygulanabilir.



3.5.3.5. Bakteri liçi

Sülfürlü bakır cevherlerinin biyoliç işleminde mineral Fe^{3+} iyonları tarafından liç edilmektedir. Liç sırasında Fe^{2+} iyonları “thiobacillus ferrooxidans” denilen bakteri tarafından yükseltgenmekte, oluşan Fe^{3+} iyonları tekrar cevherin liçinde kullanılmaktadır [4]. Bakteri liçinde O_2 ve pH çok önemli faktör olup, bakteriyel aktivitenin mekanizması şöyle verilmiştir:



3.5.4. Bakırlı liç çözeltilerinin değerlendirilmesi

Liç işlemleriyle çözeltiliye alınmış olan değerli metallerin ya da metal bileşiklerinin çözeltiden kazanılması da liç işlemi gibi özel yöntemler gerektirir. Başlangıç olarak, liç sırasında çözünenleri içeren çözeltili ile çözünmeyenleri içeren katının ayrılması yapılır. Bu şekilde istenen metaller bakımından zengin ve berrak bir çözeltili elde edilmiş olur. Liç çözeltilerinde çözünmeyen katı kısımların ayrılması için çöktürme, koyulaştırma, filtreleme, yıkama ve berraklaştırma gibi işlemler uygulanır. Karıştırma

liçi dışındaki liç işlemlerinde cevher iri tane boyuna sahip olduğundan katı-sıvı ayırması çöktürme yoluyla yapılır.

Endüstride bakır ihtiva eden çözeltinin elde edilmesi gayesiyle uygulanan işlemlerden biri ters akımlı dekantasyon işlemidir. Bu metotta birbirine bağlı çok sayıda tikner (koyulaştırıcı) kullanılmaktadır. Gerekirse sıvı kısım bir filtrasyon işlemine tabi tutulduktan sonra, kıymetli metalin ayrılması için aşağıdaki ayırma metotlarından biri uygulanmaktadır [4].

- a. İyonik çöktürme
- b. İndirgenme ile çöktürme
- c. Klorür ile çöktürme
- d. Siyanür ile çöktürme
- e. Sülfürler ile çöktürme
- f. Sementasyon ile çöktürme
- g. Gazlar ile çöktürme
- h. Solvent ekstraksiyonu
- i. Elektrolitik metot.

3.6. Uygulama Alanları

Hidrometalurjide liç işlemi, çeşitli çözücüler yardımıyla katılardan çözülebilen bileşikleri sulu çözeltide toplayan bir süreçtir. Ekstraktif metalurjide bu işlem bazı mineralleri, konsantre, mat, hurda, alaşımlar, anodik plakalar vb. metalurjik ürünlerden bazı bileşikleri çözme işlemidir [14].

Tablo 3.1. Liç işleminin uygulama alanları [4].

Liç Uygulanabilen Hammaddeler	Liç Etkenleri		Uygulama Alanları
Metaller	Asitler	Seyreltik sülfürik	Bakır oksit yatakları, çinko oksit
Oksitler ve Hidroksitler		Seyreltik sülfürik+ yükseltgen, derişik sülfürik asit	Uranyum yatakları, sülfür konsantreleri, lateritler
Kompleks Oluşturucular		Hidroklorik, nitrik, hidroflorik	İlmenit, uranyum konsantreleri
Sülfürler		Kral suyu	Külçe altın ve platin metalleri
Sellenit ve Tellüritler	Bazlar	Sodyum hidroksit, amonyum hidroksit	Boksit, nikel sülfür konsantreleri
Arsenitler			
Fosfatlar	Tuz çözeltileri		Bakır sülfür konsantreleri
Silikatlar		Sodyum karbonat	Tungsten, uranyum yatakları
Klorür ve Sülfatlar	Su		Altın gümüş yatakları ve klorür

Tablo 3.2.'de liç işleminin uygulama alanları verilmiştir. Liç işlemleri, metaller, metal oksitler, metal hidroksitler ve metal sülfürler gibi farklı karakterlere sahip çeşitli cevherlere yaygın olarak uygulanabilmektedir. Cevherlerden, bakır kazanmak için sülfürik asit, hidroklorik asit, nitrik asit, Fe(III) sülfat, potasyum siyanür, sodyum siyanür gibi çeşitli reaktifler kullanılmaktadır. Bakır cevherlerinin liç işlemlerinde kullanılan reaktifler optimum konsantrasyonlarda seçilerek cevherlerin çözündürülmesinde kullanılırlar. Liç işleminin süresi kullanılan reaktife ve reaktifin konsantrasyonuna bağlı olarak değişiklik gösterilebilir. Liç işleminin süresinin uzun olması, cevherdeki bakırın tamamıyla çözeltilmeye geçmesini sağlayabildiği gibi, bazı safsızlıkların da çözünmesine sebebiyet verebilmektedirler [4].

BÖLÜM 4. MEKANİK AKTİVASYON

Mekanik aktivasyon işlemi, ekstraktif metalürjide özel bir öneme sahiptir. Katı maddelerin mekanik aktivasyonu, mekanokimya proseslerinden biridir. Günümüzde mekanokimya, geniş bir potansiyel uygulama alanına sahip bir bilim dalı haline gelmiştir. Ticari kullanım alanları arasında; yapı malzemelerinin özelliklerini modifiye etmek, suni gübre üretimi, katalistlerin zenginleştirilmesi ve rejenerasyonu, tıbbi ilaçların üretimi, kimyasal teknolojilerde reaksiyon kontrolü ve ileri teknoloji malzemelerinin üretimi sayılabilir. Heinicke mekanokimya için “Mekanik enerjinin etkisiyle malzemelerin kimyasal ve fiziksel dönüşümleri ile ilgili kimyanın bir dalıdır” demektedir. Thiessen ise mekanik aktivasyon işlemi için “Magma-Plazma Modeli” adını verdiği bir teorem ortaya koymuş olup, buna göre birbiriyle çarpışan iki partikülün temas ettiği noktalarda büyük bir enerji oluşmaktadır. Oluşan bu enerji katı maddeyi bir üst enerji seviyesine çıkararak meydana gelen elektron ve foton yayınımla oluşan plazmatik bir hal oluşumu için yeterli bir büyüklüktedir [4].

4.1. Mekanik Aktivasyonun Minerallerin Çözünmesine Etkisi

Mekanik aktivasyonun ince öğütülmüş minerallerin çözünmesine etkisi birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir. Buradaki aktivasyon terimi, artan spesifik yüzey alanına (SA; alan/kütle oranı) ilave olarak artırılmış etkiyi ifade etmektedir. Mekaniksel yolla artan çözünme, yapıda meydana gelen düzensizlikler, minerallerin amorf bir karaktere bürünmesi, tercihi çözünmeler için gerekli olan uygun kristal alanların ortaya çıkması ve aktivasyon işlemi sırasında mineral partiküllerinin yüzeyinde meydana gelen oksidasyonlar sayesinde oluşmaktadır [4].

4.2. Mekanik Aktivasyonla İlgili Literatürde Yapılmış Bazı Çalışmalar

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



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

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



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

Sfalerit ile ilgili yapılan HCl ve H₂SO₄ asit liç hızının genellikle düşme eğiliminde olduğu, ancak mekanik olarak aktive edilen minerallerin reaksiyon hızlarının, katı hal bozulmalarının yanı sıra partikül boyutunda meydana gelen düşüşün etkisi ile liç hızının arttığı ileri sürülmüştür [22]:



Balaz ve Achimovičová tarafından 2006 yılında yapılan diğer bir çalışmada, tetrahedrit, jamesonit ve enarjit mineralleri gezegensel değirmende mekanik aktive edilerek, arsenik ve antimon kazanımı incelenmiştir. Sodyum sülfür kullanılarak tetrahedrit ve jamesonitten antimon, enarjitten arsenik liç edilmiştir. Tetrahedrit ile ilgili çalışmada, antimon geri kazanımında mekanik aktive edilmemiş numune için liç

süresinin artmasıyla birlikte liç veriminin de arttığı görülmüştür. Elde edilen bu sonuçlar ışığında, aktivasyon işlemi sırasında partiküllerin yüzey alanındaki artışın liç verimi üzerinde büyük bir etkiye sahip olduğu görülmüştür.



BÖLÜM 5. ANODİK OKSİDASYON (ELEKTROOKSİDASYON)

5.1. Elektroliz

Elektrokimya indirgenme-yükseltgenme reaksiyonlarını yani elektron üreten ve harcayan tepkimeleri inceler. Elektrokimya akümülatörler, piller gibi kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine döndüren farklı niteliklerde malzemeler için geniş bir kullanım alanına sahiptir. Bunun dışında kaplama olarak akımlı kaplamalar da bu prensibe dayanarak yapılır [24].

Elektroliz, elektriksel iletkenliğe sahip bir bileşiğin bileşenlerine ayrılması veya kaplama gibi spesifik bir alan için katot üzerinde birikim yapabilmek amacıyla yapılan elektrokimyasal bir yöntemdir. Elektroliz için gerekli olan bileşenler Şekil 5.1.'de şematik olarak gösterilmiştir.

Bir Faradaylık (96500 kulon) elektrik akımı geçirilen bir elektroliz hücresinde, anotta bir eşdeğer gram madde ortaya çıkarken, bununla eş zamanlı olarak katotta ise bir eşdeğer gram madde birikmektedir. Bir elektroliz hücresinde indirgenen ve yükseltgenen madde miktarı aşağıda verilen Faraday kanununa göre hesaplanır:

$$M_t = A \cdot I \cdot t / n \cdot 96500 \quad (5.1)$$

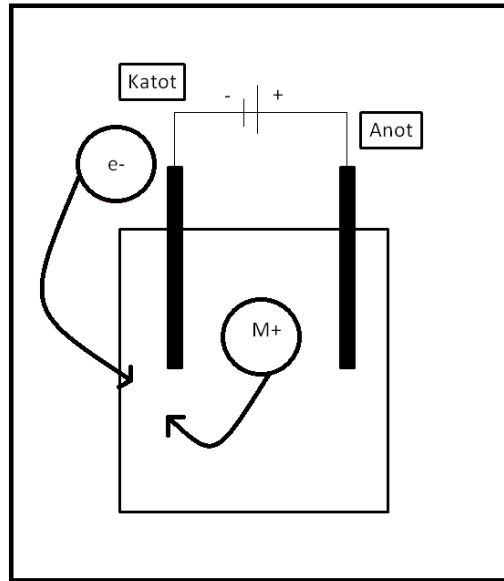
M_t : Anotta yükseltgenen metal iyonu veya katotta biriken (indirgenen) madde miktarı(g).

A: atom ağırlığı (g)

I: Akım (A)

t: Elektroliz süresi (sn)

n: Katyon değeri

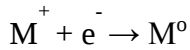


Şekil 5.1 Elektroliz hücresi.

Anot reaksiyonları:



Elektroliz hücresinde anotta yükseltgenme reaksiyonları meydana gelir. Katot reaksiyonları:



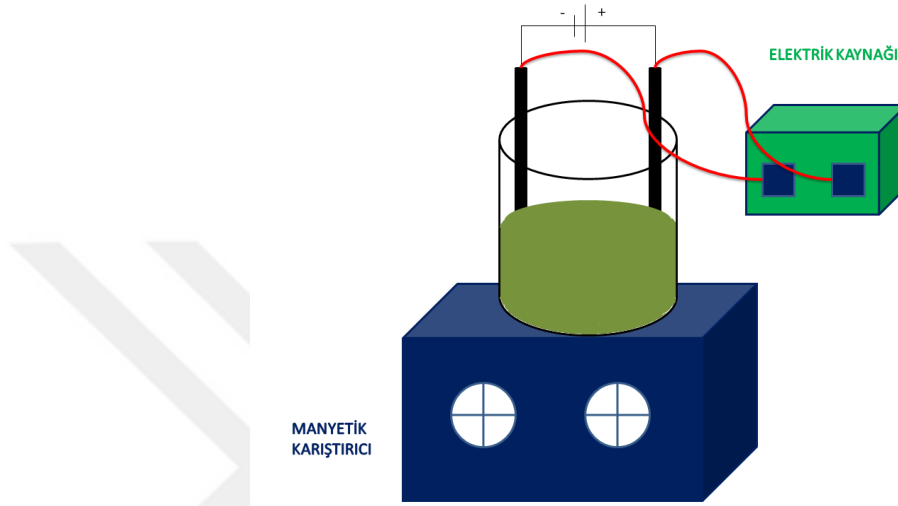
Katotta ise indirgenme olur ve redüksiyon reaksiyonları meydana gelmektedir [25].

5.2. Anodik Oksidasyon (Elektrooksidasyon)

Elektrooksidasyon yönteminin ana prensibi Ti, Ru, Pt, ve paslanmaz çelik gibi çözünmeyen elektrotlar kullanılarak ortaya çıkan O_2 yardımıyla anotta istenilen oksidasyon işleminin yapılmasıdır. Elektrooksidasyonla birçok madde oksidasyona uğratılabilir. Anot, elektrooksidasyon işleminde maddenin oksidasyona uğramasında ana rol oynamaktadır. Bundan dolayı anodun katalitik aktivitesi oksidasyon prosesi için başlıca parametrelerden bir tanesidir. Anot malzemesinin yanı sıra elektroliz

işleminin gerçekleştirildiği çözeltinin sıcaklığı, pH'ı ve bu çözeltiye uygulanan akım miktarı da oksidasyon işlemi için önemli parametrelerdir [29].

Anodik oksidasyon sistemi Şekil 5.2.'de görüldüğü gibi anot ve katodu içeren elektrolitik hücre ile elektrotların bağlı olduğu akım kaynağından oluşmaktadır.



Şekil 5.2. Anodik oksidasyon liç ünitesi.

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



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

5.3. Elektrooksidasyon İle İlgili Literatürde Yapılmış Bazı Çalışmalar

Zuohua Liu ve arkadaşları tarafından 2015 yılında yapılan bir çalışmada vanadyum cürufunun asidik çözeltide elektrooksidasyon yöntemi ile liç işleminin geliştirilmesi çalışılmıştır. Vanadyum cürufundan vanadyum kazanımını arttırmak için elektrooksidasyon ile desteklenmiş bir liç prosesi geliştirilmiş ve prosesin optimum koşulları belirlenmiştir. Elektrooksidasyon liç sisteminde 500 ml'lik beher, plaka benzeri titanyum anot ve katot, manyetik karıştırıcı ve DC güç kaynağı kullanılmıştır. 250 g/L katı konsantrasyonu, ağı. %40 H₂SO₄, 0,4 A anot akımı, 2,8-3 V potansiyel, 20 mm elektrot aralığı, 75 °C sıcaklık ve 4 saat koşullarında yapılan elektrooksidasyon liç çalışmalarında %75,64 çözünme verimi değerine ulaşılmıştır. XRD ve SEM analizleri ile sonuçlar değerlendirilmiştir.

Anot ve katotta meydana gelen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir:



Elektrooksidasyon prosesinde çözeltideki cevher parçalarının anot ile çarpışması ile direkt olarak oksitlendiği, Mn³⁺, Fe³⁺ ve H₂O₂ gibi ürünlerin vanadyumu dolaylı oksitlediği liç mekanizmasında verilmiştir. Direkt liç ile kıyaslamalı yapılan çalışmada oksidasyon çözünmeyi kolaylaştırmıştır ve liç prosesinin verimini önemli ölçüde arttırmıştır [30].

Zhu Ping ve arkadaşları tarafından 2008 yılında yapılan bir başka çalışmada, atık devre kartlarındaki metal tozlarının elektrooksidasyon ile liçi için bir proses geliştirilmiştir. Elde edilen liç çözeltilerinden CuSO₄·5H₂O kristalleri konsantre bir şekilde elde edilmiştir. Metal tozlarının kimyasal kompozisyonu %86,1 Cu, %2,23 Sn, %1,18 Pb,

%0,27 Al, %0,16 Fe, %0,019 Ag, %0,011 Pd, %0,039 Ni, %0,0052 Mn, %0,0079 Au, %0,02 Zn bulunmuştur [31].

J.C. Fuentes-Aceituno ve arkadaşları tarafından 2015 yılında yapılan çalışmada, kalkopiritin elektro destekli indirgeyici liç işlemi çalışılmıştır. Yapılan çalışmada kalkopiritin asit ortamında elektro indirgeme ile daha az refrakter mineral fazları olan kalkosit ve metalik bakıra indirgenebildiği görülmüştür. Deneylerde köpük alüminyum katot, karbon anot, ayırıcı membran, güç kaynağı ve liç çözeltisi olarak H_2SO_4 kullanılmıştır. Çalışmalar sonucunda akım yoğunluğu, pulp yoğunluğu, asidite, oksijen akışı ve karıştırmanın kalkopirit indirgeme kinetiği üzerindeki etkileri incelenmiştir. Prosesteki ana problemin oksijen ile reaksiyona giren hidrojen sülfürün elementel sülfür oluşturması ve sistemde pasivasyona neden olması olarak ifade edilmiştir [32].

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

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

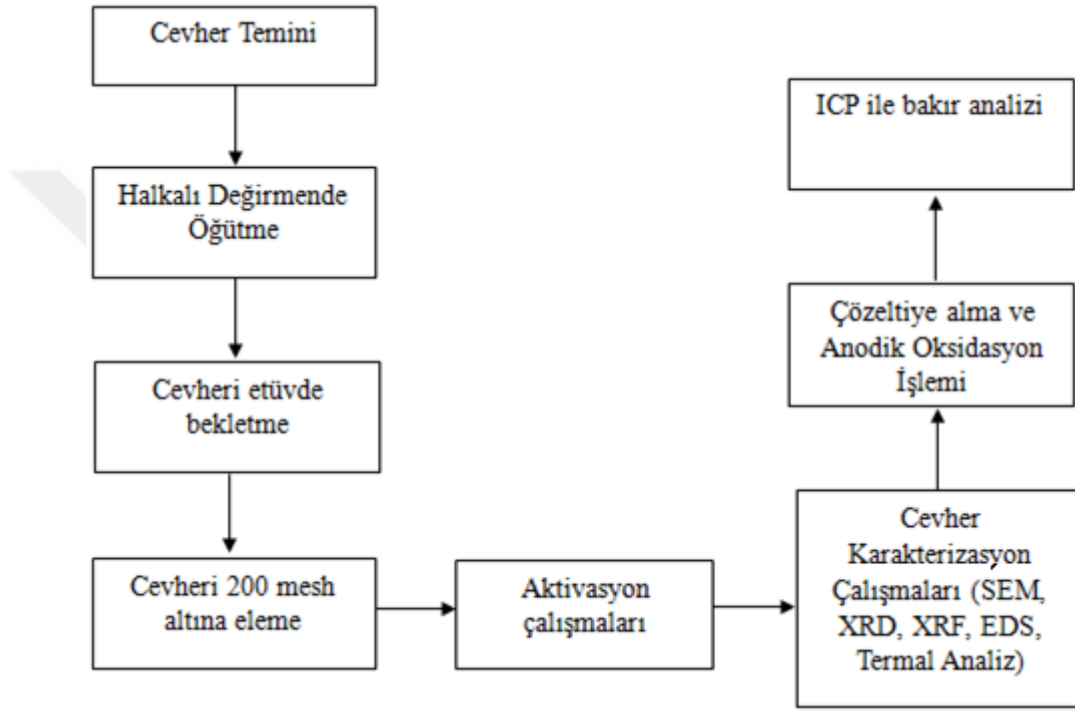
Price ve Chilton tarafından bornit ve kalkopiritin elektrokimyasal anod potansiyeli-süre ilişkisi üzerine yapılan bir çalışmada, 60°C'den yüksek sıcaklıkta, düşük akım yoğunluğu ve elektrolitte klorürlerin olması şartlarında maksimum enerji verimliliğinin mümkün olduğu tespit edilmiştir. Kalkopirit için optimum koşullara ilaveten klorürlü çözeltelerde asit konsantrasyonun azaltılmasıyla mümkün olduğu ileri sürülmüştür [35].

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



BÖLÜM 6. MATERYAL VE METOT

Deneysel çalışmalar Şekil 6.1. 'de gösterilmiştir.



Şekil 6.1. Deneysel çalışmaların akış şeması.

6.1. Cevher Hazırlanması

Bu çalışmada kullanılan cevher örnekleri, Kastamonu ili Küre Bölgesi'nden bakır konsantreleri halinde temin edilmiştir. Konsantreler homojen hale gelmesi için halkalı değirmende öğütüldükten sonra neminden arındırmak üzere etüvde 50 °C'de belli bir süre bekletilmiş ve akabinde 200 mesh elek altına elenmiştir.

6.2. Aktivasyon Çalışmaları

Numunelerin mekanik aktivasyon işlemi için Fritch marka gezegensel bilyalı değirmen kullanılmıştır. Öğütme işlemi için kullanılan haznenin iç cidarı aşınmaya dayanıklı ve sert volfram karbürden (WC) olup, aktivasyon işleminde 10 mm çaplı WC bilyeler kullanılmıştır. Konsantre bakır cevheri, 1/30 katı/bilye oranında, 2 saat boyunca 600 devir/dk koşullarında gezegensel bilyalı değirmende mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur.

6.3. Karakterizasyon Çalışmaları

Konsantre bakır cevheri 1/30 katı/bilye oranında, 2 saat ve 600 devir/dk koşullarında gezegensel bilyalı değirmende WC bilyalar kullanılarak mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulan numunenin kimyasal analizi BRUKER AXS'in S8 Tiger Dalgaboyu Dağılımlı XRF analiz cihazı ile yapılmıştır.

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

Cevherlerin bileşimini ve meydana gelen faz değişimlerini tespit etmek için Rigaku D/MAX 2000 marka XRD cihazı ile analiz yapılmıştır. X-ışınları kaynağı olarak bakır tüp ($\lambda=1,5418$ Å) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. X-ışınları taraması 5° ile 90° arasında $2^\circ/\text{dk}$ 'lık hızla gerçekleştirilmiştir. Ayrıca bakır cevherinin termal özelliklerinin etkisini incelemek amacıyla termal analizleri (TG, DTG, DTA ve DSC) yapılmıştır. Bu çalışmalar Sakarya Üniversitesi'nin Metalurji ve Malzeme Mühendisliği laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Analizlerimiz TA marka Q600 model simultane termal analiz cihazı kullanılarak $10^\circ\text{C}/\text{dak}$ ısıtma hızında ve hava atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda yaklaşık 50 mg'lık numuneler kullanılmış olup, oda sıcaklığından 1100°C ye kadar dinamik bir işlem uygulanmıştır.

6.4. Bakır Ekstraksiyon Çalışmaları 2

6.4.1. Çözelti hazırlama

Deneylerde kullanılan liç çözeltileri/reaktifleri 1,84 g/cm³ yoğunluğunda %98'lik sülfürik asit ve saf su kullanılarak hazırlanmıştır. Çözeltiler istenilen derişime saf su ilavesi ile getirilmiştir.

6.4.2. Anodik oksidasyon prosesi ile liç çalışmaları

Anodik oksidasyon yöntemi ile yapılan liç deneylerinde, asidik ortamda çözünmeyen Ag anot ve katot kullanılmıştır. Liç ünitesi 1 adet DC güç kaynağı, liç kabı, ısıtıcı karıştırıcı ve elektrotlardan oluşmaktadır. Her bir liç işlemi için 5 g numune kullanılmıştır. Liç parametreleri olan potansiyel(uygulanan voltaj), derişim, elektrotlar arası mesafe, süre ve sıvı/katı oranı değiştirilerek yapılan çalışmalar sonucunda her bir parametrenin çözeltiye alınan bakır verimine etkisi incelenmiştir.

6.4.3. Liç çözeltilerinin bakır analizi

Liç çözeltilerinin metal analizleri Teknodrom Değerli Madenler A.Ş. Laboratuvarlarında bulunan OPTİMA 8300 model Perkin Elmer ICP cihazında yapılmıştır. Cihazdan ppm olarak alınan değerlerden, metal çözünme verimleri aşağıdaki (5.1) denkleme göre hesaplanmıştır [29]:

$$\text{Metal çözünme verimi \%} = \frac{K \cdot T \cdot L}{(Z \cdot M / 100)} * 100 \quad (6.1)$$

Burada;

K : ICP'de ölçülen Cu veya Fe değeri (mg/L)

T : Kullanılan çözelti hacmi (L)

L : Seyreltme faktörü [Ana çözelti hacmi (L)/Analiz için alınan çözelti hacmi (L)]

Z : Liç deneylerinde kullanılan numune miktarı (mg)

M : Liç deneylerinde kullanılan numunenin Cu veya Fe tenörü (%)

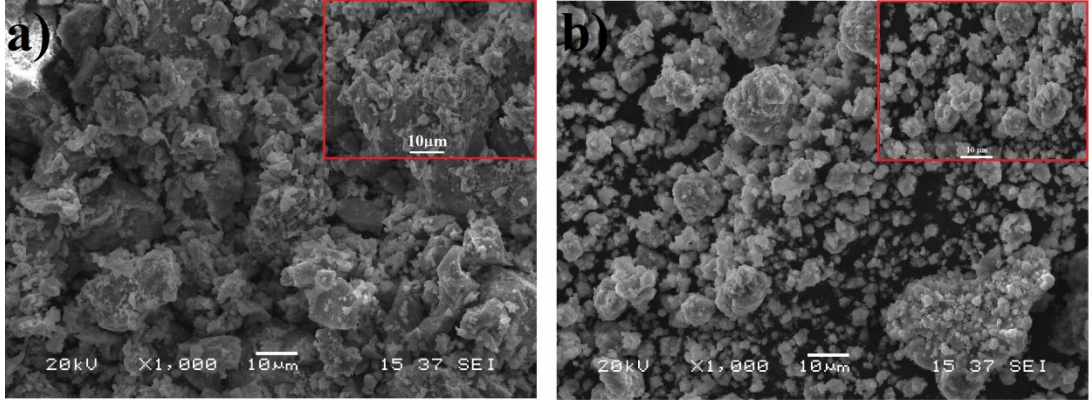
BÖLÜM 7. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

7.1. Konsantre Bakır Numunesinin Analizi

600 devir/dk, 1/30 katı/bilye oranında ve 2 saat koşullarında mekanik aktivasyon yapılan konsantre bakır cevherinin XRF analizi ile numunenin kimyasal bileşimi Tablo 7.1.'de verilmiştir ve analiz sonucuna göre cevherdeki bakır miktarı %12,92 olarak bulunmuştur.

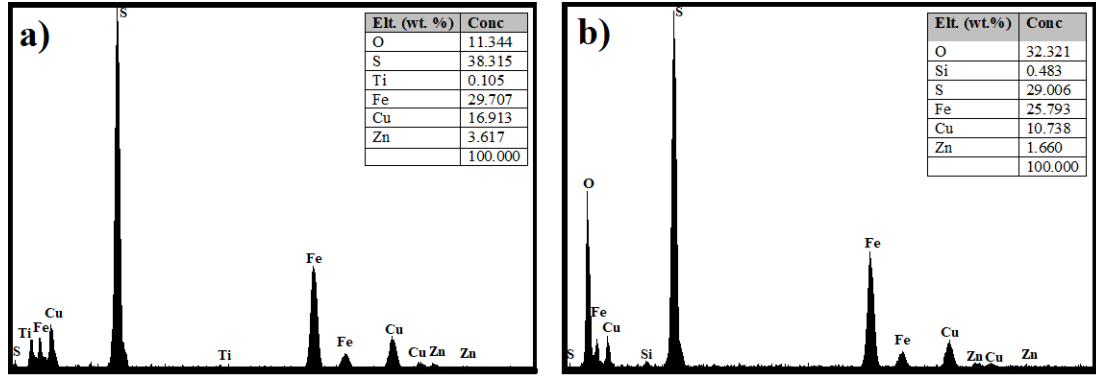
Tablo 7.1. Bakır cevheri kimyasal analiz sonuçları.

Element	Cu	S	Fe	Zn	Co	Ca	Mg	Diğerleri
%	12,92	43,29	32,85	2,67	0,23	0,20	0,16	7.68



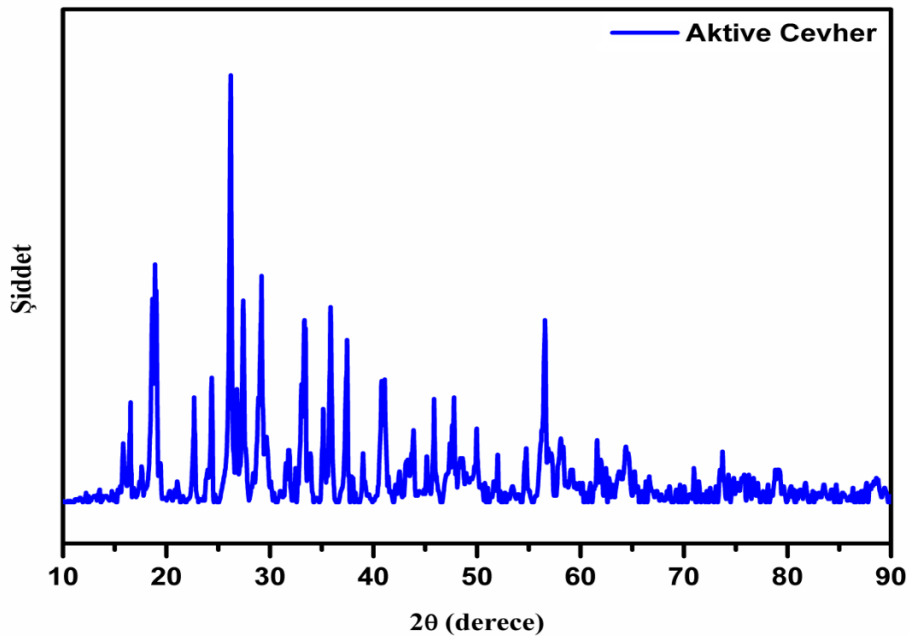
Şekil 7.1. a) Aktive edilmemiş (orijinal) cevherin ve b) aktive edilmiş cevherin SEM görüntüsü.

Şekil 7.1.'de aktive edilmemiş (orijinal) ve mekanik olarak aktive edilmiş cevher numunelerin SEM görüntüleri verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi aktive edilmemiş cevhere göre mekanik olarak aktive edilmiş cevher tanelerinin daha küresel ve küçük olduğu görülmektedir. Ayrıca aktive olmuş cevherlerin nispeten aktive olmamış cevhere göre homojen bir dağılım gösterdiği görülmektedir.



Şekil 7.2. a) Aktive edilmemiş (orijinal) ve b) aktive edilmiş cevherin EDS analizi.

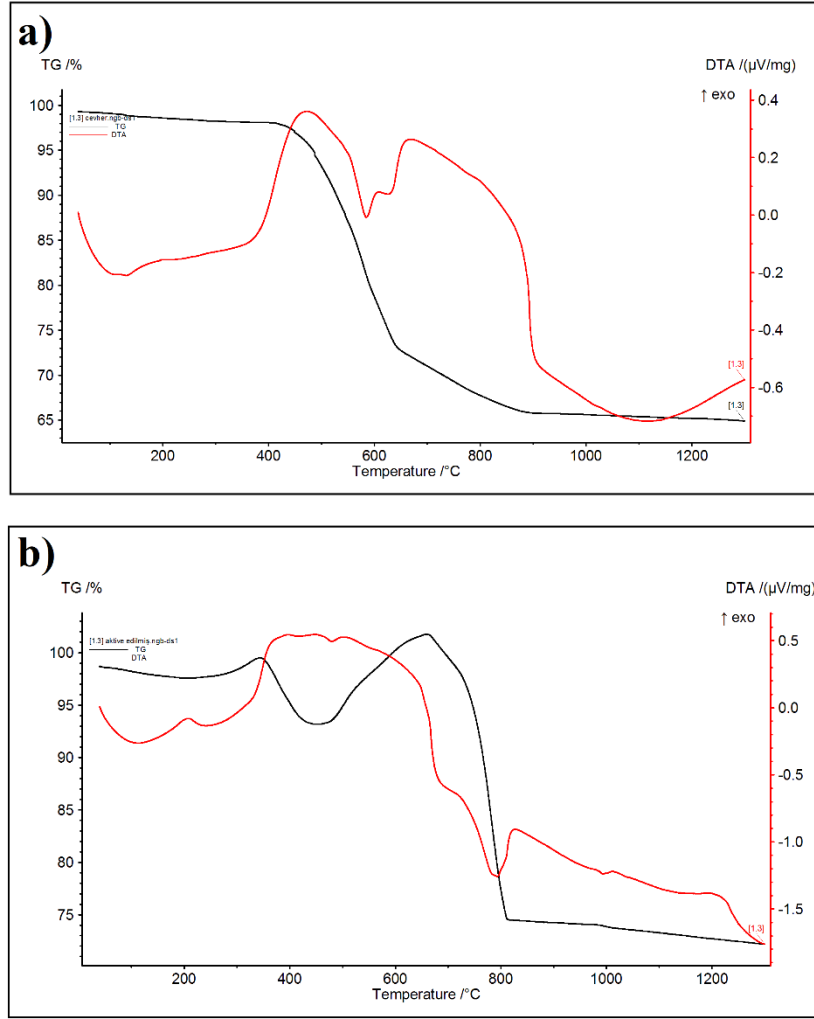
Şekil 7.2.'de EDS analizi ile elde edilen spektrumlarından, aktive edilmemiş orijinal numunede ağırlıkça % olarak sırasıyla S, Fe, Cu, O ve Zn'nin var olduğu anlaşılmaktadır. Aktive numunede ise en çok sırasıyla O, S, Fe, Cu ve Zn'nin olduğu gözükmektedir. Aktive numunedeki S içeriğinin orijinal numuneye göre düşerken, oksijen içeriğinin ise artması, aktivasyon sırasında bilya darbelerinin çarptığı mikro bölgelerde açığa çıkan yüksek sıcaklıklar ve oksijen varlığında bir kısım kükürdün oksitlenmesinden kaynaklanmaktadır. Bu elementlerin çeşitli bileşikleri, yapılan XRD analizinde de tespit edilmiş olup, X-ray analizi Şekil 7.3.'de verilmiştir.



Şekil 7.3. Aktive edilmiş cevherin XRD analizi.

Şekil 7.3.'de 600 devir/dk, 1/30 katı/bilye oranında ve 2 saat koşullarında mekanik aktivasyon yapılan konsantre bakır cevherinin XRD analizi görülmektedir. Burada 2θ

30°'de bakır minerali (yani kalkoprit) temsil eden pik görülmektedir. Bununla birlikte 35° ve 55° derecelerde FeS₂ fazı, 28°'de ZnS fazlarının yüzölçümünün de varlığı söz konusu olup XRF ve EDS analizleriyle bu fazların elementel olarak aynı sonuçlar verdiği görülmektedir.



Şekil 7.4. a) Aktive edilmemiş (orijinal) ve b) aktive edilmiş cevherin termal analizi.

Şekil 7.4.'de orijinal cevher ile aktive edilmiş cevherin TG ve DTA analizleri yapılmıştır. Ekzotermik pikler yukarı ok şeklinde temsil edilmektedir. Şekil 7.4. (a)'da bakıldığında TG de 380 °C lere başlayan ağırlık kaybı iki aşamalı olarak meydana gelmektedir. Bu iki ağırlık kaybına işaret eden pikler ise DTA da 3 adet ekzotermik pik şeklinde gözükmuştür. Yaklaşık 480, 610 ve 690 derecelerde pik sıcaklıkları söz konusudur. Kalkopiritin 3 adet ekzotermik pik verdiği literatürde de ifade edilmiştir. Bu termal hadise sonucu yaklaşık % 35'lik bir ağırlık kaybı meydana gelmiştir. Bu

esnada yapıdaki önce demir sülfür, daha sonra yapıdaki çinko sülfür (ortadaki küçük pik) ve son pik ile de bakır sülfür okside olmuş ve SO_2 çıkışı ağırlık kaybına sebep olmuştur. Şekil 7.4. (b)'ye bakıldığında ise reaksiyonların daha düşük sıcaklıklarda başladığı ve bittiği gözükmemektedir. Orijinal cevherde ağırlık kaybı 900 derecede sona ererken, aktive numunede 800 derecelerde sona ermektedir. Ayrıca aktive numunede ağırlık kayıpları 350 lerde başlamaktadır. Bu hadiseleri karşılayan DTA pikleri daha küçük olarak ortaya çıkmıştır. Bunun da sebebi aktivasyon sırasında katı fazdaki atomlar arası bağların zayıflaması nedeniyledir.

7.2. Bakır Ekstraksiyon Çalışmaları

7.2.1. Anodik oksidasyon yöntemi ile liç çalışmaları

Anodik oksidasyon ile liç yönteminde elektrotlar aracılığıyla anotta açığa çıkarılan oksijen vasıtasıyla istenilen oksidasyon sağlanarak liç çalışmaları yapılmıştır. Çalışmalarda bir anot ve bir katot olmak üzere iki ayrı elektrot vardır. Bunlardan aktif rol oynayan elektrot anottur. Aktive edilmiş numunelere sülfürik asit çözeltisinde anodik oksidasyon yöntemi ile liç çalışmaları yapılarak her bir parametrenin bakır liç verimine etkisi incelenmiştir.

7.2.1.1. Uygulanan voltajın liç verimine etkisi

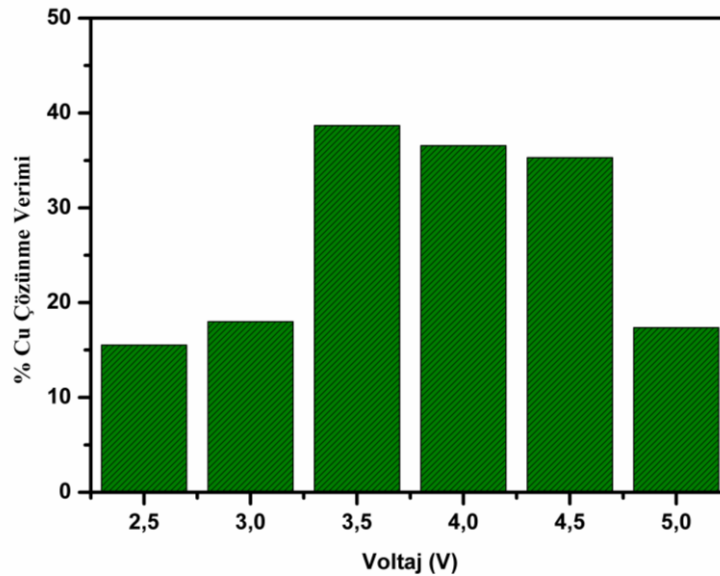
Uygulanan voltajın etkisini incelemek için liç işlemi aktive edilmiş numuneler kullanılarak 25°C sabit sıcaklıkta, 2 saat sürede anodik oksidasyon yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmaların her biri 3 M sülfürik asit çözeltisinde, 30 sıvı/katı oranı, 300 devir/dk karıştırma hızı, sabit 3 cm elektrotlar arası mesafede yapılmıştır. Liç çalışmalarında uygulanan voltajın % Cu çözünme verimine etkisi Tablo 7.2.'de ve bu verilerden elde edilerek çizilen grafik ise Şekil 7.5.'de verilmiştir.

Şekil 7.5.'de görüldüğü gibi uygulanan voltajın arttırılması ile % Cu çözünme veriminin başlangıçta arttığı ve 3,5 V değerinden sonra uygulanan voltajın arttırılmasının çözünme veriminin azalması yönünde negatif bir etki yarattığı görülmektedir. Anodik oksidasyon ile liç işleminde 3,5 V değerinden sonra çözünme

veriminin önce kısmen düşmesi, 4,5 V tan sonra çok hızlı düşmesi şeklinde hadiseler cereyan etmiştir. Bunun nedeninin artan gerilim ile açığa çıkan daha fazla O_2 'in anot yüzeyinde bir bariyer tabakası oluşturması ve sıvının anot yüzeyine gidişinin engellenmesi olabilir.

Tablo 7.2. Anodik oksidasyon ile liç çalışmalarında uygulanan voltajın % Cu çözünme verimine etkisi. (3 M, 30 sıvı/katı oranı, 300 devir/dk karıştırma hızı, 3 cm elektrotlar arası mesafe).

Uygulanan Voltaj	Sıcaklık	Süre	%Cu verimi
2,5 V	25°C	2 saat	15,52
3 V	25°C	2 saat	18
3,5 V	25°C	2 saat	38,68
4 V	25°C	2 saat	36,56
4,5 V	25°C	2 saat	35,3
5 V	25°C	2 saat	17,37



Şekil 7.5. Anodik oksidasyon ile liç çalışmalarında uygulanan voltajın % Cu çözünme verimine etkisi.

Ayrıca kükürdün pasivasyon etkisi göstererek difüzyon hızını düşürmesi de buna neden olabilir. Bu gibi olabilecek etkiler 3,5 volttan sonra artışı ancak 4 ve 4,5 voltlarda çok bir değişim meydana gelmez iken, 5 voltta verimin yaklaşık 1/3'e düştüğü görülmüştür. Bundan dolayı bundan sonraki çalışmalarda 3,5 V optimum değer olarak kabul edilerek çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Liç sisteminde anot

yüzeyinde öncelikle gerçekleşen reaksiyon 7.1 reaksiyonu olup, bu sırada açığa çıkan kükürt ve diğer reaksiyonlar peşi sıra aşağıdaki gibi meydana geldiği ifade edilebilir:



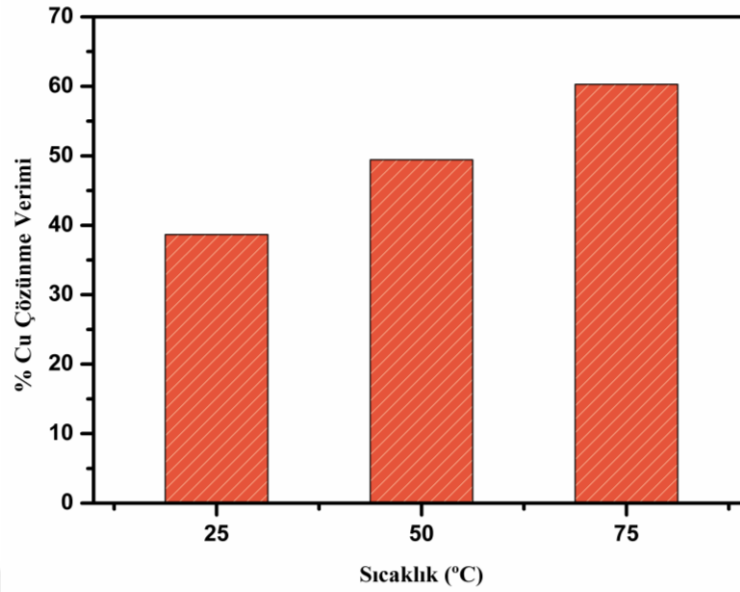
Anot çözünmeyen elektrot olduğundan yükseltgeme ve elektron çıkışı çözeltideki OH^- iyonlarının yükseltgenme reaksiyonu sayesinde sağlanmıştır. Bu esnada çıkan oksijen yükseltgeyici ajan olarak davranmakta ve bakır sülfürlerin çözünmesinde etkin rol oynamaktadır [40].

7.2.1.2. Sıcaklığın liç verimine etkisi

Liç işleminde uygulanan sıcaklığın etkisini incelemek için, aktive edilmiş numuneler 30 sıvı/katı oranı, 300 devir/dk karıştırma hızı ve 2 saat liç süresi koşulları sabit kalmak şartı ile üç farklı sıcaklıklarda (25, 50, 75°C) % Cu çözünme verimine etkisi incelenmiştir. Elde edilen değerler Tablo 7.3.'de ve bu verilerden elde edilerek çizilen grafik ise Şekil 7.6.'da verilmiştir.

Tablo 7.3. Anodik oksidasyon ile liç çalışmalarında sıcaklığın Cu çözünme verimine etkisi. (3 M H_2SO_4 çözeltisi, 30 sıvı/katı oranı, 300 devir/dk karıştırma hızı, 3 cm elektrotlar arası mesafe).

Sıcaklık	Uygulanan Voltaj	Süre	% Cu Verimi
25°C	3,5 V	2 saat	38,68
50°C	3,5 V	2 saat	49,45
75°C	3,5 V	2 saat	60,63



Şekil 7.6. Anodik oksidasyon ile liç çalışmalarında sıcaklığın Cu çözünme verimine etkisi.

Şekil 7.6.'da görüldüğü gibi sıcaklığın liç verimi üzerine pozitif bir etkiye sahiptir ve sıcaklık arttıkça liç verimi artmaktadır. 25'er derecelik sıcaklık artışları bakır veriminde sırasıyla %10,77 ve %11,8'lik verim artışlarına sebep olmuştur. Bu artışın artan sıcaklıkla süreceği de eğrinin eğiminden ileri sürülebilir. Anodik oksidasyon dışındaki bir önceki çalışmalarda da bu etki benzer bir şekilde gerçekleşmiştir. Bu yüzden bundan sonraki liç parametrelerinin etkilerinin incelendiği çalışmalar, liç sıcaklığı 75°C olduğu koşullarda gerçekleştirilmiştir.

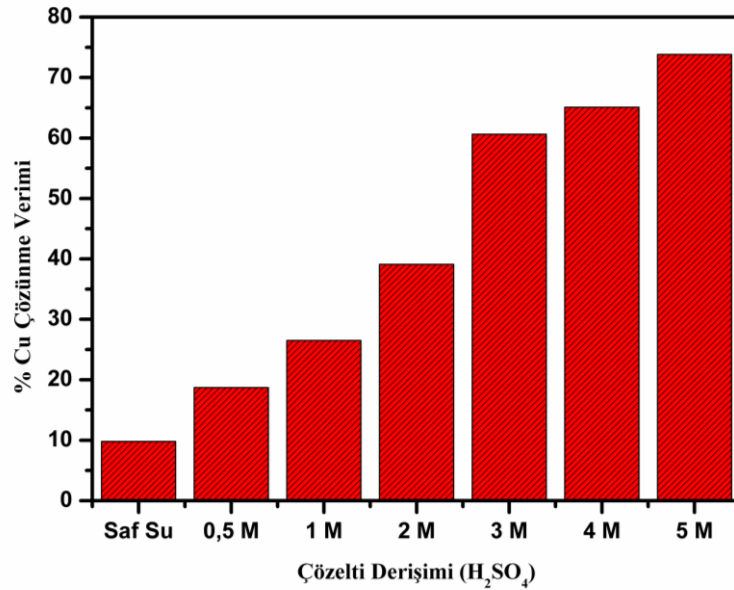
Aktivasyon sonrası kristal yapıda oluşan kusurlar, amorflaşma ve artan yüzey alanı çözünmede ciddi bir verim artışına neden olduğunu ortaya koymaktadır. Bu durum sıcaklığın yüksek olduğu şartlarda liç verimi üzerine aktivasyon etkisinin biraz azaldığını, sıcaklığın biraz daha etkili bir faktör olarak rol oynadığını göstermektedir. Sıcaklık liç işlemlerinde ciddi etki etmektedir. Artan liç sıcaklığıyla çözünürlük de artar. Dolayısıyla katı içerisinde oluşan sülfatlar sülfirik asit ile birlikte kolayca çözünür [38,39]. Sıcaklığın liç verimine etkisini incelemek için aktive edilmiş numuneler kullanılarak, uygulanan voltajın sabit 3,5 V değerinde olduğu anodik oksidasyon yöntemi ile gerçekleştirilen liç çalışması referans olarak kabul edilmiştir.

7.2.1.3. Çözelti derişiminin liç verimine etkisi

Çözelti derişiminin bakır verimine etkisini incelemek için, aktive edilmiş numuneler sırasıyla saf su, 0,5, 1, 2, 3, 4 ve 5 M’lık sülfürik asit çözeltisinde, 75°C sabit sıcaklık, 30 sıvı/katı oranı, 300 devir/dk karıştırma hızı, 3 cm elektrotlar arası mesafede anodik oksidasyon yöntemi ile liç çalışmalarına tabi tutulmuştur. Elde edilen değerler Tablo 7.4.’de ve bu verilerden elde edilerek çizilen grafik ise Şekil 7.7.’de görölmektedir.

Tablo 7.4. Anodik oksidasyon ile liç çalışmalarında H₂SO₄ derişiminin Cu çözünme verimine etkisi. (30 sıvı/katı oranı, 300 devir/dk karıştırma hızı, 3 cm elektrotlar arası mesafe).

H ₂ SO ₄ Derişimi	Uygulanan Voltaj	Sıcaklık	Süre	% Cu Verimi
Saf Su	3,5 V	75 °C	2 saat	9,82
0,5 M	3,5 V	75 °C	2 saat	18,7
1 M	3,5 V	75 °C	2 saat	26,5
2 M	3,5 V	75 °C	2 saat	39,1
3 M	3,5 V	75 °C	2 saat	60,63
4 M	3,5 V	75 °C	2 saat	65,11
5 M	3,5 V	75 °C	2 saat	73,82



Şekil 7.7. Anodik oksidasyon ile liç çalışmalarında H₂SO₄ derişiminin Cu çözünme verimine etkisi.

Şekil 7.7.’de göröldüğü gibi çözelti derişiminin 1’er M’lık artışlar şeklinde incelendiği çalışmalarda verimlerin en yüksek olduğı %60,63, %65,11 ve %73,82 bakır verimlerine 3, 4 ve 5 M lık konsantrasyonlarda ulaşılmıştır.

Sonuçlar analiz edildiğinde, 2 M dan 3 M konsantrasyona artış ile verimde bir önceki çalışmaya göre %50 lik bir artış meydana gelmiş olup, en yüksek verim artışı bu artışla meydana gelmiştir. Bakıldığında 3, 4 ve 5 M lık koşullardan herhangi biri yüksek liç verimi dolayısı ile tercih edilebilir olmasına rağmen, önceki belirttiğimiz data ve optimum verimi daha da artırabilme isteği dolayısı ile bundan sonraki çalışmalarda çözücü konsantrasyonu 3 M tercih edilmiştir.

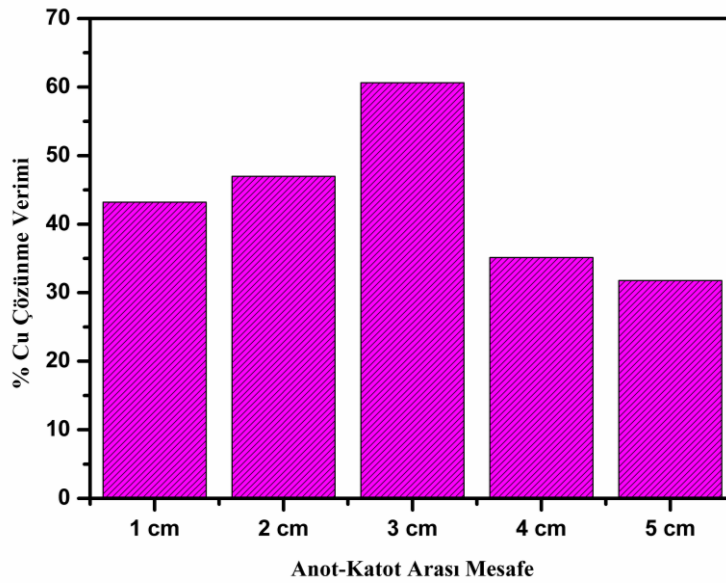
7.2.1.4. Elektrotlar arası mesafenin liç verimine etkisi

Bakır liç verimine elektrotlar arası mesafenin etkisini incelemek için, 3 M H₂SO₄ çözeltisi, 300 devir/dk karıştırma hızı, 75°C çözelti sıcaklığı, sıvı/katı oranı 30, voltaj 3,5 V ve 2 saat liç süresi koşullarında elektrotlar arası mesafe çalışılmıştır.

Elektrotlar arası mesafenin 1 cm, 2 cm, 3 cm, 4 cm ve 5 cm olduğu koşullarda, % Cu çözünme verimine mesafenin etkisi Tablo 7.5.'de verilmiştir. Bu verilerden çizilen grafik ise Şekil 7.8.'de verilmiştir.

Tablo 7.5. Anodik oksidasyon ile liç çalışmalarında elektrotlar arası mesafenin Cu çözünme verimine etkisi. (3 M H₂SO₄ çözeltisi, 30 sıvı/katı oranı, 300 devir/dk karıştırma hızı).

Anot-Katot Arası Mesafe	Sıcaklık	Uygulanan Voltaj	Süre	% Cu Verimi
1 cm	75 °C	3,5 V	2 saat	43,21
2 cm	75 °C	3,5 V	2 saat	46,98
3 cm	75 °C	3,5 V	2 saat	60,63
4 cm	75 °C	3,5 V	2 saat	35,13
5 cm	75 °C	3,5 V	2 saat	31,78



Şekil 7.8. Anodik oksidasyon ile liç çalışmalarında elektrotlar arası mesafenin Cu çözünme verimine etkisi.

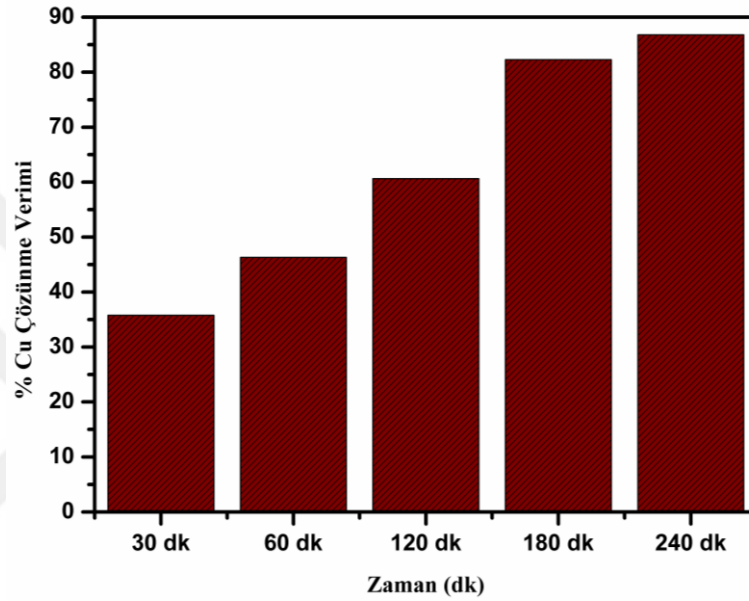
Şekil 7.8.'de görüldüğü gibi 1 ve 2 cm elektrot mesafelerinin az olmasından dolayı partiküllerin elektrotlar arasında yeterli karışma ve hareketliliğe ulaşamaması sonucu anot ile temas edememesi, çıkan oksijenle de yeterince karşılamaması, elektrotlar arasında sıkışarak köprüler kurmaları ve akımın da zaman zaman bu köprüden geçmesi nedeni ile anot yüzeyinde oksidasyon oluşmaması gibi nedenlerle verimin düşük kaldığı söylenebilir. En optimum şartların elektrotlar arası mesafenin 3 cm olduğu koşulda elde edilmiştir. 4 ve 5 cm anot-katod mesafelerinde anot yüzeyinde açığa çıkan oksijen ile reaksiyona girecek partikülün birim hacimde daha az olması nedeni ile oksidasyon (çözünme) sınırlı kalmıştır.

7.2.1.5. Sürenin liç verimine etkisi

Bir önceki çalışmalardan 3 cm elektrot arası mesafenin optimum olduğu görüldüğünden, liç süresinin % Cu verimine olan etkisini incelemek için, 3 M lık H_2SO_4 çözeltisinde 30 sıvı/katı oranında, 300 devir/dk karıştırma hızında, 75°C çözelti sıcaklığında ve 3,5 V ta sırasıyla; 30 dk, 60 dk, 120 dk, 180 dk ve 240 dk liç sürelerinde anodik oksidasyon liç çalışmaları yapılmıştır. Elde edilen değerler Tablo 7.6.'da verilmiş ve bu verilerden elde edilerek çizilen grafik ise Şekil 7.9.'da görülmektedir.

Tablo 7.6. Anodik oksidasyon ile liç çalışmalarında liç süresinin Cu çözünme verimine etkisi. (3 M H₂SO₄ çözeltisi, 30 sıvı/katı oranı, 300 devir/dk karıştırma hızı, 3 cm elektrot arası mesafe).

Liç Süresi	Sıcaklık	Uygulanan Voltaj	% Cu Verimi
30 dk	75°C	3,5 V	35,78
60 dk	75°C	3,5 V	46,31
120 dk	75°C	3,5 V	60,63
180 dk	75°C	3,5 V	82,28
240 dk	75°C	3,5 V	86,79



Şekil 7. 9. Anodik oksidasyon ile liç çalışmalarında liç süresinin Cu çözünme verimine etkisi.

Şekil 7.9.'da görüldüğü gibi bu liç şartlarında 30 dakika liç süresinde %35,78 lik düşük bir verim elde edilmiştir. Liç süresi 30 dakika, 60 dakika, 120 dakika, 180 dakika ve 240 dakika sürelerde uygulanmasıyla liç verimlerinde kademeli artışlar meydana gelmiştir. Ancak 180 ve 240 dakikalık sürelerde en yüksek verimlerin elde edildiği, ancak maksimum verime (%86,79) 240 dakikada ulaşıldığı görülmüştür. Bu değer nedeni ile bundan sonraki çalışmalarda süre olarak 240 dk tercih edilmiştir.

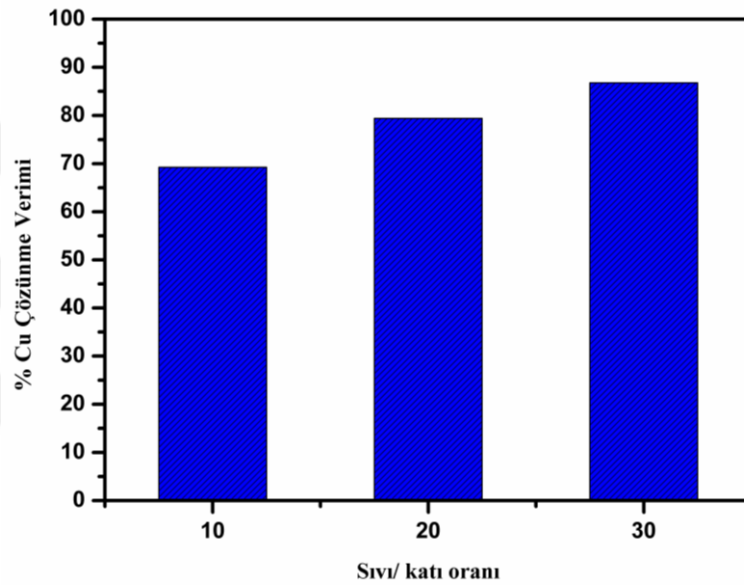
7.2.1.6. Sıvı/Katı oranının liç verimine etkisi

Sıvı/katı oranının % Cu verimine olan etkisini incelemek için 240 dakika liç süresi sabit tutularak, 3 M H₂SO₄ çözeltisinde, 300 devir/dk karıştırma hızında, 75°C sıcaklıkta, 3 cm elektrot arası mesafede, 3,5 V ta sırasıyla sıvı/katı oranının 10, 20 ve

30 olduğu oranlarda çalışmalar yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 7.7. ve Şekil 7.10.'da verilmiştir.

Tablo 7.7. Anodik oksidasyon ile liç çalışmalarında sıvı/katı oranının Cu çözünme verimine etkisi. (3 M H₂SO₄ çözeltisi, 300 devir/dk karıştırma hızı, 75°C sıcaklık, 3 cm elektrot arası mesafe).

Sıvı/katı oranı	Uygulanan Voltaj	H ₂ SO ₄ Derişimi	% Cu Verimi
10	3,5 V	3 M	69,25
20	3,5 V	3 M	79,41
30	3,5 V	3 M	86,79



Şekil 7. 10. Anodik oksidasyon ile liç çalışmalarında sıvı/katı oranının Cu çözünme verimine etkisi.

Şekil 7.10.'da görüldüğü gibi sırasıyla; sıvı/katı oranı 10, 20 ve 30 olduğu koşullarda %69,25, %79,41 ve %86,79'luk bakır verimleri elde edilmiş olup, sıvı/katı oranının artışı ile katı yüzeylerinin çözelti ile yeterli temas sağlaması yeterli verimlere ulaşılmasını sağlamıştır. Liç verimi sonuçları ile 30 sıvı/katı oranı değerinin liç sistemi için optimum değer olduğu da anlaşılmaktadır.

BÖLÜM 8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

8.1. Sonuçlar

Konsantre bakır cevherinin XRF ile elementel analizi, EDS ile bakır mineralinin içerisinde bakırın yanında Zn, S, Fe ve Co bileşenlerinin olduğu, ayrıca oksijen vb. bileşenlerin de bulunduğu anlaşılmıştır.

Direkt liç çalışmaları ile sıcaklık artışı ve mekanik aktivasyonun bakır verimini arttırdığı ve sıcaklık artışının mekanik aktivasyona göre biraz daha etkili bir faktör olduğu anlaşılmıştır.

Anodik oksidasyon yöntemi ile yapılan liç çalışmalarında en yüksek verim 3 M H₂SO₄ çözeltisi, 30 sıvı/katı oranı, 75°C sıcaklık, 3 cm elektrot arası mesafe, uygulanan voltaj 3,5 V ve 240 dakika liç şartlarında %86,79 olarak bulunmuştur.

Bu çalışma ile sülfürlü bakır cevherlerinden bakırın eldesinde hidro-elektro metalurjik bir proses olan anodik oksidasyonla liç işleminin, çok kademeli yüksek sıcaklık (pirometalurjik) veya basınç şartlarında çözündürme (hidrometalurjik) yerine atmosferik koşullarda, düşük sıcaklıklarda, daha az enerji harcayarak, çok yüksek bir verimle çözündürülerek, sülfürlü cevherlerden kolaylıkla anodik oksidasyonla bakırın liç edilebileceği en önemli sonuç olarak ortaya konmuştur.

8.2. Öneriler

Tez konusu kapsamında cevherin içinde varlığı bilinen Zn, Co, Au, Ag için de değerlendirme çalışmaları yapılabilir.

Liç sonucu kompleks çözeltiler elde edilebilmekte olup, çözeltilerden metallerin solvent ekstraksiyonu, reçineler veya adsorbsiyon ile ayrı ayrı kazanımı incelenebilir.

Farklı çözücülerde $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, HNO_3 , HCl vb. liç çalışmaları araştırılabilir. Mekanokimyasal liç uygulamaları yapılabilir.



KAYNAKLAR

- [1] Akcil, A., A preliminary research on acid pressure leaching of pyritic copper ore in Kure Copper Mine, Turkey, Minerals Engineering, 15, 1995-1997, 2002.
- [2] Özboz, F., Rize Bölgesi Kompleks Sülfürlü Bakır Cevherlerinin Anodik Oksitleme ile Liç İşlemi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2017.
- [3] Dreisinger, D., Copper leaching from primary sulfides: options for biological and chemical extraction of copper, Hydrometallurgy, 83, 10-20, 2006.
- [4] Demirel, S., Rize Bölgesi Bakır Cevherlerinden Bakır Kazanımına Mekanik Aktivasyonun Etkisi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2011.
- [5] Al Harahsheh, M., Kingman, W., Hankins, N., Somerfield, C., Bradshaw, S., Louw, W., The influence of microwaves on the leaching kinetics of chalcopyrite. Minerals Engineering 18, 1259-1268, 2005.
- [6] Kont, R., Hacıoğlu, M., Demir Dışı Metallerin (Cu, Pb, Zn, Al) Üretimi, Tüketimi ve Ticareti. 9. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi Bildiriler Kitabı, İstanbul, Cilt:2, s 1025-1051, 1997.
- [7] Habashi, F., Copper in Handbook of Extractive Metallurgy II. Ed. F. Habashi, Wiley VCH, Weinheim, Germany. pp-491-580, 1997.
- [8] Bakır Raporu, TMMOB Metalurji ve Malzeme Mühendisleri Odası, Mayıs 2003. <http://www.metalurji.org.tr/>, Erişim Tarihi:21.11.2018.
- [9] Aneesuddin, M., Char, P.N. Hussain, M.R., & Sexena, E.R., Studies on thermal oxidation of chalcopyrite from Chitradurga, Karnataka State, India. Journal of Thermal Analysis 26, 205-216, 1983.
- [10] Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Metal Madenler Alt Komisyonu Bakır-Pirit Çalışma Grubu Raporu., DPT 2627-ÖİK:638., Ankara, 2001.
- [11] U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, Copper, January 2016. <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/copper/>, Erişim Tarihi:21.11.2018.
- [12] International Copper Study Group, The World Copper Factbook 2016. <http://www.icsg.org/>, Erişim Tarihi: 21.11.2018.

- [13] Canbolat, T., Samsun Konverter Curuf Flotasyonu Artıklarından Amonyak Liçi ile Bakır Kazanımı Araştırılması. Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2006.
- [14] Aydoğan, S. ve Uçar, G., Kalkopirit konsantresinin sülfürik asitli ortamda potasyum dikromat etkisinde liç _artlarının belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, 2005.
- [15] Bahar, N. ve Altundoğan, H.S., Kalkopirit konsantresinin persülfatlı ortamda liçinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisli_i Anabilim Dalı, 2004.
- [16] Bulut G., Kangal O., Perek K. T., & Arslan F., Recovery of metallic value from massive rich ore. New Developments in Mineral Processing, IX. Balkan Mineral Processing Cong., 531-536, 2001.
- [17] Cathro, K.J., Recovery of copper from chalcopyrite by means of a cupric chloride leach, Extractive Metallurgy of Copper, Hydrometallurgy and Electrowinning, Eds. Yannopoulos, J.C. Agarwal, J.C., 2, 777-791, 1977.
- [18] Türkmen, Y., Sülfürlü Bakır Flotasyon Konsantrelerinden Hidrometalurjik Yöntemlerle Bakır Kazanımının Araştırılması. Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Bölümü, Doktora Tezi, 2011.
- [19] Perek, T.K., Arslan, F., Basınçlı Liç ile Küre Masif Zengin Bakır Cevherinden Metalik Değerlerin Kazanımı. İ.T.Ü. Dergisi, Cilt:2, Sayı:3, 65-72, 2003.
- [20] Dutrizac, J. E., Elemental sulphur formation during the ferric-chloride leaching of chalcopyrite, *Hydrometallurgy*, 23 (2-3), 153-176, 1990.
- [21] Flett, D.S., Chloride hydrometallurgy for complex sulphides: a rewiev, In:P.a.G.V.W.E. (Editor) Chloride Metallurgy. Practice and theory of chloride,32.nd Annual Hydrometallurgy Meeting, Met. Soc., 255-275, 2002.
- [22] Sever, E., İskenderun Demir Çelik Fabrikası Atıklarına Biyoliç Uygulaması. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2006.
- [23] Çakır, M., Bakır Atıklarından Bakır Kazanımına Mekanik Aktivasyonun Etkisi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2010.
- [24] Solmaz, R., Hidrojen Gazı Eldesi ve Metanol Elektrokoksıdasyonu İçin Katalitik Elektrot Geliştirilmesi. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Doktora Tezi, 2009.

- [25] Altunbaş, E., Nikel-Kobalt Kaplı Bakır Elektrotta Metanol Oksidasyonunun Araştırılması. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Doktora Tezi, 2012.
- [26] Vignes, A., Extractive Metallurgy 1, 1.Baskı, John Wiley and Sons, Londra, 2011.
- [27] Vignes, A., Extractive Metallurgy 2, 1.Baskı, John Wiley and Sons, Londra, 2011.
- [28] Avcu, F., Atık Sulardaki Fenolün Elektrooksidasyon ile Arıtılması İçin Elektroaktif Elektrot Geliştirilmesi. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2010.
- [29] İlhan, F., Kurt, U., Apaydın, Ö., Arslankaya, E., Gönüllü, M.T., Elektrokimyasal Arıtım ve Uygulamaları: Katı Atık Sızıntı Suyu Çalışması. AB Sürecinde Türkiye'de Katı Atık Yönetimi ve Çevre Sorunları Sempozyumu, İstanbul, 2007.
- [30] Liu, Z., Li, Y., Chen, M., Nueraihemaiti, A., Du, J., Fan, X., Tao, C.Y., Enhanced leaching of vanadium slag in acidic solution by electro-oxidation. Hydrometallurgy, 159, 1-5, 2016.
- [31] Ping, Z., Zeyun, F., Jie, L., Qiang, L., Guangren, Q., Ming Z., Enhancement of leaching copper by electro-oxidation from metal powders of waste printed circuit board. Journal of Hazardous Materials, 166, 746-750, 2009.
- [32] Martinez-Gomez, V.J., Fuentes-Aceituno, J.C., Perez-Garibay, R., Lee, J.C., A phenomenological study of the electro-assisted reductive leaching of chalcopyrite. Hydrometallurgy, 164, 54-63, 2016.
- [33] Xiao, L., Fang, Z., Qiu, G.Z., Wang, S.F., Wang, C.X., Mechanism of Electro-Generative-Leaching of Chalcopyrite-MnO₂ in Presence of Acidithiobacillus Ferrooxidans. Trans.Nonferrous Met. Soc. China, 20, 15-20, 2010.
- [34] Eghbalnia, M., Dixon, D.G., Electrochemical Study of Leached Chalcopyrite Using Solid Paraffin-Based Carbon Paste Electrodes. Hydrometallurgy, 110, 1-12, 2011.
- [35] Price, D.C., Chilton, J.P., The electroleaching of Bornite and Chalcopyrite. Hydrometallurgy, 5, 381-394, 1980.
- [36] Majuste, D., Ciminelli, V.S.T., Osseo-Asare, K., Dantas, M.S.S., Magalhães-Paniago, R., Electrochemical dissolution of chalcopyrite: Detection of bornite by synchrotron small angle Xray diffraction and its correlation with the hindered dissolution process. Hydrometallurgy, 111, 114-123, 2012.
- [37] Vignes, A., Extractive Metallurgy 3, 1.Baskı, John Wiley and Sons, Londra, 2011.

- [38] Perek, K.T., Arslan, F., Effect of Mechanical Activation on Pressure Leaching of Küre Massive Rich Copper Ore. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 31, 191-200, 2010.
- [39] Schaming, J., An Investigation of Leaching Chalcopyrite Ore. Queen's University Master Thesis, Canada, 2011.
- [40] Havlik, T., Scrobian, M., Balaz, P., & Kammel, R., Leaching of chalcopyrite concentrate with ferric chloride. International Journal of Mineral Processing, 43, 61-72, 1995.



ÖZGEÇMİŞ

Abdülkadir Akyol, 22.10.1993’de Yalova’da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Yalova’da tamamladı. 2007 ila 2011 yılları arasında Fatih Sultan Mehmet Anadolu Lisesine okudu. 2011 yılında başladığı Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünü 2015 yılında tamamladı. Aynı yıl içerisinde Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği ve Otomotiv Mühendisliği yüksek lisans eğitimine başladı. Halen yüksek lisans eğitimine devam etmektedir.