HİDROMETALURJİK BAKIR EKSTRAKSİYONUNDA TUFALDEN ELDE EDİLEN REAKTANIN KULLANILMASI

HASAN NİZAMOĞLU

Yüksek Lisans Tezi

Anabilim Dalı: Metalurji ve Malzeme Mühendisliği
Bilim Dalı: Üretim Metalurjisi

Danışman: Doç. Dr. M. Deniz TURAN

ELAZIĞ- 2019

T.C.

FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HİDROMETALURJİK BAKIR EKSTRAKSİYONUNDA TUFALDEN ELDE EDİLEN REAKTANIN KULLANILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HASAN NİZAMOĞLU

Anabilim Dalı: Metalurji ve Malzeme Mühendisliği
Bilim Dalı: Üretim Metalurjisi

Danışman: Doç. Dr. M. Deniz TURAN

ELAZIĞ- 2019

T.C

FIRAT ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HİDROMETALURJİK BAKIR EKSTRAKSİYONUNDA TUFALDEN ELDE EDİLEN REAKTANIN KULLANILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hasan NİZAMOĞLU

(161130101)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 16 Mayıs 2019

Tezin Savunulduğu Tarih : 17 Haziran 2019

Tez Danışmanı :	**Doç. Dr. M. Deniz TURAN (Fırat Üniv.)**
Diğer Jüri Üyeleri :	**Dr. Öğr. Üyesi Mustafa BOYRAZLI (Fırat Üniv.)**
	Dr. Öğr. Üyesi Ali YARAŞ (Bartın Üniv.)

HAZİRAN-2019

ÖNSÖZ

Tez çalışmasının her aşamasında, tezin yürütülmesinde ve bitimine kadar her türlü öneri ve desteklerini esirgemeyen kıymetli hocam Sayın Doç. Dr. M. Deniz TURAN'a derin şükranlarımı sunarım.

Tez çalışması boyunca laboratuvar imkânlarını esirgemeyen ve destekte bulunan Kimya Mühendisliği Bölümü, Dr. Araştırma Görevlisi Sayın Hasan ASLANOĞLU'a ve Prof. Dr. Fikret TÜMEN'e teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarında her türlü destekte bulunan Öğretim Görevlisi Sayın Zeynel Abidin SARI'ya, Mühendis Sayın Aslıhan DEMİRASLAN'a ve Yüksek Mühendis Erdoğan KARİP'a sonsuz teşekkürler sunarım.

Hayatımın her alanında bana inanan ve hedeflerim doğrultusunuda her türlü maddi, manevi desteklerini ve dualarını benden esirgemeyen Annem Meyrem NİZAMOĞLU'na ve Babam Osman NİZAMOĞLU'na şükranlarınımı sunarım.

Hayatımda ayrı ayrı yeri olan ve her türlü desteklerini benden esirgemeyen Ablam Yasibe NİZAMOĞLU-AYTEMİZ'e, Kız Kardeşim Ayşegül NİZAMOĞLU'na, en büyük destekçim Muhammet NİZAMOĞLU'na, yeğenlerim Ahmet, Samet, Furkan, Ali Kerim'e ve eniştem Zafer AYTEMİZ'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (FÜBAP) tarafından MF. 18 32 nolu proje kapsamında desteklenmiştir. Çalışma aşamasında gerekli olan malzemelerin temini konusunda destek olan FÜBAP birimine teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca kullandığım tufalin temininde destek olan İskenderun Demir Çelik Tesisi Haddehane Bölümüne ve kalkopirit konsantresi ve bakır üretim cürufunun temininde destek olan Karadeniz Bakır İşletmesi Genel Müdürlüğüne ayrı ayrı teşekkürler ederim.

Hasan NİZAMOĞLU

ELAZIĞ-2019

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ. IV
İÇİNDEKİLER V
ÖZET VIII
ABSTRACT X
TABLOLAR LİSTESİ XII
ŞEKİLLER LİSTESİ XIII
1. GİRİŞ 1
2. GENEL BİLGİ 3
2.1. Bakır 3
2.2. Bakırın Tarihçesi 3
2.3. Bakırın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri 4
2.4. Bakır Cevherleri 5
2.5. Bakır Mineralleri 5
2.6. Bakır Bileşikleri 7
2.7. Bakır Alaşımları 9
2.8. Dünya Bakır Rezervleri 9
2.9. Türkiye Bakır Rezervleri 10
3. BAKIR ÜRETİMİ 12
3.1. Bakır Üretim Teknolojisi 12
3.1.1. Genel 12
3.2. Cevher Hazırlama Metotları 14
3.2.1. Tavuklama 14
3.2.2. Flotasyon 14
3.2.3. Kavurma ve Liç 15
3.3. Pirometalurjik Yöntem 16
3.3.1. Metal Haline Ergitme 17
3.3.2. Mat Haline Ergitme 17
3.3.3. Mattan Ham Bakır Üretimi 18
3.3.4. Kompleks Cevherlerin veya Konsantrelerin İşlenmesi 18

3.3.5. Rafinasyon 19
3.3.6. Bakırın Oksijenden Ayrılması 19
3.4. Hidrometalurjik Yöntem 20
3.4.1. Liç Yöntemleri 21
3.4.2. Sülfürlü Bakır Cevherlerinin Kalsinasyonu 23
3.4.3. Sülfürlü Bakır Cevherlerinin Konvansiyonel Isıl İşlem Yoluyla Kalsinasyonu 24
3.4.4. Sülfürlü Bakır Cevherlerinin Liçi 24
3.5. Liç Çözeltilerinin Saflaştırılması 31
3.5.1. Sementasyon 31
3.5.2. Gazlarla Çöktürme 32
3.5.3. İyonik Çöktürme 32
3.5.4. Solvent Ekstraksiyon 33
3.5.5. Elektroliz 35
4. TUFAL 37
4.1. Tufal Oluşumu ve Yapısı 38
4.2. Tufallerin Sınıflandırılması 39
4.2.1. Hadde Tufali 39
4.2.2. Ağır Başlangıç Tufali 42
4.2.3. Fırın Tufali 42
4.2.4. Refrakter Tufali 42
4.2.5. Birincil Tufal 43
4.2.6. İkincil Tufal 43
4.2.7. Kırmızı Oksit Tufali 43
4.3. Tufal Oluşumuna Etki Eden Faktörler 43
4.3.1. Sıcaklık ve Sürenin Etkisi 43
4.3.2. Fırın Atmosferinin Etkisi 44
4.3.3. Çelik Bileşiminin Etkisi 45
4.4. Tufallerin Kullanımı 46
4.5. Dünya ve Türkiye Demir-Çelik Endüstrisi 46
4.5.1. Dünya'da Demir - Çelik Üretimi 46

4.5.2. Türkiye'de Demir - Çelik Üretimi.....47

5. LİTERATÜR ÖZETİ.....49

6. MATERYAL VE METOT 59

6.1. Materyal Temini ve Hazırlanması.....59

6.2. Karakterizasyon.....60

6.3. Deneysel Yöntem 65

6.3.1. Çözelti Hazırlama ve Analiz Yöntemi 68

7. DENEYSEL SONUÇLAR.....70

7.1. Kuramsal Temeller.....70

7.2. Tufalden Demirin Klorür Formunda Çözeltiye Alınma Şartlarının Belirlenmesi.....73

7.2.1. Hava ile Yapılan Deney Sonuçları 73

7.2.2. Mekanik Karıştırıcı ile Yapılan Deney Sonuçları 94

7.3. Kalkopirit Konsantresi ve Bakır Üretim Cürufundan Bakırın Tufalden Elde Edilen Çözeltiler Kullanılarak Ekstraksiyonu.....112

7.4. Ticari $FeCl_3$ ve HCl ile Yapılan Liç Çalışmaları 119

8. LİÇ BAKİYELERİNİN KARAKTERİZASYONU.....129

9. SONUÇLAR.....136

KAYNAKLAR.....141

EKLER. 146

ÖZGEÇMİŞ 148

ÖZET

Metalürji sektöründe önemli bir yer tutan dökümhane ve haddehanelerdeki üretim süreci esnasında sıcak slab ve kütük yüzeyinde yüksek sıcaklık ve oksitleyici ortamdan dolayı oksitli bir yapıya sahip tufal oluşumu meydana gelmektedir. Slab ve kütükler üzerinde meydana gelen ve demir oksit yapısında oluşan tufal esasen önemli bir metalürjik atık olarak görülmekte ancak metal içeriğinden faydalanılan bir yöntemle ekonomik olarak değerlendirilememektedir. Demir-çelik sektöründe oluşan tufalin değerlendirilmesi konusu tüm dünyada bulunan benzer sektörlerin ortak sorunu olup, araştırmacıların üzerinde sıklıkla yoğunlaştığı bir konu haline gelmiştir.

Sülfürlü cevherlerden ve konsantrelerden bakır üretimi, önemli ölçüde yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen izabe işlemlerini içeren pirometalurjik tekniklerle yapılmaktadır. Kalkopirit konsantresinden pirometalurjik yöntemlerle bakırın üretimi, matın elde edilmesi ve takiben mattan konvertisaj işlemiyle blister bakırın elde edilmesi temel aşamalarından meydana gelir. Çevresel duyarlılık açısından kalkopirit konsantresinin liçi yıllardan beri alternatif bir seçenek olarak değerlendirilmektedir. Ancak, kalkopirit çoğu sülfürlü mineral gibi çözünmeyen kovalent yapılı bağlara sahip olmasından dolayı bozunması için güçlü oksidantlara ihtiyaç gösterir.

Pirometalurjik işlemler sırasında değerli metal içeriğine sahip (ortalama % 5 Cu) çeşitli cüruflar oluşmaktadır. Değerli metal içeriğine sahip cüruflar ergitme ve konvertisaj işlemleri sırasında oluşmaktadır. Bu cüruflar soğutma-katılaştırmadan sonra kırılır, öğütülür ve flotasyona tabi tutulur ve daha sonra ergitme fırnına beslenir.

Bu çalışmada, tufalde bulunan demirin HCl ile ferrik klorür olarak çözeltiye alınması ve bu yükseltgen karakterli çözeltinin kalkopirit konsantresi ve cüruftan bakırın kazanılmasında kullanılması araştırıldı.

Çalışma üç etapta yapılan liç işlemi ile gerçekleştirildi. Birinci etap çalışmalarda tufaldeki demirin çözeltiye alınmasında hava ve mekanik karıştırıcı kullanıldı.

Birinci etapta optimum şartlarda (60 dk liç süresi, 105 °C liç sıcaklığı, 7M HCl konsantrasyonu, 1/10 katı-sıvı oranı, 400 dev/dk mekanik karıştırma hızı, -74 µm tufal partikül boyutu) Fe % 100, Fe^{3+} konsantrasyonu 55.05 g/l ve Fe^{3+}/Fe^{2+} oranı 5.04 olarak belirlendi.

Çalışmanın ikinci etabında, birinci etapta elde edilen çözelti kalkopirit konsantresi ve cüruftan bakırın ekstraksiyonunda liç reaktanı olarak kullanıldı. Optimum şartlarda (120 dk liç süresi, 105

°C liç sıcaklığı, 1/25 katı-sıvı oranı, karıştırma hızı 400 dev/dk-manyetik karıştırıcı, konsantre ve cüruf partikül boyutu -74 μm), kalkopirit konsantresi ve cüruftan çözünen bakır miktarı sırasıyla % 95.04 ve % 97.22 olarak belirlendi.

Çalışmanın üçüncü etabında piyasadan temin edilen ticari HCl ve $FeCl_3$ varlığında ayrı ayrı, kalkopirit konsantresi ve bakır üretim cürufundan bakırın geri kazanımı incelendi ve elde edilen sonuçlar karşılaştırıldı.

Birinci etap çalışmalarında elde edilen optimum şartlar göz önünde bulundurularak hazırlanan çözeltilerle yapılan liç işleminde 7M HCl varlığında kalkopirit konsantresi ve cüruftan bakır çözünürlüğü sırasıyla % 14 ve % 84 olarak elde edildi. Bununla birlikte $FeCl_3$ ile yapılan liç deneylerinde ise söz konusu konsantre ve bakır üretim cürufundan bakır geri kazanımının sırasıyla % 96.75 ve % 96.13 olduğu tespit edildi.

Ayrıca, kalkopirit konsantresi ve cüruf, HCl+tufal ile birlikte ayrı ayrı liç işlemine tabi tutuldu. Kalkopirit konsantresi için yapılan deneylerde optimum şartlarda bakırın % 95.73'nün çözeltiye alındığı ve toplam demir konsantrasyonunun ise 83.41 g/l olduğu saptandı. Diğer taraftan bakır üretim cürufu ile yapılan deneysel çalışmalarda elde edilen optimum şartlarda bakır geri kazanımı % 78.66 olarak belirlendi. Bu şartlarda çözeltideki demir konsantrasyonu ise 66.18 g/l olduğu belirlendi.

Sonuç olarak, kalkopirit konsantresinden ve cüruftan bakırın ekstraksiyonunda liç reaktanı olarak tufalden elde edilen demir klorür çözeltisinin oksidasyon potansiyelinin yeterli olduğu ve liç işleminde başarılı olarak kullanılabileceği ortaya konuldu.

Anahtar Kelimeler:
Kalkopirit, Bakır, Hidrometalurji, Tufal, Hidroklorik asit, Liç, Metalurjik atık, Demir.

ABSTRACT

USING OF REACTANT OBTAINED FROM MILL SCALE IN HYDROMETALLURGICAL COPPER EXRACTION

The production process in the foundry and rolling mills, which have an important place in the metallurgical industry, have a high temperature. During this process, mill scale occurs on the hot slab and billet surface because of high temperature and oxidized media. The mill scale that occuring on the slab and billets is seen as important metallurgical waste, however, it can not be evaluated economically with regard metal content. The evaluation of mill scale in the iron and steel sector is a common problem and for similar sectors in the world, so that it has become a topic of frequent focus on researchers.

Copper production from sulphide ores and concentrates, to a large extent, have been accomplished by using pyrometallurgical techniques that consists thesmelting processes at high temperatures. Production of copper from chalcopyrite concentrate by pyrometallurgical methods occurs the basic steps which obtained matte exposes the converting process to get blister copper. As environmental sensitivity, the leaching of chalcopyrite concentrates has been considered for many years, alternatively.

Nevertheless, chalcopyrite requires strong oxidants because it is an insoluble, covalent compound, like most sulphide minerals.

During the pyrometallurgical processing, various types of slags are generated containing significant amounts valuable metal (average copper content 5 %). Slag containing valuable metals is generated during smelting and converting. After cooling-solidification, these two slags are crushed, ground and treated by flotation, and then feed to smelting furnace

In this study, it was investigated that the mill scale containing iron was treatment with HCl as ferric chloride and this oxidizing solution was used for copper extraction from chalcopyrite concentrate and slag.

The study was carried out in three stages. In the first stage studies, air and mechanical stirrer were used to iron dissolution from mill scale. In optimal conditions for first stage (leaching time=60 min, leaching temperature=105 °C, HCl cocentration= 7 M, solid-liquid ratio=1/10,

mechanicallt stirring speed= 400 rpm, particle size of mill scale= -74 µm), 100 % Fe, Fe^{3+} concentration 55.05 and Fe^{3+}/Fe^{2+} ratio 5.04 determined.

In the second stage of the study, the solution obtained in the first stage was used as leach reagent in the extraction of chalcopyrite concentrate and copper from slag. Under optimum conditions (leaching time= 120 min, leaching temperature= 105 °C, solid-liquid ratio=1/25, stirring speed in magnetic stirrer= 400 rpm, and particle size of concantrate and slag= -74 µm), copper dissolution from chalcpyrite concentrate and slag was obtained as 95.04 % and 97.22 %, respectiely.

In the third stage of the study, copper extraction was investigated from chalcopyirite concentrate and slag in presence of commercially available $FeCl_3$ and HCl, and the results obtained were compared. When using solutions prepared taking into account the optimum conditions obtained in the first stage studies, copper dissolution from chalcopyrite and slag in presence of 7 M HCl was obtianed as 14 % and 84 %, respectively. However, in the leaching experiments with commercial $FeCl_3$, it was found that the copper extraction from the concentrate and slag was 96.75 % and 96.13 %, respectively.

In addition, chalcopyrite concentrate and slag severally were subjected to leaching process together with HCl + mill scale. In the experiments performed for the chalcopyrite concentrate, it was determined that 95.73 % of the copper was taken to the solution at optimum conditions and the total iron concentration was 83.41 g/l. On the other hand, copper recovery was determined as 78.66 % at optimum conditions obtained in experimental studies with copper production slag. In these conditions, the iron concentration in the solution is 66.18 g/l.

As a result, it was revealed that the oxidation potential of the iron chloride solution that obtained from mill scale as using of leaching reactant in the extraction of copper from chalcopyrite concentrate and slag could be used sufficiently in the leaching process.

Keywords:
Chalcopyrite, Copper, Hydrometallurgy, Mill scale, Hydrochloric acid, Leaching, Metallurgical waste, Iron.

TABLOLAR LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 1. Bakırın fiziksel ve kimyasal özellikleri 4
Tablo 2. Başlıca bakır mineralleri 6
Tablo 3. Bazı bakır bileşikleri ve başlıca kullanım alanları 8
Tablo 4. Önemli bakır alaşımları ve özellikleri 9
Tablo 5. Dünya bakır üretim ve rezervlerin dağılımı 10
Tablo 6. Solvent ekstraksiyonda kullanılan kimyasallar 34
Tablo 7. Çelik yarı ürünlerin tufalleşme davranışları 41
Tablo 8. Dünya ham çelik üretiminin 2015-2016 yılları arasındaki değişimi 47
Tablo 9. Tufalin kimyasal analizi 60
Tablo 10. Kalkopirit Konsantresinin kimyasal analizi 62
Tablo 11. Cürufun kimyasal analizi 63
Tablo 12. Birinci aşamada optimum şartlarda elde edilen deneyler baz alınarak kalkopirit konsantresi ve bakır üretim cürufunun ticari HCl, $FeCl_3$ ve elde ettiğimiz demir klörür çözeltisi ile kıyaslanması 122

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1. Pirometalurjik bakır üretimi akım şeması 17

Şekil 2. Gözenekli kükürt tabakasıyla kaplanmış kalkopirit partikülünün liçi sırasında meydana gelen adımların şematik gösterimi 27

Şekil 3. Sementasyon ile bakırın kazanıldığı sistem 31

Şekil 4. Solvent ekstraksiyonu ve elektroliz ile bakırın kazanıldığı sistem 36

Şekil 5. Tufalin yapısı 40

Şekil 6. Sıcaklık değişimiyle tufaldeki FeO, Fe_3O_4 ve Fe_2O_3 değişimi 40

Şekil 7. Türkiye'nin çelik üretim yöntemlerine göre ham çelik üretimi 48

Şekil 8. Tufalin tane boyutu dağılımı 60

Şekil 9. Tufalin X-ışını difraktogramı ve belirlenen mineral fazları 61

Şekil 10. Tufalin farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri 62

Şekil 11. Kalkopirit konsantresinin X-ışını difraktogramı ve belirlenen mineral fazları 63

Şekil 12. Cürufun farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri 64

Şekil 13. Bakır üretim cürufu X-ışını difraktogramı ve belirlenen mineral fazları 65

Şekil 14. Deneysel yöntem akım şeması 67

Şekil 15. Tufalden HCl varlığında demir çözünürlüğü üzerinde liç sıcaklığı ve katı/sıvı oranının etkisi (HCl Konsantrasyonu: 5M; Liç Sıcaklığı: 25 ºC; Katı/Sıvı Oranı; (a):1/3, (b):1/5, (c):1/10, (d):1/25, (e):1/50 g/ml; Hava ile Karıştırma (1.5 l/dk); Partikül Boyutu -74 µm) 75

Şekil 16. Tufalden HCl varlığında demir çözünürlüğü üzerinde liç sıcaklığı ve katı/sıvı oranının etkisi (HCl Konsantrasyonu: 5M; Liç Sıcaklığı: 45 ºC; Katı/Sıvı Oranı; (a):1/3, (b):1/5, (c):1/10, (d):1/25, (e):1/50 g/ml; Hava ile Karıştırma (1.5 l/dk); Partikül Boyutu -74 µm) 76

Şekil 17. Tufalden HCl varlığında demir çözünürlüğü üzerinde liç sıcaklığı ve katı/sıvı oranının etkisi (HCl Konsantrasyonu: 5M; Liç Sıcaklığı: 65 ºC; Katı/Sıvı Oranı; (a):1/3, (b):1/5, (c):1/10, (d):1/25, (e):1/50 g/ml; Hava ile Karıştırma (1.5 l/dk); Partikül Partikül Boyutu -74 µm) 77

Şekil 18. Tufalden HCl varlığında demir çözünürlüğü üzerinde liç sıcaklığı ve katı/sıvı oranının etkisi (HCl Konsantrasyonu: 5M; Liç Sıcaklığı: 85 ºC; Katı/Sıvı Oranı; (a):1/3, (b):1/5, (c):1/10, (d):1/25, (e):1/50 g/ml; Hava ile Karıştırma (1.5 l/dk); Partikül Boyutu -74 µm) 78

Şekil 19. Tufalden HCl varlığında demir çözünürlüğü üzerinde liç sıcaklığı ve katı/sıvı oranının etkisi (HCl Konsantrasyonu: 5M; Liç Sıcaklığı: 105 ºC; Katı/Sıvı Oranı; (a):1/3, (b):1/5, (c):1/10, (d):1/25, (e):1/50 g/ml; Hava ile Karıştırma (1.5 l/dk); Partikül Boyutu -74 µm) 79

Şekil 20. Tufalden HCl varlığında demir çözünürlüğü üzerinde katı/sıvı oranı ve liç sıcaklığının etkisi (HCl Konsantrasyonu: 1-7 M; Liç Süresi:30 dk; Katı/Sıvı Oranı:1/3; Liç Sıcaklığı: (a): 25 ºC, (b): 45 ºC, (c): 65 ºC, (d): 85 ºC, (e): 105 ºC; Hava ile Karıştırma (1.5 l/dk); Partikül Boyutu -74 µm) 83

Şekil 21. Tufalden HCl varlığında demir çözünürlüğü üzerinde katı/sıvı oranı ve liç sıcaklığının etkisi (HCl Konsantrasyonu: 1-7 M; Liç Süresi:120 dk; Katı/Sıvı Oranı:1/3; Liç Sıcaklığı: (a): 25 ºC, (b): 45 ºC, (c): 65 ºC, (d): 85 ºC, (e): 105 ºC; Hava ile Karıştırma (1.5 l/dk); Partikül Boyutu -74 µm) 84

Şekil 22. Tufalden HCl varlığında demir çözünürlüğü üzerinde katı/sıvı oranı ve liç sıcaklığının etkisi (HCl Konsantrasyonu: 1-7 M; Liç Süresi:360 dk; Katı/Sıvı Oranı:1/3; Liç Sıcaklığı: (a): 25 ºC, (b): 45 ºC, (c): 65 ºC, (d): 85 ºC, (e): 105 ºC; Hava ile Karıştırma (1.5 l/dk); Partikül Boyutu -74 µm) 85

Şekil 23. Tufalden HCl varlığında demir çözünürlüğü üzerinde katı/sıvı oranı ve liç sıcaklığının etkisi (HCl Konsantrasyonu: 1-7 M; Liç Süresi:30 dk; Katı/Sıvı Oranı:1/10; Liç Sıcaklığı: (a): 25 ºC, (b): 45 ºC, (c): 65 ºC, (d): 85 ºC, (e): 105 ºC; Hava ile Karıştırma (1.5 l/dk); Partikül Boyutu -74 µm) 86

Şekil 24. Tufalden HCl varlığında demir çözünürlüğü üzerinde katı/sıvı oranı ve liç sıcaklığının etkisi (HCl Konsantrasyonu: 1-7 M; Liç Süresi:120 dk; Katı/Sıvı Oranı:1/10; Liç Sıcaklığı: (a): 25 ºC, (b): 45 ºC, (c): 65 ºC, (d): 85 ºC, (e): 105 ºC; Hava ile Karıştırma (1.5 l/dk); Partikül Boyutu -74 µm) 89

Şekil 25. Tufalden HCl varlığında demir çözünürlüğü üzerinde katı/sıvı oranı ve liç sıcaklığının etkisi (HCl Konsantrasyonu: 1-7 M; Liç Süresi:360 dk; Katı/Sıvı Oranı:1/10; Liç Sıcaklığı: (a): 25 ºC, (b): 45 ºC, (c): 65 ºC, (d): 85 ºC, (e): 105 ºC; Hava ile Karıştırma (1.5 l/dk); Partikül Boyutu -74 µm) 90

Şekil 26. Tufalden HCl varlığında demir çözünürlüğü üzerinde katı/sıvı oranı ve liç sıcaklığının etkisi (HCl Konsantrasyonu: 1-7 M; Liç Süresi:30 dk; Katı/Sıvı Oranı:1/50; Liç Sıcaklığı: (a): 25 ºC, (b): 45 ºC, (c): 65 ºC, (d): 85 ºC, (e): 105 ºC; Hava ile Karıştırma (1.5 l/dk); Partikül Boyutu -74 µm) 91

Şekil 27. Tufalden HCl varlığında demir çözünürlüğü üzerinde katı/sıvı oranı ve liç sıcaklığının etkisi (HCl Konsantrasyonu: 1-7 M; Liç Süresi:120 dk; Katı/Sıvı

Oranı:1/50; Liç Sıcaklığı: (a): 25 ºC, (b): 45 ºC, (c): 65 ºC, (d): 85 ºC, (e): 105 ºC; Hava ile Karıştırma (1.5 l/dk); Partikül Boyutu -74 µm) 92

Şekil 28. Tufalden HCl varlığında demir çözünürlüğü üzerinde katı/sıvı oranı ve liç sıcaklığının etkisi (HCl Konsantrasyonu: 1-7 M; Liç Süresi:360 dk; Katı/Sıvı Oranı:1/50; Liç Sıcaklığı: (a): 25 ºC, (b): 45 ºC, (c): 65 ºC, (d): 85 ºC, (e): 105 ºC; Hava ile Karıştırma (1.5 l/dk); Partikül Boyutu -74 µm) 93

Şekil 29. Tufalden HCl varlığında demir çözünürlüğü üzerinde liç sıcaklığı ve katı/sıvı oranının etkisi (HCl Konsantrasyonu: 5M; Liç Sıcaklığı: 25 ºC; Katı/Sıvı Oranı; (a):1/3, (b):1/5, (c):1/10, g/ml; Mekanik Karıştırma (400 dev/dk); Partikül Boyutu -74 µm) 95

Şekil 30. Tufalden HCl varlığında demir çözünürlüğü üzerinde liç sıcaklığı ve katı/sıvı oranının etkisi (HCl Konsantrasyonu: 5M; Liç Sıcaklığı: 45 ºC; Katı/Sıvı Oranı; (a):1/3, (b):1/5, (c):1/10, g/ml; Mekanik Karıştırma (400 dev/dk); Partikül Boyutu -74 µm) 96

Şekil 31. Tufalden HCl varlığında demir çözünürlüğü üzerinde liç sıcaklığı ve katı/sıvı oranının etkisi (HCl Konsantrasyonu: 5M; Liç Sıcaklığı: 65 ºC; Katı/Sıvı Oranı; (a):1/3, (b):1/5, (c):1/10, g/ml; Mekanik Karıştırma (400 dev/dk); Partikül Boyutu -74 µm) 97

Şekil 32. Tufalden HCl varlığında demir çözünürlüğü üzerinde liç sıcaklığı ve katı/sıvı oranının etkisi (HCl Konsantrasyonu: 5M; Liç Sıcaklığı: 85 ºC; Katı/Sıvı Oranı; (a):1/3, (b):1/5, (c):1/10, g/ml; Mekanik Karıştırma (400 dev/dk); Partikül Boyutu -74 µm) 98

Şekil 33. Tufalden HCl varlığında demir çözünürlüğü üzerinde liç sıcaklığı ve katı/sıvı oranının etkisi (HCl Konsantrasyonu: 5M; Liç Sıcaklığı: 105 ºC; Katı/Sıvı Oranı; (a):1/3, (b):1/5, (c):1/10, g/ml; Mekanik Karıştırma (400 dev/dk); Partikül Boyutu -74 µm) 99

Şekil 34. Tufalden HCl varlığında demir çözünürlüğü üzerinde katı/sıvı oranı ve liç sıcaklığının etkisi (HCl Konsantrasyonu: 1-7 M; Liç Süresi:30 dk; Katı/Sıvı Oranı:1/3; Liç Sıcaklığı: (a): 25 ºC, (b): 45 ºC, (c): 65 ºC, (d): 85 ºC, (e): 105 ºC; Mekanik Karıştırma (400 dev/dk); Partikül Boyutu -74 µm) 100

Şekil 35. Tufalden HCl varlığında demir çözünürlüğü üzerinde katı/sıvı oranı ve liç sıcaklığının etkisi (HCl Konsantrasyonu: 1-7 M; Liç Süresi:120 dk; Katı/Sıvı Oranı:1/3; Liç Sıcaklığı: (a): 25 ºC, (b): 45 ºC, (c): 65 ºC, (d): 85 ºC, (e): 105 ºC; Mekanik Karıştırma (400 dev/dk) Partikül Boyutu -74 µm) 102

Şekil 36. Tufalden HCl varlığında demir çözünürlüğü üzerinde katı/sıvı oranı ve liç sıcaklığının etkisi (HCl Konsantrasyonu: 1-7 M; Liç Süresi:360 dk; Katı/Sıvı Oranı:1/3; Liç Sıcaklığı: (a): 25 ºC, (b): 45 ºC, (c): 65 ºC, (d): 85 ºC, (e): 105 ºC; Mekanik Karıştırma (400 dev/dk); Partikül Boyutu -74 µm)..... 103

Şekil 37. Tufalden HCl varlığında demir çözünürlüğü üzerinde katı/sıvı oranı ve liç sıcaklığının etkisi (HCl Konsantrasyonu: 1-7 M; Liç Süresi:30 dk; Katı/Sıvı Oranı:1/10; Liç Sıcaklığı: (a): 25 ºC, (b): 45 ºC, (c): 65 ºC, (d): 85 ºC, (e): 105 ºC; Mekanik Karıştırma (400 dev/dk); Partikül Boyutu -74 µm)..... 104

Şekil 38. Tufalden HCl varlığında demir çözünürlüğü üzerinde katı/sıvı oranı ve liç sıcaklığının etkisi (HCl Konsantrasyonu: 1-7 M; Liç Süresi:120 dk; Katı/Sıvı Oranı:1/10; Liç Sıcaklığı: (a): 25 ºC, (b): 45 ºC, (c): 65 ºC, (d): 85 ºC, (e): 105 ºC; Mekanik Karıştırma (400 dev/dk); Partikül Boyutu -74 µm)..... 105

Şekil 39. Tufalden HCl varlığında demir çözünürlüğü üzerinde katı/sıvı oranı ve liç sıcaklığının etkisi (HCl Konsantrasyonu: 1-7 M; Liç Süresi:360 dk; Katı/Sıvı Oranı:1/10; Liç Sıcaklığı: (a): 25 ºC, (b): 45 ºC, (c): 65 ºC, (d): 85 ºC, (e): 105 ºC; Mekanik Karıştırma (400 dev/dk); Partikül Boyutu -74 µm)..... 107

Şekil 40. Tufalden HCl varlığında demir çözünürlüğü üzerinde katı/sıvı oranı ve liç sıcaklığının etkisi (HCl Konsantrasyonu: 1-7 M; Liç Süresi:30 dk; Katı/Sıvı Oranı:1/50; Liç Sıcaklığı: (a): 25 ºC, (b): 45 ºC, (c): 65 ºC, (d): 85 ºC, (e): 105 ºC; Mekanik Karıştırma (400 dev/dk); Partikül Boyutu -74 µm)..... 108

Şekil 41. Tufalden HCl varlığında demir çözünürlüğü üzerinde katı/sıvı oranı ve liç sıcaklığının etkisi (HCl Konsantrasyonu: 1-7 M; Liç Süresi:120 dk; Katı/Sıvı Oranı:1/50; Liç Sıcaklığı: (a): 25 ºC, (b): 45 ºC, (c): 65 ºC, (d): 85 ºC, (e): 105 ºC; Mekanik Karıştırma (400 dev/dk); Partikül Boyutu -74 µm)..... 109

Şekil 42. Tufalden HCl varlığında demir çözünürlüğü üzerinde katı/sıvı oranı ve liç sıcaklığının etkisi (HCl Konsantrasyonu: 1-7 M; Liç Süresi:360 dk; Katı/Sıvı Oranı:1/50; Liç Sıcaklığı: (a): 25 ºC, (b): 45 ºC, (c): 65 ºC, (d): 85 ºC, (e): 105 ºC; Mekanik Karıştırma (400 dev/dk); Partikül Boyutu -74 µm)..... 110

Şekil 43. Tufalden HCl varlığında optimum şartlarda demir ekstraksiyonu üzerinde farklı karıştırmaların etkisi (a): Hava ile Karıştırma (1.5 l/dk), (b): Mekanik Karıştırma (400 dev/dk) 111

Şekil 44. Birinci etapta belirlenen optimum şartlarda elde edilen demir klörür çözeltisi ile yapılan deneylerde kalkopirit konsantresinden bakırın ekstraksiyonu üzerinde liç sıcaklığının etkisi (25 ml $FeCl_3$ +$FeCl_2$ çözeltisi; Liç Süresi:120

dk; Katı/Sıvı Oranı:1/25; Manyetik Karıştırma (400 dev/dk); Partikül Boyutu -74 µm) 113
Şekil 45. Birinci etapta belirlenen optimum şartlarda elde edilen demir klörür çözeltisi ile yapılan deneylerde kalkopirit konsantresinden bakırın ekstraksiyonunu üzerinde liç süresinin etkisi (25 ml $FeCl_3$ +$FeCl_2$ çözeltisi; Liç Sıcaklığı: 105 °C; Katı/Sıvı Oranı:1/25; Manyetik Karıştırma (400 dev/dk); Partikül Boyutu -74 µm) 115
Şekil 46. Birinci etapta belirlenen optimum şartlarda elde edilen demir klörür çözeltisi ile yapılan deneylerde kalkopirit konsantresinden bakırın ekstraksiyonunu üzerinde sıvı/katı oranının etkisi (25 ml $FeCl_3$ +$FeCl_2$ çözeltisi; Liç Sıcaklığı: 105 °C; Liç Süresi 120 dk; Manyetik Karıştırma (400 dev/dk); Partikül Boyutu -74 µm) 115
Şekil 47. Birinci etapta belirlenen optimum şartlarda elde edilen demir klörür çözeltisi ile yapılan deneylerde cüruftan bakırın ekstraksiyonunu üzerinde liç sıcaklığının etkisi (25 ml $FeCl_3$ +$FeCl_2$ çözeltisi; Liç Süresi:120 dk; Katı/Sıvı Oranı:1/25; Manyetik Karıştırma (400 dev/dk); Partikül Boyutu -74 µm) 116
Şekil 48. Birinci etapta belirlenen optimum şartlarda elde edilen demir klörür çözeltisi ile yapılan deneylerde cüruftan bakırın ekstraksiyonunu üzerinde liç süresinin etkisi (25 ml $FeCl_3$ +$FeCl_2$ çözeltisi; Liç Sıcaklığı: 105 °C; Katı/Sıvı Oranı:1/25; Manyetik Karıştırma (400 dev/dk); Partikül Boyutu -74 µm) 118
Şekil 49. Birinci etapta belirlenen optimum şartlarda elde edilen demir klörür çözeltisi ile yapılan deneylerde cüruftan bakırın ekstraksiyonunu üzerinde sıvı/katı oranının etkisi (25 ml $FeCl_3$ +$FeCl_2$ çözeltisi; Liç Sıcaklığı: 105 °C; Liç Süresi 120 dk; Manyetik Karıştırma (400 dev/dk); Partikül Boyutu -74 µm) 118
Şekil 50. Kalkopirit konsantresinden bakırın ekstraksiyonu üzerinde HCl konsantrasyonunun etkisi (Liç Sıcaklığı: 105 °C; Liç Süresi 120 dk; Katı/Sıvı Oranı:1/25; Mekanik Karıştırma (400 dev/dk); Partikül Boyutu -74 µm) 119
Şekil 51. Birinci etapta belirlenen optimum şartlarda elde edilen HCl konsantrasyon ile yapılan deneylerde cüruftan bakırın ekstraksiyonunu üzerinde HCl konsantrasyonunun etkisi (Liç Sıcaklığı: 85 °C; Liç Süresi 120 dk; Katı/Sıvı Oranı:1/25; Mekanik Karıştırma (400 dev/dk); Partikül Boyutu -74 µm) 120
Şekil 52. Tufal+HCl varlığında kalkopirit konsantresinden bakırın ekstraksiyonu üzerinde liç sıcaklığının etkisi (HCl Konsantrasyonu: 7 M; Liç Süresi:120 dk;

Tufal Miktarı 2.5 g; Kalkopirit Konsantresi Miktarı 1 g; Mekanik Karıştırma (400 dev/dk); Partikül Boyutu -74 µm) 123
Şekil 53. Tufal+HCl varlığında kalkopirit konsantresinden bakırın ekstraksiyonu üzerinde tufal miktarının etkisi (HCl Konsantrasyonu: 7 M; Liç Süresi:120 dk; Liç Sıcaklığı 105 °C; Kalkopirit Konsantresi Miktarı 1 g; Mekanik Karıştırma (400 dev/dk); Partikül Boyutu -74 µm) 123
Şekil 54. Tufal+HCl varlığında kalkopirit konsantresinden bakırın ekstraksiyonu üzerinde liç süresinin etkisi (HCl Konsantrasyonu: 7 M; Liç Sıcaklığı 105 °C; Tufal Miktarı 5 g; Kalkopirit Konsantresi Miktarı 1 g; Mekanik Karıştırma (400 dev/dk); Partikül Boyutu -74 µm) 124
Şekil 55. Tufal+HCl varlığında kalkopirit konsantresinden bakırın ekstraksiyonu üzerinde HCl konsantrasyonunun etkisi (Liç Sıcaklığı 105 °C; Liç Süresi 120 dk; Tufal Miktarı 5 g; Kalkopirit Konsantresi Miktarı 1 g; Mekanik Karıştırma (400 dev/dk); Partikül Boyut -74 µm) 125
Şekil 56. Tufal+HCl varlığında bakır üretim cürufundan bakırı ekstraksiyonu üzerinde liç sıcaklığının etkisi (HCl Konsantrasyonu: 7 M; Liç Süresi:120 dk; Tufal Miktarı 2.5 g; Cürf Miktarı 1 g; Mekanik Karıştırma (400 dev/dk); Partikül Boyutu -74 µm) 126
Şekil 57. Tufal+HCl varlığında bakır üretim cürufundan bakırın ekstraksiyonu üzerinde tufal miktarının etkisi (HCl Konsantrasyonu: 7 M; Liç Süresi:120 dk; Liç Sıcaklığı 85 °C; Cüruf Miktarı 1 g; Mekanik Karıştırma (400 dev/dk); Partikül Boyutu -74 µm) 126
Şekil 58. Tufal+HCl varlığında bakır üretim cürufundan bakırın ekstraksiyonu üzerinde tufal miktarının etkisi (HCl Konsantrasyonu: 7 M; Liç Süresi:120 dk; Liç Sıcaklığı 65 °C; Cüruf Miktarı 1 g; Mekanik Karıştırma (400 dev/dk); Partikül Boyutu -74 µm) 127
Şekil 59. Tufal+HCl varlığında bakır üretim cürufundan bakırın ekstraksiyonu üzerinde liç süresinin etkisi (HCl Konsantrasyonu: 7 M; Liç Sıcaklığı 65 °C; Tufal Miktarı 2.5 g; Cüruf Miktarı 1 g; Mekanik Karıştırma (400 dev/dk); Partikül Boyutu -74 µm) 128
Şekil 60. Tufal+HCl varlığında bakır üretim cürufundan bakırın ekstraksiyonu üzerinde HCl konsantrasyonunun etkisi (Liç Süresi 120 dk; Liç Sıcaklığı 65 °C; Tufal Miktarı 2.5 g; Cüruf Miktarı 1 g; Mekanik Karıştırma (400 dev/dk); Partikül Boyutu -74 µm) 128

Şekil 61. İkinci etap liç çalışması sonrası kalkopirit konsatresinin katı liç bakiyesi X-ışını difraktogramı ve belirlenen mineral fazları 129
Şekil 62. İkinci etap liç çalışması sonrası bakır üretim cürufunun katı liç bakiyesi X-ışını difraktogramı ve belirlenen mineral fazları 130
Şekil 63. İkinci etap liç çalışması sonrası kalkopirit konsatresinin katı liç bakiyesinin farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri 131
Şekil 64. İkinci etap liç çalışması sonrası bakır üretim cürufunun katı liç bakiyesinin farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri 132
Şekil 65. Üçüncü etap liç çalışması sonrası kalkopirit konsatresinin katı liç bakiyesi X-ışını difraktogramı ve belirlenen mineral fazları 133
Şekil 66. Üçüncü etap liç çalışması sonrası bakır üretim cürufunun katı liç bakiyesi X-ışını difraktogramı ve belirlenen mineral fazları 133
Şekil 67. Üçüncü etap liç çalışması sonrası kalkopirit konsatresinin katı liç bakiyesinin farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri 134
Şekil 68. Üçüncü etap liç çalışması sonrası bakır üretim cürufunun katı liç bakiyesinin farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri 135
Şekil 69. Tez çalışması kapsamında yapılan deneysel şartların optımum şartları ve elde edilen sonuçlar 140

1. GİRİŞ

Kısıtlı miktarda doğada var olan ve ekonomik olarak değerlendirilebilir özellikteki cevherlerin günden güne azalması ve metal üretimi için mevcut kaynakların tenörünün azalması, bizleri yeni kaynaklar aramaya ve var olan hammaddeleri en iyi şekilde kullanmak için farklı üretim yöntemleri geliştirmeyi zorunlu kılmaktadır. Günümüzde kullanılan temel metallerin (bakır, çinko ve kurşun) üretimi için en yaygın olarak daha çok sülfürlü cevherler kullanılmakta ve bu sülfürlü cevherler bir zenginleştirme yöntemi olarak flotasyon tekniğiyle elde edilen konsantrelerden üretilmektedir.

Doğada bakır; oksitli, sülfürlü ve karbonatlı bileşikler halinde bulunmakta ve var olan rezervlerin önemli bir bölümünü sülfürlü cevherlerden oluşturmaktadır. Dünyada kullanılan bakırın önemli bir kısmını karşılayan kalkopirit ($CuFeS_2$), sülfürlü bakır cevherlerinden bakır üretimi için yaygın olarak kullanılan minerallerden biridir.

Kalkopirit, genellikle tabiatta yan mineral olarak bilinen pirit (FeS_2) ile birlikte bulunmakta ve cevher zenginleştirme yöntemlerinden biri olan flotasyon işlemine tabi tutularak zengin bir konsantre haline dönüştürülerek yaygın olarak da bilinen pirometalurjik yöntemler kullanılarak işlenmektedir. Pirometalurjik yöntemlerle üretilmekte olan bakırın daha çok sülfürlü ve oksitli cevherlerden elde edildiği, ancak daha düşük tenörlü cevherler söz konusu olduğunda hidrometalurjik yöntemler kullanılarak bakır üretimi gerçekleştirilmektedir.

Bakır üretimine dünya genelinde bakıldığında yaklaşık olarak % 80'i pirometalurjik yöntemler kullanılarak gerçekleştirilmekte ve kalan % 20'lik kısım ise hidrometalurjik olarak elde edilmektedir. Hidrometalurjik yöntemler kullanılarak bakır üretimi daha çok oksitli cevherlerin tamamına yakını ve hatta sülfürlü cevherlerin de bir kısmını kapsamaktadır. Kalkopirit cevherinin tenörünü arttırmak için bir takım cevher zenginleştirme işlemlerine tabi tutularak flotasyon yöntemi ile gang minerallerinden ayrılmaktadır. Elde edilen konsantre, daha sonra yüksek sıcaklıkta ergitme yapan bir fırına beslenerek bakır matı elde edilir. Konvertisaj ve rafinasyon işlem basamaklarını içeren bir dizi temel aşamalar ile bakır üretimi gerçekleştirilir.

Pirometalurjik bakır üretimi sırasında sülfürlü yapının bozulması neticesinde baca gazına taşınan kükürt oksit esaslı bileşenlerin çevresel açıdan risk taşıması, izabe sırasında

bütün kütlenin (konsantre ve cüruf fazı) ergitilmesinden dolayı enerji sarfiyatının yüksek olması gibi bazı dezavantajları vardır. Bu gibi nedenlerden dolayı, sülfürlü cevher ve/veya konsantrelerden bakır üretimi için alternatif yöntemler araştırılmaktadır. Bu yöntemlerin başında sağladığı çevresel ve ekonomik avantajlar nedeni ile sulu ortamda gerçekleştirilen liç işlemlerine dayanan hidrometalurjik yöntemler gelmektedir.

Bakır üretimi için gerekli hammadde çoğunlukla kalkopirit cevherinden karşılanmakta olup pirometalurjik üretim yöntemleri ile işlenmesi ve bir dizi saflaştırma işleminden sonra metalik bakır elde edilmesi sırasında bahsi geçen cürufların oluşması ve bunu yine aynı tesis bünyesinde imkânlar ölçüsünde değerlendirilmesi şeklinde yürütülmektedir.

Bu çalışmada metalürjik bir atık olan tufalin hidroklorik asit ile iki farklı karşılaştırma yöntemi kullanılarak yükseltgen özellikte $FeCl_3$ çözeltisinin elde edilmesinden sonra bu çözeltinin kalkopirit konsantresi ve cüruftan bakırın ekstraksiyonunda kullanımı incelenmiştir. Çalışma kapsamında optimize edilen şartlarda elde edilen farklı $FeCl_3$ konsantrasyonuna sahip çözeltilerle deneylerin yürütülmesi ile bakır ekstraksiyonu incelenmiş, piyasadan temin edilen demir klorür tuzları ve HCl asit çözeltileri ile ayrıca deneyler yapılarak kendi imkanlarımız ile üretilen demir klorürün liç performansı karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

Sülfürlü konsantre/cüruflardan metallerin hidrometalurjik yöntemlerle kazanılmasında oksidatif potansiyeli yüksek liç reaktanı, tufalden elde edilen ve iyi bir yükseltgen özelliğine sahip $FeCl_3$ ün liç işleminde etkin bir rol oynadığı ve kalkopirit konsantresi ve bakır üretim cürufundan bakır ekstraksiyonunda etkili olduğu ortaya konulmuştur.

2. GENEL BİLGİ

2.1. Bakır

Bakır kimyasal simgesi Cu, atom numarası 29, rengi kırmızı olan ve doğal kimyasal etkilere karşı dayanıklı bir metaldir. Periyodik cetvelde 1B grubunda bulunan bakır paslanmayan, kolay aşınmayan ve çeşitli şekillerde kolay işlenebilen bir metaldir. Kolay dövülebilir, oyulabilir, kazınabilir ve hatta kalınlığı milimetrenin yirmide birini bile olmayan ışığı geçirebilecek kadar ince levha şekline getirilebilir [1]. Isı ve elektrik iletkenliğinin iyi olması, korozyona ve aşınmaya karşı dayanıklılığı, kolayca sıcak ve soğuk işlenebilmesi, güzel rengi, parlak olması ve birçok metalle kolay alaşım yapabilmesi gibi nedenlerle kullanım alanı çok geniş bir metaldir [2]. Yüksek iletkenliğe sahip olması nedeniyle özellikle elektrik ve tesisat kablolarında, otomotiv sektörünün birçok alanında, beyaz eşya ve elektronik sektöründe kullanım alanı olarak geniş yer bulmuştur. Bakır yer kabuğunda % 0.0055 oranında ve çok nadirde olsa nabit halde bulunan, sülfürlü ve oksitli mineraller şeklinde bulunur. Doğada sülfürlü bakır minerallerine çokca rastlanılmaktadır. Ağırlıklı olarak kalkopirit mineraline maden yataklarında sıklıkla karşılaşılmaktadır [3].

2.2. Bakırın Tarihçesi

Evrimsel bir süreç çerçevesinde insanlık tarihine bakıldığında bakır, günümüz teknolojisine insanlığın ulaşmasında büyük katkı sağlamıştır. Eski çağlarda kullanılan aletlerin gelişim sürecine bakıldığında önce taşlar kullanılmıştır. Daha sonra doğada nabit halde bulunan altın, bakır ve gümüşün keşfi ile birlikte daha gevrek olan taştan yapılan aletlerin yerini dövülerek şekillendirilebilen altın, bakır ve gümüş almıştır [4-5].

Bakır M.Ö. 8000 yıllarından beri bilinen, ilk zamanlarda yalnız başına, daha sonra kalaylı alaşımı tunç veya bronz şeklinde kullanılmıştır. M.Ö. 4500 yıllarında yaşamış olan Keldanilere ait ilk eşyaların bakır olduğu anlaşılmıştır. Bakırın ilk izabe prosesine M.Ö. 3500 yıllarında Basra körfezinin kuzeydoğusunda başlanıldığı düşünülmektedir. Bakırın Çin'de M.Ö. 2500 yılında kullanılmaya başlanarak ilk bronz dökümü M.Ö. 2250'de yapılmıştır [6].

Anadolu'da ise ilk bakır üretimine M.Ö. 2000 yıllarında Elazığ-Maden'deki yataklarda Asurlular tarafından başlanılmıştır. Osmanlı Devleti ise 1850 yıllarında

madenlerin idaresini üstlenmiş ve savaşlar nedeniyle 1915 yılında üretim durmuştur. Cumhuriyet döneminde 1924 yılında Diyarbakır-Ergani de tekrardan üretime başlanmıştır. 1935-1936 yıllarında Etibank kurularak ilk blister bakır üretimi 1951 yılında yapılmıştır. Osmanlı devleti tarafından işletilen Küre, Çayeli, Gümüşhane, Siirt ve Doğu Karadeniz bölgesindeki birçok yer Cumhuriyet döneminde tekrar faaliyete geçirilmiştir [3-5].

2.3. Bakırın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Yüksek iletken özelliğe sahip bakır, yoğunluğu 8.93 gr/cm^3 olup oldukça ağır bir metaldir. Bakırın atom numarası 29, ergime sıcaklığı 1083 °C ve kaynama sıcaklığı 2300 °C'dir. Bakır 1B geçiş elementleri grubunda yer almaktadır. Ayrıca birkaç geçiş elementinin de bulunduğu gruba ismini vermektedir. Bakır grubu metaller; bakır, altın ve gümüş'tür [3].

Bakırın mukavemeti ve sertliği, katı çözelti oluşturan empüriteler ve soğuk işlem ile artış gösterir. Bu nedenle, paralel olarak bakır iletkenliği sertlik arttıkça düşer. Saf su ve kuru havadan etkilenmez. Oksitlendiğinde ise siyahımtırak bakır (II) oksit tabakası ile kaplanır. Hava geçirmeyen oksit tabakası metali korur ve aşınmayı önler. Kimyasal olarak bakır aktif bir metal değildir. Kükürt ve kükürtlü bileşimlere karşı dayanımı düşüktür. Birçok asitle çözünerek kendi tuzlarını oluşturur. Bazı bileşiklerin yanında alaşımlarda yapar. Bakırın fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 1'de verilmiştir [3].

Tablo 1. Bakırın fiziksel ve kimyasal özellikleri [1].

Maddenin Hali	**Katı**
Simgesi	Cu
Sertlik	2.5-3
Yoğunluk	8.93 gr/cm^3
Ergime Noktası	1083 °C
Kaynama Noktası	2562 °C
Ergime Isısı	43 kcal(1 kg ergimesi için gerekli ısı)
Kristal Şekli	Kübik
Değerliği	1-2
Atom Ağırlığı	63.556

2.4. Bakır Cevherleri

Dünyanın çeşitli yerlerinde bakır cevherleri bulunmaktadır. Bakır yataklarının dağılımı farklılık gösterdiğinden, bakır üretimini dünyada belirli bölgelerde yapılmasına imkân sağlamaktadır. Bakır cevherlerini, nabit bakır, sülfürlü bakır ve oksitli bakır olarak ele almak gerekir.

Sülfürlü olarak bulunan bakır cevherleri, yeryüzünde sıklıkla rastlanılan bakır cevherleridir. Yüksek tenöre sahip sülfürlü bakır cevherleri doğrudan ergitilebilir. Ancak orta veya tenörü düşük ise öncelikle bir zenginleştirme yöntemi gerekir. Oksitli yapıya sahip bakır cevherleri ise pirometalurjik ve hidrometalurjik olarak üretilebilir ancak düşük tenörlü bir cevher ise hidrometalurjik yöntemler daha çok tercih edilmektedir.

Bakır ihtiyacının gün geçtikçe artmasına paralel olarak bakır cevheri tenöründeki düşüş, gelişen teknoloji ile birlikte daha kolay değerlendirme imkânı bulunmuştur. 19'üncü yüzyılın ortalarına doğru bakır cevherlerinin ortalama tenör değeri % 20 cıvarında iken, bu değer 1920'li yıllarda ise % 1.5 seviyelerine kadar düşmüş ve günümüzde ise bu değerin % 0.3'lere kadar düştüğü görülmektedir. Gang minerali olarak kuvars (SiO_2), kalker, dolamit ve kil gibi mineraller bakır cevherlerinde sıklıkla rastlanılmaktadır [1].

2.5. Bakır Mineralleri

Bilindiği üzere doğada çeşitli bakır mineralleri bulunmaktadır. Dünya geneline bakıldığında bakır üretiminde kullanılan minerallerin yaklaşık olarak % 50'si kalkosit, % 25'i kalkopirit ve % 3'ü enargittir. Oksitli bakır mineralleri yaklaşık olarak %15 civarında kullanılırken, nabit bakır kullanımı ise % 7 civarındadır [1].

Kalkosit (Cu_2S)

Genellikle yapısal olarak amorf olan kalkosit, metalik bakır görünüme sahiptir ve mavi, yeşil renge dönüşebilmektedir. Kalkosit kristalleşmiş halde çok ender bulunur [1].

Kalkopirit ($CuFeS_2$)

Kalkopirit minerali dünya genelinde bakır üretiminde kullanılan sülfürlü cevherlerden biridir ve rengi pirinç sarısı rengindedir. Birçok bakır cevherinde bulunmaktadır. % 34.6 teorik bakır içeren kalkopirit, günümüzde ise tenörünün % 1'in altına kadar düştüğü görülmektedir. Tablo 2'de başlıca bakır mineralleri verilmiştir [1].

Tablo 2. Başlıca bakır mineralleri

Mineral Adı	**Kimyasal Formülü**	**Cu Miktarı (%)**
Nabit Bakır	Cu	99.9
Kalkosit	Cu_2S	79.9
Kovellin	CuS	66.5
Kalkopirit	$CuFeS_2$	34.6
Bornit	Cu_5FeS_4	55.6
Kuprit	Cu_2O	88.8
Tenorit	CuO	79.9
Malahit	$Cu_2CO_3(OH)_2$	57.3
Azurit	$Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$	55.3
Krizokol	$CuSiO_3.2H_2O$	36.2
Kalkantit	$CuSO_4.5H_2O$	25.5
Brokantit	$CuSO_4.3Cu(OH)_2$	56.2
Atakamit	$Cu_2Cl(OH)_3$	59.5
Enargit	Cu_3AsS_4	48.4
Famatinit	Cu_3SbS_4	43.3
Tetrahedrit	Cu_3SbS_3	46.7
Tenantit	$CuAs_3$	52.7
Kronkit	$CuSO_4 \cdot Na_2SO_4 \cdot 3Cu(OH)_2$	42.8

Enarjit (Cu_3AsS_4)

Doğada az bulunan mineral olmasına rağmen dünyada üretilen bakırın % 3'ü enarjit ile yapılmaktadır. Bunun nedeni, içerdiği yüksek oranda arsenik de bakırla birlikte tali ürün olarak üretiminin mümkün olmasıdır [1].

Azurit ($Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$)

Parlak mavi rengiyle dikkat çeken bir bakır mineralidir. Yeryüzünde bilinen 100 farklı formu vardır ve malahit minerali ile birlikte bulunur [1].

Malahit ($Cu_2CO_3(OH)_2$)

Oksitli bakır mineralleri arasında en çok rastlanılan mineraldir. Çok güzel yeşil renge sahip olan malahit cevheri bakır üretimi dışında; özellikle kuyumculukta, masa kaplaması, süs eşyalarında ve pigment olarak boya sektöründe yaygın kullanılmaktadır [1].

2.6. Bakır Bileşikleri

Bileşiklerinde +1 ve +2 oksidasyon basamaklarına sahiptir. Bakır, farklı oksidasyon basamaklarına sahip olduğu için bakır (I) bileşiklerine küpro ve bakır (II) bileşiklerine küpri bileşikleri denir. Bakır (I) bileşikleri altın ve gümüş bileşikleri ile benzerlik gösterirler ve bu bileşikler suda çözünen Cu^+ iyonunu ve Cu^{2+} iyonu olarak metalik bakıra dönüşmesi sebebiyle kararlı değildirler.

Bakır (I) bileşikleri sabit bir yapıya sahip olduklarında suda çözünmez ve kovalent bağları içeren kristalize bileşikler ya da koordinasyon bileşikleri oluştururlar. En önemli suda çözünmeyen bakır bileşikleri; bakır (I) halajonler, bakır (I) siyanür, bakır (I) oksit ve bakır (I) sülfürdür. Halojenlerle alkali halojenür çözeltilerinde kompleks oluşturarak çözünürler.

Genellikle bakır (II) tuzları suda çözünürler ve yeterli miktarda seyreltik çözelti mavi-yeşil renktedir. Ancak bakır (II) sülfür bileşiği suda çözünmez. Bakır (II) bileşikleri bazik bir ortam ve yüksek sıcaklıklarda bir noktaya kadar oksijen ve hidroksit köprüleri oluşturarak polamerize olabilirler.

Rutubetli ortamda bırakılan bakır metalinin rengi matlaşır ve yüzeyi yeşil renkli bazik bakır karbonat [$Cu_2(OH)_2CO_3$] oluşan koruyucu bir tabaka ile kaplanır.

$$CO_2+2Cu+O_2+H_2O \rightarrow Cu(OH)_2CuCO_3 \quad \textbf{(2.1)}$$

Havada bulunan kükürt dioksit (SiO_2) bakır metali ile birleşerek bazik (yeşil renkli) olan $Cu_4(OH)_6SO_4$ bakır sülfatı oluşturur.

$$4Cu+SO_2+5/2O_2+3H_2O \rightarrow Cu_4(OH)_6SO_4 \quad \textbf{(2.2)}$$

Bakır (II) oksit redresörlerden alternatif akımı doğru akıma çevirmede kullanılır. Bakır (II) oksit aynı zamanda kimya laboratuarlarında oksitleyici olarak kullanılır. Tablo 3'de bazı bakır bileşikleri ve başlıca kullanım alanları görülmektedir [3].

Tablo 3. Bazı bakır bileşikleri ve başlıca kullanım alanları

Adı	**Kimyasal Bileşimi**	**Kullanım Alanları**
Bakır Sülfat	$CuSO_4.5H_2O$	Tarımsal ilaçlama, flotasyonda aktivatör, boya imalatında, antiseptik olarak kullanılmaktadır.
Bazik Kuprik Asetat	$Cu(C_2H_3O_2)CuO.6H_2O$	Organik bileşiklerin üretiminde katalizör olarak kullanılmaktadır.
Bazik Kuprik Karbonat	$CuCO_3.Cu(OH)_2$	Boya ve seramik, tarımsal ilaçlama hammadde olarak kullanılır.
Bordo Bulamacı	$3Cu(OH)_2.CuSO_4$	Tarımsal mücadelede kulanılmaktadır.
Kupro Klorür	CuCl	Kimya sanayinde katalizör, sabun ve yağ yapımında yoğunlaştırıcı olarak kullanılır.
Bakır Siyanür	CuCN	Galvanoplastik, katalizör, haşere ilacıdır.
Kuprik Klorür	$CuCl_2$	Boya tespit edici, altın ve gümüş tasfiyesi, civa üretiminde kullanılır.
Bakır Nitrat	$Cu(NO_3)_2$	Galvanoplastik, haşere ilacıdır.
Kupro Oksit	Cu_2O	Bakır tuzları üretimi, seramik galvanoplastik, tarımsal mücadele, boyaların bozulmasına karşı kullanılır.
Kuprik Oksit	CuO	Suni elyaf, seramik, katalizör olarak kullanılır.

Ticari olarak bilinen pek çok bakır bileşiği içinde birkaç tanesinin önemi vardır ve bunlar endüstride özel olarak imal edilirler. Bakır tuzlarından en önemlileri olan bakır sülfat ($CuSO_4$) susuz olduğu zaman beyaz renkte ve normal ticari şekli penta hidrattır.

Kimyasal bileşimi ($CuSO_4.5H_2O$) olup bakır içeriği % 25.6 oranında, mavi renklidir, halk arasında göztaşı olarak bilinir. Göztaşı tarım alanında çok yaygın olarak kullanılır. Bakır sülfat'ın önemli kullanma alanlarından biri flotasyon teknolojisinde sfalerit ve diğer bazı sülfürlü mineralleri aktive etmesidir Önemli bakır alaşımlarına Tablo 4'de görülmektedir [4].

Tablo 4. Önemli bakır alaşımları ve özellikleri

Alaşım Adı	**% Bileşim**	**Özellikleri**	**Kullanıldığı Yer**
Pirinç	% 63 Cu % 37 Zn	Parlak sarı ve kolay işlenebilir.	Boru, tel, süs eşyası
Bronz Tunç	% 70-95 Cu % 5-30 Zn	Sert ve kırılgan	Cam reflektör kaplama
Silisyum Tunç	% 98 Cu % 2 Si	Tel haline gelebilme	Telgraf telleri
Mangonin	% 84 Cu % 12 Mn % 4 Ni	Elektriği az iletme	Direnç telleri
Nikel gümüşleri	% 10-30 Ni % 5-20 Zn % 1-10 Pb % 0.6 Sn % 0.3 Fe % 0-1.5 Si % 0.25-1 Mn	Beyaz renk	Süs ve ev eşyası yapımı

2.7. Bakır Alaşımları

Büyük ölçüde endüstriyel malzeme grubunu bakır ve alaşımları oluşturur. Bunun nedeni ise, bakır alaşımlarının korozyona dayanıklı olmaları, sıcak ve soğukta iyi izlenebilmeleri, iyi fiziksel özelliklere sahip olmaları, elektriksel ve termal iletkenliklerinin yüksek oluşudur.

2.8. Dünya Bakır Rezervleri

Dünya üzerinde en yoğun miktarda bulunan bakır rezervleri, Amerika kıtasının batısı boyunca uzanan porfiri tipi bakır rezervleri Şili, Peru, Meksika, A.B.D.'de Arizona, New Mexico, Nevada, Utah ve Kanada'yı içine alan jeolojik zonda bulunur. Aynı zamanda Endonezya, Papua Yeni Gine ve Filipinler gibi Pasifik halkasının güney batısı boyunca uzanır. Avrupa'nın güney doğusundan İran ve Pakistan'a uzanan aynı tip cevherlerin bir diğer kuşağıdır. Dünya bakır üretimi ve rezervleri Tablo 5'de görülmektedir [8].

Tablo 5. Dünya bakır üretim ve rezervlerin dağılımı

Sıra	**Ülke**	**2015 Bakır Üretimi (bin ton)**
1	Şili	5.700
2	Çin	1.750
3	Peru	1.600
4	A.B.D.	1.250
5	Kongo	990
6	Avustralya	960
7	Rusya	740
8	Kanada	695
9	Zambiya	600
10	Meksika	550
11	Diğer Ülkeler	3.900

US Geological Survey'in 2011 yılında yaptığı çalışmalara göre dünya da bulunan bakır cevher rezervlerinin bakır miktarı 680 x 10^6 ton olduğu tahmin edilmektedir. Ayrıca bu rezervlerin ise yarısının işletilebilir rezerv olduğu kabul edilmektedir [9].

2.9. Türkiye Bakır Rezervleri

Türkiye'de ilk olarak bakır üretimi 1937 yılında Kuvarshan Bakır İşletmesi, 1939 yılında ise Ergani Bakır İşletmesi'nde Etibank tarafından tekrar üretime geçilerek ilk blister bakır üretilmiştir. Günümüzde, yıllık ortalama 60.000 ton bakır cevheri üretilmekte ve üretilen bakır miktarının dünya bakır üretimindeki payının (% 0.43) çok düşük seyiyelerde olduğu görülmektedir. Ülkemizde üretilen toplam bakır konsantrelerinin yarısına yakını ülkemizin tek izabe tesisi olan Samsun izabe tesisinde işlenmektedir [9].

Ülkemizde bulunan bakır yataklarının sınıflandırılması aşağıdaki gibidir:

- Porfiri bakır yatakları,
- Masif sülfür yatakları,
- Hidrotermal damarlar ve kontakmetasomatik yataklar.

Porfiri bakır yatakları ülkemizde işletilebilecek düzeyde değildir. Türkiye'de bulunan masif sülfür bakır yataklarının en önemlileri ise Artvin-Murgul, Rize-Çayeli-Madenköy, Giresun-Espiye-Lahanos, Elazığ-Ergani, Siirt-Sirvan Madenköy ve Kastamonu-Küre'dir. Hidrotermal ve kontakmetasomatik tip yataklar ise ülkemizde sayıca çok bulunmalarına rağmen, rezervleri düşüktür [10]. Ülkemizde görünür ve muhtemel bakır rezervleri, 2015 yılı itibariyle bakır metal içeriği yaklaşık olarak 3.79 milyon olduğu görülmektedir.

3. BAKIR ÜRETİMİ

Bakır üretim yöntemleri, kullanılacak olan hammadde ve cevherin özelliklerine bağlı olarak farklılık gösterir. Yaygın olarak sülfürlü bakır cevherleri için pirometalurjik metotlar kullanılırken, oksitli bakır cevherleri için hidrometalurjik bakır üretim yöntemleri kullanılmaktadır. Bazen bu iki metodu kapsayan bileşik yöntemlerede rastlanmaktadır.

Bilindiği üzere doğada bulunan bakır cevherleri, aslında bakır minerallerinin yanı sıra istenmeyen gang minerallerini de içerirler. Bakır cevherlerin pirometalurjik yöntemler veya hidrometalurjik yöntemler kullanılarak işlenebilmeleri için öncelikle cevher hazırlama ve zenginleştirme yöntemleriyle gang minerallerini uzaklaştırıp, cevherde bulunan bakır tenörünü yükseltmek gerekmektedir. Bakır üretimi için uygulanan pirometelurjik ve hidrometalurjik yöntemlerin her ikisi içinde uygulanabilen ön zenginleştirme işlemleri aslında birbirine benzerlik gösterir. Bu bölümde yaygın olarak kullanılan üretim yöntemleri özetlenmeye çalışılmıştır [11].

3.1. Bakır Üretim Teknolojisi

3.1.1. Genel

Bakır üretiminde doğada bulunuşundan saf hale gelinceye kadar aşağıdaki prosesleri takip etmek mümkündür:

1. Prospeksiyon (Maden yatağının araması ve tesbiti).

2. Madencilik (Cevherin üretilmesi ve işletileceği yere kadar nakli).

3. Cevher Hazırlama (Bir ergitme işlemine tabi tutmadan cevherdeki bakır tenörünü zenginleştirmek).

a) El ve göz yardımıyla tavuklama,

b) Özgül ağırlığı yardımıyla sallantılı masalarda, jiglerde ayırma,

c) Yüzey özelliklerinden faydalanılarak flotasyon,

d) Ergitme sıcaklığının altında ısıtarak sülfürlü bileşikleri oksitli hale getirme (kavurma),

4. Ham zengin cevherin veya cevher hazırlama yoluyla elde edilmiş olan konsantrenin ergitme veya hidrometalurjik yöntemlerle elde edilmesi.

5. Rafinasyon, yeni izabe ürünü olan metalin eriyik halindeyken veya elektroliz yoluyla saflaştırılması.

Bakır tabiatta saf olarak büyük miktarda bulunabilen nadir elementlerdendir. Metalik bakır, tonlarla bloklar halinde ABD de yukarı göller bölgesinde bulunur. Ural'larda, Şili de ve Avustralya'da da saf bakır oldukça büyük miktarlarda üretilmiştir. Ancak bu yataklardan üretilmiş olan bakır, dünya bakır üretiminde önemli bir yer tutmaz [12].

Oksitli bakır cevherleri; Avustralya, Kuzey ve Güney Amerika gibi birkaç yerde bulunduğu ifade edilmektedir.

Sülfürlü bakır cevherleri önemli bakır cevherlerindendir. Bakır üretiminde en yaygın olarak kullanılan bakır minerali kalkopirittir. Yapıda genellikle sülfürlü metal bileşimleri bulunur. İspanya'da Rio-Tinto, Portekiz'de Pomaron, Rusya'da Urallar ve Altay'da, Şili'de, Norveç'de, İsveç'de, Meksika'da, Kanada'da, A.B.D.'de, Türkiye'de Murgul, Ergani, Küre'de ve dünyanın daha birçok yerlerinde işletilmektedir.

Bakır cevherleri metal içeriğinin az olması nedeniyle, çoğu zaman önce bir fiziksel cevher hazırlama işlemine ve daha sonra bir kimyasal cevher hazırlama işlemine tabi tutulur. Fiziksel cevher hazırlama genellikle ufalama ve klasifikasyonun ardından flotasyon yoluyla ayırmaya tabi tutulur. Kimyasal olarak cevher hazırlama kavurma, sinterleme, peletleme, briketleştirme gibi adımlar uygulanır.

Kavurma işlemlerinde döner fırınlar ve sinterleme cihazları kullanılırlar. Sinterleme cihazlarında bu işlem ince cevher kokla karıştırılmış ve ıslatılmış olarak işleme tabi tutulur.

Bu işlem için kullanılan cihazlar bir bantlı veya yuvarlak masa şeklinde olabilir. Her iki halde de sinterleme, emilen hava akımı ile kömür tozu veya kok kömürünün yanması, sıcaklığın 850 ºC civarına yükselmesi ile mümkün olur. Bu arada kükürdün bir kısmı yanar ve metal oksitlenir [12].

3.2. Cevher Hazırlama Metotları

3.2.1. Tavuklama

Ayıklama ile zenginleştirme yöntemidir. Diğer adıyla triyaj madenciliğn ilk uygulamalarından olup halen günümüzde devam etmektedir. El ile ayırmanın yanı sıra otomatik ayıklayıcılar da günümüzde uygulanmaktadır.

Jig ve masalarda ayırma, bakır üretiminde cevher hazırlama tenörü düşük ve kompleks cevherlerin işlenmesinde büyük bir rolü vardır. Maden işletme sahasından gelen bakırlı cevherin doğrudan doğruya ergitilmesi ancak tenörü yüksek cevherler için veya cevherin bilinen metotlarla zenginleştirilmesine imkân görülmeyen haller için söz konusudur.

Bakır cevherinde tavuklama ile zenginleştirme tesisini kaldırmayacak kadar çok küçük olduğu hallerde veya örneğin civardan su temini çok zor olduğu hallerde söz konusu olabilir. Gravite ayırma; jigler ve masalar 20 - 30 yıl öncesine kadar her cevher hazırlama tesisinin önemli bölümleri iken, flotasyonun gelişmesi ile bu tesisler kaybolmaya başlamıştır. Halen bazı eski işletmelerde, örneğin A.B.D.'de Yüksek Göller bölgesindeki işletmelerde kullanıldıkları sanılmaktadır. Burada cevher flotasyon seviyesine öğütülmeden saf bakırın ayrılarak alınması işlemlerinde kullanılmaktadır. Flotasyonla zenginleştirilemeyen mineral tanelerinin kazanılmasında, sallantılı masalar, metal kazanım veriminin arttırılması için flotasyona yardımcı olmaktadırlar [13].

3.2.2. Flotasyon

Bakır mineralleri için önemli cevher hazırlama prosesi flotasyondur. Düşük tenörlü cevherlerin zenginleştirilmesi ve düşük tenörlü cevherlerin kullanılabilir olabilmesi ancak flotasyon tekniğindeki gelişme ile mümkün olmuştur.

Saf bakır ve sülfürlü bakır minerallerinin flotasyonu sülfitleme reaktanlarının fazla miktarda ilâvesi ile iyi bir yüzme özelliğine sahip olmaktadır. Aynı zamanda sülfürlü bakır mineralleri de kolay yüzerler. Bornitin hidrofoblaştırılması için Na_2S ilâvesine gerek duyulur. Piritli bakır cevherlerinin flotasyonu genellikle büyük bir zorluk göstermemektedir. Piritli bakır cevherlerinin flotasyonunda diferansiyel flotasyon usulü en uygun olanıdır. Pirit alkali bulamaçta pasifleştirilerek bakır sülfitleri yüzdürülür. Eğer cevher içinde saf altın da mevcutsa pH ayarlayıcı olarak kalker yerine soda kullanılması tercih edilmelidir.

Bakır konsantrelerinin bakır bakımından zenginlikleri, zenginleştirilen mineralin cinsine göre değişir. Kalkosit ihtiva eden konsanstrelerde tenör % 70 Cu'ya kadar, kalkopirit ihtiva eden konsantrelerde % 15-30 Cu civarında mümkün olur. Zenginleştirme oranı ve randımanı daha çok cevherin serbestlik derecesine bağlıdır. Serbestlik derecesi çok ince olan cevherlerde ön konsantrelerin veya ara ürünün (bulk konsantre) tekrar öğütülmesi söz konusudur [13].

Sülfürlü, oksitli ve silikatli minerallerin flotasyonunda çalışma şekli, bunlardan hangisinin daha çok olduğuna göre değişiklik arz eder. Sülfürlü mineraller daha fazla ise flotasyon tercih edilir.

Bu takdirde öncelikle sülfürlü mineraller yüzdürülürler. Sonra oksitli mineraller, ya bilinen toplayıcı reaktanlar veya yağ asitleri kullanılarak sülfitleştirilirler ve flote edilirler. Oksitli minerallerin flotasyonunda randıman daima sülfürlü minerallere kıyasla düşüktür. Bu sebeple sülfürlü cevherler tercih edilirler.

Oksitli mineraller daha fazla ise, bu takdirde suda çözelebilen sülfatlarla üçleme metodunu tatbik etmek gerekir. Sülfürlü ve oksitli mineral gruplar yaklaşık olarak aynı miktarlarda olursa, önce sülfürlü minerallerin flotasyonu, sonra oksitli mineralleri liç işlemi tercih edilmelidir. Bazı silikatlı bakır cevherler, liç usulü ile de elde edilmeye uygun olmayabilirler [13].

Kompleks cevherlerin flotasyonunda piritten başka bakır, kurşun, çinko mineralleri ihtiva eden kompleks cevherler aynı zamanda kısmen oksitli kompleks cevherler ise tatbik edilmesi gereken metotlar daha da karışık olurlar. Örneğin Doğu Karadeniz Bölgesi' ndeki bakır, kurşun, çinko, pirit, altın, gümüş v.s. ihtiva eden cevherler bu gruptandır.

Bazı hallerde önce bakır - kurşun ve çinko müşterek konsantresini elde etmek gereklidir. Bu takdirde bunlardan önce çinko flote edilir. Daha sonra bikromat metoduyla bakır ve kurşun birbirinden ayrılır. Eğer gang mineralleri ile faydalı mineraller arasındaki tane irilikleri çok farklı ise, bu takdirde, bakır - kurşun ve çinko müşterek konsantresine pirit ve pirotin de dahil edilir. Bundan sonra tekrar selektif flotasyona başvurulur [13].

3.2.3. Kavurma ve Liç

Kalkopirit ve bornit asidik Fe (III) sülfat çözeltisinde zor çözüldüklerinden bu minerallerin cevherde fazla bulunması halinde ya sülfatlaştırma veya klorürleştirme

kavurmasına tabi tutulurlar. Sülfatlaştırma kavurmasında sıcaklığın mümkün mertebe iyi ayarlanması gerekir. Klorürleştirme kavurma ise çok katlı fırınlarda yapılır. Yanlız asidik cevherler için uygundur. Yüksek kireç ve Mg miktarları liç için zararlıdır.

Bakır, sülfat veya klorit çözeltilerinden örneğin metalik demirle ayıştırılabilir. Demir olarak demir parçacıkları ve atıkları kullanılır. Bakırla birlikte, potansiyelleri demirden daha yüksek olan diğer metaller de çökebilir. Dolaysıyla bu liçin çamuru, asil metalleri ihtiva eder ve istenmeyen karışık olarak fazla arsenik ihtiva eder. Bu çamur ergitilir ve rafine edilir.

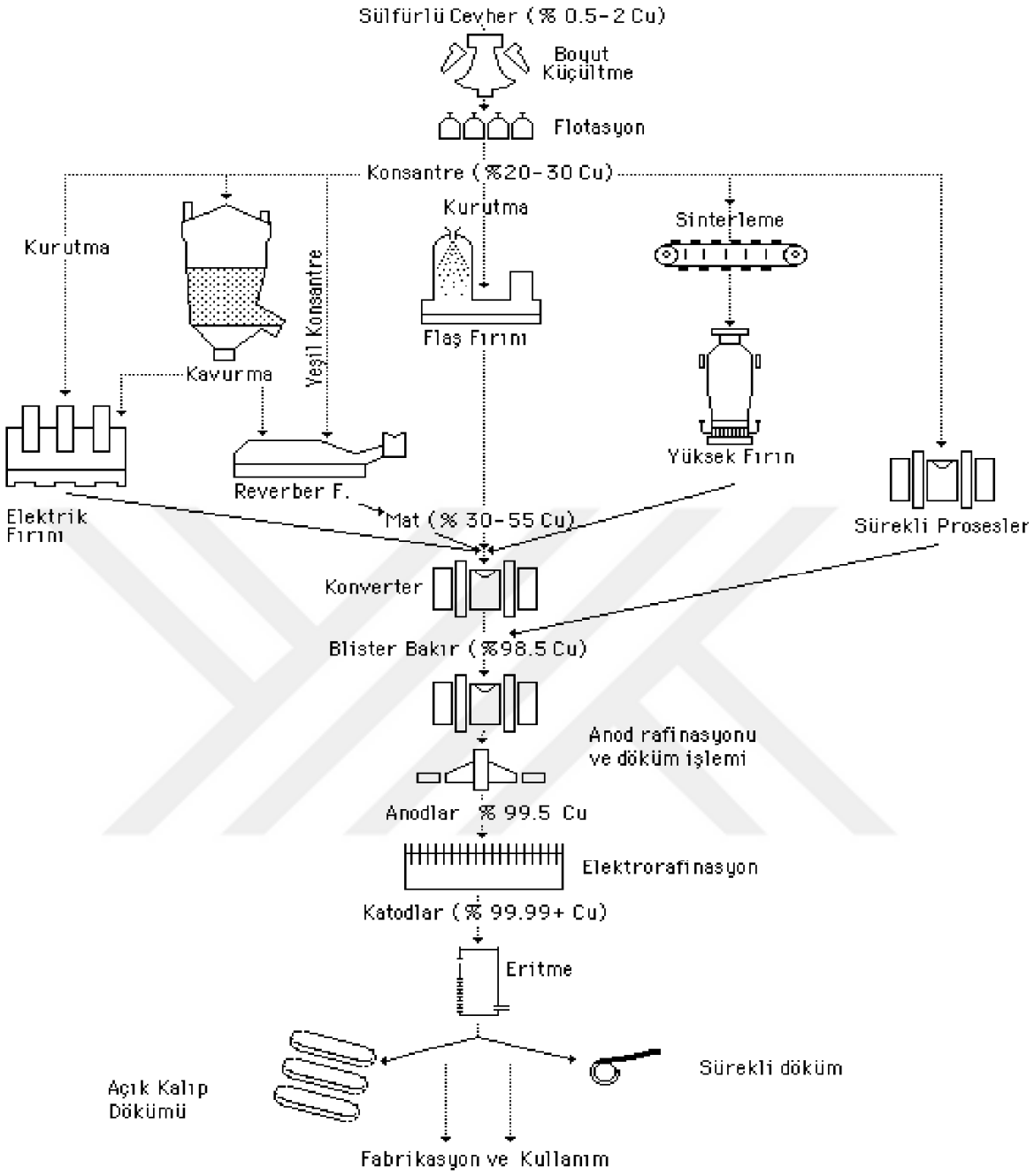
Çözeltiden elektroliz yoluyla bakırın kazanılmasında çözülmeyen anot kullanılır ve doğrudan doğruya saf katot bakır elde edilir. Elektroliz için yüksek yatırım gerektiğinden ve bazı teknik zorluklar söz konusu olduğundan küçük işletmelerde sementasyon yöntemi tercih edilir.

Yeni olarak bakır klorit çözeltilerinden kireç sütü ile Bakır (I) okside dönüştürülmektedir. Amonyak alkali çözeltilerden çözünmüş bakır, su buharı gönderilmekle veya amonyak ve karbondioksidin vakumda bakır oksit ve bazik bakır karbonatın distilasyonu ile ayrıştırılmaktadır [14].

3.3. Pirometalurjik Yöntem

Bakır üretimi günümüzde çoğunlukla pirometalurjik yöntemler kullanılarak yapılmaktadır. Pirometalurjik olarak bakır üretim yönteminde esas olan, bakır cevherini cüruf yapıcılarla birlikte fırında ergitip, ilk olarak bakırca zengin mat fazı elde edip cürufu uzaklaştırmak, ikinci aşamada ise mat fazında bakırı havanın içinde bulunan oksijen ile yükseltgeyerek % 98-99 saflıkta blister bakır elde etmektir.

İzabe işlemlerine başlamadan önce ilk olarak cevher veya konsantre, fazla bulunan kükürdün giderilmesi için kavrulmakta ya da sinterlenmektedir. Kavurma işleminden sonra elde edilen ürün ile birlikte flotasyon konsantresi, reverber fırında ergitilmektedir. İzabe işlemi aşamasında bakır mat fazında toplanmaktadır. Reverber fırınından gelen ergimiş mat, konverter fırınında yükseltgeyici bir aşama ile blister bakıra dönüştürülmekte ve daha sonra elde edilen blister bakır ise önce ateşle rafinasyon ve sonra Anot bakır elektrolitik saflaştırma işlemleri yapılarak rafine bakır oluşmaktadır. Şekil 1'de pirometalurjik bakır üretimi akım şeması görülmektedir [15].



Şekil 1. Pirometalurjik bakır üretimi akım şeması

3.3.1. Metal Haline Ergitme

Doğrudan metal haline ergitme saf bakır veya okside cevherler için tatbik edilebilir. Kobaltça zengin oksitli cevherlerin izabesinde elektrik ocakları kullanılır.

3.3.2. Mat Haline Ergitme

Sülfürlü bakır cevherleri mat haline getirilmeden önce kavrularak oksitlenirler. Kavurma ve ergitme bir tek işlem olarak ve aynı anda yüksek (kuyu-şaft) fırınlarda ısı

miktarının ayarlanması ile mümkündür. Bu amaçla az miktarda kok kullanmak yeterlidir (Orkla metodu).

Kavurma işlemi, kavrulmuş matın ince taneli mi yoksa sinterleşmiş olarak birleşmiş halde mi istenişine göre çeşitlidir. Fakat esası hava girişi ile kükürdün yanmasıdır. Yüksek fırınlara parça malzeme yüklemek gerekmektedir. Bu sebeple yüksek fırınla çalışılacaksa sinterleme kavurması Dwight- Lloyd cihazlarında yapılır. Matın tenörü % 30-50'lu arasında olur. Zengin matlarda cürufa giden bakır oranı yüksek olur. Son yıllarda yüksek fırınların yerini alev fırınlan almıştır. Alev fırınları toz malzeme ve daha az enerji ile çalışırlar. İnce taneli cevherin veya konsantrenin kavrulması katlı fırınlarda yapılır. Alev fırınlarında da mat maksimum % 50 Cu tenörü ile elde edilirler.

Maden oksitleme ergitmesi daha çok yüksek fırınlarda yapılır. Yeni olarak otojen bir kavurma - ergitme metodu yayılmaktadır. Bu metot da kuru kalkopirit konsantresi ve ilâveleri ayrıca kok ilâve edilmeden, bir yanma şaftına püskürtülür, bu şaftta cevher parçacıklar kavrulur ve ergirler. Bu yöntem zengin kükürtlü cevherler için mümkündür. İlâve yanıcı maddeden kurtulmak için ya hava sıcak olarak üflenir ya da sıcak oksijen üflenir. Birinci hal Outokumpu – Otojen ergitme metodunda, ikinci hal Inco ergitme metodunda kullanılmaktadır [11-16].

3.3.3. Mattan Ham Bakır Üretimi

Mattan ham bakır (Blister) üretimi konverter fırınlarında yapılır. Bu işlem iki periyotta tamamlanır. Meydana gelen reaksiyonlar kuvvetli ekzotermiktir, ayrıca dışardan ısı ilâvesine gerek yoktur, ilk periyotta silis (kesker) ilâvesiyle denenir ve cürufa geçirilir. Üfleme sırasında hava kabarcıkları (Blasen - Blister) meydana getirildiğinden ve havanın oksijeni ile oksitlenme tamamlandığından elde edilen bu bakıra bilister bakır denir. Bilister % 98 - 99 Cu ihtiva eder. Konverter cürufu oldukça yüksek tenörlü olduğundan bir önceki devreye geri verilir [17].

3.3.4. Kompleks Cevherlerin veya Konsantrelerin İşlenmesi

Bakır-Nikel cevherlerinden yüksek fırınlarda, alev fırınlarında veya otojen ergitme fırınlarında bir bakır-nikel matı elde edilir. Konverterde ince mat elde edilinceye kadar üflenir. Alev fırınlarında kavurma ve ergitme ile monel metali de elde edilebilir. Kobalt sülfit olarak mata gider, fakat daha çok ara mata karışır. Nikele göre daha kolay okside olduğundan bakırın erimesi esnasında gittikçe cürufa geçer. Metal soğuma sırasında iki

tabaka halinde ayrılır. Böylece daha çok bakır ihtiva eden kırmızı alaşım ve daha çok kobalt ihtiva eden beyaz alaşım yaş usuller ile ayrılmış olur. Bakır - kurşun cevherlerinin ve bakırı düşük kurşun cevherlerinin izabesinde kurşun - bakır matı elde edilir. Bu mat konverterde üflemeye tabi tutulur. Bakır cevherlerinin çok yüksek çinko ihtiva ettiği hallerde çinko, ergime prosesine etkisi olmadan, cürufa geçirilebilir. Yüksek çinko tenörlerinde liç usulüne başvurulabilir [18].

3.3.5. Rafinasyon

İzabe veya diğer yöntemlerle üretilen metalik bakır içerisinde Pb, Bi As, Sn, Sb, Ni, Co, Fe, Zn, Ag, Au, S, Se, Te, O gibi diğer elementleri de ihtiva eder. Bakır rafinasyonu ya ergimiş haldeki metalik bakır sıvısında ya da elektroliz yolu ile yapılır.

Alevle rafinasyon işlemi sabit alev fırınlarında veya döner alev fırınlarında yapılır. Hava üflenmesi ile oksidasyonda bu yabancı elementlerin bir kısmı buharlaşır bir kısmı oksitlenir. Ham bakır eriyiği içerisine ağaç gövdesi daldırılır. Bu esnada ağacın suyu buharlaşır, aynı zamanda bir kuru distilasyona sebep olur. Hidrojen ve karbonhidrat kuvvetli reaksiyon maddesi olarak etki ederler. Karbon, kömürleşen odundan ortaya çıkar. Ağaçtan çıkan kuvvetli buhar ve gaz banyonun iyi bir şekilde karışmasını sağlar. Bakır banyosundaki CuCFe miktarının azalması devamlı numune alma ile kontrol edilir. Elde edilen ürüne alevde rafine bakır veya yalnızca rafine adı verilir.

Alevle rafinasyon, ancak ham metalik bakırın yalnızca okside olabilecek safsızlıklar bulunması ve asil metalleri fazla miktarda ihtiva etmemesi ve bakırın çok fazla saf üretilmesinin şart olmadığı hallerde kullanılabilir. Genellikle elektrolitik rafinasyon gerekli olabilir. Bu takdirde de bakırın sıvı haldeyken bir ön rafinasyon gereklidir. Böylece kullanılabilen anot plakaları düz yüzeylere dökülebilir. Katot bakır yani elektrolitik bakır % 99.99 Cu'luk bir saflıktadır. Asil metaller anot çamuru içinde toplanır ve bu çamur içinde ayrıca kazanılırlar. Anot çamurlar aynı zamanda önemli selen üretim malzemesidir.

3.3.6. Bakırın Oksijenden Ayrılması

Bakırın hidrojen hastalığı denen durumdan arı olması için, oksijen ihtiva etmemesi gerekir. Bakır oksijen ihtiva ederse, hidrojen meydana gelir. Örneğin, bakırın merdaneleme sıcaklığına çıkarılması halinde hidrojen ihtiva eden gaz CuO_2 ile su buharı meydana getirir ve dolayısıyla metal çatlaklı olur.

Oksijensiz bakır esas olarak iki farklı metalle elde edilebilir. Birincisinde katot bakırın oksijen almamasının mümkün olmadığı şartlar altında ergitilir ve dökülür. Bu amaçla döküm makinasından ve fırından ibaret sistem dış havadan tecrit edilir koruyucu bir gazla çok az bir basınçla kaplanır, ikinci metotta bakırın ihtiva ettiği oksijen deoksidasyon maddeleri ile uzaklaştırılır.

Bu amaçla fosfor kullanılır. Fosfor dökümden hemen önce fosfor - bakır ön alaşımı şeklinde döküme ilâve edilir. Fosfor kuprooksitlerle ve fosforpentoksit geri kalan kupro oksitlerle, bakır fosfat cürufu meydana getirir. Genellikle fosfor çok düşük miktarlarda ilâve edilir. Çünkü fosfor bakırın elektrik iletkenliği ve ısıl geçirgenliğini düşürür. Oksijensiz bakır A.B.D.' de OFHC (oxygen free high conductivity copper) olarak ifade edilir. Son zamanlarda desoksidan olarak lityum bakır kapsülleri halinde lityum kullanılmaktadır. Fosfor ve lityum yalnız dehidratasyon maddesi olarak da etki etmektedir.

3.4. Hidrometalurjik Yöntem

Dünya bakır üretiminin yaklaşık % 15-20'i hidrometalurjik bakır üretim yöntemleri ile gerçekleştirilmektedir. Bilindiği üzere oksitli bakır mineralleri asitli ortamlarda kolayca çözünebildikleri için yükseltgen bir liç reaktanına gerek kalmadan ortamda kolaylıkla çözeltiye alınabildiği ancak sülfürlü ve metalik formda olan bakırın çözeltiye alınabilmesi için ortamda yükseltgen bir liç reaktanına gerek duyulmaktadır. Sülfürlü cevher yada konsantrelerden hidrometalurjik olarak bakır üretimi; pirometalurjik yöntemler sırasında ortaya çıkan SO_2 gazına bağlı olarak karşılaşılan çevresel sorunlar, bu çevresel sorunların bertaraf edilmesine yönelik sülfürik asit üretim tesisi için gerekli olan ilk yatırım maliyetleri ve üretilen sülfürik asitin saklanması ile pazarlanması konusunda ortaya çıkan zorluklar göz önüne alındığında, hidrometalurjik olarak bakır üretim yöntemlerinin küçük ölçekte uygulanabilme imkânı ve hidrometalurjik işlem basamaklarının azalması, ilk yatırım maliyetlerinin pirometalurjik üretim yöntemine göre düşük olması, proses kontrolünün hassas olarak yapılabilmesi gibi sebeplerden ötürü pirometalurjik üretim yöntemlerine alternatif hidrometalurjik üretim yöntemlerinin geliştirilmesi konusunda yoğun araştırmaların yapılmasına sebep olmuştur.

Kimyasal çözünürlük farkından yararlanılarak değerli metallerin çözeltiye alınmasına ve daha sonra çözeltiden kazanılmasına çözündürme yoluyla zenginleştirme adı verilmektedir. Gerek oksitli gerekse sülfürlü bakır cevherlerinin liç ile

zenginleştirilmesinde yapılış şekline göre, yığın liçi, perkolasyon liçi, karıştırma liçi, şeklinde sıralanabilir. Basınç altında liç daha çok bakır konsantrelerine uygulanmaktadır. Bakır cevherlerine uygulanan çözündürme işlemlerini; 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 demir (III) sülfat ve demir (III) klorür liçi bakır üretim yöntemlerinin önemli uygulamalarındandır [19].

Liç işleminde üç gerekli koşul vardır. Bunlar, seçimli (selektif), hızlı ve etkin bir çözünme olmasıdır. Bu koşullar incelendiğinde;

Seçimli olması: Cevher içerisinde bulunan değerli minerallerin, gang minerallerine oranla selektif olarak liç işlemine tabi tutulmasıdır. Böylece, reaktif maliyetleri minimuma inmekte ve çözeltiden metal kazanımı aşamasında temiz çözeltiler elde edilebilmektedir.

Hızlı olması: Liç işleminin hızlı olması cevherin tesiste kalma süresini doğrudan etkilediğinden tesis hacminin seçilmesinde önemli rol oynamaktadır.

Etkin olması: Kazanılması istenilen metallerin çözeltiye alınması için yüksek verimlerle liç edilebilmesi gerekmektedir. Bu da hidrometalurjik işlemlerin ekonomisini doğrudan etkileyen bir parametredir [20].

3.4.1. Liç Yöntemleri

Kullanılacak liç yönteminin seçimi cevherin tenörüne, tonajına, mineralin cinsine, sahip olduğu gang kısmının tüketebildiği asit miktarı ve yan ürünlerin değerlendirilip değerlendirilemeyeceğine bağlıdır. Liç yöntemine bağlı olarak liç süresi farklılıklar arz etmektedir. Genel olarak, endüstride uygulanan yöntemler; yerinde liç, yığın liçi, süzme liçi, karıştırmalı liç, basınç liçi ve bakteri liçidir. Kullanılan cevherin başta tenörü ve orijini olmak üzere özelliklerine bağlı olarak uygulanan liç yöntemleri ve liç sonrası elde edilen zengin çözeltinin değerlendirilme şekilleri farklılıklar gösterebilmektedir. Liç sonunda elde edilen yüksek bakır konsantrasyonuna sahip olan çözeltiler, sementasyon gibi çöktürme teknikleriyle elde edilen yüksek bakır içerikli katı ürünün pirometalurjik olarak değerlendirilmesi şeklinde bir işleme tabi tutulacağı gibi, ardışık olarak uygulanan solvent ekstraksiyonu ve elektroliz yöntemleri de tercih edilebilmektedir [20].

Yerinde Liç

Yerinde liç yöntemi, genellikle taşıma ve maden iletme giderlerini taşımayacak kadar fakir olan maden yataklarında uygulanır. Cevher, direkt olarak çözücü reaktifle ocakta temas ettirilmektedir. Bu işlem yıl veya yıllar alabilmektedir. Yerinde liç, yeraltı bakır ocaklarının göçükler sonucunda çatlamış olan bölgelerinde, rutubet ve hava ile teması sonucunda oksitlenen cevherlere uygulanır. Cevher bulunduğu yerde parçalarına ayrıştırılır ve hidrostatik basınç altında oksijen verilerek çözücüyle temas ettirilir. Kullanılan çözücü genellikle seyreltik sülfürik asittir. Bu liç işlemi çok uzun süreli olup ortalama 5-15 yıl devam etmektedir ve çözünme verimi nispeten düşüktür [3,21].

Yığın Liçi

Geçirimsiz bir zemin (asfalt, plastik, beton, kil vb.) üzerinde hazırlanmış bir yığın üzerine boru ağı, çözelti havuzu, fıskiye vb. sistemlerle çözücü gönderilerek değerli bileşenin arazide kazanılmasına yönelik uygulamalardır.

Hazırlıksız yığın liçinde, 100.000 ton dolayında malzeme içeren yığınlar hazırlanabilmekte ve daha ziyade atık nitelikli malzemelere uygulanmaktadır. Bu yöntemde, doygun çözelti kazanma süresi yıl mertebesine çıkabilmekte ve tanelerin en uygun şekilde ayırıma uğraması açısından yığınlardaki eğimin 37 °C dolaylarında olması istenmektedir [20].

Süzme Liçi

Bu liç işlemi, tabanı geçirgen malzeme ile kaplanmış tanklar içinde yapılır. Bu tanklar şekil olarak prizmatik olup, genellikle betondan yapılmıştır. Tank içine yüklenecek olan cevherin bakır oranı % 1-2 ve boyutu 1 cm' ye kadar öğütülmüş olmalıdır [22]. Büyük prizmatik teknelerde 1 cm' ye kadar kırılmış cevherlere, liç reaktifinin ilavesi ile liç işlemi gerçekleştirilir. Prizmatik teknelerin boyutları cevherin tonu için değişik ebatlarda olabilir. Bu liç işlemi seri halde birbirine bağlı 4 ila 7 tanktan meydana gelir [11].

Basınç Liçi

Sülfürlü cevherler genellikle basınç altında liç işlemlerine tabi tutulurlar. Yüksek sıcaklıklarda bile çözünmeyen bakır sülfürler, oksijen basıncında liç işlemlerine tabi tutularak liç çözeltilerine kolayca geçebilirler. Basınçlı bir sistem olan otoklav içerisinde gerçekleştirilen liç işlemlerinde ortamın pH' ı ve sıcaklığı oldukça etkilidir. Bu şekilde

gerçekleştirilen işlem de metal sülfürler ortamda bulunan oksijenin etkisi ile metal oksitlere, ortamda bulunan kükürt ise elementel forma, hidrojen sülfür ise polisülfür, tiosülfat ve sülfat formlarına dönüşürler. Basınç altında çözündürme işlemleri basınçlı reaktörler (otoklav) kullanılarak iki şekilde yapılmaktadır [3,6].

Oksijen veya havanın olmadığı sistemde çözünme hızı, normal veya orta sıcaklıklarda düşüktür ve yeterli düzeyde çözünme verimi elde etmek için çözeltinin kaynama noktasının üzerinde sıcaklıklar gereklidir. Çözeltinin buhar basıncı kullanılmaktadır. Bu yöntem genellikle boksit, elit, ilmenit ve lateritlerin çözündürme işlemlerinde uygulanmaktadır [3].

Oksijen veya havanın var olduğu sistemlerde liç hızını kontrol eden etken, oksijen kısmi basıncıdır. Sıcaklığın belirli bir noktaya ulaşmasından sonra ortamda bulunan oksijen kısmi basıncının artmasıyla çözünme hızı da artmaktadır. Hava yerine oksijenin kullanılması daha avantajlıdır, çünkü otoklav içerisindeki toplam basınç için gereken oksijen aynı miktardaki havaya göre daha azdır. Böylelikle tasarlanan otoklav sayısı veya boyutu azalmaktadır. Oksitleyici olarak amonyum hidrositin kullanıldığı çözündürme işlemlerinde, NH_3'ün yarattığı buhar basıncı da dikkate alınmalıdır. Çözeltinin buhar basıncı kullanılmaktadır. Bu yöntem genellikle, sülfürler, selenitler ve tellüritlerin çözündürme işlemlerinde uygulanmaktadır [3].

Karıştırma Liçi

Bu sistemde, besleme malzemesinin genellikle öğütme yoluyla 0.5 mm tane büyüklüğüne indirilmesini takiben uygun bir çözücü ile % 40-70 katı içerecek şekilde hazırlanan karışımlar, yeterince çözünme sağlanana kadar karıştırma işlemine tabi tutulurlar. Karıştırma işlemi mekanik, pnömatik ve mekanik - pnömatik olmak üzere başlıca üç şekilde gerçekleştirilir. Bu amaçla kullanılmakta olan en yaygın liç sistemleri; Denver Ajitatörü, Pachuca Tankı ve Dorr Ajitatörüdür. Zor çözünen malzemelerin çözeltiye alınmasında ise genellikle basınç liçi uygulanmaktadır [20].

3.4.2. Sülfürlü Bakır Cevherlerinin Kalsinasyonu

Kalsinasyon, metalurji endüstrisinde sülfürlü minerallerin daha sonraki işlemler için uygun olan oksitli veya sülfatlı minerallere dönüştürülmesinde ve metallerin kazanılmasında sık kullanılan bir prosestir. Oksitler ve sülfatlar liç solüsyonlarında hızlı bir şekilde çözünürken, sülfürler yavaş bir şekilde çözünürler. Endüstriyel kalsinasyon

tesislerinde ince taneli sülfürlü cevherler 600-10000 ºC'de hava ile kontak kurularak ısıtılmasıyla oksitli olanlara dönüştürülürler. Kalkopiritin H_2SO_4 ile direkt liçi yüksek oksitleme koşulları gerektirir. Çoğu durumda oksitleyici liç; bir oksitleyici madde, O_2 gazı veya Fe^{3+} varlığında yapılmaktadır. Otoklav içinde basınçlı liç prosesinin ise ilk yatırım maliyetleri yüksektir. Diğer taraftan Fe^{3+} ile yapılan liçte; büyük miktarda demir liç çözeltisine geçmektedir ve bunun daha sonra uzaklaştırılması gerekmektedir [23].

3.4.3. Sülfürlü Bakır Cevherlerinin Konvansiyonel Isıl İşlem Yoluyla Kalsinasyonu

Sülfürlü bakır cevherleri kalsine edildikleri zaman önemli değişikliklere uğramaktadır. Bu değişimler mineralin yapısına ve kalsinasyon atmosferine bağlı olarak farklılık göstermektedir. Kalkopirit cevheri inert gaz atmosferinde (N_2 gazı) kalsine edildiğinde meydana gelen reaksiyonlar değişik çalışmalarda kaydedilmiştir. Örneğin, 160 °C (433 K) sıcaklığında yapılan kalsinasyonda bornit (Cu_5FeS_4) oluşumu ile kükürt ayrılmaktadır.

$$5CuFeS_2 \rightarrow Cu_5FeS_4 + 4FeS + 2S^o \quad \textbf{(3.1)}$$

Bu reaksiyonun aynı zamanda diğer kalsinasyon ve yakma işlemlerinde başlangıçta meydana geldiği belirtilmektedir [2,4].

3.4.4. Sülfürlü Bakır Cevherlerinin Liçi

Sülfürlü bakır cevherleri kalsine edilerek liç edilebildiği gibi direkt olarak uygun çözücülerle de liç edilebilmektedir. Kalsine edilmiş ürünler kolayca asit veya kompleksletirici çözücülerle liç edilirken, direkt liç yapılması durumunda yükseltgeyici uygun çözücüler kullanılması gerekmektedir. Sülfürlü bakır cevherlerinin liç işlemlerinde sülfat, klorür, nitrat, amonyak ve biyolojik sistemler kullanılabilmektedir. Hava kirliliği ile ilgili kükürtdioksit emisyonlarındaki sınırlamalar, ergitme olmayan özellikle elementer kükürt ve metal sülfat üretilen sülfürlü minerallerin seyreltik sülfirik asit çözeltilerinde oksitleyici liç gibi proseslere olan ilgiyi artırmıştır. Literatürde galen, sfalerit ve kalkopirit konsantrelerinin liçinde klorür, sülfat, nitrat ve amin esaslı prosesler gibi farklı yöntemlerden bahsedilmektedir. Sülfürlü bakır cevherlerinin çözünmesinde özellikle sıcaklık ve pH etkenlerine bağlı olarak aşağıdaki tepkimeler oluşabilir:

a) Metal ve kükürdün her ikisinin de çözünebilir halde elde edilmesi,

b) Metalin çözelti ve kükürdün element halinde elde edilmesi,

c) Hem metal hem de kükürdün çözünmemiş halde elde edilmesi.

Bu özel bir durum olup, ferrosülfür ve pirotit oluştuğunda ortaya çıkmaktadır. Kükürt element halinde elde edilirken demir, demir (III) oksit haline dönüşmektedir.

Sülfürün ergime sıcaklığı (120 ºC) üzerinde çözündürme yapılması halinde pH ne olursa olsun element halde kükürt elde edilememektedir. Bunun nedeni aşağıdaki reaksiyondur:

$$S + 3/2\ O_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 \quad \textbf{(3.2)}$$

Reaksiyon hızı 120 ºC'nin altında oldukça düşük olup, sıcaklığın artmasıyla hızlanmaktadır. Genellikle reaksiyonlar bu sıcaklık altında yapılırsa, düşük sıcaklık çözündürülmesi, 120 ºC'nin üzerinde yapılırsa yüksek sıcaklık çözündürülmesi söz konusu olmaktadır. Yüksek sıcaklıkta yapılan çözündürmede reaksiyon ürünlerinde pH'ın rolü olmamakla beraber, düşük sıcaklık çözündürmelerde reaksiyon ürünleri büyük oranda ortamın pH'ına bağlı olarak değişmektedir [3].

Derişik H_2SO_4 Liçi

Derişik sülfürik asitle proses iki adımda gerçekleşmektedir. İlk adımda kalkopirit konsantresi sülfit formundan sülfat formuna dönüşmektedir. İkinci adımda ise sülfatlanmış konsantreden sülfatların su liçi söz konusudur. Proseste H_2SO_4 konsantrasyonu % 93'tür. Derişik sülfürik asit liçinde bakır sülfat ve demir sülfat çözünmemektedir.

$$CuFeS_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + FeSO_4 + 2H_2S \quad \textbf{(3.3)}$$

$$H_2S + H_2SO_4 \rightarrow S^o + SO_2 + 2H_2O \quad \textbf{(3.4)}$$

$$2FeSO_4 + 2\ H_2SO_4 \rightarrow Fe_2\ (SO_4)_3\ SO_2 + 2H_2O \quad \textbf{(3.5)}$$

Seyreltik H_2SO_4-O_2 Liçi

Derişik H_2SO_4 kalkopiriti sülfat formuna dönüştürebilmesine rağmen, seyreltik H_2SO_4 ile böyle bir şey söz konusu olmamaktadır. Ancak seyreltik H_2SO_4'de oksijen basıncı altında kalkopiritin çözünmesi mümkün olabilmektedir. Oksijen basıncına ilaveten çözünmede asidite ve sıcaklık da etkili olmaktadır [3].

$$CuFeS_2 + 2\ H_2SO_4 + O_2 \rightarrow CuSO_4 + FeSO_4 + 2S^o + 2H_2O \quad \textbf{(3.6)}$$

Demir (III) Sülfat Liçi

Oksitleyici olarak demir (III) iyonu veya oksijen, elementer sülfür veya sülfat ve oksitler kullanılmaktadır. Sülfat prosesi sırasında gerçekleşen çözünme reaksiyonu diğer proseslere göre daha yavaş olmaktadır. Demir (III) sülfatlı ortamlarda kalkopiritin çözündürülmesi aşağıdaki reaksiyona göre olmaktadır [3].

$$CuFeS_{2\ (k)} + 2Fe_2(SO_4)_{3\ (çöz)} \rightarrow CuSO_{4\ (çöz)} + 5FeSO_4 + 2S^{o}_{\ (k)} \quad \textbf{(3.7)}$$

Metal çözeltiye alınırken element halde kükürt elde edilir. Bu arada Fe^{3+} iyonları Fe^{2+} şekline indirgenirler. İndirgenmeler sonucu metal kazanıldıktan sonra, kalan Fe^{2+} içeren çözelti rejenere edilerek tekrar kullanılabilir. Sülfatlı ortamda kalkopirit liçinde, pratik olarak 200 ºC üzerindeki sıcaklıkta oksijen basıncı altında çözündürme uygulanmasıyla iyi sonuçlar mümkün olmaktadır.

Demir (III) sülfat çözeltisinde kalkopirit liçi çok yavaş bir şekilde oluşmaktadır. Dutrizac, (-14+10) mm tane boyutunda, 95 ºC sıcaklıkta ve 50 saat karıştırma süresinde % 90 bakır ekstraksiyonuna ulaşmıştır. $Fe_2(SO_4)_3$ konsantrasyonundaki artış demir (III) iyon aktivitesiyle paralellik göstermeyip belli bir yerden sonra reaksiyon hızı sabitlemektedir [25].

Klorür Liçi

Sülfürlü minerallerin hidrometalurjik uygulamalarında klor iyonlarının liçi, iyi liç edilebilme özelliğinden dolayı çoğu araştırmacıya ilginç gelmiştir. Asidik klorür çözeltilerinde kalkopiritin çözünme oranı sülfat çözeltilerindekilere göre çok daha yüksek olarak tespit edilmiştir.

Bir çalışmada ortama demir (III) iyonları ilave edilmediği için liç çözeltisindeki demir içeriğinin, demir (III) sülfat ve demir (II) klorür liçine göre daha az olduğu ve eğer başlangıç koşulları iyi seçilirse demirin önemli bir kısmının ve bazı sülfatların natrojarosit [$NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$] şeklinde çökelebildiği belirtilmektedir. Yapılan kinetik incelemede açığa çıkan elementel kükürtten ileri gelen katı ürün fazı difüzyon kontrollü mekanizmaya sahip olduğu belirlenmiştir. Sülfürlü bakır cevher ve konsantrelerinin klorür ve sülfat ortamında liçi ile ilgili birçok araştırma yapılmıştır. Kalkopirit ve bakırca zengin konsantrelerin klorür prosesleri ile liçinin birçok avantajı olmasına rağmen, teknolojisi

gelişmeye devam etmektedir. Liç yavaştır ve çeşitli oksitleyici liç koşullarında düşük sıcaklıklarda pasif film tabakası liç yüzeyini kaplamaktadır.

Klorür proseslerinin sülfat proseslerine göre avantaj ve dezavantajları aşağıda sunulmuştur [16,26].

Avantajları;

1. Düşük sıcaklık ve atmosferik basınçta hızlı kinetikleri

2.Sülfürün sülfata oksidasyonu çok düşük oranda gerçekleşmektedir

3.Değerli metallerin kazanılması

4.SX-EW yönteminin kullanılabilmesi

Dezavantajları;

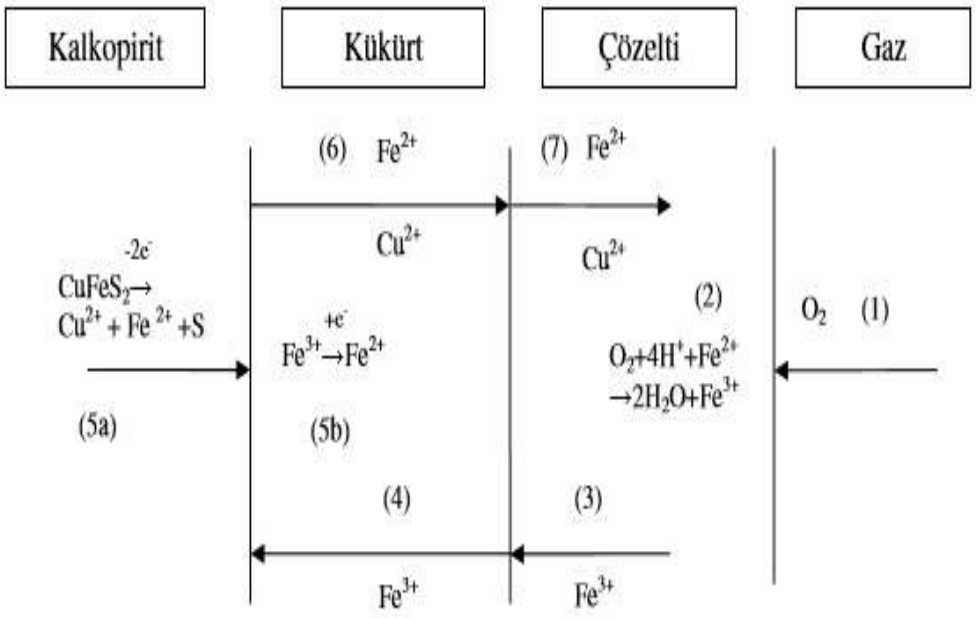
1.Aşırı korozyon

2.Konvansiyonel olmayan ve zor elektroliz aşamaları

3.Karıştırma ve oksijen dispersiyonu için fazla enerji gereksinimi

4.Elektrorafinasyon için gerekenden daha düşük kalitede bakır ürünü elde edilmesi

Kalkopirit liçi sırasında oluşan reaksiyonlar Şekil 2'de görülmektedir [16].



Şekil 2. Gözenekli kükürt tabakasıyla kaplanmış kalkopirit partikülünün liçi sırasında meydana gelen adımların şematik gösterimi

Demir (III) Klorür Liçi

Sülfürlü minerallerin çözündürülmesinde kuvvetli bir oksitleyici olan demir (III) klorürlü çözeltiler başarı ile kullanılmaktadır. Demir (III) tuzlarının kullanıldığı proseslerde, kullanılan asidin sülfürik veya hidroklorik asit olmasına bağlı olarak, sırasıyla $Fe_2(SO_4)_3$ ve $FeCl_3$ kullanılmaktadır. Fe^{3+} iyonlarının yükseltgeyici etkisi bulunmakta ve pek çok mineral, metal ve alaşımlarının çözünmesinde etkili bir görev yapmaktadır. Ancak ortam, pH 1-3 değerini düşürüldüğünde Fe^{3+} kolaylıkla hidroliz olduğundan $Fe(OH)_3$ şeklinde çökelmesini engellemek için pH'ın denetim altında tutulması gerekmektedir [20].

Demir (III) klorür liçi sülfürlü cevher ve konsantrelerin çözünmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır ve kalkopirit, sfalerit ve galen konsantrelerine birçok araştırmacı tarafından uygulanmıştır. Demir (III) klorür liçi daha iyi kinetiği ve yüksek verim elde edilmesinden dolayı genellikle demir (III) sülfat liçine tercih edilir. Metallerin genellikle sulu çözeltilerdeki klorlü bileşik ve kompleksleri, sülfürlü olanlardan daha kararlı olduğu için, sülfürlü cevherlerin demir (III) klorür çözeltisindeki liçi demir (III) sülfat çözeltisindeki liçe nazaran daha hızlıdır. Bu prosesin en önemli avantajı elementel kükürdün oluşmasıdır. Böylece SO_2'nin çevreye verdiği zarar önlenmiş olur. Diğer avantajı düşük ilk yatırım ve işletme maliyetidir. Demir (III) klorür liçinin en önemli dezavantajı konvansiyonel SX/EW yöntemiyle çözeltiden bakırın kazanılmasındaki zorluktur. Ancak geliştirilen bazı ekstraktantlarla, Acorga CLX-50, demir (III) klorür çözeltilerinden bakırın selektif kazanılması mümkün olmuştur. Liç işlemi sırasında genellikle kükürt elementer veya sülfat halinde oksitlenmekte ve böylece metal iyonları serbest kalmaktadır [6].

Bakır (II) Klorür Liçi

Bakır (II) klorürün demir (III) klorüre nazaran yüksek oksidasyon potansiyeli ve çözünme kinetiğinin daha hızlı olması nedeniyle bakır (II) klorür uygulamalarının artmasına neden olmaktadır.

Bakır sulu çözeltilerde katı, Cu^{2+} veya Cu^{+}'ya oksitlenmiş halde olmak üzere üç farklı formda bulunmaktadır. Cu^{2+} iyonları çözeltilerde genellikle stabil olmasına rağmen, Cu^{+} iyonlarının soğuk suda çözünebilirliği düşüktür. Ancak Cu^{+} iyonlarının $(CuCl)^{o}$, $(CuCl_2)^{-}$, $(CuCl_3)^{2-}$, $(CuCl_4)^{3-}$ ile kompleks formları kararlıdır. Bakır (II) klorür çözeltilerinde katodik reaksiyon Cu^{2+} iyonlarını $(CuCl)^{+}$, $(CuCl_3)^{-}$ ve $(CuCl_4)^{2-}$ gibi bakır (II) kompleks

formlarını redükler. Bir çözeltinin redoks potansiyeli mineralleri oksitleme yeteneğini gösterir.

Oksidantların yüksek konsantrasyonda olması redoks potansiyelini yükseltir. Sülfürlü minerallerin çözünmesi oksitleyici maddeleri azaltarak çözeltinin redoks potansiyelinin düşmesine sebep olmaktadır. Çözeltinin redoks potansiyeli kompleks forma bağlı olarak önemli ölçüde yükselmektedir [27].

Nitrik Asit Liçi

Nitrik asit kuvvetli yükseltgen özelliğe sahip olmasından dolayı sülfürlü bakır cevherlerinden bakır ekstraksiyonu için iyi bir çözücüdür. Nitrik asit ile uygulanan proseste 95 °C'de 2.5 saatlik süre ile sülfürik asit mevcudiyetinde liç yapılmaktadır. Kalkopirit cevheri nitrik asitle liç edildiğinde bakır ve demir çözünürken sülfür elementel kükürt olarak ayrılır.

$$CuFeS_2 + 5H^+ + 5/3HNO_3 \rightarrow Cu^{2+} + Fe^{3+} + 2S^o + 10/3H_2O + 5/3NO \quad \textbf{(3.8)}$$

Açığa çıkan elementel kükürt daha sonra sülfat oluşturmak üzere yükseltgenir.

$$2NO + 3/2O_2 + H_2O \rightarrow 2HNO_3 \quad \textbf{(3.9)}$$

Liç çözeltisinde kalan bakır ve demir sülfat bileşikleri kristallendirilerek ayrılır. Böylece nitrat iyonlarından da arındırılmış bakır sülfat üretimi yapılır. Bununla birlikte kullanımında bazı problemler söz konusudur. Fiyatı yüksektir ve azot oksitlerden nitrik asitin rejenerasyonu ve nitrat solüsyonundan bakırın kazanımı zordur [24].

Amonyak Liçi

Amonyak liçi, cevherde gang mineralleri olarak karbonatlı mineraller veya asit tüketen bazik kayaçlar olduğu durumlarda uygulanabilmektedir. NH_3-H_2O sisteminde oksijen varlığında bakırın çözünme tepkimesi;

$$Cu + 4NH_3 + 1/2\ O_2 + H_2O \rightarrow Cu(NH_3)_4^{2+} + 2OH^- \quad \textbf{(3.10)}$$

biçiminde yazılabilir. Tepkime hızı oksijenin kısmi basıncı ve NH_3 derişimi ile doğru orantılı olarak artmaktadır. Aynı zamanda liç ortamına eklenen amonyum tuzları, çözünen metalle daha kararlı bileşikler oluşturmak suretiyle çözünme hızını arttırmakta olup, belirli bir amonyum iyonu/amonyak oranına erişildikten sonra yapılan eklemelerin bir etkisi olmadığı saptanmıştır [28].

Diğer taraftan Burkin amonyum tuzlarının varlığında bakır çözünmesini aşağıdaki şekilde vermektedir.

$$Cu + 1/2\ O_2 + 2NH_3 + 2\ NH_4^+ \rightarrow Cu(NH_3)_4^{2+} + H_2O \quad \textbf{(3.11)}$$

Başka bir çalışmada, kalkopirit, bakırın ekstraksiyonu için otoklavda amonyak amonyum sülfat ortamında liçe tabi tutulmuştur.

Biyo-Hidrometalurjik Liç

Biyo-Hidrometalurjik liç, normal basınç ve 5-90 ºC sıcaklık aralığında, mikroorganizma veya metabolizmaların etkisi kullanılarak cevher veya konsantrelerden metalik bileşiklerin çözünmesi işlemidir. Sülfürlerin, özellikle asidik ortamlarda (pH=2-3.5), yığın liçinde bakterilerin çözünmede katalitik etki yaptıkları ve tepkime hızlarını artırdıkları bilinmektedir [29]. Bakterilerle cevherlerin etkileşimleri direkt ve endirekt olarak gerçekleşmektedir. Sülfürlü minerallerin bakteri ile liç işlemi için en uygun aktif bakteri Thiobacillus Ferrooxidans'dır. Bu bakteri yaşamı için gerekli enerjiyi iki değerlikli demir iyonlarını üç değerlikliye oksitlerken elde edilen enerjiden sağlamaktadır. Bakterinin doğrudan etkileşiminde bakır sülfürler aşağıdaki formüle göre çözünürler.

$$CuFeS_2 + 4O_2 \xrightarrow{\text{bakteri}} CuSO_4 + FeSO_4 \quad \textbf{(3.12)}$$

Endirekt etkileşimde ferros demir ve sülfür, bakteriler tarafından ferrik demire ve sülfürik aside dönüştürülmekte ve oluşan ferrik demir ile sülfürlü bakır cevherleri aşağıda belirtildiği gibi çözünmektedir.

$$CuFeS_2 + 2Fe_2(SO_4)_3 \xrightarrow{\text{bakteri}} CuSO_4 + 5FeSO_4 + 2S^o \quad \textbf{(3.13)}$$

$$2S^o + 2H_2O + 3O_2 \xrightarrow{\text{bakteri}} 2H_2SO_4 \quad \textbf{(3.14)}$$

$$4FeSO_4 + O_2 + 2H_2SO_4 \xrightarrow{\text{bakteri}} 2Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O \quad \textbf{(3.15)}$$

Son yıllarda demir, sülfür ve mineral sülfürleri oksitleyebilen orta ve kuvvetli derecede termofilik ve asidofilik bakteriler üretilmiştir. Bunların 45-85 ºC sıcaklıklarda gelişme gösterdikleri bulunmuştur [17].

3.5. Liç Çözeltilerinin Saflaştırılması

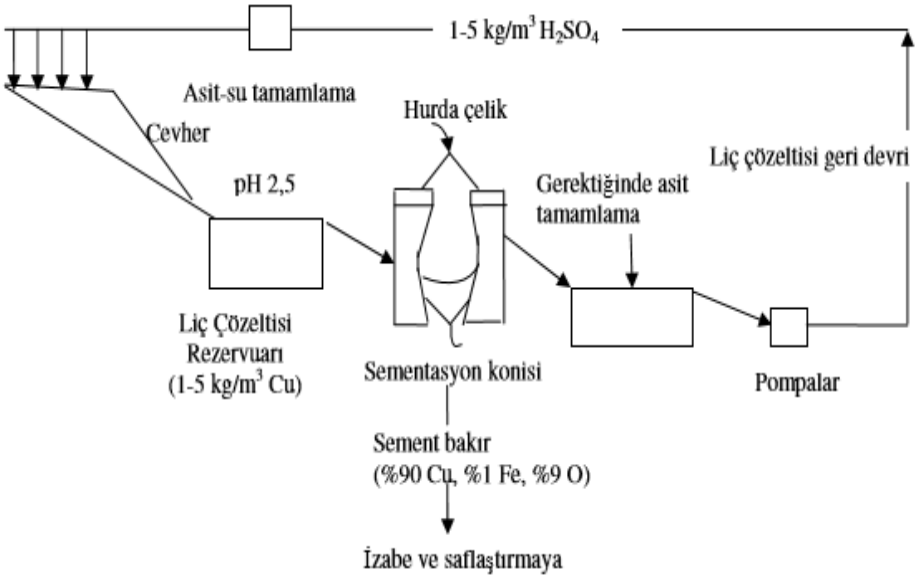
3.5.1. Sementasyon

Belirli bir metal iyonlarını içeren bir sulu çözeltide, dışarıdan elektro volt potansiyeli daha yüksek bir metal eklenerek çözeltide bulunan metali çökmesine sementasyon, diğer bir deyişle metalle çöktürme denir. Sementasyon, ekstraktif metalurjide çok geniş uygulama alanlarına sahip olduğu bir işlemdir.

Elektro volt potansiyeli daha yüksek bir metal yardımı ile diğer bir metalin sulu çözeltisinde redüklenmesi aşağıda belirtilen genel reaksiyon ile gösterilebilir:

$$Me_{ı}^{n+} + Me^{o}_{ıı(k)} \rightarrow Me^{o}_{ı(k)} + Me_{ıı}^{n+} \quad \textbf{(3.16)}$$

Standart şartlarda elektro motor kuvvet (EMK) dizisinde oksidasyon potansiyeli daha pozitif olan bir metal daha soy olduğu için dizide kendisinden daha negatif oksidasyon potansiyeline sahip başka bir metal ile redüklenebilmektedir [30]. Bakır sementasyonunda genellikle demir tercih edilir. Demir yüzeyine çökelmiş olan metalik bakır ürününe "Sement Bakır (≈ % 60-90 Cu)" denilmektedir. pH değeri genellikle 2'de kontrol edilmektedir. Sementasyon ile bakırın kazanıldığı sistem Şekil 3'de görülmektedir [17].



Şekil 3. Sementasyon ile bakırın kazanıldığı sistem

Çinko ile bakır çöktürülmesi de kullanım alanı bulmaktadır, fakat gerek çinkonun demire göre yüksek fiyatı, gerekse sementasyon sonrası elde edilen çinko iyonu içeren çözeltilerin farklı kullanım alanları olması bakımından demir tercih edilen redükleyicidir [31].

3.5.2. Gazlarla Çöktürme

Çöktürme işlemlerinde kullanılan gazlar genel olarak iki aşamadan oluşur;

• Hidrojen sülfür, H_2S

• Kükürt dioksit, SO_2

H_2S ile çöktürme*:* Hidrojen sülfür, petrol rafinasyonunda, kok fırın gazlarından ve doğal gazdan elde edilen bir yarı üründür.

$$SO_2+CH_4 \rightarrow H_2S+CO+H_2O \text{ (800 ºC 'de)} \quad \textbf{(3.17)}$$

SO_2 ile çöktürme: Bakır sülfat çözeltisinden oda sıcaklığında SO_2 gazı geçirilirse; bakır, bakır sülfit olarak çöker. Bununla birlikte eğer çöktürme işlemi, 100 ºC de ve 50 psi basınç altında yapılırsa metalik bakır çözeltisi elde edilir.

$$SO_2+H_2O \rightarrow H^+ + HSO^-_3 \quad \textbf{(3.18)}$$

$$Cu^{2+}+HSO^-_3+H_2O \rightarrow Cu+HSO^-_4+2H^+ \quad \textbf{(3.19)}$$

3.5.3. İyonik Çöktürme

İyonik çöktürme işleminde, çökmenin hemen gerçekleşebileceği koşullar altında metal iyonları içeren bir çözeltiye bir çözücü eklendiğinde, çözünürlüğü çok düşük olan bir bileşik oluşturması prensibine dayanır. Örneğin, bir $CuSO_4$ çözeltisine H_2S gazı gönderildiğinde, Cu^{2+} iyonları ve S^{2-} iyonları çok düşük çözünürlükteki bir bileşiği oluşturmak üzere tepkimeye girerek CuS çökelmesini sağlarlar [31].

$$Cu^{2+}+S^{2-} \rightarrow CuS \quad \textbf{(3.20)}$$

Bu durum, çökelen bileşiğin yüksek bir çözünürlüğe sahip olduğu, oluşum için uygun sıcaklık ve derişim koşullarının bulunmasının gerektiği kristallendirmeden farklıdır.

3.5.4. Solvent Ekstraksiyon

Solvent ekstraksiyon, birbiri içerisinde çözünmeyen (veya kısmen çözünen) iki sıvı fazın teması sonucu bir veya daha fazla bileşkenin, bir fazdan diğerine geçişi olayıdır. Yine aynı şekilde, aynı solvent ekstraksiyonu gibi çalışan fakat kimyasal temeli açısından, birbirleriyle temas halindeki iki sıvıdan bir veya daha fazla bileşkenin iyon değişimi yoluyla transferi esasına dayanan işlemlere de SX denir. Ancak, iyon değişimi daha çok, bir fazın katı durumda olduğu şartları kapsar şekilde dar anlamda kullanılmaktadır. İyon değişimi reaksiyonları metalurjide en yaygın şekliyle sulu çözeltideki bir metal iyonunun, iyon değiştirici bir maddeye bağlanarak sulu çözeltiden ayrılması işleminde kullanılmaktadır. Kullanılan iyon değiştirici maddelerin başında reçineler gelmektedir [31].

Solvent ekstraksiyon işlemi, sulu bir çözeltide düşük konsantrasyonlarda bulunan metal iyonunun veya kompleks sulu çözeltilerde bulunan farklı metal iyonlarından istenilen iyonu seçimli olarak sulu çözeltide çözünürlüğü olmayan sıvı organik bir bileşik ile çözelti pH'sına bağlı olarak geçici bağ yapmasını sağlamak ve organik fazda zenginleşen metal iyonlarını tekrar sulu çözeltiye almak adımlarından oluşur. Bu iki temel adım "Yükleme" ve "Sıyırma" olarak adlandırılır.

Yükleme

Bu kademede sulu faz ile organik faz karıştırılarak metal iyonlarının (3.21) nolu reaksiyona göre organik faza yüklenmesi sağlanır. Metal iyonları organik faz ile çözelti pH değerine bağlı olarak geçici bağ yapmış olduklarından sulu fazdan ayrılırak organik faza geçerler.

Yeterli oranda bağlanma sağlandığında çözelti dinlendirmeye alınır. Dinlendirme aşamasında yoğunluk farkından dolayı organik ve sıvı faz birbirinden tamamen ayrılır. Yeterli olmayan dinlendirme aşaması sonucunda sulu fazın içine ince organik tanecikleri kalmasına bağlı olarak organik çözeltide kayıp olabilir.

$$2\ RH_{(o)} + Cu^{2+}_{(aq)} \rightarrow R_2Cu_{(o)} + 2\ H^{+}_{(aq)} \qquad \textbf{(3.21)}$$

Sıyırma

Metal iyonu ile yüklü organik faz, sulu faz üzerinden alınarak uygun pH'daki (bakır için düşük pH'lı çözelti) ve ilk çözeltiye oranla çok az miktardaki çözelti ile tekrar karıştırılır. Metal iyonu ile geçici bağ yapan yüksek pH'daki organik bileşik, düşük pH'da

(3.22) nolu reaksiyon uyarınca H^+ iyonu ile ilk yapısına dönerken metal iyonunu çözeltiye bırakır. Bu kademe, karıştırma ve dinlendirme adımlarından oluşur. Bu işlemden sonra organik temizlenip tekrar solvent ektraksiyon devresine geri gönderilir [31].

$$R_2Cu + 2\ H^+ \rightarrow 2\ RH + Cu^{2+}_{(aq)} \quad \textbf{(3.22)}$$

Temelde iki kademe olarak yapılan SX işleminde, yükleme-sıyırma kademeleri arasında ara yıkama işlemi yapılır. Bu yıkama işlemi, sadece mekanik olarak organik faza karışmış sulu fazın içerdiği istenmeyen metalik iyonların bir sonraki kademeye gitmemesi için su ile yapılır.

Solvent ekstraksiyon yönteminin avantajları:

- Tenörü düşük cevherlerin değerlendirilmesinde ekonomiktir.
- Tesis, cevherin yakınlarında kısa sürede kurulabilir ve rezervin bitmesi durumunda başka bir yere nakledilebilir.
- Çevre ve atmosfer kirlenmesi yok denilecek kadar azdır.

Solvent ekstraksiyonu işlemlerinde;

Besleme çözeltisi ve solvent genellikle ters akım prensibine göre karıştırılarak kondaktöre beslenir. Kondaktörde kazanmak istediğimiz metal, çözeltiden organik faza geçer. Bir sure dinlendirildikten sonra yoğunluk farkından dolayı organik faz ile rafinat ayrılır ve rafinat uzaklaştırılır. Yüklenmiş solvent ise sıyırma safhasına giderek burada uygun sulu çözelti yardımıyla metal, organik fazdan ayrılır. Sonuç olarak yüksek konsantreli metal çözeltisi üretilir. Solvent ekstraksiyonunda kullanılan bazı kimyasallar Tablo 6'da verilmiştir [31].

Tablo 6. Solvent ekstraksiyonda kullanılan kimyasallar

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, Karbondisülfit

Solvent ekstraksiyonda kullanılacak kimyasalların özellikleri şunlardır;

- Organik faza geçecek olan metal seçimli olmalıdır.
- Suda çözünürlüğü düşük olmalıdır.
- Kolay ayrılabilmelidir.
- Uçucu, parlayıcı ve yanıcı olmamalıdır.
- Metal yükleme kapasitesi büyük olmalıdır.
- Tekrar kullanılabilme özelliğine sahip olmalıdır.
- İyi bir ekstraksiyon kinetiğine sahip olmalıdır.
- Ucuz olmalıdır.

3.5.5. Elektroliz

Endüstriyel olarak elektroliz işlemi iki nedenle kullanılmaktadır, metalleri sulu çözeltilerden kazanmak için (Elektrowinning), saf olmayan metalleri, içindeki yabancı maddelerden arıtıp, katotta toplamak amacıyla kullanılır (Elektrolitik tasfiye). Elektroliz işleminden önce saflaştırma işlemlerinin yapılması gerekmektedir. Elde edilecek çözeltiden yüksek saflıkta olması metal kazanımı verimini arttırmaktadır.

Liç işlemi ile çözeltiye alınan bakır iyonları, solvent ekstraksiyonu ile zenginleştirilerek elektrolitik bakır kazanımına uygun hale getirilir. Genel anlamda elektrolitik kazanım için gerekli olanlar şunlardır:

Daldırılmış bir metal katot ve tepkimeye girmeyecek bir anot,
Anot ve katot arasında uygulanacak bir elektrik potansiyeli,
Metalik bakırın, katodu kaplamasının sağlanmasıdır.

Uygulamalarda genellikle kurşun anot, katot olarak ise paslanmaz çelik kullanılmaktadır. Bir miktar bekledikten sonra paslanmaz çelik katodun üstüne metalik bakır kaplandığı görülür. Bu bakır sıyırılarak proses tamamlanmış olur. Her yıl yaklaşık olarak 2.5 ton bakır elektrolitik kazanım sonunda üretilir.

Katot reaksiyonu;

$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu^o$ $\quad E^o = +0.34\ V$ **(3.23)**

Anot reaksiyonu;

$2H_2O \rightarrow O_{2\,(g)} + 4H^+ + 4e^-$ $\quad E^o = -1.23\ V$ **(3.24)**

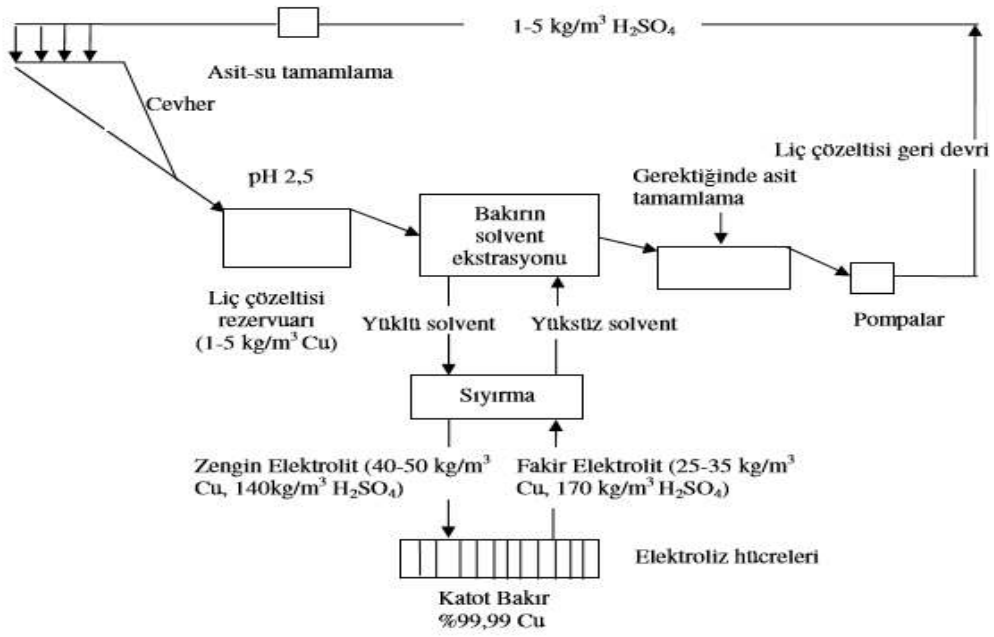
Bu iki reaksiyonun birleşiminde genel elektrolitik kazanım reaksiyonu ise şöyledir;

$$2Cu^{2+} + 2H_2O \rightarrow 2Cu^{o} + O_2 + 4H^{+} \qquad E^{o} = -0.89\ V \qquad \textbf{(3.25)}$$

Proses sonucunda ortaya çıkan ürünler şöyledir:

- Katot üzerinde toplanan saf bakır,
- Anotta oluşan oksijen gazı,
- Çözelti içerisinde tazelenmiş sülfürik asit.

Katotta toplanan bakır sıyrılır, yıkanır ve kullanıma hazır hale gelir. Oluşan oksijen gazı atmosfere verilir. Tazelenmiş sülfürik asit ise daha önceki proseslerde kullanılmak üzere geriye gönderilir. Solvent ekstraksiyonu ile bakırın kazanıldığı sistem Şekil 4'de verilmiştir [32].



Şekil 4. Solvent ekstraksiyonu ve elektroliz ile bakırın kazanıldığı sistem

4. TUFAL

Döküm işlemlerinde, genellikle haddehanelerde sıcak slab ve kütük yüzeyinin soğutulması sırasında yüksek sıcaklık (1100-1300 °C) ve ortamın oksitleyici olması nedeniyle kütük, slab ve ingot yüzeylerinde oluşan oksit tabakasına hadde tufali denilmekte ve bu tufal yüzeyden yüksek basınçlı ve debili su ile temizlenmektedir. Çelik tufali atık olarak kabul edilen ve belirli bir stok sahasında biriktirilerek hurda olarak satılmakta veya işlem maliyetinin yüksek olması sebebiyle bedelsiz olarak stok sahasından uzaklaştırılmaktadır [32].

Çelik üretimi yapan fabrikaların döküm, haddeleme bölümlerinde oluşan tufaller yüksek demir içeriği sebebiyle önemi artan atıklar arasında sayılabilir. Ülkemizdeki haddehanelerde tam olarak miktarı bilinmemekle birlikte üretilen çeliğin % 4-5'i oranında tufal meydana geldiği düşünülmektedir. Türkiye'de yanlızca entegre olarak üretim yapan demir-çelik tesislerinde tufallerin geri kazanımına yönelik çalışmalar yapılmış olup ancak birkaç firmanın hazırladığı bu uygulamaya geçilememiştir. Tufal geri kazanımı ile ilgili Marzinc projesi dışında çalışmalar mevcut değildir. Marzinc geri kazanım tesisi mevcut olarak yıllık 200.000 ton baca tozu işleme kapasitesinin yanındaki alana fizibilite aşamasındaki ikinci tesisin de ilave edilmesiyle 120.000 ton tufal işleme kapasitesine sahip olacaktır. Böylece ilk adımdan çıkan 130.000 ton tufal atığı sürece dahil edilerek ülkemizde ve dünyada ilk defa çelik üretimi süreci tamamen sıfır atığa indirgenecek. Marzinc tesisinde yılda 200.000 ton baca tozu işleme kapasitesine sahip dış çapı net olarak 4.4 m ve uzunluğu 65 m olan Waelz Döner Fırını kullanılmaktadır [32].

Tufaller, çelik kütük yüzeyine yapılan püskürtmenin etkisiyle tane boyutlarında farklılıklar oluşur. Oluşan bu boyut farklılığı ve toz halindeki partiküllerin çok olması nedeniyle yüksek fırınlarda veya indirgemenin doğrudan yapıldığı mini fırınlar için uygun tane boyutunda değildir. Bu nedenle belirli bir tane boyutuna getirilerek sinterlenir veya peletlenirler. Tufalin ortaya çıktığı tesis bünyesinde tufalin çelik üretimine geri kazandırılabilmesi, düşük maliyetli alternatif bir indirgeyici fırında kullanılabilecek kompozit peletlere ihtiyaç duyulmaktadır. Literatürde yapılan bir çalışma kapsamında çelik üretiminde açığa çıkan tufalin değerlendirilmesi amacıyla tufalin kömür ile karıştırılarak

melas ile peletlenerek bu peletlerin indirgenme kabiliyetlerinin ortaya konulması amaçlanmıştır [32].

Demirin elektron potansiyeli

$Fe^{3+} + e^{-} \rightarrow Fe^{2+}$ E^{o} V, 25°C'de = +0.771 V **(4.1)**

$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$ E^{o} V, 25°C'de = -0.440 V **(4.2)**

Tufal yüzeyinde bulunan yağın temizlenmesi için kalsiyum klorür kullanılır. Farklı dört karışımdan alınan hammaddelerden elde edilen tabletlerde indirgeme süresinin ve oranının yüksek olduğu çalışmada konsantre cevher oranının % 30 ve tufal bileşiminin % 70 karışımda olduğu belirtilmiştir. Ortamdaki tufal miktarının artması ile birlikte redüksiyon oranında da artış olduğu belirtilmektedir. Bu karışımın 20 dakika sonunda % 92.83 metalizasyon derecesine sahip olduğu tespit edilmiştir. Konsantre cevher oranının % 60 olduğu ve tufal karışımının % 40 olduğu 60 dakika sonunda ise metalizasyon oranının % 88'de kaldığı belirtilmektedir. Tufalde aktif karbon yoktur. Aktif karbon, çözeltide bulunan molekül ve iyonları gözenekleri sayesinde iç yüzeylerine çekebilir ve böylece adsorban olarak adlandırılırlar [32].

4.1. Tufal Oluşumu ve Yapısı

Oksitlenme veya kuru şartlarda oluşan korozyon, metallerle karbon dioksit, oksijen, kükürt gibi oksitleyici gazlar varlığında veya karışımları arasında ortam sıcaklığında veya yüksek sıcaklıklarda ortaya çıkan bir reaksiyondur. Metallerin oksitlenmesi ile ilgili en genel tanım, ortamda bulunan oksijen ile birlikte oksit bileşiklerinin oluşması ve bunların gelişimi olarak adlandırılır [33].

Oksitlenmenin ilk aşaması olarak kabul edilen sebeplerden biri temiz olan metalin yüzeyine oksijenin kimyasal adsorbsiyonudur. Oksijen molekülleri metal yüzeyinde adsorbe edilir ve ortamda bulunan metal atomları ile elektronları paylaşarak oksijen molekülleri atomik hale geçer. Metal atomlarının bir kısmında adsorbe edilmiş olan oksijen atomları düzlemlerine doğru hareketlenme hızlanır. Bu durum kalınlığı 1 nm olan ve oldukça yüksek bir kararlılığa sahip, yüzeye bağlı ve sürekli bir tek tabakayı meydana getirir. Bu oksit filminin ilerlemesi, oksijenin kimyasal adsorbsiyonu ve elektronların, metal ve oksijen iyonlarının yayınımı ile devam eder. Oksit oluşumunun bu aşamasında, çekirdeklenmenin oluşması için tercih edilen yüksek enerjili epitaksiyel bölgelerdeki oksit

birikimin meydana gelmesi ile oksitlenmenin ilerleyişi durur. Bu durumda çekirdek metalin ve oksijenin yüzey yayınımı ile yatay olarak büyümeye başlar ve bu yayınım homojen kalınlıkta ve sürekli bir ideal tabakayı meydana getirir [33].

4.2. Tufallerin Sınıflandırılması

Tufal olarak adlandırılan demiroksitler özellikleri açısından sınıflandırılabilirler. Tavlama sırasında çelik yan ürünlerde oluşan tufaller aşağıda özetlenen tiplerde belirtilmiştir.

4.2.1. Hadde Tufali

Yüksek sıcaklıkta metal yüzeyinde oksidasyon ürünü olarak oluşan tabakalar hadde tufali olarak adlandırılmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda çelik yüzeyinde üç tip demir oksidi içeren tufal tabakası bulunmaktadır [34].

1 - Wüstit (FeO)

2 - Manyetit (Fe_3O_4)

3 - Hematit (Fe_2O_3) dir.

En basit tufal demir oksit (FeO)'dur. Isıtılan yüzey sıcaklığı 900 °C yi geçtiği anda tufalleşme de hızlanır. Meydana gelen tufal kalınlığının % 80 wüstit, % 18 manyetit ile % 2 si α-Hematit'tir. Hızlı ısıtmada tufal kalınlığı daha ince olurken daha uzun bekletildiği takdirde tufal kalınlığının arttığı görülmektedir.

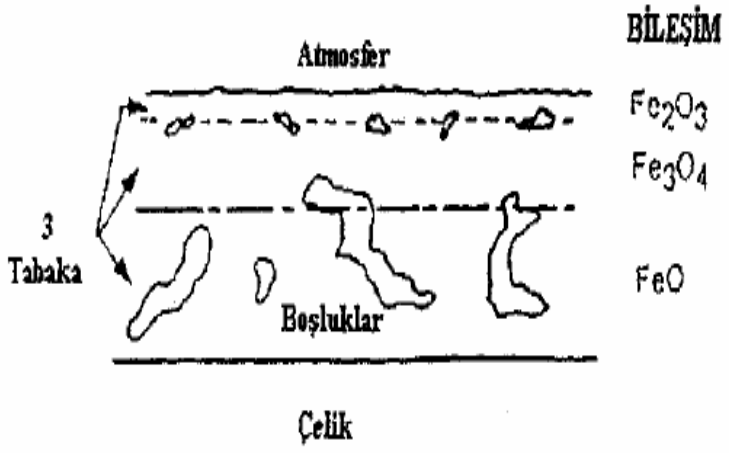
Tufal oluşum reaksiyonları aşağıda verildiği gibidir.

$$2Fe + O_2 \rightarrow 2FeO \quad \textbf{(4.3)}$$

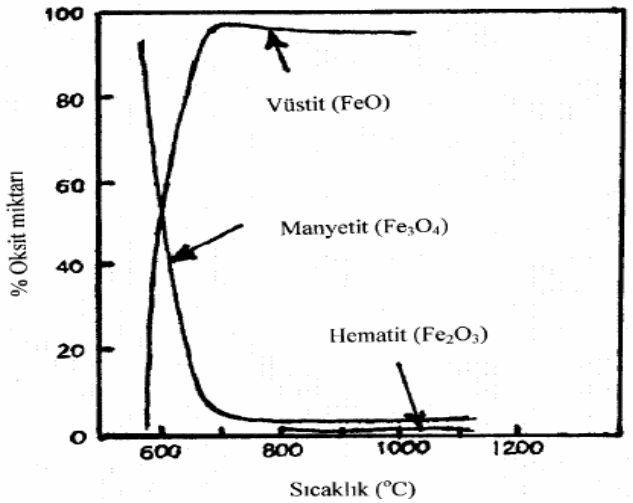
$$6FeO + O_2 \rightarrow 2Fe_3O_4 \quad \textbf{(4.4)}$$

$$4Fe_3O_4 + O_2 \rightarrow 6Fe_2O_3 \quad \textbf{(4.5)}$$

Diğer demir oksitlere nazaran wüstit (FeO) en düşük oksijen miktarına sahip ve metale yakın içteki tabakayı oluşturmaktadır. Wüstitin artan sıcaklıkla birlikte tufaldeki miktarı artmakta ve çeliğin sıcaklığı 700 °C altına düştüğü zaman tufal tabakasının % 95 'ini wüstit oluşturmaktadır. Şekil 5 ve Şekil 6'da tufalin yapısı ve oluşun sıcaklıkları görülmektedir [33].



Şekil 5. Tufalin yapısı

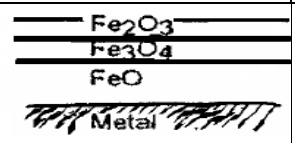
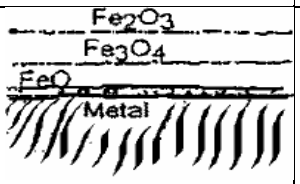
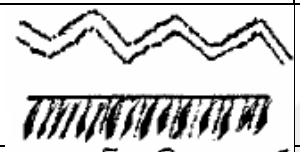
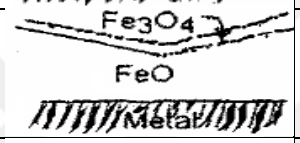
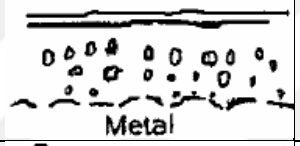
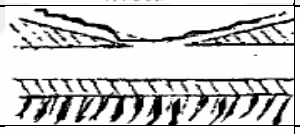
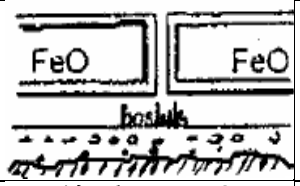
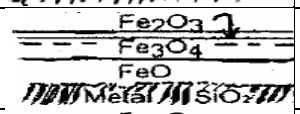
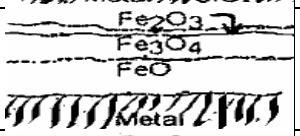
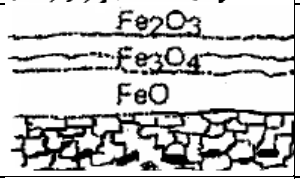
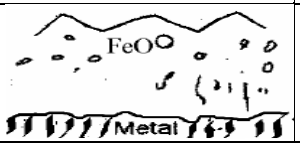


Şekil 6. Sıcaklık değişimiyle tufaldeki FeO, Fe_3O_4 ve Fe_2O_3 değişimi

Tufalin orta tabakasını oluşturan manyetit (Fe_3O_4) çelik sıcaklığının 500 °C altında olduğu şartlarda oluşmaktadır. Sıcaklığın 700 °C'ye yükseldiği şartlarda manyetitin yerini wüstit (FeO) almaya başlamakta ve daha yüksek sıcaklıklarda ise manyetit tufal tabakasının ancak % 4'ünü oluşturmaktadır [33].

Tufalin en dışta bulunan atmosfere açık tabakasını hematit (Fe_2O_3) oluşturmaktadır. Hematit çelik sıcaklığının 800 °C altında olduğu durumlarda oluşmaktadır. Daha yüksek sıcaklıklarda tufal tabakasının ancak % l'ini hematit oluşturmaktadır. Tablo 7'de çelik yan ürünlerin tufalleşme davranışları görülmektedir [33].

Tablo 7. Çelik yarı ürünlerin tufalleşme davranışları

Tufal Oluşumu Mekanizma Adı	Yapı	Kinetik	Mekanizma
1. Klasik		Parabolik	Demir iyonlarının wüstit içinde difüzyonu
2. Boşluk Oluşumu		Parabolik Parabolikten düşük hız	Demir iyonlarının wüstit içinde difüzyonu ve devamında FeO'nun yüksek değerlikli oksitlere dönüşümü
3.Yüzey Reaksiyonu		Lineer Parabolik	Faz ara bölge difüzyonu ile ara bölge şartlarının değişimi
4. Psedoklasik		Parabolik	Demir iyon difüzyonu
5.Gaz Fazı Hareketi		Parabolik	Demir iyon difüzyonu ve oksijenin metal içinde hareketi
6.Kırık ve Boşluklar		Parabolik	Karbon içeren gazların hareketi
7.Boşluk,Yarık ve Kırık		Parabolik	Tufalin yarılması, demir iyon difüzyonundan uzaklaşma, oksijenin metale doğru hareketi
8. Fayalit Tabakası		Parabolik	Yavaş difüzyon
9. İç Oksidasyon		Lineer Parabolik	Daralmış kesitte difüzyon
10. Ergimiş Silikatlar		Parabolik	Silisyumun tufal – metal ara bölgesinde toplanması ile düşük ergime sıcaklığındaki silikatların oluşumu
11.Kuvvetlendirme Karıştırma		Parabolik	Demir iyon difüzyonu nikel ile zengin bölgenin oluşumu

Sert ve aşındırıcı özelliği nedeniyle hematit, manyetite benzemektedir.Tufal normal şartlarda yaklaşık olarak % 70 civarında Fe içermektedir. Haddeleme sırasında, hadde işlemlerinde kullanılan ekipmanlarından kaynaklanan yağ nedeniyle tufal içerisinde yağ kalıntıları oluşmaktadır. Tufal içerisindeki yağın miktarı genellikle % 0.1-2 arasında olmaktadır, kimi zaman % 10'lara kadar yükseldiği görülmektedir.

Tufal yapısal olarak pulsu (yonga) şeklindedir. Hava atmosferi şartlarında oluşan oksit tufali küçük porları içermektedir. Katı halde metal yüzeyine bağlanan tufal, plastik şekil değişimlerde metal ile iyi bir uyum içerisindedir [33]. Tav fırınındaki yanma havasında sıvı ve gaz yakıtların belli bir orandan fazla olması ile ticari çeliklerin oksidasyonu ideal parabolik hızdan uzaklaşarak daha düşük bir hızda gerçekleşmekte ve tufal kristal yapısı içinde boşluk difüzyon mekanizması ile oluşmaktadır. Ticari çeliklerde gerçek oksidasyon hızı oksitlenmenin başlama özelliğine, ısı farklılığından dolayı yüzeydeki tufalin kırılma veya dökülmesine ve aynı zamanda tufalde metal sülfür ve silikat fazlarının oluşumuna bağlıdır [33].

4.2.2. Ağır Başlangıç Tufali

Çeliğin tav fırınında uzun süre bırakılması nedeniyle çelik yüzeyinde oluşan kalınlığı 3-4 milimetre civarında olan tufal çeşididir [33].

4.2.3. Fırın Tufali

Çelik ve tufal yüzeyi arasında çok kuvvetli bir bağ oluşturan başlangıç tufal şeklidir. Fırın tufali genellikle yarı mamul çelik ürünlerin yüksek tavlama sıcaklığına maruz bırakıldığı şartlarda oluşmaktadır. Fırının özellikle cehennemlik bölgesinde çelik yüzey sıcaklığı yüksek dereceye erişirken tufal ergiyerek çelik ara yüzeyinde bir bağ oluşturur. Fırında redükleyici atmosfer uygulaması bu olayı geciktirmektedir [33].

4.2.4. Refrakter Tufali

Çelik yüzeyindeki tufalin fırından kopan ergime noktası düşük refrakter parçaları ile birleşmesinden meydana gelmektedir. Refrakter tufalinin rengi kullanılan refraktere bağlı olarak kırmızı, sarı, mor, kahve veya siyah renkte olabilir [33].

4.2.5. Birincil Tufal

Ağır başlangıç tufaline benzer şekilde gelişen birincil tufal yaygın olarak çelik üst yüzeyinde görülmektedir. Çeliğin haddelenmesi sırasında hazırlık grubu hadde tezgahlarında siyah tanecikler şeklinde görülmektedir [33].

4.2.6. İkincil Tufal

Fırından çıkan çeliğin yüzeyinde tufal kırma prosesinden sonra oluşan bir tufal şeklidir. İkincil tufalin kalınlığı çeliğin bileşimi, sıcaklığı, tufal kırma işleminin verimi ve tufal kırma işleminden sonraki oksidasyon süresine bağlı olarak değişmektedir [33].

4.2.7. Kırmızı Oksit Tufali

Wüstit ile ilgili tufalin değişik çeşitlerini belirtmektedir. Kırmızı oksit tufali yüksek sıcaklıktaki haddeleme esnasında ve özellikle hazırlık grubu hadde tezgahlarında oluşmaktadır [33].

4.3. Tufal Oluşumuna Etki Eden Faktörler

Çelik yüzeyinde oluşan tufalin hızını etkileyen 3 ana faktör bulunmaktadır. Sırasıyla bunlar sıcaklık, süre ve fırın atmosferidir. Ayrıca çeliğin fiziksel yapısı ve bileşimini tufalleşmenin miktarı etkilemektedir. Tufalleşmeye etki eden faktörler aşağıda özetlenmiştir.

4.3.1. Sıcaklık ve Sürenin Etkisi

Tufal oluşum hızı, çelik yüzey sıcaklığı yükselirken artmaktadır. Çelik yüzey sıcaklığı 1100 °C'ye yaklaşırken tufal oluşum hızı en yüksek değere ulaşır. Dolayısıyla tav fırınında ideal ısı rejimi uygulanarak çelik yan ürünün istenilen sıcaklıkta tavlanması sağlanır. Çelik yarı ürünün fırında kalma süresi artarsa aşırı tufalleşme gözükür. Fakat fırında uzun süre bırakılan çelik yüzeyinde aşağıdaki nedenlerden dolayı tufalleşme hızı düşmektedir [35].

1. Tufal çelik yüzeyinde izolasyon tabakası oluşturarak tufal/metal ara yüzeyinde sıcaklığın düşmesi nedeniyle tufalleşme hızının yavaşlamasına neden olmaktadır.

2. Tufal tabaka kalınlığı artarken tufal/metal ara yüzeyinde oksijen difüzyon hızı yavaşlamakta ve tufalleşme hızı çok küçük değerlere ulaşmaktadır.

4.3.2. Fırın Atmosferinin Etkisi

Tav fırınlarında çeliği kuşatan fırın atmosferi kullanılan yakıtın cinsine göre değişen miktarlarda aşağıdaki gaz gruplarından oluşur [35].

Oksitleyici Gazlar : O_2, CO_2, H_2O ve SO_2 **(4.6)**

Redükleyici Gazlar : CO ve H_2 **(4.7)**

Demirin oksitlenme reaksiyonları tersinirdir ve aşağıdaki reaksiyonlarla izah edilir.

$$O_2 + 2Fe \rightarrow 2FeO \quad \textbf{(4.8)}$$

$$CO_2 + Fe \rightarrow FeO + CO \quad \textbf{(4.9)}$$

$$H_2O + Fe \rightarrow FeO + H_2 \quad \textbf{(4.10)}$$

$$SO_2 + Fe \rightarrow 2FeO + FeS \quad \textbf{(4.11)}$$

Oksitleyici atmosferin yanında redükleyici atmosfer de tufal oluşumuna sebep olmaktadır. Oksitleyici atmosferde oluşan tufal metal yüzeyinden kolayca ayrılır. Redükleyici atmosferde oluşan tufal metal yüzeyine sıkıca bağlıdır. Redükleyici atmosferde oluşan tufal incedir ve tufalleşme hızı çok yavaştır. Düşük karbonlu çeliklerin oksijen, kuru hava, karbondioksit ve su buharı atmosferinde tufalleşme hızı su buharı ve karbondioksit atmosferinde arttığı, oksijen ve kuru havada artış hızının kesintiye uğradığı belirtilmiştir [35].

Fırın atmosferindeki gaz çeşitlerinin tufalleşme üzerindeki etkisi aşağıda özetlenmiştir [35].

Karbondioksit: Fırın atmosferindeki oksitleyici gazlardan CO_2' in mevcudiyeti tufalleşmeyi arttırmaktadır. Fakat CO_2' in tufalleşmeyi arttırma etkisi, su buharından daha fazladır.

Su Buharı: Fırın atmosferinde su buharının bulunması tufal büyümesini hızlandırmaktadır. 700 °C'de ve karbon çeliklerinin oksidasyonu üzerinde yapılan çalışmalarda su buharının oksidasyonu arttırıcı yönde etki yaptığı görülmüştür.

Kükürtdioksit: Fırın atmosferinde önemli oranda aşındırıcı özelliğe sahiptir. Kükürt dioksit fırın atmosferinde çelikle karşılaştığında yüzeyde metal sülfür fazı oluşur. Bu

durum tufalleşmeyi arttırmaktadır. Minimum tufalleşme indirgeyici fırın atmosferinde sağlanır. Fırın atmosferinde % 0.1-0.2 SO_2 bulunması oksitleyici ve indirgeyici ortama bakılmaksızın tufalleşme miktarında büyük artış göstermektedir [35].

4.3.3. Çelik Bileşiminin Etkisi

Çelik alaşım elementleri tufalleşme hızını etkilemektedir. Elementlerin tufalleşme üzerindeki etkisi aşağıda özetlenmiştir [35].

Karbonun Etkisi: Çelikteki karbon miktarı % 0.07 den % 0.49 'a artarken tufal miktarı azalmaktadır. Çelik yüzeyinde oluşan CO oksitleyici gazların yüzeydeki konsantrasyonunu azaltarak çeliğin oksidasyonunu engellemektedir. Çeliğin karbon miktarı bu değerin üzerinde artarken tufalleşme miktarı artmaktadır. Metal-tufal ara bölgesinde oluşan gazlardan dolayı tufal kırılmakta ve atmosferdeki oksitleyici gazlar metalle daha yoğun olarak temas haline geçip metalin oksitlenmesi artmaktadır.

Manganezin Etkisi: % 1.75 manganez miktarına kadar ve yüksek sıcaklıklarda tavlamada tufalleşme artmakta ve kalın bir tufal tabakası oluşmaktadır.

Kromun Etkisi: % 1.45 krom miktarına kadar çelikte ve özellikle yüksek sıcaklıklardaki tavlamada tufalleşme engellenmektedir. Kromun diğer elementlerle olan bileşikleri çelikte tufalleşmeyi artırmaktadır.

Silisyumun Etkisi: Çelik yüzey oksidasyonu sırasında metal-oksit ara yüzeyinde çelik iç bölgesine yayılan oksijen çelikte SiO_2 taneciklerinin oluşmasına sebep olmaktadır. SiO_2'nin oluşturduğu fayalit (Fe_2SiO_4) fazı tufaleşme hızını arttırmaktadır. Silisyum ile oksit giderilmiş çelikler genellikle % 0.25 Si ihtiva ederler. Bu miktar Si'nin oluşturduğu silikatlar tufalin çeliğe yapışmasına sebep olarak tufalleşmeyi arttırma yönünde etki yaparlar.

Nikelin Etkisi: Nikelin demir içindeki difüzyonu çok yavaştır. Alaşım elementleri etrafında oluşan ince nikel tabakaları tufalleşme hızını azaltır. Fakat % 5'e varan yüksek konsantrasyonlardaki nikel tufalleşmeyi ve tufal kalınlığını artırmaktadır.

Bakırın Etkisi: % 0.21'e kadar bakır ihtiva eden çelik alaşımlarında tufal miktarı azalmaktadır. Bakırın diğer elementlerle yaptığı bileşikler tufal büyümesine sebep olmaktadır.

Alüminyumun Etkisi: Çelikteki alüminyum elementi yüzeyde sert Al_2O_3 tabakası oluşturarak tufalleşme hızını azaltmaktadır.

Fosforun Etkisi: Fosfor çelikte en fazla % 0.11'e kadar bulunabilir. Fosforun tufalleşme üzerindeki etkisi tam olarak bilinmemektedir.

4.4. Tufallerin Kullanımı

Tufal sürekli döküm sırasında ve sıcak haddehanelerde slab yüzeyin basınçlı su püskürtülerek temizlenme aşamasında oluşur. Yüzey temizleme işleminde kullanılan su çöktürme havuzlarına alınır ve içerisinde çöken tufal vagonlar vasıtasıyla nakledilerek sinter ünitesinde silolardan beslenerek kullanılır. Tufal % 73-73.5 oranlarında Fe ihtiva etmekte olup fiziksel özellikleri +3.15 mm % 35-40, -0.15 mm % 9-12 arasındadır.

4.5. Dünya ve Türkiye Demir-Çelik Endüstrisi

Demir-çelik endüstrisi dünya ve türkiye sanayisi içerisinde önemli bir yer teşkil etmektedir. Değişen ve gelişen dünya şartlarında sektöre olan talep her geçen yıl artmakta, bu talep artışı üretim kapasitesinin artmasına neden olmaktadır. Demir-çelik endüstrisinde üretim şekli 2 farklı yolla yapılmaktadır. Demir-çelik üretimi ilk olarak entegre demir çelik tesislerinde kok kömürü ve demir cevheri kullanılarak yapılmakta, ikinci olarak demir-çelik üretimi elektrik ark ocaklarında hurda kullanılarak veya alternatif ürünler kullanılarak yapılan üretimdir.

4.5.1. Dünya'da Demir - Çelik Üretimi

Dünya ham çelik üretimi düzenli olarak 2008 yılına kadar bir artış gösterirken, 2008 yılında yaşanan ekonomik krizin sebep olduğu etkiler sonucunda sektörde düşüşler yaşanmıştır. Ancak 2009 yılı sonrası kendini toparlayan sektör üretim miktarını yeniden artırmış ve bu artışla birlikte 2016 yılının sonunda 1.628.5 milyon tonluk üretim gerçekleştirilmiştir. Üretilen bu ham çeliğin % 49.33'ünü sadece Çin üretmektedir.

Dünya demir-çelik endüstrisine bakıldığında ortaya çıkan tabloya göre Çin ve diğerleri gibi bir sonuç çıkmaktadır. Dünya ham çelik üretiminde Çin büyük bir farkla zirvede yer almaktadır. Tablo *8*'de dünya ham çelik üretiminin 2015-2016 yılları arasındaki değişimi verilmiştir [35].

Tablo 8. Dünya ham çelik üretiminin 2015-2016 yılları arasındaki değişimi

2015-2016 Dünya Ham Çelik Üretimi (1000 Ton)				
		2016	**2015**	**% değişim 16/15**
1	Çin	803.370	798.785	1.2
2	Japonya	104.772	105.134	-0.3
3	Hindistan	95.618	89.027	7.4
4	A.B.D	78.619	78.845	-0.3
5	Ruya	70.800	70.900	-0.1
6	Güney Kore	68.567	69.670	-1.6
7	Almanya	42.082	42.676	-1.4
8	**Türkiye**	**33.163**	**31.517**	**5.2**
9	Brezilya	30.212	33.256	-9.2
10	Ukrayna	24.221	22.968	5.5
11	İtalya	23.341	22.018	6.0
12	Tayvan	21.570	21.370	0.8
13	Meksika	19.002	18.225	4.3
14	İran	17.895	16.146	10.8
15	Fransa	14.633	14.984	-2.3
16	İspanya	13.654	14.845	-8.0
17	Kanada	12.672	12.473	1.6
18	Polonya	8.939	9.198	-2.8
19	Belçika	7.686	7.257	5.9
20	Birleşik Krallık	7.581	10.964	-30.5
Toplam		**1.628.5**	**1.615.4**	**0.8**

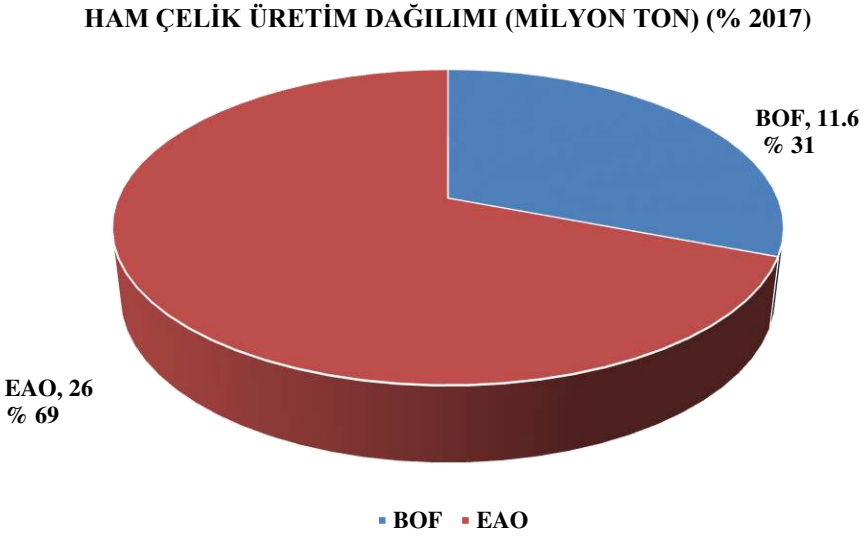
4.5.2. Türkiye'de Demir - Çelik Üretimi

Türkiye'nin ham çelik üretiminde dünya sıralamasındaki yeri her geçen gün üst sıralara çıkmaktadır. Ülkemizde ağırlıklı olarak elektrikli ark ocaklı tesislerde hurda ile üretim yapan 6 üretim tesisi bulunmaktadır. Entegre demir çelik tesisi diye adlandırabileceğimiz cevher ve kömür ile üretim yapan tesisler 3 adettir.

Türkiye'de çelik üretiminin büyük bir çoğunluğu elektrikli ark ocaklı tesislerde sağlanmaktadır. Üretimde daha çok elektrikli ark ocaklı tesislerin seçilmesinin en büyük nedeni entegre demir çelik tesislerine göre düşük yatırım ve işletme maliyetlerinin olmasıdır.

Çelik üretim sonuçlarından birisi de katı atıklardan oluşan tufalin ortaya çıkmasıdır. Yaklaşık olarak toplam üretimin % 4-5'ini tufal oluşturmaktadır. 2017 toplam ham çelik üretim verilerine göre 37.6 milyon ton ham çelik üretilirken, yaklaşık olarak 1.1 milyon ton tufalin açığa çıktığı tahmin edilmektedir. Ancak ortaya çıkan tufalin büyük bir kısmı dış ülkelere ihraç edilmektedir. Tufal yüksek demir içeriğine sahip demir oksit kaynağıdır. Bu

sebeple tufal indirgeme-yükseltgeme teknolojilerinde kullanılarak hem hurda hemde demir tuzlarına alternatif olabilir ve dışa bağımlılığımızı azaltıcı çözümler üretilebilir. Türkiye'nin çelik üretim yöntemlerine göre ham çelik üretimi Şekil 7'de görülmektedir [35].



Şekil 7. Türkiye'nin çelik üretim yöntemlerine göre ham çelik üretimi

5. LİTERATÜR ÖZETİ

Yapılan literatür çalışmalarına bakıldığında esasen $FeCl_3$ çözeltisi ile sülfürlü cevher/ konsantre ve cürufa muamele edilmesi neticesinde metallerin ekstraksiyonunun incelendiği çalışmalara rastlanılmaktadır. Ancak aşağıda detayları verilen literatür özetlerine göre, liç ajanı olarak kullanılan Fe-Cl çözelti sisteminde, liç kimyasalı yüksek safiyette hazır demir klorür tuzlarından hazırlanarak temin edildiği anlaşılmaktadır.

Trabzon'un Yomra ilçesi kayabaşı yöresinden alınan masif sülfit cevherinin mineralojik olarak incelenme ve sülfürik asitle asitlendirilmiş ferrik klorür liçi ile yapılan liç deneylerinde bakırın ve çinkonun ekstraksiyon veriminin araştırıldığı bir çalışmada; masif sülfit cevherinin mineralojik analizi (bakır sülfit % 12.5, sfalerit % 4.9, pirit % 29 ve galen % 0.7) yapılarak liç deneylerinde ferrik iyon konsantrasyonu (0.0625-0.5M), liç sıcaklığının (25-80 ºC), liç süresi (0-12 saat) aralığında değiştirildiği, katı-sıvı oranı (1/200), partikül boyutu (-106 -38 µm) ve karıştırma hızı (600 rpm) olarak belirlendiği belirtilmektedir. Optimum şartlarda yapılan liç deneylerinde ise liç sıcaklığının (80 ºC), liç süresi (8 saat), ferrik iyon konsantrasyonu (0.125 M), sülfürik asit konsantrasyonu (0.25 M), katı-sıvı oranı (1/200), partikül boyutu (-106 µm) ve karıştırma hızı (600 rpm) olarak yapılan liç işlemi sonucu bakırın % 90'ı ve çinkonun % 54'ü ekstrakte edildiği belirtilmektedir. Ayrıca liç süresi ve ferrik iyon konsantrasyonun artmasıyla birlikte liç veriminde belirgin bir artışın olmadığı ancak sıcaklığın artmasıyla birlikte ekstraksiyon veriminde artış olduğu belirtilmiştir. Kimyasal analizlerin ise atomik absorpsiyon spektrofotometre (AAS) de yapıldığı belirtilmiştir [36].

Siyanür liçine alternatif olarak; ferrik klorür kullanılarak altının çözünme mekanizması ve liç kinetiğinin incelendiği bir çalışmada, optimum liç koşulları ve reaksiyon kinetiğini belirlemek için çeşitli parametrelerde deneysel çalışmalar yapıldığı belirtilmektedir. Tafel metot ve döner disk elektrot kullanılarak yapılan çalışmalarda; karıştırma hızı (100-2500 rpm), ferrik iyon konsantrasyonu (0.02-1.0 M), klorür konsantrasyonu (2-5 M), liç sıcaklığı (25-95 ºC) ve çözelti pH'sının ise (0-1.0) arasında olduğu çalışmada kinetik ve reaksiyon mekanizması üzerinde elektrokimyasal etkilerinin araştırıldığı belirtilmektedir. Optimum şartlarda belirlenen parametrelerde liç sıcaklığı (95 ºC), ferrik iyon konsantrasyonu (0.5 M), klorür konsantrasyonu (4 M), karıştırma hızı

(2500 rpm) ve çözelti pH'sının (1.0) olduğu optimum şartlarda yüksek miktarlarda altın ekstraksiyonu (0.073 ppm) olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca ferrik iyon konsantrasyonu, klorür konsantrasyonu ve sıcaklığın artması ile altın çözünme veriminin arttığı ancak pH' ya bağlı olmadığı görülmektedir. Redoks potansiyel değerinin ise (636-741 mV) olduğu saptanmıştır. Kinetik model mekanizmasının model parametrelerinin belirsizliği Monte Carlo Markov Chain Metodu ile çalışıldığı ve R^2 = % 92.19 olduğu belirtilmiştir. Düşük karıştırma hızı ve sıcaklıklarda ise temel reaksiyon yüzeyi tarafından sınırlandırıldığı ve düşük oksidant konsantrasyonlarında çözünmenin çoğunlukla kütle transferi tarafından kontrol edildiği belirtilmektedir [37].

Asitlendirilmiş ferrik klorür ve ferrik sülfat ortamında kalkopirit çözünmesinin araştırıldığı bir çalışmada ise; optimum liç koşullarını belirlemek için çeşitli parametrelerde deneysel çalışmalar yapıldığı belirtilmektedir. Optimum şartlarda yapılan çalışmalarda; ortamda kullanılan $FeSO_4$ konsantrasyonu (0.2 M), sülfürik asit konsantrasyonu (0.3 M) ya da $FeCl_3$ konsantrasyonu (0.2 M) ve HCl konsantrasyonu (0.3 M), partikül boyutu (-14 µm) ve liç sıcaklığı (90 ºC) bakırın % 90'ı çözeltiye gçtiği belirtilmektedir. $FeSO_4$, Li_2SO_4 ve $MgSO_4$ varlığında esasen liç veriminin azaldığı ancak $CuSO_4$ ortamında reaksiyonun daha yavaş bir şekilde sona erdiği belirtilmektedir. Karıştırma hızı ve asit konsantrasyonunun etkisinin olmadığı ancak sülfat çözeltisine klorür eklendiğinde scaklıkla birlikte hafifçe kalkopirit çözünmesinin arttığı buna bağlı olarak sıcaklıkla birlikte klorür sisteminde daha az aktivasyon enerjisine ihtiyaç duyduğu (42 kJ/mol), ancak sülfat sisteminde ise daha yüksek aktivasyon enerjisine ihtiyaç duyulduğu (75 kJ/mol) belirtilmektedir [38].

Başka bir çalışmada; $FeCl_3$ çözeltisi kullanılarak saprolitik laterit cevherinden Mn, Mg, Co ve Ni ekstrakte edilebilirliği ve çözeltide bulunan demirin ise çöktürme şartlarının araştırıldığı belirtilmektedir. Optimum liç koşulları olarak; liç sıcaklığı (150 ºC), çözelti içinde bulunan demir konsantrasyonu (178.9 g/l), katı-sıvı oranı (1.0), liç süresi (90 dk) olarak belirlenen optimum şartlarda Ni ekstraksiyonu % 82.8, Co ekstraksiyonu % 86.1 ekstrakte edilirken çözelti içinde bulunan Fe'nin ise % 87.4'ünün hidroksitleri şeklinde çözeltide kaldığı belirtilmektedir. Saprolitik laterit cevheri ile geotit kaynağı olmadan aynı koşullar altında $FeCl_3$ çözeltisi kullanılarak liç edilebileceği belirtilmektedir. Liç atıkları ise XRD, IR ve MLA analiz yöntemleri kullanılarak liç bakiyelerinin karakterize edildiği belirtilmektedir. Ayrıca liç kinetiğinin ise difüzyon kontrollu olduğu belirtilmiştir [39].

Klorür çözeltisi içinde çeşitli sülfit mineralleri üzerinde bakır (II) ve demir (III) 'ün indirgenmesi incelenmiştir. Çalışma konsantre klorit çözeltisi içinde sülfit minerallerin bakır (II) ve demir (III) iyonlarının elektrokimyasal indirgemesini kapsamaktadır. Klorik liç koşulları altında pirit, enarjit, kovellit ve kalkopiritin liç kinetiğinin araştırıldığı belirtilmektedir. Masif mineral örnekleri dönen disk elektrod kullanılarak potansiyel ve volumetrik değerler hesaplanmıştır. Bazı koşullar altında ayrıca altın, platin ve arsenopirit elektrotlar kullanılarak kıyaslama yapılmıştır. Çeşitli mineraller içinde NaCl çözelti içeriği (4.2 mol/l), HCI konsantrasyonu (0.1 mol/l) ve Fe (III) konsantrasyonu (0.054 mol/l) ve /veya Cu (II) iyon konsantrasyonu (0.047) ve (25 ºC)'de mineral reaktifligi üzerinde zamanla değişiklik gösterdiği belirtilmektedir. Bakır (II) ve demir (III) iyonları minerallerin indirgenmesi için değişken reaktivite gösterdiği belirtilmektedir [40].

Günümüzde birincil kaynakların azalmaya başlaması ile ikincil kaynaklardan yani atıklardan metallerin geri kazanılması metal üretimi açısından önemli rol oynamaktadır. Hidrometalurjik yöntemler kullanılarak değerli metallerin kazanılması üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmaya örnek olarak hidroklorik asit ortamında ferrik klorür çözeltisi ve bir oksidant kullanılarak sementasyon yöntemi ile kalayın lehimlenmiş kurşundan ayrılması ve ardından solvent ekstraksiyonu ile kalayın kazanılması amaçlanmaktadır. Liç deneyleri gösteriyor ki hidroklorik asit konsantrasyonu etkisi kalayın liç verimi üzerinde etkisiz olduğu ancak yüksek sıcaklıklarda çözünme veriminin yüksek oranlarda olduğu, kalay ve bakırın (90 dk) içinde % 99 dan daha çok liç edildiği, ancak gümüşün ise ekstrakte edilmediği belitilmektedir. Bakır ve kalaydan gümüşün de başarılı bir şekilde ayrıldığı belirtilmektedir. Sementasyon reaksiyonları tarafından liç çözeltisinden bakır iyonları taşınabilmektedir. Kerosin ile seyreltilmiş tri-butil phosphate (TBP) kullanılarak solvent ekstraksiyonu yapıldığı ve organik faz içinde TBP hacim oranının artması ile kalay ekstraksiyon veriminin arttığı ve kalayın % 99.9, organik/asit oranı (1/1), liç sıcaklığı (30 ºC) ve TBP (% 15) ve solvent ekstraksiyon ile selektif olarak ekstrakte edildiği belirtilmektedir [41].

Kastamonu'nun Küre ilçesinde bulunan bakır konsantre tesisinden elde edilen kalkopirit konsantresi, asitlendirilmiş demir (III) klorür çözeltisi ile liç deneyleri yapılarak bakır ekstraksiyon veriminin araştırıldığı ve kalkopiritin optimum çözünme kinetiği için belirlenen parametrelerde liç deneylerinin yapıldığı çalışmada; liç sıcaklığı (25-106 ºC), hidroklorik asit konsantrasyonu (10-30 g/l), ferrik iyon konsantrasyonu (75-200 g/l), katı-

sıvı oranı (1/5-1/40), karıştırma hızı (400 rpm) olarak liç deneylerinin yapıldığı belirtilmektedir. Ayrıca mekanik aktivasyon sonucunda bakır ekstraksiyonundan çok demirin ekstrakte edildiği, mikro dalga liç deneylerinde ise mikro dalga temas süresi arttıkça bakır ve demir ekstrasiyonunun hafifçe arttığı belirtilmektedir. Optimum şartlarda yapılan liç deneylerinde; ferrik iyon konsantrasyonu (100 g/l), hidroklorik asit konsantrasyonu (10 g/l), katı-sıvı oranı (1/10), liç süresi (480 dk), liç sıcaklığı (106 ºC) yapılan deneylerde bakırın % 98.6'si ve demirin % 57 ekstrakte edildiği ve sıcaklığın artmasıyla birlikte liç veriminin arttığı belirtilmektedir. Asitlendirilmiş ferrik iyon çözeltisinde bakırın çözünmesi için aktivasyon enerjisinin 49.63 kj/mol olarak hesaplandığı ve küçülen çekirdek model kontrollu olduğu belirtilmiştir [42].

Hâlihazırda kalkopiritten bakır üretimi yapan çeşitli hidrometalurjik prosesler mevcuttur. Bu proseslerde, genellikle uygulanan liç işlemleri kuvvetli yükseltgenler varlığında gerçekleştirilir. Ticari olarak uygulama imkânı bulmuş ve patent almış hidrometalurjik üretim yöntemlerinin başında Sherrit-Cominco, Cymet, Cyprus, Clear, Arbiter ve HydroCopper prosesleri sayılabilir. Sherrit-Cominco prosesinde kalkopiritin kompak yapısının bozulması için önce bir kavurma ve hidrojenle indirgeme işlemi uygulanır. Bu işlem sonunda elde edilen ve esasen bornitten (Cu_5FeS_4) ibaret ürün, sülfürik asitle basınç liçine tabi tutulur. Cymet prosesinde yükseltgen olarak demir (III) klorür, Cyprus ve Clear prosesinde demir (III) klorürün yanında bakır (II) klorür kullanılır. Arbiter prosesi ise esasen basınç altında gerçekleştirilen bir yükseltgen amonyak liçi prosesidir [43]. HydroCopper prosesi ise daha yeni bir proses olup tuz çözeltisinin elektroliziyle elde edilen klorürün yükseltgeme reaktifi olarak, hidrojenin ise bakırın metalik hale indirgenmesi için kullanıldığı bir yöntem olduğu belirtilmektedir [44].

Kalkopiritten hidrometalurjik olarak bakır üretimi için araştırılan yöntemler esasen, birkaç kategoriye ayrılarak incelenebilir. Bunlar, kalkopiritin direkt olarak liçini kapsayan yöntemler, kavurma gibi bir ön işlemi takiben elde edilen ürünün liçini kapsayan kombine yöntemler ve son zamanlarda üzerinde çok durulan bakteriyolojik liç yöntemleridir. Kalkopiritten bu yöntemler ile bakırın kazanımı için birçok çalışma yapılmış olup, bu çalışmalarda çeşitli liç materyallerin ve yöntemlerinin kullanılabilme imkânları araştırılmıştır. Bu amaçla kalkopiritten bakırın liçi için temel reaktifler olarak, sülfürik asit [45, 47], nitrik asit [48], hidroklorik asit [49, 50], amonyak [51, 52] gibi liç reaktanlarının kullanılabilmesi yönünde çalışmalar yapılmıştır. Ayrıca bakır ekstraksiyon veriminin

arttırılması için, asidik liç proseslerinde, demir (III) klorür [49, 53], demir (III) sülfat [54], bakır (II) klorür [10], sodyum klorür [46, 54], mangan dioksit [55] ve halojenürler [52] gibi reaktiflerin; bazik amonyak liçi proseslerinde ise tiyosülfatın [52] ve amonyum sülfatın [51] kullanılabilme imkânları araştırılmıştır.

Pirometalurjik bakır üretim atığı olan ve içerisinde kıymetli metalleri de barındıran bakır üretim cürufları köpük flotasyon işlemine tabi tutularak elde edilen bakır konsantresinden sonra oluşan flotasyon atığının ferrik liç işlemleri ile bakır kazanımının araştırıldığı çalışmada; pirometalurjik bakır üretimi sonucunda ortaya çıkan cürufun bir takım ön aşamalardan geçirilerek (soğutma, kırma ve öğütme) köpük flotasyon işlemine tabi tutularak bakırın konsantre halinde elde edilmesi sonucu oluşan flotasyon atığının geri kazanılması araştırılmıştır. Flotasyon sonucunda elde edilen bakır konsantresi pirometalurjik bakır üretim işlemlerine tabi tutulmuştur. Flotasyon atık bileşenleri, Cu % 0.78, Fe % 32.8, S % 0.76 ve Si % 16.2 olduğu belirtilmektedir. Öğütme yeterince ince yapılmazsa bakır flotasyon veriminin düşeceği ve flotasyon atığı olarak kayıpların meydana gelebileceği belirtilmektedir. Flotasyon atığının ferrik liç işlemine tabi tutularak optimum şartlarda; liç süresi (480 dk), karıştırma hızı (240 rpm) ve partikül boyutunun (% 80'i 169 µm) olan ve orbital çalkalayıcı kullanılarak yapılan liç işlemleri sonucunda bakırın % 66'sının ekstrakte edildiği ve flotasyon atığında bakır oranının % 0.78 den % 0.24'e düştüğü belirtilmektedir [56].

Mikrodalga ısıtma ve konvensiyonel ısıtma koşullar altında asitlendirilmiş ferrik klorür içinde saf sfalerit kristallerinin liç kinetiği etkisinin incelendiği çalışmada; liç sıcaklığı, ferrik klorür konsantrasyonu, partikül boyutu ve karıştırma hızının etkilerinin araştırıldığı belirtilmektedir. Ayrıca asitlendirilmiş ferrik klorür ile sfalerit liçinin mikrodalga etkisi araştırılmış ve mikrodalga ile yapılan liç deneyleri sonucunda çinko geri kazanımının arttığı belirtilmiştir. Partikül boyutunun azalması, karıştırma hızı, liç sıcaklığı ve ferrik klorür konsantrasyonunu artması ile liç veriminin arttığı ayrıca rapor edilmiştir. Optimum şartlarda; HCl konsantrasyonu (0.5 M), $FeCl_3$ konsantrasyonu (0.5 M), liç sıcaklığı (91 °C), karıştırma hızı (360 rpm), partikül boyutu (25-38 µm) ve liç süresi (180 dk) olduğu belirtilmiştir. Mikrodalga liç işlemi için aynı şartlarda karıştırma hızı ve partikül boyutu sabit tutularak çinko ekstraksiyon veriminin geleneksel yönteme göre oldukça yüksek olduğu belirtilmektedir. Sfaleritin çözünme kinetiğini tanımlamak için

küçülen çekirdek modeli kullanılmış olup aktivasyon enerjisi 44.8 kJ/mol olduğu ve kimyasal reaksiyon tarafından tespit edildiği belirtilmiştir [57].

Asitlendirilmiş ferrik klorür ortamında sfalerit konsantresinin çözünme kinetiğinin araştırıldığı bir başka çalışmada; optimum liç koşullarını belirlemek için çeşitli parametrelerde deneysel çalışmaların yapıldığı, çalışmada liç sıcaklığı (40-80 ºC), ferrik iyon konsantrasyonu (0-1 M), katı-sıvı oranı (1/5-1/100), karıştırma hızı (200-600 rpm), partikül boyutu (-238,-38 µm) ve liç süresinin (240 dk) olarak sabit tutulan liç deneylerinin yapıldığı belirtilmektedir. Optimum şartlarda yapılan çalışmalarda; ortamda kullanılan Fe^{3+} konsantrasyonu (1 M), partikül boyutu (-38 µm), liç sıcaklığı (80 ºC), liç süresi (240 dk), karıştırma hızı (600 rpm) ve katı-sıvı oranı (1/50) olduğu ve çinkonun % 96.14'ü çözeltiye geçtiği belirtilmektedir. Asitlendirilmiş ferrik iyon çözeltisinde çinkonun çözünmesi için aktivasyon enerjisinin 45.30 kj/mol, arhenus sabitinin ise 5.454^{s-1} olarak hesaplandığı ve küçülen çekirdek modeli olduğu ve reaksiyon kontrollü süreç ile kontrol edildiği belirtilmektedir [58].

Kompakt bir yapıya sahip olan kalkopirit minerali mekanik aktivasyon işlemleri ile yapının bozulduktan sonra liç edilmesi son yıllarda araştırmacıların sıklıkla üzerinde araştırmaların yapıldığı yöntemlerin başında gelmektedir. Bu çalışmada kalkopirit cevher/ konsantresinin liç kinetiğini arttırmak için bir halkalı öğütücü kullanılarak mekanik aktivasyon işlemlerine tabi tutulup ayrıca eş zamanlı olarak otojen öğütme yapılarak asidik ferrik klorür çözeltisinde bakır ekstraksiyon veriminin araştırıldığı belirtilmektedir. Yapılan çalışmada optimum şartları belilemek için; konsantrenin partikül boyutu (+208, -38 µm), cevherin partikül boyutu (+4.75 mm), değirmen doluluk oranı (% 20) ve cevher/konsantre oranı (10) olarak rapor edilmiştir. Ferrik klorür miktarı (5.65 kg) ve HCl çözeltisi (876 g) kullanılarak 11.3 litre $FeCl_3$ çözeltisi elde edilerek 10.1 M Cl^- ve 3.1 M Fe^{3+} konsantresi elde edildiği, değirmende 14.2 kg cevher ve 1.42 g konsantre (-38 µm) öğütüldüğü belitilmektedir. Öğütme sonrası kalkopiritin spesifik alanının artığı ve liç verimi üzerinde oldukça etkili olduğu, bakır klorür oluşumuna katkı sağladığı belirtilmektedir [59].

Demir (III) ve bakır (II) klorür sistemi içinde kalkopirit konsantresinden bakır liçinin incelendiği çalışmada; klorür liçi ile kalkopiritten bakır kazanımı eş zamanlı olarak küprik ve küpros oksidasyonu ve solvent ekstraksiyonu ile konvensiyonel sülfat elektrokazanım devresi tarafından bakır transferi yapıldığı ve demirin ise hematit şeklinde çöktüğü

belirtilmektedir. Maksimum bakır ekstraksiyonunun sağlanması ile solvent ekstraksiyonu ile yüklü liç çözeltisindeki bakırın küprik ve ferrik iyon konsantrasyonunu minimize etmek için (97 ºC) nitrojen atmosferi altında iki aşamalı ters akım liç devresi kullanılarak araştırıldığı belirtilmektedir. Yüksek konsantrede $CaCl_2$ (110-165 g/l) kullanılarak bakır liç veriminin artığı ve yüksek çözünürlükte küpros bakır oluşturulduğu belirtilmektedir. Tüm aşamalar için liç süresi (180-240 dk) olduğu, % 99 ve daha yüksek oranlarda bakır ekstrakte edildiği ve demir ekstraksiyonunun ise % 90 olduğu belirtilmekte ve pirtten demir kazanımının klorür sisteminde etkili olmadığı belirtilmektedir. HCl konsantrasyonunun (% 3'ten % 9)'a yükseldiği şartlarda sülfürün ise sadece (% 1.2-1.4)'ü sülfat formuna yükseltgendiği belirtilmektedir. Partikül boyutunun % 80'i (26-15 μm) olduğu durumlarda bakır konsantrasyonunun azalması ile bakır ekstraksiyon veriminin % 0.2 ve demir ekstraksiyonun veriminin % 2 atığı belirtilmektedir. Yüklü liç çözeltilerinde Cu (II) + Fe (III) konsantrasyonunun (0.04 M) azalabileceği rapor edilmiştir. Diğer değerli metallerin (Cr, Pb, Ni, Ag ve Zn) yaklaşık olarak % 94-100 ekstrakte edildiği belirtilmektedir [60].

Metalik bakır çözünmsini artırmak için hem oksidan hemde kompleksan kullanılarak yapılan ferrik klorür liç uygulamalarının araştırıldığı çalışmada; asitlendirilmiş ferrik klorür çözeltisi Fe^{3+} oksidan ve Cl^- kompleksan olarak kullanılarak metalik bakırın çözünme hızının araştırıldığı belirtilmektedir. Optimum şartların belirlenmesi için yapılan çalışmalarda; liç süresi (0-30 dk), liç sıcaklığı (1-50 ºC), $FeCl_3$ konsantrasyonu (0-1 M), NaCl konsantrasyonu (0.2 M), karıştırma hızı (150-500 rpm), katı-sıvı oranı (0.001-0.004 g/l) ve çözelti pH (0-2) olduğu belirtilmiştir. Karıştırma hızı ve sıcaklığın artması ile bakır çözünme oranında dikkate değer bir artış olurken, katı-sıvı oranının artması ile çözünme verininin azalmasına neden olduğu belirtilmektedir. Metalik bakırın çözünmesinde NaCl eklenmesiyle hafif artış olduğuda ayrıca belirtilmektedir. Asitlendirilmiş $FeCl_3$ çözeltisinde çözünme oranı dönüşüm-zaman ifadesine uyduğu ve $kt = 1 - \frac{2}{3}$ R-$(1\text{-R})^{2/3}$, k: reaksiyon sabıtı, R: bakır tozu tepkime fraksiyonu, t: çözünme süresi olduğu belirtilmektedir. Aktivasyon enerjisi 24.9 kj/mol olarak hesaplandığı ve reaksiyonun difüzyon kontrollu olduğu belirtilmiştir [61].

Atmosferik liç şartlarında gerçekleştirilen sülfat ve klorür ortamında yapılan liç işlemlerinde çeşitli parametreler incelenerek liç verimi üzerindeki etkilerinin araştırıldığı çalışmada; katı-sıvı oranı ve ferrik iyon konsantrasyonu incelendiği belirtilmektedir.

Sfalerit konsantresi içinde az miktarda bulunan (Cu, In, As, Sb, Bi Sn ve Pb) elementlerin farklı koşullar altında davranışlarının incelendiği rapor edilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde kullanılan katı-sıvı oranı (% 5), liç sıcaklığı (80 °C), karıştırma hızı (350 rpm), sülfürik asit konsantrasyonu (0.5 M) ve liç süresi (120 dk) olduğu ve optimum şartlarda çinkonun (% 95) liç edildiği belirtilmektedir. Katı-sıvı oranı (% 10) olduğu durumda ise çinko veriminin azaldığı belirtilmektedir. Katı-sıvı oranı, liç sıcaklığı ve Fe (III) konsatrasyonunun çinko ekstraksiyon verimi üzerinde büyük etkiye sahip olduğu ancak karıştırma hızı ve sülfürik asit konsantrasyonunun etkisinin çok olmadığı belirtilmektedir. Bakır ve gümüş liçinin klorür ortamının kullanılmasının avantajlı olduğu, katı-sıvı oranı (% 10), liç sıcaklığı (80 ºC), karıştırma hızı (350 rpm), HCl konsantrasyonu (0.5 M), NaCl konsantrasyonu (1 M), $FeCl_3$ konsantrasyonu (1 M) ve liç süresi (120 dk) olduğu optimum şartlarda bakır ve gümüşün (% 60) liç edildiği belirtilmektedir. Katı-sıvı oranı çalışmalarının basınç altında yapılabileceği belirtilmektedir. Elde edilen liç bakiyeleri ise XRD-EMPA analizleri yapılarak karakterize edildiği belirtilmektedir [62].

Başka bir çalışmada; bakır geri kazanımı için yığın liçi sırasında yüksek konsantrasyonlarda çözeltide bulunan bakırın yeniden kazanıldığı belirtilmektedir. Genellikle deneylerde 1.10 fenantrolin kullanıldığı, Fe (II) kompleksi ile birleştirilerek absorbans band kayıplarını tamamlamak için çözelti içindeki ferros demir miktarı (50 mg/l) ve bakır (6 g/l) varlığında uygun olmadığı belirtilmektedir. Deneyde ferrik klorür kullanılarak çözünür ferrik iyon konsatrasyonunun belirlenmesi kolorimetrik olarak basit ve hızlı olduğu belirtilmektedir. Ancak nispeten düşük çözünme sunduğu ve toplam demir konsantrasyonu için kullanılamadığı belirtilmektedir. Dalga boyunun bulunması için potasyum persülfat kullanılmış ve oksidasyon adımı içermesi için deney daha fazla modife edilmiş ve yeniden çözünmeyi arttırmak için deney parametrelerin değiştirildiği belirtilmiştir. Böylece, ferrik ve toplam demir konsantrasyonunun her ikisininde bazı alikotlar kullanılarak hızlıca belirlenebileceği belirtilmiştir. Absorbans band değerinin (510 nm) düşmesi nedeniyle, çözelti içerisinde bulunan yüksek bakır konsantrasyonunun ve ferrik iyon konsantrasyonunun belirlenmesinin uygun olmadığı belirtilmektedir. Deneyde hassas olarak ferrik klorürün yeniden çözünmesi daha düşük absorbans değerinde (340 nm) okuma sağlanabileceği belirtilmektedir [63].

Kalkopiritin ferrik klorür ortamında liçi, bakır klorürün sinerjik etkisininin ve liç kinetiğinin incelendiği çalışmada farklı iki kalkopirit örneği (doğal kalkopirit kristali ve

kalkopirit konsantresi) farklı koşullar altında sıcaklık ve karıştırma hızının etkilerininin incelendiği belirtilmektedir. Liç işlemi sırasında çalkalamanın kalkopiritten bakırın geri kazanımı üzerinde negatif etkiye sahip olduğu belirtilmiştir. Bu etkinin bakır klorür kompleksi tarafından açıklanabileceği, liç işleminde kuprik iyon sırasında oluştığu ve kuprik iyonların demir iyonlarından daha güçlü bir oksidant olabileceği düşünülmektedir. Çalkalama ile kuprik iyon kompleks oluşumu uzaklaşıyor iken durgun koşullar altında bakır çözünmesinin gelişmesi nedeniyle arayüzey reaksiyonunda kuprik iyon birikmesinin arttığı belirtilmektedir. Tüm liç reaksiyonlarının sıcaklık ile hassas olabileceği ayrıca belirtilmiştir. Kalkopiritin çözünme kinetiğini tanımlamak için küçülen çekirdek modeli kullanılmış olup kalkopiritin çözünme prosesinin aktivasyon enerjisi 69 kJ/mol olarak tespit edildiği belirtilmektedir [64].

Başka bir çalışmada; demir-çelik endüstrisinden kaynaklanan ve tehlikesiz atık olarak nitelendirilen çelikhane cüruf ve haddehane tufalinden, demir (Fe) ve diğer bitki besin elementlerinin geri kazanımı, bu elementlerin bitki büyümesine etkisinin ortaya konulduğu belirtilmektedir. Cüruf ve tufal örnekleri öğütüldükten sonra toplam besin elementi ve kirletici potansiyelini belirlemek için Cd-Cu-Ni-Pb-Zn-Cr başta olmak üzere Be-B-Ti-V-Cr-Mn-Fe-Co-Ni-Cu-Zn-As-Se-Sr-Mo-Cd-Sb-Ba-Pb içeriği indüktif olarak eşleştirilmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS)'nde belirlenmiştir. Ark ocağı cürufu, ızgara altı cürufu ve tufalin % olarak Fe içeriği sırayla 23, 55 ve 40 olduğu belirtilmektedir. İkinci aşamada demirli gübre çözeltisi hazırlamak için en fazla Fe konsantrasyonuna sahip olması nedeniyle ızgara altı cürufu % 55 Fe ve tufal % 40 Fe örneği, şelatlayıcı ajan (etilendiamin tetra asetik asit) EDTA ve konsantre nitrik asit (HNO_3) ile çözünürleştirildiği belirtilmiştir. Hazırlanan demirli gübre çözeltisinin element içeriği ICP-MS'te tekrar belirlenmiştir. Çözünürleştirme sonrasında hazırlanan demirli gübre çözeltisinin sırasıyla kütlece % 6 ve % 2 oranında suda çözünür Fe içerdiği belirlenmiştir. Hazırlanan demirli gübre çözeltisi 0.4 ve 8 mg/kg olmak üzere 3 ayrı dozda, laboratuvar ortamında yetiştirilen mısır (*Zea mays*) bitkisine uygulanması sonucunda, sekiz hafta süreyle yetiştirilen mısır bitkisinde Fe dozu arttıkça kuru madde miktarında, klorofil içeriğinde ve Fe alımında artış olduğu belirtilmektedir [65].

Diğer bir çalışma; çelik fabrikalarının döküm, haddeleme bölümlerinde oluşan tufaller yüksek demir içeriği nedeniyle önemi artan atıklar arasındadır. Türkiye'deki haddehanelerde miktarı tam olarak bilinmemekle birlikte çelik üretiminin % 4-5 oranında

tufal oluştuğu varsayılmaktadır. Tufaller, çelik kütük üzerinden püskürtmenin etkisiyle farklı boyutlarda ayrıştığı ancak boyut farklılığı ve toz halinde taneciklerin çok olması nedeniyle yüksek fırın veya doğrudan indirgemenin yapıldığı küçük fırınlar için uygun olmadığı belirtilmektedir. Bu sebeple belirli bir boyut aralığına getirilerek sinterlenmesi veya peletlenmesi gerektiğ belirtilmektedir. Bu çalışmada, çelik üretiminde açığa çıkan tufalin kömür ile karıştırılarak melas ile peletlenmesi ve bu peletlerin indirgenme kabiliyetlerinin belirlenmesinin amaçlandığı belirtilmektedir. Peletleme işlemi ile üretilecek kompozit peletlerin çelik üreten tesis içerisinde indirgenerek çelik üretim fırınlarına şarj edilmesinin mümkün olduğu rapor edilmiştir. Bu çalışmada; tufallerin cevher konsantresi ile karıştırılarak yüksek fırında, BOF konverterinde, EAF'de veya doğrudan indirgeyici fırınlarda kullanılabilirliği ve indirgenebilirliği, ayrıca tufallerin ince öğütmeye ihtiyaç duymadan peletlenebilirliği; tufal, konsantre ve bağlayıcı melas arasındaki yapışma mekanizması konularında araştırmalar yapıldığı belirtilmektedir [66].

Konu ile ilgili bir çalışmada, çelik üretimi sırasında oluşan hadde tufalinin yüksek demir içermesi tufalin değerlendirilmesi konusunda çeşitli araştırmalar yapılmıştır. Benzer bir çalışmada tufalden kaliteli pigmentler (maghemit, hematit, magnetit ve geotit) hazırlanması konusunda arştırnmalar yapıldığı belirtilmiştir. Özel üretim olarak yaklaşık (35-40 kg/t) sıcak haddelenmiş tufal ürününde yağ içeriği nedeniyle hadde tufalinin yeniden değerlendirilmesinin zor olduğu belirtilmektedir. Yağ içeriğinin fazla olduğu durumlarda sinterleme esnasında çevre kirliliğinin arttacağı belirtilmektedir. Kaba tufal partikül boyutunun (0.5-5 mm) ve yağ içeriğinin % 1'den az olması durumunda sinterleme işleminde hiçbir ön muameleye ihtiyaç duyulmayacağı belirtilmektedir. Yağ oranının % 3'ten fazla olması durumunda uçucu organikler nedeniyle çevre kirliliğinin artacağı belirtilmektedir. Tufal partikül boyutunun azalması sinterleme işleminde uçucu küllerin oluşmasına ve doğrudan çevre kirliliğinin artmasına neden olacağı belirtilmektedir [67].

Başka bir çalışmada, ağırlıkça % 3.5 NaCl çözeltisi ile beton içindeki takviye çeliklerinin 4 yıl boyunca korozyona maruz bırakılarak korozyon etkisinin araştırıldığı belirtilmiştir. Alaşım elementi Cr olan St (III) çelik kullanılarak (düşük karbonlu (LC) ve düşük alaşımlı (LA)) yüzey üzerinde korozyon etkileri incelenmiş, hadde tufalı kullanılarak veya hadde tufalı kullanılmadan yapılan çalışmada tufalın kullanıldığı yapıda mikro yapının çelik beton ara yüzeyinde korozyona karşı dirençli olduğu ancak kullanılmadığı durumda ise korozyon oluşumunun arttığı belirtilmektedir [68].

6. MATERYAL VE METOT

6.1. Materyal Temini ve Hazırlanması

Deneysel çalışmalarda tufal, kalkopirit konsantresi ve bakır üretim cürufu kullanıldı. Tufal, İskenderun Demir Çelik fabrikası haddehane tufali olup stok sahasından yaklaşık 15 kg temin edildi ve muhafaza altına alındı. Haddehane tufali slab döküm esnasında kütük yüzeyinde biriken katmanın basınçlı su ile alınarak atık sahasına taşınması ile elde edilmektedir. Tabakalı bir yapıya sahip tufal örnekleri önce laboratuvarda birkaç kez su ile yıkanarak üzerinde bulunan yağın giderilmesi sağlandı. Daha sonra deneylerde kullanılacak – 200 mesh fraksiyonunda malzeme elde etmek üzere temin edilen tufal örnekleri halkalı değirmende boyut küçültme işlemine tabi tutuldu. Öğütülmüş tufal uygun gözenekli eleklerden geçirildi ve deneylerde kullanılmak üzere ağzı kapaklı kaplarda bekletildi.

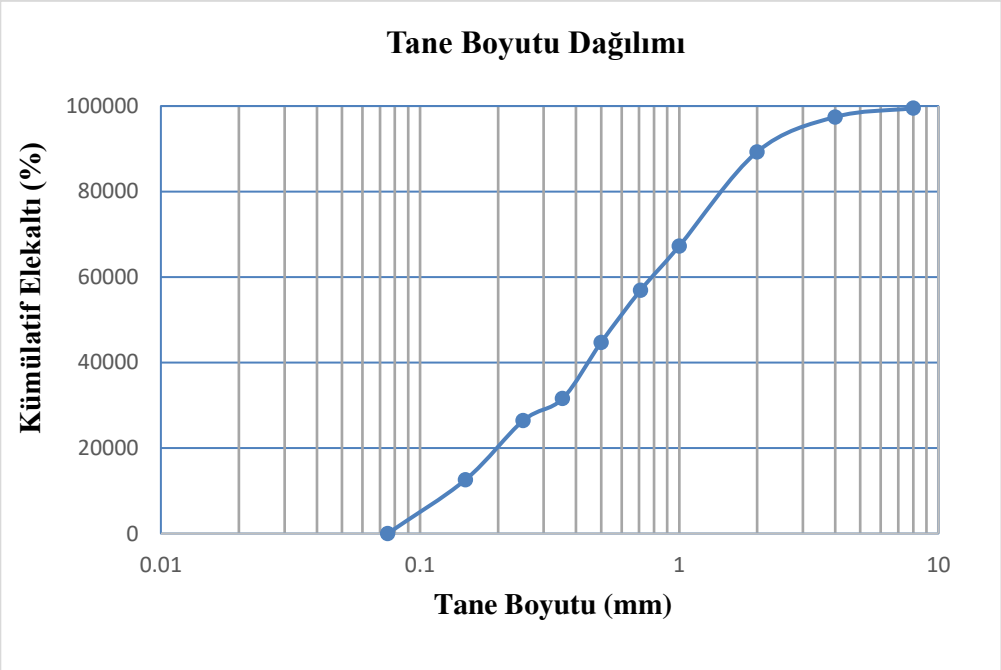
Kalkopirit konsantresi, bölümümüzde daha önceki yıllarda yapılan tez çalışmaları bünyesinde Samsun Bakır İşletmesinden yaklaşık 20 kg temin edildi. Kalkopirit konsantresi Kastamonu-Küre ilçesinde bulunan flotasyon tesisinde kalkopirit cevherinin kırma-öğütme işleminden sonra yüzdürülmesi ile elde edilmektedir. Bu kapsamda, temin edilen flotasyon konsantresi örneklerinin % 90'ı 200 mesh elekten geçirildikten sonra elde edilen elek altı önce laboratuvar zemininde ince tabaka halinde serilerek havada, daha sonra 50 °C'ye ısıtılmış etüvde 12 saat kurutuldu.

Bakır üretim cürufu Samsun Bakır İşletmesinden yaklaşık 20 kg temin edildi. Bu cüruf flash tipi bakır ergitme fırınında mat üretimi sırasında meydana gelen cüruf ile konverter fırınında blister bakır üretimi sırasında meydana gelen cürufların bir karışımıdır. Fırınlardan alınan cüruflar önce evlek sahasında havada daha sonra da su ile soğutulmakta ve içerdiği bakırın geri kazanılması için kırma-öğütme-flotasyon işlemlerinden geçirildikten sonra tekrar izabehaneye beslenmektedir. Deneysel çalışmalarda kullanılan bakır cürufu tane boyutu, fabrika şartlarını temsil etmesi açısından kırma-öğütme işleminden sonra -200 mesh elekten geçirildi ve elde edilen malzeme ağzı kapaklı kavanozlarda muhafaza edildi.

6.2. Karakterizasyon

Deneysel çalışmalarda kullanılan materyaller, çeşitli enstrümantal yöntemler kullanılarak karakterize edildi. Tufalin öncelikle tane boyutunun belirlenmesi için orjinal tane boyutunda bölümümüz laboratuvarlarında bulunan bir dizi elek serisinden (1000-74 µm arasında) geçirilerek tane boyutu dağılımı belirlenmiştir. Tufalin ortalama tane boyutu, elde edilen verilerden yola çıkarak 0.993 mm olarak hesaplandı. Tufalin kümülatif elekaltı tane boyutu dağılım grafiği Şekil 8'de görülmektedir.

Tufal üzerinde yapılan karakterizasyon çalışmalarında daha sonra kimyasal içeriğinin belirlenmesi için yeterli miktarda tartılmış örnekler ACME labatuvarlarında AQ-274 metodu ile ICP (İndüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma) yöntemi kullanılarak analiz edildi (Tablo 9).



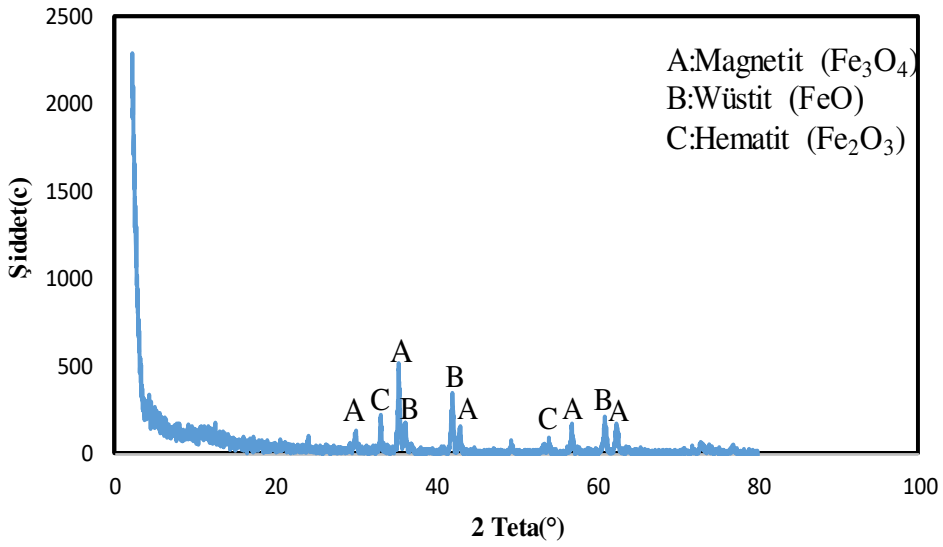
Şekil 8. Tufalin tane boyutu dağılımı

Tablo 9. Tufalin kimyasal analizi

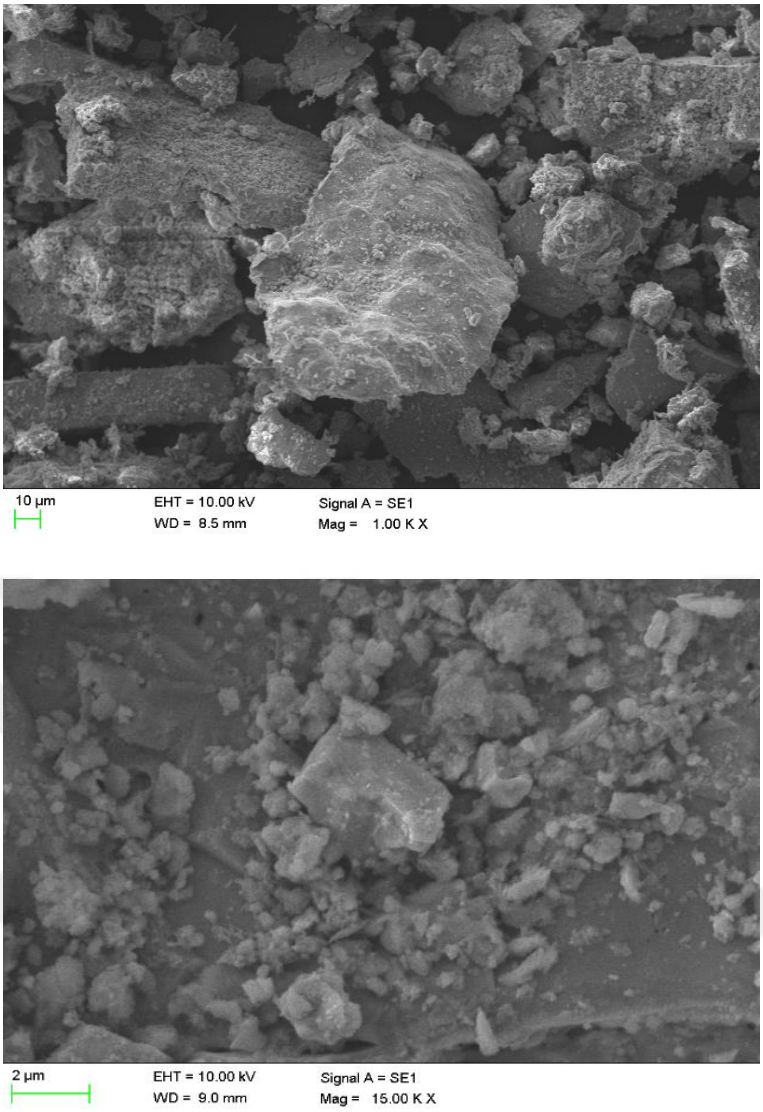
Element	**Fe**	**Ca**	Na	**Cu**	**Ni**	**Mn**	**Cr**	**Mg**
%	67.67	0.13	0.02	0.05	0.03	0.64	0.03	0.02
Element	**Mo**	**Co**	**Zn**	**V**	**Ti**			
mg/kg	29.55	58.5	33.1	18.5	25			

Çözünürleştirme işlemi sonucu tufalin kimyasal bileşiminin çoğunlukla demirden (yaklaşık % 68 Fe) oluştuğu görülmektedir. Diğer taraftan, tufal örneklerinin yapısal analizi Fırat Üniversitesi Merkez Laboratuvarında bulunan XRD (Bruker / D8 Advance) yöntemine dayalı toz difraksiyon yöntemi ile yapıldı (Şekil 9).

Tufalin XRD analizi sonucuna göre yapının çoğunlukla wüstit (FeO), hematit (Fe_2O_3) ve magnetit (Fe_3O_4) formunda olduğu görülmektedir. Yapısal analizlerde elde edilen farklılıklara göre HCl asit varlığında tufalden elde edilecek demir klorür için kaynak oluşturacak demirin tufal içerisinde esasen farklı oksidasyon derecelerine sahip olduğu görülmektedir. Tufalin elektron mikroskobu görüntüleri Fırat Üniversitesi Merkez Laboratuvarında bulunan (Zeiss/ EVO MA10) model SEM cihazı kullanılarak gerçekleştirildi (Şekil 10).



Şekil 9. Tufalin X-ışını difraktogramı ve belirlenen mineral fazları



Şekil 10. Tufalin farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri

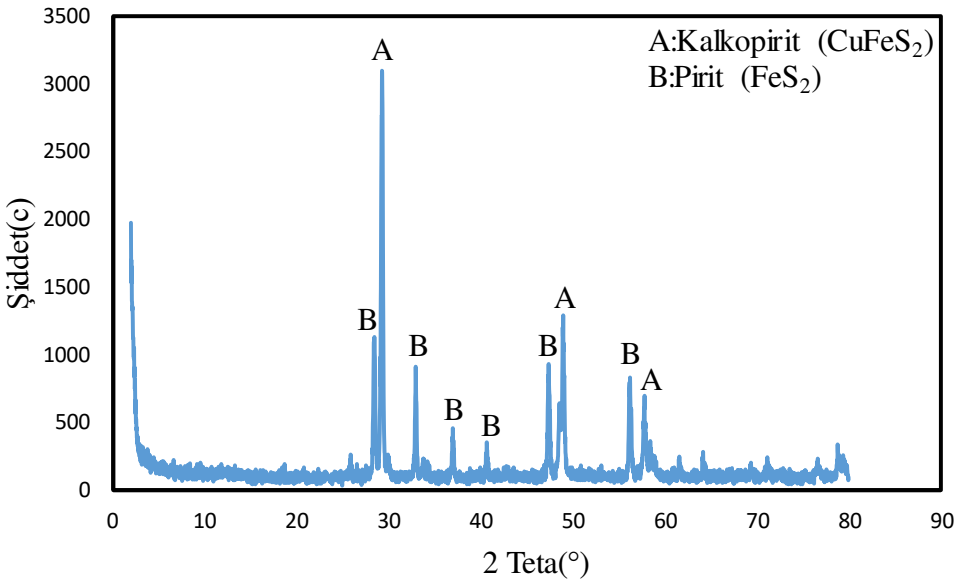
Kalkopirit konsantresinin kimyasal içeriğini belirlemek amacıyla ACME' ye gönderilen örneklerin çözünürleştirme işlemi AQ-274 metodu ile yapılan çözeltiye alma işleminden sonra metaller açısından analizi ICP ile gerçekleştirildi (Tablo 10).

Tablo 10. Kalkopirit konsantresinin kimyasal analizi

Element	**Al**	**S**	**Cu**	**Fe**	**Zn**	**Mo**	**Si**	**Pb**
%	0.02	25.51	18.28	28.87	7.70	0.03	1.12	1.41
Element	**Co**	**Ni**	**Mn**	**Ag**				
mg/kg	28.8	8.2	53	110				

Kalkopirit konsantresinin kimyasal içeriğine göre çoğunlukla bakır ve demirden oluştuğu, bunun yanında sülfürlü bir cevher olması nedeniyle fazla miktarda kükürdün de yapıda bulunduğu anlaşılmaktadır. Yapılan XRD analizi sonucu konsantrenin esasen kalkopirit ($CuFeS_2$) ve pirit (FeS_2) yapısından oluştuğu görülmektedir (Şekil 11).

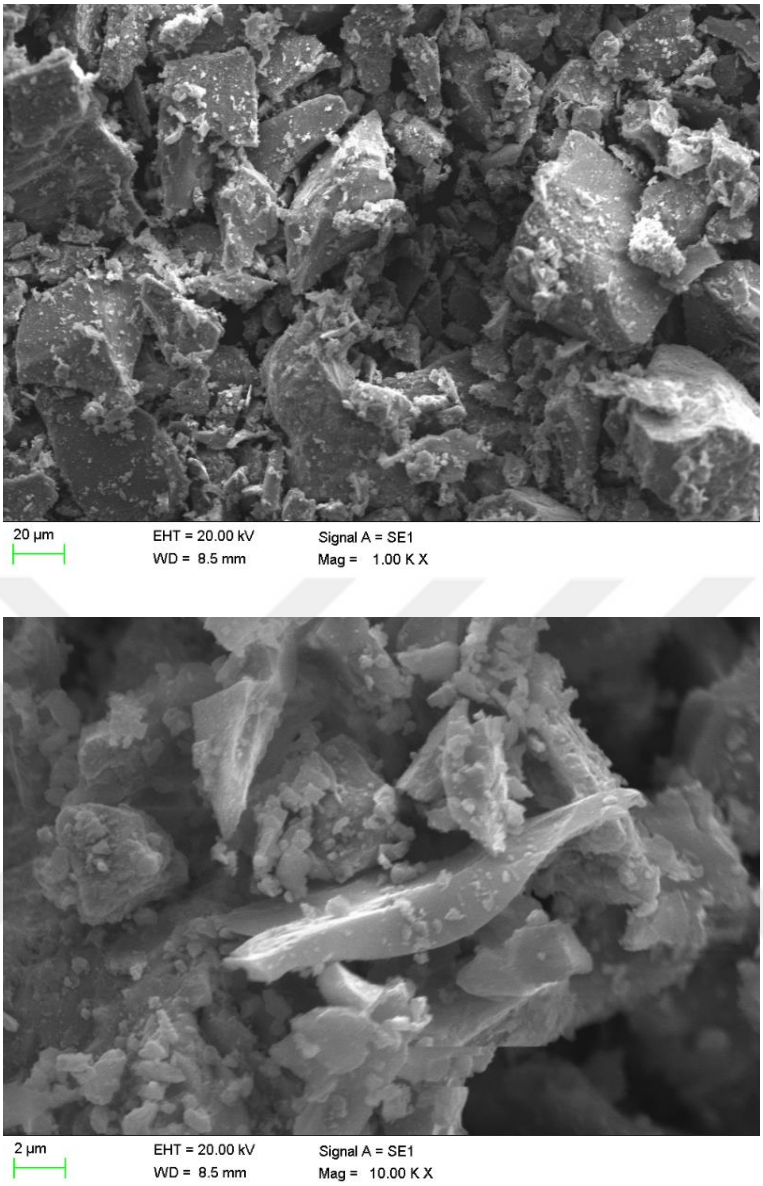
Bakır üretim cürufunun çözünürleştirme işlemi sonucunda, flash ve konverter fırınlarından elde edilen cüruf karışımının bakır içeriğinin % 6.74, demir miktarının % 36.45 ve kükürt miktarının % 1.66 olduğu görülmektedir (Tablo 11). Temin edilen cüruf karışımının SEM analizi görüntüleri Şekil 12'de görülmektedir.



Şekil 11. Kalkopirit konsantresinin X-ışını difraktogramı ve belirlenen mineral fazları

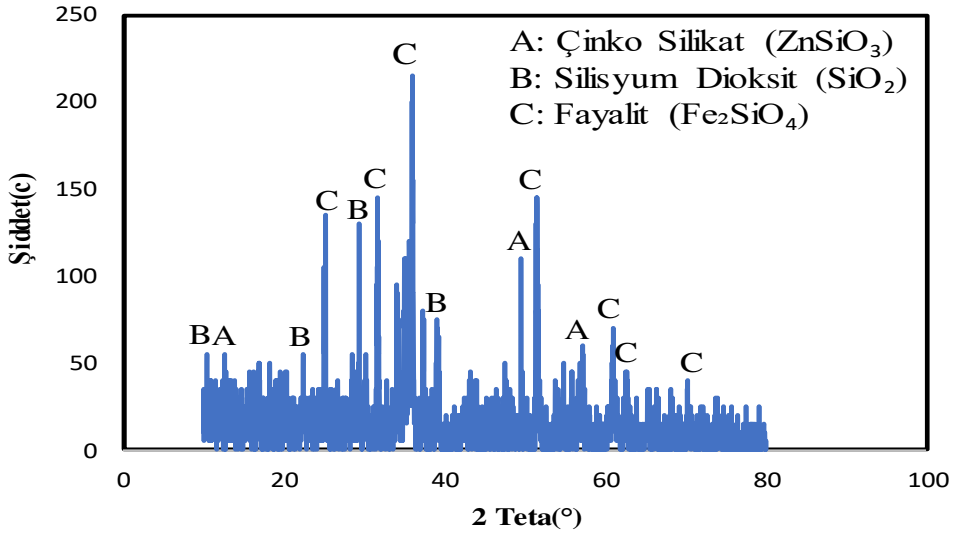
Tablo 11. Cürufun kimyasal analizi

Element	**Cu**	**Fe**	**Al**	**S**	**Co**	**Zn**	**Pb**	**Ca**
%	6.74	36.45	0.29	1.66	0.17	4.34	0.25	0.9
Element	**Mn**	**Ni**	**K**	**Mo**	**Ti**			
mg/kg	163	70.1	100	102.8	390			



Şekil 12. Cürufun farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri

Deneylerde kullanılacak cüruf karışımının içeriğinde bulunan demir miktarının fazla olmasından dolayı cüruf yapısının da genellikle demirli ve silisli bileşiklerden oluştuğu anlaşılmaktadır (Şekil 13).



Şekil 13. Bakır üretim cürufu X-ışını difraktogramı ve belirlenen mineral fazları

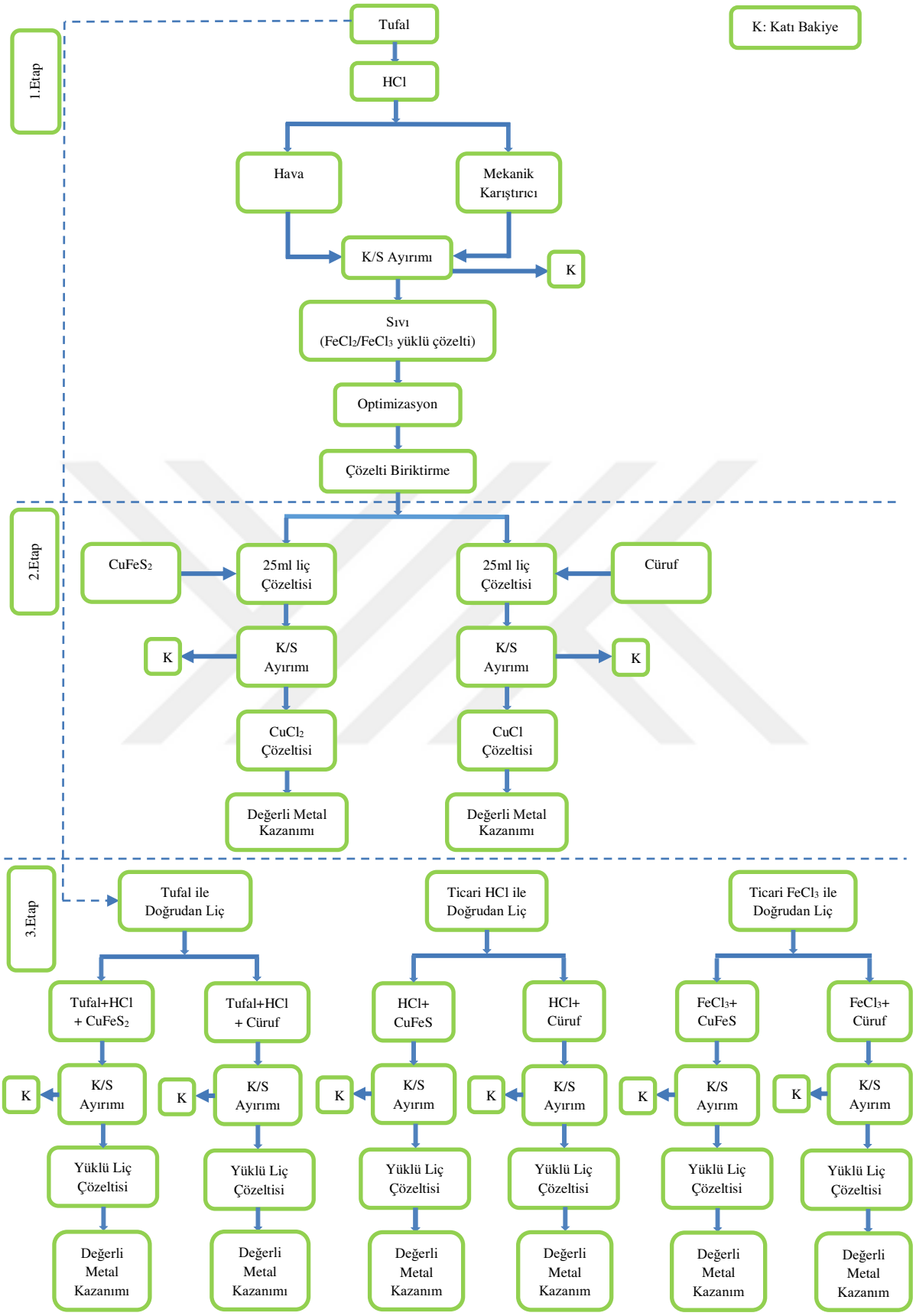
6.3. Deneysel Yöntem

Haddehane tufalinin HCl varlığında muamele edilmesi neticesinde elde edilen demir klorür ($FeCl_3$ ve/veya $FeCl_2$) çözeltilerinin kalkopirit konsantresi ve cüruftan değerli metallerin geri kazanılması için yapılan bu çalışmanın üç adımdan meydana geldiği söylenebilir. Çalışmanın ilk etabında, temin edilen tufalin HCl asit ile muamelesi hava karıştırmalı ve mekanik karıştırmalı sistemlerde çalışılarak çeşitli parametrelerin etkisi karşılaştırmalı olarak incelendi. Tufal yapısının çoğunlukla demirden oluşmasından dolayı bu aşamada yapılacak çalışmalarda demirin manyetik özelliğinden etkilenmeyecek karıştırma sistemi ile çalışılmasının bir zorunluluk olduğu açıktır. Bu kapsamda yapılan çalışmalarda, hesaplı miktarda tartılan tufal örnekleri 250 ml hacimli ve geri soğutucu ile teçhiz edilmiş erlenlerde, 1.5 lt/dk debiye sahip hava pompasının çözelti içerisinde temas ettirilmesi ve yine geri soğutucu ile teçhiz edilmiş 250 ml hacimli erlenlerde teflon kaplı ve iki bıçaklı bir mekanik karıştırıcı ile çözelti karışımının karıştırılması şeklinde gerçekleştirildi. Hava ve mekanik karıştırıcı varlığında yapılan deneysel çalışmalarda çeşitli parametrelerin etkisi incelendi. Bu parametreler sıcaklık (25-105 °C), süre (5-360 dk), HCl konsantrasyonu (0.5-7 M), katı-sıvı oranı (1/3-1/50 g/ml) dir. Belirlenen optimum şartlarda, HCl ve tufal ile seri deneyler yapıldı ve demir klorürlü çözeltiler deneysel çalışmanın ikinci etabında kullanılmak üzere biriktirildi.

Çalışmanın ikinci etabında, birinci etapta elde edilen demir klorürlü çözeltiler kullanılarak kalkopirit konsantresi ve cüruftan bakırın liç edilmesi amacıyla çeşitli parametrelerin etkisi incelendi. Bu kapsamda yapılan liç çalışmalarında liç süresi, liç sıcaklığı, katı-sıvı oranı gibi parametrelerin etkisi, kalkopirit konsantresi ve cüruftan bakırın geri kazanılması için her iki materyal için ayrı ayrı incelendi. Çalışmanın ikinci etabında yapılan liç deneyleri 250 ml'lik cam erlenlerde, sıcaklığı ayarlanabilir su sirkülasyon cihazı ile teçhiz edilmiş çoklu manyetik karıştırıcıda gerçekleştirildi. Yüksek sıcaklıklarda (85-105°C) yapılan deneyler, sıcaklığı ayarlanabilir dijital mantolu ısıtıcı kullanılarak geri soğutucu ile teçhiz edilmiş erlenlerde gerçekleştirildi.

Deneysel çalışmanın üçüncü etabında, kalkopirit konsantresi ve cüruftan bakırın geri kazanılması çalışmaları, 250 ml'lik erlenlerde hazırlanan HCl çözeltilerine tufalin eş zamanlı olarak ilave edilmesi ile bakırın geri kazanılma şartlarının belirlenmesi şeklinde yürütüldü. Ayrıca, ticari HCl ve $FeCl_3$ tuzundan hazırlanan çözeltilerde kalkopirit konsantresi ve cüruftan bakırın geri kazanılması araştırılarak elde edilen sonuçlar ile tufalden üretilen çözeltiler ile yapılan deneysel çalışmaların sonuçları ile karşılaştırıldı. Çalışmanın bu bölümünde ortamdaki tufal varlığından dolayı karıştırma işlemi mekanik karıştırıcıda gerçekleştirildi. Çalışmada incelenen parametreler süre (5-180 dk), sıcaklık (25-105 °C), HCl konsantrasyonu (1-7 M), tufal miktarı (0.5-5g), kalkopirit konsantresi ve cüruf deneyleri için ayrı ayrı çalışıldı.

İkinci ve üçüncü etap çalışmalarda elde edilen liç bakiyelerinin yapısal analizleri XRD ile gerçekleştirildi. Deneysel yöntem Şekil 14'de görülmektedir.



Şekil 14. Deneysel yöntem akım şeması

6.3.1. Çözelti Hazırlama ve Analiz Yöntemi

Çalışmanın birinci etabı olan tufalin HCl ile muamele edilmesi aşamasında, HCl çözeltisinden hesaplı miktarda stok çözeltiden (% 37 HCl-Merck 1,00317,2501) otomatik pipet ile alınıp 25 ml'lik balo jojede son hacme saf su ile yavaşça tamamlanarak hazırlandı. Çalışmanın birinci etabında, tufalin HCl ile muamele edilmesi sonucunda çözeltiye alınan demirin miktarı ve hangi oksidasyon basamağında yer aldığını belirlemek büyük önem arz etmektedir. Birinci etap kapsamında yapılan çalışmalarda filtrasyon sonucu elde edilen çözeltilerde Fe (III)-Fe (II) ve toplam Fe miktarları sırasıyla titrimetrik yöntemle ve AAS de yapılan analizlerle gerçekleştirildi. Çözeltide bulunan toplam demir için 248.3 nm dalga boyuna sahip oyuk katot lambası ile çözeltilerin uygun oranda saf su ile seyreltilmesi ve elde edilen değerlerden çözeltiye geçen demir miktarının hesaplanması şeklinde yapıldı.

Tufalin HCl ile farklı deneysel şartlarda muamelesi sonucu elde edilen çözeltide Fe (III) ve Fe (II) tayini sulfosalisil asit indikatörü kullanılarak titrimetrik olarak yapıldı. İndikatörün hazırlanmasında 5 g sulfosalisil asit ve 95 ml destile su kullanıldı. Bu tayin yönteminde demirin Fe (III) halinde bulunması gerekir. Birinci aşamada minimum 20 mg Fe (III) katyonu bulunan çözeltiden bir miktar alınarak önce destile su ile 100 ml seyreltildi. Daha sonra çözeltinin pH değeri yaklaşık olarak 2.5'a ayarlandı. Hazırlanan indikatörden bir miktar alınarak kırmızı renk kaybolunca kadar (1/10 molar) titripleks - III çözeltisi ile titre edildi. İkinci aşamada ise yine aynı çözeltiden bir miktar alındı ve Fe (II) tayini yapabilmek için öncelikle potasyum permanganat ($KMnO_4$) ile çözelti hafif pembe renk oluşuncaya kadar ilave edildi. Böylece Fe (II) nin Fe (III)'e yükseltgenmesi sağlandı. Permanganatın fazlası daha sonra tartar asidi ile giderildi ve birinci aşamada yapılan işlemler tekrarlandı. Son olarak ikinci aşamada harcanan titripleks-III çözeltisinden birinci aşamada harcanan titripleks-III çözeltisi çıkarılarak çözeltideki Fe (II) iyonu tayin edildi.

İkinci etap liç çalışmaları kapsamında, birinci etap optimum liç şartlarında elde edilen çözeltiler geri soğutucu ile teçhiz edilmiş erlenlere konulduktan sonra hesaplı miktarda katı (kalkopirit konsantresi, cüruf) ilave edildi ve belirlenen sürede liç işlemine tabi tutuldu. Liç süresinin bitmesini takiben çözelti karışımı mavi bant süzgeç kâğıdından süzüldü ve çözeltiler AAS' de analiz edildi.

Üçüncü etap çalışmada, hesaplı miktarda tufal bir erlende belirli konsantrasyona sahip HCl çözeltisi ve hesaplı miktarda tartılmış katı (kalkopirit konsantresi, cüruf) ile birlikte liç işlemine tabi tutuldu. Liç işlemi sonunda katı-sıvı ayrımı ile elde edilen çözeltilerde metal analizleri AAS kullanılarak gerçekleştirildi.

Ticari HCl ile yapılan çalışmalarda, temin edilen % 37 HCl'lük Merck 100317 marka HCl çözeltisinden hazırlanan farklı konsantrasyona sahip 25 ml'lik çözeltilere katı ilave edilmek suretiyle gerçekleştirildi. Benzer şekilde temin edilen ticari $FeCl_3$ tuzundan (% 96 $FeCl_3$-Merck 803945) saf su ile hazırlanan ve birinci etapta elde edilen Fe (III) miktarına eş değer miktarda demir içeren bir çözelti ile katının liç edilmesi şeklinde yürütüldü. Çalışmanın bu bölümünde de liç sonunda elde edilen karışımlar mavi bant süzgeç kâğıdından süzüldü ve metal analizleri açısından AAS ile analiz edildi.

7. DENEYSEL SONUÇLAR

7.1. Kuramsal Temeller

Haddehanelerde, sürekli döküm tesislerinde, tav fırınlarından çıkan çelik slab ve kütük yüzeylerinde tavlama esnasında gerçekleşen oksitlenme sonucu oluşan demir oksit tabakasına tufal denilmektedir. Döküm işlemlerinde, haddehanelerde sıcak slab ve kütük yüzeyinin soğutulması sırasında yüksek sıcaklık (1100-1300 °C) ve oksitleyici ortam nedeniyle kütük, slab ve ingot yüzeyinde oluşan oksit tabakasına hadde tufali denilmekte ve yüzeyden yüksek basınçlı ve debili su ile temizlenmektedir. Atık olarak kabul edilen çelik tufali belli bir sahada biriktirilerek hurda olarak satılmakta veya işlem maliyetinin yüksek olması sebebiyle bedelsiz olarak üretim sahasından uzaklaştırılmaktadır [32].

Çelik fabrikalarının döküm, haddeleme bölümlerinde oluşan tufaller yüksek miktarda demir içeriği nedeniyle önemi artan atıklar arasındadır. Türkiye'deki haddehanelerde miktarı tam olarak bilinmemekle birlikte çelik üretiminin % 4-5'i oranında tufal oluştuğu varsayılmaktadır.

Tufaller, çelik kütük üzerinden püskürtmenin etkisiyle farklı boyutlarda ayrışır. Ancak boyut farklılığı ve toz halinde taneciklerin çok olması yüksek fırın veya doğrudan indirgemenin yapıldığı mini fırınlar için uygun değildir. Bu sebeple belirli bir boyut aralığına getirilerek sinterlenir veya peletlenirler.

Demir-çelik sektöründe meydana gelen ve yukarıda bahsedildiği üzere esasen ekonomik olarak geri kazanılması zor olan tufalin değerlendirilmesi, içerdiği yüksek orandaki demir miktarından dolayı ekonomik bir zorunluluk haline gelmiştir. Ayrıca sıfır atık politikası çerçevesinde bir üretim tesisinde mümkün olduğunca atık üretilmesinin önüne geçilmek istenmesi ve çevresel açıdan potansiyel risk taşıyan ağır metal içerikli tufalin değerlendirilmesinin ekonomik ve çevresel açıdan gerekli olduğu görülmektedir.

Tufal bünyesinde bulunan demirin çözelti ortamında yükseltgeme kabiliyeti fazla olan formlarına dönüştürülmesi (Fe^{3+}= +0.771V /Fe^{2+}= +0.440V), sülfürlü cevher ve konsantrelerden hidrometalurjik yöntemlerle metal ekstraksiyonunda kullanılan yükseltgen liç reaktanı şeklinde kullanılabileceğini akla getirmektedir.

Sülfürlü cevherlerden ve konsantrelerden bakır üretimi, önemli ölçüde yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen izabe işlemlerini içeren pirometalurjik yöntemlerle yapılmaktadır. Kalkopirit konsantresinden pirometalurjik yöntemlerle bakırın üretimi, matın elde edilmesi ve takiben mattan konvertisaj işlemiyle blister bakırın elde edilmesi temel aşamalarından meydana gelir. Bu yüksek sıcaklık işlemleri sırasında açığa çıkan gazlar önemli oranlarda SO_x'leri (SO_2 ve SO_3) ihtiva eder. Bu gazların neden olduğu çevresel kirliliğin başında asit yağmurları gelmektedir. Artan çevresel duyarlılık nedeniyle, bu olumsuz sonuçların doğmasına meydan vermemek üzere, izabe tesislerinin gaz emisyonlarında bulunması gereken SO_x miktarları çevre kanunlarıyla sınırlanmıştır. Diğer taraftan, zamanla aşırı tüketim nedeniyle mevcut kalkopirit cevherlerinin tenöründe meydana gelen düşüşler, pirometalurjik üretim yöntemlerinin ekonomikliğini azaltmaktadır. Zira cevher tenörünün aşırı düşmesi, flotasyon işleminin de ekonomikliğini tartışılır hale getirmiş ve bu nedenle alternatif yöntemler üzerinde çalışmalar yapılmaktadır.

Ayrıca, endüstride çok yüksek safiyette metalik bakıra ihtiyaç duyulması ve pirometalurjik prosesler ile yüksek saflıkta bakır üretiminin ek saflaştırma işlemleri gerektirmesi, maliyetlerde önemli artışların meydana gelmesine neden olmaktadır. Diğer taraftan yukarıda bahsedilen bakır üretim sürecinde flaş ve konverter cürufları oluşmakta ve ortalama % 5 Cu içeren bu cüruf karışımı kırılıp öğütüldükten sonra flotasyon tesisine gönderilerek konsantre hale getirilip tekrar izabehaneye beslenmektedir. Cevher konsantrelerinin ergime sıcaklığının üstünde bir sıcaklıkta çalışma alanına sahip olması ve bundan dolayı besleme malzemesinin mineralojik yapısının tamamen değişmesinden dolayı, cüruf gibi ikincil kaynaklardan metallerin daha az işlem basamağına ihtiyaç duyan yöntemlerle yapılmasının daha uygun olacağı düşünülmektedir.

İşte bu gibi nedenlerden dolayı, sağladığı çevresel ve ekonomik avantajlar nedeniyle pirometalurjik üretim tekniklerine en önemli alternatif, sulu ortamda gerçekleştirilen ve liç işlemlerine dayanan hidrometalurjik üretim yöntemleridir.

Ülkemizde bakır üretimi için gerekli hammadde çoğunlukla kalkopirit cevherinden karşılanmakta olup pirometalurjik üretim yöntemleri ile işlenmesi ve bir dizi saflaştırma işleminden sonra metalik bakır elde edilmesi sırasında bahsi geçen cürufların oluşması ve bunu yine aynı tesis bünyesinde imkânlar ölçüsünde değerlendirilmesi şeklinde yürütülmektedir.

Bu çalışmada, Samsun Karadeniz Bakır İşletmesinden temin edilen kalkopirit konsantresi ve flotasyon giriş cürufundan (flaş fırını ve konverter fırın cürufu karışımı) bakırın hidrometalurjik olarak kazanılması İskenderun Demir-Çelik fabrikasından temin edilen tufalden elde edilen demir klorür esaslı bir reaktan ile liç edildi.

Metalürjik bir atık olan tufalin hidroklorik asit ile iki farklı yöntemle karşılaştırmalı olarak (mekanik karıştırma ve hava varlığında karıştırma) ile muamele edilmesiyle yükseltgen özellikte $FeCl_3/FeCl_2$ çözeltisinin elde edilmesinden sonra bu çözeltinin kalkopirit konsantresi ve cüruftan bakırın ekstrakte edilmesinde kullanıldı. Meydana gelen reaksiyonlar aşağıda görülmektedir.

$$Fe_2O_3 + 6HCl + 2H_2O \rightarrow 2FeCl_3 + 5H_2O \quad \textbf{(7.1)}$$

$$4FeCl_3 + FeCl_2 + CuFeS_2 \rightarrow CuCl_2 + 6FeCl_2 + 2S^\circ \quad \textbf{(7.2)}$$

$$FeCl_3 + 2FeCl_2 + CuS \rightarrow CuCl + 3FeCl_2 + S^\circ \quad \textbf{(7.3)}$$

Çalışma kapsamında optimize edilen şartlarda elde edilen farklı demir klorür konsantrasyonuna sahip çözeltilerle deneylerin yürütülmesi ile bakır ekstraksiyonu incelendi. Piyasadan temin edilen demir klorür tuzları ve HCl asit çözeltileri ile ayrıca deneyler yapılarak ilk etapta üretilen demir klorürün liç performansı karşılaştırmalı olarak ortaya konuldu.

Bu tez çalışmasının sülfürlü konsantre/cüruflardan metallerin hidrometalurjik yöntemlerle kazanılmasında oksidatif potansiyeli yüksek liç reaktanlarına ihtiyaç duyulması, tufalden elde edilen ve esasen bir atıktan elde edilerek iyi bir yükseltgen özelliğine sahip $FeCl_3$ ün liç işleminde etkin bir rol oynaması, tufalin değerlendirilerek ekonomiye kazandırılması ve çevresel açıdan risk potansiyeline sahip bir atığın bertaraf edilmesi açısından önemli olduğu düşünülmektedir.

Çalışma kapsamında deneysel çalışmaları 3 etapta toplamak mümkünüdür. Bunlar (1) tufalden demirin çözeltiye HCl varlığında geçtiği şartların hem hava hem de mekanik karıştırıcı varlığında yapılan çalışmalarla belirlenmesi, (2) birinci etapta elde edilen demir klorürlü çözeltinin kalkopirit ve cüruf liçinde kullanılabilirliğinin araştırılması, (3) kalkopirit ve cürufa çözelti şartlarında tufal ilave edilmesi ile bakırın çözeltiye geçme şartlarının belirlenmesi, ayrıca ticari $FeCl_3$ ve HCl ile yapılan liç deneyleri sonuçlarının karşılaştırılmasıdır.

7.2. Tufalden Demirin Klorür Formunda Çözeltiye Alınma Şartlarının Belirlenmesi

İskenderun Demir Çelik fabrikasından temin edilen tufalden demirin çözeltiye HCl varlığında geçtiği şartların belirlendiği çalışmanın birinci etabında, HCl çözeltisine ilave edilen tufalin karıştırma yöntemi genel olarak hidrometalurji çalışmalarında olduğu gibi [70], sonuç üzerinde oldukça etkin olduğu düşünülmektedir. Bu amaçla tufal ilave edilmiş çözeltilerin karıştırılmasında (a) hava ve (b) iki bıçaklı mekanik bir karıştırıcı kullanıldı.

7.2.1. Hava ile Yapılan Deney Sonuçları

Birinci etap liç çalışmalarında liç sıcaklığı, katı-sıvı oranı, HCl konsantrasyonu değişiminin sonuç üzerindeki etkisi liç süresine bağlı olarak çalışıldı. HCl ve tufal ilave edilmiş, geri soğutucu ile teçhiz edilmiş bir erlene 1.5 lt/dk hava akış debisine sahip pompa ile çözelti karıştırıldı.

Yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlar, üç eksenli grafikler yardımı ile ortaya konuldu. Buna göre HCl ile muamele edilmiş tufalden çözünen demirin çözeltide Fe^{3+} formunda bulunma konsantrasyon değeri grafiğin Y-ekseninde, tufalden demirin çözünme yüzdesi Z-ekseninde, liç süresi parametresi değişimi ise X-ekseninde verilmiştir. Ayrıca, çözeltide bulunan demirin olası bulunma oksidasyon basamaklarına göre Fe^{3+}/Fe^{2+} oranı yine liç süresine bağlı olarak grafiklerin üzerinde gösterilmiştir.

Çalışmada öncelikle 5 M sabit HCl çözeltisi kullanılarak liç sıcaklığı ve katı-sıvı oranı değişimi liç süresine bağlı olarak gerçekleştirildi (Şekil 15-19). Yapılan deneysel çalışmalarda elde edilen demirce zengin çözeltilerin çalışmanın ikinci etabında yükseltgen liç ajanı olarak kullanılacak olması fikrinden yola çıkarak elektron potansiyeli daha yüksek olan Fe (III) iyonlarının (25 °C'de Fe^{3+}= +0.771 ve Fe^{2+}= +0.440) [32], Fe (II) iyonlarına göre konsantrasyonu yüksek olduğu deneysel şartların belirlenmesi çalışmanın bütünlüğü açısından oldukça önemlidir.

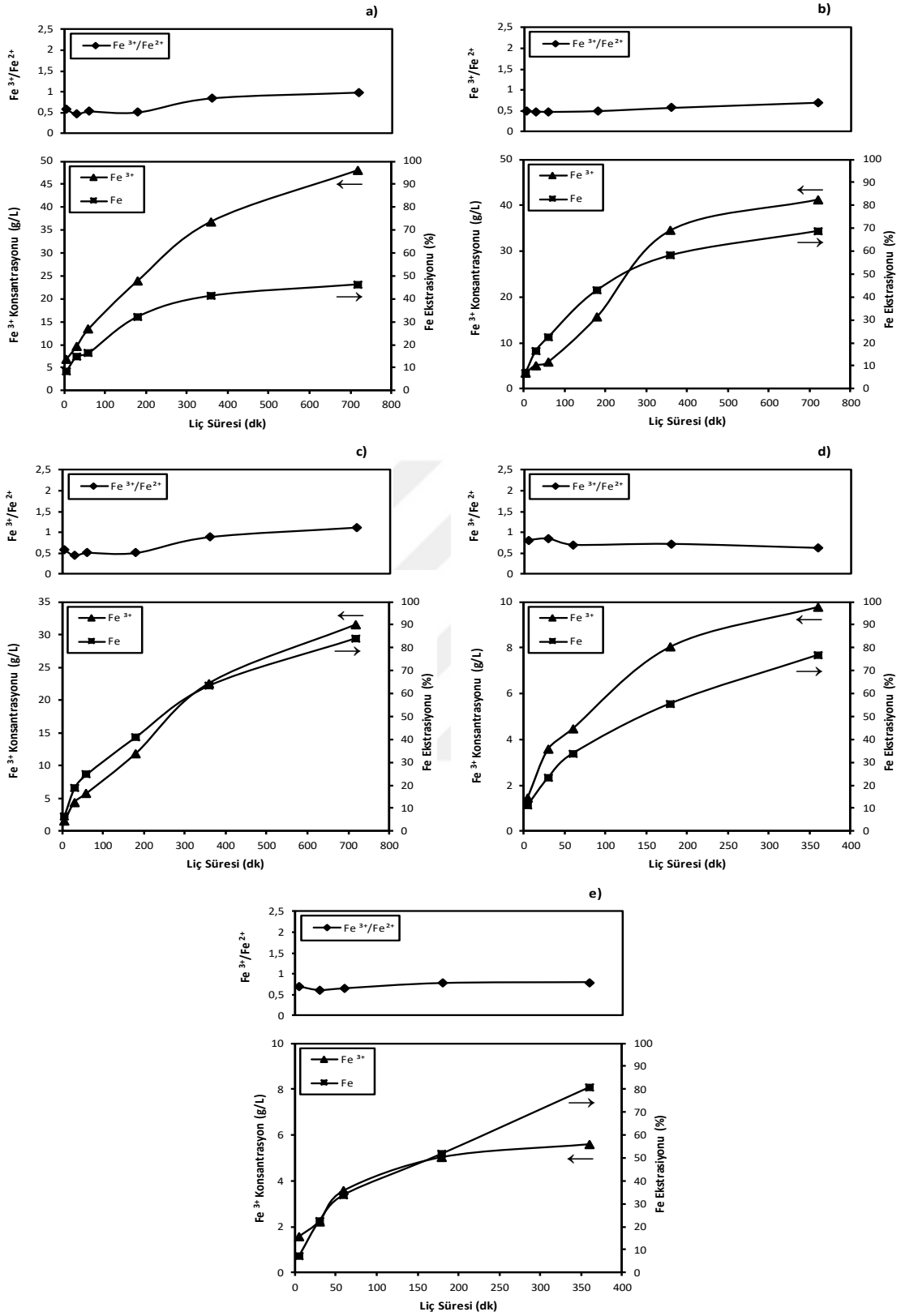
Şekillerde görüldüğü üzere artan sıcaklık ile birlikte çözeltiye geçen Fe (III) konsantrasyonunda artış olduğu anlaşılmaktadır. Diğer taraftan, çözeltide bulunan Fe (III) miktarının tufalden çözünen demir miktarı ile doğrudan ilişkili olduğu anlaşılmaktadır.

Artan sıcaklığa rağmen deneysel çalışmanın neredeyse her sıcaklık aşamasında azalan katı/sıvı oranı ile birlikte çözeltideki Fe (III) konsantrasyonu oldukça düşük değerlere ulaşmaktadır. Buna göre 25 °C'de 1/3 katı-sıvı oranında 720 dk sonunda tufalden % 47

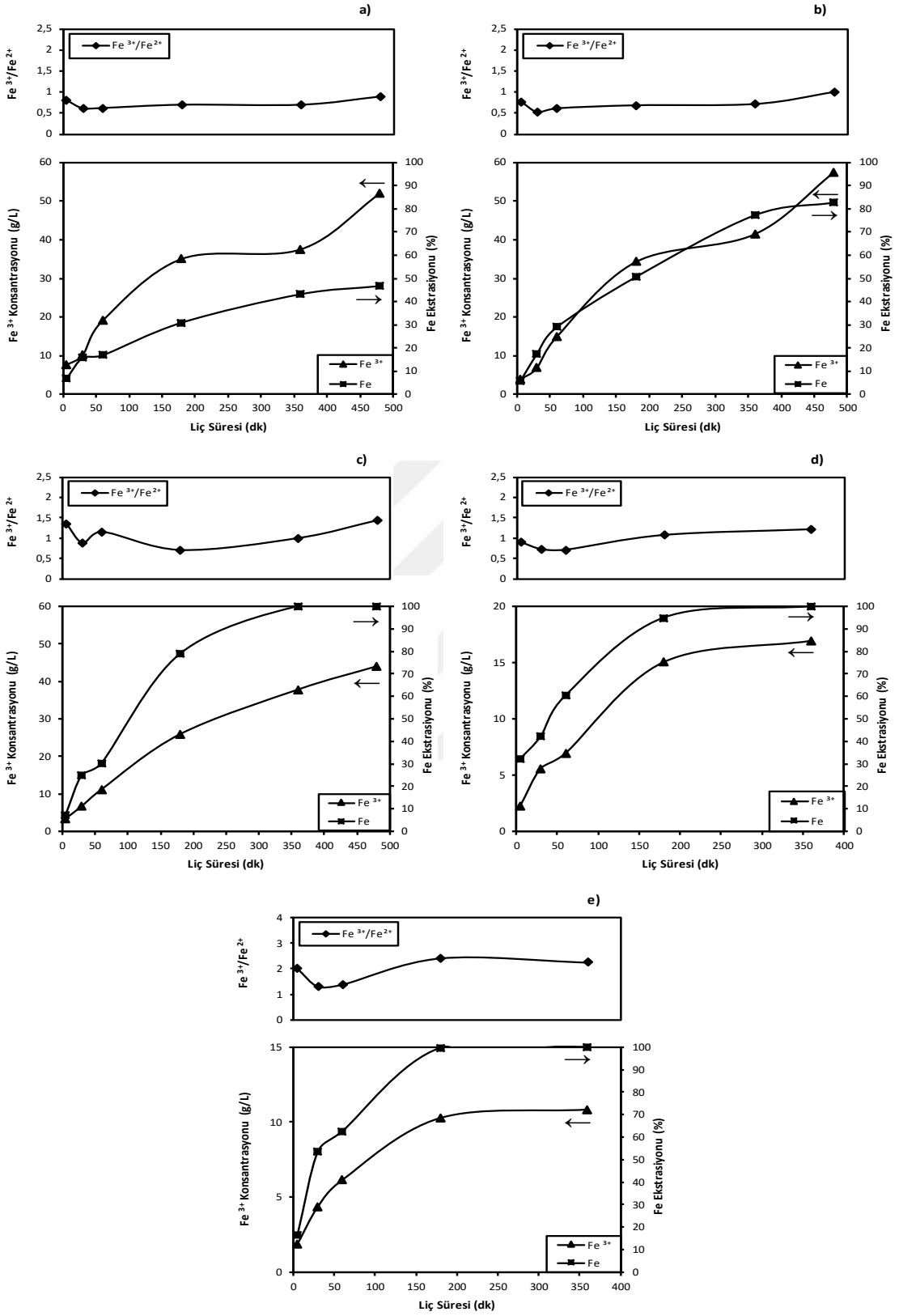
oranında çözünen demirin çözeltide 48 g/l Fe^{3+} değerinde olduğu, buna karşın aynı sıcaklık şartlarında 1/50 katı-sıvı oranında 360 dk sonunda tufalden % 100 demir çözündüğü ve çözeltide elde edilen Fe^{3+} konsantrasyonun 9.77 g/l Fe^{3+} olduğu anlaşılmaktadır. Artan liç sıcaklığı ile birlikte çözeltideki Fe (III) konsantrasyonun da arttığı Şekil 18 ve Şekil 19'da görülmektedir. Şekil 18a ve 18b'de sırasıyla 180 dk sonunda çözünen yaklaşık % 45 ve % 70 tufalin 70 g/l Fe^{3+} konsantrasyonuna sahip olduğu, Şekil 19a'da ise 105 °C'de % 50 çözünen tufalin 75 g/l Fe^{3+} formunda çözeltide bulunduğu anlaşılmaktadır. Diğer taraftan, yapılan deneysel çalışmalar artan süre ile birlikte çözünme yüzdesinin ve çözeltide bulunan Fe (III) konsantrasyonu miktarının arttığını göstermiştir. Ancak yüksek sıcaklıkta yapılan deneylerde tufalin tamamının kısa sürede çözeltiye alındığı görüldüğünden liç süresi parametresi daha kısa sürelerle sınırlandırılmıştır (çalışmanın devamında 720 dk liç süresine tekrar çıkılmadı).

Birinci etap liç deneylerinde tufalden elde edilen çözeltide yükseltgen bir ortamın elde edilmesi açısından çözünen demirin çözeltide bulunma olasılığı 2 ve 3 oksidasyon basamaklarından oluşmaktadır. Dolayısıyla yüksek elektrot potansiyeline sahip Fe (III) oksidasyon basamağı konsantrasyonu miktarının yine çözeltide bulunma olasılığı olan Fe (II) oksidasyon basamağına oranın yüksek olması gerektiği açıktır. Demirin iki farklı oksidasyon basamağına sahip olduğu bu çalışmada, Fe^{3+}/ Fe^{2+} oranının farklı deneysel şartlar altında farklı davranışlar sergilediği anlaşılmaktadır.

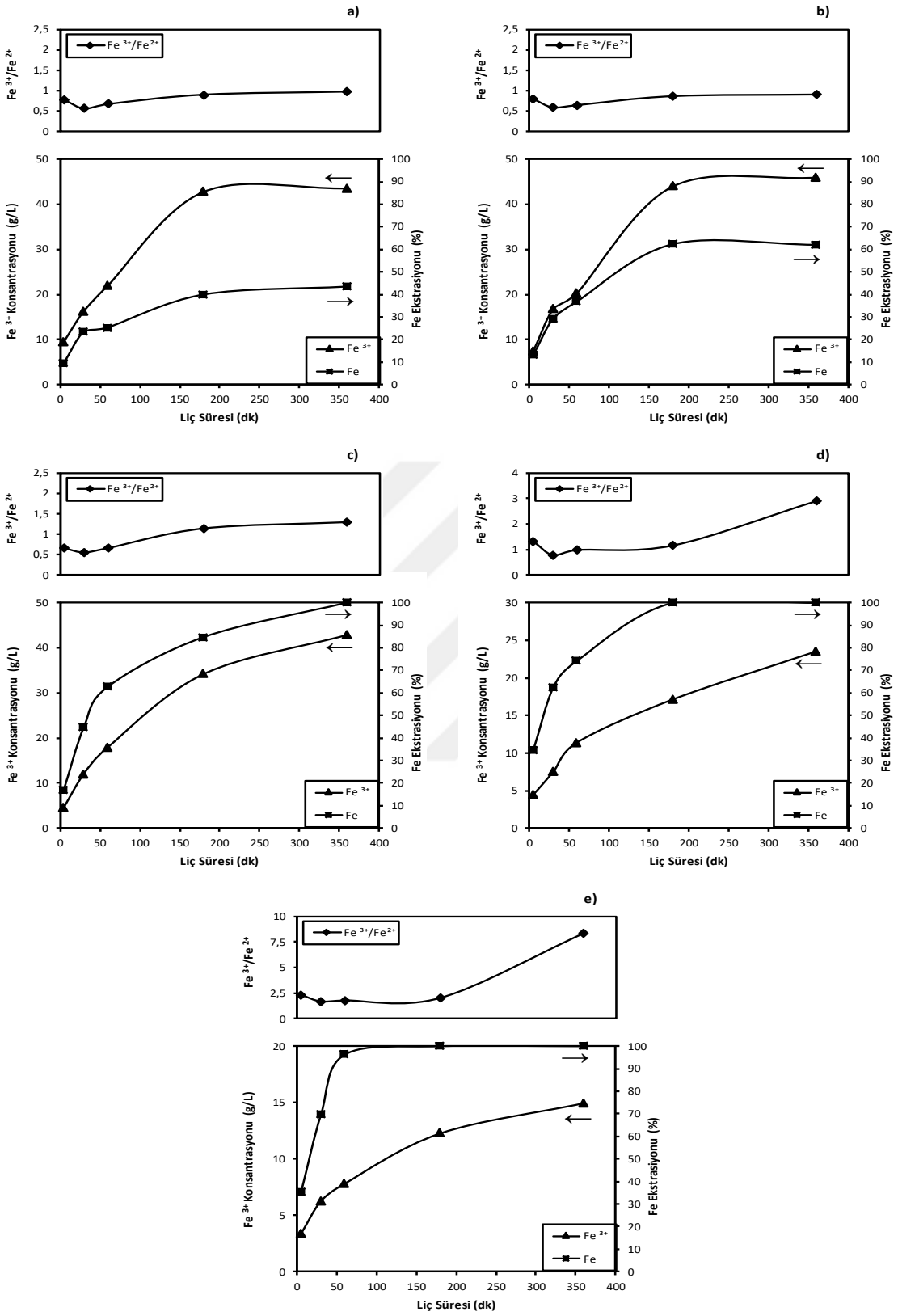
Düşük liç sıcaklığında yapılan çalışmalarda Fe^{3+}/ Fe^{2+} oranının (25 °C'de) yaklaşık 0.5 civarında olduğu ve buna göre çözeltide Fe^{2+} konsantrasyonu miktarının daha fazla olduğu anlaşılmaktadır. 45 °C'de yapılan çalışmalarda Fe^{3+}/ Fe^{2+} oranının yüksek katı-sıvı oranlarında yaklaşık 1 olduğu azalan katı-sıvı oranında ise bu oranın 2'yi geçtiği görülmektedir. 65 °C'de yapılan çalışmalarda yüksek katı-sıvı oranında Fe^{3+}/ Fe^{2+} değerinin 1 civarında olduğu ancak azalan katı-sıvı oranında Fe^{3+}/ Fe^{2+} değerinin belirgin bir şekilde arttığı ve 1/50 katı-sıvı oranında Fe^{3+}/ Fe^{2+} oranının 8.34 olduğu anlaşılmaktadır.



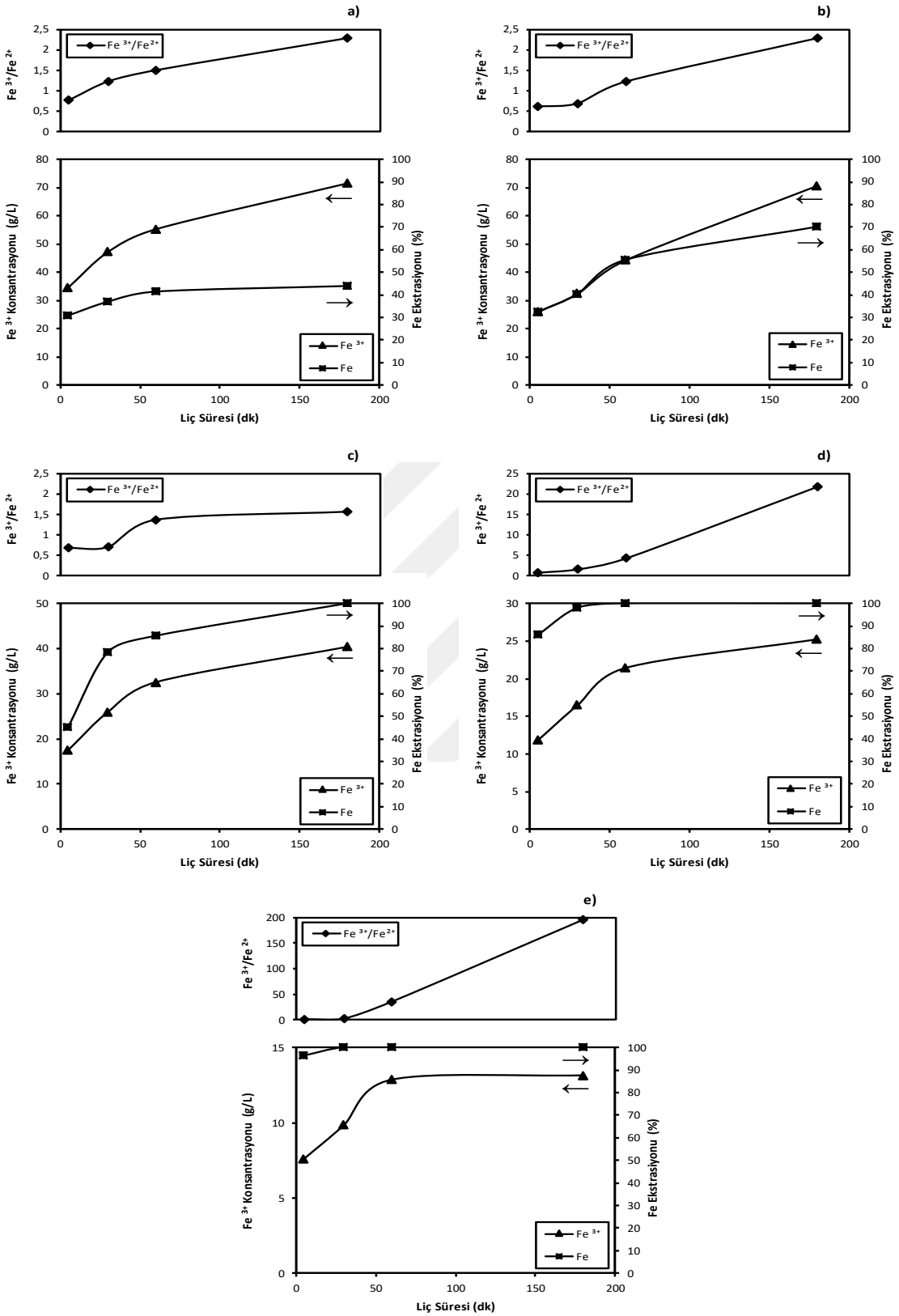
Şekil 15. Tufalden HCl varlığında demir çözünürlüğü üzerinde liç sıcaklığı ve katı/sıvı oranının etkisi (HCl Konsantrasyonu: 5M; Liç Sıcaklığı: 25 ºC; Katı/Sıvı Oranı; (a):1/3, (b):1/5, (c):1/10, (d):1/25, (e):1/50 g/ml; Hava ile Karıştırma (1.5 l/dk); Partikül Boyutu -74 µm)



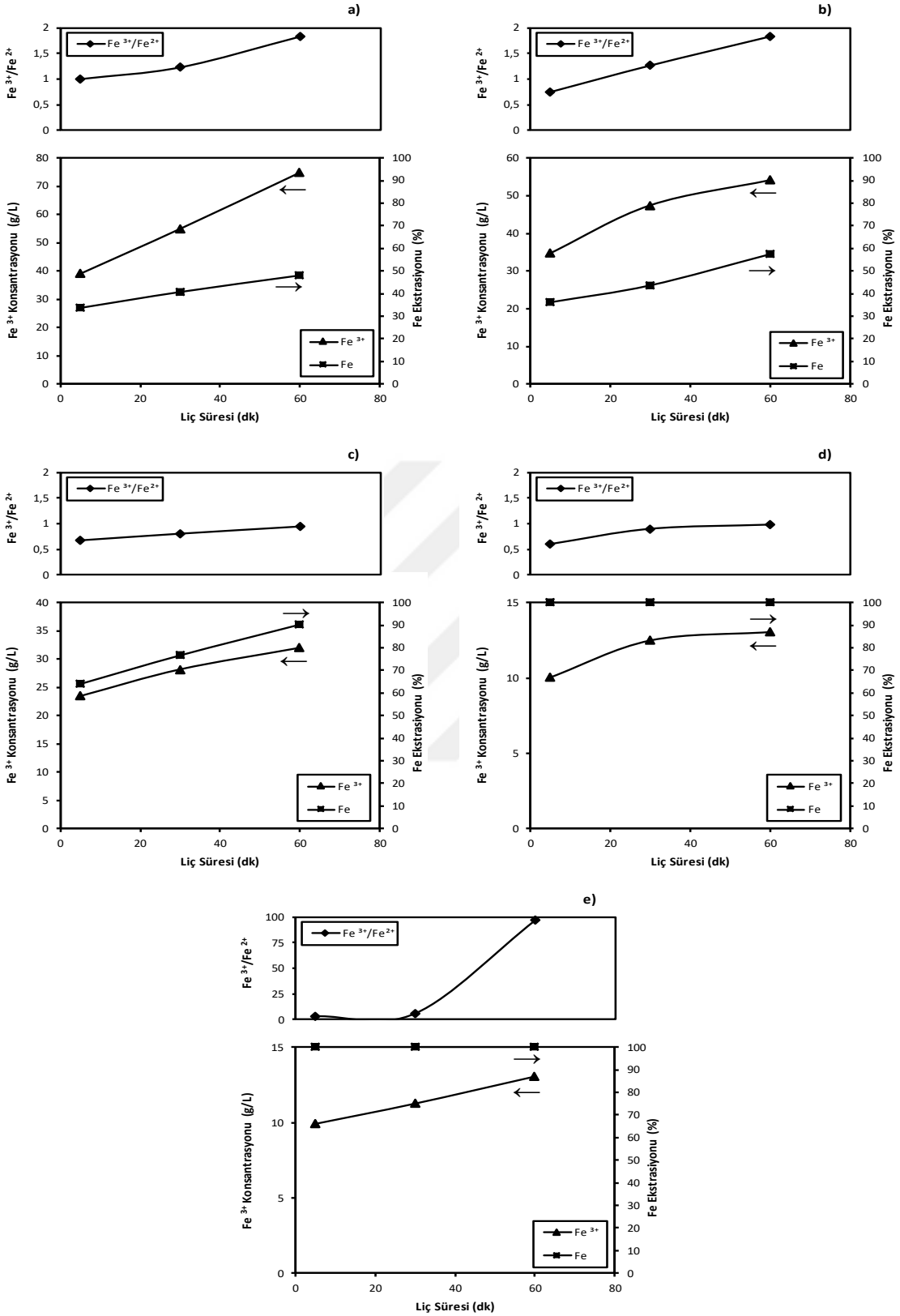
Şekil 16. Tufalden HCl varlığında demir çözünürlüğü üzerinde liç sıcaklığı ve katı/sıvı oranının etkisi (HCl Konsantrasyonu: 5M; Liç Sıcaklığı: 45 ºC; Katı/Sıvı Oranı; (a):1/3, (b):1/5, (c):1/10, (d):1/25, (e):1/50 g/ml; Hava ile Karıştırma (1.5 l/dk); Partikül Boyutu -74 µm)



Şekil 17. Tufalden HCl varlığında demir çözünürlüğü üzerinde liç sıcaklığı ve katı/sıvı oranının etkisi (HCl Konsantrasyonu: 5M; Liç Sıcaklığı: 65 ºC; Katı/Sıvı Oranı; (a):1/3, (b):1/5, (c):1/10, (d):1/25, (e):1/50 g/ml; Hava ile Karıştırma (1.5 l/dk); Partikül Partikül Boyutu -74 µm)



Şekil 18. Tufalden HCl varlığında demir çözünürlüğü üzerinde liç sıcaklığı ve katı/sıvı oranının etkisi (HCl Konsantrasyonu: 5M; Liç Sıcaklığı: 85 ºC; Katı/Sıvı Oranı; (a):1/3, (b):1/5, (c):1/10, (d):1/25, (e):1/50 g/ml; Hava ile Karıştırma (1.5 l/dk); Partikül Boyutu -74 µm)



Şekil 19. Tufalden HCl varlığında demir çözünürlüğü üzerinde liç sıcaklığı ve katı/sıvı oranının etkisi (HCl Konsantrasyonu: 5M; Liç Sıcaklığı: 105 ºC; Katı/Sıvı Oranı; (a):1/3, (b):1/5, (c):1/10, (d):1/25, (e):1/50 g/ml; Hava ile Karıştırma (1.5 l/dk); Partikül Boyutu -74 µm)

85 °C'de yapılan çalışmalarda elde edilen Fe^{3+}/ Fe^{2+} oranı değerlerinin oldukça ilginç sonuçları olduğu görülmektedir. Buna göre 1/3-1/10 katı-sıvı oranında yapılan çalışmalarda artan süre ile birlikte Fe^{3+}/ Fe^{2+} oranının arttığı ve en fazla 2.4 gibi bir değer elde edildiği görülmektedir. Ancak aynı sıcaklıkta katı-sıvı oranının 1/10 ve 1/50 olduğu deneysel çalışmalarda Fe^{3+}/ Fe^{2+} oranının artan süre ile birlikte arttığı, 180 dk sonunda Fe^{3+}/ Fe^{2+} oranının sırasıyla 22 ve 196'a ulaştığı anlaşılmaktadır. Benzer bir eğilimin 105 °C'de yapılan çalışmalarda da olduğu görülmektedir. Yüksek katı-sıvı oranına kadar olan süreçte Fe^{3+}/ Fe^{2+} değerinin 1-2 aralığında olduğu, 1/50 katı-sıvı oranında ise Fe^{3+}/ Fe^{2+} değerinin 98'e ulaştığı anlaşılmaktadır.

Tufalden demirin sabit HCl konsantrasyonu varlığında bazı deney şartlarında artan sıcaklığa rağmen gerek çözünürlüklerinin azalması gerekse Fe^{3+}/ Fe^{2+} oranında görülen farklı davranışların esasen hidroliz-oksihidrolizden kaynaklandığı düşünülmektedir. İki değerliliğe sahip metal iyonlarının çözeltideki oksidasyonu asit gerektirmektedir.

$$M \rightarrow M^{3+} + e^- \quad \textbf{(7.4)}$$

$$½\ O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O \quad \textbf{(7.5)}$$

Toplam reaksiyon ise;

$$2M^{2+} + ½\ O_2 + 2H^+ \rightarrow 2M^{3+} + H_2O \quad \textbf{(7.6)}$$

Diğer taraftan, çözeltideki üç değerli metal iyonlarının hidrolizi asit oluşturur.

$$M^{3+} + H_2 \rightarrow M(OH)^{2+} + H^+ \quad \textbf{(7.7)}$$

$$M(OH)^{2+} + H_2O \rightarrow M(OH)_2^+ + H^+ \quad \textbf{(7.8)}$$

$$M(OH)_2^+ + H_2O \rightarrow M(OH)_3 + H^+ \quad \textbf{(7.9)}$$

Toplam reaksiyon;

$$M^{3+} + 3H_2O \rightarrow M(OH)_3 + 3H^+ \quad \textbf{(7.10)}$$

olduğu görülmektedir [71]. Birinci etap deneysel çalışmalarda ortamda karıştırma amacıyla hava kullanılması, çözeltiye geçen demirin 2 ve 3 değerliğe sahip olması, demir iyonlarının kendi içerisinde yükseltgen davranış göstermesi ve yukarıda belirtilen reaksiyonlar gereği

hidroliz ve/veya oksihidrolizle çözeltiye geçen demir miktarının bazı sıcaklık şartlarında kısıtlandığı, ayrıca Fe^{3+}/ Fe^{2+} oranında farklı davranışların oluşmasına neden olduğu düşünülmektedir.

Birinci etap çalışmalar kapsamında hava karıştırmalı deneylerde HCl konsantrasyonun etkisi (0.5-7 M) liç sıcaklığı (25-105 °C), liç süresi (30-360 dk) ve katı-sıvı oranının (1/3-1/50 g/ml) etkisi ile birlikte incelendi. Daha önce yapılan deneysel çalışmaların sonuçlarına göre birinci etap liç deneylerinde neredeyse tüm parametrelerin sonuç üzerinde etkin olduğu ve bu parametrelerin etkisinin birlikte incelenmesi gerektiği açıktır. HCl konsantrasyonu etkisinin incelendiği çalışmaların tamamında artan asit konsantrasyonu ile birlikte çözeltiye geçen Fe (III) iyon konsantrasyonu ve tufalden çözeltiye geçen toplam demir miktarında artış olduğu görülmektedir (Şekil 20-28).

Şekil 20'de 30 dk liç süresinde 1/3 katı-sıvı oranında HCl konsantrasyonu ve liç sıcaklığının sonuç üzerindeki etkisi görülmektedir. Elde edilen sonuçlara göre artan liç sıcaklığı ve artan HCl konsantrasyonu ile birlikte çözeltideki Fe (III) konsantrasyonunun artığı açık bir şekilde görülmektedir. Buna göre 25 °C ve 7 M HCl deney şartlarında tufalden demirin yaklaşık % 44'nün çözeltiye geçtiği Şekil 20a ve çözeltideki Fe^{3+} konsantrasyonunun yaklaşık 32 g/l olduğu, buna karşın liç sıcaklığının 105 °C ve HCl konsantrasyonunun 7 M olduğu deney şartlarında Şekil 20e ise tufalin yaklaşık % 51'nin çözündüğü ve çözeltide 65 g/l Fe^{3+} olduğu anlaşılmaktadır. Diğer taraftan 85 °C'ye kadar olan deneysel çalışmalarda çözeltiye geçen toplam demirin çoğunlukla Fe^{2+} iyonlarından oluştuğu, 85 °C'den sonraki sıcaklıklarda Fe^{3+}/Fe^{2+} oranının Fe^{3+} lehine değiştiği ve bu değişimin yine ortamdaki HCl konsantrasyonu ile yakından ilgili olduğu, artan HCl ile ortamda daha fazla Fe^{3+} ün olduğu görülmektedir.

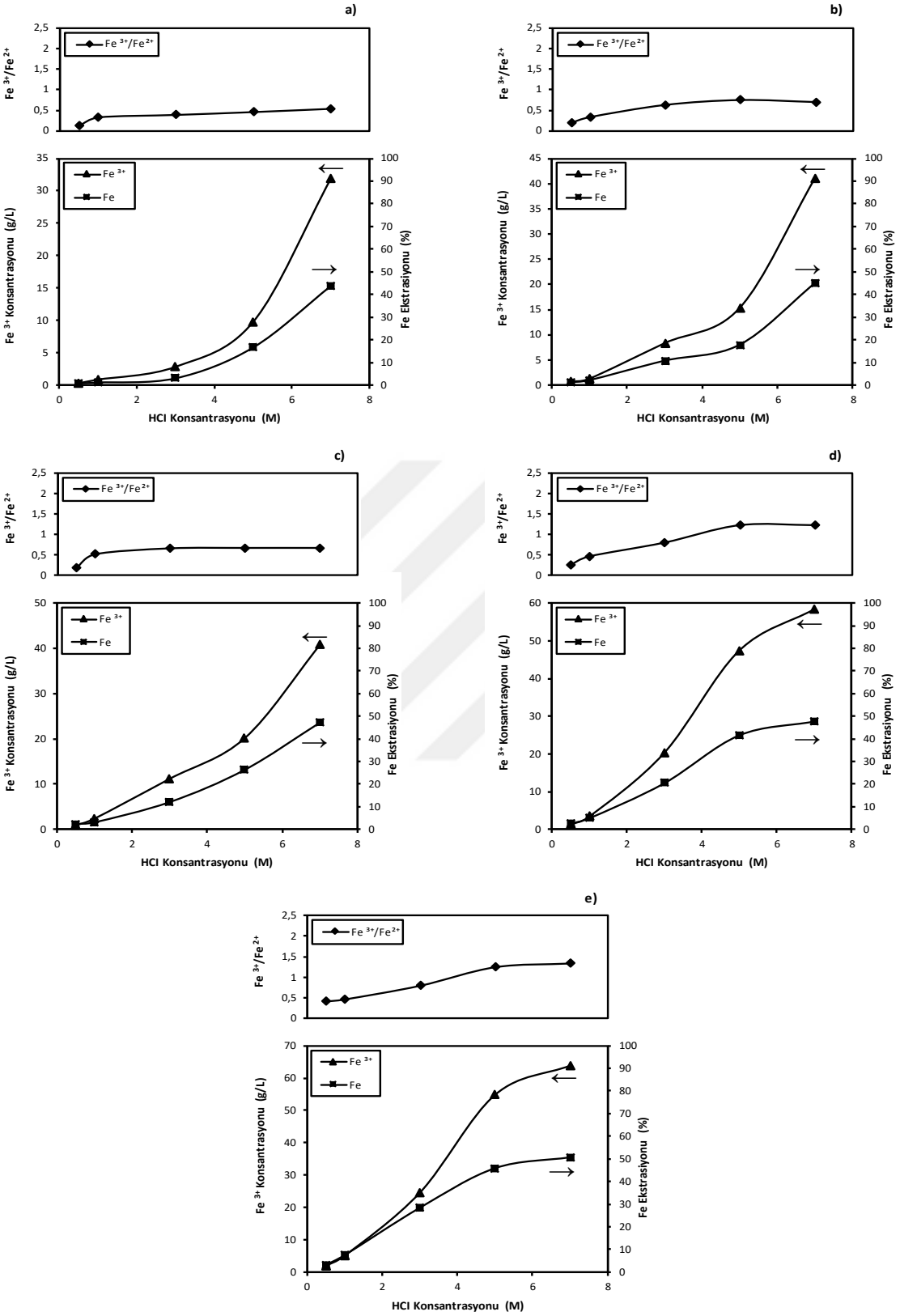
Benzer liç şartlarında süre 120 dk'ya çıkarıldığında genel itibari ile sonuçlarda benzer bir eğilim olduğu görülmektedir (Şekil 21). Artan süre ile birlikte çözünen demir miktarı açısından önemli bir değişiklik olmamakla birlikte çözeltideki Fe^{3+} konsantrasyonu değerinde artan liç sıcaklığı ile önemli miktarda artış meydana geldiği görülmektedir. Buna göre 25 °C'de 7 M HCl'de Fe^{3+} konsantrasyonu 43 g/l iken 105 °C'de bu değerin yaklaşık 74 g/l'ye çıktığı görülmektedir. 120 dk liç süresinde yapılan çalışmalarda deney sonuçları Fe^{3+}/Fe^{2+} oranı açısından değerlendirildiğinde ise Fe^{3+}/Fe^{2+} oranının 1'i geçtiği ilk

sıcaklığın 65 °C olduğu ve yine artan HCl konsantrasyonu ile birlikte arttığı görülmektedir (Şekil 21c,d,e).

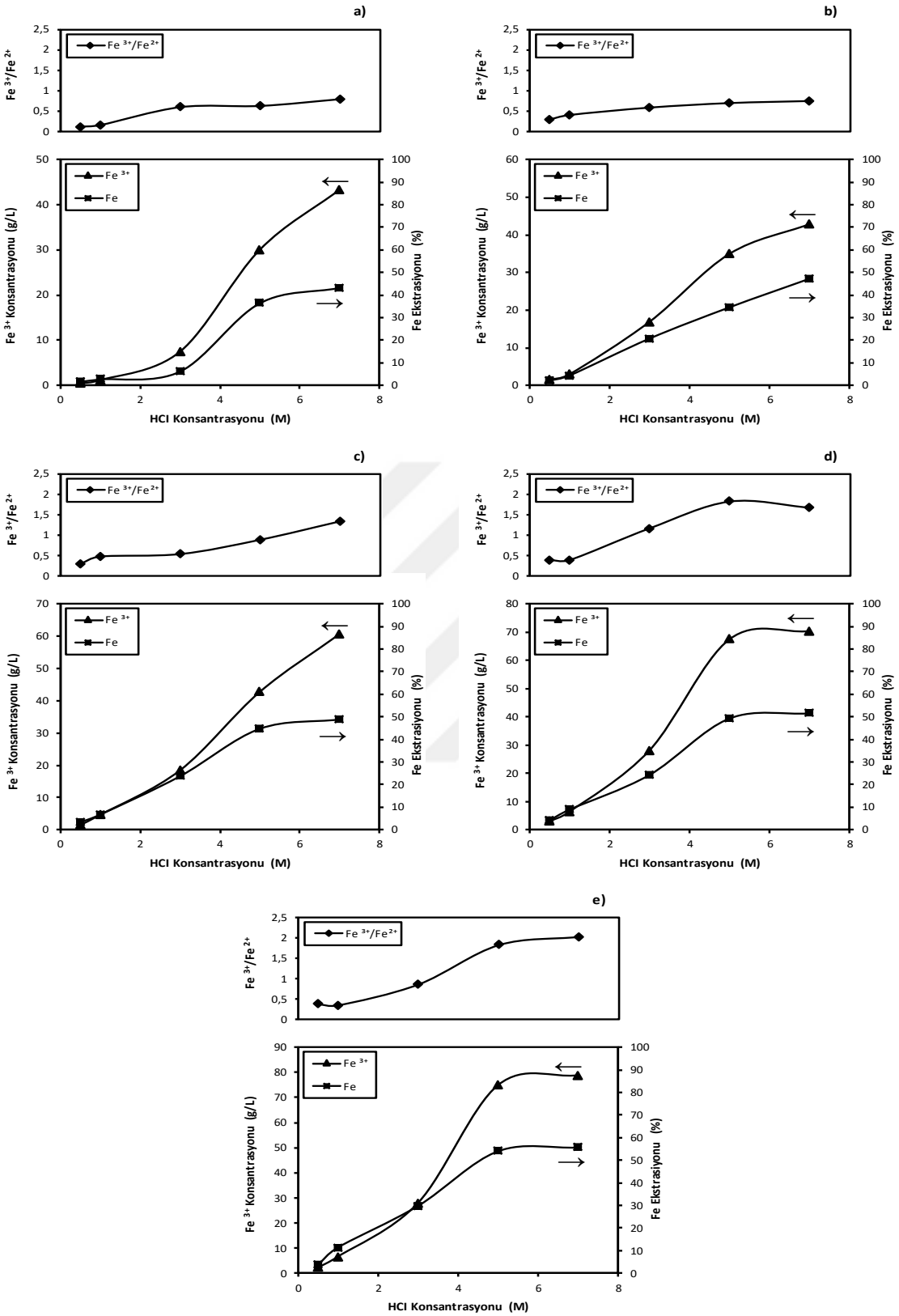
Şekil 22'de 1/3 katı-sıvı oranında liç süresinin 360 dk olduğu deneysel çalışmaların sonuçları görülmektedir. Şekilde görüleceği üzere, artan sıcaklık ile birlikte tufalden çözünen demir miktarı ve Fe^{3+} konsantrasyonu açısından önemli bir değişim olmamakla birlikte artan liç süresinin çözeltideki Fe^{3+}/Fe^{2+} oranı üzerinde sıcaklıkla birlikte önemli bir etkisinin olduğu anlaşılmaktadır. Buna göre en yüksek Fe^{3+}/Fe^{2+} oranına 85 °C'de 7 M HCl varlığında Şekil 22d'de ulaşıldığı (Fe^{3+}/Fe^{2+} oranı: 3.41) ancak artan sıcaklık ile birlikte söz konusu oranın düştüğü ve 105 °C'de 1.69 olduğu görülmektedir (Şekil 22e). Belirli bir sıcaklığın üzerinde Fe^{3+}/Fe^{2+} oranında meydana gelen azalmanın daha önce belirtildiği üzere oksihidroliz sonucunda meydana geldiği düşünülmektedir.

Buraya kadar yapılan deneysel çalışmaların sonuçlarına göre özellikle tufal çözünürlüğünün oldukça sınırlı kaldığı ve en iyi şartlarda uzun liç süresine rağmen demir çözünürlüğünün % 60'ı geçmediği görülmektedir. Bu durumun yüksek katı-sıvı oranından kaynaklandığı düşünülmektedir. Diğer taraftan, bütün deneysel çalışmalarda artan HCl konsantrasyonu ile birlikte demir çözünürlüğü ve Fe (III) konsantrasyonu arttığı ve en iyi sonuçların 7 M HCl konsantrasyonun da elde edildiği görülmektedir. Ancak bu deney grubunda çalışmanın belirli bölümlerinde bazı deneysel problemlerin meydana geldiği gözlemlendi. Yüksek katı-sıvı oranına da bağlı olarak artan HCl konsantrasyonu ile yapılan çalışmalarda liç çözeltisinin viskozitesinde artış meydana geldiği ve bunun sonucu olarak filtrasyon problemlerinin oluştuğu belirlendi.

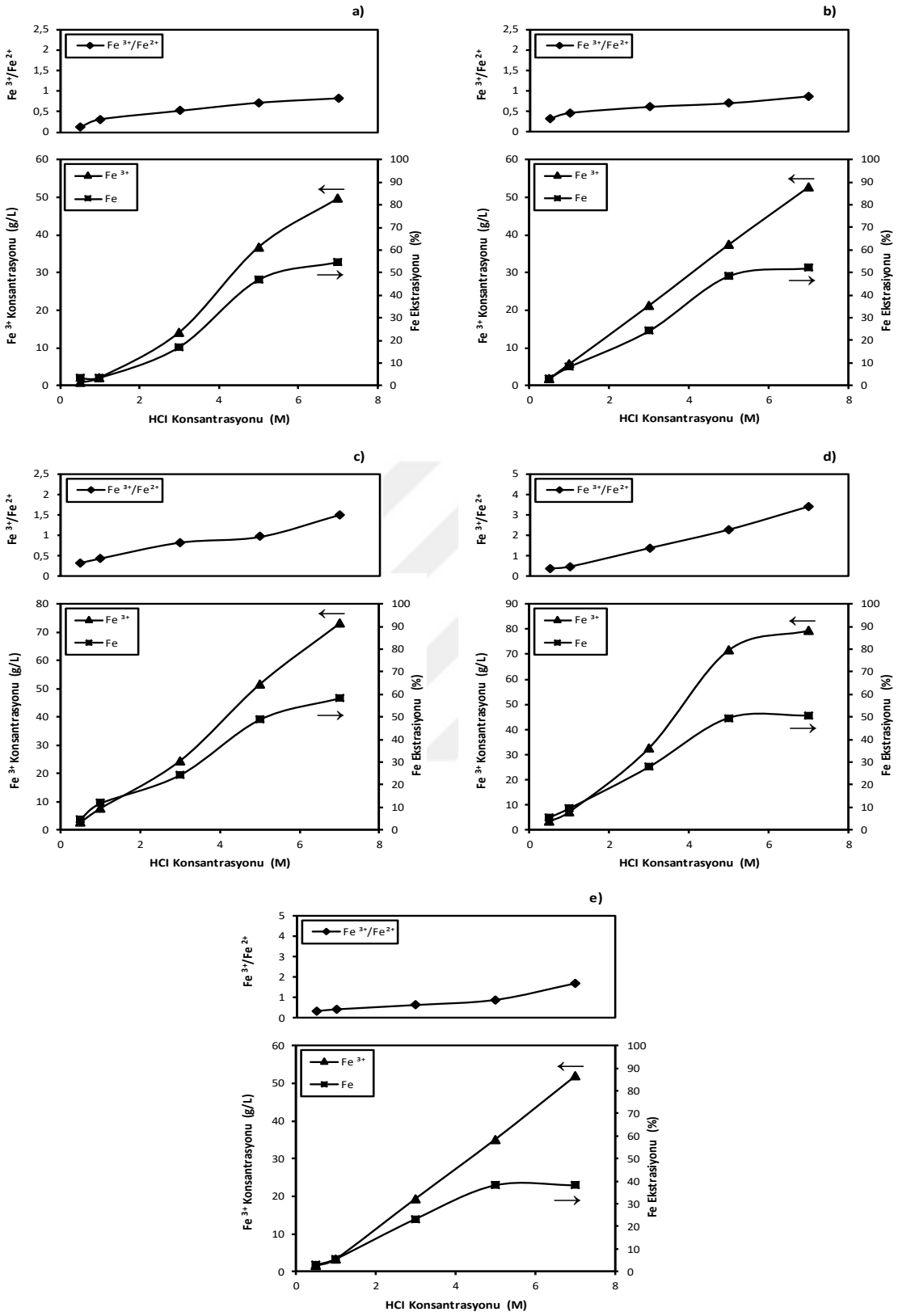
Şekil 23, 1/10 katı-sıvı oranında 30 dk liç süresinde değişen HCl konsantrasyonun etkisini göstermektedir. Elde edilen sonuçlara göre tufalden demirin % 100 nün çözeltiye alındığı şartların bu deney grubunda oluştuğu görülmektedir (Şekil 23d,e). Buna göre katı-sıvı oranının tufalden demirin çözeltiye alınma şartları üzerinde oldukça etkin bir parametre olduğu, ayrıca artan liç sıcaklığı ile birlikte tufalin tamamının çözündüğü anlaşılmaktadır. 105 °C liç sıcaklığında 7 M HCl konsantrasyonunda demirin tamamının çözeltiye alındığı ve çözeltideki Fe^{3+} konsantrasyonunun yaklaşık 40 g/l olduğu görülmektedir. Bu deney grubunda liç süresinin kısa olmasından dolayı Fe^{3+}/Fe^{2+} oranının en iyi şartlarda 1'i (Fe^{3+}/Fe^{2+} oranının 1 olduğu şartlarda çözeltide eşit miktarda Fe^{3+} ve Fe^{2+} vardır) çok az geçtiği anlaşılmaktadır.



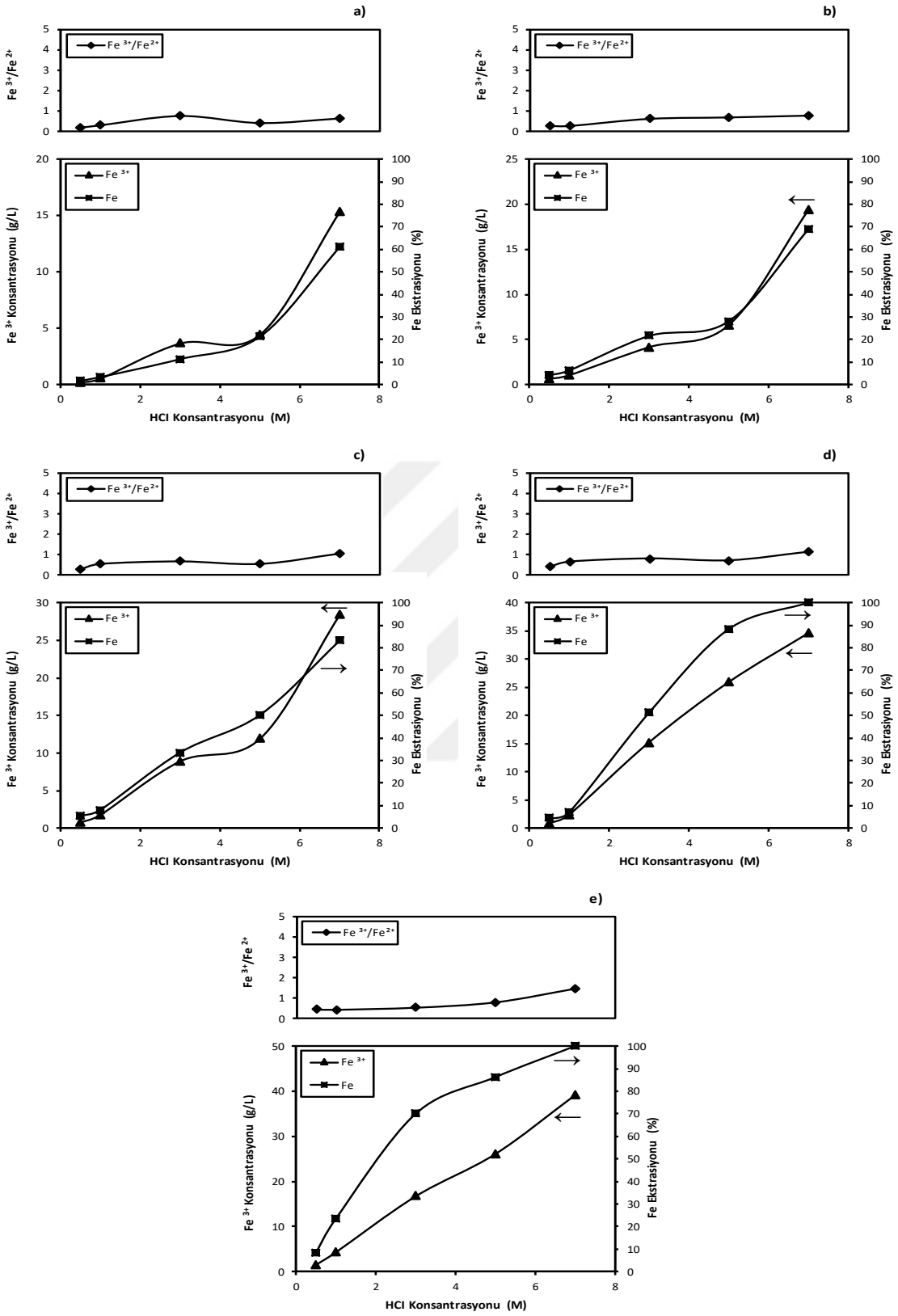
Şekil 20. Tufalden HCl varlığında demir çözünürlüğü üzerinde katı/sıvı oranı ve liç sıcaklığının etkisi (HCl Konsantrasyonu: 1-7 M; Liç Süresi:30 dk; Katı/Sıvı Oranı:1/3; Liç Sıcaklığı: (a): 25 ºC, (b): 45 ºC, (c): 65 ºC, (d): 85 ºC, (e): 105 ºC; Hava ile Karıştırma (1.5 l/dk); Partikül Boyutu -74 µm)



Şekil 21. Tufalden HCl varlığında demir çözünürlüğü üzerinde katı/sıvı oranı ve liç sıcaklığının etkisi (HCl Konsantrasyonu: 1-7 M; Liç Süresi:120 dk; Katı/Sıvı Oranı:1/3; Liç Sıcaklığı: (a): 25 ºC, (b): 45 ºC, (c): 65 ºC, (d): 85 ºC, (e): 105 ºC; Hava ile Karıştırma (1.5 l/dk); Partikül Boyutu -74 µm)



Şekil 22. Tufalden HCl varlığında demir çözünürlüğü üzerinde katı/sıvı oranı ve liç sıcaklığının etkisi (HCl Konsantrasyonu: 1-7 M; Liç Süresi:360 dk; Katı/Sıvı Oranı:1/3; Liç Sıcaklığı: (a): 25 ºC, (b): 45 ºC, (c): 65 ºC, (d): 85 ºC, (e): 105 ºC; Hava ile Karıştırma (1.5 l/dk); Partikül Boyutu -74 µm)



Şekil 23. Tufalden HCl varlığında demir çözünürlüğü üzerinde katı/sıvı oranı ve liç sıcaklığının etkisi (HCl Konsantrasyonu: 1-7 M; Liç Süresi:30 dk; Katı/Sıvı Oranı:1/10; Liç Sıcaklığı: (a): 25 ºC, (b): 45 ºC, (c): 65 ºC, (d): 85 ºC, (e): 105 ºC; Hava ile Karıştırma (1.5 l/dk); Partikül Boyutu -74 µm)

Liç süresinin 120 dk olduğu deneysel çalışmalar Şekil 24'de görülmektedir. Şekle göre demir çözünürlüğünün liç sıcaklığı ve liç süresi ile çok yakından ilgili olduğu söylenebilir. Şekil 24b'de görüldüğü üzere liç sıcaklığının 45 °C'de 7 M HCl konsantrasyonunun da tufalin % 100'nün çözeltiye alındığı, çözeltideki Fe^{3+} konsantrasyonu değerinin 36 g/l olduğu anlaşılmaktadır. Diğer taraftan, 45 °C'nin üzerinde yapılan bütün deneysel çalışmalarda tufalin tamamının çözeltiye geçtiği ve hatta bu çözünürlük değerine daha düşük HCl (yaklaşık 5 M HCl) konsantrasyonda ulaşıldığı belirlendi. Burada belirtilmesi gereken önemli bir hususu ise, 105 °C'de yapılan çalışmaların 60 dk liç sonucu verilerini belirtiyor olmasıdır. Bu süre kısıtlamasının sebebi yüksek sıcaklık şartlarında geri soğutucu kullanıldığı halde liç çözeltisinde önemli kayıpların meydana gelmesindendir. Şekil 24 'un tamamında Fe^{3+}/Fe^{2+} oranının artan sıcaklık ve HCl konsantrasyonuna bağlı olarak arttığı söylenebilir.

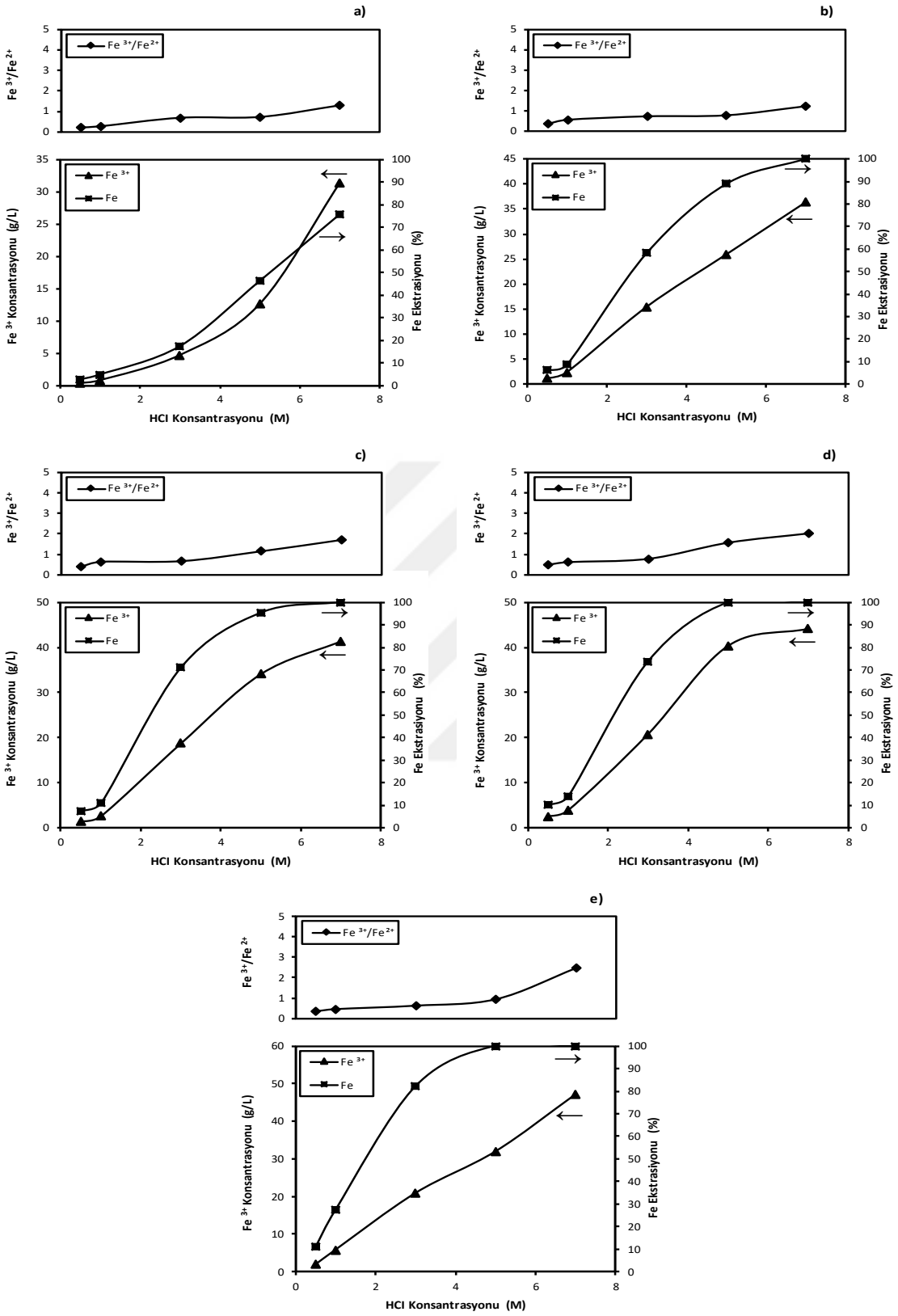
Şekil 25, 360 dk liç süresinde 1/10 katı-sıvı oranında yapılan deneysel çalışmaların sonucunu göstermektedir. Şekilde, artan süre ile birlikte en iyi sonuçların düşük sıcaklıklarda da elde edildiği görülmektedir. 25 °C'de 7 M HCl konsantrasyonunda tufalin % 90'nın çözeltiye alındığı ve bu şartlarda Fe^{3+} konsantrasyonunun 33 g/l olduğu görülmektedir. Bu şartlarda Fe^{3+}/Fe^{2+} oranın da 1.31 olduğu belirlendi. 45 °C'de yapılan çalışmalarda ise 3 M ve 7 M HCl konsantrasyonu şartlarında çözeltiye geçen demir miktarı sırasıyla % 96 ve % 100 olduğu anlaşılmaktadır. Diğer taraftan, aynı deney şartlarında Fe^{3+} konsantrasyonun yaklaşık 50 g/l olduğu ve Fe^{3+}/Fe^{2+} oranının 3 olduğu görülmektedir. Ancak bu deney grubunda yukarıda belirtilen buharlaşma problemlerinin meydana geldiği 85 °C'de 180 dk ve 105 °C'de ise daha düşük liç sürelerinde çalışıldığını söylemek gerekir.

Şekil 26, liç süresinin 30 dk olduğu ve 1/50 katı-sıvı oranında yapılan deneysel çalışmaların sonuçlarını göstermektedir. Şekilde azalan katı-sıvı oranı ile birlikte tufal çözünürlüğünün 25 °C ve 30 dk gibi düşük sıcaklık ve düşük sürede bile % 100'e ulaştığı tespit edildi. Burada dikkat çeken önemli bir husus ise tufalden demirin tamamının çözeltiye geçtiği şartlarda bile çözeltideki Fe^{3+} konsantrasyonunun 13 g/l'yi geçmediği gerçeğidir. HCl varlığında 1/50 katı-sıvı oranında yapılan çalışmalarda tufaldeki demirin tamamının çözeltiye alındığı göz önünde tutulduğunda söz konusu şartlarda çözeltide daha yüksek Fe^{3+}/Fe^{2+} oranının elde edilemeyeceği açıktır (Söz konusu şartlarda çözeltiye alınacak maksimum demir miktarı 13.2 g/l Fe^{3+}olacaktır). Ancak artan liç sıcaklığı ile birlikte Fe^{3+}/Fe^{2+} oranında bariz bir artışın meydan geldiği ve 105 °C'de Fe^{3+}/Fe^{2+} oranının

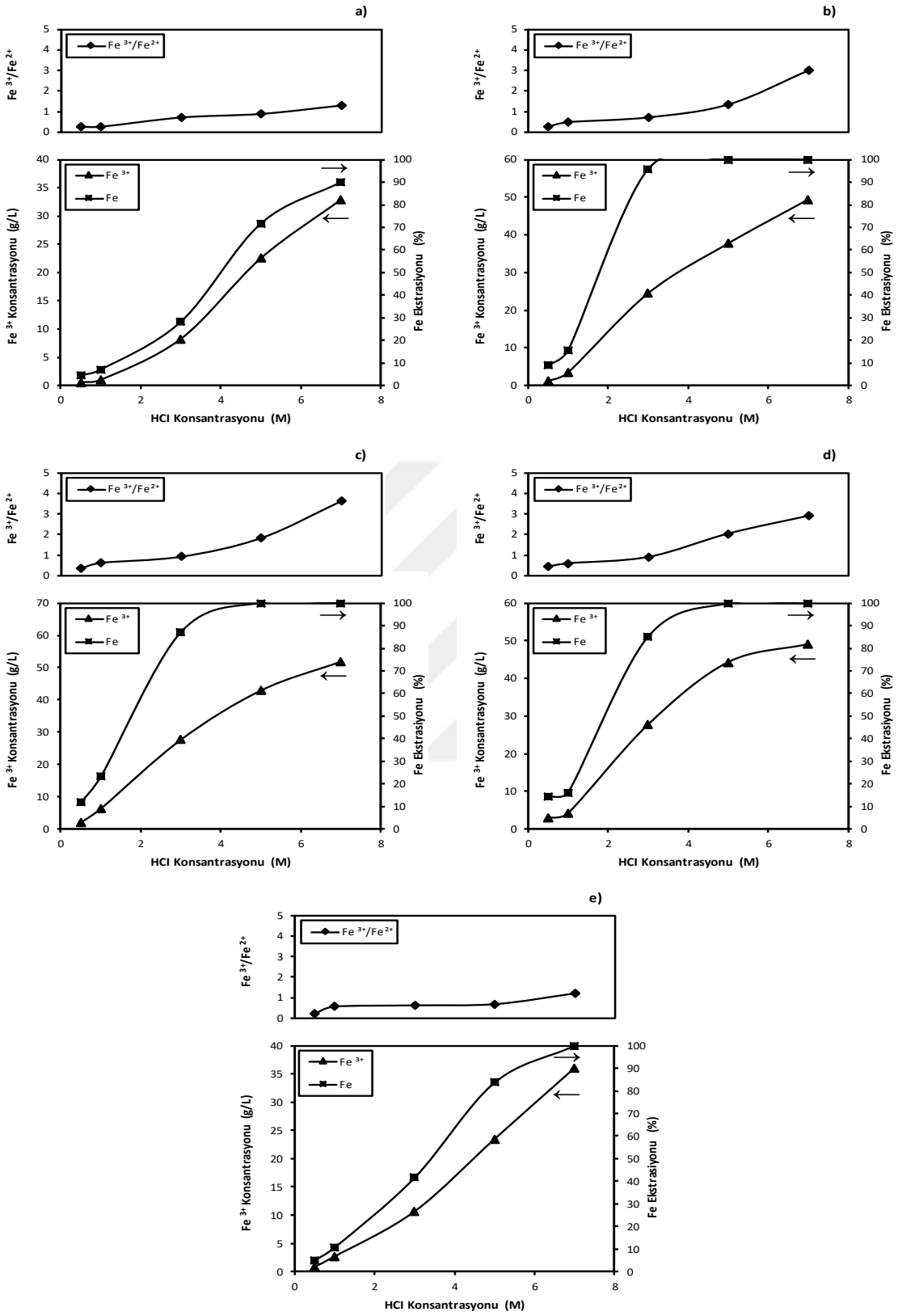
219'a ulaştığı görülmektedir. Tufalde yaklaşık % 68 oranında bulunan demir miktarının çözeltideki konsantrasyon değeri göz önüne alınıp yapılan hesaplamalar neticesinde Fe^{3+}/Fe^{2+} oranının 219 olduğu deney şartlarında çözeltideki demirin % 99.5'nin Fe^{3+} formunda olduğu belirlendi. Buna göre çözeltide bulunan 13.14 g/l Fe^{3+} konsantrasyonuna karşın 0.06 g/l Fe^{2+} olduğu yapılan analizlerde belirlenmiştir (13.14/0.06=219).

Deneysel çalışmanın bu bölümünde 120 dk liç süresinde 1/50 katı-sıvı oranında yapılan çalışmalar yine düşük sıcaklık değerlerinde demirin tamamının çözeltiye alındığını göstermektedir (Şekil 27). Elde edilen sonuçlara göre sadece 25 °C'de yapılan deneysel çalışmaların dışında kalan bütün liç sıcaklıklarında Fe^{3+}/Fe^{2+} oranının ulaşabileceği en üst değere ulaştığı görülmektedir. Burada yine 105 °C'de yapılan çalışmalarda artan buharlaşma etkisinden dolayı liç süresi 60 dk ile sınırlandırılmıştır.

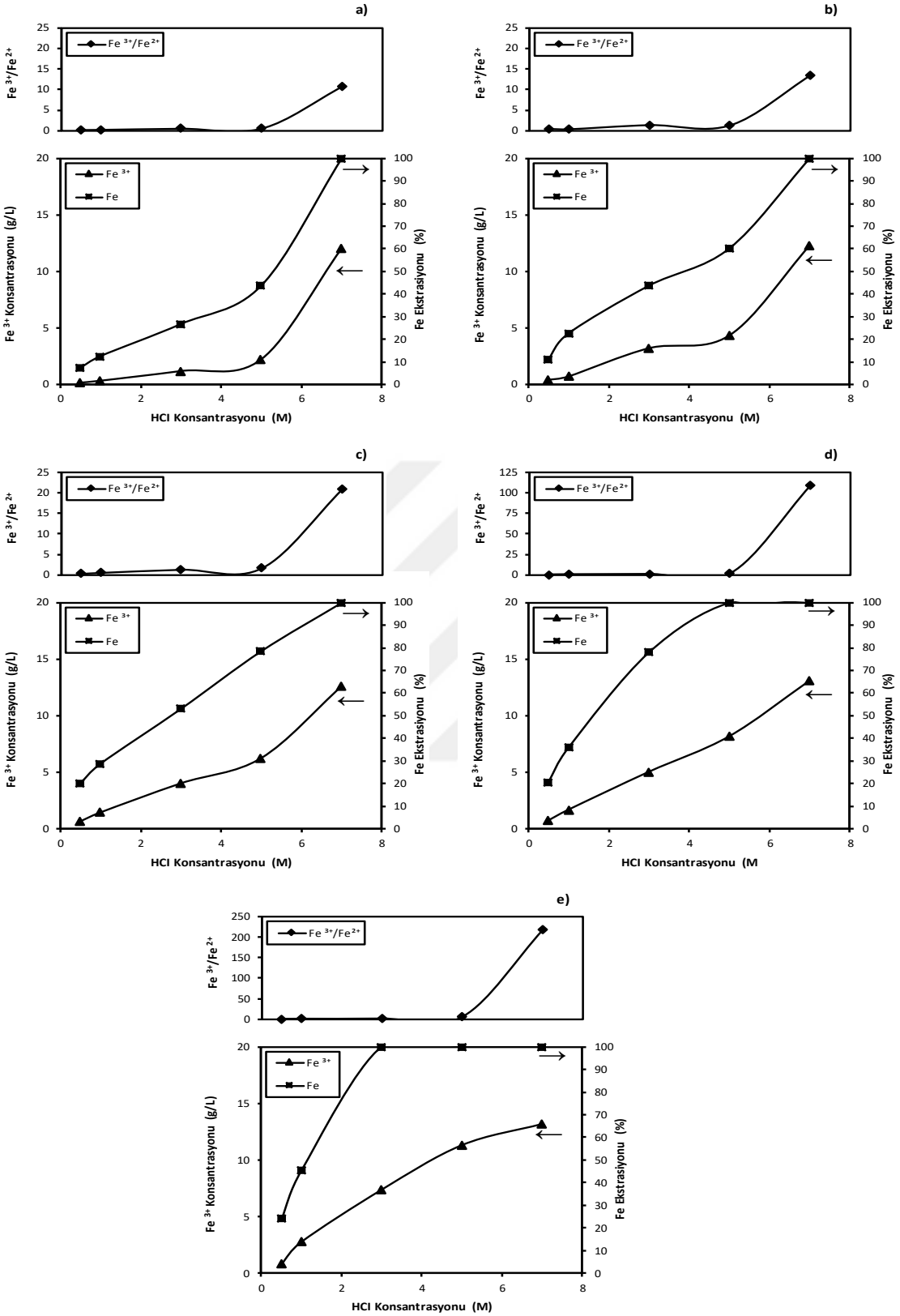
Şekil 28'de 1/50 katı-sıvı oranında 360 dk liç süresinde değişen HCl konsantrasyonu ve liç sıcaklığının sonuç üzerindeki etkisi birlikte görülmektedir. Şekilde tufalden demirin tamamının çözünmesinde daha düşük sıcaklıklar gerektiği anlaşılmaktadır. Ayrıca en yüksek Fe^{3+}/Fe^{2+} oranı olarak belirlenen 329 değerine 85 °C sıcaklık ve 7 M HCl konsantrasyon şartlarında ulaşıldığı belirlendi (Şekil 28d).



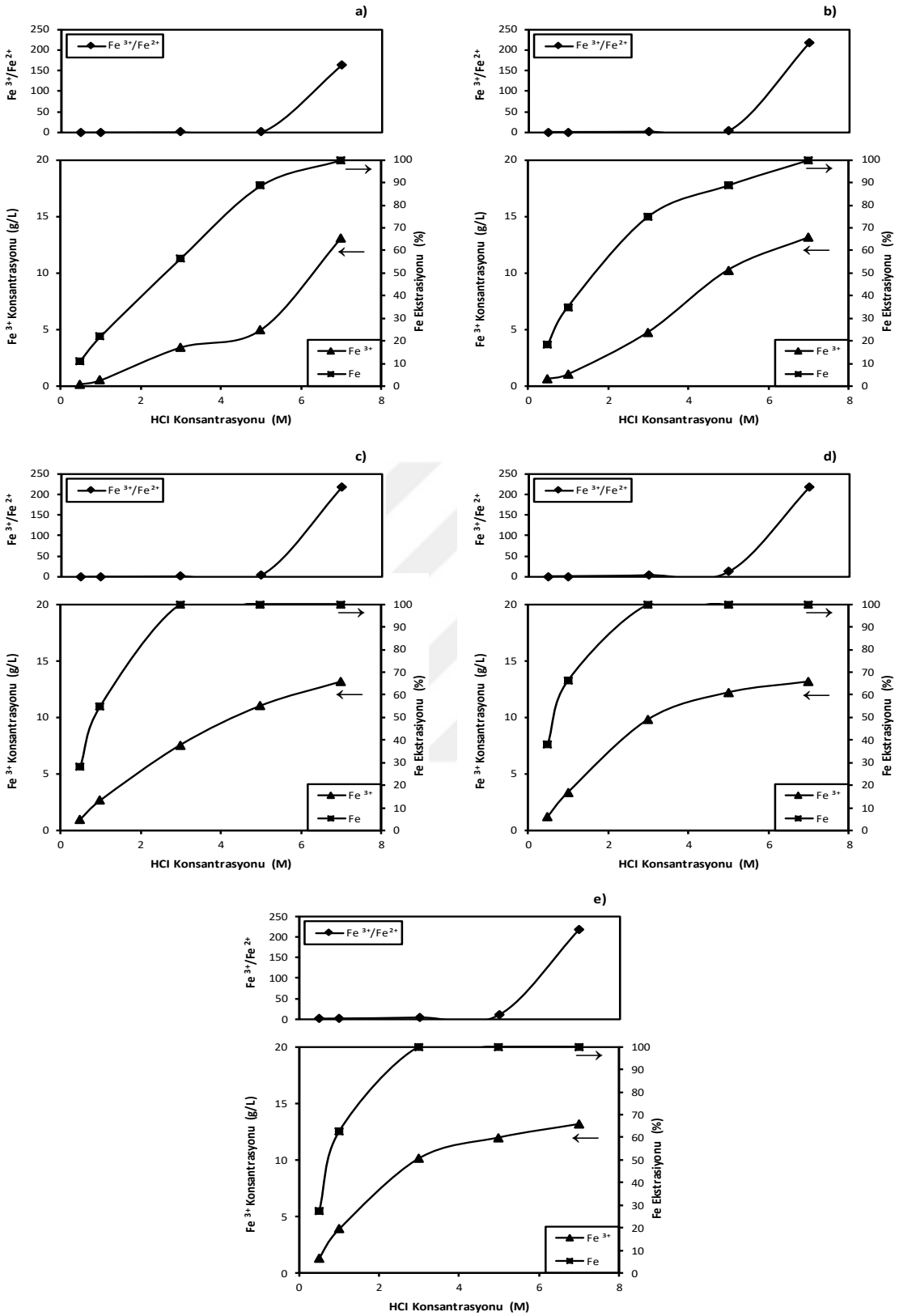
Şekil 24. Tufalden HCl varlığında demir çözünürlüğü üzerinde katı/sıvı oranı ve liç sıcaklığının etkisi (HCl Konsantrasyonu: 1-7 M; Liç Süresi:120 dk; Katı/Sıvı Oranı:1/10; Liç Sıcaklığı: (a): 25 ºC, (b): 45 ºC, (c): 65 ºC, (d): 85 ºC, (e): 105 ºC; Hava ile Karıştırma (1.5 l/dk); Partikül Boyutu -74 µm)



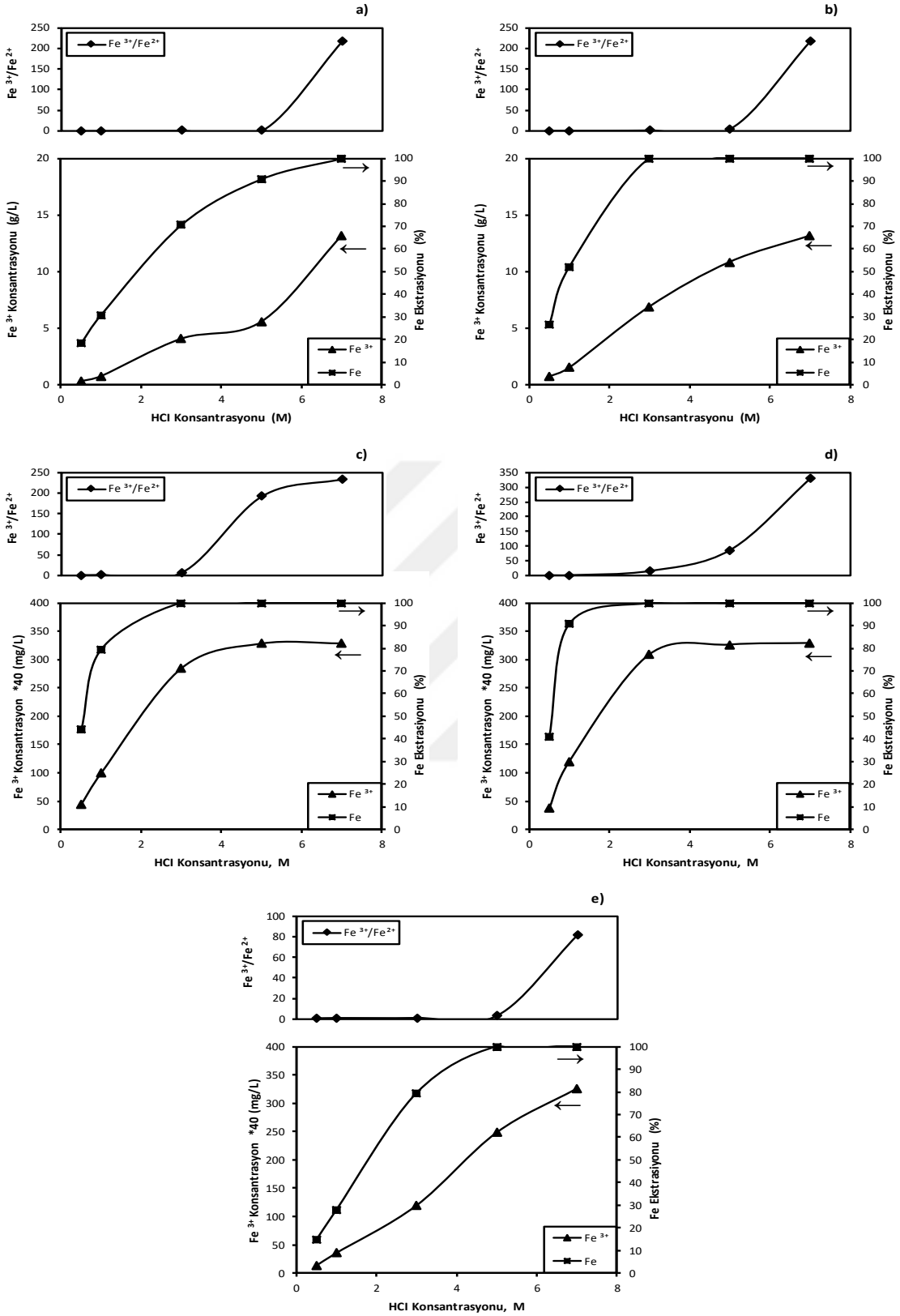
Şekil 25. Tufalden HCl varlığında demir çözünürlüğü üzerinde katı/sıvı oranı ve liç sıcaklığının etkisi (HCl Konsantrasyonu: 1-7 M; Liç Süresi:360 dk; Katı/Sıvı Oranı:1/10; Liç Sıcaklığı: (a): 25 ºC, (b): 45 ºC, (c): 65 ºC, (d): 85 ºC, (e): 105 ºC; Hava ile Karıştırma (1.5 l/dk); Partikül Boyutu -74 µm)



Şekil 26. Tufalden HCl varlığında demir çözünürlüğü üzerinde katı/sıvı oranı ve liç sıcaklığının etkisi (HCl Konsantrasyonu: 1-7 M; Liç Süresi:30 dk; Katı/Sıvı Oranı:1/50; Liç Sıcaklığı: (a): 25 ºC, (b): 45 ºC, (c): 65 ºC, (d): 85 ºC, (e): 105 ºC; Hava ile Karıştırma (1.5 l/dk); Partikül Boyutu -74 µm)



Şekil 27. Tufalden HCl varlığında demir çözünürlüğü üzerinde katı/sıvı oranı ve liç sıcaklığının etkisi (HCl Konsantrasyonu: 1-7 M; Liç Süresi:120 dk; Katı/Sıvı Oranı:1/50; Liç Sıcaklığı: (a): 25 ºC, (b): 45 ºC, (c): 65 ºC, (d): 85 ºC, (e): 105 ºC; Hava ile Karıştırma (1.5 l/dk); Partikül Boyutu -74 µm)



Şekil 28. Tufalden HCl varlığında demir çözünürlüğü üzerinde katı/sıvı oranı ve liç sıcaklığının etkisi (HCl Konsantrasyonu: 1-7 M; Liç Süresi:360 dk; Katı/Sıvı Oranı:1/50; Liç Sıcaklığı: (a): 25 ºC, (b): 45 ºC, (c): 65 ºC, (d): 85 ºC, (e): 105 ºC; Hava ile Karıştırma (1.5 l/dk); Partikül Boyutu -74 µm)

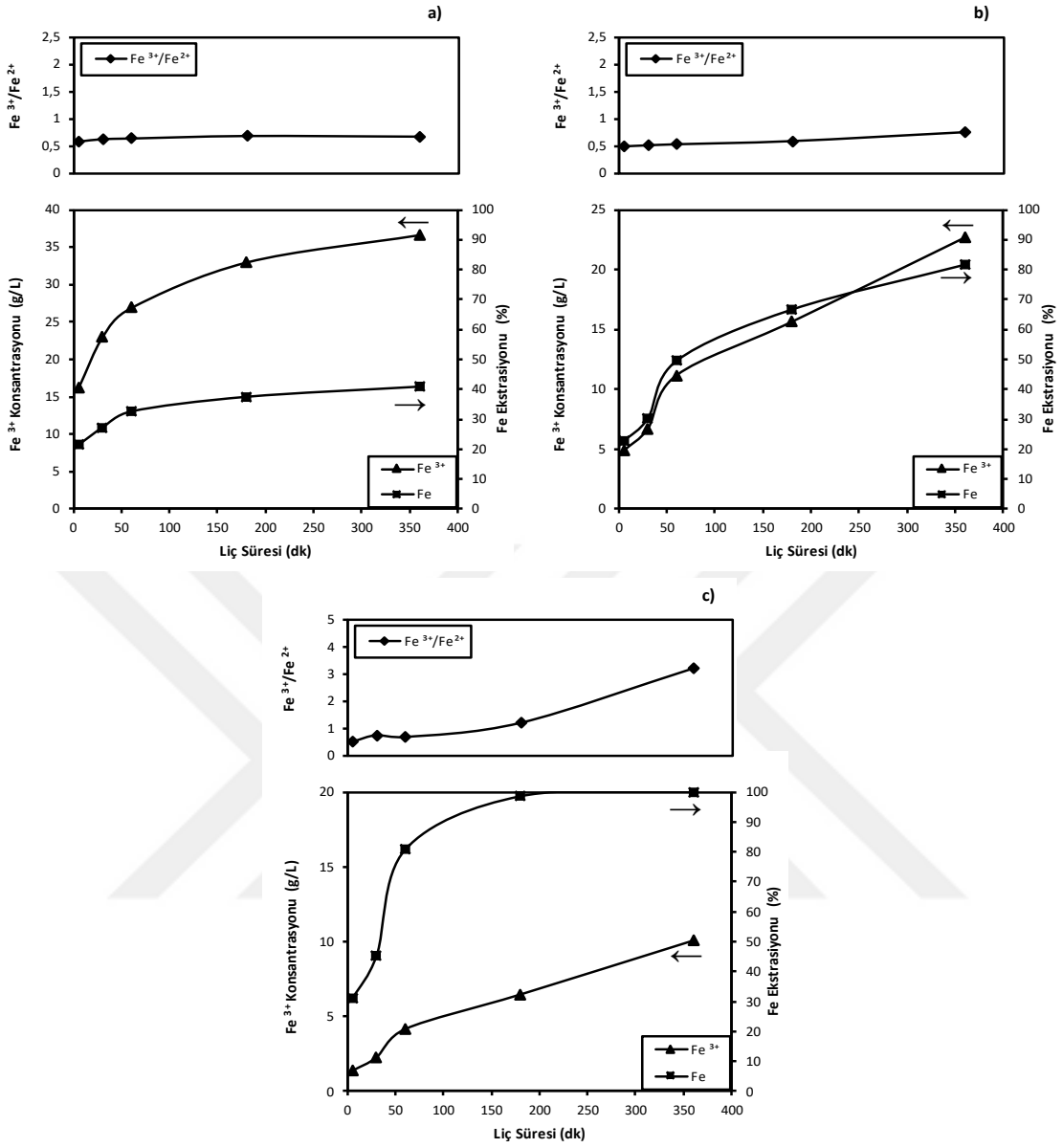
7.2.2. Mekanik Karıştırıcı ile Yapılan Deney Sonuçları

Tufalden demirin klorür formunda çözeltiye alındığı çalışmanın birinci etabında liç reaktanı olarak HCl asidin kullanılması ve tufalde bulunan demirin manyetik alandan kolay etkileniyor olması, çalışmanın bu aşamasında karıştırma yönteminin önemli ve oldukça sınırlı yöntemlerle yapılması gerektiğini göstermektedir. Çalışmanın bu bölümünde tufal ile HCl'in karıştırılması iki bıçaklı ve teflon kaplı bir mekanik karıştırıcı varlığında yapıldı. Oldukça korozif olan HCl'in yüksek konsantrasyonlarında yapılan deneysel çalışmalarda karıştırıcı pervanenin çözünmesini engellemek için karıştırıcı pervane iki bıçaklı ve katlanabilir teflon pervane şeklinde temin edildi ve deneylerde kullanıldı. Deneysel düzen, hava ile yapılan çalışmalar ve incelenen parametrelerle benzer tutularak iki farklı karıştırma yönteminin karşılaştırması yapıldı. Bu amaçla öncelikle sıcaklık, katı-sıvı oranının etkisi, liç süresi ile birlikte incelendi (Şekil 29-33).

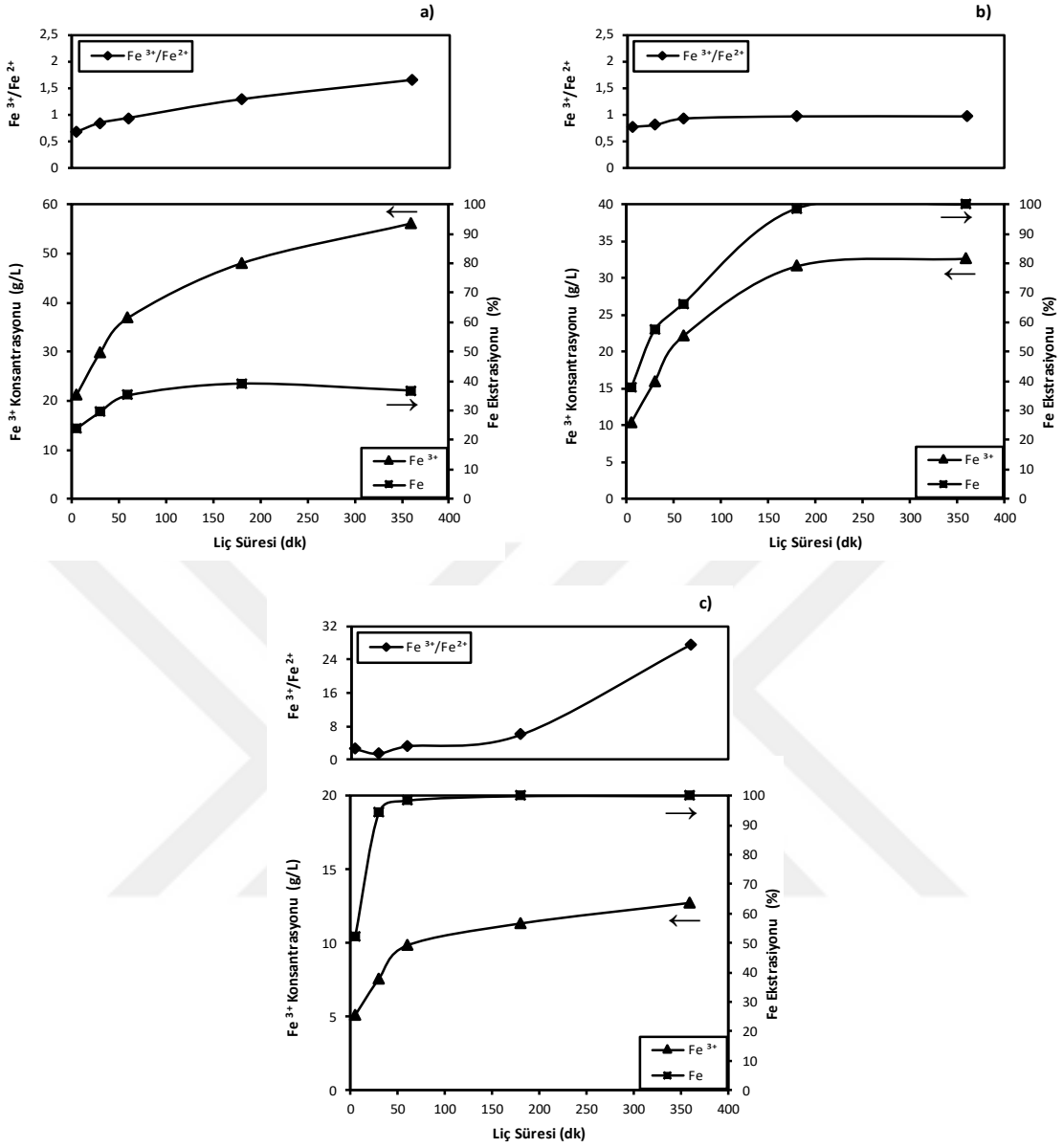
Şekil 29a'da görüldüğü üzere 25 °C'de artan süre ile birlikte 1/3 katı-sıvı oranında 180 dk dan sonra demir çözünürlüğünün fazla değişmediği görülmektedir.

Aynı grafik içinde azalan katı-sıvı oranının demir ekstraksiyonu üzerinde belirleyici bir etkisinin olduğu ve artan süre ile birlikte çözeltiye alınan demir miktarının da arttığı görülmektedir. Çözeltide bulunan Fe^{3+} konsantrasyonu açısından bakıldığında ise en yüksek değere 1/3 katı-sıvı oranı deney şartlarında ulaşıldığı ve 360 dk sonunda 36.61 g/l Fe^{3+} elde edildiği belirlendi. Şekillerde Fe^{3+}/Fe^{2+} oranı açısından bakıldığında 1/50 katı-sıvı oranına kadar söz konusu oranın 0.7-0.8 arasında değiştiği ve 1/50 katı-sıvı oranında bu değerin 3.19 'a ulaştığı görülmektedir.

Şekil 30'da yüksek katı-sıvı oranında (1/3 katı-sıvı oranı) demir çözünürlüğünün sınırlı olduğu (yaklaşık % 37) buna karşın bu deney grubunda en yüksek Fe^{3+} konsantrasyonuna ulaşıldığı (56 g/l) anlaşılmaktadır. Diğer taraftan azalan katı-sıvı oranı ile birlikte demir ekstraksiyonunun % 100 olduğu ve 1/50 katı-sıvı oranı şartlarında 60 dk liç süresinde tufalin tamamının çözeltiye alındığı belirlendi. Aynı deney grubunda liç süresi 360 dk'a artırıldığında demir ekstraksiyonu % 100, çözeltideki Fe^{3+} konsantrasyonu 12.74 g/l ve Fe^{3+}/Fe^{2+} oranı 27.69 olarak belirlendi.



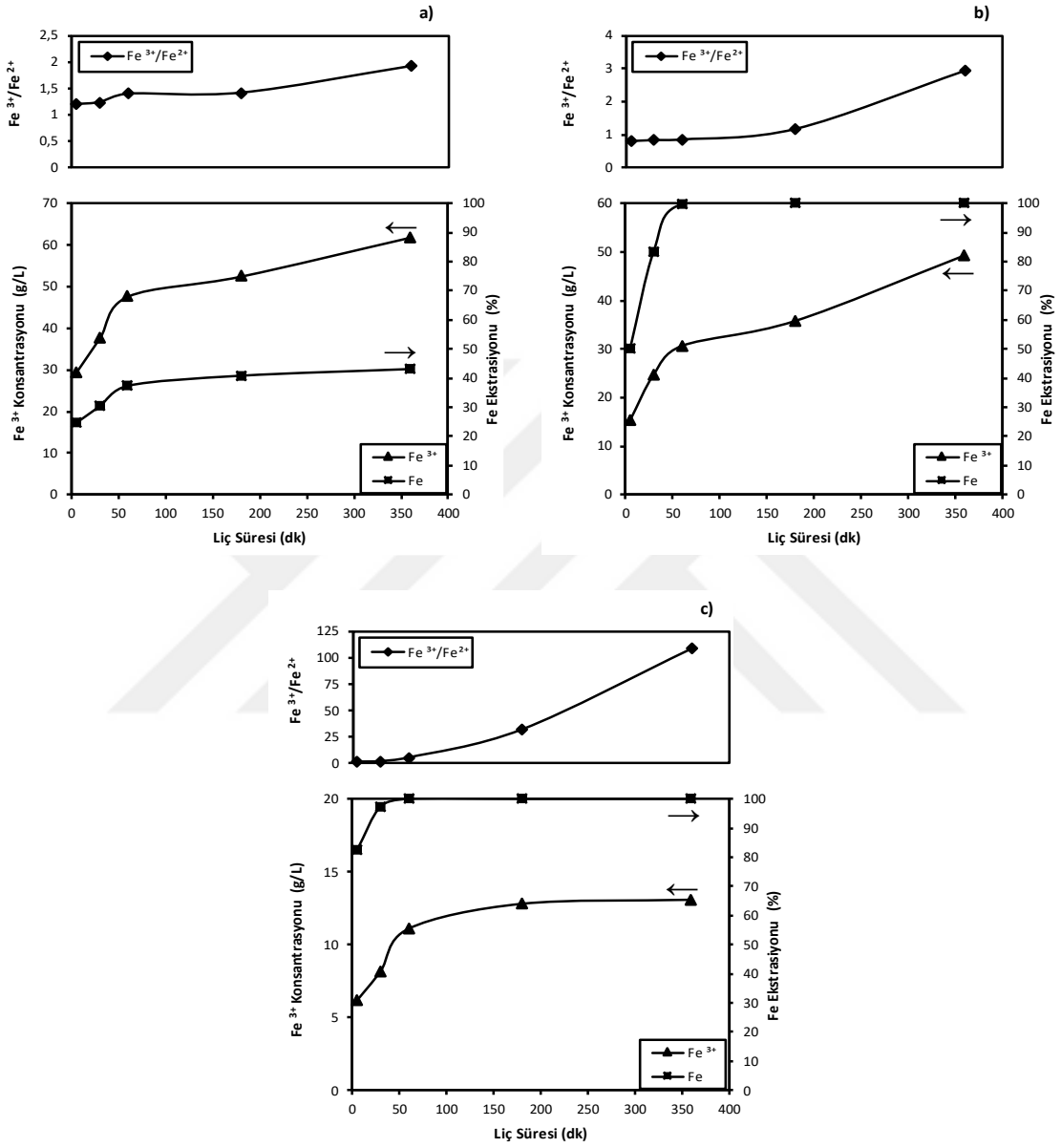
Şekil 29. Tufalden HCl varlığında demir çözünürlüğü üzerinde liç sıcaklığı ve katı/sıvı oranının etkisi (HCl Konsantrasyonu: 5M; Liç Sıcaklığı: 25 ºC; Katı/Sıvı Oranı; (a):1/3, (b):1/5, (c):1/10, g/ml; Mekanik Karıştırma (400 dev/dk); Partikül Boyutu -74 µm)



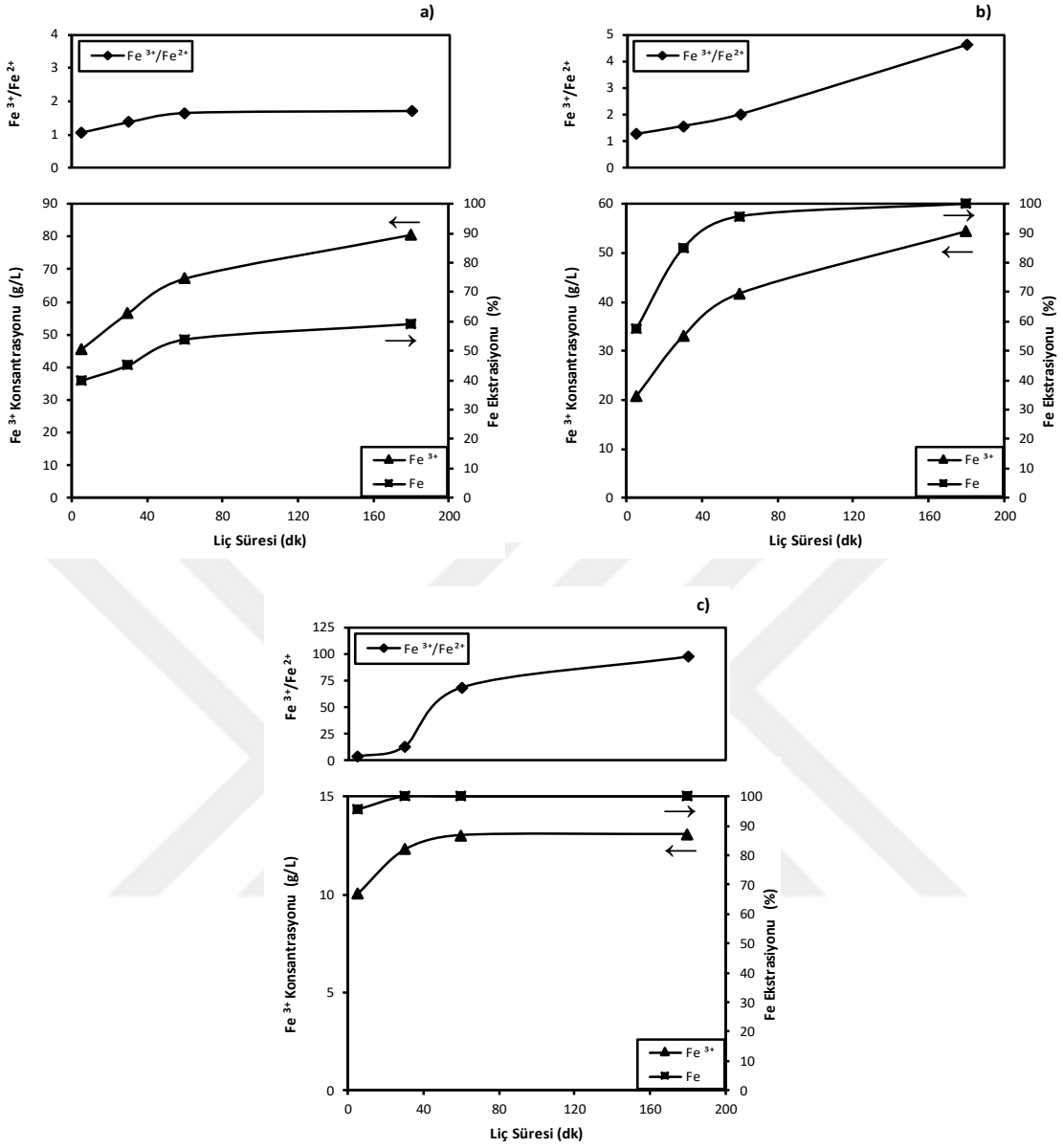
Şekil 30. Tufalden HCl varlığında demir çözünürlüğü üzerinde liç sıcaklığı ve katı/sıvı oranının etkisi (HCl Konsantrasyonu: 5M; Liç Sıcaklığı: 45 ºC; Katı/Sıvı Oranı; (a):1/3, (b):1/5, (c):1/10, g/ml; Mekanik Karıştırma (400 dev/dk); Partikül Boyutu -74 µm)

Şekil 31'de görülen en belirgin deney sonucu, 65 °C sıcaklıkta 1/50 katı-sıvı oranı şartlarında Fe^{3+}/Fe^{2+} oranı artan liç süresi ile değiştiği ve 360 dk sonunda bu oranın 109'a kadar ulaştığıdır. Artan liç sıcaklığı ile çözeltilerin uzun liç süreleri sonunda buharlaşma problemi mekanik karıştırıcı ile yapılan deneylerde de gözlemlendi. Bu kapsamda Şekil 32 ve Şekil 33'de yapılan 85 °C ve 105 °C liç sıcaklığı deneylerinde liç süreleri sırasıyla 180 dk ve 60 dk ile sınırlandırıldı. Şekil 32, liç sıcaklığının demir çözünürlüğü üzerinde etkin olduğunu göstermesi açısından oldukça önemlidir. 1/50 katı-sıvı oranı şartlarında 30 dk gibi oldukça düşük bir liç süresinde tufalden demirin tamamının çözündüğü ve 180 dk

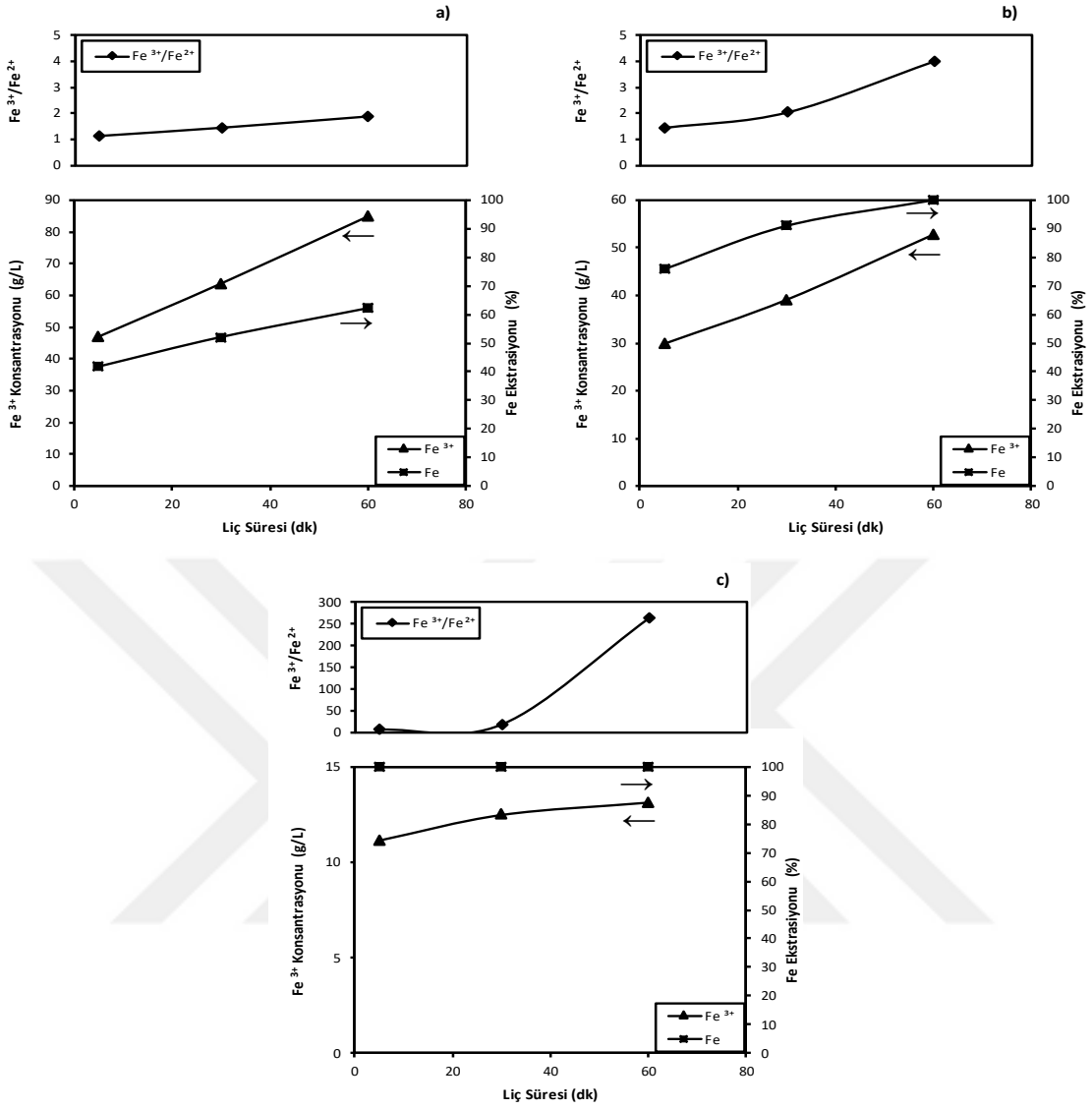
sonunda Fe^{3+}/Fe^{2+} oranının 97.49 olduğu belirlendi. Benzer olarak Şekil 33c'de 1/50 katı-sıvı oranında 105 °C liç sıcaklığında 60 dk liç süresi sonunda demir çözünürlüğü % 100, Fe^{3+} konsantrasyonu 13.15 g/l ve Fe^{3+}/Fe^{2+} oranı ise 264.6 olarak belirlendi.



Şekil 31. Tufalden HCl varlığında demir çözünürlüğü üzerinde liç sıcaklığı ve katı/sıvı oranının etkisi (HCl Konsantrasyonu: 5M; Liç Sıcaklığı: 65 ºC; Katı/Sıvı Oranı; (a):1/3, (b):1/10, (c):1/50, g/ml; Mekanik Karıştırma (400 dev/dk); Partikül Boyutu -74 µm)

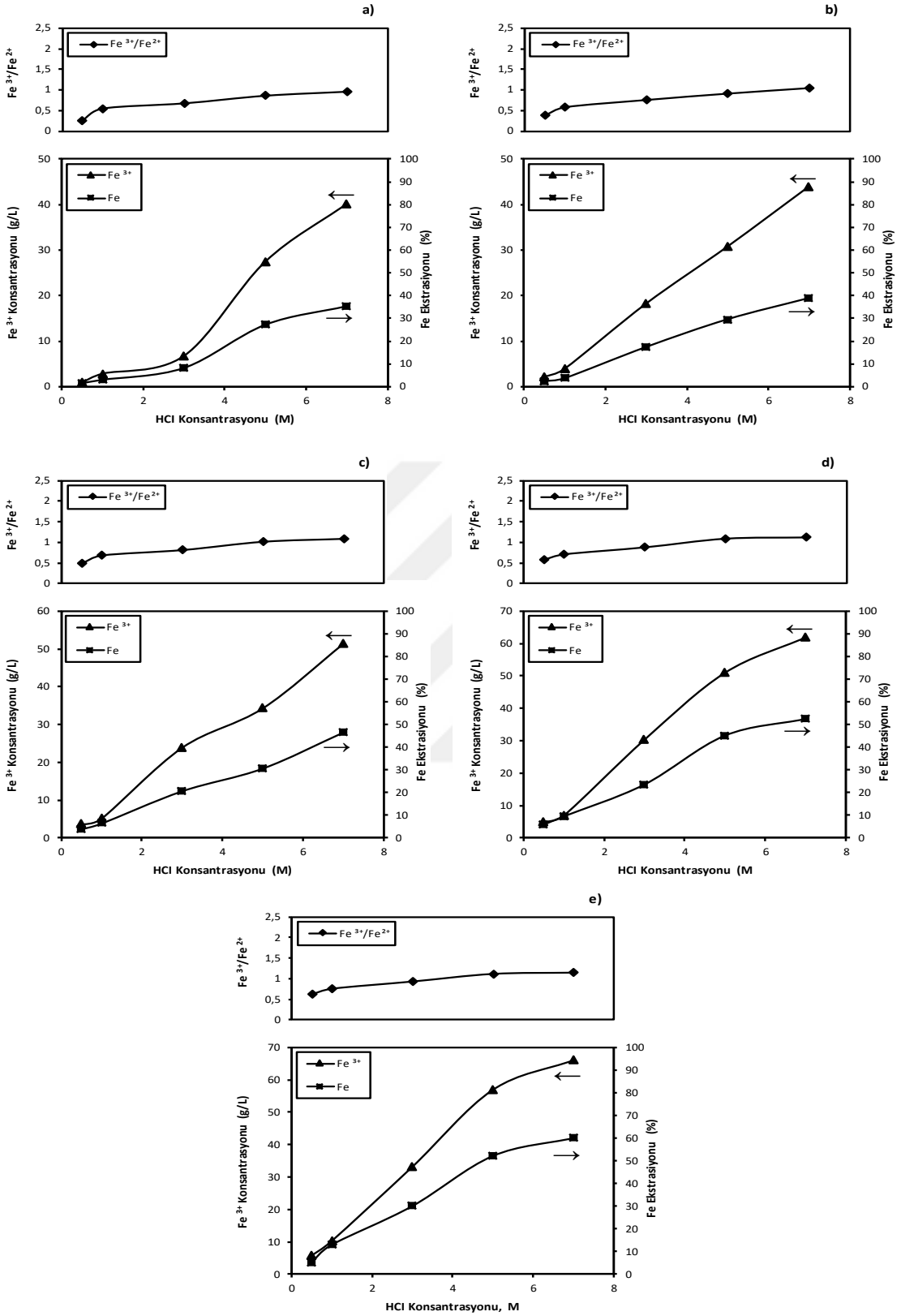


Şekil 32. Tufalden HCl varlığında demir çözünürlüğü üzerinde liç sıcaklığı ve katı/sıvı oranının etkisi (HCl Konsantrasyonu: 5M; Liç Sıcaklığı: 85 ºC; Katı/Sıvı Oranı; (a):1/3, (b):1/10, (c):1/50, g/ml; Mekanik Karıştırma (400 dev/dk); Partikül Boyutu -74 µm)



Şekil 33. Tufalden HCl varlığında demir çözünürlüğü üzerinde liç sıcaklığı ve katı/sıvı oranının etkisi (HCl Konsantrasyonu: 5M; Liç Sıcaklığı: 105 ºC; Katı/Sıvı Oranı; (a):1/3, (b):1/10, (c):1/50, g/ml; Mekanik Karıştırma (400 dev/dk); Partikül Boyutu -74 µm)

Liç sıcaklığı, liç süresi, HCl konsantrasyonu ve katı-sıvı oranı etkisinin incelendiği deney sonuçları Şekil 34-42'de görülmektedir. Şekil 34'de 30 dk liç süresi ve 1/3 katı-sıvı oranı sabit parametrelerinde liç sıcaklığı ile HCl konsantrasyonu değişiminin sonuç üzerindeki etkileri görülmektedir. Şekilde artan liç sıcaklığı ve HCl konsantrasyonu ile birlikte demir çözünürlüğünün arttığı görülmektedir. Buna göre 25 °C ve 7 M HCl konsantrasyonunda demir ekstraksiyonu % 35.4, Fe^{3+} konsantrasyonu 40.2 g/l ve Fe^{3+}/Fe^{2+} oranı 0.97 olarak belirlenirken, 105 °C ve 7 M HCl konsantrasyonunda demir ekstraksiyonu % 59.9, Fe^{3+} konsantrasyonu 66.11 g/l ve Fe^{3+}/Fe^{2+} oranı 1.14 olarak belirlendi.



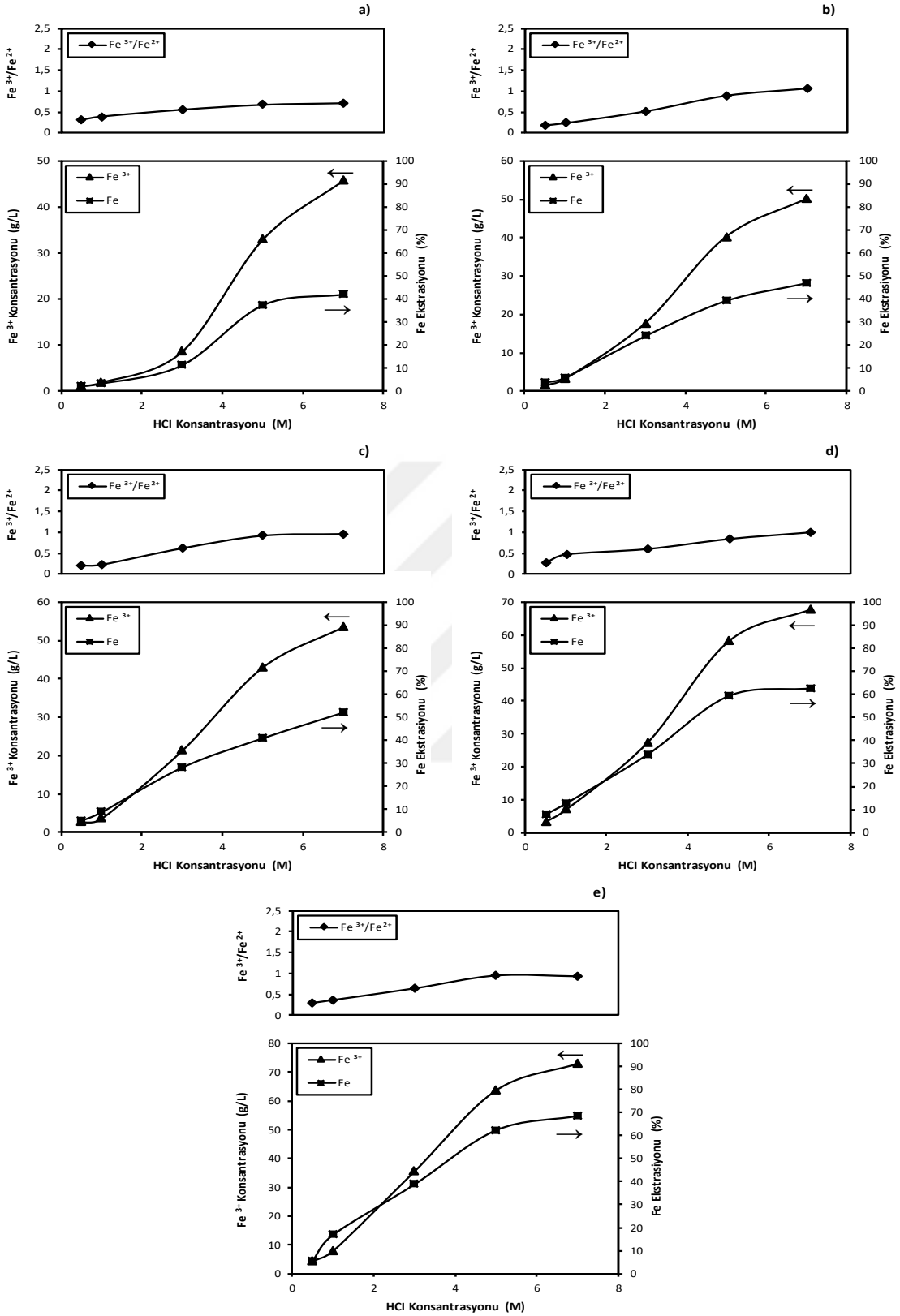
Şekil 34. Tufalden HCl varlığında demir çözünürlüğü üzerinde katı/sıvı oranı ve liç sıcaklığının etkisi (HCl Konsantrasyonu: 1-7 M; Liç Süresi:30 dk; Katı/Sıvı Oranı:1/3; Liç Sıcaklığı: (a): 25 ºC, (b): 45 ºC, (c): 65 ºC, (d): 85 ºC, (e): 105 ºC; Mekanik Karıştırma (400 dev/dk); Partikül Boyutu -74 µm)

Şekil 35'de 105 °C'de yapılan deneylerin dışında kalan çalışmaların tamamı 120 dk'da gerçekleştirilmiş, yine çözelti buharlaşması probleminden dolayı Şekil 35e'de yapılan deneyler 60 dk ile sınırlandırılmıştır. Şekilde, artan liç süresinin metal çözünürlüğü üzerinde önemli etkisinin olduğu anlaşılmaktadır. Şekilde en iyi şartların Şekil 35d'de oluşturulan deney grubunda elde edildiği buna göre 85 °C'de 120 dk liç süresinde 1/3 katı-sıvı oranında 7 M HCl konsantrasyonunda demirin % 62.5'nin çözeltiye alındığı, çözeltide 67.68 g/l Fe^{3+} olduğu ve Fe^{3+}/Fe^{2+} oranının 1 olduğu belirlendi.

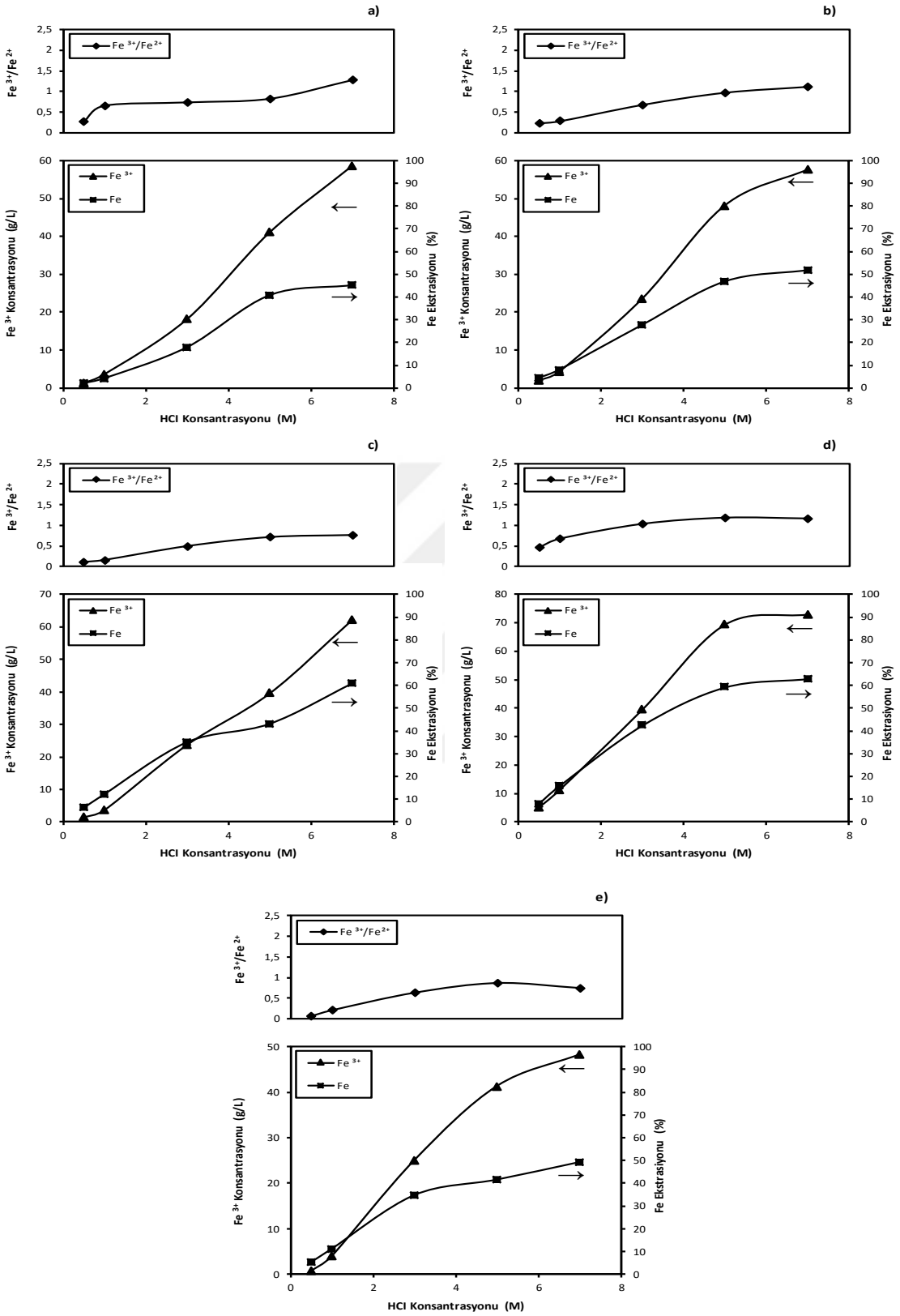
Şekil 36'da liç süresinin 360 dk olduğu deney sonuçları görülmektedir. Artan liç süresi ile birlikte çözeltilerin buharlaşma miktarında önemli artışlar meydana gelmesinden dolayı, deneylerde 85 °C'de 180 dk ve 105 °C'de ise 5 dk olarak gösterilmiştir. Şekil 36'da artan HCl konsantrasyonu ve liç sıcaklığı ile birlikte demir çözünürlüğünün arttığı görülmektedir. 1/3 katı-sıvı oranı ile yapılan çalışmalarda liç ortamında bulunan katı miktarının fazla olmasından dolayı deneysel çalışmaların tamamında çözünürlüğün sınırlı olduğu ve yaklaşık olarak % 65'i geçmediği görülmektedir. Aynı deney grubundan elde edilen sonuçların hava ile yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar ile karşılaştırıldığında ise sonuçların büyük oranda benzerlik gösterdiği sadece demir çözünürlüğü açısından mekanik karıştırmanın daha üstün olduğu söylenebilir.

Katı-sıvı oranının 1/10 olduğu ve 30 dk liç süresinde yapılan deneysel çalışmaların sonucu Şekil 37'de görülmektedir. Şekilde artan liç sıcaklığı ve artan HCl konsantrasyonu ile birlikte çözeltiye geçen demir miktarında artış olduğu, Fe^{3+} konsantrasyonu açısından artan HCl ile arttığı ancak yüksek liç sıcaklıklarında belirgin bir artış olmadığı anlaşılmaktadır.

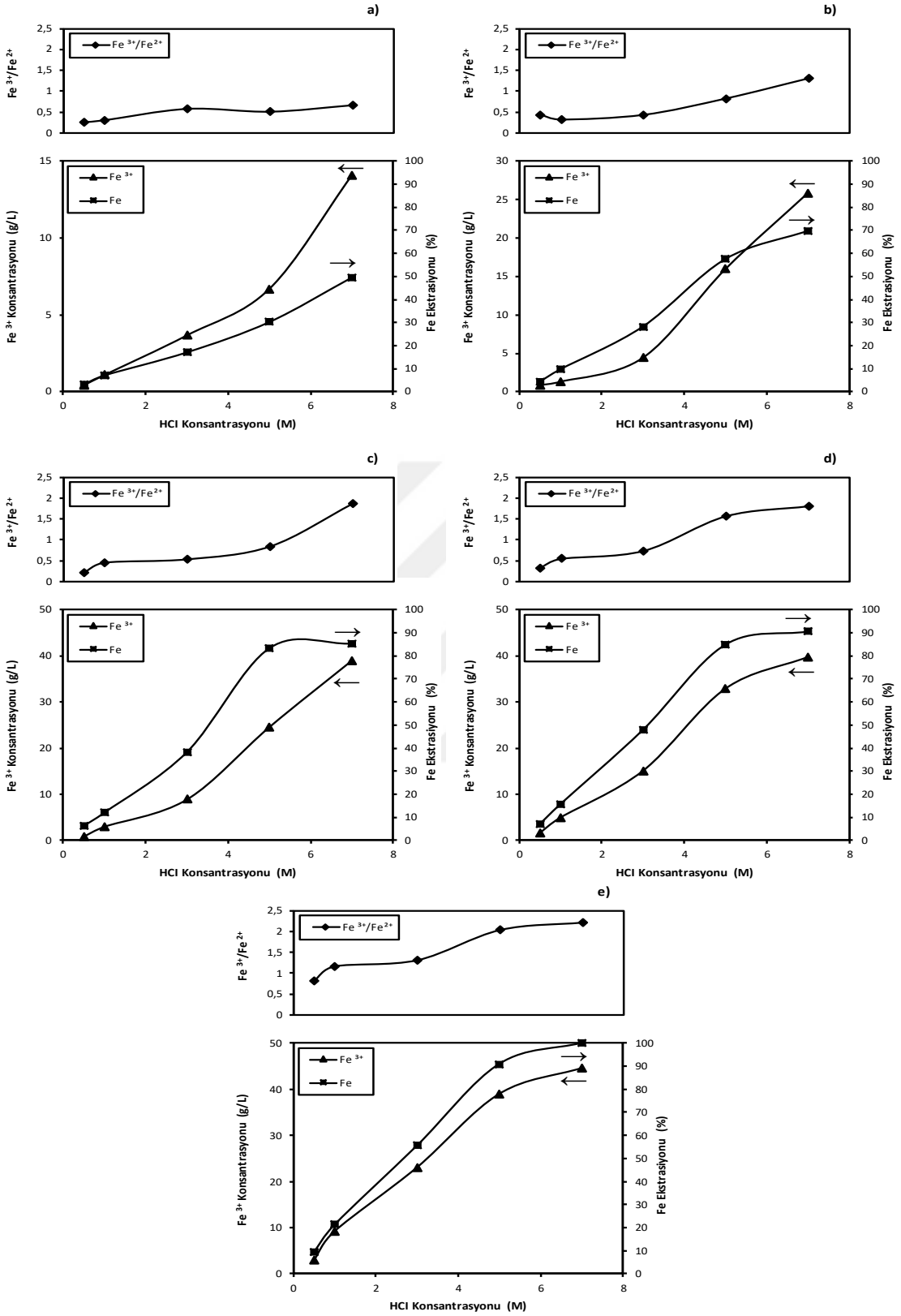
Şekil 38'de demir çözünürlüğünün % 100'e ulaştığı, sıcaklığın 45 °C ve HCl konsantrasyonunun demirin tamamının çözeltiye alınmasında 5 M'a kadar düştüğü görülmektedir. Grafiklerde artan sıcaklık ile birlikte tufal çözünürlüğünün % 100 olduğu şartların hepsinde HCl konsantrasyonu değerinin 5 M olduğu anlaşılmaktadır. Şekilde en iyi şartların 105 °C'de 7 M HCl konsantrasyonu varlığında 60 dk liç süresinde elde edildiği ve buna göre demir çözünürlüğünün % 100, Fe^{3+} konsantrasyonun 55.05 g/l ve Fe^{3+}/Fe^{2+} oranının 5.04 olduğu belirlendi.



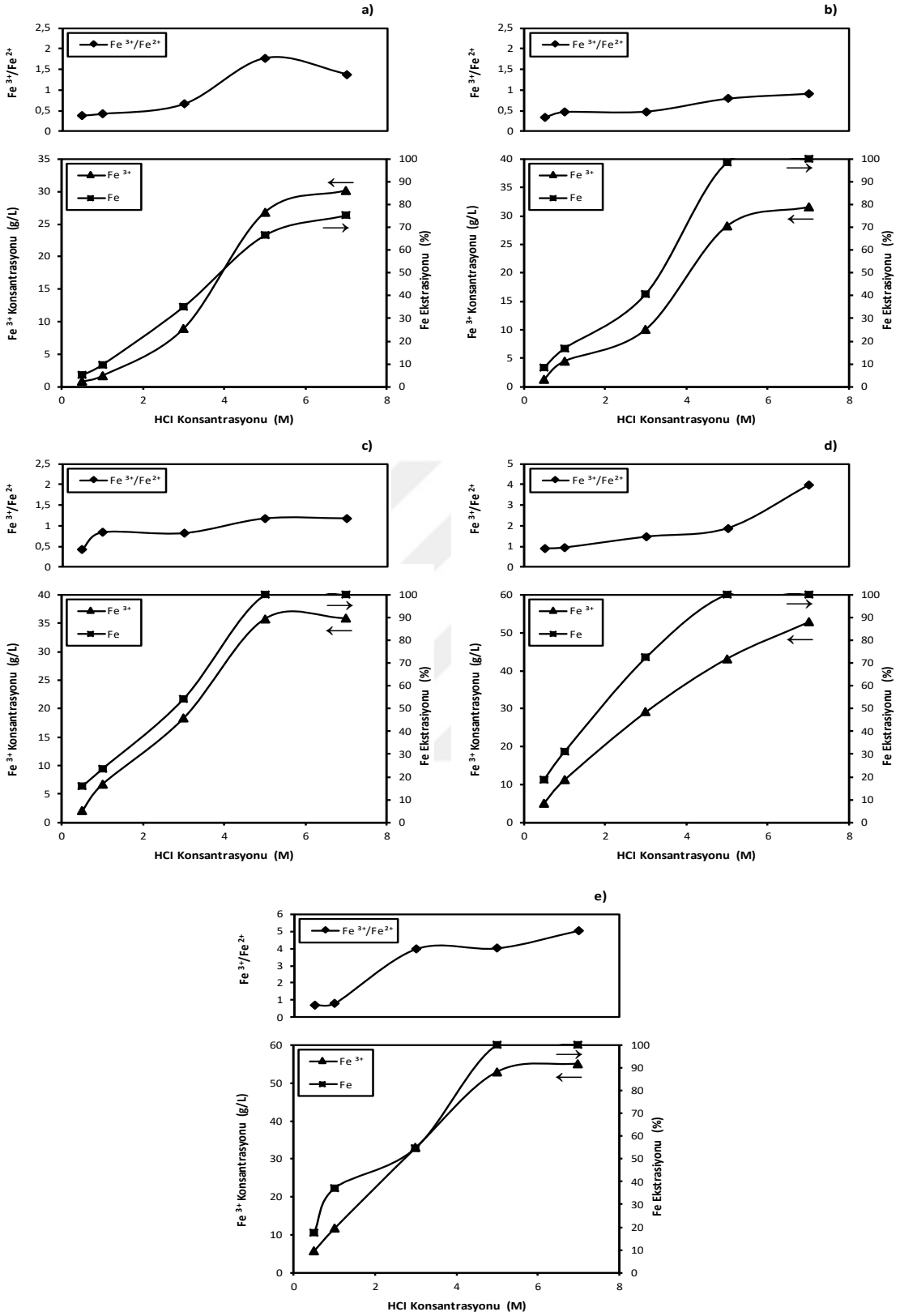
Şekil 35. Tufalden HCl varlığında demir çözünürlüğü üzerinde katı/sıvı oranı ve liç sıcaklığının etkisi (HCl Konsantrasyonu: 1-7 M; Liç Süresi:120 dk; Katı/Sıvı Oranı:1/3; Liç Sıcaklığı: (a): 25 ºC, (b): 45 ºC, (c): 65 ºC, (d): 85 ºC, (e): 105 ºC; Mekanik Karıştırma (400 dev/dk) Partikül Boyutu -74 µm)



Şekil 36. Tufalden HCl varlığında demir çözünürlüğü üzerinde katı/sıvı oranı ve liç sıcaklığının etkisi (HCl Konsantrasyonu: 1-7 M; Liç Süresi:360 dk; Katı/Sıvı Oranı:1/3; Liç Sıcaklığı: (a): 25 ºC, (b): 45 ºC, (c): 65 ºC, (d): 85 ºC, (e): 105 ºC; Mekanik Karıştırma (400 dev/dk); Partikül Boyutu -74 µm)



Şekil 37. Tufalden HCl varlığında demir çözünürlüğü üzerinde katı/sıvı oranı ve liç sıcaklığının etkisi (HCl Konsantrasyonu: 1-7 M; Liç Süresi:30 dk; Katı/Sıvı Oranı:1/10; Liç Sıcaklığı: (a): 25 ºC, (b): 45 ºC, (c): 65 ºC, (d): 85 ºC, (e): 105 ºC; Mekanik Karıştırma (400 dev/dk); Partikül Boyutu -74 µm)



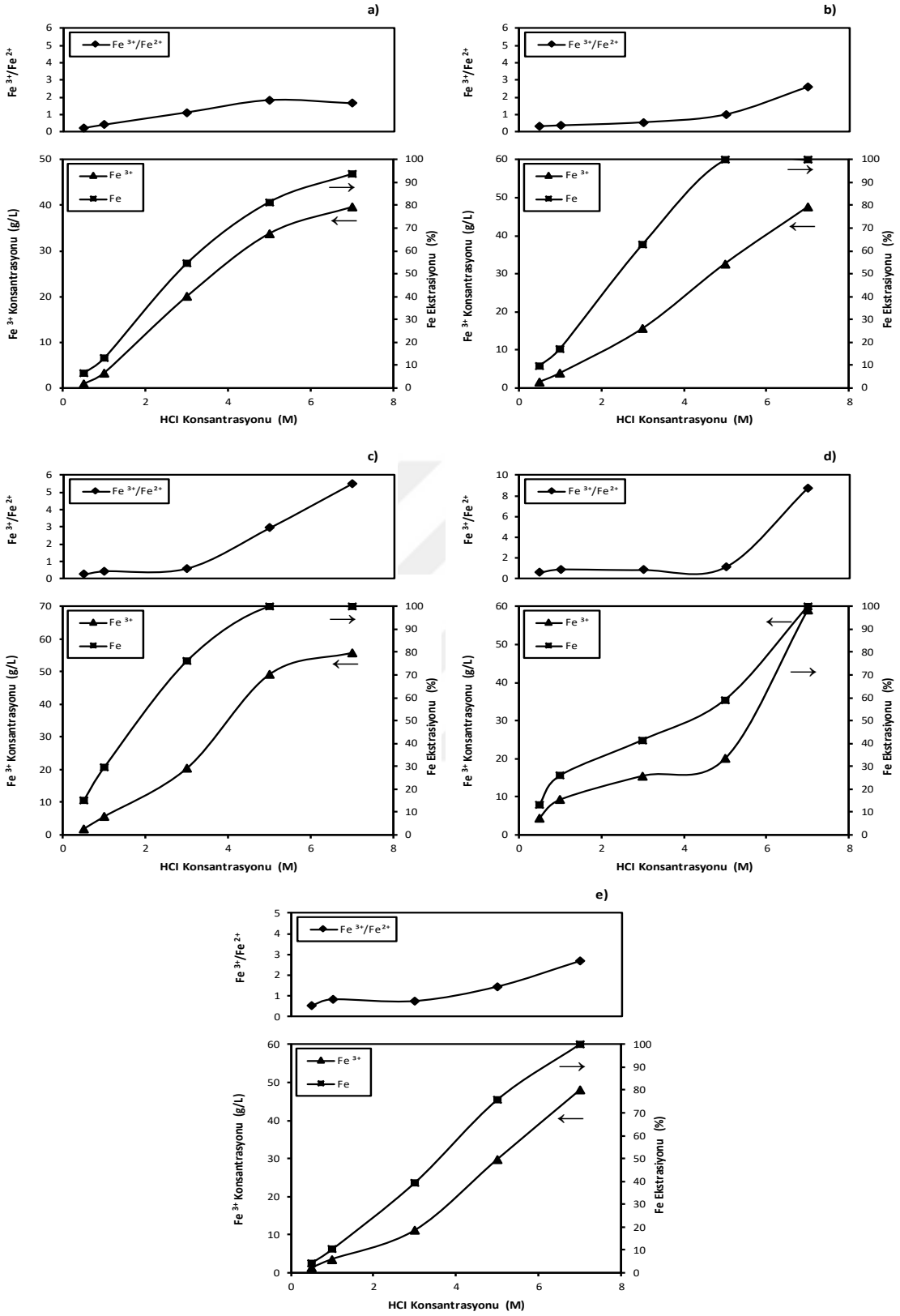
Şekil 38. Tufalden HCl varlığında demir çözünürlüğü üzerinde katı/sıvı oranı ve liç sıcaklığının etkisi (HCl Konsantrasyonu: 1-7 M; Liç Süresi:120 dk; Katı/Sıvı Oranı:1/10; Liç Sıcaklığı: (a): 25 ºC, (b): 45 ºC, (c): 65 ºC, (d): 85 ºC, (e): 105 ºC; Mekanik Karıştırma (400 dev/dk); Partikül Boyutu -74 µm)

Şekil 39'da 1/10 katı-sıvı oranında 360 dk liç süresinde yapılan deneylerin sonuçları görülmektedir. Burada yine yüksek liç sıcaklıklarında ve düşük liç süresinde çalışmalar yapılmıştır. Bu deney grubunda da % 100 demir çözünürlüğüne 45 °C ve 5 M HCl konsantrasyonunda ulaşıldığı görülmektedir.

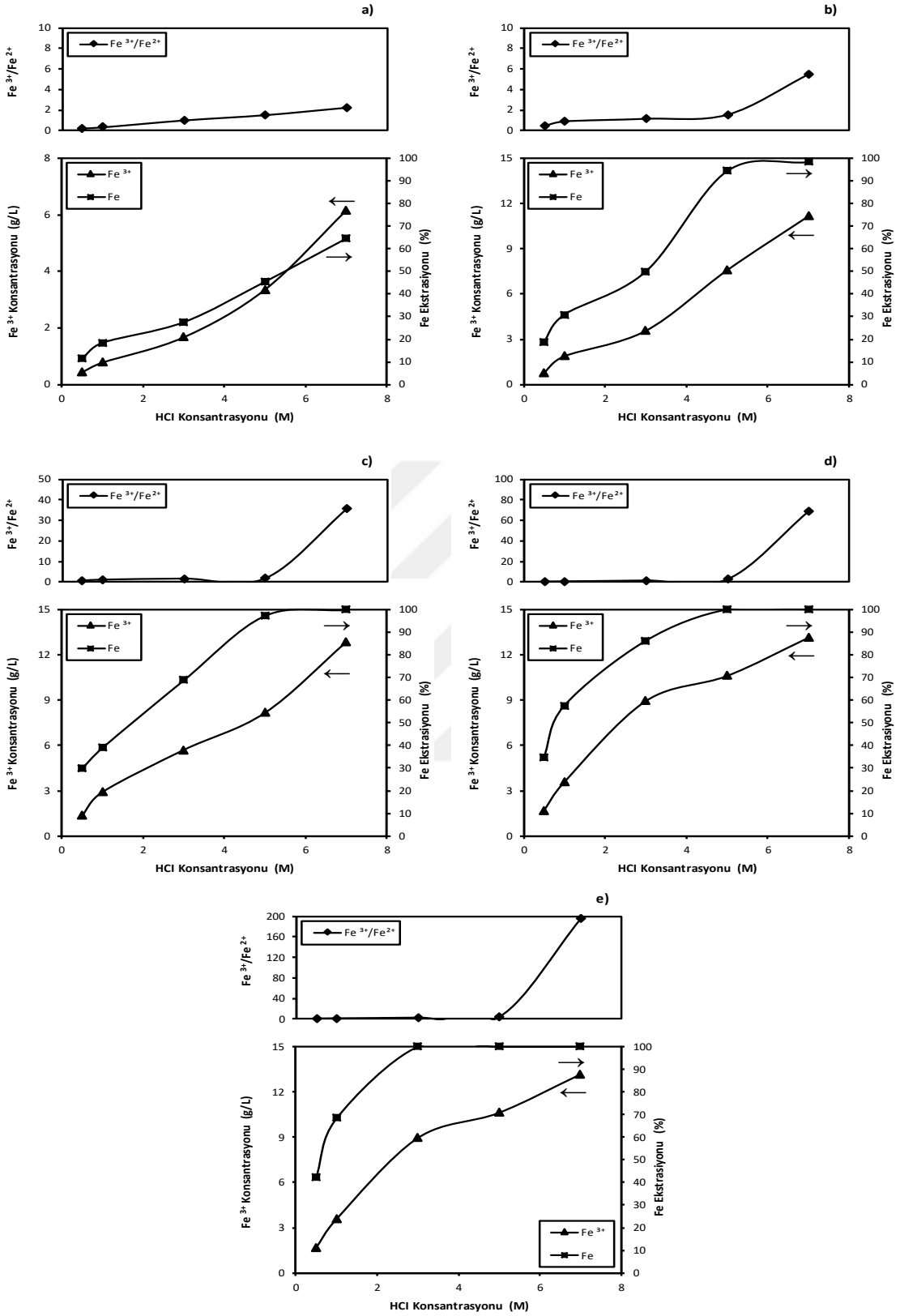
30 dk liç süresinde 1/50 katı-sıvı oranında yapılan çalışmaların sonuçları Şekil 40'da görülmektedir. Şekilde artan liç sıcaklığı ve artan HCl konsantrasyonu ile birlikte demir çözünürlüğünün arttığı görülmektedir. 105 °C'de yapılan çalışmalarda 3 M HCl konsantrasyonu ile muamele edilmiş tufaldeki demirin tamamının çözeltiye alındığı anlaşılmaktadır. Yine aynı şartlarda 7 M HCl konsantrasyonu değerinde % 100 demir çözünürlüğünde 13.13 g/l Fe^{3+} konsantrasyonu ve Fe^{3+}/Fe^{2+} oranının 196 olduğu belirlendi.

Katı-sıvı oranı 1/50 olduğu deneysel çalışmalarda liç süresi 120 dk olduğunda 25 °C gibi oldukça düşük bir liç sıcaklığında 5 M HCl kullanıldığı şartlarda demir çözünürlüğünün % 100 olduğu belirlendi (Şekil 41). Şekilde en yüksek Fe^{3+}/Fe^{2+} oranı 85 °C'de 7 M HCl konsantrasyonunda 120 dk sonunda elde ediliyor iken (Fe^{3+}/Fe^{2+} oranı=195.99) 105 °C'de aynı şartlarda 60 dk sonunda elde edildiği görülmektedir (Fe^{3+}/Fe^{2+} oranı=294.49). Şekil 42'de aynı deney şartlarında yürütülen çalışmanın 360 dk'lık liç süresine ait deney sonuçları görülmektedir. Elde edilen sonuçlara göre demir ekstraksiyonu ve Fe^{3+} konsantrasyonu açısından 120 dk ile elde edilen sonuçlardan çok farklı olmadığı anlaşılmaktadır.

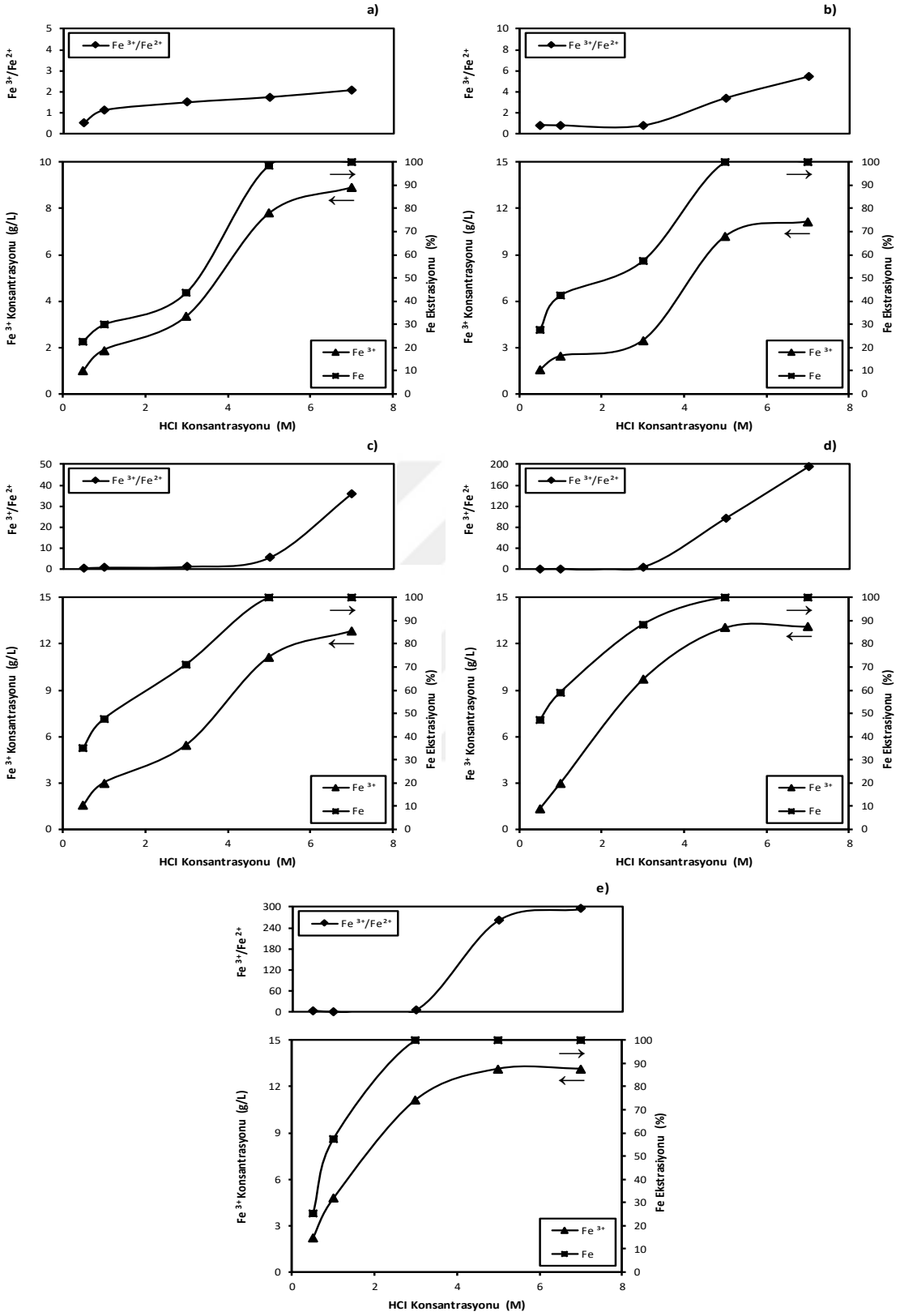
Birinci etap liç çalışmalarında tufalden demirin çözünürlüğü çeşitli liç parametrelerinin etkisinde incelendi. Tufalin HCl ile muamele edilmesi iki farklı karıştırma sistemi ile yürütüldü. Deney sonuçlarına göre her iki karıştırma sisteminde en iyi sonuçların yüksek sıcaklık ve yüksek HCl konsantrasyonu varlığında elde edildiği belirlendi. İkinci etap liç çalışmalarında kullanılacak liç çözeltisinin elde edilme şartları açısından demirin çözeltide yüksek Fe^{3+} konsantrasyonu ve yüksek Fe^{3+}/Fe^{2+} oranına sahip şartların belirlenmesi açısından önemli olduğu açıktır. Deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre bazı deney gruplarında yüksek sıcaklığın etkisi ile liç çözeltilerinde aşırı buharlaşmaların meydana gelmesinden dolayı liç sürelerinde yapılan kısıtlamalar esasen aynı deney grubunda diğer sonuçlarla birlikte yorumlanmasını güçleştirmektedir.



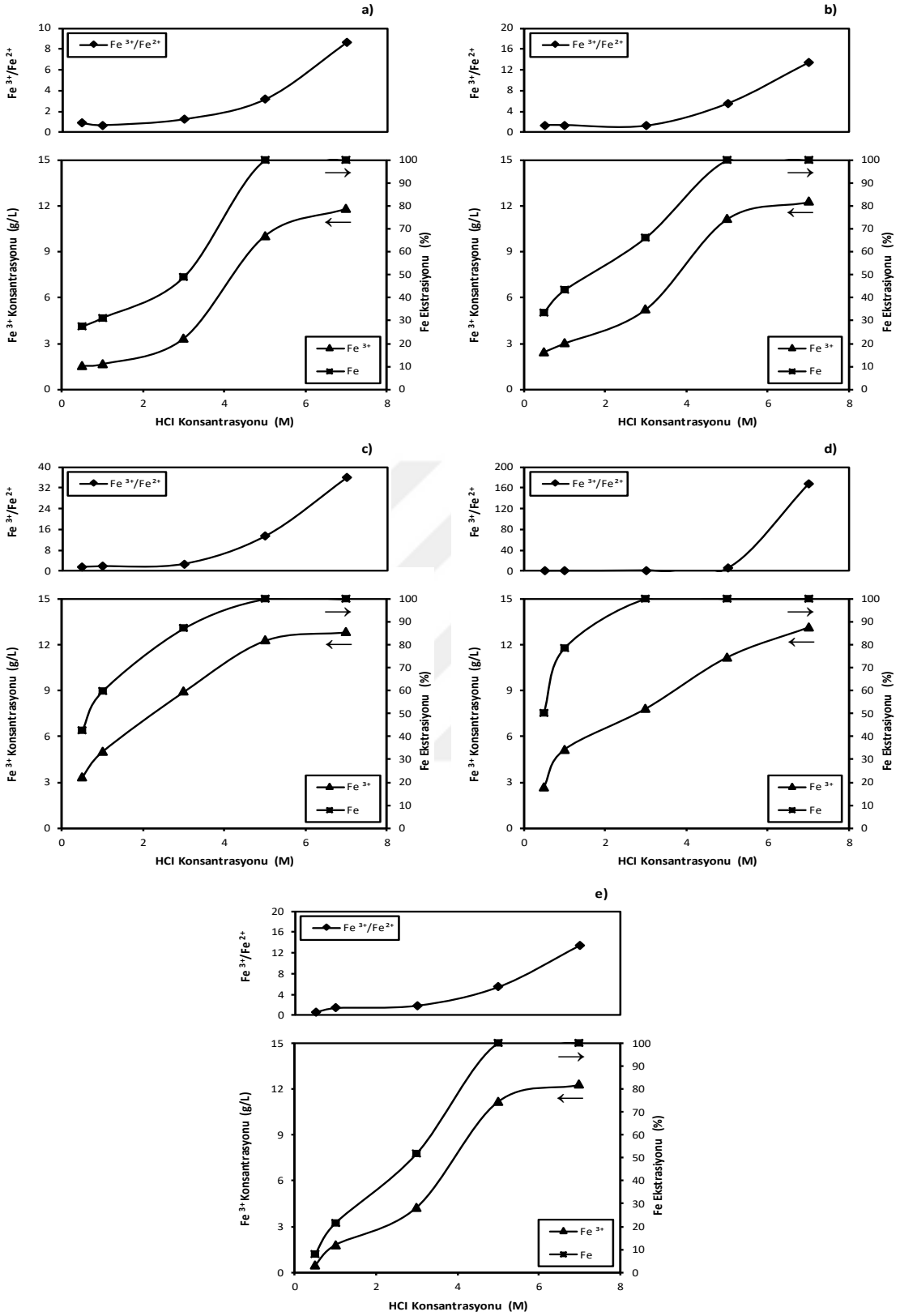
Şekil 39. Tufalden HCl varlığında demir çözünürlüğü üzerinde katı/sıvı oranı ve liç sıcaklığının etkisi (HCl Konsantrasyonu: 1-7 M; Liç Süresi:360 dk; Katı/Sıvı Oranı:1/10; Liç Sıcaklığı: (a): 25 ºC, (b): 45 ºC, (c): 65 ºC, (d): 85 ºC, (e): 105 ºC; Mekanik Karıştırma (400 dev/dk); Partikül Boyutu -74 µm)



Şekil 40. Tufalden HCl varlığında demir çözünürlüğü üzerinde katı/sıvı oranı ve liç sıcaklığının etkisi (HCl Konsantrasyonu: 1-7 M; Liç Süresi:30 dk; Katı/Sıvı Oranı:1/50; Liç Sıcaklığı: (a): 25 ºC, (b): 45 ºC, (c): 65 ºC, (d): 85 ºC, (e): 105 ºC; Mekanik Karıştırma (400 dev/dk); Partikül Boyutu -74 µm)

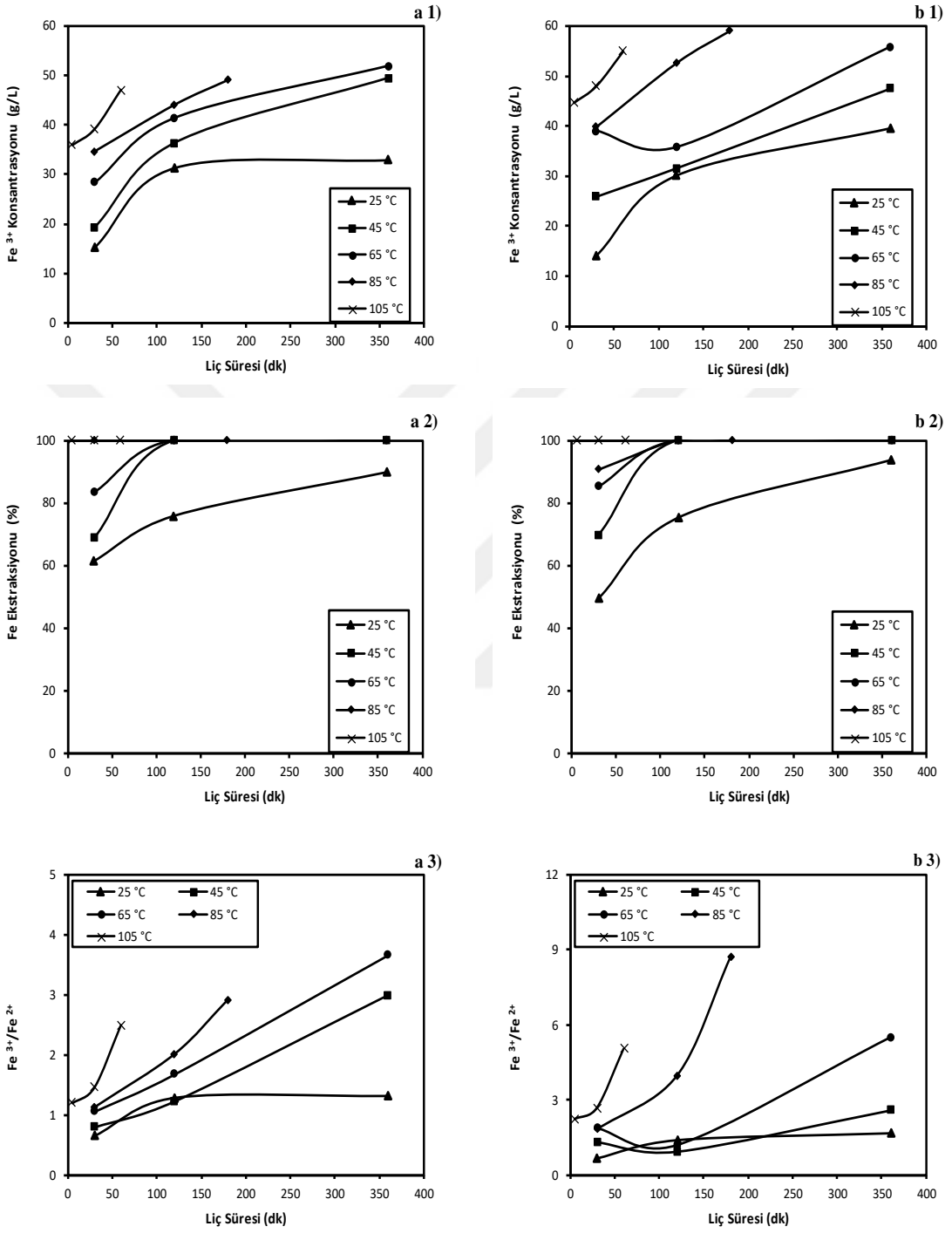


Şekil 41. Tufalden HCl varlığında demir çözünürlüğü üzerinde katı/sıvı oranı ve liç sıcaklığının etkisi (HCl Konsantrasyonu: 1-7 M; Liç Süresi:120 dk; Katı/Sıvı Oranı:1/50; Liç Sıcaklığı: (a): 25 ºC, (b): 45 ºC, (c): 65 ºC, (d): 85 ºC, (e): 105 ºC; Mekanik Karıştırma (400 dev/dk); Partikül Boyutu -74 µm)



Şekil 42. Tufalden HCl varlığında demir çözünürlüğü üzerinde katı/sıvı oranı ve liç sıcaklığının etkisi (HCl Konsantrasyonu: 1-7 M; Liç Süresi:360 dk; Katı/Sıvı Oranı:1/50; Liç Sıcaklığı: (a): 25 ºC, (b): 45 ºC, (c): 65 ºC, (d): 85 ºC, (e): 105 ºC; Mekanik Karıştırma (400 dev/dk); Partikül Boyutu -74 µm)

Yukarıda bahsi geçen nedenlerden dolayı en iyi şartların elde edildiği parametrelerin toplu olarak gösterildiği sonuçlar Şekil 43'de görülmektedir.



Şekil 43. Tufalden HCl varlığında optimum şartlarda demir ekstraksiyonu üzerinde farklı karıştırmaların etkisi (a): Hava ile Karıştırma (1.5 l/dk), (b): Mekanik Karıştırma (400 dev/dk)

7.3. Kalkopirit Konsantresi ve Bakır Üretim Cürufundan Bakırın Tufalden Elde Edilen Çözeltiler Kullanılarak Ekstraksiyonu

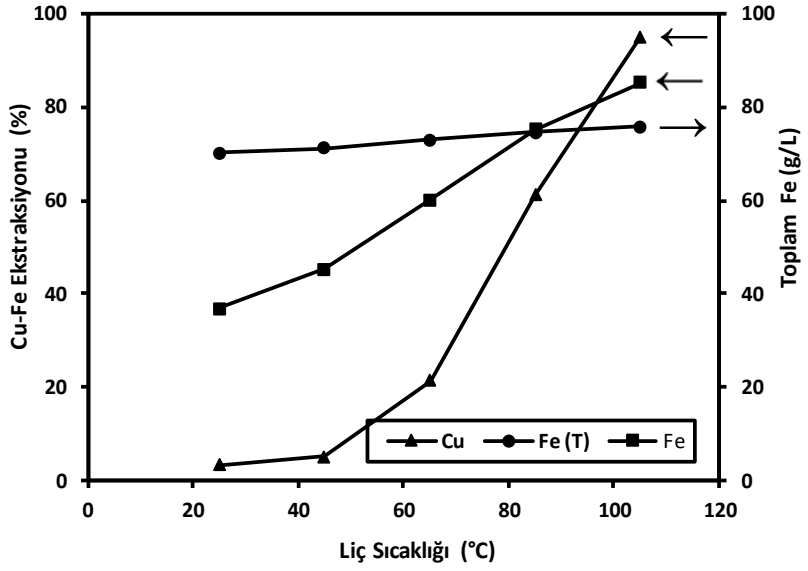
Çalışmanın bu bölümü ikinci etap liç çalışmalarını kapsamaktadır. Birinci etap çalışmalarda, tufalden demirin en iyi çözünme şartları belirlendi. Birinci etap liç çalışmalarında optimum şartlar belirlenirken göz önünde tutulan kriterler; tufalden demirin en fazla çözündüğü, çözeltide bulunan demirin en fazla Fe^{3+} formunda olduğu ve Fe^{3+}/Fe^{2+} oranının en yüksek değere sahip olduğu şartlardır. Bu kriterler göz önüne alındığında birinci etap çalışmalarda çok yüksek Fe^{3+}/Fe^{2+} oranlarına ulaşılabildiği görülmektedir. Ancak bu şartlarda elde edilen çözeltide bulunan Fe^{3+} konsantrasyonun kısmen sınırlı, düşük katı-sıvı oranı şartlarından dolayı çözeltiye geçen demir miktarının da az olduğu görülmektedir. Yapılan stokiometrik hesaplamalar çerçevesinde 1 g kalkopirit konsantresinden bakırın ekstraksiyonu için gerekli Fe^{3+} konsantrasyonunun 50.8 g/l olduğu belirlendi. Buna göre optimizasyon kriterlerinden birisi olarak en az stokiometrik Fe^{3+} konsantrasyonu elde edilen şartlar temel alındı. Tufalin HCl ile muamele edilmesi sırasında çözeltiye geçen demirin hem Fe^{3+} hem de Fe^{2+} formunda olacağı gerçeğine istinaden diğer optimizasyon kriteri olarak Fe^{3+}/Fe^{2+} oranının en yüksek olduğu şartlar belirlenmeye çalışıldı. Bu kapsamda belirlenen optimum şartlarda demir ekstraksiyonu % 100, Fe^{3+} konsantrasyonu 55.05 g/l ve Fe^{3+}/Fe^{2+} oranı 5.04 dir. Bu şartlarda çözeltide bulunan demirin % 83.43'ü Fe^{3+} ve % 16.57'sinin Fe^{2+} formunda olduğu hesaplandı. Çözeltideki demirin konsantrasyon dağılımı ise Fe^{3+}/Fe^{2+} oranına göre 55.05 (g/l)/10.95 (g/l)= 5.04 olmaktadır.

Birinci etap çalışmalarda optimum şartlarda elde edilen çözeltiler bir seri deney yapılarak biriktirildi ve ikinci etap liç çalışmalarında kullanılmak üzere muhafaza edildi. Elde edilen ve esasen $FeCl_x$ içeren (x: 2, 3) çözeltilere hesaplı miktarda kalkopirit konsantresi ve cüruf ilave edilerek liç edildi. Çeşitli kaynaklardan bakırın kazanılması amacıyla yapılan ve $FeCl_3$ kullanılan çalışmalara literatürde sıklıkla rastlanmaktadır [72].

$$CuFeS_2 + 4FeCl_3 \rightarrow 5FeCl_2 + CuCl_2 + 2S° \quad \textbf{(7.11)}$$

$$CuS + FeCl_3 \rightarrow CuCl + FeCl_2 + S° \quad \textbf{(7.12)}$$

Kalkopirit konsantresinden metallerin ekstraksiyonu, yapının kovalent bağlı metallerden oluşmasından dolayı oldukça zor olduğu ve etkin oksidasyon şartlarının gerektiği bilinmektedir [73]. Birinci etap liç deneylerinden elde edilen çözeltiye kalkopirit konsantresi ilave edildi ve 400 dev/dk karıştırma hızı, 1/25 katı-sıvı oranı ile 120 dk sabit liç süresi deneysel şartlarında liç sıcaklığının etkisi incelendi (Şekil 44). Şekilde görüldüğü üzere liç sıcaklığının etkisi 25-105 °C aralığında incelendi. Elde edilen sonuçlara göre artan liç sıcaklığı ile birlikte çözeltiye geçen bakır miktarının arttığı görülmektedir. 25 °C'de % 3.3 Cu ekstraksiyonu elde edilirken 105 °C'de Cu Fekstraksiyonu % 95.04'e yükselmektedir. Liç çözeltisi, tufalden elde edilen ve demir klorür içeriğine sahip olmasından dolayı birinci etap liç deneylerinden gelen demir miktarının yaklaşık 66 g/l olduğu düşünüldüğünde ve çözeltideki toplam demir konsantrasyonunun da 75.84 g/l olduğu grafikten okunduğuna göre bu şartlarda kalkopirit konsantresinde bulunan demirin % 85.56'sının çözeltiye alındığı hesaplandı. Liç sıcaklığının 25 °C olduğu deney şartlarında ise benzer bir hesaplama ile kalkopiritte bulunan demirin % 37'sinin çözeltiye alındığı belirlendi. Şekil 45, liç sıcaklığının 105 °C, katı-sıvı oranının 1/25 ve karıştırma hızının 400 dev/dk sabit tutulduğu şartlarda liç süresinin sonuç üzerindeki etkisini göstermektedir. Bu amaçla liç süresinin etkisi 5-180 dk aralığında incelendi.



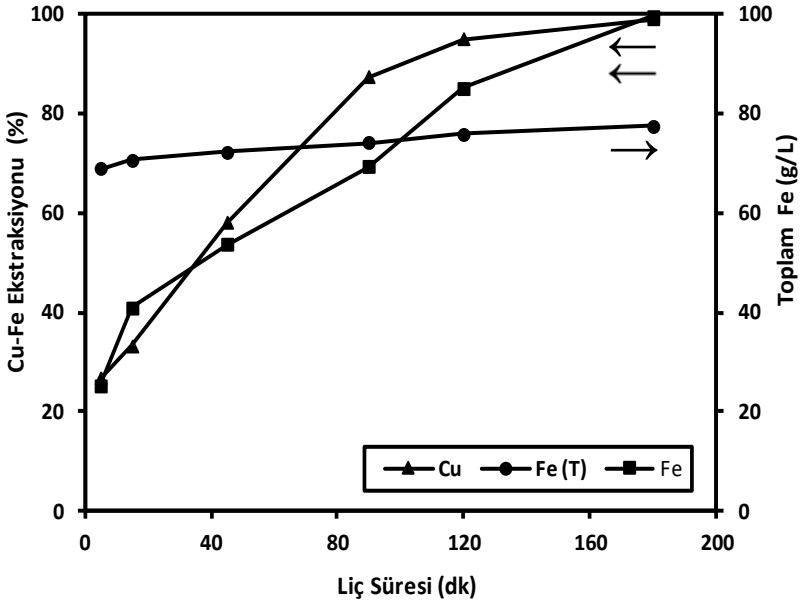
Şekil 44. Birinci etapta belirlenen optimum şartlarda elde edilen demir klörür çözeltisi ile yapılan deneylerde kalkopirit konsantresinden bakırın ekstraksiyonu üzerinde liç sıcaklığının etkisi (25 ml $FeCl_3$ +$FeCl_2$ çözeltisi; Liç Süresi:120 dk; Katı/Sıvı Oranı:1/25; Manyetik Karıştırma (400 dev/dk); Partikül Boyutu -74 µm)

Şekilde görüldüğü üzere artan liç süresi ile birlikte çözeltiye geçen bakırın 120 dk ya kadar hızlıca arttığı ve 120 dk dan sonraki sürelerde artış hızının azaldığı ve sabit kaldığı görülmektedir. Kalkopirit konsantresinden bakırın ekstraksiyonu birinci etap liç çalışmalarından elde edilen çözelti kullanılarak 120 dk sonunda yaklaşık % 95 oranında sağlandığı belirlendi. Diğer taraftan aynı deney grubunda 5 dk gibi oldukça kısa bir liç süresi sonunda çözeltiye alınan bakırın % 27 olduğu görülmektedir. Çözeltide bulunan demir açısından bakıldığında 5 dk da kalkopiritten çözünen demirin yaklaşık % 25.4 ve 120 dk sonunda ise % 85.56 'sının çözeltiye alındığı hesaplandı.

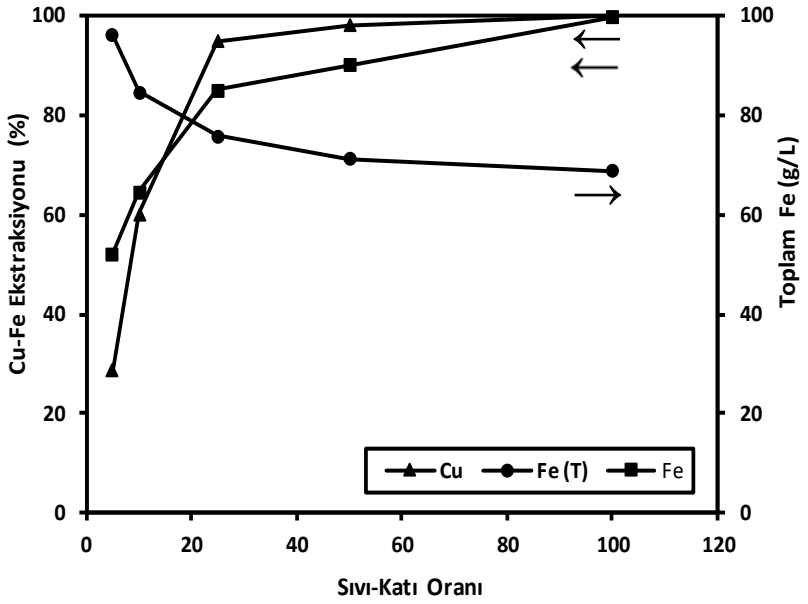
Şekil 46'da sıvı-katı oranının metal ekstraksiyonu üzerindeki etkisi görülmektedir. Kalkopiritten bakır ekstraksiyonunun incelendiği çalışmalarda optimum liç parametreleri 105 °C liç sıcaklığı, 120 dk liç süresi, 400 dev/dk karıştırma hızı olarak belirlendi. Bu şartlarda sıvı-katı oranının etkisi 5-100 ml/g aralığında incelendi. Liç işlemi sabit çözelti hacmine karşın değişken kalkopirit konsantresi ilavesi ile gerçekleştirildi. Çözeltide bulunan katı miktarının fazla olduğu 5 ve 10 sıvı-katı oranı şartlarında elde edilen bakır ekstraksiyonu sırasıyla % 28.74 ve % 60.2 dir. Diğer taraftan sıvı-katı oranı değerinin 25 ve üzerine çıkması ile birlikte tatminkar bakır ekstraksiyon değerlerine ulaşıldığı görülmektedir.

Bakır üretim cürufları, içerdikleri değerli miktardaki bakırdan dolayı yeniden değerlendirilmesi gereken önemli bir ikinci kaynak niteliği taşımaktadır. Flotasyon ile zenginleştirildikten sonra izabe tesisine yeniden beslenen bakır üretim cüruflarından değerli metallerin geri kazanılması için en önemli alternatif yöntem hidrometalurjik tekniklerin kullanıldığı sulu çözelti ile yapılan liç işlemleridir.

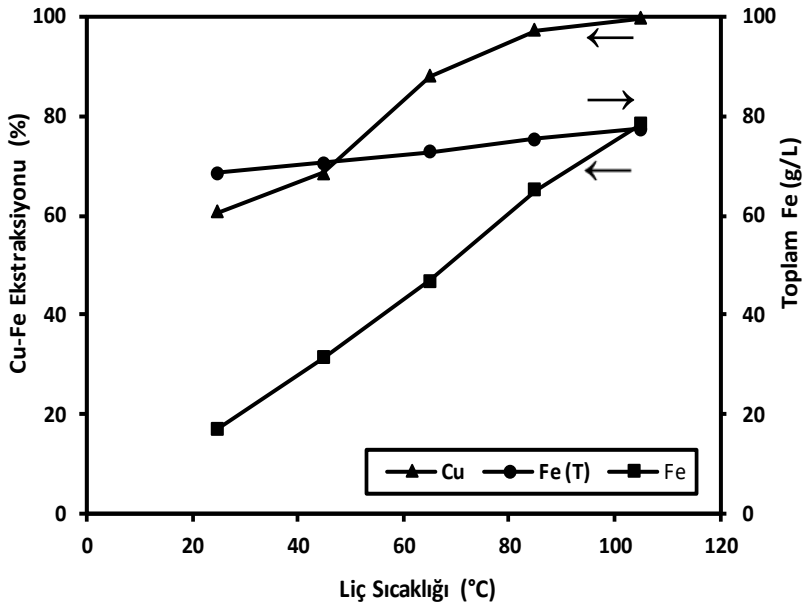
Birinci etap liç işleminden elde edilen çözelti kullanılarak bakır cürufundan bakırın geri kazanılma şartları araştırıldı. Bu amaçla öncelikle 120 dk liç süresi, 400 dev/dk karıştırma hızı ve 1/25 katı-sıvı oranı sabit şartlarında bakır çözünürlüğü üzerinde liç sıcaklığının etkisi 25-105 °C aralığında incelendi (Şekil 47). Şekilde artan liç sıcaklığı ile birlikte bakır ekstraksiyonun da arttığı görülmektedir. Buna göre 25 °C'de % 60.8 Cu ekstrakte edilirken 85 ve 105 °C'de sırasıyla % 97.22 ve % 99.75 Cu ekstrakte edildiği belirlendi.



Şekil 45. Birinci etapta belirlenen optimum şartlarda elde edilen demir klörür çözeltisi ile yapılan deneylerde kalkopirit konsantresinden bakırın ekstraksiyonunu üzerinde liç süresinin etkisi (25 ml $FeCl_3$ +$FeCl_2$ çözeltisi; Liç Sıcaklığı: 105 °C; Katı/Sıvı Oranı:1/25; Manyetik Karıştırma (400 dev/dk); Partikül Boyutu -74 µm)



Şekil 46. Birinci etapta belirlenen optimum şartlarda elde edilen demir klörür çözeltisi ile yapılan deneylerde kalkopirit konsantresinden bakırın ekstraksiyonunu üzerinde sıvı/katı oranının etkisi (25 ml $FeCl_3$ +$FeCl_2$ çözeltisi; Liç Sıcaklığı: 105 °C; Liç Süresi 120 dk; Manyetik Karıştırma (400 dev/dk); Partikül Boyutu -74 µm)



Şekil 47. Birinci etapta belirlenen optimum şartlarda elde edilen demir klörür çözeltisi ile yapılan deneylerde cüruftan bakırın ekstraksiyonunu üzerinde liç sıcaklığının etkisi (25 ml $FeCl_3$ +$FeCl_2$ çözeltisi; Liç Süresi:120 dk; Katı/Sıvı Oranı:1/25; Manyetik Karıştırma (400 dev/dk); Partikül Boyutu -74 µm)

Çözeltiye geçen demir açısından 25 °C'de çözeltide toplam 67.35 g/l demir varken 105 °C'de 76.45 g/l demirin çözeltiye geçtiği anlaşılmaktadır. Bakır üretim cürufunda yaklaşık % 36 Fe olduğu bilindiğine göre ve tufalden elde edilen çözeltide 66 g/l Fe'in çözelti ile birlikte geldiği düşünüldüğünde 25 °C'de cürufta bulunan demirin % 17.14'ü ve 105 °C'de ise % 78.53'ünün çözeltiye alındığı hesaplandı.

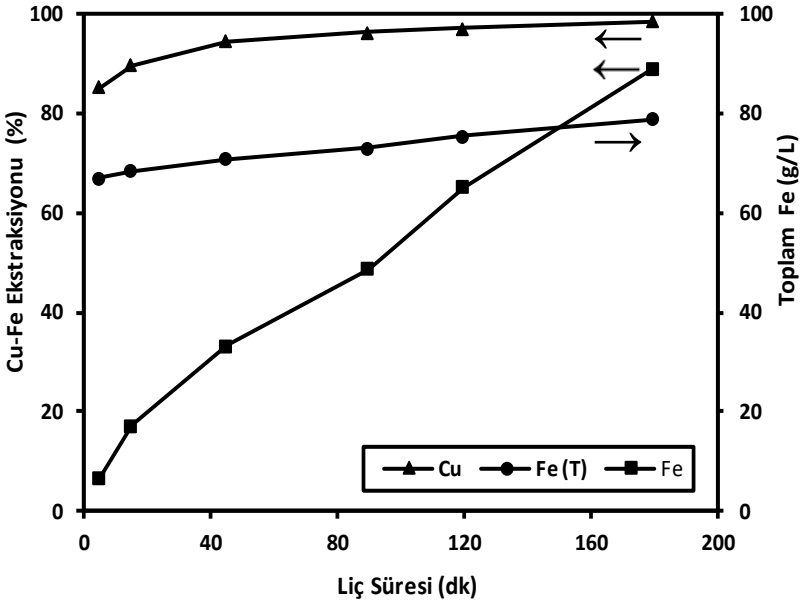
Şekil 48'de liç süresinin etkisi görülmektedir. Şekilde liç işleminin oldukça hızlı yürüdüğü ve 5 dk gibi oldukça kısa bir liç süresinde cürufta bulunan bakırın % 85.28'nin ekstrakte edildiği görülmektedir. Diğer taraftan artan liç süresi ile birlikte bakır ekstraksiyonunda bir miktar artış olduğu ve 180 dk sonunda bakırın % 98.63'nün ekstrakte edildiği anlaşılmaktadır. Liç süresi etkisinin incelendiği çalışmanın bu bölümünde 5 dk'da 66.98 g/l toplam demir varken 180 dk sonunda elde edilen çözeltideki toplam demir konsantrasyonu 79 g/l olmaktadır. Bu değerlere göre 5 dk'da cürufta bulunan demirin % 6.72'si, 180 dk'da ise % 89.16'sının çözeltiye alındığı belirlendi.

Sıvı-katı oranı değişiminin sonuç üzerindeki etkisi Şekil 49'da görülmektedir. Beklendiği üzere artan sıvı-katı oranı ile birlikte bakır ekstraksiyonunun arttığı görülmektedir. Sıvı-katı oranının 10 olduğu deney şartlarında çözeltiye geçen bakır %

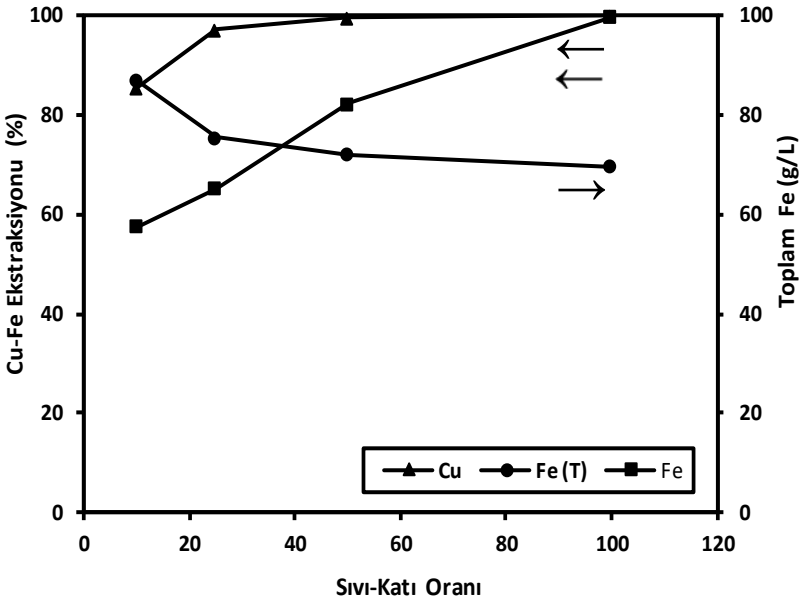
85.52 iken sıvı-katı oranının 100 olduğu şartlarda bakırın % 100'nün çözeltiye alındığı görülmektedir. Burada ayrıca sıvı-katı oranı çalışmalarının 10'dan başladığı görülmektedir. Esasen deneysel çalışmalar sırasında sıvı-katı oranı 5 olan şartlarda deneyler yapılmış ancak elde edilen liç çözeltilerinin çok yüksek viskoziteye sahip olmasından dolayı filtre edilememiştir. Bu durumun cüruf içerisinde bulunan fazla miktardaki silis ile çözeltide bulunan yüksek konsantrasyona sahip asidin etkileşiminden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Birinci etap liç işleminden elde edilen çözeltiler kullanılmak üzere ikinci etap liç çalışmalarında cüruftan bakırın geri kazanılması aynı şartlarda kalkopirit konsantresinden bakırın ekstraksiyonundan daha verimli olduğu görülmektedir. Kalkopirit konsantresinin kompakt kristal yapısı ve kovalent bağlı sülfürlü bir mineral olmasına karşın, cürufun pirometalurjik bir üretim tesisinden elde edildiği ve yapının büyük oranda bozulmasından dolayı cüruftan metal ekstraksiyonu daha kolay olmaktadır.

Daha önce de bahsedildiği üzere kalkopirit konsantresi ve cüruftan bakır ekstraksiyonu $FeCl_3$ varlığında literatürde oldukça yaygın şekilde çalışıldığı görülmektedir. Ancak bu çalışmada, kullanılan ve bedelsiz verilen bir atık niteliğinde olan tufalden elde edilen bir liç çözeltisi ile kalkopirit konsantresi ve cüruftan bakırın yüksek oranda geri kazanılmasında kullanılması, ağır metal içeren bir atığın değerlendirilmesi ve başka bir kaynaktan (konsantre ve cüruf) metal ekstraksiyonunda kullanılması bakımından hem ekonomik hem de çevresel açıdan oldukça önemli olduğu düşünülmektedir. Diğer taraftan, elde edilen liç çözeltisinin bakır ekstraksiyonunda kullanılması aşamasında içeriğinde bulundurduğu yükseltgen (Fe^{3+}) ve asitten dolayı başka bir reaktana ihtiyaç olmadan söz konusu kaynaklardan bakırın yüksek verimlerde kazanılması açısından kayda değer olduğu öngörülmektedir.



Şekil 48. Birinci etapta belirlenen optimum şartlarda elde edilen demir klörür çözeltisi ile yapılan deneylerde cüruftan bakırın ekstraksiyonunu üzerinde liç süresinin etkisi (25 ml $FeCl_3$ +$FeCl_2$ çözeltisi; Liç Sıcaklığı: 85 °C; Katı/Sıvı Oranı:1/25; Manyetik Karıştırma (400 dev/dk); Partikül Boyutu -74 µm)

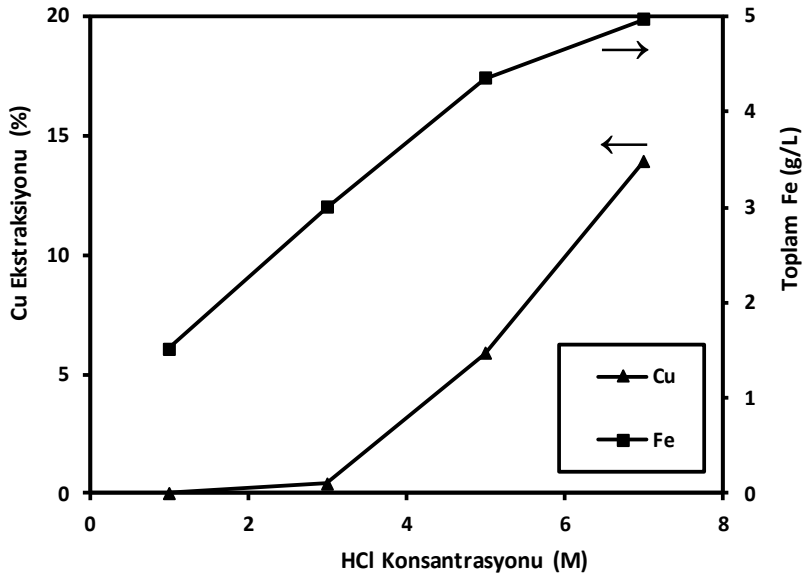


Şekil 49. Birinci etapta belirlenen optimum şartlarda elde edilen demir klörür çözeltisi ile yapılan deneylerde cüruftan bakırın ekstraksiyonunu üzerinde sıvı/katı oranının etkisi (25 ml $FeCl_3$ +$FeCl_2$ çözeltisi; Liç Sıcaklığı: 85 °C; Liç Süresi 120 dk; Manyetik Karıştırma (400 dev/dk); Partikül Boyutu -74 µm)

7.4. Ticari $FeCl_3$ ve HCl ile Yapılan Liç Çalışmaları

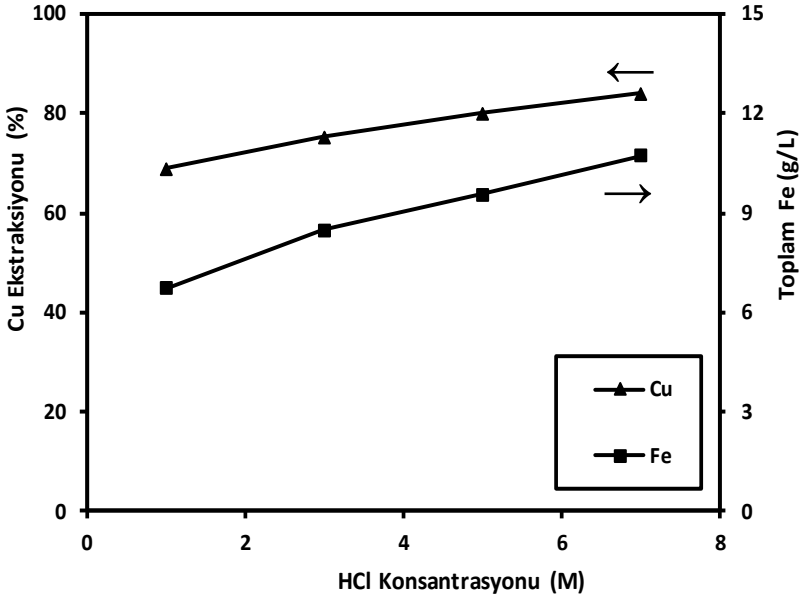
Çalışmanın bu bölümünde (üçüncü etap liç çalışmaları), kalkopirit konsantresi ve cüruftan bakırın ekstraksiyonu daha önceki bölümlerde belirlenen optimum liç şartlarında ticari olarak temin edilmiş $FeCl_3$+HCl ve sadece HCl varlığında gerçekleştirildi. Buna göre kalkopiritten bakırın ekstraksiyonu için optimum şartlar 105 °C liç sıcaklığı, 1/25 katı-sıvı oranı, 120 dk liç süresi, 400 dev/dk karıştırma hızı ve -200 mesh partikül boyutu olarak belirlendi. Cüruftan bakırın geri kazanılması için belirlenen optimum şartlar ise 85 °C liç sıcaklığı, 1/25 katı-sıvı oranı, 120 dk liç süresi, 400 dev/dk karıştırma hızı ve -200 mesh partikül boyutudur.

Şekil 50'de görüldüğü üzere optimum liç şartlarında kalkopirit konsantresinden bakırın ekstraksiyonu değişken HCl konsantrasyonu (1-7 M) varlığında incelendi. Buna göre artan HCl konsantrasyonu ile birlikte bakır ekstraksiyonunda artış olduğu ancak tufalden elde edilen liç çözeltisi ile aynı konsantrasyon değerine eşit miktarda HCl kullanılmasına rağmen (7 M) çözeltiye en fazla % 13.9 Cu geçtiği görülmektedir. Diğer taraftan çözeltiden herhangi bir demir gelmediğinden dolayı aynı HCl konsantrasyonunda çözeltiye geçen demirin sadece kalkopirit konsantresinden ekstrakte edildiği açıktır (Fe % 42.95).



Şekil 50. Kalkopirit konsantresinden bakırın ekstraksiyonu üzerinde HCl konsantrasyonunun etkisi (Liç Sıcaklığı: 105 °C; Liç Süresi 120 dk; Katı/Sıvı Oranı:1/25; Mekanik Karıştırma (400 dev/dk); Partikül Boyutu -74 µm)

Şekil 51, optimum şartlarda cüruftan bakırın çözeltiye alınmasında HCl konsantrasyonun etkisini göstermektedir. Şekilde görüldüğü üzere cüruftan bakırın ekstraksiyonunda HCl varlığının yeterli olduğu ve 1 M HCl konsantrasyonunda % 69 Cu, 7 M HCl konsantrasyonunda ise % 84 Cu ekstrakte edildiği görülmektedir. Ayrıca şekilde 7 M HCl konsantrasyonu şartlarında cüruf bünyesinde bulunan demirin yaklaşık % 73'nün çözeltiye alındığı anlaşılmaktadır. Daha düşük liç sıcaklığına (85 °C'de) sahip olmasına rağmen cüruftan bakır ekstraksiyonu değerinin kalkopirit konsantresinden (105 °C'de) elde edilenden daha yüksek olduğu belirlendi. Ancak burada yapılan karşılaştırmada daha yüksek ekstraksiyon verimi elde edilmesi sadece cüruf yapısının bozunmuş olması ile açıklanması oldukça yetersiz kalmaktadır. Zira, deneylerde sadece HCl kullanıldığı göz önüne alındığında kalkopirit konsantresinden bakırın ekstraksiyonu için HCl varlığının yeterli olmadığı aynı zamanda bir yükseltgen varlığında liç yapılması gerektiğini açıkça göstermektedir. Ancak cürufta bulunan bakır tanelerinin nispeten daha serbest olması, yapının bozuk olması gibi nedenlerden dolayı sadece HCl varlığında bile tatminkar miktarda bakırın geri kazanılabileceği anlaşılmaktadır.



Şekil 51. Birinci etapta belirlenen optimum şartlarda elde edilen HCl konsantrasyon ile yapılan deneylerde cüruftan bakırın ekstraksiyonunu üzerinde HCl konsantrasyonunun etkisi (Liç Sıcaklığı: 85 °C; Liç Süresi 120 dk; Katı/Sıvı Oranı:1/25; Mekanik Karıştırma (400 dev/dk); Partikül Boyutu -74 µm)

Tufalde bulunan demirin HCl asit ile muamele edilmesi sonucu elde edilen çözeltinin bakır ekstraksiyonunda kullanılması esasen bir atıktan yola çıkarak liç reaktanı üretilmesi ve bununda gerçek bir liç işleminde başarılı bir şekilde kullanılabilir olduğunu göstermek amacıyla çalışmanın bu bölümünde ticari olarak satılan $FeCl_3$'den hazırlanan çözeltiler ile kalkopirit konsantresi ve cüruf liç edildi. Burada kullanılan $FeCl_3$ miktarı, deneysel çalışmalarda belirlenen optimum şartlarda elde edilen çözeltideki Fe^{3+} konsantrasyonu temel alınarak çözeltiler hazırlandı. Deneylerde ticari $FeCl_3$ varlığında HCl nin olmadığı ve iki farklı konsantrasyona sahip HCl (5 ve 7 M) çözeltilerinde optimum Fe^{3+} konsantrasyonu olacak şekilde hazırlanmış çözeltiler ile liç deneyleri yürütüldü. Cürufun kullanıldığı deneylerde ise cüruftan sadece HCl varlığında zaten yüksek bakır çözünürlükleri elde edildiğinden dolayı sadece ticari $FeCl_3$ ün suda çözünmesinde elde edilen çözelti kullanılarak liç işlemi gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlar Tablo 12'de görülmektedir.

Tablo 12'de görüldüğü üzere Fe^{3+} varlığının kalkopirit konsantresinden bakır ekstraksiyonu için zorunlu olduğu bunun yanı sıra HCl konsantrasyonun da etkin olduğu anlaşılmaktadır. Hidroklorik asidin olmadığı şartlarda kalkopirit konsantresinden bakırın yaklaşık % 44'nün çözeltiye alındığı 5 M ve 7 M HCl varlığında ise bakır ekstraksiyon değerlerinin sırasıyla % 82 ve % 97'e ulaştığı görülmektedir. Ayrıca çözeltide bulunan demir açısından bakıldığında ikinci etap liç işleminde elde edilen çözeltideki demir miktarından daha az miktarda geçtiği anlaşılmaktadır. Bunun nedeni, üçüncü etap liç çalışmalarında kullanılan liç çözeltisinde bulunan demirin ikinci etap liç çalışmalarındaki demirin modellenmesi açısından sadece ortamdaki Fe^{3+} miktarının göz önüne alınarak çözeltilerin hazırlanmasından kaynaklandığı söylenebilir. Diğer taraftan aynı miktarda Fe^{3+} ün suda çözündürülmesi ile elde edilen liç çözeltisi ile cüruftan bakırın % 96'sının çözeltiye alındığı anlaşılmaktadır.

Çalışmanın bu bölümünde kalkopirit konsantresi ve cüruftan bakırın geri kazanılması amacıyla yükseltgen liç şartlarının oluşturulduğu tufal ile söz konusu bakırlı materyaller hidroklorik asit varlığında birlikte liç edildi. Burada, tufalde bulunan demirin Fe^{3+} formunda çözeltiye alınması ve eş zamanlı olarak kalkopirit konsantresi ve cüruftan bakırın geri kazanılması işlemimde yükseltgen olarak görev yapması beklenmektedir. Bu amaçla öncelikle liç sıcaklığının etkisi incelendi. 7 M HCl konsantrasyonuna sahip çözeltiye 2.5 g/1 g tufal-kalkopirit konsantresi oranında ilave edildi.

Tablo 12. Birinci aşamada optimum şartlarda elde edilen deneyler baz alınarak kalkopirit konsantresi ve bakır üretim cürufunun ticari HCl, $FeCl_3$ ve elde ettiğimiz demir klörür çözeltisi ile kıyaslanması

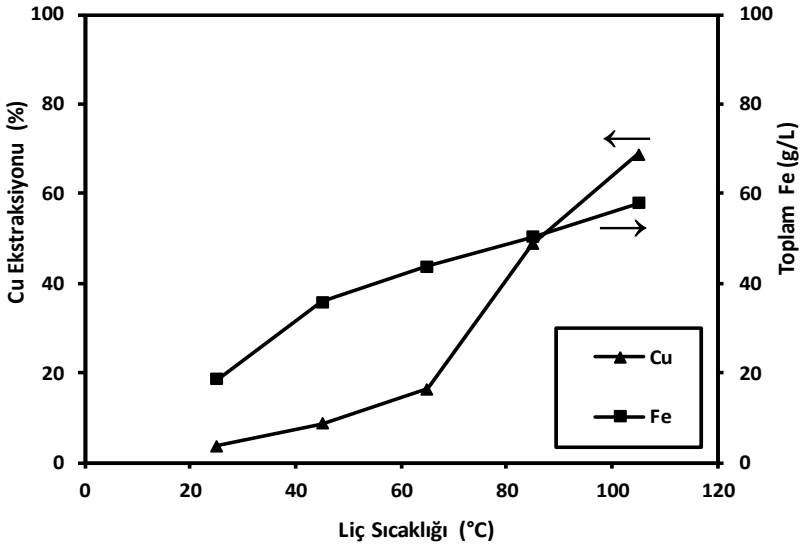
	Kullanılan Liç Çözeltileri	**Cu (%)**	**Toplam Fe (g/l)**
Kalkopirit Konsantresi	Ticari HCl (7M)	13.9	4.96
	$FeCl_3$ (25ml H_2O)	43.54	57.81
	$FeCl_3$ (5M HCl)	82.18	61.56
	$FeCl_3$ (7M HCl)	96.75	63.42
	$FeCl_3$ + $FeCl_2$ Çözelti (Deney sonucu elde edildi)	95.04	75.84
Bakır Üretim Cürufu	Ticari HCl (7M)	83.98	10.72
	Ticari $FeCl_3$ (% 96)	96.13	65.92
	$FeCl_3$ + $FeCl_2$ Çözelti (Deney sonucu elde edildi)	97.22	79.12

Hazırlanan çözeltiler karıştırma hızı 400 dev/dk'da 120 dk boyunca liç edildi. Elde edilen sonuçlar Şekil 52'de görülmektedir. Şekilde görüldüğü üzere artan liç sıcaklığı ile birlikte bakır ekstraksiyonunda doğrusal bir artışın olduğu anlaşılmaktadır. 25 °C'de kalkopirit konsantresinden bakırın % 3.76'sı ekstrakte edilirken 105°C'de % 68.7'si ekstrakte edilmektedir.

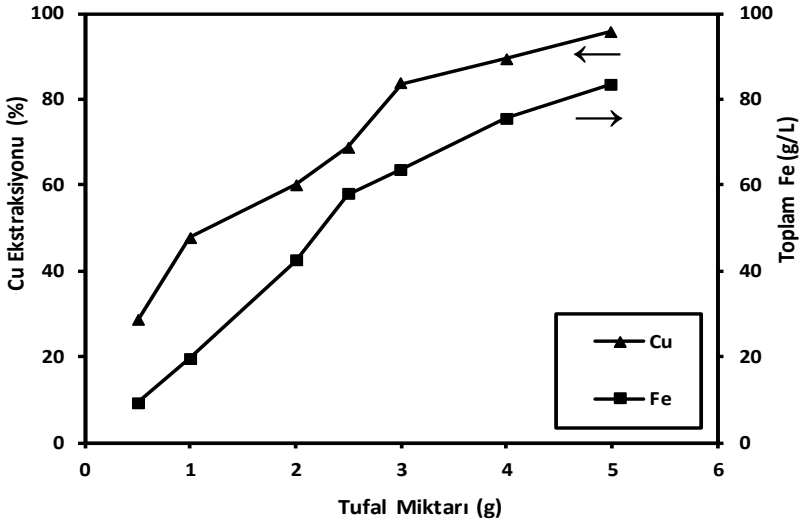
Benzer şekilde artan liç sıcaklığı ile birlikte çözeltiye geçen toplam demirinde doğrusal olarak arttığı ve 25 °C'de çözeltiye geçen toplam demir 18.64 g/l iken 105 °C'de 57.77 g/l olduğu anlaşılmaktadır. Çözeltiye geçen demir açısından bakıldığında, bu deney grubunda demirin hangi oranda kalkopirit konsantresinden çözündüğü ve/veya tufalden çözünen demir miktarı ayrımının yapılamayacağı açıktır. Çünkü her iki katı materyal liç çözeltisinde eş zamanlı olarak bulunmaktadır. Burada üzerinde durulması gereken başka bir husus ise tufal ve kalkopirit konsantresinin eş zamanlı liçi sırasında, birinci kademe liç şartlarına benzer liç şartlarında (120 dk, 105 °C, 400 dev/dk, 7 M HCl) çalışılmasına rağmen birinci kademe liç işlemimin aksine tufalde bulunan demirin tamamının çözeltiye alınamadığı gerçeğidir. Önceki bölümlerde belirtildiği üzere bu şartlarda tufalde bulunan demirin çözeltiye geçmesi halinde toplam demir konsantrasyonu değerinin 66 g/l olması gerekirdi. Elde edilen sonuçlara göre en yüksek demir konsantrasyonu çözeltide 57.77 g/l olarak elde edilmiştir.

Tufalde bulunan demirin kalkopirit konsantresinden bakır ekstraksiyonu açısından önemi büyüktür. Bu sebepten dolayı değişen tufal miktarının bakır ekstraksiyonu üzerindeki etkisi 0.5 g-5 g tufal/konsantre aralığında incelendi (Şekil 53). Kalkopirit

konsantresinden bakırın ekstraksiyonunda tufal miktarının oldukça önemli olduğu görülmektedir. Birim kalkopirit konsantresi başına düşen tufal miktarı 0.5 olduğu şartlarda % 28.46 Cu ve tufal/konsantre oranının 5 olduğu şartlarda ise % 95.73 Cu ekstrakte edildiği görülmektedir.



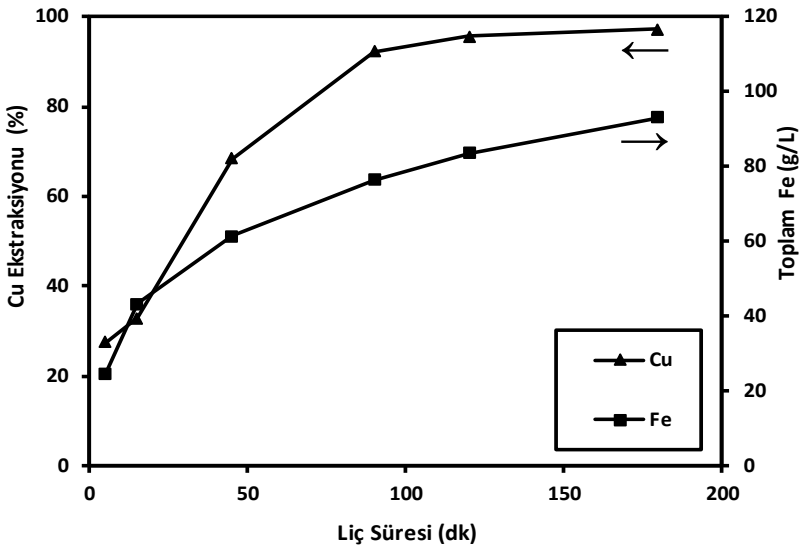
Şekil 52. Tufal+HCl varlığında kalkopirit konsantresinden bakırın ekstraksiyonu üzerinde liç sıcaklığının etkisi (HCl Konsantrasyonu: 7 M; Liç Süresi:120 dk; Tufal Miktarı 2.5 g; Kalkopirit Konsantresi Miktarı 1 g; Mekanik Karıştırma (400 dev/dk); Partikül Boyutu -74 µm)



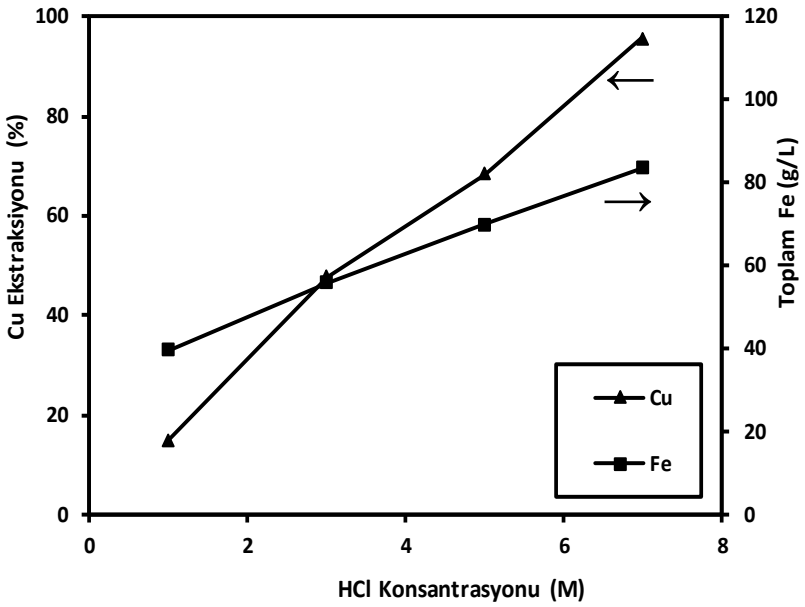
Şekil 53. Tufal+HCl varlığında kalkopirit konsantresinden bakırın ekstraksiyonu üzerinde tufal miktarının etkisi (HCl Konsantrasyonu: 7 M; Liç Süresi:120 dk; Liç Sıcaklığı 105 °C; Kalkopirit Konsantresi Miktarı 1 g; Mekanik Karıştırma (400 dev/dk); Partikül Boyutu -74 µm)

Liç ortamında bulunan tufal miktarı arttıkça çözeltiye beslenen demir miktarı da artmakta, çözeltide bulunan $FeCl_3$ oluşturma şartları daha elverişli hale gelmektedir. Buna bağlı olarak yükseltgen ortamın oksidasyon potansiyeli artmakta ve kalkopirit yapısı bozularak bakırın çözeltiye geçmesi daha kolay olmaktadır. Ancak çözeltide demir miktarının fazla olması, bilindiği üzere metal kazanımında çok kademeli saflaştırma problemlerini de beraberinde getirmektedir.

Şekil 54'de liç süresinin bakır ekstraksiyonu üzerindeki etkisi görülmektedir. Tufal/konsantre oranı 5, liç sıcaklığı 105 °C, karıştırma hızı 400 dev/dk ve 7 M HCl konsantrasyonu şartlarında yapılan çalışmalarda liç süresinin etkisi 5-180 dk aralığında incelendi. Elde edilen sonuçlara göre 5 dk liç süresinde bakırın % 27.54'ü çözeltiye alınırken 180 dk sonunda % 97.26'sının çözeltiye alındığı görülmektedir. Ayrıca sonuçlara göre benzer bir ilişkinin çözeltideki toplam demir açısından da aynı olduğunu söylemek mümkündür. Artan liç süresi ile birlikte çözeltiye geçen demir miktarı artmakta ve 180 dk sonunda 93.08 g/l'e ulaşmaktadır. Bu deney grubunda son olarak HCl konsantrasyonu değişiminin sonuç üzerindeki etkisi incelendi (Şekil 55). Buna göre 1 M HCl varlığında çözeltiye geçen bakır miktarı % 14.92 iken 7 M HCl varlığında bakırın % 95.73'nin çözeltiye geçtiği belirlendi. Bu şartlarda çözeltideki toplam demir konsantrasyonu 1 M ve 7 M HCl için sırasıyla 39.6 ve 83.41 g/l olarak belirlendi.

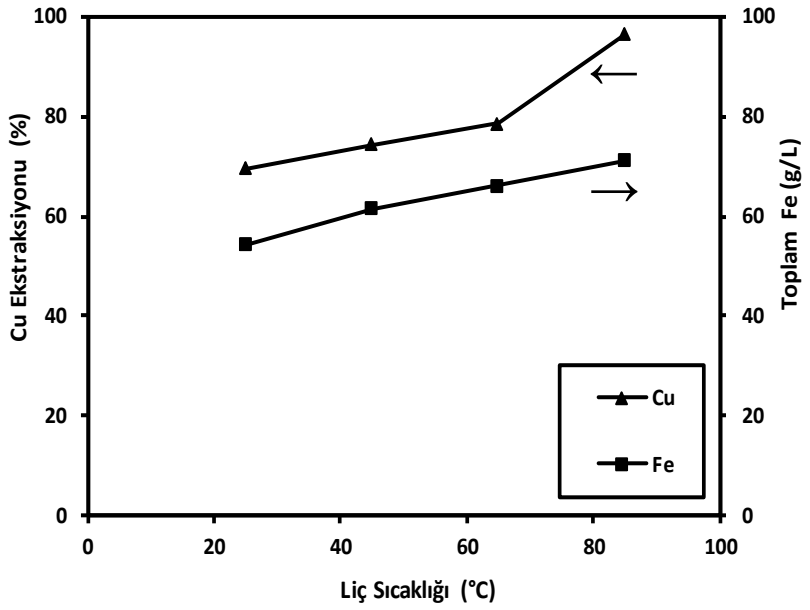


Şekil 54. Tufal+HCl varlığında kalkopirit konsantresinden bakırın ekstraksiyonu üzerinde liç süresinin etkisi (HCl Konsantrasyonu: 7 M; Liç Sıcaklığı 105 °C; Tufal Miktarı 5 g; Kalkopirit Konsantresi Miktarı 1 g; Mekanik Karıştırma (400 dev/dk); Partikül Boyutu -74 µm)

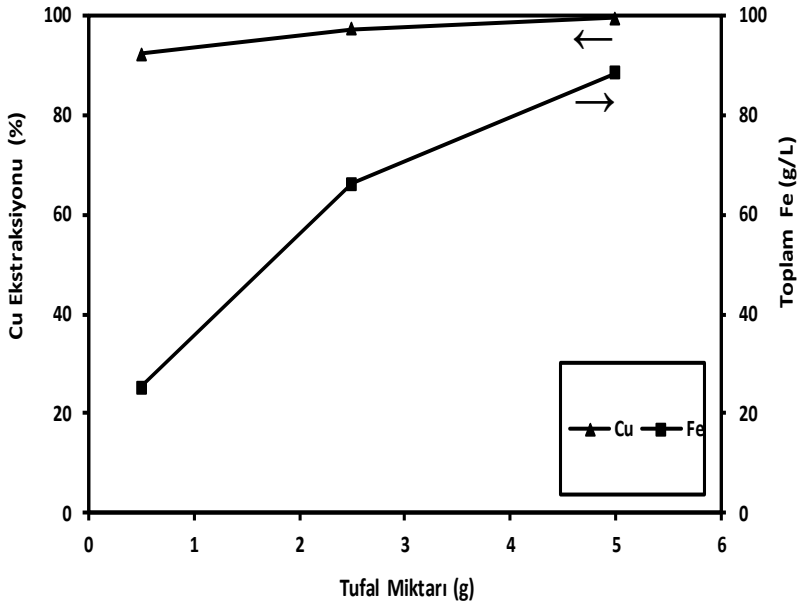


Şekil 55. Tufal+HCl varlığında kalkopirit konsantresinden bakırın ekstraksiyonu üzerinde HCl konsantrasyonunun etkisi (Liç Sıcaklığı 105 °C; Liç Süresi 120 dk; Tufal Miktarı 5 g; Kalkopirit Konsantresi Miktarı 1 g; Mekanik Karıştırma (400 dev/dk); Partikül Boyut -74 µm)

Cüruf bünyesinde bulunan bakırın tufal varlığında HCl ile liç işleminde öncelikle liç sıcaklığının etkisi incelendi (Şekil 56). Tufal/cüruf oranı 2.5, liç süresi 120 dk, karıştırma hızı 400 dev/dk ve 7 M HCl şartlarında en yüksek bakır geri kazanımının 85 °C'de elde edildiği (% 96.45 Cu) görülmektedir. Burada en yüksek liç sıcaklığı olarak 85 °C'de çalışıldı. Daha yüksek liç sıcaklıklarında yapılan deneylerde çözelti viskozitesinin artmasına bağlı olarak filtrasyon problemleri meydana gelmiştir. Deneylerde elde edilen sonuçlara göre en yüksek verimin elde edildiği 85 °C'de tufal/cüruf oranının etkisi incelendi (Şekil 57). Deneysel sonuçlara göre artan tufal/cüruf oranının sonuç üzerinde çok etkin olmadığı belirlendi. Tufal/cüruf oranı 0.5 olduğu şartlarda % 92.26 Cu çözeltiye alınırken tufal/cüruf oranı 5 olduğu deney şartlarında % 99.52 Cu çözeltiye alındığı görülmektedir.



Şekil 56. Tufal+HCl varlığında bakır üretim cürufundan bakırı ekstraksiyonu üzerinde liç sıcaklığının etkisi (HCl Konsantrasyonu: 7 M; Liç Süresi:120 dk; Tufal Miktarı 2.5 g; Cürf Miktarı 1 g; Mekanik Karıştırma (400 dev/dk); Partikül Boyutu -74 µm)



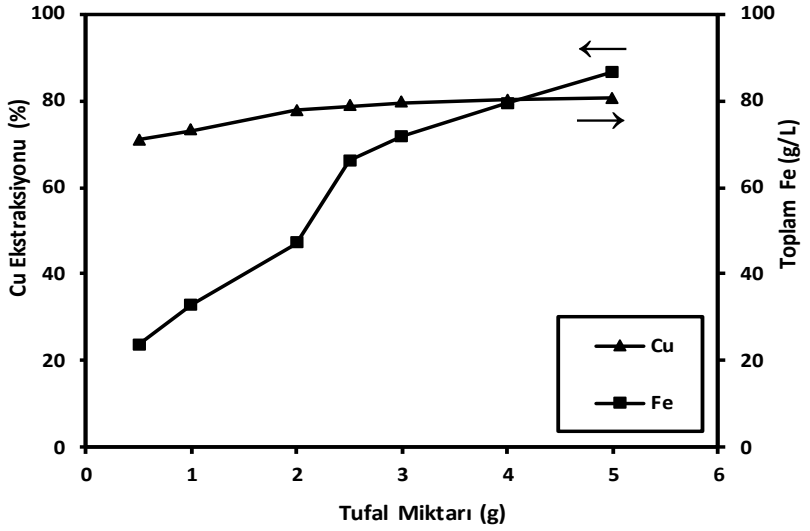
Şekil 57. Tufal+HCl varlığında bakır üretim cürufundan bakırın ekstraksiyonu üzerinde tufal miktarının etkisi (HCl Konsantrasyonu: 7 M; Liç Süresi:120 dk; Liç Sıcaklığı 85 °C; Cüruf Miktarı 1 g; Mekanik Karıştırma (400 dev/dk); Partikül Boyutu -74 µm)

Bu deney sonuçlarına istinaden diğer parametrelerin bakır geri kazanımı üzerindeki etkisini daha net belirleyebilmek için bundan sonraki deneylerde liç sıcaklığı 65 °C olarak sabit tutulmuştur.

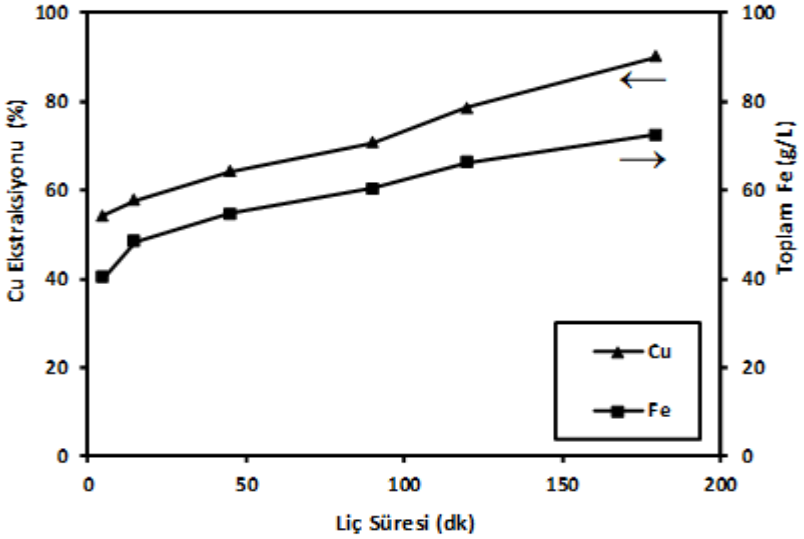
Tufal/cüruf oranının bakır geri kazanımı üzerindeki etkisi Şekil 58'de görülmektedir. Şekilde düşük tufal/cüruf oranında yapılan deneylerde de oldukça yüksek miktarda bakırın (yaklaşık % 71 Cu) çözeltiye alındığı anlaşılmaktadır. Diğer taraftan tufal/cüruf oranının 5 olduğu deney şartlarında ise bakırın % 80.46'nın çözeltiye alındığı belirlendi.

Şekil 59'da liç süresinin etkisi görülmektedir. Şekilde tufal/cüruf=2.5 oranında yapılan deneylerde 5 dk liç süresi sonunda bakırın % 54.34'ü çözeltiye alınırken 180 dk sonunda % 90.1'nin çözeltiye alındığı görülmektedir. Kullanılan tufal miktarı göz önüne alındığında tufalde bulunan demirin tamamı ve cürufta bulunan demirin tamamı çözeltiye alındığında toplam demir 80.5 g/l olacağı düşünüldüğünde 180 dk sonunda çözeltide bulunan 72.53 g/l demir miktarına göre bahsi geçen toplam demirin % 90'ının çözeltiye geçtiği hesaplanabilir.

Üçüncü etap liç çalışması kapsamında yapılan tufal+HCl+kalkopirit konsantresi ve tufal+HCl+bakır üretim cürufu sonuçları Ek 1 ve Ek 2 de verilmiştir.

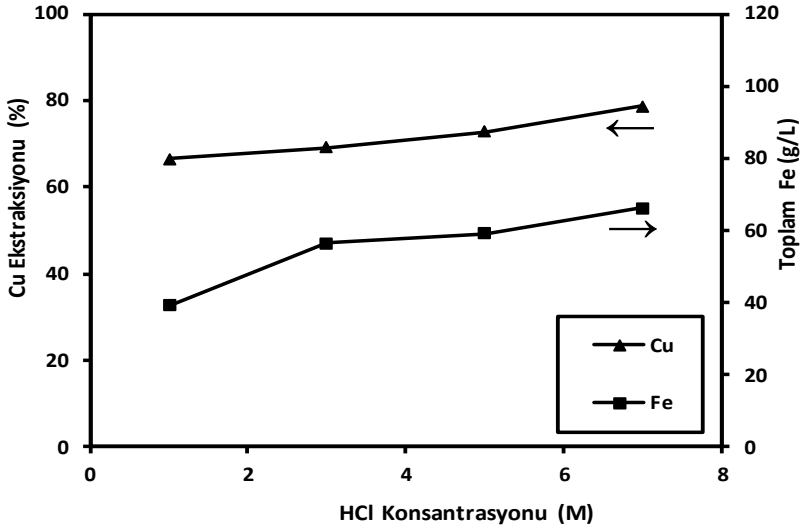


Şekil 58. Tufal+HCl varlığında bakır üretim cürufundan bakırın ekstraksiyonu üzerinde tufal miktarının etkisi (HCl Konsantrasyonu: 7 M; Liç Süresi:120 dk; Liç Sıcaklığı 65 °C; Cüruf Miktarı 1 g; Mekanik Karıştırma (400 dev/dk); Partikül Boyutu -74 µm)



Şekil 59. Tufal+HCl varlığında bakır üretim cürufundan bakırın ekstraksiyonu üzerinde liç süresinin etkisi (HCl Konsantrasyonu: 7 M; Liç Sıcaklığı 65 °C; Tufal Miktarı 2.5 g; Cüruf Miktarı 1 g; Mekanik Karıştırma (400 dev/dk); Partikül Boyutu -74 µm)

HCl konsantrasyonu değişiminin sonuç üzerindeki etkisi Şekil 60'da görülmektedir. Şekilden anlaşılacağı üzere artan HCl konsantrasyonunun bakır geri kazanımı üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Önceki bölümlerde sıklıkla üzerinde durulduğu üzere bu durum tamamen cüruf yapısının bozunmuş olması ve daha serbest tanelerin varlığından kaynaklandığı düşünülmektedir.

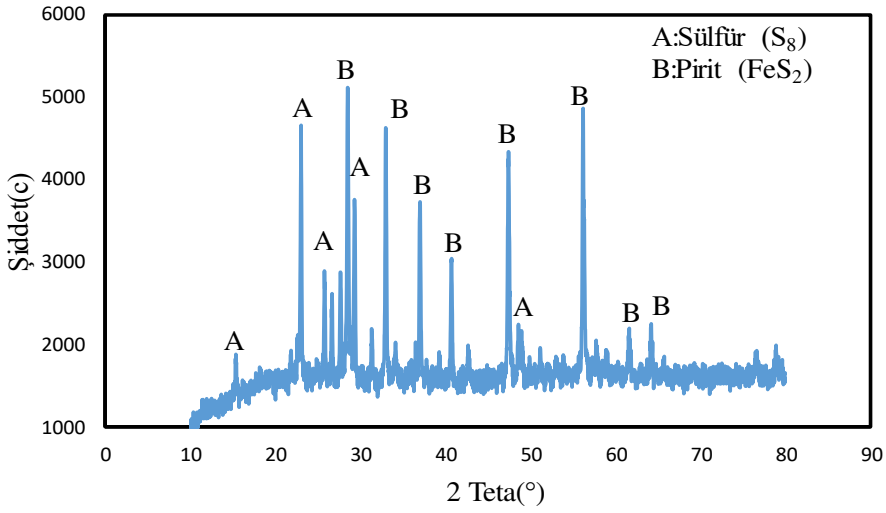


Şekil 60. Tufal+HCl varlığında bakır üretim cürufundan bakırın ekstraksiyonu üzerinde HCl konsantrasyonunun etkisi (Liç Süresi 120 dk; Liç Sıcaklığı 65 °C; Tufal Miktarı 2.5 g; Cüruf Miktarı 1 g; Mekanik Karıştırma (400 dev/dk); Partikül Boyutu -74 µm)

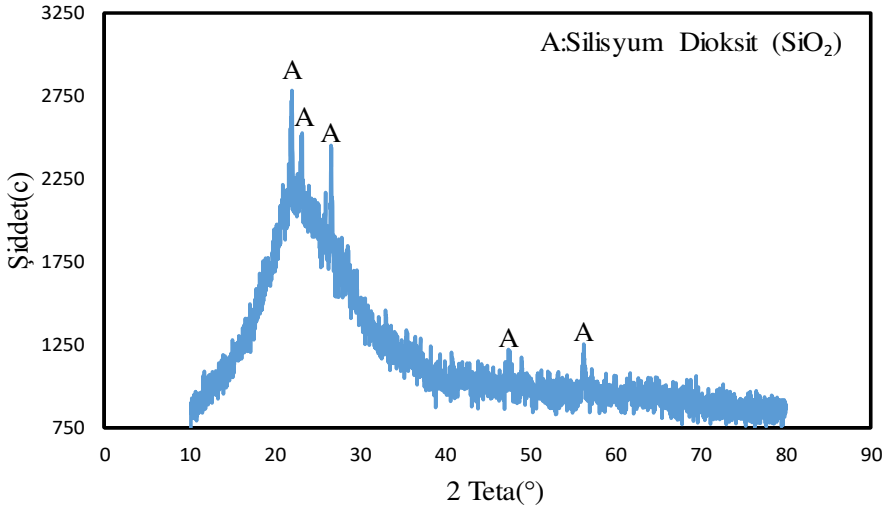
8. LİÇ BAKİYELERİNİN KARAKTERİZASYONU

Üç etaptan oluşan bu çalışmada en iyi sonuçların elde edildiği deney şartlarında katı liç bakiyesi biriktirildi ve çeşitli enstrümantal yöntemler kullanılarak analiz edildi. Bu kapsamda yapılan çalışmalarda birinci etap optimum deney şartlarında tufal tamamen çözünmesinden dolayı liç bakiyesi elde edilememektedir. İkinci etap liç çalışmalarında kalkopirit konsantresi ve cüruf ile optimum şartlarda yapılan deneylerin sonunda elde edilen bakiyenin Şekil 61-62'de XRD analizi ve Şekil 63-64'de ise SEM analizleri görülmektedir.

İkinci etap liç çalışması kapsamında yapılan kalkopirit konsantresi liç deneyleri sonucunda optimum şartlarda elde edilen liç bakiyesinin Şekil 61'de görülen XRD analiz sonucuna göre kükürtün S_8 formunda olduğu ve piritin ise liç çözeltisinde reaksiyona uğramadan liç bakiyesine geçtiği düşünülmektedir. Dutrizac'a göre klorür ortamında piritin reaksiyona girmediği ve klorürlü ortamda sülfürlü minerallerin çeşitli kükürt formlarında elde edildiği bazı araştırmalarda tarafından açıklanmaktadır [69]. İkinci etap liç çalışması kapsamında yapılan bakır üretim curufu liç deneyleri sonucunda optimum şartlarda elde edilen liç bakiyesinin Şekil 62'de görülen XRD analiz sonucuna göre fayalit ($FeSiO_4$) yapısının bozularak yapıdaki demirin çözeltiye geçtiği ancak silisin ise silisyumdioksit formunda katıda kaldığı görülmektedir.

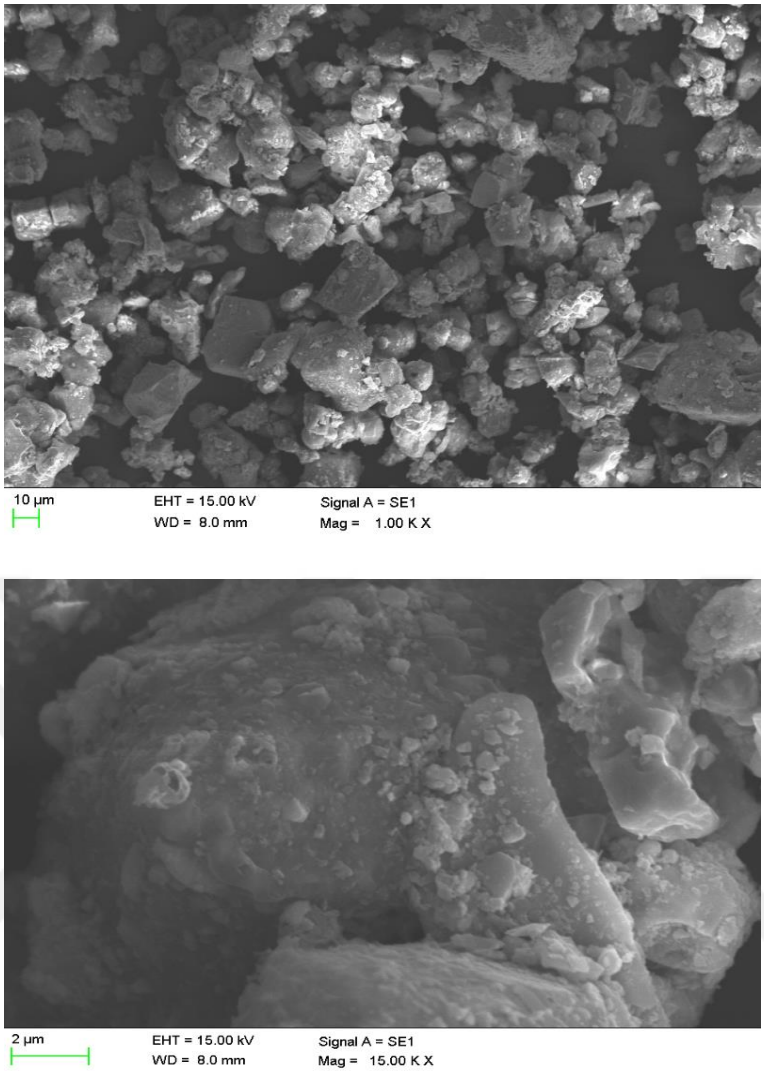


Şekil 61. İkinci etap liç çalışması sonrası kalkopirit konsatresinin katı liç bakiyesi X-ışını difraktogramı ve belirlenen mineral fazları

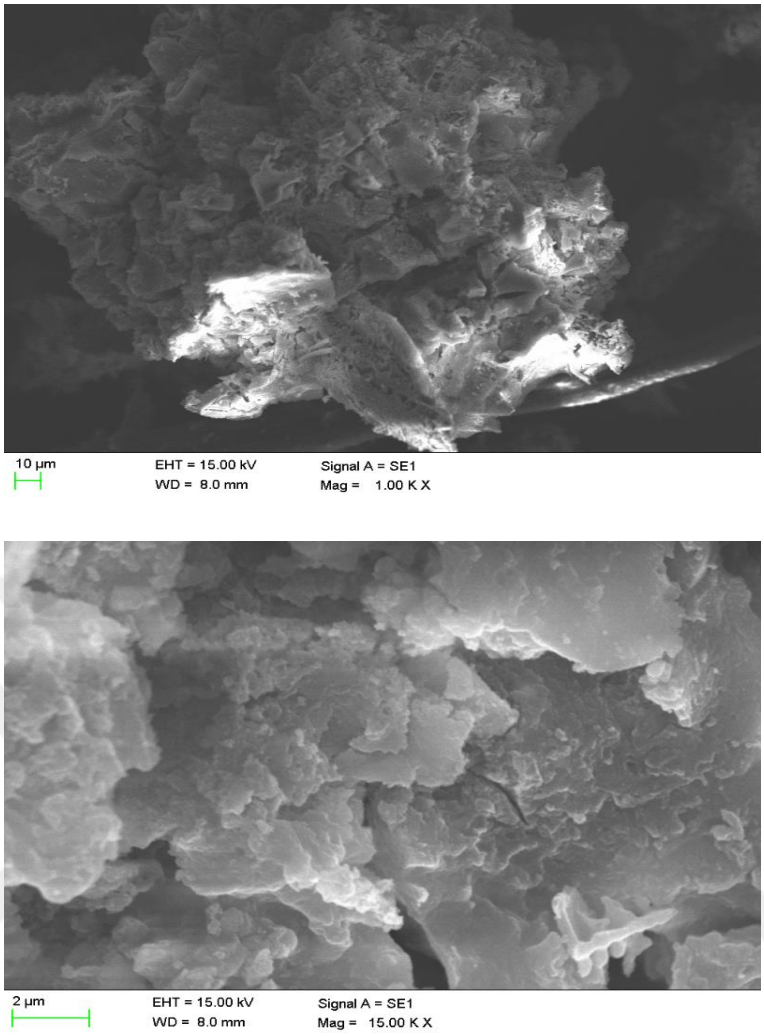


Şekil 62. İkinci etap liç çalışması sonrası bakır üretim cürufunun katı liç bakiyesi X-ışını difraktogramı ve belirlenen mineral fazları

İkinci etap liç çalışması kapsamında yapılan kalkopirit konsantresi liç deneyleri sonucunda optimum şartlarda elde edilen liç bakiyesinin Şekil 63'de görülen SEM görüntülerine göre yapının bozulduğu ve aynı zamanda etkin liç şartları altında liç bakiyesi tane boyutunun neredeyse homojen dağılım göstererek granüler yapıda olduğu anlaşılmaktadır. İkinci etap liç çalışması kapsamında yapılan bakır üretim curufu liç deneyleri sonucunda optimum şartlarda elde edilen liç bakiyesinin Şekil 64'de görülen SEM görüntülerine göre ise yapıdaki silisin analiz sırasında amorf yapısından kaynaklı olarak yansımaların olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca liç bakiyesi tanelerinin tabakalı bir yapı kazandığı morfolojik olarak görülmektedir.



Şekil 63. İkinci etap liç çalışması sonrası kalkopirit konsatresinin katı liç bakiyesinin farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri



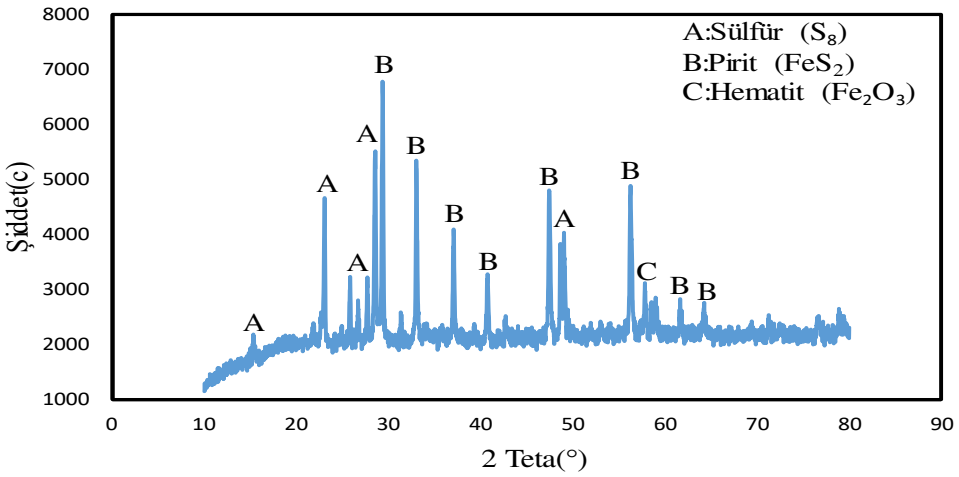
Şekil 64. İkinci etap liç çalışması sonrası bakır üretim cürufunun katı liç bakiyesinin farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri

Üçüncü etap deneysel çalışmalarda tufal varlığında kalkopirit konsantresi ve cürufun eş zamanlı kullanıldığı deneylerden elde edilen katı bakiyenin Şekil 65-66'da XRD analizi ve Şekil 67-68'de ise SEM sonuçları verilmiştir.

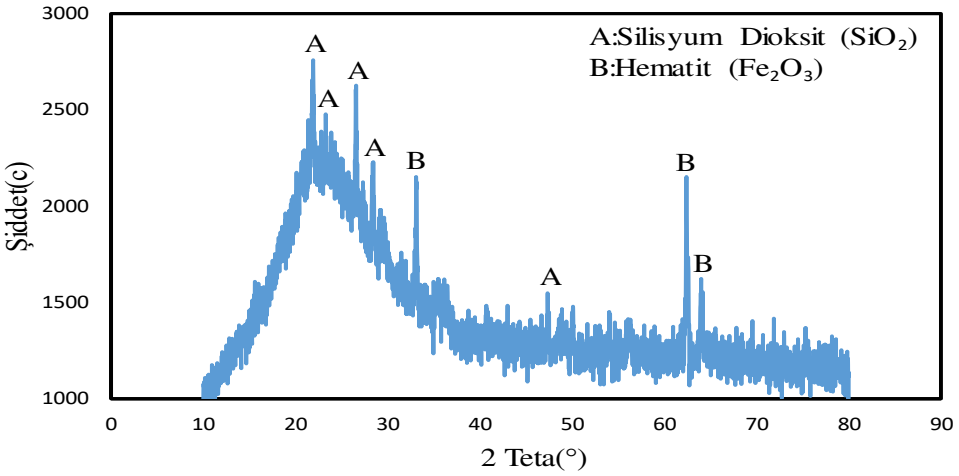
Üçüncü etap liç çalışması kapsamında yapılan tufal+HCl+kalkopirit konsantresi liç deneyleri sonucunda optimum şartlarda elde edilen liç bakiyesinin Şekil 65'de görülen XRD analiz sonucuna göre ikinci etapta yapılan kalkopirit konsantresi liç bakiyesi analiz sonucuna ek olarak yapıda hematit formunda demirin liç bakiyesinde kaldığı ve bunun yanında piritin ise yukarıda bahsedilen nedenden dolayı liç bakiyesine geçtiği düşünülmektedir. Daha önceki bölümlerde bahsedildiği üzere tufalin kalkopirit konsantresi ile eş zamanlı liç çözeltisinde bulunduğu deney şartlarında tufal bünyesindeki demirin

tamamının çözünmediği ve bu nedenle liç bakiyesinde bir miktar hematit yapısının korunduğu elde edilen XRD analizi sonucu ile desteklenmektedir.

Üçüncü etap liç çalışması kapsamında yapılan tufal+HCl+bakır üretim cürufu liç deneyleri sonucunda optimum şartlarda elde edilen liç bakiyesinin Şekil 66'da görülen XRD analiz sonucuna göre bakır üretim cürüf atığının büyük çoğunluğunu oluşturan fayalit ($FeSiO_4$) yapısının bozularak demirin liç ortamına geçtiği bunun yanında silisyumun ise silisyumdioksit formunda katıda kaldığı görülmektedir. Ayrıca, tufalde bulunan hematitin ise yapısının kısmen bozulmadığı ve liç bakiyesine geçtiği düşünülmektedir.

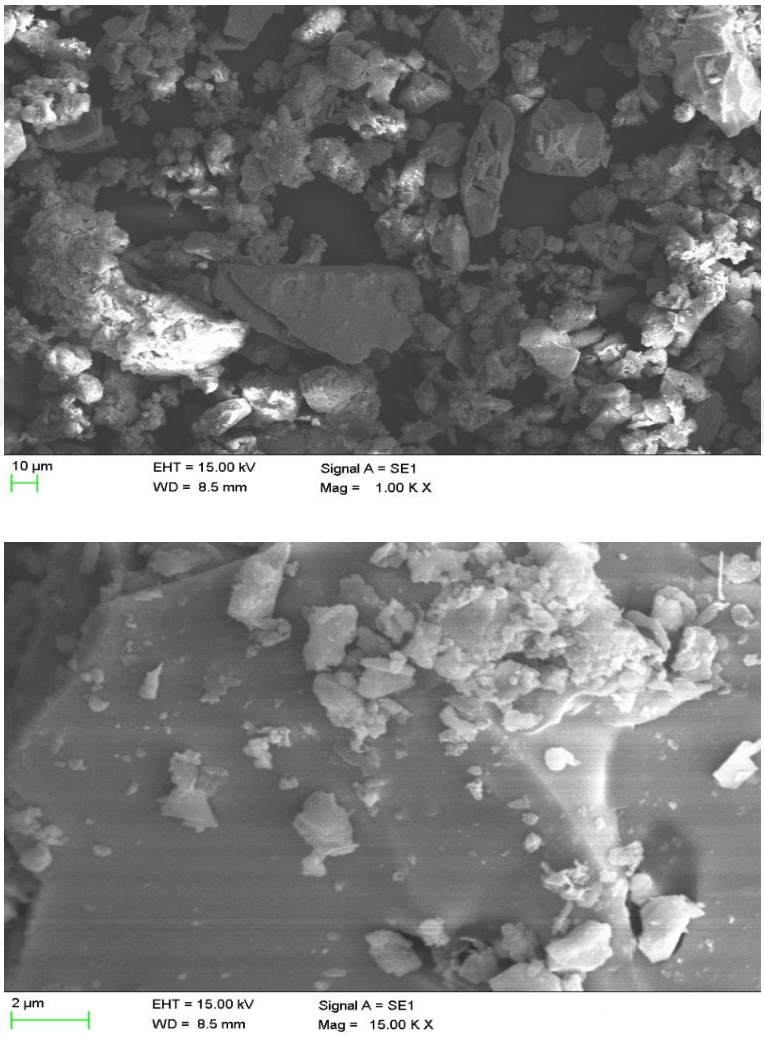


Şekil 65. Üçüncü etap liç çalışması sonrası kalkopirit konsatresinin katı liç bakiyesi X-ışını difraktogramı ve belirlenen mineral fazları

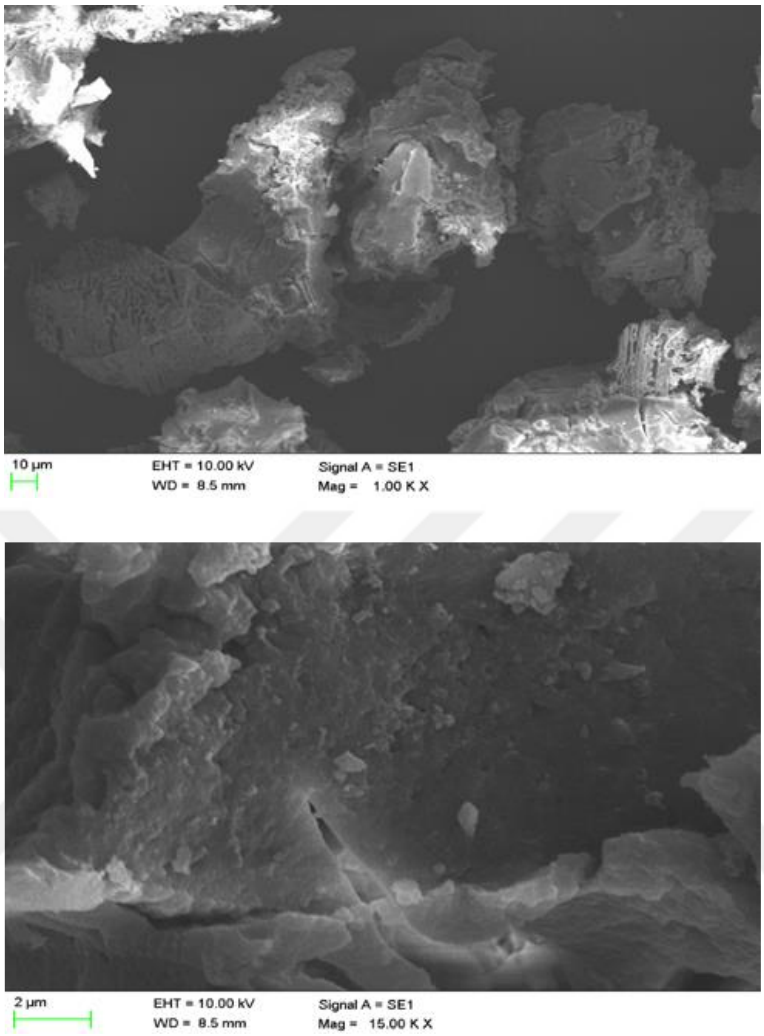


Şekil 66. Üçüncü etap liç çalışması sonrası bakır üretim cürufunun katı liç bakiyesi X-ışını difraktogramı ve belirlenen mineral fazları

Üçüncü etap liç çalışması kapsamında yapılan tufal+HCl+kalkopirit konsantresi liç deneyleri sonucunda optimum şartlarda elde edilen liç bakiyesinin Şekil 67'de görülen SEM görüntülerine göre yapıda bulunan bakırın bozunduğu anlaşılmaktadır. Elde edilen görüntülere göre daha düzgün yapılı ve koyu renkli partiküllerin liç esnasında bozunmadan kalan tufal partikülleri olduğu düşünülmektedir. Benzer bir morfolojik yapının cürüf ile yapılan deneyelerde elde edilen liç bakiyesinin SEM görüntülerinde de görmek mümkündür (Şekil 68).



Şekil 67. Üçüncü etap liç çalışması sonrası kalkopirit konsatresinin katı liç bakiyesinin farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri



Şekil 68. Üçüncü etap liç çalışması sonrası bakır üretim cürufunun katı liç bakiyesinin farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri

9. SONUÇLAR

Bu çalışmada İskenderun Demir Çelik fabrikasından temin edilen ve atık niteliğinde olan tufalden faydalanarak bir dizi liç çalışması ile kalkopirit konsantresi ve bakır üretim cürufundan bakırın geri kazanılma şartları incelendi.

Tufalde bulunan yüksek miktardaki demirin HCl ile muamele edilmesi neticesinde elde edilen çözeltideki demirin Fe^{3+} formatında çözeltiye geçmesi, bu çözeltinin yükseltgen bir liç ortamına sahip olmasından dolayı kalkopirit konsantresi ve bakır üretim cürufundan bakırın kazanılması işleminde kullanılması oldukça geniş bir aralıkta araştırıldı.

Bu amaçla çalışmayı üç etaba ayırmak mümkündür.

a)-Birinci etap çalışmalarda; HCl varlığında tufalden demir çözünürlüğünün mekanik ve hava ile karıştırma işlemleri ile en iyi sonuçların elde edildiği şartların belirlenmesi.

b)-İkinci etap çalışmalarda; birinci etapta optimum şartlarda elde edilen demir klorürlü ($FeCl_x$, x: 2, 3) çözeltilerin kalkopirit konsantresi ve bakır üretim cürufunda bulunan bakırın geri kazanılması işleminde kullanılması.

c)-Üçüncü etap çalışmalarda; ticari olarak satılan HCl ve $FeCl_3$ ile deneyler yapılarak kendi çalışmamızda elde edilen sonuçlarla karşılaştırılması. Ayrıca üçüncü etap çalışmalar kapsamında kalkopirit konsantresi+HCl+tufal ve cüruf+HCl+tufalin eş zamanlı çözeltide bulunduğu şartlarda liç çalışmaları gerçekleştirildi.

Deneylerin tamamında tufal, kalkopirit konsantresi ve cüruf için – 74µm tane boyutuna sahip örnekler kullanıldı. Üç etapta incelenen çalışma konusunda elde edilen sonuçlar şöyle sıralanabilir:

1- Birinci etap deneysel çalışmaları da kendi arasında iki ana gruba ayırmak mümkündür. İlk grupta karıştırma işleminin hava ile yapıldığı deneysel çalışmalar, ikinci grupta ise mekanik karıştırıcı varlığında yapılan deneysel çalışmalar yer almaktadır. Tufalden demir klorürlü çözelti elde etmek üzere liç sıcaklığı (25-105 °C), liç süresi (5-360 dk), HCl konsantrasyonu (0.5-7 M), katı-sıvı oranı (1/3-1/50) aralığında değiştirilerek çeşitli parametrelerin sonuç üzerindeki etkisi incelendi. Bu

etapta yapılan çalışmalarda hava ile yürütülen deneylerde hava akış debisi 1.5 l/dk, mekanik karıştırıcı ile yapılan deneylerde karıştırma hızı 400 dev/dk olacak şekilde sabit tutulmuştur. Yapılan çalışmalarda parametrelerin optimizasyonunda birkaç kriter göz önüne alınmıştır. Optimizasyon kriteri olarak tufalden demirin çözeltiye en fazla geçtiği şartlar, çözeltide bulunan Fe^{3+} konsantrasyonunun ise kalkopiritten bakırın ekstraksiyonunda gerekli stokiometrik miktar göz önüne alındı ve Fe^{3+}/Fe^{2+} oranının en fazla olduğu şartlar belirlendi. Hava ile yapılan deney sonuçlarına göre (HCl konsantrasyonu 7 M, liç sıcaklığı 105 °C, liç süresi 60 dk, katı-sıvı oranı 1/10, hava ile karıştırma 1.5 l/dk, partikül boyutu -74 µm) % 100 demir çözünürlüğü, 47.1 g/l Fe^{3+} konsantrasyonu ve Fe^{3+}/Fe^{2+} oranının 2.49 olduğu belirlendi. Diğer taraftan mekanik karıştırıcı varlığında yapılan deneylerde optimum deney şartlarında (HCl konsantrasyonu 7 M, liç sıcaklığı 105 °C, liç süresi 60 dk, katı-sıvı oranı 1/10, mekanik karıştırma 400 dev/dk, partikül boyutu -74 µm); % 100 Fe çözünürlüğü, 55.05 g/l Fe^{3+} konsantrasyonu ve Fe^{3+}/Fe^{2+} oranının 5.04 olarak belirlendi.

2- İkinci etap deney çalışmaları kapsamında yürütülen deneylerde birinci etapta elde edilen ve 66 g/l Fe ile 5.04 Fe^{3+}/Fe^{2+} oranına sahip çözeltiler kalkopirit konsantresi ve cüruftan bakırın kazanılması için liç çözeltisi olarak kullanıldı. Karıştırma işlemi için en iyi sonuçların elde edildiği mekanik karıştırma sistemi seçildi. Burada kalkopirit konsantresi ve cüruf deneyleri için incelenen parametreler; liç sıcaklığı (25-105 °C), liç süresi (5-180 dk), katı-sıvı oranı (1/5-1/100) dır. Birinci etapta elde edilen demir klorür ($FeCl_3$ ve/veya $FeCl_2$) içeriğine sahip çözeltilerin kullanılması ile kalkopirit konsantresinden bakırın kazanılmasında optimum liç şartları; 105 °C liç sıcaklığı, 120 dk liç süresi, 1/25 katı-sıvı oranı, 400 dev/dk karıştırma hızı (manyetik karıştırıcı) olarak belirlendi. Bu şartlarda bakır ekstraksiyonu % 95.04 ve çözeltideki toplam demir konsantrasyonu 75.84 g/l olarak belirlendi. Ayrıca optimum şartlarda çözeltiye geçen demirin yaklaşık % 85'i kalkopirit konsantresinden çözeltiye alındığı hesaplandı.

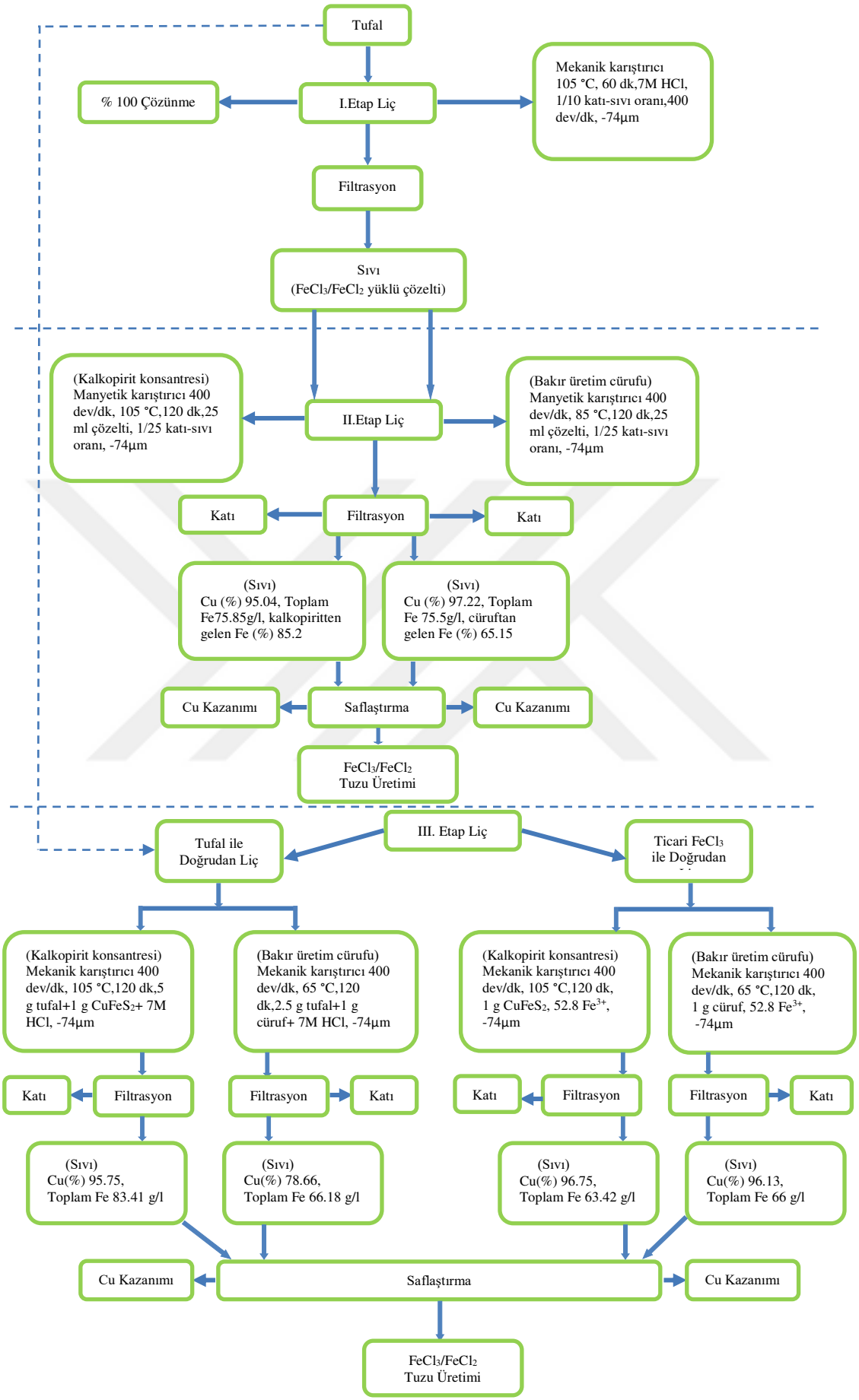
   Cüruftan bakırın geri kazanılması amacıyla yapılan çalışmalarda ise optimum liç şartları 85 °C liç sıcaklığı, 120 dk liç süresi, 1/25 katı-sıvı oranı, 400 dev/dk (manyetik karıştırıcı) karıştırma hızı olarak belirlendi. Elde edilen deney sonuçlarına göre cüruftan bakırın geri kazanılması üzerinde ortamdaki Fe^{3+}

konsantrasyonun etkin olmadığı belirlendi. Optimum liç şatlarında bakırın % 97.22'si çözeltiye alınırken demir konsantrasyonu 74.14 g/l olarak belirlendi. Çözeltide bulunan demir konsantrasyonu göz önüne alınarak yapılan hesaplamalarda cürufta bulunan demirin % 74'nün çözeltiye alındığı belirlendi.

3- Üçüncü etap deneysel çalışmalarda öncelikle ticari olarak temin edilen HCl ve $FeCl_3$ kullanılarak kalkopirit konsantresi ve cüruftan bakırın geri kazanılma şartları belirlendi, elde edilen sonuçlar karşılaştırıldı. Yapılan bu grup çalışmalarda birinci etapta elde edilen optimum şartlar göz önüne alınarak çeşitli parametrelerin etkisi incelendi. Buna göre sadece HCl varlığında yapılan liç deneylerinde kalkopirit konsantresinden bakırın en fazla % 14'nün çözeltiye alındığı, buna karşın cüruftan bakırın % 84'nün geri kazanıldığı belirlendi. Ticari olarak temin edilen $FeCl_3$ varlığında yapılan liç deneylerinde ise kalkopirit konsantresinden bakırın su ile hazırlanmış çözeltilerde en fazla % 43.54'nün, 7 M HCl varlığında ise en iyi şartlarda % 96.75'nin çözeltiye alındığı belirlendi. Bu grup deneysel çalışmalarda ticari $FeCl_3$ ile hazırlanan çözeltiler birinci etapta elde edilen optimum şartlarda belirlenmiş Fe^{3+} konsantrasyonu temel alınarak hazırlanmıştır. Bu sonuçlara göre, çalışmanın temelini oluşturan ve esasen bir atık olan tufalden yola çıkarak elde edilen liç çözeltisinin kalkopirit konsantresinden bakırın ekstraksiyonu için kullanıldığı şartlarda ulaşılan bakır çözünürlük değerleri, ticari olarak temin edilen ve saf olduğu bilinen $FeCl_3$ ile yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlarla nerdeyse aynı olduğunu göstermesi açısından oldukça önemlidir. Çünkü bedelsiz satılan bir atıktan elde edilen yükseltgen karakterli bir çözeltinin kompakt kristal yapılı, düşük çözünürlük katsayısına sahip kalkopirit konsantresinden bakırın tatminkar miktarda ekstraksiyonunda başarılı bir şekilde kullanılabilmesi hem ekonomik hem de çevresel açıdan oldukça önemli olduğu düşünülmektedir. Üçüncü etap çalışmalar kapsamında ayrıca kalkopirit konsantresi+HCl+tufal ile cüruf+HCl+tufal deneyleri yapıldı. Kalkopirit konsantresi için yapılan deneylerde optimum şartlar tufal/konsantre oranı=5, liç sıcaklığı 105 °C, liç süresi 120 dk, 400 dev/dk karıştırma hızı (mekanik karıştırıcı) ve 7 M HCl konsantrasyonu olarak belirlendi. Bu şartlarda bakırın % 95.73'nün çözeltiye alındığı ve demir konsantrasyonunun ise 83.41 g/l olduğu tespit edildi. Optimum şartlarda (tufal/cüruf oranı=2.5; 65 °C liç sıcaklığı, 120 dk liç süresi, 7 M HCl konsantrasyonu ve 400 dev/dk karıştırma

hızı-mekanik karıştırıcı) cüruf ile yapılan çalışmalarda ise bakır geri kazanımı % 78.66 olarak belirlendi. Bu şartlarda çözeltideki demir konsantrasyonu 66.18 g/l'dir.

Sonuç olarak tufalden elde edilen ve yükseltgen karakterli çözeltinin kalkopirit konsantresi ve cüruftan bakırın kazanılmasında diğer ticari kimyasallarla aynı miktarda bakır ekstraksiyonu elde edilmesinden dolayı uygun bir liç ajanı olduğu söylenebilir. Diğer taraftan, bir atığın bertaraf edilmesi ve bu atıktan bir liç reaktanı elde edilerek liç işleminde başarılı bir şekilde kullanılması ekonomik ve çevresel duyarlılık açısından önem arz etmektedir. Tez çalışmasının devamı olarak bakır klörür ve demir klörür tuzları, biz dizi saflaştırma adımlarından sonra metalik bakır üretimi ve demir klörür çözeltisinde bulunan klörürün ortamdan uzaklaştırılarak hematit ve/veya manyetit üretiminin yapılabileceği önerilmektedir. Çalışmada elde edilen sonuçlara göre üç etap liç deneyleri için önerilen yöntemin akış şeması Şekil 69'da görülmektedir.



Şekil 69. Tez çalışması kapsamında yapılan optimum deney şartları ve elde edilen sonuçlar

KAYNAKLAR

[1] **Turan, M. D.,** 2010. Etkin Yükseltgenler Varlığında Kalkopiritin Basınç Liçinin incelenmesi, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.

[2] **Gülezgin, A.,** (2010). Malahit cevherinin amonyum asetat çözeltilerinde çözünme kinetiğinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İnönü Üniversitesi, Malatya.

[3] **Habashi, F.,** (1978). Chalcopyrite, its chemistry and metallurgy, McGraw-Hill Inc., New York.

[4] **Harman, H.,** (2010). Hidrometalurjik yöntemlerle bakır kimyasalları üreten tesislerden çıkan bakır içerikli atık suların iyon değişimi metodu ile temizlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İ.T.Ü, İstanbul.

[5] **Gündüz, A.,** (2002). Mezopotamya ve eski mısır, Büke Yayınları, İstanbul. 115s.

[6] **Karahan, S.,** (1978). Bakır hidrometalurjisi ve flotasyonu. TMMOB Maden Mühendisleri Odası , Ankara, p. 277

[7] **Koçak, H.,** (t.y). Bakır alaşımları el kitabı, 3.baskı, yayın no:6.

[8] **Uçar, G.,** (2005). Kalkopirit konsantresinin sülfürik asitli ortamda potasyum dikromat etkisinde liç şartlarının belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Selçuk Üniversitesi, Konya.

[9] **Tamzok, N.,** (2002). Bakır madenciliğinde son gelişmeler ve Türkiye, S: 4,5 ve 6.

[10] **DPT.,** (2001). Sekizinci beş yıllık kalkınma planı, Madencilik özel ihtisas komisyonu raporu metal madenler alt komisyonu bakır-pirit çalışma grubu raporu, T.C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı Müsteşarlığı, Yayın No: DPT 2627- ÖİK; 638

[11] **Biswas, A.K., & Davenport, W.G.,** (1980). Extractive Metallurgy of Copper. 2nd Ed, Pergamon Pres, London

[12] **Taggart, A. F.,** (1951). Elements of ore dressing. New - York London 1951

[13] **Gaudin, A. M.,** (1957). Flotation. New York 1957

[14] **Anonym.,** (1957). Transactions of, the international mineral dressing congress Stockholm.

[15] **Freeman, G. A. Rampacek, C, Evans, L .G.,** (1961). Copper segragation process promise at lake Shore mine Min. Engng S. 1152 – 1155

[16] **Peacey J., Guo X.J., & Robles E.,** (2004). Copper hydrometallurgy, current status, preliminary economics, future direction and positioning versus smelting. Transactions of the Nonferrous Metals Society of China, 14 (3), 560-568

[17] **Bor, Y.,** (1989). Ekstraktif Metalurji Prensipleri, Kısım II, İTÜ yayınları, No:1389

[18] **Tulgar, H.E.,** (1987). Demirden Gayrı Metaller Metallurjisi, Kısım I, II. Baskı, İTÜ Kütüphanesi sayı 842, s. 26-141, İstanbul

[19] **Çilingir, Y.,** (1996). Metalik Cevherler ve Zenginleştirme Yöntemleri, 1. D.E.Ü. Mühendislik Fakültesi Basım Ünitesi, İzmir

[20] **Canbazoğlu, M., Girgin, İ.,** (2001). Cevher Hazırlama El Kitabı, 1-18, İTÜ Yayınları İstanbul.

[21] **Lewis A., E., & Braun, R. L.,** (1972). Nuclear chemical mining of primary copper sulfides, Recent Advances in Mining and Processing of Low Grade and Submarginal Mineral Deposits, CNRET, Pergamon Pres, 62-71

[22] **Kingman, S.W., Jackson, K., Cumbane, A., Bradshaw, S.M., Rowson, N.A.,& Greenwood, R.,** (2004). Recent developments in microwave-assisted comminution. International Journal of Mineral Processing 74, 71-83.

[23] **Shu, J., Lakshmanan, V.I., & Convey, J.,** (1999). Sintering and ferrite formation during high temperature roasting of sulfide concentrates, Can. Metall. Q. 38 (4), 215-225.

[24] **Prasad, S., & Pandey, B.D.,** (1999). Thermoanalitical studies on copper-iron sulphides. Journal of Thermal Analysis Calorimetry, 58, 625-637

[25] **Dutrizac, J. E.,** (1989). Elemental sulfur formation during the ferric sulfate leaching of chalcopyrite, Canadian Metallurgical Quarterly, 28 (4), 337-344.

[26] **Dreisinger, D.,** (2006). Copper leaching from primary sulfides, Options for biological and chemical extraction of copper, Hydrometallurgy, 83(1-4), 10-20.F

[27] **Lundström, M., Aromaa J., Forsen, O., & Haavanlammi L.,** (2007). Concentrated cupric chloride solutions: Possibilities offered in copper production. Acta Metallurgica Slovaca, 13 (3), 447-459

[28] **Bingöl, D.,** (1993). Oksitli bakır cevherlerinin değerlendirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı , Sivas.

[29] **Türkmen, Y.,** (2011). Sülfürlü Bakır Flotasyon Konsantrelerinden Hidrometalurjk Yöntemlerle Bakır Kazanımının Araştırılması. Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.

[30] **Bor, F.Y., (**1989). Ekstraktif Metalurji Prensipleri Kısım II, Teknik Üniversite Matbaası, İstanbul. 544 s.

[31] **Djoudi, W., Benissad, F.A. and Bacha, S. B., (**2006). Optimization of copper cementation process by iron using central composite design experiments, Chemical Engineering Journal, 133, 1-6.F

[32] **Önkibar, G.,** (2006). Entegre Demir-Çelik Tesisi Tufalinden Doğrudan Redüklenme Yöntemi ile Ham Demir Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Üniversitesi, Sakarya.

[33] **Çakıroğlu, Ö. L.,** (1995). Sanayi tav fırınlarında çelik yüzey oksidasyonu ve verimliliğe etkileri, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.

[34] **The Manufacture of Hot Strip Mill Products** "Oxside removal", Chapter 33, page 1083-1096.

[35] **Erdemir BOF**'dan alınan proses kontrol çıktısı., (1997).

[36] **Yılmaz, T., Alp, I., Deveci, H., Celep, O.,** (2005). "Mineralogical Examination and Acidic Ferric Leaching of Kayabaşı (Trabzon) Massive Sulphide Ore", The 9th International Mining Congress and Fair of Turkey, 253-258.

[37] **Seisko, S., Lampinenb, M., Aromaaa, J., Laarib, A., Koiranenb, T., Lundströma, M.,** (2018). "Kinetics and mechanisms of gold dissolution by ferric chloride leaching", Minerals Engineering, 115,131–141.

[38] **Dutrızac, J.E.,** (1981). " The Dissolution of Chalcopyrite in Ferric Sulfate and Ferric Chloride Media", Metallurgıcal Transactıons B , 12 , 371-378.

[39] **Zhang, P., Guo, Q., Wei, G., Meng, L., Han, L., Qu, J., Qi, T.,** (2016). "Leaching metals from saprolitic laterite ore using a ferric chloride solution", Journal of Cleaner Production, 112, 3531-3539.

[40] **Nicol, M., Tjandrawan, N., Zhang, S.,** (2016). "Cathodic reduction of iron (III) and copper(II) on various sulfide minerals in chloride solutions," Hydrometallurgy,166, 113-122.

[41] **Lee, S., H., Yoo, K., Jha , M., K., Lee, J., C.,** (2015). "Separation of Sn from waste Pb-free Sn–Ag–Cu solder in hydrochloric acid solution with ferric chloride", Hydrometallurgy, 157, 184-187.

[42] **Turkmen, Y., Kaya, E.,** (2009). "Acıdıfied ferric chloride leaching of a chalcopyrite concentre", The Journal of Ore Dressıng, 11, 16-24.

[43] **Prasad, S., Pandey, B.D.,** (1998). "Alternative Processes for Treatment of Chalcopyrite", Minerals Engineering, 11, 763-781.

[44] **Hyvarinen, O., Hamalainen, M.,** (2005). "HydroCopper-A New Technology Producing Copper Directly from Conentrate", Hydrometallurgy, 77, 61-65.

[45] **Hiroyoshi, N., Hirota, M., Hirajima, T., Tsunekawa, M.,** (1997). "A case of ferrous sulfate addition enhancing chalcopyrite leaching", Hydrometallurgy, 47, 37-45.

[46] **Lu, Z.Y., Jeffrey, M.I., Lawson, F.,** (2000). "The Effect of Chloride Ions on the Dissolution of Chalcopyrite in Acidic Solutions", Hydrometallurgy, 56, 189-202.

[47] **Han, K.N., Meng, X.,** (2003). "Recovery of Copper from Its Sulphides and Other Sources Using Halogen Reagents and Oxidants", Minerals & Metallurgical Processing, 20, 160-164.

[48] **Bjorling, G., Faldt, I., Lindgren, E., Toromanov, I.,** (1976). "A Nitric Acid Route in Combination with Solvent Extraction for Hydrometallurgical Treatment of Chalcopyrite, In Extractive Metallurgy of Copper", AIME, Vol. 2, 725-737, New York.

[49] **Maurice, D., Hawk, J.A.,** (1998). "Ferric Chloride Leaching of Mechanically Activated Chalcopyrite", Hydrometallurgy, 49, 103-123.

[50] **Tamagawa, T., Tabaian, S.H., Fu, N.X., Kobayashi, M., Iwasaki, I.,** (2000). "Extraction of Copper from Chalcopyrite Concentrates without Suphuric Acid Generation via Chlorination, Part 1: Gaseous Chlorination of Sulphide Concentrates", Minerals and Metallurgical Processing, 17, 259-263.

[51] **Sarvesware Rao, K., Ray, H.S.,** (1998). "A New Look at Characterisation and Oxidative Ammonia Leaching Behaviour of Multimetal Sulphides, Minerals Engineering", 11, 1011-1024.

[52] **Feng, D., Van Deverter, J.S.J.,** (2002). "Leaching Behavior of Sulphides in Ammoniacal Thiosulphate Systems", Hydrometallurgy, 63, 189-200.

[53] **Havlik, T., Miskufova, A., Tatarka, P.,** (2000). "Modern Methods of Oxidative Chalcopyrite Leaching", Acta Metallurgica Slovaca, 4, 62-68.

[54] **Lovas, M., Murova, A., Mockovciakova, A., Rowson, N., Jakabsky, S.,** (2003). "Intensification of Magnetic Separation and Leaching of Cu-Ores by Microwave Radiation", Separation and Purification Technology, 31, 291-299.

[55] **Devi, N.B., Madhuchhanda, M., Rath, P.C., Srinivasa Rao, K., Paramguru, R.K.,** (2001). "Simultaneous Leaching of A Deep-Sea Manganese Nodule and Chalcopyrite in Hydrochloric Acid", Metallurgical and Materials Transactions B, 32B, 777-784.

[56] **Carranza, F., Iglesias, N., Mazuelos, A., Romero, R., Forcat, O.,** (2009). "Ferric leaching of copper slag flotation tailings", Minerals Engineering, 22, 107-110.

[57] **Al- Harahsheh, M., Kingman, S.,** (2008). "The influence of microwaves on the leaching of sphalerite in ferric chloride", Chemical Engineering and Processing, 47, 1246-1251.

[58] **Aydoğan, S., Aras, A., Canbazoğlu, M.,** (2005). "Dissolution kinetics of sphalerite in acidic ferric chloride leaching", Chemical Engineering Journal, 114, 67-72.

[59] **Maurice, D., Hawk, J.A.,** (1999). "Simultaneous autogenous milling and ferric chloride leaching of chalcopyrite", Hydrometallurgy, 51, 371-377.

[60] **Lu, J., Dreisinger, D.,** (2013). "Copper leaching from chalcopyrite concentrate in Cu (II) /Fe (III) chloride system", Minerals Engineering, 45, 185-190.

[61] **Zhike, W., Che, J., Ye, C.,** (2010). "Application of ferric chloride both as oxidant and complexant to enhance the dissolution of metallic copper", Hydrometallurgy, 105, 69-74.

[62] **Santos, S.M.C., Machado, R.M., Correia, M.J.N., Reis, M.T.A.,** (2010). "Ferric sulphate/chloride leaching of zinc and minor elements from a sphalerite concentrate", Minerals Engineering, 23, 606-615.

[63] **Govender, E., Harrison, S.T.L., Bryan, C.G.,** (2012). "Modification of the ferric chloride assay for the spectrophotometric determination of ferric and total iron in acidic solutions containing high concentrations of copper", Minerals Engineering, 35, 46-48.

[64] **Al- Harahsheh, M., Kingman, S., Al- Harahsheh, A.,** (2008). "Ferric chloride leaching of chalcopyrite: Synergetic effect of $CuCl_2$", Hydrometallurgy, 91, 89-97.

[65] **Demir Delil, A., Yıldırım, D., Köleli, N.,** (2017). "Recovery of Plant Nutrition Elements from Steel Slag and Influence of These Elements on the Plant Growth", A.D. Delil/Apjes 5-1, 01-07.

[66] **Gündoğdu, N.,** (2013). "Demir-Çelik Tesislerinde Açığa Çıkan Tufalden Demirin Geri Kazanımı", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[67] **Legodi, M.A., De Waal, D.,** (2008). "The preparation of magnetite, goethite, hematite and maghemite of pigment quality from mill scale iron waste", Days and Pıgments, 78, 177.

[68] **Jing, M., Shi, J., Sun, W.,** (2018). "Effect of mill scale on the long-term corrosion resistance of a low-alloy reinforcing steel in concrete subjected to chloride solution", Construction and Building Materials, 163, 508-517.

[69] **Dutrizac, J. E.,** (1992). The leaching of sulphide minerals in chloride media, Hydrometallurgy, 29 (1-3), 1-45.

[70] **Turan, M. D., Altundogan. S.H.,** (2013). Leaching of copper from chalcopyrite concentrate by using ammonium persulphate in an autoclave: Determination of most suitable impeller type by using response surface methodology, Central South University Press and Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 20, 622−628.

[71] **Habashi ,F.,** (1999). A textbook of hydrometallurgy 2nd edition, metallurgie extractive quebec, ISBN:2-980-3247-7-9 Canada.

[72] **Al-Harahsheh, M., Kingman, S., & Al-Harahsheh, A.** (2008). Ferric chloride leaching of chalcopyrite : Synergetic effect of $CuCl_2$. Hydrometallurgy 91, 89-97.

[73] **Turan, M. D.** (2014). Direct selective leaching of chalcopyrite concentrate, Canadian Metallurgical Quarterly, 53,4, 444-449.

EKLER

Ek 1. Üçüncü etap çalışma kapsamında tufal+HCl+kalkopirit konsantresi liç çalışmaları

Liç Sıcaklığı (°C)	**Cu (%)**	**Toplam Fe (g/l)**	**Fe^{3+} (g/l)**	**Fe^{2+} (g/l)**	**Fe^{3+}/Fe^{2+}**
25	3.76	18.64	8.38	10.26	0.81
45	8.64	35.8	16.75	19.05	0.87
65	16.37	43.7	22.34	21.36	1.04
85	48.7	50.25	33.25	17	1.95
105	68.7	57.77	44.46	13.31	3.34
Tufal Miktarı (g)	**Cu (%)**	**Toplam Fe (g/l)**	**Fe^{3+} (g/l)**	**Fe^{2+} (g/l)**	**Fe^{3+}/Fe^{2+}**
0.5	28.46	9.36	4.46	4.9	0.91
1	47.75	19.64	9.71	9.93	0.97
2	59.96	42.38	22.94	19.44	1.18
2.5	68.7	57.77	44.46	13.31	3.34
3	83.69	63.63	50.25	13.38	3.75
4	89.3	75.47	56.38	19.09	2.95
5	95.73	83.41	60.49	22.92	2.63
Liç Süresi (dk)	**Cu (%)**	**Toplam Fe (g/l)**	**Fe^{3+} (g/l)**	**Fe^{2+} (g/l)**	**Fe^{3+}/Fe^{2+}**
5	27.54	24.54	6.59	17.95	0.36
15	32.82	43.13	17.27	25.86	0.66
45	68.42	61.41	35.45	25.96	1.36
90	92.16	76.4	49.48	26.92	1.83
120	95.73	83.41	60.49	22.92	2.63
180	97.26	93.08	68.26	24.82	2.75
HCl Konsantrasyonu (M)	**Cu (%)**	**Toplam Fe (g/l)**	**Fe^{3+} (g/l)**	**Fe^{2+} (g/l)**	**Fe^{3+}/Fe^{2+}**
1	14.92	39.6	13.28	26.32	0.5
3	47.72	55.91	30.17	25.74	1.17
5	68.38	69.97	46.38	23.59	1.96
7	95.73	83.41	60.49	22.92	2.63

Ek 2. Üçüncü etap çalışma kapsamında tufal+HCl+bakır üretim cürufu liç çalışmaları

Liç Sıcaklığı (°C)	**Cu (%)**	**Toplam Fe (g/l)**	**Fe^{3+} (g/l)**	**Fe^{2+} (g/l)**	**Fe^{3+}/Fe^{2+}**
25	69.6	54.3	23.28	31.02	0.75
45	74.47	61.57	28.56	33.01	0.86
65	78.66	66.18	37.44	28.74	1.3
85	96.45	71.12	50.16	20.96	2.39
Tufal Miktarı (g)	**Cu (%)**	**Toplam Fe (g/l)**	**Fe^{3+} (g/l)**	**Fe^{2+} (g/l)**	**Fe^{3+}/Fe^{2+}**
0.5	70.9	23.69	9.28	14.41	0.64
1	73.12	32.78	15.46	17.32	0.89
2	77.72	47.17	24.89	22.28	1.11
2.5	78.66	66.18	37.44	28.74	1.3
3	79.61	71.66	45.31	26.35	1.71
4	80.1	79.32	52.88	26.44	2
5	80.46	86.49	59.62	26.87	2.21
Liç Süresi (dk)	**Cu (%)**	**Toplam Fe (g/l)**	**Fe^{3+} (g/l)**	**Fe^{2+} (g/l)**	**Fe^{3+}/Fe^{2+}**
5	54.34	40.26	13.48	26.78	0.5
15	57.7	48.35	22.59	25.76	0.87
45	64.31	54.8	27.64	27.16	1.01
90	70.78	60.44	32.45	27.99	1.15
120	78.66	66.18	37.44	28.74	1.3
180	90.1	72.53	45.46	27.07	1.67
HCl Konsantrasyonu (M)	**Cu (%)**	**Toplam Fe (g/l)**	**Fe^{3+} (g/l)**	**Fe^{2+} (g/l)**	**Fe^{3+}/Fe^{2+}**
1	66.59	39.15	17.33	21.82	0.79
3	69.16	56.38	27.29	29.09	0.93
5	72.7	59.23	31.35	27.88	1.12
7	78.66	66.18	37.44	28.74	1.3

ÖZGEÇMİŞ

15/04/1985 yılında Rize-Ardeşen'de doğdu. İlk ve orta öğrenimini Ardeşen Fatih mahallesinde, lise öğrenimini ise Rize-Pazar'da tamamladı. 2007 yılında Ankara Üniversitesi Çankırı Meslek Yüksek Okulu Makine Teknikerliği Bölümünü bitirdi. 2016 yılında Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünü bitirdi. 2016 yılında Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Üretim Anabilim Dalında Yüksek Lisansa başladı ve halen aynı bölümde devam etmektedir.