

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KÜRE/KASTAMONU BAKIRLI PİRİT
CEVHERİNDEN AZOTLU BİLEŞİKLERLE
KATALİZLENMİŞ OKSİDATİF BASINÇ LİÇİ
İLE BAKIRIN KAZANIMININ ARAŞTIRILMASI**

Abdullah Görkem ÇİÇEKLİ

Kasım, 2013

İZMİR

**KÜRE/KASTAMONU BAKIRLI PİRİT
CEVHERİNDEN AZOTLU BİLEŞİKLERLE
KATALİZLENMİŞ OKSİDATİF BASINÇ LİÇİ
İLE BAKIRIN KAZANIMININ ARAŞTIRILMASI**

Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, Cevher Hazırlama Programı

Abdullah Görkem ÇİÇEKLİ

Kasım, 2013

İZMİR

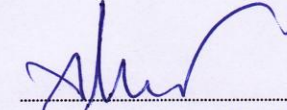
YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

ABDULLAH GÖRKEM ÇİÇEKLİ tarafından PROF. DR. E. İLKNUR CÖCEN yönetiminde hazırlanan “KÜRE/KASTAMONU BAKIRLI PİRİT CEVHERİNDEN AZOTLU BİLEŞİKLERLE KATALİZLENMİŞ OKSİDATİF BASINÇ LİÇİ İLE BAKIRIN KAZANIMININ ARAŞTIRILMASI” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.



Prof. Dr. E. İlknur CÖCEN

Yönetici



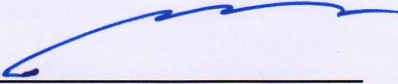
Doç. Dr. Abdullah SEYRANKAYA

Jüri Üyesi



Prof. Dr. Karim ÖNEC

Jüri Üyesi



Prof. Dr. Ayşe OKUR

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın her adımında yardımlarını esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerini benimle sürekli olarak paylaşan ve bana her zaman destek olan tez yöneticisi değerli hocam Sayın Prof. Dr. E. İlknur CÖCEN'e en içten teşekkürlerimi ve şükranlarımı sunmayı bir borç bilirim.

Yüksek lisans çalışmam boyunca, çalışmam hakkında bana fikir veren ve laboratuvar imkânlarından yararlanmamı sağlayan değerli hocam Sayın Doç. Dr. Abdullah SEYRANKAYA'ya çok teşekkür ederim.

Deneyisel çalışmalarım boyunca her ihtiyaç duyduğumda benden yardımını, zamanını ve bilgisini esirgemeyen değerli hocam Sayın Öğr. Gör. Dr. Özge GÖK'e teşekkürü bir borç bilirim.

Analizlerim sırasında bana her türlü yardım ve imkânları sağlayan Sayın Kimyager Mehmet Emin SOLAK'a ve Sayın Kimyager Fatih TURAN'a teşekkür ederim.

Ayrıca, desteklerini sürekli hissettiğim başta değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Çelik TATAR'a, Sayın Arş. Gör. Dr. Erkan GÜLER'e, Sayın Arş. Gör. Ebru TUFAN'a ve çok değerli arkadaşım Cihan BÖLÜKBAŞ'a teşekkür ederim.

Yaşamım boyunca benim daima yanımda olan maddi ve manevi desteklerini benden hiçbir zaman esirgemeyen aileme sonsuz teşekkür ederim.

Abdullah Görkem ÇİÇEKLİ

KÜRE/KASTAMONU BAKIRLI PİRİT CEVHERİNDEN AZOTLU BİLEŞİKLERLE KATALİZLENMİŞ OKSİDATİF BASINÇ LIÇI İLE BAKIRIN KAZANIMININ ARAŞTIRILMASI

ÖZ

Kompleks bakır cevherlerinden bakır eldesi çoğunlukla izabe gibi ısıtma işlemleri yapılmaktadır. Ancak hava kirliliğine neden olduğu için kükürt dioksit emisyonu için getirilen kısıtlamalar artmıştır. Bu nedenle bakır cevherlerine uygulanan çevre dostu, düşük maliyetli ve kolay uygulanan hidrometalurjik yöntemlerin önemi gittikçe artmaktadır.

Bu çalışmada, Eti Bakır A.Ş.'ne ait Küre flotasyon tesisinin kalkopirit-sfalerit kompleks cevherinden flotasyon yoluyla zenginleştirilmiş bulk flotasyon kalkopirit konsantresinin, sülfürik asitli ortamda yüksek basınç altında ve oksijen-azotlu bileşikler etkisinde bakır çözünme kinetiği araştırılmıştır.

Araştırmalarda kullanılan bulk flotasyon kalkopirit konsantresinin temel bileşenler olarak yüzde 11,21 bakır, yüzde 5,10 çinko, yüzde 32,36 demir ve yüzde 36,15 kükürt içerdiği tespit edilmiştir. Numunenin mineralojik analizlerinde ana mineral olarak kalkopirit ile birlikte sfalerit, pirit ve çok az miktarlarda kovellit, kalkozit, bornit içerdiği belirlenmiştir.

Bakır çözünürlüğü için optimum basınç liçi şartlarında tane boyutu, sıcaklık, sodyum nitrit konsantrasyonu, sodyum liginosülfonat miktarı, sülfürik asit derişimi, katı-sıvı oranı, toplam basınç, sodyum nitrat konsantrasyonu ve karıştırma hızı tespit edilmiştir. Belirlenen optimum şartlar sonucunda bakır çözünme verimi yaklaşık yüzde 95 olarak bulunmuştur.

Anahtar Sözcükler: Bakır, kalkopirit konsantresi, basınç liçi, çözünme kinetiği

**AN INVESTIGATION ON THE EXTRACTION OF COPPER FROM
KÜRE/KASTAMONU PRYTIC COPPER ORE WITH NITROGEN SPECIES
CATALYZED OXIDATIVE PRESSURE LEACHING**

ABSTRACT

Copper is generally recovered from complex copper ores by pyrometallurgical methods such as smelting. However, concerns over air pollution have made governments tighten their regulations regarding the emission of sulfur dioxide. Therefore, hydrometallurgical processing of copper ores has become an increasingly important process due to its environmentally benign characteristics, lower capital cost and ease of operation.

In this study, the dissolution kinetics of bulk flotation chalcopyrite concentrate obtained from Küre Copper Concentrator Plant-Eti Bakır Corporation was investigated in sulphuric acid media at high pressure and under the effect of oxygen-nitrogen species.

It was determined that chalcopyrite concentrate contains 11.21 percent copper, 5.10 percent zinc, 32.36 percent iron and 36.15 percent sulphur as major components. Mineralogical analyses of the sample contain mainly chalcopyrite with sphalerite, pyrite and small amounts of covellite, chalcocite, bornite.

For dissolution of copper, the optimum pressure leaching conditions were determined by varying particle size, temperature, sodium nitrite concentration, the amount of sodium lignosulfonate, sulfuric acid concentration, solid-liquid ratio, total pressure, sodium nitrate concentration and stirring speed. The yield of copper recovery was found as approximately 95 percent at the optimum conditions.

Keywords: Copper, chalcopyrite concentrate, pressure leaching, dissolution kinetic

İÇİNDEKİLER

Sayfa

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZ	iv
ABSTRACT.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	x
TABLolar LİSTESİ.....	xii

BÖLÜM BİR - GİRİŞ..... 1

1.1 Bakır	1
1.1.1 Bakırın Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri	1
1.2 Bakır Mineralleri ve Doğada Bulunuşu.....	2
1.2.1 Masif Sülfür	3
1.2.2 Damar	3
1.2.3 Porfiri.....	3
1.2.4 Sediment	3
1.2.5 Magmatik.....	4
1.3 Bakırın Kullanım Alanları.....	4
1.4 Bakır Rezervleri	4
1.4.1 Dünya Bakır Rezervleri	4
1.4.2 Türkiye Bakır Rezervleri	5

BÖLÜM İKİ – ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİ..... 7

2.1 Bakır Cevherlerinin Zenginleştirilmesi	7
2.1.1 Gravite Farkı ile Zenginleştirme.....	7
2.1.2 Flotasyon ile Zenginleştirme	7
2.1.3 Hidrometalurjik Yöntemler ile Zenginleştirme	8
2.1.3.1 Liç Yöntemleri	9

2.1.3.1.1 Yerinde Liç.....	10
2.1.3.1.2 Yığın Liçi	10
2.1.3.1.3 Süzme Liçi.....	10
2.1.3.1.4 Karıştırma Liçi	10
2.1.3.1.5 Basınç Liçi.....	11
2.1.3.2 Sülfürlü Bakır Cevherlerine Liç Öncesi Uygulanan İşlemler.....	13
2.1.3.2.1 Kavurma	13
2.1.3.2.2 Kalsinasyon	14
2.1.3.2.3 Mekanik Aktivasyon	16
2.1.3.2.4 Mikrodalga Uygulaması.....	17
2.1.3.3 Sülfürlü Bakır Cevherlerinin Liçi	20
2.1.3.3.1 Amonyak Liçi.....	21
2.1.3.3.2 Klorür Liçi.....	21
2.1.3.3.3 Sülfürik Asit Liçi.....	22
2.1.3.3.4 Nitrik Asit Liçi	23
2.1.3.3.5 Biyoliç (Bakteri Liçi)	24
2.1.3.4 Liç Çözeltilerinden Bakırın Kazanılması.....	25
2.1.3.4.1 Sementasyon.....	25
2.1.3.4.2 Solvent Ekstraksiyon + Elektrokazanım	26
2.1.3.5 Bakır Üretiminde Kullanılan Prosesler	28
2.1.3.5.1 Sherritt-Gordon Cominco Prosesi	29
2.1.3.5.2 Arbiter Prosesi.....	29
2.1.3.5.3 Treadwell Prosesi	30
2.1.3.5.4 Cymet Prosesi.....	30
2.1.3.5.5 Clear Prosesi.....	31
2.1.3.5.6 Cyprus Prosesi.....	33
2.1.3.5.7 Cuprex Prosesi.....	33
2.1.3.5.8 HydroCopper® Prosesi	34
2.1.3.5.9 Galvanox™ Prosesi.....	35
2.1.3.5.10 BRISA Prosesi	37
2.1.3.5.11 Sepon Bakır Prosesi	38
2.1.3.5.12 Albion Prosesi	39

2.1.3.5.13 Activox® Prosesi	40
2.1.3.5.14 Anglo/UBC Bakır Prosesi	40
2.1.3.5.15 Dynatec Prosesi	40
2.1.3.5.16 CESL Prosesi.....	41
2.1.3.5.17 Phelps Dodge Placer Dome Prosesi	41
2.1.3.5.18 NSC Prosesi	42
2.1.3.6 Çözünme Mekanizmaları	48
2.1.3.6.1 Reaksiyon Hızının Kimyasal Olarak Kontrol Edilmesi	48
2.1.3.6.2 Reaksiyon Hızının Difüzyonla Kontrol Edilmesi	49
2.1.3.7 Çözünme Kinetik Modelleri	51
2.1.3.7.1 Küçülen Çekirdek Modeli	51
2.1.3.7.2 Küçülen Partikül Modeli	52
BÖLÜM ÜÇ – MALZEME VE YÖNTEM	53
3.1 Malzeme	53
3.1.1 Numunenin Mineralojik Analizleri.....	54
3.1.2 Numunenin Tane Boyut Analizi	55
3.1.3 Numunenin Kimyasal Analizleri	55
3.2 Yöntem	55
BÖLÜM DÖRT – BULGULAR VE İRDELEME	61
4.1 Basınç Liçi Testleri	61
4.1.1 Kalkopirit Konsantresinin Basınç Altında Sülfürik Asit Liçi.....	61
4.1.1.1 Tane Boyutunun Bakır Çözünme Verimine Etkisi	61
4.1.1.2 Sıcaklığın Bakır Çözünme Verimine Etkisi.....	63
4.1.1.3 Sodyum Nitrit Konsantrasyonunun Bakır Çözünme Verimine Etkisi	64
4.1.1.4 Sodyum Lignosülfonat Miktarının Bakır Çözünme Verimine Etkisi	65

4.1.1.5 Sulfirik Asit Konsantrasyonunun Bakır Çözünme Verimine Etkisi	67
4.1.1.6 Katı/Sıvı Oranının Bakır Çözünme Verimine Etkisi	68
4.1.1.7 Toplam Basıncın ($O_2 + H_2O_{(buhar)}$) Bakır Çözünme Verimine Etkisi	69
4.1.1.8 Sodyum Nitrat Konsantrasyonunun Bakır Çözünme Verimine Etkisi	71
4.1.1.9 Karıştırma Hızının Bakır Çözünme Verimine Etkisi.....	73
4.1.1.10 Fe^{+2} İyonunun Bakır Çözünme Verimine Etkisi.....	73
4.2 Liç Kinetiği.....	75
BÖLÜM BEŞ – SONUÇLAR.....	79
KAYNAKLAR	83
EKLER.....	94

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 Hidrometalurjik uygulamalarda kullanılan genel akım şeması	9
Şekil 2.2 Dorr ajitatörü, Pachuca tankı, Denver ajitatörü	11
Şekil 2.3 Sheritt-Gordon otoklavı.....	11
Şekil 2.4 Kalkopirit cevherinin termogravimetrik diyagramı	15
Şekil 2.5 Mikrodalga ısıtma sistemi.....	19
Şekil 2.6 Kesikli tip mikrodalga	19
Şekil 2.7 Sürekli tip mikrodalga	19
Şekil 2.8 Yerinde, yığın ve yığma liçinde sementasyonla bakırın kazanımı	26
Şekil 2.9 Mixer-Settler kesit ve çalışma prensibi.....	27
Şekil 2.10 Bakırın seyreltik liç çözeltilerinden organikçe yüklenmesi ve sıyrılması, elde edilen yüklü çözeltilerden elektrokazanım ile bakır üretimi	28
Şekil 2.11 Arbiter prosesinin basitleştirilmiş akım şeması	30
Şekil 2.12 Cymet prosesi akım şeması.....	31
Şekil 2.13 Clear prosesi akım şeması.....	32
Şekil 2.14 HydroCopper® prosesi akım şeması ve reaksiyonları.....	35
Şekil 2.15 Kalkopiritin ferrik iyonları ile liçi.....	36
Şekil 2.16 Galvanox™ prosesinin akım şeması.....	36
Şekil 2.17 BRISA prosesinin kalkopirit ve demir dışı sülfürler içeren bakır konsantrelerine uygulanan akım şeması.....	38
Şekil 2.18 Sepon Bakır prosesi akım şeması	39
Şekil 2.19 CESL prosesi akım şeması.....	41
Şekil 2.20 Phelps Dodge Dome prosesi akım şeması	42
Şekil 2.21 Küre şeklindeki bir tanenin çözünme reaksiyonları süresince yarıçapında meydana gelen küçülme	48
Şekil 2.22 Reaksiyon ürünleri arasından difüzyon ile bir tanenin çözünmesi	50
Şekil 2.23 Küçülen çekirdek modelinin şematik gösterimi	52
Şekil 2.24 Küçülen partikül modelinin şematik gösterimi.....	52
Şekil 3.1 Deneysel çalışma akım şeması.....	53

Şekil 3.2 Numune hazırlama akım şeması	54
Şekil 3.3 Laboratuvar tipi çubuklu değirmen.....	56
Şekil 3.4 Laboratuvar tipi yüksek basınç reaktörü.....	57
Şekil 3.5 Reaktör sisteminin üst tarafında bulunan kapak bölümüne monte edilmiş ve liç kabı içerisine kadar uzanan ekipmanlar	58
Şekil 3.6 Reaktör sisteminin üst kapak bölümünün dış kısmında bulunan ekipmanlar ve ısı ceket.....	59
Şekil 3.7 Sıcaklık ve manyetik karıştırıcının kontrolünü sağlayan kontrol ünitesi ...	59
Şekil 3.8 Basınç liçi çalışmalarının uygulandığı deney sistemi	60
Şekil 4.1 Tane boyutunun bakır çözünme verimine etkisi	62
Şekil 4.2 Sıcaklığın bakır çözünme verimine etkisi	63
Şekil 4.3 Sodyum nitrit konsantrasyonunun bakır çözünme verimine etkisi	65
Şekil 4.4 Sodyum lignosülfonat miktarının bakır çözünme verimine etkisi	66
Şekil 4.5 Sülfürik asit konsantrasyonunun bakır çözünme verimine etkisi	67
Şekil 4.6 Katı/Sıvı oranının bakır çözünme verimine etkisi	69
Şekil 4.7 Toplam basıncın bakır çözünme verimine etkisi	70
Şekil 4.8 Sodyum nitrat konsantrasyonunun bakır çözünme verimine etkisi	72
Şekil 4.9 0,1 M sodyum nitrit ile 0,1 M sodyum nitratın bakır çözünme verimine ayrı ayrı etkisi.....	73
Şekil 4.10 Fe^{+2} iyonunun bakır çözünme verimine etkisi	74
Şekil 4.11 Kimyasal reaksiyon modeli.....	76
Şekil 4.12 Difüzyon modeli	76
Şekil 4.13 Arrhenius grafiği.....	78

TABLÖLAR LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1.1 Bakır mineralleri ve bileşenleri.....	2
Tablo 1.2 Dünya bakır rezervleri ve dünya bakır üretimi.....	5
Tablo 1.3 Türkiye ekonomik bakır rezervleri	6
Tablo 2.1 Hidrometalurjik oksitleyicilerin redoks potansiyeli	43
Tablo 2.2 NSC prosesinin tam oksidasyonlu liç şartları	45
Tablo 2.3 NSC prosesinin tam oksidasyonlu liç ürünlerinin kütle dağılımı	45
Tablo 2.4 NSC prosesinin tam oksidasyonlu sülfür bileşiklerinin kütle dağılımı	45
Tablo 2.5 NSC prosesinin yerinde demir çöktürmeyle tam oksidasyonlu liç şartları.....	46
Tablo 2.6 Yerinde demir çöktürmeyle tam oksidasyonlu liç ürünlerinin kütle dağılımı	46
Tablo 2.7 Yerinde demir çöktürmeyle tam oksidasyonlu sülfürlü bileşiklerin kütle dağılımı	46
Tablo 2.8 NSC prosesinin kısmi oksidasyonlu liç şartları	47
Tablo 2.9 NSC prosesinin kısmi oksidasyonlu liç ürünlerinin kütle dağılımı	47
Tablo 2.10 NSC prosesinin kısmi oksidasyonlu sülfür bileşiklerinin kütle dağılımı	47
Tablo 3.1 Kalkopirit konsantresi numunesinin kimyasal analiz sonuçları	55
Tablo 4.1 Tane boyutunun bakır çözünme verimine etkisi.....	62
Tablo 4.2 Sıcaklığın bakır çözünme verimine etkisi.....	63
Tablo 4.3 Sodyum nitrit konsantrasyonunun bakır çözünme verimine etkisi.....	64
Tablo 4.4 Sodyum lignosülfonat miktarının bakır çözünme verimine etkisi.....	66
Tablo 4.5 Sülfürik asit konsantrasyonunun bakır çözünme verimine etkisi	67
Tablo 4.6 Katı/Sıvı oranının bakır çözünme verimine etkisi	68
Tablo 4.7 Toplam basıncın bakır çözünme verimine etkisi	70
Tablo 4.8 Sodyum nitrat konsantrasyonunun bakır çözünme verimine etkisi	72
Tablo 4.9 Fe ⁺² iyonunun bakır çözünme verimine etkisi.....	74
Tablo 4.10 Kimyasal ve difüzyon modellerine ait görünür hız sabitleri ve korelasyon katsayıları	77

BÖLÜM BİR

GİRİŞ

1.1 Bakır

Çok eski çağlardan beri insanoğlunun yaşamında önemli bir yer tutan bakırı genelde insanlar, el sanatları, süs eşyası ve silahlar yapımında kullanmışlardır. Medeniyet ilerledikçe bakırın kullanımı ve gereksinimi artmıştır. Günümüzde bakırın tüketimi 13 milyon tonun üzerinde olup, en çok kullanılan metaller arasında ikinci sırayı almıştır (Devlet Planlama Teşkilatı [DPT], 2001).

M.Ö. yaklaşık 8000 yıllarından beri bilinmekte olan bakır, başlangıçta sadece tek başına kullanılırken, sonraki zamanlarda kalaylı bir alaşım olarak tunç veya bronz halinde kullanılmıştır. M.Ö. 2000 yıllarında ise Asurlular tarafından Anadolu’da ilk bakır üretimine başlanmıştır (Habashi, 1978).

Bakır madenciliğinde ilk ergitme işlemi 5000 yıl önce İsrail’de yapılmaya başlanmış, bakır üretiminin gelişmesi ise Roma İmparatorluğu tarafından yapılmış olup, o zamanlarda dünya üretiminin büyük bir çoğunluğu Kıbrıs’ta yapılmıştır. Fakat 18. yüzyılın ilk zamanlarında Britanya adalarında bakır rezervleri bulunmuş olup, Britanya’nın dünyanın en büyük üreticisi unvanını kazanmasına sebep olmuştur. Ancak Britanya 19. yüzyılın ortalarından itibaren üretimdeki liderliğini Almanya ve İspanya’ya devir etmiştir. Amerika’daki bakır yataklarının keşfi ise 19. yy son çeyreğinde gerçekleşmiş olmakla birlikte 20. yy başlarında bakır üretiminde dünyada söz hakkına sahip olmuştur. 1903 yılında Amerika ’da flotasyon yöntemi ile cevherlerin zenginleştirilmesine ve düşük tenör içeren bakır cevherlerin işletilmesine başlanmıştır (Kont ve Hacıoğlu, 1997).

1.1.1 Bakırın Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri

Periyodik tablonun 1 B grubunda yer alan bakırın simgesi Cu olup, atom numarası 29, atom ağırlığı ise 63.55 g/mol’dür. Kristal sistemi olarak kübik, kristal biçimi

olarak ise boylamasına yassı biçimde ve masiftir. Çizgi rengi kırmızı, parlaklığı metaliktir. Renk ve şeffaflık olarak ise soluk kırmızı, kahverengi ve opaktır. Mohs sertlik cetveline göre sertliği 2,5-3'tür. Yoğunluğu 8,93 g/cm³ olup, erime noktası 1083 °C, kaynama noktası 2300 °C, Erime ısısı ise 43 kcal/kg'dır. İyi bir iletken olan bakırın elektriği iletme özelliği % 99,95'tir. Renk ve kırılma bakımından ayırt edici özelliklere sahip olan bakır, nitrik asit içerisinde kolaylıkla çözünmektedir (Arslan, 2006; Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü [MTA], 2013).

1.2 Bakır Mineralleri ve Doğada Bulunuşu

Bakır doğada % 0,0055 oranında bulunması rağmen, maden yataklanması bakımından uygun özelliktedir (Nielsen, 1967). Bakır genellikle sülfürlü, oksitli, silikatlı, karbonatlı ve nabit halde tabiatta bulunmaktadır. Nabit bakır, kuprit, malahit, azurit ve tenorit mineralleriyle beraber oksidasyonlu zonlarda yer almaktadır (Utine, 1988). Başlıca bakır mineralleri ve bileşenleri ise Tablo-1.1'de gösterilmiştir (Vikipedi, 2013a).

Tablo 1.1 Bakır mineralleri ve bileşenleri (Vikipedi, 2013a)

MİNERALİN ADI	FORMÜLÜ	% BİLEŞEN				
		Cu	Fe	S	As	Sb
1. Nabit Bakır	Cu	99,9	0,01			
2. Sülfürler						
2.1 Kalkosin	Cu ₂ S	79,8		20,1		
2.2 Kovellin	CuS	66,5		33,5		
2.3 Kalkopirit	CuFeS ₂	34,6	30,5	34,9		
2.4 Bornit	Cu ₃ FeS ₃	63,3	11,1	25,6		
3. Oksitler						
3.1 Kuprit	Cu ₂ O	88,8				
3.2 Tenorit	CuO	79,5				
3.3 Malahit	CuCO ₃ .Cu(OH) ₂	57,5				
3.4 Azurit	2CuCO ₃ .Cu(OH) ₂	55,3				
3.5 Krisokol	CuSiO ₃ .2H ₂ O	36,2				
3.6 Kalkantit	CuSO ₄ .5H ₂ O	25,5				
3.7 Brokantit	CuSO ₄ .3Cu(OH) ₂	56,2				
3.8 Atakamit	CuCl ₂ .3Cu(OH) ₂	59,5				
3.9 Kronkit	CuSO ₄ .Na ₂ SO ₄ .3Cu(OH) ₂	42,8				
4. Diğer Mineraller						
4.1 Enargit	Cu ₃ AsS ₄	48,4		32,6	19,0	
4.2 Famatinit	Cu ₃ SbS ₄	43,3		29,1		27,6
4.3 Tetrahedrit	Cu ₃ SbS ₃	46,7		23,5		29,8
4.4 Tenantit	CuAs ₃	52,7		26,6	20,7	

Bakırın rezerv çeşitleri jeolojik olarak masif sülfür, damar, porfiri, sediment ve magmatik olmak üzere beşe ayrılır (Nielsen, 1967; Kont, 1997).

1.2.1 Masif Sülfür

Deniz altında volkanik faaliyetler sonucunda oluşmuş olup, sülfürlü mineraller içeren bir rezerv türüdür. Boyut olarak sediment minerallerden daha küçük boyutlu ve bakır içeriği olarak % 5'i bulmaktadır. Kurşun, çinko, gümüş ve altın masif sülfür rezervlerinde ekonomik yan metal olarak yer almaktadırlar (Nielsen, 1967; Kont, 1997).

1.2.2 Damar

Silis kaplı çatlaklar içerisindeki damarlarda sülfürlü bakır minerallerinin yer aldığı bir rezerv türüdür. Bakır tenörleri değişken olup, rezervler çok küçük boyutludur. Kurşun, çinko, gümüş ve kalay bu rezerv türünde ekonomik yan metal olarak yer almaktadırlar (Nielsen 1967; Kont, 1997).

1.2.3 Porfiri

Kalkopirit minerali erimiş kayalar içinde yayılmış ve granitik magma şeklinde yeryüzüne ulaşmıştır. Yeryüzünde yer alan bakır rezervlerinin % 65'i porfiri bakır yataklarıdır (Nielsen 1967; Kont, 1997). Granitiotik kütle içerisinde stockwork tipi kılcal ağlarla zenginleşmiş olan bu yataklar, düşük tenörlü (% 0,4-1,0 Cu) olmasına rağmen büyük rezervli (50-500 milyon ton) yataklardır (Gökçe, 2006). Altın, molibden ve kalay bu rezerv türünde ekonomik yan metal olarak yer almaktadırlar (İstanbul Teknik Üniversitesi [İTÜ], 2013b).

1.2.4 Sediment

Bakır minerallerinin içerisinde emilmiş olan kumtaşı ve killi yataklarda yer alan bir rezerv türüdür. Rezerv bakımından porfiri rezervlere kıyasen daha küçük boyutlu

olmasına rağmen, içerdği bakır tenörü bakımından % 2-4 arasındadır. Kobalt ve gümüş bu rezerv türünde ekonomik yan metal olarak yer almaktadırlar (Nielsen, 1967; Kont, 1997).

1.2.5 Magmatik

Bakır ergimiş kayalar ya da masif tabakalar içerisinde yayılmış bir biçimde bulunan bir rezerv türüdür. İçerdği bakır tenörü bakımından % 0,5 dolaylarında olup, nikel ve kobalt bu rezerv türünde ekonomik yan metal olarak yer almaktadırlar (Nielsen, 1967; Kont, 1997).

1.3 Bakırın Kullanım Alanları

Bakırın Dünya’da % 50 elektrik ve elektronik sanayinde, % 17 inşaat sanayinde, % 11 ulaşım sanayinde, % 14 endüstriyel ekipmanlarda, % 8 askeri ve diğer sanayi kollarında kullanılmaktadır (DPT, 2001). Ayrıca, elektroliz yöntemiyle üretilen saf bakır (elektrolitik bakır) ise iletken tel üretiminde kullanılmakla beraber, pirinç, bronz vb. alaşımların hazırlanmasında ve göztaşı gibi kimyasal madde üretiminde de kullanılmaktadır (Gökçe, 2006).

1.4 Bakır Rezervleri

1.4.1 Dünya Bakır Rezervleri

Dünyada bakır rezervlerinin en fazla olduğu en büyük cevher kuşağı Amerika’nın batısından itibaren Şili’den geçerek Peru, Meksika’dan sonra ise Arizona, Nevada, Utah ve Kanada’yı kapsayan jeolojik bölge içerisinde yer alır. Porfiri tipi bakır rezervleri iki kuşakta yer alır. Endonezya, Papua Yeni Gine ve Filipinler olan birinci kuşak, Avrupa’nın güneydoğusundan Pakistan’a kadar uzanan ikinci kuşaktır. Sedimanter bakır kuşağı ise Afrika’da yer almaktadır (DPT, 2001).

United States Geological Survey'e göre dünyada görünür, muhtemel ve mümkün bakır rezervlerinin 3 milyar tonu aştığını tahmin etmektedir. Ayrıca bakır içeren görünür bakır cevheri rezervleri ise 1,3 milyar ton dolaylarında olduğu tahmin edilmektedir. Tablo 1.2'de dünya bakır rezervleri ve dünya bakır üretimi gösterilmiştir (United States Geological Survey [USGS], 2013).

Tablo 1.2 Dünya bakır rezervleri ve dünya bakır üretimi (USGS, 2013)

Ülkeler	Rezerv (x 10 ⁶ ton)	Üretim 2012 (x 10 ³ ton)
ABD	39	1150
Avustralya	86	970
Kanada	10	530
Şili	190	5370
Çin	30	1500
Kongo	20	580
Endonezya	28	430
Kazakistan	7	420
Meksika	38	500
Peru	76	1240
Polonya	26	430
Rusya	30	720
Zambiya	20	675
Diğer Ülkeler	80	2100
Toplam	680	17000

1.4.2 Türkiye Bakır Rezervleri

Türkiye'de MTA, yerli ve yabancı sermayeli şirketler tarafından 650'ye yakın bakır mostrası etüt edilmiştir. Genel olarak magmatik kökenli cevherleşmeler olmakta ve jeolojik özelliklerle kayaç türleri açısından çeşitlilik göstermektedirler. Türkiye'de bulunan bakır yatakları; porfiri bakır yatakları, masif sülfür yatakları, hidrotermal damarlar ve kontakmetasomik yataklardır. Ülkemizde bulunan porfiri bakır yatakları rezerv ve tenör bakımından işletilebilir seviyede değildirler (DPT, 2001).

Artvin-Murgul, Rize-Çayeli-Madenköy, Giresun-Espiye-Lahanos, Elazığ-Ergani, Siirt-Sirvan-Madenköy, Artvin-Cerattepe ve Kastamonu Küre ülkemizde yer alan

masif sülfür bakır yataklarından en önemlileridir. Ayrıca ülkemizde, hidrotermal ve kontakmetasomatik bakır yatakları sayıca fazla olmasına rağmen, rezerv açısından fazla değildirler. Türkiye’de bakır içeriği açısından görünür bakır rezervi $1,7 \times 10^6$ tondur. Türkiye’de ekonomik bakır rezervleri Tablo-1.3’te gösterilmiştir (DPT, 2001).

Tablo 1.3 Türkiye ekonomik bakır rezervleri (DPT, 2001)

İli	İlçesi	Köy / Mevki	Rezerv (x 10 ³ ton)
Artvin	Murgul	Damar	2,503
Artvin	Murgul	Çakmakaya	5,714
Artvin	Murgul	Akerşan	0,582
Artvin	Merkez	Cerattepe	3,900
Artvin	Merkez	Seyitler	2,465
Çanakkale		Arapuçuran	1,230
Elazığ	Ergani	Anayatak	0,600
Giresun	Espiye	Lahanos + Kızılkaya	2,402
Giresun	Tirebolu	Harköy	0,498
Kastamonu	Küre	Bakibaba + Aşıköy	12,339
Rize	Çayeli	Madenköy	10,900
Siirt	Şirvan	Madenköy	14,500
Sivas	Koyulhisar	Kan	0,964
Trabzon	Of	Kotarakere	0,963
Trabzon	Yomra	Kanköy	3,310
Toplam			62,870

BÖLÜM İKİ

ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİ

2.1. Bakır Cevherlerinin Zenginleştirilmesi

Düşük tenörde işletilebilen bakır yatakları büyük rezervli ve çok ince mineral taneli cevher özelliğindedir. İşletilebilen bakır cevherleri zenginleştirilebilme açısından, sülfürlü (çok kolay zenginleşirler), karbonatlı (güç zenginleşirler), oksitli-sülfürlü karışık cevherler (güç zenginleşirler) ve bakır silikatlar (ekonomik olarak zenginleşebilmesi olanaksızdır) olarak dört gruba ayrılmıştır (Çilingir, 1996).

Bakır mineralleri beraber bulundukları diğer minerallerden yoğunluklarının ve fiziko-kimyasal özelliklerinin farklılığı ilkelerinden faydalanılarak zenginleştirilebilirler. Dolayısıyla, bakır cevherlerinin zenginleştirilmesinde gravite, flotasyon ve liç yöntemleri uygulanmaktadır (Çilingir, 1996).

2.1.1 Gravite Farkı ile Zenginleştirme

Gravite farkına göre bakır cevherlerinin zenginleştirilmesinde ön koşul olarak; gang ile cevherli tane arasındaki yoğunluk farkının $1,0$ ile $0,7 \text{ gr/cm}^3$ olması gerekir. Aynı zamanda, her iki yoğunluk grubu limitindeki orta yoğunluğa sahip cevherin metal içeriğinin, toplam metal içeriğine oranının çok küçük olması gerekir. Gravite yöntemleriyle zenginleştirilebilmesi için, serbestleşmenin iri boyutta olması, flotasyonu zor olabilen ya da flotasyonu hiç olamayan oksit cevherler olması gerekmektedir. Ayrıca gravite ile zenginleştirme yapabilen yüksek kapasiteli bakır tesislerinde tercihen ağır ortam siklonu veya ağır ortam tamburu kullanılır (Çilingir, 1996).

2.1.2 Flotasyon ile Zenginleştirme

Genellikle, düşük tenörlü sülfürlü bakır cevherlerinin zenginleştirilmesinde flotasyon yöntemi uygulanmaktadır. Metal kazanma verimi % 80'nin üzerinde

olmakta ve zenginleşen bakır konsantreleri ise % 15-25 Cu içermektedir (DPT, 2001). Sülfürlü minerallerin flotasyonunda, anyonik toplayıcılar (ksantatlar ve ditiyofosfatlar) ile çamyacı ya da alkol bazlı köpürtücüler kullanılmaktadır (Çilingir, 1996).

Cevher içerisinde bulunan değerli minerallerin selektif serbestleşme tane irilikleri 30 mikrondan büyük olması durumunda, selektif olarak metal konsantre kazanımı gerçekleşmekte, 30 mikrondan küçük olması durumunda ise kolektif serbestleşme derecesine öğütülen cevherden flotasyon ile bulk konsantre üretilmektedir. Bu bulk konsantreler ise bir sonraki aşama olan hidrometalurjik veya pirometalurjik yöntemler ile değerlendirilmektedirler (Çilingir, 1996).

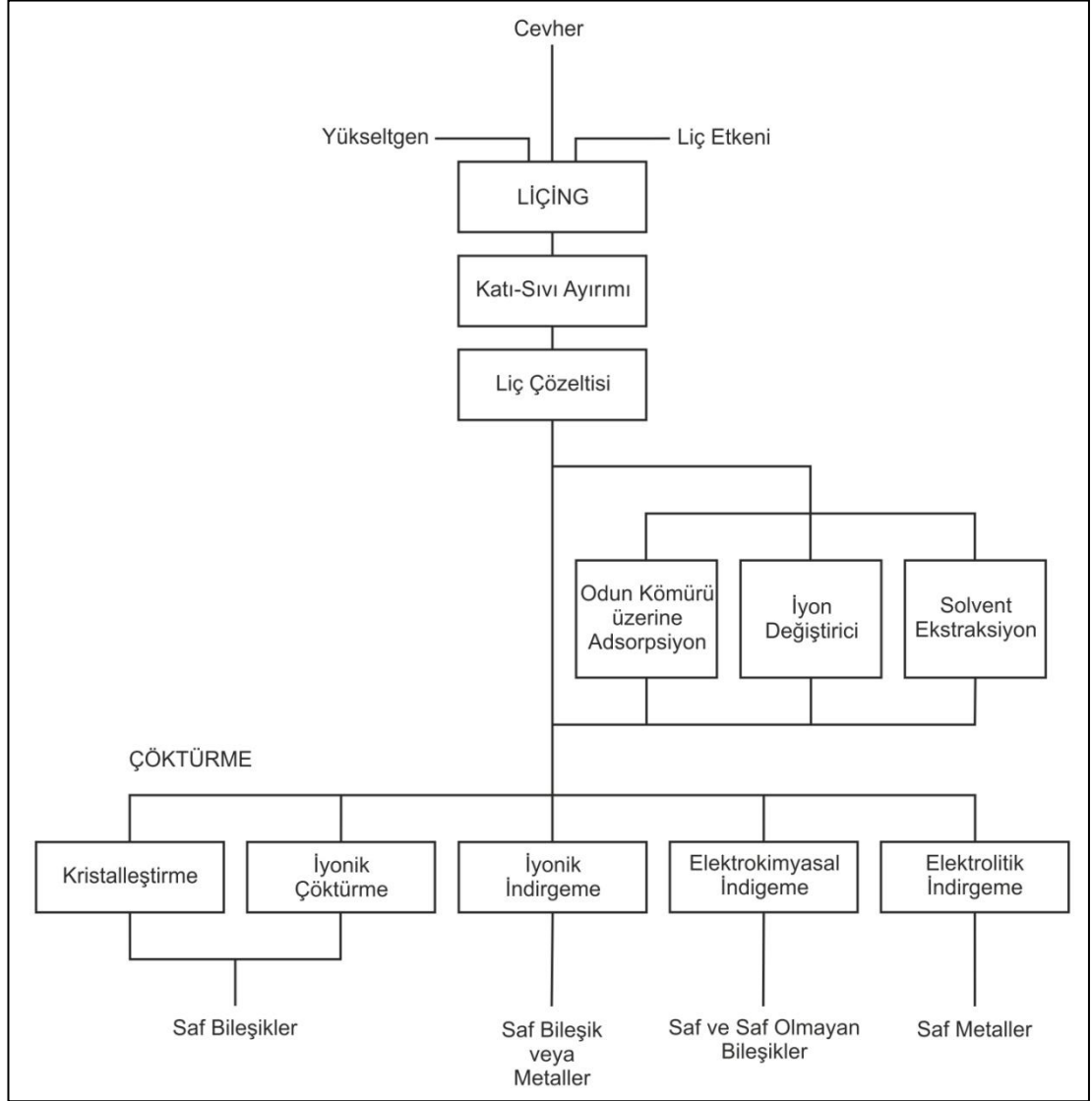
2.1.3 Hidrometalurjik Yöntemler ile Zenginleştirme

Hidrometalurjik yöntemler genellikle iki evrede yapılmaktadır. Bu evreler metalik değerlerin çözelti içerisinde alınması olan liçing yöntemi ve ardından çözelti içerisinde bu metallerin kazanılması yöntemleridir. Hidrometalurjik uygulamalarda kullanılan genel akım şeması Şekil 2.1’de gösterilmiştir (Canbazoglu, 2001).

Liç yönteminde amaç, cevher ya da hammaddelerden değerli metal/metallerin uygun bir reaktif (liç etkeni) yardımıyla çözeltiye alınması şeklindedir. Sonraki aşamada, çözelti içerisindeki metalik değerlerin çözeltilerden kazanılması yöntemleri izlenmektedir (Canbazoglu, 2001).

Liç işlemlerinde temel olarak üç amaç ortaya konulmaktadır. Bunlar, liç işlemlerinin seçimli, hızlı ve etkin biçimde olmasıdır. Seçimlilik; cevherdeki kıymetli minerallerin gang minerallere nispeten seçmeli (seçimli) olacak bir biçimde liç işleminin uygulanmasıyla, reaktif maliyetleri minimum seviyeye indirilerek, çözelti içerisinde metal kazanılması safhasında, temiz çözeltilerin oluşması açısından önemlidir. Hızlılık; cevherin tesis içinde bulunma süresini direkt etkilemesinden dolayı, tesis kapasitesinin belirlenmesinde son derece önemlidir. Etkinlik ise; kazanılması istenen metallerin çözelti içersine alınabilmesi için yüksek bir verimle

liç uygulanması nedeniyle, hidrometalurjik işlemlerin ekonomisi bakımından çok önemlidir (Canbazoğlu, 2001).



Şekil 2.1 Hidrometalurjik uygulamalarda kullanılan genel akım şeması (Canbazoğlu, 2001)

2.1.3.1 Liç Yöntemleri

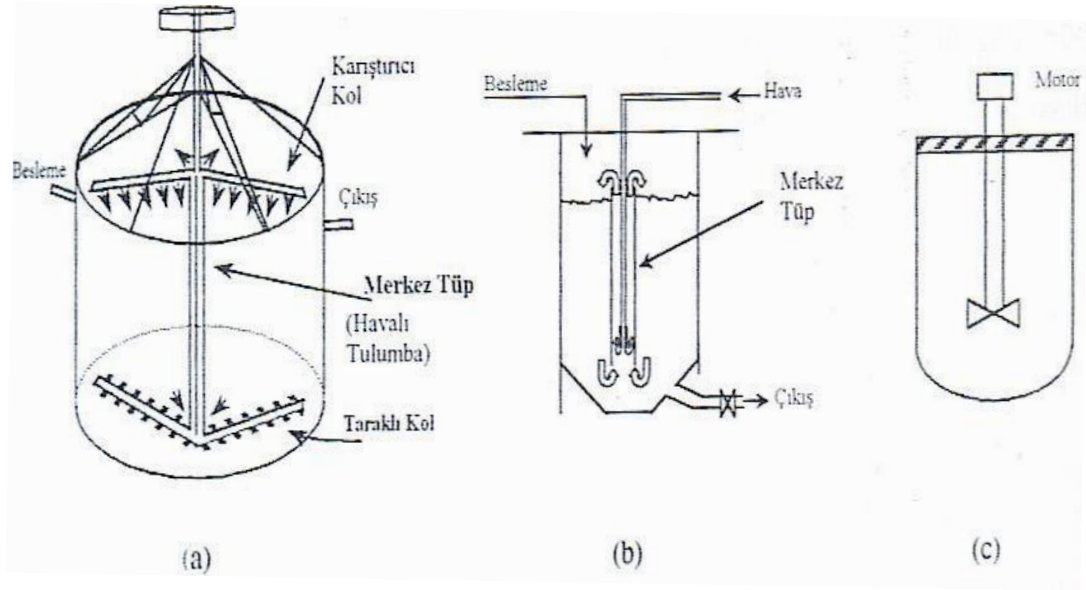
Uygulanacak liç yöntemlerinin seçiminde cevherin tenörü, tonajı, mineralin cinsi, minerale ait gang içeren kısmının asit sarfiyatı ve minerale ait yan ürünlerin kazanılıp kazanılamayacağı açısından önemlilik arz etmektedir. Başlıca liç yöntemleri; yerinde liç, yığın liçi, süzme liçi, karıştırma liçi ve basınç liçi olmak üzere beş bölümdür (Canbazoğlu, 2001).

2.1.3.1.1 Yerinde Liç. Yerinde liç yöntemi, taşıma ve madencilik masraflarının karşılanması mümkün olmayan fakir maden yataklarına uygulanması biçimindedir. Yerinde parçalanmış olan cevher çözücü reaktif yardımıyla liç edilir. Liç işlemi yıl veya yıllarca sürebilmekte olup, hidrostatik basınç altında olan cevher kırıklarının oksijen yardımıyla seyreltik sülfürik asitli ortamında liç işleminin uygulanması esasına dayanır (Karahana, 1983). Ucuz yatırım ve işletme masrafları gerektirmesi yöntemin en önemli avantajıdır (Canbazoglu, 2001).

2.1.3.1.2 Yığın Liçi. Kırılmış ve geçirimsiz bir zemin üzerine yığılmış olan cevherin üstünden, pompalar vasıtasıyla yağmurlama veya sulama ile liç çözeltisinin beslenmesi ve yığının içerisinde süzölmüş olan çözelti havuzlarında toplanması biçimindedir. Katı-sıvı ayrımının gerekli olmaması, yatırım ve işletme giderlerinin düşük olması ve metal yüklü liç çözelti sisteme tekrar beslenmesiyle, yararlı minerallerin büyük bir oranda çözünmesi nedeniyle avantajlıdır (Canbazoglu, 2001).

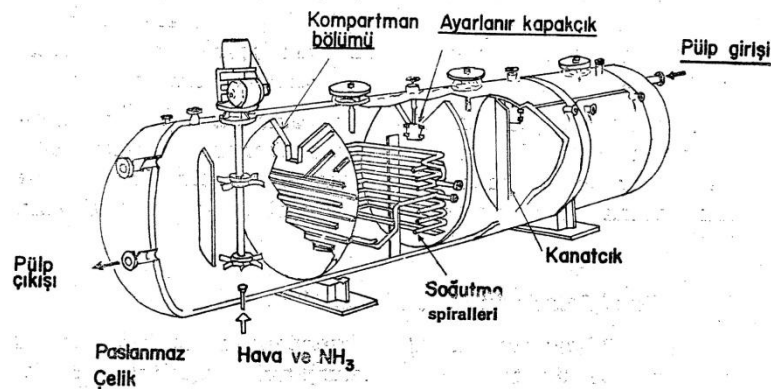
2.1.3.1.3 Süzme Liçi. Prizma şeklinde ve betondan yapılmış tankların tabanı geçirgen bir malzemeye kaplanmış olup, liç işleminin bu tanklar içerisinde uygulanmasıdır. Tank içerisine beslenecek cevherin bakır oranının yaklaşık % 2, cevher boyutunun ise 1 cm'nin altında olması gerekmektedir (Chelland, 1986; Jackson, 1986). Birbirlerine seri bir biçimde bağlanmış 4 ila 7 tane olan bu prizma şeklindeki teknelere liç çözeltisinin eklenmesiyle liç işlemi gerçekleştirilmektedir (Biswas ve Davenport, 1980).

2.1.3.1.4 Karıştırma Liçi. Yaş öğütme metoduyla 0,5 mm'nin altına indirilmiş olan besleme malı, uygun çözücü yardımıyla, % 40-70 katı oranında istenilen çözünme elde edilinceye kadar karıştırılmakta ve işlem gerçekleştirilmektedir. Karıştırma işlemi; mekanik, pnömatik ve mekanik+pnömatik olarak üç grupta yapılmakta olup, en sık kullanılan liç sistemlerine örnek olarak dorr ajitatörü, pachuca tankı ve denver ajitatörü Şekil 2.2'de gösterilmiştir (Canbazoglu, 2001).



Şekil 2.2 (a) Dorr ajitatörü, (b) Pachuca tankı, (c) Denver ajitatörü (Canbazoğlu, 2001)

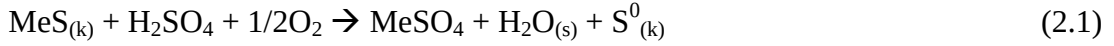
2.1.3.1.5 Basınç Liçi. Refrakter karaktere sahip olan ve çözünmesi zor olan malzemelerin çözelti içerisine alınmasında, çoğunlukla basınç liçi uygulanmaktadır. Basınç liçi uygulamasında; yatay, dikey, küresel ve tüp otoklavlar kullanılmaktadır (Canbazoğlu, 2001). Basınç liçi uygulamalarında kullanılan otoklavlarda karıştırma işlemi, yüksek buhar basıncıyla mekanik bir biçimde ya da otoklavın tamamen döndürülmesi ile yapılmaktadır. Endüstriyel boyutlarda kullanılan otoklavlar 400 m^3 hacminde olup, 25-50 bar basınç aralığında çalışmaktadırlar. Otoklavın parçaları korozyon reaksiyonlarına karşı titanyum veya çelik alaşımlarından yapılmaktadır (Habahsi, 1997). Basınç liçi işleminde endüstriyel olarak kullanılan Sheritt-Gordon otoklavı Şekil 2.3’de gösterilmiştir (Karahana, 1983).



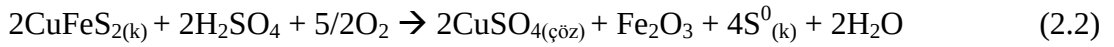
Şekil 2.3 Sheritt-Gordon otoklavı (Karahana, 1983)

Basınç liçi oksijensiz ve oksijenli ortam olmak üzere iki sistemde uygulanabilmektedir. Oksijen ya da havanın bulunmadığı sistemde, çözünme hızı normal ya da orta sıcaklıklarda düşük olmaktadır. Bu nedenle etkin bir çözünme gerçekleşmesi için sıcaklığın, çözeltinin kaynama noktası üzerinde olması gerekir. Bunun içinde, çözeltinin buhar basıncından yararlanılmaktadır. Oksijen ya da havanın bulunduğu sistemde ise, çözünme hızını belirleyen etken, oksijenin kısmi basıncıdır. Belli bir sıcaklık değerinde, oksijen kısmi basıncının artmasıyla, çözünme hızının arttığı görülmektedir (Habashi, 1997).

Ayrıca, bu sistemde otoklavın içerisindeki toplam basıncın oluşması için, kullanılan havanın miktarı, aynı miktarda kullanılan oksijenin miktarına göre daha fazla olmaktadır. Bu nedenle, kullanılan otoklavların sayısal ve boyutsal değerleri artmasından dolayı, havanın kullanımı oksijenin kullanımına göre dezavantajlıdır. Basınç liçi sistemi asidik ve bazik ortamlarda uygulanabilmektedir. Metal sülfürlerin basınç liçi uygulamasında, asidik ve oksijenli ortam içerisinde oluşan genel reaksiyon denklemi 2.1 ile gösterilmiştir (Habashi, 1970).



Bu denklemdeki metal sülfür (MeS) pratikte Cu, Zn, Ni, Co, Ni-Co, Ni-Cu gibi basit ve karmaşık haldeki metal sülfürlerdir. Kalkopirit mineralinin çözünme reaksiyonu denklemi ise 2.2 ile gösterilmiştir (Habashi, 1970).



Basınç liçi sisteminin birçok avantajı vardır. Birincisi; yüksek sıcaklık ve yüksek basınç olmasının yanı sıra, oksitleyici etkiye sahip gazların kullanılması sebebiyle, atmosferik liç sistemine göre daha avantajlıdır (Habashi, 1970). İkinci avantaj olarak; demirin, demir (III) hidroksit halinde çökmesi ve ortamda yer alan demir (III) iyonlarının ise yükseltgenme özelliği sebebiyle, bir miktar iyonun ortamda olmasının yararlı olduğu söylenebilmektedir. Ancak, basınç liçi işlemlerinde çok az zamanda

metalin çözelti içerisinde alınmasına rağmen, yatırım ve işletme maliyetlerinin yüksek olması ise dezavantajdır (Karahan, 1983).

2.1.3.2 Sülfürlü Bakır Cevherlerine Liç Öncesi Uygulanan İşlemler

2.1.3.2.1 *Kavurma*. Kavurma yöntemi pahalı bir işlem olduğundan sadece yüksek tenör içeren cevherlere, konsantrelere, mat ve spesiss gibi ara ürünlere uygulanabilmektedir. Düşük tenöre sahip sülfürlü cevherlerin ise açık hava ortamında alterasyona bırakılarak oksitlenmesi sağlanmaktadır. Kavurma işlemi genellikle sülfürlü minerallerin kükürtlerinin yanarak oksitli hale getirilmesi amacıyla uygulanmaktadır. Sülfürlü minerallerin belirli bir sıcaklıkta tutuşabilme ve takiben yanabilme özelliği olduğundan, yüksek kükürt içeren cevherlerin kavurulması işleminde, dışarıdan ısı ilavesine gerek yoktur. Kavurmanın kesinlikle o sülfürlü minerale ait tutuşma sıcaklığında olması gerekmekte olup, bu işlemin temeli katı-gaz reaksiyonuna dayanmaktadır. Katı-gaz reaksiyonun hızlılığı ve verimliliği bakımından, katı-gaz temasının iyi sağlanması ve kavurma işlemindeki kimyasal, mekanik ve ısıl koşulların gerçekleşmesi gerekmektedir Sülfürlü bakır cevherlerine uygulanan kavurma işlemleri; oksitleyici, sülfatlayıcı ve klorürleyici kavurma olmak üzere üç kısma ayrılır (Akdağ, 1986).

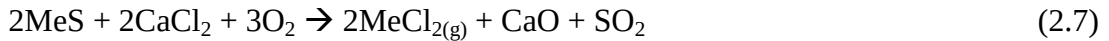
a) *Oksitleyici Kavurma*. Sülfürlü cevher ve konsantrelerin oksit veya sülfat bileşimlerine dönüştürülebilmesi amacıyla yapılmaktadır. Burada oksitleme kavurması, pirometalurjik işlemde önce, mineralin karbon ile redüklenmesiyle oluşan bir oksit bileşimi oluşturulması veya kükürdün bir miktarının uçurulması ve devamındaki safhada metal tenörünün yükseltilmesinin sağlanması ya da sulu bir ortam içerisinde kolayca çözünebilen bir oksit bileşimi elde edilmesi için yapılmaktadır (Akdağ, 1986). Oksitleyici kavurma genel reaksiyon denklemi 2.3 ile gösterilmiştir (Çizmecioğlu, 2007).



b) *Sülfatlayıcı Kavurma*. Cevher içerisinde yer alan sülfürlü bileşiklerin sülfatlı bileşiklere dönüştürmesi amacıyla yapılmaktadır. Sülfatlayıcı kavurmanın gerçekleşebilmesi için, ortam içerisinde SO₂ gazının artması, sıcaklığın azalması ve demir (III) oksidin katalitik bir etki göstermesi gerekmektedir. Sülfatlayıcı kavurma, hidrometalurji işleminden önce, kolay çözünebilen sülfat elde edilmesi için uygulanan bir yöntem olup, genel reaksiyon denklemleri 2.4 ve 2.5 ile gösterilmiştir (Çizmecioğlu, 2007).



c) *Klorürleyici Kavurma*. Klorürleyici kavurma bazı bileşiklerin sulu ortam içerisinde kolayca çözünebilen bileşiklere dönüştürülmesi amacıyla ve demir dışındaki metallerin uçucu klorür bileşiklere dönüştürülmesi amacıyla yapılmaktadır. Birinci durum için 500-600 °C sıcaklıklarda sodyum klorür ile klorürleyici kavurma gerçekleşmektedir (2.6). İkinci durum için ise, 1250 °C sıcaklığında kalsiyum klorür veya 900-1000 °C sıcaklıklarında klorür gazı kullanılarak metal sülfür uçucu klorür bileşiklere dönüşmektedir (2.7-2.8) (Akdağ, 1986).



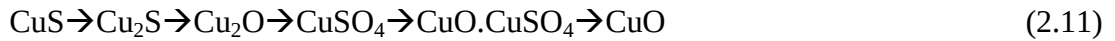
2.1.3.2.2 *Kalsinasyon*. Kalsinasyon bir bileşiğin kendisini oluşturan alt bileşiklere parçalanması olarak tanımlanmaktadır. Cevher kavurması esnasında oluşan reaksiyonlar sebebiyle, pratikte kavurma ile aynı anlama gelmektedir (Çizmecioğlu, 2007).

Sülfürlü bakır cevherleri kalsinasyona uğradıkları zamanda önemli farklılıklar meydana gelmektedir. Bu farklılıklar mineral yapısına ve kalsinasyon atmosferine bağlı olmak koşulu ile değişim göstermektedir. İnert bir gaz olan azot gazı atmosferinde, kalkopirit cevherinin kalsinasyona uğradığı zamanda oluşan

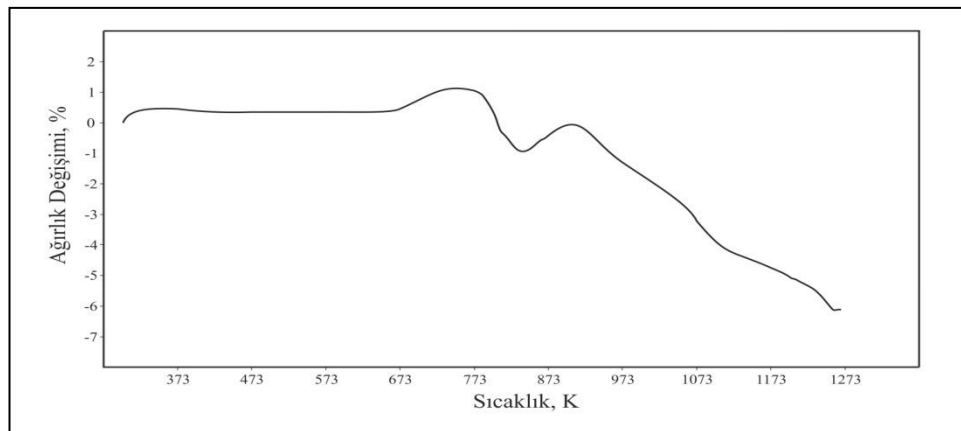
reaksiyonlar, kalsinasyon ile yapılan farklı çalışmalarda görülmektedir. Örneğin; 628 K sıcaklığında gerçekleşen kalsinasyon işleminde, piritin demir sülfür oluşumu ile kükürttten ayrılması ve 797 K sıcaklığında gerçekleşen kalsinasyon işleminde ise kalkopiritin kalkozin oluşumu ile kükürttten ayrıldığı reaksiyonlarının denklemleri 2.9 ve 2.10 ile gösterilmiştir (Prasad ve Pandey, 1999).



Termoanalitik ve X ışını kırınım yöntemi (XRD) kullanılarak sülfürlü bakırın oksidasyon mekanizması ayrıntılı olarak incelenmiştir. İnceleme sonucunda, 688 K sıcaklığında gerçekleşen kalsinasyon işleminde bakır sülfat formasyonu, 783 K sıcaklığında ise tenorit haline dönüşüm gözlenmiştir. Kovellin için dönüşüm denklemi 2.11 ile gösterilmiştir (Opera, 1963).



Kalkopirit cevherinin 1273 K sıcaklığına kadar hava atmosferinde yapılan termogravimetrik analiz sonuçları, Şekil 2.4’de gösterilmiştir. Şekil 2.4’den görüldüğü üzere, 668 K sıcaklığının üzerinde kalkopirit cevheri bozunmaya başlamış, 668-739 K ve 850-973 K sıcaklıkları arasında ise iki ağırlık artışı meydana gelmiştir (Gülfen ve Aydın, 2008).



Şekil 2.4 Kalkopirit cevherinin termogravimetrik diyagramı (Gülfen ve Aydın, 2008)

İlk ağırlık artışı demir sülfat formasyonundan, ikinci ağırlık artışı ise bakır sülfat formasyonundan olmaktadır. Başlangıçta oluşan demir sülfat 773 K sıcaklığında hematite, bakır sülfat ise 940 K sıcaklığın altında bakır okside ayrılmaktadır. Ayrıca 1018 K sıcaklığının üzerinde ise, bakır (II) demir (II) oksit formuna dönüşmekte ve seyreltik asit ve su çözeltisi içerisinde çözünmemektedir. Sıcaklığa bağlı olarak kalsinasyon sırasında oluşan reaksiyonlar aşağıda gösterilmiştir (Gülfer ve Aydın, 2008).



Kalkopirit cevherine demir sülfat katkılı kalsinasyon işlemi uygulandığında, demir sülfat 582 K sıcaklığında ayrılmakta, 698 K sıcaklığında bakır sülfat oluşmakta, 840 K sıcaklığında ise $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ ve CuO meydana gelmektedir. Oluşan reaksiyonlar aşağıda gösterilmiştir (Prasad ve Pandey, 1999).



2.1.3.2.3 Mekanik Aktivasyon. Katı maddeler için mekanik aktivasyon, mekano-kimya biliminin bir dalı olup, cevher hazırlamada ve üretim metalurjisinde önemli bir yer tutmaktadır (Balaz, 2003). Mekanik aktivasyon, bir katının değişime uğramadan reaksiyona girme kabiliyetinde bir artış gösteren proses olarak açıklanmaktadır. Mekano-kimya terimsel olarak ilk defa Wilhelm Oswald tarafından kullanılmıştır. Oswald, malzemelerin şekil, yüzey ve hacimlerinde oluşan farklılıklara sebep olan enerjilerin, etki etmesiyle oluşan kimyasal dönüşümlerin gözlenmesi olarak açıklamaktadır (Balaz, 2000).

Mekanik aktivasyon ise terimsel olarak ilk kez Smekal tarafından kullanılmıştır. Smekal'a göre mekanik aktivasyon, mekanik enerjiyle etkilenen ve kimyasal olarak bileşimi aynı kalan sistemin, kimyasal olarak reaksiyona girebilme kabiliyetinde bir artış gözlenen işlemler olarak açıklanmaktadır (Balaz, 2000).

İnce boyuta öğütülebilen minerallerin çözünabilirliği üzerinde mekanik aktivasyonun etkisi, araştırmacıların birçoğu tarafından gözlemlenmiştir. Özellikle son zamanlarda karıştırmalı değirmenlerin geliştirilmesiyle, cevherlere veya konsantrelere mekanik aktivasyon işlemi uygulanmıştır. Mekanik aktivasyon sonucunda, minerallerin liç reaksiyonundaki çözünme hızlarının artması, su içerisinde kolay çözünabilen bileşiklerin oluşması, liç reaksiyonlarının düşük sürelerde ve sıcaklıklarda gerçekleşmesi gibi avantajlar söz konusu olmuştur (Balaz, Ficeriova ve Leon, 2003; Ficeriova, Balaz, Boldizarova ve Stanislav, 2002; Ficeriova, Balaz ve Boldizarova, 2005a; Ficeriova, Balaz ve Villachica, 2005b; Welham, 2001).

Vafaeian, Ahmadian ve Rezaei (2011) kalkopirit konsantresine, sülfürik asit liçi prosesinin hızını arttırmak amacıyla mekanik aktivasyon işlemi uygulamışlar ve kalkopirit konsantresinin, yüksek enerjili gezegen bilyalı değirmen içerisinde atmosferik şartlar altında mekanik aktivasyonunu sağlayarak, optimum mekanik aktivasyon süresini altı saat olarak tespit etmişlerdir.

Sanchez, Umetsu ve Santo (1996) kalkopirit konsantresinin öğütülmesi sırasında hematit ilave edilmesinin bakır çözünmesine etkisini incelemişlerdir. Bu çalışmada, hematit katkılı kalkopirit konsantresinin öğütülmesini takiben, hidroklorik asit çözeltisi içerisinde liç işlemine tabi tutmuşlardır. Liç işlemin sonucunda, 20 saatte % 97 oranında bakır çözünme verimini elde etmişlerdir.

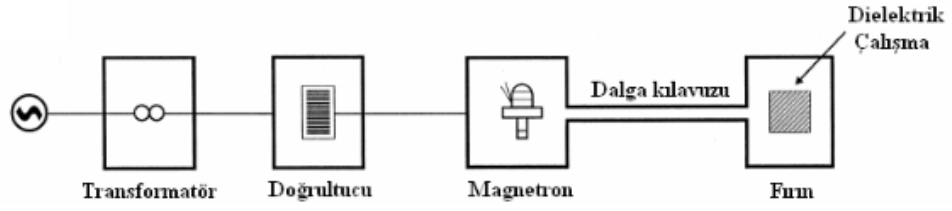
2.1.3.2.4 Mikrodalga Uygulaması. Mikrodalgalar, elektrik ve manyetik alanın bir bileşimi olan elektromanyetik enerjinin bir çeşididir. Mikrodalga teknolojisi gelişimi, 2. Dünya Savaşı esnasında radar teknolojilerinin gelişiminden esinlenerek yapılmış olup, ilk uygulama olarak yiyecek ısıtılmasında kullanılmıştır. 1940'ların sonlarında

endüstriyel boyutta kullanılabilirliği açısından araştırmalara başlanmıştır. 1951 yılında ise Raytheon firması tarafından ticari anlamda ilk mikrodalga üretilmiştir (Osepchuck, 1984; Schiffman, 1992).

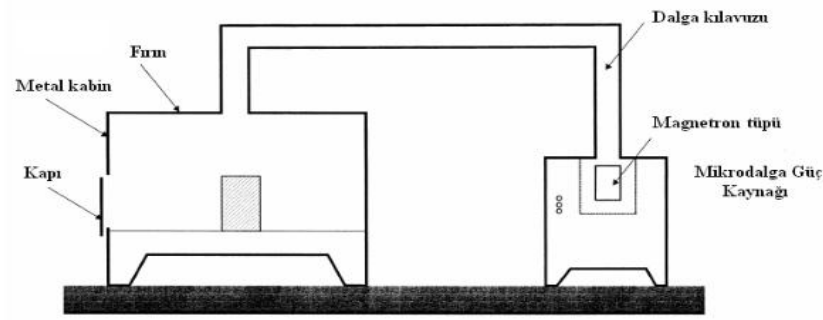
Mikrodalga enerjisi, 300 MHz ile 300 GHz aralığında değişen frekansa sahip iyonize olmayan bir elektromanyetik radyasyondur. Mikrodalga frekansları; ultra yüksek (UHF: 300MHz-3GHz), süper yüksek (SHF: 3GHz-30GHz) ve çok yüksek (EHF: 30GHz-300GHz) frekans olmak üzere üç banda ayrılırlar. Mikrodalga enerjisi elektrik enerjisinden meydana gelmektedir ve 2450 MHz için % 50 dönüşüm verimi söz konusudur (Haque, 1999).

Mikrodalga ile ısıtma malzemenin özüne etki edebilen bir elektromanyetik enerji olması bakımından klasik ısıtma yöntemine göre farklılık gösterir. Mikrodalga ısıtmasında, seçimlilik olması ve matris içerisindeki bazı fazlar diğerlerine göre daha hızlı ısınmakta iken, klasik ısıtmada ise standart ısı iletim sistemiyle (taşıma, iletim ve yayılma) malzeme dışarıdan ısıtılmakta olup, mikrodalga ısıtma sistemine göre dezavantajlıdır. Ancak, ölçümlerin tekrarlanabilirliğinin zor olması mikrodalga sisteminin temel sorunudur (Toroman ve Depçi, 2007).

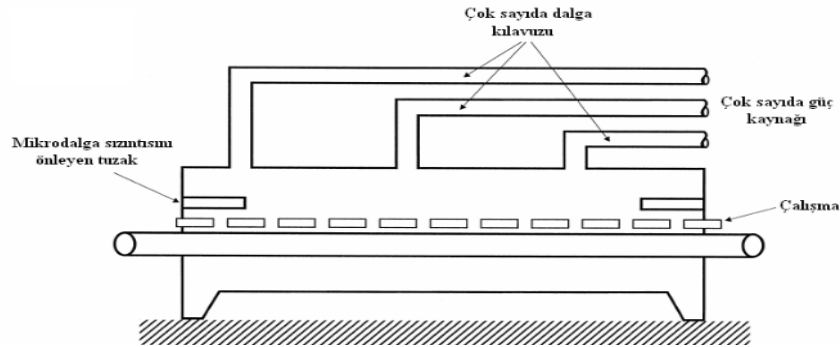
Malzemenin mikrodalga ile ısıtılmasında saçılma veya dağılma faktörü önemli oranda etkili olmuştur. Saçılma faktörü, dielektrik kaybının malzemenin dielektrik sabitine oranı olarak ifade edilmektedir. Burada dielektrik kaybı (kayıp faktörü), malzemenin enerjiyi saçabilme kabiliyetinin bir değeri iken, dielektrik sabiti ise malzemenin kendi içerisinde geçen mikrodalga enerjisini geciktirebilme kabiliyeti olarak açıklanmaktadır. Kayıp faktörü fazla olan malzeme, mikrodalga enerjisi ile kolay bir şekilde ısıtılmaktadır. Ayrıca dielektrik malzemeler, mikrodalgaları çok büyük oranda absorbe etme özelliğine sahiptir (Kingston, 1985). Mikrodalga ısıtma düzeneği güç kaynağı, magnetron, fırın ve jeneratörden gelen mikrodalgaların fırına iletilmesini sağlayan dalga rehberi olmak üzere dört ana kısımdan oluşmaktadır ve Şekil 2.5'te gösterilmiştir. Endüstriyel boyutta kesikli ve sürekli olarak yürütülen mikrodalgalar ise Şekil 2.6 ve 2.7 ile gösterilmiştir (Haque, 1999).



Şekil 2.5 Mikrodalga ısıtma sistemi (Haque, 1999)



Şekil 2.6 Kesikli tip mikrodalga (Haque, 1999)



Şekil 2.7 Sürekli tip mikrodalga (Haque, 1999)

Mikrodalga liç metal kazanma verimin artırılması, işlem süresinin kısaltılması, çevreye duyarlı bir işlem olması bakımından araştırma konusu olmuştur. İşlem süresinin düşük olması, ısıtma işleminin direkt, selektif ve kontrol edilebilirliği açısından mikrodalga kullanımına neden olmuştur (Al-Harabsheh ve Kingman, 2004).

Weian (1997), kalkozin (% 79) ve kalkopiritten oluşan sülfürlü bakır konsantresinin mikrodalga destekli asidik ortamda demir (III) klorürlü liç işlemini yapmıştır. Araştırmacı, liç pülpünü direkt olarak mikrodalga yardımıyla (700W) değişik sürelerde ısıtma işlemine tabi tutmuştur. Bakır kazanma verimini 45

dakikalık mikrodalga ısıtması süresinde % 99 olduğunu tespit etmiştir. Mikrodalgaın bakır çözünebilme hızının yükselttiğini ve mineral yüzeyinde elementel kükürt oluşumunun engellediğini belirtmiştir.

Kingman ve Rowson (1998), kalkopirit konsantresinden bakır kazanılmasında ön işlem olarak mikrodalgaın etkisini araştırmışlardır. Kalkopirit konsantresi Avustralya Isa Mines dağından tedarik edilmiş olup, tane boyutu $-63+45\mu\text{m}$ 'dur. Mikrodalga işlemi 10, 20 ve 30 saniyelerde uygulanmıştır. İşlem sonucundaki oluşan ürüne 0,25 M demir (III) sülfat ve 1,0 M sülfürik asit içeren çözeltide ve farklı sıcaklıklarda liç işlemi uygulanmıştır. Çalışma sonucunda, kalkopirit konsantresinin mikrodalga işlemi görmesiyle çözünme veriminin yükseldiği saptanmıştır.

Popovicova ve Havlik (2001), % 30 bakır içeren kalkopirit konsantresinin asidik ortamda mikrodalga destekli demir (III) klorürlü liçini çalışmışlardır. Mikrodalga gücünün artmasıyla bakır çözünme veriminin yükselmesini göstermişlerdir. Mikrodalga gücünün 90 W olduğu, 0,5 M demir (III) klorür ve 0,5 M hidroklorik asit ile 2 saat süre içerisinde liç işlemi sonucu bakır kazanma verimi yaklaşık % 19 iken, mikrodalga gücünün 900 W olduğu ve diğer koşulların aynı kaldığı liç işleminde bakır kazanma verimi yaklaşık % 34 olduğunu söylemişlerdir.

2.1.3.3 Sülfürlü Bakır Cevherlerinin Liçi

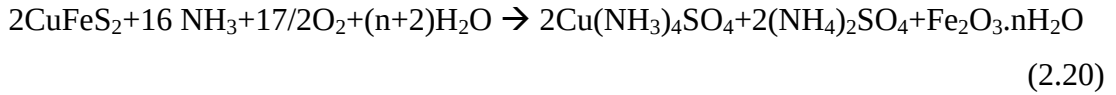
Sülfürlü bakır minerallerinden bakır mineralinin çözündürülmesinde; asit-baz reaksiyonları, yükseltgenme-indirgenme reaksiyonları ve kompleksasyon reaksiyonları olmak üzere üç temel reaksiyon mevcuttur (Ibagos, 1972).

Sülfürlü bakır cevherlerinin liç işleminde, amonyak (Sarveswara Rao ve Ray, 1998), sülfürik asit (Hiroyoshi, Kitagawa ve Tsunekawa, 2008), nitrik asit (Habashi, 1973), hidroklorik asit (Cai, Chen, Ding ve Zhou, 2012) gibi reaktifler kullanılmaktadır. Sülfürlü bakır cevherlerinin konsantre liçinde yükseltgen reaktifler olarak, demir (II) ve demir (III) iyonları (Cordoba, Munoz, Blazquez, Gonzalez ve Ballester, 2009), bakır (II) iyonları (Lundström, 2009), gümüş iyonları (Perek ve

Arslan, 2003), pirit (Dixon, Mayne ve Baxter, 2008), bakteriler (Akcıl, 2003a), oksijen (Gok ve Anderson, 2013) ve hidrojen peroksit (Antonijevic, Jankovic ve Dimitrijevic, 2004b) kullanılmaktadır.

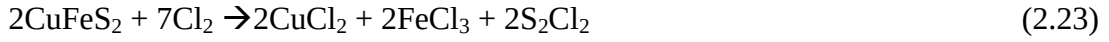
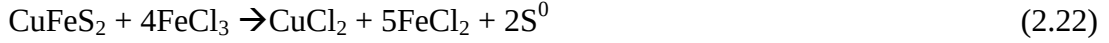
Sülfürlü bakır cevherlerine uygulanan liç prosesleri ise amonyak, sülfat, klorür, nitrat ve biyolojik prosesler olmak üzere beş gruba ayrılmaktadır (Gülfen, 2002).

2.1.3.3.1 Amonyak Liçi. Kalkopirit konsantrelerinin kazanımı, yükseltgen ortam içerisinde amonyak basınç liçi uygulaması esasına dayanır. Amonyak liçi işleminde, bakır tetramin kompleksi ($\text{Cu}(\text{NH}_3)^{+4}$) oluşmaktadır. Ancak yapılacak çalışmalar, bu kompleksin en kararlı olduğu şartlarda uygulanmalıdır. Araştırmalarda, kalkopirit haricindeki sülfürlü minerallere kalkopirite göre daha düşük sıcaklık ve oksijen basıncı ile liç işlemi uygulanmaktayken, kalkopiritteki farklılık ise liç işlemi esnasında hematit oluşmasına dayanmaktadır. Burada oluşan reaksiyon aşağıda gösterilmiştir (Canbazoglu, 2001).



Sarveswara Rao ve Ray (1998) tarafından yapılan bir çalışmada, Hindistan'dan alınan $-63+45\mu\text{m}$ boyutunda kalkopirit konsantresine, 135°C sıcaklıkta otoklav içerisinde amonyak-amonyum sülfat ortamında liç işlemini uygulamışlardır. Bakır çözünme veriminin 20 dakika sonunda % 90 olduğunu ve 2 saatlik süre sonunda tamamen çözündüğünü saptamışlardır.

2.1.3.3.2 Klorür Liçi. Metal klorürün çözünürlüğü bu liç sistemine yönelmeye neden olmuştur. Örneğin, 100 gram sıcak suyun içerisinde 107,9 gram CuCl_2 çözünebilmekteyken, yalnızca 53,8 gram FeCl_2 çözünebilmektedir. Ferrik klorür'ün ucuz olması ve tekrardan kullanılabilmesi bakımından yaygın olarak tercih edilmektedir. Oluşan reaksiyon aşağıda gösterilmiştir (Karahan, 1983).



Traill ve McClelland (1926) tarafından kalkopiritin ferrik klorür liçi ilk kez yapılmıştır. 95 °C sıcaklıkta ve 5 saat süre sonunda bakır kazanma verimi % 90, demir kazanma verimi ise yaklaşık % 70 olarak elde edilmiştir.

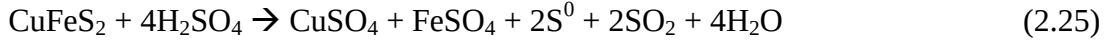
Havlik ve Kammel (1995) tarafından yapılan bir araştırmada, Küba'dan alınan - 100 mikron boyutunda kalkopirit konsantresi FeCl_3 ve $\text{FeCl}_3 + \text{CCl}_4$ karışımıyla tek tek atmosferik ortamda liç işlemine tabi tutulmuştur ve sonuç olarak karbon tetraklorür (CCl_4) ilave edilmeden çözünme aktivasyon enerjisi 68,85 kJ/mol iken, ilave edildiği zaman 31,20 kJ/mol olarak tespit edilmiştir. Dolayısıyla, çözünme sırasında meydana gelen elementel kükürt karbon tetraklorür ile dağıtıldığı gözlemlenmiştir.

Arslan, Kangal, Bulut ve Gül (2004) tarafından yapılan bir çalışmada, Küre masif zengin bakır cevheri, 100 µm altına öğütülmüş ve ferrik klorür iyonları ile hidroklorik asit ortamında atmosferik liç işlemine tabi tutulmuştur. Sonuç olarak, 8 saatlik sürede, 90 °C sıcaklıkta bakır çözünme verimi yaklaşık % 76 ve bakır çözünme aktivasyon enerjisi ise 43,8 kJ/mol olarak tespit etmişlerdir.

2.1.3.3.3 Sülfürik Asit Liçi. Düşük maliyet, minimum korozyon problemi ve sülfürik asidin elektrolizi sırasında bakır çözeltisi içerisinde tekrar geri kazanılabilmesi sülfürik asit liçinin tercih edilmesini önemli kılmıştır (Karahan, 1983). Sülfürik asit liçi; derişik sülfürik asit liçi, seyreltik sülfürik asit ve oksijen liçi, seyreltik sülfürik asit ve ferrik sülfat liçi olmak üzere üç gruba ayrılmaktadır (Akdağ, 1986).

Derişik sülfürik asit liçi sisteminde 2 aşama mevcuttur. Birincisi, bakır konsantresi % 93 derişimde sülfürik asit ile karıştırılıp, yaklaşık 230 °C sıcaklıkta

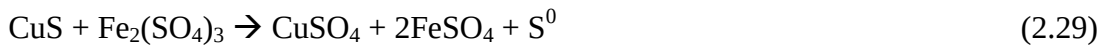
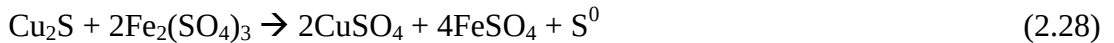
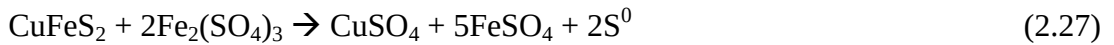
ısıtılmakta ve sülfürlerin sülfata dönüştürülmesi sağlanmaktadır. İkinci aşama ise, sülfatlaştırılma sonucu elde edilen ürünün, su ile liç edilmesi esasına dayanmaktadır (Akdağ, 1986).



Seyreltik sülfürik asit ve oksijen liçi sisteminde, kalkopirit konsantresinin yüksek basınç ve sıcaklık uygulamasına imkân veren otoklav içerisinde, seyreltik sülfürik asit ve oksijen kullanılarak, kalkopiritin çözünmesi gerçekleşmektedir (Karahan, 1983).

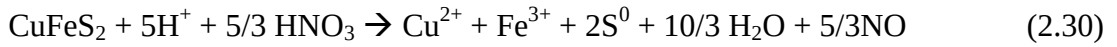


Seyreltik sülfürik asit ve ferrik sülfat liçi sisteminde ise, oksidan olarak demir (III) iyonu ya da oksijen, elementel sülfür ya da sülfat ve oksitler kullanılır (Dutrizac, 1989). Kalkopirit veya bakırca zengin konsantrelerin ferrik sülfatlı ve ferrik klorürlü ortamda liç işlemleri kıyaslandığında, ferrik sülfat liçinin, ferrik klorür liçine göre daha yavaş ve daha düşük bakır çözünme verimi olduğu gözlenmiştir (Arslan ve diğer., 2004). Sülfürlü bakır minerallerinin asidik ferrik sülfat ortamında oluşan reaksiyonları 2.27, 2.28 ve 2.29 ile gösterilmiştir. Oluşan reaksiyonlardan da görülmek üzere, mineral yüzeyinde elementer sülfür toplanmakta olup, sülfürlü minerallerin çözünmesini olumsuz yönde etkilediği hipotezi doğrulanmıştır. (Dutrizac ve McDonald, 1974).



2.1.3.3.4 Nitrik Asit Liçi. Nitrik asit kuvvetli bir yükseltgen olması nedeniyle, kalkopiritten bakır ekstraksiyonunda kullanılan iyi bir çözücüdür (Roman ve Benner, 1973). Bjorling, Faldt, Lindgren ve Toromanov (1976) iki aşamada nitrik asit liç sistemi geliştirmişlerdir. İlk olarak, 95 °C sıcaklıkta ve 2,5 saatlik sürede tercihen

reaksiyonun tamamlanması için hidrojen iyonları sağlayan sülfürik asit varlığında liç işlemini yapmışlardır. Reaksiyon denklemi 2.30 ile gösterilmiştir. Çözelti içerisindeki bakır sülfattan ve demir sülfattan sorumlu olan sülfata ise kükürdün bir kısmı daha yükseltgenir. Reaksiyon denklemi 2.31 ile gösterilmiştir. İkinci aşamada, hava ile azot oksit gazı nitrik asidi oluşturmakta ve oluşan çözelti liç çözeltisi olarak sistemde tekrar kullanılabilir. Reaksiyon denklemi 2.32 ile gösterilmiştir. Liç çözeltisi içerisinde kalan bakır ve demir sülfat bileşikler kristallendirilme ile ayrımı gerçekleşir.

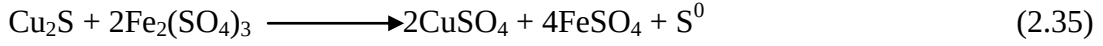


2.1.3.3.5 Biyoliç (Bakteri Liçi). Bakteriler toprak, su ve havada çok miktarda bulunan 0,5-2 mikron boyutlarında mikroorganizmalardır ve bölünerek çoğalmaktadırlar. Sülfürlü mineralleri birçok bakteri yükseltgeyebilmekte olup, en yaygın olanı *Thiobacillus Ferrooxidans* türü bakterilerdir. Maden ocaklarının sularında çok fazla miktarda bulunan bu bakteriler, kalkopirit, kovellin, bornit, enargit ve tetrahedrit'in yükseltgenmesini sağlayarak CuSO_4 'a dönüştürmektedirler (Çilingir, 1996).

Thiobacillus Ferrooxidans türü bakterilerin en aktif olduğu pH 1,5-3,5'tur. Bu pH değerlerinin altında ya da yukarıdaki sınırlarda bakterilerin oksitlemeleri yavaşlamakta olup, pH 6'da bakterilerin oksitlemesi tamamen durmaktadır. Bu bakterilerin uygun gelişme sıcaklığı ise 25-40 °C'dir. Aynı zamanda bu bakteri türü 28 g/lit Cu derişimine kadar dirençlidir (Canbazoglu, 2001).

Bakteriyel liç sistemi, doğrudan yükseltgenme ve dolaylı yükseltgenme olmak üzere ikiye ayrılır. Doğrudan yükseltgenme; metal sülfürün oksijenli ortamda bakteriler tarafından metal sülfata yükseltgenmesi esasına dayanmaktadır (2.33). Dolaylı yükseltgeme; önce demir (II) iyonu bakterilerle demir (III) iyonuna yükseltgenmekte, sonra oluşan demir (III) iyonları sülfürlülerin yükseltgenmesini

sağlamakta, ayrıca ortaya çıkan elementel kükürt bakteriler tarafından sülfürik asit'e dönüştürülmektedir. Oluşan reaksiyonlar aşağıda gösterilmiştir (Canbazoğlu, 2001).



Son dönemlerde demir, sülfür ve mineral sülfürleri oksitleme özelliğine sahip orta ve kuvvetli mertebede termofilik ve asidofilik bakteriler üretilmekte olup, 45–85 °C uygun gelişme sıcaklığı olarak gözlenmiştir (Seifelnassr ve Abouzeid, 2000).

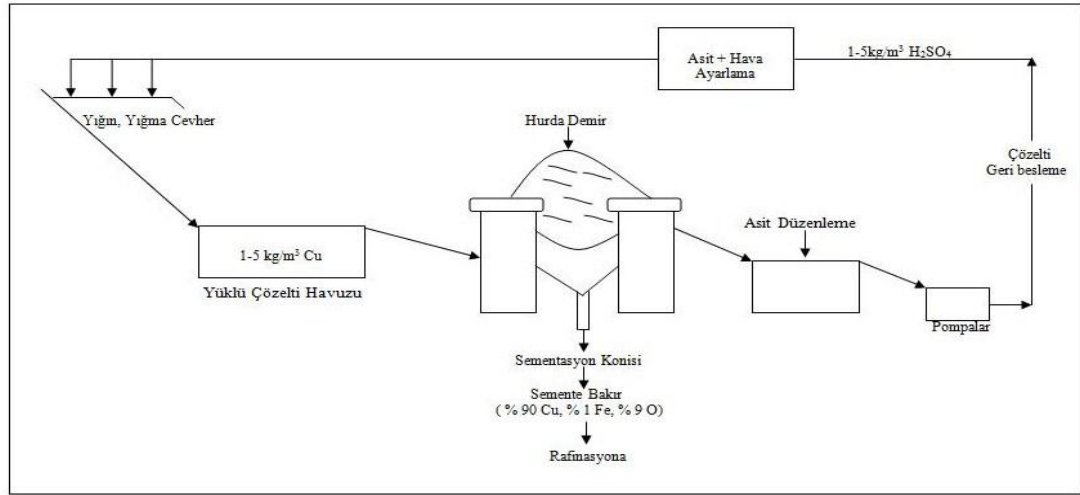
2.1.3.4 Liç Çözeltilerinden Bakırın Kazanılması

Liç işlemlerinden kazanılan bakır içerikli çözeltiler güçlü ve zayıf çözeltiler olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Güçlü çözeltiler; tank ve karıştırma liçi ile elde edilen, elektroliz için yeterli miktarda (30-50 kg/m³ Cu) bakır içeren çözeltilerdir. Zayıf çözeltiler ise; yerinde liç, yığma liçi ve yığın liçi ile elde edilen, elektroliz için çok seyreltik miktarda (1-5 kg/m³ Cu) bakır içeren çözeltilerdir. Bu iki gruptaki çözeltiler bakır haricinde çinko, kadmiyum, kurşun içeren metalik safsızlıklar içerdiğinden, bu çözeltilere elektroliz yöntemi uygulanamayacağından, esasen sementasyon ve solvent ekstraksiyon + elektro kazanım olmak üzere iki yöntem uygulanmaktadır (Canbazoğlu, 2001).

2.1.3.4.1 Sementasyon. Seyreltik liç çözeltilerine uygulanan yöntemlerden birisidir. Bu yöntemle bakır, liç çözeltilerinden kendisinden daha elektropozitif olan demir parçaları kullanılarak özel tasarlanmış konilerde ya da havuzlarda çöktürülerek kazanılmaktadır (Canbazoğlu, 2001).



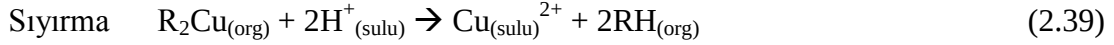
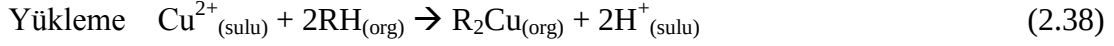
Sementasyon sonucu, demir yüzeyinde çöktürülen bakır % 30-70 Cu içermektedir. Burada bakırın çöktürülmesi için stokiyometrik olarak gereğinden fazla hurda demir kullanılacağından, yöntemin ekonomikliği zamanla azalarak, yerini solvent ekstraksiyon + elektrokazanım yöntemine bırakmıştır. Yerinde, yığın ve yığma liçinde sementasyon ile bakır kazanımı Şekil 2.8’de gösterilmiştir (Canbazoğlu, 2001).



Şekil 2.8 Yerinde, yığın ve yığma liçinde sementasyonla bakır kazanımı (Canbazoğlu, 2001)

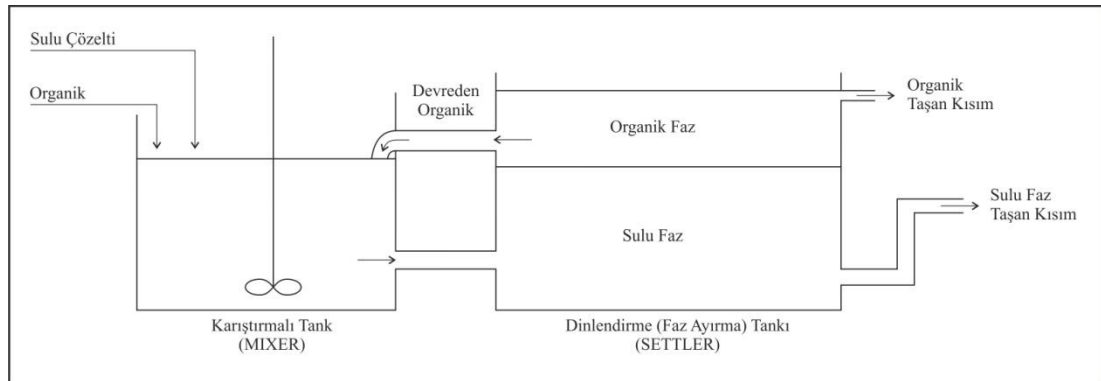
2.1.3.4.2 Solvent Ekstraksiyon + Elektrokazanım. Bu yöntemde bakır içeren çözeltilerden bakır ilk olarak, seçimli olarak geliştirilen organik çözücülerle özütlenmekte ve organik faza alınmaktadır. Bir sonraki aşamada, organik fazda bulunan bakır, asitli çözeltiler yardımıyla sulu faza geri sıyrılmaktadır. Böylelikle, elde edilen liç çözeltisi içerisinde bulunan metalik safsızlıklar arındırılmakta, ayrıca metalik bakırın kazanılması için istenilen çözelti derişimine ulaşılmakta ve elektrokazanım yöntemine uygun bir elektrolit durumuna getirilmektedir (Canbazoğlu, 2001).

a) Solvent Ekstraksiyon. Solvent ekstraksiyon yöntemi, bakırın organik faza alınması (yükleme) ve organik faza alınan bakırın sulu faza tekrar alınması (sıyırma) işlemlerinden oluşmaktadır (Canbazoğlu, 2001).



Solvent ekstraksiyonda kullanılan reaktifler suda çözünmeyip, alkol, gazyağı vb. gibi çözücülerle belirli bir oranda karıştırılarak çözündürülerek ekstraksiyon kısmında kullanılmaktadırlar. Bu reaktifler LIX (hidroksi oksim) ve KELEX (hidroksi quinolin) gibi ticari isimlerle satılmaktadırlar (Canbazoğlu, 2001).

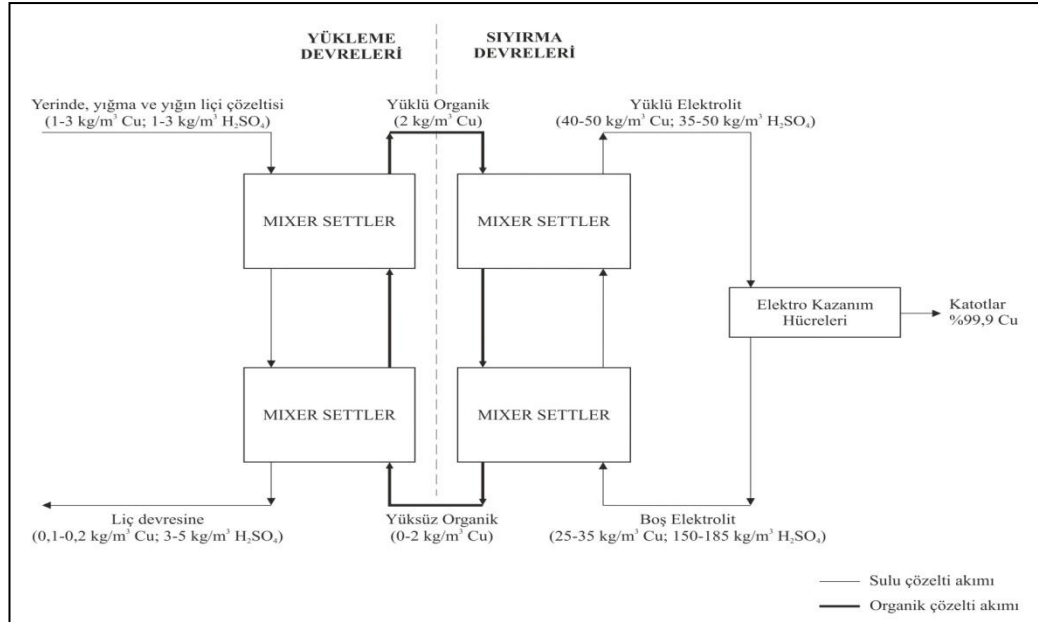
Solvent ekstraksiyon yöntemi, uygulamada karıştırma ve faz ayrımı işlemlerinin yapıldığı "mixer-settler" isimli, özel olarak geliştirilmiş hücrelerde ya da kolonlarda gerçekleşmektedir. Bakır içeren çözelti ile uygun çözücüyle belli bir hacimde seyreltilen organik reaktif, mixer'a (karıştırıcı) beslenmektedir. Bu aşamada bakırın organik faza geçebilmesi için belirli bir zamana gerek vardır. Sonrasında ise, bu karışımın sulu ve organik fazının birbirinden ayrılabilmesi için settler (ayırıcı) kısmına gönderilip, bakır organik faza alınmaktadır. Organik faza alınan bakır yeniden başka bir mixer-settler'de sulu fazın sıyırılmasıyla elektrolit olarak elde edilmektedir. Elde edilen elektrolit ise, elektrokazanım hücrelerine beslenmektedir. Şekil 2.9'da mixer-settler kesit ve çalışma prensibi gösterilmiştir (Canbazoğlu, 2001).



Şekil 2.9 Mixer-Settler kesit ve çalışma prensibi (Canbazoğlu, 2001)

b) Elektrokazanım. Elektrokazanım yöntemi, mixer-settler bölümünden gelen ve organik fazdan sıyırılmış olan bakır içerikli çözeltiden (Cu ve H_2SO_4), bakırın elde edilmesi esasına dayanmaktadır. Gelen çözelti yaklaşık 30 gr/lit bakır içermekte olup,

çözeltiden % 99,96 Cu saflığında bakır üretimi yapılmaktadır. Elektrokazanın yöntemi elektroliz hücrelerinde gerçekleşmektedir. Hücrede anot olarak kullanılan kurşun-antimuan alaşımı, hücre iç duvarlarına kaplanmış halde olup ve temel olarak elektrolit akımı iletmekle görevlidir. Katot olarak ise bakır plakaların kullanımı söz konusudur. Çözelti içerisindeki bakır elektroliz esnasında katotta (bakır plakalar üzerinde) birikmekte ve elektrokazanılmış katot bakır olarak ifade edilmektedir. Elektrokazanın işleminde elektrotlara uygulanan gerilim ise 1,8-2,5 volt arasındadır Solvent ekstraksiyon ve elektrokazanın yöntemi ile katot bakır üretimi Şekil 2.10'da gösterilmiştir (Canbazoğlu, 2001).



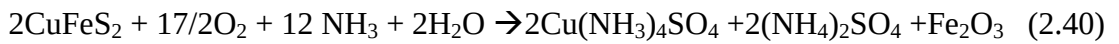
Şekil 2.10 Bakırın seyreltik liç çözeltilerinden organikliğe yüklenmesi ve sıyırılması, elde edilen yüklü çözeltiden elektrokazanın ile bakır üretimi (Canbazoğlu, 2001)

2.1.3.5 Bakır Üretiminde Kullanılan Prosesler

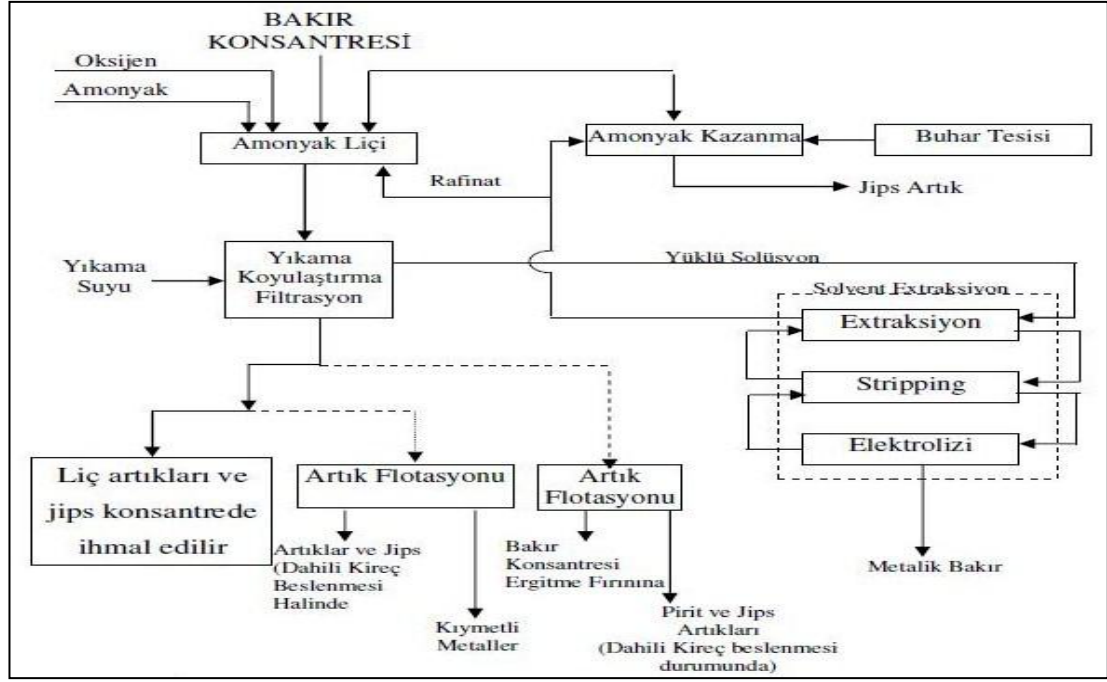
Geçmişten günümüze kalkopiritten bakır üretiminde kullanılmış, ticari olarak uygulanmış ve patent almış birçok hidrometalurjik proses vardır. Bunların başında; Shertit-Gordon Cominco, Arbiter, Treadwell, Cymet, Clear, Cyprus, Cuprex, Outotec HydroCopper®, Galvanox™, BRISA, Sepon, Albion, Activox®, Anglo/UBC, Dynatec, CESL, Phelps Dodge-Placer Dome, NSC prosesleri sayılabilir.

2.1.3.5.1 Sherritt-Gordon Cominco Prosesi. Bu proseste kalkopirit konsantresine kavurma işlemiyle kalkopirit, bornit ve triolit bileşiklerine dönüşmektedir. Kavurma esnasında fırının oksijence zengin üst bölgesinde SO₂ gazı çıkışı olmakta iken, indirgen özellik taşıyan alt bölgesinde ise H₂S gaz çıkışı olmaktadır. Üst akımdaki gazlarda elementel kükürde dönüştürülmektedir. Kavurma sonucunda elde edilen malzeme sırasıyla ayrı ayrı, sülfürik asit, bakır (II) sülfat çözeltisi ile aktivasyon ve oksijenli ortamda sülfürik asit ile liç işlemine tabi tutulmaktadır. İlk adımda, çözelti içersine alınan demirin yükseltgenerek jarosit olarak çöktürülmesi sağlanmakta ve doymun liç çözeltisi içersindeki bakır ise elektroliz yöntemiyle kazanılmaktadır (Canbazoglu, 2001).

2.1.3.5.2 Arbiter Prosesi. Sherritt-Gordon Cominco prosesinin farklılığa uğramış şekli olan Arbiter prosesi, Anaconda şirketi tarafından geliştirilmiştir. Bu proseste, yüksek basınç uygulanmadan amonyakla liç işlemi yapılmaktadır. Liç aşamasında, hava yerine oksijen kullanılmakta ve oksijen dağıtımının iyi olması için özel karıştırma teknikleri kullanılmaktadır. Bakır kazanımı, solvent ekstraksiyon ve elektroliz yöntemiyle sağlanmaktadır. Ayrıca, bakır ekstraksiyonu tam olmamakta ve tepkimede yer almayan bakırın, artıktan flotasyon yöntemiyle kazanılması gerekmektedir. Arbiter prosesi tepkime denklemi aşağıda verilmiştir (Karahan, 1983).

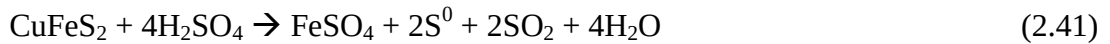


Arbiter prosesinin en önemli zorluğu amonyum sülfat veya amonyağın, kireç nötralizasyon işleminden sonra kazanılmasıdır. Çok düşük sayıda metal amin kompleksleri oluşmasından dolayı, amonyak proseslerinin tamamı seçimli olarak kazanma özelliğine sahiptirler. Bu nedenle, bakır konsantreleri beraberinde bulunan demir liç çözeltisine geçmemektedir. Şekil 2.11’de Arbiter prosesinin akım şeması gösterilmiştir (Karahan, 1983).



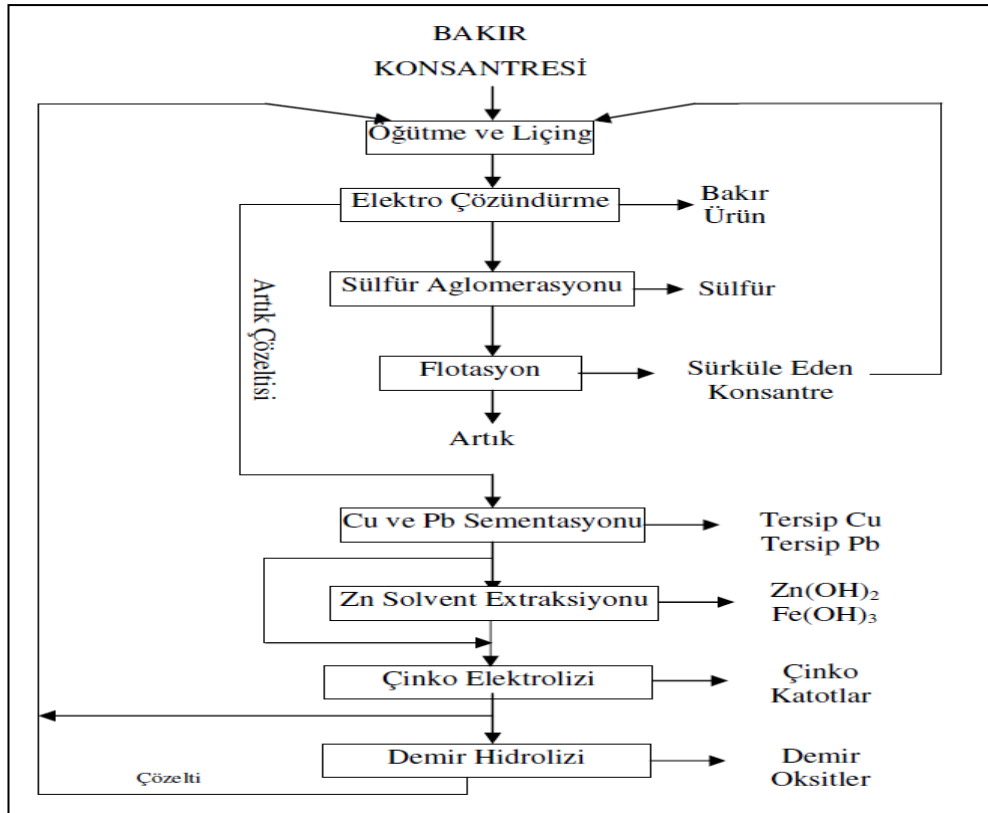
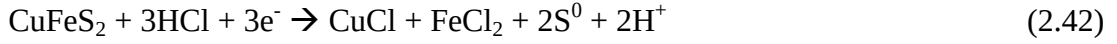
Şekil. 2.11 Arbiter prosesinin basitleştirilmiş akım şeması (Karahan, 1983)

2.1.3.5.3 Treadwell Prosesi. Treadwell prosesi derişik sülfürik asitli sistemler olarak bilinmektedir. Bu proses iki aşamada gerçekleştirilmektedir. Birinci aşamada, kalkopirit konsantresi % 93 derişik sülfürik asit ile karıştırılıp, bir fırın içerisinde yaklaşık 220-230 °C sıcaklıklarda ısıtılıp sülfatlaştırma işlemi sağlanmaktadır. İkinci aşamada ise, sülfatlaştırılan konsantre su ile liç edilmektedir. Oluşan reaksiyon aşağıda gösterilmiştir (Akdağ, 1986).



2.1.3.5.4 Cymet Prosesi. Cymet prosesi klorür liçi uygulamalarının en başında gelmektedir. Bu proseste; kalkopirit konsantresine $\text{FeCl}_3\text{-CuCl}_2\text{-NaCl}$ çözeltisi içerisinde ters akım yöntemine göre, iki kademedeli liç işlemi uygulanmaktadır. Burada ilk olarak, kalkopiritin demir (III) klorür ile elektrokimyasal olarak çözünmesi ve devamında H_2 ile indirgenmesi sağlanmaktadır. Daha sonra bakır, bakır (I) klorür olarak vakum kristalizatörler yardımıyla çöktürülürken, demir ise jarosit ve hidroksit olarak ortam içersinden uzaklaştırılmaktadır. Ayrıca sülfürün sülfata kısmen oksitlenmesi sağlanmaktadır (Peacey, Guo ve Robles, 2004).

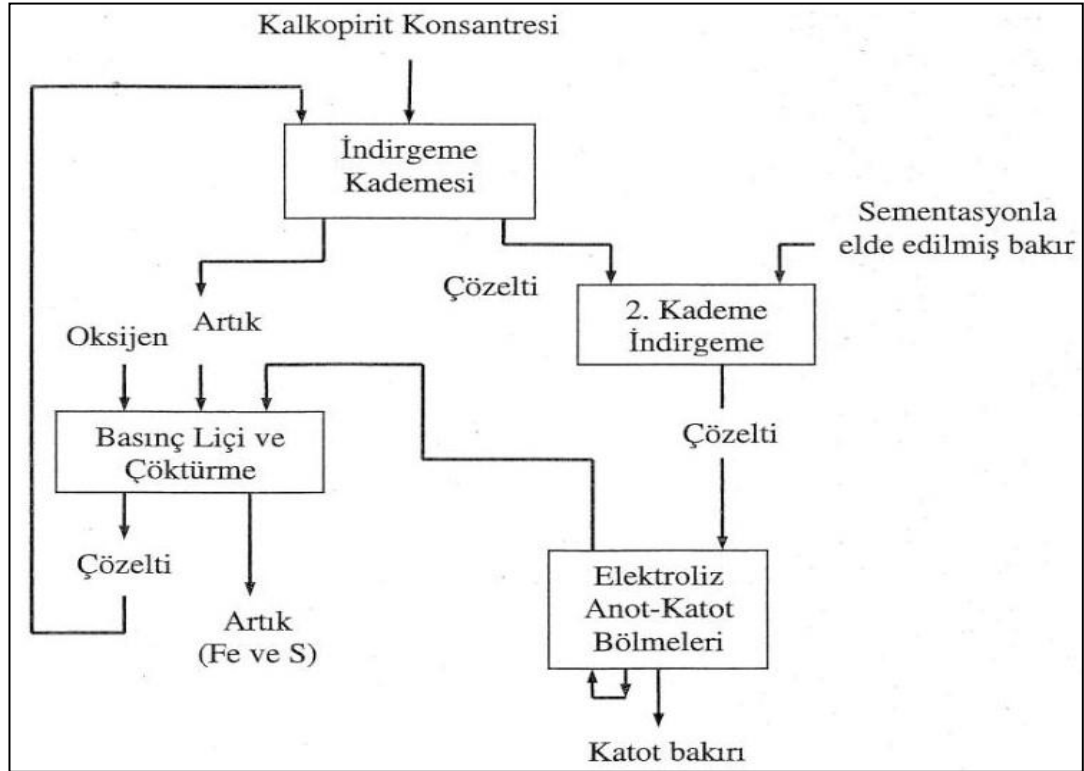
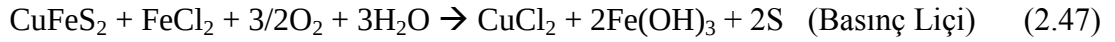
Cymet prosesinde bakırı yükseltgemek amacıyla kullanılan demir (III) klorür, elektrolitik olarak tekrar kullanılabilmekte, çözelti içerisindeki bakır ise katotta toz halinde biriktirilerek kazanılmaktadır (Canbazoğlu, 2001). Cymet prosesinin temel reaksiyon denklemleri 2.42, 2.43 ve 2.44 ile akım şeması ise Şekil 2.12 ile gösterilmiştir (Karahan, 1983).



Şekil 2.12 Cymet prosesi akım şeması (Karahan, 1983)

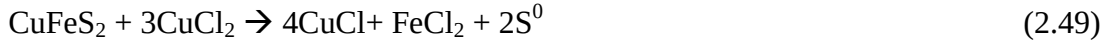
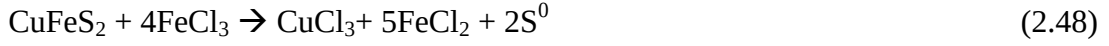
2.1.3.5.5 Clear Prosesi. Clear (Duval) prosesi prensipleri Dutrizac tarafından belirlenmiş olup, 1976-1982 tarihleri arasında Amerika'nın Arizona eyaletindeki bir tesiste bakır üretiminde kullanılmıştır. Tesis ekonomik sebeplerden dolayı 1982 yılında kapatılmıştır (Dutrizac, 1992). Clear prosesinde, kalkopirit konsantresi asidik CuCl_2 ve FeCl_3 çözeltisi kullanılarak, 107 °C sıcaklıkta liç işlemine tabi

tutulmaktadır. Bu proseste indirgeme iki adımda gerçekleşmektedir. İlk aşamada, kalkopirit kısmen çözelti içerisinde alınmakta; ikinci aşamada, çözelti içerisindeki +2 değerlikteki bakırın, sement bakır kullanılarak indirgenmesi sağlanmaktadır. Çözeltiden bakırın kazanımı ise elektroliz yöntemiyle gerçekleştirilmektedir. İlk indirgemedede çözelti içersine alınamayan kalkopirit, on bölmeli bir reaktör kullanılarak, 150 °C sıcaklık ve 344 kPa oksijen kısmi basıncı altında, basınç liçi işlemine tabi tutulmaktadır. Basınç liçi evresinde ortaya çıkan kükürdün az bir bölümü sülfat haline dönüşmekte ve potasyum jarosit formunda çökmektedir. Ortaya çıkan kükürt, potasyum jarosit ve diğer katı hallerden ayrılması şartıyla +2 değerlikli bakır açısından zengin bir çözelti içereceğinden, birinci adımda tekrar kullanılmaktadır. Clear prosesi reaksiyon denklemleri (Canbazoğlu,2001) ve genel akım şeması (Şekil 2.13) aşağıda verilmiştir (Jackson, 1986).



Şekil 2.13 Clear prosesi akım şeması (Jackson, 1986)

2.1.3.5.6 *Cyprus Prosesi.* Cyprus prosesinde kalkopirit konsantresi, öncelikle ferrik klorür ve kuprik klorür ile liç işleminden geçirilmektedir (Canbazoglu, 1979).



Derişik halde bulunan CuCl çözeltisi, soğutularak kristal yapıda CuCl elde edilmektedir. Daha sonra, CuCl kristali yıkanıp, kurutularak hidrojen ile metalik bakıra indirgenmektedir. FeCl₂ içeren esas liç çözeltisi ve kristalleşme sonucu kalan CuCl, oksijen ile yükseltgenerek, ferrik klorür ve kuprit klorür yapısına dönüşmektedir. Ortaya çıkan ferrik klorür'ün bir bölümü demir hidroksit ve hidroklorik aside hidroliz edilmekte, demir hidroksit filtrasyonla ayrılırken, FeCl₃ ve CuCl₂ çözeltileri liç devresine tekrar beslenmektedir (Canbazoglu, 1979).

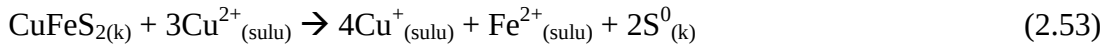
2.1.3.5.7 *Cuprex Prosesi.* Cuprex prosesi bakır konsantresinin atmosferik şartlarda epeyce fazla miktardaki FeCl₃ ile iki kademedeli liç edilerek daha sonra, üretim evresinde yüklü liç çözeltisinin solvent ekstraksiyon devresine ve bakır klorürden nihai çözelti elde etmek için elektroliz bölümüne gönderilmesi esasına dayanmaktadır (Dalton, Price, Hermana ve Hoffman, 1988).



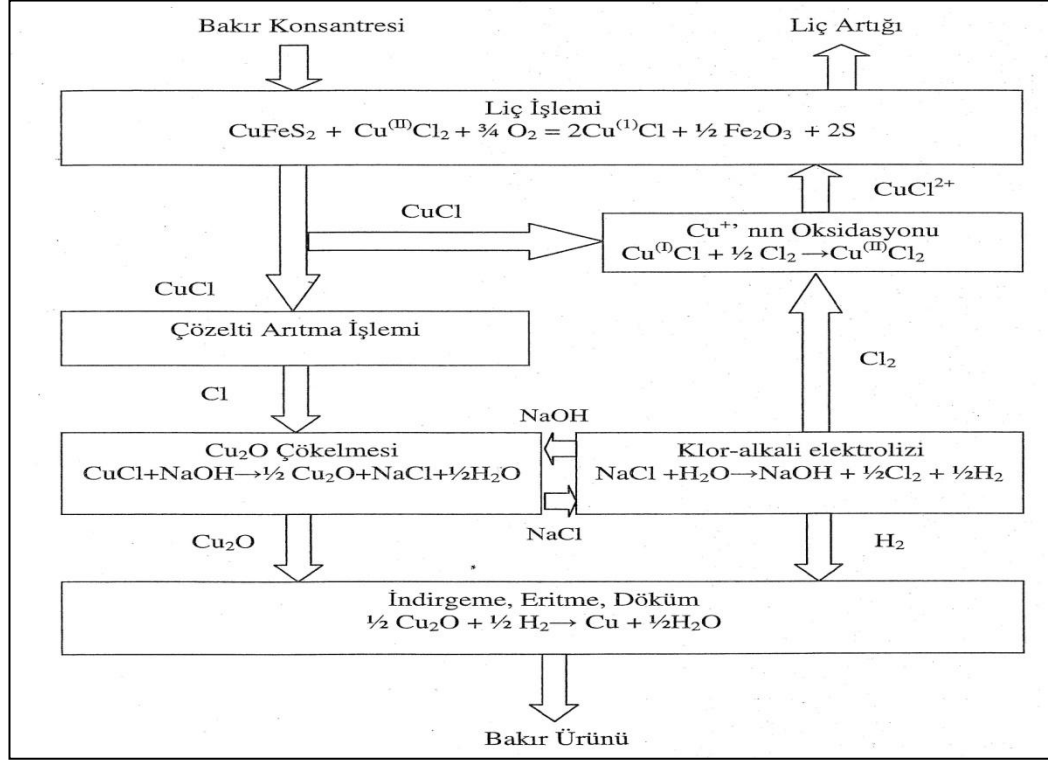
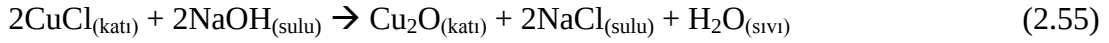
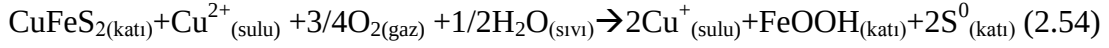
Cuprex prosesinin iddia edilen çeşitli avantajlarına örnek olarak; yüksek akım veriminde yüksek saflıkta bakır tozu üretimi, bakır içerisindeki gümüş miktarının 1 ppm daha az olması ve solvent ekstraksiyon devresinin oldukça basit olması ve pH kontrolüne gerek kalmaması söylenmektedir. Buna karşın, Cuprex prosesinin bazı dezavantajlarına örnek olarak ise, iyon seçici membran hücreleri kullanılarak tesis içerisindeki bakım-onarımın zor olacak olması, ayrıca elektrokazanım işleminin Cu²⁺ formundan uygulanması ve iri parçacıklı bakır üretilmesi söylenmektedir (Dutrizac, 1992).

2.1.3.5.8 *HydroCopper® Prosesi*. HydroCopper® prosesi Outotec Oyj tarafından ticari markalı ve kayıtlı bir proses olup, sülfürlü minerallerin liç işleminde kuprik klorür çözeltisi içerisinde çözelti saflaştırma ve küproz oksit çöktürme kombinasyonlarını kapsayan bir teknolojidir. HydroCopper® prosesinin en önemli özelliği, kükürdün hemen hemen hepsinin elementel forma yükseltgenmesidir (Havlik ve Kammel, 1996).

HydroCopper® prosesi, atmosferik basınç ve 80-100 °C sıcaklıkta uygulanmakta olup, karıştırmalı reaktörler, tikinerler ve diğer konvansiyonel hidrometalurjik ekipmanlar kullanılmaktadır. Hammadde olan sülfürlü bakıra tercihen kullanılan kalkopirit konsantresi, Cu²⁺ iyonları tarafından klorür çözeltisi (sodyum klorür) içerisinde liç işlemine tabi tutulmaktadır. Çözünme reaksiyonları genel olarak çözeltinin pH'ını düşürmektedir. Liç reaktörlerine oksijen beslenmesiyle, pH 1,5-2,5 arasında tutulmaktadır. Reaktörlere beslenen oksijenin çok fazla olması durumunda, pH artma eğiliminde olmakta ve bakır oksiklorür (atakamit) çökmesine neden olurken, pH'ın çok düşük olması durumunda ise jarosit oluşumuna neden olmaktadır. Kalkopiritin, klorür çözeltisi içerisinde Cu²⁺ iyonları yardımı ile yükseltgenme reaksiyon denklemi aşağıda gösterilmiştir (Lundström, 2009).



Ayrıca oksijenin varlığında, küproz iyonları kısmen oksitlenerek kuprik iyonlara, demir (II) iyonları ise demir (III) iyonlarına dönüşmektedir. Fe²⁺ iyonları da Cu²⁺ iyonlarını indirgeyerek, Fe³⁺ ve Cu⁺ oluşmasını sağlamaktadır. Daha sonra Fe³⁺ iyonları götit ya da akaganeyit ya da hematit olarak çökelmektedirler. Reaksiyon denklemi 2.54'de gösterilmiştir. Ek olarak, küproz oksidin çöktürülmesi, klor-alkali elektrolitik hücre tarafından üretilen sodyum hidroksit ile sağlanmaktadır. Küproz klor kompleksleri HydroCopper® prosesinde daha yüksek tenörlü bakır üretimini mümkün kılmaktadır. HydroCopper® prosesi akım şeması ise Şekil 2.14'de gösterilmiştir (Lundström, 2009).

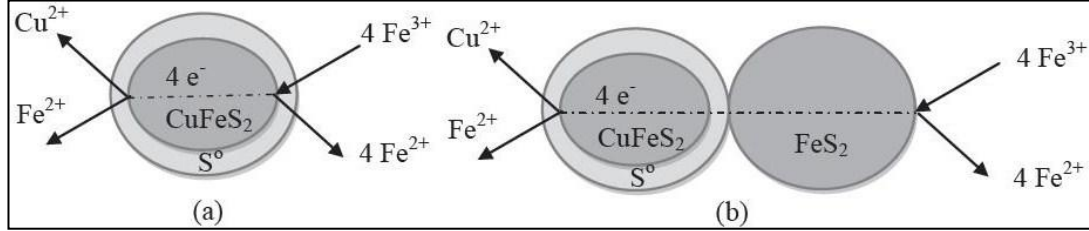


Şekil 2.14 HydroCopper® prosesi akım şeması ve reaksiyonları (Lundström, 2009)

2.1.3.5.9 Galvanox™ Prosesi. Galvanox™ prosesi British Columbia Üniversitesi araştırmacıları David Dixon ve Alain Tshilombo tarafından birincil bakır konsantresi olan kalkopiritin, galvanik destekli atmosferik şartlarda liç işleminin yapılabilmesi için geliştirilmiş yeni bir prosestir (Dixon, Baxter ve Sylwestrzak, 2007). Bu proseste galvanik etki oluşturan pirit ve katalitik özellik gösteren gümüş kullanılarak on iki saatten daha kısa bir süre içerisinde bakırın % 95’den fazlası çözünmektedir (Dixon, Mayne ve Baxter, 2008).

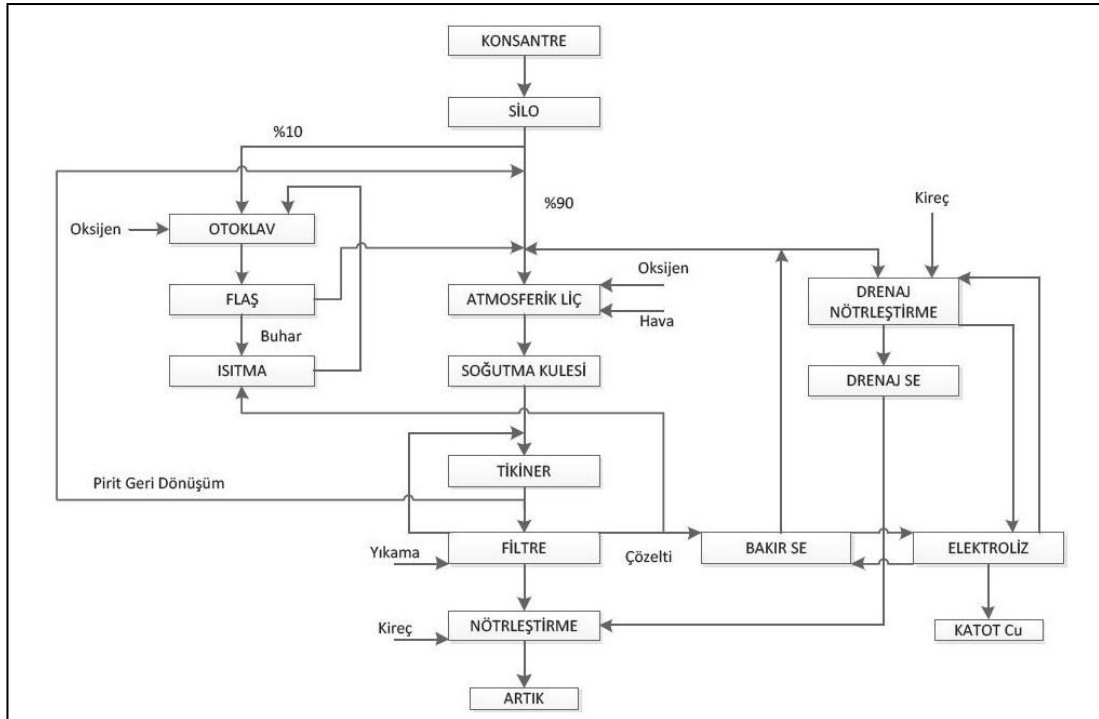
Galvanox™ prosesinin kimyasında, piritin varlığı esasen, ferrik sülfat çözeltisi içerisindeki kalkopiritin katodik pasivasyonunu engellemekte olup, kalkopirit ile elektriksel bir temas içinde olan Fe^{3+} iyonlarının indirgenmesi için alternatif katalitik bir yüzey sağlayarak, kalkopirit liçini kolaylaştırmaktadır (Dixon, Baxter ve Sylwestrzak, 2007). Sonuç olarak, galvanik olarak etkileşim olması durumunda,

piritin kalkopirit çözünmesini hızlandırdığı söylenmektedir. Şekil 2.15 ile gösterilmiştir (Dixon, Mayne ve Baxter, 2008).



Şekil 2.15 Kalkopiritin ferrik iyonları ile liçi (a) pirit yokluğunda (b) pirit varlığında (Dixon, Mayne ve Baxter, 2008)

GalvanoxTM prosesinde, % 22 Cu tenörüne sahip kalkopirit konsantresinin % 90'ı GalvanoxTM sistemine beslenirken, % 10'luk kısmı ise basınçlı sisteme beslenmektedir. Burada asit ve ferrik iyonu ihtiyacı karşılanması için, basınçlı sistem kullanılması gerekmektedir. 80 °C sıcaklıkta yapılan liç işleminden sonra elde edilen çözeltiden, bakır kazanımı solvent ekstraksiyon ve elektroliz yöntemi ile kazanılmaktadır (Dixon, Mayne ve Baxter, 2008). GalvanoxTM prosesi akım şeması Şekil 2.16'da gösterilmiştir (Gok, Güler ve Seyrankaya, 2012).



Şekil 2.16 GalvanoxTM prosenin akım şeması (Gok, Güler ve Seyrankaya, 2012)

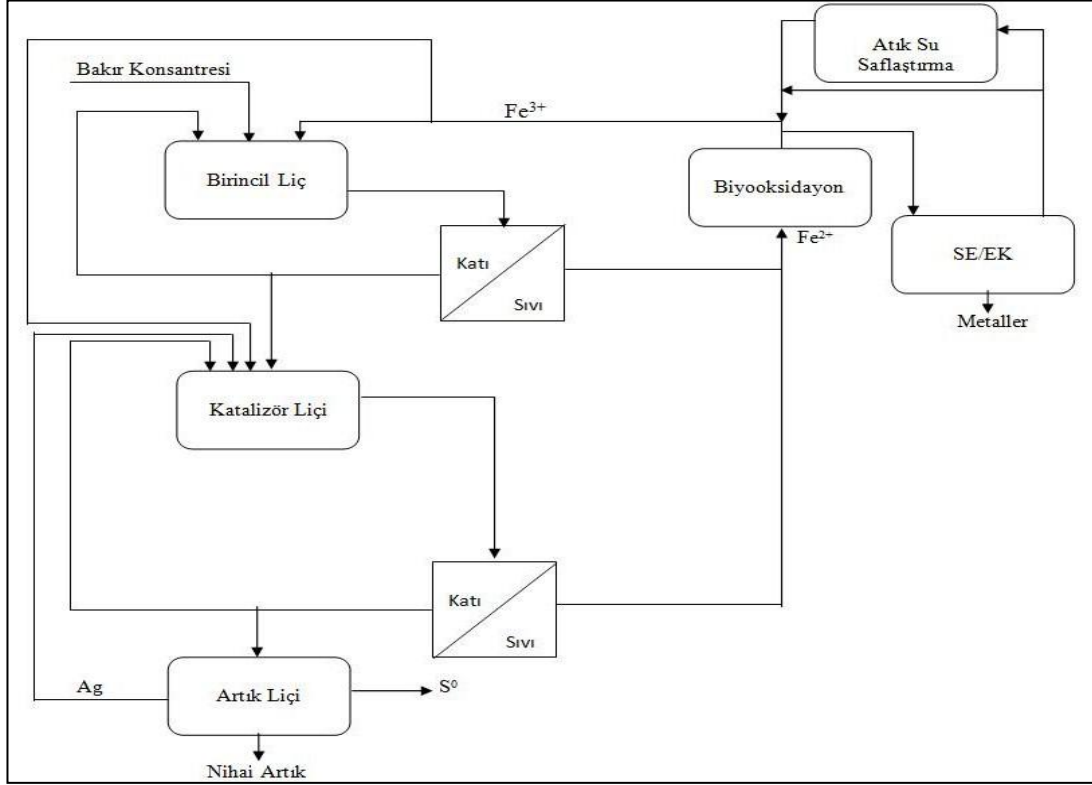
2.1.3.5.10 *BRISA Prosesi*. BRISA prosesi, biyoliç mekanizmasının endirekt olarak uygulanması (Silverman ve Ehrlich, 1964) ve fiziksel olarak iki ayrı aşama olan ferrik iyonları tarafından sülfür yükseltgenmesi ve tüketilen ferrik iyonlarının bakteriler tarafından rejenere edilmesi esasına dayanmaktadır (Carranza, Iglesias, Romero ve Palencia, 1993).



Bu proses biyolojik aşama olarak, uygun dolgu yataklı biyoreaktörlerin; kimyasal aşama olarak, ısıl etkileşim ile bakır ve çinko ekstraksiyonlarında tercih edilen karıştırmalı tank reaktörlerin ve katalizörlerin kullanılmasını optimize etmektedir. Son on yıllık süre içerisinde, biyooksidasyon reaktörleri önemli ölçüde geliştirilmiştir. Literatürde çeşitli tasarımlar bulunmaktadır (Armentia ve Webb, 1992; Karamanev, 1991; Mazuelos, Romero, Palencia, Iglesias ve Carranza, 1999). Akma dolgu yataklı reaktörler verimlilik ve kolay işletilmesi bakımından öne çıkmaktadır (Mazuelos, Caranza, Palencia ve Romero, 2000). Bu reaktörlerle liç çözeltisi içerisinde demir (III) sülfatın etkin bir biçimde biyooksidasyon olması, BRISA prosesinin kimyasal aşamasının hedefini oluşturmaktadır. Kalkopirit liçinin çözünme hızını arttırabilmek için, çeşitli katalizörler önerilmiş olup, en iyi bilineni düşük konsantrasyonlarda eklenen gümüş iyonlarıdır (Miller ve Portillo, 1979). BRISA prosesinin kimyasal aşamasında, katalizör olarak gümüş iyonları kullanılmakta ve liç artığında (büyük kısmında) Ag_2S olarak kalmaktadır (Barriga Mateos, Pereda Marin ve Palencia Perez, 1993; Carranza, Palencia ve Romero, 1997a; Price ve Warren, 1986).

Gümüş iyonları kalkopirit ve diğer metal sülfürlerin liç hızlarında, arttırıcı ya da bazı durumlarda azaltıcı etkisi olduğundan, seçici bir katalizör değildir. Gümüş iyonları özellikle ikincil bakır sülfürlerin liç kinetiği üzerinde, negatif bir etkiye sahiptir (Palencia ve Dutrizac, 1991; Barriga Mateos, Pereda Marin ve Palencia Perez, 1993). Bu negatif katalitik etkinin ve gümüş iyonlarının tüketilmesinin

önlenmesi için iki aşamalı ferrik liçi önerilmiş olup, akım şeması Şekil 2.17’de gösterilmiştir (Palencia, Romero ve Carranza, 1998).

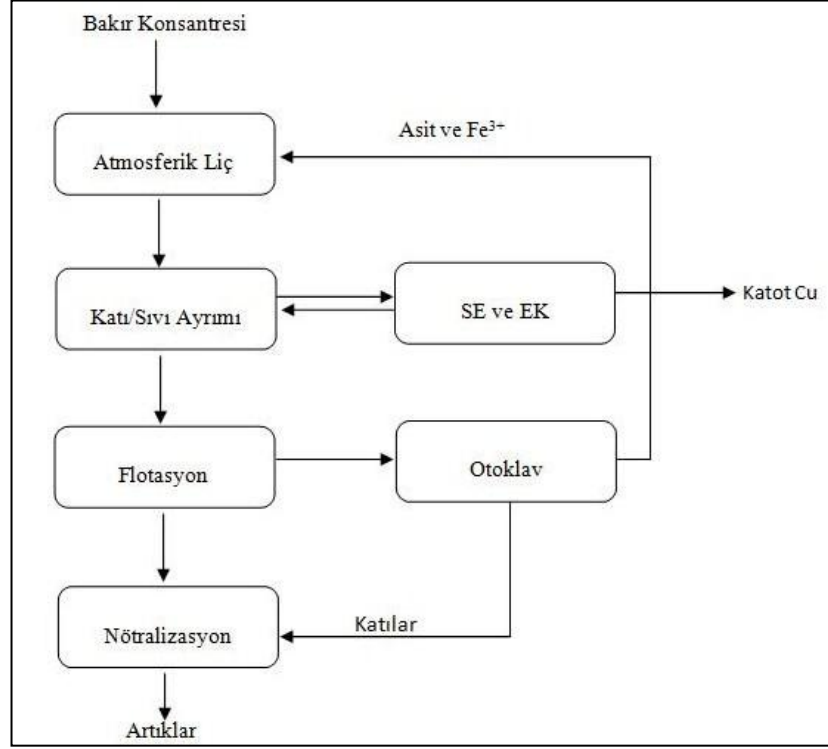


Şekil 2.17 BRISA prosesinin kalkopirit ve demir dışı sülfürler içeren bakır konsantrelerine uygulanan akım şeması (Palencia, Romero ve Carranza, 1998)

Öncelikle birincil liç işlemi uygulanıp, ikincil bakır sülfürlerin çözülmesi sağlanmakta ve reaksiyon orta sıcaklıkta (70-90 °C) gerçekleştirilmektedir. Ardından, katalizör liç işlemi uygulanmakta ve kalkopirit liçinin hızlandırılması açısından katalizör olarak gümüş iyonları eklenmektedir (Palencia, Romero ve Carranza, 1998).

2.1.3.5.11 Sapon Bakır Prosesi. Sapon bakır prosesi, Laos'ta bulunan Sapon bakır yatağından bakır kazanımı için geliştirilmiş bir prodestir (Dreisinger, 2006). Bu proses, ikincil bakır sülfür konsantrelerinin, ferrik sülfat destekli atmosferik liç ile etkin bir şekilde zenginleştirilebilmesi için atmosferik ve yüksek basınç liç şartlarında uygulanan bir proses olup, modifiye edilmek koşuluyla birincil bakır

sülfür konsantrelerine de uygulanabilmektedir. Sepon prosesi akım şeması Şekil 2.18’de gösterilmiştir (Miller, Sylwestrzak ve Baxter, 2008).



Şekil 2.18 Sepon bakır prosesi akım şeması (Miller, Sylwestrzak ve Baxter, 2008)

Akım şemasından görüldüğü üzere, atmosferik şartlarda bakır konsantresine asidik ferrik sülfat liç işlemi uygulanmakta ve oluşan liç artığına katı/sıvı ayırma işlemini takiben pirit/elementel sülfür flotasyonu uygulanmaktadır. Daha sonra pirit ve elementel sülfür içeren flotasyon konsantresi, otoklavda liç işlemine tabi tutulmaktadır. Otoklav işlemlerinde, temel ferrik sülfat ürünü oluşmaktadır (olağan hematit oluşumuna karşı olarak). Temel ferrik sülfat ürününün, tekrar liç edilmesinden sonra, atmosferik liçe uygulanabilen güçlü bir ferrik sülfat çözeltisi üretilmektedir. Sepon bakır prosesinde, bakır liçi ve pirit oksidasyon (otoklavda) işlemleri, bir hibrit proses olarak kabul edilmektedir (Dreisinger, 2006).

2.1.3.5.12 Albion Prosesi. Albion prosesi, çok ince öğütme ve atmosferik şartlarda liç işleminin kombinasyonundan oluşan ferrik sülfat esaslı bir prosestir. Albion prosesinin ilk adımı olan çok ince öğütme işleminde sülfürlü bakır konsantresi, yatay

IsaMill™ değirmeninde, tane boyutu yaklaşık 10-12 mikron boyutuna indirilmektedir. Çok ince öğütme işleminden sonra sülfürlü bakır konsantresi, birbirine bağlı Albion liç reaktörlerinin içerisinde atmosferik liç işlemine (90-96 °C) tabi tutularak reaktörler içerisinde 24 saat kalmaktadır. Albion liç reaktörlerinin içerisinde yükseltgenme, sisteme beslenen oksijen ile sağlanmaktadır. Liç çözeltisinden bakır kazanma verimi ise yaklaşık % 98'dir (Albion Process, 2013c).

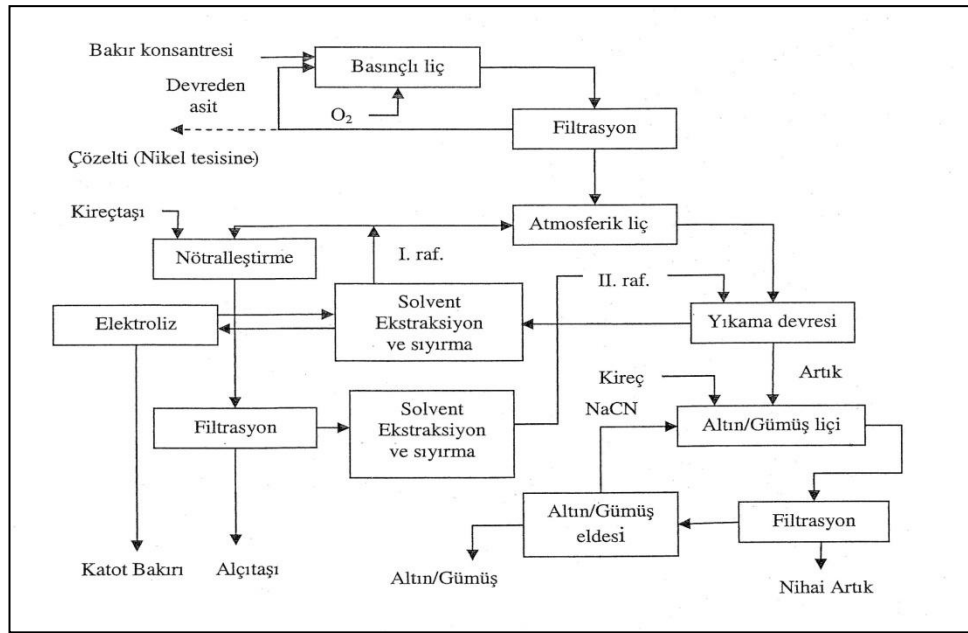
2.1.3.5.13 Activox® Prosesi. Düşük sıcaklık (100-110 °C) ve çok ince öğütme (5-15 mikron), Activox® prosesinin temel taşı oluşturmaktadır. Kalkopirit konsantresinin sülfürik asitli ortamda, 1000 kPa oksijen kısmi basıncı altında gerçekleştirilen bu proseste, 1 kg bakır liçi için tüketilen oksijen miktarı 0,99 kg ve bakır kazanma verimi % 90'nın üzerinde olduğu belirtilmiştir (Corrans ve Angowe, 1993). McDonald ve Muir (2007a), % 10 katı oranında ve tane boyutu 10 mikronun altında olan kalkopirit konsantresinin 50 g/L sülfürik asit içerisinde, 108 °C sıcaklıkta, 700 kPa oksijen kısmi basınç altında ve 10 g/L NaCl iyonu ekleyerek yaptıkları çalışmada ise, bakır kazanma verimini ilk 30 dakika içerisinde % 94 olarak tespit etmişlerdir.

2.1.3.5.14 Anglo/UBC Bakır Prosesi. Anglo/UBC bakır prosesi, orta sıcaklıkta (150 °C) ve çok ince boyutta (5-20 mikron) öğütülmüş kalkopirit konsantresinin sülfürik asitli ortamda liç edilmesi esasına dayanmaktadır. Liç esansında kalkopirit pasivasyonunu engellemek, ergimiş elementel kükürdü dağıtmak için, yüzey aktif maddeler eklenmektedir. Sodyum lignosülfonat ve Quebracho yaygın olarak kullanılan yüzey aktif maddelerdir (Dreisinger, 2006). Bu yüzey aktif maddelerin eşit miktarlarda kullanılarak yapılan karşılaştırılmasında Sodyum lignosülfonat'ın Quebracho'ya göre daha iyi olduğu görülmüştür (McDonald ve Muir, 2007b).

2.1.3.5.15 Dynatec Prosesi. Dynatec prosesi orta sıcaklıkta (150 °C) ve belirli bir basınçta (1200kPa) kalkopirit konsantresinin sülfürik asitli ortamda oksijen beslenerek otoklav ile liç edilmesi esasına dayanmaktadır. Dynatec prosesinde, elementel kükürdü dağıtmak için, düşük kaliteli kömür kullanılmaktadır. Solvent

ekstraksiyon ve elektrokazanım ile bakır kazanımı söz konusudur (Taylor ve Jansen, 1999).

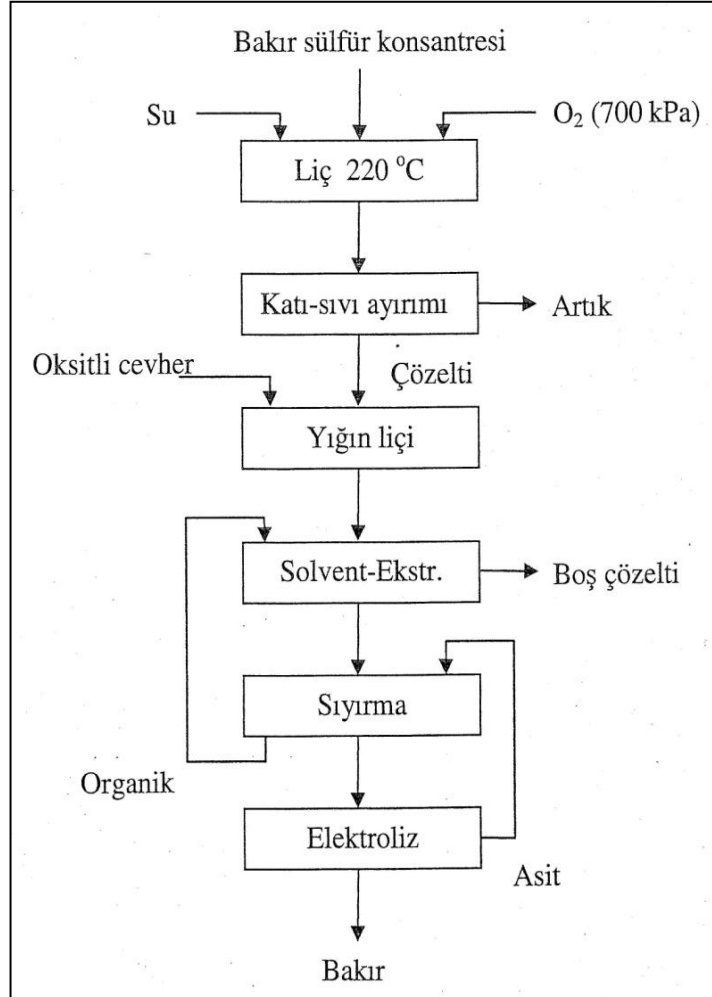
2.1.3.5.16 CESL Prosesi. CESL prosesi orta sıcaklıkta (140-150 °C) ve belirli bir basınçta (1200 kPa) az miktarda klorür iyonları (12 g/L) eklenmesiyle, sülfürlü konsantrelerin oksidasyonu esasına dayanmaktadır. Otoklava beslenen konsantre çözeltisi yardımıyla, bakır sülfürler bakır sülfata yükseltgenmektedir. Kalkopirit için reaksiyon denklemi 2.58’de gösterilmiştir. Daha sonra, bakır verimini arttırmak amaçlı atmosferik liç işlemi uygulanmakta olup, devamında solvent ekstraksiyon ve elektrokazanım yöntemiyle bakır kazanılmaktadır. Artıktan altının kazanılması ise siyanürleme metodu ile yapılmaktadır. (Barr, Defreyne ve Mayhew, 2005). CESL prosesinin akım şeması aşağıda gösterilmiştir (Paul, 2009).



Şekil 2.19 CESL prosesi akım şeması (Paul, 2009)

2.1.3.5.17 Phelps Dodge Placer Dome Prosesi. Bu proses, sülfürlü bakır konsantrisinin yüksek sıcaklık (220 °C) ve belirli bir basınç altında (3300kPa) sülfürik asitli ortamda, oksijen beslenerek otoklav ile liç edilmesi esasına dayanmaktadır. Katı-sıvı ayırımından sonra oluşan asidik bakır sülfat çözeltisi, oksitli

bakır cevherlerin yığın liçi işleminde kullanılmaktadır. Daha sonra bu çözeltiden solvent ekstraksiyon ve elektrokazanım ile bakır kazanımı söz konusudur. Phelps Dodge Placer Dome prosesi akım şeması aşağıda gösterilmiştir (Habashi, 2007).



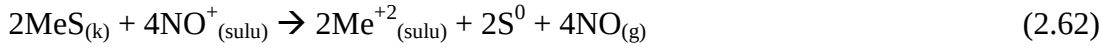
Şekil 2.20 Phelps Dodge Placer Dome Prosesi akım şeması (Habashi, 2007)

2.1.3.5.18 NSC Prosesi. Azotlu bileşiklerle katalizlenmiş oksidatif basınç liçi olarak bilinen bu prosesin temeli, sülfürlü bir mineralin sülfürik asit çözeltisi içerisinde nitrik asit ile reaksiyonuna dayanmaktadır (Anderson ve Nordwick, 1996).



Ancak burada, asıl reaksiyon türünün NO^+ olup NO_3^- olmadığı kabul edilmektedir. NO_3^- iyonu yerine eklenen ya da var olan NO_2^- iyonu NO^+ iyonu

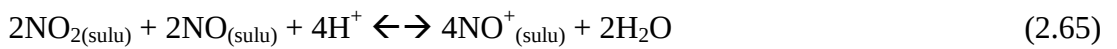
oluşumunu hızlandırmaktadır. NO^+/NO iyon çiftinin çok yüksek bir redoks potansiyeline sahip olduğu Tablo 2.1’de gösterilmiştir. Bu nedenle, NO^+ iyonu nitrik asitten ziyade nitroz asitten oluşmaktadır. Nitroz asidin yaygın bir kaynağı olan sodyum nitrit (NaNO_2) örnek verilebilir. Sodyum nitrit, asidik çözeltiye eklendiği zaman, nitroz asit kolayca oluşmakta, nitroz asit tepkimeye girerek, NO^+ iyonunun oluşumunu kolaylaştırmakta ve daha sonra mineral ile reaksiyona giren NO^+ iyonu sülfürlerin kükürde yükseltgenmesini sağlamaktadır (Anderson, Harrison, Krys ve Nordwick, 1996).



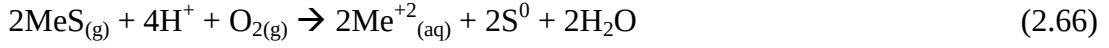
Tablo 2.1 Hidrometalurjik oksitleyicilerin redoks potansiyeli (Anderson ve diğer., 1996).

Oksidant	Redox Eşitliği	E^0_h (pH=0, ref. H_2)
Fe^{+3}	$\text{Fe}^{+3} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{+2}$	0,770 V
HNO_3	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,957 V
HNO_2	$\text{NO}_2^- + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	1,202 V
$\text{O}_{2(\text{g})}$	$\text{O}^2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,230 V
$\text{Cl}_{2(\text{g})}$	$\text{Cl}_{2(\text{g})} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1,358 V
NO^+	$\text{NO}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{NO}$	1,450 V

Reaksiyon denklemi 2.62’den görüldüğü gibi, NO gazı metal sülfürlerin yükseltgenmesi sonucu elde edilmektedir. Bu gaz sulu çözeltiler içerisinde sınırlı bir çözünmeye sahip olması nedeniyle çözelti dışına geçme eğilimindedir. Liç pülpünden yayılan NO gazı reaktörün üst katmanında birikmekte olup, oksijen ile reaksiyona girerek NO_2 gazını oluşturmaktadır. Sonra, NO gazı NO^+ iyonu için sistemde yeniden oluşmaktadır (Anderson, 2000).



Azotlu bileşiklerin sürekli olarak rejenere edilmesi sebebiyle, bu bileşiklerin asıl yükseltgeyen olarak genel reaksiyon içerisindeki rolü açıkça görülmemektedir. Buradaki net genel reaksiyon, sülfürlü mineralin asit çözeltisi ve oksijen ile reaksiyonunda sülfatlı çözelti içerisindeki değerli metalin çözündürülmesi ve elementel kükürt oluşması olarak söylenebilir (Anderson, 2000).



Genel olarak azotlu ara oksitler, katı partikül yüzeyine oksijen taşınmasına ve yüksek redoks potansiyelinde meydana gelen reaksiyonun sonuçlanmasına imkan sağlamada uygun bir yöntem olarak kullanılmaktadır. Bu özgün sistemin doğası, diğer basınç liçi proseslerinde daha yüksek maliyetlere neden olan yüksek sıcaklığın ve yüksek basıncın kullanımını engellemektedir. Örneğin, paslanmaz çelik reaktör kapları yaygın olarak kullanılabilmekte ve diğer basınç liçi sistemlerinde bulunan aşırı şartlar dışında, sülfürün sülfata tamamen yükseltgenmesi gerçekleştirilebilmektedir. Böylece, sistemin kinetik hızı, daha küçük hacimlerde reaktör kullanımına ve daha yüksek bir verimliliğe neden olmaktadır (Anderson, 2000).

Azotlu bileşiklerle katalizlenmiş oksidatif basınç liçi prosesi olan NSC prosesi, kalkopirit konsantresine tam ve kısmi oksidasyonlu olmak üzere iki şekilde uygulanmaktadır (Anderson, 2000).

Kalkopirit konsantresine laboratuvar ölçekte tam oksidasyonlu olarak uygulanan NSC prosesinde, sülfürlerin sülfata tamamen yükseltgenmesi gerçekleşmiştir. Burada, çok fazla miktarda üretilen asit ve ferrik sülfat, oksitli bakır yataklarının yerinde ve yığın liçinde kullanılabilirliğine olanak sağlamıştır. Ayrıca liç çözeltilerinde kalan altın veya gümüşün konvansiyonel siyanür kazanımı yöntemine uygulanmasına imkan sağlamıştır. Deneylerde kullanılan kalkopirit konsantresi % 25,1 Cu, % 30,8 Fe ve % 36,1 toplam S içeriğine sahiptir. Tam oksidasyonlu liç şartları Tablo 2.2’de, liç sonuçları ise Tablo 2.3 ve Tablo 2.4’de gösterilmiştir (Anderson, 2000).

Tablo 2.2 NSC prosesinin tam oksidasyonlu liç şartları (Anderson, 2000)

Uygulanan Kriterler	Birim
Başlangıç Serbest Sülfürik Asit	20 g/L
Reaktör Çalışma Basıncı	975 kPa
Pilpte Katı Oranı	100 g/L
Tane Boyutu	% 80 - 10 mikron
Maksimum Sıcaklık	175 °C
Azotlu Bileşikler Konsantrasyonu	2 g/L
Reaksiyon Süresi	30 dakika

Tablo 2.3 NSC prosesinin tam oksidasyonlu liç ürünlerinin kütle dağılımı (Anderson, 2000)

	% Cu	% Fe
Çözelti	99,0	98,2
Artık	1,0	1,8

Tablo 2.4 NSC prosesinin tam oksidasyonlu sülfür bileşiklerinin kütle dağılımı (Anderson, 2000)

	% S ⁻²	% S ⁰	% SO ₄ ⁻²
Tam Oksidasyondan Önce	97,3	0,0	2,7
Tam Oksidasyondan Sonra	0,4	0,0	99,6

Sonuçlardan görüldüğü üzere, endüstriyel olarak kanıtlanmış düşük sıcaklık ve düşük basınç sistemi çok az bir süre içinde bakır liçinde ve sülfürlerin sülfata yükseltgenmesinde etkili olmuştur (Anderson, 2000).

Yerinde demir çöktürmeyle kalkopirit konsantresine tam oksidasyonlu olarak uygulanan bir başka NSC prosesinde, sülfürlerin sülfata tamamen yükseltgenmesiyle birlikte nihai liç çözeltisi haricinde demirin büyük bir kısmı yerinde çöktürülmüştür. Bu durum, solvent ekstraksiyon ve elektrokazanım sisteminde ek bir avantaj sağlamaktadır. Deneylerde kullanılan kalkopirit konsantresi % 25,1 Cu, % 30,8 Fe ve % 36,1 toplam S içeriğine sahiptir. Yerinde demir çöktürmeyle tam oksidasyonlu liç şartları Tablo 2.5’de, liç sonuçları ise Tablo 2.6 ve Tablo 2.7’de gösterilmiştir (Anderson, 2000).

Tablo 2.5 NSC prosesinin yerinde demir çöktürmeyle tam oksidasyonlu liç şartları (Anderson, 2000)

Uygulanan Kriterler	Birim
Başlangıç Serbest Sülfürik Asit	10 g/L
Reaktör Çalışma Basıncı	975 kPa
Pilpte Katı Oranı	100 g/L
Tane Boyutu	% 80 - 10 mikron
Maksimum Sıcaklık	180 °C
Azotlu Bileşikler Konsantrasyonu	2 g/L
Reaksiyon Süresi	30 dakika

Tablo 2.6 Yerinde demir çöktürmeyle tam oksidasyonlu liç ürünlerinin kütle dağılımı (Anderson, 2000)

	% Cu	% Fe
Çözelti	99,0	7,3
Artık	1,0	92,7

Tablo 2.7 Yerinde demir çöktürmeyle tam oksidasyonlu sülfürlü bileşiklerin kütle dağılımı (Anderson, 2000)

	% S ⁻²	% S ⁰	% SO ₄ ⁻²
Tam Oksidasyondan Önce	97,3	0,0	2,7
Tam Oksidasyondan Sonra	0,9	0,0	99,1

Sonuçlardan görüldüğü gibi, endüstriyel olarak kanıtlanmış düşük sıcaklık ve düşük basınç sistemi çok az bir süre içinde bakır liçinde ve sülfürlerin sülfata yükseltgenmesinde etkili olmaktadır, yerinde çöktürmeyle çözeltiden demir uzaklaştırılmaktadır (Anderson, 2000).

Kalkopirit konsantrasyonuna laboratuvar ölçeğinde kısmi oksidasyonlu olarak uygulanan NSC prosesinde ise, sülfürlerin sülfata kısmen yükseltgenmesi gerçekleşmiştir. Bu yöntem düşük sıcaklık ve düşük basınç yanında, işletme planına avantajlar sağlamaktadır. Oksitli bakır yataklarının sülfidasyonu için yan ürün olan kükürt kullanılmakta olup; onların konvansiyonel flotasyona uğramasına, prosese daha fazla konsantre besleme stokları sağlamasına imkan tanımıştır. Deneylerde kullanılan

kalkopirit konsantresi % 25,1 Cu, % 30,8 Fe ve % 36,1 toplam S içeriğine sahiptir. kısmi oksidasyonlu liç şartları Tablo 2.8’de, liç sonuçları ise Tablo 2.9 ve Tablo 2.10’da gösterilmiştir (Anderson, 2001).

Tablo 2.8 NSC prosesinin kısmi oksidasyonlu liç şartları (Anderson, 2001)

Uygulanan Kriterler	Birim
Başlangıç Serbest Sülfürik Asit	50 g/L
Reaktör Çalışma Basıncı	620 kPa
Pilpte Katı Oranı	100 g/L
Tane Boyutu	% 80 - 10 mikron
Maksimum Sıcaklık	125 °C
Azotlu Bileşikler Konsantrasyonu	2 g/L
Reaksiyon Süresi	20 dakika

Tablo 2.9 NSC prosesinin kısmi oksidasyonlu liç ürünlerinin kütle dağılımı (Anderson, 2001)

	% Cu	% Fe
Çözelti	99,5	99,6
Artık	0,5	0,4

Tablo 2.10 NSC prosesinin kısmi oksidasyonlu sülfürlü bileşiklerin kütle dağılımı (Anderson, 2001)

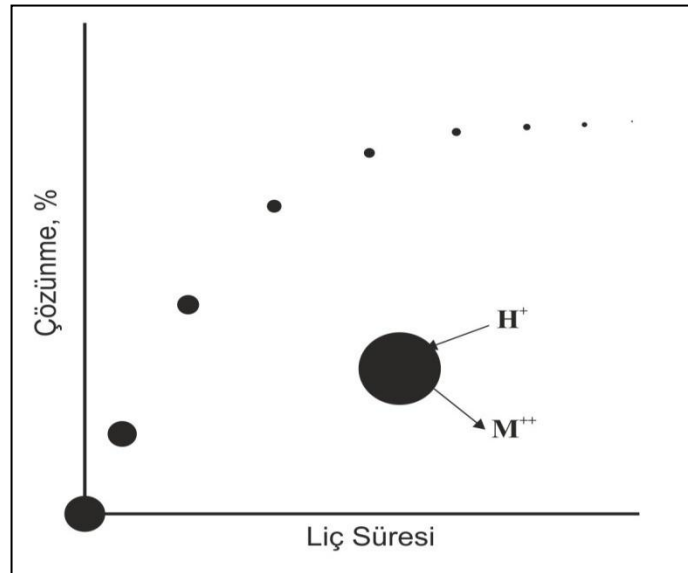
	% S ⁻²	% S ⁰	% SO ₄ ⁻²
Kısmi Oksidasyondan Önce	97,3	0,0	2,7
Kısmi Oksidasyondan Sonra	0,2	84,1	15,7

Buradaki sonuçlardan da görüldüğü üzere, endüstriyel olarak kanıtlanmış düşük sıcaklık ve düşük basınç sistemi çok az bir süre içinde bakır liçinde ve sülfürlerin sülfata yükseltgenmesinde etkili olmuştur (Anderson, 2001).

NSC prosesinin reaksiyon hızının daha hızlı olması, daha küçük hacme sahip paslanmaz çelik otoklavının kullanılması, sistemin düşük sıcaklık ve basınçlarda gerçekleşmesi, otoklav bakım-onarım işlemlerinin kolaylıkla yapılması, yatırım ve işletme maliyetlerinin diğer proseslere göre daha düşük olması ve çevre dostu olması, bu prosesin en önemli avantajlarıdır (Anderson, 2001).

2.1.3.6 Çözünme Mekanizmaları

2.1.3.6.1 Reaksiyon Hızının Kimyasal Olarak Kontrol Edilmesi. Liç yöntemi, ortamda bulunan katı maddenin reaktifler tarafından çözünerek çözeltiye taşınmasıdır. Bu nedenle, liç yöntemi çözelti içerisine alınması istenen bir katı maddeden ve sıvı fazda bir liç reaktifi veya karışımından meydana gelen heterojen bir fazdır. Genel olarak, liç yönteminin kinetik olarak değerlendirilmesinde, katı madde özellikleri ve liç koşullarına da bağlı olarak heterojen faz tepkimelerinde kullanılan kinetik modelleri uygulanmaktadır. Katı özelliklerinden kast edilen, partikül boyutu ve şeklidir. Reaksiyon hızını kimyasal olarak kontrol edilmesi durumu, katı tanenin reaksiyon süresi boyunca hacminin giderek küçülmesi ve bir süre sonra ise tamamen çözünerek yok olması olarak açıklanabilir. Küre şeklindeki tanenin yarıçapı, zamana bağlı olarak doğru orantılı bir biçimde değişim göstermektedir (Wadsworth, 1979). Küre şeklinde bir tanenin çözünme reaksiyonları süresince meydana gelen küçülmesi, Şekil 2.21 ile gösterilmiştir (Wadsworth ve Miller, 1979).



Şekil 2.21 Küre şeklindeki bir tanenin çözünme reaksiyonları süresince yarıçapında meydana gelen küçülme (Wadsworth ve Miller, 1979).

Herhangi bir geometrik şekle sahip tanenin, yüzey bölgelerinde meydana gelen reaksiyon hız denklemi aşağıda gösterilmiştir (Nunez ve Espiell, 1985).

$$\frac{dn}{dt} = - \frac{A}{s} k'_0 \quad (2.67)$$

Burada;

A; katı yüzey alanı,

k'_0 ; çeşitli etkenleri içine alan spesifik hız sabiti,

s; bir molekülün ince kesit alanı,

n; tepkimeye girmemiş bölge içinde kalan mol sayısıdır.

Tepkimeye uğramış fraksiyonun denklemi ise aşağıda gösterilmiştir (Nunez ve Espiell, 1985).

$$\alpha = \frac{W_0 - W}{W_0} = 1 - \frac{W}{W_0} = 1 - \frac{r}{r_0} \quad (2.68)$$

Burada ise;

α ; tepkimeye uğramış fraksiyon,

W_0 ; katı tanenin başlangıç ağırlığı,

W; katı tanenin t süre sonraki ağırlığı,

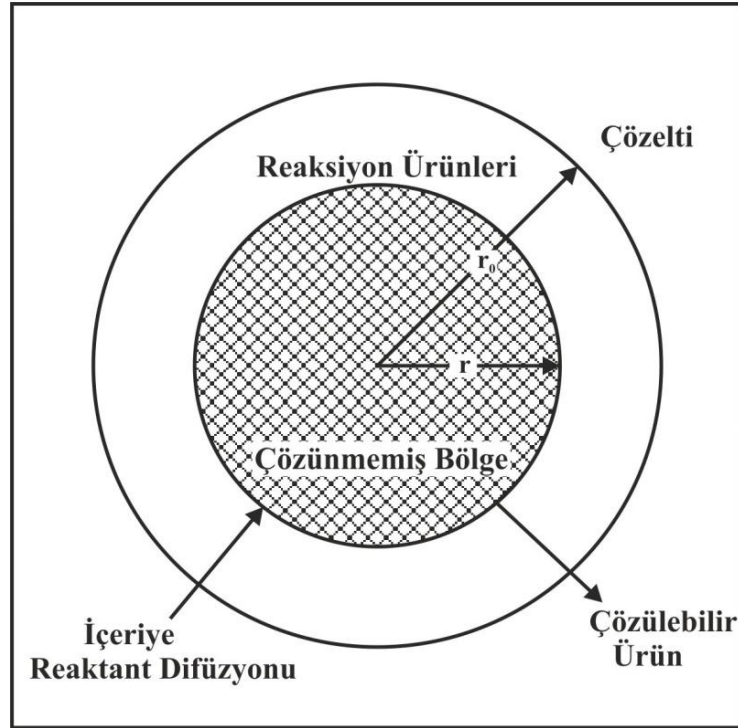
r_0 ; küre şeklindeki tanenin başlangıçtaki yarıçapı,

r; küre şeklindeki tanenin t süre sonraki yarıçapıdır.

2.67 ve 2.68 denklemlerinden yola çıkılarak küresel ve silindirik şeklindeki taneler için reaksiyon hızının kimyasal kontrol edilmesini gösteren denklem ise aşağıda gösterilmiştir (Nunez ve Espiell, 1985).

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k'_0 t \quad (2.69)$$

2.1.3.6.2 Reaksiyon Hızının Difüzyonla Kontrol Edilmesi. Reaksiyon ürünleri çözünme esnasında mineral yüzeyinde bir tabaka meydana getirebilmektedir. Böylelikle reaksiyon hızını, meydana gelen bu tabaka içerisinden geçen yükseltgenin difüzyonu kontrol etmektedir. Reaksiyon ürünleri arasından difüzyon ile bir tanenin çözünmesi aşağıda Şekil 2.22'de gösterilmiştir (Wadsworth, 1979).



Şekil 2.22 Reaksiyon ürünleri arasından difüzyon ile bir tanenin çözünmesi (Wadsworth, 1979)

Şekil 2.22’den görüldüğü üzere;

r ; tanenin yarıçapı,

r_0 ; oluşan ürünle beraber tanenin yarıçapını ifade etmektedir.

Burada r yarıçaplı tane ile reaksiyon ürünleri, r_0 yarıçaplı taneyi meydana getirmekte ve reaktif (reaktant) meydana gelen reaksiyon ürünlerinin içerisinden geçerek, r yarıçaplı taneye ulaşmaktadır (Wadsworth, 1979).

Çözeltideki difüzyon Fick kanununa göre belirlenmektedir. Fick kanununa göre; toplam difüze edilen madde miktarına ait denklem 2.70’de verilmiştir (Wadsworth ve Miller, 1979).

$$J = \frac{dn}{dt} = - AD \frac{dC}{dr} \quad (2.70)$$

Denklemden;

n ; çekirdekte tepkimeye girmemiş olan mineralin mol miktarı,

A ; difüzyonun meydana geldiği alan,

D ; difüzyon katsayısı,

C ; reaktif derişimi olarak ifade edilir.

Tanenin küre şeklinde olması durumuna ait denklem ise aşağıda verilmiştir (Wadsworth ve Miller, 1979).

$$\frac{dn}{dt} = - 4\pi r^2 D \frac{dC}{dr} \quad (2.71)$$

Buradan denklem 2.68 ve 2.71 denklemlerinin $t = 0$ için $\alpha = 0$ sınır koşullarında integrali alınması durumunda; küresel taneler için reaksiyon hızının difüzyonla kontrol edilmesini gösteren denklem aşağıdaki şekilde ifade edilmiştir (Wadsworth ve Miller, 1979).

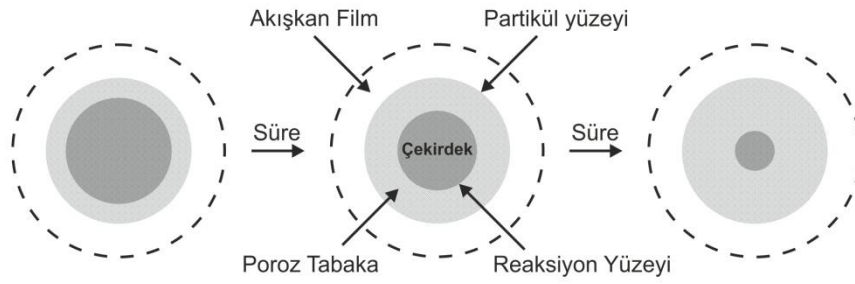
$$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1-\alpha)^{2/3} = k_d t \quad (2.72)$$

2.1.3.7 Çözünme Kinetik Modelleri

Hidrometalurjik ve pirometalurjik proseslerin birçoğu heterojen reaksiyonlardır. Heterojen reaksiyonlar, en az iki faz olmak üzere birçok faz arasında oluşan reaksiyonlardır (Wadsworth ve Miller, 1979). Heterojen reaksiyon olan liç işleminin katı-sıvı, sıvı-sıvı, katı-gaz ara yüzeylerinde de gerçekleşmesi mümkündür. Kinetik yaklaşımın amacı, ara yüzeyde meydana gelen reaksiyon hızı ve mekanizması hakkında bilgi vermektir. Küçülen çekirdek modeli ve küçülen partikül modeli heterojen reaksiyonların açıklanmasında en çok kullanılan modellerdir (Levenspiel, 1998).

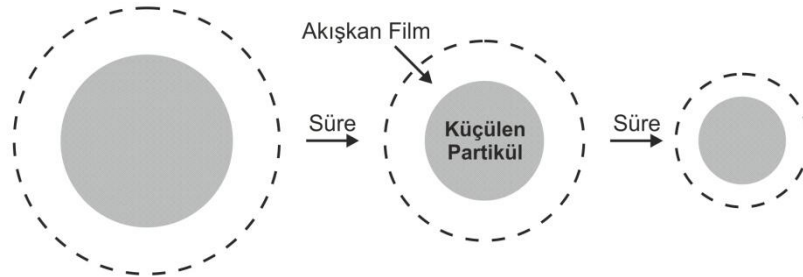
2.1.3.7.1 Küçülen Çekirdek Modeli. Bu modelde, reaktif ile etkileşen çekirdeğin zamanla küçülmesi ve çekirdek yüzeyinde reaksiyon ürünlerinin de bulunduğu poroz

bir tabaka oluşması söz konusudur. Çekirdek zamanla küçülmekteyken, poroz tabaka büyümektedir. Bunun sonucunda meydana gelen ürün tabakası içerisinde reaktifin çekirdeğe geçişi gerçekleşmektedir. İki faz arasındaki geçiş işleminin meydana gelebilmesi için poroz tabakanın akışkan reaktif geçişine karşı direncin ve akışkan ile katı madde içindeki reaktifin reaksiyonuna gösterilen direncin varlığı söz konusu olmalıdır. Bu iki basamak arasından en yavaş olanı, reaksiyon kinetiğini saptayan basamak olacaktır. Küçülen çekirdek modeli şematik olarak Şekil 2.23 ile gösterilmiştir (Levenspiel, 1998).



Şekil 2.23 Küçülen çekirdek modelinin şematik gösterimi (Levenspiel, 1998)

2.1.3.7.2 Küçülen Partikül Modeli. Bu modelde ise, zamana bağlı olarak tepkime ürünlerinin çözeltiye alınmasıyla beraber, partikülün boyutunda devamlı olarak bir azalma söz konusudur. Katı partikülün dış yüzeyinde meydana gelen akışkan film tabakası boyunca oluşan difüzyon ve yüzey tepkimesi, zaman ile meydana gelen tepkime ürünlerinin çözeltiye geçişini saptayan bir adımdır. Küçülen partikül modeli şematik olarak Şekil 2.24 ile gösterilmiştir (Levenspiel, 1998).



Şekil 2.24 Küçülen partikül modelinin şematik gösterimi (Levenspiel, 1998)

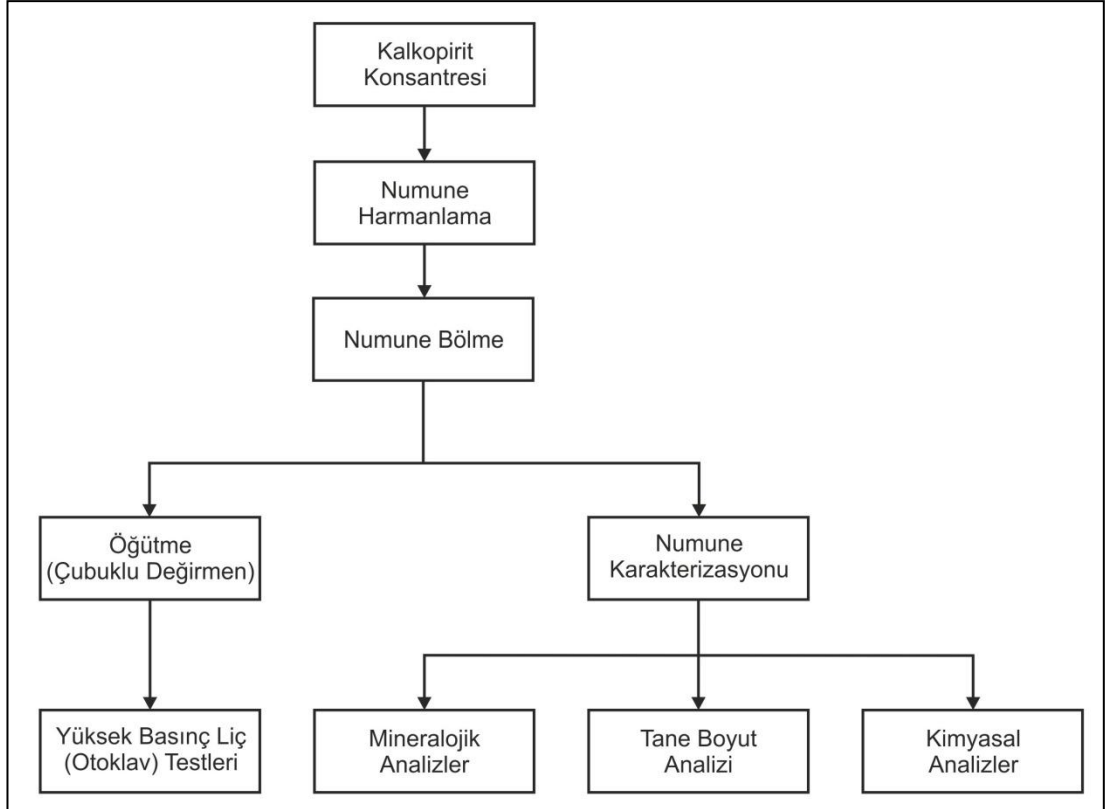
BÖLÜM ÜÇ

MALZEME VE YÖNTEM

3.1 Malzeme

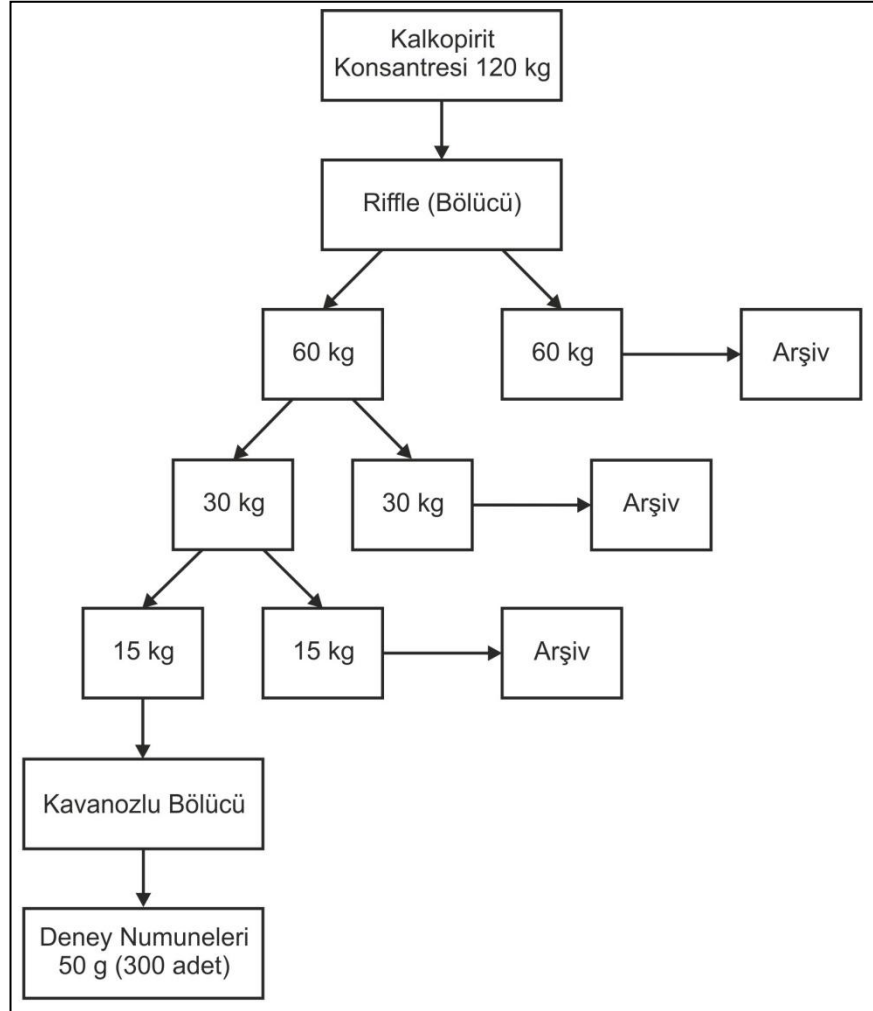
Deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere, Kastamonu'nun Küre ilçesinde yer alan ve Eti-Bakır A.Ş. tarafından işletilmekte olan flotasyon tesisinden temin edilen yaklaşık 120 kg kalkopirit konsantresi, Dokuz Eylül Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü Cevher Hazırlama Laboratuvarı'na getirilmiştir. Gelen malzeme ilk önce kurutulmuştur. Kurutulmuş olan malzemenin karakterizasyon çalışmaları için temsili numune alınarak, mineralojik analiz, tane boyut analizi ve kimyasal analizler yapılmıştır.

Deneysel çalışma akım şeması Şekil 3.1 ile gösterilmiştir.



Şekil 3.1 Deneysel çalışma akım şeması

Bölümümüze getirilen yaklaşık 120 kg ağırlığındaki kalkopirit konsantresi, aşağıda akım şeması Şekil 3.2’de gösterildiği şekilde deneysel çalışmalar için hazır hale getirilmiştir.



Şekil 3.2 Numune hazırlama akım şeması

3.1.1 Numunenin Mineralojik Analizleri

Kalkopirit konsantresinden alınan temsili numunenin mineralojik analizinde, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile birlikte EDS ve X-ışını difraksiyonu yöntemleri kullanılmıştır. Yapılan incelemede, konsantrenin kıymetli mineral olarak kalkopirit ile birlikte sfalerit, pirit ve çok az miktarlarda kovellit, kalkozit, bornit içerdiği; gang mineraller olarak ise kalsit ve kuvars bulunduğu tespit edilmiştir. XRD ve SEM analizleri Dokuz Eylül Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü X-Işınları

Laboratuvar’ında bulunan Cu K α radyasyonlu Rigaku Miniflex II difraktometre ve JEOL JXA-733 mikropop cihazları kullanılarak yapılmıştır. Numunenin XRD analiz sonuçları Ek-1’de gösterilmiştir.

3.1.2 Numunenin Tane Boyut Analizi

Tane boyut analizinde, Dokuz Eylül Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü Kimyasal ve Çevresel Madencilik Laboratuvar’ında bulunan HORIBA/Partica LA-950V2 cihazı kullanılarak, temsili olarak alınmış olan kalkopirit konsantresinin tane boyut analizi yapılmış ve numunenin tane boyutunun % 80’nin -35 mikronun altında olduğu tespit edilmiştir.

3.1.3 Numunenin Kimyasal Analizleri

Kimyasal analizler için alınan temsili numunenin içerikleri Dokuz Eylül Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü Kimya Laboratuvarı’nda bulunan Analytikjena NovA A 3000 model atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS) ile tayin edilmiştir. Kalkopirit konsantresi numunesinin kimyasal analiz sonuçları Tablo 3.1’de gösterilmiştir.

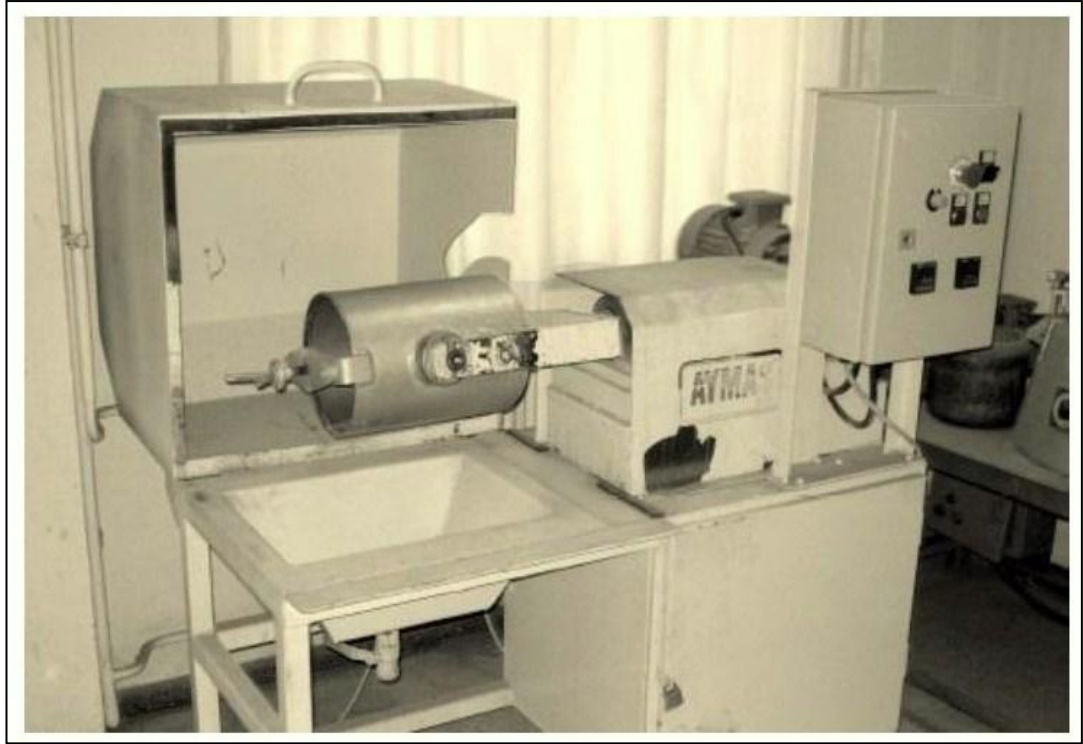
Tablo 3.1 Kalkopirit konsantresi numunesinin kimyasal analiz sonuçları

Cu (%)	Fe (%)	Pb (%)	Zn (%)	Co (%)	Ni (g/t)	S (%)	SiO₂ (%)	Au (g/t)	Ag (g/t)
11,21	32,36	0,023	5,1	0,037	0,5	36,15	3,9	1,2	27

3.2 Yöntem

Kastamonu’nun Küre ilçesinde yer alan, Eti-Bakır A.Ş. tarafından işletilen flotasyon tesisinden temin edilmiş flotasyon kalkopirit konsantresi, kompleks sülfürlü Cu-Zn cevher yapısında olup, çok ince kalkopirit ve sfalerit taneleri kuvars ve pirit matrisinin içerisinde dağılmış haldedir. Kalkopiritin bu kompleks yapıdan serbest hale gelebilmesi için, liç öncesi öğütme işlemi öngörülmüştür. Öğütme işlemi Dokuz Eylül Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü Cevher Hazırlama

Laboratuvar'ında bulunan çubuklu değirmende yapılmıştır. Burada, 500 gram konsantre numunesi % 60 katı oranında, % 40 çubuk şarj oranında ve 83 rpm de 15 dakika öğütülmüştür. Öğütme sonucu elde edilen yaklaşık 500 g flotasyon kalkopirit konsantre numunesi 105 °C etüvde kurutulmuştur. Daha sonra arka arkaya uygulanan konileme-dörtleme yöntemleriyle numune yaklaşık 30'ar gram olacak şekilde poşetlenerek liç işlemine hazır hale getirilmiştir. Ayrıca Öğütme sonucunda tane boyut analizi cihazından, kalkopirit numunesinin % 80'nin 15 mikron altında olduğu da tespit edilmiştir. Öğütme işleminde kullanılan laboratuvar tipi çubuklu değirmen Şekil 3.3 ile gösterilmiştir.



Şekil 3.3 Laboratuvar tipi çubuklu değirmen

Liç işleminde, Dokuz Eylül Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü Kimyasal ve Çevresel Madencilik Laboratuvar'ında bulunan Parr 4843 modelinde yüksek basınç reaktörü (otoklav) kullanılmıştır (Şekil 3.4).



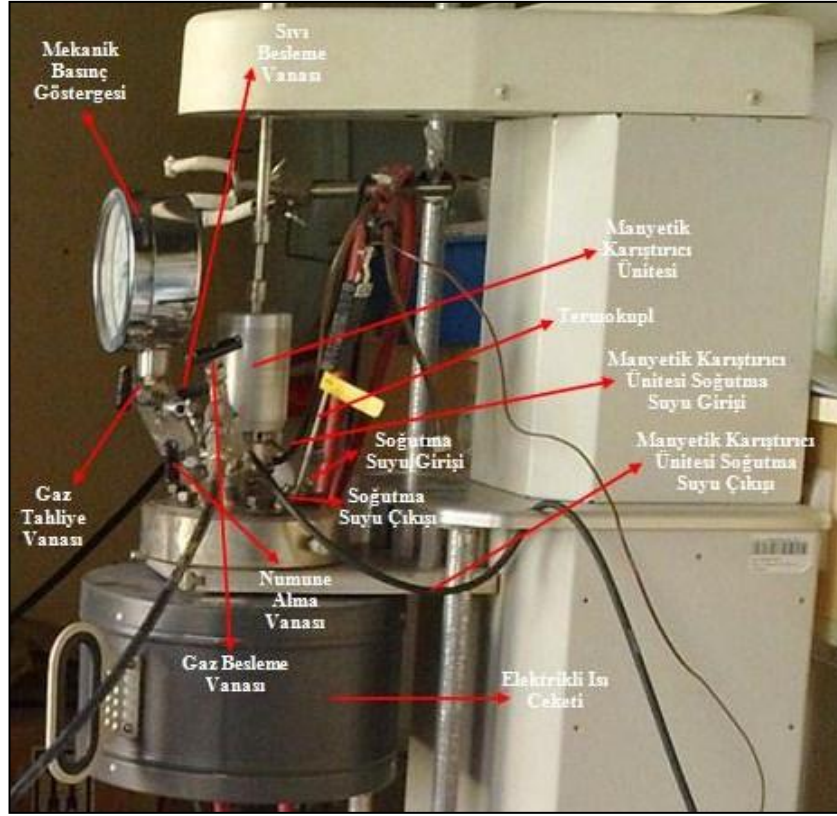
Şekil 3.4 Laboratuvar tipi yüksek basınç reaktörü

Liç deneylerinde kullanılan otoklav, 1 litre hacminde titanyum alaşımından yapılmış silindirik şekle sahip bir liç kabından oluşmaktadır. Reaktör sisteminin üst tarafında bulunan kapak bölümüne monte edilmiş ve liç kabı içerisine kadar uzanan birçok ekipman vardır. Bunlar, numune alma ve gaz besleme kolonu, dış ortamdan sıvı besleme kolonu, karıştırmayı sağlayan pervaneler, soğutma sistemi ve termokupl haznesidir. Bu ekipmanlar, liç çözeltisi içerisinde sürekli temas durumunda olması sebebiyle paslanmaz titanyum alaşımından yapılmıştır (Şekil 3.5).



Şekil 3.5 Reaktör sisteminin üst tarafında bulunan kapak bölümüne monte edilmiş ve liç kabı içerisine kadar uzanan ekipmanlar

Reaktör sisteminin üst kapağı, sızdırmaz bir teflon conta yardımıyla silindirik şekle sahip liç kabına bağlanmaktadır. Reaktör sisteminin üst kapak bölümünde mekanik basınç göstergesi, numune alma vanası, gaz besleme vanası, sıvı besleme vanası, gaz tahliye vanası, soğutma suyu giriş-çıkış üniteleri, termokupl, karıştırıcı pervanenin dönmesini sağlayan manyetik karıştırıcı ünitesi ve bu ünitenin soğumasını sağlayan su giriş-çıkış üniteleri mevcuttur. Ayrıca, reaktör kabının ısıtılmasını sağlayan ve elektrikle çalışan ısı ceketı kullanılmaktadır (Şekil 3.6). Ayrıca, sıcaklık ve manyetik karıştırıcının kontrolünün yapıldığı bir kontrol ünitesi de mevcuttur (Şekil 3.7).



Şekil 3.6 Reaktör sisteminin üst kapak bölümünün dış kısmında bulunan ekipmanlar ve ısı ceket



Şekil 3.7 Sıcaklık ve manyetik karıştırıcının kontrolünü sağlayan kontrol ünitesi

Liç deneylerinde sülfürik asitli ve oksijenli ortamda sodyum nitrat, sodyum nitrit iyonları ayrı ayrı kullanılarak kalkopiritin optimum koşullarda çözündürülme olanakları araştırılmıştır. Deneyler kesintisiz olarak gerçekleştirilmiş olup, belli süre aralıklarında sistemden 10'ar ml pülp alınmıştır. Alınan pülp halindeki çözeltilerin 0,20 mikron boyutunda Sartorius marka mikro filtreler yardımıyla, katı-sıvı ayrımı yapılmış ve o süreye ait liç çözeltisi, ağzı kapalı deney tüplerine konularak analiz için saklanmıştır. Çalışmaların yapıldığı deney sistemi aşağıda Şekil 3.8'de gösterilmiştir.



Şekil 3.8 Basınç liçi çalışmalarının uygulandığı deney sistemi

Liç deneyleri sonucunda elde edilen çözeltilerden 0,5 ml alınarak, gerekli oranlarda seyreltme işlemi yapılmış ve bakır çözünme verimleri hesaplanmıştır. Liç çözeltilerinin bakır analizleri Dokuz Eylül Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü Kimya Laboratuvarı'nda bulunan Analytikjena NovA A 3000 model atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS) ile yapılmıştır.

BÖLÜM DÖRT

BULGULAR VE İRDELEME

4.1 Basınç Liçi Testleri

Araştırmada, Eti-Bakır A.Ş. tarafından işletilmekte olan Kastamonu'nun Küre ilçesinde yer alan flotasyon tesisinden temin edilmiş olan kalkopirit flotasyon konsantresinin basınç altında optimum liç koşulları belirlenmiştir.

4.1.1 Kalkopirit Konsantresinin Basınç Altında Sülfürik Asit Liçi

Sülfürik asit liçi çalışmaları kapsamında sırasıyla; tane boyutu, sıcaklık, sodyum nitrit iyonlarının konsantrasyonu, yüzey aktif madde olarak sodyum lignosülfonat konsantrasyonu, asit derişimi, katı/sıvı oranı, toplam basınç, sodyum nitrat iyonlarının konsantrasyonu, karıştırma hızı ve demir (II) sülfat iyonları ilavesinin bakır çözünme verimi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Liç deneylerinde, 20 gram numune kullanılmıştır.

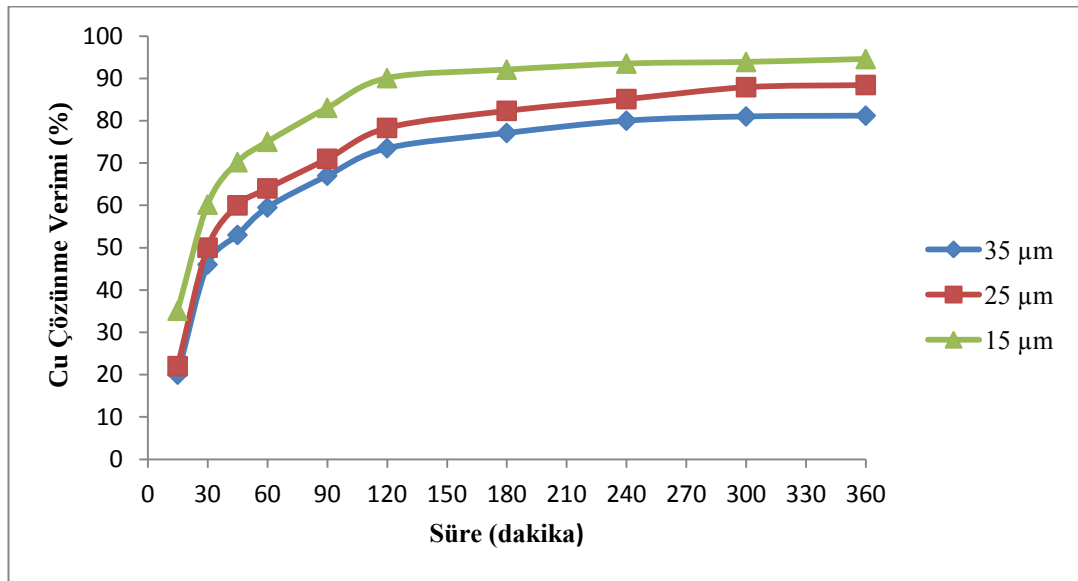
4.1.1.1 Tane Boyutunun Bakır Çözünme Verimine Etkisi

Tane boyutunun bakır çözünme verimine etkisinin incelenmesi amacıyla, % 80'i 35 µm olan kalkopirit konsantresi halkalı değirmende 5 saniye öğütülerek, 25 µm tane boyutuna getirilmiştir. Daha ince tane boyutuna indirilebilmek için ise, halkalı değirmen kullanılmış, fakat uygun sonuç elde edilemediğinden çubuklu değirmen tercih edilmiştir. Numune çubuklu değirmende öğütülerek, % 80'i 15 µm tane boyutuna indirilmiştir.

35 µm, 25 µm ve 15 µm tane boyutlarında hazırlanan bu numunelerle 120 °C sıcaklıkta, 0,1 M NaNO₂ derişiminde, 5 kg/ton sodyum lignosülfonat miktarında, 1 M H₂SO₄ derişiminde, 1/20 g/mL katı/sıvı oranında, 6 atm toplam basınçta ve 400 rpm karıştırma hızında deneyler yapılmıştır. Deney sonuçları Tablo 4.1 ve Şekil 4.1'de gösterilmiştir.

Tablo 4.1 Tane boyutunun bakır çözünme verimine etkisi

Süre (dakika)	Cu Çözünme Verimi (%)		
	35 μm	25 μm	15 μm
15	20,00	22,00	35,10
30	46,00	50,00	60,17
45	53,00	60,00	70,20
60	59,50	64,00	75,02
90	67,00	71,00	83,05
120	73,50	78,30	90,07
180	77,10	82,33	92,07
240	80,00	85,11	93,50
300	81,00	87,93	93,89
360	81,19	88,44	94,58



Şekil 4.1 Tane boyutunun bakır çözünme verimine etkisi

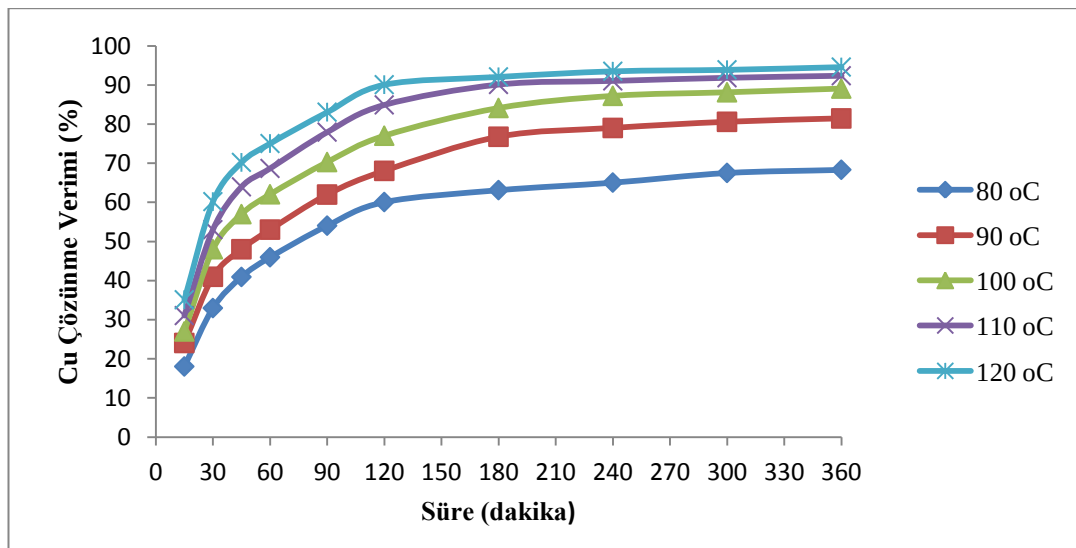
Şekil 4.1’den de görüldüğü gibi tane boyutu küçüldükçe reaktif ile etkileşen yüzey alanı artması nedeniyle, bakır çözünme veriminde yükselme gözlenmektedir. 35 μm tane boyutunda 6 saat sonunda bakır çözünme verimi % 81,19 iken 25 μm ’de bu değer % 88,44’e, 15 μm ’de ise bu değer % 94,58’e ulaşmaktadır. Sonuç olarak, bakır çözünme verimliliği açısından deneylerde kullanılacak olan kalkopirit konsantre numunesinin tane boyutu 15 μm olarak seçilmiştir.

4.1.1.2 Sıcaklığın Bakır Çözünme Verimine Etkisi

Sıcaklığın bakır çözünme verimine etkisinin incelenmesi amacıyla, 15 µm tane boyutunda, 0,1 M NaNO₂ derişiminde, 5 kg/ton sodyum lignosülfonat miktarında, 1 M H₂SO₄ derişiminde, 1/20 g/mL katı/sıvı oranında, 6 atm toplam basınçta, 400 rpm karıştırma hızında ve 80 °C, 90 °C, 100 °C, 110 °C ve 120 °C sıcaklıklarında deneyler yapılmıştır. Deney sonuçları Tablo 4.2 ve Şekil 4.2’de gösterilmiştir.

Tablo 4.2 Sıcaklığın bakır çözünme verimine etkisi

Süre (dakika)	Cu Çözünme Verimi (%)				
	80 °C	90 °C	100 °C	110 °C	120 °C
15	18,04	24,04	26,99	31,04	35,10
30	32,96	40,96	48,02	53,02	60,17
45	40,93	48,00	56,98	63,95	70,20
60	45,96	53,02	62,06	68,66	75,02
90	54,04	61,98	70,30	77,94	83,05
120	60,07	68,04	77,03	84,90	90,07
180	63,12	76,75	84,12	90,11	92,07
240	65,05	79,00	87,22	91,04	93,50
300	67,52	80,57	88,13	91,84	93,89
360	68,32	81,44	89,08	92,36	94,58



Şekil 4.2 Sıcaklığın bakır çözünme verimine etkisi

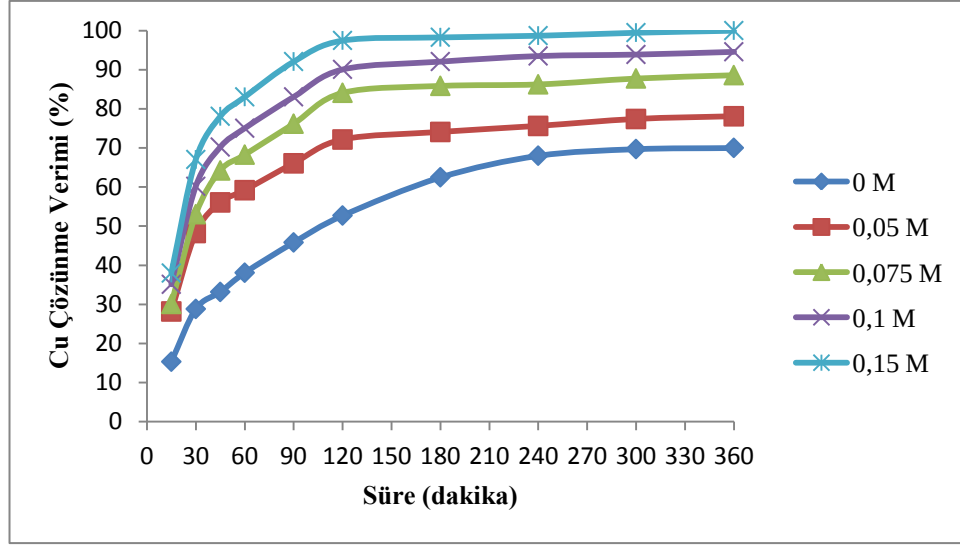
Şekil 4.2’den de görüldüğü gibi sıcaklığın artmasıyla bakır çözünme veriminde artış gözlenmektedir. 120 °C ve 2 saatlik süre içinde bakırın % 90’ı çözelti içerisinde alınır iken, 80 °C ve 6 saatlik süre içerisinde bakırın sadece % 69’u çözelti içerisinde alınmıştır. Çözünme hızının azalması genellikle kükürdün erime noktası altındaki (<115 °C) sıcaklıklarda, iletken olmayan bir tabaka oluşturmamasından kaynaklanması olarak yorumlanabilir. Oluşan bu kükürt tabakası reaksiyonu engelleyen bariyer konumundadır. Bu bariyer 120 °C’de yüzey aktif madde olan sodyum lignosülfonat kullanılarak dağıtılmış ve bunun sonucunda bakır çözünme verimi % 95’e yükselmiştir. Ayrıca, Bu nedenle kükürdün ergimesi için deneylerde kullanılacak sıcaklık 120 °C olarak belirlenmiştir.

4.1.1.3 Sodyum Nitrit Konsantrasyonunun Bakır Çözünme Verimine Etkisi

Sodyum nitrit (NaNO_2) konsantrasyonunun bakır çözünme verimine etkisinin incelemesi amacıyla 15 μm tane boyutunda, 120 °C sıcaklıkta, 5 kg/ton sodyum lignosülfonat miktarında, 1 M H_2SO_4 derişiminde, 1/20 g/mL katı/sıvı oranında, 6 atm toplam basınçta, 400 rpm karıştırma hızında ve çeşitli molaritelerde (0 M, 0,05 M, 0,075 M, 0,1 M ve 0,15 M) sodyum nitrit kullanılarak deneyler yapılmıştır. Deney sonuçları Tablo 4.3 ve Şekil 4.3’de gösterilmiştir.

Tablo 4.3 Sodyum nitrit konsantrasyonunun bakır çözünme verimine etkisi

Süre (dakika)	Cu Çözünme Verimi (%)				
	0 M	0,05 M	0,075 M	0,1 M	0,15 M
15	15,33	28,16	30,09	35,10	37,99
30	28,81	48,22	53,04	60,17	67,04
45	33,16	56,05	64,22	70,20	78,07
60	38,07	59,17	68,27	75,02	83,05
90	45,82	66,04	76,18	83,05	92,07
120	52,70	72,13	84,09	90,07	97,47
180	62,48	74,06	85,86	92,07	98,28
240	68,00	75,60	86,25	93,50	98,71
300	69,70	77,38	87,75	93,89	98,48
360	70,00	78,07	88,60	94,58	100,00



Şekil 4.3 Sodyum nitrit konsantrasyonunun bakır çözünme verimine etkisi

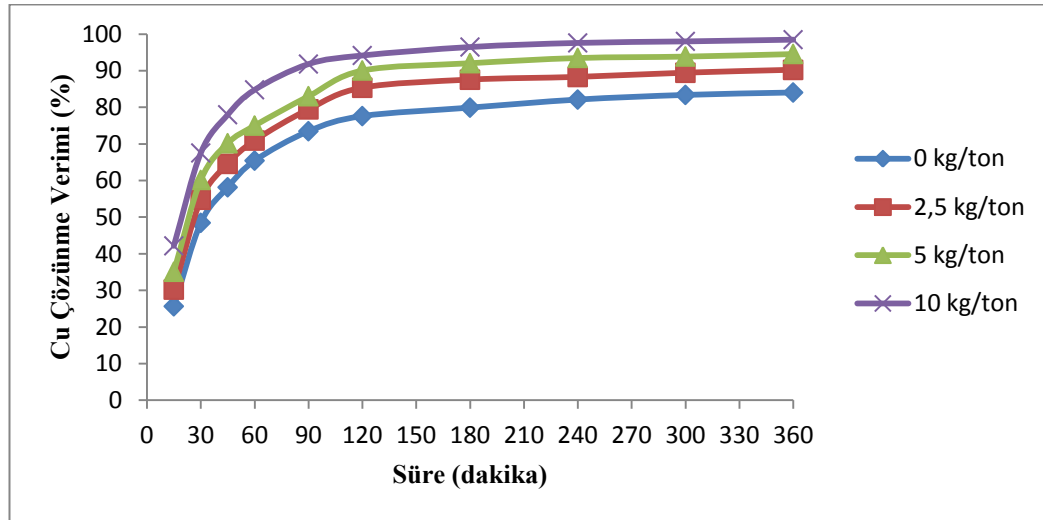
Şekil 4.3’den de görüldüğü gibi, sodyum nitrit konsantrasyonunun artmasıyla bakır çözünme veriminde artış gözlenmektedir. NO_2 , nitrat reaktiflerine alternatif olarak yaygın şekilde kullanılan azot oksit kaynağıdır. Sodyum nitrit kullanılmadan bakır çözünme verimi % 70 iken sodyum nitritin kullanılmasıyla yüksek oksidasyon potansiyeli oluşmakta ve bakır çözünme verimi % 100’e kadar ulaşmaktadır. Ancak, başlangıçta bakır çözünme veriminin % 95 olarak hedeflenmesi ve daha az reaktif sarfiyatı açısından deneylerde 0,1 M NaNO_2 kullanılmasına karar verilmiştir.

4.1.1.4 Sodyum Lignosülfonat Miktarının Bakır Çözünme Verimine Etkisi

Sodyum lignosülfonat (SLS) miktarının bakır çözünme verimine etkisinin incelenmesi amacıyla 15 μm tane boyutunda, 120 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta, 0,1 M NaNO_2 konsantrasyonunda, 1 M H_2SO_4 derişiminde, 1/20 g/mL katı/sıvı oranında, 6 atm toplam basınçta, 400 rpm karıştırma hızında ve çeşitli miktarlarda (0 kg/ton, 2,5 kg/ton, 5 kg/ton ve 10 kg/ton) sodyum lignosülfonat kullanılarak deneyler yapılmıştır. Deney sonuçları Tablo 4.4 ve Şekil 4.4’de gösterilmiştir.

Tablo 4.4 Sodyum lignosülfonat miktarının bakır çözünme verimine etkisi

Süre (dakika)	Cu Çözünme Verimi (%)			
	0 kg/ton	2,5 kg/ton	5 kg/ton	10 kg/ton
15	25,66	30,22	35,10	42,18
30	48,46	54,76	60,17	67,54
45	58,16	64,56	70,20	77,98
60	65,44	70,93	75,02	84,79
90	73,48	79,44	83,05	91,82
120	77,61	85,34	90,07	94,16
180	79,92	87,54	92,07	96,47
240	82,12	88,28	93,50	97,59
300	83,39	89,43	93,89	98,01
360	84,05	90,22	94,58	98,48



Şekil 4.4 Sodyum lignosülfonat miktarının bakır çözünme verimine etkisi

Şekil 4.4'den de görüldüğü gibi, sodyum lignosülfonat miktarının artmasıyla bakır çözünme veriminde artış gözlenmektedir. Kükürt dağıtıcı yüzey aktif madde olarak kullanılan sodyum lignosülfonat, 115 °C üzerinde ergiyerek elementel kükürt formuna gelen kükürt ile kalkopirit mineral yüzeyi arasındaki yüzey gerilimini yükselterek liç işlemine uğramamış partiküllerin elementel kükürt ile kaplanmasını engellemektedir. Dolayısıyla bakır çözünme verimini arttırıcı bir rol oynamaktadır. Bakır çözünme veriminin % 95 olarak hedeflenmesi ve daha az yüzey aktif madde

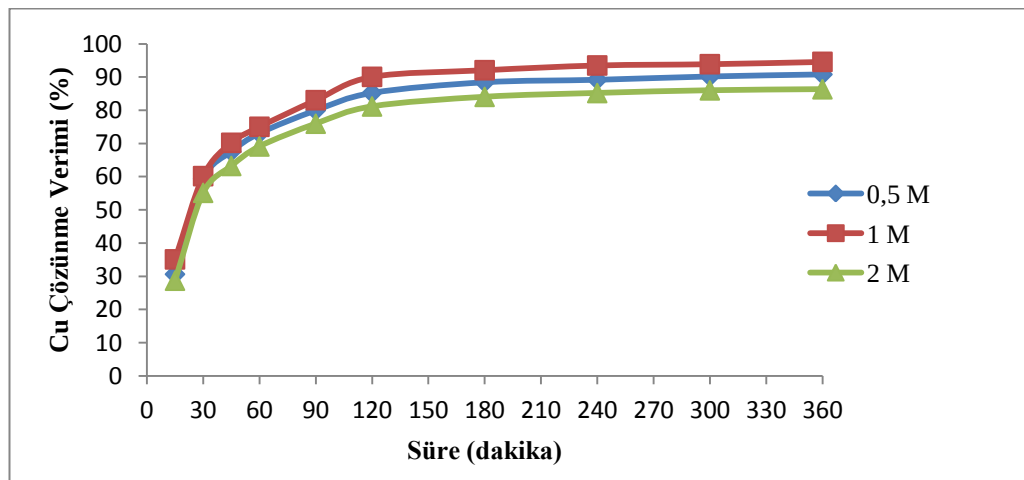
miktarının tüketimi açısından, deneylerde 5 kg/ton sodyum lignosülfonat kullanılmasına karar verilmiştir.

4.1.1.5 Sülfürik Asit Konsantrasyonunun Bakır Çözünme Verimine Etkisi

Sülfürik asit konsantrasyonunun bakır çözünme verimine etkisinin incelenmesi amacıyla 15 µm tane boyutunda, 120 °C sıcaklıkta, 0,1 M NaNO₂ konsantrasyonunda, 5 kg/ton miktarında sodyum lignosülfonat 1/20 g/mL katı/sıvı oranında, 6 atm toplam basınçta, 400 rpm karıştırma hızında ve çeşitli derişimlerde (0,5 M, 1 M ve 2 M) H₂SO₄ kullanılarak deneyler yapılmıştır. Deney sonuçları Tablo 4.5 ve Şekil 4.5’de gösterilmiştir.

Tablo 4.5 Sülfürik asit konsantrasyonunun bakır çözünme verimine etkisi

Süre (dakika)	Cu Çözünme Verimi (%)		
	0,5 M	1 M	2 M
15	30,63	35,10	28,68
30	59,41	60,17	55,14
45	67,58	70,20	63,23
60	73,09	75,02	69,11
90	79,98	83,05	75,96
120	85,23	90,07	81,15
180	88,44	92,07	84,04
240	89,19	93,50	85,19
300	90,19	93,89	86,00
360	90,81	94,58	86,33



Şekil 4.5 Sülfürik asit konsantrasyonunun bakır çözünme verimine etkisi

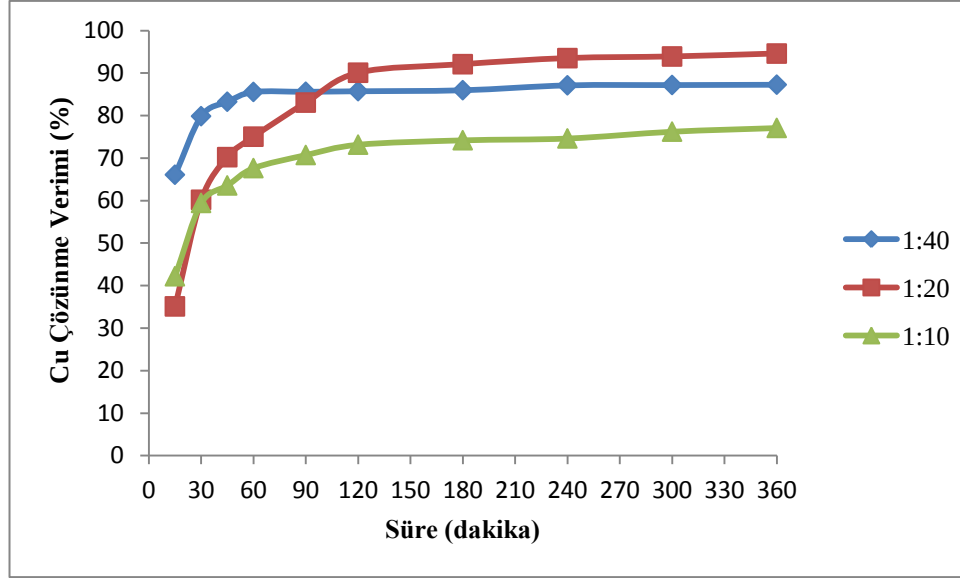
Şekil 4.5’den de görüldüğü gibi, sülfürik asit konsantrasyonunun artmasıyla bakır çözünme veriminde artış gözlenmektedir. Ancak asit konsantrasyonun 1 M’den 2 M’a yükselmesiyle bakır çözünme veriminde bir azalma olmuştur. Bu azalma, artan proton aktivitesiyle liç işleminin erken aşamalarında, sülfür tabakasının ve $\text{NO}_{(\text{g})}$ ’nın hızlı bir oluşumu olarak açıklanabilir. Demir nitrozil kompleksinin oluşumu, 2 M H_2SO_4 konsantrasyonunda görülmüştür (Gok ve Anderson, 2013). Bu kompleks çözünme reaksiyonunu engelleyebilmektedir. Ayrıca yüksek asit çözeltisi içerisinde elementel kükürt oluşumu da dikkate alınmıştır. Dolayısıyla deneylerde 1 M H_2SO_4 kullanılmasına karar verilmiştir.

4.1.1.6 Katı/Sıvı Oranının Bakır Çözünme Verimine Etkisi

Katı/sıvı oranının bakır çözünme verimine etkisinin incelenmesi amacıyla 15 μm tane boyutunda, 120 °C sıcaklıkta, 0,1 M NaNO_2 konsantrasyonunda, 5 kg/ton miktarında sodyum liginosülfonat, 1 M H_2SO_4 derişiminde, 6 atm toplam basınçta, 400 rpm karıştırma hızında ve farklı katı oranları (1/40, 1/20 ve 1/10 g/mL) kullanılarak deneyler yapılmıştır. Deney sonuçları Tablo 4.6 ve Şekil 4.6’da gösterilmiştir.

Tablo 4.6 Katı/sıvı oranının bakır çözünme verimine etkisi

Süre (dakika)	Cu Çözünme Verimi (%)		
	1/40	1/20	1/10
15	66,07	35,10	42,40
30	79,85	60,17	59,44
45	83,25	70,20	63,56
60	85,56	75,02	67,64
90	85,60	83,05	70,72
120	85,73	90,07	73,15
180	85,96	92,07	74,19
240	87,11	93,50	74,62
300	87,19	93,89	76,22
360	87,26	94,58	77,09



Şekil 4.6 Katı/sıvı oranının bakır çözünme verimine etkisi

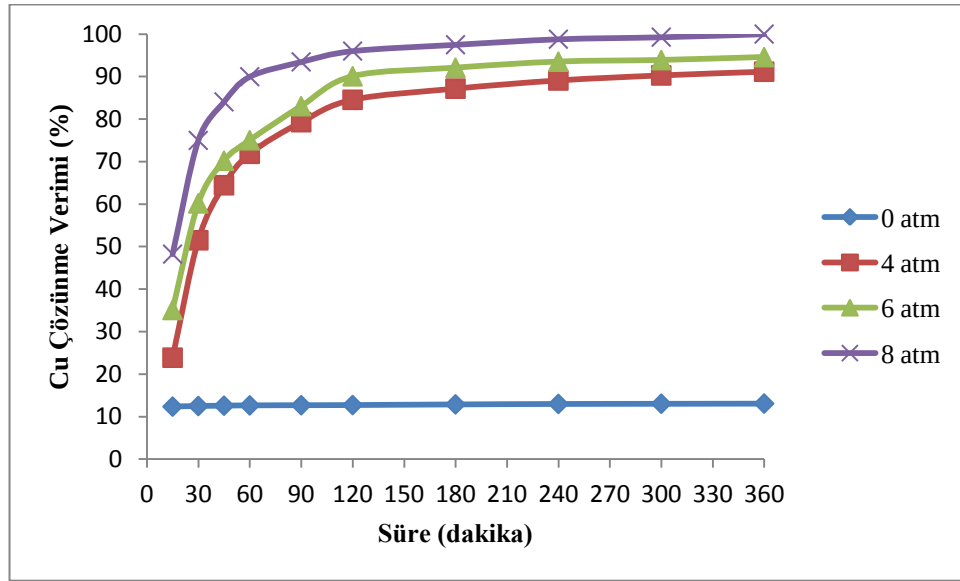
Şekil 4.6'dan da görüldüğü gibi katı oranının artmasıyla, bakır çözünme veriminde artış gözlenmektedir. Ancak katı/sıvı oranının 1/10 olduğu durumda bakır çözünme veriminin düşüşü gözlenmektedir. Bunun sebebi, seçilen reaktif konsantrasyonunun çözünme için yeterli olmaması ve bunun sonucunda çözünmenin daha fazla gerçekleşmemesi olarak yorumlanabilir. Deneylerde kullanılan katı/sıvı oranı 1/20 olarak belirlenmiştir.

4.1.1.7 Toplam Basıncın ($O_2 + H_2O_{(buhar)}$) Bakır Çözünme Verimine Etkisi

Toplam basıncın bakır çözünme verimine etkisinin incelenmesi amacıyla, 15 μm tane boyutunda, 120 °C sıcaklıkta, 0,1 M NaNO_2 konsantrasyonunda, 5 kg/ton miktarında sodyum lignosülfonat, 1 M H_2SO_4 derişiminde, 1/20 g/mL katı/sıvı oranında, 400 rpm karıştırma hızında ve farklı toplam basınçlar (0 atm, 4 atm, 6 atm ve 8 atm) kullanılarak deneyler yapılmıştır. Deney sonuçları Tablo 4.7 ve Şekil 4.7'de gösterilmiştir.

Tablo 4.7 Toplam basıncın bakır çözünme verimine etkisi

Süre (dakika)	Cu Çözünme Verimi (%)			
	0 atm	4 atm	6 atm	8 atm
15	12,36	23,87	35,10	48,24
30	12,50	51,50	60,17	74,99
45	12,58	64,44	70,20	84,05
60	12,65	71,84	75,02	89,98
90	12,69	79,28	83,05	93,46
120	12,73	84,54	90,07	96,01
180	12,88	87,16	92,07	97,50
240	13,00	89,09	93,50	98,80
300	13,04	90,27	93,89	99,28
360	13,08	91,15	94,58	100,00



Şekil 4.7 Toplam basıncın bakır çözünme verimine etkisi

Şekil 4.7’den de görüldüğü gibi toplam basıncın artmasıyla, bakır çözünme verimi artmaktadır. Bakır kazanma verimindeki artışın büyük olasılıkla $\text{NO}_{(\text{g})}$ ’nın sistemde yeniden reaksiyona girmesi olarak açıklanabilir. Reaksiyon denklemi 4.1 ile gösterilmiştir.



Yeterli miktarda oksijen içeren çözeltiye bir defa eklenen sodyum nitrit, nitrit oksit bileşiklerini oluşturarak reaksiyon serisini başlatmaktadır. Oluşan reaksiyon serisi aşağıda gösterilmiştir. Dolayısıyla, sülfürlü mineraller, oksijen basıncından bağımsız olarak çözünmektedir (Gok, 2009).



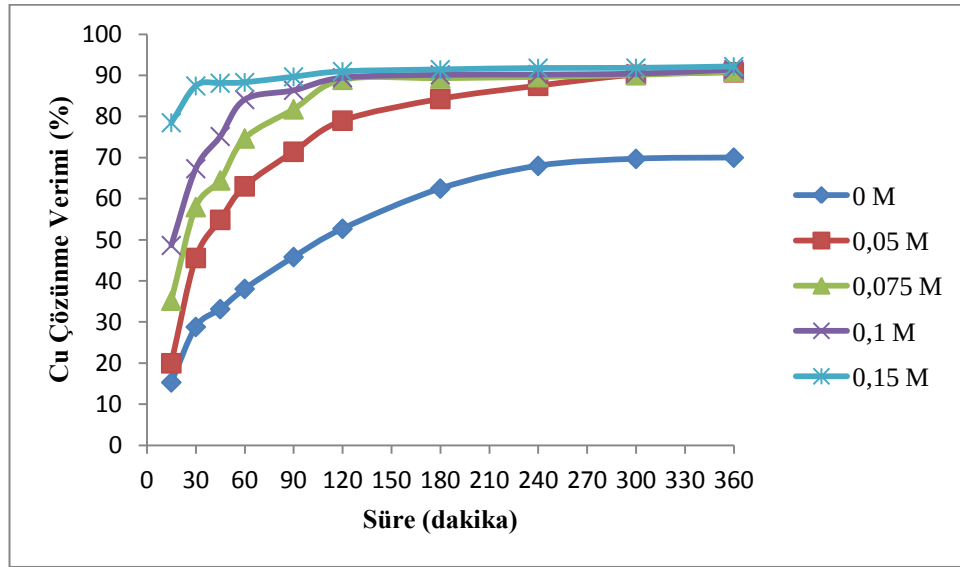
Bakır çözünme veriminin % 95 olarak hedeflenmesi ve daha az toplam basıncın ($\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_{(\text{buhar})}$) çözünme için yeterli olması açısından, deneylerde 6 atm toplam basınç kullanılmasına karar verilmiştir.

4.1.1.8 Sodyum Nitrat Konsantrasyonunun Bakır Çözünme Verimine Etkisi

Sodyum nitrit yerine farklı bir iyon olarak kullanılan sodyum nitratın bakır çözünme verimine etkisinin incelenmesi amacıyla, 15 µm tane boyutunda, 120 °C sıcaklıkta, 5 kg/ton miktarında sodyum lignosülfonat, 1 M H_2SO_4 derişiminde, 1/20 g/mL katı/sıvı oranında, 6 atm toplam basınçta, 400 rpm karıştırma hızında ve çeşitli derişimlerde (0 M, 0,05 M, 0,075 M, 0,1 M ve 0,15 M) sodyum nitrat kullanılarak deneyler yapılmıştır. Deney sonuçları Tablo 4.8 ve Şekil 4.8’de gösterilmiştir.

Tablo 4.8 Sodyum nitrat konsantrasyonunun bakır çözünme verimine etkisi

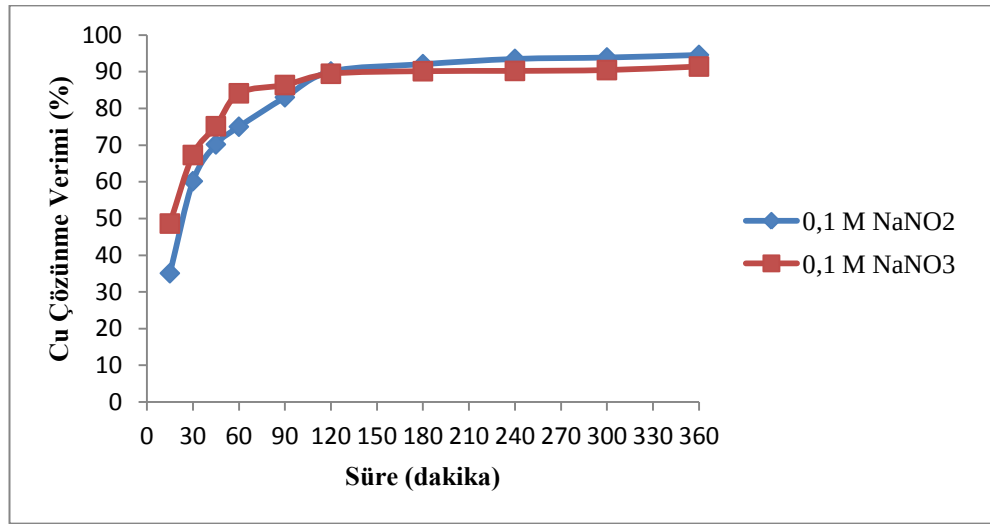
Süre (dakika)	Cu Çözünme Verimi (%)				
	0 M	0,05 M	0,075 M	0,1 M	0,15 M
15	15,33	19,98	35,22	48,64	78,50
30	28,81	45,59	57,97	67,31	87,44
45	33,16	54,87	64,46	75,15	88,10
60	38,07	63,03	74,68	84,13	88,29
90	45,82	71,43	81,76	86,38	89,66
120	52,70	79,00	88,95	89,45	90,95
180	62,48	84,28	89,30	90,14	91,42
240	68,00	87,48	89,60	90,22	91,76
300	69,70	90,14	90,11	90,45	91,80
360	70,00	90,76	90,92	91,42	92,15



Şekil 4.8 Sodyum nitrat konsantrasyonunun bakır çözünme verimine etkisi

Şekil 4.8’den de görüldüğü gibi sodyum nitrat konsantrasyonunun artmasıyla, bakır çözünme veriminde artış gözlenmektedir. Sodyum nitrat NO_x kaynağıdır ve ona alternatif olarak sodyum nitrit kullanılmaktadır. Sodyum nitrit yerine sodyum nitrat’ın kullanıldığı ilk 15 dakikalık süre içinde, bakır çözünme veriminin % 78’e kadar ulaştığı, daha sonra ise bakır çözünme hızının zamanla yavaşladığı görülmektedir. Bunun sebebi, sodyum nitrat kullanımıyla, çok kısa sürede oluşan NO_3 ’ün sistemde belirli bir zamandan sonra yeniden meydana gelmemesi olarak

yorumlanabilir (Gok, 2009). Sodyum nitrat kullanılarak daha fazla deneysel çalışma yapılmamıştır. Ancak bu şartlarda yapılacak deneysel çalışmalar için, sodyum nitrit yerine kullanılacak sodyum nitrat'ın 0,1 M derişiminde kullanılması önerilmektedir. Aynı derişimlerde (0,1 M) sodyum nitrat ile sodyum nitritin ayrı ayrı kullanılarak bakır çözünme verimine etkisi Şekil 4.9 ile gösterilmiş olup, sodyum nitrit sodyum nitrat'a göre 6 saatlik süre sonunda daha yüksek verim sağladığı görülmektedir.



Şekil 4.9 0,1 M sodyum nitrit ile 0,1 M sodyum nitratın bakır çözünme verimine ayrı ayrı etkisi

4.1.1.9 Karıştırma Hızının Bakır Çözünme Verimine Etkisi

Karıştırma hızının bakır çözünme verimine etkisinde otoklavda karıştırma hızları 300, 400 ve 500 rpm olmak üzere denenmiştir. Değerler arasında bir fark görülemediğinden yapılan bütün deneylerde karıştırma hızı, optimum 400 rpm olarak alınmıştır.

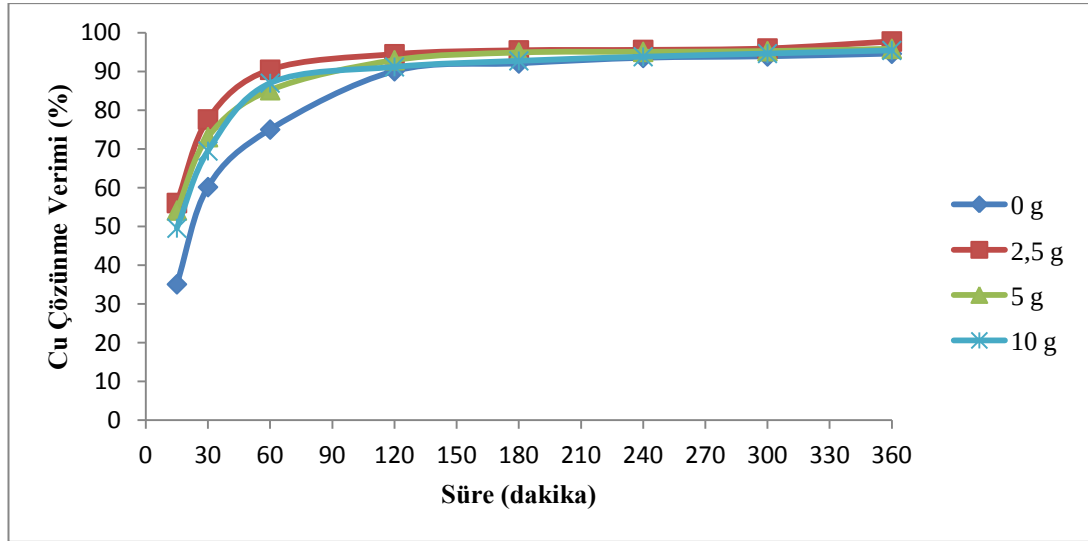
4.1.1.10 Fe^{+2} İyonunun Bakır Çözünme Verimine Etkisi

Fe^{+2} iyonunun bakır çözünme verimine etkisinin incelenmesi amacıyla 15 μ m tane boyutunda, 120 °C sıcaklıkta, 0,1 M $NaNO_2$ konsantrasyonunda, 5 kg/ton miktarında sodyum lignosülfonat, 1 M H_2SO_4 derişiminde, 1/20 g/mL katı/sıvı oranında, 6 atm toplam basınçta, 400 rpm karıştırma hızında ve çeşitli miktarlarda (0 g, 2,5 g, 5 g ve

10 g) FeSO_4 kullanılarak deneyler yapılmıştır. Deney sonuçları Tablo 4.9 ve Şekil 4.10'da gösterilmiştir.

Tablo 4.9 Fe^{+2} iyonunun bakır çözünme verimine etkisi

Süre (dakika)	Cu Çözünme Verimi (%)			
	0 g	2,5 g	5 g	10 g
15	35,10	56,07	54,15	49,56
30	60,17	77,63	73,07	69,48
60	75,02	90,44	85,19	87,00
120	90,07	94,44	92,93	91,19
180	92,07	95,44	94,89	92,74
240	93,50	95,56	95,07	93,81
300	93,89	95,93	95,26	94,63
360	94,58	97,74	95,85	95,44



Şekil 4.10 Fe^{+2} iyonunun bakır çözünme verimine etkisi

Tablo 4.9 'dan da görüldüğü gibi Fe^{+2} iyonu kullanılmadan yapılan deneyde, bakır çözünme verimi % 95'tir. Fe^{+2} iyonun miktarının artmasıyla bakır çözünme verimi arasında, doğru bir orantı görülmemektedir. Ancak ortamda kullanılan reaktif konsantrasyonuna (0,1 M NaNO_2) bağlı olarak uygun miktarda kullanılan Fe^{+2} iyonu bakır çözünme verimini arttırmaktadır. Uygun miktar olarak kabul edilen 2,5 gram Fe^{+2} iyonu kullanılarak, bakır çözünme verimi % 97'ye ulaşmaktadır.

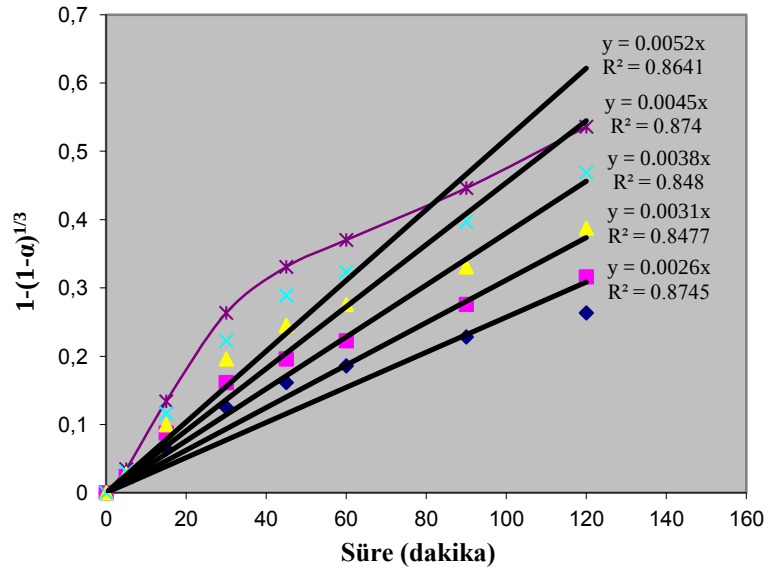
4.2 Liç Kinetiği

Eti-Bakır A.Ş.'den temin edilen flotasyon kalkopirit konsantresinin sülfürik asitli ortamda liç kinetiğinin belirlenebilmesi için, zamana ve sıcaklığa bağlı olarak elde edilen bakır çözünme verimlerine, bölüm 2.1.3.7'de önerilen çözünme kinetik modelleri uygulanmıştır. Liç işlemi sonucunda elde edilen verilere, hangi modelin uygun olduğunu tespit etmek amacıyla, reaksiyon hızının kimyasal olarak kontrol edilmesi ve reaksiyon hızının difüzyonla kontrol edilmesi durumlarındaki eşitlikler kullanılmıştır. Bu eşitlikler sırasıyla aşağıda gösterilmiştir.

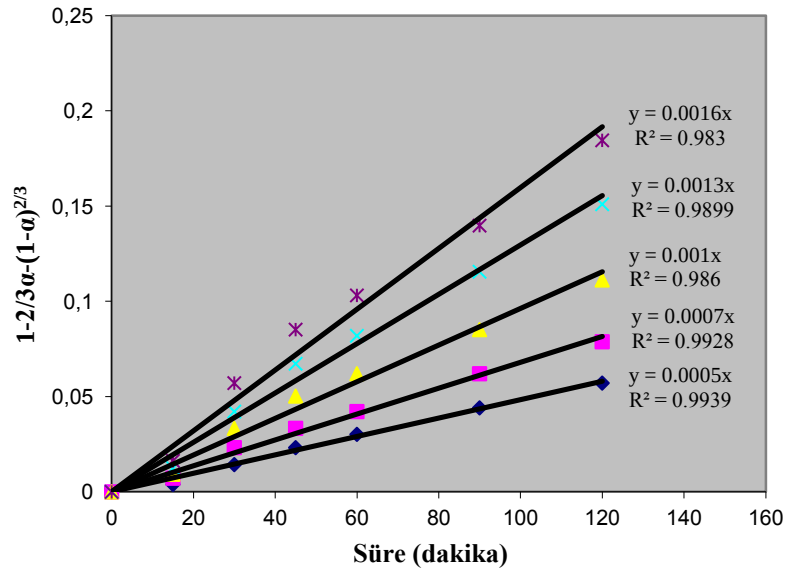
$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k_o' t \quad (4.8)$$

$$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = k_d t \quad (4.9)$$

Eşitliklerdeki α ile ifade edilen, bakırın herhangi bir zamandaki dönüşüm kesridir ve çözünme veriminin yüze bölünmesiyle bulunur. t ile ifade edilen dakika olarak liç süresidir. k_o' ve k_d ile ifade edilenler ise dakika⁻¹ olarak görünür hız sabitidir. Farklı sıcaklıklarda bakır çözünme verimlerinin sonuçları, eşitlik 4.8 ve 4.9 ile zamanın fonksiyonu olarak çizilmiştir. Elde edilen doğrunun eğimleri, görünür hız sabitlerini göstermektedir. Aynı doğrunun korelasyon katsayısına bakılmasıyla, çözünmeyi temsil eden en uygun model tespit edilmiştir. Flotasyon kalkopirit konsantresi için farklı sıcaklıklarda kimyasal kontrollü ve difüzyon kontrollü durumlar için model grafikleri, Şekil 4.11 ve 4.12 ile gösterilmiştir.



Şekil 4.11 Kimyasal reaksiyon modeli (sıcaklığın etkisi)



Şekil 4.12 Difüzyon modeli (sıcaklığın etkisi)

Farklı sıcaklık değerleri için Şekil 4.10 ve 4.11'den elde edilen çözünme kinetik modellerinin her biri için görünür hız sabitleri ve korelasyon katsayıları Tablo 4.10 ile gösterilmiştir.

Tablo 4.10 Kimyasal ve difüzyon modellerine ait görünür hız sabitleri ve korelasyon katsayıları

Sıcaklık (°C)	Kimyasal Kontrol Modeli		Difüzyon Kontrol Modeli	
	Hız Sabiti (k_o)	Korelasyon Katsayıları (R^2)	Hız Sabiti (k_d)	Korelasyon Katsayıları (R^2)
80	0,0026	0,8745	0,0005	0,9939
90	0,0031	0,8477	0,0007	0,9928
100	0,0038	0,848	0,001	0,986
110	0,0045	0,874	0,0013	0,9899
120	0,0052	0,8641	0,0016	0,983

Kimyasal model ve difüzyon model grafiklerinden ve Tablo 4.10'dan görüldüğü üzere, 80 °C ile 120 °C sıcaklık aralıklarından flotasyon kalkopirit konsantresinin çözünmesi, difüzyon modeline uygun olmaktadır. Bunun sebebi, otoklav içerisindeki liç reaksiyonu iki aşamalı reaksiyon olması, yapılan liç deneylerinin 80 °C'de başlatılması ve 2 saatlik süreye kadar kükürdün ergime noktasına tam ulaşamamasıdır. Bu nedenle, bu sürede reaksiyon hızı difüzyonla kontrol edilmesi mümkündür. 2-6 saat aralığında ise, elementel kükürdün dağıtılması için, sodyum lignosülfonat kullanılması nedeniyle liç reaksiyonu burada kimyasal kontrollüdür.

Sıcaklığa bağlı olarak reaksiyon hız sabiti Arrhenius denkleminde (4.10) göre değişmektedir.

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (4.10)$$

Bu denklemde;

A; frekans sabitini (Arrhenius sabiti),

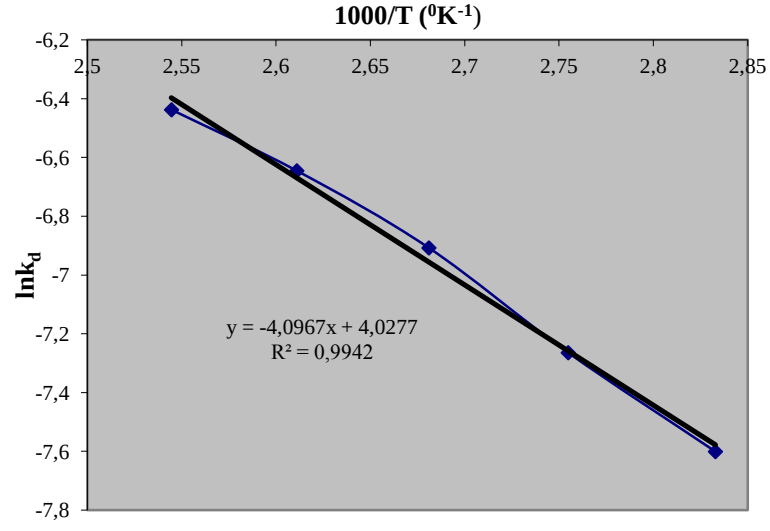
E_a; aktivasyon enerjisini (J/mol),

R; ideal gaz sabitini (8,314 J/mol °K),

T ise sıcaklığı (°K) ifade etmektedir.

Bu denklemin her iki tarafının doğal logaritmasının alınmasıyla lnk değerlerine karşı 1/T grafiği çizilerek, elde edilen doğrunun eğimi $-E_a/R$ 'ye eşit olmaktadır. Arrhenius grafiği Şekil 4.12 ile gösterilmiştir. $-E_a/R$ ifadesinden bakır çözünmesi

için, aktivasyon enerjisi (34,06 kJ/mol) hesaplanmıştır. Hesaplanan bu aktivasyon enerjisi değeri, çözünme reaksiyonunun difüzyon kontrolüne uygun olduğunu göstermektedir. Ayrıca bu değer literatürdeki sonuçlarla uyum halindedir (Perek ve Arslan, 2003).



Şekil 4.13 Arrhenius grafiği

BÖLÜM BEŞ

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, Küre/Kastamonu flotasyon kalkopirit konsantresine, sülfürik asitli ortamda azotlu bileşiklerle katalizlenmiş (NSC) oksidatif basınç liçi uygulanarak, ön zenginleştirme olanakları araştırılmıştır. Yapılan deneysel çalışmaların sonuçları aşağıda özetlenmiştir:

- 1) Flotasyon kalkopirit konsantresi, % 11,21 Cu , % 5,1 Zn, % 32,36 Fe, % 36,15 S içermektedir. Yapılan mineralojik analizlerde, konsantrede kalkopirit ile birlikte sfalerit, pirit ve çok az miktarlarda kovellit, kalkozit, bornit içerdiği; gang mineraller olarak ise kalsit ve kuvars bulunduğu tespit edilmiştir.
- 2) Flotasyon kalkopirit konsantresinin basınç altında sülfürik asit liçi çalışmaları kapsamında deneylerde sırasıyla; tane boyutu, sıcaklık, sodyum nitrit iyonlarının konsantrasyonu, sodyum liginosülfonat konsantrasyonu, asit derişimi, katı/sıvı oranı, toplam basınç, sodyum nitrat iyonları konsantrasyonu, karıştırma hızı ve demir (II) sülfat iyonları konsantrasyonunun bakır çözünme verimi üzerindeki etkileri araştırılmıştır.
- 3) Tane boyut analizatörü kullanılarak yapılan analizler sonucunda, kalkopirit konsantresinin tane boyutu $d_{80} = 35 \mu\text{m}$, halkalı değirmende 5 saniye öğütülen numunenin tane boyutu $d_{80} = 25 \mu\text{m}$, çubuklu değirmende 15 dakika öğütülen numunenin ise tane boyutu $d_{80} = 15 \mu\text{m}$ olduğu tespit edilmiştir. Çubuklu değirmen kullanılmasının sebebi, $25 \mu\text{m}$ tane boyutundan daha ince boyutlar için kullanılan halkalı değirmenin uygun sonuçlar vermemesinden kaynaklanmaktadır.
- 4) Deneysel çalışmalarda sıcaklığın artmasıyla bakır çözünme veriminde artma gözlenmektedir. 120°C ve 2 saatlik süre içinde bakırın % 90'ı çözelti içerisine alınmakta iken, 80°C ve 6 saatlik süre içerisinde bakırın sadece % 69'u çözelti içerisine alınmıştır. Çözünme hızının azalması, genellikle kükürdün erime noktası altındaki ($<115^\circ\text{C}$) sıcaklıklarda iletken olmayan bir tabaka oluşturmasından kaynaklanması olarak yorumlanmaktadır. Oluşan bu kükürt tabakası reaksiyonu engelleyen bariyer konumundadır. Bu bariyer 120°C 'de

sodyum lignosülfonat kullanılarak dağıtılmış ve bunun sonucunda bakır çözünme verimi % 95'e yükselmiştir.

- 5) Deneysel çalışmalarda sodyum nitrit konsantrasyonunun artmasıyla bakır çözünme veriminde artma gözlenmiştir. NO_2 , nitrat reaktiflerine alternatif olarak yaygın şekilde kullanılan azot oksit kaynağı olup, sodyum nitrit kullanılmadan, bakır çözünme verimi % 70 iken sodyum nitritin kullanılmasıyla yüksek oksidasyon potansiyeli oluşmakta ve bakır çözünme veriminin % 100'e kadar ulaşıldığı görülmüştür.
- 6) Deneysel çalışmalarda sodyum lignosülfonat miktarının artmasıyla bakır çözünme veriminde artma gözlenmiştir. Sodyum lignosülfonat, kükürt dağıtıcı yüzey aktif madde olarak kullanılmakta olup, 115 °C üzerinde ergiyerek elementel kükürt formuna gelen kükürt ile kalkopirit mineral yüzeyi arasındaki yüzey gerilimini yükselterek liç işlemine uğramamış partiküllerin elementel kükürt ile kaplanmasını engellemektedir. Dolayısıyla bakır çözünme verimini artırıcı bir rol oynadığı tespit edilmiştir.
- 7) Deneysel çalışmalarda artan sülfürik asit konsantrasyonu ile beraber, kalkopirit konsantrasyonunda bakır çözünme veriminde artış gözlenmiştir. Ancak asit konsantrasyonun 1 M'dan 2 M'a yükselmesinde, bakır çözünme veriminde bir azalma olduğu görülmüştür. Bu azalma, artan proton aktivitesiyle liç işleminin erken aşamalarında sülfür tabakasının ve $\text{NO}_{(g)}$ 'nin hızlı bir oluşumu olarak açıklanmaktadır. Demir nitrozil kompleksinin oluşumu 2 M H_2SO_4 konsantrasyonunda görülmüştür. Oluşan bu kompleks çözünme reaksiyonunu engelleyici niteliktedir. Ayrıca yüksek asit çözeltisi içerisinde elementel kükürt oluşumu da dikkate alınmıştır.
- 8) Deneysel çalışmalarda katı oranının artmasıyla bakır çözünme veriminde artma gözlenmiştir. Fakat katı/sıvı oranının 1/10 olduğu durumda bakır çözünme veriminde bir düşüş gözlenmiştir. Bunun sebebi seçilen reaktif konsantrasyonunun çözünme için yeterli olmaması ve bunun sonucunda çözünmenin daha fazla gerçekleşmemesi olarak söylenebilir.
- 9) Deneysel çalışmalarda toplam basıncın artmasıyla bakır çözünme veriminde artma gözlenmiştir. Bakır kazanma verimindeki bu artışın $\text{NO}_{(g)}$ 'nin sistemde yeniden reaksiyona girmesi olarak açıklanmaktadır. Yeterli miktarda oksijen

içeren çözeltiye bir defa eklenen sodyum nitrit, nitrit oksit bileşiklerini oluşturarak reaksiyon serisini başlatmaktadır. Dolayısıyla, sülfürlü mineraller oksijen basıncından bağımsız olarak çözünmektedir.

- 10) Deneysel çalışmalarda sodyum nitrat konsantrasyonunun artmasıyla bakır çözünme veriminde artma gözlenmiştir. Sodyum nitrat NO_x kaynağıdır ve ona alternatif olarak sodyum nitrit kullanılmaktadır. Sodyum nitrit yerine kullanılan sodyum nitrat'ın ilk 15 dakikalık süre içinde bakır çözünme veriminin % 78'e kadar ulaşmakta olup, daha sonra bakır çözünme hızının zamanla yavaşladığı görülmüştür. Bunun sebebi, sodyum nitrat kullanımıyla çok kısa sürede oluşan NO_3 'ün sistemde belirli bir zamandan sonra yeniden meydana gelmemesi olarak açıklanmıştır.
- 11) Deneysel çalışmalarda karıştırma hızının bakır çözünme verimine pek bir etkisi gözlenmemiştir. Otoklavda kullanılan 300, 400 ve 500 rpm karıştırma hızlarının sonuçları arasında bir fark görülememesi nedeniyle deneylerde kullanılan karıştırma hızı optimum olarak 400 rpm seçilmiştir.
- 12) Deneysel çalışmalarda Fe^{+2} iyonu kullanılmadan bakır çözünme veriminin % 95'e ulaştığı gözlenmiştir. Fe^{+2} iyonun miktarının artmasıyla bakır çözünme verimi arasında doğru bir orantı görülmemektedir. Ancak ortamda kullanılan sodyum nitrit konsantrasyonuna bağlı olarak, uygun miktarda kullanılan Fe^{+2} iyonunun bakır çözünme verimini arttırdığı gözlenmiştir. Uygun miktar olan 2,5 gram Fe^{+2} iyonu kullanılarak, bakır çözünme veriminin % 97'ye ulaştığı tespit edilmiştir.
- 13) Optimum şartlarda yapılan çözeltme işlemleri sonucunda, elde edilen verilerin kullanılmasıyla flotasyon kalkopirit konsantresinin çözünme kinetiği araştırılmıştır. Flotasyon kalkopirit konsantresinden, bakır ekstraksiyonu için en uygun reaksiyon modeli difüzyon kontrollü küçülen çekirdek modeli olduğu tespit edilmiştir. Liç reaksiyonu iki aşamalı olup, otoklavda yapılan liç deneylerinin 80 °C başlatılması ve 2 saatlik süre içinde kükürdün erime noktasına ulaşamaması sebebiyle, liç reaksiyonun bu aşaması difüzyon kontrollü olmaktadır. 2-6 saat sürede ise oluşan elementel kükürdün yüzey aktif madde olan sodyum lignosülfonat kullanılarak dağıtılması sebebiyle liç reaksiyonu burada kimyasal kontrollü olmaktadır. Ayrıca hesaplanan görünür hız

sabitlerinden sıcaklığın liç prosesini hızlandırdığı tespit edilmiş ve hesaplanan bu hız sabitlerinden Arrhenius denklemi kullanılarak 80-120 °C sıcaklık aralığında aktivasyon enerjisi 34,06 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Son yıllarda NSC prosesi diğer proseslere göre daha ekonomik ve çevre dostu olması sebebiyle, özellikle kompleks sülfürlü bakır cevherlerinden oksijenli bileşikler yardımıyla metalik değerlerin kazanıma yönelik çalışmalar artmıştır. Araştırma kapsamında Küre/Kastamonu flotasyon kalkopirit konsantresinin sülfürik asitli ortamda azotlu bileşiklerle katalizlenmiş oksidatif basınç liçi ile ön zenginleştirme olanakları araştırılmış olup, belirlenen optimum şartlar altında bakırın % 95'i çözelti içerisine alınmıştır. Ayrıca liç işlemi sonucunda elde edilen yüksek miktarda bakır içeren çözeltiden solvent ekstraksiyon ve elektrokazanım yöntemleriyle bakırın kazanılması nedeniyle yöntemin ekonomikliği söz konusudur.

KAYNAKLAR

- Akcil, A. (2003). Potential bioleaching developments towards commercial reality: Turkish metal mining's future. *Minerals Engineering*, 17 (3), 477-480.
- Akdağ, M. (1986). *Ekstraktif metalurji*. İzmir: Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Basım Ünitesi.
- Albion Process. (2013c). *Copper applications*, 20 Ağustos 2013, <http://www.albionprocess.com/EN/flowsheetoptions/Documents/The%20Albion%20Process%20for%20Copper%20Applications.pdf>.
- Al-Harashsheh, M. ve Kingman, S. W. (2004). Microwave assisted leaching – a review, *Hydrometallurgy*. 73 (3-4), 189-203.
- Anderson, C. G. ve Nordwick, S. M. (1996). Novel precious metal processes. *Society for Mining, Metallurgy and Exploration*, 96 (80), 1-19.
- Anderson, C. G., Harrison, K. D., Krys, L. E. ve Nordwick, S. M. (1996). The application of sodium nitrite oxidation and fine grinding in refractory precious-metal concentrate pressure leaching. *Transactions of the Society for Mining, Metallurgy and Exploration*, 299, 12-18.
- Anderson, C. G. (2000). Nitrogen species catalyzed pressure leaching of copper ores and concentrates. *Alta Copper Conference*. South Australia.
- Anderson, C. G. (2000). The treatment of chalcopyrite concentrates with nitrogen species catalyzed oxidative pressure leaching. *The Minerals, Metals & Materials Society*, 489-501.

- Anderson, C. G. (2001). The treatment of copper ores and concentrates with nitrogen species catalyzed pressure leaching. *Society for Mining, Metallurgy and Exploration Annual Meeting*, 1-8.
- Antonićević, M. M., Janković, Z. D. ve Dimitrijević, M. D. (2004). Kinetics of chalcopyrite dissolution by hydrogen peroxide in sulphuric acid. *Hydrometallurgy*, 71 (3-4), 329-334.
- Armentia, H. ve Webb, C. (1992). Ferrous sulphate oxidation using thiobacillus ferrooxidans cells immobilized in polyurethane foam support particles. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 36, 697-700.
- Arslan, F., Kangal, M. O., Bulut, G. ve Gül, A. (2004). Leaching of massive rich copper ore with acidified ferric chloride. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 25, 143-158.
- Arslan, O. (2006). *Bakır sektör profili*. 17 Mart 2013, <http://www.ito.org.tr/Dokuman/Sektor/1-8.pdf>.
- Balaz, P. (2000). *Extractive metallurgy of activated minerals*. Netherlands: Elsevier.
- Balaz, P. (2003). Mechanical activation in hydrometallurgy. *International Journal of Mineral Processing*, 72 (1-4), 341-354.
- Balaz, P., Ficeriova, J. ve Leon, C.V. (2003). Silver leaching from a mechanochemically pretreated complex sulphide concentrate. *Hydrometallurgy*, 70 (1-3), 113-119.
- Barr, G., Defreyne, J. ve Mayhew, K. (2005). *Cominco Engineering Services Ltd. copper process – an economic alternative to smelting*. 22 Ağustos 2013, <http://www.cesl.com>.

- Barriga Mateos, F., Pereda Marin, J. ve Palencia Perez, I. (1993). Bacterial leaching of a bulk flotation concentrate of chalcopyrite-sphalerite. *Biorecovery*, 2, 195-218.
- Biswas, A. K. ve Davenport, W. G. (1980). *Extractive metallurgy of copper* (2nd ed.). London: Beccles Ltd.
- Bjorling, G., Faldt, I., Lindgren, E. ve Toromanov, I. (1976). A nitric acid route in combination with solvent extraction for hydrometallurgical treatment of chalcopyrite. In Yannopoulos, J. C., & Agarwal, J. C. (Eds.). *Extractive Metallurgy of Copper* (2nd ed.) (725-737). New York: American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers.
- Cai, Y., Chen, X., Ding, J. ve Zhou, D. (2012). Leaching mechanism for chalcopyrite in hydrochloric acid. *Hydrometallurgy*, 113, 109-118.
- Canbazoglu, M. (1979). Hidrometalurjide yeni gelişmeler. *Turkish Mining Engineering Journal*, 18 (4), 21-38.
- Canbazoglu, M. (2001). *Çözelti madenciliği ders notları*. Sivas.
- Carranza, F., Iglesias, N., Romero, R. ve Palencia, I. (1993). Kinetics improvement of high-grade sulphides bioleaching by effects separation. *Federation of European Microbiology Societies*, 11, 129-138.
- Carranza, F., Palencia, I. ve Romero, R. (1997a). Silver catalyzed Indirect Bioleaching with Effects Separation Process: Application to a Spanish copper-zinc sulphide concentrate. *Hydrometallurgy*, 44, 29-42.

- Carranza, F., Iglesias, N., Mazuelos, A., Palencia, I. ve Romero, R. (2004). Treatment of copper concentrates containing chalcopryrite and non-ferrous sulphide by the Fast Indirect Bioleaching with Actions Seperation Process. *Hydrometallurgy*, 71, 413-420.
- Chelland, Mc. G. E. (1986). Agglomerated and unagglomerated heap leaching behaviour is compared in production heaps. *Mining Engineering*, 3 (7), 500-503.
- Cordoba, E. M., Munoz, J. A., Blazquez, M. L., Gonzalez, F. ve Ballester, A. (2009). Passivation of chalcopryrite during its chemical leaching with ferric ion at 68 °C. *Minerals Engineering*, 22, 229-235.
- Corrans, I. J. ve Angove, J. E. (1993). Activation of a mineral species. *United States Patent*, 5, 232, 491.
- Çilingir, Y. (1996). *Metalik cevherler ve zenginleştirme yöntemleri*. İzmir: Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Basım Ünitesi.
- Çizmecioğlu, Z. (28 Eylül 2007). *Üretim metalurjisi prensipleri*. 28 Nisan 2013, <http://www.yildiz.edu.tr/~cizmeci/kaynaklar.htm>.
- Devlet Planlama Teşkilatı. (DPT) (2001). *Metal madenler alt komisyonu bakır-pirit çalışma grubu raporu*. 20 Mart 2013, <http://ekutup.dpt.gov.tr/madencil/metalmad/oik638.pdf>.
- Dalton, R. F., Price, R., Hermana E. ve Hoffman, B. (1988). Cuprex – new chloride-based hydrometallurgy to recover copper from sulphide ores. *Mining Engineering*, 40, 24-28.
- Dixon, D. G., Baxter, K. G. ve Sylwestrzak L. A. (2007). Galvanox treatment of copper concentrates. *Alta Copper Conference*. Australia.

- Dixon, D. G., Mayne, D. D. ve Baxter, K. G. (2008). GalvanoxTM – a novel galvanically assisted atmospheric leaching technology for copper concentrate. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 47, 327-336.
- Dreisinger, D. (2006). Copper leaching from primary sulphides: Options for biological and chemical extraction of copper. *Hydrometallurgy*, 83, 10-20.
- Dutrizac, J. E. ve McDonald, R. J. C. (1974). Ferric ion as leaching medium. *Mineral Science and Engineering*, 6 (2), 59-95.
- Dutrizac, J. E. (1992). The leaching of sulphide minerals in chloride media. *Hydrometallurgy*, 29 (1-3), 1-45.
- Ficeriova, J., Balaz, P. ve Boldizarova, E. (2005a). Combined mechanochemical and thiosulphate leaching of silver from a complex sulphide concentrate. *International Journal of Mineral Processing*, 76, 260-265.
- Ficeriova, J., Balaz, P., Boldizarova, E. ve Stanislav, J. (2002). Thiosulphate leaching of gold from a mechanically activated Cu-Pb-Zn concentrate. *Hydrometallurgy*, 67, 37-43.
- Ficeriova, J., Balaz, P. ve Villachica, C. V. (2005b). Thiosulphate leaching of silver, gold and bismut from complex sulphide concentrate. *Hydrometallurgy*, 77, 35-39.
- Gok, O. S. (2009). *On the role of low concentration nitrite in oxidative-leaching with oxygen*. PhD Thesis, Colorado School of Mines, The United States of America.
- Gok, O., Güler, E. ve Seyrankaya, A. (2012). Kalkopiritin asitli çözeltilerdeki elektrokimyasal davranışı. *Madencilik Türkiye Bilimsel*, 1 (2), 35-47.

- Gok, O. ve Anderson, G. C. (2013). Dissolution of low-grade chalcopyrite concentrate in acidified nitrite electrolyte. *Hydrometallurgy*, 134, 40-46.
- Gökçe, A. (2006). *Maden Yatakları*. (3. Baskı) içinde (171-196). Sivas: Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları.
- Gülfen, M. (2002). *Kalkopirit cevherindeki bakırın sülfürik asit çözeltisinde çözünürlüğünün incelenmesi*. Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi.
- Gülfen, M. ve Aydın, A. O. (2008). Dissolution kinetics of calcined chalcopyrite ore in sulphuric acid solution. *Indian Journal of Chemical Technology*, 15 (2), 180-185.
- Habashi, F. (1970). *Principles of extractive metallurgy*. (2nd ed.) New York: Gordon and Breach Science Publishers.
- Habashi, F. (1973). Action of nitric acid on chalcopyrite. *Society of Mining, Metallurgy and Exploration*, 254, 224-228.
- Habashi, F. (1978). *Chalcopyrite, its chemistry and metallurgy*. New York: McGraw-Hill Inc.
- Habashi, F. (1997). *Handbook of extractive metallurgy*. (2nd ed.). New York: Wiley-Vch.
- Habashi, F. (2007). Copper metallurgy at the crossroads. *Journal of Mining and Metallurgy*, 43 B, 1-19.
- Haque, K. E. (1999). Microwave energy of mineral treatment process – a brief review. *International Journal of Mineral Processing*, 57, 1-24.

- Havlik, T. ve Kammel, R. (1995). Leaching of chalcopyrite with acidified ferric chloride and carbon tetrachloride addition. *Minerals Engineering*, 8 (10), 1125-1134.
- Havlik, T. ve Kammel, R. (1996). Behavior of sulfur during leaching of sulfide mineral. *The Minerals, Metals & Materials Society Annual Meeting*. California.
- Hiroiyoshi, N., Kitagawa, H. ve Tsunekawa, M. (2008). Effect of solution composition on the optimum redox potential for chalcopyrite leaching in sulphuric acid solutions. *Hydrometallurgy*, 91, 141-149.
- Ibagos, L. (1972). Optimization of process parameters for a continuous copper cementation system. The United States of America: Colorada School of Mines.
- İstanbul Teknik Üniversitesi. (2013b). *Plütonik sokulumlarla alakalı Hidrotermal Dissemine ve Stokvörk yataklar*, 25 Nisan 2013, <http://web.itu.edu.tr/~gultekin/Dissemine.htm>.
- Jackson, E. (1986). *Hydrometallurgical extraction and reclamation*. New York: Ellis Horwood Ltd.
- Karahan, S. (1983). *Bakır hidrometalurjisi ve flotasyonu*. Ankara: Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği Maden Mühendisleri Odası.
- Karamanev, D. G. (1991). Model of the biofilm structure of thiobacillus ferrooxidans. *Journal of Biotechnology*, 20, 51-64.
- Kingman, S. W. ve Rowson, N. A. (1998). Microwave treatment of minerals- a review. *Minerals Engineering*, 11 (1), 1081-1087.

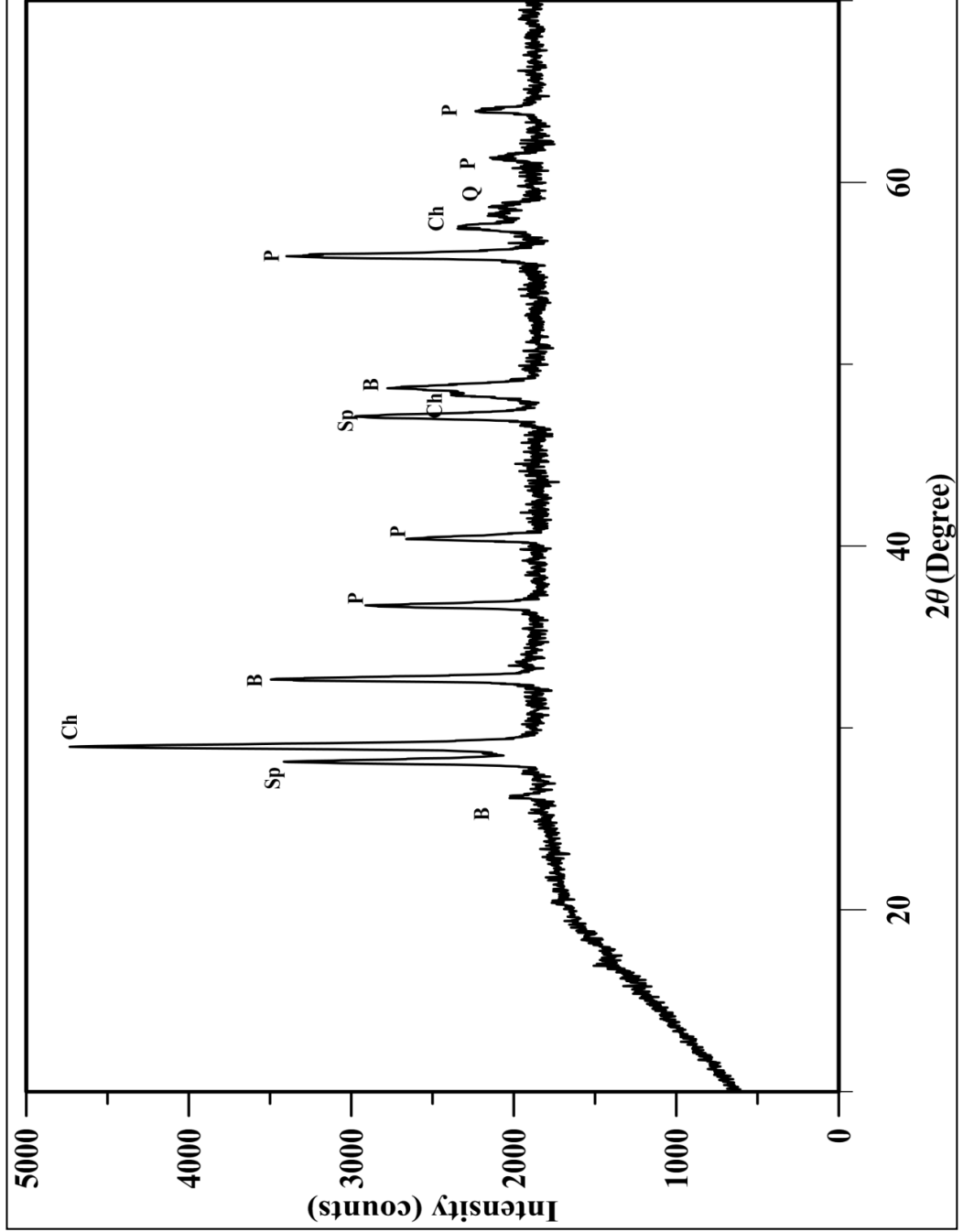
- Kont, R. ve Hacıoğlu, M. (1997). *Demir dışı metallerin (Cu, Pb, Zn, Al) üretimi, tüketimi ve ticareti*. Ankara: Türk Mühendis ve Mimmar Odaları Birliği Metalurji Mühendisleri Odası.
- Levenspiel, O. (1998). *Chemical reaction engineering* (3rd ed.). The United States of America: John Wiley & Sons.
- Lundström, M. (2009). *Chalcopyrite dissolution in cupric chloride solutions*. Doctorial Thesis, Helsinki University.
- Maden Tetkik Arama ve Genel Müdürlüğü. (MTA) (2012). *Bakır*. 16 Mart 2013, <http://www.mta.gov.tr/v2.0/madenler/mineraller/index.php?id=bakir>.
- Mazuelos, A., Carranza, F., Palencia, I. ve Romero, R. (2000). High efficiency reactor for the biooxidation for ferrous iron. *Hydrometallurgy*, 58, 269-275.
- Mazuelos, A., Romero, R., Palencia, I., Iglesias, N. ve Carranza, F. (1999). Continuous ferrous iron biooxidation in flooded packed bed reactors. *Minerals Engineering*, 12, 559-564.
- McDonald, R. G. ve Muir, D. M. (2007a). Pressure oxidation leaching of chalcopyrite part 1 comparison of high and low temperature reaction kinetics and products. *Hydrometallurgy*, 86, 191-205.
- McDonald, R. G. ve Muir, D. M. (2007b). Pressure oxidation leaching of chalcopyrite part 2 comparison of medium temperature reaction kinetics and products and effect of chloride ion. *Hydrometallurgy*, 86, 206-220.
- Miller, J. D. ve Portillo, H. Q. (1979). Silver catalysis in ferric sulphate leaching of chalcopyrite. *XIII International Mineral Processing Congress*. Poland.

- Miller, K. J., Sylwestrzak, L. A. ve Baxter, K. G. (2008). Treatment of copper sulphide deposits – evaluation of a GalvanoxTM versus Sepon circuit configuration. *Alta Copper Conference*. Australia.
- Nielsen, N. C. (1967). *Copper Ecyclopedia of Chemical Technologies* (2nd ed.). New York: Kirk-Othmer.
- Nunez, C. ve Espiell, F. (1985). Kinetics model for the chemical dissolution of multiparticle systems. *Metallurgical Transaction*, 16B.
- Opera, F. (1963). Mechanism of the oxidation of iron and copper sulfides. *Mineral Metallurgy Quarterly*, 3, 193-212.
- Osepchuck, J. M. (1984). A history of microwave heating applications, *The Institue of Electrical and Electronics Engineers Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 1200-1224.
- Paul, R. (24 Şubat 2009). *Developments in the hydrometallurgical processing of the base metals uranium*. 26 Ağustos 2013, <http://www.saimm.co.za/Conferences/Hydro2009/Paul.ppt>.
- Palencia, I., Romero, R. ve Caranza, F. (1998). Silver catalyzed Indirect Bioleaching with Effects Seperation Process: Application to a Spanish copper-zinc sulphide concentrate. *Hydrometallurgy*, 66, 85-93.
- Peacey, J., Guo, X. J. ve Robles, E. (2004). Copper hydrometallurgy – current satus, preliminary economics, future direction and positioning versus smelting. *Transactions of the Nonferrous Metals Society of China*, 14 (3), 560-568.
- Perek, K. T. ve Arslan, F. (2003). Basınçlı liç ile Küre masif zengin bakır cevherinden metalik değerlerin kazanımı. *İstanbul Teknik Üniversitesi Dergisi*, 2 (3), 65-72.

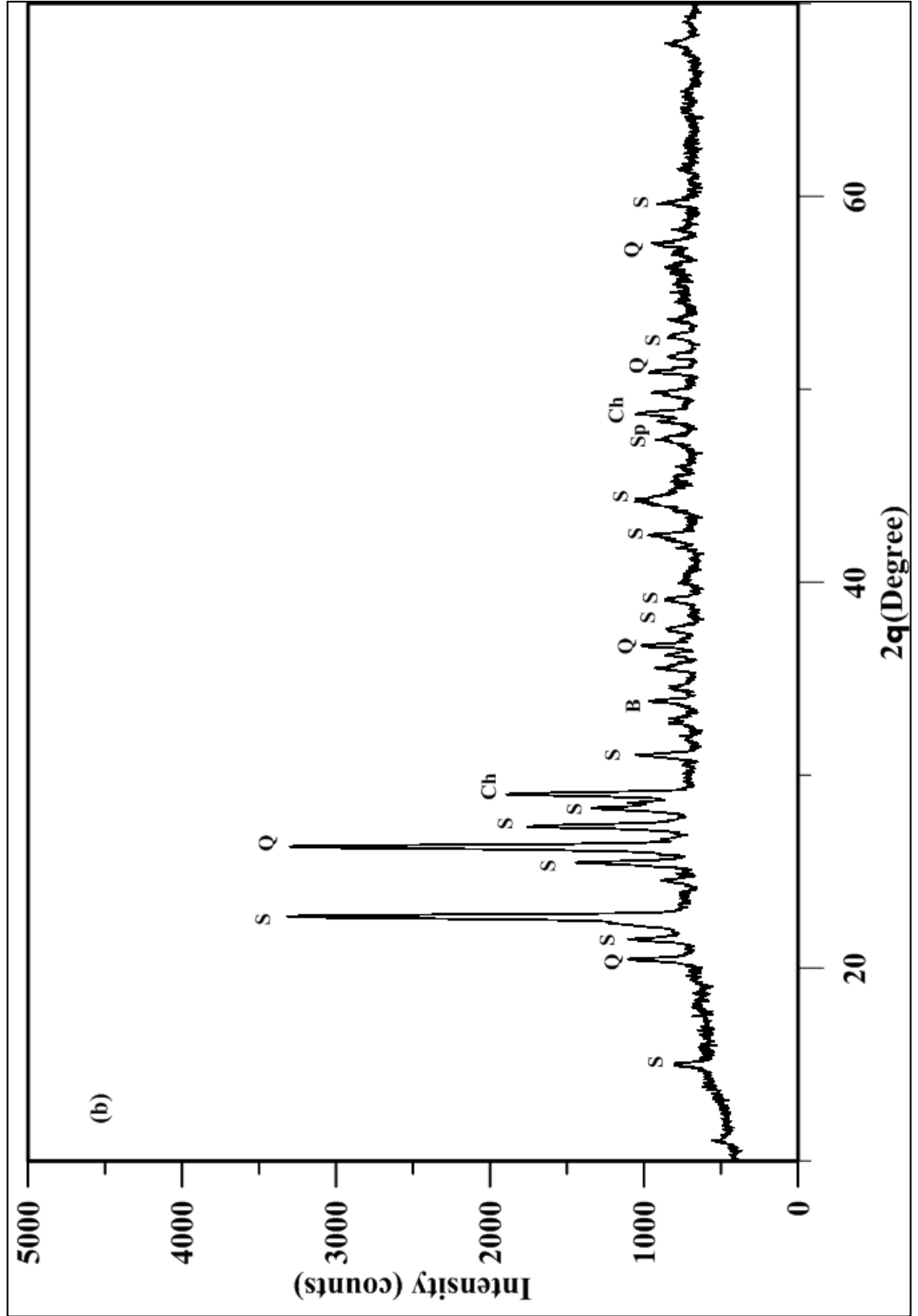
- Popovicova, M. ve Havlik, T. (2001). Microwave leaching of chalcopyrite, *Acta Metallurgica Slovaca*, 7 (1), 27-33.
- Prasad, S. ve Pandey, B. D. (1998). Alternative processes for treatment of chalcopyrite- a review. *Minerals Engineering*, 11(8), 763-781.
- Prasad, S. ve Pandey B. D. (1999). Thermoanalytical studies on copper-iron sulphides. *Journal of Thermal Analysis Calorimetry*, 58, 625-637.
- Roman, R. J. ve Benner, B. R. (1973). The dissolution of copper concentrates. *Mineral Science and Engineering*, 5 (1), 3-24.
- Sanchez, E. C., Umetsu, Y. ve Santo, F. (1996). Effects of grinding and hematite addition in acid leaching of chalcopyrite concentrate. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 29 (4), 714-716.
- Sarveswera Rao, K. ve Ray, H. S. (1998). A new look at characterisation and oxidative ammonia leaching behaviour of multimetal sulphides. *Minerals Engineering*, 11 (11), 1011-1024.
- Schiffman, R. F. (1992). Microwave processing in the us food industry. *Food Technology*, 46 (12), 50-56.
- Seifelnassr, A. A. S. ve Abouzeid, A. Z. M. (2000). Cevher hazırlamada yeni eğilimler: Bakteriyel akvitelerin kullanımı. *Cevher Hazırlama*, 4, 17-41.
- Silverman, M. P. ve Ehrlich, H. L. (1964). Microbial formation and degradation of minerals. *Advances in Applied Microbiology*, 6, 153-206.
- Taylor, A. ve Jansen, M. L. (1999). Hydrometallurgical treatment of copper sulphides. *Alta Copper Conference*. Australia.

- Toroman, Ö. ve Depçi, T. (2007). Kömürde mikrodalga ile ön işlem uygulamaları. *Madencilik*, 46 (3), 43-53.
- Traill, R. J. ve McCleand, W. R. (1926). *Investigation in ore dressing and metallurgy*. Canada: Depatment of Mines.
- Utin, T. (1988). *Hidrometalurjik süreçlerin kimyası*. Ankara: Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği Maden Mühendisleri Odası.
- United States Geological Survey. (2013). *Mineral Commodity Summaries*. 21 Mart 2013, minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2013/mcs2013.pdf.
- Vafaeian, S., Ahmadian, M. ve Rezaei, B. (2011). Sulphuric acid leaching of mechanically activated copper sulphidic concentrate. *Minerals Engineering*, 24, 1713-1716.
- Vikipedi. (2013a). Bakır, 14 Mart 2013, <http://tr.wikipedia.org/wiki/Bak%C4%B1r>.
- Wadsworth, M. E. (1979). *Rate processes of extractive metallurgy*. New York: Pleniun Press.
- Wadsworth, M. E. ve Miller, J. D. (1979). *Hydrometallurgical Processes*. New York: Pleniun Press.
- Weaian, D. (1997). Leaching behaviour of complex sulphide concentrate with chloride by microwave irradiation. *Rare Metals*, 16 (2), 152-155.
- Welham, N. J. (2001). Mechanochemical processing of gold-bearing sulphides. *Minerals Engineering*, 14 (3), 341-347.

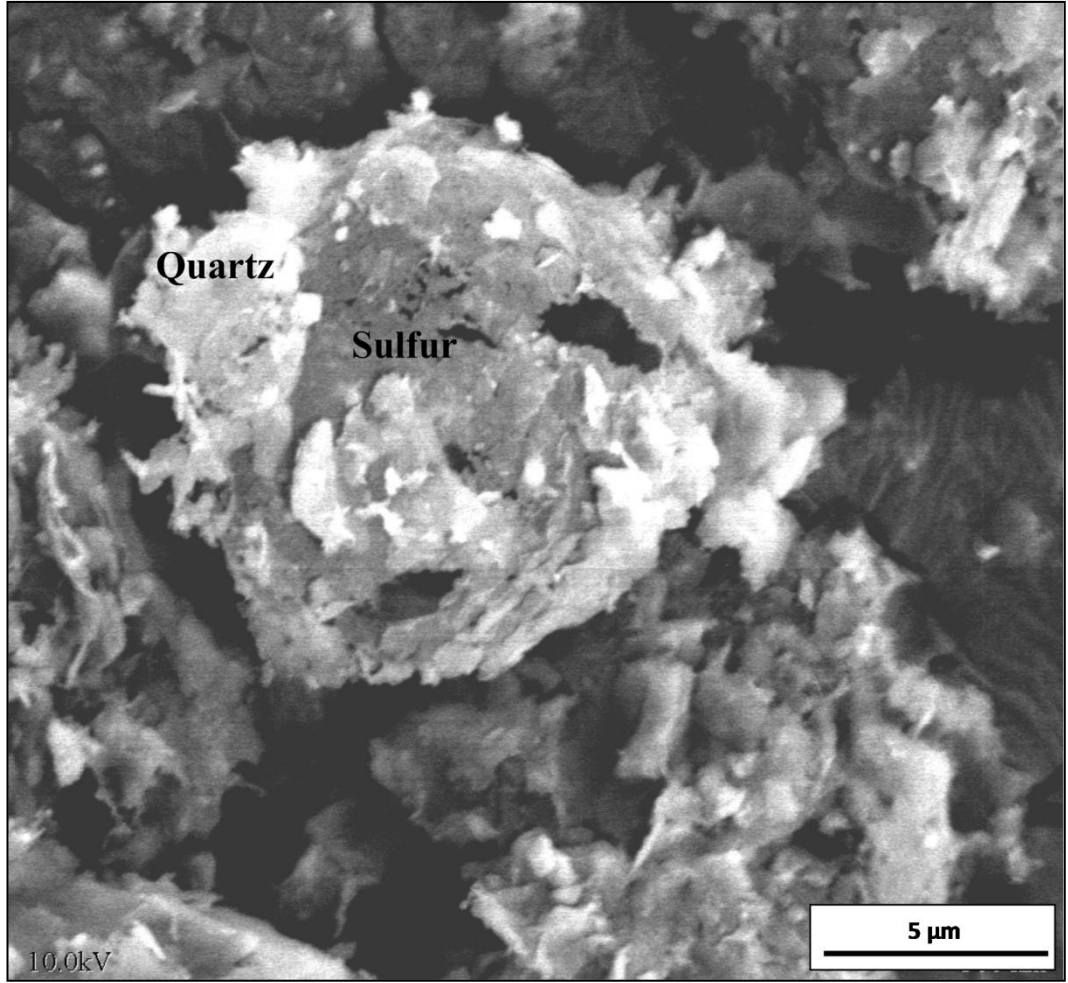
EKLER



Ek-1 Kalkopirit konsantresi (Besleme malı) XRD analiz diyagramı. Ch = kalkopirit, P = pirit, Sp = sfalerit, B = bornit, Q= kuvars.



Ek-2 15 mikron tane boyutunda flotasyon kalkopirit konsantresinin 120 °C ve 4 saatlik süre sonundaki liç ürününün XRD analiz diyagramı. Ch = kalkopirit, P = pirit, Sp = sfalerit, B = bornit, S = kükürt, Q = kuvars.



Ek-3 15 mikron tane boyutunda flotasyon kalkopirit konsantresinin 120 °C ve 4 saatlik süre sonundaki liç ürününün SEM analizi görüntüsü (x4000).