

T.C.
BARTIN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ASİDİK ORTAMDA MALAHİTTEN BAKIR KAZANIM PARAMETRELERİNİN
GELİŞTİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN

Mustafa AKÇAY

2008

DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. Fatih APAYDIN

BARTIN-2015

KABUL VE ONAY

Mustafa AKÇAY tarafından hazırlanan " ASİDİK ORTAMDA MALAHİTTEN BAKIR KAZANIM PARAMETRELERİNİN GELİŞTİRİLMESİ " başlıklı bu çalışma, 21.01.2015 tarihinde yapılan savunma sınavı sonucunda oy birliği ile başarılı bulunarak jürimiz tarafından Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Kenan YILDIZ

Üye : Doç. Dr. Khangardas ASGAROV

Üye : Yrd. Doç. Dr. Fatih APAYDIN (Danışman)

Bu tezin kabulü Enstitüsü Yönetim Kurulunun .../.../... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Doç. Dr. Selma ÇELİKYAY (Enstitü Müdürü)

BEYANNAME

Bartın Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Yrd. Doç. Dr. Fatih APAYDIN danışmanlığında hazırlamış olduğum " ASİDİK ORTAMDA MALAHİTTEN BAKIR KAZANIM PARAMETRELERİNİN GELİŞTİRİLMESİ " adlı Yüksek lisans tezimin bilimsel etik değerlere ve kurallara uygun, özgün bir çalışma olduğunu, aksinin tespit edilmesi halinde her türlü yasal yaptırımını kabul edeceğimi beyan ederim.

21.01.2015

Mustafa AKÇAY

ÖN SÖZ

Bu tez çalışmamın her aşamasında yardım, öneri ve desteklerini esirgemeyen, yönlendirmelerinde sağladığı büyük katkılarından dolayı, ayrıca çalışmalar sırasında fikir ve tecrübeleriyle bana yardımcı olan ve deneyler sırasında beni yönlendiren tez danışmanım saygı değer hocam Yrd. Doç. Dr. Fatih APAYDIN'a; laboratuvar çalışmalarında benden yardımlarını esirgemeyen Sayın Arş. Gör. Ali YARAŞ'a teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Bu tez, Bartın Üniversitesi Bilimsel Araştırmaları Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından BAP-2013.1.74 proje numarası ile desteklenmiştir.

Bu tezin yapılmasına büyük desteği olan ve laboratuvar imkanlarından faydalanmamı sağlayan Bartın Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümüne ve tüm personeline sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca tüm hayatım boyunca bana maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen AİLEM'e teşekkürü bir borç bilirim.

Mustafa AKÇAY

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ASİDİK ORTAMDA MALAHİTTEN BAKIR KAZANIM PARAMETRELERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

Mustafa AKÇAY

Bartın Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Yrd.Doç.Dr. Fatih APAYDIN

Bartın-2015, Sayfa: XIV + 95

Bu çalışmada malahit (CuCO_3 Cu(OH)_2) cevherinden asidik ortamda mekanik aktivasyonun etkisiyle bakır kazanım parametrelerinin geliştirilmesi incelenmiştir. Deneylerde çeşitli sürelerde mekanik aktive edilmiş cevher (15, 30, 60 ve 90 dakika) kullanılmış bu sayede mekanik aktivasyonun, sıcaklığın, karıştırma hızının ve amonyum nitrat konsantrasyonunun çözünmeye etkisi incelenmiştir.

Deneyler sonunda mekanik aktivasyon süresinin, liç süresinin, amonyum nitrat konsantrasyonunun ve karıştırma hızının artmasıyla cevherin çözünmesinin arttığı gözlenmiştir. Ayrıca mekanik aktivasyon süresinin artması topaklanmaya neden olduğu için cevherin çözünmesinin artışında sınırlayıcı unsur olmuştur.

30 dakika mekanik aktive olmuş malahit cevherinin çözünmesinin optimum sonuçlar verdiği tespit edilmiş farklı sürelerde mekanik aktive sonucunda cevherin amorflaşma derecesi % 38,86 - 59,33 aralığında bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler : Malahit, mekanik aktivasyon, amonyum nitrat, liç işlemi.

Bilim Kodu : 604.01.01.

ABSTRACT

Master's Thesis

ENHANCEMENT OF PARAMETERS FOR RECOVERY OF COPPER FROM MALACHITE IN ACIDIC MEDIA

Mustafa AKÇAY

Bartın University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Metallurgical and Materials Engineering

Thesis Advisor: Assistant Prof. Dr. Fatih APAYDIN

Bartın-2015, Page: XIV + 95

In this work, enhancement of parameters for recovery of copper from malachite ore ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$) by the effect of mechanical activation in acidic media, is studied. In the experiments the ore, mechanically activated for different periods (15, 30, 60 and 90 minutes) was used, thus the effects of mechanical activation, temperature, stirring speed as well as ammonium nitrate concentration on copper dissolution were investigated.

Dissolution rate of the ore was observed to be increasing with increasing mechanical activation time, leach time, ammonium nitrate concentration and stirring speed. Additionally, the increase in mechanical activation time became an inhibiting factor for the increase in dissolution rate, since it induced agglomeration.

Dissolution of the malachite ore, subjected to 30 minutes of mechanical activation, was found to yield the optimum results and amorphisation degree after activation for different durations was found to be within the range of 38,86 – 59,33 %.

Keywords : Malachite, mechanical activation, ammonium nitrate, leaching.

Science Code : 604.01.01.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL VE ONAY	ii
BEYANNAME	iii
ÖN SÖZ	iv
ÖZET	v
ABSTRACT	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
TABLolar DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
BÖLÜM 1 GİRİŞ	1
BÖLÜM 2 LİTERATÜR ÖZET	3
2.1 Bakırın Tarihi	3
2.2 Bakırın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	5
2.3 Önemli Bakır Cevherleri.....	6
2.3.1 Kalkopirit.....	7
2.3.2 Malahit	7
2.3.3 Azurit	8
2.4 Türkiye Bakır Yatakları	8
2.5 Dünya Bakır Yatakları	9
2.6 Bakır Rezervleri	10
2.6.1 Dünyada Durumu	10
2.6.2 Türkiye'de Bakır Rezervleri	12
2.7 Maden Üretimi ve Tüketimi	14
2.8 Bakırın Pazar ve Fiyat Sorunları	16
2.9 Bakır Kullanım Alanları	17
BÖLÜM 3 MATERYAL VE YÖNTEM	19
3.1 Bakırın Hidrometalurjik Kazanımı	19
3.1.1 Hidrometalurjinin Avantajları	20

	<u>Sayfa</u>
3.1.2 Hidrometalurjinin Dezavantajları.....	21
3.1.3 Hidrometalurjideki İşlem Basamakları.....	21
3.1.4 Hazırlık İşlemi.....	22
3.2 Hidrometalurjik Yöntemlerle Bakır Cevherleri Zenginleştirilmesi	22
3.3 Liç İşlemi.....	22
3.4 Liç Reaktifleri.....	23
3.5 Bakırın Liç Uygulamaları	25
3.5.1 Metalik Bakırın Liç Edilmesi	25
3.5.2 Oksitli Bakır Cevherinin Liç Edilmesi	25
3.5.2.1 Sülfürik Asid Liçi.....	26
3.5.2.2 Demir-3 Sülfat Liçi	26
3.5.2.3 Amonyak Liçi.....	27
3.5.2.4 Kostik-Soda Liçi	28
3.5.2.5 Siyanür Liçi	28
3.5.2.6 Sodyum Siyanür Liçi	29
3.5.2.7 Kavurma – Sülfürik Asit Liçi	30
3.5.2.8. Bakteri Liçi	30
3.5.2.9 Bileşik Metod (LPF) ile Liç.....	31
3.6 Liç Yöntemleri	32
3.7 Liç Çözeltilerini Saflaştırma ve Zenginleştirme Yöntemleri	33
3.7.1 Çözücü Ekstraksiyonu Prosesi	35
3.7.2 Sıvı Membran Prosesi.....	37
3.8 Liç Çözeltilerinden Bakır Kazanımı	38
3.8.1 Çöktürme	38
3.8.1.1 Metallerle Çöktürme (Sementasyon)	39
3.8.1.2 Gazlarla Çöktürme	39
3.8.1.3 İyonik Çöktürme	40
3.8.2 Elektrolitik Kazanım.....	42
3.8.3 Solvent Ekstraksiyonu	45
3.9 Katıların Mekanik Aktivasyonu	46
3.10 Mekanokimyada Modeller ve Teoriler	49
3.11 Mekanik Aktivasyon.....	52

	<u>Sayfa</u>
3.12 Mekanik Aktivasyon Minerallerin Artan Çözünmesi.....	53
3.13 Öğütme Ekipmanları	54
3.14 Mekanik Aktivasyonun Teknolojik Uygulamaları	55
3.14.1 Lurgi - Mitterberg Prosesi	56
3.14.2 Activox TM Prosesi	56
3.14.3 Sunshine Prosesi.....	57
3.14.4 Metprotech Prosesi.....	57
3.14.5 Melt Prosesi	58
3.15. Minerallerin Mekanik Aktivasyonuna Örnek Çalışmalar	59
3.16 Deneysel Çalışmalar	62
3.16.1 Cevherin Temini ve Hazırlanması	62
3.16.2 Mekanik Aktivasyon İşlemleri	63
3.16.3 Karakterizasyon Çalışmaları	64
3.16.4 Liç İşlemleri	65
3.16.5 Deneylerde Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması	65
3.16.5.1 Amonyum Nitrat	65
3.16.5.2 EDTA.....	66
3.16.5.3 Müreksid	66
3.16.5.4 Sodyum Hidroksit (NaOH).....	67
3.16.5.5 Hidroklorik Asit (HCl)	67
3.16.6 Bakır Miktarının Tayini	68
BÖLÜM 4 DENEYSEL SONUÇLAR.....	69
4.1 Karakterizasyon Sonuçları.....	69
4.1.1 Malahit Cevherinin Kimyasal Analizi	69
4.1.2 Malahit Cevherinin Faz Analizi	69
4.1.3 Aktivasyon Sonrası XRD Analizleri ve Amorflaşma Yüzdesi	70
4.1.4 SEM Analizi Sonuçları	74
4.1.5 Partikül boyut dağılım analizi sonuçları	76
4.2 Liç Çalışmaları Sonuçları	79
4.2.1 Mekanik Aktivasyonun Çözünme Hızına Etkisi	79
4.2.2 Sıcaklığın Çözünmeye Etkisi	80

	<u>Sayfa</u>
4.2.3 Karıştırma Hızının Çözünmeye Etkisi	83
4.2.4 Amonyum Nitrat Konsantrasyonunun Çözünmeye Etkisi	85
BÖLÜM 5 SONUÇ VE ÖNERİLER	88
5.1 Sonuçlar	88
5.2 Öneriler	89
KAYNAKLAR.....	90
ÖZ GEÇMİŞ.....	95

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
No	No
1. Parça malahit cevheri.....	8
2. İlk mekanokimyasal reaktör.....	48
3. Makma-Plazma modeli.....	50
4. Küresel modelle gösterilmiş darbe geriliminin farklı kademeleri.....	50
5. Mekanik hareketin tahrik karakteri.....	52
6. Mekanik aktive halin genelleştirilmiş gevşeme eğrisi.....	53
7. Değirmenlerdeki ana gerilim tipleri.....	55
8. Yüksek enerjili öğütme için değirmen tipleri.....	55
9. Lurgi-Mittenberg prosesinin akım şeması.....	56
10. Activox prosesinin şematik görünümü.....	57
11. Liç ünitesinin akım şeması.....	59
12. Çeneli Kırıcı.....	62
13. Halkalı Öğütücü.....	63
14. Retsch marka PM 100 cihazı.....	64
15. Malahit cevherinin XRD sonucu.....	70
16. Farklı sürelerde mekanik aktive edilmiş malahit cevherinin $2\theta=10-70^\circ$ XRD analizi..	71
17. Farklı sürelerde mekanik aktive edilmiş malahit cevherinin $2\theta=25-28^\circ$ XRD analizi..	71
18. X-ışını difraksiyon piklerinin yer değişimi ve genişlemesi.....	72
19. Malahitin amorflaşması üzerine mekanik aktivasyon süresinin etkisi.....	73
20. Aktive edilmemiş ve mekanik aktive edilmiş cevherlerin SEM mikro yapıları.....	74
21. Aktive edilmemiş malahit cevherinin mapping analizi.....	75
22. 30 dakika mekanik aktive edilmiş malahit cevherinin mapping analizi.....	76
23. Aktive olmamış ve aktive olmuş cevherlerin partikül boyut dağılım diyagramı.....	77
24. Mekanik aktivasyon süresinin tane boyutu ve yüzey alanına etkisi.....	78
25. Mekanik aktivasyonun bakır çözünmesine etkisi.....	80
26. Aktive olmamış cevherin sıcaklığın bakır çözünmesine etkisi.....	81
27. 30 dakika aktive olmuş cevherin sıcaklığın bakır çözünmesine etkisi.....	82
28. Aktive olmamış cevherin karıştırma hızının bakır çözünmesine etkisi.....	83
29. 30 dakika aktive olmuş cevherin karıştırma hızının bakır çözünmesine etkisi.....	84

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil	Sayfa
<u>No</u>	<u>No</u>
30. Aktive olmamış cevherin amonyum nitrat konsantrasyonunun bakır çözünmesine etkisi.....	86
31. 30 dk aktive olmuş cevherde amonyum nitrat konsantrasyonunun bakır çözünmesine etkisi.....	87

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo No	Sayfa No
1. Bakır elementinin temel özellikleri.....	5
2. Bakır elementinin fiziksel özellikleri.....	5
3. Bakır atomunun diğer spesifik özellikleri.....	6
4. Başlıca Ekonomik Değeri Olan Bakır Mineralleri.....	6
5. Bakır maden yatakları.....	9
6. Dünyada bakır rezervlerinin dağılımı.....	11
7. Dünya bakır rezervleri (Cu içeriği).....	11
8. Türkiye'nin ekonomik bakır rezervleri.....	12
9. Türkiye'de işletilmekte olan bakır yatakları.....	13
10. Rafine bakır tüketiminde önde gelen ülkeler.....	14
11. Dünya konsantre bakır cevheri üretim ve ticareti.....	15
12. Bakır tüketiminin sektörel dağılımı.....	18
13. Solvent Ekstraksiyonda kullanılan kimyasallar.....	46
14. Tetrahedrit konsantresinin kimyasal kompozisyonu.....	59
15. Deneylerde kullanılan değişken parametreler ve değerleri.....	65
16. Malahit cevherinin XRF analizi.....	69
17. Aktivasyon süresine bağlı olarak malahitin partikül boyutunun değişimi.....	78
18. Mekanik aktivasyonun bakır çözünmesine etkisi.....	79
19. Aktive olmamış cevherin sıcaklığın bakır çözünmesine etkisi.....	81
20. 30 dakika aktive olmuş cevherin sıcaklığın bakır çözünmesine etkisi.....	82
21. Aktive olmamış cevherin karıştırma hızının bakır çözünmesine etkisi.....	83
22. 30 dakika aktive olmuş cevherin karıştırma hızının bakır çözünmesine etkisi.....	84
23. Aktive olmamış cevherin amonyum nitrat konsantrasyonunun bakır çözünmesine etkisi.....	85
24. 30 dk. aktive olmuş cevherde amonyum nitrat konsantrasyonunun bakır çözünmesine etkisi.....	86

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

RLE	Kavurma–liç–elektroliz
SX	solvent ekstraksiyon
EW	elektro kazanım
gr/L	gram/litre
Eo	standart potansiyel
XRD	X ışını difraktometresi kırınımı
SX-EW	Solvent ekstraksiyon ve elektrokazanım
V1	Biriktirme veya uygulama potansiyeli
Vo	Tersinir bozunma potansiyeli
kg/m³	kilogram / metreküp
rA ve rB	Birim yüzey alanına göre reaksiyon hızları
S	Katının yüzey alanı
De	Efektif difüzivite
ρ_B	katı taneciğin yoğunluğu
S	birim kütle başına yüzey alanı
ϵ_P	Katı taneciğin porozitesi
t*	Reaksiyonun tamamlanması için geçen zaman
°C	Santigrat derece
mm	Milimetre
μm	Mikrometre
SEM	Elektron mikroskobu taraması
M	Molarite
ml	Mililitre
g	Gram

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Bakır ve bronz insanların ilk kullandıkları metalik malzemedir. Bakırdan daha yüksek dayanımlı olan bronzun M.Ö. 2500 yıllarında üretilmesiyle, günlük kullanım araçlarında metal malzemelerin üstün tokluk özelliklerinden tam anlamıyla yararlanılmaya başlanmıştır. Dolayısıyla Bronz Çağı insanlar için önemli bir aşamayı temsil eder. Tarihin ilk zamanlarından orta çağa kadar, insanlar tarafından en fazla kullanılan metal olan bakır, demir esaslı malzemelerin silah yapımında kullanılması ile yerini ona bırakmıştır. 19. yüzyılın sonuna doğru elektrotekniğin gelişmesi, elektriği çok iyi iletken saf bakıra duyulan gereksinmeyi giderek arttırmıştır. Öte yandan bu tür bakır daha çok elektrolitik arıtma, yani elektrik enerjisi yardımıyla elde edildiğinden, elektroteknik ve bakır üretimi birbirlerini karşılıklı destekleyerek gelişmişlerdir.

Endüstriyel bir malzeme olarak bakır, plastik şekil verme yeteneğinin yüksekliği yanında elektrik ve ısı iletkenliğinin yüksekliği ile daima ön plandaki yerini korumuştur. Bu özelliklerinden kaynaklanarak bakır; işlenilebilme yeteneğinden dolayı hediyeelik eşya üretiminde elektrik iletkenliğinden dolayı kablo üretiminde ısı iletkenliğinden dolayı da ısıtma/soğutma sistemlerinden geniş olarak kullanılmaktadır.

Bakır 300-700 °C arasında gevrekleşir (sıcak kırılmalık); sıcak şekil verme işlemleri 700-900 °C arasında gerçekleştirilir. Soğuk deformasyon yeteneği herhangi bir ara tavlama işlemine gerek bırakmayacak derecede yüksektir. Bu özellikleri ile saf bakır, teknik malzeme olarak, yüksek elektrik ve ısı iletkenlik gerektiren yerlerde öncelikle kullanılır. Diğer bilinen çok geniş kullanım yerleri, alaşımlandırma ile kazanılır ve geliştirilen mukavemet özellikleri, korozyon dayanımları ve işlenebilirlik özelliklerine (döküm kaynak plastik şekil verebilme, özellikleri yanında talaş kaldırmaya, lehimleme, parlatma ve galvanizasyona uygunluğu) bağlı olarak bu alanların daha da geliştirilmesi beklenir (Eker Akdoğan, 2008).

Bu tez çalışması kapsamında Yozgat bölgesinden temin edilen malahit cevheri gezegensel değirmende mekanik olarak aktive edilmiş, cevherdeki yapı değişikliği X-ışını

difraksiyonu ile analiz edilmiştir. Aktive edilmiş ve aktive edilmemiş cevher amonyum nitrat ile liç edilmiş, cevherden bakır çözünmesi üzerine mekanik aktivasyonun etkisi incelenmiştir.

Yozgat bölgesinden temin edilen malahit cevherinden bakır (Cu) üretilmesine mekanik aktivasyonun etkisi incelediğimiz bu çalışmada parametrelerimiz mekanik aktivasyonun çözünme hızının etkisi, reaksiyon sıcaklığı, karıştırma hızı ve amonyum nitrat konsantrasyonudur. Aktivasyon süresi de doğal parametredir. Mekanik aktivasyon yapılan numune ile aktive olmamış numune ayrı ayrı bu parametreler eşliğinde amonyum nitrat ile liç işlemine tabi tutulmuştur. Cu çözünmesinde hangi parametrenin daha etkili olduğunu deneysel sonuçlarla gözlemlenmiştir.

BÖLÜM 2

LİTERATÜR ÖZET

2.1 Bakırın Tarihi

Metallerin pratik olarak kullanılması bakırın bulunmasıyla başlamıştır. Malahit, doğal bazik bakır karbonat olup, bakır tenörü düşük bir bakır cevheridir ve bu cevhere, tüm bakır yataklarının değişime uğramış, ayrılmış üst bölümlerinde rastlanır. Dolayısı ile bu parlak, yeşil renkli mineral, bakır yataklarının bulunduğu yeri belirtir. Turkuaz ise içinde bakır zerreleri bulunan gök mavisi ya da yeşilimsi mavi renkte doğal bazik alüminyum fosfattır. Bakır yatakları, işte bu renkli minerallerin aranması sırasında bulunmuştur. Bakır cevheri, çıplak ve taşlık alanlarda bulunur.

Cevherden bakır elde etmenin ortaya ilk çıkışı bir tesadüf eseri olmuştur. Bakırın keşfi konusunda da gerçeğe yakın kimi senaryolar türetilir. Örneğe; tarih öncesinde yaşamış bir Mısırlı kor halindeki ateşe bir malahit parçası düşürmüş ve bakırın pırıltılı damlalar halinde aktığını görmüş; ya da değerli taş arayan ve yeryüzüne yakın bir bakır cevheri üzerinde kamp kuran birinin yakmış ateş cevheri indirgemiş ve bakıra dönüştürmüş olabilir.

Bakırın ergitilebilmesi için gereken sıcaklığa ulaşmak amacıyla, ateşe hava akımı sağlayan bir aygıt ya da bir körük gerekti. Ayrıca fırınlar, potalar ve maşalar icat edilmeliydi. Döküm işi de kalıp gerektiriyordu. Önceleri, bakırın arıtılmasıyla ilgili ergitme şu yolla yapılıyordu:

1. Sığ bir çukurda odun kömürü yakılıyor, içi boşaltılmış kamışlarla hava üflenerek kor haline dönüştürülen ateşin üzerine kuru odunla karıştırılmış cevher yerleştiriliyor ve bu karışımın tutuşup yanması, ateş alması sağlanıyordu.
2. Erimenin gerçekleşmesi için de oluşan yüksek sıcaklığın uzun bir süre korunması gerekiyordu. Daha sonra, ateş sönmeye ve soğumaya bırakılıyordu.
3. Eriyen ve çukurun dibine çöken bakır, soğuyup katılaştıktan sonra üzerinde oluşan camsı cüruf katmanı kırılıp parçalanarak atılıyordu.

4. Erime sırasında dibe çöken bakırın üfleme çubuklarının deliklerini tıkama tehlikesi vardır.

Böylece elde edilen bakırın tavlansarak ve dövülerek işlenmesi, çeşitli nesnelerin biçimine sokulması ise özen istiyordu. Kısaca, bakırın eritilmesi oldukça zor bir uğraştı. Bir süre sonra döküm yapılmaya başlandı. Bu amaçla bakır külçesi parçalanıp bir potaya konuluyor, küçük bir ocakta ya da fırında yeniden eritiliyor ve içindeki hava kabarcıkları büyük ölçüde kaybolduktan sonra kalıba boşaltılıyordu.

M.Ö 2000’li yıllarda maden ticareti, Doğu Akdeniz ve Ortadoğu’da yoğunlaşmıştı. Kıbrıs ve Anadolu madenler açısından en önemli kaynakları oluşturuyordu. Özellikle Kıbrıs, bakır kaynakları açısından çok zengindi. Nitekim bakırın yabancı dillerdeki adı da Kıbrıs’tan gelmektedir. Romalılar bakırı Kıbrıs’tan çıkarmışlar ve adına “Aeş Cyprium” demişlerdir. Bu isim daha sonra kısaltılarak Latince “Cuprum” adını almıştır. Daha sonra Yunancaya “Kyprios” İngilizceye “Copper” Almancaya “Kupfer” şeklinde dönüşmüştür. Simgesi de Latince adının ilk harfinden gelmektedir (URL-1, 2003).

Dünya’da bilinen en eski bakır kalıntıları Orta Anadolu’da (M.Ö. 7000) Çatalhöyük’te bulunmuştur. M.Ö. 2000’lerden itibaren Ergani yöresindeki bakır yatakları önceleri Asurlular, daha sonra Romalılar, Araplar ve Osmanlılar tarafından 1915 yılına kadar kullanılmıştır. I. Dünya ve Kurtuluş Savaşları arasındaki duruştan sonra 1924 yılında Almanlar tarafından yeniden işletilmeye başlanan Ergani tesislerini (EBİ) 1936 yılında Etibank devralmıştır. Etibank burada 1990’a kadarki 54 yıllık dönem içinde toplam yaklaşık 530.000 ton ham bakır (blister) üretmiştir. Ergani İzabe Tesisleri kapatılmıştır ve % 1.2 Cu tenörlü toplam yaklaşık 5 milyon tonluk maden rezervinin mevcut flotasyon tesisleri ile değerlendirilmesi özel sektördeki bir firmaya devredilmiştir (Anon., 2000).

Türkiye Cumhuriyeti’nin ikinci bakır izabe tesisi olan Artvin/Murgul’daki 10.000 t/y blister kapasiteli tesis de teknolojik ve ekonomik nedenlerle 90’lı yılların başlarında kapatılmıştır (Yiğitgüden, 1998; Kont, 1993).

2.2 Bakırın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Bakır minerali, kalkoprit metalinin ekonomik olarak üretilebildiği metallere birisidir. Çok yüksek elektrik ve ısı iletkenliği, tel ve levha halinde çekilebilme, kolayca dövülüp şekillendirilebilme, aşınmaya karşı dayanıklılık, güzel rengi ve daha birçok özelliklere sahiptir. Bakır, atom numarası 29 ve atom ağırlığı 63,4 olan kimyevi bir elementtir. Kübik sistemde billurlaşır ve kırmızı bir rengi vardır. Ayrıca, yoğunluğu 8,9 gr/cm³ olup 1048 °C'de erir. Bakırın en önemli kullanım alanı inşaat sektörüdür. Korozyona karşı dayanıklı olmasından dolayı çatı kaplamalarında, sıhhi tesisat ve diğer hırdavat imalinde bakır veya alaşımları kullanılmaktadır. Ayrıca, enerji iletim kablolarında, ısı iletim elementlerinde, soğutma ve havalandırma makinelerinin yapımında da yaygın olarak kullanılmaktadır (Yılmaz, 2000).

Tablo 1. Bakır elementinin temel özellikleri (Çakır, 2010).

Atom Numarası	29
Element Serisi	Geçiş metalleri
Grup, Periyot, Blok	11, 4, d
Görünüş	Metalik kahverengi
Atom Ağırlığı	63,546 g / mol
Elektron Dizilimi	Ar 3d ¹⁰ 4s ¹

Tablo 2. Bakır elementinin fiziksel özellikleri (Çakır, 2010).

Maddenin Hali	Katı
Yoğunluk	8,96 g / cm ³
Sıvı Haldeki Yoğunluğu	8,02 g / cm ³
Ergime Noktası	1048,62 °C
Kaynama Noktası	2562 °C

Tablo 3. Bakır atomunun diğer spesifik özellikleri (Çakır, 2010).

Elektrik Direnci	16,78 nΩm (20 °C'de)
Isıl İletkenlik	401 W / (m.K)
Ergime Isısı	13,26 kJ / mol
Isı Kapasitesi	24,440 J / (mol - K)
Isıl Genleşme	16,5 µm / (m.K) (20 °C'de)
Ses Hızı	3810 m / s (20 °C'de)
Mohs Sertliği	3,0
Vickers Sertliği	369 MPa
Brinell Sertliği	874 MPa

2.3 Önemli Bakır Cevherleri

Bakırın 250'ye yakın minerali olup, bunlardan ancak 10-15 kadarı ekonomik önem taşımaktadır. Bakır tabiatta metalik halde de bulunmakta olup, nabit bakır olarak isimlendirilmektedir. En önemli bakır mineralleri Tablo 4'te verilmiştir (Aktaş, 2008; Anonymous, 1979; Ekmekyapar , vd., 2003; Habashi, 1997).

Tablo 4. Başlıca Ekonomik Değeri Olan Bakır Mineralleri (Aktaş, 2008).

Mineral	Bileşik	Bakır İçeriği (%)	Özgül Ağırlık (%)	Sertlik (mosh)
Nabit Bakır	Cu	100.0	8.96	2.5 - 3.0
Kuprit	Cu ₂ O	88.80	5.8 - 6.15	3.5 - 4.0
Tenorit	CuO	79.85	6.25	3 - 4
Malahit	CuCO ₃ Cu(OH) ₂	57.3	3.9 - 4.0	3.5 - 4.0
Azurit	2CuCO ₃ Cu(OH) ₂	55.1	3.7 - 3.8	3.5 - 4.0
Krizokol	CuSiO ₃ nH ₂ O	36.0	2.0 - 2.2	2 - 4
Antlerit	Cu ₃ SO ₄ (OH) ₄	54.0	3.39	4.0
Brokantit	CuSO ₄ 3Cu(OH) ₂	56.2	3.39	4.0
Atakamit	CuCl ₂ 3Cu(OH) ₂	59.4	3.76	3.0 - 3.5
Kalkantit	CuSO ₄ 5H ₂ O	25.4	2.1 - 2.3	2.5

Tablo 4. Başlıca Ekonomik Değeri Olan Bakır Mineralleri (devam).

Mineral	Bileşik	Bakır İçeriği (%)	Özgül Ağırlık (%)	Sertlik (mosh)
Sülfürler				
Kalkopirit	CuFeS_2	34.5	4.1 - 4.3	3.5 - 4.0
Bornit	Cu_5FeS_4	63.3	4.9 - 5.4	3.0
Kalkozin	Cu_2S	79.8	5.5 - 5.8	2.5 - 3.0
Kovelin	CuS	64.4	4.6	1.5 - 2.0
Enargit	Cu_3AsS_4	48.3	4.43 - 4.45	3.0
Tetrahedrit	$\text{Cu}_8\text{Sb}_2\text{S}_7$	52.1	4.5 - 5.1	3.0 - 4.5
Tenantit	$\text{Cu}_8\text{As}_2\text{S}_7$	57.0	4.37 - 4.49	3.0 - 4.0
Burnonit	CuPbSbS_3	31.9	5.7 - 5.9	2.5 - 3.0

2.3.1 Kalkopirit

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

Mineralin teorik yapısında % 34,5 Cu olmakla birlikte cevherdeki Cu miktarı % 0,5 ve daha aşağıya düşebilmektedir. Halen Kanada'da % 0,06 tenörlü 3×10^9 ton rezervli bir bakır madeninin ekonomik olarak çalıştırılması için çalışmalar yapılmaktadır. Doğal olarak, cevherde bulunan diğer metaller de kıymetlendirilmek suretiyle bu çalışma ekonomik olabilmektedir (Çakır, 2010).

2.3.2 Malahit

Kimyasal formülü $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ olup en çok rastlanan bakır oksit mineralidir. Büyük kitleler halinde bulunduğu sadece cevher olarak değil, aynı zamanda yarı mücevher

olarak kuyumculukta, ss eyas imalinde de kullanılmaktadır. Şekil 1'de de gözüktüğü gibi güzel yeşil bir rengi vardır (akr, 2010).



Şekil 1. Parça malahit cevheri (URL-2, 2012).

2.3.3 Azurit

Kimyasal formülü $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ dir. Bazk bir bakır karbonat olup malahit kadar fazla bulunmaz. Kendine has lacivert renginden dolayı bu anlamda gelen azurit ad verilmiştir (akr, 2010).

2.4 Türkiye Bakır Yatakları

Ülkemizde keŐfedilen bakır madenleri, Karadeniz Bölgesi'nde Artvin (Murgul, Cerattepe), Rize (Çayeli), Kastamonu (Küre) ve Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nde Siirt (Madenköy) ve Diyarbakır (Ergani; aslında Elazığ'a bağlı ilçesinde) yörelerinde bulunmaktadır. anakkale ve Kırklareli yörelerinde de çinko, kurşun ve molibden içeren kompleks bakır cevherleri olduğuna dair bulgular ve kısmi faaliyetler vardır.

MTA tarafından yapılan çalışmalar sonucu ekonomik olarak değerlendirilebileceği düŐünülen bakır maden yatakları hakkında zet bilgi Tablo 5'te verilmiştir.

Tablo 5. Bakır maden yatakları (URL-3, 2003).

İl	İlçe	Mevkii	Rezerv (t)	% Cu	Metal Bakır (t)
Rize	Çayeli	Madenköy	16.511.040	5,5	908.107
Trabzon	Maçka	Güzelyayla	154.700.000	0,3	464.100
Siirt	Şirvan	Madenköy	14.515.000	3,0	435.450
Erzurum	İspir	Ulutaş	73.600.000	0,31	228.160
Kırklareli		Dereköy	65.209.000	0,31	208.668
Artvin	Murgul	Damar	15.238.000	1,18	179.808
Kastamonu	Küre	Asıköy	11.229.208	1,56	175.176
Artvin	Murgul	Çakmakkaya	16.618.000	0,99	164.518
Artvin	Kafkasör	Cerrattepe	1.200.000	10,0	120.000
Artvin	Kafkasör	Cerrattepe	3.800.000	2,1	79.800
Giresun	ESpiye	Lahanos	1.529.000	4,23	64.676
Kırklareli	Demirköy	İkiztepe	12.700.000	0,39	49.539
Grup Toplam			-	-	2.998.202
Diğerleri			-	-	562.297
Toplam					3.560.499

Buradaki toplam metal bakır miktarından değerlendirilmesi zor ya da şüpheli olan cevherlerin içeriği düşülürse 2.279.210 tonluk ekonomik metal rezervinden bahsedilebilmektedir. Örneğin Trabzon, Erzurum ve Kırklareli oluşumlarının çok ayrıntılı ve titiz bir fizibilite çalışmasına gereksinim vardır.

Artvin / Murgul'daki Damar ve Çakmakkaya yatakları pratik olarak tükenmiştir. Kastamonu / Küre yatağı da hızlı tükenme yolundadır. Ayrıca Tablo 5'teki envanter yaklaşık 10 yıl öncesine ait olduğundan ortalama 60.000 t/y metal içeriği hesap ile bugün için ekonomik rezerv toplamının 1.600.000 t seviyesine gerilediği kabul edilebilir. Bu miktar, cevherden % 85'lik bir toplam metal geri kazanım verimi üzerinden ülkemizin güncel metal tüketimi artmaz ise ancak 6 yıllık ihtiyacı karşılayabilecektir (URL-3, 2003).

2.5 Dünya Bakır Yatakları

Dünya'da en önemli bakır yataklarının bulunduğu bölgeler;

1. Güney Amerika'nın özellikle batı sahilleri, Kuzey Şili

2. Kuzey Amerika'da ABD'nin güney batısı ve Kanada'nın doğusu
3. Afrika'da Kongo, Zaire, Kuzey Rodezya
4. Asya'da Kazakistan, Özbekistan, Afganistan ve Hindistan
5. Avrupa'da Polonya, Finlandiya, Portekiz, Yugoslavya
6. Avustralya'da Olympic Dam ve Papua
7. Yeni Gine'de Bougainville,

olarak sıralanabilir (URL-3, 2003).

2.6 Bakır Rezervleri

2.6.1 Dünyada Durumu

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

Ayrıca oldukça büyük boyutlardaki masif sülfürlü rezervler Kanada'nın doğusunda, Amerika'nın Kuzeyinde, İspanya'da Namibya'da, Güney Afrika'da ve Avustralya'da yer alırlar. Magmatik tipi rezervler ise, Kanada'nın doğusunda Sudbury bölgesinde yoğunlaşmıştır.

Doğu Bloku ülkeleri arasında Eski Sovyetler Birliği ve Çin'de önemli derecede porfiri rezervler mevcut olup Polonya'da sedimanter tipi rezervler mevcuttur (DPT 2001).Dünya görünür bakır cevheri rezervlerinin, bakır içeriği olarak 650 milyon ton civarında olduğu tahmin edilmektedir. Bu rezervlerin yüzde olarak dağılımı Tablo 6 ve ülkelere göre dağılımı da Tablo 7'de verilmiştir.

Tablo 6. Dünyada bakır rezervlerinin dağılımı (DPT, 2001).

	% Pay
Sanayileşmiş Ülkeler	24
OECD	26
BDT ve Doğu Avrupa	16
Gelişmekte olan Ülkeler	34
Toplam	100

Dünya görünür bakır rezervinin halen 340 milyon tonun işletilebilir rezerv olduğu kabul edilmektedir. U.S. Geological Survery, dünya (görünür + muhtemel + mükemmel) rezervlerini 1,6 milyar ton olarak tahmin edilmektedir. Ayrıca okyanus diplerindeki manganez yumrularında da 690 milyon ton bakır potansiyeli bulunmaktadır. Dünya bakır rezervlerini porfiri, volkanogenik masif sülfid ve sedimanter bakır yatakları oluşturur.

Yeni büyük bir bakır cevheri yatağının, aramalar sonucunda rezerv ve tenörünün tespiti için 5-7 yıl gibi süreye ihtiyaç bulunmaktadır. Buna ilaveten fizibilite etüdü, mevzuata ilişkin formalitelerin yerine getirilmesi, ayrıntılı mühendislik projeleri ile gerekli hazırlık ve tesis yatırımlarının tamamlanması da 2-4 yıl sürmektedir. Bu nedenlerle, halen bilinen yatakların dışında yeni maden yataklarının bulunup işletmeye alınması 10 yıl gibi bir zaman alacaktır (DPT, 2001).

Tablo 7. Dünya bakır rezervleri (Cu içeriği) (DPT, 2001).

Ülkeler	Rezerv (Milyon ton)	Baz Rezerv (milyon ton)
ABD	45	90
Avustralya	7	23
Kanada	10	23
Şili	88	160
Çin	18	37
Endonezya	19	25

Tablo 7. Dünya bakır rezervleri (Cu içeriği) (devam).

Kazakistan	14	20
Meksika	15	27
Peru	19	40
Macaristan	20	36
Rusya	20	36
Zambiya	7	13
Diğer Ülkeler	50	105
Dünya Toplamı	340	650

2.6.2 Türkiye'de Bakır Rezervleri

Ülkemiz bakır rezervleri ile ilgili çalışmalar Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü (MTA), Eti Holding A.Ş) ve özel sektör tarafından yürütülmektedir. Türkiye, bakır rezervleri açısından Karadeniz ve Güneydoğu Anadolu Bölgeleri olmak üzere iki önemli bölgeye sahiptir. Artvin, Murgul, Rize-Çayeli, Giresun-Espiye, Elazığ-Ergani, Siirt-Madenköy önemli bakır yatakları olup az miktarda Batı Anadolu'da Balıkesir, Çanakkale ve Denizli illerinde bakır cevherleri mevcuttur. Türkiye görünür bakır rezervleri Cu içeriği olarak $1,7 \times 10^6$ tondur. Tablo 8'de Türkiye'nin bakır rezervleri verilmiştir (DPT, 2001).

Tablo 8. Türkiye'nin ekonomik bakır rezervleri (DPT, 2001).

İl	İlçe	Köy / Mevki	Rezerv $\times 10^3$ Ton	Bakır Ton	% Cu
Artvin	Murgul	Damar	31.137	2.503	1.24
Artvin	Murgul	Çakmaklı	47.997	5.714	0.84
Artvin	Murgul	Akersen	13.000	582	2.24
Artvin	Merkez	Cerattepe	202.800	3.900	5.20
Artvin	Merkez	Seyitler	34.752	2.465	1.41
Çanakkale	-	Arapuçuran	15.375	1.230	1.25
Elazığ	Ergani	Anayatak	12.000	600	1.71

Tablo 8. Türkiye'nin ekonomik bakır rezervleri (devam).

Giresun	Espiye	Lahanos-Kızılkaya	57.528	2.402	2.4
Giresun	Tirebolu	Harköy	8.740	498	1.9
Kastamonu	Küre	Bakibaba+Asiköy	252.950	12.339	2.05
Rize	Çayeli	Madenköy	502.490	10.900	4.61
Siirt	Sirvan	Madenköy	435.000	14.500	3.00
Sivas	Koyuluhisar	Kan	16.683	964	1.73
Trabzon	Of	Kotarakdere	12.600	963	1.31
Trabzon	Yomra	Kanköy	36.741	3.310	1.11
TOPLAM			1.697.204	62.870	2.69

Türkiye bakır rezervleri arasında işletilmekte olan maden yatakları ve işleten kuruluşlar Tablo 9'da verilmiştir. Bu işletmeler bakır madeni dışında aynı zamanda da önemli derecede pirit üretmektedirler (DPT, 2001).

Tablo 9. Türkiye'de işletilmekte olan bakır yatakları (DPT, 2001).

Maden Yatağı	Kuruluş
Artvin-Murgul-Damar	KBİ
Artvin-Murgul-Çakmakkaya	KBİ
Artvin-Kafkasör-Cerattepe	COMİNCO
Trabzon-Sürmene-Kutkular	KBİ
Giresun-Tirebolu-Harköy	KBİ
Giresun-Espiye-Lahanos	KBİ
Giresun-Espiye-Kızılkaya	KPI
Kastamonu-Küre-Bakibaba	ETİ HOLDİNG
Kastamonu-Küre-Aşıköy	ETİ HOLDİNG
Kastamonu-Küre-Kızılsu	ETİ HOLDİNG

Tablo 9. Türkiye'de işletilmekte olan bakır yatakları (devam).

Rize-Çayeli-Madenköy	ÇBİ
Elazığ-Ergani-Anayatak	ETİ HOLDİNG
Siirt-Şirvan-Madenköy	ETİ HOLDİNG

2.7 Maden Üretimi ve Tüketimi

Tablo 10'da de görüldüğü gibi Çin, ABD, Japonya, Almanya ve G. Kore'den oluşan ilk beş ülke toplam 8.036.000 ton / yıl'lık rafine bakır tüketimi ile toplam dünya tüketimi içinde %53,8'lik bir paya sahiptir. Diğer sanayileşmiş Avrupa ülkelerinden ayrıca İtalya, Fransa, İspanya, Belçika ve İngiltere'nin tüketimleri Almanya'nın ki ile birleştirilirse 3.158.000 tonluk bir grup tüketim değeri ile hammadde bakımından farklı AB ülkelerinin toplam dünya tüketimi içinde %20'den yüksek bir paya sahip olduğu belirginleşmektedir. Tablo 11'de dünya konsantre bakır cevheri üretim ve ticareti görülmektedir (Çakır, 2010).

Tablo 10. Rafine bakır tüketiminde önde gelen ülkeler (Çakır, 2010).

Ülke	Yıllık Tüketim Miktarı (ton / yıl)
Çin	2.562.000
A.B.D	2.364.000
Japonya	1.116.000
Almanya	1.076.000
G. Kore	918.000
İtalya	663.000
Tayvan	645.000
Fransa	541.000
Meksika	375.000
İspanya	316.000
Belçika	310.000
Rusya	305.000

Tablo 10. Rafine bakır tüketiminde önde gelen ülkeler (devam).

Hindistan	278.000
Kanada	269.000
İngiltere	252.000
Polonya	250.000
Suudi Arabistan	221.000
Türkiye	217.000
Grup Toplamı	12.678.000
Grup Payı / Tüm Dünya	% 84.8
B. Bloku Dünya Toplamı	11.549.000
Tüm Dünya	14.947.000

Tablo 11. Dünya konsantre bakır cevheri üretim ve ticareti (Çakır, 2010).

Konsantre Bakır Cevheri (Cu içeriği, bin ton)							
Üretim				İhracat		İthalat	
Şili	2488	Güney Afrika	198	Şili	821	Japonya	965
ABD	1858	Portekiz	130	Endonezya	353	Almanya	166
BDT	852	Moğolistan	120	Kanada	256	Kanada	150
Kanada	724	Filipinler	108	ABD	239	ABD	130
Endonezya	460	İran	102	P. Yeni Gine	228	G. Kore	117
Peru	405	Yugoslavya	94	Portekiz	129	İspanya	117
Polonya	384	İsveç	84	Avustralya	98	Brezilya	100
Avustralya	378	Bulgaristan	75	Filipinler	71	Finlandiya	73
Çin	368	Brezilya	50	Peru	47	Norveç	42
Zambiya	342	Hindistan	47	Malezya	23		
Meksika	334	Türkiye	39				
P. Yeni Gine	312						

2.8 Bakırın Pazar ve Fiyat Sorunları

Bakırın piyasası metal piyasaları içinde oldukça önemli ve duyarlı piyasalardan birisidir. Temel nedeni ise, birçok ekonomik sektörde hala kullanım maddesi olmasıdır. İnşaat, elektrik ve elektronik, ulaşım sektörlerinde girdiler arasında bakırın önemli bir yeri vardır. Bu sektördeki herhangi bir değişiklik doğrudan bakır piyasasına ve bakır fiyatlarına yansımaktadır.

Bakır tüketimi geçmişte en yüksek değerine 1987-1990 yılları arasında ulaşmıştır. 1990'lı yıllarda bakır tüketiminde gerileme gözlenmektedir. İkame ürünlerinin çoğalmasının yanında, dünya ekonomik durgunluğunun bu gerilemede etkili olduğu söylenebilir. Bakır piyasasını etkileyen diğer bir konu ise, bakır üreticisi ve satıcısı ülkelerin ellerinde biriken stoklardır. Doğu bloku ülkelerinin ellerindeki stokları dünya pazarına sürmeleri de fiyatları olumsuz yönde etkilemektedir. Bakır fiyatlarının dünyanın siyasal ve ekonomik konjonktüründen yüksek ölçüde etkilendiği söylenebilir. Savaş dönemlerinde bakır fiyatlarının yükseldiği, ekonomik durgunluk dönemlerinde düştüğü görülür.

Dünya bakır piyasasında fiyatların oluşumunda başlıca iki uluslararası borsa önemlidir:

1. LME (Londra Metal Exchange): Çok büyük çapta alım satımların yapıldığı bir borsa değildir. Dünya bakır satışlarının sadece %5'i bu borsada geçer. Ancak LME'deki fiyatlar sadece borsa içinde değil aynı zamanda dünya çapında ve borsa dışındaki üreticiler ve alıcılar arasındaki alışverişlerde de esas alınır. LME'deki fiyatlar tek kütüğe ve katot şeklindeki rafine bakır için "peşin olarak teslim" veya "3 ay vadeli olarak teslim" üzerinden her gün ilan edilir. Bu fiyatlar USA dolar birimi dolar/metrik ton saf bakır cinsinden verilir. Amerikan piyasasında bakır fiyatları Avrupa piyasasından farklıdır. Buradaki fiyatlar büyük bakır üreticileri tarafından belirlenmekte ve "üretici fiyatları" olarak tanımlanmaktadır. Bunun karşısında "tüketici izabe fiyatları" söz konusu olmaktadır. Büyük miktarlarda hurda kullanılmasının etkisiyle bu fiyatlar çok büyük değişkenlikler gösterebilmektedir.

2. COMEX (New York Commodity Exchange): Bu fiyat bağımsız imalatçıların sıkıştıkları zamanlarda başvurdukları borsada oluşan fiyatlardır.

Dünya borsalarında bakır fiyatlarında görülen fiyat düşüşlerinin önemli nedeni talep düşüklüğü ve üreticilerin minimum stokla çalışma isteğinden kaynaklanmasıdır (Anonim, 2002).

2.9 Bakır Kullanım Alanları

Bakır, modern teknolojilerde kullanılan en önemli metallerden birisidir. Günümüzde altın ve gümüş en iyi elektriksel iletkenliğe sahip metaller olarak bilinmektedir. Fakat bakır, altın ve gümüşe göre daha düşük maliyetli iyi bir iletkenidir. Bu nedenle bakır, altın ve gümüşe iyi bir alternatif olmaktadır.

Günümüzde refah içinde yaşayan toplumların elektrik enerjisi ihtiyacının yüksek olduğu bir gerçektir. Elektrik enerjisi tüm ekonomik faaliyetlerin en önemli müşterek girdisidir, ana hammaddesidir. İşte burada bakır metalinin önemi ortaya çıkmaktadır. Elektriğin üretilmesinde (jeneratör, trafo vb.) nakledilmesinde (enerji nakil hatları) ve kullanılmasında (elektrik motorları, elektrikli makineleri v.b) en iyi ekonomik iletken olan bakırın vazgeçilmez stratejik bir metal olduğu bellidir. Evlerimizdeki aydınlatma gereçleri, radyo ve TV cihazları, çamaşır ve bulaşık makineleri, buzdolabı ve mutfak robotları gibi çağdaş yaşamın gerektirdiği tüm donanımlar bakır sayesinde insanlığın hizmetindedir. Uzun ömürlü çatı olarak bakır levha kullanımına da rastlanmaktadır.

Torna, freze, matkap, kaynak makineleri ve trafoları gibi elektrikli makinelerde de bakır kullanılmaktadır. Bu tür makinelerde bakır, elektriğin tüketimi ve dahili iletimi amacına hizmet eder. Gemi, tren, otomobil türünden ulaşım araçlarında da bakırın önemli katkısı vardır. Bunlarda bakırın elektriğin üretiminde, iletiminde ve tüketiminde kullanıldığı bilinmektedir.

Özetle bakırın takriben %80'inin elektrik - elektronik sektöründe, kalan %20'sinin ise makine, mobilya, inşaat ve makine sektörlerinde kullanıldığı söylenebilir.

Mikron ya da mikron altı ölçekteki partiküllerden ibaret bakır tozları ise, çok tabakalı seramik kapasitörlerde (MLCC) tabakalar arasında kullanılan iletken elektron materyali olarak kullanılmaya başlanmıştır. Nano ölçekteki partikülleri ise termal iletkenlikte,

yağlamada, nano akışkanlarda ve katalizlemede potansiyel uygulamalara sahiptir. Tablo 12'de bakır kullanımının sektörel dağılımı verilmiştir (Çakır, 2010).

Tablo 12. Bakır tüketiminin sektörel dağılımı (Çakır, 2010).

	Dünya (%)	ABD (%)	Japonya (%)	Almanya (%)
Elektrik ve Elektronik Sanayi	50	25	52	54
İnşaat Sanayi	17	39	15	14
Ulaşım Sanayi	11	11	11	11
Endüstriyel Ekipman	16	15	15	14
Diğerleri (Kimya, Kuyumculuk, Boya, Sanayi ve Turistik Eşya v.b)	6	10	7	7

Bakırın yerine kullanılan ürünler ve alanları ise şunlardır:

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

Bakırın ısı iletkenliği, diğer metaller ile karşılaştırıldığında güneşten sonra en iyi ısı iletken metal olduğu göze çarpmaktadır. (Ag = 1,006; Cu = 0,934; Au = 0,705; Al = 0,480; Fe = 0,161 cal / cm³s⁰C). Altın ve gümüşten ucuz olan bakırın yüksek ısı iletkenliği ile özellikle gelecekte güneş enerjisi ile çalışan sistemlerde büyük önem kazanması beklenmektedir (Çakır, 2010).

BÖLÜM 3

MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Bakırın Hidrometalurjik Kazanımı

Kelime adından da anlaşılacağı üzere, hidrometalurji sulu ortamda yapılan çeşitli metalürjik işlemleri kapsar. Ancak hidrometalurjik metodlar, çeşitli sebeplerden ötürü yakın geçmişe kadar uygulanamamıştır. Bu sebepler arasında, liç yapılacak cevherlere uygun reaktiflerin bulunmaması ve bu metodun ekonomik olup olmayacağı hakkında kesin bir kanaatin yerleşmemiş olması sayılabilir. Bu yüzden hidrometalurjinin uygulaması ancak birkaç yüzyıl öncesine gidebilmektedir. Buna karşılık, pirometalurjik metodlar binlerce sene önce tatbik edilmiştir.

Hidrometalurjinin gelecekte daha yaygın olarak uygulanabileceği konusundaki inanış, gün geçtikçe daha fazla güçlenmektedir.

Konvertör veya kavuruculardan elde edilen gazların yaklaşık yarısı sülfürik aside dönüştürülmekte ve eğer pazar varsa satılmaktadır. Bu konvansiyonel yöntemin değiştirilmesi için gelişmiş ülkelerde yasalar çıkarılmış bulunmaktadır. Fırın bacalarından çıkan ve çevre kirlenmesine neden olan SO₂ gibi zararlı gazları en aza indirmek için, hidrometalurjik araştırma ve geliştirmelerine büyük paralar yatırılmaktadır. Bununla beraber hidrometalurjiye yönelmek için bazı faktörler aşağıdaki gibidir (Günaydın, 1995).

1. Zaman geçtikçe kullanılan metal standartlarının yükselmesi ve aynı zamanda cevher tenörünün gün geçtikçe düşmesi, hidrometalurjik üretimi gündeme getirmiştir.
2. Oksitli cevherlerin işlenmesinde selektif çözücülerin endüstriyel çapta başarı ile uygulanabilmesi hidrometalurjiye geçişin önemli bir nedeni olmuştur.
3. Hidrometalurjik işlemler için gereksinim duyulan birçok ana kimyasal maddeler büyük tonajlarda ve ucuz fiyatlarla elde edilmeye başlanmıştır.
4. Artan nakliye maliyetleri sonucu konsantrelerin taşınması yerine cevherin çıktığı yerde işlenmesi gerekmiştir. İzabe tesislerinin kurulması için yüksek

tonajlar gerektiğinden, hidrometalurjik tesislerin kurulması düşük tonajlarda ekonomik nedenlerle ön plana çıkmaktadır.

5. Hidrometalurjik tesislerin ön yatırımları ve dolayısıyla amortismanları pirometalurji tesislerine göre düşüktür.

Bununla beraber olanakların elvermesi halinde pirometalurji, hidrometalurjiden ucuz olmaktadır. Özellikle çevre kirliliğinin önem kazandığı yerlerde hidrometalurji çekici olmaktadır (Günaydın, 1995).

Bir hidrometalurjik tesisin hazırlanmasında aşağıdaki noktalara dikkat edilmelidir (Karahana, 1972);

1. Bir hidrometalurjik tesisi çalıştırmak için gerekli insan sayısı pirometalurjik tesis için gerekenden fazladır.
2. Etkenlerin birçoğu devreye geri verildiğinden sadece ilave edilecek miktarlar dikkate alınmalıdır.
3. Sülfürik asit sirküle edilmeden kullanılabilecek tek etkidir. Amonyak ikinci dereceden bir reaktiftir.
4. Konsantrenin yükseltgenme giderlerini de dikkate almak gerekir. Yükseltgenme dolaylı ya da dolaysız, önceden veya sonradan olabilir.
5. Yıkama suyundan kurtulmak için genel olarak hidrometalurjik operasyonlarda buharlaştırma gerekebilir.

Cevherden metal elde edilmesinde metalin sulu bir tuz çözeltisinin kullanılmasına dayalı olarak yapılan metalurji işlemidir. Cevherden metal edilmesinde ki başlıca işlem aşamaları, metalin veya metal bileşiğinin çoğunlukla başka kimyasal çözücülerle birlikte saf suda çözündürülmesi (Liç); artıkların ayıklanması ve metalin ya da arı bileşiklerden birinin çözeltiden, kimyasal veya elektrolitik yöntemlerle çökeltilerek elde edilmesinden oluşmaktadır.

3.1.1 Hidrometalurjinin Avantajları

Hidrometalurjinin avantajları aşağıdaki şekilde sıralanabilir;

1. İnsanoğlu öncelikli olarak yüksek tenörlü cevherleri kullanmıştır. Günümüzde yüksek tenörlü cevher kalmamıştır. Bu yüzden düşük tenörlü cevherle kullanılmak zorundadır. Pirometalurjide belli bir tenörün altında izabe yapılamaz. Hidrometalurjide düşük tenörde bile çalışılabilir.
2. Kompleks cevherlerin içerisindeki metaller ayrı ayrı selektif olarak elde edilebilir.
3. Sulu ortamdaki reaksiyonlar hızlı ve homojendir. Homojen olmasından yararlanarak sulu ortamdaki reaksiyonlar, otomatik kontrol sistemleri ile kontrol edilir.
4. Elde edilen ürünler %99,99 saflıktadır.
5. Üretim verimliliği yüksektir.
6. Pirometalurjideki gibi fırınlar yoktur. Bu yüzden hidrometalurjinin ilk yatırım maliyeti daha düşüktür.
7. Pirometalurjinin fırınlarının enerji, refrakter, elektrot vs. maliyetleri bulunmaktadır. Hidrometalurjide ise bu masraflar yoktur (Kuşkonmaz, 2001).

3.1.2 Hidrometalurjinin Dezavantajları

Hidrometalurjinin dezavantajları aşağıdaki şekilde sıralanabilir;

1. Hidrometalurjik prosesler genellikle oda sıcaklığında gerçekleştiğinden nispeten yavaştır. Buna karşılık pirometalurjik prosesler yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiğinden daha hızlıdır. Dolayısıyla günlük kapasite yüksektir.
2. Yüksek tenörlü cevherlerden metal kazanılmadan hem hidrometalurjik hem de pirometalurjik metotlar uygundur ancak enerji açısından pirometalurjik prosesler daha avantajlıdır (Karakuş, 2011).

3.1.3 Hidrometalurjideki İşlem Basamakları

1. Cevher, konsantre v.b maddelerin hazırlanması
2. Metal içeren mineralin liç edilmesi
3. Zengin liç solüsyonunun çözünmeyen artıklarının ayrılarak alınması
4. Liç solüsyonundaki metalin çökeltilmesi
5. Çökeltinin işlenip satılır hale getirilmesi (ergitme, tasfiye ve döküm vb.)

3.1.4 Hazırlık İşlemi

Liç yapılacak hammaddelerin hazırlığı şu şekilde yapılır;

1. Kırma ve Öğütme
2. Daha sonraki işlemlerde reaktif tüketimine sebep olacak ve işlemin yürümesine zorluk çıkarabilecek bazı çözünebilir tuzların, hammaddeyi yıkamak suretiyle bünyeden uzaklaştırılması.
3. Çözünmeyen metal bileşiklerin çözünebilir hale gelmesi, zararlı bazı elementlerin uçurulup bünyeden atılması için yapılan kavurma işleminin yapılması (URL-2, 2013).

3.2 Hidrometalurjik Yöntemlerle Bakır Cevherleri Zenginleştirilmesi

Hidrometalurjik yöntemlerle bakır cevheri zenginleştirilmesi, oksitli bakır cevherlerine, oksitli – sülfürlü bakır cevherlerine uygulanır. Sülfürlü bakır konsantrelerine uygulanan hidrometalurjik yöntemleri metalurjik bir işlem olarak düşünmek gerekir. Bakır zenginleştirilmesinde uygulanan liç yöntemlerini liçin yapılış şekline göre liç, yığma liç, karıştırma liç, perkolasyon liç, ve basınç liç olarak sıralayabiliriz. Basınç liç daha ziyade bakır konsantrelerine uygulanır. Yerinde liç yöntemini bir bakıma da bir maden işletme yöntemi olarak görmek gerekir. Oksitli bakır minerallerini içeren büyük rezervli fakir bakır yataklarında uygulanır. Önce cevher delme patlatma işlemi ile yerinde parçalanır. Bu parçalanmış cevhere, oksijen ve sulu sülfürik asit enjekte edilir. Ocak derinliklerinde oluşan yüksek hidrostatik basınç ve yüksek ısı sülfürlü bakır minerallerini de bakır sülfata dönüştürür. Sulu bakır sülfat çözeltisi tünellerde toplanarak yerüstüne pompalanır. Bu sulu bakır sülfat çözeltisinden bakır ve onunla beraber çözülmüş metaller kazanılır (URL - 5).

3.3 Liç İşlemi

Hidrometalurjinin en önemli işlemi liçtir. Liç, genellikle bir sulu çözelti tarafından konsantre veya cevherin kazanılmak istenen minerallerinin büyük bir kısmının çözeltiye alınması işlemidir. Liçte kullanılan hammaddeler genel olarak cevher, konsantre ve çözücülerdir. Cevher hazırlama metodları ile konsantre edilemeyen ve diğer metodlarla ekonomik bir şekilde işlenemeyen cevherlere liç metodları ekonomik bir şekilde

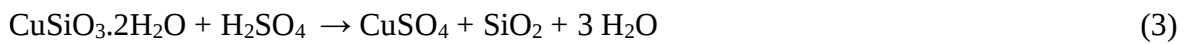
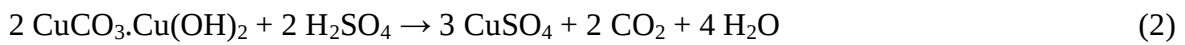
uygulanabilir. Bazen cevher, liç işlemi öncesi zenginleştirmeye tabi tutulur. Bu zenginleştirme işleminin başlıca gayeleri şunlardır:

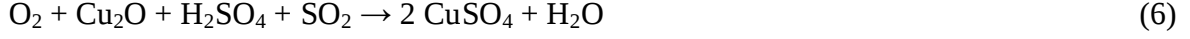
1. Kıymetli metalin daha küçük hacimlerde toplanması
2. Metal bünyesine çözücünün girmesine izin verilmesi
3. Çözeltiyi kirletecek ve liç sonrası filtre, çöktürme veya elektroliz işlemlerine zararlı olabilecek materyallerin kısmen bertaraf edilmesidir.

Liç işleminde hammadde olarak kullanılan cevher veya konsantre çeşitli şekillerde ve değişik şartlar altında çözücü ile temas ettirilir. Liç esnasında değerli metal çözeltiye geçer ve bu arada gang maddelerinin çözünmemesi arzu edilir. Çözeltinin filtre edilmesinden sonra değerli metal, kimyasal çöktürme veya elektroliz yoluyla çözeltiden kazanılır (Günaydın, 1995).

3.4 Liç Reaktifleri

Oksitli bakır cevherleri için geniş ölçüde kullanılan ve en önemli reaktiflerden biri olan liç reaktifi seyreltik sülfürik asittir. Zira bu asit çözelti bakırı iyi derecede çözmekle kalmaz, aynı zamanda bakırı, çöktürme ve elde etme işlemleri içinde uygun hale getirir. Fakat bu asit, bakır mineralleri ile birlikte karbonat, silikat ve oksit gibi bileşiklerden ibaret olan gang malzemesini de etkilemektedir. Bakırın iki değerlikli oksitlerini kolayca çözmesi, maliyetinin düşük olması, geri kazanılabilme özelliği (elektrolizle kazanma), düşük konsantrasyonlarda bile yüksek liç veriminin elde edilmesi, diğer çözünmesi istenmeyen safsızlıkların seyreltik sülfürik asit çözeltilerinde az çözünmeleri ve korozyon özelliğinin az olması diğer reaktiflere göre sülfürik asitin en önemli avantajlarıdır. Sülfürik asit ile oksitli bakır minerallerinin kimyasal reaksiyonları şöyledir (Smith, Harriott, McCabe, 1985; Geankoplis, 2003).





Sülfürik asitten başka bakır içeren cevherler için kullanılan çeşitli liç reaktifleri de vardır. Bu reaktifler: HNO_3 , HNO_3+HCl , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{FeCl}_3+\text{CuCl}_2$, KCN , NaCN çözeltileri ile SO_2 , H_2S , Cl_2 gibi endüstriyel uygulamaları olan gazlardır. Liç işlemi uygulanırken yukarıdaki reaktiflerden herhangi birisi kullanılabilir. Reaktiflerin belli konsantrasyondaki cevherlerle muamelesi sonucu çözme işlemi gerçekleştirilir. Reaktif konsantrasyonu ve çözündürme süresinin artırılması liç verimini artırır. Aşırı çözücü kullanılması veya zamanın fazlası safsızlıkların (çözeltilde bulunması istenmeyen demir, alüminyum v.s.) çözeltiliye geçmesine sebep olur. Bunun için, çözündürme süresi ve reaktif konsantrasyonunun dikkatli olarak seçilmesi gereklidir. Aynı zamanda, sıcaklık da çözündürme verimini artıran bir parametredir. Fakat ısıtma masraflarından dolayı bazı işletme şartları için ekonomik olmayabilir. Reaktif seçiminde, dikkat edilmesi gerekli olan faktörler şunlardır (Smith, vd., 1985; Geankoplis, 2003).

1. Cevherin fiziksel ve kimyasal özellikleri
2. Reaktifin maliyeti
3. Reaktifin rejenere edilerek kazanıldıktan sonra yeniden kullanılabilme özelliği
4. Reaktifin toksik olup olmaması
5. Reaktifin korozyif özelliği, konstrüksiyon malzemesinin maliyeti

Reaktifin istenen minerale karşı seçici olması; çözücü ve çözünenin kimyasal özelliği, liç reaktifinin konsantrasyonu, sıcaklık ve işlem süresine bağlıdır. Liç için en uygun mineraller, kuprit hariç bakır oksit mineralleri, sülfürlü minerallerden kalkosin ve kovelindir. Bakır oksit minerallerinden malahit, azurit ve atakamitten % 70-90 arasında bakır kazanımı mümkün olabilmektedir (Aktaş, 2008).

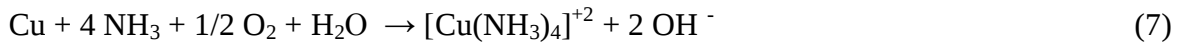
3.5 Bakırın Liç Uygulamaları

3.5.1 Metalik Bakırın Liç Edilmesi

Amonyak (NH₃) ile amonyum karbonat (NH₄)₂CO₃ çözeltilerinin, hava mevcut olmak şartıyla bakır ve bakır oksidi çözebildikleri 1858'lerden beri bilinmektedir. Bu metot, nabit (doğal) bakıra ve çeliklerin üzerindeki bakır kaplamalarını geri kazanmak için de kullanılmaktadır.

Uygulamada kullanılan liç tankları, tamamen çelikten imal edilmiş ve kapalı olup buhar sızdırmazlığına sahiptirler. Bu tanklar çeşitli büyüklüklerde ve kapasitelerde hazırlanabilirler. Tankın üst kısmında mevcut bir delikten şarj malzemesi doldurulduktan sonra, ilk liç çözeltisi pompalanmak suretiyle tankın taban kısmından sisteme gönderilir.

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



Bazı hallerde düşük tenörlü bakır, bakır oksit halinde bulunmaktadır. Böyle bir durumda ve bakır oksidin doğrudan liç edilmesinin ekonomik olmaması halinde, oksitler önce metalik bakıra indirgenmekte ve daha sonra amonyakla liç edilmektedir.

3.5.2 Oksitli Bakır Cevherinin Liç Edilmesi

Yüksek tenörlü metal rezervlerinin azalması, nadir bulunan bazı kıymetli elementlerin verimli bir şekilde ekstraksiyonu ve daha başka nedenler liç proseslerin endüstriyel uygulamalarını hızlandırmıştır. Cevher içinden ekstrakte edilmek istenen elementin tenörü düştükçe gang minerallerinin reaksiyona giriş hızı büyük önem kazanmaktadır. Bu nedenle liç çözeltisinin seçiminde, söz konusu olan element kadar gang minerallerinin kompozisyonu da büyük önem arz etmektedir.

Aşağıda oksit, karbonat ve sülfatlı bakır cevherlerinin çeşitli çözücülerle yapılan liç işlemleri ve bu cevherlerin çözünmeleri sırasındaki kimyasal reaksiyonlar verilmiş bulunmaktadır.

3.5.2.1 Sülfürik Asit Liçi

Sülfürik asit liçi; oksitli, oksitli – sülfürlü bakır cevherlerinin zenginleştirilmesinde ve hatta işletmesinde uygulanan bir yöntemdir. Oksitli bakır mineralleri aşağıdaki reaksiyonlara göre çözünerek, CuSO_4 oluştururlar.

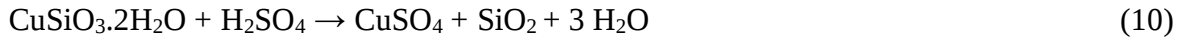
Kuprit: Cu_2O



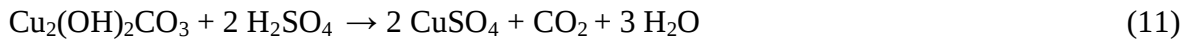
Tenörit: CuO



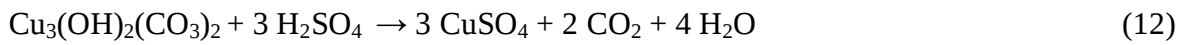
Krizokol: $\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



Malahit: $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$

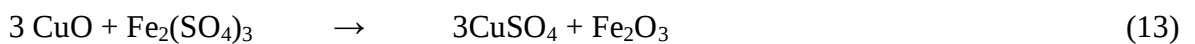


Azurit: $2 \text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$



3.5.2.2 Demir-3 Sülfat Liçi

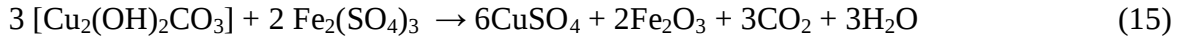
Tenörit: CuO



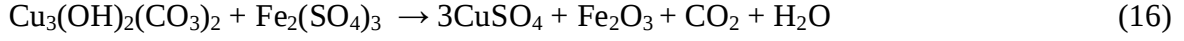
Krizokol: $\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



Malahit: $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$

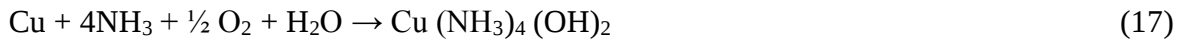


Azurit: $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$



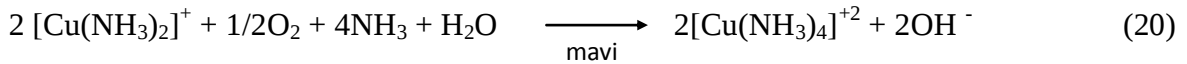
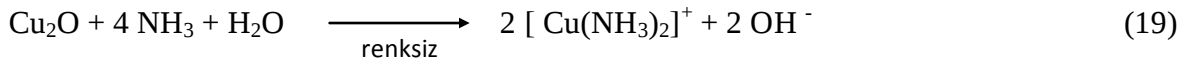
3.5.2.3 Amonyak Liçi

Oksitli bakır cevherinin yan kayacı kireç taşları veya dolomitlerden (asitte çözünen kayalardan) oluşuyorsa bu cevherler amonyak liçi ile değerlendirilirler. Metalik bakır ve bakır oksitler amonyak ve oksijen ilavesiyle bazik ortamda aşağıdaki reaksiyonlara göre çözünerek;

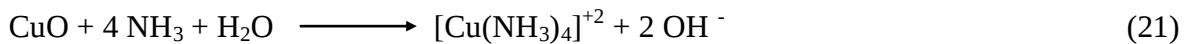


kompleks bakır tuzlarını oluştururlar. Çözünmüş bakır tuzları süzülerek ayrılır. Süzüntüdeki metaller elektroliz veya diğer yöntemlerle kazanılır (Gülezzin, 2010; Karahan, 1978).

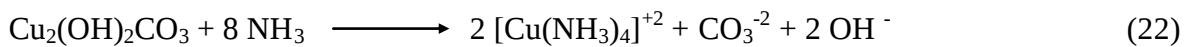
Kuprit: Cu_2O



Tenörit: CuO



Malahit: $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$



3.5.2.4 Kostik-Soda Liçi

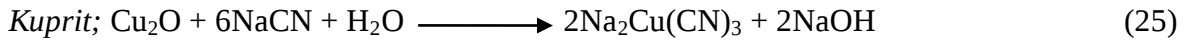
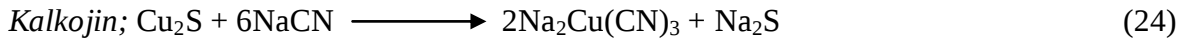
Karbonat ganglı oksit bakır cevherlerinin 7N NaOH çözeltisinde çözünabildiklerini ve böylece liç edilebileceklerini Horton (1961) ortaya koymuştur. Böyle bir liç işleminde önce bakır–2 hidroksit çökeltisi oluşursa da, kalevi çözeltinin derişik olması durumunda kuprit kompleksi vererek çözünmektedir (URL-3, 2012).



Liç çözeltisi olarak kostik yerine soda kullanılması durumunda ise, reaktif fazlasında bakır $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{CO}_3)_2]$ kompleksi vererek çözünür.

3.5.2.5 Siyanür Liçi

Bakır mineralleri, kalkopirit hariç, siyanür çözeltileri içinde kolaylıkla çözünürler. Bünyelerinde demir olan bakır minerallerinin (kalkopirit) çözündürülmesi için stokiometrik değerlerin çok üstünde siyanüre gereksinim vardır. Bunun nedeni demirin siyanürlerle ferrosiyanisitler oluşturmasıdır. Diğer taraftan bakırın siyanürlerle liçine oranla aşağıdaki farklılıklar görülebilmektedir. Bakır liçinde siyanür tüketimi daha fazladır. Kayıplar bir yana stokiometrik olarak bir mol bakır için üç mol siyanüre gereksinim vardır. Bakır liçinde liç süresi daha uzundur. Bakır liçinde oksitleyici ortama gerek yoktur. Aşağıda bazı bakır minerallerinin siyanürle liçinde meydana gelen reaksiyonlar verilmiştir.



Çözeltiye geçen bakır kimyasal ya da solvent ekstraksiyon (SX)– elektroliz(EW) yöntemleri ile metalik olarak kazanılır. Siyanür çözeltilerinden bakırın kazanılmasında uygulanan diğer bir yöntemde liç çözeltisinin bir asitle muamelesi sonucu bakırın, Cu_2S olarak çöktürölüp bilinen klasik yöntemlerle metalik bakıra dönüştürölmesidir (Gülezzin, 2010; Karahan, 1978).

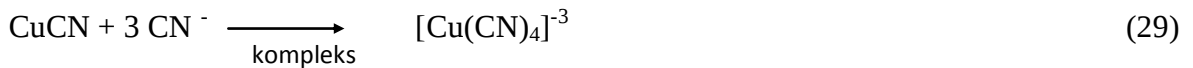
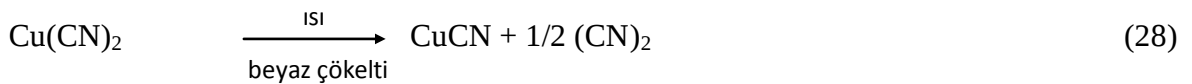
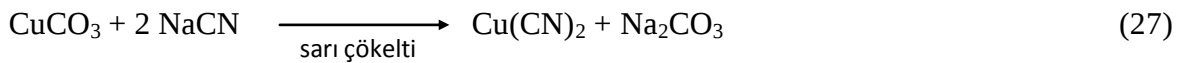
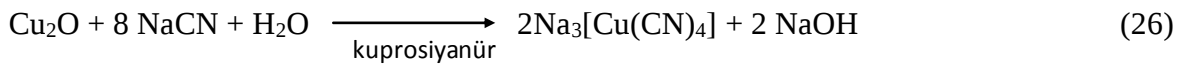
Sülfürlü mineralleri bakteri kullanarak liç etmek mümkündür. Diğerleri yanında “Thiobacillus Ferroxidans” in bakır sülfürleri liç etmede en etkili bakteri olduğu ifade edilmektedir. Bakteriyel liç yardımıyla % 0.25-0.5 Cu içeren artık yığıntılardan ekonomik bir şekilde bakır elde etmek mümkündür (Gülezzin, 2010; Karahan, 1978).

Bakteri liç işleminin hem düşük tenörlü bakır cevherleri ve hem de yüksek tenörlü bakır konsantrelerine verimli bir şekilde uygulanmasının mümkün olacağı anlaşılmaktadır. Bu işlemde ilk yatırım yüksek olmayıp işletme masrafı düşüktür. Bakteri liç tesisi maden yakınında kurulabilir. Yüksek basınç ve sıcaklık gerektirmediğinde çalıştırılması ve kontrolü kolaylıkla yürütülebilir. Ayrıca bu işlem çevre kirliliğine de yol açmamaktadır (Anonim).

Klasik bakır hidrometalurjisi, düşük tenörlü cevher ve madencilik işlem artıklarındaki bakır minerallerinin uygun sıvılarla çözündürülmesine, yani liçine dayanır. Metal yüklü liç solüsyonlarından bakır, hurda veya sünger demir ile çöktürülerek veya elektroliz yolu ile kazanılır (Çakır ve Bor, 1974).

3.5.2.6 Sodyum Siyanür Liçi

Oksit bakır cevherlerinin sodyum siyanürde çözündüğü Wark, Lover ve Booth (1966) tarafından ortaya konmuştur. Bu liç işlemi sonunda oluşan kompleks çoğu bakır komplekslerinden daha sağlam yapılı olup, kuprosiyanür adını almaktadır. Bakırın sodyum siyanür ile oluşturduğu $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{-3}$, $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{-2}$ ve $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^{-1}$ kompleksleri bilinmektedir ki bunların içinde ilki en kararlı olanıdır.



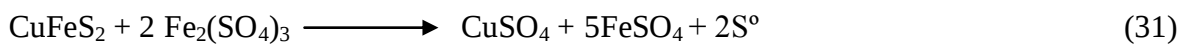
Siyanür aynı zamanda demir bileşikleri ile de reaksiyona girerek ferrosiyanür $[\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ve ferrisiyanür $[\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_6]$ kompleks bileşiklerini oluşturmaktadır (URL-3, 2012).

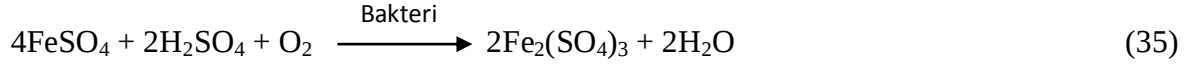
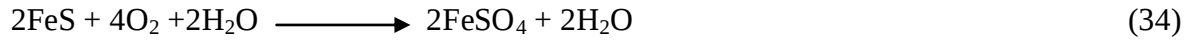
3.5.2.7 Kavurma – Sülfürik Asit Liçi

Oksitli bakır cevherleri, oksitli-sülfürlü bakır cevherleri veya piritle karıştırılmış oksitli bakır mineralleri, akışkan yataklı fırınlarda sülfatlama kavurması ile CuSO_4 ve diğer metal sülfatlara dönüştürülürler. Kavurma-liç-elektroliz yöntemi (RLE) olarak adlandırılan bu yöntemde çalışma sıcaklığının seçimi önemlidir. Sıcaklık, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 'ün parçalanması için yeterince yüksek, çözünmeyen bakır oluşmaması için yeterince düşük olmamalıdır. Sıcaklık, oksijen ve kükürt etkisiyle sülfatları ve oksitlerine dönüştürülen metallerin tuzları, derişik sülfürik asit çözeltisi ile muamele edilir. Oluşan çözeltideki çözünmüş metal sülfatlar süzülerek süzüntüye alınıp çözünmeyenden uzaklaştırılır. Süzüntüdeki CuSO_4 ve diğer metal sülfatlardan çeşitli yöntemlerle bakır ve diğer metaller kazanılır (Gülezgin, 2010; Karahan, 1978).

3.5.2.8. Bakteri Liçi

Bakteriler çok küçük, 0,5 – 2 mikron büyüklüğünde, mikro organizmalardır. Bölünerek çoğalırlar. Toprak, hava ve suda bol miktarda bulunurlar. Sülfürlü metal minerallerini yükseltgeyen birçok bakteri bulunmaktadır. Bunlar arasında en etkili olanı “thiobacillus ferrooxidans” lardır. Maden ocaklarının sularında bol miktarda bulunan bu bakteri kalkopiriti, kovelini, borniti, enargiti, tetraedriti ve stanini yükseltgeyerek CuSO_4 'a dönüştürür. Bakteri liçinde havalandırma, ısı, mineral tane boyutu, ortam pH'ı, karıştırma hızı, organizmaları besleyici diğer elementlerin varlığı etkili olmaktadır. Bakteri liçinin aşağıdaki kimyasal denklemlere uygun olarak oluştuğu kabul edilmektedir.





Bu tepkimeler oda sıcaklığında, ortamda bakteri olmaması halinde çok yavaştır. Böylece sülfürik asitle ortamın pH'nın düşürülmesi bakterilerin etkisini artırır. Bakteri etkisiyle oluşan reaksiyonlar ortamın pH ve sıcaklığı ayarlanarak hızlanabilirler. Böylece çözeltiliye alınan bakır sülfat ve diğer metal sülfatlar çeşitli yöntemlerle değerlendirilirler (Gülezzin, 2010; Karahan, 1978).

3.5.2.9 Bileşik Metod (LPF) ile Liç

Bazı tesislerde sülfürlü mineraller flotasyon ile ayrıldıktan sonra, artıklarda kalan sülfürlü bakır mineralleri liç edilerek bakır kazanılmaktadır. Daha geniş uygulama oksit ve sülfürlü mineral karışımları için söz konusudur. Bu proste, oksitli bakır mineralleri çözündürülerek çözelti fazına geçen bakır iyonları metalik demir yardımıyla çöktürülmekte ve daha sonra, hem çökmüş bakır hem de sülfürlü bakır aynı zamanda yüzdürülmektedir (Leach-Precipitation-Flotation).

Birleşik metotla (LPF) yapılan liç prosesinde ilk işlem öğütmedir. Elde edilen pulp liç tanklarında, pH = 1,5–2 değerine ulaşınca kadar H₂SO₄ ile karıştırılarak muamele edilmektedir. Liç tankından alınan pulp çökeltme tanklarına gönderilir ve içindeki bakır iyonları öğütülmüş demir ile çöktürülür. Birçok flotasyon tesisinde, pulpe kireç sütü veya metalik demir ilave edilerek, pH takriben 4'e kadar yükseltilmekte ve flotasyon işlemi uygulanmaktadır. Flotasyon girdisi asidik olduğundan uygun bir yüzdürücü (örneğin dixantojen) kullanılmalıdır. Bu metotla bakır ekstraksiyon randımanı % 90 dolayında olmaktadır (URL-3, 2012).

3.6 Liç Yöntemleri

Cevher tenörlerinin gün geçtikçe düşmesi, liç uygulamasını daha da güncelleştirmiştir. Liç işleminde, cevherdeki metalin hazırlanan solüsyonda çözünebilir hale gelmesi ve bu esnada cevherde bulunan diğer bileşiklerin çözünmemesi istenir.

Liç işlemine uygun olan cevherler, esas itibariyle gravite konsantrasyonu, flotasyon ve diğer yöntemlere uygun olmayan cevherlerdir. Çözelti olarak asitler, alkaliler kullanılabilmekle beraber, en çok sülfürik asit ve bazı tuzlar kullanılmaktadır.

Sülfürik asidin tercih edilmesinin nedenleri şöyle sıralanabilir;

1. Çözme özelliğinin iyi olması,
2. Her zaman sağlanabilir olması,
3. Ucuz olması.

Bakır cevherlerine uygulanan liç işlemlerini; çözüldürme işlemlerine göre; sülfürik asit liçi, kavurma + sülfürik asit liçi, amonyak liçi, kostik soda liçi, bakteri liçi olarak sıralayabiliriz. Ayrıca bakır konsantrelerine uygulanan, basınçlı sülfürik asit liçi, basınçlı ferrik sülfat liçi, ferrik klorür liçi, bakır üretim yöntemlerinin önemli uygulamalarındandır.

Hidrometalurjide kullanılan liç yöntemleri şu şekilde verilebilir;

a- Yerinde liç: Cevher bulunan yüzey, belirli noktalardan kırılıp patlayıcılar ile gevşetilir. Cevher bulunduğu yerde asit ile muamele edilir. Zeminin geçirgen olmamasına dikkat edilir. Çünkü kırık, çatlak bulunması halinde çözelti fazına alınacak olan bakırda kayıplar meydana gelebilir.

b- Yığın liçi: Açık işletmelerde büyük miktarlardaki cevher yığın haline getirilir. Üst kısımdan su, sulu H_2SO_4 püskürtülür ve liç çözeltisi alttan alınır.

c- Perkolasyon veya vat liçi: Cevher tabanı geçirimli malzeme dolu tanka alınır, çözücü üstten beslenir, ters akım ilkesine göre birden fazla tankla işlem devam eder.

d- Karıştırma liçi: Cevherin %90'ı 75 μm boyutunda öğütülür ve su içinde pulp hazırlanır. Katı oranı %40-70 arasındadır. Kuvvetli asit çözücü olarak devamlı

karıştırılır. Ters akım yolu ile dinlendirilerek berraklaştırılır. İlk iki metod günler hatta yıllara varan süre gerektirirken bu metod ile birkaç saatte sonuç alınmaktadır.

e- Basınç altında liç: Sülfürlü bakır cevherlerine uygulanır. Oksijenli ve oksijensiz olmak üzere iki tipi vardır. Oksijensiz, kapalı kapta cevher ve çözücü, çözücünün kaynama noktasının üzerine kadar ısıtılır ve yüksek reaksiyon hızı elde edilir. Bazı durumlarda ortama hava veya oksijen alınarak işlem yapılır. Otoklavdaki basınç O_2 basıncıdır. Basınç liçi açık liçe göre daha verimlidir (Gülezzin, 2010; Karahan, 1978).

Oksitli bakır cevherlerinin liç işlemlerinde yaygın olarak kullanılan reaktifler şu şekilde verilebilir;

3.7 Liç Çözeltilerini Safılaştırma ve Zenginleştirme Yöntemleri

1900 –1910 yıllarında %2 Cu civarında olan endüstriyel minimal tenör günümüzde %0,5 – 0,3 Cu'a kadar azalmıştır. Bu tenör deki işletilebilir bakır yatakları büyük rezervli ve çok ince mineral taneli cevherlerdir. İşletilebilen bakır cevherleri zenginleşebilirlikleri yönünden aşağıdaki gibi dört gruba ayrılabilirler.

1. Sülfürlü cevherler (Çok kolay zenginleşirler)
2. Karbonatlı cevherler (Zenginleşirler)
3. Oksitli –sülfürlü karışık cevherler (Zor zenginleşirler)
4. Bakırsilikatlar (Ekonomik olarak zenginleşebilmeleri olanaksızdır)

Bakır cevherleri zenginleştirilmesinde 1930'lu yıllara kadar yaygın olarak kullanılan jigle, sallantılı masalarla zenginleştirme işlemleri, günümüzdeki ince tanede serbestleşen cevherlerin işlendiği büyük kapasiteli tesislerde kullanılmaz olmuştur. Bakır mineralleri, birlikte bulundukları diğer minerallerden ancak yoğunluklarının ve fiziko–kimyasal özelliklerinin farklılığı prensiplerinden yararlanılarak zenginleştirilebilmektedir. Bakır mineralleri ile beraber bulunan metal minerallerinin birçoğu bakır minerallerine yakın yoğunluğa sahiptirler. Bunların bakır konsantrelerine karışmaları bakır konsantresinin kalitesini bozar. İzabehaneler yüksek kaliteli konsantreleri tercih ederler. Bu nedenle önceleri bakır zenginleştirilmesinde önemli yer tutan gravite zenginleştirilmesi yerine

flotasyon işlemleri tercih edilmeye başlanmıştır. Bakır cevherleri zenginleştirilmesinde önem sırasına göre flotasyon, liç ve gravite yöntemleri uygulanmaktadır.

Hidrometalurjinin gelecekte daha geniş ölçüde uygulanabileceği hususundaki kanaat, gün geçtikçe kuvvet kazanmaktadır. Buna sebep olarak da, hidrometalurjik metodların, ileride daha çok çalışılmak zorunda kalınacak kompleks, düşük tenörlü ve saf olmayan cevherlerin işlenmesinde karşılaşılan güçlükleri kolay çözümler verebilmesi gösterilebilir. Örneğin, California'daki Pine Creek işletmesinin çalışması verilebilir. Bu işletmede, çalışılan cevher, Volfram (Scheelite- CaWO_4 halinde), bakır ve molibden ihtiva etmektedir. Daha önce gravite konsantrasyonu ve flotasyon metodlarıyla elde edilen neticeler, cevher içerisindeki minerallerden bazıları için olumlu olmakla beraber, liç metodunu kullanmak suretiyle daha yüksek randıman sağlamak mümkün olmuştur.

Zaman geçtikçe kullanılan metal standartlarının arttırılması ve aynı zamanda cevher tenörlerinin gün geçtikçe düşmesi, liç metodlarını daha çok tercih edilir hale getirmektedir. Fakat liç metodunun tercih edilip, edilmeyişinde tesis ve işletme masraflarının da göz önüne alınması gerekmektedir.

Ön işlemlerle uygun bir hale getirilen cevher liç edilebilir. Liç işlemi genellikle iki metottan birinin uygulanması ile yürütülür. Sisteme şarj edilen cevher, çözündürücü çözeltinin serbest bir şekilde değerli minerallere erişmesine imkân verecek derecede geçirgen olduğunda, süzme metodu uygulanabilir. Bu durumda liç çözeltisi sabit duran cevher içinden geçirilir. Eğer cevherin fiziksel karakteri süzme işleminin uygulanmasına imkân vermeyecek durumda ise karıştırma metodu uygulanır. Cevher mekanik bir şekilde liç çözeltisi ile karıştırılır. Süzme metoduna örnek olarak, Chuquicamata'daki (Şili) Chile Copper Co. Şirketinin brokansit ($\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$) cevherinden (bazı bakır sülfat cevheri) bakır üretimi ve kumlardan siyanürasyon işleminin uygulanması neticesi altının elde edilmesi gösterilebilir. Chuquicamata'da yürütülen işlemler çok geniş çapta olup tesisin günlük kapasitesi 40 000 ton cevherdir. Söz konusu işlem sırasında liç çözeltisi olarak seyreltik sülfürik asit kullanmakta olup cevher, her biri 11 000 tonluk kapasiteye sahip macunla astarlanmış beton tanklar içinde işleme tabi tutulur. Taşıyıcı çözeltiye alınan bakır, elektroliz yolu ile elde edilir.

Cevherin süzme metodunun uygulanması ile liç edilmesine elverişli olmayan sulu çamurun söz konusu olduğu hallerde, bakır ve altın üretiminde karıştırma usulleri de uygulanır. Kuzey Rodezya’da (Nchanga Copper Mine) ve eski Belçika Kongosu’nda (Union Minière) oksit bakır cevherleri; elektroliz dairesinden alınan kullanılmış elektrolit ile çalkalamayı müteakip, bakır ihtiva eden çözeltinin elde edilmesi amacı ile ters akımlı dekantasyon işlemine tabi tutulur ve mevcut bakır, elektroliz yolu ile elde edilir (Gülezzin, 2010; Habashi,1997).

Liç çözeltilerini saflaştırma ve zenginleştirme yöntemlerini iki gruba ayırabiliriz.

3.7.1 Çözücü Ekstraksiyonu Prosesi

Bakır hidrometalurjisindeki en önemli gelişmelerden biri çözücü ekstraksiyonudur. Çözücü ekstraksiyonu ile liç çözeltileri elektrolitik kazanım için uygun bir besleme çözeltisi haline getirilir (Beşe, 2000).

Bu proseste bakır, demir ve diğer katyonları içeren zayıf asitli liç çözeltisi, bakırı seçici olarak çözeltiden alan bir organik “çözücü” ile karıştırılır. Bu organik çözücü bakır ile kompleks yaparak bakırı bünyesine alır. Daha sonra kirliliklerden arınmış olan organik faz kuvvetli asitle yıkandığında bakır çözeltiliye konsantre halinde geçer. Liç çözeltisindeki bakır konsantrasyonu 1-3 g/L arasındadır (DPT, 2001).

Çözücü ekstraksiyonu sulu liç çözeltilerinden bir metalin veya bileşiğinin bir organik sıvı ile karıştırılmasıyla metalin sulu çözelti ve organik sıvı arasında dağılması sağlanarak, bu dağılımın da organik faz yönünde olduğu şartlarda ve iki sıvı fazın birbiri içinde çözünmemeleri nedeniyle fiziksel bir ayırımın yapıldığı işlemdir. En uygun çözücüler eter, alkol ve nötr fosfat asit esterleri gibi oksijen içeren organiklerdir (Bor, 1989).

Çözücü ekstraksiyonu, sulu liç çözeltilerinden elektro-kazanım için hazırlanan besleme çözeltileri için kullanılır. Sadece elektro-kazanım için uygun seviyelerdeki bakır konsantreleri için değil, aynı zamanda çözülebilir kirliliklerin seçici olarak uzaklaştırılması için uygundur. Nükleer patlayıcılar için radyoaktif elementlerin ayrılmasında iyon değiştiricinin yoğun kullanılmadığı durumlarda gelişmiştir (Aktaş, 2008).

Çözücü ekstraksiyonu iki basamaktan oluşur: bir organik faz içindeki sulu bir liç çözeltisinden bakırın selektif ekstraksiyonu ve elektro-kazanım için verilen uygun bir sulu sülfürik asit çözeltisi içine bakırın sıyrılarak alınması ve yeniden ekstraksiyonudur (Aktaş, 2008).

Herhangi bir çözücü ekstraksiyonu işleminde karşılaşılan büyük güçlükler genellikle çözelti içindeki düzensizliklerden kaynaklanır. Yüksek seviyede klor içeren liç çözeltiğinde, organik çözeltinin ek olarak yıkanması gerekir (DPT, 2001).

Metal kazanım işlemlerinde, değerli metal iyonu veya iyon kompleksini içeren sulu çözelti ile reaktif içeren suda çözünmeyen organik faz karıştırılır. Karıştırma ile sulu ve organik faz disperse edilir ve istenen metal sulu fazdan organik faza alınmış olur. Fazlar 17 ayrıldıktan sonra istenilen metalle yüklenmiş organik fazdan metal sıyrılır. Sıyrılmış organik faz ekstraksiyon için tekrar kullanılır.

Bir metal iyonu ihtiva eden çözelti kirliliklerinden ekstrakte edilecekse, çözelti içerisinde bulunan türlerin bilinmesi önemlidir. Ekstrakte edilecek türler dört kategoride incelenir.

1. Cu^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2} vb. gibi metal katyonları,
2. $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{-4}$ ve $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{-4}$ gibi kompleks metal anyonları,
3. MoO_2^{+2} gibi kompleks metal katyonları,
4. $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ gibi nötr metal türleri,

İdeal bir ekstraktantın şu özelliklere sahip olması gerekir;

1. Metal iyonu içeren çözeltiden istenilen metal/metaller için seçici olmalı,
2. Yüksek ekstraksiyon kapasitesine sahip olmalı,
3. Kolay sıyrılabilir olmalı,
4. Çalışma şartlarında kararlı olmalı,
5. Alev almamalı, zehirli ve kanserojen olmamalı,
6. Ucuz organik çözücülerde çözülebilir olmalı,
7. Metali yükleme ve sıyırma işlemleri, ekonomik karıştırma sürelerine müsaade edecek hızda olmalı,
8. Kararlı emülsiyon oluşturmamalı,

9. Uygun fiyata sahip olmalıdır.

Metal ekstraktantları; yapıya, ekstrakte edilen metallerin çeşidine ve ekstraksiyon mekanizmasına göre ifade edilen 5 sınıfa ayrılır. Bunlar; şelat yapıcılar, organik asitler, ligant yer değiştiriciler, iyon çiftleşmesi ve nötür ekstraktantlar'dır. Ekstraktant ve ekstraktant-metal kompleksini taşımak için seyreltici olarak adlandırılan organikler kullanılır. Seyrelticiler, faz ayırımı, alevlenme noktası, uçuculuk, ekstraktant ve ekstraktant-metal kompleksinin çözünürlüğü gibi fiziksel özelliklere etki eder (Beşe, 2000).

Sıyırma, ekstraksiyon işlemi sonucunda elde edilen yüklü organik fazdan çözünen metali kazanma prosesidir. Genellikle; metal, ekstraksiyon prosesinin uygun şartlar altında geri çevrilmesi ile sulu bir faz içine ekstrakte edilir. Böylece, ekstraktant-metal şelatı hidrojenin yer değiştirmesi ile bozulur.



Reaksiyonun ilerleyişi için, sulu fazın yüksek bir hidrojen iyonu konsantrasyonuna sahip olması gerekir.

3.7.2 Sıvı Membran Prosesi

Membran, iki faz arasında yarı geçirgen bir engel olup, molekül veya iyonların diğer tarafa taşınmasına müsaade eder. Bu engel, genelde çok özel bir film tabakası şeklindedir.

Membran faz, iki ana faz arasındaki ara yüzeydir. Membran prosesinde iyonların taşınımı bu membran yardımı ile olmaktadır. Aslında bu proses, çözücü ekstraksiyonu olarak bilinen kimyasal prosesin geliştirilmiş şeklidir.

Üç adet sıvı membran tipi mevcuttur. Bunlar; Destekli (immobilize), Emülsiyon ve Yığın tipi sıvı membranlardır.

Sıvı membran teknolojisi; çevre, kimya ve gıda mühendisliği, organik ve analitik kimya, fizyoloji, biyoteknoloji, biyotıp gibi birçok alanda kullanılabilmektedir. Bu alanlarda, gazların temizlenmesi ve saflaştırılması, organik bileşiklerin giderilmesi, metal geri

kazanımı, toksik bileşiklerin giderilmesi, enzimlerin ayrılması ve fermentasyon ürünlerinin elde edilmesi amacıyla sıvı membran sistemi uygulanmaktadır (Aktaş, 2008; Beşe, 2000).

3.8 Liç Çözeltilerinden Bakır Kazanımı

Cevherden istenen elementler çözeltiye alındıktan sonra, ileri aşamalarındaki çalışmalar için çözeltinin tepkimeye girmemiş atıklardan temizlenerek berrak bir şekilde üretilmesi gerekmektedir.

Bir defa temiz ve berrak bir çözelti üretildimi ikinci ana aşama çözeltiden metal üretimidir. Bakır için ana üretim prosesleri şunlardır (Karahana, 1972).

3.8.1 Çöktürme

Çöktürme yöntemi en çok kullanılan yöntemlerden biri olup, elektrokimyasal işlemlerin temeli olarak adlandırılır (Aktaş, 2008).

Çöktürme işlemi genelde metallerle yapılmakla beraber son yıllarda gazlarla indirgeyici çöktürme prosesi sıkça uygulanmaktadır. Çöktürme prosesini kontrol eden bazı parametreler şunlardır;

1. Çökelek oluşumu belli bir pH aralığında meydana gelir, bu aralığın dışında çoğu yeniden çözünür.
2. Çökeleklerin çoğu sıcak suda daha fazla çözünür veya yüksek sıcaklıkta çökeltme yapıldığında parçalanır.
3. Ortamda çökelek ile kompleks yapacak bir iyonun bulunması ile çökeltme durabilir.
4. Ortamda yükseltgeyici veya indirgeyici bir etkenin olması gerekir.

Oksitli, oksitli – sülfürlü bakır cevherlerinden ve sülfürlü bakır konsantrelerinden elde edilen çözeltilerdeki bakır sülfat, bakır klorür, kompleks amonyum – bakır tuzları ve bunlarla beraber bulunan diğer metal tuzları çeşitli yöntemlerle değerlendirilirler (Gülezzin, 2010).

3.8.1.1 Metallerle Çöktürme (Sementasyon)

Metal tuzu içeren bir çözeltiden, dışarıdan başka bir metal eklenerek çözeltideki metalin çöktürülmesi işlemine sementasyon denir. Genellikle çöktürülen metal eklenen metalin üzerine çöker. Prosesin oluşumu metallerin elektrot potansiyeline bağlıdır. Yüksek pozitif potansiyeli olan metal çözeltiye geçerek daha düşük pozitif potansiyelli metalin yerini alır. Örneğin bakırın liç çözeltilerinin sementasyonunda genellikle demir kullanılır. Çünkü demirin standart potansiyeli $E_o = 0.44 \text{ V}$, bakırın ki ise $E_o = 0.377 \text{ V}$ 'dur. Buna göre sementasyon reaksiyonu aşağıdaki gibidir.



Metalle çöktürme kinetiğini etkileyen önemli bir etken, üzerine çöktürülen metalin gevşek veya yapışık olup olmadığıdır. Tepkimenin hızını kontrol eden etkenlerden biri de sıcaklıktır. Sıcaklık artmasıyla tepkime hızlanır.

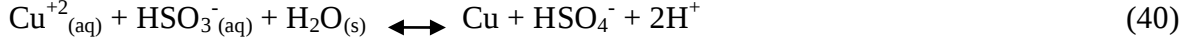
Sementasyonda çökmüş olan metalin çözeltiyle uzun süre kontakta kalması durumunda tekrar çözünme mümkün olabilir. Bunu önlemek için çözeltiye yüzey aktif maddeler eklenerek çökelmiş olan metal aglomera edilir.

Bakırın sementasyonunda yüksek Cu^{2+} iyonu derişikliğinde daha ince toz bakır üretildiği görülmüştür. Yine sabit Cu^{2+} iyonu derişiminde ve yüksek H_2SO_4 konsantrasyonunda da ince bakır tozu üretilmiştir. Fakat asit miktarının fazla olması demir tüketimini artırır. Demir tüketimi genellikle demirin teorik miktarının 2 ile 4 katıdır (Altındoğan, 1991).

3.8.1.2 Gazlarla Çöktürme

Bakır sülfat çözeltisinden oda sıcaklığında SO_2 geçirildiğinde bakır, bakır sülfid olarak çöker. Bununla birlikte, eğer çökme 100°C 'de ve 50 psi basınçta yapılırsa metalik bakır çökmüş olur (Aktaş, 2008).





Hidrojen ile Çökeltme: ABD’de amonyaklı solüsyonlarda bakırın hidrojen gazı ile endüstriyel ölçüde çöktürülmesi 1954 yılında başlamıştır. 1966 yılında demir ile çöktürülmüş bakırın tekrar asitte çözündürülmesi ve hidrojen gazı ile çöktürülerek % 99.9 saflıkta metalik bakır elde edilmesi sağlanmıştır (Beşe, 2000).

Liç çözeltilerinden basınç altında hidrojenle toz halde Cu üretmek için geliştirilen ticari proses, yüksek derişimli çözeltilere uygulandığında en kârlısıdır. 600 atm’de ve yüksek sıcaklıkta;



Ekstraktif metalurjide hidrojen sülfürün kullanılması gittikçe ilgi duyulan bir konu olmaktadır. Bakır liç çözeltilerinde H_2S ’in kullanılması iki etki yapmaktadır.



H_2S ’in ekonomik olarak hidrometalurjik reaktif olarak kullanılmasının, ortamdaki Fe (III) iyonunun derişimine bağlı olduğu görülmektedir (Aktaş, 2008; Karahan, 1978).

3.8.1.3 İyonik Çöktürme

Bakırın klorür olarak çözeltiliye alındığı liç çözeltilerinde bakır genellikle iki değerlikli bakır tuzları (CuCl_2) şeklindedir. Çözeltiliye indirgen klorür tuzları ilave edilerek suda çözünürlüğü çok az olan (%1,53) CuCl tuzu elde edilir. Çökelti süzülerek elde edilen CuCl ’den elektrolizle metalik bakır üretilir. Çözünmüş metal sülfat tuzları bazlarla çöktürülerek, suda az çözünen yüksek tenörlü metal hidroksitler üretilerek metal kazanımında değerlendirilmektedir.

Temiz bir çökelti eldesi için çöktürücü temiz olmalıdır. Çökelti iri taneli olmalıdır ki, yıkama ve filtreleme kolay olsun. Çökelti çözünmez olmalıdır ki kantitatif miktarlar elde edilebilsin.

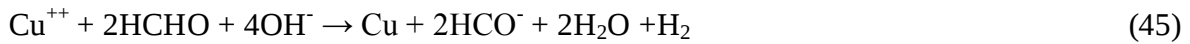
Çökelti belli bir pH aralığında meydana gelir, bu aralık dışı değerlerde yeniden çözünme olabilir. Çöktürmelerin çoğu sıcak suda daha fazla çözündüğünden yüksek sıcaklıklarda yeniden parçalanmalar meydana gelebilir. Ortamda çökelti ile kompleks yapacak bir iyonun bulunması halinde çökeltme durabilir. Ortamda yükseltgeyici ve indirgeyici bir etken olması gerekebilir.

İyonik çöktürme ile bakır kazanımında aşağıdaki yöntemler kullanılabilir (Gülezzin, 20010; Habashi, 1995);

1. İndirgen ile çöktürme: Cu^{2+} içeren liç çözeltisi dithionite ile temas ettirildiğinde bakır metalik olarak çöker,



Alkali çözeltilerde formaldehit ile tepkime oluşturularak metalik bakır elde edilebilir.



2. Klorürler ile çöktürme: Bakır(I) klorürün sudaki çözünürlüğü (0,062 gr / l) çok düşüktür. Bu özellikten faydalanarak liç çözeltilerinden seçmeli olarak bakır çökeltir.



Çöktürmelerde bakır genelde Cu^{2+} şeklindedir çökeltmeden önce Cu^+ indirgenebilmesi gerekir.

3. Siyanürler ile çöktürme: Asitli bir ortamda bakır(I) siyanür pratik olarak suda çözünmeyen tek siyanür bileşiğidir. Düşük tenörlü cevher sülfürik asit ile liç

edilir ve çözeltilerden SO_2 geçirilerek Cu^{+2} , bakır(I) sülfat'a dönüştürülür, daha sonra ortamdan HCN geçirilerek bakır(I) siyanür şeklinde çöktürülür.



Düşük tenörlü cevherin sodyumsiyanyür ile liçinden elde edilen çözeltiye sulu sülfürikasit eklenerek CuCN çökeltilir ve açığa çıkan HCN sirküle edilir. Daha sonra CuCN hidrojen ile indirgenerek metalik bakır elde edilir.



4. Hidroksiller ile çöktürme: Sulu çözeltideki metal iyonları, (+) yüklü iyonla (-) yüklü su dipolü yan yana gelecek şekilde bir arada bulunurlar. Her metale yönelik hidroksil iyonu metal iyon yükünü bir düşürür, hidroliz işlemi yüksüz madde oluşuncaya kadar sürer, metal iyonlar nötr olunca aralarındaki itici iyonik kuvvetler ortadan kalktığı için çökme oluşur. Her hidroksit dar bir pH aralığında dilute (iyice sulandırılmış) çözeltide çöker.

5. Sülfürler ile çöktürme: Düşük tenörlü sülfürler asidik çözeltilerde çözünmezler, ancak havasız ortamda sodyum siyanür ile liç olurlar ve filtre edilmiş liç çözeltisinin asit ile muamele edilmesi sonucu Cu_2S çöktürülür ve kazanılan HCN sisteme geri beslenir.



3.8.2 Elektrolitik Kazanım

Elektrolitik kazanım, çözücü ekstraksiyonu prosesinden elde edilen elektrolitten değerli metali kazanmak için katodik indirgemenin kullanıldığı bir elektrolitik prosestir.

Elektrolitik hücrelerde kullanılan anotlar genellikle inerttir ve bir gaz çıkış reaksiyonunu destekler.

Klorlu elektrolitlerden klor gazı çıkmasına rağmen; sulu elektrolitik kazanım proseslerinde anodik reaksiyon genellikle oksijen çıkışıdır:



Normal sulu elektrolitik kazanım proseslerinde kullanılan anotların tamamen çözünmeyen olması gerekmektedir. Geleneksel anot materyalleri % 5-10 antimon içeren kurşun alaşımlarıdır. Bu anotlar, anodik korozyon sonucu katotta biriktirilen metalin kirlenmesine neden olur. Bu, seyreltik asit elektrolitlerinde küçüktür, fakat bakırın çözücü ekstraksiyonu - elektrolitik kazanımı gibi çok daha derişik asit elektrolitlerinde artmaktadır. Elektrolite Co(II) iyonları ilave edilerek anodik korozyon minimize edilebilir.

Sulu ortamlardan metallerin elektrolitik kazanımında kullanılan katotlar; toplanacak metalle aynı metalden yapılmış olan ince levhalardır. Metal, bu levha üzerinde toplanır ve kolayca sıyrılabilir ve sıyrılmış levhalar tekrar katot olarak kullanılır.

Elektrolitik hücreler, genellikle kurşun ya da PVC ile kaplanır. Hücre boyutu elektrotların sayısına bağılı olarak fabrikadan fabrikaya değışiklik gösterir.

Elektrolitik hücrelerde katotlar, anotlar ile değışik şekillerde yerleştirilebilir. Bu yerleşim paralel, seri veya karışık şekilde olabilir.

Katodik metal biriktirme prosesi durumunda katot akım verimi, biriktirilmiş metal kütlesinin Faraday kanunu ile hesaplanan teorik miktarına oranıdır. Katodik reaksiyonlar, hidrojenin açığa çıktığı reaksiyonlar ve diğere redoks sistemlerinin okside olmuş türlerinin redüksiyonunu içerdüğinden dolayı akım veriminde düşmelere neden olur.

Biriktirme veya uygulama potansiyeli (V_1), hücre boyunca bir I akımı üretmek için elektrolitik hücreye uygulamak zorunda olunan potansiyeldir. Anot ve katot arasındaki

potansiyel farkı, tüm hücre reaksiyonunu oluşturmak için, anodik ve katodik reaksiyonların tersinir potansiyelleri arasındaki farktan büyük olmalıdır. Tersinir bozunma potansiyeli, V_0 olarak tanımlanır.

$$V_0 = E_A - E_C \quad (54)$$

Yüksek demir içeriğine sahip bakır liç çözeltileri uygun bir elektrolit oluşturmadığı için, bu tip çözeltilerin çözücü ekstraksiyonu ile saflaştırılması ve bakırca derişik hale getirilmesi gerekir.

Çözücü ekstraksiyonu / sıyırma döngüsü olan yüklü elektrolit, elektroliz hücresine beslenir. Buradan çıkan harcanmış elektrolit, çözücü ekstraksiyonu-sıyırma prosesinde sıyırma çözeltisi olarak kullanılır (Aktaş, 2008; Beşe, 2000).

Liç operasyonu ve liç sonrası solvent ekstraksiyonu operasyonu ile elde edilen çözelti, örneğin bakır çözeltisi $30-60 \text{ kg/m}^3$ çözünmüş bakır içerir. Bu çözeltiden bakır elektrolitik ayırma ile bakır katotlarında geri kazanılır. Elektrolitik ayırma prosesi, çözeltisine yerleştirilmiş olan inert anot ile bakır katot arasındaki elektrik potansiyeli tarafından gerçekleştirilir. Elektrolitik ayırmada katot reaksiyonu,



şeklindedir. Fakat anot reaksiyonu tamamen farklıdır. Anot inert olduğundan burada bakır olmaz ve diğer reaksiyonlar gerçekleşir. Bu reaksiyonda oksijen gaz olarak açığa çıkar.



Net elektrolit ayırma reaksiyonu aşağıdaki gibi yazılabilir.



Bu reaksiyon için standart hücre potansiyeli,

$$E = 0.34 - 1.23 = -0.89 \text{ V} \quad (58)$$

Bu eşitliklerden görüldüğü üzere katotta metalik bakır açığa çıkmakta, inert anotta oksijen gaz halinde uzaklaşmakta ve rejenere olan H₂SO₄ çözeltide oluşmaktadır. Bu sülfürik asit liç işlemine veya solvent ekstraksiyonu stripping işlemine devrettirilebilir (Altundoğan, 1991).

3.8.3 Solvent Ekstraksiyonu

Dünyada yüksek tenörlü cevher rezervlerinin azalmasıyla fakir cevherlerin işlenmesinin zorunluluğu ve buna paralel olarak pirometalurjik işlem kademelerinde masrafların artması nedeniyle hidrometalurjik metotlar denenmekte ve uygulama alanı artmaktadır. Hidrometalurji alanında en başarılı atılım olan ve liç çözeltilerine uygulanan metot ise solvent ekstraksiyonudur (Gülezzin, 2010).

Solvent ekstraksiyonu belkide özellikleri birbirine yakın elementleri ayırabilecek en uygun yöntemdir. Kazanılmak istenen metal iyonları, suda çok az çözünen bir organik sıvı ile çözeltiden ekstrakte edilerek alınır. En basit durumda çözeltideki metallere sadece biri solventte çözünürken diğerleri tamamen sulu çözeltide kalırlar. İki sıvının birbirinden ayrılmasından sonra solventteki metal, bileşimi öncekinden değişik asit veya bazik sulu bir çözeltiye alınır. Bu işleme stripping denilir.

Farklı çözünürlüklerin orjinine bakarak ekstraksiyon sistemini iki bölüme ayırabiliriz. Birincisinde geçirgenlik gibi sadece fiziksel farklılıklar söz konusudur. İkincisinde, sulu fazda olan metal iyonlarından biri solventle kimyasal tepkimeye girerek kompleks oluşturur. Bu özellik birçok metalürjik ayırmada kullanılır. Solvent ekstraksiyonu genel reaksiyonu aşağıdaki gibidir (Altundoğan, 1991).



Solvent ekstraksiyonda kullanılacak kimyasalların özellikleri şöylece verilebilir (Gülezzin, 2010);

1. Organik faza geçecek olan metal için seçimli olmalıdır.
2. Suda çözünürlüğü az olmalıdır.
3. Stabilesi iyi olmalıdır.

4. Su ile stabil emülsiyon vermemeli, kolay ayrılabilmelidir.
5. Uçucu, parlayıcı, yanıcı ve toksik olmamalıdır.
6. Metal yükleme kapasitesi büyük olmalıdır
7. Tekrar kullanılabilme özelliğine sahip olmalıdır.
8. İyi bir ekstraksiyon kinetiğine sahip olmalıdır
9. Geriye rahatça ekstrakte edilebilmelidir
10. Ucuz olmalıdır.

Solvent ekstraksiyonda kullanılan bazı kimyasallar Tablo 13'te verilmektedir (Gülezzin, 2010).

Tablo 13. Solvent Ekstraksiyonda kullanılan kimyasallar (Gülezzin, 2010).

Grup	Bileşim
Alifatik hidrokarbonlar	n-Hexan, Kerosen, Nafta
Aromatik hidrokarbonlar	Benzen, Toluen, (O, P, M) Xylen
Hidroaromatikler	Cyclo-hexan
Hidrokarbonlar yerine kullanılan kimyasallar	Kloroform, Karbontetraklorür, Karbondisülfid

3.9 Katıların Mekanik Aktivasyonu

Ostwald adlı bilim insanı, kimyasal enerji ile mekanik enerji arasındaki ilişkiyle ilgili olarak ortaya aşağıdaki tanımlamayı yapmıştır;

"Mekanokimya, mekanik enerjinin etkisiyle malzemelerdeki kimyasal ve fizikokimyasal değişimlerle ilgilenmektedir".

Alman bilim insanı Ostwald, mekanokimya terimini 1887 yılındaki çalışmalarında ilk defa kullanan kişidir. Mekanokimyayı, termokimya, elektrokimya ve fotokimya gibi fiziksel kimyanın bir parçası olarak ortaya koymuştur.

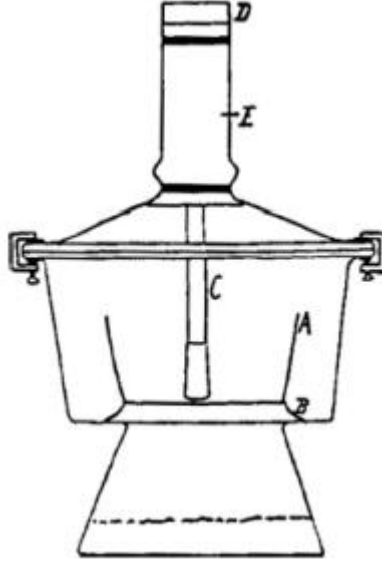
1920'den sonra mekanokimya konusunda daha fazla çalışma gözlenmektedir. 1928 yılında Pierci isimli bilim insanı, mekanokimyayı "fiziksel kimyada özelliklerin kullanımını kapsayan yeni mekanik dağılım (mekanik dispersiyon) bilimi" olarak tarif etmiştir. Yazar, mekaniksel yollarda dağılım (dispersiyon) veya deflokulasyon olduğu, bu yüzden hemen hemen koloidal dağılım meydana geldiği için bu bilime mekanokimya terimini kullandığını ifade etmiştir.

Bununla birlikte mekanik aktivasyonun kimyasal sonuçlara neden olabileceği henüz keşfedilmemiştir. İnsanlar tarafından sürtünme yoluyla ateşe elde etme benzeri birçok teşebbüs günümüze kadar yapıla gelmiş, ancak kimyasal reaksiyonların mekaniksel yollarla başlatılabileceği konusundaki aydınlatıcı bilgiler Boldyrev isimli bilim insanı tarafından 1986 yılında da ortaya konmuştur. Diğer taraftan mekanokimyanın tarihi oldukça eski zamanlara dayanmaktadır.

Sülfürlü cevherlerin mekanokimyasal işlemi antik çağa kadar gitmektedir. Theophrastus of Eresus, Aristotle'nin bir öğrencisi olup ve M.Ö.322'den ölene kadar Atina'daki Lyceum'da çalışmıştır. Kitabı "On Stones" veya "De Lapidibus", mineraller üzerine yazılmış ilk bilimsel kitaptır. Bu kitapta "doğal cinnabar (HgS) sirke ile bir bakır havanda, bakır havan tokmağı kullanılarak sürtülmüş ve sıvı metal oluşmuştur" cümlesi verilmiştir. Bu ilk tarif edilen mekanokimyasal redüksiyon reaksiyonu aşağıda verilmiştir.



Bu reaksiyonda sirke, genelde havada kuru öğütmeye meydana gelebilecek etkileri önlemek için dahiyane şekilde kullanılmıştır. Reaksiyon (Şekil 2)'ye göre cıvanın sülfürlü formundan mekanokimyasal olarak hazırlanma yönteminin ortaçağda neden unutulduğu bir sır olarak kalmıştır.



Şekil 2. İlk mekanokimyasal reaktör A- havan, B - demir hakla, C - havan tokmağı, D - tutamaç (sap), E kauçuk boru (Balaz, Dutkova, 2008; Yılmaz, 2013).

Perker, Şekil 2'de verilen ilk mekanokimyasal reaktörün resmini yayınlamıştır. Reaktörde yan etkileri önlemek için, öğütme araçları olan havan ve havan tokmağına bir desikatöre yerleştirmiştir.

Mekanokimya üzerine yapılan birçok makalede Rus bilim insanı Flavickij anılmıştır. (Flavickij 1903, 1909) öğütme ile gerçekleştirilen katı hal reaksiyonları üzerine çalışmıştır. Daha sonraları inorganik katıların mekanokimyasında literatürde bir boşluk bulunmaktadır. Özellikle batı ülkelerinde, katılarda mekaniksel olarak tahrik edilmiş patlama reaksiyonları hariç olmak üzere çok az çalışma gözlenmiştir. Bu tür reaksiyonlar ikinci dünya savaşında önem kazanmıştır. Bu araştırmalar genelde Almanya, Rusya ve İngiltere'de yapılmıştır. Bu araştırmaların sonucunda mekanik hareket altında iki katının temas noktasında sıcaklığın lokal artışıyla patlamanın gerçekleştiği tezi ortaya konulmuştur.

1920'lerde mekanik enerjinin metaller üzerine etkisi Tammann tarafından araştırılmıştır. Tammann, bütün enerjinin ısıya dönüşmediğini, %5-15'lik enerjinin metalde potansiyel enerji olarak kaldığını, bunun da katının termodinamik potansiyelini artırdığını ifade etmiştir. İşlemin sonucu olarak çözünme hızında önemli bir artış meydana gelmiştir. Daha sonra Tammann ve arkadaşları oksit ve karbonat sistemlerindeki toz reaksiyonlarını incelemiştir. Kuvartz'ın (SiO_2) sodayla (Na_2CO_3) mekaniksel teması sonucu monomoleküler Na_2SiO_3 tabakası oluştuğunu gözlemişlerdir.



Öğütmeyle sebep olunan katıların dönüşümleri 1941'de Clark & Rowan, 1960'da Dacheville & Roy tarafından incelenmiştir. Bu çalışmalar göstermiştir ki pbO dönüşümleri ((massicot→ litharge, litharge→massicot) bilyalı değirmende öğütmenin sonucu olarak, değirmende oluşan hidrostatik basınca bağlı olarak gerçekleşmektedir. (Balaz, 2008; Yılmaz, 2013).

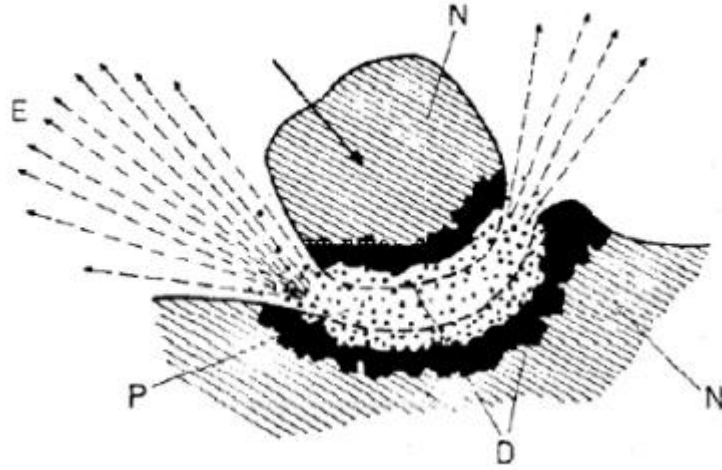
3.10 Mekanokimyada Modeller ve Teoriler

Mekanokimyadaki ortaya konan teoriler;

1. Sıcak nokta (Hot-Spot) teorisi
2. Magma plazma modeli
3. Küresel model
4. Dislokasyon ve fonon teorisi
5. Kısa ömürlü aktif merkezler teorisi
6. Kinetik model
7. Impulse (tahrik) model
8. Enerji denge teorisi
9. Kıyaslama (analogy) teorisi

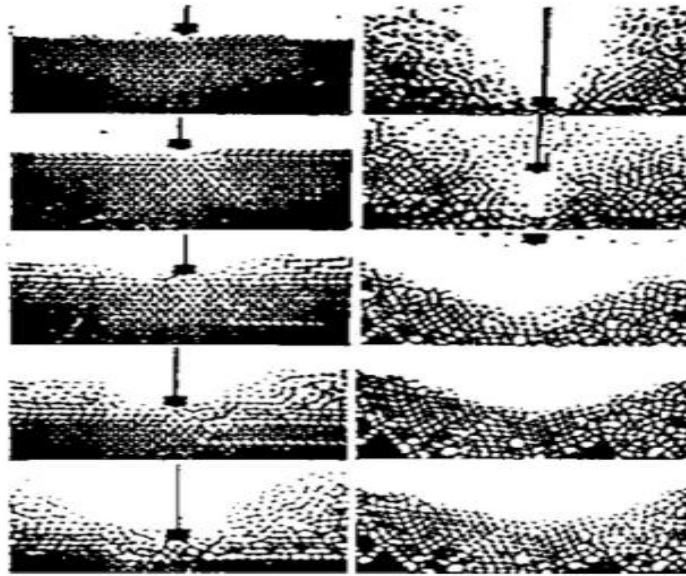
Sıcak nokta teorisinde, kimyasal reaksiyonların mekaniksel olarak başlamasının sebebinin, 10^{-4} - 10^{-3} sn'lik sürtünme prosesiyle yaklaşık $1 \mu\text{m}^2$ 'lik yüzeylerde 1000 K üzerinde sıcaklıklar oluşabildiğini, bunun da mekaniksel olarak tahrik edilmiş reaksiyonların nedeni olduğu ifade edilmiştir (Balaz, 2008; Yılmaz, 2013).

Mekanokimyadaki ilk model olan Magma - Plazma modeli Thiessen ve çalışma arkadaşları tarafından 1967'de ileri sürülmüştür. Bu modele göre çarpışan partiküllerin temas noktasında büyük miktarda enerji serbest kalmaktadır. Bu enerji, katı maddenin oldukça tahrik edilmiş parçacıkların (kısa zaman sürecinde elektron ve fotonlar) emisyonuyla (yayınımı) karakterize edilen özel bir plazmatik halin oluşumuna neden olmaktadır (Şekil 3).



Şekil 3. Makma-Plazma modeli (E - exo-elektronlar, N - deformeolmamış katı, P - plazma, D - yüksek deforme olmuş yüzey tabakası) (Balaz, 2008; Alp, 2006, 2008; Yılmaz, 2013)

Temas halindeki partiküllerin yüzeyi oldukça düzensiz olup lokal sıcaklıklar 10000 K'nin üzerine çıkabilmektedir. Thiessen, plazmada gerçekleşen reaksiyonları önemli şekilde tahrik edilmiş haldeki partiküllerin yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonları ayırt etmiştir. Bu düşünce, mekanik aktive edilmiş reaksiyonlarda, reaksiyonların tek bir mekanizmayla gerçekleşmediği gibi önemli bir sonucu ortaya koymaktadır. (Balaz, 2008; Alp, 2006; Yılmaz, 2013).



Şekil 4. Küresel modelde gösterilmiş darbe geriliminin farklı kademeleri. (aşağıya darbe hareketi katının latisine penetrasyon, yukarı hareket ise fazın latis distorsiyonlu hale bozulması) (Balaz, 2008; Yılmaz, 2013).

Berlin'de 1983 yılında yapılan ilk mekanokimya konferansında Thiessen isimli bilim insanı, bir küresel modelle darbe geriliminin farklı parçacıkların ortaya çıkmasıyla gerçekleştiği görülmektedir. Bu hal, triboplazma olarak nitelendirilen çok küçük aralıklarda ve çok kısa sürelerle sınırlıdır. Triboplazma kavramı daha sonra termodinamik ve kinetik açılardan geliştirilmiştir.

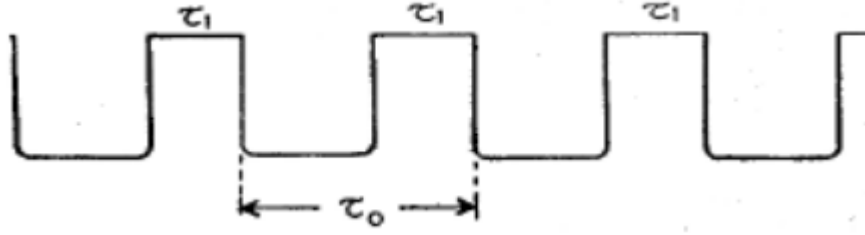
Dislokasyon teorisinde ortaya konan tez, katı maddelere uygulanan mekanik aktivasyonun dislokasyonlarla, hatalarla, katkı maddeleriyle ve ara yüzeylerle arasında gerçekleşen etkileşimler nedeniyle fononların oluşumuyla birlikte gerçekleşmektedir. Fonon teorisi katı maddelerin öğütmeyle düzensizleşmesinde fononların dağılımını, karşılıklı etkisini ve meydana gelmesini vurgulamaktadır.

Kısa ömürlü aktif merkezler teorisinde, mekanik işlem esnasında artan yeni yüzeyin 10^{-9} - 10^{-11} sn'lik termal tahrikte kararlı olmayacağı fikri yatmaktadır. Kararlılık için gerekli 10^{-4} - 10^{-7} sn'lik süreç esnasında kimyasal bağlar yeniden düzenlemeye eğilimlidirler. Kısa ömürlü merkezlerin bozulması aşırı enerjinin gevşemesiyle (hafifleme) ilişkilidir. Bu gevşeme, kimyasal bağların yeniden düzenlemesi nedeniyledir ancak kısa süreli merkezlerin etrafında bulunan moleküllerde etkileşimi, kimyasal olarak aktif ortamda gevşemenin sorumlusudur. Bu ekzotermik bir süreçtir.

Kinetik modelde, katı maddenin dekompozisyon prosesi aktivasyona, deaktivasyona ve uygun kimyasal reaksiyona göre değerlendirilmektedir. İki sınır durumunu seçebilmektedir: bozunma ya gevşeme ve bağ yarıma prosesleriyle (örneğin termal dekompozisyon) ya da takibindeki kademelerle (örneğin ilk kademede ortaya çıkan ara ürünlerin transformasyonu) sınırlıdır. Mekanokimyasal etkilerin iki karakteristik özelliği saptanmaktadır: vuruş (pulse) hareketi ve hareketin lokal karakteri. Bu özellikler mekanik aktivasyonun kinetik modelinin temelini oluşturmaktadır.

Impulse (Tahrik) modelinin dayandığı temel fikir, katı maddeler üzerinde tahrik etkisine sahip olan değirmen bilyalarının katıyla temasta olduğu zamanla reaksiyon kinetiğinin tespit edilmesidir. Bu zaman toplam öğütme zamanından farklıdır ve tahrik esnasında sıcaklık artışıyla bağlantılıdır. Değirmenlerde gerilim alanlarının oluşumu ve gevşemesi, bir katının ardışık mekanik tahriklere maruz kalmasıyla düzenli aralıklarda meydana gelir. Bu tahriklerin şematik sunumu Şekil 5'te verilmiştir. Her bir tahrik, işlem gören bölgede

gerilim alanlarının varlığını ve çeşitli fiziksel ve fizikokimyasal sonuçlara neden olan gevşemeleri karakterize etmektedir.



Şekil 5. Mekanik hareketin tahrik karakteri. (tahrikin sol tarafı gerilim alanı oluşumu, sağ tarafı gerilim gevşemesi) (Balaz, 2008; Yılmaz, 2013).

Enerji denge teorisinde farklı değirmen tipleri gibi değirmen parametrelerinin katıların kristal latislerinde karakteristik değişimlere neden olduğu ifade edilmiştir.

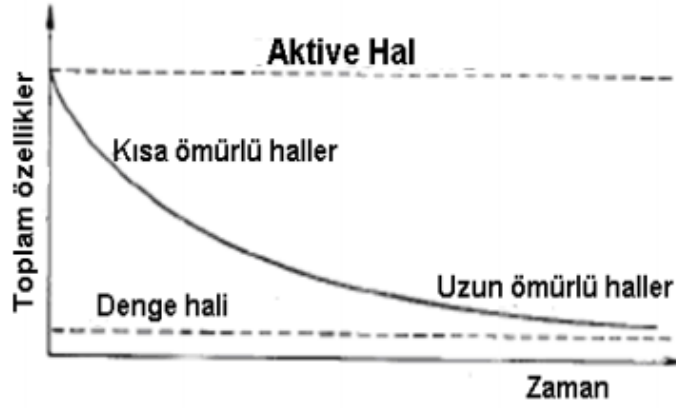
Kıyaslama (Analogy) modeli, değirmendeki enerji transferine dayanmaktadır. Kavram, birçok mineralde deneysel olarak kanıtlanmıştır ve katıların yapısal düzensizliğinin değişen enerjileri için mekaniksel hareketin bir tanımını kolaylaştırmıştır (Balaz, 2008; Yılmaz, 2013).

3.11 Mekanik Aktivasyon

Mekanik aktivasyon terimi, kimyasal olarak değişmeden kalan bir katının reaksiyona girme kabiliyetinde artış sağlayan bir proses olarak tariflenmiştir. Aktivasyon işlemi kompozisyon veya yapıda bir değişim sağlarsa bu bir mekanokimyasal reaksiyon olarak kabul edilmektedir. Bu durumda mekanik aktivasyon reaksiyonu hızlandırır ancak bu reaksiyonun sürecine (gerçekleşme düzenine) etki etmemektedir. Butyagin adlı bilim insanı, mekanik enerjinin etkisine maruz kalan katının davranışını üç görüş açısından ele almıştır: yapısal düzensizlik, yapısal gevşeme ve yapısal değişkenlik. Gerçek koşullar altında bu üç faktör bir katının reaktivitesine (reaksiyona girme kabiliyeti) aynı anda etki etmektedir. Mekanik aktivasyon, katı yapısındaki stabil değişimler nedeniyle reaksiyona girme yeteneğinde bir artış olarak tanımlanmaktadır.

Bununla birlikte yapısal gevşeme, mekanik aktivasyonda önemli rol oynamaktadır. Mekanik kuvvetlerin hareketine ara verildikten sonra yavaşça değişim gösteren haller

(yapısal hal) Lyachov (1993) tarafından tarif edilmiştir. Bu bilim insanı Şekil 6’da gösterildiği gibi, aktive olmuş katılar için genelleştirilmiş bir gevşeme eğrisini ortaya koymuştur. Bu grafikte eğrinin belirli bölümleri farklı karakteristik gevşeme sürelerindeki proseslerle ilişkilidir.



Şekil 6. Mekanik aktive halin genelleştirilmiş gevşeme eğrisi (Balaz, 2008; Yılmaz, 2013).

Bu teoriyle gevşeme süresinin karakteristik reaksiyon süresinden daha küçük olduğu haller yoluyla aktive olmuş katıların reaktivitesine etki etme olasılığı bulunmamaktadır. Aksine bazı uzun ömürlü haller (örneğin yüzey alanı) reaksiyon süreci esnasında sabit olarak kabul edilebilir ve etkisi, mekanik aktivasyon çalışmalarının bir konusu olmalıdır.

Juhasz isimli bilim insanı, mekanik aktivasyon etkisi altındaki proseslerin primer ve sekonder olmak üzere ikiye ayrılabilceğini ifade etmiştir. Primer proses (iç ve yüzey enerjisinin artışı, yüzey alanının artışı, katıların birbirleriyle yapışma enerjisindeki azalış) genellikle maddenin reaktivitesini arttırırken, sekonder prosesler (agregasyon, adsorbsiyon, yeniden kristallenme) aktive olmuş sistemlerde spontane olarak meydana gelir ve öğütme esnasında yada öğütme tamamlandıktan sonra görülebilir (Balaz, 2008; Yılmaz, 2013).

3.12 Mekanik Aktivasyon Minerallerin Artan Çözünmesi

İnce öğütülmüş minerallerin çözünmesine mekanik aktivasyonun etkisi birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir. Buradaki aktivasyon terimi, artan spesifik yüzey alanına ilave olarak artırılmış etkiyi ifade etmektedir.

Mekaniksel yolla artan çözünmenin ortaya konan başlıca sebepleri olarak;

1. Yapısal Düzensizlik
2. Mineral Partiküllerinin amorflaşması
3. Tercihli çözünmeye uygun kristal alanlarının ortaya çıkması
4. Uzayan öğütme esnasında minerallerin yüzey oksidasyonu gösterilmiştir (Yıldız ve Alp, 2005; Koç, 2011).

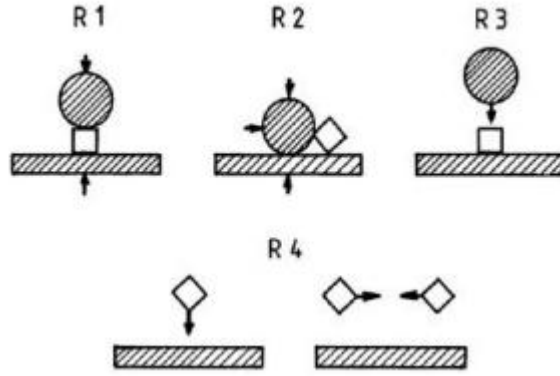
3.13 Öğütme Ekipmanları

Partikül boyutunun küçültülmesi ya da parçacıklara ayırma işlemi birçok teknolojik operasyonda önemli bir kademedir. Prosesin kendisi, topaklanma olmaksızın katıların daha küçük partiküllere mekaniksel yolla getirilmesi olarak tarif edilmektedir. Bu işlem, belirli boyut ve şekillerde partiküller oluşturmak, yüzey alanını arttırmak, kimyasal reaksiyon gibi daha sonra gerçekleşecek operasyonlar için gerekli olacak katılardaki hataların oluşumunu teşvik etmek amacıyla yapılmaktadır. Öğütme işlemi sadece katıların yüzey alanını arttırmaz, ayrıca yüzeyde yüksek aktifliğe sahip bölgelerin artmasını da sağlar. Bu artış gerçekten etkileyicidir. Bir kübik katı daha küçük kübik katılara parçalanırsa, orijinal kübün yan kısımlarının her biri $1/n$ olduğunda, spesifik yüzey alanı “n” kadar artarken, parçalanmış kütleye n^2 kadar orijinal kenar uzunluğunda artış ve n^3 kadar köşe sayısı artar.

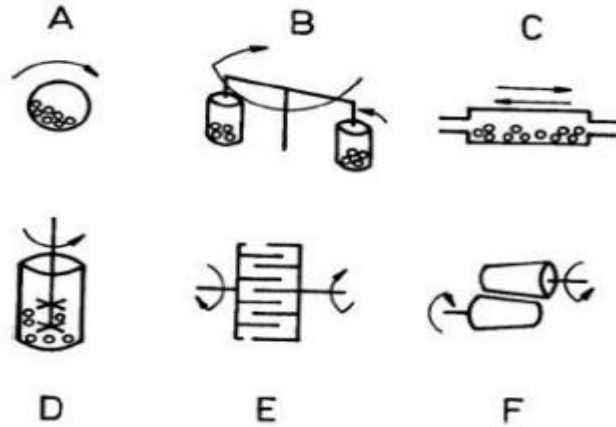
Katıların boyut küçültülmesi enerji yoğunluklu ve oldukça verimsiz proseslerdir. Üretilen bütün elektriğin %5’i boyut küçültmede kullanılır. Geleneksel olarak ince öğütme terimi (fine grinding) 100 μm boyut altı için kullanılmaktadır. 10 μm den daha küçük boyutlara öğütme işlemine de aşırı veya çok ince öğütme (ultra fine) terimi kullanılır. Mekanokimyadaki yüksek enerjili öğütme terimi ise daha çok uygulanan öğütme ekipmanının (değirmenin) karakteristiğini vurgulamak için kullanılmaktadır (Balaz, 2008; Yılmaz, 2013).

Enerji kıyaslamaları arasında özellikle yüksek enerjili öğütmede mekanik aktivasyonun bir formu olan plastik deformasyonla oluşturulan enerji önemlidir. Uygulanan temel gerilim tipleri Şekil 7’de gösterildiği gibi basma (sıkıştırma), yırtılma (aşındırma), darbe (çarpma) ve darbe (çarpışma) dir.

Mekanik aktivasyonun çok kademeli karakteri, farklı çalışma rejimlerine sahip yüksek enerjili değirmenlerin kullanımını gerektirir. Yüksek enerjili öğütmede sıkça kullanılan değirmenler Şekil 8'de verilmiştir.



Şekil 7. Değirmenlerdeki ana gerilim tipleri. R1 – basma (sıkıştırma), R2 – yırtılma (aşınma), R3 – darbe (çarpma) ve R4 – darbe (çarpışma). [Taralı alan değirmen duvarını, kare şarj malzeme kütesini ve küre öğütme ortamı kütesini sembolize etmektedir] (Balaz, 2008; Taşkın, 2005; Yılmaz, 2013).



Şekil 8. Yüksek enerjili öğütme için değirmen tipleri. (A) Bilyalı değirmen, (B) Gezegenel değirmen, (C) Vibrasyonal değirmen, (D) Atritör – Karıştırılmalı bilyalı değirmen, (E) Mil değirmen ve (F) Haddeli değirmen (Balaz, 2008; Taşkın, 2005; Yılmaz, 2013).

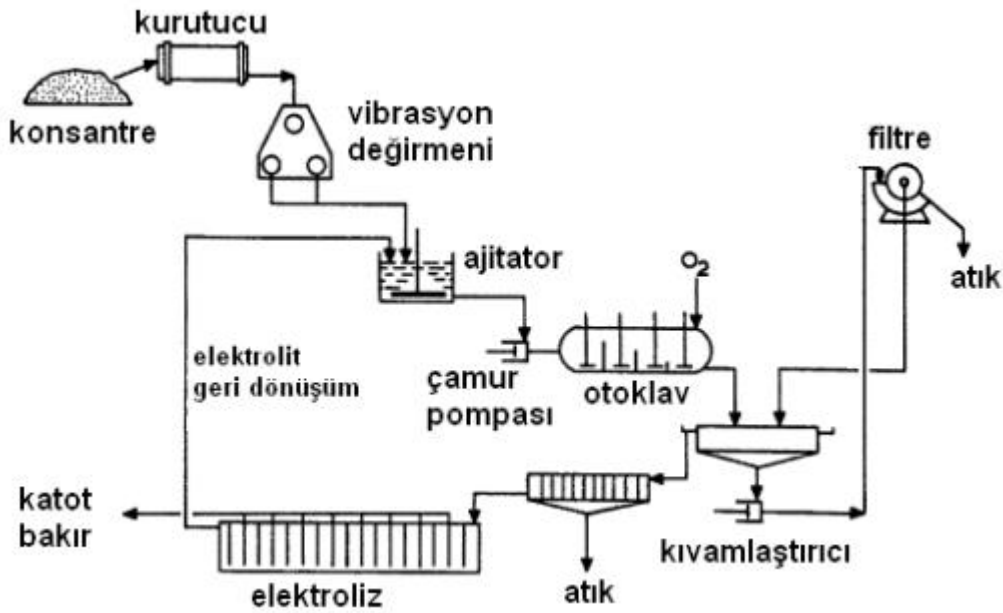
3.14 Mekanik Aktivasyonun Teknolojik Uygulamaları

Reaksiyon sıcaklıklarının düşürülmesi, çözünürlük miktarının ve hızının artırılması, suda çözünebilen maddelerin oluşturulması, daha basit ve daha ekonomik reaktör gerekliliği ve

daha kısa reaksiyon süreleri mekanik aktivasyonun avantajlarından bazılarıdır. Birçok avantaj sunan mekanik aktivasyonun endüstriyel bazdaki uygulamalarının bazıları aşağıda kısaca anlatılmaktadır.

3.14.1 Lurgi - Mitterberg Prosesi

Kalkopirit (CuFeS_2) konsantresinin liç işlemi endüstriyel skalada LURGI-MITTERBERG prosesinde test edilmiştir (Şekil 9). Kalkopirit, liç edici maddelere karşı oldukça refraktör özelliğe sahiptir. Yüksek basınç ve sıcaklıklar altında bile bakır kazanımı yaklaşık %20 ler seviyesindedir. Bu proseste bakırın liç edilebilirliği, bir vibrasyon (titreşimli) değirmen vasıtasıyla mekanik aktive edilerek arttırılmıştır. Kalkopirit konsantresinden bu yöntemle %96 civarında bakır kazanımı sağlanmıştır. 70 li yıllarda kullanımda olan bu prostesten yüksek operasyon maliyetleri ve yüksek enerji tüketimi nedeniyle vazgeçilmiştir (Balaz, 2008; Tkacova, 1989; Yılmaz, 2013).



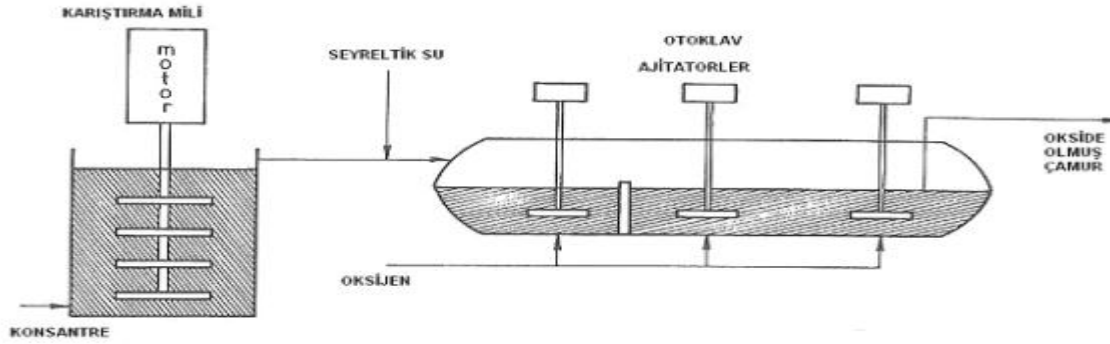
Şekil 9. Lurgi-Mitterberg prosesinin akım şeması (Balaz 2008, 2009; Alp 2006; Yılmaz, 2013).

3.14.2 Activox™ Prosesi

Activox prosesi, son yıllarda Avustralya’da sülfürlü cevher konsantrelerinin kavrulması ön işlemine alternatif olarak geliştirilmiştir. Tipik bir Activox prosesinin şematik görünümü

Şekil 10' da verilmiştir. Bu proses, ultra-ince öğütme ve öğütme altında basınçlı oksidasyon olmak üzere iki operasyon ünitesi içermektedir. Mekanik aktivasyon genelde ilk kademe gerçekleşir.

İlk kademedan gelen seyreltilmiş çamur, basınçlı oksidasyon işleminin gerçekleştiği otoklav kademesine geçer.



Şekil 10. Activox prosesinin şematik görünümü (Balaz, 2008; Taşkın, 2005; Yılmaz, 2013).

Activox prosesi, pentlandit konsantresinden nikelin liç edilebilirliğini arttırmada kullanılan bir metottur. Halen Batı Avustralya'da kullanılmaktadır. Proses ayrıca öğütülmüş sülfürlü minerallerde hapsedilmiş altının serbest hale geçmesini sağlamada da (Balaz, 2008; Taşkın, 2005; Yılmaz, 2013).

3.14.3 Sunshine Prosesi

1984 yılında Sunshine Mining & Refining Company isimli şirket, antimuan, bakır ve gümüş içeren sülfürlü kompleks cevherlerin hidrometalurjik işlemine yeni bir yaklaşım ortaya koymuşlardır. Bu çalışma, nitrik asit uygulamalı sülfürik asit oksijen basınç liçine dayanmaktadır. Bu işlem, tetrahidritin alkali liçinden sonra oluşan katı atıktan gümüş ve bakır kazanımına izin vermektedir (Balaz, 2008; Taşkın, 2005; Yılmaz, 2013).

3.14.4 Metprotech Prosesi

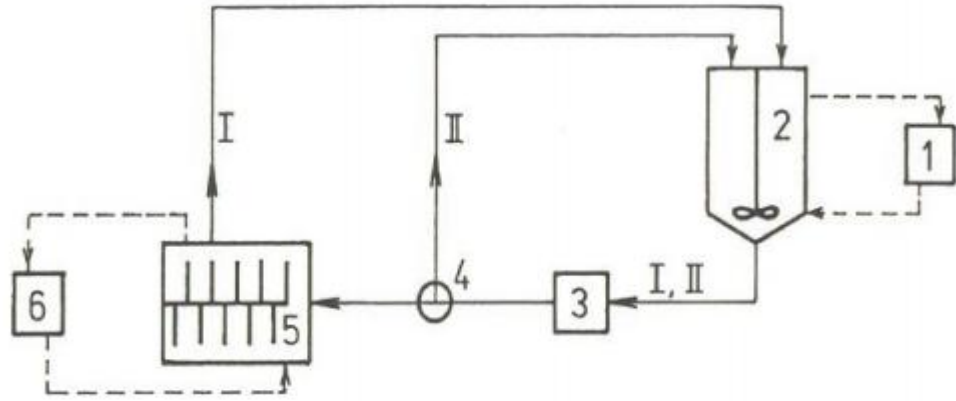
Yoğun bir laboratuvar ve pilot çalışmaları sonrasında madencilik ve metalurjik uygulamalar için uygun bir öğütme işlemi METPROTECH tarafından geliştirilmiştir. Çok sayıdaki altın yatakları, çok ince öğütme işlemine karşı dirençlidir. Bu proste ise öğütme

işlemi yapılacak besleme çamuruna siyanür ilavesi yapılmakta ve altının siyanürleştirilmesi değirmen içinde gerçekleştirilmektedir. Bu mekanokimyasal liç işlemi, altının bir kısmının doğrudan değirmende kazanılmasını sağlamaktadır. Bu faktör de siyanürle yapılan kimyasal liç işlemiyle altın kazanımı maliyetinde önemli avantaj sağlamaktadır. METPROTECH prosesinin ilk endüstriyel uygulaması 1988 yılında yapılmış, 1988-1998 yılları arasında Güney Afrika, Avustralya ve Yeni Zelanda da hizmete girmiştir (Balaz, 2008; Taşkın, 2005; Yılmaz, 2013).

3.14.5 Melt Prosesi

Tetrahedrit, $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, en bilinen sülfürlü minerallerden biridir. Bu mineral bakır ve antimuan için önemli kaynak olup gümüş ve cıva içermeleri nedeniyle de özel bir öneme sahiptirler. Krompachy'de (Slovakya) bulunan endüstriyel bir komplekste bakır pirometalurjik yöntemle üretilmektedir. Bu proses için kalkopirit konsantreleri, atık bakır ve tetrahedrit konsantreleri kullanılmaktadır. Tetrahedrit konsantreleri flotasyon işleminden sonra yaklaşık %27 bakır, %16 antimuan ve 4000 g/t gümüş içermektedir. Bununla beraber Krompachy'deki tesiste işlenecek konsantrede antimuan miktarı %1'i aşmamalıdır. Bu amaçla uçucu kavurma, klorlayıcı kavurma gibi birkaç pirometalurjik işlem uygulanmış ancak antimuan miktarı bu sınırlara çekilememiştir. Bu tetrahedrit konsantresinden birçok değerli metali kazanmak için alternatif prosesler geliştirmek amacıyla hidrometalurjik prosesler de denenmiştir. Örneğin sodyum sülfür ortamında yapılan alkali liç işlemiyle seçici olarak çözünürken bakır ve demir katı çökeltide kalmaktadır. Asidik oksitleyici liç işlemiyle de bakır ve demir çözeltiye geçerken antimuan kısmen çözünme göstermiştir. Alkali liçinde arsenik ve cıva da kompleks anyonlar oluşturarak çözünmektedir.

1992 yılında Berlin Teknik Üniversitesi ile Slovakya Bilimler Akademisi ortaklaşa olarak yeni bir metodu test etmişlerdir. Bu yeni proses (MELT-Mechanochemical Leaching of Tetrahedrite) Slovakya'da yarı endüstriyel skaladaki atritörlerde denenmiştir. Bu proseste kullanılan mekanokimyasal işlemin şeması Şekil 11' de verilmiştir. Gerçekleştirilen mekanokimyasal işlemler sonrasında tetrahedrit konsantresinin kimyasal kompozisyonu Tablo 14' te sunulmuştur. Tablodan açıkça görülmektedir ki mekanokimyasal işlem sonrasında konsantredeki antimuan miktarı %1'in oldukça altına inmektedir (Balaz, 2008; Taşkın, 2005; Yılmaz, 2013).



Şekil 11. Liç ünitesinin akım şeması. 1-ısıtma, 2-kimyasal reaktör, 3-pompa, 4-valf, 5-atritör, 6-soğutma. (Çalışma rejimleri: I:mekanokimyasal liç, II:kimyasal liç) (Balaz, 2008; Taşkın, 2005; Alp, 2006; Yılmaz, 2013).

Tablo 14. Tetrahedrit konsantresinin kimyasal kompozisyonu (Balaz, 2008, 2009; Taşkın, 2005; Yılmaz 2013).

Element	% Metal	
	Ham Konsantre	Mekanokimyasal İşlem Görmüş
Cu	27,36	26
Sb	15,93	0,25
Fe	14,48	16,46
Bi	0,33	0,33
As	1,02	0,27
Hg	0,74	0,11

3.15 Minerallerin Mekanik Aktivasyonuna Örnek Çalışmalar

Literatürde minerallerin ön işlem olarak mekanik aktivasyonu sonrası katı-sıvı reaksiyonlarına bol miktarda örnek bulunmaktadır (Balaz, 2003). Bazı minerallerin mekanik aktivasyona tabi tutulduktan sonra gerçekleşen yapısal değişimleri ve hidrometalurjik işlemlere etkileri özetlemektedir.

Katı-katı reaksiyonları üzerine mekanik aktivasyonun etkisi üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Örnek olarak, Welham (2002) mangan cevherinin karbotermik redüksiyonu üzerine mekanik aktivasyonun etkisini incelemiştir. Mekanik aktivasyonla daha düşük sıcaklıklarda daha yüksek redüksiyon hızlarının sağlandığını ifade etmişlerdir.

Erdemoğlu (2009), selestit mineralinin karbotermik redüksiyonu üzerine mekanik aktivasyonun etkisini incelemiştir. Mekanik aktive edilmemiş Selestit–kok karışımının 700-1200°C sıcaklık aralığındaki kavurma sonrasında %40-50 aralığında bir ağırlık kaybı söz konusu olurken, mekanik aktivasyona tabi tutulması sonrasında 500°C’deki kavurma sonrasında aynı aralıkta ağırlık kaybı elde edilmiştir.

Karbası (2009), mekanik aktive edilmiş hematit–karbon–bakır karışımının karbotermik redüksiyonunu çalışmıştır. 1000-1100°C aralığında gerçekleşen redüksiyonun, mekanik aktivasyon sonrasında redüksiyon sıcaklığının 200°C’den fazla düştüğünü ortaya koymuşlardır.

Malek (2010) yüksek enerjili öğütme ile endüstriyel ferrotitanyumun grafitle karbotermik redüksiyonu ile titanyum karbür üzerine çalışmışlardır. Oda sıcaklığında gerçekleştirdikleri mekanik aktivasyon sayesinde geleneksel karbotermik redüksiyonda kullanılan sıcaklıktan (1700-2000°C) daha düşük sıcaklıklarda (1000°C) titanyum karbür oluşumunu gerçekleştirmişlerdir.

Xiang vd. (2009), başlangıç malzemesi olarak nano boyutta (>100 nm) anatase ve nano boyutta amorf karbon karası kullanmışlar, bu karışımı yüksek enerjili değirmende öğütmüşlerdir. Daha sonra CRN (karbotermal redüksiyon-Nitrüstasyon) reaksiyonu ile titanyum karbonitrür üretmeye çalışmışlardır. Çalışmaların sonucunda titanyum karbonitrür sıcaklığının 1300°C’den 1150°C’ye ve oluşum süresinin de 4 saatten 2 saate düştüğünü tespit etmişlerdir.

Welham, mangan cevherinin karbotermik redüksiyonuna aktivasyonun etkilerini incelemiştir. Normal koşullarda mangan cevherinin redüklenmesi 800°C’de 30 dakikada gerçekleşirken, 10 saatlik öğütme sonrasında 600°C’de 30 dakikada aynı redüksiyonun gerçekleştiğini belirtmiştir (Suryanarayana, 2001).

Bafghi vd. (2010) minerallerin yoğun öğütülmesi esnasında amorflaşma olayının çeşitlerini matematiksel modelle belirmişlerdir. Yaptıkları model sonuçlarını da doğal bir kalkoprit minerali üzerinde denemişler ve olumlu sonuçlar almışlardır.

Arancı (2014) manganoksit ve manyetit cevherlerini, stokiyometrik oranlarda, karbonize edilmiş çay tesisi atıkları ile karıştırılarak 10-120 saat aralığında mekanik aktivasyon işlemine tabi tutmuştur. Sonrasında elde ettiği numuneleri çeşitli süreler ve sıcaklıklarda redüksiyon işlemine tabi tutmuş sonuçta mekanik aktivasyonun mangan oksit cevherinden, ferromangan üretiminin daha düşük sıcaklıklarda ve daha düşük sürelerde gerçekleşmesini sağladığını görmüştür.

Şener (2012) jips mineralini mekanik aktivasyon yardımı ile alçı ve anhidrite dönüşüm kalsinasyon sıcaklığının düşürülmesini amaçlamıştır. Analiz sonuçlarına göre, 15 ve 18 dakika mekanik aktivasyon işlemi sonucunda, jipsin tamamıyla anhidrite dönüşümü için gerekli olan toplam spesifik enerji miktarında azalma olduğunu belirtmiştir.

Çakır (2010) bakır cürufuna mekanik aktivasyonun etkisini incelemiştir. Yaptığı çalışmada mekanik aktivasyon sürenin artmasıyla birlikte Cu kazanım veriminin %30-60 aralığında arttığını görmüştür.

Yürüyen (2011) Stokiyometrik olarak hazırlamış olduğu Alumina, Kaolen ve Talk toz karışımları 2 saat süreyle mekanik aktivasyon işlemine tabi tutmuştur. Mekanik aktive edilen ve edilmeyen numuneleri farklı sıcaklıklarda 1 saat süreyle kalsine etmiş ve mekanik aktivasyon işleminin kordiyerit ve mullit oluşum sıcaklığını düşürdüğünü tespit etmiştir.

Demir (2011) zenginleştirilmiş bakır cevheri mekanik aktivasyon işlemine tabi tuttukten sonra kristal yapılarındaki bozulmaları XRD ile analiz edip optimum mekanik aktivasyon şartları belirlemiştir ve optimum şartlarda yapılan mekanik aktivasyonun liç verimini önemli ölçüde artırdığını görmüştür.

Koç (2011) kaolen 1 ve 2 saat mekanik aktivasyon işlemine tabi tutmuş, aktive edilmemiş ve aktive edilmiş numunelerini farklı ısıtma hızlarında analiz ederek mullit faz dönüşüm sıcaklığı incelemiştir. Mekanik aktive edilmemiş ve aktive edilmiş numuneleri farklı sıcaklıklarda 1 saat süreyle sinterleme işlemine tabi tutmuş ve bunun sonucunda da mekanik aktivasyon işleminin mullit oluşum sıcaklığını düşürdüğü, mullit oluşum miktarını artırdığını tespit etmiştir.

Cebeci (2007) boksit cevherini kırma ve öğütme işlemlerinin ardından boksitin temel özelliğine aktivasyonun etkisini araştırmak için mekanik aktivasyonu 200 ve 600 rpm hızlarında ve 75 ve 300 dakika sürelerinde gerçekleştirmiş ve boroksitlerin termal özelliklerine mekanik aktivasyon işleminin etkisi belirlenmiştir.

Sonuç olarak, mekanokimyasal ve mekanik aktivasyon işlemleri sadece ekstraktif metalurjide değil, ayrıca malzeme biliminde, kömür endüstrisinde, seramik sistemlerinde, inşaat sektöründe, ziraatta, kozmetikte ve atıkların işlenmesinde kullanılmaya başlanmış ve bu konularda araştırmalar yapıla gelmiştir.

3.16 Deneysel Çalışmalar

3.16.1 Cevherin Temini ve Hazırlanması

Çalışmalar esnasında kullanılan $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ (Malahit) cevheri Yozgat İli'nden temin edilmiştir. Cevher laboratuvar ortamında öncelikle bir çeneli kırıcıda (Şekil 12) kırılarak halkalı öğütücüde (Şekil 13) öğütülmüş ve daha sonra gezegensel değirmende (Retsch marka PM 100 cihazı) (Şekil 14) farklı zaman aralıklarında mekanik aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 12. Çeneli kırıcı.



Şekil 13. Halkalı öğütücü.

3.16.2 Mekanik Aktivasyon İşlemleri

Yozgat ilinden temin edilen malahit cevherinin mekanik aktivasyon işlemleri Şekil 14'te gösterilen, Bartın Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği laboratuvarında bulunan Retsch marka PM 100 cihazı ile aşağıda belirtilen şartlar altında yapılmıştır;

1. 40 adet tungsten karbür (WC) bilyelerinin ağırlığı 320 gr;
2. Toplam bilye ağırlığının 1/20 oranında cevher alındı;
3. Mekanik aktivasyon süreleri 15, 30, 60, 90 dk;
4. Ana diskin hızı 600 devir/dk;
5. Öğütme işlemi kuru yapıldı.

Öğütme işlemi tamamlandıktan sonra numuneler paketlenip liç işlemlerinde kullanılmıştır.



Şekil 14. Retsch marka PM 100 cihazı.

3.16.3 Karakterizasyon Çalışmaları

Malahit cevherinin kimyasal analizi, Dumlupınar Üniversitesinde bulunan Spektro X-Lab XRF cihazı ile yapılmıştır. Hem mekanik aktive edilmemiş hem de mekanik aktivasyon sonrası oluşan cevherlerin X-ışını difraksiyonu analizi (XRD) Dumlupınar Üniversitesi laboratuvarında bulunan PANalytical marka cihaz ile yapılmıştır.

Numunelerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümü laboratuvarlarında bulunan Jeol JSM – 6060LV marka cihazı alınmıştır.

Aktive edilmemiş ve çeşitli sürelerde aktive edilmiş malahit cevherinin tane boyutu analizi Çanakçılar Seramik A.Ş.'de bulunan Malvern Mastersizer 2000 marka cihazı ile tane boyutu ölçümü yapılmıştır.

Liç sonrası ürünlerin kimyasal analizi yaş analiz yöntemi ile Bartın Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde yapılmıştır.

3.16.4 Liç İşlemleri

Yozgat ilinden temin edilen malahit cevherinin amonyum nitrat ile liç edilmesi için gerekli parametreleri Tablo 15.'te belirtilmiştir.

Tablo 15. Deneylerde kullanılan değişken parametreler ve değerleri

Parametreler	Seçilen Parametre Değerleri				
Mekanik Aktivasyonun Süresi, dk	0	15	30	60	90
Liç Sıcaklığı, °C	30	40	50	60	
Karıştırma Hızı, rpm	200	300	400	500	
Amonyum Nitrat Konsantrasyonu, M	2.0	3.0	4.0	5.0	

Liç işlemleri 300 ml'lik bir ceketli reaksiyon kabında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon kabına 250 ml'lik istenen konsantrasyonda amonyum nitrat $[NH_4NO_3]$ çözeltisi konulup termostatlı ısıtıcıda manyetik karıştırma ile istenilen hızda karıştırılarak istenilen sıcaklık değerine ulaştığında, reaksiyon kabına 0,5 gram cevher numunesi olan malahit $[CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2]$ eklenmiştir. Belirli zaman aralıklarında 20 ml numuneler alınıp süzgeç kağıdında süzülmüş ve süzme işleminin ardından pH'ı 6,5'a ayarlandıktan sonra içerisine mureksid indikatörü konularak çözelti rengi portakal sarısına dönünceye kadar homojen olarak karıştırıldı. Son olarak numunenin rengi portakal sarısından menekşe rengine dönünceye kadar 0,01 M EDTA ile titre edilerek Cu tayini yapılmıştır.

3.16.5 Deneylerde Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

3.16.5.1 Amonyum Nitrat

Bu araştırmada, malahit cevherinin liç işleminde kullanılan amonyum nitrat; renksiz ve suda kolay çözünür, birazda nem kapıcı bir bileşik olan NH_4NO_3 emniyetli infilâk maddesi olarak ve ayrıca dumansız barut yapımında kullanılır. Suda çözüldüğünde Amonyum katyonu ve nitrat anyonu oluşur. Amonyum katyonunun hidrolizi sonucu, hidroksonyum iyonu meydana gelir. Bundan dolayı, sulu çözeltileri bazik karakterli mineraller ile

etkileşir. Asitler ve bazlara göre hem fiyat ve hem de seçicilik yönünden liç işlemlerinde kullanılması tercih edilir. Amonyum nitratın başka sakıncası ise higroskopik oluşudur. Bunun için tane veya pul şekline getirilerek kullanılır (Özbek, Kıyanoğlu, 1980; Terem, 1973).

$$X_{\text{NH}_4\text{NO}_3} = \frac{2 \text{ mol NH}_4\text{NO}_3}{1 \text{ litre}} * \frac{80,04 \text{ gram NH}_4\text{NO}_3}{1 \text{ mol NH}_4\text{NO}_3} * \frac{1 \text{ litre}}{1000 \text{ ml}} * 250 \text{ ml} \quad (62)$$

62'deki denklem çözüldüğünde NH_4NO_3 miktarı 40,02 gram olarak bulunur. 2 M NH_4NO_3 çözeltisini hazırlamak için Marck Marka NH_4NO_3 tozundan 40,02 gram hassas terazide tartılarak 250 ml'lik balon joje'ye dökülür. Ardından 250 ml saf su üzerine eklenerek homojen olarak karıştırılarak deneye hazır hale getirildi.

3.16.5.2 EDTA

Liç işlemi sonucunda çözeltiye gecen bakırın miktarını belirlemek için, EDTA kullanıldı.

$$\text{EDTA} = 0,01 * \frac{1 \text{ mol EDTA}}{11 \text{ litre}} * \frac{372024 \text{ gram}}{1 \text{ mol EDTA}} * \frac{1 \text{ litre}}{1000 \text{ ml}} * 250 \text{ ml} \quad (63)$$

63'deki denklem çözüldüğünde EDTA miktarı 0,9305 gram olarak bulunur. 0,01 M EDTA çözeltisini hazırlamak için Marck Marka EDTA tozundan 0,9305 gram hassas terazide tartılarak 250 ml'lik balon joje'ye dökülür. Ardından 250 ml saf su üzerine eklenerek homojen olarak karıştırılarak deneye hazır hale getirildi.

3.16.5.3 Müreksid

Cu^{+2} iyonu ile EDTA'nın kompleks yaptığı reaksiyonun sonucunu görmek için müreksid indikatörü kullanıldı.

Müreksid intikatörü katı halde veya çözelti halinde kullanılabilir. Katı halde 20 gram NaCl ile 0,20 gram müreksid tartıldı ve karıştırılarak bir havanda iyice öğütüldü. Her bir titrasyon için 30-40 mg kullanıldı (Aktaş, 2008).

3.16.5.4 Sodyum Hidroksit (NaOH)

Sodyum Hidroksit beyaz renkte nem çekici bir maddedir. Suda kolaylıkla çözünür ve yumuşak kaygan ve sabun hissi veren bir çözelti oluşturur. İnsan dokusuna kaşıntıverici bir etkisi vardır. Laboratuarda CO₂ gibi asitik gazları yakalamak için kullanılır. Endüstride birçok kimyasal maddenin yapımında, yapay ipek, sabun, kağıt, boya, deterjan endüstrisinde ve petrol rafinelerinde kullanılır. Su ile tepkimeye girdiğinde yaklaşık 5 dakika içinde sıcaklığı 50 °C ye çıkar ve yaklaşık 15 dakika sıcak kalır (URL-7, 2014).

$$X_{\text{NaOH}} = \frac{0,1 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ litre}} * \frac{40 \text{ gram}}{1 \text{ mol NaOH}} * \frac{1 \text{ litre}}{1000 \text{ ml}} * 100 \text{ ml.} \quad (64)$$

64'deki denklem çözüldüğünde Sodyum Hidroksit miktarı 0,4 gram olarak bulunur. 0,1 M Sodyum Hidroksit çözeltisini hazırlamak için 0,4 gram hassas terazide tartılarak 100 ml'lik balon joje'ye dökülür. Ardından 100 ml saf su üzerine eklenerek homojen olarak karıştırılarak deneye hazır hale getirildi.

Sodyum Hidroksit, deney düzeneğinden alınan numune süzgeç kağıdından geçirildikten sonra pH değerini 6,5'e ayarlamak için kullanılmıştır.

3.16.5.5 Hidroklorik Asit (HCl)

Hidroklorik asit, hidrojen ve klor elementlerinden oluşan, oda sıcaklığı ve normal basınçta gaz halinde bulunan kimyasal bileşiktir. Hidroklorik asit, sağladığı kolaylıkların yanında, zehirli bir maddedir ve insan dokuları başta olmak üzere çoğu yüzeye büyük tahribat verir. Bu nedenle bu asit ile çalışılırken güvenlik önlemleri en üst düzeyde tutulmalıdır. Hidroklorik asit, çeşitli farklı iş alanlarında kullanımı bulunan bir tür inorganik asittir (URL-8, 2014).

$$X_{\text{HCl}} = \frac{0,1 \text{ mol HCl}}{1 \text{ litre}} * \frac{37 \text{ gram HCl}}{1 \text{ mol HCl}} * \frac{1 \text{ litre}}{1000 \text{ ml}} 100\text{ml} * \frac{1 \text{ ml HCl}}{1,19 \text{ gram HCl}} \quad (65)$$

65'deki denklem çözüldüğünde hidroklorik asit miktarı 0,31 ml olarak bulunur. 0,1 M Hidroklorik Asit çözeltisini hazırlamak için 0,31 ml HCl alınır 100 ml'lik balon joje'ye

dökülür. Ardından 100 ml saf su üzerine eklenerek homojen olarak karıştırılarak deneye hazır hale getirildi.

Hidroklorik asit, deney düzeneğinden alınan numune süzgeç kağıdından geçirildikten sonra pH değerini 6,5'e ayarlamak için kullanılmıştır.

3.16.6 Bakır Miktarının Tayini

Tayini yapılacak çözelti, belirli zaman aralıklarında 20 ml numuneler alınıp süzgeç kağıdında süzölmüş ve süzme işleminin ardından pH'sı ~ 6,5'a ayarlanarak müreksid indikatörü ilave edilmiş ve oluşan sarı -portakal renkli çözelti, menekşe rengine dönüşünceye kadar 0,01 M EDTA ile titre edilmiştir.

Burada titrasyon çözeltisinin 1 mL'si 0,6354 mg bakıra karşılık gelmektedir. Dolayısıyla çözeltiye gecen bakırın çözünme yüzdesi ve çözünme miktarı (X_{Cu}) aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

$$\%Cu = \frac{\text{Harcanan EDTA (mL)} * 0,6354 * 100}{\text{Eklenen Numune Miktarı (g)}} \quad (66)$$

$X_{Cu} = (\text{Çözeltiye gecen bakır miktarı} / \text{Başlangıçta numunedeki bakır miktarı}).$

BÖLÜM 4

DENEYSEL SONUÇLAR

4.1 Karakterizasyon Sonuçları

4.1.1 Malahit Cevherinin Kimyasal Analizi

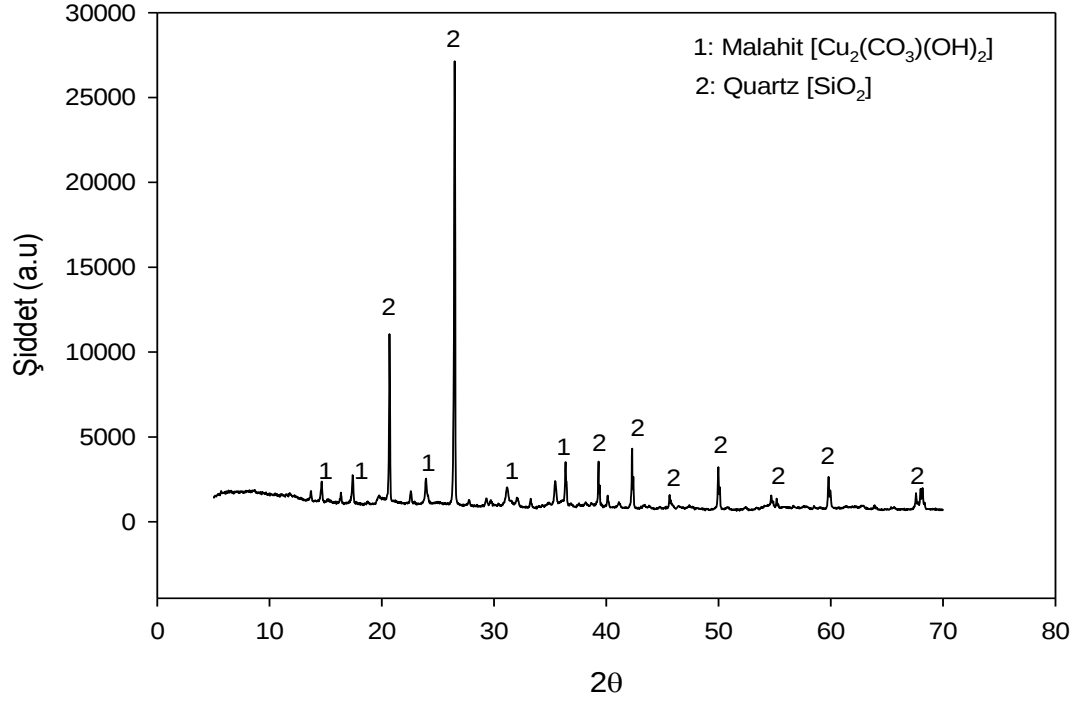
Dumlupınar Üniversitesinde PANalytical marka XRF cihazı ile yapılmış olan malahit cevherinin kimyasal analiz sonucu Tablo 16’de gösterilmiştir. Yapılan kimyasal analiz sonucunda malahit cevherinin % 25,53 CuO içerdiği tespit edilmiştir.

Tablo 16. Malahit cevherinin XRF analizi.

Bileşen	Al ₂ O ₃	CaO	CuO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	PbO	TiO ₂	ZrO ₂	SiO ₂
%	13,98	0,94	25,53	0,99	0,68	0,17	0,15	0,78	0,16	0,02	55,70

4.1.2 Malahit Cevherinin Faz Analizi

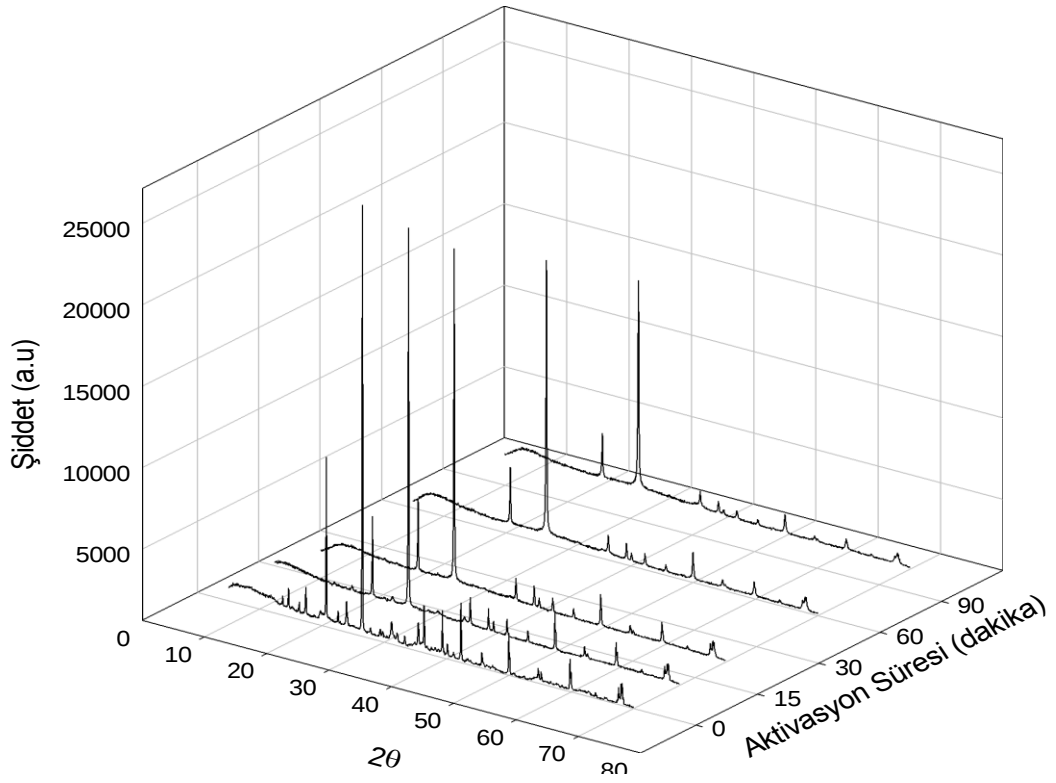
Malahit cevherinin X-ışını difraksiyonu analizi Dumlupınar Üniversitesi laboratuvarında bulunan PANalytical marka X-ray diffractometer ve Cu K α radiation cihazı ile yapılmıştır. Şekil 15’da numunenin malahit ve kuarstan oluştuğunu göstermektedir.



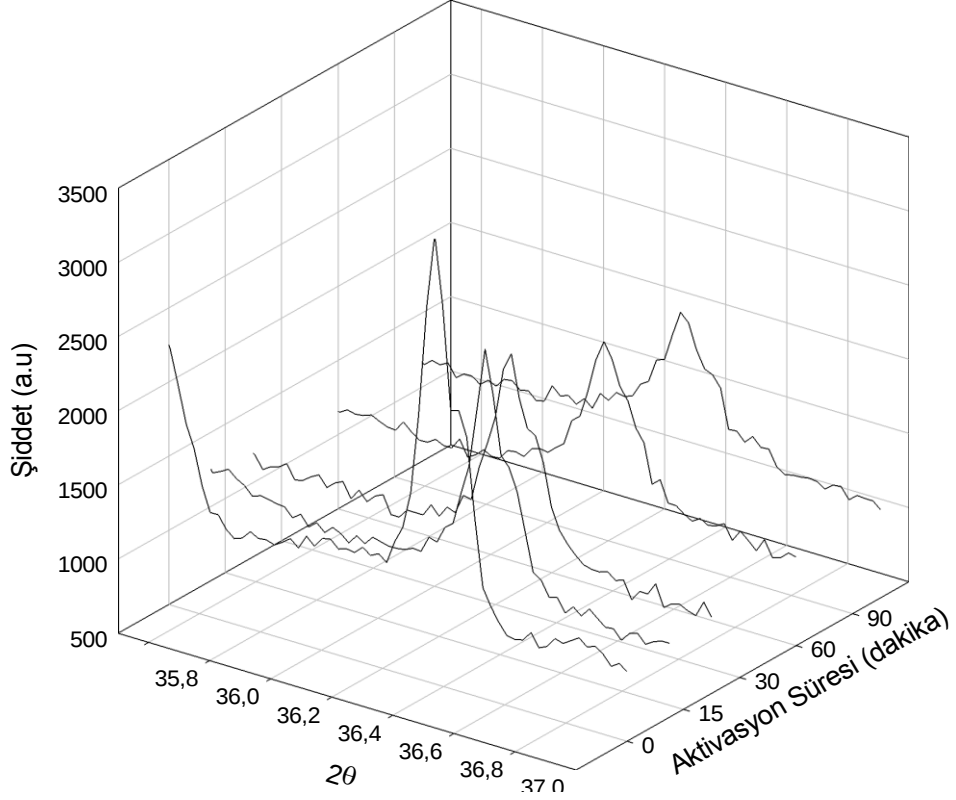
Şekil 15. Malahit cevherinin XRD sonucu.

4.1.3 Aktivasyon Sonrası XRD Analizleri ve Amorflaşma Yüzdesi

Malahit cevherinin farklı sürelerde (0, 15, 30, 60, 90) mekanik aktivasyon işleminden sonra X-ışınları analizi alınmış ve Şekil 16’da $2\theta=10-70^\circ$ aralığı, daha ayrıntılı olması içinde Şekil 17’de $2\theta=35-37^\circ$ aralığı gösterilmiştir.

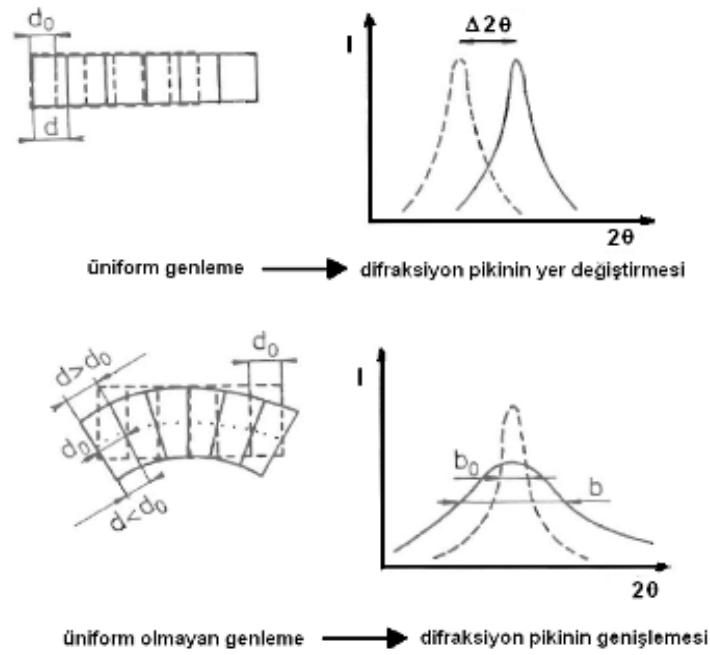


Şekil 16. Farklı sürelerde mekanik aktive edilmiş malahit cevherinin $2\theta=10-70^\circ$ aralığındaki XRD analizi.



Şekil 17. Farklı sürelerde mekanik aktive edilmiş malahit cevherinin $2\theta=35-37^\circ$ aralığındaki XRD analizi.

X-Işını difraksiyonu, kalitatif ve kantitatif faz analizlerini, birim hücre ve kristal yapı parametrelerinin hesaplanmasında, ayrıca kristal boyutu ve latis distorsiyonlarının tespit edilmesinde geniş şekilde kullanılmaktadır. Mekanik aktivasyonla katı yapılarda oluşturulan değişimlerin araştırılmasında da bu metottan yararlanılmaktadır. Bu değişimler, Şekil 18’de gösterildiği gibi difraksiyon piklerinin kayması ve/veya genişlemesi şeklinde kendini göstermektedir. Şekil 18’den görüleceği üzere, difraksiyon piklerindeki yer değişimi yapıda gerçekleşen uniform genişlemenin (makro genişleme olarak da ifade edilir) sonucu olarak gerçekleşirken piklerdeki genişleme üniform olmayan genişlemelerin (mikro genişleme olarak da ifade edilir) sonucu olarak gerçekleşmektedir.



Şekil 18. X-ışını difraksiyon piklerinin yer değişimi ve genişlemesi (Balaz, 2001, 2008).

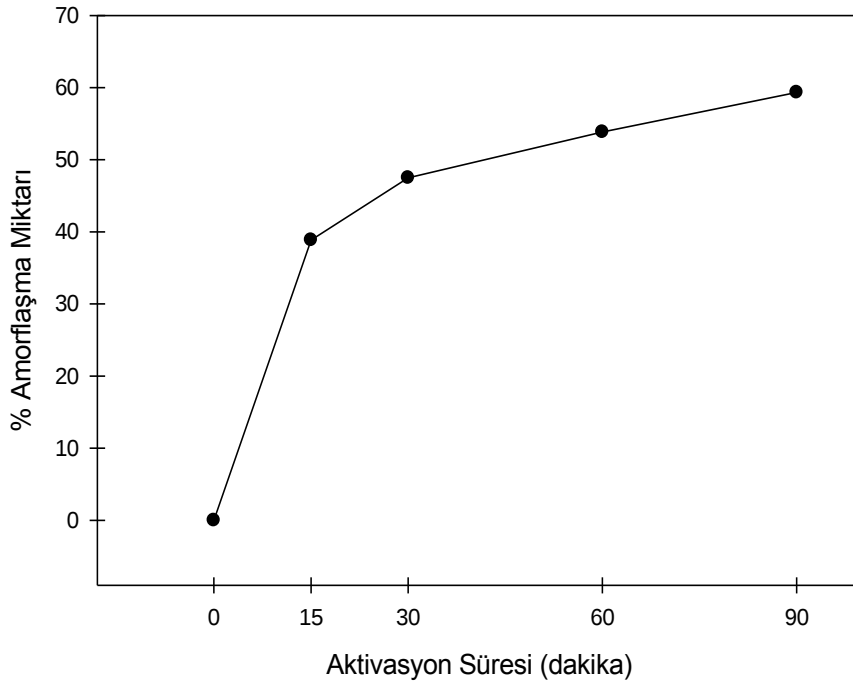
Pourghahramani (2006), aynı şekilde mekanik aktive edilmiş malzemelerde plastik deformasyon ve kristal yapının düzensizleşmesi yani latis distorsiyonunun oluştuğunu, ayrıca latis hataları ve amorflaşmanın meydana geldiğini, yapıda dislokasyon yoğunluğunun arttığını ifade etmiştir. Bu araştırmacı ideal bir pikin düz bir çizgiden ibaret olduğunu, ancak aletsel kaynaklardan, kristal hataları ve latis genişlemesi nedeni ile difraksiyonun pikinin boyunun kısalıp genişleme gösterdiğini belirtmiştir.

Mekanik aktive edilmiş malahitin amorflaşma derecesi (A), (67) bağıntısından hesaplanmıştır.

$$A = \left(1 - \frac{B_0 I_x}{B_x I_0}\right) \cdot 100 \quad (67)$$

Burada I_0 aktive edilmemiş malahit için difraksiyon pikinin yoğunluğunun integrali, B_0 aktive edilmemiş malahit için difraksiyon pikinin kaynağı. I_x ve B_x ise mekanik aktive edilmiş malahit için eşdeğerlerdir.

(67) bağıntısı kullanılarak hesaplanan malahitin mekanik aktivasyon süresine bağlı amorflaşması Şekil 19’ da gösterilmiştir.

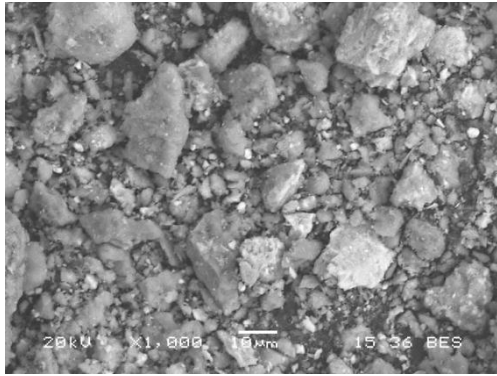


Şekil 19. Malahitin amorflaşması üzerine mekanik aktivasyon süresinin etkisi.

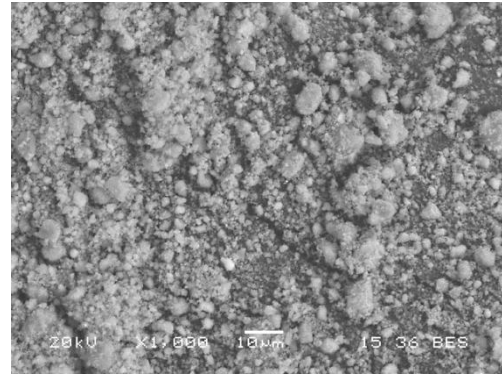
Öğütme süresinin bir fonksiyonu olarak malahit cevherinin amorflaşma derecesi (67) deki bağıntıdan hesaplandı. 15 dakikalık aktivasyondan sonra amorflaşma miktarı % 38,86 olarak bulunmuştur. Bu değer sırasıyla 30, 60 ve 90 dakika aktivasyondan sonra yaklaşık % 47,49, % 53,84 ve % 59,33’e kadar arttı. Cevherdeki düzensizlik mekanik aktivasyon süresiyle birlikte artmıştır. Mekanik aktivasyonun yüzey alanını arttırıp, yüzeyi aktif hale getirmesinin etkisi vardır. Buda malahit cevherinin reaksiyona girme eğilimini arttırır.

4.1.4 SEM Analizi Sonuçları

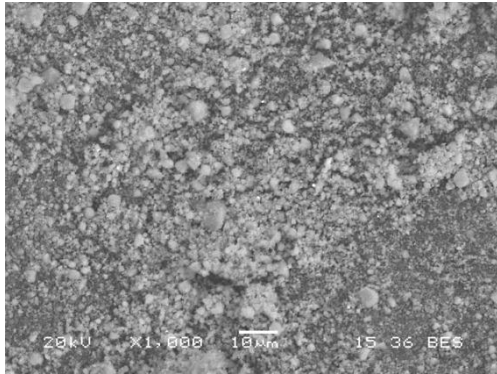
Şekil 20’ de orijinal cevher ve 15, 30, 60 ve 90 dakika mekanik aktive edilmiş cevherlerin elektron mikroskobu görüntüleri verilmiştir. Bu görüntülerde 30 dakikaya kadar mekanik aktivasyon süresinin tane boyutunu küçülttüğünü, 60 ve 90 dakikalık mekanik aktivasyonun topaklanma nedeni ile tane boyutunun büyümesine neden olduğunu göstermektedir.



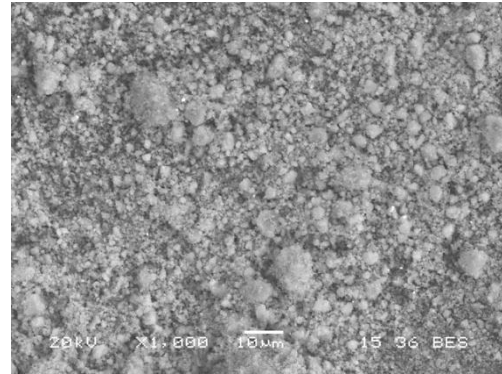
(a)



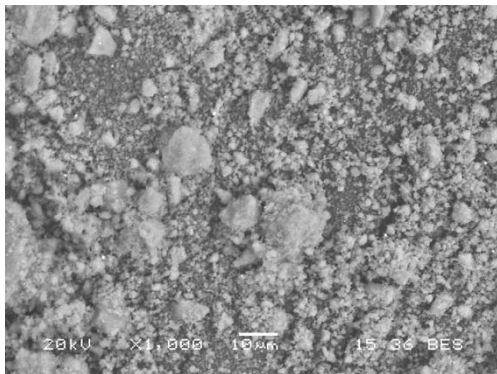
(b)



(c)



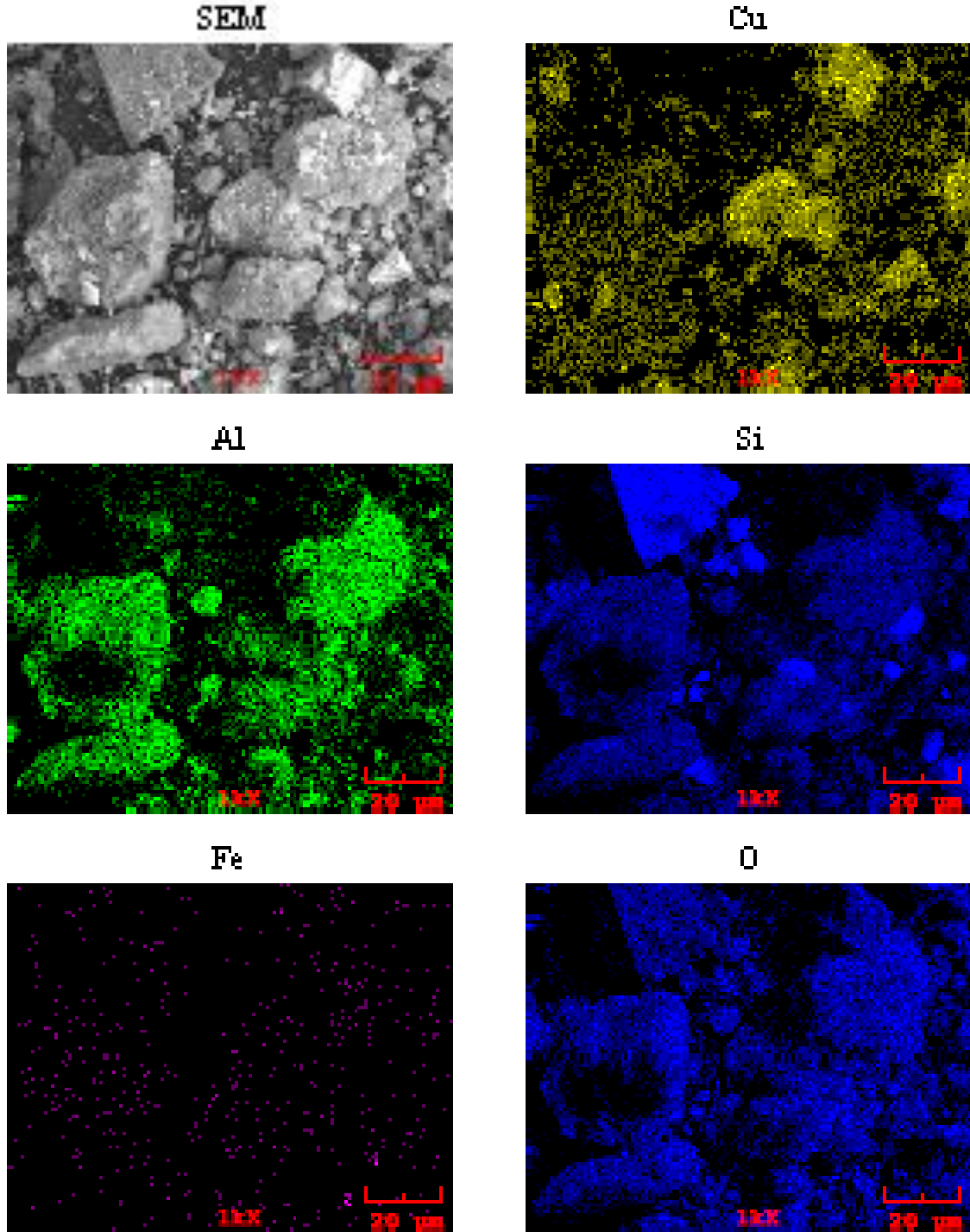
(d)



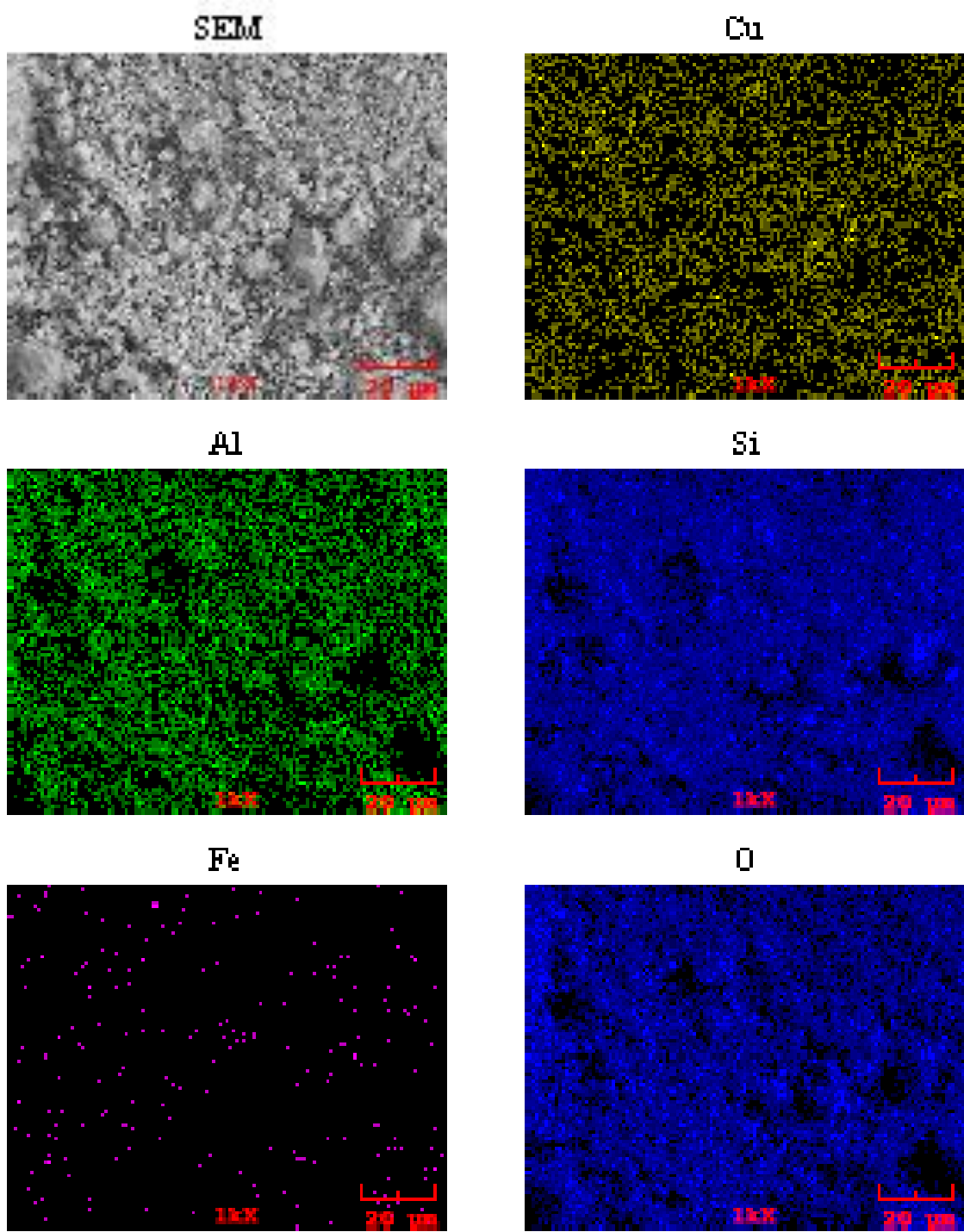
(e)

Şekil 20 (a) Aktive edilmemiş ve (b), (c), (d) ve (e) sırasıyla 15, 30, 60, 90 dakika mekanik aktive edilmiş cevherin SEM mikro yapıları.

Şekil 21 ve Şekil 22’de aktive edilmemiş ve 30 dakika mekanik aktive edilmiş malahit cevherinin mapping analizi gösterilmiştir. Bu analiz neticesinde mekanik aktivasyon sonucunda Cu ve diğer elementlerin daha homojen bir şekilde dağıldığını göstermiştir.



Şekil 21. Aktive edilmemiş malahit cevherinin mapping analizi.

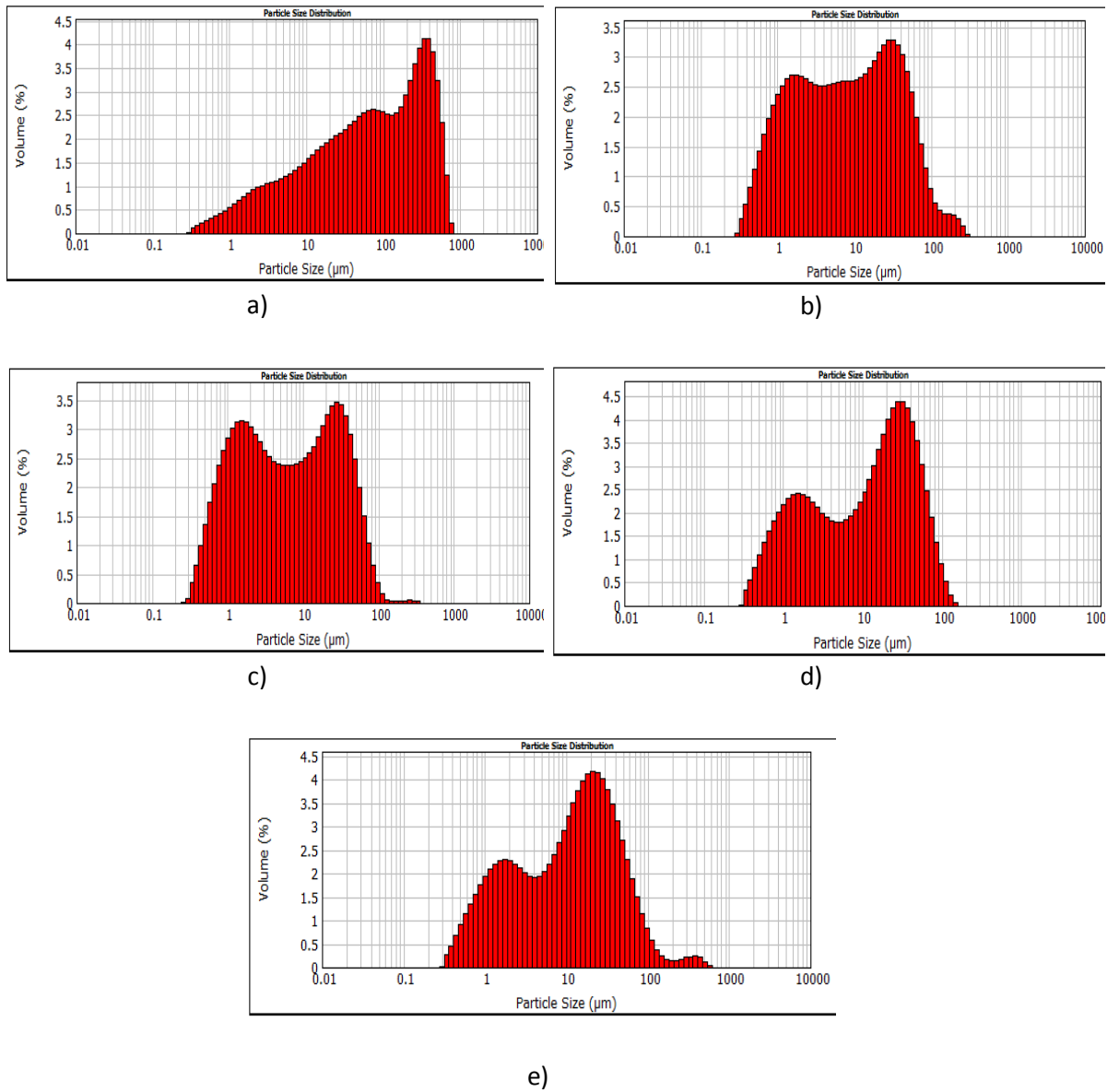


Şekil 22. 30 dakika mekanik aktive edilmiş malahit cevherinin mapping analizi.

4.1.5 Partikül boyut dağılım analizi sonuçları

%10, % 50 ve % 90 olarak belirtilen kümülatif partikül boyut dağılımları d_{10} , d_{50} ve d_{90} pratikte yaygın olarak kullanılan tane boyutu ölçüm yöntemidir. Bu değerler direk kütle miktarını esas alan kümülatif partikül boyut dağılımını esas alırlar. Buna göre aktive

olmamış ve 15, 30, 60 ve 90 dakika mekanik aktive olmuş malahit cevherinin partikül boyut dağılım analizi sonuçları Şekil 23 ve Tablo 17’de gösterilmiştir. d_{50} partikül boyut dağılımı 30 dakika mekanik aktivasyon sonucunda 72,41’den 6,24’e düşmüştür, 60 ve 90 dakika mekanik aktivasyon sonrasında bu değerler sırasıyla 12,82 ve 12,09 değerlerine artmıştır. Daha önce SEM analiz sonuçlarının açıklanmasında, mekanik aktivasyon süresinin 60 ve 90 dakikaya çıkmasıyla topaklanma nedeni ile partikül boyutunun arttığı belirtilmişti. Bu sonuçlardan bu artış daha net olarak ortaya konulmuştur. Mekanik aktivasyon partikül boyut dağılımını ciddi derecede düşürmüştür. Bu durum cevher de daha büyük reaksiyon yüzey alanı oluşumuna neden olmuştur.

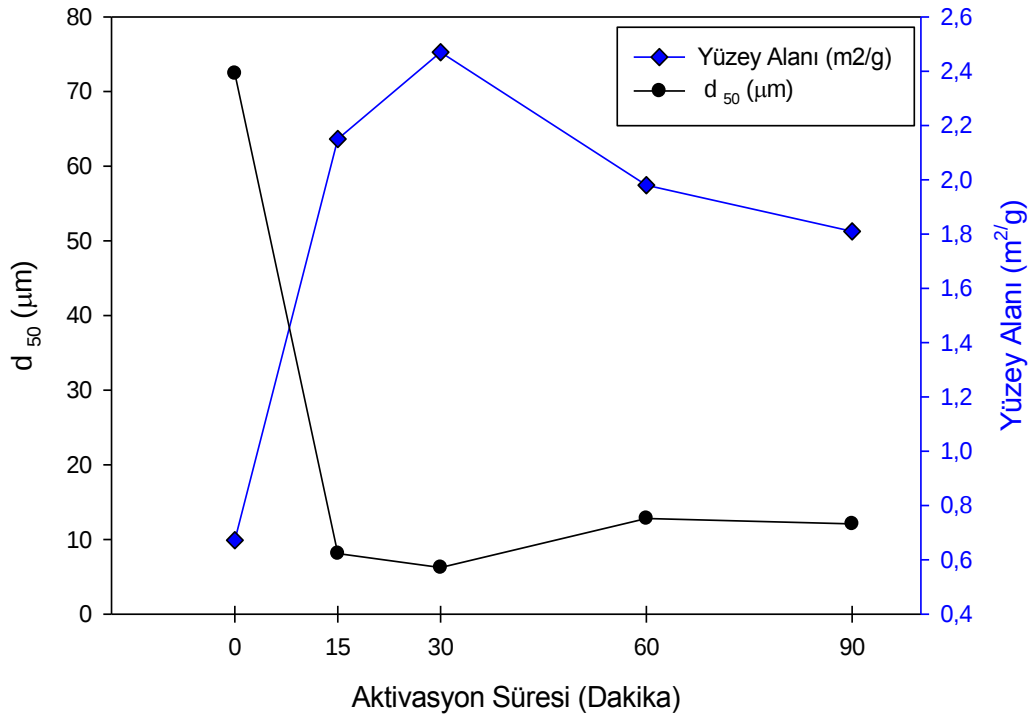


Şekil 23 (a) aktive olmamış (b) 15 dakika (c) 30 dakika (d) 60 dakika (e) 90 dakika mekanik aktive olmuş malahit cevherinin partikül boyut dağılım diyagramı.

Tablo 17. Aktivasyon süresine bağı olarak malahitin partikül boyutunun değişimi.

Aktivasyon süresi (dakika)	d_{10} (μm)	d_{50} (μm)	d_{90} (μm)	Yüzey alanı (m^2/g)
0 (aktive olmamış)	3,43	72,41	429,69	0,67
15	0,95	8,12	53,93	2,15
30	0,85	6,25	42,41	2,47
60	0,98	12,82	53,74	1,98
90	1,09	12,03	54,03	1,81

Şekil 24' te mekanik aktivasyon süresinin tane boyutu ve yüzey alanına etkisini göstermektedir. Bu şekilden görüldüğü üzere 30 dakikaya kadar olan mekanik aktivasyon tane boyutunu küçültürken 30 dakikadan daha fazla gerçekleşen mekanik aktivasyon işlemi sonucunda topaklaşma nedeni ile tane boyutunda büyüme ve yüzey alanında ise azalma meydana gelmektedir.



Şekil 24. Mekanik aktivasyon süresinin tane boyutu ve yüzey alanına etkisi.

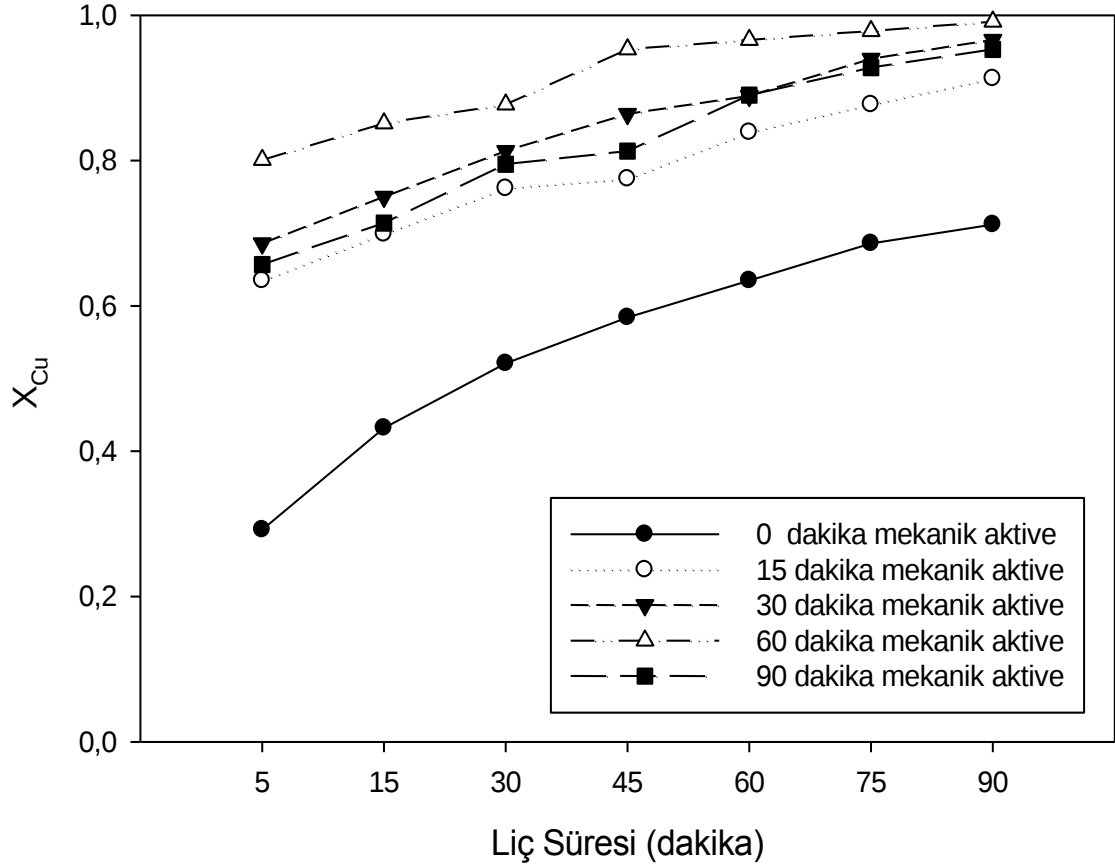
4.2 Liç Çalışmaları Sonuçları

4.2.1 Mekanik Aktivasyonun Çözünme Hızına Etkisi

Mekanik aktivasyonun çözünmeye etkisi incelemek için orijinal cevher, 15, 30, 60 ve 90 dakika mekanik aktive olmuş cevherler incelenmiştir. Deneylerde reaksiyon sıcaklığı 60 °C, karıştırma hızı 500 rpm, katı sıvı oranı 0,5/250 g/mL ve amonyum nitrat konsantrasyonu 2 M olarak sabit değerlerde tutulmuştur. Deneyler sonucunda elde edilen veriler Tablo 18'de verilmiş ve Şekil 25'te grafik olarak gösterilmiştir. Şekilde mekanik aktivasyon değerlerinin artması ile çözünme hızının arttığı görülmektedir. Ancak mekanik aktivasyon süresinin aşırı olması (60 dakikadan sonra) çözünmeyi azaltmaktadır. Bunun nedeni 15 ve 30 dakika aktivasyon sürelerinde hem tane boyutu azalırken spesifik yüzey alanı artmış hem de mekanik aktivasyon nedeni ile düzensizlik artmıştır bu iki faktör aynı anda reaksiyon verimliliğini artırmıştır. 60 ve 90 dakika mekanik aktivasyon sürelerinde topaklanma nedeni ile tane boyutu artmaya başlamış buna karşın spesifik yüzey alanı azalmış bu reaksiyon verimliğinde düşüşü başlatmıştır. Ancak yine de cevherdeki düzensizliği artırdığı için aktive olmamış cevherlere göre daha fazla çözünme gerçekleştirmiştir. İşlem süresi ve çözünme açısından düşünüldüğünden optimum mekanik aktivasyon süresi 30 dakika seçilebilir.

Tablo 18. Mekanik aktivasyonun bakır çözünmesine etkisi.

Liç Süresi (dakika)	Aktivasyon Süresi (dakika)				
	0	15	30	60	90
	Bakır Çözünme Oranları				
5	0,292	0,635	0,686	0,801	0,657
15	0,432	0,699	0,75	0,851	0,714
30	0,521	0,762	0,813	0,877	0,795
45	0,584	0,775	0,864	0,953	0,813
60	0,635	0,839	0,889	0,966	0,89
75	0,686	0,877	0,94	0,978	0,928
90	0,712	0,913	0,966	0,991	0,953



Şekil 25. Mekanik aktivasyonun bakır çözünmesine etkisi.

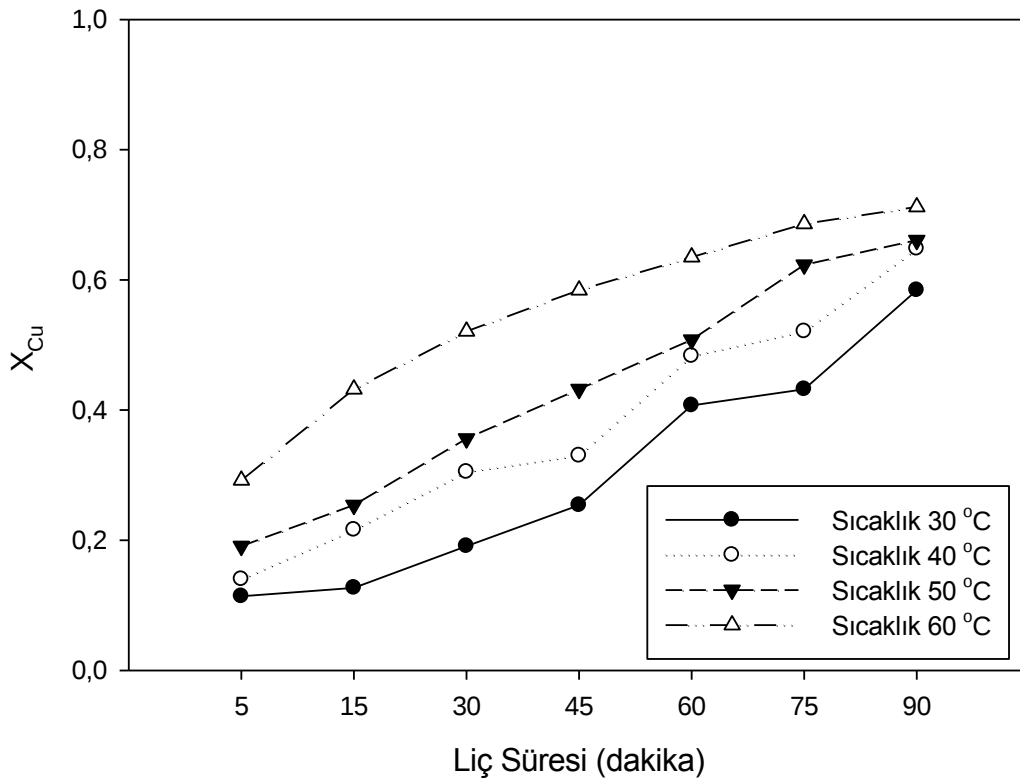
4.2.2 Sıcaklığın Çözünmeye Etkisi

Bu çalışmada aktive olmamış malahit cevheri ve 30 dakika aktive olmuş malahit cevherinin reaksiyon sıcaklığının çözünmeye etkisi 30 °C, 40 °C, 50 °C ve 60 °C sıcaklıklarında incelenmiştir. Deneylerde amonyum nitrat konsantrasyonu 2 M, karıştırma hızı 500 rpm ve katı/sıvı oranı 0,5/250 g/mL olarak sabit tutulmuştur. Aktive olmamış malahit cevherinin amonyum nitrat çözeltisi ile yapılan deneyler sonunda elde edilen veriler Tablo 19'da verilmiş ve Şekil 26'da grafik olarak gösterilmiştir. 30 dakika aktive olmuş malahit cevherinin amonyum nitrat çözeltisi ile yapılan deneyler sonunda elde edilen veriler Tablo 20'de verilmiş ve Şekil 27'de grafik olarak gösterilmiştir.

Tablo 19 ve Şekil 26'da aktive olmamış cevherde sıcaklığın çözünme miktarını artırdığını ve 60 °C'de malahitin çözünme miktarının en fazla olduğu görülmektedir.

Tablo 19. Aktive olmamış cevherin sıcaklığın bakırın çözünmesine etkisi.

Liç Süresi (dakika)	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)			
	30	40	50	60
	Bakır Çözünme Oranları			
5	0,114	0,14	0,191	0,292
15	0,127	0,216	0,254	0,432
30	0,191	0,305	0,356	0,521
45	0,254	0,33	0,432	0,584
60	0,407	0,483	0,508	0,635
75	0,432	0,521	0,623	0,686
90	0,584	0,648	0,661	0,712



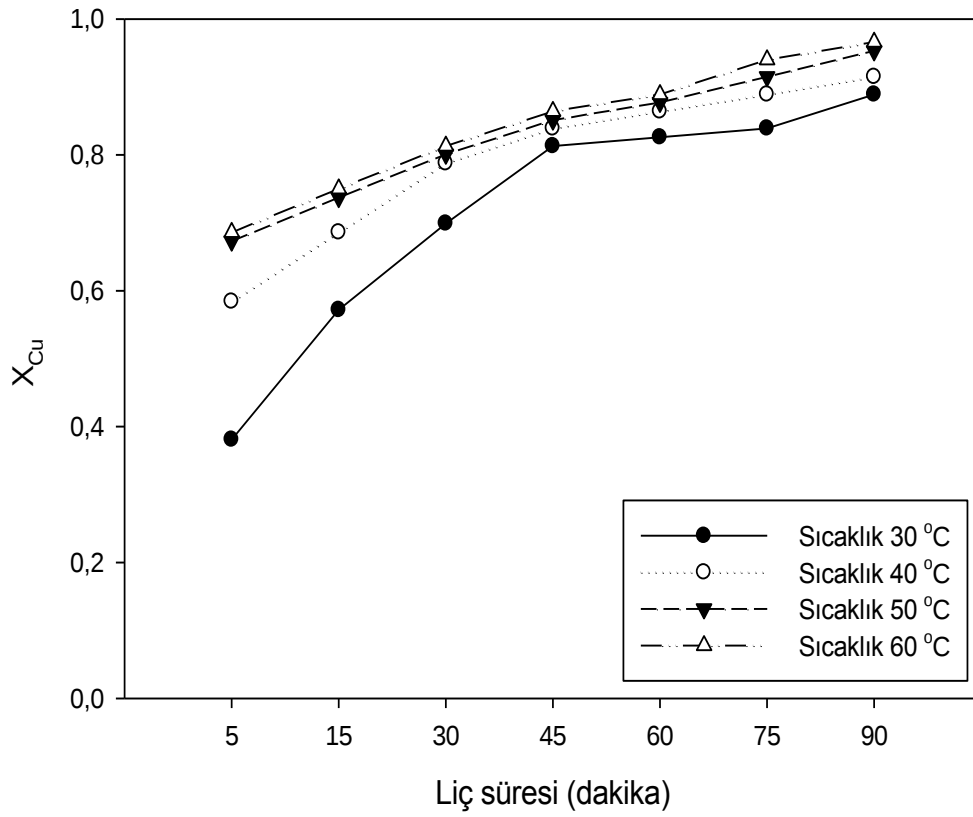
Şekil 26. Aktive olmamış cevherin sıcaklığın bakırın çözünmesine etkisi.

Tablo 20 ve Şekil 27'de incelendiğinde 30 dakikalık mekanik aktivasyonun deney yapılan bütün sıcaklıklarda (30, 40, 50 ve 60 $^{\circ}\text{C}$) malahitin çözünme hızını belirgin bir şekilde

artırdığı gözükmemektedir. 30 dakika mekanik aktivasyon sonrasında 30°C'den sonra sıcaklığın çözünme miktarına etkisini kaybetmeye başladığı görülmüştür.

Tablo 20. 30 dakika aktive olmuş cevherin sıcaklığın bakırın çözünmesine etkisi.

Liç Süresi (dakika)	Sıcaklık (°C)			
	30	40	50	60
	Bakır Çözünme Oranları			
5	0,381	0,584	0,673	0,686
15	0,572	0,686	0,737	0,75
30	0,699	0,788	0,801	0,813
45	0,813	0,839	0,851	0,864
60	0,826	0,864	0,877	0,889
75	0,839	0,889	0,915	0,94
90	0,889	0,915	0,953	0,966



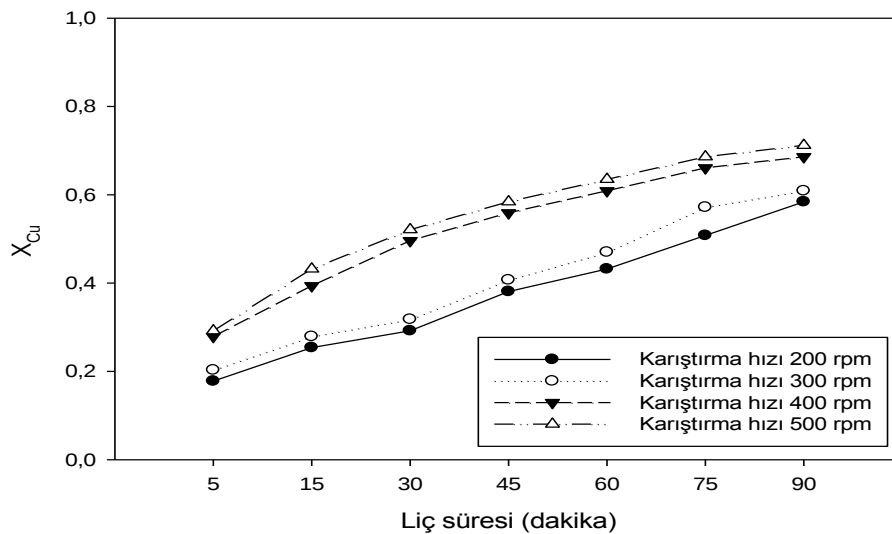
Şekil 27. 30 dakika aktive olmuş cevherin sıcaklığın bakırın çözünmesine etkisi.

4.2.3 Karıştırma Hızının Çözünmeye Etkisi

Karıştırma hızının çözünme miktarına etkisini incelemek amacı ile aktive olmamış malahit cevheri ve 30 dakika aktive olmuş malahit cevheri 200, 300, 400 ve 500 rpm karıştırma hızlarında incelenmiştir. Deneylerde amonyum nitrat konsantrasyonu 2 M, reaksiyon sıcaklığı 60 °C ve katı/sıvı oranı 0,5/250 g/mL olarak sabit tutulmuştur. Aktive olmamış malahit cevherinin amonyum nitrat çözeltisi ile yapılan deneyler sonunda elde edilen veriler Tablo 21'de verilmiş ve Şekil 28'de grafik olarak gösterilmiştir. 30 dakika aktive olmuş malahit cevherinin amonyum nitrat çözeltisi ile yapılan deneyler sonunda elde edilen veriler Tablo 22'de verilmiş ve Şekil 29'da grafik olarak gösterilmiştir.

Tablo 21. Aktive olmamış cevherin karıştırma hızının bakırın çözünmesine etkisi.

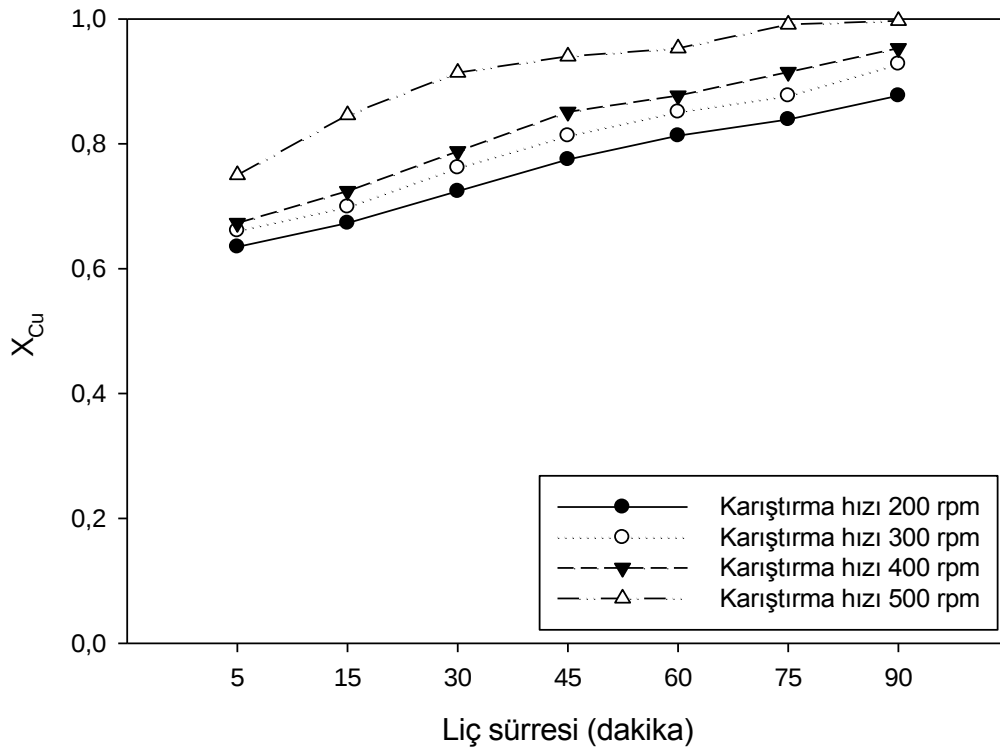
Liç Süresi (dakika)	Karıştırma Hızı (rpm)			
	200	300	400	500
	Bakır Çözünme Oranları			
5	0,178	0,203	0,279	0,292
15	0,254	0,279	0,394	0,432
30	0,292	0,318	0,496	0,521
45	0,381	0,407	0,559	0,584
60	0,432	0,47	0,609	0,635
75	0,508	0,572	0,661	0,686
90	0,584	0,609	0,686	0,712



Şekil 28. Aktive olmamış cevherin karıştırma hızının bakırın çözünmesine etkisi.

Tablo 22. 30 dakika aktive olmuş cevherin karıştırma hızının bakırın çözünmesine etkisi.

Liç Süresi (dakika)	Karıştırma Hızı (rpm)			
	200	300	400	500
	Bakır Çözünme Oranları			
5	0,635	0,661	0,673	0,75
15	0,673	0,699	0,724	0,846
30	0,724	0,762	0,788	0,914
45	0,775	0,813	0,851	0,94
60	0,813	0,851	0,877	0,953
75	0,839	0,877	0,915	0,991
90	0,877	0,928	0,953	0,997



Şekil 29. 30 dakika aktive olmuş cevherin karıştırma hızının bakırın çözünmesine etkisi.

30 dakika mekanik aktivasyon yapılmış cevherlerde özellikle 500 rpm karıştırma hızında etkili bir unsur olduğu Şekil 29’da görülmektedir.

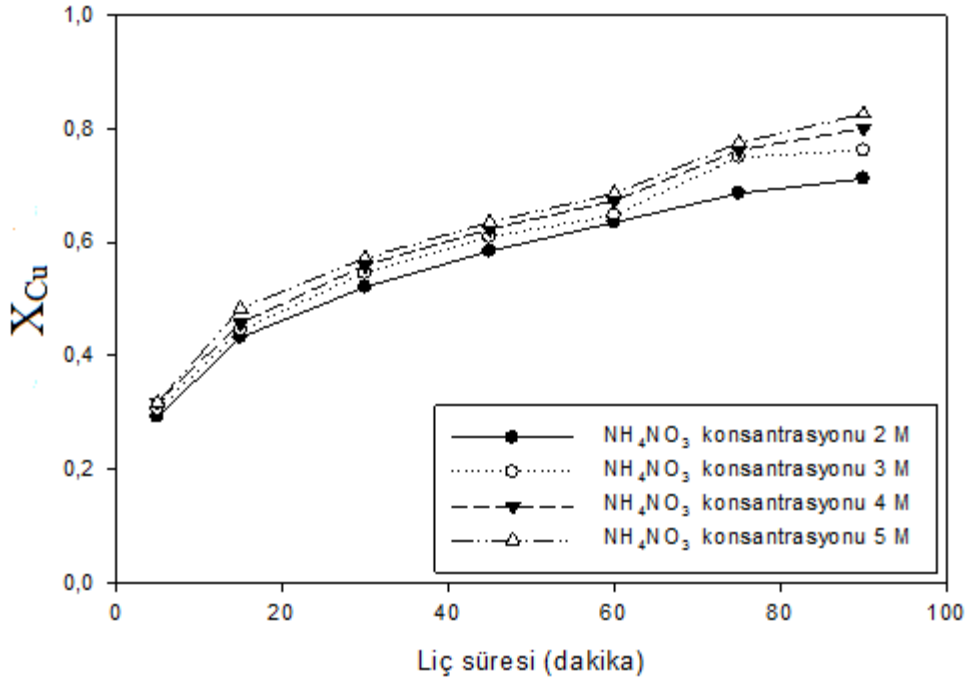
4.2.4 Amonyum Nitrat Konsantrasyonunun Çözünmeye Etkisi

Bu çalışmada aktive olmamış malahit cevheri ve 30 dakika aktive olmuş malahit cevherinin çözünmeye amonyum nitrat konsantrasyonunun etkisi 2, 3, 4 ve 5 M konsantrasyonlarında incelenmiştir. Deneylerde reaksiyon sıcaklığı 60 °C, katı/sıvı oranı 0,5/250 g/mL ve karıştırma hızı 500 rpm olarak sabit tutulmuştur. Aktive olmamış malahit cevherinin amonyum nitrat çözeltileri ile yapılan deneyler sonunda elde edilen veriler Tablo 23'te verilmiş ve Şekil 30'da grafik olarak gösterilmiştir. 30 dakika aktive olmuş malahit cevherinin amonyum nitrat çözeltileri ile yapılan deneyler sonunda elde edilen veriler Tablo 24'da verilmiş ve Şekil 31'de grafik olarak gösterilmiştir.

Tablo 23. Aktive olmamış cevherin amonyum nitrat konsantrasyonunun bakırın çözünmesine etkisi.

Liç Süresi (dakika)	Amonyum Nitrat Konsantrasyon			
	2M	3M	4M	5M
	Bakır Çözünme Oranları			
5	0,292	0,305	0,318	0,317
15	0,432	0,445	0,457	0,483
30	0,521	0,546	0,559	0,572
45	0,584	0,609	0,623	0,635
60	0,635	0,648	0,673	0,686
75	0,686	0,75	0,762	0,775
90	0,712	0,762	0,801	0,826

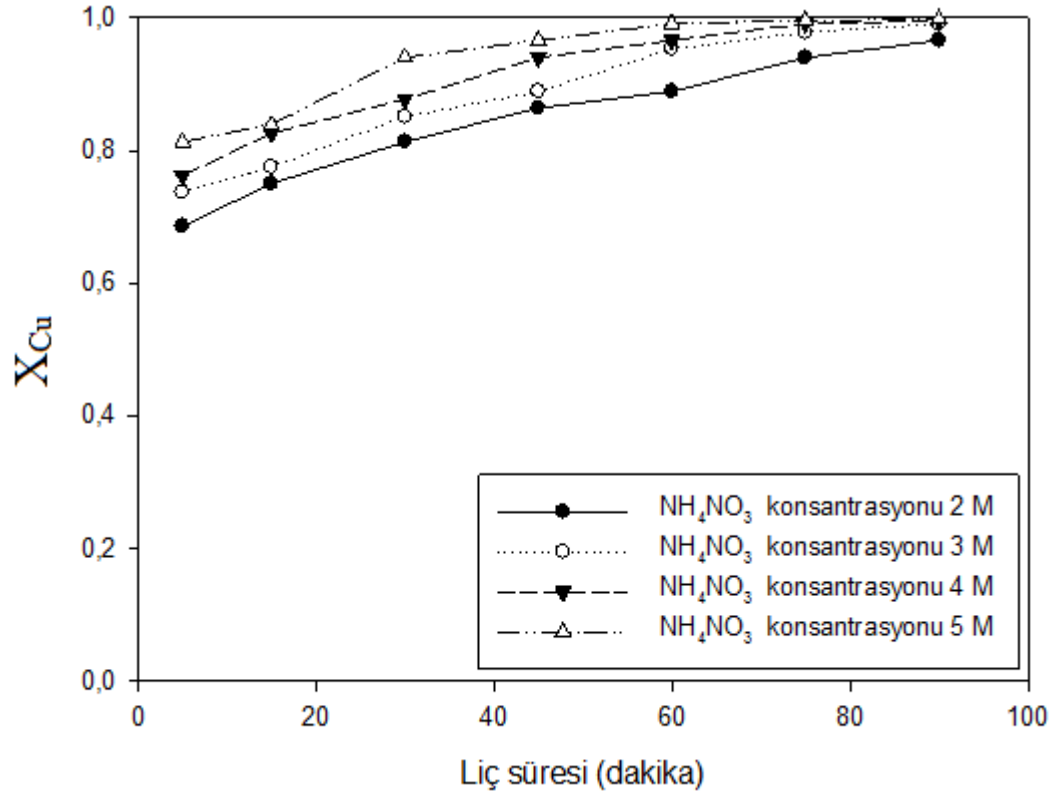
Şekil 30 ve Tablo 23'ten görüldüğü üzere amonyum nitrat konsantrasyonunun artışı mekanik aktive olmamış numulere çözünme miktarını artırmaktadır. Ancak bu artışlar çok az miktarda gerçekleşmiştir.



Şekil 30. Aktive olmamış cevherde amonyum nitrat konsantrasyonunun bakırın çözünmesine etkisi.

Tablo 24. 30 dakika aktive olmuş cevherde amonyum nitrat konsantrasyonunun bakırın çözünmesinin etkisi.

Liç Süresi (dakika)	Amonyum Nitrat Konsantrasyon			
	2M	3M	4M	5M
	Bakır Çözünme Oranları			
5	0,686	0,737	0,762	0,813
15	0,75	0,775	0,826	0,839
30	0,813	0,851	0,877	0,94
45	0,864	0,889	0,94	0,966
60	0,889	0,953	0,966	0,991
75	0,94	0,978	0,991	0,996
90	0,966	0,991	0,995	0,998



Şekil 31. 30 dakika aktive olmuş cevherde amonyum nitrat konsantrasyonunun bakırın çözünmesine etkisi.

60 dakikalık liç süresine kadar olan sürelerde amonyum nitrat konsantrasyonu çözünürlüğü belirgin bir şekilde artırırken 75 ve 90 dakikalık sürelerde konsantrasyon etkinliğini kaybetmeye başlamıştır.

BÖLÜM 5

SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

Bu tez kapsamında elde edilen sonuçlar maddeler halinde aşağıda verilmiştir.

1. Yozgat bölgesi malahit cevheri farklı sürelerde (15, 30, 60 ve 90 dk) mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulmuş ve 30 dakika mekanik aktivasyon optimum sonuçları vermiştir. Daha uzun süreli mekanik aktivasyon işlemi amorflaşmayı bir miktar artırsa da aglomerasyona neden olmaktadır.
2. Malahit cevherinin farklı sürelerde aktivasyonu sonucu amorflaşma derecesi % 38,86 – 59,33 aralığında bulunmuştur.
3. Liç sıcaklığı arttırdıkça malahitteki bakırın çözünmesinin arttığı gözlemlenmiştir. 30 dakika mekanik aktivasyon sonrasında 30°C’den sonra sıcaklığın bakırın çözünme miktarına etkisinin fazla olmadığı görülmüştür.
4. Karıştırma hızının hem mekanik aktive edilmemiş hem de mekanik aktive edilmiş malahit numunelerinde bakırın çözünmesini artırdığı, en verimli karıştırma hızının 500 rpm’de olduğu gözlemlenmiştir.
5. Asit konsantrasyonunun malahit çözünmesinde etkili olduğu deneysel çalışmalar sonucunda gözlemlenmiştir.
6. Liç süresinin malahit çözünmesinde en etkili parametrelerden biri olduğu tespit edilmiştir.
7. Mekanik aktivasyon sonucu cevherdeki yapısal düzensizlikler sonucu malahitteki bakırın çözünmesi artmıştır.
8. Aynı liç süresi, liç sıcaklığı ve asit konsantrasyonunda aktive edilmiş malahitten bakırın çözünmesi aktive edilmemiş cevherden olana göre daha fazla gerçekleşmiştir.

5.2 Öneriler

1. Malahit çözünmesinde etkili olabilecek farklı bir asitle benzer çalışmalar yapılabilir.
2. Vakumlu ortamda benzer çalışmalar yapılarak sonuçlar gözlemlenebilir.

KAYNAKLAR

- Aktaş, E. (2008). Malahit Mineralinin Amonyum Nitrat Çözeltileri ile Liç Edilmesi ve Liçing Kinetiğın İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği A.B.D, Malatya, s. 1-46.
- Alp, A., Yıldız, K., Taşkın, E., Cebeci, A. (2008). Diasporik boksitlerden alumina üretiminde mekanik aktivasyonun etkisinin araştırılması, Tübitak Projesi 106M121.
- Altundoğan, H.S. (1991). Hidrometalurjik Bakır Üretimi. Fırat Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Semineri, Elazığ.
- Anon. (2000). *2000'li yıllarda Madencilik Stratejisi*;Yurt Madenciliği Geliştirme Vakfı Raporu.
- Anon. (2002). Türkiye Büyük Millet Meclisi Başkanlığı (10/211-245-198-204) esas numaralı Meclis Araştırma Komisyonu.
- Anony. (1979). Kimya Sektör Araştırması, Türkiye Sanayi Kalkınma Bankası A.Ş Yayınları, Bakır , No: Kimya 9, İstanbul, s. 30-91.
- Arıncı, E. (2014). Mekanik Aktivasyon İşlemine Tabi Tutulmuş Demirli Mangan Oksit Cevherinden Karbotermik Yöntemle Ferromangan Üretimine Karbonize Çay Atıklarının Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği A.B.D, Elazığ, s. 144.
- Bafghi, M. S., Emami, A. H., Zakeri A. ve Vahdati K. J. (2010) Development and verification of a mathematical model for variations of the specifi surface area of mineral powders during intensive milling, *Powder Technology*, 197: 87–90.
- Balaz, P. ve Dutkova, E. (2009). Fine milling in applied mechanochemistry, *Minerals Engineering*, 22: 681-694.
- Balaz, P. (2008). *Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering*, Berlin, Springer.
- Balaz, P. (2003). Mechanical activation in hydrometallurgy, *International Journal of Mineral Processing*, 72 (1-4): 341-354.
- Beşe, A.V. (2000). *Konverter Cürufundan Hidrometalurjik Yöntemlerle Saf Bakır Üretimi*, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği A.B.D. Erzurum, s. 1-144.
- Bor, F.Y. (1989). *Ekstraktif Metalurji Prensipleri*, Kısım II, İstanbul, s. 195-530.

- Cebeci, A. (2007). Muğla Diasporitinin Termal Özelliklerine Mekanik Aktivasyonun Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği A.B.D, Sakarya, s. 1-97.
- Çakır, M. (2010). Bakır Atıklarından Bakır Kazanımına Mekanik Aktivasyonun Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği A.B.D, Sakarya, s. 3-43.
- Çakır, A.F. ve Bor, F.Y. (1974). Hidrometalurji ve elektrometalurjideki gelişmeler, *Madencilik*, Sayı 13/2.
- Demir, S. (2011). Rize Bölgesi Bakır Cevherinden Bakır Kazanımına Mekanik Aktivasyonun Etkisi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği A.B.D, Sakarya, s. 18-27.
- DPT (2001). Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, DPT: 2627-ÖİK: 638, Ankara.
- Eker Akdoğan, A. (2008). Bakır ve Bakır Alaşımları ders notları, Yıldız Teknik Üniversitesi, s. 2-8.
- Ekmekyapar, A., Oya, R., Künkül, A. (2003). Dissolution kinetics of oxidized copper ore in ammonium chloride solution, *Chemical and Biochemical Engineer.* 17(4): 261-266.
- Erdemoğlu, M. (2009). Carbothermic reduction of mechanically activated celestite, *International Journal of Mineral Processing*, 92(3-4): 144-152.
- Geankoplis, G.J. (2003). Transport process and separation process principles, Prentice Hall.
- Gülezzin, A. (2010). Malahit Cevherinin Amonyum Asetat Çözeltilerinde Çözünme Kinetiğinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği A.B.D, Malatya, s. 1-67.
- Günaydın, F. (1995). Hidrometalurjide Liç Uygulamaları, Fırat Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Semineri, Elazığ.
- Habashi, F. (1997). *Handbook of Extractive Metallurgy*, Volume II: Primary Metals Secondary Metals Light Metals, Weinheim, Federal Republic of Germany, pp. 552-553.
- Habashi, F. (1997). *Handbook of Extractive Metallurgy*, Volume II, John Wiley&Sons, New York, USA.
- Habashi, F. (1995). (Çev. M. Erdemoğlu), Hidrometalurjide Çöktürme, *Madencilik*, Cilt XXXIV, Sayı 3, s. 45-48.

- Karbasi, M., Saidi, A., Tahmasebi, M.H. (2009). Carbothermic reduction of mechanically activated hematite-graphite-copper mixture, *Ironmaking & Steelmaking*, 36(2): 82-86.
- Karahan, S. (1978). *Bakır Hidrometalurjisi ve Flotasyonu*, TMMOB, Madencilik, Maden Mühendisleri Odası Yayınları, Ankara.
- Karahan, S. (1972). *Bakır Hidrometalurjisi ve Flotasyonu*, Maden ve Metalurji Mühendisleri Odası, Ankara.
- Karakuş, N. (2011). Çözeltiye alma ders notları, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü 2011-2012, Sakarya Üniversitesi, Sakarya.
- Koç, S. (2011). Kaolen Sisteminde Mullit Oluşumuna Mekanik Aktivasyonun Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği A.B.D, Sakarya, s.1-62.
- Kont, R. (1993). *Türkiye'de Bakır Rezervleri, Üretimi ve Tüketimi*, Metal Maden Cilt 3, Sayı13, s. 42-44.
- Kuşkonmaz, N. (2001). Metalurjik üretim prosesleri ve laboratuvarları Dersi, Deney föyleri, Çözeltiye alma deneyi, Kimya- Metalurji Fakültesi, Metalurji Mühendisliği Bölümü, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, s. 5-12.
- Malek, A. ve Basu, P. (2010). Mechanochemical synthesis of nanostructured titaniumcarbide from leaching behavior of plagioclase, ilmenite and their mixtures, Hydrometallurgy 99 (2009) industrial Fe–Ti, *Journal of Alloys and Compounds* 491: 581–583.
- Özbek, A. ve Kıyanoğlu, N. (1980). Anorganik Sınai Kimya, Milli Eğitim Bakanlığı, Mesleki ve Teknik Öğretim Kitapları, Edüt ve Programlama Dairesi Yayınları No: 42, İstanbul.
- Smith, J.C., Harriott, P., McCabe, W.L. (1985). *Unit Operations of Chemical Engineering*, 4th ed., McGraw-Hill.
- Suryanarayana, C. (2001). Mechanical alloying and milling, *Progress in Materials Science*, 46 : 1-184
- Şener, M. (2012). Mekanik Aktivasyonun Jipsin Isıl Davranışına Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği A.B.D, Malatya, s. 1-138.
- Taşkın, E. (2005). Boksitten Alümina Ekstraksiyonuna Mekanik Aktivasyonun Etkisi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği A.B.D, Sakarya, s. 1-105.
- Tkacova, K. (1989). *Mechanical activation of minerals*, Elsevier Science Publishers, Amsterdam.

- Terem, H.N. (1973). Anorganik Sınai Kimya, İstanbul Üniversitesi Yayınları, Sayı: 1817, Kimya Fakültesi, No: 12, İstanbul.
- URL-1 (2013). Bakırın tarihi,
http://www.metalurji.org.tr/hurdaci/sayi_1/hurdaci1_0607.pdf (12/02/2013).
- URL-2 (2012). <http://metalurjist.blogspot.com.tr/2012/09/malahit-cevheri-bakr-copper-ore.html> (12/02/2013).
- URL-3 (2003). TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası, Mayıs 2003,
http://www.metalurji.org.tr/index.php?option=com_content&view=article&id=61&Itemid=69 (12/02/2013).
- URL-4 (2013). https://dosya.sakarya.edu.tr/Dokumanlar/2013/390/41453594_7.pdf (12/02/2013).
- URL-5 (2013). <http://newmurla.blogcu.com/bakir-cevherinin-zenginlestirme-yontemleri/13426234>, (12/02/2013).
- URL-6 (2012).
http://www.ebs.sakarya.edu.tr/ebs_2012/?upage=ensdr&page=drs&f=50&b=18&ch=2&dpage=all&InKod=6898BÖLÜM II/1, (12/02/2013).
- URL-7 (2014). <http://www.kimyaborsasi.com/detay.asp?urun=208>, (15/02/2014).
- URL-8 (2014). http://www.askimya.com/hidroklorik_asit-839_tr_cd.html, (15/02/2014).
- Yıldız, K. ve Alp, A. (2005). Metalurjik Proseslerde Mekanik Aktivasyon , *Metal Dünyası*, Sayı:146, s. 119-121.
- Yılmaz, E. (2000). *Çayeli Bakır Cevherinin Flotasyonunda Kullanılan Kimyasal Reaktiflerin Zenginleştirmeye etkisi*, İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği, İstanbul.
- Yılmaz, V.M. (2013). Denizli- Tavas Karbonatlı Mangan Cevherinden Asitik Ortamda Mangan Çözünürlüğüne Mekanik Aktivasyonun Etkisi, Bartın Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği A.B.D, Bartın, s. 41-56.
- Yiğitgüden, Y. (1998). Madencilik Politikamız, Yurt Madenciliği Geliştirme Vakfı, Sektörden Haberler, Sayı 12, Haziran.
- Yürüyen, S. (2011). Talk-Kaelon-Alümina Seramik Sisteminde Koriyerit Oluşumuna Mekanik Aktivasyonun Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği A.B.D, Sakarya.
- Welham, N.J. (2002). Activation of the carbothermic reduction of manganese ore, *International Journal Mineral Process*, 67: 187– 198

Xiang, D.P., Liu, Y., Tu, M.J., Li, Y.Y., Chen, W.P. (2009). Synthesis of nano Ti(C,N) powder by mechanical activation and subsequent carbothermal reduction–nitridation reaction, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 27: 111–114.

ÖZ GEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Mustafa AKÇAY
Doğum Yeri ve Tarihi : Trabzon, 17.10.1985

Eğitim Durumu

Ön Lisans Öğrenimi : Karadeniz Teknik Üniversitesi - Endüstriyel Elektronik
Lisans Öğrenimi : Karabük Üniversitesi - Metal Öğretmenliği
Yüksek Lisans Öğrenimi : -
Bildiği Yabancı Diller : İngilizce
Bilimsel Faaliyet/Yayınlar : -
Aldığı Ödüller : -

İş Deneyimi

Stajlar : Akım Metal (İstanbul, 2010),
Boskay Metal (Karabük, 2011)
Projeler ve Kurs Belgeleri : -
Çalıştığı Kurumlar : -

İletişim

E-Posta Adresi : makcayy@gmail.com

Tarih : 21.01.2015 (Tez sınav tarihi)