

**DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SÜLFÜRLÜ BAKIR FLOTASYON**  
**KONSANTRELERİNDEN HİDROMETALURJİK**  
**YÖNTEMLERLE BAKIR KAZANIMININ**  
**ARAŞTIRILMASI**

**Yurdagül TÜRKMEN**

**Nisan, 2011**

**İZMİR**

**SÜLFÜRLÜ BAKIR FLOTASYON  
KONSANTRELERİNDEN HİDROMETALURJİK  
YÖNTEMLERLE BAKIR KAZANIMININ  
ARAŞTIRILMASI**

**Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Doktora Tezi**

**Maden Mühendisliği Bölümü, Cevher Hazırlama Anabilim Dalı**

**Yurdagül TÜRKMEN**

**Nisan, 2011**

**İZMİR**

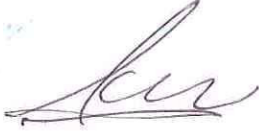
## DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

YURDAGÜL TÜRKMEN, tarafından PROF.DR. EROL KAYA yönetiminde hazırlanan “SÜLFÜRLÜ BAKIR FLOTASYON KONSANTRELERİNDEN HİDROMETALURJİK YÖNTEMLERLE BAKIR KAZANIMININ ARAŞTIRILMASI” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir doktora tezi olarak kabul edilmiştir.



Prof.Dr. Erol KAYA

Yönetici



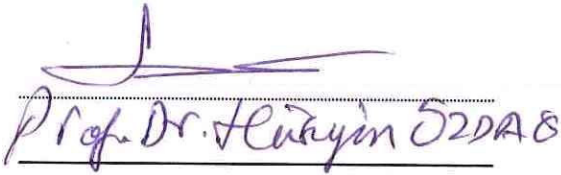
Prof.Dr. İlknur CÖCEN

Tez İzleme Komitesi Üyesi

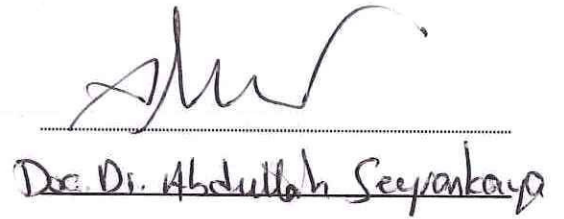


Prof.Dr. Ümran YÜKSEL


Tez İzleme Komitesi Üyesi



Jüri Üyesi



Jüri Üyesi



Prof.Dr. Mustafa SABUNCU

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

## TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın her aşamasında büyük desteğini gördüğüm, eleştirileri ile beni yönlendiren ve çalışmalarım esnasında gerekli ekipmanı sağlayan Danışmanım Sayın Prof.Dr. Erol Kaya'ya teşekkür ederim. Doktora çalışmalarım süresince ilgi ve desteklerini esirgemeyen, önerilerinden yararlandığım Sayın Prof.Dr. İlknur Cöcen ve Sayın Prof.Dr. Ümran Yüksel'e en derin şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarımı sürdürebilmem için destek olan ve MTA Ege Bölge Müdürlüğü bünyesinde çalışma imkanı sağlayan MTA Ege Bölge Müdürü Sayın Murat Topaloğlu, eski Bölge Müdürü Sayın Sinan Arslan, Sondaj ve Hafriyat Başmühendisi Sayın Sefa Bakraç ve Jeoloji Etüdlere Başmühendisi Sayın Ali Baykul'a içten teşekkürlerimi arz ederim.

MTA Ege Bölge Müdürlüğü kimya laboratuvarındaki çalışmalarım sırasında gerek mesleki bilgi ve gerekse deneysel araştırmalarım sırasındaki yardım ve katkılarından dolayı Kimyager Sayın Cemalettin Eren'e, Dokuz Eylül Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü kimya laboratuvarındaki kimyasal analizler esnasında özverili yardımlarından dolayı Kimya Teknisyeni Sayın Fatih Turan'a teşekkür ederim.

Konsantre numunelerinin temininde yardımcı olan Jeoloji Yüksek Mühendisi Sayın Ömer Faruk Gültaşlı ve Eti Bakır A.Ş.'den Jeoloji Mühendisi Sayın Hüseyin Yılmaz'a teşekkür etmek isterim.

Araştırmalarım esnasında manevi destekleriyle beni motive ederek enerjimin her zaman yüksek olmasını sağlayan arkadaşlarım Sayın Uzman Dr. Hatice Yılmaz ile Sayın Prof.Dr. Turan Batar'a, doktora çalışmalarım süresince her konuda yardımcı olan ve işlerimi kolaylaştıran arkadaşım bölüm sekreteri Sayın Figen Buhurcu'ya ve lisans öğrencisi Orkun Yavuzkan'a teşekkürü bir borç bilirim.

Yurdağül Türkmen

# SÜLFÜRLÜ BAKIR FLOTASYON KONSANTRELERİNDEN HİDROMETALURJİK YÖNTEMLERLE BAKIR KAZANIMININ ARAŞTIRILMASI

## ÖZ

Bakır üretiminin temel hammaddesi olan kalkopirit cevheri, flotasyon teknikleriyle zenginleştirilerek bir konsantre elde edildikten sonra, genellikle pirometalurjik yöntemlerle işlenir. Diğer taraftan, sağladığı çevresel ve ekonomik avantajlar nedeniyle, kalkopirit cevherinden ve konsantresinden hidrometalurjik yöntemlerle bakır üretimi önemli bir konu haline gelmiştir.

Bu çalışma, Eti Bakır A.Ş.'ne ait Küre flotasyon tesisinden temin edilen kalkopirit konsantresi numunesinden liç yöntemleriyle bakırın sulu çözeltiye alınabilme özelliklerinin incelenmesi araştırmalarını kapsamaktadır. Bu kapsamda; sülfürik asit liçi, konvansiyonel ve mikrodalga fırında ısıl işleme tabi tutulan numunelerin sülfürik asit liçi, demir (III) klorür-hidroklorik asit liçi, sülfürik asit-sodyum klorür liçi ve bakır (II) klorür-sodyum klorür-hidroklorik asit liçi araştırmaları gerçekleştirilmiştir.

Araştırmalarda kullanılan kalkopirit konsantresinin temel bileşenler olarak yüzde 16,93 Cu, yüzde 37,24 Fe ve yüzde 45,38 S içerdiği belirlenmiştir. Konsantrenin mineralojik analizlerinde ana mineraller olarak kalkopirit ve pirit, daha az miktarda kovellit, kalkosit, bornit, sfalerit, markasit, pirotit, linneit, bravoit ve tenantit içerdiği tespit edilmiştir.

Liç uygulamalarında sıcaklık, süre, asit konsantrasyonu, karıştırma hızı, katı-sıvı oranı, öğütme suretiyle yapılan mekanik aktivasyonun, konvansiyonel ve mikrodalga ısıl işlem uygulamasının bakır ve demir çözünme verimi üzerindeki etkileri araştırılmıştır.

Konvansiyonel sülfürik asit liçinde çözünmenin yavaş olarak gerçekleşmesi

nedeniyle, kalkopirit konsantre numunesine konvansiyonel ve mikrodalga ile ısıtma işlemi uygulanmıştır. Kalkopirit konsantresinin kavrulma işleminde selektif sülfatlaşma esas alınmış, bakırın kolay çözünen sülfat formuna, demirin ise çözünmeyen özellikte hematit mineraline dönüşebildiği tespit edilmiş ve düşük sıcaklıkta, yüksek bakır ve düşük demir çözünme verimi elde edilebilmiştir. Mikrodalga ısıtma işlemi deneyleri ile kalkopirit ve pirit minerallerinin kısmen kalkosiyanit ve hematit formuna dönüştüğü tespit edilmiştir ve liç sonrası bakır verimi konvansiyonel ısıtma işlemdeki kadar olmamıştır.

Kalkopiritin atmosferik koşullarda demir (III) klorür-hidroklorik asit liçinde çözünme kinetiği üzerinde en etkili faktörün sıcaklık olduğu tespit edilmiştir. Yüksek sıcaklıkta bakır çözünme verimi yüksektir. Sülfürik asit-sodyum klorür kullanılarak yapılan liç araştırmalarında sodyum klorürün bakır çözünmesi üzerinde olumlu etkileri olduğu, ancak verimde fazla bir artış sağlamadığı tespit edilmiştir. Kısmi oksijen basıncı altında yapılan deneylerde ise oksijenin çözünme verimini artırıcı etki yaptığı belirlenmiştir. Bakır (II) klorür-sodyum klorür-hidroklorik asit liçinde çözünme hızının diğer yöntemlere göre daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Bakır (II) klorür, sodyum klorür ve sıcaklığın çözünme hızı üzerinde etkili olduğu belirlenmiştir. Demir (III) klorür liçindeki gibi yüksek verim elde etmek için çok yüksek sıcaklık gerekmekte ve ortama demir iyonları girmemesi nedeniyle çözüldükten sonra bakırın kazanılması aşaması daha sorunsuz olmaktadır.

Öğütülerek hazırlanan mekanik aktivasyon numuneleri ile yapılan deneylerde tane boyutunun küçülmesinin çözünme kabiliyetini çok fazla artırmadığı tespit edilmiştir.

**Anahtar sözcükler :** Kalkopirit konsantre liçi, Kalsinasyon, Sülfatlama, Mikrodalga ısıtma, Mekanik aktivasyon, Sülfürik asit, Sodyum klorür, Demir (III) klorür, Bakır (II) klorür, Çözünme kinetiği

# **INVESTIGATING THE RECOVERY OF COPPER FROM SULPHIDE COPPER FLOTATION CONCENTRATES BY HYDROMETALLURGICAL TREATMENTS**

## **ABSTRACT**

Chalcopyrite ore, being a base raw material for copper production, is usually utilised pyrometallurgically after the beneficiation to obtain a concentrate by using flotation techniques. On the other hand, hydrometallurgical copper production from chalcopyrite ore and its concentrate has become an important issue because of it provide some environmental and economical advantages.

The aim of this study is to investigate the extraction characteristics of copper from chalcopyrite concentrate in aqueous solution by using different reactants. The chalcopyrite concentrate samples used in the experiments was provided from Kure Copper Flotation Concentrator Plant. The application of sulfuric acid leaching, the influence of conventional and microwave heat-treated chalcopyrite concentrate on the leaching characteristics in sulfuric acid solutions, ferric chloride - hydrochloric acid leaching, sulfuric acid - sodium chloride leaching, cupric chloride - sodium chloride – hydrochloric acid leaching of chalcopyrite concentrates under atmospheric pressure conditions have been investigated.

It was determined that the chalcopyrite concentrate contains 16,93 percent Cu, 37,24 percent Fe and 45,38 percent S as a major constituents. Chalcopyrite and pyrite were the dominant minerals in the flotation concentrate sample. The sample contains little amounts of covellite, chalcocite, bornite, sphalerite, marcacite, pyrrhotite, linneite, bravoite and tennantite.

In the leaching tests, the effects of parameters such as temperature, leaching time, initial acid concentration, agitation rate, liquid to solid ratio, grinding time for mechanical activation, conventional and microwave heat-pretreatment application of Cu and Fe dissolution were investigated.

The effects of dissolution copper and iron of a chalcopyrite concentrate in sulfuric acid solution were investigated with the aid of conventional and microwave heat treatment application because of the copper dissolution is very slow at the atmospheric leach conditions in sulfuric acid solution. Selective sulphation was based during calcination of chalcopyrite concentrate, iron could be converted to non-soluble hematite and sulphur to easy-soluble sulphates. After roasting experiments, calcined products were leached in very short time, yielding high copper and less iron dissolution could be obtained. The pyritic chalcopyrite concentrate during microwave irradiation in air partially decomposed to hematite and chalcocyanite which was possibly responsible for the increased copper extraction rate at higher microwave powers. Samples obtained from microwave heat treatment were subjected to sulfuric acid leaching and dissolution rate could not increased as to compare conventional heat treatment.

Dissolution temperature was found to be the most effective factor in controlling the dissolution kinetics, during the atmospheric ferric chloride-hydrochloric acid leaching. Increasing the temperature had an increasing effect on copper leaching recovery. The use of sulfuric acid-sodium chloride solutions has not increased copper dissolution at the optimum leaching conditions a lot. The presence of chloride ions had little effect on dissolution rate of copper in the absence of oxygen. The partial pressure of oxygen play important roles in the reaction kinetics. The leaching kinetics have been determined faster on the experiments utilizing the higher oxygen flow rate. Oxygen partial pressure enhanced the effect of chloride ions on the copper dissolution. As compared with the other methods, cupric chloride-sodium chloride-hydrochloric acid leaching is more advantageous. From the experimental results obtained in this investigation, dissolution rate was obtained higher than the other methods. It was determined that cupric ion, sodium chloride and temperature were found to be effective on the dissolution rate. To obtain high dissolution rate, very high temperature is not necessary and solution-purification stage is easier because of the iron ions does not pass into the solution and copper extraction from the solution is more smoothly. Applications using cupric chloride are increasing due to the higher oxidation potential and faster dissolution kinetics in cupric chloride solutions when



compared to ferric chloride.

The purpose of the mechanical activation was to increase the copper extraction by decreasing the particle size and increase its reactivity with increasing the surface area. Results showed, however, that copper dissolution was not substantial at decreased size.

**Keywords:** Chalcopyrite concentrate leaching, Calcination, Sulphation, Microwave irradiation, Mechanical Activation, Sulfuric acid, Sodium chloride, Ferric chloride, Cupric chloride, Dissolution kinetics

## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU .....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZ .....	iv
ABSTRACT.....	vi

<b>BÖLÜM BİR – GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
--------------------------------	----------

<b>BÖLÜM İKİ – GENEL BİLGİLER.....</b>	<b>10</b>
--	-----------

2.1 Bakır ve kalkopirit hakkında genel bilgiler .....	10
2.1.1 Bakır cevherlerinin zenginleştirilmesi .....	13
2.1.1.1 Fiziksel yöntemlerle zenginleştirme .....	13
2.1.1.2 Flotasyonla zenginleştirme .....	14
2.1.1.2.1 Selektif flotasyon.....	15
2.1.1.2.2 Kollektif-selektif flotasyon .....	15
2.1.1.2.3 Liç-çöktürme-flotasyon (LPF) .....	15
2.1.1.2.4 Kollektörsüz flotasyon .....	16
2.1.1.3 Hidrometalurjik yöntemlerle zenginleştirme .....	16
2.1.1.3.1 Liç yöntemleri .....	17
2.1.1.3.2 Sülfürlü bakır cevherlerinin kalsinasyonu .....	25
2.1.1.3.3 Sülfürlü bakır cevherlerinin liçi .....	40
2.1.1.3.4 Mekanik aktivasyon .....	56
2.1.1.3.5 Bakır üretim proses uygulamaları .....	58

<b>BÖLÜM ÜÇ – MALZEME VE YÖNTEM .....</b>	<b>76</b>
---	-----------

3.1 Etibank Küre bakırlı pirit işletmesi konsantratör tesisi.....	76
3.2 Malzeme.....	78

3.2.1 Kalkopirit konsantresinin temini ve hazırlanması .....	80
3.2.2 Mineralojik analizler .....	86
3.2.3 Kimyasal reaktifler .....	89
3.2.3.1 Sülfürik asit .....	89
3.2.3.2 Demir (III) klorür .....	89
3.2.3.3 Bakır (II) klorür .....	89
3.2.3.4 Sodyum klorür .....	90
3.3 Deneysel yöntem .....	90
3.3.1 Atmosferik koşullarda yapılan liç araştırmaları .....	90
3.3.2 Sülfatlayıcı kavurma araştırmaları .....	92
3.3.2.1 Konvansiyonel ısıl işlem .....	92
3.3.2.2 Mikrodalga ile ısıl ön işlem .....	95
3.3.3 Mekanik aktivasyon .....	97
3.4 Analizlerin yapılışı .....	98
3.4.1 Kalkopirit konsantresi numunelerine uygulanan kimyasal analizler .....	98
3.4.1.1 Kükürt tayini .....	100
3.4.1.2 SiO <sub>2</sub> tayini .....	101
3.4.1.3 Kızdırma kaybı tayini .....	101
3.4.1.4 Au ve Ag analizi .....	102
3.4.2 Liç çözeltilerinin analizi .....	102
3.5 Çözünme kinetik modelleri ve kinetik değerlendirmeler .....	103

## **BÖLÜM DÖRT – ZENGİNLEŞTİRME ARAŞTIRMALARI .....** 107

4.1 Sülfürik asit liçi araştırmaları .....	107
4.1.1 Kalkopirit konsantresinin atmosferik koşullarda sülfürik asit liçi araştırmaları .....	107
4.1.1.1 Sülfürik asit liçinde liç sıcaklığı ve süresinin metal çözünme verimine etkisi .....	108
4.1.1.2 Sülfürik asit liçinde asit derişiminin metal çözünme verimine etkisi .....	110
4.1.1.3 Sülfürik asit liçinde karıştırma hızının metal çözünme verimine etkisi .....	111
4.1.1.4 Sülfürik asit liçinde katı-sıvı oranının metal çözünme verimine etkisi .....	113

4.1.1.5 Sulfürik asit liçinde mekanik aktivasyonun (öğütme süresinin) metal çözünme verimine etkisi.....	114
4.1.2 Konvansiyonel fırında kavurma işlemine tabi tutulan kalkopirit flotasyon konsantresinin atmosferik koşullarda sulfürik asit liçi araştırmaları.. ..	115
4.1.2.1 Kavurma sıcaklığı ve süresinin çözünmeye etkisi. ....	116
4.1.3 Mikrodalga ile ısısal ön işleme tabi tutulan kalkopirit flotasyon konsantre numunesinin atmosferik koşullarda sulfürik asit liçi araştırmaları.. ..	119
4.1.3.1 Mikrodalga ısısal ön işleme tabi tutulan kalkopirit flotasyon konsantresinin atmosferik koşullarda sulfürik asit liç deneylerinde mikrodalga gücü ve mikrodalga uygulama süresinin çözünme verimine etkisi. ....	122
4.1.3.2 Mikrodalga ısısal işleme tabi tutulan flotasyon konsantresinin atmosferik koşullarda sulfürik asit liç deneylerinde sıcaklığın metal çözünme verimine etkisi.. ..	127
4.1.3.3 Mikrodalga ısısal ön işlem uygulamasının atmosferik koşullarda sulfürik asit liçine tabi tutulan kalkopirit flotasyon konsantresinden bakır çözünme kinetiğine etkisi.....	132
4.1.4 Mikrodalgada ısısal ön işlem uygulanan ve uygulanmayan kalkopirit flotasyon konsantresi numunelerinin atmosferik koşullarda su liçi.....	134
4.1.5 Sonuç.....	135
4.2 Kalkopirit konsantresinin atmosferik koşullarda asidik demir III klorür liçi araştırmaları .....	139
4.2.1 Demir (III) klorür liçinde liç süresinin metal çözünme verimine etkisi.	139
4.2.2 Demir (III) klorür liçinde katı-sıvı oranının metal çözünme verimine etkisi.	141
4.2.3 Demir (III) klorür liçinde Fe <sup>3+</sup> konsantrasyonunun metal çözünme verimine etkisi.....	142
4.2.4 Demir (III) klorür liçinde HCl derişiminin metal çözünme verimine etkisi..	143
4.2.5 Demir (III) klorür liçinde liç sıcaklığının metal çözünme verimine etkisi.. ..	144
4.2.6 Demir (III) klorür liçinde mikrodalga ısısal işlemin metal çözünme verimine etkisi.....	147
4.2.7 Demir (III) klorür liçinde öğütme süresinin metal çözünme verimine etkisi.	148
4.2.8 Atmosferik koşullarda demir (III) klorür liçinde kalkopirit konsantresinden	

bakır çözünme kinetiği.....	149
4.2.9 Sonuç.....	154
4.3 Kalkopirit konsantresinin atmosferik koşullarda H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -NaCl liçi araştırmaları..	155
4.3.1 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -NaCl liçinde liç süresinin metal çözünme verimine etkisi..	157
4.3.2 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -NaCl liçinde H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> konsantrasyonunun metal çözünme verimine etkisi.....	158
4.3.3 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -NaCl liçinde NaCl konsantrasyonunun metal çözünme verimine etkisi.....	159
4.3.4 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -NaCl liçinde karıştırma hızının metal çözünme verimine etkisi.	160
4.3.5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -NaCl liçinde katı-sıvı oranının metal çözünme verimine etkisi..	162
4.3.6 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -NaCl liçinde liç sıcaklığının metal çözünme verimine etkisi....	163
4.3.7 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -NaCl liçinde oksijen akış hızının metal çözünme verimine etkisi...	166
4.3.8 Oksijen kullanılmak suretiyle yapılan H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -NaCl liçinde liç sıcaklığının metal çözünme verimine etkisi.....	167
4.3.9 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -NaCl liçinde öğütme süresinin metal çözünme verimine etkisi..	170
4.3.10 Atmosferik koşullarda H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -NaCl liçinde kalkopirit konsantresinden bakır çözünme kinetiği..	172
4.3.11 Atmosferik koşullarda oksijen kullanılmak suretiyle yapılan H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -NaCl liçinde kalkopirit konsantresinden bakır çözünme kinetiği.....	174
4.3.12 Sonuç.....	177
4.4 Kalkopirit konsantresinin atmosferik koşullarda bakır (II) klorür liçi araştırmaları..	179
4.4.1 Bakır (II) klorür liçinde liç süresinin metal çözünme verimine etkisi...	179
4.4.2 Bakır (II) klorür liçinde Cu <sup>2+</sup> konsantrasyonunun metal çözünme verimine etkisi.....	180
4.4.3 Bakır (II) klorür liçinde HCl derişiminin çözünme verimine etkisi ..	182
4.4.4 Bakır II klorür liçinde NaCl derişiminin metal çözünme verimine etkisi.	183
4.4.5 Bakır (II) klorür liçinde karıştırma hızının metal çözünme verimine etkisi.....	184
4.4.6 Bakır (II) klorür liçinde katı-sıvı oranının çözünme verimine etkisi.....	185
4.4.7 Bakır (II) klorür liçinde liç sıcaklığının metal çözünme verimine etkisi...	186

4.4.8 Atmosferik şartlarda bakır (II) klorür liçinde kalkopirit konsantresinden bakır çözünme kinetiği.....	192
4.4.9 Sonuç.....	197
<b>BÖLÜM BEŞ – SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....</b>	<b>198</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>210</b>
<b>EKLER.....</b>	<b>225</b>

## BÖLÜM BİR

### GİRİŞ

Günümüzde bakır, kurşun ve çinko gibi temel metallerin üretimi için en önemli kaynaklar, sülfürlü cevherler ve konsantrelerdir. Bakır, doğada oksitli ve sülfürlü cevherler halinde bulunmakla beraber mevcut rezervlerin önemli bir kısmı sülfürlü cevherlerden oluşmaktadır. Kalkopirit ( $\text{CuFeS}_2$ ), dünya bakır ihtiyacının önemli bir kısmını karşılayan ve sülfürlü bakır cevherlerinde en yaygın olarak karşılaşılan mineraldir. Kalkopirit, tabiatta genellikle pirit ( $\text{FeS}_2$ ) gibi yan minerallerle birlikte bulunmakta ve flotasyon işlemi ile zenginleştirilerek konsantre haline getirildikten sonra genellikle pirometalurjik yöntemlerle işlenmektedir. Bu konsantrelerden konvensiyonel izabe yöntemleri ile mat elde edilmekte, mattan konversitaj işlemiyle (reverber + konverter veya flaş + konverter) % 99 Cu içeren blister bakır üretilmektedir. Daha sonra blister bakır, rafinasyon işlemlerine tabii tutularak elektrolitik bakır üretilir. Diğer taraftan oksitli cevherlerin tamamına yakını ve sülfürlü cevherlerin de az bir kısmı hidrometalurjik yöntemlerle zenginleştirilmektedir.

Flotasyon işlemi, üretim maliyetleri üzerine önemli olumlu etkileri olan bir zenginleştirme işlemi olup, esasen sülfürlü cevherlere uygulanabilir ve % 0,5-1,5 arasında bakır içeren bir cevherden % 17 ve üzerinde bakır içeren bir konsantre elde edilebilmesine imkan sağlar.

Dünyada yaygın olarak, bakır konsantrelerinden konvensiyonel olarak izabe + rafinasyon yöntemleri ile metalik bakır üretilmesine karşın, bu yöntem pahalı ilk yatırım/işletme maliyetleri gerektirmesi ve olumsuz çevresel etkiler yüzünden ( $\text{SO}_2$  ve diğer zehirli gazların açığa çıkması ve arsenik, kurşun, bizmut, vb. içeren izabe atıkları) önemini yitirmektedir. Pirometalurjik yöntemde her ne kadar bakır verimi yüksek olsa da  $\text{SO}_2$ 'in atmosfere verilmesi prosesin en büyük dezavantajıdır.  $\text{SO}_2$  gazından sülfürik asit üretimi yüksek başlangıç yatırım maliyeti ve taşıma giderleri

nedeniyle ekonomik değildir. Ayrıca üretilen sülfürik aside pazar bulmak da oldukça güçtür. Atmosfere verilen gazlar ( $SO_2$  ve diğer zehirli gazlar), başta asit yağmurları olmak üzere önemli çevresel problemlere neden olmaktadır.

Diğer taraftan, her geçen gün daha düşük tenörlü cevher yataklarının işlenmesinin zorunlu hale gelmesi doğal olarak, konsantre tenörlerinin ve kazanma veriminin düşmesine neden olmaktadır. Düşük tenörlü konsantreler de birim izabe maliyetinin yüksek olması nedeniyle ekonomik çekiciliğini kaybetmektedir. Cevher tenörünün aşırı düşmesi, flotasyon işleminin de ekonomikliğini ortadan kaldırmaktadır. Ayrıca, endüstride çok yüksek saflıkta metalik bakıra ihtiyaç duyulması ve pirometalurjik prosesler ile yüksek kalitede bakır üretiminin ek saflaştırma işlemleri gerektirmesi, maliyetlerde önemli artışların meydana gelmesine neden olmaktadır.

Hidrometalurjik yöntemlerin, cevher içindeki bakırla beraber bulunan diğer metallerin selektif olarak çok yüksek verimlerle ve yüksek saflıklarda kazanılabilmesi, izabe tesislerine oranla daha küçük ölçekte uygulanabilmesi, işlem kademelerinin azalması, yatırım maliyetlerinin daha düşük olması, hassas proses kontrolü yapılabilmesi ve çevresel etkileri gibi nedenlerden dolayı, sülfürlü cevher ve konsantrelerin işlenmesi için pirometalurjik yöntemlere alternatif olabilecek yeni yöntemlerin geliştirilmesi yönündeki çalışmalara hız verilmiştir (DTP raporu, 1996, 2001; Habashi,1995).

Kalkopiritten bakır üretimi yapan çeşitli hidrometalurjik prosesler mevcuttur. Bu proseslerde, genellikle uygulanan liç işlemleri kuvvetli yükseltgenler varlığında gerçekleştirilir. Ticari olarak uygulama imkanı bulmuş ve patent almış hidrometalurjik üretim yöntemlerinin başında Sherrit-Cominco, Cymet, Cyprus, Clear, Arbiter, Pheleps Dodge Basıncılı Liç Prosesi ve Hydro-copper prosesleri sayılabilir. Sherrit-Cominco prosesinde kalkopiritin kompakt yapısının bozulması için önce bir kavurma ve hidrojenle indirgeme işlemi uygulanır. Bu işlem sonunda elde edilen ve esasen bornitten ( $Cu_5FeS_4$ ) ibaret ürün, sülfürik asitle basınç liçine tabi tutulur. Cymet prosesinde yükseltgen olarak demir (III) klorür, Cyprus ve Clear prosesinde ise demir (III) klorürün yanında bakır (II) klorür kullanılır. Arbiter prosesi



esasen basınç altında gerçekleştirilen bir yükseltgen amonyak liçi prosesidir (Prasad ve Pandey, 1998). Pheleps Dodge-Placer Dome yüksek sıcaklık basınçlı liç prosesinde %85'i -37 µm olan konsantre kullanılarak 220 °C sıcaklıkta 30-40 atm kısmi oksijen basıncı altında otoklav liçi yapılmaktadır (Mc Donald ve Muir, 2007a). Pheleps Dodge'nin Bagdad'ta bulunan orta sıcaklık basınçlı liç prosesinde ise % 98'i 13-15µm olan konsantre kullanılmaktadır. 150-160 °C sıcaklık ve 200 psi oksijen kısmi basıncı altında liç yapılmaktadır (Mc Donald ve Muir, 2007b). Outokumpu tarafından Finlandiya Mongolia'da uygulanan Outotec Oyj Hydro-copper prosesinde kalkopirit konsantresi atmosferik basınçta kaynama noktasına yakın sıcaklıkta konsantre bakır II klorür ve sodyum klorür çözeltisi içerisinde liç edilmektedir. Demirin çökmesi ise oksijen yardımıyla sağlanmaktadır (Lundström ve diğer., 2005).

Bakır, doğada oksitli ve sülfürlü cevherler halinde bulunmakla beraber, mevcut rezervlerin önemli bir kısmı sülfürlü cevherlerden oluşmaktadır. Sülfürlü cevherler oksitli cevherlere göre çözünmeye karşı daha dirençlidir. Kalkopirit ( $CuFeS_2$ ), dünya bakır ihtiyacının önemli bir kısmını karşılayan ve sülfürlü bakır cevherlerinde en yaygın olarak karşılaşılan mineraldir. Bakır sülfür mineralleri içinde en zor çözünenlerden birisidir. Kalkopiritten hidrometalurjik olarak bakır üretimi için araştırılan yöntemler bir kaç kategoride incelenebilir. Bunlar, direkt liç yöntemleri, kavurma ön işlemini takiben elde edilen ürünün liçini kapsayan kombine yöntemler, otoklavda oksitleyici basınçlı liç ve bakteriyolojik liç yöntemleridir. Kalkopiritin çözünmesi için ya yükseltgen bir ortamda liç edilmesi gerekmekte veya kalsine edildikten sonra liç edilmektedir (Prasad ve diğer., 1996). Yükseltgen ortamlar olarak  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4 + O_2$ ,  $NH_3 + O_2$ ,  $FeCl_3$  veya  $FeCl_3 + CuCl_2$ ,  $CuCl_2$ ,  $Fe_2(SO_4)_3$  gibi çözeltiler kullanılabilir (Prasad ve Pandey, 1998). Diğer taraftan kalsinasyon esnasında  $Fe_2O_3$ ,  $FeSO_4$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $KCl$ ,  $NaCl$  ve  $NH_4Cl$ , aktif karbon,  $Ag^+$  iyonları gibi katkı maddeleri ilave edilerek de liç yapılabilir. Katkı maddesinin türüne göre değişik sıcaklıklardaki kalsinasyonda kalkopirit minerali çözünebilen bakır bileşiklerine dönüşmektedir.

Kalkopiritten bu yöntemler ile bakırın kazanımı için birçok çalışma yapılmış olup, bu çalışmalarda çeşitli reaktif ve yöntemlerin kullanılabilme imkanları

araştırılmıştır. Bu amaçla kalkopiritten bakırın liçi için temel reaktifler olarak, sülfürik asit (Antonucci ve Correa, 1995; Dreisinger ve Abed., 2002; Han ve Meng, 2003; Hiroyoshi ve diğer., 1997; Hiroyoshi ve diğer., 2001; Lu vd., 2000), nitrik asit (Bjorling ve diğer., 1976; Prasad ve Pandey, 1998), hidroklorik asit (Maurice ve Hawk, 1998; Tamagawa ve diğer., 2000a), amonyak (Feng ve Van Deventer, 2002; Sarveswara, Rao ve Ray, 1998) gibi liç vasıtalarının kullanılabilmesi yönünde çalışmalar yapılmıştır. Ayrıca bakır ekstraksiyon veriminin artırılması için, asidik liç proseslerinde, demir (III) klorür (Dutrizac, 1990, 1992; Jones ve Peters, 1976; Havlik ve diğer., 2000; Majima ve diğer., 1985; Maurice ve Hawk, 1998), demir (III) sülfat (Dutrizac, 1981; Hiroyoshi ve diğer., 2000; Lovas ve diğer., 2003) bakır (II) klorür (Bonan ve diğer., 1981; Dutrizac, 1978; Guy ve diğer., 1983; Hirato ve diğer., 1986; Hiroyoshi ve diğer., 1997, 2001; Lundström, 2009; Third ve diğer., 2002; Wilson ve Fisher, 1981), sodyum klorür (Lu ve diğer.; 2000; Maurice ve Hawk, 1998), mangan dioksit (Devi ve diğer., 2001) ve halojenürler (Han ve Meng, 2003) gibi reaktiflerin; bazik amonyak liçi proseslerinde ise tiyosülfatın (Feng ve Van Deventer, 2002) ve amonyum sülfatın (Sarveswara Rao ve Ray, 1998) kullanılabilme imkanları araştırılmıştır. Yapılan bir grup çalışmada da kalkopiritin tek başına ve çeşitli reaktiflerle kavurma-liç kombinasyonlarının (Akçıl, 2002; Chakraworthy ve Srikanth, 2000; Gülfen ve Aydın, 2002; Neou-Syngiuna and Scordilis 1990; Padilla vd., 2003c; Prasad ve Pandey, 1999), mekanik aktifleştirmenin (Gerlach ve diğer., 1973; Maurice ve Hawk, 1998, 1999), mikrodalga varlığında liçin (Al-Harashsheh ve diğer.; 2005; Antonucci and Correa, 1995; Havlik ve diğer., 2000, 2002; Kruesi ve Frahm, 1982; Lovas vd., 2003; Weian, 1997; Hua ve diğer., 2006), yüksek sıcaklıkta sülfürlemenin (Padilla ve diğer., 2003a, 2003b), klorinasyonun (Kanari ve diğer., 1999; Tamagawa ve diğer., 2000a, 2000b, 2001), kısmi oksijen basıncı altında otoklavda liçin (Marsden ve diğer., 2003; McDonald ve Muir, 2007a, 2007b) ve elementer kükürtün çözünmeyi engelleyici tabaka oluşturması veya demir sülfat tipi çökeleklerin reaksiyon hızını düşürmesini engellemek için bazı iyonların (gümüş iyonları, surfaktantlar (sodyum lignosülfonat), karbon partikülleri, demir tozları veya hematit) ilavesinin (Dutrizac, 1989; Havlik ve Kammel, 1995) kullanılabilme imkanları araştırılmıştır. Bunların dışında çok çeşitli bakteri kültürleri kullanılarak yapılan liç işlemleriyle bakırın ekstraksiyonunun incelendiği çalışmalar mevcuttur (Bevilaqua ve

diğer., 2002; Konishi ve diğer., 2000; Petersen ve Dixon, 2002; Romero ve diğer., 2003; Rubio ve Frutos, 2002; Stott ve diğer., 2000; Witne ve Philips, 2000).

Sülfürik asit oksitli bakır cevherlerinden bakır üretiminde en çok kullanılan liç çözültisidir. Sülfürlü minerallerin liç verimleri atmosferik basınçta genellikle düşüktür. Yalnızca birkaç sülfürlü mineral örneğın ZnS, NiS, CoS ve FeS seyreltik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözültisinde çözünebilir (Habashi, 1993). Sülfürik asit her ne kadar nitrik asit ve hidroklorik asit gibi kuvvetli ve etkili asit olmasa da ucuzdur ve sülfürlü minerallerin değerlendirilmesinde kullanılabilir (Prasad ve Pandey, 1998). Diğer asit ve reaktiflere göre fiyat avantajı vardır, çevreye zararı daha azdır, daha az korozyona sebep olur ve rejenerasyonu kolaydır (Olubambi ve Potgieter, 1980). Kalkopiritin kalsinasyonu ilgi çekicidir. Hidrometalurjik sistemlerde demir ve elementel kükürt en önemli problemlerdir. Kalsinasyon esnasında kalkopirit gibi sülfürlü cevherlerde demir çözünmeyen özellikte demir oksitlere ve bakır ise suda ve zayıf asitlerde çözünebilir özellikte sülfatlara dönüşmektedir (Prasad ve Pandey, 1998). Sülfürlü bakır cevherlerinden bakır cevherlerinin direkt kalsinasyonu veya cevhere bazı ilave maddeler katılarak kalsinasyonu sonucu suda çözünebilir özellikte bakır sülfat elde ederek bakırın çözünmesi üzerine bazı araştırmalar yapılmıştır. Prasad ve diğer. (1996) kalkopirite Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, FeSO<sub>4</sub> gibi maddeler ilavesiyle sülfatlaşma oluşumunu incelemişlerdir. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, FeSO<sub>4</sub> ilavesiyle oluşan sülfatlaşma, bu maddeler ilave olmadan oluşan sülfatlaşmadan daha fazla olarak elde edilmiştir. Neou-Syngiuna ve Scordilis, (1990) Greek kompleks sülfürlü konsantresinin sülfatlaşmasını araştırmışlardır. Belirlenen koşullarda sülfatlama kavurmasının selektif olabileceğini ve SO<sub>2</sub> emisyonunun kontrol edilebileceğini bildirmişlerdir. Buna ilaveten sülfürlü cevherden suda çözünebilir özellikli sülfat elde edilebileceğini ortaya koymuşlardır. M. Gülfen ve A.O. Aydın'ın (2008) Türkiye Artvin bölgesinden alınan kalkopirit cevheriyle yaptıkları çalışmada 873 K'de 1 saat süreyle kalsinasyonu yapılan cevherin 0,1 M'lık sülfürik asit ile 15 dakikalık liç işlemi sonunda % 77 Cu çözünme verimi elde edilmiştir.

Kalkopiritin sülfatlama prosesinde kavurma işlemi süresince cevherin çözünme durumu önemlidir. Kavurma işleminden sonra kavurma ürünü içinde bulunan bakır

suda çözünebilir sülfat içermektedir. Bu çalışmada kavurma sonrası elde edilen bu ürünün sülfürik asit içinde çözülmesi araştırılmıştır.

Son yıllarda cevher hazırlama ve ekstraktif metalurji alanında mikrodalga ısıtma ile ilgili gelişmeler kaydedilmiştir. Mikrodalga prosesinin potansiyel uygulamaları mikrodalga destekli öğütme, selektif mineral serbestleşmesi, minerallerin faz dönüşümleri, manyetik duyarlılıklarının artırılması ve metal oksitlerin karbotermik redüksiyonlarının artırılması olarak sıralanabilir. Mikrodalga uygulamasının liç kinetiğini artırdığı birçok araştırmacı tarafından ortaya konulmuştur (Antonucci ve Correa, 1995; Harrison, 1997; Havlik ve diğer., 2002; Lovas ve diğer., 2003; Weian, 1997). Mikrodalga, malzemeye seçimli ısıtma yapması nedeniyle konvansiyonel ısıtmaya göre daha hızlı ısıtmaktadır ve dolayısıyla çözünme hızını artırmaktadır. Mikrodalga deneyleri sırasında numunelerin eriştikleri en yüksek sıcaklıklar ölçülmüştür ve numunelerin XRD analizleriyle mineral yüzeylerindeki olası değişimler belirlenmeye çalışılmıştır. Bu amaca yönelik olarak numunelere farklı sürelerde ve güç seviyelerinde mikrodalga enerji uygulanmış ve mikrodalgada ısısız ön işleminin kalkopirit konsantresi numunelerinden bakır ve demirin çözünme verimine etkileri incelenmiştir.

Demir iyonları ekonomik açıdan en iyi oksitleyicilerden biridir (Dutrizac, 1992). Gerek  $Fe^{3+}$ , gerekse  $Fe^{2+}$  klorürlü suda çok kolay çözünmektedirler. Demir (III) klorür liçi daha iyi kinetiği ve yüksek verim elde edilmesinden dolayı genellikle demir (III) sülfat liçine tercih edilir. Metallerin genellikle sulu çözeltilerdeki klorürlü bileşik ve kompleksleri, sülfürlü bileşik ve komplekslerinden daha kararlı olduğu için, sülfürlü cevherlerin demir (III) klorür çözeltilesindeki liçi demir (III) sülfat çözeltilesindeki liçine nazaran daha hızlıdır. Demir (III) klorür liçi sülfürlü cevher ve konsantrelerin çözünmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır ve kalkopirit, sfalerit ve galen konsantrelerine birçok araştırmacı tarafından uygulanmıştır (Havlik ve diğer., 1995; Mulak ve Wawrzak, 1994).

Asidik ortamda oksitleyici kalkopirit liçi birçok araştırmacı tarafından çalışılmıştır. Bu çalışmalar sülfat veya klorür ortamında yapılmış olup, klorür-sülfat

kombinasyonu çok az bilim adamı tarafından denenmiştir. Buna ilaveten, oksijenin yerine oksitleyici olarak genellikle liç çözeltisine demir (III) ilave edilmektedir. Araştırmacılar atmosferik basınçta sülfat ortamında yapılan liçin yavaş olarak gerçekleştiği konusunda fikir birliği içindedirler (Olubambi and Potgieter, 2009). Kalkopiritin sülfürik asit liçinde çözünme hızı düşüktür. Ayrıca sülfürik asit ve tuzlar; hidroklorik asit, demir (III) klorür ve bakır (II) klorüre nazaran daha ucuzdur. Buna ilaveten, her ne kadar demir (III) iyonları son derece iyi bir oksitleyici ve iyi oksijen taşıyıcı ise de, liç proseslerinde konsantrasyonlarının kontrol altında tutulması gereklidir. Sülfürik asit-sodyum klorür liç kombinasyonu ile ortama dışarıdan demir iyonlarının girmemesi ve korosif etkisinin az olması ve çözeltiden kazanım aşamasında klorür iyonlarının oranının düşük olması yöntemin avantajlı taraflarıdır. Sisteme homojen biçimde oksijen verilmesiyle çözünme hızı artış göstermektedir (Lu ve diğer., 2000a).

Sülfat esaslı proseslerin belirgin avantajları, basit ve iyi anlaşılabilen kimyalarıdır. Sülfat ortamında liç sonrası metallerin kazanımı iyi bilinen solvent ekstraksiyon-elektroliz (SX-EW) teknolojisiyle yapılmaktadır. Bununla birlikte klorür esaslı proseslere ilgi artmaktadır. Bakır sülfürlerin sülfat liçi ile karşılaştırıldığında klorür liçinin birçok avantajı vardır. Metallerin çoğunun klorür iyonları içeren tuz çözeltilerinde çözünürlükleri bir hayli yüksektir. Klorürlü ortamda sülfürlü minerallerin liçi sülfat içeren çözeltilere nazaran çok daha kolaydır. Bunun nedeni klorür ortamında aktivasyon enerjisinin daha düşük olmasıdır (Lu ve diğer., 2000a). Klorürlü çözeltilerin hızlı kinetikleri, liçin atmosferik koşullarda yapılabilmesini sağlamakta ve metallerin yüksek çözünürlükleri sonraki aşamalarda daha küçük hacimli proses uygulamasını mümkün kılmaktadır. Ayrıca sülfürün elementel forma oksitlenebilmesi (böylece SO<sub>2</sub>'nin çevreye zararı önlenmiş olur) ve düşük tenörlü konsantrelere uygulanabilmesi önemli avantajlarından biridir. Buna ilaveten klorürlü çözeltilerin korosif olması nedeniyle ekipmanlarda özel konstrüksiyon malzemesi kullanılması nedeniyle refrakter bakım maliyeti daha düşüktür (Lundström, 2009).

Bakır (II) klorürün demir (III) klorüre nazaran yüksek oksidasyon potansiyeli ve daha hızlı çözünme kinetiği bakır (II) klorür uygulamalarının artmasına neden

olmaktadır (Peacey ve diğ er., 2004). Yüksek liç kinetikleri ve sülfürlü mineralleri passive etmemesi nedeniyle ilginçtir. Düşük tenörlü konsantrelere uygulanabilmesi, düşük enerji tüketimi, düşük sıcaklıkta hızlı kinetiği ve liç çözeltilerinin rejenerasyonu bakır (II) klorür araştırmalarına ilgiyi artırmaktadır. Demir (III) klorür liçindeki gibi ortama demir iyonları girmemesi nedeniyle çözültiden bakırın kazanılma aşaması daha sorunsuz olacaktır (Lundström, 2009).

Kalkopiritin liçi sırasında elementel kükürdün tanelerin etrafında çözünmeyi engelleyici bir tabaka oluşturması veya çeşitli demir çökeleklerinin oluşumu gibi etkenlerden dolayı reaksiyon hızları düşük olmaktadır. Diğ er yandan liç öncesi mekanokimyasal bir ön işlem, diğ er deyiş le mekanik aktivasyon uygulamasının çözünmeyi hızlandırdığı bilinmektedir (Balaz, 2000; Gerlach ve diğ ., 1973; Maurice ve Hawk, 1998, 1999). Mekanik aktivasyon ile metal sülfürlerin kimyasal reaksiyon yeteneklerinin arttığını gösteren pek çok çalışma yapılmıştır (Balaz ve diğ er., 1988; Eguivar, 1992; Gerlach ve diğ er., 1973; Gock, 1977; Welham, 2001). Bu işlemde çok ince öğütme yapılarak, taneler özgül yüzey enerjisi ve elastik uzama enerjilerinin artmasıyla fiziksel ve fizikokimyasal olarak yapısal değı şime uğ ratılmaktadır. Bunun sonucunda da daha sonraki çözme iş lemlerinde metal kazanma verimleri ve çözünme hızları artmaktadır (Balaz, 2000; Welham, 2001).

Basınçlı liç, yüksek sıcaklıktaki basınçların yanısıra oksitleyici gazların kullanılması nedeniyle doğal koşullarda yapılan liçten daha avantajlı olmaktadır. Ayrıca prosesin ekzotermik olması nedeniyle fazla ısı gerekmemektedir. Normal şartlarda zor çözünen, sülfürlü cevherlerden ve/veya konsantrelerden değı rli metalleri en kısa zamanda en yüksek verimle kazanmak amacıyla asidik veya bazik bir çözücü ile basınç altında çözme iş lemi uygulanmaktadır (Mc Donald ve Muir, 2007a, 2007b).

Küre piritli bakır flotasyon konsantrelerinin sülfürik asit liçi, konvansiyonel fırında kalsinasyon + sülfürik asit liçi, mikrodalga ısıtma + sülfürik asit liçi, sülfürik asit-sodyum klorür liçi, demir (III) klorür liçi ve bakır (II) klorür liçi yöntemleri ile değı rlendirilme olanaklarının araştı rılması bu çalışmanın konusunu oluşturmaktadır.

Yapılan deneylerle, kalkopiritten bakır ve demir metallerinin liçine, asit varlığının, asit konsantrasyonunun, katı-sıvı oranının, karıştırma hızının, sıcaklığın, sürenin ve mekanik aktifleştirmenin etkileri incelenmiştir. Çalışmalar sonunda uygulanan yöntemlerin optimum çözünme koşulları belirlenerek, elde edilen verilerle bakırın çözünme kinetikleri incelenmiş ve elde edilen sonuçlar bu tez kapsamında sunulmuştur. Ayrıca uygulanan yöntemlerin birbirine göre avantajlı ve dezavantajlı yönleri ortaya konmaya çalışılmıştır.

## BÖLÜM İKİ

### GENEL BİLGİLER

#### 2.1 Bakır ve Kalkopirit Hakkında Genel Bilgiler

Bakırın insanlar tarafından kullanılması çok eski çağlarda başlamıştır. İnsanlar, bakırı günlük yaşamlarında süs eşyası, silah ve el sanatlarında, mutfak malzemelerinin yapımında kullanmış, uygarlıkla birlikte bakıra olan ihtiyaç daha da artmıştır (Doğru, 1995).

Özellikle sanayileşme ile birlikte demir sanayinde büyük bir atılım sağlanmış ve demir yollarının gelişmesi, köprülerin yapımı, çeliğin üretimi ve seri üretime geçilmesi ile birlikte dünyadaki metal tüketimi de artmıştır. Günlük yaşantımızda birçok metalden faydalanılmaktadır. Bu metallerin farklı üretim teknikleri ve kullanım alanları günümüzde de sanayinin temel girdileri olarak bulunmaktadır. Bakır bu metaller arasında önemli bir yer tutar. Dünyada en çok kullanılan metallerin alüminyum, bakır, demir ve çinko olması da bakırın önemini göstermektedir. Günümüzde dünyada tüketimi yıllık 18 milyon tonun üzerine çıkan bakır; demir ve alüminyumla birlikte en çok kullanılan metallerden biridir. Bugün dünyada üretilen bakırın önemli bir bölümü elektrik sanayiinde daha düşük oranda da inşaat, ulaşım, makine ve teçhizatında kullanılmaktadır. Teknolojinin ilerlemesi ile birlikte bakırın yerine kullanılacak birçok madde (alüminyum, plastik, fiber optik gibi malzemeler) yerini alsaydı, bakıra duyulan ihtiyaç ve talepte hiçbir azalma olmamış, tersine devamlı artma görülmüştür.

Endüstride bakırın vazgeçilmez olmasının nedeni, çok çeşitli özelliklere sahip olmasıdır. Bakırın en önemli özellikleri arasında yüksek elektrik ve ısı iletkenliği, aşınmaya karşı direnci, çekilebilme, dövülebilme özelliği ve antikorozyon özelliği sayılabilir. Ayrıca alaşımları çok çeşitli olup, endüstride değişik amaçlı kullanılmaktadır.



Bakırın Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri;

Simgesi: Cu  
 Atom Numarası: 29  
 Atom Ağırlığı: 63,546 g/mol  
 Mohs Sertliği: 2,5-3  
 Yoğunluğu: 8,93-8,94 gr/cm<sup>3</sup>  
 Erime Noktası: 1083°C  
 Kaynama Noktası: 2300°C  
 Erime Isısı: 43 k.cal (1kg'ının erimesi için gerekli ısı)  
 Elektrik İletme Özelliği: %99,95  
 Nitrik asitte kolay çözünür.

Yeryüzünde yaklaşık 250 kadar bakır minerali vardır. Bu bakır minerallerinin ancak 10-15 kadarı ekonomik önem taşımaktadır. Bunlara örnek olarak, kalkopirit (CuFeS<sub>2</sub>), bornit (Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub>), kalkosin (Cu<sub>2</sub>S), kovelin (CuS), kuprit (Cu<sub>2</sub>O), tenorit (CuO), malakit (Cu<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>), azurit (Cu<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>), krizokol (CuSiO<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O), enargit (Cu<sub>3</sub>(As,Sb)S<sub>4</sub>), tetrahedrit (Cu<sub>12</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>13</sub>) ve tenantit (Cu<sub>8</sub>As<sub>2</sub>S<sub>7</sub>) verilebilir (Çilingir, 1996).

Kalkopiritin Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri;

Kimyasal Formülü: CuFeS<sub>2</sub>  
 Moleküler Ağırlığı: 183,53 g  
 Bileşimi: % 30,43 Fe, % 34,63 Cu, % 34,94 S  
 Mohs Sertliği: 3,5-4  
 Yoğunluğu: 4,28 gr/cm<sup>3</sup>  
 Kristal Sistemi: Tetragonal

Bakır üretimi dünyada pirometalurjik, hidrometalurjik, biyohidrometalurjik ve elektrometalurjik yöntemlerin kullanılması ile hurda metalinden yapılmaktadır. Pirometalurjik yöntemler sülfürlü, oksitli ve nativ bakır (doğal olarak bulunan metalik bakır) cevherlerine, hidrometalurjik ve biyohidrometalurjik yöntemler ise düşük tenörlü oksitli ve sülfürlü bakır cevherlerine uygulanmaktadır.

Elektrometalurjik yöntemler hidrometalurjik ve pirometalurjik yöntemlerden sonra daha çok saflaştırma amaçlı olarak kullanılmaktadır (Habashi, 1978). Pirometalurjik yöntemde zenginleştirilmiş bakır cevherleri 1100-1200 °C (1373-1473 K) sıcaklığında ergitilir, daha sonra kontrollü oksidasyon ile metalik bakır elde edilerek saflaştırma işlemine tabi tutulur (Cankut, 1973). Hidrometalurjik yöntemde cevher ya zenginleştirilerek ya da zenginleştirilmeden uygun bir çözücü ile bakır diğer metallerle birlikte liç edilmektedir. Sonra liç çözeltilerinden bakır metalik halde sementasyon veya elektrometalurjik yöntemle elde edilmektedir. Bazen bakır cevherleri 400-600 °C (673-873 K) sıcaklıklarında kalsine edildikten sonra liç işlemi uygulanmaktadır (Dunn, 1997). Ayrıca pirometalurjik yöntemlerle elde edilen ara ürün ve atıklara da hidrometalurjik yöntemler uygulanarak bakır veya diğer metaller kazanılabilmektedir. Biyohidrometalurjik yöntemler son yıllarda geliştirilmiş olup, bakteri ve uygun çözücülerin kullanılarak bakır cevherlerinden bakır kazanılmasında kullanılan yöntemler arasındadır. Elde edilen liç çözeltilerinden bakır diğer hidrometalurjik yöntemlere benzer şekilde kazanılmaktadır. Elektrometalurjik yöntemler daha çok bakır saflaştırma işlemlerinde kullanılmaktadır. Saflaştırma işleminin dışında sülfürlü bakır cevherleri (özellikle kalkopirit) karbon ile preslenerek anot olarak kullanılmakta ve anodik çözündürme olarak bilinen elektrometalurjik yöntem ile bakır cevherinden katotta saf bakır metalinin birikmesiyle üretim yapılabilir (Habashi, 1978; Lu ve diğer., 2000b).

Son yıllara kadar dünya genelinde % 80-90 oranında bakır üretimi pirometalurjik yöntemlerle yapılmaktaydı. Ancak hidrometalurjik ve biyohidrometalurjik yöntemlerle ilgili araştırmaların artmasıyla birlikte pirometalurjik yöntemle bakır üretim oranı düşmektedir. Pirometalurjik yöntemlerde cevherlerin zenginleştirilmesinin gerekmesi, üretim esnasında çevreye zarar veren SO<sub>2</sub> gazlarının yayılması, arsenik gibi daha uçucu bileşenlerin kaybı, diğer metallerin yüksek oranda kazanılamaması ve birkaç işlem basamağında (flotasyon, ergitme, oksidasyon) toplam bakır kaybının yüksek olması hidrometalurjik yöntemler üzerine yapılan çalışmaların yoğunlaşmasına sebep olmuştur. Pirometalurjik yöntemlerin önemli avantajı ise bakır cevherlerinde bulunan altın, platin ve gümüş gibi değerli soy metallerin üretim boyunca zenginleşerek elektrolitik saflaştırma safhasında anot

çamuru halinde yan ürün olarak elde edilebilir olmasıdır (Prasad ve Pandey, 1998; Fisher, 1994). Bütün bunlara karşılık, cevher içindeki diğer metallerin de daha az sayıda işlem basamağında elde edilebilmesi, yatırım maliyetlerinin düşük olması, çevre kirlenmesinin az olması, gerekli kontrollerin daha hassas yapılması hidrometalurjik yöntemlerin gittikçe pirometalurjik yöntemlerin yerini almasına sebep olmuştur. Pirometalurjik yöntemlerde işlenecek bakır cevherlerinin belli bir oranda zenginleştirilmesi gerekirken hidrometalurjik yöntemlerde zenginleştirme gerekmemektedir (Doğru, 1995). Bakır cevherinde Cu, Zn ve Pb bulunduğu, bu kompleks sülfürlü cevherden ayrı ayrı istenen oranda bakır, çinko ve kurşun sülfür konsantrasyonlarının elde edilmesi zor olmaktadır. Böylece kompleks sülfürlü cevherlerde liç yapılarak metallerin kazanılması daha uygun olmaktadır (Fisher, 1994). Nativ bakır üretimi pirometalurjik yöntemle yapılmaktadır. Ancak dünya genelinde nativ bakır cevheri bulunan maden yatakları çok azdır. Daha çok hurda bakır için bu yol izlenir. Oksitli bakır cevherleri zengin tenöre sahip olduğunda pirometalurjik yöntemle işlenirken, düşük tenörlü oksitli bakır cevherleri hidrometalurjik yöntemle işlenmektedir (Cankut, 1973).

### ***2.1.1 Bakır Cevherlerinin Zenginleştirilmesi***

Bakır cevherlerinin zenginleştirilmesinde fiziksel, kimyasal ve fizikokimyasal yöntemler kullanılmaktadır. Fiziksel zenginleştirme genellikle iri boyutta gerçekleştirilen bir ön zenginleştirme işlemi olup; mineraller arasındaki özgül ağırlık, radyoaktif duyarlılık, fotometrik duyarlılık, manyetik duyarlılık gibi farklılıklardan, kimyasal zenginleştirmede ise mineraller arasındaki çözünürlük farkından; fizikokimyasal yöntemlerle (flotasyon) zenginleştirmede minerallerin farklı yüzey özellikleri göstermelerinden faydalanılmaktadır (Çilingir, 1996).

#### ***2.1.1.1 Fiziksel Yöntemlerle Zenginleştirme***

Fiziksel yöntemlerle bakır cevherlerinin zenginleştirilmesi genel olarak bir ön zenginleştirme işlemi olarak uygulanmaktadır. Bu yöntemde değerli minerallerle gang mineralleri arasındaki özgül ağırlık, manyetik duyarlılık, fotometrik ve

radioaktif özellik farklarından yararlanılmaktadır. Ön zenginleştirme, iri boyutta artıkların mümkün olduğunca az bir kaçakla uzaklaştırılması işlemi olup bu işlemin uygulanmasıyla, flotasyona beslenen cevher içerisindeki kil mineralleri oranı azalmakta, cevherin değerli metal içeriği artmakta, böylece flotasyonda elde edilen nihai konsantrelerin bakır içeriği ve kazanma verimlerinde artış olmaktadır. Diğer yandan ön zenginleştirme sonucunda iri boyutta işletme ve zenginleştirme maliyetleri düşmekte, öğütme ve flotasyon ünitelerinde kapasite artışı sağlanmaktadır. Ayrıca depolanması gereken ince boyutlu artık miktarı da azalmaktadır (Gül, 2001; Özkol, 1986; Perek ve Arslan, 2003; Sivamohan ve Forssberg, 1991).

### *2.1.1.2 Flotasyonla Zenginleştirme*

Ekonomik değer taşıyan sülfürlü bakır minerallerinin tümü anyonik toplayıcılar (ksantatlar ve ditiyofosfatlar) ve çamyağı veya bir alkol köpürtücü olarak kullanılarak başarıyla yüzdürülebilirler. Cevherde bulunan metal sülfür minerallerinin serbestleşme boyutu 30 mikrondan küçük ise, toplam serbestlik derecesine öğütülmüş cevherden flotasyonla toplu konsantr üretilir. Elde edilen konsantreler pirometalurjik ve/veya hidrometalurjik yöntemlerle değerlendirilirler (Atak, 1982; Schubert, 1967).

Sülfürlü cevherlerin orta derecede okside olması durumunda liç-çöktürme-flotasyon yöntemi kullanılabilir. Oksitli değerli minerallerin sülfürleştirilerek sülfür flotasyonu ile kazanılmaları da mümkündür. Ancak cevher içerisinde sülfür ve oksit mineralleri bir arada bulunuyorsa, önce sülfür daha sonra oksit flotasyonu da uygulanabilir (Reuter, 1977).

Bakır mineralleri cevher tipine göre pH 8-11'de 20-60 g/t ksantatlar, 20-60 g/t çamyağı ile veya pH 7-8'de, 20-40 g/t çamyağı, 20-80 g/t kresilikasit, 20-80 g/t ditiyofosfat tipte toplayıcı ile yüzdürülürler. Ditiyofosfatlar kullanıldığında piritlerin konsantrere karışması azalır. Ditiyofosfatlar, uzun kıvam süresinde etkili olduğundan öğütme sırasında, ksantatlar ise flotasyon hücrelerinden bir önceki kıvamlaştırma tankında beslenirler (Çilingir, 1996).

Sülfürlü bakır cevherlerinden bakır mineralleri % 90-95 bakır kazanma verimleriyle başarılı bir şekilde yüzdürülerek % 15-25 Cu tenörlü konsantreler üretilir. Ancak çok ince çatlak ve yarıklarda ve pirit yüzeylerinde sıvama şeklinde sekonder oluşan kalkosin ve kovelinin flotasyonu zordur. Oksitli-sülfürlü karışık bakır cevherleri de liç-çöktürme-flotasyon (LPF) yöntemiyle zenginleştirilerek yüksek bakır tenörlü konsantreler üretilir (Çilingir, 1996).

*2.1.1.2.1 Selektif Flotasyon.* Basit yapıdaki sülfürlü bakır cevherleri genellikle pirit ve pirotin gibi demir sülfürlerle birlikte bulunmaktadır. Cevherde pirit/pirotin oranı fazla ve cevher sadece kısmi oksidasyona uğramışsa, bakır sülfürler genellikle selektif flotasyon ile zenginleştirilmektedir. Kompleks sülfürlü cevherlerin zenginleştirilmesi, genellikle değerli minerallerin ekonomik serbestleşme boyutuna kadar öğütülmesinden sonra selektif flotasyonla gerçekleştirilmektedir. Selektif flotasyonda önce doğal olarak hidrofob olan sülfürler yüzdürülmekte diğer sülfürler ise uygun bastırıcılar kullanılarak bastırılmaktadır. Daha sonra bastırılmış olan sülfürlü mineraller uygun canlandırıcılar kullanılarak yüzdürülmektedir (Atak, 1982; Schubert, 1967).

*2.1.1.2.2 Kollektif-Selektif Flotasyon.* Sülfürlü minerallerin kendi aralarında çok küçük, gang mineralleri ile daha iri boyutlarda serbestleşmeleri durumunda, önce kollektif flotasyonla gang mineralleri uzaklaştırılır ve elde edilen kaba konsantre daha küçük boyutlara öğütülerek, sülfür mineralleri selektif flotasyonla birbirlerinden ayrılırlar. Sülfürlü mineraller ile yan kayaç arasında iri boyutta serbestleşme olması durumunda, kollektif flotasyon selektif flotasyona göre daha avantajlı olmaktadır (Özkol, 1986).

*2.1.1.2.3 Liç-Çöktürme-Flotasyon (LPF).* Cevherde oksitli bakır mineralleri varsa veya Cu-sülfürlerin oksidasyonu fazla ise bakır flotasyonunda bakır konsantresine alınan bakır verimi fazlaca azalır. Bu durumda hem oksit hem de sülfürlü cevheri kurtarabilmek için flotasyon ve liç işlemleri beraberce uygulanması gerekmektedir. Oksitli bakır minerallerinin % 10'dan fazla ve ayrıca bakır minerallerinin karbonatlı, silikatlı olması durumunda liç-çöktürme-flotasyon (LPF) yöntemi uygulanmaktadır.

Burada ilk işlem öğütme ile sülfürlü minerallerin serbestleştirilmesidir. Öğütülen oksitli bakır, liç tankında karıştırılarak, sülfürik asit ile pH 1,5-2'de çözeltiye alınmakta, daha sonra çökeltme tanklarında demir süngerli ilavesi ile çözeltideki bakır çöktürülmektedir. Buradan alınan pülp aside dayanıklı hücrelere alınarak, çöktürülmüş bakır sülfürlerle birlikte yüzdürülmektedir. Flotasyon işlemi asidik ortamlarda, aside karşı ksantatlardan daha dayanıklı olan diksantojenlerle gerçekleştirilmektedir LPF yöntemi ile bakır yaklaşık % 90 verimle kazanılmaktadır (Atak ve Tolun, 1994).

*2.1.1.2.4 Kollektörsüz Flotasyon.* Bilindiği gibi bazı mineraller (Kömür, grafit, kükürt gibi) hidrofob yüzey özelliğine sahip olduklarından, herhangi bir kollektör (toplayıcı) reaktife gerek olmaksızın yüzdürülebilmektedirler. Kalkopirit, galen, sfalerit ve pirit gibi sülfürlü minerallerin kollektörsüz flotasyonu birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir (Ahn ve Gebhardt, 1991; Heyes ve Trahar, 1977; Senior ve Trahar, 1991; Trahar, 1983). Kollektörsüz flotasyonda öğütme ve flotasyon ortamı belirleyici olmakta, yükseltgen koşullarda yüzdürülebilirlik artmaktadır. Kollektörsüz flotasyonda köpürtücü olarak kullanılan yüksek dereceli alkoller flotasyon verimini arttırmaktadır. Flotasyon işlemi tane boyutu özellikle 100 µm ile birkaç µm arasında değişen tanelerde daha etkin olmaktadır (Atak ve Tolun, 1994).

### *2.1.1.3 Hidrometalurjik Yöntemlerle Zenginleştirme*

Dünya bakır üretiminin yaklaşık %10-15'i hidrometalurjik yöntemlerle gerçekleştirilmektedir. Oksitli bakır mineralleri asidik ortamda kolaylıkla çözündükleri için yükseltgen olmayan bir ortamda bile kolaylıkla çözeltiye alınabilirken, sülfürlü ve metalik formdaki bakırın çözeltiye alınabilmesi için mutlaka yükseltgen bir ortama gereksinim duyulmaktadır. Sülfürlü cevherlerden veya konsantrelerden hidrometalurjik yöntemlerle bakır üretimi; pirometalurjik yöntemlerde SO<sub>2</sub> gazı çıkışına bağlı olarak karşılaşılan çevre sorunları, bu sorunun çözümüne yönelik olarak sülfürik asit üretimi tesisi için ilk yatırım giderlerinin maliyeti ve üretilen asidin depolanması ile pazarlanması konusunda karşılaşılan zorluklar, hidrometalurjik yöntemlerin daha küçük ölçekte uygulanabilmesi, işlem

kademelerinin azalması, yatırım maliyetlerinin daha düşük olması, hassas proses kontrolü yapılabilmesi gibi nedenlerden dolayı pirometalurjik yöntemlere bir alternatif hidrometalurjik prosesler geliştirilmesi konusunda yoğun araştırmalar yapılmasına sebep olmuştur.

Kimyasal çözünürlük farkından yararlanılarak değerli metallerin çözeltiliye alınmasına ve daha sonra çözeltiden kazanılmasına çözeltme yoluyla zenginleştirme adı verilmektedir. Gerek oksitli gerekse sülfürlü bakır cevherlerinin liç ile zenginleştirilmesinde yapılaş şekline göre, yığın liçi, perkolasyon liçi, karıştırma liçi, olarak sıralanabilir. Basınç altında liç daha çok bakır konsantrelere uygulanmaktadır. Bakır cevherlerine uygulanan çözeltme işlemlerini; sülfürik asit liçi, kavurma+sülfürik asit liçi, amonyak liçi, kostik soda liçi, bakteri liçi olarak sıralayabiliriz. Ayrıca bakır konsantrelerine uygulanan, basınçlı sülfürik asit liçi, basınçlı demir (III) sülfat ve demir (III) klorür liçi bakır üretim yöntemlerinin önemli uygulamalarındandır (Çilingir, 1996).

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

- 1) Seçimli olması : Cevher içerisinde bulunan değerli minerallerin, gang minerallerine oranla selektif olarak liç işlemine tabi tutulmasıdır. Böylece, reaktif maliyetleri minimuma inmekte ve çözeltiden metal kazanımı aşamasında, temiz çözeltiler elde edilebilmektedir.
- 2) Hızlı olması : Liç işleminin hızlı olması cevherin tesiste kalma süresini doğrudan etkilediğinden tesis hacminin seçilmesinde önemli rol oynamaktadır.
- 3) Etkin olması : Kazanılması istenilen metallerin çözeltiliye alınması için yüksek randımanla liç edilebilmesi gerekmektedir. Bu da hidrometalurjik işlemlerin ekonomisini doğrudan etkileyen bir parametredir (Canbazoğlu, 2001).

*2.1.1.3.1 Liç Yöntemleri.* Kullanılacak liç yönteminin seçimi cevherin tenörüne, tonajına, mineralin cinsine, sahip olduğu gang kısmının tüketebildiği asit miktarı ve yan ürünlerin değerlendirilip değerlendirilemeyeceğine bağlıdır (Canbazoğlu ve

Girgin, 2001). Liç yöntemine bağlı olarak liç süresi farklılıklar arz etmektedir. Genel olarak, endüstride uygulanan yöntemler; yerinde liç, yığın liçi, süzme liçi, karıştırmalı liç, basınç liçi ve bakteri liçidir. Kullanılan cevherin başta tenörü ve orijini olmak üzere özelliklerine bağlı olarak uygulanan liç yöntemleri ve liç sonrası elde edilen zengin çözeltinin değerlendirilme şekilleri farklılıklar gösterebilmektedir. Liç sonunda elde edilen yüksek bakır konsantrasyonuna sahip olan çözeltiler, sementasyon gibi çöktürme teknikleriyle elde edilen yüksek bakır içerikli katı ürünün pirometalurjik olarak değerlendirilmesi şeklinde bir işleme tabi tutulacağı gibi, ardışık olarak uygulanan solvent ekstraksiyonu ve elektroliz yöntemleri de tercih edilebilmektedir. Cevherlerin yığın, perkolasyon veya yerinde liç yöntemleriyle sülfürik asit ile liçi sonrası elde edilen çözeltilerden bakırın kazanılması için uygulanan yöntemler Şekil 2.1’de verilmiştir.

*a.)Yerinde Liç.* Yerinde liç yöntemi, genellikle taşıma ve maden işletme giderlerini taşımayacak kadar fakir olan maden yataklarında uygulanır. Cevher, direkt olarak çözücü reaktifle ocakta temas ettirilmektedir. Bu işlem yıl veya yıllar alabilmektedir. Yerinde liç, yeraltı bakır ocaklarının göçükler sonucunda çatlamış olan bölgelerinde, rutubet ve hava ile teması sonucunda oksitlenen cevherlere uygulanır. Cevher bulunduğu yerde parçalarına ayrıştırılır ve hidrostatik basınç altında oksijen verilerek çözücüyle temas ettirilir. Kullanılan çözücü genellikle seyreltik sülfürik asittir. Bu liç işlemi çok uzun süreli olup ortalama 5-15 yıl devam etmektedir ve çözünme verimi nispeten düşüktür (Habashi, 1970; Lewis ve Braun, 1972).

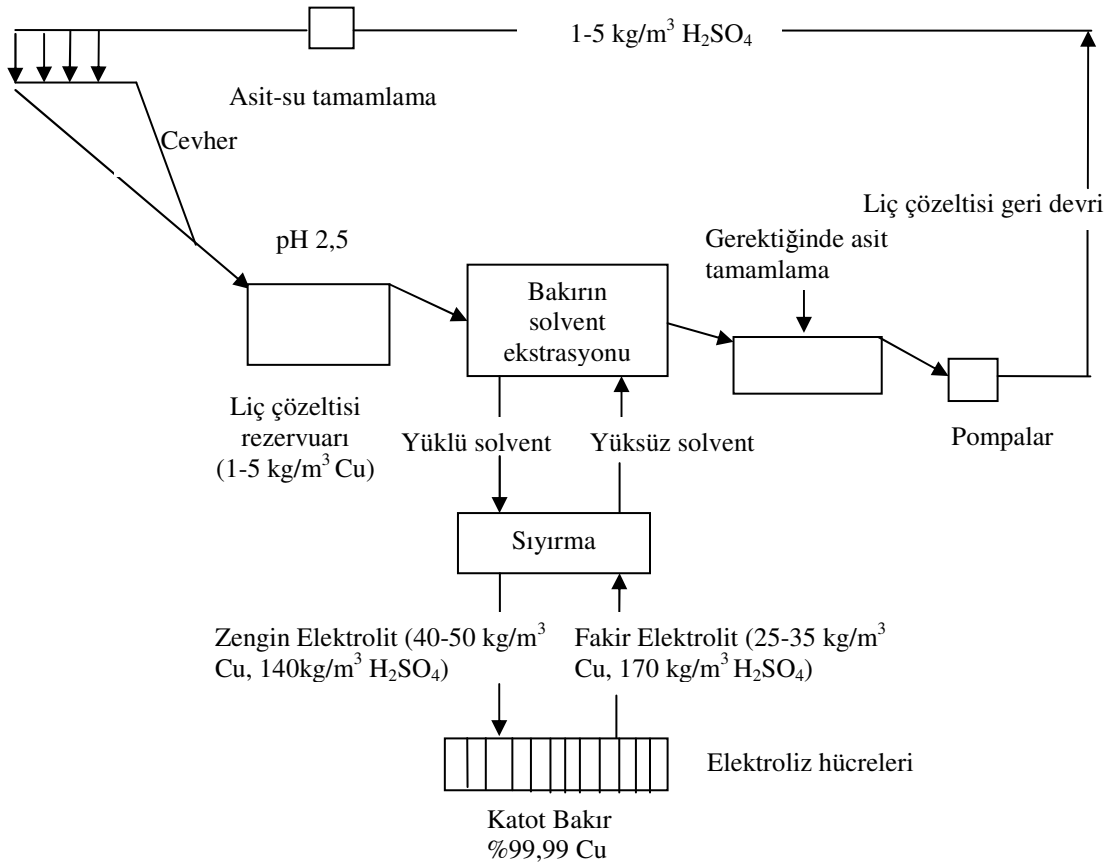
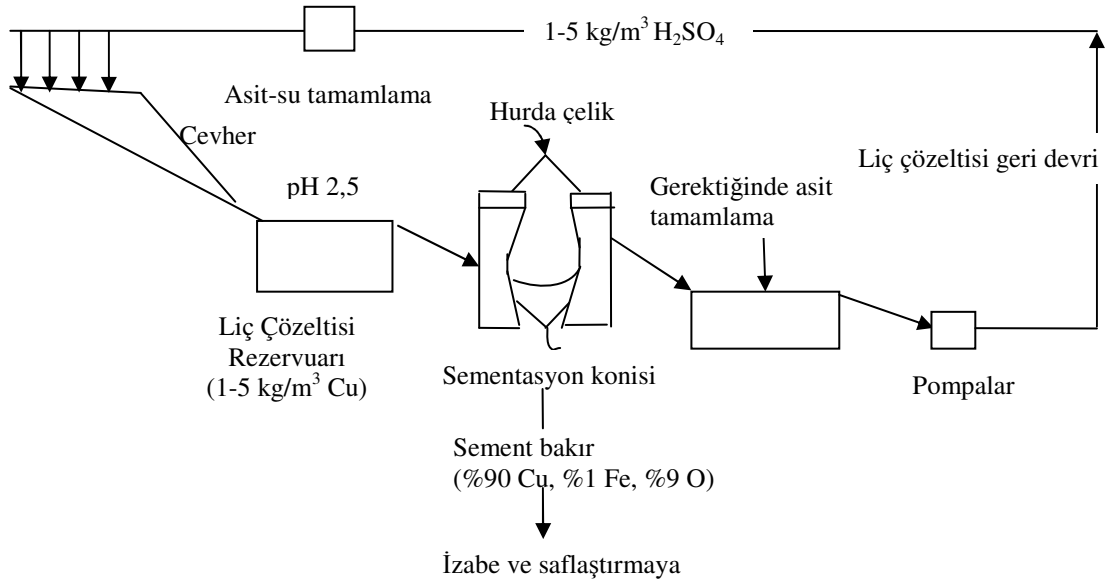
*b.)Yığın Liçi.* Geçirimsiz bir zemin (asfalt, plastik, beton, kil vb.) üzerinde hazırlanmış bir yığın üzerine boru ağı, çözelti havuzu, fıskiye vb. sistemlerle çözücü gönderilerek değerli bileşenin arazide kazanılmasına yönelik uygulamalardır.

Hazırlıksız yığın liçinde, 100.000 ton dolayında malzeme içeren yığınlar hazırlanabilmekte ve daha ziyade artık nitelikli malzemelere uygulanmaktadır. Bu yöntemde, doygun çözelti kazanma süresi yıl mertebesine çıkabilmekte ve tanelerin en uygun şekilde ayırma uğraması açısından yığınlardaki eğimin 37° dolaylarında olması istenmektedir (Canbazoğlu ve Girgin, 2001).



c.)*Süzme Liçi*. Bu liç işlemi, tabanı geçirgen malzeme ile kaplanmış tanklar içinde yapılır. Bu tanklar şekil olarak prizmatik olup, genellikle betondan yapılmıştır. Tank içine yüklenecek olan cevherin bakır oranı % 1-2 ve boyutu -1 cm'ye kadar öğütülmüş olmalıdır (Chelland, 1986; Jackson, 1986). Büyük prizmatik teknelerde -1 cm'ye kadar kırılmış cevherlere, liç reaktifinin ilavesi ile liç işlemi gerçekleştirilir. Prizmatik teknelerin boyutları cevherin tonu için değişik ebatlarda olabilir. Bu liç işlemi seri halde birbirine bağlı 4 ila 7 tanktan meydana gelir (Biswas ve Davenport, 1980).

d.)*Karıştırma Liçi*. Bu sistemde, besleme malzemesinin genellikle yaş öğütme yoluyla -0,5 mm tane büyüklüğüne indirilmesini takiben uygun bir çözücü ile % 40-70 katı içerecek şekilde hazırlanan karışımlar, yeterince çözünme sağlanana kadar karıştırma işlemine tabi tutulurlar. Karıştırma işlemi mekanik, pnömatik ve mekanik-pnömatik olmak üzere başlıca üç şekilde gerçekleştirilir. Bu amaçla kullanılmakta olan en yaygın liç sistemleri; Denver ajitatörü, Pachuca tankı ve Dorr ajitatörüdür. Zor çözünen malzemelerin çözeltilmeye alınmasında ise genellikle basınç liçi uygulanmaktadır (Canbazoğlu ve Girgin, 2001).



Şekil 2.1 Hidrometalurjik proseslerde liç çözeltilerinin değerlendirilmesi için kullanılan sistemler (Biswas ve Davenport, 1980)

*e.)Basınçlı ortamda liç.* Genellikle sülfürlü cevherler basınç altında liçe tabi tutulurlar. Yüksek sıcaklıklarda çözünmeyen bakır sülfürler, oksijen basıncında liçe tabi tutulduklarında kolayca çözünürler. Otoklav içerisinde gerçekleştirilen liç işlemlerinde ortam pH'ının ve sıcaklığın etkisi çok büyüktür. Bu şekilde gerçekleştirilen işlemde metal sülfürler oksijenin etkisi ile metal oksitlere, kükürt ise elementel kükürt, hidrojen sülfür ise polisülfür, tiosülfat ve sülfat formlarına dönüşür (Jackson, 1986; Karahan, 1978). Basınç altında çözeltme işlemleri basınçlı reaktörler (otoklav) kullanılarak iki şekilde yapılmaktadır (Habashi, 1997):

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

Oksijen veya havanın olduğu sistemde liç hızını kontrol eden faktör, oksijen kısmi basıncıdır. Belirli bir sıcaklıkta oksijen kısmi basıncı artışıyla çözünme hızı artmaktadır. Hava yerine oksijenin kullanılması daha avantajlıdır, çünkü otoklav içerisindeki toplam basınç için gereken oksijen aynı miktardaki havaya göre daha azdır. Böylelikle tasarlanan otoklav sayısı veya boyutu azalmaktadır. Oksitleyici olarak amonyum hidrositinin kullanıldığı çözüldürme işlemlerinde,  $NH_3$ 'ün yarattığı buhar basıncı da dikkate alınmalıdır. Çözeltinin buhar basıncı kullanılmaktadır. Bu yöntem genellikle, sülfürler, selenitler ve tellüritlerin çözeltme işlemlerinde uygulanmaktadır.

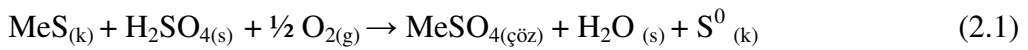
Basınçlı liç işlemlerinde kullanılan otoklavlar, dikey silindirik veya küresel gövdeli veya yatay uzun bir tüp şeklinde olabilir. Karıştırma işlemi yüksek buhar basıncı etkisiyle, mekanik olarak veya bütün otoklav gövdesinin döndürülmesiyle sağlanmaktadır. Dikey otoklavlar, genellikle buhar etkili veya mekanik olarak karıştırılırlar. Küresel otoklavlar, yatay eksen yönünde tüm gövdenin döndürülmesiyle karıştırılırken, yatay otoklavlar ise mekanik olarak pervanelerle karıştırılmaktadır. Buhar karıştırılmalı ve döndürülerek karıştırma yapılan

otoklavlarda bakım-onarım masrafları, pervanelerle mekanik olarak karıştırılan otoklavlara göre daha az olmaktadır.

Endüstride kullanılan otoklavların 400 m<sup>3</sup> kadar hacimleri olmakta ve 25-50 bar basınçlarında çalışabilmektedirler. Çalışılan ortam çok korozif ise, otoklav parçaları özel çelik alaşımlar, titanyum ve diğer yüksek dereceli malzemelerden inşa edilir. Bazı durumlarda, otoklav iç yüzeyleri plastik veya aside dayanıklı tuğlalar ile kaplanır. Sürekli bir çalışma sağlanması için otoklavlar seri olarak bağlanırlar. Yatay olarak bağlanan otoklavlarda, yerçekiminin etkisiyle bir akış sağlamak için 8° eğimle yerleştirilirler (Habashi, 1997).

Günümüzde, doğrudan hidrometalurjik yöntemler ile ticari olarak sülfürlü konsantrelerden bakır, kobalt, ve çinko kazanılması için sadece basınçlı çözündürme yapılmaktadır. Ancak laboratuvar ölçeğinde sülfürlü konsantrelerin atmosfer basıncı altında doğrudan çözündürülmesini geliştirmek üzere, diğer çeşitli yöntemlerle de araştırmalar yapılmaktadır.

Metal sülfürlerin basınç altında çözeltiğinde asidik ortamda gerçekleşen reaksiyonları toplam reaksiyon eşitliği olarak, örneğin sülfürik asit ve oksijen kullanıldığı zaman aşağıdaki şekilde yazılabilmektedir (Bor, 1989):



Bu eşitlikteki metal sülfür uygulamada Cu, Ni, Zn, Co, Ni-Co, Ni-Cu gibi basit ve kompleks metal sülfürler olabilmektedir. Çözeltme işlemi hem asidik hem bazik ortamda yapılabilmektedir.

Metal sülfürlerin basınç altında oksijen ile çözeltiğinde bazik ortamda amin kompleksleri asidik ortamda ise pH değerine bağlı olarak kükürdün çeşitli oksidasyon ürünleri oluşmaktadır. Metal çözeltiye metal sülfat olarak geçerken, kükürdün element halinde katı madde oluşması yanında, elementel S oluşumuna gitmeyecek seviyede oksidasyonu mümkündür. pH > 3 şartlarında element kükürt

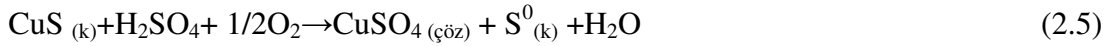
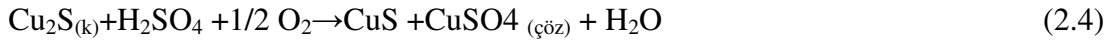
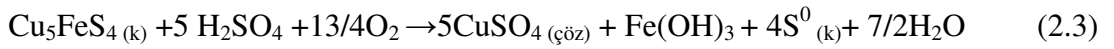
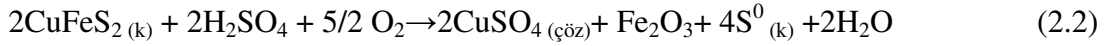
oluşumu önceliklidir. Sıcaklık yükseldikçe çözeltideki  $\text{SO}_4^{2-}$  miktarı artış göstermektedir.  $\text{pH} \leq 5$  şartlarında  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  oluşumu önceliklidir ve bu şartlarda sıcaklık yükseldikçe  $\text{SO}_4^{2-}$  oluşumuna kadar giden oksidasyon önem kazanmaktadır. Nötr veya alkali ortamda elementel kükürt oluşumu söz konusu değildir ve çözeltide sülfat ve tiosülfat yanısıra, biyonat, hiposülfid ve diğer anyonlar sıcaklık ve pH'ya bağlı olarak oluşabilmektedir (Bor, 1989).

Teknik uygulamada reaksiyon hızlarını belirleyen temel kriter kütle transferidir. Bu nedenle çözeltme sırasında yeterli seviyede bir karıştırma yaparak katı-sıvı temasının iyice sağlanması ve doymuş çözelti içeren difüzyon tabakasının yırtılarak çözünmeyi sağlayacak konsantrasyon şartlarının gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Gaz basıncının reaksiyona etkisi düşük basınçlar içindir; 10 atm ve üzerindeki basınçlarda bu etki fazla değildir. Bu nedenle basınç altında oksijenle sülfürlü cevher veya konsantrelerin çözündürülmesi genellikle otoklavlarda 10-40 atm basınçlarda ve 200 °C'ye çıkan sıcaklıklarda endüstriyel çapta uygulanmaktadır.

Cu, Ni, Co, Zn, Pb, Fe gibi elementlerin sülfürlerine uygulanan basınçlı çözeltmede Cu, Ni, Co, Zn ve Fe çözeltiye geçerken kurşunun sülfürik asitli ortamda artıka kalması sağlanabilmekte ve bu şekilde selektif çözeltme (Zn-Pb) ayırımı yapılabilmektedir.

Basınç altında çözeltme işleminin en tipik örneği Sherritt-Gordon yöntemi adı altında geliştirilen ve büyük çapta uygulanan yöntemdir. Kanada'da Fort Saskatchewan eyaletindeki Sherritt-Gordon İşletmesinde 1953 yılından beri ağırlıkça % 10-12 Ni, % 1-2 Cu, % 0,3-0,4 Co, % 33-40 Fe ve % 28-34 S içeren sülfürlü Ni-Cu-Co konsantreleri amonyak ile basınç altında çözelti olarak işlenmektedir. Bu işlemde kükürdün tamamı oksitlenerek amonyum sülfat halinde elde edilmekte ve gübre olarak pazarlanmaktadır. Çözeltiden metaller  $\text{H}_2\text{S}$  ile farklı pH değerlerinde çöktürülerek kazanılmaktadır. Basınç altında amonyakla çözündürme nikel-bakır matlarına da uygulanabilmektedir.

Asidik ortamda basınç altında çözeltme, element şeklinde kükürt elde edilmesini sağlamaktadır. Ortamın asitlik derecesi  $pH \leq 3$  dolaylarında tutularak mevcut demirin demir hidroksit  $Fe(OH)_3$  şeklinde artıktaki kalması, buna karşılık Cu, Ni, Co, Zn vb. benzeri metallerin çözeltilmeye alınması mümkündür. Örneğin bakır sülfürlü bir konsantre 115 °C'de 15-30 atm basınçta 2,5 saat çözündürüldüğünde aşağıdaki reaksiyonlar oluşmaktadır (Cankut, 1972):



Çözeltideki bakır konsantrasyonu 80 g/l iken ancak 5 g/l Fe çözeltilmeye geçebilmektedir. Artık ise flotasyona tabi tutulmaktadır. Yüzdürülen köpük içindeki elementel S (ve çözünmemiş kalkopirit) ısıtılarak kükürt destilasyonla ayrılıp kazanılmakta, katı destilasyon artığı otoklava geri verilmektedir. Çözeltiden bakır kazanılması hidrojenle basınç altında mümkündür (Cankut, 1972).

Bakırın yüksek sıcaklık ve basınçta oksijen ile asitli ortamda oksidasyonu sırasında ekzotermik reaksiyonlar nedeniyle enerji tüketiminin fazla olmaması, çok ucuz ve rejenerasyonu gerekmeyen oksitleyici madde kullanılması, kalkopiritin demirli bileşimlerinin genellikle liç sırasında artık olarak elde edilmesi ve cevherdeki değerli metallerin de kazanılabilmesi uygulamanın başarısına olanak sağlamaktadır (Habashi, 1995). Kalkopiritin düşük sıcaklıklarda oksijen basıncı altında çözeltilmesi oldukça yavaş ve verimsiz olmaktadır. Sülfata karşı sülfür oluşumu esas olarak sıcaklık ve asit konsantrasyonuna bağlıdır; sülfat oluşumu ise sıcaklığın artması ve asit konsantrasyonunun azalmasıyla ortaya çıkmaktadır (Hackl ve diğer, 1995).

Çözeltme sıcaklığının arttırılmasıyla (120-160 °C' ye) ergiyen kükürt aglomere olup sülfürlü taneleri ıslatarak, çözünmeyi engellemektedir. Yüksek verimler ancak sıcaklığın 200 °C veya daha fazla olmasıyla elde edilmiştir. Stanczyk ve Rampacek, -270 mesh (-53 mikron) boyutundaki kalkopiriti 200 °C ve 0,79 Mpa oksijen basıncında 30 dakika süreyle çözeltiltiklerinde, % 98 bakır kazanma verimi elde etmişlerdir (Hackl ve diğer. 1995).

*2.1.1.3.2 Sülfürlü Bakır Cevherlerinin Kalsinasyonu.* Kalsinasyon, metalurji endüstrisinde sülfürlü minerallerin daha sonraki işlemler için uygun olan oksitli veya sülfatlı minerallere dönüştürülmesinde ve metallerin kazanılmasında sık kullanılan bir prostedir. Oksitler ve sülfatlar liç solüsyonlarında hızlı bir şekilde çözünürken, sülfürler yavaş bir şekilde çözünürler. Endüstriyel kalsinasyon tesislerinde ince taneli sülfürlü cevherler 600-1000 °C'de hava ile kontak kurularak ısıtılmasıyla oksitli olanlara dönüştürülürler (Shu ve diğer., 1999). Kalkopiritin H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile direkt liçi yüksek oksitleme koşulları gerektirir. Çoğu durumda oksitleyici liç; bir oksitleyici madde, O<sub>2</sub> gazı veya Fe<sup>3+</sup> varlığında yapılmaktadır. Otoklav içinde basınçlı liç prosesinin ise ilk yatırım masrafları fazladır. Diğer taraftan Fe<sup>3+</sup> ile yapılan liçte; büyük miktarda demir liç sıvısına geçmektedir ve bunun daha sonra uzaklaştırılması gereklidir. Böylelikle, kalsinasyon ve mikrodalga yöntemleri gibi diğer yöntemlerinde araştırılarak; oluşacak yeni ürünlerin belirlenmesi ve bunların liç ortamındaki çözünme durumlarının araştırılması gerekmektedir.

*a.) Sülfürlü Bakır Cevherlerinin Konvansiyonel Isıl İşlem Yoluyla Kalsinasyonu.* Sülfürlü bakır cevherleri kalsine edildikleri zaman önemli değişikliklere uğramaktadır. Bu değişimler mineralin yapısına ve kalsinasyon atmosferine bağlı olarak farklılık göstermektedir. Kalkopirit cevheri inert gaz atmosferinde (N<sub>2</sub> gazı) kalsine edildiğinde meydana gelen reaksiyonlar değişik çalışmalarda kaydedilmiştir (Prasad ve Pandey, 1999). Örneğin, 160 °C (433 K) sıcaklığında yapılan kalsinasyonda bornit (Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub>) oluşumu ile kükürt ayrılmaktadır.



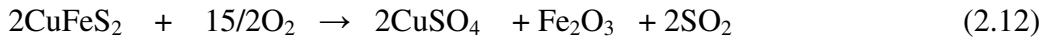
Bu reaksiyonun aynı zamanda diğer kalsinasyon ve yakma işlemlerinde

başlangıçta meydana geldiği belirtilmektedir (Zamalloa ve Utigard, 1996).

355 °C (628 K) sıcaklığında pirit dekompoze olarak kükürt verirken, 524 °C (797 K) sıcaklığında kalkopirit  $\text{Cu}_2\text{S}$  vererek ayrışmaktadır (Prasad ve Pandey, 1999).



Değişik sıcaklıklarda kalsine edilmiş kalkopiritin XRD (x-ray difraksiyonu) analizi sonunda tespit edilen kimyasal bileşikler Tablo 2.1’de gösterilmiştir (Anesuddin ve diğer., 1983). Oksijen ve hava atmosferinde gerçekleştirilen diğer bir termal analiz çalışmasında (Bayer ve Wiedemann, 1992) kalkopirit cevheri oksijen atmosferinde kalsine edildiğinde 330-350 °C (603-623 K) sıcaklıklarında şiddetli bir ağırlık artışı gözlenirken, hava atmosferinde yapılan kalsinasyon çalışmasında, 400 °C (673 K) sıcaklığı üzerinde daha yavaş olarak bir ağırlık artışı gözlenmiştir. Halbuki, azot atmosferinde yapılan çalışmalarda herhangi bir ağırlık artışı bildirilmemiştir. Dolayısıyla, hava atmosferinde yapılan kalsinasyonda 400 °C’de (673 K)  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$  (bornit) oluşumu gözlenirken, 450 °C’de (723 K)  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4$  ve  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bileşiklerinin meydana geldiği tespit edilmiştir. Bu, hava ve oksijen atmosferinde yapılan kalsinasyon sırasında ortaya çıkan ağırlık artışının sebebini açıklamaktadır (Bayer ve Wiedemann, 1992).



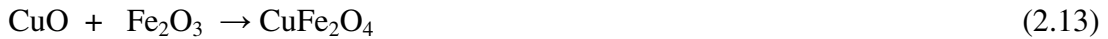
400 °C (673 K) sıcaklığında ortaya çıkan ekzotermik değişme ise kükürdün yanmasından kaynaklanmaktadır (Anesuddin ve diğer., 1983).



Tablo 2.1 Kalkopirit kalsine ürünlerinde tespit edilen kimyasal bileşikler (Anesuddin ve diğer, 1983)

Sıcaklık	Tespit edilen kimyasal bileşikler
350 °C (623 K)	CuFeS <sub>2</sub> , FeS <sub>2</sub>
400 °C (673 K)	CuFeS <sub>2</sub> , FeS <sub>2</sub> , Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub>
450 °C (723 K)	CuSO <sub>4</sub> , FeSO <sub>4</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
500-600 °C (773-873 K)	CuSO <sub>4</sub> , FeSO <sub>4</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
650 °C (923 K)	CuSO <sub>4</sub> FeSO <sub>4</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
700 °C (973 K)	CuSO <sub>4</sub> , CuO.CuSO <sub>4</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
750 °C (1023 K)	CuO , CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
800-850 °C (1073-1123 K)	CuO , CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>

650 °C (923 K) sıcaklığından sonra bakır sülfat dekompozisyona uğramakta ve 667-745 °C (940-1018 K) sıcaklıklarında oluşan CuO ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> birbiriyle reaksiyon vererek bakır ferrit (CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) oluşturmaktadır (Aneesuddin ve diğer., 1983; Bayer ve Wiedemann, 1992; Prasad ve Pandey, 1999).



Sülfürlü bakır cevherleri hava veya oksijen atmosferinde kalsine edildiklerinde oluşan CuSO<sub>4</sub> kolayca çözünebildiği halde daha yüksek sıcaklıklarda oluşan CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ise kolayca çözünmez. Sülfürlü bakır cevherlerinde bulunan CuFeS<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>S, CuS ve FeS kalsine edildiklerinde SO<sub>2</sub> gazı oluşmaktadır. Ortamda Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bulunduğu SO<sub>2</sub> gazı SO<sub>3</sub> gazına dönüşüp CuO ile CuSO<sub>4</sub> oluşturmaktadır. Özellikle kalkopirit için dönüşüm denklem (2.14)'deki gibi bir yol izlemektedir (Aneesuddin ve diğer., 1983; Badyopadhyay ve diğer., 2000; Bayer ve Wiedemann, 1992; Prasad ve Pandey, 1999).

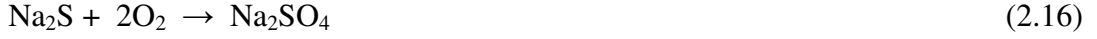


Kalkopirit cevherleri Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ilavesi yapılarak kalsine edildiklerinde 698 K'de ekzotermik bir değişim ve ağırlık artışı meydana gelmekte ve bu durum bakır

sülfürün bakır sülfata dönüştüğünü göstermiştir (Prasad ve Pandey, 1999).

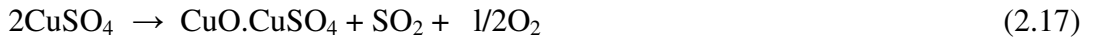


760 K'de ise tekrar  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  meydana gelmektedir.



Daha yüksek sıcaklıklarda bakır sülfat  $650\text{ }^\circ\text{C}$  (923 K) ve sodyum sülfat  $950\text{ }^\circ\text{C}$ 'de (1223 K) bozunmaktadır.

Kalkopirit cevherlerine  $\text{FeSO}_4$  ilave edilerek kalsinasyon işlemi yapıldığında,  $582\text{ K}$ 'de  $\text{FeSO}_4$  dekompozisyona uğramaktadır.  $425\text{ }^\circ\text{C}$ 'de (698 K)  $\text{CuSO}_4$  oluşumu ortaya çıkarken,  $567\text{ }^\circ\text{C}$ 'de (840 K)  $\text{CuO}\cdot\text{CuSO}_4$  ve  $\text{CuO}$  oluşmaktadır (Prasad ve Pandey, 1999).



Kalkopirit cevheri  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ile karıştırılarak kalsine edilirse  $190\text{-}232\text{ }^\circ\text{C}$  (463-505 K) sıcaklıkları aralığında  $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  gibi bileşikler meydana gelmekte ve elde edilen bu kalsine ürün bileşikler daha kolayca çözülebilmektedir. Benzer şekilde kalkopirit cevheri bu kez  $\text{KCl}$  ile birlikte karıştırılıp kalsinasyon yapıldığında çözünebilir bileşikler  $310\text{-}390\text{ }^\circ\text{C}$  (583-663 K) sıcaklıklarında meydana gelmektedir (Bayer ve Wiedemann, 1992; Shrikanth ve Chakravorty, 2001).

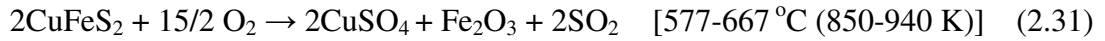
Kalkopirit cevheri su buharı ve oksijen karışımı atmosferinde  $700\text{-}800\text{ }^\circ\text{C}$  (973-1073 K) sıcaklıklarında kalsine edildiğinde bakır  $\text{CuO}$ , demir de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  oluşturmaktadır. Ancak cevher bileşimindeki sülfür daha yüksek oranda sülfata dönüşmekte ve atmosfere daha az  $\text{SO}_2$  gazı verilmektedir. Bu proseste meydana

gelen reaksiyonlar (2.19-2.28) denklemleriyle verilmektedir (Prasad ve diğ., 1996; Prasad ve Pandey, 1998).



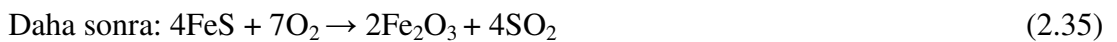
olarak gerçekleştiği kaydedilmiştir.

Kalsinasyon boyunca sıcaklığa bağlı olarak aşağıdaki reaksiyonlar oluşabilmektedir (Bayer ve Wiedemann, 1992; Prasad ve Pandey, 1998; Sahyoun ve diğer., 2003):



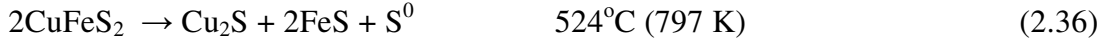
İlk olarak demir sülfat oluşur, 500 °C'de (773 K) demir oksite ayrılmaya başlar ve 667 °C'nin (940 K) üzerinde bakır sülfat bakır oksite dönüşür. 745 °C'nin (1018 K) üzerinde bakır ferrit (CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) oluşur. Sülfürlü bakır cevherleri hava veya oksijen atmosferinde kalsine edildiklerinde oluşan CuSO<sub>4</sub> kolayca çözünebildiği halde daha yüksek sıcaklıklarda oluşan CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ise suda ve seyreltik asit içinde çözünmez özelliktedir. Sülfürlü bakır cevherlerinde bulunan CuFeS<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>S, CuS ve FeS kalsine edildiklerinde SO<sub>2</sub> gazı oluşmaktadır. Ortamda Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bulunduğunda SO<sub>2</sub> gazı SO<sub>3</sub> gazına dönüşüp CuO ile CuSO<sub>4</sub> oluşturmaktadır.

Pirit ise oksidasyon reaksiyonu sonunda hematite dönüşmektedir (Prasad ve Pandey, 1998). Numunenin tane iriliğine göre 550-595 °C'de oksidasyon reaksiyonu tamamlanmaktadır (Dunn, 1997). Bu reaksiyonlar aşağıda gösterilmiştir:



Prasad ve Pandey (1999) yaptıkları çalışmayla sülfürlü bakır cevherlerinin termal analizini incelemiştir. Konsantre kalkopirit cevherine Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve FeSO<sub>4</sub> ilave edilerek termal analizdeki değişimler ortaya konmuştur.

İnert bir atmosferde kalkopirit cevherinin termal analizinde 160 °C (433 K)'de faz değişimi, 355 °C'de (628 K) piritten kükürt ayrılması ve 524 °C'de (797 K) ise Cu<sub>2</sub>S ve FeS oluşumu gözlenmiştir.



Diğer taraftan hava atmosferinde yapılan termal çalışmalarda 320 °C (593 K)'e kadar herhangi bir değişme gözlenmezken 355-465 °C (628-738 K) sıcaklıklarında sülfürün yanması, 477-667 °C (750-940 K) sıcaklıklarında % 8 ağırlık artışı ve ekzotermik bir değişim olduğu belirtilmiştir. Bu ağırlık artışı ve ekzotermik değişim bakır sülfat oluşumu ile açıklanmıştır. 667-745 °C (940-1018 K) sıcaklıklarında CuSO<sub>4</sub> bozunmaya uğramakta ve ortamda bulunan demir-III oksit ile bakır ferrit (CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) oluştuğu belirtilmiştir.



Aynı çalışmada Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ilave edildiğinde SO<sub>2</sub> gazının SO<sub>3</sub> gazına dönüşmesine katalitik etki ettiği ve oluşan SO<sub>3</sub> ile CuO'in, CuSO<sub>4</sub> oluşumuna katkı sağladığı belirlenmiştir. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ilavesinin de bakır sülfat oluşumuna katkıda bulunduğu (2.38-2.39) denklemleriyle ifade edilmiştir.



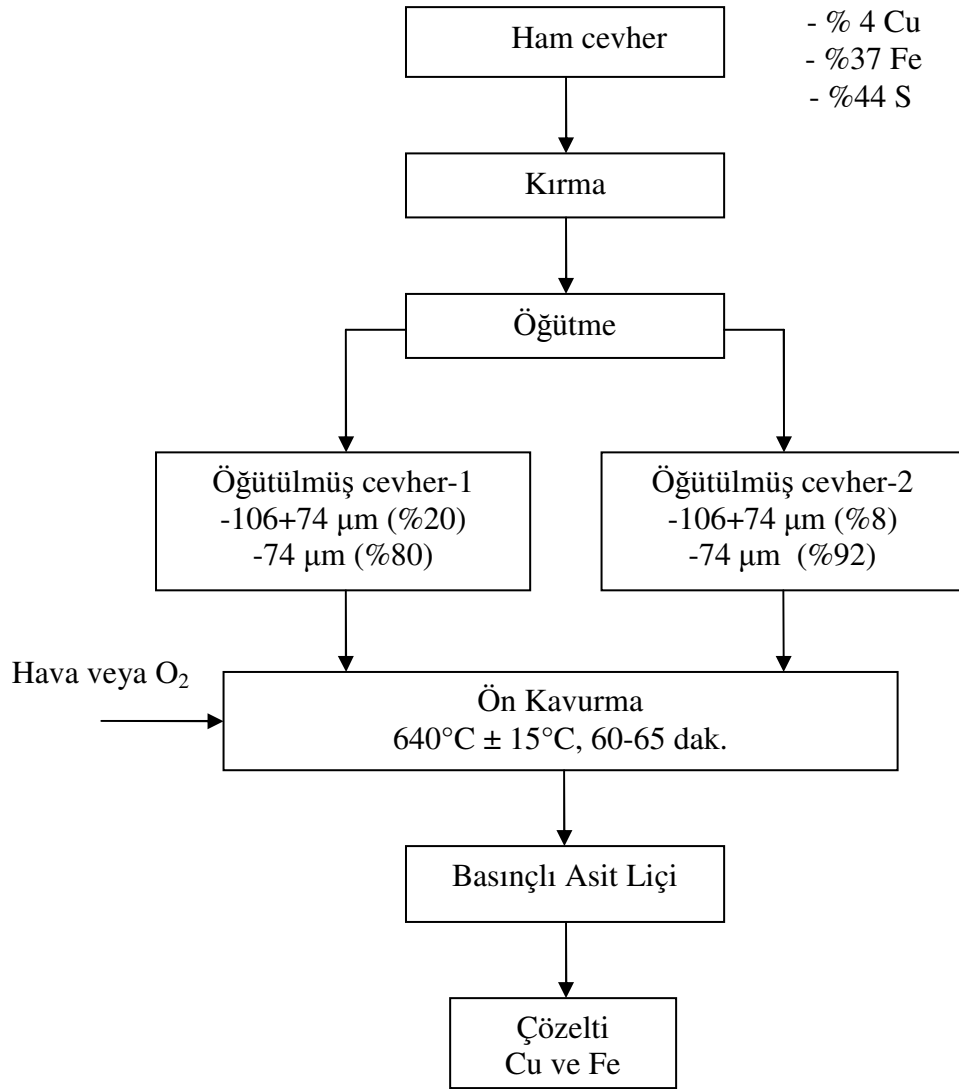
Kalsinasyon esnasında sodyum sülfat ortamda bulunan oksijene bağlı olarak tekrar oluşmaktadır. FeSO<sub>4</sub> ilavesinde 563 °C (836 K) sıcaklığına kadar ağırlık artışı 567 °C (840 K) sıcaklığından sonraki kalsinasyonlarda ağırlık azalması kaydedilmiştir. Ağırlık artışının bakır sülfat oluşumundan ve ağırlık azalması bakır sülfat dekompozisyonundan meydana geldiği ve bu dekompozisyonla birlikte bakır ferrit oluştuğu ileri sürülmüştür (Prasad ve Pandey, 1999).

Aneesuddin ve diğeri kalkopirit cevherinin termal oksidasyonunu incelemiştir. Bu çalışma kalkopiritin termal özelliklerini açıkça ortaya koymaktadır. Kalkopirit cevheri kalsine edildiğinde 350 °C (623 K) sıcaklığına kadar herhangi bir değişim olmadığı, 350-450 °C (623-723 K) sıcaklıklarında yüzeyde CuSO<sub>4</sub> ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> meydana geldiği gözlenmiştir. Bu sıcaklıklarda cevher taneciklerinin iç kısımlarında CuFeS<sub>2</sub>, Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub>, FeS ve S tespit edilmiştir. 613-823 K sıcaklıklarında da oksidasyon ve sülfatlaşma gözlenirken FeSO<sub>4</sub>, CuSO<sub>4</sub> ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bileşenleri bulunmuştur. 550 °C (823 K) üzerinde CuO.CuSO<sub>4</sub> ve 750 °C (1023 K) üzerinde de CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> olduğu gözlenmiştir. Kalsinasyon esnasında daha düşük sıcaklıklarda FeSO<sub>4</sub> olduğu ve FeSO<sub>4</sub>'ün CuSO<sub>4</sub>'den önce dekompozisyona uğradığı belirtilmiştir. 800-850 °C (1073-1123 K) sıcaklıklarında CuO, CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ve Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> temel bileşenler bulunmuştur (Aneesuddin ve diğeri, 1983).

Yapılan bir çalışmada kompleks sülfürlerin su buharı-oksijen varlığında sülfatlaştırılmasının modellenmesi amacıyla, sentetik olarak hazırlanmış bakır-demir sülfürlerin karışımlarıyla gerçekleştirilen deneylerde, 500 °C (773 K) sıcaklıkta bakır sülfürlerin bakır sülfata dönüştüğü belirtilmektedir. Ayrıca bu sıcaklıkta kavurmayı takiben elde edilen kalsinenin 80 °C'de % 10 pülp yoğunluğunda 1 saat liçi ile % 81 civarında bakır kazanımı elde edilirken, katalizör olarak ağırlıkça % 10 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kullanıldığında bu miktarın % 95'e kadar çıkarılabildiği bildirilmektedir (Prasad ve Pandey, 1998).

Kavurma ve basınç liçi kombinasyonu içeren prosesler, kısa liç süresi ve yüksek bakır kazanımı bakımından avantajlı proseslerdir. Kalkopirit cevherinin, 640 °C sıcaklığındaki fırında 60-65 dakika kavrulmasını müteakip yükseltgen olarak kullanılan oksijen ve demir (III) iyonları varlığında 80 °C sıcaklıkta, 120 dakika ve 5 atm basınçta (pH=2 ve 0,6 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'de) gerçekleştirilen bir liç işlemiyle yaklaşık % 88 oranında bakır ekstraksiyonu elde edildiği ve bu koşullarda demir ekstraksiyonun da % 18 civarında olduğu belirtilmektedir. Çalışmada önerilen prosesin akım şeması ise Şekil 2.2 'deki gibi verilmektedir (Akçıl, 2002).

Kalkopirit kompleks bir cevher olduğu için doğrudan liçi zordur. Buna kıyasla sülfürlenmiş kalkopiritin liçi daha hızlı, kolay ve bakırın seçici çözünmesi nedeni ile daha etkilidir. Padilla ve diğer. (2003b), gaz haldeki kükürdü kalkopiritin sülfürasyonu için kullandıkları çalışmada, 400 °C civarındaki sıcaklıklardaki reaksiyonların, aşağıdaki şekilde olduğunu belirtmektedirler.

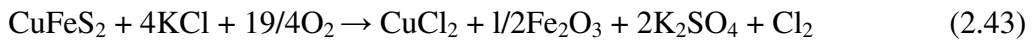
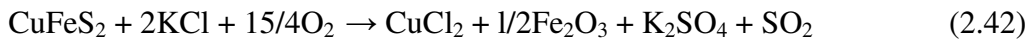


Şekil 2.2 Kavurmayı takiben basınçlı asit liçiyle kalkopirit cevherinden bakır üretimi için önerilen akım şeması (Akçıl, 2002)

Buna göre, elementel kükürt ile kalkopiritin sülfürlenmesi sırasında 350-400 °C sıcaklıkları arasında kavurma ürünlerinin, esasen CuS ve FeS<sub>2</sub>, 400-500 °C sıcaklıkları arasında ise FeS<sub>2</sub>'in yanında idaitden (Cu<sub>5</sub>FeS<sub>6</sub>) oluştuğu belirtilmektedir. Ayrıca, 325-400 °C arası sıcaklıklarda aktivasyon enerjisinin 98.4 kJ/mol olduğu bildirilmiştir. Kavurma N<sub>2</sub> ortamında yapıldığında kavurma ürünlerinin NaCl-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-O<sub>2</sub> sisteminde 100 °C sıcaklıkta 60 dakika liçi sonucunda bakırın % 90'dan fazlasının ekstrakte edilebildiği belirtilmektedir.

Kalkopiritin elementel kükürt ile kavrulma kinetiğinin incelendiği bir çalışmada kavrulmuş örneğin NaCl-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-O<sub>2</sub> sistemindeki liçinde bakır ekstraksiyonunu etkileyen parametreler belirlenmiştir. Sonuçta karıştırma hızı, oksijen akış hızı, sülfürik asit konsantrasyonu, sıcaklık ve liç süresinin bakır ekstraksiyonu üzerine etkili parametreler olduğu bildirilmektedir. Deneyler sonucunda 100 °C sıcaklıkta, 0,5 M NaCl ve 0,6 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonlarındaki liç çözeltisi ile oksijen akışı altındaki liçte % 90 civarı bakır kazanımı olurken ekstrakte edilen demir miktarının % 7'den daha az olduğu ve 85-100 °C sıcaklıkları arasında aktivasyon enerjisinin 76 kJ/mol olduğu belirtilmektedir (Padilla ve diğer., 2003b).

Kalkopirit konsantresine KCl ilave edilerek yapılan bir başka çalışmada da farklı miktarlarda KCl ilavesi sonunda farklı reaksiyon ürünlerinin oluştuğu ortaya konmuştur. Bu durum (3.90-3.91) reaksiyon denklemleriyle gösterilmiştir (Shrikanth ve Chakravorty, 2001).



(2.42) reaksiyonunun 393 °C (666 K) sıcaklığında, (2.43) reaksiyonu 305 °C (578 K) sıcaklığında cereyan ettiği bildirilmiştir. 700 K sıcaklığı üzerinde ağırlık azalması tespit edilmiştir.

Huhn (1985) tarafından yapılmış bir çalışmada kalkopirit cevherinin öğütülme şartlarının kalsinasyona ve çözünürlüğe etkisi incelenmiştir. Daha uzun sürede ve



yaş öğütme yapıldığında 300-700 °C (573-973 K) sıcaklıklarında kalsine edilen ürünlerin ağırlık artışı daha fazla olmuş ve sonrasında yapılan çözüldürmede daha yüksek bir çözünürlük verimi elde edilmiştir.

*b.) Mikrodalga Uygulama.* Kimyasal analizlerde metallerin, minerallerin ve çeşitli kimyasal bileşiklerin çözeltilmeye alınması için mikrodalga ısıtma aygıtları yaygın olarak kullanılmaktadır (Kingston ve Jassie, 1985; Matthes ve diğer., 1983). Mikrodalga, malzemeye seçimli ısıtma yapması nedeniyle konvansiyonel ısıtmaya göre daha hızlı ısıtmakta ve dolayısıyla çözünme hızını artırmaktadır.

Mikrodalga, cevher hazırlama ve ekstraktif metalurji alanlarında alternatif enerji kaynağı olarak kullanılabilir (All-Harashseh ve Kingman, 2004). Mikrodalga enerjinin selektif öğütme, mineral serbestleşmesi, minerallerin faz dönüşümleri ve liç proseslerinde kullanım imkanı bulunmaktadır (All-Harashseh ve Kingman, 2004; Kingman ve Rowson, 1998). Mikrodalga ısıtmanın bazı avantajları şöyle sıralanabilir; malzemelerin hızlı ve selektif ısıtılması, ısıtmanın moleküler veya atomik seviyede oluşması, ısı transferi yerine enerji transferinin söz konusu olması, mikrodalga enerjinin çevre dostu olması, kontrol edilebilirliği ve prosesin genellikle sürekli olarak tesis edilebilirliğidir (Kingman ve Rowson 1998). Genellikle mikrodalga enerjisi temel olarak elektrik enerjisinden düşük dönüşüm randımanı (2450 MHz için % 50 ve 915 MHz için % 85) nedeniyle elektrik enerjisinden daha pahalıdır. Bununla birlikte mikrodalga ile ısıtmanın etkinliği geleneksel ısıtmadan çok daha yüksektir ve maliyetinin üstesinden gelmektedir. Bir mikrodalga ısıtma sistemi 4 temel bileşenden oluşur. Bunlar; güç kaynağı, magnetron, malzemelerin ısıtıldığı hacim (fırın) ve jeneratörde üretilen mikrodalgaların fırına taşındığı dalga yönlendiricilerdir. Kesikli tip mikrodalga ısıtma sistemleri, ev tipi mikrodalga fırınlara benzer. Bu tip sistemlerde malzeme fırına konur ve ısıtma işlemi tamamlandığında malzeme fırından çıkarılır. Mikrodalga, fırının bünyesindeki magnetron tüpünde üretilir ve dalga yönlendirici ile fırın içine gönderilir. Sürekli tipteki mikrodalga ısıtma sistemleri, fırın içerisinden geçen bant konveyör sistemi ile donatılmıştır. İzolatör malzemedan yapılmış olan bant üzerindeki malzeme fırın içerisinden geçerken mikrodalgaya

maruz bırakılmaktadır (Can ve Bayraktar, 2001).

Konvansiyonel ısıtma sistemlerinde ısı transferi iletim, konveksiyon ve ışıma olmak üzere üç yolla gerçekleşmektedir. Örneğin, konvansiyonel bir fırındaki malzemenin ısınması için önce fırının iç duvarları ısınacak daha sonra ortamdaki ısı iletim, konveksiyon ve/veya ışıma yoluyla malzemeye iletilecek ve malzeme dış yüzeyinden merkezine doğru ısınacaktır. Mikrodalga ısıtma sistemlerinde ise mikrodalgalar, malzemedeki iyonların taşınması nedeniyle moleküler harekete ve/veya dipolar moleküllerin dönmesine ve iç sürtünmeye neden olurlar. Bu moleküler hareket sonucunda mikrodalga fırın içindeki malzemeler ısınır. Mikrodalgalar metal yüzeylerden yansır ve bu nedenle metalleri ısıtmazlar. Metaller genellikle yüksek iletkenliğe sahiptirler ve mikrodalgaların yönlendirilmesinde "dalga yönlendirici" olarak kullanılırlar. Mikrodalgayı geçiren malzemeler izolator olarak sınıflandırılır. Bu tür malzemeler genellikle mikrodalga fırın içerisinde ısıtılacak malzemeleri desteklemek yada sabitlemek için kullanılır. Mikrodalgayı, iyi soğuran malzemeler çabuk ısınırlar ve dielektrik malzemeler olarak sınıflandırılırlar. Dielektrik özellik açısından homojen olmayan malzemeler eşit olarak ısınmazlar, bazı kısımları diğer kısımlarına göre daha hızlı ısınır. Bu durum malzemenin karışım veya akışkan halinde tutulmasıyla en aza indirilebilir. Minerallerin elektriksel iletkenliklerini etkileyen pek çok parametre vardır. Bunlar arasında mineral kimyasal bileşimi, su içeriği, mineral tanelerinin şekli ve boyu en önemlileridir. Cevherlerin ve kayaların elektriksel dirençleri onu oluşturan minerallerin elektriksel özellikleri tarafından belirlenir. Kayalar veya cevherler içerdikleri mineral tipinin miktarına bağlı olarak iki gruba ayrılabilir. Birinci grup çok miktarda düşük elektriksel dirence sahip mineral içerir ve yarıiletken karakterdedirler. İkinci grup ise çok miktarda yüksek elektriksel dirence sahip mineral içerir. Karışımlardaki minerallerin miktarlarına bağlı olarak malzemelerin elektriksel iletkenlikleri de değişkenlik gösterir. Örneğin cevher içerisinde pirit miktarı çok fazla olduğunda, cevherin elektriksel özelliklerini pirit minerali belirler ve cevherin elektriksel iletkenliği fazladır. Ancak fazla olan mineral kuvars olduğunda pirit taneleri birbirinden elektriksel olarak yalıtılırlar ve kuvars gibi yalıtkan davranırlar (Can ve Bayraktar, 2001). Mikrodalga destekli liç ile ilgili bazı

çalışmalar aşağıda verilmiştir.

Antonucci ve Correa (1995) kalkopirit ve konsantre sülfürik asiti gücü 2.45 GHz'de maksimum 1 kW'a çıkan mikrodalga fırında 20 dakika ısıtmışlardır. Sıcaklık 200-260 °C aralığına yükselmiştir. Elde edilen ürün 60 °C sıcaklıkta ve 1.6 pH'da su içinde liç edilmiştir. Bakır verimi % 90- 99 arasında, çözeltideki bakır konsantrasyonu 9-14 g/l olarak elde edilmiştir. Kükürt dioksit az miktardadır ve konsantredeki pirit reaksiyona girmemiştir.

Kruesi ve Frahm (1982), Kruesi ve Kruesi (1986), nikel, kobalt ve demir içeren lateritik cevherlerin mikrodalga destekli liçini araştırmışlardır. Cevher ve amonyum klorür karışımının mikrodalga (1200 W, 2450 MHz ve N<sub>2</sub> ortamda) ile 177 ve 312 °C'de 4-5 dakika ısıtıldıktan sonra 30 dakika 80 °C'de su ile liç edilerek, metaller klorürlerine dönüştürülmüştür. Nikel, kobalt kazanımı sırasıyla % 70 ve %85 olup, sonuçlar, konvansiyonel döner fırında 2 saat ve 300 °C'de elde edilen sonuçlarla karşılaştırılabilir niteliktedir. Benzer olarak oksitli ve/veya sülfürlü mineraller içeren bakır cevheri veya konsantreleri Fe<sup>3+</sup> veya Fe<sup>2+</sup> klorür ile karıştırılmış 350-700 °C'de mikrodalga ile ısıtıldıktan sonra çözünebilir hale gelen karışım tuzlu su ile liç edilerek % 96'lık bakır kazanımı elde edilmiştir (Kruesi ve Frahm, 1982). Chunpeng ve diğer. (1990) nikel ekstraksiyonu araştırmışlar, pendlandit konsantrelerini demir klorür ile klor ortamında, 8-23 dakika mikrodalga (500 W, 2450 MHz) uygulayarak kuru olarak klorlamış ve ardından pH 2'de 30 dakika su ile liç etmişlerdir. Maksimum nikel verimi, 14-17 dakika ısıtılan örnekte yaklaşık % 99 olmuştur.

Walkiewicz ve diğer. (1988) % 24 Cu içeren kalkopirit cevherini demir (III) klorür hegzahidrat (FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O) ile karıştırarak mikrodalga işlemine tabi tutmuşlardır. Deneyler 1- kW 2.45- Ghz ticari fırında gerçekleştirilmiş ve sıcaklık K tipi termokupl kullanılarak ölçülmüştür. 10 dakika sonra sıcaklık 224 °C'ye, Cu ekstraksiyonu ise % 30'a ulaşmıştır. Aynı karışım muffle fırında 10 dakika ısıtıldığı zaman maksimum sıcaklık 255 °C'ye ulaşmış ve ancak % 22 Cu ekstraksiyonu elde edilmiştir. Araştırmacılara göre mikrodalga ile bakır

ekstraksiyonunun yükselmesi ısı dağılımı ile ilgili olmayıp, bazı termal olmayan etkilerden kaynaklanmaktadır.

Peng ve Lui (1992) sfaleritin asidik demir (III) klorür ( $\text{FeCl}_3\text{-HCl}$ ) ile liçinde mikrodalga enerji uygulamışlardır. Sıcaklık, tane boyu ve demir III klorür derişimi gibi çeşitli liç parametreleri incelenmiştir. Sonuçlar, hem konvansiyonel, hem de mikrodalga ile ısıtmada artan sıcaklık ile liç hızının arttığını göstermektedir. 0,1 M HCl, 1,0 M  $\text{FeCl}_3$  liç koşullarında 60 dakika 95 °C’de mikrodalga ile ısıtmada, % 90 çinko verimi elde edilirken aynı koşullarda konvansiyonel ısıtma ile çinko verimi sadece % 50’de kalmıştır.

Weivan (1997), bakır sülfür konsantrelerinin mikrodalga destekli  $\text{Fe}^{+3}$  klorür ile asidik liçini çalışmıştır. Konsantredeki ana bakır mineralleri kalkozin ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) ve kalkopirittir ( $\text{CuFeS}_2$ ). Liç pülpü doğrudan mikrodalga (700 W, 2450 Mhz) ile farklı sürelerde ısıtılmıştır. Bakır verimi 40-45 dakikalık mikrodalga ısıtmasından sonra % 99’a ulaşırken, aynı verime ulaşmak için konvansiyonel ısıtmada 2 saat gerekmektedir. Araştırmacı, mikrodalga destekli liçin bakır çözünme hızını artırdığını ve mineral yüzeylerinde oluşarak zararlı etki yapan elementer kükürt oluşumuna engel olduğunu öne sürmektedir.

Harrison (1997) kalkopiritin asidik ferrik sülfat liçinde mikrodalğanın etkisini incelemiştir. % 28 Cu içeren -355+250  $\mu\text{m}$  boyutundaki 55 gram Norveç kalkopirit konsantresine 1,3 ve 2,6 kw 10, 20 ve 30 s. mikrodalga uygulamıştır. Elde edilen numune 0,25 M  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  ve 1,0 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  içeren çözelti içerisinde 120 dakika liç edilmiştir. Uygulanan mikrodalga süresinin ve güç seviyesinin artmasıyla bakır kazanımı önemli oranda olmamakla birlikte artmaktadır.

Kingman (1998) kalkopirit konsantresinden bakır kazanımı üzerinde mikrodalga ön işleminin etkisini incelemiştir. Avustralya Isa Mines dağından temin edilen -63 +45  $\mu\text{m}$  boyutundaki kalkopirit konsantresi 10, 20 ve 30 saniye mikrodalgaya maruz bırakılmış ve elde edilen ürün daha sonra 0,25 M  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  ve 1,0 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltilisinde değişik sıcaklıklarda liç yapılmıştır. Yapılan araştırma sonunda 10, 20

ve 30 saniye mikrodalga uygulanmış numunelerin sürenin artırılması ile orantılı olarak mikrodalgada işlem görmemiş kalkopirit numunesine göre daha fazla çözüldüğü tespit edilmiştir. Bunun mikrodalga işlemi sonunda kalkopiritin bornite oksidasyonundan kaynaklandığı düşünülmüştür. Hesaplanan aktivasyon enerjisi de kalkopirit ile benzerlik göstermiştir.

Havlik ve diğer. (2000) kalkopiritin mikrodalga eşliğinde demir (III) klorür çözeltisiyle liç kinetiğini araştırmışlardır. 104 °C sıcaklıkta reaksiyon mekanizmasının parabolik kütle transferi şeklinde olduğu bildirilmektedir. Araştırmacılar mikrodalga ile gerçekleştirilen liç işleminin avantajlarını aşağıdaki gibi sıralamaktadırlar:

1. Bu işlem için gerekli ticari mikrodalga cihazlarının elde edilmesinin mümkün olması,
2. Aşırı kısa reaksiyon ve liç süresi gerektirmesi,
3. Pahalı olmayan ve nötral liç ortamlarının kullanılması,
4. Sınırlı asit kullanımı nedeniyle ekolojik avantajlarının bulunmasıdır.

Lovas ve diğer. (2003) mikrodalga teknolojisinin bakır cevherlerinin değerlendirilmesi için çok avantajlı bir yöntem olduğunu bildirmişlerdir. Mikrodalga ile sülfürlü mineraller arası etkileşme sonucu meydana gelen termik bozunmayla, kalkopiritin değerlendirilmesinin mümkün olduğu belirtilmektedir. Yapılan çalışmalarda mikrodalga ortamının etkileri deneysel olarak belirlenmiştir. Araştırmada, elektromanyetik dalga ile temas süresinin çok önemli olduğu ve sürenin artırılması ile kalkopiritin çözünürlüğünün arttığı belirtilmektedir. Bu da geleneksel ısıtmaya göre önemli bir avantajdır. Çalışmada, mikrodalgayla ısıtılmamış kalkopirit konsantrasyonunun, 100 °C sıcaklıkta  $Fe_2(SO_4)_3$  ile 100 dakika süreyle liçinde % 30 bakır ekstraksiyonu gerçekleştirilirken, mikrodalga eşliğinde yapılan liçte bu değer % 38 olarak elde edildiği ve optimum şartlarda % 62,53 bakır ekstraksiyonu sağlandığı bildirilmektedir.

Hua ve diğer. (2006) bakır sülfür konsantrasyonunu kalsit ile peletleyerek hava

atmosferinde mikrodalga işlemine maruz bırakmışlardır. 76-50 µm iriliğe öğütülen peletler  $\text{NH}_3\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{CO}_3$  çözeltisi içinde mekanik olarak karıştırılarak liç yapıldığında % 90-96,6 bakır çözünme verimi elde edilmiştir. Ölçülen çözelti sıcaklıkları 400 °C'nin altında olmuştur. Aynı deneylerin konvansiyonel fırında yapılmasında bakır çözünme verimi % 71-77,4 olarak elde edilmiştir.

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

- a) Metal ve kükürdün her ikisinin de çözünebilir halde elde edilmesi,
- b) Metalin çözelti ve kükürdün element halinde elde edilmesi,
- c) Hem metal hem de kükürdün çözünmemiş halde elde edilmesi. Bu özel bir durum olup, ferrosülfür ve pirotit işlendiğinde ortaya çıkmaktadır. Kükürt element halinde elde edilirken demir, demir (III) oksit haline dönüşmektedir.

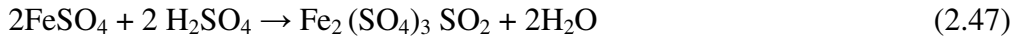
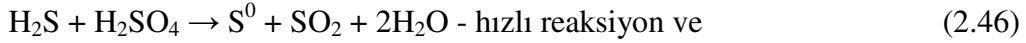
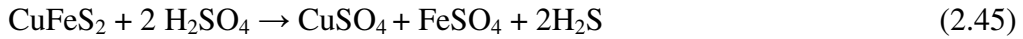
Sülfürün ergime sıcaklığı (120 °C) üzerinde çözeltme yapılması halinde pH ne olursa olsun element halde kükürt elde edilememektedir. Bunun nedeni aşağıdaki reaksiyondur:



Reaksiyon hızı 120 °C'nin altında oldukça düşük olup, sıcaklığın artmasıyla hızlanmaktadır. Genellikle reaksiyonlar bu sıcaklık altında yapılırsa, düşük-sıcaklık çözeltilmesi, 120 °C'nin üzerinde yapılırsa yüksek-sıcaklık çözeltilmesi söz konusu olmaktadır. Yüksek sıcaklıkta yapılan çözüldürmede reaksiyon ürünlerinde pH'ın rolü olmamakla beraber, düşük sıcaklık çözeltilmelerinde reaksiyon ürünleri büyük oranda ortamın pH'ına bağlı olarak değişmektedir (Habashi, 1980).

a.) *Sülfat Liçi*

Derişik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Liçi. Derişik sülfürik asitle proses iki adımda gerçekleşmektedir. İlk adımda kalkopirit konsantresi sülfid formundan sülfat formuna dönüşmektedir. İkinci adımda ise sülfatlaşmış konsantreden sülfatların su liçi söz konusudur. Proseste H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonu % 93'tür. Derişik sülfürik asit içinde bakır sülfat ve demir sülfat çözünmemektedir.

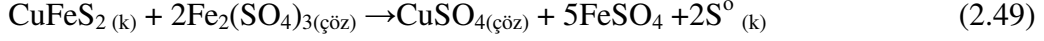


Seyreltik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-O<sub>2</sub> Liçi. Konsantre H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kalkopiriti sülfat formuna dönüştürebilmesine rağmen, seyreltik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile böyle bir şey söz konusu olmamaktadır. Ancak seyreltik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'de oksijen basıncı altında kalkopiritin çözünmesi mümkün olabilmektedir. Oksijen basıncına ilaveten çözünmede asidite ve sıcaklık da etkili olmaktadır.



Demir (III) Sülfat Liçi. Oksitleyici olarak demir (III) iyonu veya oksijen, elementer sülfür veya sülfat ve oksitler kullanılmaktadır. Sülfat prosesi sırasında gerçekleşen çözünme reaksiyonu diğer proseslere göre daha yavaş olmaktadır. Demir

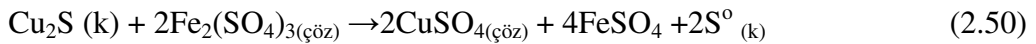
(III) ülfatlı ortamlarda kalkopiritin çözeltilmesi aşağıdaki reaksiyona göre olmaktadır (Dutrizac, 1989):



Metal çözeltiliye alınırken element halde kükürt elde edilir. Bu arada  $\text{Fe}^{+3}$  iyonları  $\text{Fe}^{+2}$  şekline indirgenirler. İndirgenmeler sonucu metal kazanıldıktan sonra, kalan  $\text{Fe}^{+2}$  içeren çözelti rejenere edilerek tekrar kullanılabilir (Bor, 1989; Dutrizac, 1989). Sülfatlı ortamda kalkopirit liçinde, pratik olarak iyi bir sonuç  $200\text{ }^\circ\text{C}$  üzerindeki sıcaklıkta oksijen basıncı altında çözündürme uygulanmasıyla mümkün olmaktadır (Habashi, 1997).

Demir III sülfat çözeltilisinde kalkopirit liçi çok yavaş bir şekilde oluşmaktadır. Dutrizac, -14+10 mm tane boyutunda,  $95\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıkta ve 50 saat karıştırma süresinde %90 bakır ekstraksiyonuna ulaşmıştır (Hackl ve diğer., 1995).  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  konsantrasyonundaki artış demir (III) iyon aktivitesiyle paralellik göstermeyip belli bir yerden sonra reaksiyon hızı sabitleşmektedir (Beckstead ve diğer. 1977).

ABD’de Arizona eyaletinde Inspiration İşletmesi bakır sülfürlü cevherlerini demir (III) sülfatla aşağıdaki reaksiyona göre işlemektedir (Bor, 1989):



Çözeltilme sırasında çözünen bakırın yanısıra demir iyonları da çözeltiliye geçmektedir. Çökelmenin önlenmesi için pH değerinin 3,5’in üzerine çıkmaması ve çok iyi kontrol edilmesi ve verimin düşmemesi için çözeltilideki  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  oranı belli sınırdan değerinde tutulmasının gerekliliğini ortaya koymuşlardır (Bor,1989).

Arsenopiritin demir (III) sülfat liçinde 30 g/l  $\text{Fe}^{3+}$  konsantrasyonu % 1 pülp yoğunluğunda (ağırlık/hacim), pH= 1,25 ve  $70\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıkta yapılan çalışmalarda 0,5 saatten 24 saate kadar çeşitli sürelerde deneyler yapılarak optimum süre bulunmuş olup maksimum çözündürme verimi % 25 civarında olmuştur (Iglesias ve Carranza,



1996). Son yıllarda Küre Masif zengin cevheri ile yapılan çalışmada ferrik sülfat liçi uygulanarak 60 g/l  $Fe^{3+}$  ve 10 g/l HCl konsantrasyonunda, 1/10 katı-sıvı oranında, 90 °C'de 6 saat çözme işlemi sonunda bakır % 58,8, kobalt % 56,8, nikel % 95,9, kurşun %97,4 ve çinko % 78,6 kazanma verimleriyle çözeltiye alınmıştır (Bulut ve diğer., 2001).

Sülfat esaslı prosesler, kimyasının genellikle daha basit ve anlaşılır olması, ayrıca liç sonrası sülfatlı ortamdan (solvent ekstraksiyonu/elektroliz ile) bakır kazanımının mümkün olması nedeniyle diğer yöntemlere göre önemli avantajlara sahiptirler. Ancak, sülfat esaslı proseslerde, kalkopiritin çözünme hızı diğer yöntemlere göre daha düşük olması gibi dezavantajlı yönleri de vardır. Çoğu araştırmacılar sülfürik asit ortamının çeşitli oksitleyici maddelerle bir arada kullanımını üzerinde durmakta, özellikle düşük maliyeti ve aşındırma özelliğinin çok az olması nedeniyle demir (III) iyonlarını tercih etmektedirler. Ayrıca bakırın elektrokazanımı esnasında sülfürik asitin rejenerasyon kabiliyeti vardır. Bununla birlikte bu çözeltilerle yapılan kalkopirit liçi, klorür liçine göre çok daha yavaş olarak gerçekleşmektedir. Sülfat ortamında demir (III) iyonları ile kalkopiritin oksidasyon şartlarına bağlı olarak değişik oranda kükürt veya sülfat üretilmesi sağlanabilir (Jones ve Peters, 1976). Her ne kadar çeşitli araştırmacılar reaksiyon kinetiğini aydınlatmaya çalışsalar da gerçek mekanizma anlaşılmamaktadır. Bazı araştırmacılar kalkopiritin sülfat ortamında liçini parabolik olarak değerlendirirken (Dutrizac ve diğer., 1969; Hackl ve diğer., 1995; Munoz ve diğer., 1979), diğerleri değişik şartlar altında uzayan liç periyotları üzerine lineer kinetik olarak kabul etmektedirler (Jones ve Peters, 1976; Majima ve diğer., 1985). Sülfat esaslı hidrometalurjik proseslerle kalkopiritin çözündürülmesi demir (III) sülfat liçi, oksijenli ortamda basınçlı liç ve bakteri liçi şeklinde uygulanmaktadır. Basınçlı liç, yüksek sıcaklık ve basınçların yanı sıra oksitleyici gazların kullanılması nedeniyle doğal koşullarda yapılan liçten daha avantajlı olmaktadır. Ayrıca prosesin ekzotermik olması nedeniyle fazla ısı gerekmemektedir.

Kalkopirit konsantrasyonlarının sülfürik asit ile liçi sırasında demir (II) iyonu ilavesinin etkilerini araştırmak için yapılan bir çalışmada, demir (II) iyonu ilave edildiğinde bakır ekstraksiyonunun arttığı belirtilmektedir. Çalışmada dört ayrı

kaynaktan gelen kalkopirit örneklerinin 30 ° C sıcaklıkta, demir (II) ve demir (III) sülfat içeren sülfürik asit çözeltisinde uzun süreli liçi sonunda demir (II) sülfat ilavesinin bakır ekstraksiyonuna olumlu katkılarda bulunduğu ve bu şekilde yürütülen bir liç işlemiyle, % 30 bakır içeren kalkopirit konsantrelerinden, 360 g/m<sup>3</sup> konsantrasyonunda bakır içeren liç çözeltilerinin elde edilebildiği vurgulanmaktadır (Hiroyoshi ve diğer., 2001).

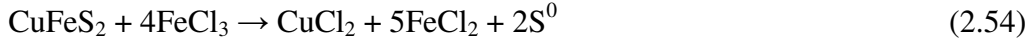
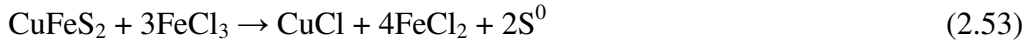
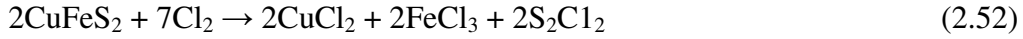
Aynı araştırmacılar demir (III) iyonları ile kalkopiritin oksidasyonuna, demir (II) ve bakır (II) iyonlarının birlikte etkilerini araştırmışlardır. Yüksek demir (II) ve bakır (II) iyon konsantrasyonlarında, kalkopiritin oksidasyonunun arttığı ve demir (II) iyonlarının demir (III) iyonlarına dönüşüm oranının bakır ekstraksiyonunu kontrol ettiği belirtilmektedir. Çalışmada, 200 meshin altına öğütülmüş kalkopiritin demir (III), demir (II) ve bakır (II) iyonlarını içeren sülfürik asit çözeltisi ile liçinde 24 gün sonunda % 70 civarında bakır ekstaksiyonu gerçekleştiği ve N<sub>2</sub> ortamında yapılan liç ile, 24 saatte % 6,25 günde de % 80 bakır ekstrakte edildiği belirtilmektedir (Hiroyoshi ve diğer., 1997).

Havlik ve diğerleri tarafından ozon ve sülfürik asit kullanılarak kalkopirit cevherinden bakırın çözünme şartları incelenmiştir (Havlik ve diğer., 1999).



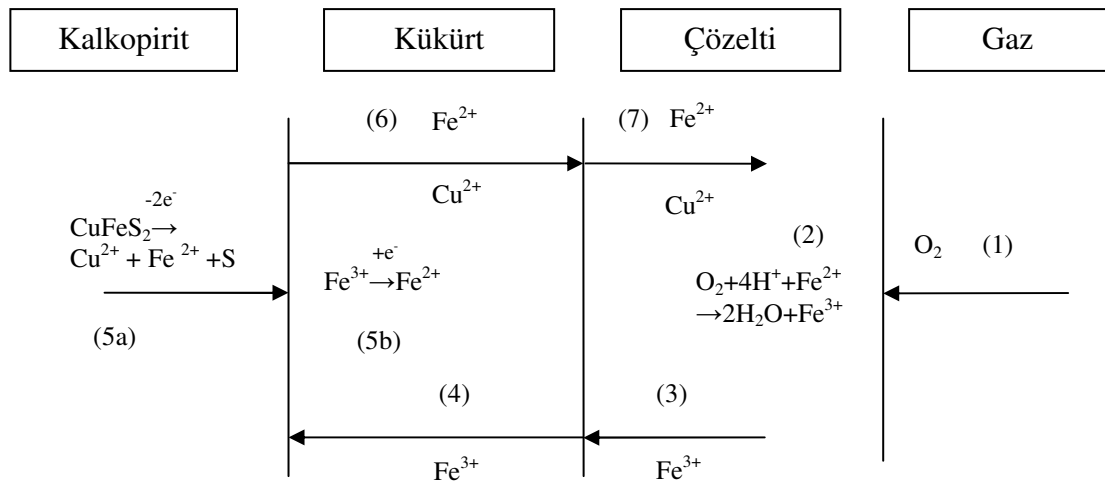
Sülfürik asit çözeltisinin bakır çözünürlüğüne etkisi az olurken ozon (O<sub>3</sub>) konsantrasyonunun artışı ile çözünürlük hızı lineer olarak artmıştır. Ozonun sudaki çözünürlüğü 40 °C (313 K)'de oksijenden daha fazla çözüldüğü dikkate alınarak bu sıcaklıkta yapılan çalışmalarda bakır çözünürlüğünde önemli artış olduğu gözlenmiştir.

*Klorür Liçi.* Metal kloritlerin çoğunun çözünürlüğü yüksektir. Örneğin, 100 g sıcak suda CuCl<sub>2</sub>'nin 107,9 gramı, FeCl<sub>3</sub>'ün ise 535,8'i çözünmektedir. Kalkopiritin Cl<sub>2</sub> ve FeCl<sub>3</sub> ile reaksiyonları aşağıda verilmektedir.



Sülfürlü minerallerin hidrometalurjik uygulamalarında klor iyonlarının liçi, iyi liç edilebilme özelliğinden dolayı çoğu araştırmacıya ilginç gelmiştir. Asidik klorür çözeltilerinde kalkopiritin çözünme oranı sülfat çözeltilerindekilere göre çok daha yüksek olarak tespit edilmiştir. Flett (2002), sülfat ve klorür çözeltilerine dayalı liç proseslerini karşılaştırmış ve klorür liçinin birçok avantajı olduğunu bildirmiştir. Klorür liçi daha düşük sıcaklıkta gerçekleştirilebilmektedir. Sülfürik asit liçinde kalkopiritin çözünmesi için yüksek sıcaklık gerektiğinden yığın liçi için klorür kullanımı daha uygun olmaktadır. Dutrizac (1992)'a göre, pirit klorür ile çözünmemektedir ve araştırmalarının çoğunda klorür ortamında sülfürün % 95'inden fazlasının elementel kükürt olduğu bildirilmiştir. Klorür ortamında bakır (I) oksidasyonu kararlıdır. Bu bakırın bir elektron transfer reaksiyonuna izin verir. Böylece enerji tüketimi azalmaktadır. Sülfürik asit ve bilinen tuzlarının hidroklorik asitten ucuz olması nedeniyle son zamanlarda bakır cevherleri ve kalkopirit içeren konsantrelerin liçinde asidik klorür/sülfat çözeltilerinin karışımlarının kullanımı artmaktadır. Lu ve diğer. (2000a) yaptıkları çalışmada, sülfürik asit çözeltisinde kalkopirit konsantresinin çözünürlüğüne klorür iyonlarının etkisi incelenmiştir. Atmosferik basınç altında, 95 °C sıcaklığında 0,8 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi ile 9 saatlik sürede yapılan çözüdümede % 30 oranında bir bakır çözünürlüğü elde edilirken, öğütülmüş ( d<sub>50</sub> =15,1 µm ) kalkopirit konsantresinin 1 atm oksijen basıncı altında, pH 0,8' de ve 95 °C sıcaklıkta NaCl varlığında H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile liçinde, 6 saat sonunda % 86 ve 9 saat sonunda da % 97 bakır ekstraksiyonu elde edildiği tespit edilmiştir. Oksijen kısmi basıncı, klorür konsantrasyonu, partikül boyutu ve sıcaklığın reaksiyon kinetiği üzerinde önemli rol oynadığı belirtilmektedir. Ortama katılan klorür iyonlarının kompleksleştirici etkisi dolayısıyla çözünürlüğe önemli katkı sağladığı ortaya konmuştur. Bu çalışmada ortama demir (III) iyonları ilave edilmediği için liç çözeltisindeki demir içeriğinin, demir (III) sülfat ve demir (II) klorür liçine göre daha

az olduğu ve eğer başlangıç koşulları iyi seçilirse demirin önemli bir kısmının ve bazı sülfatların natrojarosit  $[\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$  şeklinde çökebildiği belirtilmektedir. Yapılan kinetik incelemede açığa çıkan elementel kükürttten ileri gelen katı ürün fazı difüzyon kontrollü mekanizmaya sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca kalkopiritin oksidasyonu sırasında gözenekli bir kükürt tabakası ile çevrelediği ve bu olayının aşamalarının Şekil 2.3'deki gibi olduğu vurgulanmaktadır.



Şekil 2.3 Gözenekli kükürt tabakasıyla kaplanmış kalkopirit partikülünün liçi sırasında meydana gelen adımların şematik gösterimi (Lu ve diğer., 2000a)

Padilla ve diğer. (2003c) tarafından Şile Andina kalkopirit konsantresinin (-53 + 45  $\mu\text{m}$ ) 375  $^{\circ}\text{C}$ ' de 60 dakika kükürt gazı ile sülfürlenmesi ile elde edilen ürünün 85-100  $^{\circ}\text{C}$  arasında  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -NaCl ortamında  $\text{O}_2$  kullanılarak liç edilmesiyle şu sonuçlara ulaşılmıştır: Sıcaklık ve klorür iyonu konsantrasyonunun sülfürlenmiş konsantreden bakırın elde edilmesinde önemli etkisi vardır. Liç faktörlerinin değiştirilmesinden demir çözünme verimi çok az etkilenmektedir. 0,19 L/dak.' dan daha yüksek oksijen akış hızında bakır çözünme verimi düşmektedir. Taneciklerin morfolojik incelenmesinden elementel kükürt tabakasının oluşmadığı anlaşılmıştır ve 85-100  $^{\circ}\text{C}$  arasında aktivasyon enerjisi 76 kJ/mol olarak tespit edilmiştir.

Sülfürlü bakır cevher ve konsantrelerinin klorür ve sülfat ortamında liçi ile ilgili birçok araştırma yapılmıştır. Araştırmaların çoğunda klorür proseslerinin sülfat

proseslerine göre birçok avantajı olduğunda fikirbirliğine varılmıştır. Kalkopirit ve bakırca zengin konsantrelerin klorür prosesleri ile liçinin birçok avantajı olmasına rağmen, teknolojisi gelişmeye devam etmektedir. Liç yavaştır ve çeşitli oksitleyici liç koşullarında düşük sıcaklıklarda pasif film tabakası liç yüzeyini kaplamaktadır.

Klorür proseslerinin sülfat proseslerine göre avantaj ve dezavantajları aşağıda sunulmuştur (Dreisinger, 2006; Peacey ve Robles, 2005).

Avantajları;

1. Düşük sıcaklık ve atmosferik basınçta hızlı kinetikleri
2. Sülfürün sülfata oksidasyonu çok düşük oranda gerçekleşmektedir
3. Değerli metallerin kazanılması
4. SX-EW yönteminin kullanılabilmesi

Dezavantajları;

1. Aşırı korozyon
2. Konvansiyonel olmayan ve zor elektroliz aşamaları
3. Karıştırma ve oksijen dispersiyonu için fazla enerji gereksinimi
4. Elektorafinasyon için gerekenden daha düşük kalitede bakır ürünü elde edilmesi

Sülfat esaslı proseslerin kimyasının basit ve anlaşılır olması, metal kazanımının iyi bilinen solvent ekstraksiyon-elektroliz (SX-EW) yöntemiyle gerçekleştirilmesi gibi belirgin avantajlarına rağmen klorür esaslı proseslere ilgi artmaktadır. Klorür liçinin sülfat liçine göre birçok avantajları bulunmaktadır. Hızlı kinetikleri, liçin atmosferik koşullarda yapılabilmesini sağlamakta ve metallerin yüksek çözünürlükleri sonraki aşamalarda daha küçük hacimli proses uygulamasını mümkün kılmaktadır. Ayrıca sülfürün elementel forma oksitlenebilmesi ve düşük tenörlü konsantrelere uygulanabilmesi önemli avantajlarından (Flett, 2002). Bakır (II) klorürün endüstriyel çapta uygulanmasında en büyük zorluk, klorür çözeltilerinin korosif etkisi nedeniyle yüksek kapital ve bakım masrafları gerektirmesidir. Plastik, polimer, seramik ve kompozit gibi materyaller kullanılarak sistem ekipmanlarına verebileceği zararın önüne geçilebilmektedir. Klorür esaslı proseslerde kullanılan

kimyasalların en önemlileri  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CuCl}_2$  ve  $\text{BrCl}$  ve bunların kombinasyonudur. Bakır (II) klorürün demir (III) klorüre nazaran yüksek oksidasyon potansiyeli ve daha hızlı çözünme kinetiği bakır (II) klorür uygulamalarının artmasına neden olmaktadır (Peacey ve diğer., 2004).

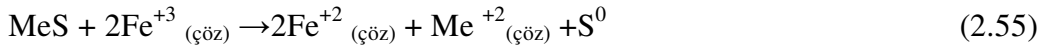
Metallerin çoğunun klorür iyonları içeren tuz çözeltilerinde çözünürlükleri bir hayli yüksektir. Klorürlü ortamda sülfürlü minerallerin liçi sülfat içeren çözeltilere nazaran çok daha kolaydır. Bunun nedeni klorür ortamında aktivasyon enerjisinin daha düşük olmasıdır (Lu ve diğer., 2000a).

Kompleks cevherlerden Cu, Pb, Zn gibi metallerin eldesinde uygulanan prosesler arasında demir (III) klorür ve bakır (II) klorür liçi bulunmaktadır. Ayrıca önemli proseslerin ayrıntıları aşağıda verilmiştir.

Demir (III) Klorür Liçi. Sülfürlü minerallerin çözeltilmesinde kuvvetli bir oksitleyici olan demir III klorürlü çözeltiler başarı ile kullanılmaktadır. Demir (III) tuzlarının kullanıldığı proseslerde, kullanılan asitin sülfürik veya hidroklorik asit olmasına bağlı olarak, sırasıyla  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  ve  $\text{FeCl}_3$  kullanılmaktadır.  $\text{Fe}^{3+}$  iyonlarının yükseltgeyici etkisi bulunmakta ve pek çok mineral, metal ve alaşımlarının çözünmesinde etkili bir görev yapmaktadır. Ancak ortam, pH'ı 2-3 değerini düşürüldüğünde  $\text{Fe}^{+3}$  kolaylıkla hidroliz olduğundan  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  şeklinde çökmesini engellemek için pH'ın denetim altında tutulması gerekmektedir (Canbazoglu ve Girgin, 2001).

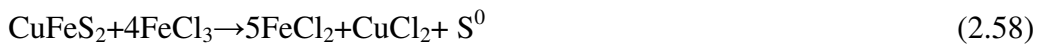
Demir (III) klorür liçi sülfürlü cevher ve konsantrelerin çözünmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır ve kalkopirit, sfalerit ve galen konsantrelerine birçok araştırmacı tarafından uygulanmıştır (Havlik vd. 1995; Mulak ve Wawrzak 1994). Demir (III) klorür liçi daha iyi kinetiği ve yüksek verim elde edilmesinden dolayı genellikle demir (III) sülfat liçine tercih edilir. Metallerin genellikle sulu çözeltilerdeki klorlu bileşik ve kompleksleri, sülfürlü olanlardan daha kararlı olduğu için, sülfürlü cevherlerin demir (III) klorür çözeltisindeki liçi demir (III) sülfat çözeltisindeki liçe nazaran daha hızlıdır. Bu prosesin en önemli avantajı

elementel kükürdün oluşmasıdır. Böylece SO<sub>2</sub>'nin çevreye zararı önlenmiş olur. Diğer avantajı düşük ilk yatırım ve işletme maliyetidir. Demir (III) klorür liçinin en önemli dezavantajı konvansiyonel SX/EW yöntemiyle çözeltiden bakırın kazanılmasındaki zorluktur. Ancak geliştirilen bazı ekstraktantlarla, CLX-50, demir (III) klorür çözeltilerinden bakırın selektif kazanılması mümkün olmuştur (Ferron ve Fleming, 1995). Çözeltme sırasında genellikle kükürt elementer veya sülfat halinde oksitlenmekte ve böylece metal iyonları serbest kalmaktadır (Habashi, 1978):



USBM (United States Bureau of Mines) kalkopirit konsantresinin işlenmesi amacıyla demir (III) klorür liçi prosesini geliştirmişlerdir. bu yönteme göre kalkopirit konsantresi % 95'i 325 mesh altına öğütülüp 212 g/l Fe<sup>3+</sup> içeren bir çözeltide kaynama sıcaklığında (105 °C) 8 saat çözülmektedir (Haver ve Wong, 1971). USBM çözeltideki bakır önceleri Fe ile çöktürerek kazanmış ve daha sonra geliştirdikleri elektrolitik yöntem ile saf bakır elde etmişlerdir. Cymet ve Clear proseslerinin ayrıntıları 2.1.1.3.5 bakır üretim proses uygulamaları bölümünde verilmiştir.

Literatürde demir (III) klorür liçi ile ilgili araştırmalar daha çok galen, sfalerit ve bakır sülfürler içeren cevherler ve konsantreler ile yapılmıştır (Dutrizac, 1992; Havlik ve diğer., 1995; Jin ve diğer., 1993; Mulak ve diğer. 1994). Genel olarak demir (III) klorür ile değişik minerallerin çözünme reaksiyonları aşağıdaki gibi özetlenebilir:



Dutrizac (1982) onbir değişik bölgelerden getirilen kalkopirit konsantre numuneleri ile demir (III) klorür-hidroklorik asit ve demir (III) sülfat-sülfürik asit liçi yapmıştır. Tüm liç deneylerinde benzer sonuçlar elde edilmiştir. Kalkopirit liç oranının elektriksel iletkenlikten bağımsız olduğu belirlenmiştir.

Ferron ve Fleming (1995) tarafından yapılan araştırmada, beş ayrı kalkopirit konsantre numuneleriyle çalışılmış, 87 Fe<sup>3+</sup> konsantrasyonunda 105°C sıcaklık ve 10 saatlik liç süresinde % 99,3 bakır çözünme verimi elde edilmiştir. Çözünme eğrisinin parabolik olduğu ve elementel kükürt tabakasının tanelerin etrafında fiziksel bir bariyer oluşturduğu belirtilmiştir.

Havlik ve Kammel (1995) tarafından yapılmış bir çalışmada, Küba'dan alınmış bir konsantre kalkopirit cevheri FeCl<sub>3</sub> ve FeCl<sub>3</sub>+CCl<sub>4</sub> karışımı ile ayrı ayrı liç edilmiş ve sonuçlar karşılaştırılmıştır. CCl<sub>4</sub> ilave edilmediği durumda çözünme aktivasyon enerjisi 68,9 kJ/mol ve ilave edildiğinde 31,2 kJ/mol olarak bulunmuştur. Çözünme esnasında oluşan elementel kükürt CCl<sub>4</sub> ekstraksiyonu ile etkisi bertaraf edilmiş ve çözünürlük artarken çözünme aktivasyon enerjisinin azaldığı gözlenmiştir.

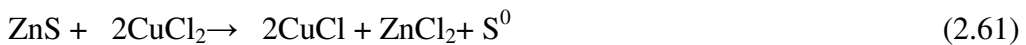
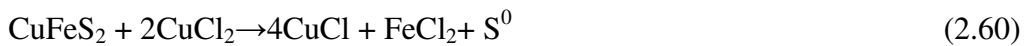
Türkiye'de mevcut kompleks cevherlerin demir (III) klorür liçine yönelik çalışmalar mevcut olup bunlardan birincisi Harşit-Köprübaşı kompleks Cu-Pb-Zn-Ag-Cd konsantresinden bu metallerin kazanımına yöneliktir (Çakır, 1976). Bu çalışma sonucunda Pb % 98,4, Zn % 79,6, Cd % 79,6, Cu % 66,3, Sb % 49,7 ve Ag % 41,2 verimle çözeltilmeye alınabilmiştir. Diğer bir çalışma, Çayeli kompleks sülfürlü cevherlerinden Cu ve Zn kazanımına yönelik olup Cu % 93,6 ve Zn % 96,2 verim ile çözeltilmeye alınabilmiştir (Canbazoğlu, 1985). Bir başka çalışmada da Murgul Damar Bölgesi, zengin cevher zonlarından alınan numune üzerinde yapılan flotasyon sonucu üretilen ara ürünlerden demir (III) klorür liçi ile Cu % 78,7, Pb % 93,2, Zn % 81,1, Bi % 87,1, Te % 88,2 ve Fe % 26,8 çözünme verimleri ile çözeltilmeye alınmıştır (Gürkan ve diğer., 1998; Uzunoğlu, 1996). Küre masif zengin cevheri kullanılarak yapılan bir çalışmada, 90 °C sıcaklıkta demir (III) klorür ile 8 saatlik liç işleminden sonra Cu % 76,2, Pb % 99,9, Zn % 91,4, Co % 54,9 ve Ni % 93,4 kazanma verimleri ile elde edilmiştir (Arslan ve diğer., 2004).

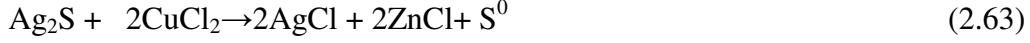


Bakır (II) Klorür Liçi. Bakır (II) klorürün demir (III) klorüre nazaran yüksek oksidasyon potansiyeli ve daha hızlı çözünme kinetiği bakır (II) klorür uygulamalarının artmasına neden olmaktadır (Peacey ve diğer., 2004).

Bakır sulu çözeltilerde katı,  $\text{Cu}^{2+}$  veya  $\text{Cu}^{+}$  ya oksitlenmiş halde olmak üzere üç farklı formda bulunmaktadır.  $\text{Cu}^{2+}$  iyonları çözeltilerde genellikle stabil olmasına rağmen,  $\text{Cu}^{+}$  iyonlarının soğuk suda çözünebilirliği düşüktür (Lundström, 2007). Ancak  $\text{Cu}^{+}$  iyonlarının  $(\text{CuCl})^0$ ,  $(\text{CuCl}_2)^-$ ,  $(\text{CuCl}_3)^{2-}$ ,  $(\text{CuCl}_4)^{3-}$  ile kompleks formları stabildir. Bakır II klorür çözeltilerinde katodik reaksiyon  $\text{Cu}^{2+}$  iyonlarını ve  $(\text{CuCl})^+$ ,  $(\text{CuCl}_3)^-$  ve  $(\text{CuCl}_4)^{2-}$  gibi bakır (II) kompleks formlarını redükler. Bir çözeltinin redoks potansiyeli mineralleri oksitleme yeteneğini gösterir. Oksidantların yüksek konsantrasyonda olması redoks potansiyelini yükseltir. Sülfürlü minerallerin çözünmesi oksitleyici maddeleri azaltarak çözeltinin redoks potansiyelinin düşmesine sebep olmaktadır. Çözeltinin redoks potansiyeli kompleks forma bağlı olarak önemli ölçüde yükselmektedir. Konsantre klorür çözeltilerinde  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$  redoks potansiyeli 0.73-0.90 V vs. SHE (0.53-0.70 V vs. Ag/AgCl) arasındadır. Redoks potansiyelinin yüksek olması konsantre bakır klorür çözeltilerine yüksek oksitleme ve sülfürlü minerallerin liçinde etkili olabilme özelliği kazandırmaktadır (Lundström, 2007).

Bakır konsantreleri bakır (II) klorür ( $\text{CuCl}_2$ ) ile çözülmektedir. Çözünme  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$  redoks potansiyeli ile kontrol edilerek Cu, Pb ve Zn, pirite oranla seçimli olarak yapılabilir. Minemet Recherche bu prosesi geliştirip pilot çapta denemiştir (Demarthe ve Georgeaux, 1978). Liç aşaması ya direk cevher üzerinde ya da Cu-Zn-Pb bulk konsantreleri üzerinde 50-100 °C aralığında 200-300 g/l NaCl içeren  $\text{CuCl}_2$  çözeltileriyle gerçekleştirilmektedir. Sülfürlü minerallerin çözünmeleri aşağıdaki reaksiyonlara göre gerçekleşmektedir.





Endüstriyel boyutta uygulanan Minemet Recherche prosesinde Ag ve Cu pirometalurjik işlemde daha az verimle elde edilmiş olup Cu % 80, Ag % 90 ve Pb-Zn ise daha yüksek verimle kazanılmaktadır. Liç çözeltilerinden Pb ve Ag sementasyon, Cu ve Zn ise solvent ekstraksiyon yöntemiyle kazanılmaktadır (Demarthe ve Georgeaux, 1978). Son yıllarda geliştirilen ve endüstriyel boyutta uygulanan Outotec Oyj HydroCopper prosesinin detayları bölüm 2.1.3.5'de verilmiştir.

Çayeli kompleks sülfürlü Cu-Zn-Pb yatağından alınan numuneler (% 4,7-8,9 Cu, % 7,9-13,6 Zn, % 0,6-1 Pb) üzerinde bakır (II) klorür liçi deneyleri yapılmış ve optimum liç koşullarını belirlemek amacıyla  $\text{Cu}^{2+}$  konsantrasyonu, asit konsantrasyonu, katı/sıvı oranı, liç sıcaklığı, liç süresi ve klorür iyonlarının etkisi incelenmiştir (Canbazoğlu, 1985). Optimum çözeltilme koşulları 75 g/l  $\text{Cu}^{2+}$  konsantrasyonu, 30 ml/l HCl konsantrasyonu, 1/5 katı/sıvı oranı, 102 °C ve 120 dakika deney süresi olarak bulunmuştur. Bu koşullarda Cu %70 ve Zn % 88 verimle kazanılmıştır.

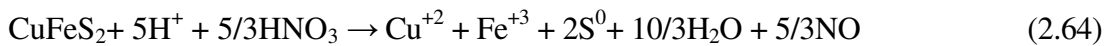
Bakır cevherlerinin bakır (II) klorür liçi öncesi bazen sülfatlayıcı kavurma işlemleri uygulanmaktadır. 1977'de Avustralya'da yapılan bir çalışmada % 25 Cu içeren bir kalkopirit konsantresine sülfatlayıcı kavurma + bakır (II) klorür liçi (3 kademe)+elektroliz işlem kademeleri uygulanmıştır (Cathro, 1977). Liç sonunda Cu % 98, Pb % 95, Bi % 92, Te % 85, Ag % 98 verimle kazanılmıştır. Mo ve Au bakır klorürle çözünmediği için liç artıklarında kalmıştır. Son yıllarda Küre masif zengin cevheriyle yapılan bir çalışma ile NaCl'ün katalizör olarak kullanılmasıyla, bakır % 41,0, kobalt % 26, nikel % 89, kurşun % 98, çinko % 76 ve gümüş % 69 kazanma verimleriyle çözeltilmeye alınmıştır (Kangal ve diğer., 2001).

Ayrıca bakır konsantrelerine basınç altında bakır (II) klorür liçi de uygulanabilmektedir. Kanada'da yapılan bir çalışmada Cu ve Zn % 99 ve Ag % 97 verimle çözeltilmeye alınmıştır (Kunda ve diğer., 1977).

Skrobian ve diğer. (2005)'nin yapmış oldukları araştırmada kalkopiritin bakır (II) klorür liçi üzerinde sodyum klorür konsantrasyonunun ve tane boyutunun etkisi incelenmiştir. NaCl'ün bakır çözünmesi üzerinde pozitif etkisi olduğu belirlenirken, tane boyutunun etkisinin önemsiz olduğu ve taneciklerin yüzeyinde oluşan kompakt tabakanın çözünme hızını düşürmediği tespit edilmiştir. Ayrıca diğer liç prosesleriyle karşılaştırıldığında, örneğin demir (III) sülfat ve demir (III) klorüre nazaran çok avantajlı proses olduğu bildirilmiştir.

Lundström ve diğer. (2009) tarafından yapılan bir araştırmada altı farklı konsantrasyon numunesi HydroCopper prosesinin ilk liç aşamasında olduğu şekilde liç işlemine tabi tutulmuştur. Çözelti 280 g/L NaCl, 19,5 g/L Cu<sup>2+</sup>'den oluşmaktadır ve çözelti pH'ı deney başlangıcında 2'ye ayarlanmıştır. Deneyler termostat su ceketli, standart üç elektrodlu elektrokimyasal devre ile gerçekleştirilmiştir. Oksitleyici kullanmadan yapılan liç aşamasında önce kalkopirit, bornit ve kovellit çözülmüştür. Konsantrasyon içindeki tüm bakır sülfürlerin % 85'den fazlası ve kalkopiritin % 64'ü liç edilmiştir. İkinci ve üçüncü aşamada ise konsantrasyondaki bakırın % 99'dan fazlası çözülmüştür. Pirit, hematit ve magnetitin çözünmediği belirlenmiştir. Bu, çözeltilenin saflaştırılması ve yatırım maliyetinin azaltılması için avantaj teşkil etmektedir.

*Nitrik Asit Liçi.* Nitrik asit kuvvetli yükseltgen özelliğe sahip olmasından dolayı sülfürlü bakır cevherlerinden bakır ekstraksiyonu için iyi bir çözücüdür. Nitrik asit ile uygulanan proseste 95 °C'de (368 K) 2,5 saatlik süre ile sülfürik asit mevcudiyetinde liç yapılmaktadır. Kalkopirit cevheri nitrik asitle liç edildiğinde bakır ve demir çözünürken sülfür elementel kükürt olarak ayrılır.



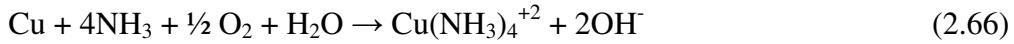
Açığa çıkan elementel kükürt daha sonra sülfat oluşturmak üzere yükseltgenir.

Hava ile azot oksit gazı ise, nitrik asit oluşturur ve liç çözeltisi olarak tekrar kullanılmaktadır.



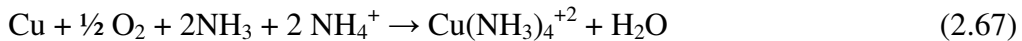
Liç çözeltisinde kalan bakır ve demir sülfat bileşikleri kristallendirilerek ayrılır. Böylece nitrat iyonlarından da arındırılmış bakır sülfat üretimi yapılır (Prasad ve Pandey, 1998). Bununla birlikte kullanımında bazı problemler söz konusudur. Fiyatı yüksektir ve azot oksitlerden nitrik asitin rejenerasyonu ve nitrat solusyonundan bakırın kazanımı zordur.

*Amonyak Liçi.* Amonyak liçi, cevherde gang mineralleri olarak karbonatlı mineraller veya asit tüketen bazik kayalar olduğu durumlarda uygulanabilmektedir.  $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$  sisteminde oksijen varlığında bakırın çözünme tepkimesi;



biçiminde yazılabilir (Burkin, 1965; Bor, 1989). Tepkime oksijen varlığında gerçekleşmektedir. Tepkime hızı oksijenin kısmi basıncı ve  $\text{NH}_3$  derişimi ile doğru orantılı olarak artmaktadır. Aynı zamanda liç ortamına eklenen amonyum tuzları, çözünen metalle daha kararlı bileşikler oluşturmak suretiyle çözünme hızını arttırmakta olup, belirli bir amonyum iyonu/amonyak oranına erişildikten sonra yapılan eklemelerin bir etkisi olmadığı saptanmıştır (Bingöl, 1993).

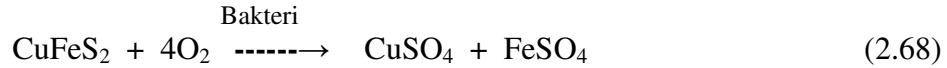
Diğer taraftan Burkin amonyum tuzlarının varlığında bakır çözünmesini aşağıdaki şekilde vermektedir (Burkin, 1965).



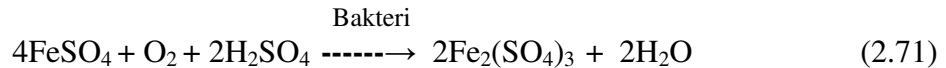
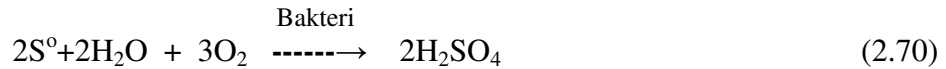
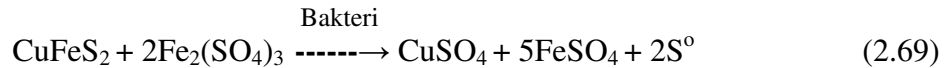
Başka bir çalışmada, kalkopirit, bakırın ekstraksiyonu için otoklavda amonyak-amonyum sülfat ortamında liçe tabi tutulmuştur. Çalışmada  $135^\circ\text{C}$  sıcaklıkta ve 20 dakikalık bir süre sonunda bakırın % 90'ının ekstrakte edilebildiği belirtilmektedir. Ayrıca kalkopirit yapısındaki demirin hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) dönüştüğü ve bunun

yanında bir miktar jeotit [  $\text{-FeO(OH)}$ ] oluşumunun da gözlemlendiği belirtilmektedir (Sarveswara, Rao ve Ray, 1998).

Biyohidrometalurjik Liç Yöntemleri. Bakteri liçi, normal basınç ve  $5-90^{\circ}\text{C}$  sıcaklık aralığında, mikroorganizma veya metabolizmaların etkisi kullanılarak cevher veya konsantrelerden metalik bileşiklerin çözünmesi işlemidir. Sülfürlerin, özellikle asidik ortamlarda ( $\text{pH}=2-3,5$ ), yığın liçinde bakterilerin çözünmede katalitik etki yaptıkları ve tepkime hızlarını artırdıkları bilinmektedir (Sato ve diğer., 2000; Seifelnassr ve Abouzeid, 2000). Bakterilerle cevherlerin etkileşimleri direkt ve indirekt olarak gerçekleşmektedir. Sülfürlü minerallerin bakteri ile liç işlemi için en uygun aktif bakteri *Thiobacillus ferrooxidans*'dır. Bu bakteri yaşamı için gerekli enerjiyi iki değerlikli demir iyonlarını üç değerlikliye oksitlerken elde edilen enerjiden sağlamaktadır (Bor, 1989). Bakterinin doğrudan etkileşiminde bakır sülfürler aşağıdaki formüle göre çözünürler (Elnekave, 1990; Habashi, 1970):



Endirekt etkileşimde ferros demir ve sülfür, bakteriler tarafından ferrik demire ve sülfürik aside dönüştürülmekte ve oluşan ferrik demir ile sülfürlü bakır cevherleri aşağıda belirtildiği gibi çözünmektedir (Elnekave, 1990; Seifelnassr ve Abouzeid, 2000):



Son yıllarda demir, sülfür ve mineral sülfürleri oksitleyebilen orta ve kuvvetli derecede termofilik ve asidofilik bakteriler üretilmiştir. Bunların  $45-85^{\circ}\text{C}$  sıcaklıklarda gelişme gösterdikleri bulunmuştur (Seifelnassr ve Abouzeid, 2000).

Romero ve diğ er., (2003) kalkopirit konsantrelerinden bakırın ekstraksiyonu için hızlı liç kademelerinden oluşan BRISA prosesinin uygulanabilirliğini araştırmışlardır. Katalizör olarak gümüşün kullanıldığı çalışmada ağırlıkça % 8,9 ve % 9,9 bakır içeren iki bakır konsantresinin pH'ı 1,25 olan 12 g/l konsantrasyonunda demir (III) iyonları içeren sülfat çözeltileri ile karıştırmalı bir reaktörde liçini incelemişlerdir. Çalışmada sıcaklığın, katalizör miktarının ve katalizör ilave zamanının etkilerinin araştırıldığı belirtilmektedir. BRISA prosesinin kimyasal safha ve biyolojik safha olmak üzere iki aşamadan oluştuğu belirtmektedir. Kimyasal safhada, gümüş katalizörünün etkisi ile kalkopiritteki bakır, çözeltideki Fe<sup>3+</sup>ün oksidatif etkisiyle ile Cu<sup>2+</sup>ye yükseltgenir. Biyolojik safhada oluşan Fe<sup>2+</sup>, oksijen ve asit varlığında Fe<sup>3+</sup> iyonuna yükseltgenir. Proseste küçük miktarlarda katalizör kullanılmasıyla (0,5-2 mg Ag/g konsantre) ve 70°C sıcaklıkta 8-10 saat liç yapılarak konsantreden yüksek oranlarda (> %95) kazanılabildiği belirtilmektedir. Liç çözeltisindeki demir (II) iyonlarının 31 °C sıcaklıkta statik ve akışkan şartlarda kolayca yükseltgenebildiği, diğ er taraftan gümüşün katı artıktı kaldığı ve liç çözeltisine geçmediği vurgulanmaktadır. Gümüşün katı artıktan geri kazanılması için 90 °C sıcaklıkta NaCl-HCl veya NaCl-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ortamında 2 saatlik bir liç işleminin uygulanması önerilmektedir. BRISA prosesinin, gümüş katalizörünün hızlı reaksiyon etkisi ile kalkopirit konsantrelerinin biyoliçine dayanan önemli bir teknik olduğu belirtilmektedir.

*2.1.1.3.4 Mekanik Aktivasyon.* Çözeltme işlemleri her zaman değerli bileşiklerin maksimum verimle kazanıldığı koşullarda sürdürülür. Ekonomik açıdan bakıldığında, değerli metallerin mümkün olan en kısa sürede çözeltilmesi esastır. Çözeltme hızı arttıkça tesislerin verimliliği de artmaktadır. Kolay çözünmeyen pek çok mineral için karmaşık işlemlerin olduğu bir tesis akım şeması gerekir. Düşük çözünebilirlik gösteren minerallerin çözeltiye alınmasında ortaya çıkan sorunlar, başlangıçta mekanik olarak aktive edilmeleriyle çözülebilmektedir. Bu durum, endüstriyel olarak bilinen belirli mineraller ile mekanik aktivasyon arasındaki ilişkinin ortaya çıkarılması yönünde yapılan araştırmaların konusunu oluşturmuştur (Balaz, 2000).

Mekano-kimya terimi ilk defa Wilhelm Oswald tarafından kullanılmıştır. Oswald'ın tanımlamasına göre, mekano-kimya, malzemelerin şekil, yüzey ve hacimlerdeki değişikliklere neden olan enerjilerin (gravitasyonel ve kinetik enerji) etkilediği kimyasal dönüşümlerin incelenmesidir. Mekanik aktivasyon terimi ise ilk olarak Smekal tarafından, mekanik enerji ile etkilenmiş ve kimyasal bileşimi değişimsiz sistemin kimyasal reaktivitesinde bir artış sağlanmış prosesleri tanımlamak için kullanılmıştır (Balaz, 2000).

Günümüzde mekanik aktivasyon kavramı, çok basamaklı bir işlem olarak mekanokimya içerisinde kabul edilmektedir. Juhasz, mekanokimyasal işlemleri birincil ve ikincil olmak üzere ikiye ayırmıştır. Birincil işlem süresince mekanik enerji girdisi, aktive olmuş fakat stabil olmayan ve düzensiz sistemler yaratmaktadır. Mekanik olarak aktive olmuş katıların, “kafes aktivasyonu ” ve “yüzey aktivasyonu” nun bir sonucu olarak, reaktiviteleri artmaktadır. Ancak, ikincil işlemler, aktive olmuş sistemlerle aynı anda (agregasyon, rekombinasyon, adsorpsiyon ve kimyasal reaksiyonlar) meydana gelmektedir. Bu işlemler aktivasyon sırasında veya daha sonra da ortaya çıkabilmektedir (Juhasz ve Opoczky). Birincil işlemler sistemin fizikokimyasal parametrelerinde ölçülebilir değişikliklere sahip olduğunda buna mekanik aktivasyon denilmektedir (Balaz, 2000).

Son yıllarda, boyut küçültme cihazlarındaki gelişmeler özellikle de değirmenlerin, ince ve çok ince öğütme işlemleri için uygun olan bu cihazların prensip olarak mekanik aktivasyon için de kullanılabileceğini göstermiştir. Mekanik aktivasyon işlemi titreşimli değirmenlerde gerçekleştirilmektedir. Bu değirmenler, silindirik veya tambur şeklinde, içerisinde öğütücü ortam ve öğütülecek malzemenin bulunduğu öğütücülerdir. Değirmenler yaylar veya lastik yataklar üzerinde titreşebilir biçimde monte edilmişlerdir. Dairesel bir titreşim hareketi oluşturularak öğütücü içinde bulunan bilyalar tabakalar oluşturur. Bu sırada öğütücü ortam ve değirmen cidarına çarpan malzeme, makaslama kuvvetlerinin etkisiyle öğünür (Eguivar, 1992).

Düşük reaksiyon sıcaklıkları, çözünme hızındaki artışlar, suda çözünebilen bileşiklerin hazırlanması, daha basit ve ucuz reaktör gereksinimi, ve reaksiyon sürelerinin daha kısılması mekanik aktivasyonun temel avantajlarıdır (Balaz, 2000).

Maurice ve Hawk (1998), klorür liçi prosesini hızlandırmak için kalkopirit konsantresini mekanik aktivasyona tabi tutmuşlardır. Bunu için konsantre, yatay bir otojen değirmende ve bir sarsak değirmende mekanik aktivasyona tabi tutulmuştur. Otojen olarak öğütülen konsantrenin, toplam 5 M klorür konsantrasyonundaki  $FeCl_3$ , NaCl ve HCl'den oluşmuş çözeltide 5 saat liç edilmesi sonucu bakırın % 75'i ekstrakte edilirken, sarsak değirmende mekanik aktivasyona uğratılan konsantreden aynı çözelti ile 3 saat liçi sonunda % 95 oranında bakır ekstraksiyonu elde edildiği belirtilmektedir. Çalışmada sarsak değirmenin daha iyi sonuçlar verdiği ve daha kullanışlı olduğu vurgulanmaktadır. Ayrıca, mekanik aktivasyonu etkileyen en önemli parametrenin değirmende kalma süresi olduğu bildirilmektedir. 10 dakika sarsak değirmende öğütülmüş numunenin 5 saat süreyle 90 °C de liç edildiğinde Cu kazanma veriminin % 100 olduğu ve 20 dakikalık bir öğütme ile aynı sıcaklıkta 2,5 saat sonunda aynı verimin alınabildiği belirtilmektedir.

Sanchez, Umetsu ve Saito'nun yaptıkları bir çalışmada konsantre kalkopirit cevherinin öğütülmesi esnasında hematit ( $Fe_2O_3$ ) katılmasının bakır çözünürlüğüne etkisi araştırılmıştır. Konsantre cevher ve hematit karışımı öğütüldükten sonra HCl çözeltisinde çözümlenmiştir. 20 saatlik bir çözümlendirme sonunda hematit katkılı karışımdan bakır çözünürlüğü % 97 oranında bulunurken, yalnızca konsantre için çözünürlük % 47 olarak bulunmuştur (Sanchez ve diğer., 1996).

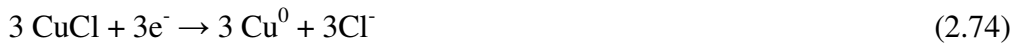
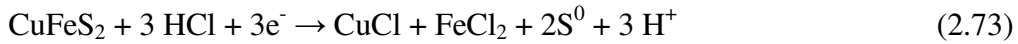
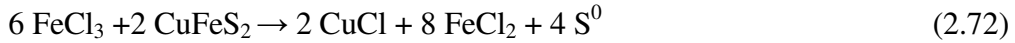
*2.1.1.3.5 Bakır Üretim Proses Uygulamaları.* Dünyada geliştirilmiş proseslerin başlıcaları Cymet, Cyprus, Clear, Sherritt Gordon Cominco, Outotec Oyj HydroCopper™, Intec, Cesl, Cuprex, Arbiter, Pheleps Dodge orta ve yüksek sıcaklık basınçlı liç prosesleri olarak sıralanabilir.



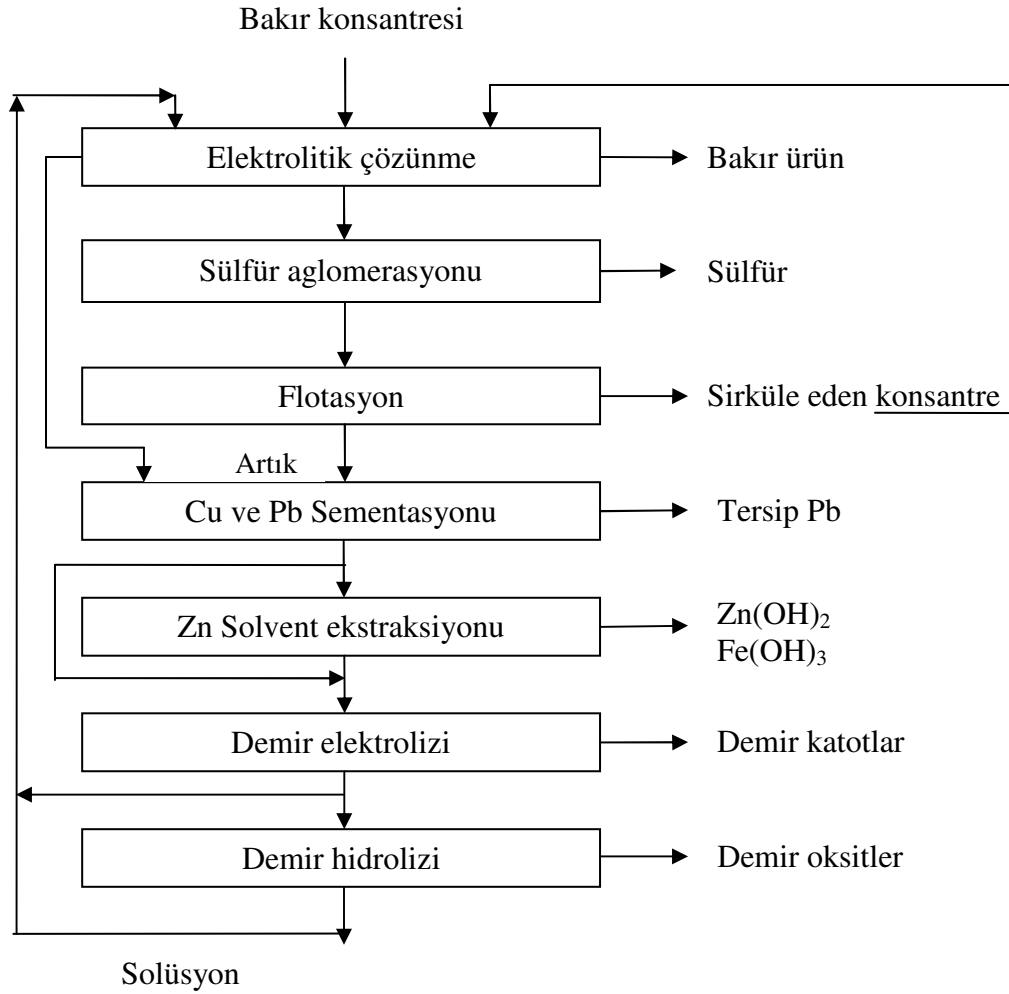
*a. Cymet prosesi*

Cymet prosesi klorür esaslı çözelti kullanılan liç proseslerinin birincisidir. Kalkopirit konsantresi FeCl<sub>3</sub>-CuCl<sub>2</sub>-NaCl çözeltisi kullanılarak karşı akım prensibine göre iki aşamalı liçe tabi tutulmakta, çözünmeyen sülfürler anodik tepkime ile çözeltiye alınmaktadır. Bu proste demir (III) klorür ile kalkopiritin elektrokimyasal olarak çözünmesini takiben, H<sub>2</sub> ile indirgeme yapılır. İkinci aşamada bakır, vakum kristalizatörler ile CuCl olarak çöktürülür. Demir ise jarosit ve hidroksit olarak ortamdan uzaklaştırılır. Bu proste sülfürün kısmen sülfata oksitlenmesi gerçekleşmektedir (Peacey ve diğer., 2004).

Yükseltgeme amacı ile tüketilmekte olan demir (III) klorür elektrolitik olarak rejenere edilerek tekrar kullanılmaktadır. Çözelti fazına alınan bakır ise katotta toz halde biriktirilerek kazanılmaktadır (Canbazoglu, 2001). Reaksiyonlar şu şekildedir:



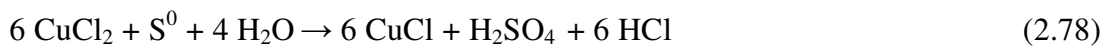
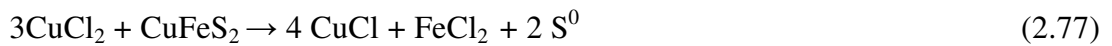
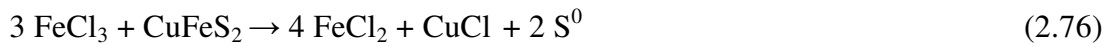
Cymet prosesiyle günde 22,75 ton bakır konsantresi üretimi yapılabilmektedir. Elektrolitik hücrelerde yapılan işlemlerde düşük kalitede ürün elde edilmektedir ve bu ürün için iyi bir filtrasyona gereksinim vardır. Akışkan yatakta CuCl' nin metalik bakıra indirgenmesi için hidrojen gazının kullanılması bazı mühendislik problemlerine neden olmuştur. Oluşan HCl gazı toksik ve korosif etkilidir. Kristalizasyon esnasındaki ve ana çözeltinin tekrar ısıtılmasındaki enerji maliyetleri problem teşkil etmiştir. Klor içeren prosesler korosiftir. Bu problem polimerle kaplanmış ekipmanlar kullanılarak çözülebilir (Kruesi ve diğer, 1973; Prasad ve Pandey, 1998). Cymet prosesi akım şeması Şekil 2.4' de verilmiştir.



Şekil 2.4 Cymet prosesi akım şeması (Prasad and Pandey,1998)

### b. Cyprus prosesi

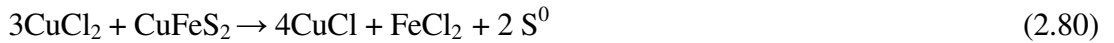
Cymet prosesinden yararlanılarak geliştirilmiştir. Cyprus prosesinde bakır (II) klorür ve demir (III) klorür karışımı kullanılır. Birinci aşamada şu reaksiyonlar meydana gelir:



Daha sonra CuCl çöktürülür ve katı-sıvı ayırıcıları ile ayrılır. CuCl kurutulur ve (2.79) reaksiyonuna göre hidrojen ile bakıra indirgenir.

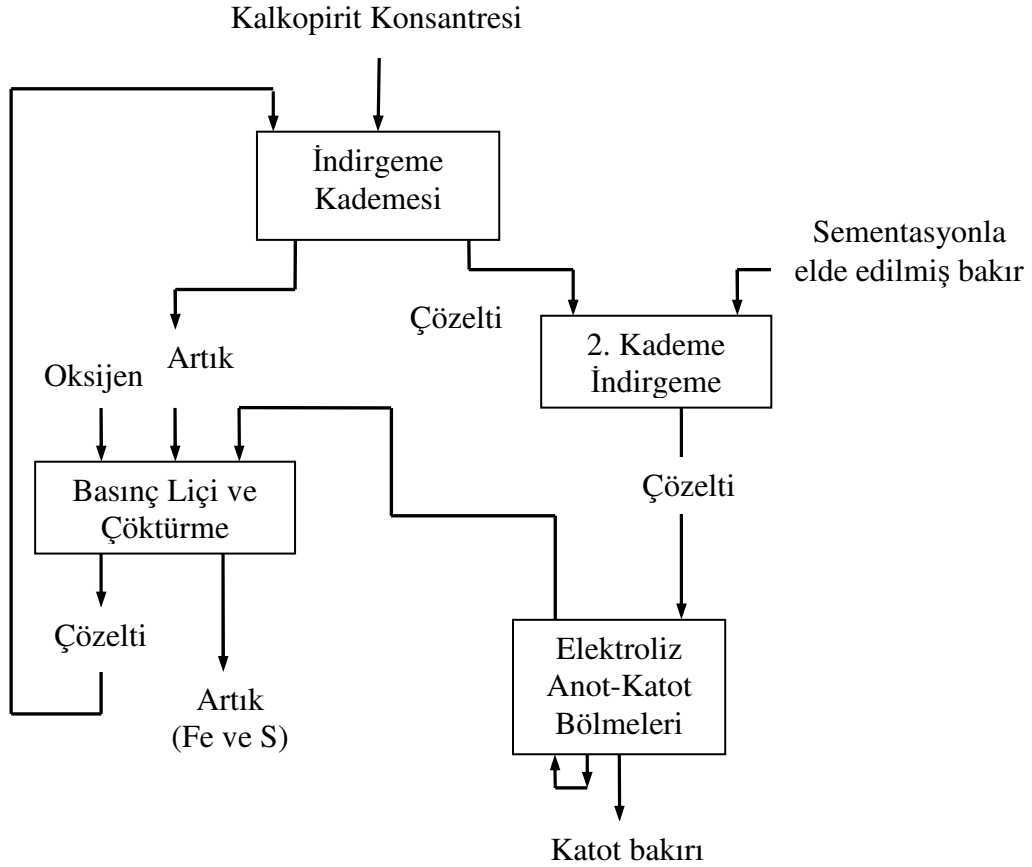
*c. Clear prosesi*

Amerika'nın Arizona eyaletinde Clear prosesine göre çalışan bir tesiste 1976'dan 1982'ye kadar üretim yapılmıştır. Clear prosesinin prensipleri Dutrizac tarafından belirlenmiştir (Dutrizac, 1992). Clear prosesinde kalkopirit konsantresi 105 °C sıcaklıkta asidik bakır (II) klorür ve demir (III) klorür çözeltisi kullanılarak çözeltilmeye alınmaktadır. İki indirgeme adımı içeren bu proseste; birinci adımda kalkopirit kısmen çözeltilmeye alınmakta ve atmosferik basınçta 105 °C sıcaklıkta 20 g/L CuCl<sub>2</sub>, 4 g/L FeCl<sub>3</sub>, 80 g/L NaCl ve 44 g/L KCl kullanılarak oluşturulan çözelti ile liç gerçekleştirilmektedir. İkinci adımda çözelti fazındaki +2 değerindeki bakır sement bakır kullanılarak indirgenmekte ve çözeltilmeden bakır kazanımı da elektroliz yoluyla gerçekleştirilmektedir. Birinci indirgeme adımında çözeltilmeye alınmayan kalkopirit ön bölmeli bir reaktörde 150 °C sıcaklık ve 330 kPa oksijen kısmi basıncında basınç liçine tabi tutulmaktadır. Demir (III) iyonları liç çözeltisi olarak kullanılmaktadır. Basınç liçi aşamasında oluşan kükürdün az bir kısmı sülfata dönüşmekte ve CaSO<sub>4</sub> şeklinde çöktürülerek ortamdan uzaklaştırılmaktadır. Demir, jarosit ve β-FeO-OH olarak çökeltmektedir. Oluşan kükürt, jarosit ve diğer katı fazların filtrasyon yoluyla ayrılmasını takiben +2 değerlikli bakır bakımından zengin çözelti birinci adıma gönderilerek tekrar devreye sokulmaktadır. (Girgin ve Canbazoglu, 2001). Tesis ekonomik nedenlerden dolayı 1982'de kapanmıştır. Başlıca liç reaksiyonları aşağıdaki şekilde gerçekleşmektedir:



Prosesin verimi yüksektir, çevreye SO<sub>2</sub> yayılımı yoktur ve korozyon problemi azdır. Bununla birlikte Clear prosesinde elektroliz ile bakırın kazanımı aşamasında bakır konsantresi, gümüş ve diğer bazı empüriteler içermektedir. Ayrıca CaSO<sub>4</sub>

tanklardan konsantreye karışarak konsantreyi kirletmiştir. Nihai ürünün gümüş kontaminasyonu ve yıkanması gerekliliği prosesin ekonomik olmasını engellemiştir ve nihai ürün LME ( London Metal Exchange) standartlarına uygun olmamıştır (Peacey ve diğer., 2004). Clear prosesinin basitleştirilmiş akım şeması Şekil 2.5’de görülmektedir.

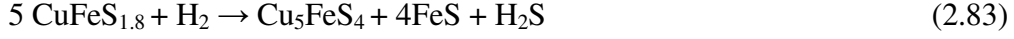


Şekil 2.5 Clear prosesinin basitleştirilmiş akım şeması (Jackson, 1986)

#### d. Sherritt Gordon Cominco prosesi

Kalkopirit zor çözünen bir mineral olduğu için çeşitli aktivasyon işlemleri uygulanarak çözünürlüğünün artırılması yönünde çalışmalar yapılmıştır. Bu proseste liç vasıtası olarak sülfürik asit kullanılmaktadır. Kalkopirit sülfürik asitte zor çözüldüğünden, bu uygulamada kalkopirit konsantresi 650-750 °C’de (923-1023 K) kısmi kavurma işlemine tabi tutularak kalkopiritten kükürt uzaklaştırılır. Daha sonra

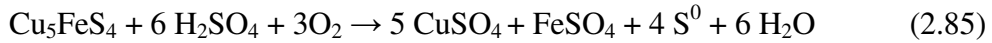
H<sub>2</sub> ile indirgeme yapılarak kalkopirit, bornite (Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub>) ve demirin büyük bir kısmı triolit (FeS)'e dönüştürülmektedir. Meydana gelen reaksiyonlar şu şekildedir:



Demir sülfür, sülfürik asitle,



reaksiyonunu verir. Çözünen demir, 180 °C (453 K) ve 2500 kPa'da otoklavda çöktürülür. Bornit içeren liç artığı 100 °C (373 K) ve 1000 kPa'daki oksijen basıncında,



reaksiyonuyla sülfatlara ve elementel kükürde dönüşür. Yüksek sıcaklıkta demir hidrolize uğratarak çözelti artırılır. Bu yöntemde demirin uzaklaştırılması için sıcaklık, basınç ve hidroliz işlem maliyetlerinin yüksek olması dezavantaj teşkil etmektedir. Solvent ekstraksiyon yöntemlerinin geliştirilmesi ile bu yöntem daha ekonomik hale getirilebilir (Prasad ve Pandey, 1998).

#### *e. Outotec Oyj HydroCopper™ Prosesi*

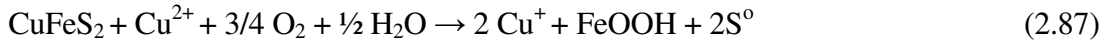
Son yıllarda geliştirilen bir proses olup, bakır konsantrasi atmosferik koşullarda bakır (II) klorür içeren yoğun sodyum klorür çözeltisinde (250-300 g dm<sup>-3</sup>) 80-100 °C sıcaklıkta çalışan reaktörler ve diğer konvansiyonel hidrometalurjik ekipmanlar kullanılarak karıştırmalı liçe tabii tutulmaktadır. Demirin çökmesi için hava gerekmektedir. Tüm sülfürlü mineraller çözünmekte ve Zn, Pb, Ni ve Ag gibi elementler liç çözeltisine geçmektedirler. Altın ise kloro-kompleks olarak çözünür.

Çözünme reaksiyonları genellikle çözeltinin pH'ını düşürür. Reaktörlere oksijen verilmesiyle çözelti pH'ının 1,5-2,5 arasında kalması sağlanmaktadır. Sisteme fazla oksijen verilmesi durumunda pH yükselme eğilimi göstererek, bakır hidroksit (atakamit) çökmesine, çok düşük pH ise Jarosit ( $MFe_3(SO_4)_2(OH)_6$  M= K, Na,  $NH_4$ , Ag, vb.) oluşumuna neden olmaktadır.

Kalkopiritin sodyum klorür çözeltisinde  $Cu^{2+}$  iyonları yardımıyla oksitlenmek suretiyle liç edilmesi ile ilgili reaksiyon şöyledir:



Oksijen varlığında  $Cu^{2+}$  iyonları kısmi olarak oksitlenerek,  $Cu^+$ 'a,  $Fe^{2+}$  ise  $Fe^{3+}$ 'e dönüşür.  $Fe^{3+}$  iyonları reaksiyondan da görüldüğü gibi daha sonra götit veya akajenit ( $FeOOH$ ) yada hematit ( $Fe_2O_3$ ) olarak çökelerler.  $Fe^{2+}$  iyonları da  $Cu^{2+}$  iyonlarını indirgeyerek,  $Fe^{3+}$  ve  $Cu^+$  elde edilmesini sağlar.

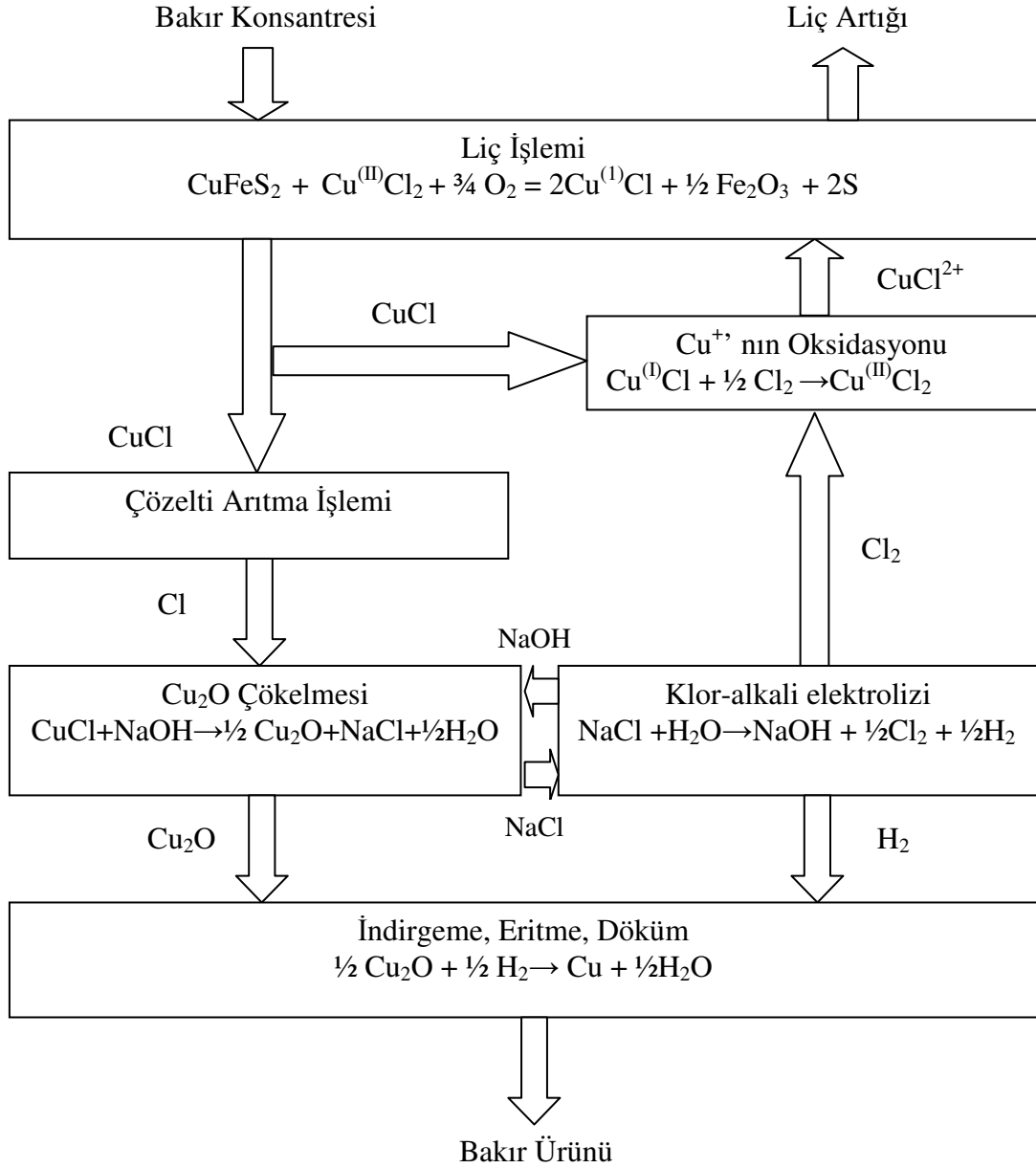


Konsantrede bulunan diğer bazı metal sülfürler de (Zn, Pb, Ni, Ag) liç çözeltisinde aşağıdaki reaksiyona göre çözünmektedir. Doygun liç çözeltisi  $Cu^+$ ,  $Cu^{2+}$  ve az miktarda diğer metalleri içermektedir. Prosesin en büyük avantajı altının aynı devrede liç edilebilmesi ve kloro-kompleks olarak aktif karbon ile kazanılmasıdır.



Kostik soda kullanılarak bakır (I) oksitinin çöktürülmesi ile temizlenen liç çözeltisinden bakır elde edilir.





Şekil 2.6 HydroCopper™ metodunun proses aşamaları ve kimyasal reaksiyonları (Lundström, 2009)

Bu prosesin en önemli özelliği kimyasalların tekrar kullanılmasını sağlayan klor-alkali elektroliz teknolojisi kullanılması, bakır (I) oksitinin çöktürülmesi için sodyum hidroksit çözeltisi, liç çözeltisinden klorin oksidasyonu ve bakır (I) oksitinin redüklenmesi için hidrojen gazı kullanılmasıdır.



Bu yöntemin en önemli avantajı düşük yatırım masrafıdır. Diğer başlıca avantajları; düşük işletme maliyeti, bakır, gümüş ve altının % 96-98 gibi yüksek verimle kazanılabilmesi, düşük kaliteli konsantreler, örneğin; düşük oranda bakır veya yüksek oranda empüriteler içeren konsantreler kullanılabilmesidir. Ayrıca kullanılan kimyasalların tesis ekipmanlarına aşındırma etkisi nedeniyle tesiste plastik, polimer, seramik ve kompozit gibi yeni materyaller kullanımına gidilmiştir. Zira bu yöntemde klorür çözeltisinin yoğunluğu çok yüksektir. Dolayısıyla ekipmana vereceği zarar fazla olmaktadır. Ayrıca çözeltinin çok konsantre olması nedeniyle çok yüksek proses sıcaklığına gerek kalmamaktadır. Bu da maliyetin düşmesine neden olmaktadır.

Hydrocopper, uzun zamandır çalışan ve  $\text{CuCl}_2$ 'e dayalı olarak liç işlemi gerçekleştirilen endüstriyel boyutta tek tesisidir. Endüstriyel boyutta üretime 2006 yılının Kasım ayında geçilmiştir (Lundström, 2009).

#### *f. Intec bakır prosesi*

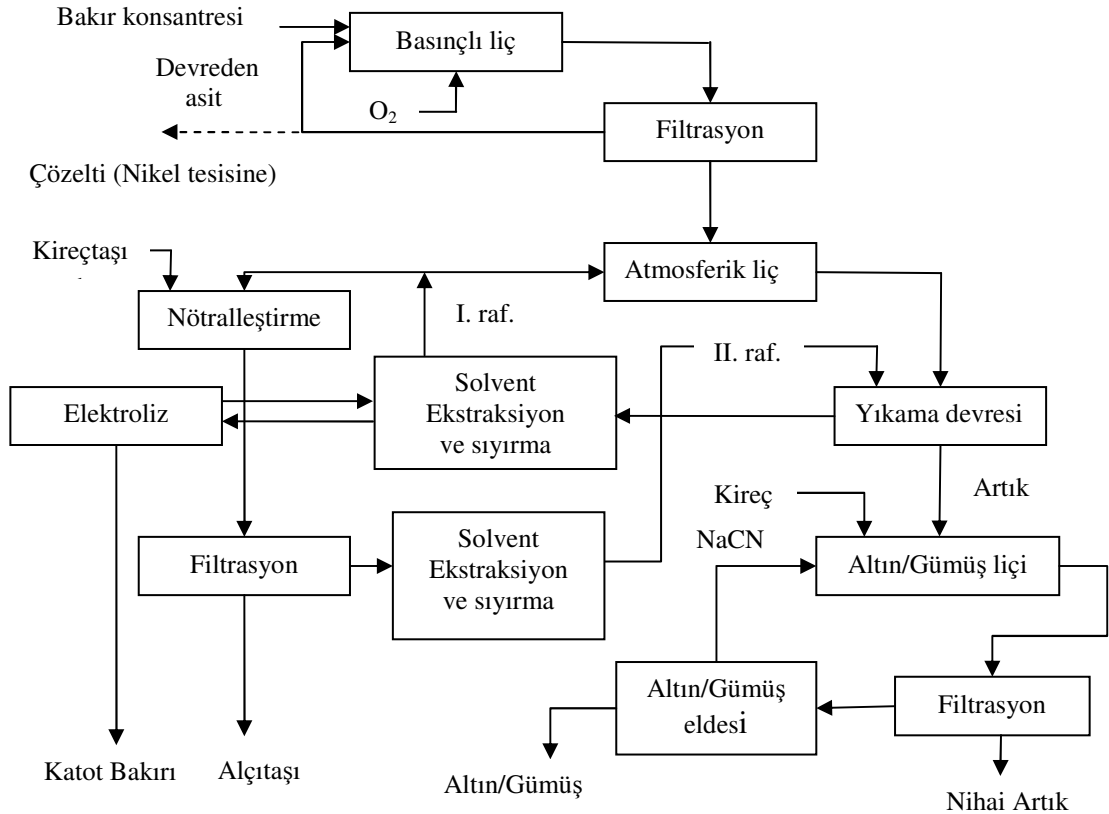
Intec bakır prosesi klorür esaslı proseslerden bir tanesidir ve bu yöntemde bakır sülfürlerden yüksek saflıkta bakır ve elemental kükürt elde edilmektedir. Liç çözeltileri sodyum klorür, sodyum bromür ve Halex<sup>TM</sup> olarak bilinen ve elektroliz aşamasında anotta üretilen  $\text{BrCl}_2^-$ 'den oluşmaktadır. Liç, atmosferik basınçta, oksitleyici olarak hava kullanılarak, 80-85 °C'de ve üç aşamalı karşı akım prensibine göre gerçekleştirilmektedir. Birinci ve ikinci aşamada bakır, üçüncü aşamada ise altın liçi yapılmaktadır. Doymun çözelti çeşitli aşamalardan geçtikten sonra saflaşır. Önce bakırın tamamı bakır tozu ile reaksiyona girerek  $\text{Cu}^+$ ya dönüşür. Daha sonra civa ve aliminyum ilavesiyle amalgam prosesi yardımıyla gümüş uzaklaştırılır. En son aşama olan nötralizasyon aşamasında kireçtaşı ile pH 4,0-4,5'e getirilerek, artık empüritelerin çöktürülmesi sağlanır. Altın ise aktif karbon ile kazanılmaktadır. Saflaşmış çözelti 75 °C'de 80 g/L  $\text{Cu}^+$ , 250 g/L NaCl, 30 g/L CaCl ve 30 g/L NaBr içermektedir. Yüksek



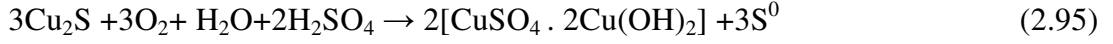
saflıkta bakır titanyum malzemeden yapılmış katotta toplanmaktadır. Verim % 98, güç tüketimi ise yaklaşık 1.4 kWh/kg'dır. Bakır bant konveyörle toplanarak, yıkanır ve inert atmosferde kurutulur. Intec prosesi pilot tesis boyutunda denenmiştir (Wood, 2001)

#### g. CESL Bakır Prosesi

CESL prosesi düşük klorür iyonları varlığında, yüksek basınç ve sıcaklıkta sülfürlü konsantrelerin oksidasyonuna dayanmaktadır. Otoklava beslenen konsantré çözeltisi yardımıyla bakır sülfürler bakır sülfata oksitlenir (2.93-2.95 reaksiyonları). İkinci aşamada uygulanan atmosferik liç ile bakır verimi artırılır. Konvansiyonel SX/EW yöntemiyle çözeltiden bakırın kazanılması sağlanır. Altının artıktan kazanılması siyanürleme yöntemiyle yapılmaktadır. Bunu elementel kükürtün uzaklaştırılması izler (Barr ve diğer., 2005).



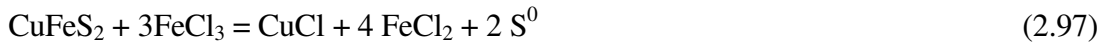
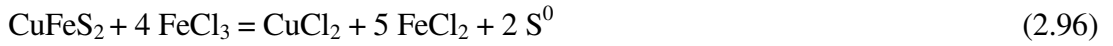
Şekil 2.7 CESL prosenin basitleştirilmiş akım şeması (Paul, R., 2009)



CESL prosesi pilot ve deneme tesisi çapında değişik konsantrlerle çalışmaktadır. ‘‘Usina Hidrometalürjical Carajás’’ olarak bilinen tesisin inşaatı Brezilya’da Sossego bakır madeni tarafından 2006-2007 yıllarında yaptırılmıştır (<http://www.cesl.com>).

#### *h. Cuprex Prosesi*

Cuprex prosesinde bakır konsantresi, fazla miktardaki demir (III) klorür ile atmosferik koşullarda iki aşamalı olarak liç yapılır. Daha sonra üretim aşamasında doymuş çözelti solvent ekstraksiyon devresine ve nihai bakır klorür çözeltisi toz bakır elde edilmek üzere elektroliz ünitesine gönderilir. Başlıca reaksiyonlar aşağıdaki şekildedir:



Cuprex prosesinin birçok avantajı vardır. Yüksek verimde, yüksek saflıkla bakır tozu üretimi sözkonusudur. Bakırdaki gümüş içeriği 1 ppm’den azdır, solvent ekstraksiyon kolaydır ve pH kontrolü gerektirmez. Diğer taraftan, Cuprex prosesinin birtakım dezavantajları vardır (Dutrizac, 1992). İyon seçici membran hücreleri kullanılır. Ortam koşullarının aynı kalmasını sağlamak zordur. Buna ilaveten, elektrolizden elde edilen bakır  $\text{Cu}^{2+}$  formundadır.

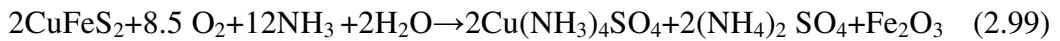
Yukarıda sözü edilen proseslerin çoğu düşük basınçta çok ince öğütülmüş cevher veya konsantrler ile gerçekleştirilmiştir. Kalkopiritten yüksek verimle bakır elde

etmek için liç işleminin çözeltilerin kaynama noktasına yakın sıcaklıklarda yapılması gerekmektedir. Fe (II) ve/veya Cu (I)'i tekrar oksitlemek için oksijen gereklidir. Yüksek klorür konsantrasyonlarında liç artığının içinde bir miktar gümüş ve altın kalmaktadır. Bakır SX/EW, gümüş sementasyon ile elde edilir. Bazı proseslerde elementel kükürt olması ya da pirit minerali bünyesinde bulunması sebebiyle altın kazanılamaz.

Klorür çözeltilerinin kullanılmasında birçok dezavantajlar söz konusudur. Bunlardan bazıları; bakır ürün saflığı ve morfolojisi, SX tekniklerinin klorür içeren çözeltilere adaptasyonu, elementel kükürtün ve değerli metallerin liç artığından elde edilmesi şeklindedir.

#### *i. Arbiter Prosesi*

Anaconda tarafından geliştirilen Arbiter Prosesi Sherritt-Gordon prosesinin değişime uğramış bir şeklidir (Şekil 2.8). Esasen bir amonyak ile liç prosesi olmakla beraber, sistemde yüksek basınç kullanılmamaktadır. Liç aşamasında hava yerine oksijen kullanılmakta olup, pülp içinde oksijenin iyi bir şekilde dağılmış olması için özel karıştırma tekniği uygulanmakta ve henüz açıklanmayan yöntemlerle tepkime kontrol edilmektedir. Bakır, solvent ekstraksiyon ve elektroliz yoluyla elde edilmektedir. Bununla beraber yüksek basınç liçinde olduğu gibi burada bakır ekstraksiyonu tam olmayıp, tepkimeye girmeyen bakırın artıktan flotasyon yoluyla elde edilmesi gerekmektedir. Bu proseste başlıca reaksiyonlar aşağıdaki şekildedir:



Ayrıca burada amonyum sülfat kristal şeklinde elde edilebilmektedir (Prasad ve Pandey, 1998). Prosesin en önemli güçlüğü amonyum sülfat veya amonyağın kireç nötralizasyonundan sonra elde edilmesidir. Çok az sayıda metal amin kompleksleri yaptığından bütün amonyak liç prosesleri seçmeli olma kazancına sahiptirler. Seçme özelliği nedeni ile bakır konsantreleri ile bulunan demir liç çözeltilisine

geçemez. LIX kullanılan sıvı-sıvı ayırımında solvent daha yüksek oranda bakır yüklenebildiğinden amonyaklı ortam asit ortamından kazançlı olmaktadır.

Prosesin ekonomik olması açık şekilde ucuz oksijen, kireç ve bol miktarda olarak bulunması nedeniyle dolaysız elektroliz yapma olanağının doğmasıβğ□□a

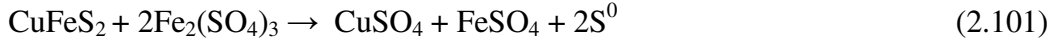
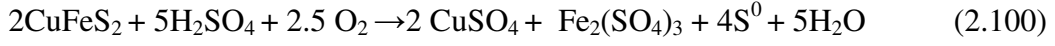
*j. Pheleps Dodge Basınçlı Liç Prosesi*

Sülfatlı çözeltilerde yapılan liç işlemi esnasında cevherde bulunan sülfür 119 °C'de erimekte ve henüz çözünmemiş tanelerin yüzeylerini kaplayarak bir difüzyon tabakası oluşturmakta, reaksiyonun hızını yavaşlatmaktadır (Munoz ve diğer., 1979). Kükürtün bu olumsuz etkisini ortadan kaldırmak veya azaltmak amacıyla çözünme öncesi mekanik aktivasyon (çok ince öğütme) (Gock, 1978) veya çözünme esnasında kimyasal ilavesi (gümüş iyonları, bakır (II), demir (II) iyonları veya sodyum lignosülfonat) (Hackl ve diğer., 1995) gibi yöntemler uygulanmaktadır. Kalkopirit için geliştirilen basınçlı liç prosesleri düşük, orta ve yüksek sıcaklık liçi olarak uygulanmaktadır. Düşük sıcaklık liçinde reaksiyon hızı düşüktür, ancak elementel kükürt oluşumu yüksektir. 140-160 °C orta sıcaklık liçi yüksek sıcaklıkta yapılan liçe göre daha ince boyutta numune gerektirir ve eriyen kükürt, tane yüzeylerini kaplayacağından bunu dağıtmak için özel kimyasallar kullanmak gerekmektedir. Aksi takdirde liç kinetiği yavaşlayacaktır. Elementer kükürte dönüşüm fazla olup, sülfat içeriği düşüktür. Liç artığı stabildir ve artıktaki hematit oluşmaktadır. Yüksek sıcaklık liçinde (200-230 °C) liç kinetiği hızlıdır, bununla beraber sülfata dönüşüm; yüksek asitlik derecesi ve yüksek oksijen basıncında gerçekleşmektedir. Bu da liç çözeltilerinin nötrleştirilmesini gerektirmektedir.

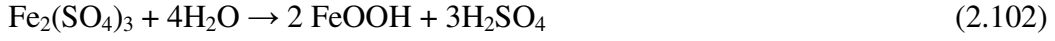
Sülfata veya kükürte oksitlenme ve hematit, götit ve jarosit oluşumları 150 °C civarında gerçekleşmektedir. Yüksek basınç altında  $\geq 150$  °C sıcaklıklarda, düşük asitlik ve tuzluluk derecelerinde, hematit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), 150 °C'den daha düşük sıcaklıklarda, düşük asitlik ve tuzluluk derecelerinde götit ( $-\text{FeOOH}$ ) oluşmaktadır. Sodyum iyonları varlığında, yüksek asitlik derecesinde ise jarosit oluşur. 160 °C'nin üzerinde sülfürün sülfata geri dönüşümsüz oksidasyonları söz konusudur. 150 °C'den düşük sıcaklıklarda sülfat çözeltilerinde pirit oksidasyon süresince kükürt tabakası oluşturur. Yüksek sıcaklıkta klorür iyon ilavesi ve yüksek asit konsantrasyonu, bakır çözünme kinetiği ve verimini artırmakta ve sülfürlerin sülfata oksidasyonunu engellemektedir.

Sülfürlerin büyük oranda elementel kükürte oksitlenmesi nedeniyle

kalkopiritin düşük sıcaklıklarda oksidasyon kimyası çok komplekstir. Düşük sıcaklıkta basınçlı liç prosesinde kalkopiritin tipik çözünme reaksiyonları aşağıda verilmiştir:

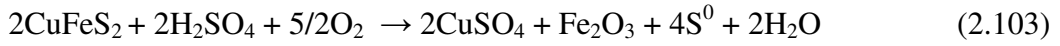


Demir (III) sülfatın büyük bir kısmı hidrolize olur ve götit oluşur.



Demirin çoğu götit ( $\alpha$ -FeOOH) olarak çöker. Cevher yapısında az da olsa klorür iyonları bulunması durumunda akagenit ( $\beta$ -FeOOH), alkali iyonlar eklenirse jarosit oluşur. Konsantrenin mineralojisine ve reaksiyon şartlarına bağlı olarak, sülfürün elementel kükürte dönüşme oranı % 40-80 arasındadır (McDonald ve Muir, 2007a).

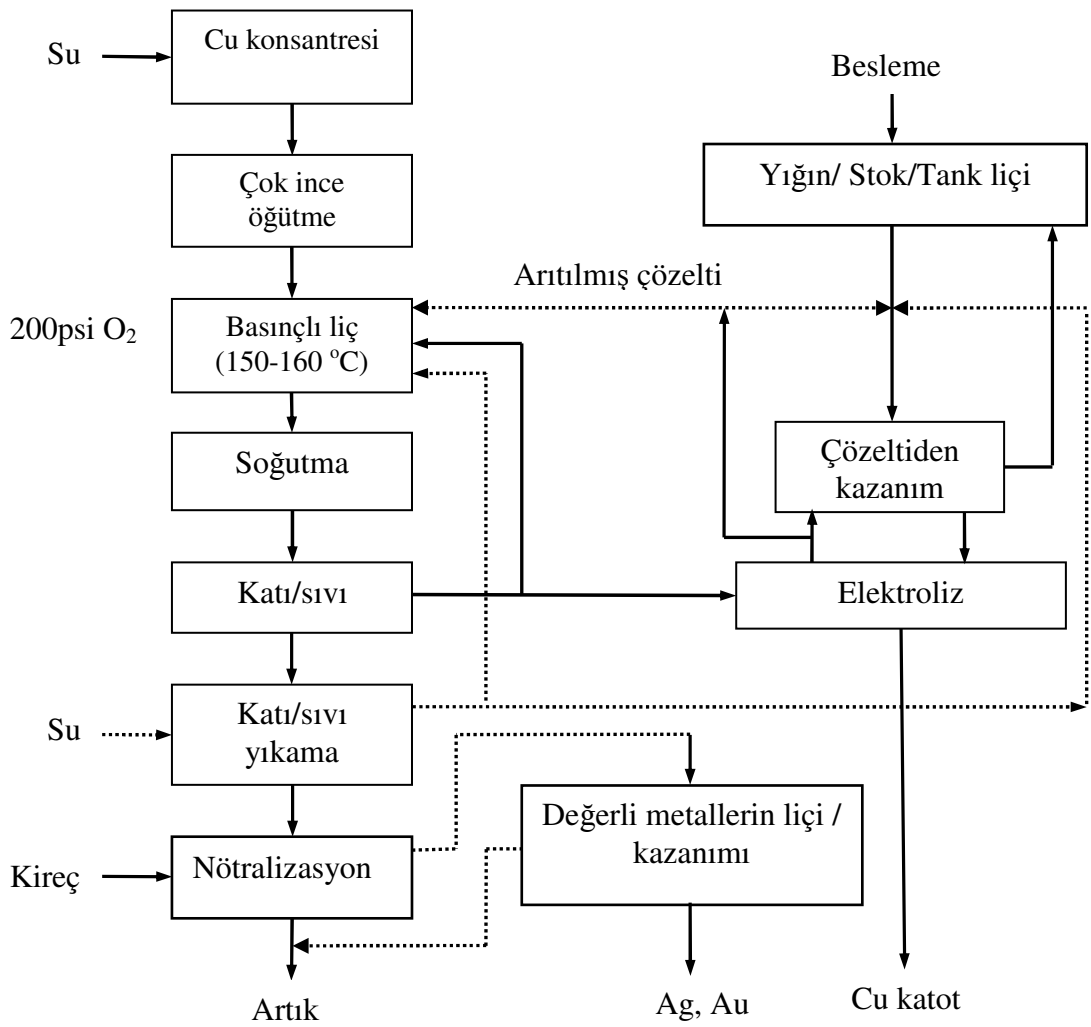
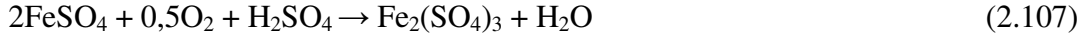
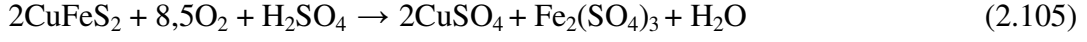
Orta sıcaklık dereceleri için kalkopiritin tipik çözünme reaksiyonları şöyledir:



Sülfürik asit ortamında oksijenli basınçlı liç Au, Pb, Ag vb. değerli metallerin artıktaki toplanmasına neden olmaktadır. Bu metalleri kazanmak için basınçlı liçin ardından flotasyon veya ikinci bir liç uygulaması gerekmektedir.

Bagdad endüstriyel orta sıcaklık otoklav liç tesisi Morenci'de -25  $\mu\text{m}$  iriliğindeki konsantrenin, % 98'i 13-15 $\mu\text{m}$  arasındadır ve eriyen kükürt tabakasını disperse etmek için surfaktant kullanılmaktadır. Orta sıcaklık basınç liçinde % 34 Cu tenörlü konsantre kullanılmakta ve yılda 215 000 konsantre işlenmektedir. Bakır kazanma verimi % 97'dir.

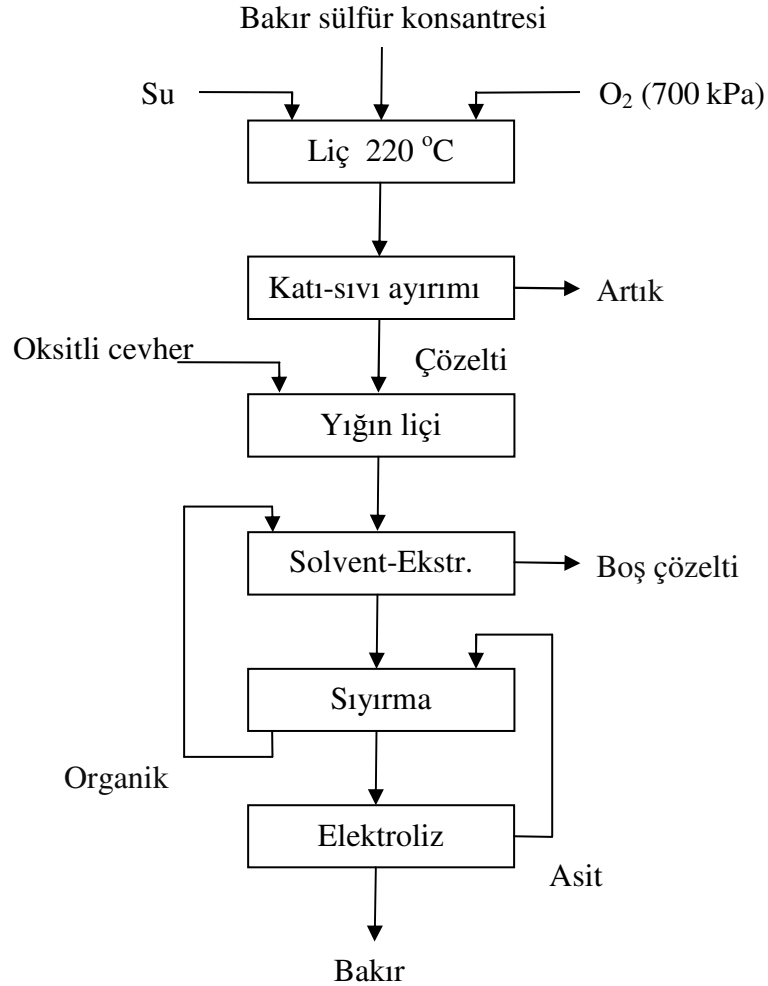
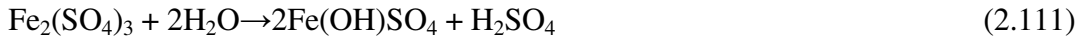
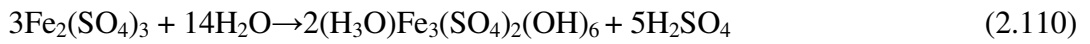
Yüksek sıcaklıkta (180-230 °C) kalkopirit ve piritin tipik çözünme reaksiyonları şöyledir:



Şekil 2.9 Phelps Dodge orta sıcaklık basınçlı liç prosesi akım şeması (Paul, R., 2009)



Pirit için benzer reaksiyonlar (2.108)'de verilmiştir. Bu sıcaklıklarda demir (III) sülfat'ın büyük kısmı hidrolize olur ve ortamdaki serbest asitlik derecesine bağlı olarak hematit, hidronyum jarosit veya basit demir (III) sülfata dönüşür (McDonald ve Muir, 2007a). Tipik reaksiyonlar aşağıda verilmiştir:



Şekil 2.10 Bagdad Arizona Pheleps Dodge yüksek sıcaklık basınçlı liç prosesi akım şeması (Mc Donald ve Muir, 2007a)



## BÖLÜM ÜÇ

### MALZEME VE YÖNTEM

#### 3.1 Etibank Küre Bakırlı Pirit İşletmesi Konsantratör Tesisi

Etibank Küre Bakırlı Pirit İşletmesi Konsantratör tesisi, yılda 930.000 ton (2880 ton/gün) kapasite ile % 1,73 Cu ve % 37 S tenörlü cevher işlemek ve % 82 randımanla 90.000 ton % 15 Cu tenörlü bakır konsantresi ve 460.000 ton % 46 S tenörlü pirit konsantresi üretmek üzere projelendirilmiştir. Tesisin akım şeması Şekil 3.1’de verilmiştir.

Açık ve kapalı ocaklardan kaba kırıcı önündeki cevher stok sahasına taşınan tüvenan cevher buradan kamyonlara yüklenerek kaba kırıcıda 300 mm’nin altına kırılmakta ve bant konveyörlerle 30.000 tonluk ara stok sahasına nakledilerek burada stoklanmaktadır. Buradan alınan cevher bant konveyörlerle ince kırma ünitesine verilmektedir.

İnce kırma ünitesinde 60 mm ve 20 mm’ lik çift katlı elekte elenen cevherin elek üstü, ikincil kırıcıya, elek altı ise ince cevher silolarına verilmektedir. İkincil kırıcıda kırılan cevher üçüncül kırıcı elekleri ile kapalı devre çalıştırılarak, her biri 2500 m<sup>3</sup>, lük üç adet ince cevher silosuna verilmektedir. İnce cevher silolarından bant konveyör ile alınan cevher, çubuklu değirmene beslenmektedir.

Tesiste bakır flotasyonu için uygun pH değeri 11,5-12,5 arasındadır. Bu değerleri sağlamak için çubuklu değirmene cevher ile birlikte sönmemiş parça kireç ilave edilmektedir. pH değeri kondüsyonerlerdeki pH metre ile otomatik olarak ölçülerek, kireç besleme miktarı pH’a göre ayarlanmaktadır.

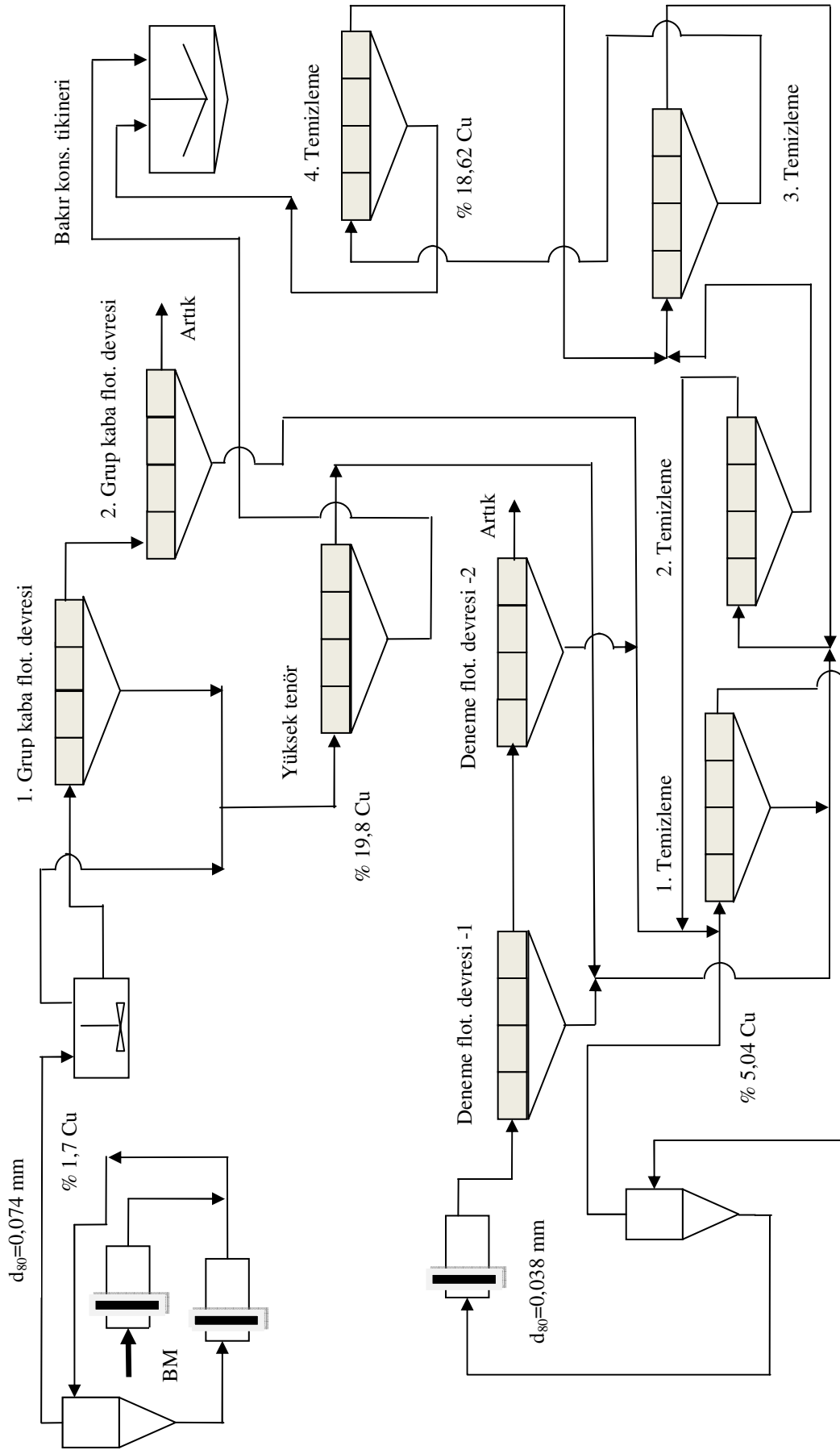
Bakır flotasyonunda toplayıcı olarak Hostafлот X-231 kullanılmaktadır. Hostafлот X-231; çubuklu değirmen çıkışında, 150 mL/dak, flotasyon işlemi başlangıcındaki kondüsyonere 200 mL/dak, 1. grup Kaba flotasyon devresine 260 mL/dk, 1.

Temizleme Devresi öncesinde, 20 mL/dak. ve 1. Temizleme Devresine 260 mL/dak. olarak ilave edilmektedir. Tesiste 115 t/saat besleme yapıldığına göre; toplam 23,5 g/t hostafloat X-231 ilave edilmektedir.

Tesiste köpürtücü olarak Dowfroth 250 kullanılmaktadır. Dowfroth 250; flotasyon işlemi başlangıcındaki kondüsyonere 5 mL/dak., 1. temizleme devresinden önce, 1 mL/dak., deneme selüllerinden önce yer alan kondüsyonere 1 mL/dak. ilave edilmektedir.

Çubuklu değirmene beslenen cevher, ortalama % 1,7 Cu tenörü ihtiva etmektedir. Cevher, çubuklu değirmenden 490 t/saat kapasiteli hidrosiklona gönderilmekte, siklon alt akımı bilyalı değirmene verilmektedir. Hidrosiklon üst akımı ise kondüsyonere verilerek ön flotasyon işlemi ile flotasyona hazırlanmaktadır. Kondüsyonerden taşan ürün Yüksek Tenör devresine gönderilmekte, diğer ürün ise 1. grup Kaba Flotasyon selüllerine beslenmekte ve buradan alınan konsantre de, Yüksek Tenör devresine gönderilmektedir. Yüksek tenör devresinin konsantresi Bakır Konsantre Tikinerine gönderilmektedir, yüksek tenör devresi konsantresi, ortalama %19,80 Cu tenörü ihtiva etmektedir. Tikinerden alınan ürün filtrelenerek, Bakır kurutma fırınına gönderilmektedir. Yüksek tenör devresinin artığı ise 2. Temizleme devresine gönderilmektedir.

1. Grup Kaba Flotasyon artığı, 2. Grup Kaba Flotasyon Devresine beslenerek alınan konsantre 1. Temizleme Devresine beslenmektedir. 1. Temizleme Devresi konsantresi 2. Temizleme Devresine, artığı ise 110 t/saat kapasiteli hidrosiklona gönderilmektedir. 1. Temizleme Devresi artığı, ortalama % 5,04 Cu tenörü ihtiva etmektedir. Hidrosiklon alt akımı bilyalı değirmene beslenmekte, oradan, deneme amaçlı uygulamaya konulan flotasyon devresine beslenerek konsantresi 2. Temizleme Devresine, artığı ise yine deneme amaçlı uygulanan ikinci bir flotasyon devresine gönderilerek, alınan konsantre, 1. Temizlemeye gönderilmekte, artığı ise atığa gönderilmektedir. Kaba flotasyon artığı daha öncel pirit devresine beslenmekte iken piritin depolama ve satış problemi nedeniyle Pirit devresi çalıştırılmamaktadır. Kaba flotasyon artığı, atığa gönderilmekte ve Pirit devresindeki flotasyon selülleri deneme



Şekil 3.1 Küre flotasyon tesisi akım şeması

amaçlı olarak kullanılmaktadır. Hidrosiklon üst akımı ise 1. Temizleme devresine gönderilmektedir.

2. Temizleme Devresinin konsantresi, 3. Temizleme Devresine, artığı 1. Temizleme devresine gönderilmektedir. 3. Temizleme Devresinin konsantresi, 4. Temizleme Devresine ve oradan da Bakır Konsantre Tikinerine gönderilmektedir. Artığı ise 2. Temizleme Devresine gönderilmektedir. 4. Temizleme Devresi artığı, ortalama % 18,62 Cu tenörü ihtiva etmektedir. 4. Temizleme konsantresi, Bakır Konsantre Tikinerine, artığı ise 3. Temizleme Devresine gönderilmektedir. Bakır konsantre tikinerinden Bakır Kurutma Fırınına gönderilen ürün ortalama % 20,05 Cu tenörü ihtiva etmektedir.

### 3.2 Malzeme

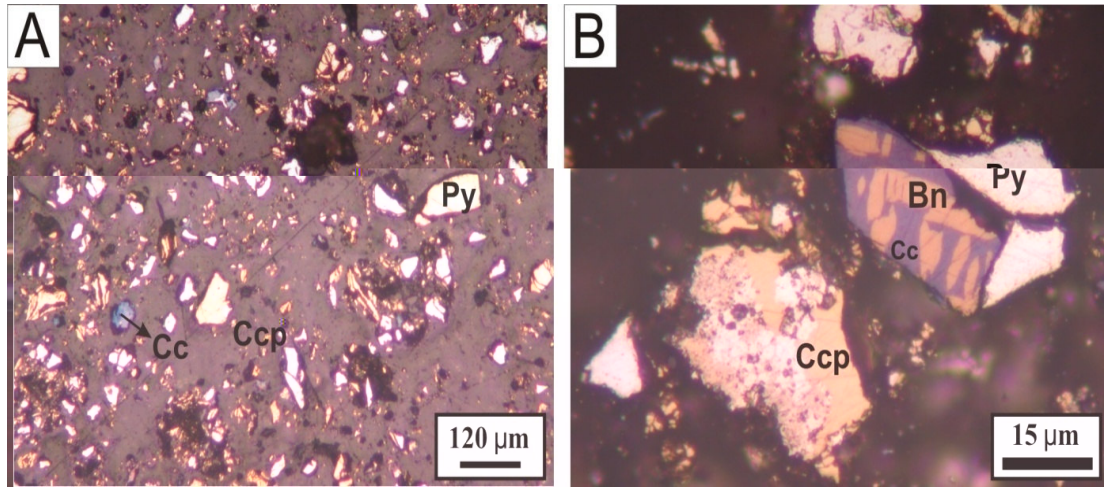
Çağatay, A., Pehlivanoglu, H. ve Altun, Y. (1981)'nin yapmış oldukları araştırmada Kastamonu-Küre Aşıköy yataklarında ana minerallerin pirit ve kalkopirit olduğu, bunlarla birlikte daha az oranda; markasit, sfalerit, kovelin, neodijenit, çok az olarak bravoit, linneit, götit, eser olarak da hematit, kromit, rutil, anatas, kalkosin, tenorit manyetit, pirotin, bornit ve nabit altın izlendiği belirtilmektedir. Başlıca gang minerallerinin, kuvars karbonatları (kalsit, siderit) ve klorit olduğu belirlenmiş, bunlar dışında, örtü kayacı içinde de az miktarda kömürümsü materyel ve eser olarak grafit gözlenmiştir.

Kalkopiritin piritten sonra en fazla bulunan mineral olduğu, çoğunlukla özbiçimli piritlerin aralarını, kataklastik çatlaklarını doldurmuş, özbiçimsiz olarak izlendiği ve yer yer kataklastik doku gösterdiği belirtilmektedir. Kalkopiritin ayrıca sfalerit içinde ayrılım ve kapanımlar halinde izlendiği ve yer yer çatlak ve dilinimleri boyunca neodijenit ve koveline dönüşmüşlüğü tespit edilmiştir.

Kalkopiritin özbiçimli piritlerin aralarını ve kataklastik çatlaklarını doldurması nedeniyle, piritle iç içe, yan yana büyüme gösterdiği tespit edilmiştir. Yataktaki kobaltın kaynağının linneit ve bravoit mineralleri olduğu, kobaltın bir kısmının

piritin kristal kafesine izomorf olarak girdiği izlenmiştir. Yataklardaki altının kaynağı nabit altındır. Kobalt minerallerinden bravoitin piritle birlikte zonlu yapı oluşturduğu, linneitin hem kalkopirit ve hem de piritle birlikte ufak tanecikler halinde bulunduğu, altının hem kalkopirit, bornit ve hem de piritin çatlak ve dilinimleri boyunca izlendiği tespit edilmiştir.

Şekil 3.2' de Dokuz Eylül Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği bölümünde yapılan Küre flotasyon konsantresi parlak kesit görüntüleri yer almaktadır.

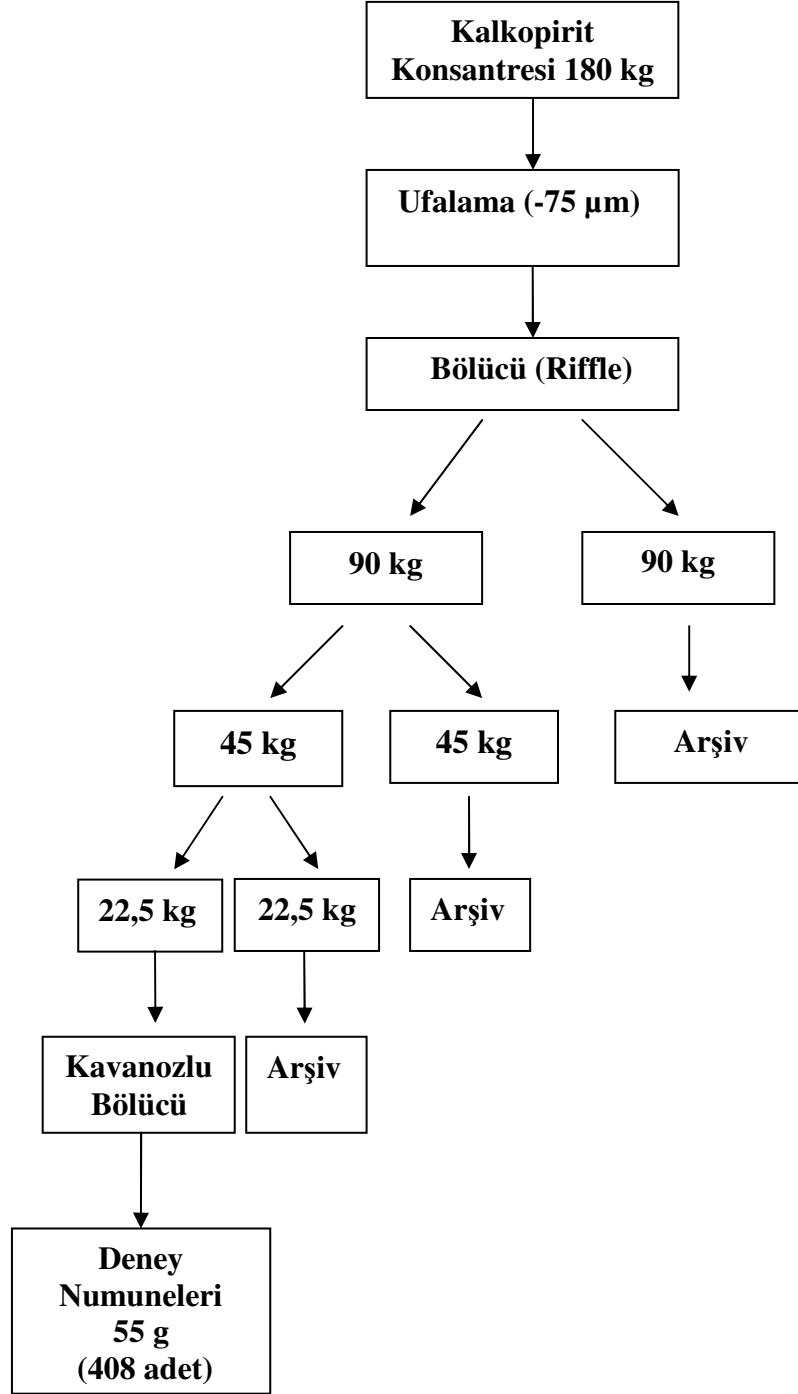


Şekil 3.2 Küre flotasyon konsantresi parlak kesit görüntüleri

### 3.2.1 Kalkopirit Konsantresinin Temini ve Hazırlanması

Deneylerde kullanılan kalkopirit konsantresi Eti-Bakır A.Ş. tarafından işletilen Kastamonu'nun Küre ilçesinde bulunan flotasyon tesislerinden temin edilmiştir. Konsantre tesisinden Dokuz Eylül Üniversitesi Maden Mühendisliği Cevher Hazırlama laboratuvarlarına getirilen kalkopirit konsantre numunesi önce polipropilen torbalar üzerine yayılarak kurumaya bırakılmıştır. Kurutma işlemi sonunda topaklaşan numune, dağıtılmak üzere ahşap merdane ile öğütülmüştür.

Tamamı 180 kg olan numune bölücü (riffle) ile yarılanmıştır ve 90'ar kg olarak torbalara konulmuştur. 90 kg'lık numunelerden bir tanesi arşive gönderilmek üzere ayrılırken diğeri tekrar yarılanarak 45'er kg'a indirilmiştir. 45 kg'lık numunelerden



Şekil 3.3 Numune hazırlama akım şeması

biri arşive gönderilmiş, diğeri ise tekrar riffle ile 22,5 kg olarak ikiye bölünmüştür. 22,5 kg'lık torbalardan biri yine arşivlenirken, diğeri 22,5 kg'lık numunenin tamamı kavanozlu bölücü ile 55'er gram olarak torbalanarak deneylerde kullanılmak üzere hazırlanmıştır. Yapılan tüm deneylerde homojen hale gelen bu kalkopirit konsantresi numuneleri kullanılmıştır.



Şekil 3.4 Kavanozlu numune bölücü

Küre flotasyon konsantresinden kavanozlu numune bölücü ile ayrılan temsili numunelerden iki tanesi seçilmiştir. K1 ve K2, temsili konsantre numuneleriyle yapılan kimyasal analizlerin sonuçları Tablo 3.1'de sunulmuştur. Tablodan görüldüğü gibi, kalkopirit konsantresinin kimyasal analizi neticesinde bakır tenörü % 16,7 ve % 17 Cu, demir tenörü % 37,6 ve % 36,9 Fe, kükürt tenörü % 45,9 ve % 44,9 S, altın tenörü 0,83 ve 1 ppm Au, kobalt tenörü % 0,11 ve % 0,09 Co olarak tespit edilmiştir. Kızdırma kaybı ise % 25 olmuştur.

Tablo 3.1 Kalkopirit flotasyon konsantresi numunesinin kimyasal analiz sonuçları

	<b>Zn</b> (%)	<b>Fe</b> (%)	<b>Cu</b> (%)	<b>Co</b> (%)	<b>Pb</b> (%)	<b>Ni</b> (%)	<b>S</b> (%)	<b>Ag</b> (ppm)	<b>Au</b> (ppm)	<b>SiO<sub>2</sub></b> (%)	<b>K.K.</b> (%)
<b>K1</b>	1,08	37,59	16,69	0,107	0,03	0,013	45,86	19,79	0,83	3,07	24,94
<b>K2</b>	0,94	36,88	16,98	0,094	0,028	0,009	44,89	20,02	1,01	2,29	24,63

Kavanozlu numune bölücüden elde edilen temsili numunelerin yaş elek analizi için yeterli miktarda olmaması nedeniyle, elde edilen numunelerden üçer tanesinin birleştirilmesiyle 3A ve 3B temsili konsantre numuneleri, iki tanesinin birleştirilmesinden ise 3C temsili konsantre numunesi oluşturulmuştur. Bu numunelerin suda ıslatıldıktan sonra yaş olarak yapılan elek analizi ile tespit edilen tane irilik dağılım sonuçları Tablo 3.2, Tablo 3.3 ve Tablo 3.4’de yer almaktadır. Tabloların incelenmesinden, her üç numuneyle de yapılan elek analizleri neticesinde tane irilik dağılımlarının birbirine yakın olarak tespit edildiği görülmektedir.

Tablo 3.2 Deneylerde kullanılan flotasyon konsantre numunesinin tane irilik dağılımı (3A numunesi)

<b>Boyut aralığı</b> ( $\mu\text{m}$ )	<b>Ağırlık</b>		$\Sigma$ <b>Elek altı</b> (%)	$\Sigma$ <b>Elek üstü</b> (%)
	<b>g</b>	<b>%</b>		
<b>+63</b>	4,83	2,96		2,96
<b>-63 + 53</b>	2,43	1,49	97,04	4,45
<b>-53 + 45</b>	4,33	2,66	95,55	7,11
<b>-45 + 38</b>	13,99	8,59	92,89	15,70
<b>-38 + 25</b>	15,96	9,80	84,30	25,50
<b>-25</b>	121,38	74,50	74,50	
<b>TOPLAM</b>	162,92	100,00		

Tablo 3.3 Deneylerde kullanılan flotasyon konsantre numunesinin tane irilik dağılımı (3B numunesi)

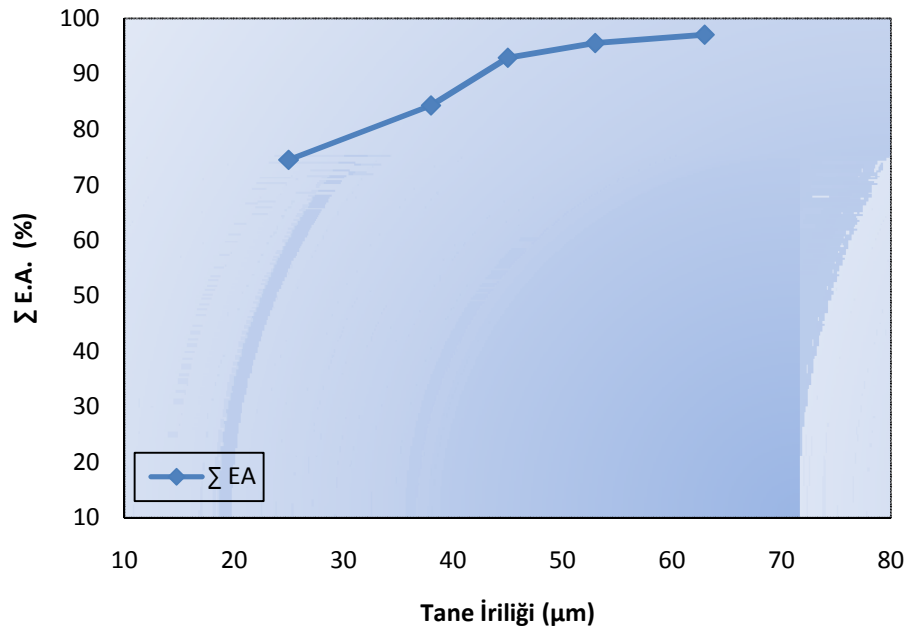
<b>Boyut aralığı</b> ( $\mu\text{m}$ )	<b>Ağırlık</b>		$\Sigma$ <b>Elek altı</b> (%)	$\Sigma$ <b>Elek üstü</b> (%)
	<b>g</b>	<b>%</b>		
<b>+63</b>	7,91	4,85		4,85
<b>-63 + 53</b>	3,86	2,37	95,15	7,22
<b>-53 + 45</b>	2,67	1,64	92,78	8,86
<b>-45 + 38</b>	10,47	6,42	91,14	15,28
<b>-38 + 25</b>	28,36	17,39	84,72	32,67
<b>-25</b>	109,81	67,33	67,33	
<b>TOPLAM</b>	163,08	100,00		



Tablo 3.4 Deneyleerde kullanılan flotasyon konsantre numunesinin tane irilik dağılımı (3C numunesi)

Boyut aralığı ( $\mu\text{m}$ )	Ağırlık		$\Sigma$ Elek altı (%)	$\Sigma$ Elek üstü (%)
	g	%		
+63	2,75	2,52		2,52
-63 + 53	2,06	1,88	97,48	4,40
-53 + 45	4,31	3,94	95,60	8,34
-45 + 38	6,58	6,02	91,66	14,36
-38 + 25	10,89	10,05	85,64	24,41
-25	82,61	75,59	75,59	
<b>TOPLAM</b>	109,29	100,00		

Tane irilik dağılımı belirlenmiş olan 3A numunesinin tane irilik dağılım eğrisi Şekil 3.5' te sunulmuştur. Görüldüğü gibi numunenin % 85'i 38  $\mu\text{m}$ 'nin altındadır.



Şekil 3.5 3A numunesinin tane irilik dağılım eğrisi

3A temsili numunesi ile yapılan fraksiyonel kimyasal analiz sonuçları Tablo 3.5'de verilmiştir. Bu tablodan faydalanılarak yapılan bakır ve demir fraksiyonel dağılım tabloları sırasıyla Tablo 3.6 ve 3.7'de sunulmuştur.

Tablo 3.5 Flotasyon konsantre numunesinin (3A numunesi) elek-metal analiz tablosu

	<b>Zn (%)</b>	<b>Fe (%)</b>	<b>Cu (%)</b>	<b>Co (%)</b>	<b>Pb (%)</b>	<b>Ni (%)</b>	<b>Ag (ppm)</b>	<b>Au (ppm)</b>
<b>+ 53 µm</b>	0,61	33,40	21,06	0,048	0,008	0,0078	13,09	4,38
<b>- 53 + 38µm</b>	0,57	38,20	18,99	0,063	0,011	0,0097	15,13	1,02
<b>- 38 +25µm</b>	0,56	39,48	14,68	0,073	0,011	0,0110	13,35	0,78
<b>- 25 µm</b>	0,72	37,03	16,66	0,063	0,013	0,0100	22,72	0,82

Tablo 3.6 3A Numunesinin bakır dağılım tablosu

	<b>Ağırlık</b>		<b>Cu(%)</b>	<b>İçerik</b>	<b>Dağılım % Cu</b>
	<b>g</b>	<b>%</b>			
<b>+ 53 µm</b>	7,26	4,46	21,06	93,93	5,55
<b>- 53 + 38 µm</b>	18,32	11,24	18,99	213,43	12,61
<b>- 38 + 25 µm</b>	15,96	9,80	14,68	143,86	8,50
<b>- 25 µm</b>	121,38	74,50	16,66	1241,29	73,34
<b>TOPLAM</b>	162,92	100,00	<u>16,925</u>	1692,51	100,00

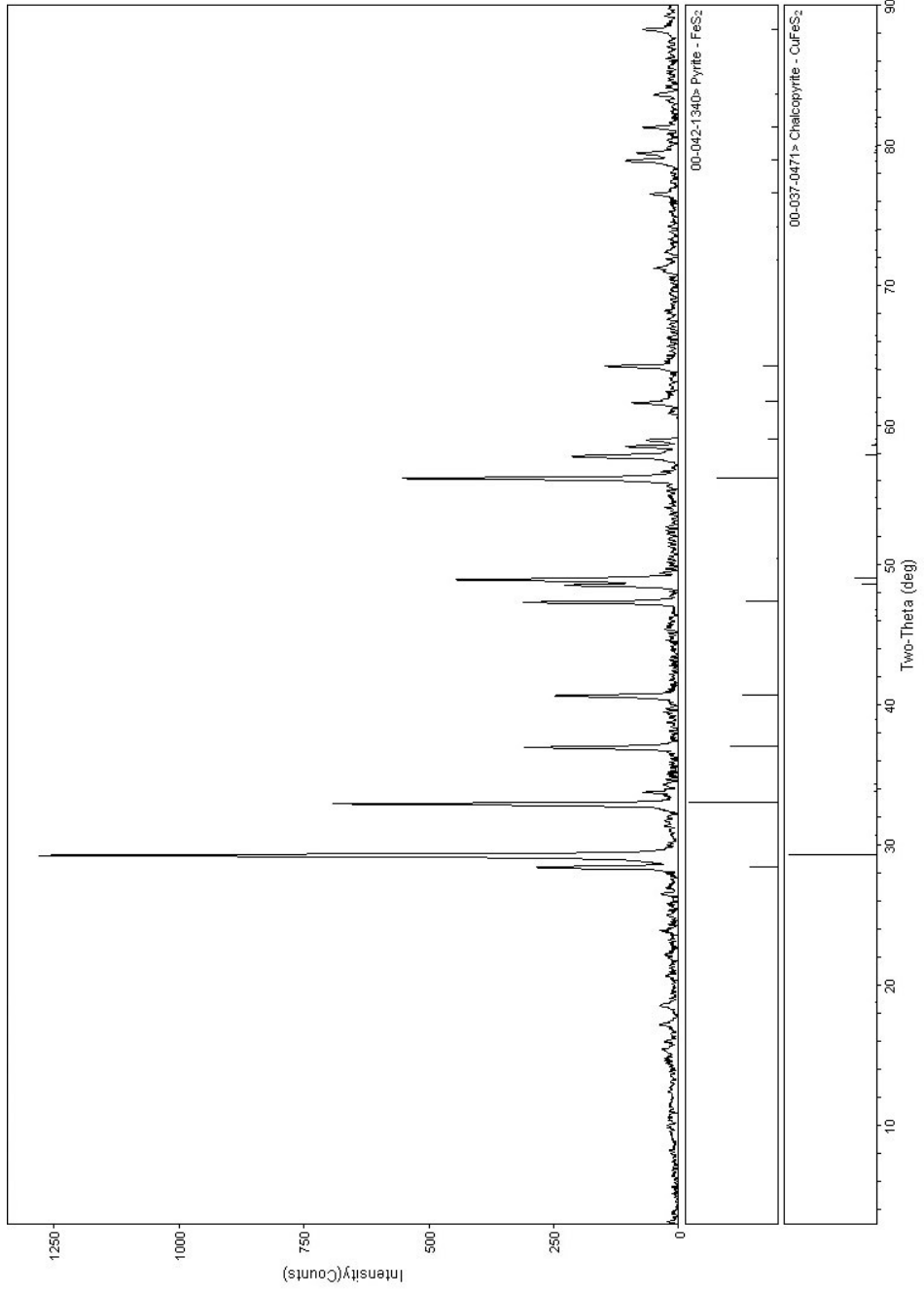
Tablo 3.7 3A Numunesinin demir dağılım tablosu

	<b>Ağırlık</b>		<b>Fe(%)</b>	<b>İçerik</b>	<b>Dağılım % Fe</b>
	<b>g</b>	<b>%</b>			
<b>+ 53 µm</b>	7,26	4,46	33,40	148,96	4,00
<b>- 53 + 38 µm</b>	18,32	11,24	38,20	429,38	11,53
<b>- 38 + 25 µm</b>	15,96	9,80	39,48	386,92	10,39
<b>- 25 µm</b>	121,38	74,50	37,03	2758,74	74,08
<b>TOPLAM</b>	162,92	100,00	<u>37,24</u>	3724,00	100,00

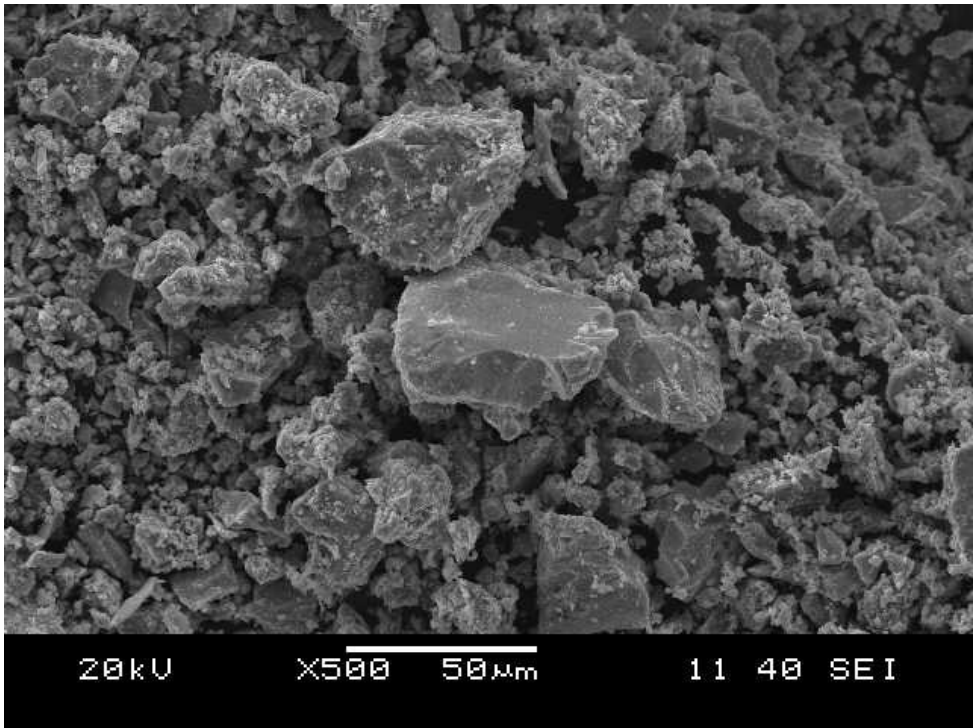
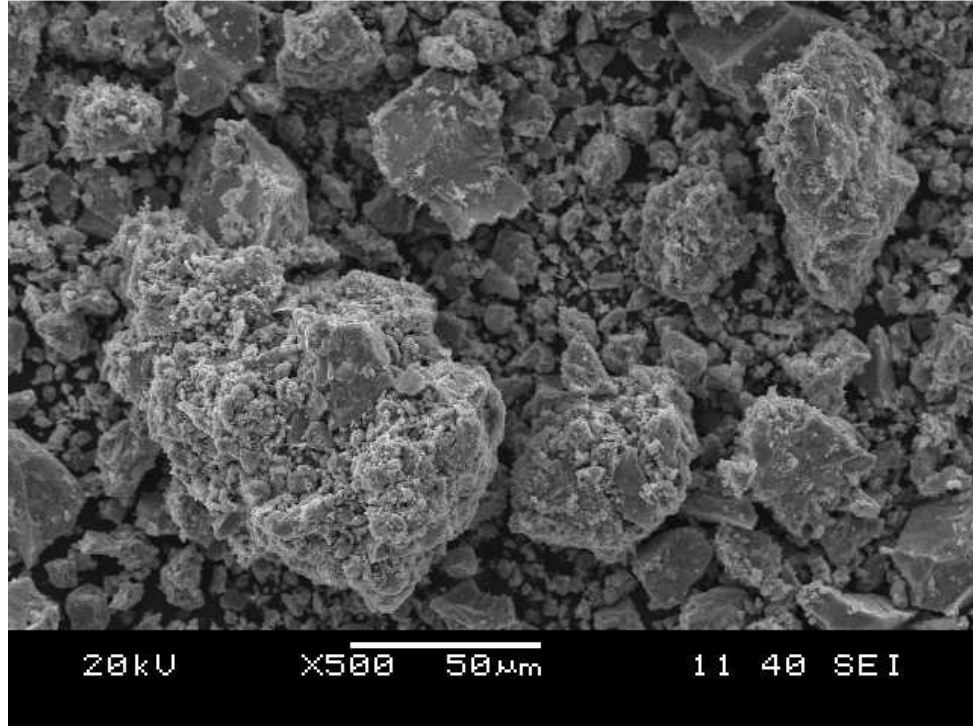
Liç deneylerinin hesaplanmasında, 3A temsili numunesinden elde edilen bakır için % 16,925 ve demir için % 37,24 analiz değerleri esas alınmıştır.

### ***3.2.2 Mineralojik Analizler***

Orijinal kalkopirit konsantresi numunelerinin liç işleminin öncesi mineralojik yapılarının aydınlatılması için X-ışını difraksiyon yöntemi ile analizler yapılmıştır. Bu amaçla Dokuz Eylül Üniversitesi Metalurji Mühendisliği Bölümündeki Rigaku D-Max 2000 model X-Ray Difraktometresi kullanılmıştır. Analizler  $CuK\alpha$  X ışını kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deney tarama hızı  $4^\circ/\text{dak.}$ 'dir. Analiz sırasında 40 mV 36 mA enerji tüketmektedir. Bu şartlar altında alınan difraktogramlar, JCPDS-ICCD PDF kartları yardımıyla değerlendirilerek örneklerde mevcut mineral fazları kalitatif olarak belirlenmiştir. X-ışınları Difraktometre (XRD) analiz sonuçları Şekil 3.6'da verilmiştir. SEM analizi görüntüleri de yine Dokuz Eylül Üniversitesi Metalurji Mühendisliği Bölümündeki laboratuvarlarda çekilmiştir ve Şekil 3.7' de yer almaktadır.



Şekil 3.6 Küre kalkopirit konsantresi numunesinin X-Ray difraktometre analiz sonuçları ve belirlenen mineral fazları



Şekil 3.7 Küre Kalkopirit konsantresi numunesinin SEM fotoğraf görüntüleri

### 3.2.3 Kimyasal Reaktifler

#### 3.2.3.1 Sülfürik Asit

Sülfürik asit sülfürlü minerallerin liçinde kullanılan ucuz ve çevreye olan zararı az, geri dönüşümü olan bir asittir. Deneylede FISONs marka % 98 saflıkta yoğunluğu  $1,84 \text{ g/cm}^3$  olan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kullanılmıştır.

#### 3.2.3.2 Demir (III) Klorür

Demir (III) tuzlarının kullanıldığı proseslerde, kullanılan asitin sülfürik veya hidroklorik asit olmasına bağlı olarak, sırasıyla  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  ve  $\text{FeCl}_3$  kullanılmaktadır.  $\text{Fe}^{3+}$  iyonlarının yükseltgen etkisi bulunmakta ve pek çok mineral, metal ve bazı alaşımlarının çözünmesinde etkili bir görev yapmaktadır. Ancak ortam, pH'ı 2-3 değerine düşürüldüğünde  $\text{Fe}^{3+}$  kolaylıkla hidroliz olduğundan  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  şeklinde çökmesini engellemek için pH'ın 2'nin altında tutulması gerekmektedir (Canbazoğlu ve Girgin, 2001).

Deneylede Horasan firması tarafından üretilen ve 6 mol kristal su içeren % 98 saflıkta demir (III) klorür kullanılmıştır. Liç çözeltileri;  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'dan gerekli miktarda tartılarak, destile edilmiş su içerisinde çözülmesi ile hazırlanmıştır. Ayrıca demir tuzlarının hidroliz olmasını engellemek için tespit edilen miktarda konsantre hidroklorik asit ilave edilmiştir. Demir (III) klorür ile yapılan deneylede MERCK marka % 37 saflıkta yoğunluğu  $1,19 \text{ g/cm}^3$  olan HCl kullanılmıştır.

#### 3.2.3.3 Bakır (II) Klorür

Deneylede Kimetsan tarafından üretilen ve 2 mol kristal suyu içeren % 98 saflıkta bakır (II) klorür kullanılmıştır. Liç çözeltileri;  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'dan gerekli miktarda tartılarak, destile edilmiş su içerisinde çözünmesi ile hazırlanmıştır. Bakır (II) klorür ile yapılan deneylede MERCK marka % 37 saflıkta yoğunluğu  $1,19 \text{ g/cm}^3$  olan HCl kullanılmıştır.

### 3.2.3.4 Sodyum Klorür

Deneyleerde Emir Kimya tarafından üretilen sodyum klorür kullanılmıştır.

## 3.3 Deneysel Yöntem

Bu araştırmada Kastamonu – Küre Eti Bakır A.Ş' ne ait flotasyon tesisinden temin edilen kalkopirit konsantresinden hazırlanan numunelerle bakırın çözeltilmesi amacıyla aşağıda sıralanan yöntemler uygulanmıştır:

- 1) Atmosferik koşullarda yapılan liç
- 2) Konvansiyonel ısıtma işlemi
- 3) Mikrodalga ile ısıtma işlemi
- 4) Mekanik aktivasyon
- 5) Kalkopirit konsantresi numunelerine uygulanan kimyasal analizler
- 6) Liç çözeltilerinin analizi

### 3.3.1 Atmosferik Koşullarda Yapılan Liç Araştırmaları

Atmosferik basınç altında gerçekleştirilen liç deneylerinde 1 litre hacimli, üç boyunlu ve düz tabanlı pyrex balon kullanılmıştır. Deneyler için önceden belirlenen asit derişimlerinde çözeltiler hazırlanmıştır. Her deney için bakır flotasyon konsantresinin tespit edilen ve hassas olarak tartılan miktarı istenilen sıcaklığa ısıtılmış olan pyrex balon içerisindeki çözelti içerisine konulmuştur. Isıtma ve karıştırma işlemi Heidolph MR Hei-Standard ve yellow-line yellow MAG HS 7 olmak üzere iki adet manyetik karıştırıcılı ısıtıcı ve teflon kaplı manyetik bar ile gerçekleştirilmiştir. Manyetik barın döndürülmesiyle süspansiyon içindeki her taneciğin çözeltiyle birlikte hareketi ve kimyasal tepkimeye maruz kalması sağlanmıştır. Liç araştırmaları sırasında çözelti buharlaşmasından kaynaklanabilecek çözelti kayıplarını önlemek amacıyla su sirkülasyonlu spiralli pyrex kondenser (geri soğutucu) balonun orta boynu üzerine yerleştirilmiştir. Geri soğutucunun içinden su devir daimi yaptırılarak, çözeltinin buharlaşan kısmının tekrar çözelti içerisine

dönüşümü sağlanmakta, böylece buharlaşmanın önüne geçilmekte aynı zamanda sistemin dengesinin korunması sağlanmaktadır. Balonun yan boynunlarından biri üzerine bir termometre yerleştirilerek deney boyunca sıcaklığın kontrol altında tutulması sağlanmıştır. Diğer boyundan ise numune konulma ve çözelti boşaltma işlemleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.8 Atmosferik koşullarda liç deneylerinin gerçekleştirildiği deney düzeneği

Belirlenen liç süresi sonunda vakum pompa ve filtre kağıdı yardımıyla liç çözeltisi henüz sıcakken katı-sıvı ayırımı sağlanmıştır. Soğutulduktan sonra elde edilen çözeltiler kapaklı plastik kaplara alınarak metal analizlerine kadar muhafaza edilmiştir. Filtrasyonu sağlanmış liç çözeltilerinin bakır ve demir ölçümleri AAS ile



yapılmıştır ve bölüm 3.3.2’de tarif edildiği şekilde Cu ve Fe verimleri hesaplanmıştır.

### ***3.3.2 Sülfatlayıcı Kavurma Araştırmaları***

#### ***3.3.2.1 Konvansiyonel Isıl İşlem***

Kalsinasyon işlemlerinde Dokuz Eylül Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında bulunan, 3450 W gücünde, 50-60 Hertz, sıcaklığı maksimum 1400 °C’ye kadar çıkabilen (max. kullanma sıcaklığı 1350 °C) ve ısıtma hızı kontrol edilebilen Protherm marka PTF 14750-100 model seramik tüp ısıtma işlem fırını kullanılmıştır. Fırın, inert gaz ısıtma rejimi ile dakikada 1 °C ısınmaktadır ve zaman ayarlıdır. Kavurma deneyleri 750 mm uzunluğunda ve 450 mm çapındaki kavurma fırınının ortasına yerleştirilmiş olan 1100 mm uzunluğunda ve 60 mm iç çapındaki ateşe dayanıklı boru içerisinde yapılmıştır. Deney düzeneği Şekil 3.9’da görülmektedir. Numune, kuvars malzemedeki yapılmış bir kayıkçık içerisinde ucu çengelli bir metal bir çubuk yardımıyla kavurma borusunun işaretlenmiş orta kısmına itilerek fırına verilmiştir (Şekil 3.10). Fırın içi sıcaklığı  $\pm 5$  °C hata ile otomatik olarak ayarlanmaktadır. Deneylerde sülfatlama işlemini gerçekleştirmek üzere küçük bir hava pompası kullanılarak, alınan hava kavurma borusu içerisine verilmiştir. Deneyler sırasında oluşan gaz bir hortum vasıtasıyla su dolu bir kaba verilmiş ve ardından dış atmosfere bırakılmıştır. Kavurma işlemi uygulanan kalkopirit konsantreleri soğutulduktan sonra tartılarak kavurma esnasında meydana gelen ağırlık değişimleri kaydedilmiştir.



Şekil 3.9 Protherm marka PTF 14750-100 model seramik tüp ısıtım fırını



Şekil 3.10 Kavrulma işlemi yapılacak numunenin kavrulma borusu içerisinden fırına verilmesi





Şekil 3.11 Kavrma işleminin yapıldığı kuvars malzemedan yapılan kayıkçık



Şekil 3.12 Kavrma işleminin yapılmış kalkopirit konsantre numunesi

### 3.3.2.2 Mikrodalga İle Isısal Ön İşlem

Araştırmanın bu bölümünde Kastamonu – Küre Eti Bakır A.Ş' ne ait flotasyon tesisinden temin edilen kalkopirit konsantresinden hazırlanan numunelerin mikrodalga enerji ile etkileşimi incelenmiştir. Cevherleri oluşturan minerallerin mikrodalga altındaki davranışlarının farklı olduğu bilinmektedir. Bazı mineraller mikrodalga ışınları adsorplayarak ısınırken, bazıları bundan hiç etkilenmemektedir. Mikrodalga uygulamasıyla etkileşim geleneksel fırınlara göre daha hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir. Değişik güçlerde ve sürelerde yapılan mikrodalga deneyleriyle kalkopirit mineralinin mikrodalga enerji ile ısıtılması sağlanarak, çözünebilir özellikte minerallere dönüştürülmesi sağlanmaya çalışılmıştır. Öncelikle flotasyon konsantre numunesinin direkt liç yöntemiyle optimum şartlarının tespit edilerek, daha sonra yine aynı numune üzerinde bu defa önce mikrodalga ile etkileşim sağlanarak ardından liç deneyleri yapılması planlanmıştır. Değişik mikrodalga gücü ve sürelerinde yapılan mikrodalga deneyleriyle kalkopirit konsantre numunesine sülfatlayıcı kavurma yapılarak, değişik fazlara ayrışması ve çözünebilir özellikte minerallere dönüştürülmesi sağlanmaya çalışılmıştır.



Şekil 3.13 Kenwood - MW 450 model mutfak tipi mikrodalga fırın

Konsantre numunesi mikrodalga ile ısıtma ön işleminine tabi tutularak elde edilen kavurma ürünü daha sonra bakırın çözünmesini sağlamak üzere atmosferik koşullarda liçe tabi tutulmuş ve mikrodalga ısıtmanın atmosferik koşullarda liç üzerinde yaptığı etkiler incelenmiştir. Mikrodalga uygulanarak ve uygulanmadan yapılan liç deneylerinin karşılaştırması yapılmıştır. Gerekli görüldüğü zaman XRD yöntemiyle mikrodalga ile etkileşim sonrası hangi minerallere ve fazlara dönüşüm olduğu tespit edilmiştir.

Şekil 3.14 Mikrodalga ısıtma işlemi uygulanmış numune

Deneylerde mikrodalga enerji kaynağı o

ve tartım işlemi yapılmıştır. Ağırlığı net olarak olarak belirlendikten sonra % ağırlık kaybı tespit edilmiştir. Numunelerin liç işleminden sonra uğradığı ağırlık kayıpları ayrıca tespit edilmiştir.

Mikrodalga enerji uygulanan numunelerin eriştikleri en yüksek yüzey sıcaklıkları deney süresinin sona ermesinden hemen sonra fırının kapağı açılarak tüm koşullar için ölçülmüş ve sonuçlar verilmiştir. Bu amaçla DT-8858 Model Infrared sıcaklık ölçüm cihazı kullanılmıştır.



Şekil 3.15 Mikrodalga ısı işlem uygulanmış numunedeki renk değişimi

### ***3.3.3 Mekanik Aktivasyon***

Dokuz Eylül Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü Kırma-Eleme laboratuvarlarında bulunan, Ünal Mühendislik (İzmir) tarafından yapılan, halkalı değirmen kullanılarak değişik öğütme süreleri uygulanan flotasyon konsantresi numuneleri üzerinde liç araştırmaları yapılmıştır. Araştırmalarda 250 g temsili numune alınarak her bir öğütme deneyi gerçekleştirilmiş olup, numuneler liç deneylerinde ve tane boyut analizlerinde kullanılmak üzere numune alma yöntemlerine uygun olarak ayrılmıştır.



Halkalı değirmen ile flotasyon konsantresi numunesinin değişik sürelerde öğütülmesi sonucunda elde edilen numunelerin tane boyut analizleri Dokuz Eylül Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümünde bulunan HORIBA/Partica LA-950V2 partikül boyut analizörü kullanılarak yapılmıştır. Analizatörde; süspansiyon, emülsiyon veya kuru tozların partikül boyutunu ölçmek için Mie Saçılma Teorisi (lazer kırınımı) kullanılmaktadır. Ölçüm aralığı süspansiyon içinde 10 µm ile 3 mm, kuru toz örneklerde ise 100 µm ile 3mm arasındadır. Numune analizöre süspansiyon halinde beslenmiştir. Öğütülen numunelerin tane boyut dağılımını tespit etmek üzere sodyum hegzametafosfat dispersanı kullanılmış, ancak flotasyon reaktiflerinin tane yüzeylerinden giderilememesi nedeniyle aglomerasyon engellenememiştir. Etanol kullanılarak tanelerin serbestleşmesi sağlanmış ve tane boyut dağılım analizleri bu şekilde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.16 HORIBA/Partica LA-950V2 partikül boyut analizörü

### 3.4. Analizlerin Yapılışı

#### 3.4.1 Kalkopirit Konsantresi Numunelerine Uygulanan Kimyasal Analizler

Deneylerde kullanılan orjinal kalkopirit konsantresi numuneleri ve liç deneyleri sonunda elde edilen numunelerin kimyasal analizleri çeşitli çözünürleştirme işlemlerini takiben spektroskopik ve gravimetrik yöntemler kullanılarak Dokuz Eylül Üniversitesi Maden Bölümü Kimya Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Numunelerin kimyasal analizleri için kullanılan yöntemler aşağıda özetlenmiştir:

Kalkopirit konsantresinin metal analizleri için  $\text{LiBO}_2\text{-HNO}_3$  çözünürleştirme yöntemi kullanılmıştır (Bailey ve Wood, 1974). Bu yöntem ile hazırlanan çözeltiler ve deneyler sonrasında elde edilen liç çözeltilerinin metal analizleri Dokuz Eylül Üniversitesi Maden Mühendisliği Kimya laboratuvarlarında bulunan Analytikjena Nov A 3000 model atomik absorpsiyon spektrofotometresinde (AAS) gerçekleştirilmiştir. AAS ile analiz için gerekli olan standart metal çözeltileri, cihazın katalogunda belirtilen yöntemler kullanılarak saf metallere veya spektroskopik saflıktaki metal bileşiklerinden hazırlanmıştır. Standartlar hazırlanırken eşdeğer ortamlar oluşturmak amacı ile eritiş çözeltilerinin analizleri sırasında ortama  $\text{LiBO}_2$  ilave edilmiştir.

AAS analizlerinde öncelikle, hazırlanan lineer tayin aralığındaki farklı konsantrasyonlara sahip standart çözeltiler için absorpsiyon değerleri okunmuştur. Standart konsantrasyonları ve bunlara karşılık gelen absorpsiyon değerleri kullanılarak bir kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur. Analiz edilecek çözeltiler, standartlar için okunan absorpsiyon değerlerinin arasında bir absorpsiyon değeri okuyabilmek için gerektiği kadar seyreltilmiştir. Seyreltmelerde destile su kullanılmıştır. Ayrıca seyreltmeler sırasında, metallerin hidroliz çökeleği olarak çökmesini önlemek için birkaç damla derişik  $\text{HNO}_3$  ilave edilmiştir. Seyreltilmiş örnekler için absorpsiyon değerleri belirlendikten sonra, hazırlanan kalibrasyon grafikleri yardımıyla konsantrasyonlar mg/l cinsinden belirlenmiştir. Eritiş çözeltilerinin analizinde başlangıçta analiz için alınan konsantre miktarı, elde edilen eritiş çözeltisi hacmi ve analiz sırasındaki seyreltme miktarı göz önüne alınarak konsantrede bulunan metal miktarları ağırlıkça % olarak hesaplanmıştır. Liç çözeltilerinin analizinde ise çözelti hacmi ve seyreltme miktarı göz önüne alınarak, çözeltilere geçen toplam metal miktarları hesaplandıktan sonra, bu miktarlar liç işlemine tabi tutulan konsantre miktarı ve söz konusu metal yönünden bileşimi kullanılarak hesaplanan başlangıçtaki metal miktarlarıyla kıyaslanarak, ekstraksiyon verimleri hesaplanmıştır.

Yöntemin uygulanabilmesi için kalkopirit konsantresinin öncelikle kükürdünü uzaklaştırmak üzere kavrulması gerekmektedir. Bunun için hazırlanan kalkopirit konsantresi numunesinden hassas bir şekilde tartılarak alınan 10,0 g'lık bir örnek



sabit tartıma getirilmiş bir porselen kapsülde 700 °C'de 4 saat süre ile kavrulduktan sonra tekrar tartılarak ağırlık değişimi belirlenmiştir. Daha sonra bu kavrulmuş örnekten, kuru ve temiz bir platin kroze içerisine 0,1 ±0,005 g ağırlığında hassas olarak tartılarak konulmuş ve üzerine 0,5 g LiBO<sub>2</sub> ilave edilmiştir. Kroze içerisindeki örnek ve LiBO<sub>2</sub> bir spatül yardımı ile iyice karıştırılmıştır. Daha sonra 0,5 g LiBO<sub>2</sub> ile bu karışımın yüzeyi tamamen kaplanmıştır. Bu şekilde hazırlanan eritiş örnekleri, sıcaklığı 900-950 °C olan elektrikli fırında 15-20 dakika bekletilmiştir. Fırından alınan krozedeki erimiş karışım, içerisinde 60 ml % 15'lik HNO<sub>3</sub> çözeltisi bulunan beherin içerisine dökülmüştür. Daha sonra kroze de beherdeki çözeltinin içine atılmıştır. Beher muhteviyatı bir manyetik karıştırıcı-ısıtıcı üzerine konularak içerisindeki bütün örneğin çözünmesi için karışım kaynamanın olmadığı bir sığağa kadar ısıtılırken bir taraftan da manyetik bar yardımı ile karıştırılmıştır. Bu işleme çözünme tamamlanıncaya kadar devam edilmiştir. Elde edilen çözelti soğumaya bırakılmıştır. Soğumuş olan çözelti 100 ml' lik balon jøjeye alınmış ve destile su ile son hacme tamamlanmıştır. Bu örneklerde metal analizleri atomik absorpsiyon spektrofotometrisi (AAS) ile gerçekleştirilmiştir. Analizler sonunda belirlenen çözeltideki metal miktarlarından, başlangıçta uygulanan kavurma sonunda meydana gelen ağırlık değişimleri de göz önüne alınarak orijinal kalkopirit konsantresindeki metal miktarları hesaplanmıştır.

#### 3.4.1.1 Kükürt (S) Tayini

Kalkopirit konsantresi örneklerinin kükürt içerikleri, gravimetrik olarak BaSO<sub>4</sub> yöntemi kullanılarak belirlenmiştir (Erdem ve Baykut, 1968). Bunun için 1g örnek hassas bir şekilde tartılarak porselen bir kapsüle alınmıştır. Kapsülün içerisine 30 ml derişik HNO<sub>3</sub> ve 10 ml derişik HCl ilave edilmiştir. Bu karışım 1 gece çeker ocakta bekletilmiş ve daha sonra su banyosu üzerinde kuruluğa kadar buharlaştırılmıştır. Kurutulduktan sonra kapsülün içerisine 25 ml derişik HCl ilave edilerek tekrar kuruluğa kadar buharlaştırılmıştır. Elde edilen kalıntıya 5 ml derişik HCl ve 100 ml kaynar su ilave edilerek karışım mavi bant süzgeç kağıdından süzümüştür. Çökelek önce soğuk sonra sıcak su ile yıkanmış ve elde edilen süzüntüler ısıtılarak 50 ml % 10' luk NH<sub>3</sub> çözeltisi ilave edilmiştir. NH<sub>3</sub> ilave edildikten sonra bu karışım 70 °C'de 15-20 dakika

ısıtılmış ve tekrar süzölmüştür. Süzöntölere 1-2 damla metil oranj ve yaklaşık 3-4 ml derişik HCl ilave edilerek nötralizasyon gerçekleştirilmiştir. Bu çözeltiliye 100 ml kaynar suda 10 g BaCl<sub>2</sub> çözürek hazırlanmış çözeltili yavaşça ilave edilerek BaSO<sub>4</sub>'ın çökmesi sağlanmıştır. Çökme işleminin tamamlanması için çözeltili bir müddet bekletilmiş ve daha sonra kül içeriği çok düşük ve belirli olan mavi bant süzgeç kağıdından süzölmüştür. Çökelek süzgeç kağıdıyla birlikte önce etüvde 105 °C' de kurutulmuştur. Daha sonra çökelek süzgeç kağıdı ile birlikte, sabit tartıma getirilmiş kroze alınarak, süzgeç kağıdı tamamen yanıcaya kadar bek alevinde yakma işlemi gerçekleştirilmiştir. Yakma işleminden sonra kroze 900°C'deki kül fırınında 15 dk bekletilmiştir. Kroze fırından alınarak desikatörde soğutulmuş ve tartımı yapılmıştır. Bu şekilde oluşan BaSO<sub>4</sub> miktarı belirlenmiş ve bu miktardan alınan örnekteki kükürt miktarı hesaplanmıştır.

#### 3.4.1.2 SiO<sub>2</sub> Tayini

Cevheri çözme işlemlerinin ardından elde edilen çökelti 800 °C (1073 K)'de sabit tartıma gelinceye kadar platin kroze de kızdırılmıştır. İşlem sonunda platin kroze de bulunan kütle nin tartımı belirlenmiş (A) ve kroze içindeki kütle üzerine 3-5 damla H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 15 mL HF ilave edilmiştir. Karışım sıcak plaka üzerinde çeker ocakta beyaz dumanların sona ermesine kadar buharlaştırılmıştır. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve HF ilave edilip ikinci bir buharlaştırma yapıldıktan sonra kütle 800 °C (1073 K)'de tekrar sabit tartıma getirilmiştir (B). A ve B tartımı arasındaki farktan HF ile buharlaşan SiO<sub>2</sub> miktarı bulunmuştur.

#### 3.4.1.3 Kızdırma Kaybı Tayini

Numunelerde kızdırma kaybı tayini için porselen kapsüller 1000 °C'de 6 saat süreyle sabit tartıma getirilmiş ve desikatörde soğutulmuştur. Boş ağırlıkları belirlenen kapsüllere 10 g numune alınarak 900 °C'de 4 saat kızdırılmıştır. Daha sonra desikatörde soğutulup ilk ve son tartımlar arasındaki farktan kızdırma kaybı hesaplanmıştır.

#### 3.4.1.4 Au ve Ag Analizi

400 mL'lik erlene 10 g numune tartılarak 25 mL'lik HCl ilave edilmiştir. Üzeri kapatılıp orta sıcaklıktaki bir hot plate üzerine konulmuştur. 15 dak. sonra dikkatlice 15 mL HNO<sub>3</sub> ilave edilmiştir. 20 dk. sonra ısıyla yumuşatıldıktan sonra 25 cc konsantre HCl ile 25 mL deiyonize su konulmuştur. Üzeri kapatılmış ve kaynatılmıştır. Soğutulmuş ve Whatman filtre kağıdı ile 1-2 kere süzümüştür. Bu süzüntüden Ag, Pb, Zn, Cu, Mo tayinleri yapılabilir. Altın için; 75 mL süzüntü 125 mL'lik bir ayırma hunisine alınmış ve 15 mL metil izobütil keton ilave edilerek 15 saniye şiddetle çalkalanmıştır. Tabakalar ayrıldıktan sonra sulu kısım atılmıştır. Geriye kalan kısma 35 mL'lik %10 (V/V) HCl ilave edilmiş ve çalkalanmıştır. Fazlar ayrıldıktan sonra sulu tabaka tekrar çekilmiş ve atılmıştır. Keton tabakası 25 mL'lik bir balon jojeye alınarak işaretlenmiş çizgisine kadar metil izobütil keton ile tamamlanmıştır. Altın ve gümüş buradan AAS ile tayin edilmiştir.

#### 3.4.2 Liç Çözeltilerinin Analizi

Sülfürik asit, asidik demir (III) klorür, sülfürik asit-sodyum klorür ve bakır (II) klorür liç deneyleri sonucunda elde edilen çözeltilerin bakır ve demir analizleri aşağıdaki şekilde yapılmıştır. Deneyler sonunda elde edilen süspansiyonlar süzüldükten sonra soğuması beklenmiş ve süzümüştür liç çözeltilerinden 10 mL alınarak gerekli oranlarda seyreltilmiştir. Çözelti hacmi ve seyrelme miktarı göz önüne alınarak, çözeltiye geçen toplam metal miktarları hesaplandıktan sonra, bu miktarlar liç işlemine tabi tutulan konsantre miktarı ve söz konusu metal yönünden başlangıç için hesaplanan metal miktarlarıyla kıyaslanarak, ekstraksiyon verimleri hesaplanmıştır. Deneyler sonrasında elde edilen liç çözeltilerinin metal analizleri Dokuz Eylül Üniversitesi Maden Bölümü Kimya Laboratuvarlarında bulunan Analytikjena NovA A 3000 model atomik absorpsiyon spektrofotometrisinde (AAS) gerçekleştirilmiştir. Cihazdan ppm olarak okunan değerlerden, metal çözünme verimleri aşağıdaki 3.1 denklemine göre hesaplanmıştır:

$$\text{Metal çözünme verimi \%} = \frac{K \times T \times L}{(Z \times M / 100)} \times 100 \quad (3.1)$$

Burada;

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

T : Kullanılan çözelti hacmi (L)

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

Z : Liç deneylerinde kullanılan numune miktarı (mg)

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

### 3.5 Çözünme Kinetik Modelleri ve Kinetik Değerlendirmeler

Liç proseslerinin kinetiği; özellikle proses dizaynı, optimizasyonu ve kontrolü için önemlidir. Kinetik değerlendirilmesiyle deney ve gözlem sonuçlarından ayrı olarak bazı bilgilere ulaşılır. Kinetiği; cevherin mineralojisi, yüzey alanı, kullanılan reaktifin konsantrasyonu, tabaka oluşumu ve sıcaklık gibi faktörler etkilemektedir. Kalkopiritin liç kinetiği ile ilgili araştırmalar çoğu araştırmacı tarafından yapılmışsa da değişik sonuçlar elde edilmiştir. Değişik faktörlerin etkisinden dolayı bunları doğrudan birbiriyle karşılaştırmak zordur. Yüksek aktivasyon enerjisi (>40 kJ/mol) genel olarak reaksiyonun kimyasal veya elektrokimyasal kontrollü olduğuna, düşük aktivasyon enerjisi (□20 kJ/mol) difüzyon kontrollü olduğuna işaret etmektedir (Peters, 1976). Bununla birlikte araştırmacılar 20-135 kJ/mol arasında ve daha yukarısında elde edilen aktivasyon enerjilerinin değerlendirilmesiyle ilgili kesin bir anlaşmaya varamamışlardır.

Küre kalkopirit flotasyon konsantrasyonundan bakırın çözünme kinetiği incelenmek üzere, liç işlemleri sonunda elde edilen bakır çözünürlük değerleri kullanılarak yapılan kinetik değerlendirmeler sonunda kalkopirit konsantrasyon numunelerinden bakırın çözünmesi için gerekli aktivasyon enerjileri her yöntem için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Çözünme kinetiği ile ilgili modeller aşağıda verilmiştir.

Liç olayı heterojen bir proses olup heterojen faz; sıvı liç reaktifi veya reaktif

karışımı ile bir katıdan meydana gelir. Liç olayı sırasında katı madde bünyesinde bulunan reaktantların çözünerek sıvı faza taşınması söz konusudur. Bu nedenle, liç prosesleri kinetik açıdan değerlendirilirken, liç işleminde kullanılan katının özelliklerine ve liç şartlarına da bağlı olarak genellikle heterojen faz reaksiyonların değerlendirilmesinde kullanılan kinetik modellere başvurulur. Küçülen çekirdek modeli ve küçülen partikül modeli liç proseslerinin değerlendirilmesinde ve faz reaksiyonlarının açıklanmasında en yaygın olarak kullanılan iki temel modeldir.

Küçülen çekirdek modelinde, çekirdeğin reaktanla etkileşmesi sonucunda, çekirdek zamanla küçülürken, çekirdek yüzeyinde reaksiyon ürünlerinin de yer aldığı poroz bir tabaka oluşmaktadır. Zamanla çekirdek küçülürken, poroz tabakanın büyümesi söz konusudur. Dolayısıyla oluşan ürün tabakasından reaktanın çekirdeğe geçişi gerçekleşmektedir. İki faz arasındaki geçişin gerçekleşmesi için iki direncin varlığından söz edilmektedir. Bunlar reaktanın çekirdeğe ulaşabilmesi için reaksiyon ürünlerinin zamanla oluşturduğu tabakanın, akışkan reaktan geçişine gösterdiği direnç ve akışkan ile katı maddedeki reaktanın reaksiyonuna gösterilen dirençtir. Bu iki kademedeki en yavaş olanı reaksiyon kinetiğini belirleyen kademe olacaktır. Küçülen çekirdek modelinde reaksiyonun kimyasal olarak kontrol edilmesi durumunda kullanılan eşitlik,

$$1-(1-\alpha)^{1/3} = k_r t \quad (3.2)$$

dir. Burada;  $t$  liç süresi,  $k_r$  reaksiyon hız sabiti,  $\alpha$  ise dönüşüm kesrini ( $0 \leq \alpha \leq 1$ ) veya reaksiyonun ilerleme derecesini gösterir. Reaksiyon hız sabiti aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir.

$$k_r = \frac{k_c V C}{\sigma r_0} t \quad (3.3)$$

Burada;  $C$  reaktif konsantrasyonu,  $k_c$  kinetik sabiti,  $V$  molar hacimdir ve  $m/\rho$  'ya eşittir.  $\sigma$  stokiometri faktörüdür.  $r_0$  küresel tanenin başlangıçtaki yarıçapıdır. Ürün tabakasından difüzyon kontrollü durum için önerilen eşitlik (3.3)'de verilmiştir.

$$1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3} = k_d t \quad (3.4)$$

Burada;  $k_d$  reaksiyon hız sabiti olup, aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir.

$$k_d = \frac{2VDC}{\sigma r_0^2} \quad (3.5)$$

Burada;  $D$  difüzyon katsayısıdır. Ayrıca, tane yüzeyinde reaksiyon ürünlerinin oluşturduğu ve zamanla kalınlaşarak arttığı bir tabaka içinden çözünmenin difüzyon ile kontrol edildiği durum için aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir.

$$1/3 \ln (1-\alpha) - [1-(1-\alpha)^{(-1/3)}] = k_d t \quad (3.6)$$

$$k_d = \frac{VDC_0}{\sigma r_0^2} \quad (3.7)$$

Burada;  $C_0$  başlangıç reaktif konsantrasyonudur (Wadsworth, 1979).

Küçülen Partikül Modelinde ise, zamana bağlı olarak reaksiyon ürünlerinin çözeltiye alınması ile birlikte partikülün boyutunda sürekli olarak bir azalma meydana gelmektedir. Burada katı partikülün dış yüzeyinde oluşan akışkan film boyunca meydana gelen difüzyon ve yüzey reaksiyonu, zamanla oluşan reaksiyon ürünlerinin çözeltiye transferini belirleyen adımdır. Reaksiyon kontrollü durum için,

$$1-(1-\alpha)^{1/3} = k_r t \quad (3.8)$$

eşitliği kullanılmaktadır. Film difüzyonu için kullanılan eşitlik ise,

$$1-(1-\alpha)^{2/3} = k_d t \quad (3.9)$$

dir. Küçülen çekirdek modelinde partikülün boyutu değişmeden ilerleyen reaksiyonla, dış yüzeyinde oluşan bir ürün tabakası boyunca difüzyon söz konusu

iken, küçülen partikül modelinde ilerleyen reaksiyonla boyutu küçülen partikülün dış yüzeyinde oluşan akışkan film tabakası boyunca difüzyon söz konusudur (Levensiple, 1974).

Sıcaklığa bağlı olarak reaksiyon hız sabitinin Arhenius denklemine göre değişimi:

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad (3.10)$$

şeklinde verilmektedir. Burada, A: frekans faktörünü,  $E_a$ : aktivasyon enerjisini, T: sıcaklığı (K) ve R: gaz sabitini (8,314 kJ/mol K) ifade etmektedir.

## BÖLÜM DÖRT

### ZENGİNLEŞTİRME ARAŞTIRMALARI

Küre flotasyon konsantresinden bakırın çözülmesi araştırmaları kapsamında Kastamonu – Küre Eti Bakır A.Ş' ne ait flotasyon tesisinden temin edilen kalkopirit konsantresinden hazırlanan numunelerle aşağıda sıralanan araştırmalar yapılmıştır:

- 1) Atmosferik koşullarda sülfürik asit liçi
- 2) Konvansiyonel ısıtma işlemi + atmosferik koşullarda sülfürik asit liçi
- 3) Mikrodalga ısıtma işlemi + atmosferik koşullarda sülfürik asit liçi
- 4) Atmosferik koşullarda demir (III) klorür-hidroklorik asit liçi
- 5) Atmosferik koşullarda sülfürik asit-sodyum klorür liçi
- 6) Atmosferik koşullarda bakır (II) klorür-sodyum klorür-hidroklorik asit liçi.

#### 4.1. Sülfürik Asit Liçi Araştırmaları

##### *4.1.1 Kalkopirit Konsantresinin Atmosferik Koşullarda Sülfürik Asit Liçi Araştırmaları*

Öncelikle flotasyon konsantre numunesinin direkt liç yöntemiyle atmosferik şartlarda optimum liç koşulları tespit edilmiştir. Daha sonra konvansiyonel ısıtma işlemi ve mikrodalga enerji uygulamalarına maruz bırakılan numunelerin liç deneyleri yapılarak, kalkopiritin sülfürik asit çözeltisinde çözünmesine konvansiyonel ısıtma işlemi ve mikrodalga uygulamalarının etkileri incelenmiştir.

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi araştırmaları kapsamında; sıcaklığın, asit derişiminin, katı-sıvı oranının, karıştırma hızı ve tane boyutu dağılımının bakır ve demir çözünmesine olan etkileri incelenmiştir. Liç işlemleri sonucunda numuneden çözünen bakır ve demir tayini AAS ile yapılmıştır. Süzme işlemi sonucunda elde edilen artık kurutulup tartıldıktan sonra meydana gelen ağırlık kaybından, toplam çözünme miktarları takip edilmiştir. Ayrıca öngörülen karıştırma süreleri sonunda, çözeltilerin pH ölçümleri



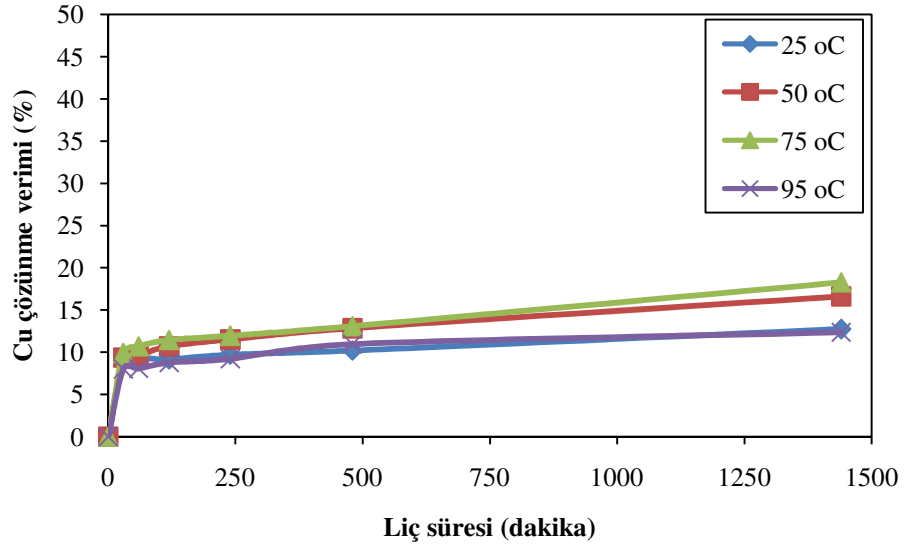
yapılmıştır. Deneylerde 50 gram konsantre numune kullanılmıştır.

#### 4.1.1.1 Sülfürik Asit Liçinde Liç Sıcaklığı ve Süresinin Metal Çözünme Verimine Etkisi

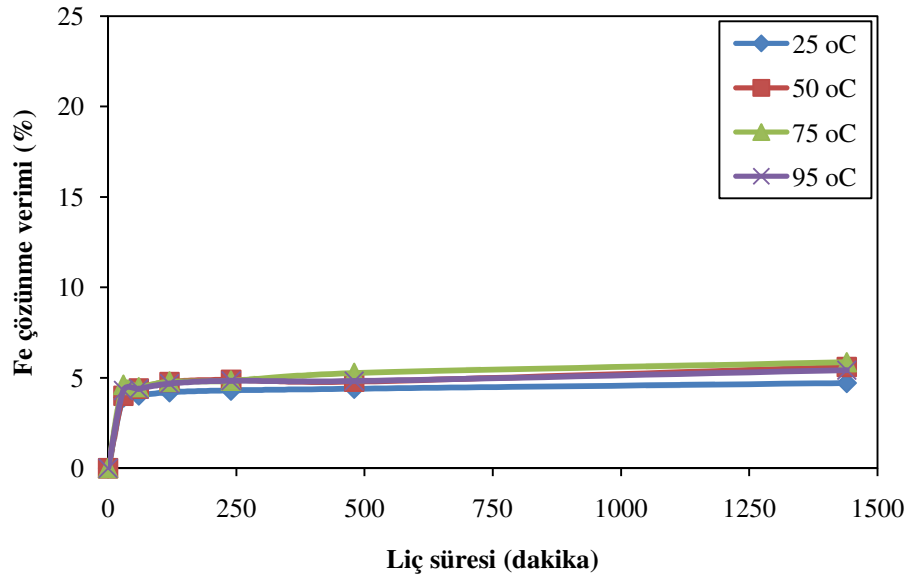
Liç sıcaklığı ve süresinin çözünme verimine etkisinin incelendiği araştırmalar, % 85'i -38 µm tane boyutundaki kalkopirit konsantre numuneleri ile 25, 50, 75 ve 95 °C sıcaklıklarında 0,5, 1, 2, 4, 8 ve 24 saatlik süreler uygulanarak gerçekleştirilmiştir.

Tablo 4.1 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçinde çözünme sıcaklığı ve süresinin metal çözünme verimine etkisi (tane boyutu: %85'i -38µm, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimi: 2 M, katı-sıvı oranı: 1/10 g/mL, karıştırma hızı:400 D/ dak.)

Sıcaklık °C	Liç süresi (dakika)	Ağırlık kaybı (%)	Cu çözünme verimi (%)	Fe çözünme verimi (%)	pH
25	30	9,25	9,02	3,91	-0,378
	60	9,69	9,71	4,03	-0,383
	120	9,50	9,33	4,20	-0,390
	240	9,81	9,15	4,30	-0,392
	480	10,08	10,20	4,40	-0,391
	1440	10,72	12,71	4,72	-0,402
50	30	8,21	9,35	4,01	-0,381
	60	9,72	9,65	4,41	-0,384
	120	9,86	11,50	4,77	-0,387
	240	9,94	11,42	4,89	-0,395
	480	9,83	10,68	4,79	-0,396
	1440	11,89	16,60	5,60	-0,406
75	30	9,76	9,87	4,60	-0,387
	60	9,34	10,68	4,49	-0,390
	120	9,77	11,43	4,78	-0,396
	240	9,99	11,92	4,83	-0,401
	480	11,00	13,08	5,26	-0,407
	1440	12,27	18,26	5,87	-0,414
95	30	9,53	7,99	4,30	-0,386
	60	10,10	8,06	4,39	-0,391
	120	9,83	8,76	4,68	-0,396
	240	10,17	9,21	4,84	-0,405
	480	10,34	10,94	4,82	-0,408
	1440	10,73	12,34	5,43	-0,410



Şekil 4.1 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçinde çözünme sıcaklığı ve süresinin bakır çözünme verimine etkisi (tane boyutu: %85'i -38µm, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimi: 2 M, katı-sıvı oranı: 1/10 g/mL, karıştırma hızı:400 D/ dak.)



Şekil 4.2 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçinde çözünme sıcaklığı ve süresinin demir çözünme verimine etkisi (tane boyutu: %85'i -38µm, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimi: 2 M, katı-sıvı oranı: 1/10 g/mL, karıştırma hızı:400 D/ dak.)

Deneyler kesintisiz olarak yapılmıştır. Her koşulda; ağırlık kaybı, çözünen bakır ve demir miktarları ve çözeltilerin pH'ları belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo

4.1, Şekil 4.1 ve 4.2’de verilmiştir. Şekil 4.1 ve 4.2’de görüldüğü gibi, sıcaklık ve sürenin artırılmasıyla birlikte çözünme verimleri bir miktar artmıştır. Ancak sıcaklığın 95 °C’ye yükseltilmesiyle bakır ve demir çözünme verimleri tüm uygulama süreleri için düşük olarak gerçekleşmiştir. Bu durumun, çözeltinin kaynama sıcaklığına yakın sıcaklıklarda oksijen çözünürlüğünün düşmesinden kaynaklandığı sanılmaktadır. 75 °C liç sıcaklığı ve 24 saat liç süresi sonunda çözünme verimleri % 18,26 Cu ve % 5,87 Fe olarak elde edilmiştir. Ağırlık kaybı bakır ve demir çözünme verimleriyle paralellik göstermiş ve 75 °C sıcaklıkta 1440 dakika liç süresi sonunda % 12,27’ ye ulaşmıştır.

#### 4.1.1.2 Sülfürik Asit Liçinde Asit Derişiminin Metal Çözünme Verimine Etkisi

Kalkopirit sülfürik asit çözeltisi içinde aşağıdaki eşitliğe göre çözünmektedir.



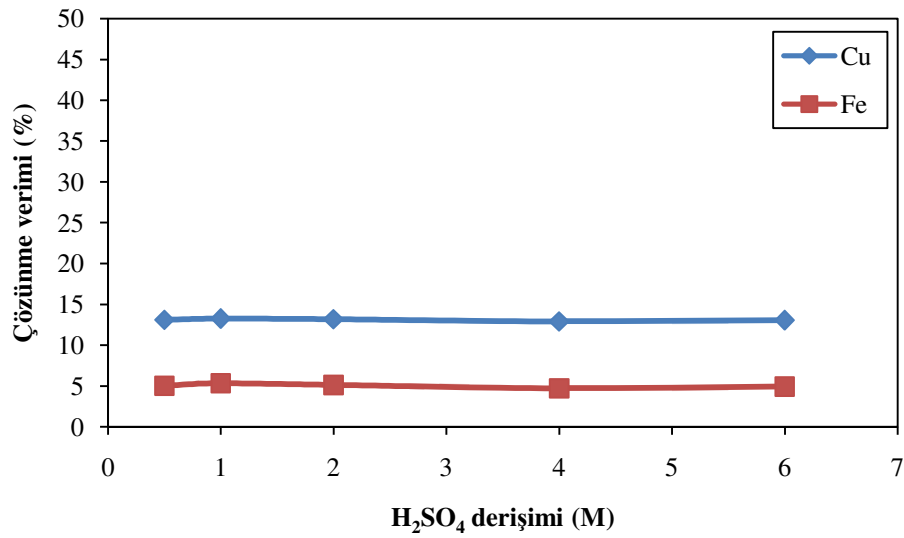
Asit derişiminin etkisi araştırmaları 0,5 , 1, 2, 4, 6 M derişimlerinde ve 75 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Deneyler kesintisiz olarak 480 dakika süreyle yapılmıştır. Deneylerden elde edilen bulgular Tablo 4.2 ve Şekil 4.3’de verilmiştir.

Elde edilen bulgulardan aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır:

Asit derişiminin 0,5 molardan 1 molara yükseltilmesiyle bakır ve demir çözünme veriminde artış kaydedilmiştir. En yüksek bakır çözünme verimi 1 molarlık asit derişiminde % 13,23 olarak elde edilmiştir. Bu derişimde demir çözünme verimi ise % 5,33 olarak belirlenmiştir. 2 molarlık asit derişiminden sonra asit derişiminin yükseltilmesinin bakır çözünmesine ilave bir katkı getirmediği görülmektedir. Aynı zamanda ağırlık kaybı da bakır ve demir çözünmesindeki artışa paralel olarak artarak 1 molarlık derişimde % 11.08 ile en yüksek değere ulaşmıştır. Elde edilen bulgular, asit liçi araştırmalarında incelenecek diğer parametreler için 1 molarlık H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimindeki asit çözeltilerinin kullanımının uygun olacağını ortaya koymaktadır.

Tablo 4.2 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçinde asit derişiminin metal çözüme verimine etkisi (tane boyutu: %85'i -38µm, sıcaklık: 75 °C, Süre: 480 dak., katı-sıvı oranı: 1/10 g/mL, karıştırma hızı: 400 D/dak.)

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> derişimi (Molarite)	Ağırlık kaybı (%)	Cu çözüme verimi (%)	Fe çözüme verimi (%)	pH
0,5	9,89	13,10	5,02	0,260
1	11,08	13,23	5,33	-0,032
2	10,62	13,18	5,12	-0,406
4	9,73	12,91	4,72	-0,843
6	10,67	13,04	4,92	-1,220



Şekil 4.3 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçinde asit derişiminin çözüme verimine etkisi (tane boyutu: %85'i -38µm, çözüme sıcaklığı: 75 °C, çözüme süresi: 480 dak., katı-sıvı oranı: 1/10 g/mL, karıştırma hızı: 400 D/dak.)

#### 4.1.1.3 Sülfürik Asit Liçinde Karıştırma Hızının Metal Çözüme Verimine Etkisi

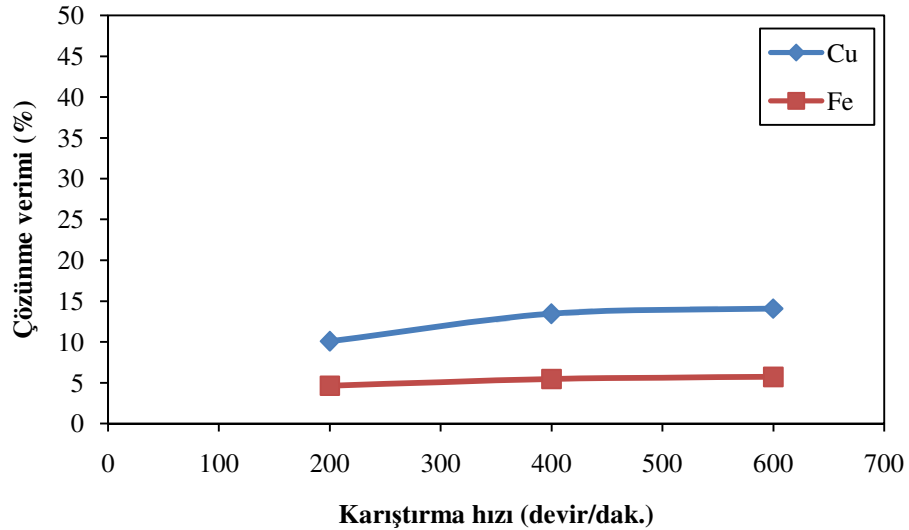
Antonijevic ve diğer. (1994) kalkopirit çözümesinin karıştırma hızından bağımsız olduğunu bildirmişlerdir. Burkin (2001) Klorür ve sülfat çözeltilerinde karıştırma hızının yükseltilmesiyle çözüme oranının değişmediğini bildirmiştir. Dutrizac (1981) bunun sebebinin çözümenin kütle transferi ile kontrol edilmediği şeklinde ifade etmektedir.

% 85'i -38µm boyutunda kalkopirit konsantresinin 1 M'lık sülfürik asit çözeltisi

kullanılarak karıştırma hızının çözünürlüğe olan etkisinin incelendiği araştırmalar; 200, 400 ve 600 D/dak. karıştırma hızlarında ve 75 °C liç sıcaklığında 480 dakika süreyle gerçekleştirilmiştir. Deneylelerden elde edilen bulgular Tablo 4.3 ve Şekil 4.4’de verilmiştir. Karıştırma hızının artmasıyla birlikte; ağırlık kaybı, bakır ve demirin çözünme hızı artmaktadır. 200 devir/dak.’da % 10,06 olan bakır çözünme verimi 400 devir/dak’da % 13,43’ e yükselmiştir. Ancak 400 devir/dak’dan sonra çözünme hızı fazla bir değişim göstermemiş, 600 devir/dak.’da bakır çözünme değeri % 14,07 olarak elde edilmiştir. Bulgular, sülfürik asit liçi araştırmalarında 400 devir/dak. karıştırma hızının seçilmesinin uygun olacağını göstermektedir.

Tablo 4.3 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçinde karıştırma hızının çözünme verimine etkisi (tane boyutu: % 85’i -38 µm, sıcaklık: 75 °C, süre: 480 dak., H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimi: 1 M, katı-sıvı oranı: 1/10 g/mL)

Karıştırma hızı (D/dak.)	Ağırlık kaybı (%)	Cu çözünme verimi (%)	Fe çözünme verimi (%)	pH
200	8,99	10,06	4,63	-0,030
400	10,63	13,43	5,45	-0,034
600	11,42	14,07	5,71	-0,036



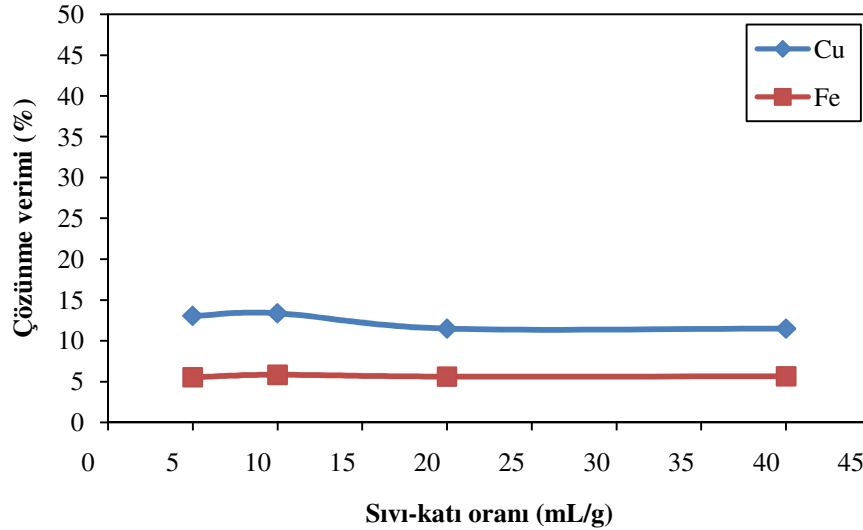
Şekil 4.4 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçinde karıştırma hızının çözünme verimine etkisi (tane boyutu: % 85’i -38 µm, çözünme sıcaklığı: 75 °C, çözünme süresi: 480 dak., H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimi: 1 M, katı-sıvı oranı: 1/10 g/mL)

#### 4.1.1.4 Sülfürik Asit Liçinde Katı-Sıvı Oranının Metal Çözünme Verimine Etkisi

Katı-sıvı oranının çözünürlüğe olan etkisinin incelendiği araştırmalarda; 1/5, 1/10, 1/20 ve 1/40 g/mL katı-sıvı oranları, 75 °C liç sıcaklığı ve 480 dakika süre uygulanarak çözme işlemleri yapılmıştır. Kalkopirit konsantresi için katı-sıvı oranına bağlı olarak yüzde bakır, demir çözünme değerleri, ağırlık kayıpları ve pH değerleri Tablo 4.4 ve Şekil 4.5’de verilmiştir.

Tablo 4.4 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçinde katı-sıvı oranının çözünme verimine etkisi (tane boyutu: % 85’i -38 µm çözünme sıcaklığı: 75 °C, çözünme süresi:480 dak., H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimi: 1 M, karıştırma hızı: 400 D/dak.)

Katı-sıvı oranı (g/mL)	Ağırlık kaybı (%)	Cu çözünme verimi (%)	Fe çözünme verimi (%)	pH
1/5	10,45	13,06	5,52	-0,080
1/10	10,57	13,37	5,83	-0,030
1/20	9,75	11,48	5,60	0,063
1/40	9,11	11,49	5,64	0,047



Şekil 4.5 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçinde katı-sıvı oranının çözünme verimine etkisi (tane boyutu: % 85’i -38 µm, çözünme sıcaklığı:75 °C, çözünme süresi:480 dak., H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimi: 1 M, karıştırma hızı: 400 D/dak.)

Şekil 4.5’den de görüldüğü gibi 1/5 ve 1/10 katı-sıvı oranlarında bakır ve demir çözünme verimleri birbirine yakın olup, 1/10 değerinden sonra düşme görülmektedir.

1/10 katı-sıvı oranında bakır ve demir çözünme verimleri sırasıyla %13,37 Cu ve % 5,83 olarak elde edilmiştir. Bulgular sülfürik asit liçi araştırmalarında incelenecek diğer parametreler için 1/10 katı-sıvı oranının kullanılmasının uygun olacağını ortaya koymaktadır.

#### 4.1.1.5. Sülfürik Asit Liçinde Mekanik Aktivasyonun (Öğütme Süresinin) Metal Çözünme Verimine Etkisi

% 85'i -38 µm olan Küre flotasyon konsantre numunesinin halkalı değirmende 2, 4 ve 8 dakika öğütülmesiyle elde edilen değişik tane boyut aralıklarında hazırlanmış numunelerle sülfürik asit liçi araştırmaları yapılmıştır. Tane boyut analizörü ile yapılan analizler neticesinde;

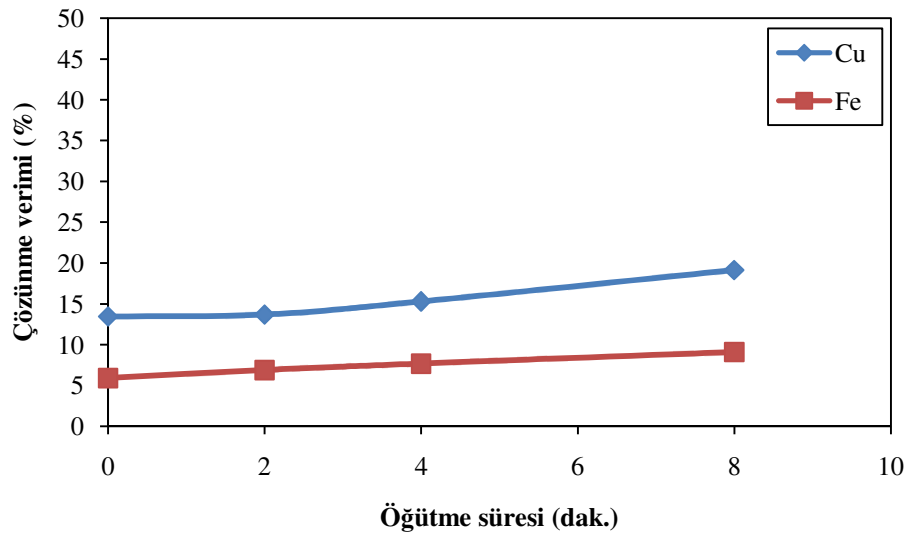
- ❖ konsantre numunesinin tane boyutunun  $d_{80}= 34,7 \mu\text{m}$ ,
- ❖ halkalı değirmende iki dakika öğütülmüş numunenin tane boyutunun  $d_{80}= 23,0 \mu\text{m}$
- ❖ halkalı değirmende dört dakika öğütülmüş numunenin tane boyutunun  $d_{80}= 17,8 \mu\text{m}$
- ❖ halkalı değirmende sekiz dakika öğütülmüş numunenin tane boyutunun  $d_{80}= 10,2 \mu\text{m}$  olduğu tespit edilmiştir.

Tane boyut analizörü ile yapılan tane boyut ölçüm sonuçları ve elde edilen eğriler Eklerde verilmiştir. Liç araştırmaları 75 °C sıcaklıkta, 480 dakikalık liç süresinde gerçekleştirilmiştir. Deneyler kesintisiz olarak yapılmıştır.

Liç deneyleri sonunda elde edilen çözeltilerin çözünen bakır ve demir oranları, ağırlık kaybı miktarları ve pH ölçümleri Tablo 4.5 ve Şekil 4.6'da verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi tane boyutu küçüldükçe bakır ve demir çözünme hızında az da olsa bir miktar yükselme kaydedilmiştir. 8 dakikalık öğütme sonucunda elde edilen numunenin liç yapılmasıyla bakır verimi % 19,14 , demir verimi ise % 9,09 olarak elde edilmiştir.

Tablo 4.5 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçinde öğütme süresinin metal çözünme verimine etkisi (çözünme sıcaklığı: 75 °C, çözünme süresi:480 dak., H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimi: 1 M, karıştırma hızı:400 D/ dak., katı-sıvı oranı: 1/10 g/mL)

Öğütme süresi (dakika)	Ağırlık kaybı (%)	Cu çözünme verimi (%)	Fe çözünme verimi (%)	pH
0	10,11	13,45	5,91	-0,010
2	10,84	13,68	6,88	0,024
4	12,57	15,28	7,67	0,032
8	12,81	19,14	9,09	0,043



Şekil 4.6 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçinde öğütme süresinin metal çözünme verimine etkisi (çözünme sıcaklığı: 75 °C, çözünme süresi:480 dak., H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimi: 1 M, karıştırma hızı:400 D/ dak., katı-sıvı oranı: 1/10 g/mL)

#### 4.1.2 Konvansiyonel Fırında Kavurma İşlemine Tabi Tutulan Kalkopirit Flotasyon Konsantresinin Atmosferik Koşullarda Sülfürik Asit Liçi Araştırmaları

Kavurma çalışmalarında Kastamonu-Küre flotasyon tesisinden alınan % 85'i -38 µm iriliğindeki kalkopirit konsantresi numunesi kullanılmıştır. Kalkopirit konsantresinden 13,0 g alınarak; 400 °C, 500 °C ve 800 °C sıcaklıklarında 1 saat, 600 °C ve 700 °C'de 60, 120 ve 240 dakika sürelerde ısıl işlem uygulaması gerçekleştirilmiştir.



Tablo 4.6 Kalkopirit konsantresinin kavurma işleminde sıcaklık ve sürenin ağırlık kaybı üzerindeki etkisi

Kavurma sıcaklığı (°C)	Kavurma süresi (dak.)	Kavurma sıcaklığına bağlı ağırlık kaybı (%)
400	60	7,67
500	60	11,43
600	60	12,44
	120	16,21
	240	17,27
700	60	22,95
	120	26,25
	240	27,57
800	60	28,10

Kavurma sonrasında meydana gelen ağırlık değişimleri kaydedilmiş ve elde edilen sonuçlar Tabloda 4.6’ da gösterilmiştir. Kavurma sıcaklık ve süresinin artırılmasıyla ağırlık kaybının artış gösterdiği izlenmiştir. Kavurma esnasında ortaya çıkan ağırlık değişimlerinin farklı kaynaklarda farklı sıcaklıklarda olması, mineralin bileşiminden kaynaklanabileceği gibi kavurma atmosferinin farklı olmasından da ileri gelebilmektedir. Yapılan kavurma deneyleri içerisinde en yüksek ağırlık kaybı 800 °C sıcaklık ve 60 dakika sürede gerçekleşmiştir.

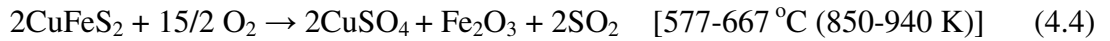
#### 4.1.2.1 Kavurma Sıcaklığı ve Süresinin Çözünmeye Etkisi

Kavurma şartlarının çözünmeye etkisini incelemek amacıyla, değişik sıcaklıklarda ve sürelerde kavurma işlemine tabi tutulmuş kalkopirit konsantre numunelerine 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde 1 saatlik süre ile liç işlemi uygulanmıştır. Çalışmalarda manyetik karıştırıcı kullanılmış ve 400 D/dak. sabit karıştırma hızında çözeltme yapılmıştır. Çözme işlemi sonrasında süzülerek elde edilen liç çözeltilerinde bakır ve demir tayini yapılmıştır. Böylece % Cu ve % Fe çözünme oranları hesaplanarak uygun kavurma şartları tespit edilmiştir. Deney sonuçları Tablo 4.7’ de verilmiştir.

Tablo 4.7 Kalkopirit konsantresinin kavurma işleminde sıcaklık ve sürenin çözünme verimi üzerindeki etkisi (tane boyutu: % 85'i -38 µm, çözünme süresi: 60 dak., H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimi: 1 M, karıştırma hızı:400 D/ dak., katı-sıvı oranı: 1/10 g/mL)

Kavurma sıcaklığı (°C)	Kavurma süresi (dak.)	Çözünme sıcaklığı (°C)	Liç işleminde Ağ. kaybı (%)	Cu çözünme verimi (%)	Fe çözünme verimi (%)	pH
400	60	28	30,25	56,78	19,98	0,197
500	60	28	32,34	59,63	22,39	0,206
600	60	27	35,27	63,23	25,43	0,245
	120	27	45,06	94,50	16,19	0,222
	240	27	46,09	95,47	19,95	0,214
700	60	27	22,65	44,04	19,68	0,276
	120	27	14,76	46,79	12,57	0,233
	240	28	13,54	48,05	14,16	0,216
800	60	28	12,66	24,22	24,52	0,219

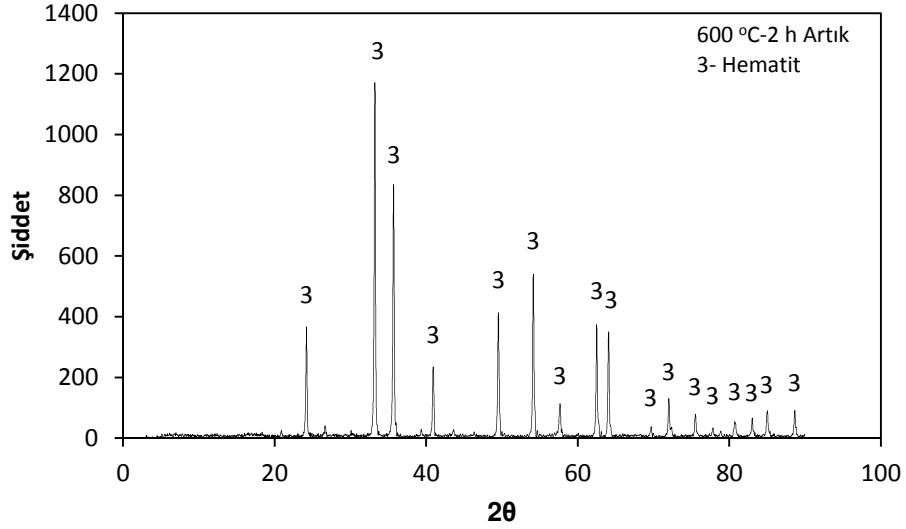
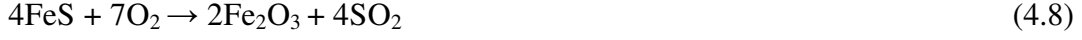
Kalkopiritin hava atmosferinde kavurma işemi süresince sıcaklığa bağlı olarak aşağıdaki reaksiyonlar meydana gelmektedir (Bayer ve Wiedemann, 1992; Prasad ve Pandey, 1998; Sahyoun ve diğer., 2003):



Demir sülfat 500 °C (773 K)'de demir (III) oksit'e ayrışmaya başlamaktadır. 577-667 °C (850-940 K) aralığında bakır sülfat oluşmaktadır. Bakır sülfat ise, 667 °C (940 K)'nin üzerinde bakır oksite ayrışmaktadır. 745 °C (1018 K)'nin üzerinde, suda ve seyreltik asit çözetisinde çözünmeyen bakır ferrit (CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) oluşmaktadır. Dolayısıyla yüksek sıcaklıkta yapılan kavurma bakır çözünürlüğünü olumsuz yönde etkilemektedir.

Pirit ise oksidasyon reaksiyonu sonunda hematite dönüşmektedir (Prasad and

Pandey, 1998). Numunenin tane iriliğine göre 550-595 °C’de oksidasyon reaksiyonu tamamlanmaktadır (Dunn, 1997). Bununla ilgili reaksiyon aşağıda yer almaktadır:



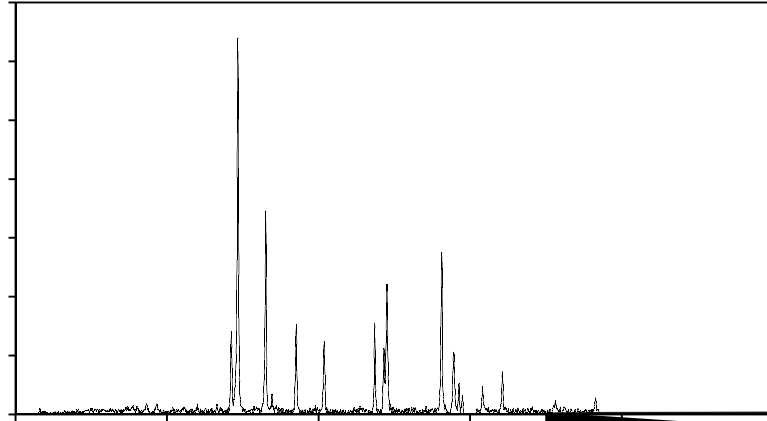
Şekil 4.7 600 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle hava atmosferinde kalsinasyonu yapılan kalkopirit flotasyon konsantresinin liç artığı XRD sonuçları ve belirlenen mineral fazları

Kavurma şartlarının incelendiği çalışmalarda, kalkopirit cevherinin kalsinasyon sıcaklığına bağlı bakır ve demir çözünmesinde önemli değişimler görülmüştür. Tablo 4.7 incelendiğinde 600 °C sıcaklık dışındaki sıcaklıklarda bakır çözünme verimleri düşük olarak elde edilmiştir. 600 °C sıcaklığında bakır çözünme veriminin yüksek olmasının nedeni, 4.4 reaksiyonunda görüldüğü gibi kolay çözünen  $\text{CuSO}_4$  oluşmasından kaynaklanmaktadır. Demir çözünürlüğünün düşük olmasının nedeni ise,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  oluşmasıdır. Deney sırasında  $\text{SO}_2$  gazının yoğun kokusunun hissedilmesi nedeniyle kavurma çıkış gazı, su içerisinden geçirilerek, dış atmosfere bırakılmıştır. Hazırlanan kalkopirit konsantrelerine 600 °C’de 120 ve 240 dakikalık kalsinasyon süreleri uygulanarak oda sıcaklığında (tabloda verilen sıcaklıklar) 1M derişimdeki sülfürik asit çözeltisinde 1 saat süreyle çözme işlemi uygulanması sonucu bakır çözünme verimleri birbirine yakın olarak elde edilmiştir. 600 °C

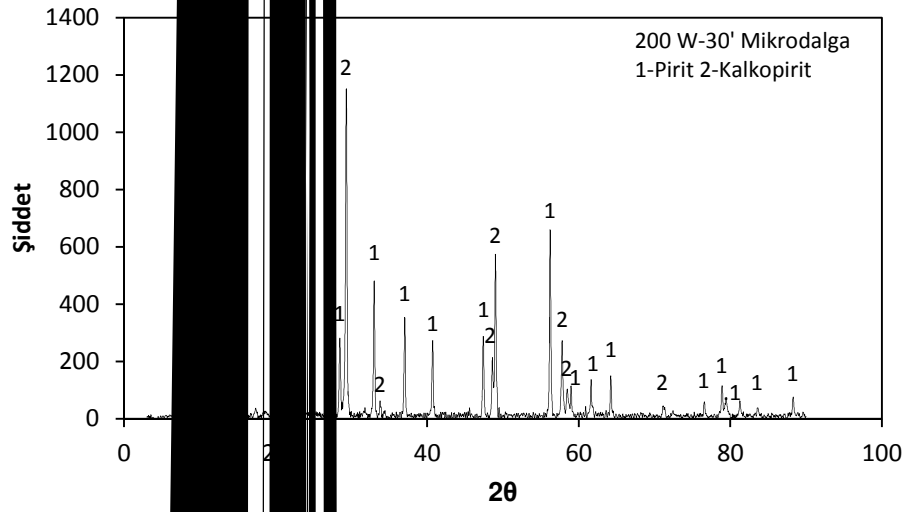
sıcaklıkta 120 dakika süreyle hava atmosferinde kavurma yapılan numunenin, atmosferik koşullarda oda sıcaklığında sülfürik asit ile liç yapılmasıyla bakır kazanma verimi % 94,50, demir kazanma verimi ise % 16,19 olarak tespit edilmiştir. Bu deney sonunda elde edilen liç artığı XRD sonuçları ve belirlenen mineral fazları Şekil 4.7' de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi artığın büyük kısmı hematit mineralinden oluşmaktadır. Bu mineralin çimento ve seramik sanayi gibi kullanım alanları mevcuttur.

#### ***4.1.3 Mikrodalga ile Isısal Ön İşleme Tabi Tutulan Kalkopirit Flotasyon Konsantrisinin Atmosferik Koşullarda Sülfürik Asit Liçi Araştırmaları***

Cevheri oluşturan minerallerin mikrodalga altındaki davranışlarının farklı olduğu bilinmektedir. Bazı mineraller mikrodalga ışınları adsorblayarak ısınırken, bazıları bundan hiç etkilenmemektedir. Kalkopiritin oksitleyici liçi kompleks bir prostestir. Sıcaklığa ve atmosfere bağlı olarak  $\text{CuFeS}_2$ 'in oksitlenmesi sonucu  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ve  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  gibi değişik ürünlere dönüşmektedir (Zivkozix ve diğer.,1996).

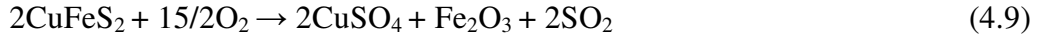


Şekil 4.8 Küre kalkopirit flotasyon konsantrisi numunesinin (mikrodalga ısıtım işlem uygulanmamış numune) X-Ray Difraktometre analiz sonuçları ve belirlenen mineral fazları



Şekil 4.9 Kürkür kopyrit flokülasyon konsantrisi numunesinin mikrodalga ısıtma işlemi sonrası X-Ray difraksiyon analiz sonuçları ve belirlenen mineral fazları

Faz dönüşümü sonucu kolay çözünen bileşiklerden çözeltiliye alınacak bakır miktarının artması söz konusu olduğundan, cevher liç öncesi mikrodalga ile ön işleme tabi tutulmuştur. Mikrodalga ile ön ısısal işlemde güç ve işlem süresi gibi iki parametrenin etkisi araştırılmıştır. Mikrodalga güç seviyesinin ve enerji uygulama süresinin etkisini incelemek amacıyla 200 W, 500 W ve 800 W olmak üzere üç farklı güç seviyesinde ön deneylerle tespit edilen farklı uygulama sürelerinde mikrodalga enerji uygulanmıştır. Orijinal kalkopirit konsantresi ve mikrodalga ışın uygulamasına maruz kalan flotasyon konsantresi numunelerinin mikrodalga ısısal işlemi sonunda faz dönüşümlerini görmek ve mineralojik yapılarının aydınlatılması için XRD analizleri yapılmış ve Şekil 4.9'da verilmiştir. XRD analizleri, Dokuz Eylül Üniversitesi Metalurji Mühendisliği Bölümünde bulunan Rigaku marka D-Max 2000 model XRD cihazında,  $\text{CuK}\alpha$  X ışını kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deney tarama hızı 4 derece /dak.'dır. Analiz sırasında 40 mV 36 mA enerji tüketmektedir. Mikrodalga ısısal işlemi ile elde edilen kalsinenin XRD analizleri ile tespit edilen mineral fazları  $\text{FeS}_2$  (pirit),  $\text{CuFeS}_2$  (kalkopirit),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (hematit) ve  $\text{CuSO}_4$  (kalkosiyanit)'tır. Kalkopiritin termik dekompozisyonu 4.9'daki formüldeki gibidir:



XRD sonuçları karşılaştırıldığında kalkopirit konsantresine 500 W güç 10 dakika ve 800 W güç 4 dakika mikrodalga işleminin uygulanmasıyla faz dönüşümleri olduğu, kalkopirit ve pirit minerallerinin kısmen bozunduğu ve konsantre içindeki bakırın kısmen kalkosiyanit ( $\text{CuSO}_4$ )'e , demirin ise kısmen hematit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )'e dönüşmüş olduğu tespit edilmiştir. Faz dönüşümleri, kalkopirit mineralinin kısmen oksitlendiğini ve bu nedenle bakırın sülfürik asit içerisinde çözünme hızının arttığını göstermektedir. 200 W güç ve 30 dakika mikrodalga uygulamasıyla ise bir faz dönüşümü tespit edilememiştir. XRD analiz sonuçları Şekil 4.8'de verilen mikrodalga uygulanmamış orjinal konsantre numunesinin pikleriyle benzerlik göstermektedir.

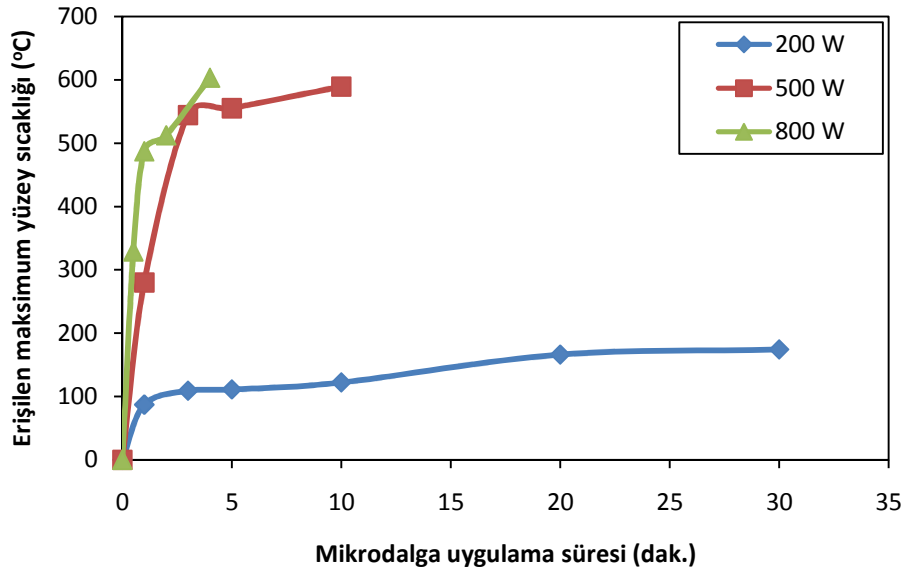
*4.1.3.1 Mikrodalga Isısal Ön İşleme Tabi İşlemine Tutulan Kalkopirit Flotasyon Konsantrisinin Atmosferik Koşullarda Sülfürik Asit Liç Deneylerinde Mikrodalga Gücü ve Mikrodalga Uygulama Süresinin Çözünme Verimine Etkisi*

Öncelikle gözlem yapmak amacıyla birtakım ön deneyler yapılmış ve değişik mikrodalga gücü ve sürelerinde numunenin davranışı incelenmiştir. Yapılan ön deneyler sonucunda düşük mikrodalga gücü kullanılarak yapılan deneyler için daha fazla süreye gereksinim duyulduğu, gücün artırılmasıyla birlikte daha düşük süre uygulamasının yeterli olabileceği kanaatine varılmıştır. Mikrodalga ile ön ısısal işlemden önce işlem süresi ve güç gibi iki parametrenin etkisi araştırılmıştır. Üç farklı güç (minimum, orta, maksimum) uygulaması için farklı işlem sürelerinin etkisi araştırılmıştır. Her güç uygulamasında belli bir süreden sonra gaz çıkışı olmuştur. Ayrıca deney sürelerinin sona ermesinden hemen sonra fırının kapağı açılarak numunelerin maksimum yüzey sıcaklıkları ölçülmüştür. 200 W'da 30 dakika mikrodalga uygulaması sonucu numunenin yüzey sıcaklığının maksimum 174 °C'ye ulaştığı belirlenmiştir. Konvansiyonel fırınlarda kalkopiritin optimum kavurma sıcaklığı 570-670 °C civarındadır. 500 ve 800 W gücünde mikrodalgaya maruz bırakılan kalkopirit konsantrisinin maksimum yüzey sıcaklıkları 589 ve 603 °C olarak ölçülmüştür. Tablo 4.8 ve Şekil 4.10'da 200, 500 ve 800 W mikrodalga gücü ve değişen sürelerde numunelerin eriştikleri maksimum yüzey sıcaklıklarının ölçüm değerleri verilmiştir. Mikrodalga deneylerinin herbirinde 30,0 gram konsantre numunesi kullanılmıştır.

Mikrodalga işlemine tabi tutulan kalkopirit konsantrisi numunelerinin uğradıkları ağırlık kayıpları Tablo 4.8 ve Şekil 4.11'de verilmiştir. 200 W mikrodalga uygulamasında artan süreyle birlikte ağırlık değişiminde kayda değer bir yükselme olmamıştır. 500 ve 800 W mikrodalga gücü uygulanmasında, numunelerin mikrodalgaya maruz kalma sürelerinin artırılmasıyla birlikte ağırlık kaybının hızlı bir şekilde arttığı ve belli bir değerden sonra bu artış hızının yavaşladığı tespit edilmiştir. En yüksek ağırlık kaybı 500 W mikrodalga uygulamasında 10 dakikada % 12.5 olarak tespit edilmiştir.

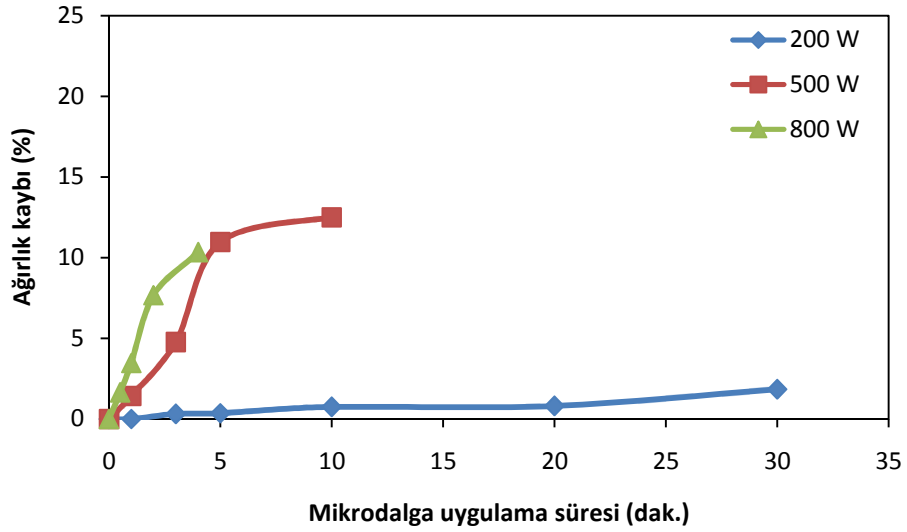
Tablo 4.8 200, 500, 800 W gücünde mikrodalga uygulanan kalkopirit konsantre numuneleri yüzey sıcaklıklarının ve uğradıkları ağırlık kayıplarının mikrodalga uygulama süresi ile değişimi (tane boyutu: %85'i -38µm, çözünme sıcaklığı: 25 °C, çözünme süresi: 480 dak., H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimi: 1 M, karıştırma hızı: 400 D/dak. katı-sıvı oranı:1/10)

Mikrodalga gücü (W)	Mikrodalga uygulama süresi (dakika)	Erişilen maksimum yüzey sıcaklığı (°C)	Mikrodalga işleminde ağırlık kaybı (%)
200	1	87	0,00
	3	109	0,30
	5	111	0,35
	10	122	0,74
	20	166	0,80
	30	174	1,83
500	1	280	1,43
	3	544	4,77
	5	555	10,97
	10	589	12,50
800	0.5	329	1,63
	1	487	3,47
	2	512	7,67
	4	603	10,32



Şekil 4.10 200, 500, 800 W gücünde mikrodalga uygulanan kalkopirit konsantre numuneleri yüzey sıcaklıklarının mikrodalga uygulama süresi ile değişimi





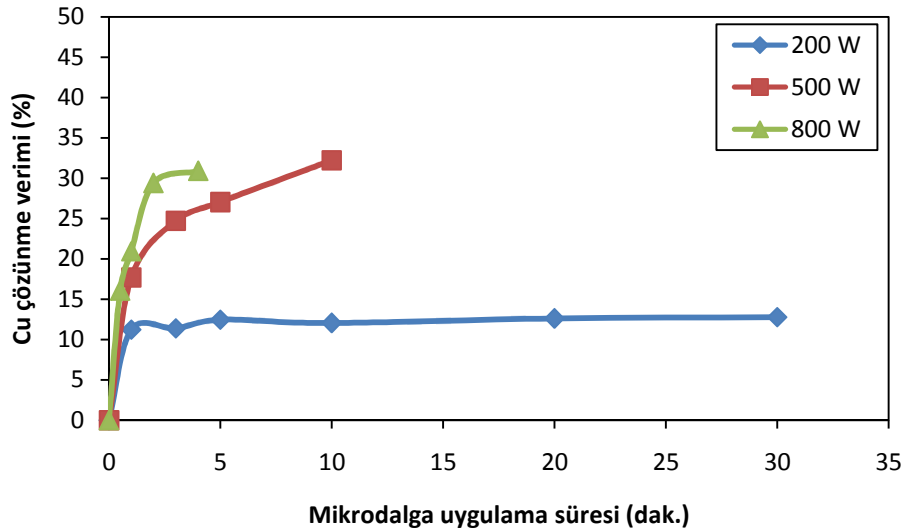
Şekil 4.11 200, 500, 800 W gücünde mikrodalga uygulanan kalkopirit konsantre numunelerinin uğradıkları ağırlık kayıplarının mikrodalga uygulama süresi ile değişimi (çözünme sıcaklığı: 25 °C, çözünme süresi: 480 dak., H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimi: 1 M, katı-sıvı oranı:1/10, karıştırma hızı: 400 D/dak., tane iriliği: %85'i -38µm)

Mikrodalga uygulamasına maruz bırakılan kalkopirit konsantre numunelerinin liç işlemine tabi tutulmasıyla tespit edilen metal çözünme verimleri Tablo 4.9, Şekil 4.12 ve 4.13'de görülmektedir.

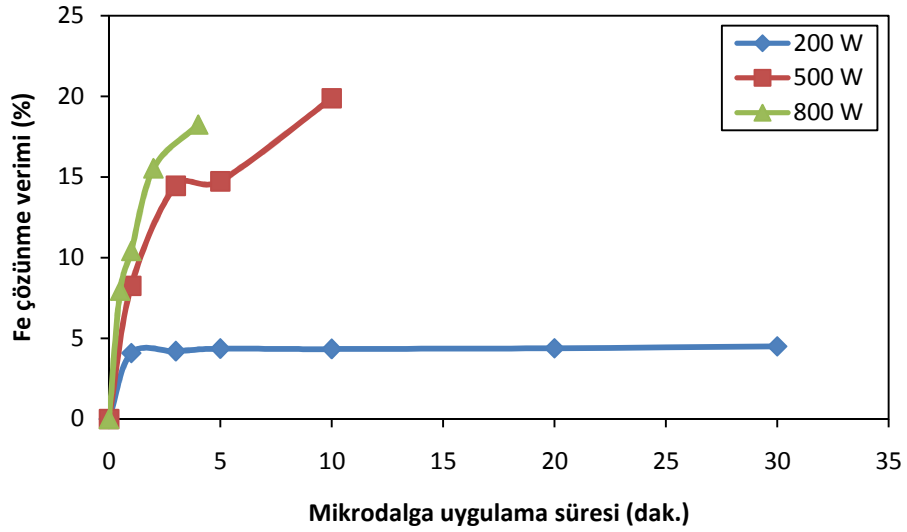
200, 500 ve 800 W mikrodalga güçlerinin değişik süreler için uygulamasının ardından liç işlemine tabi tutulan kalkopirit konsantresi numunelerinde ağırlık kaybı, bakır ve demir çözünme verimi eğrilerinin benzer bir davranış gösterdiği tespit edilmiştir. Tablo 4.9'da 200, 500 ve 800 W güçlerinde mikrodalga uygulandıktan sonra liç işlemine tabi tutulan kalkopirit konsantresi numunelerinde oluşan ağırlık kayıpları gösterilmiştir. Verimin düşük olduğu 200 W uygulamasında ağırlık kayıpları düşük kalmıştır. 500 W gücü ile 10 dakika mikrodalga uygulandığında ağırlık kaybı % 21,86, 800 W gücü ile 4 dakika mikrodalga uygulandığında ise ağırlık kaybı % 21,45 olarak tespit edilmiştir.

Tablo 4.9 200, 500, 800 W gücünde mikrodalga uygulanan kalkopirit konsantre numunelerinde mikrodalga uygulama süresinin metal çözünme verimine etkisi (tane iriliği: % 85'i -38 µm, çözünme sıcaklığı: 25 °C, çözünme süresi: 480 dak., H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimi: 1 M, karıştırma hızı:400 D/ dak., katı-sıvı oranı: 1/10 g/mL)

Mikrodalga gücü (W)	Mikrodalga uygulama süresi (dakika)	Liç işleminde ağırlık kaybı (%)	Cu çözünme verimi (%)	Fe çözünme verimi (%)	pH
200	1	9,13	11,23	4,08	0,197
	3	9,52	11,39	4,19	0,206
	5	9,77	12,46	4,35	0,196
	10	10,08	12,03	4,33	0,202
	20	10,03	12,59	4,38	0,187
	30	10,54	12,77	4,50	0,146
500	1	11,99	17,70	8,25	0,200
	3	14,15	24,72	14,45	0,214
	5	19,32	27,03	14,73	0,222
	10	21,86	32,21	19,87	0,226
800	0.5	11,61	16,04	7,94	0,230
	1	13,92	20,94	10,40	0,236
	2	19,05	29,38	15,52	0,242
	4	21,45	30,88	18,25	0,249

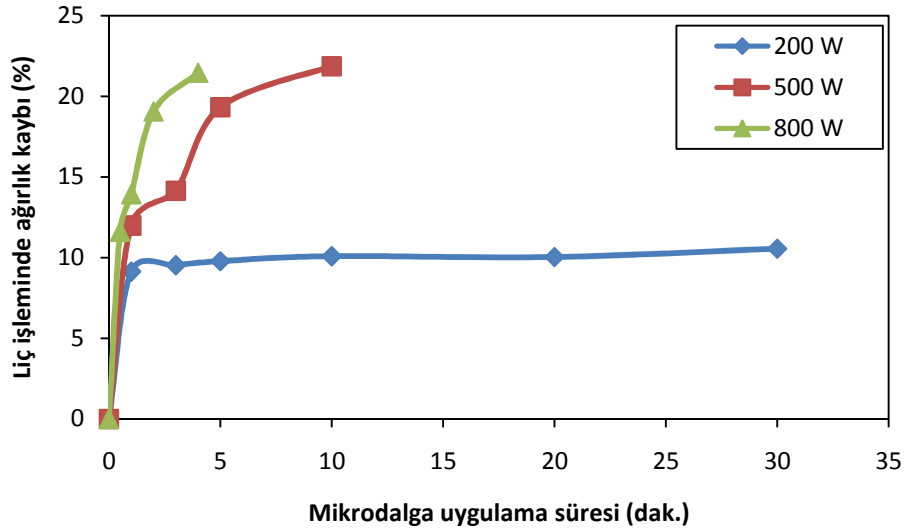


Şekil 4.12 200, 500, 800 W gücünde mikrodalga uygulanan kalkopirit konsantre numunelerinde mikrodalga uygulama süresinin bakır çözünme verimine etkisi (tane iriliği: % 85'i -38 µm çözünme sıcaklığı: 25 °C, çözünme süresi: 480 dak., H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimi: 1 M, karıştırma hızı:400 D/ dak., katı-sıvı oranı: 1/10 g/mL)



Şekil 4.13 200, 500, 800 W gücünde mikrodalga uygulanan kalkopirit konsantr numunelerinde mikrodalga uygulama süresinin demir çözünme verimine etkisi (tane iriliği: % 85'i -38 µm çözünme sıcaklığı: 25 °C, çözünme süresi: 480 dak., H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimi: 1 M, karıştırma hızı:400 D/ dak., katı-sıvı oranı: 1/10 g/mL)

Her üç güç uygulamasında da sürenin artırılmasıyla birlikte bakır ve demir çözünme verimlerinin artış gösterdiği tespit edilmiştir. 200 W mikrodalga gücünde 1 dakikadan 30 dakikaya kadar sürelerde bakır ve demir verimlerindeki artış hızı çok düşüktür. 1 dakikalık sürede Cu verimi %11,23' den 30 dakikalık sürede %12,77' ye, demir verimi ise %4,08 den %4,50'e yükselmiştir. 500 ve 800 W güç değerlerinde verimdeki artış hızı daha yüksek bir şekilde gerçekleşmiştir. 800 W mikrodalga uygulamasında 0,5 dakikada % 16,04 olan bakır verimi, 4 dakikada % 30,88'e yükselmiştir. Demir verimi ise % 7,94'den % 18,25'e ulaşmıştır. En yüksek bakır çözünme verimi 500 W mikrodalga uygulaması ile 10 dakikada elde edilmiştir. 500 W mikrodalga uygulamasında 1 dakikada % 17,70 olan bakır verimi, 10 dakikada % 32,21'e, demir verimi ise % 8,25'den % 19,87'ye yükselmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi bakır ve demir çözünme eğrileri birbiriyle paralellik göstermektedir. 25 °C liç sıcaklığında % 32,21 olarak tespit edilen Cu çözünme veriminin daha yüksek sıcaklıktaki liç uygulamalarıyla daha da yüksek olabileceği ön görülmüştür.



Şekil 4.14 200, 500, 800 W gücünde mikrodalga uygulanan kalkopirit konsantre numunelerinde mikrodalga uygulama süresinin liç işleminde ağırlık kaybına etkisi (tane iriliği: % 85'i -38 µm, çözünme sıcaklığı: 25 °C, çözünme süresi: 480 dak., H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimi: 1 M, karıştırma hızı:400 D/ dak., katı-sıvı oranı: 1/10 g/mL)

#### 4.1.3.2 Mikrodalga Isıl İşleme Tabi Tutulan Kalkopirit Flotasyon Konsantresinin Atmosferik Koşullarda Sülfürik Asit Liç Deneylerinde Sıcaklığın Metal Çözünme Verimine Etkisi

Mikrodalga ön işleme tabi tutulan kalkoprit flotasyon konsantresi numuneleriyle liç sıcaklığının çözünme verimine olan etkisini incelemek üzere yapılan deneylerde 500 W mikrodalga gücü ve 10 dakikalık süre uygulanmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 4.10 ve Şekil 4.15'de verilmiştir. 25-50-75 ve 95°C sıcaklıklarda 1 M derişiminde sülfürik asit çözeltisi içerisinde yapılan deneylerde atmosferik koşullarda sülfürik asit liçine benzer şekilde 25 °C sıcaklık değerinden, 75 °C'ye kadar bakır ve demir çözünme verimleri yükselmekle birlikte, 95 °C sıcaklıkta yapılan deneylerde verim değerlerinde düşüş tespit edilmiştir. 500 W gücü ile 10 dakika mikrodalga ön işleme uygulanarak elde edilen numunenin 75 °C sıcaklıkta liç yapılmasıyla numunenin ağırlık kaybı % 38,71, bakır çözünme verimi % 53,74 , demir çözünme verimi ise % 38,21 olarak elde edilmiştir.

Kalkopirit konsantre numunelerine 500 W mikrodalga gücünün 10 dakika ve 800 W mikrodalga gücünün 4 dakika süreyle uygulanmasını takiben 75 °C sıcaklıkta

yapılan liç deneylerinden elde edilen sonuçlar Tablo 4.11’de yer almaktadır. 500 W mikrodalga gücünün 10 dakika uygulanmasında % 53,86 Cu ve % 38,47 Fe çözünme verimleri, 800 W mikrodalga gücü ve 4 dakika süre uygulanmasında ise % 50,35 Cu ve % 33,64 Fe çözünme verimleri elde edilmiştir. Verim açısından 500 W güç ve 10 dakika süre olumlu görünmekle birlikte, maliyet gözönüne alındığında 800 W güç ve 4 dakikalık uygulama süresi daha ekonomik görünmektedir.

Tablo 4.10 500 W gücünde 10 dakika süreyle mikrodalga uygulanan kalkopirit konsantr numunelerinde çözünme sıcaklığının metal çözünme verimine etkisi (tane iriliği: % 85’i -38 µm, çözünme süresi: 480 dak., H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimi: 1 M, karıştırma hızı:400 D/ dak., katı-sıvı oranı: 1/10 g/mL)



Şekil 4.15 500 W gücünde 10 dakika süreyle mikrodalga uygulanan kalkopirit konsantr numunelerinde çözünme sıcaklığının metal çözünme verimine etkisi (tane iriliği: % 85’i -38 µm, çözünme süresi: 480 dak., H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimi: 1 M, karıştırma hızı:400 D/ dak., katı-sıvı oranı: 1/10 g/mL)

Tablo 4.11 500 W ve 800 W mikrodalga gücü uygulanan kalkopirit konsantre numunelerinin metal çözünme verimlerinin karşılaştırılması (tane iriliği: % 85'i -38 µm, çözünme süresi: 480 dak., H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimi: 1 M, karıştırma hızı:400 D/ dak., katı-sıvı oranı: 1/10 g/mL)

Liç sıcaklığı (°C)	Mikrd. gücü (W)	Mikrd. süresi (dak.)	Mikrd. ağırlık kaybı (%)	Liç işl. ağırlık kaybı (%)	Cu çözün. verimi (%)	Fe çözün. verimi (%)	pH
75	500	10	12,79	38,53	53,86	38,47	0,23
75	800	4	10,74	33,33	50,35	33,64	0,19

Ekonomik açıdan daha avantajlı görünen 800 W mikrodalga gücünün 4 dakika süreyle uygulanması sonucu elde edilen numunelerin atmosferik koşullarda sülfürik asit liçi yapılmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 4.12, Şekil 4.16 ve 4.17'de sunulmuştur. Liç deneyleri 25, 50, 75 ve 95 °C sıcaklıklarda, 30, 60, 120, 240 ve 480 dakikalık süreler uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Atmosferik koşullarda sülfürik asit liçiyle karşılaştırma yapmak üzere deneyler aynı şartlarda yapılmıştır. Tablo ve şekillerin incelenmesinden de görüleceği gibi düşük sıcaklıklarda bakır ve demir çözünmesi yavaş bir şekilde gerçekleşmektedir. Sülfürik asit ile liçte olduğu gibi, en yüksek bakır ve demir çözünme verim değerleri 75 °C sıcaklıkta elde edilmiştir. 95 °C sıcaklıkta bakır ve demir çözünme verimleri düşüş göstermiştir.

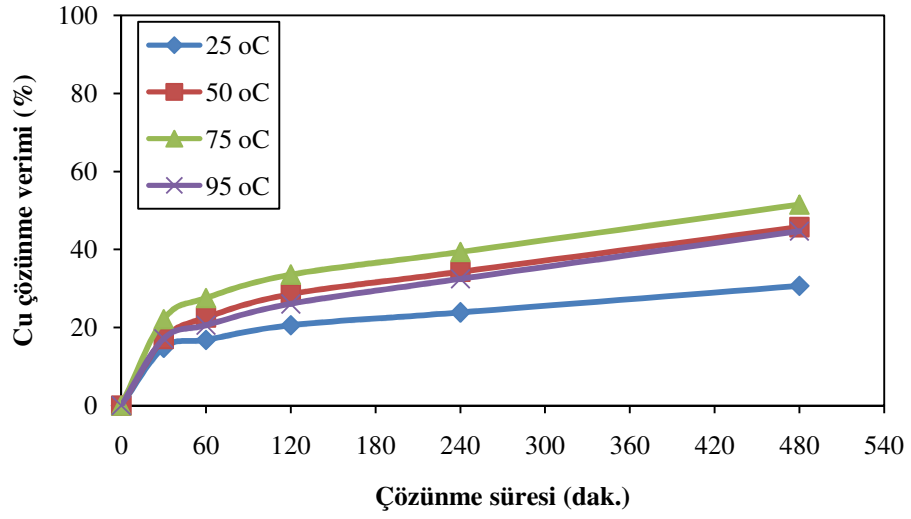
Daha önce de açıklandığı gibi bu düşüş, kaynama noktasına yakın sıcaklıklarda oksijen çözünürlüğünün düşmesinden kaynaklanmaktadır. Sürenin artırılmasıyla bakır ve demir çözünme verimleri tüm sıcaklık değerleri için artış göstermiştir. 800 W mikrodalga gücünün 4 dakika uygulanmasıyla elde edilen kalkopirit konsantresi numunesinin belirtilen koşullarda liç yapılmasıyla en yüksek bakır çözünme değerlerinin elde edildiği 75 °C sıcaklık ve 480 dakika liç süresi sonunda bakır % 51,48, demir % 34,66 verimle çözültüye alınabilmiştir. Aynı şartlarda mikrodalga uygulanmadan yapılan deneylerde bakır ve demir çözünme verimleri sırasıyla % 13,08 ve % 5,26 olarak elde edilmiştir.

Mikrodalga ısı işlem uygulamasının bakır ve demir çözünme hızını büyük ölçüde artırdığı tespit edilmiştir. Ancak demir çözünme hızı daha fazla artmıştır. Bunun nedeni, demir minerallerinin mikrodalga ile faz dönüşümünün daha fazla olmasından

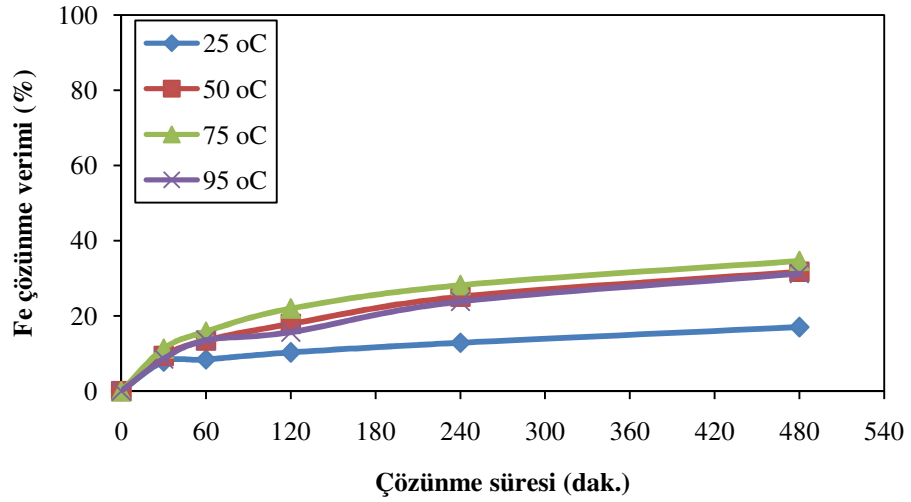
yani demir minerallerinin çözünebilir bileşiklere ( $\text{FeSO}_4$ ) dönüşmesinden kaynaklanmaktadır.

Tablo 4.12 800 W mikrodalga gücü ile 4 dakika ısıtılma tabii tutulan kalkopirit konsantre numunelerinin  $\text{H}_2\text{SO}_4$  liçinde çözünme sıcaklığının metal çözünme verimine etkisi (tane boyutu: %85'i -38 $\mu\text{m}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  derişimi: 2 M, Katı-sıvı oranı: 1/10 g/mL, Karıştırma hızı:400 D/ dak.)

Sıcaklık °C	Liç süresi (dakika)	Cu çözünme verimi (%)	Fe çözünme verimi (%)	pH
25	30	14,78	7,86	0,14
	60	16,80	8,45	0,15
	120	20,56	10,27	0,17
	240	23,83	12,88	0,19
	480	30,68	16,97	0,20
50	30	17,09	9,34	0,16
	60	22,54	13,45	0,18
	120	28,56	17,87	0,19
	240	34,28	25,11	0,21
	480	45,72	31,76	0,23
75	30	22,13	11,34	0,18
	60	27,56	15,82	0,20
	120	33,49	21,93	0,21
	240	39,35	28,12	0,22
	480	51,48	34,66	0,25
95	30	17,13	8,57	0,14
	60	20,58	13,55	0,15
	120	26,03	15,69	0,18
	240	32,45	23,85	0,20
	480	44,72	31,25	0,22



Şekil 4.16 800 W mikrodalga gücü ile 4 dakika süre ısıtılan kalkopirit konsantre numunelerinin H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içinde çözünme sıcaklığının bakır çözünme verimine etkisi (Tane boyutu: %85'i -38µm, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimi: 2 M, Katı-sıvı oranı: 1/10 g/mL, Karıştırma hızı:400 D/ dak.)



Şekil 4.17 800 W mikrodalga gücü ile 4 dakika süre ısıtılan kalkopirit konsantre numunelerinin H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içinde çözünme sıcaklığının demir çözünme verimine etkisi (Tane boyutu: %85'i -38µm, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimi: 2 M, Katı-sıvı oranı: 1/10 g/mL, Karıştırma hızı:400 D/ dak.)



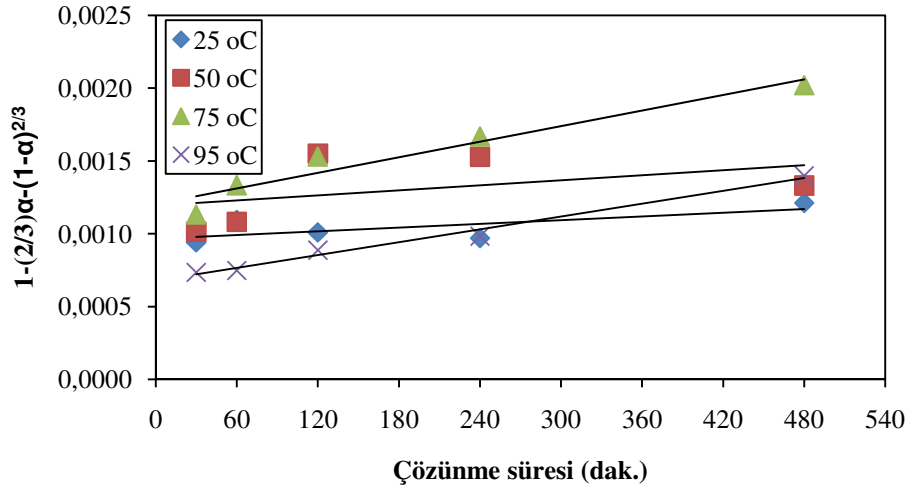
#### 4.1.3.3 Mikrodalga Isısal Ön İşlem Uygulamasının Atmosferik Koşullarda Sülfürik Asit Liçine Tabi Tutulan Kalkopirit Flotasyon Konsantresinden Bakır Çözünme Kinetiğine Etkisi

Mikrodalga ısısal işlem uygulanan ve uygulanmayan kalkopirit konsantre numunelerinden tespit edilen optimum koşullarda sülfürik asit çözeltisindeki bakır çözünme kinetiği incelenmiştir.

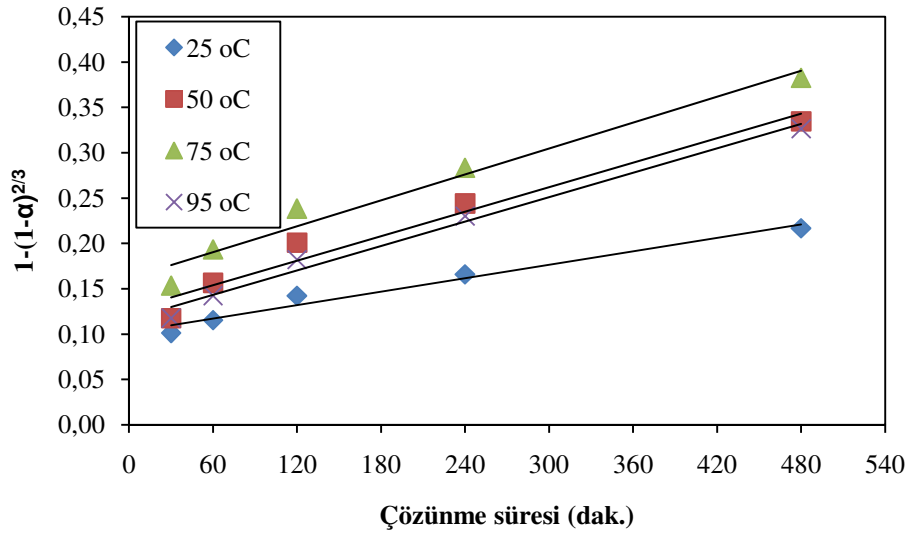
Atmosferik koşullarda doğrudan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liç kinetiğini saptamak amacıyla deneysel çalışmalardan elde edilen veriler, çözünme esnasında katı ürün tabakasından reaktif ve ürünlerin difüzyonu söz konusu olmasından dolayı shrinking core modele (difüzyon kontrollü küçülen çekirdek modeli,  $[1-(2/3)\alpha-(1-\alpha)^{2/3} = k_d t]$ ) göre incelenmiştir.

Mikrodalga ısısal işleminin ardından yapılan atmosferik koşullarda sülfürik asit liç kinetiğini saptamak amacıyla deneysel çalışmalardan elde edilen veriler, çözünme esnasında katı ürün tabakası oluşmaması nedeniyle, katı tanecik yüzeyi ve çözelti içindeki konsantrasyon farkından ileri gelen sınır film difüzyon kontrollü hız prosesine (difüzyon kontrollü küçülen partikül modeli,  $[1-(1-\alpha)^{2/3} = k_d t]$ ) göre incelenmiştir.

Bu kinetik ifadeler kullanılarak kalkopirit konsantresi numunelerinden bakır çözünme kinetiği incelenmiş ve çözünme aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. 298, 323, 348 ve 368 K sıcaklıkları için kalkopiritin direkt liçinde  $1-(2/3)\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$ -t ve mikrodalga + liçte  $1-(1-\alpha)^{2/3}$ - t ilişkisini gösteren grafikler çizilerek, bu grafiklerin eğimlerinden k hız sabitleri hesaplanmıştır (Şekil 4.18-4.19). Arrhenius denkleminin ( $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$ ) her iki tarafının logaritması alınarak lineer bir doğru denklemine dönüştürülmesi mümkündür. Şekil 4.20' de verildiği gibi 1/T'ye karşı lnk değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğruların eğimi aktivasyon enerjisini vermektedir.



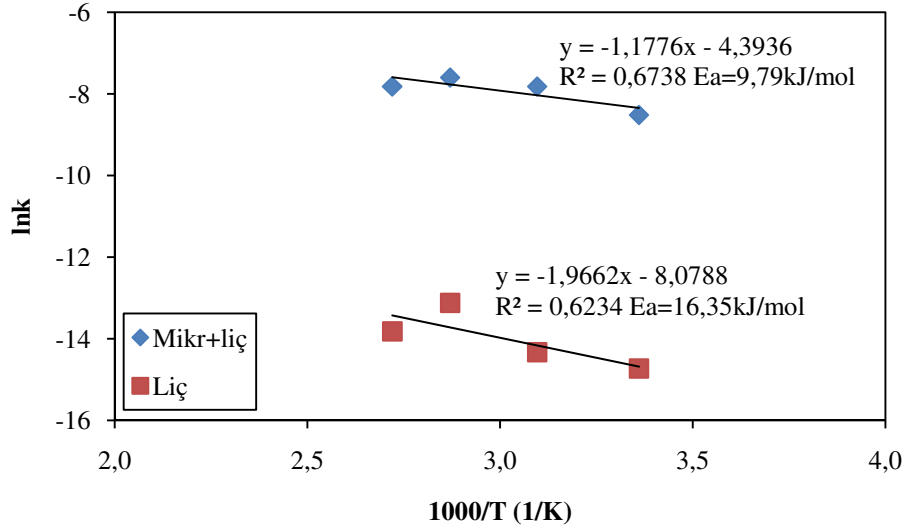
Şekil 4.18 Sülfürik asit liçinde bakırın çözünmesi için farklı sıcaklıklardaki reaksiyon hız sabitinin zamana bağlı olarak değişimi (difüzyon modeli)



Şekil 4.19 800 W mikrodalga gücü ve 4 dak. süre ile mikrodalga ön işlemi uygulanan numunenin sülfürik asit liçinde bakırın çözünmesi için farklı sıcaklıklardaki reaksiyon hız sabitinin zamana bağlı olarak değişimi (sınır film difüzyon modeli)

Şekil 4.20'de de görüldüğü gibi mikrodalga uygulanmadan liç yapılan kalkopirit flotasyon konsantre numunesinin  $E_a$  (aktivasyon enerjisi) = 16,35 kJ/mol olarak hesaplanırken, 800 W mikrodalga gücü ile 4 dakika mikrodalga işlemine tabi tutulmuş numunenin  $E_a$  (aktivasyon enerjisi) = 9,79 kJ/mol olarak tespit edilmiştir. Mikrodalga uygulamasının ardından yapılan liç işlemi için gerekli aktivasyon

enerjisinin doğrudan liç işlemine göre daha düşük olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.20 Mikrodalga ısısal ön işlem uygulanan ve uygulanmayan kalkopirit konsantresi numunelerinin atmosferik koşullarda sülfürik asit liçinde bakırın çözünmesi için Arrhenius eğrisi

Şekil 4.20’de de görüldüğü gibi mikrodalga uygulanmadan liç yapılan kalkopirit flotasyon konsantre numunesinin  $E_a$  (aktivasyon enerjisi) = 16,35 kJ/mol olarak hesaplanırken, 800 W mikrodalga gücü ile 4 dakika mikrodalga işlemine tabi tutulmuş numunenin  $E_a$  (aktivasyon enerjisi) = 9,79 kJ/mol olarak tespit edilmiştir. Mikrodalga uygulamasının ardından yapılan liç işlemi için gerekli aktivasyon enerjisinin doğrudan liç işlemine göre daha düşük olduğu belirlenmiştir.

#### 4.1.4 Mikrodalga Isısal Ön İşlemi Uygulanan ve Uygulanmayan Kalkopirit Flotasyon Konsantresi Numunelerinin Atmosferik Koşullarda Su Liçi

Küre kalkopirit flotasyon konsantresinin ve 500 W mikrodalga gücünün 10 dakika uygulanması ile elde edilen ürünün su ile liç yapılması durumunda bakır ve demir çözünme verimleri ve ağırlık değişimleri karşılaştırılmıştır. Deneyler % 85’i -38 µm boyutundaki numuneler kullanılarak, 25 °C sıcaklık ve 480 dakika sürede gerçekleştirilmiştir. Tablo 4.13’ den de görüldüğü gibi suda yapılan her iki liç deneyinde de bakır ve demir çözünme verimleri düşük olarak elde edilmiştir. Mikrodalğanın su ile liçte çok fazla verim artırıcı bir rolü olmamıştır. Kalkopirit

konsantresinin su ile liçinde % 7,97 olan bakır çözünme veriminin, mikrodalga ön işlemleri uygulanarak yapıldığında % 11,25'e yükseldiği tespit edilmiştir. Demir çözünme verimi ise % 0,37'den % 3,16'ya yükselmiştir. Su ile yapılan liçte mikrodalga ön işleminin çözelti üzerinde pH düşürücü etkisi olduğu saptanmıştır. Su ile liç yapıldığında 2,7 olan pH, mikrodalga uygulanarak yapıldığında 1,97'ye düşmüştür. Ağırlık kayıpları da birbirine yakın olup, % 7,25 ve % 9,83 olarak elde edilmiştir.

Tablo 4.13 Mikrodalgada ısısal ön işlem uygulanan ve uygulanmayan kalkopirit flotasyon konsantresi numunelerinin atmosferik koşullarda su liçinin karşılaştırılması (tane boyutu: % 85'i -38µm, çözünme sıcaklığı: 25 °C, karıştırma hızı:400 devir/dak., katı-sıvı oranı:1/10)

Deney yöntemi	Liç süresi (dakika)	Ağırlık kaybı (%)	Cu çözünme verimi (%)	Fe çözünme verimi (%)	pH
Suda liç	480	7,25	7,97	0,37	2,70
Mikrodalga+suda liç	480	9,83	11,25	3,16	1,97

#### 4.1.5 Sonuç

Kastamonu-Küre kalkopirit flotasyon konsantresi kullanılarak yapılan atmosferik koşullarda sülfürik asit liçi, konvansiyonel ısısal işlem+atmosferik koşullarda sülfürik asit liçi ve mikrodalga ısısal ön işlem+atmosferik koşullarda sülfürik asit liçinin araştırıldığı çalışmalarda elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibidir:

- 1) 75 °C sıcaklık, 8 saat liç süresi, 1 M başlangıç H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonu, 400 D/dak. karıştırma hızı ve 1/10 katı-sıvı oranı uygulanarak atmosferik basınçta sülfürik asit liçi yapılan kalkopirit konsantre numunesinde bakır % 13,37 ve demir % 5,83 verimle çözeltiye alınabilmiştir. Kalkopiritin sülfürik asit liçi oldukça yavaş bir şekilde gerçekleşmektedir.
- 2) Belirlenen optimum koşullar kullanılarak mekanik aktivasyonun çözünmeye etkisi araştırılmış ve halkalı değirmende öğütülerek mekanik aktivasyon yapılan numunenin bakır ve demir çözünme verimleri sırasıyla % 19,14 ve %

9,09 olarak elde edilmiştir.

- 3) 600 °C sıcaklıkta 120 dakika süreyle konvansiyonel ısıl işlem uygulanan Küre flotasyon konsantresi numunesinin 25 °C'lik çözelti sıcaklığında 60 dakika süreyle sülfürik asit ile liç edilmesiyle % 94,5 Cu ve % 16,19 Fe verimi elde edilmiştir. Artığın ise, yapılan XRD analizleriyle, hematitten oluştuğu belirlenmiştir. Kalkopirit konsantresinin kalsine edilmesinde selektif sülfatlaşma esas alınmış, bakırın kolay çözünen sülfat formuna, demirin ise çözünmeyen ve artıktaki kalan hematit'e dönüştürülmesi sağlanmıştır. Böylece liç süresi ve sıcaklığı azalırken, metallerin kazanılma aşamasında öncelikle demirin uzaklaştırılması gerektiğinden, demirin çözünmemesi avantaj sağlamaktadır.
- 4) 500 W mikrodalga gücüyle 10 dakika ısıl ön işlem uygulanan kalkopirit konsantresi numunesinin 480 dakikalık sürede sülfürik asit ile liç edilmesiyle % 53,74 Cu ve % 38,21 Fe verimi elde edilmiştir. Kalkopirit ve pirit minerallerinin kısmen kalkosiyanit ( $\text{CuSO}_4$ ) ve hematit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) minerallerine dönüşmüş olduğu XRD analizleri ile tespit edilmiştir. Sonuçlar mikrodalga ile ön işlemin çözeltilmeye alınan bakır miktarında önemli bir artış sağladığını göstermiştir.
- 5) Küre kalkopirit flotasyon konsantresinin mikrodalga ısıl ön işlemi uygulanmadan ve uygulandıktan sonra su ile liç yapılması durumunda bakır çözünme verimleri % 7,97 ve % 11,25, demir çözünme verimleri % 0,37 ve % 3,16 olarak elde edilmiştir.
- 6) Uygun şartlarda yapılan mikrodalga ısıl işlemi ve çözeltilme çalışmaları sonunda elde edilen veriler kullanılarak kalkopirit konsantre numunesinden bakır çözünme kinetiği incelenmiştir. Doğrudan sülfürik asit liçinde çözünme difüzyon kontrollü küçülen çekirdek modeline göre incelenmiştir. Mikrodalga ısıl işleminin ardından yapılan liçte ise çözünmenin sınır film difüzyon modeline göre gerçekleştiği belirlenmiştir. Yapılan hesaplamalara göre, aktivasyon enerjileri; mikrodalga uygulanmadan liç yapılan kalkopirit flotasyon konsantre numunesi için 16,35 kJ/mol, 800 W mikrodalga gücü ile 4 dakika mikrodalga işlemine tabi tutulmuş numune için 9,79 kJ/mol olarak tespit edilmiştir.

- 7) Kavurma şartlarının incelendiği çalışmalarda, kalkopirit cevherinin kavurma sıcaklığına bağlı bakır ve demir çözünürlüğünde önemli değişimler görülmüştür. Kalkopirit ve pirit mineralleri kavurma esnasında sıcaklığa bağlı olarak değişime uğrarken, 850-940 K sıcaklığında  $\text{CuSO}_4$  ve  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ve  $\text{SO}_2$  oluşmaktadır.  $\text{CuSO}_4$  liç ortamında kolayca çözünebilmektedir ve kalsine kalkopirit cevherinden bakır çözünmesini önemli ölçüde kolaylaştırmaktadır. Bu nedenle, kavurma esnasında bakır sülfat oluşumunu inceleyen ve bakır sülfat oluşum oranını artırmayı amaçlayan çalışmalar çok önemli olacaktır. Örneğin, kavurma esnasında farklı katkı maddelerin kullanılması kalkopirit cevherinden bakır çözünürlüğünü artırabilir. Artıkta çözünmeden kalan hematit ise çimento ve seramik sektöründe değerlendirilebilir.
- 8) Kavurma işlemi esnasında açığa çıkan kükürt dioksit gazının sülfürik asit üretiminde değerlendirilmesi ve sonrasında liç işleminde kullanılması, göz önünde bulundurulması gereken önemli bir noktadır. Ayrıca, elde edilen liç çözeltisinde sülfürik asit ve bakır sülfat bulunması da elektrolizle bakır üretiminde kolaylık sağlayacaktır.

Elde edilen deney sonuçlarına göre Küre bölgesindeki bakır cevherinden flotasyon yoluyla elde edilen konsantreden kavurma-çözme-elektroliz yöntemiyle elektrolitik bakır üretmek mümkündür. Bu yöntemin diğer yöntemlere göre şu üstünlüklerini sıralamak gerekir:

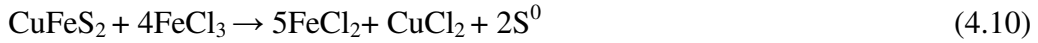
- 1) Pirometalurjik yöntemlere göre gerek yatırım masrafları gerek işletme masrafları bakımından daha ucuz olan böyle bir hidrometalurjik yöntemin tatbik edilmesi daha uygundur. Pirometalurjik yöntemde kalkopirit konsantresi 1373-1573 K sıcaklıklarında eritilerek daha yüksek oranda bakır içeren  $\text{Cu}_2\text{S}$  ve  $\text{FeS}$  karışımı mat elde edilmektedir. Bu çalışmada, kalkopirit konsantresinin 873 K sıcaklığında kavurma sonrasında liç edilebileceği ortaya konmuştur. Zenginleştirme yapılmaması ve kavurma işleminin daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilmesi pirometalurjik yöntemle göre daha avantajlıdır.
- 2) Bu yöntemin pirometalurjik yöntemle kıyasla elverişli olan diğer tarafı ise metal randımanlarının çok daha yüksek oluşudur. Bu yöntemde işlem

basamağı sayısı azaltıldığından dolayı çözeltilerdeki randıman çok

## 4.2 Kalkopirit Konsantresinin Atmosferik Koşullarda Asidik Demir (III) Klorür Liçi Araştırmaları

Demir (III) klorür ile yapılan liç araştırmaları kapsamında; liç süresinin, katı-sıvı oranının,  $Fe^{3+}$  konsantrasyonunun, HCl derişiminin, liç sıcaklığının ve öğütme süresinin bakır ve demir çözünme verimi üzerindeki etkileri incelenmiş ve elde edilen sonuçlar sunulmuştur. Ayrıca kalkopirit konsantresinin farklı sıcaklık ve sürelerde meydana gelen ağırlık değişimleri ve çözelti pH'ları tablolarda verilmiştir. Deneylede 50'şer gram konsantre numunesi kullanılmıştır.

Kalkopirit demir III klorür çözeltisi içerisinde aşağıdaki eşitliğe göre çözünmektedir.



Dutrizac (1992), klorür ortamında piritin reaksiyona girmediğini ve çoğu araştırmacıların klorürlü ortamda sülfürlü minerallerin elementer kükürt halinde elde edildiğini bildirdiklerini açıklamaktadır. Altın ise demir (III) klorür çözeltisi içerisinde çözünmemekte ve liç artığında kalmaktadır.

### 4.2.1 Demir (III) Klorür Liçinde Liç Süresinin Metal Çözünme Verimine Etkisi

Liç süresinin çözünme verimi üzerindeki etkisinin incelendiği araştırmalarda; 95 °C liç sıcaklığı, 1/10 g/L katı-sıvı oranı, 75 g/L  $Fe^{3+}$  konsantrasyonu, 10 g/L HCl derişimi ve 400 D/dak. karıştırma hızı uygulanarak, 60 dakikadan 480 dakikaya kadar değişen sürelerde liç deneyleri gerçekleştirilmiştir. Liç süresinin metal çözünme verimi üzerindeki etkisi Tablo 4.14 ve Şekil 4.21'de verilmiştir.

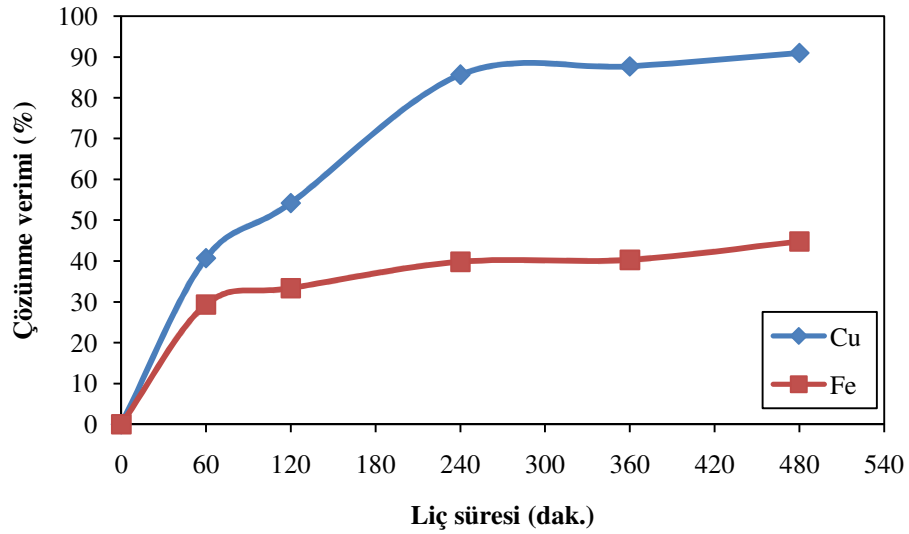
Tablo 4.14' den de görüldüğü üzere, 95 °C sıcaklık uygulanarak yapılan liç deneylerinde liç süresinin artırılmasıyla çözünme verimlerinde ve ağırlık kaybında belirgin bir artış elde edilmiştir. 480 dakikalık süre sonunda bakır ve demir çözünme verimleri sırasıyla % 90,99 ve % 44,76 olarak elde edilmiştir. Ağırlık kayıpları ise



yine sürenin artırılmasına bağlı olarak artarak, 480 dakikada % 38.29 olmuştur. Ağırlık kaybı ve verim eğrilerinin paralellik arzettiği gözlemlenmektedir. Liç süresinin, kalkopiritten demir (III) klorür ile bakır çözünmesi için önemli bir parametre olduğu anlaşılmaktadır.

Tablo 4.14 Demir (III) klorür liçinde liç süresinin metal çözünme verimine etkisi (tane boyutu: %85'i -38 $\mu$ m, katı-sıvı oranı: 1/10 g/mL, Fe<sup>3+</sup> derişimi: 75 g/L, HCl derişimi: 10 g/L, çözünme sıcaklığı: 95 °C, karıştırma hızı:400 D/ dak.)

Sıcaklık °C	Liç süresi (dakika)	Ağırlık kaybı (%)	Cu çözünme verimi (%)	Fe çözünme verimi (%)	pH
95	60	26,06	40,72	29,31	-0,056
	120	28,44	54,20	33,34	-0,071
	240	33,54	85,61	39,79	-0,063
	360	36,97	87,68	40,27	-0,091
	480	38,29	90,99	44,76	-0,204



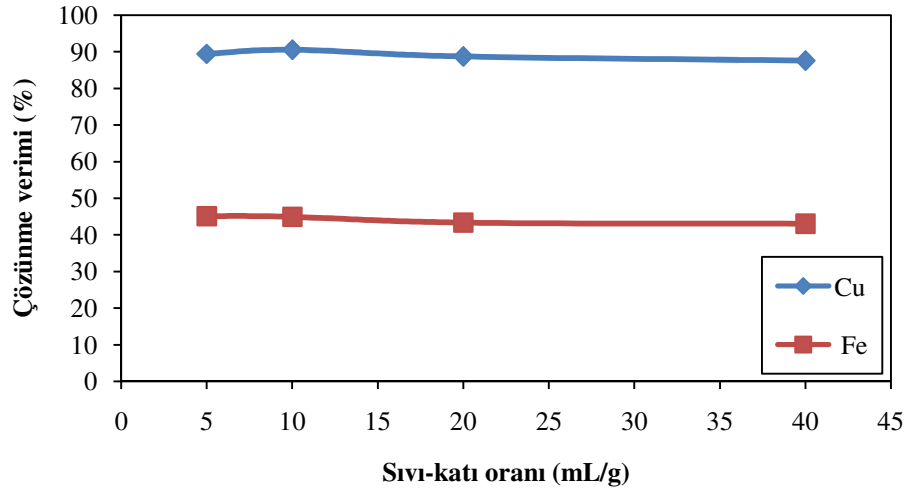
Şekil 4.21 Demir (III) klorür liçinde liç süresinin metal çözünme verimine etkisi (tane boyutu: %85'i -38 $\mu$ m, katı-sıvı oranı: 1/10 g/mL, Fe<sup>3+</sup> derişimi: 75 g/L, HCl derişimi: 10 g/L, çözünme sıcaklığı: 95 °C, karıştırma hızı:400 D/dak.)

#### 4.2.2 Demir (III) Klorür Liçinde Katı-Sıvı Oranının Metal Çözünme Verimine Etkisi

Katı-sıvı oranının etkisinin incelendiği araştırmalarda; 480 dakika liç süresi, 75 g/L  $Fe^{3+}$  konsantrasyonu, 10 g/L HCl derişimi, 95 °C liç sıcaklığı ve 400 D/dak. karıştırma hızı uygulanarak; 1/5, 1/10, 1/20 ve 1/40 katı-sıvı oranlarında liç deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Tablo 4.15 Demir (III) klorür liçinde katı-sıvı oranının metal çözünme verimine etkisi (tane boyutu: %85'i -38 $\mu$ m, çözünme süresi: 480 dak.,  $Fe^{3+}$  derişimi: 75 g/L, HCl derişimi: 10 g/L, çözünme sıcaklığı: 95 °C, karıştırma hızı:400 D/dak.)

Katı-sıvı oranı (g/mL)	Ağırlık kaybı (%)	Cu çözünme verimi (%)	Fe çözünme verimi (%)	pH
1/5	35,60	89,39	45,11	0,950
1/10	38,78	90,51	44,91	-0,163
1/20	38,81	88,66	43,32	-0,184
1/40	33,26	87,53	43,03	-0,218



Şekil 4.22 Demir (III) klorür liçinde katı-sıvı oranının metal çözünme verimine etkisi (tane boyutu: %85'i -38 $\mu$ m, çözünme süresi: 480 dak.,  $Fe^{3+}$  derişimi: 75 g/L, HCl derişimi: 10 g/L, çözünme sıcaklığı: 95 °C, karıştırma hızı:400 D/ dak.)

Deneyler sonucunda elde edilen ağırlık kaybı değerleri, bakır ve demir çözünme verimleri Tablo 4.15 ve Şekil 4.22'de sunulmuştur. Deneylerde katı-sıvı oranlarını değiştirmenin çözünme verimlerine fazla bir etkisi olmadığı gözlemlenmiştir.

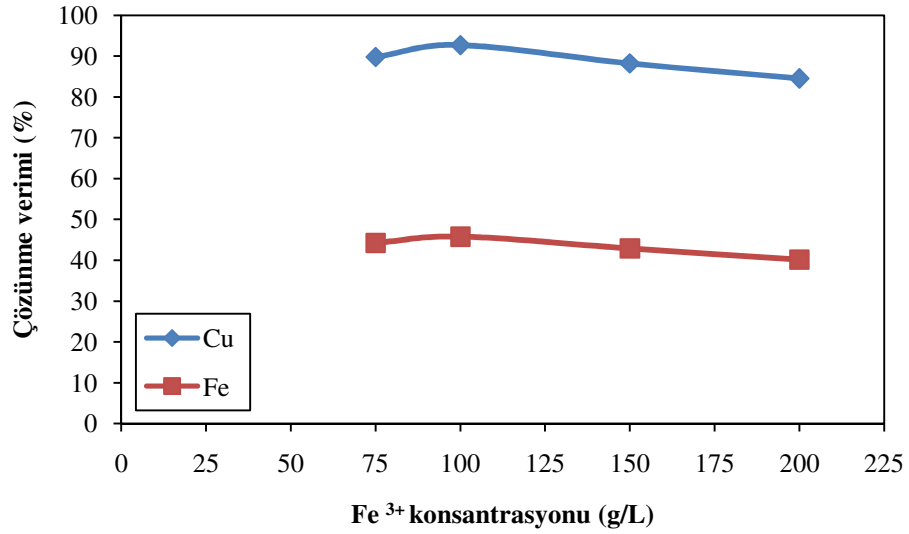
Çözünme verim değerleri birbirine yakın olarak elde edilmekle birlikte 1/10 katı-sıvı oranından sonra verim düşmektedir. En yüksek bakır verimi 1/10 katı-sıvı oranında % 90,51 olarak tespit edilmiştir. Aynı katı-sıvı oranında Fe verimi % 44,93 , ağırlık kaybı ise % 38,78 olmuştur.

#### 4.2.3 Demir (III) klorür liçinde $Fe^{3+}$ konsantrasyonunun metal çözünme verimine etkisi

Demir III klorür liçinde  $Fe^{3+}$  konsantrasyonunun çözünme verimi üzerindeki etkilerini tespit etmek üzere yapılan deneyler 480 dakika süre, 1/10 g/mL katı-sıvı oranı, 10 g/L HCl derişimi, 95 °C liç sıcaklığı ve 400 D/dak. karıştırma hızı uygulanarak; 75, 100, 150 ve 200 g/L  $Fe^{3+}$  konsantrasyonlarında gerçekleştirilmiştir. Deneylerden elde edilen bulgular Tablo 4.16 ve Şekil 4.23’de verilmiştir. Maksimum bakır çözünme verimi 100 g/L  $Fe^{3+}$  konsantrasyonunda elde edilmiştir. Bu konsantrasyonda bakır % 92,72 ve demir % 45,77 ile çözeltilmiş, ağırlık kaybı ise % 40,20’ye ulaşmıştır. 100 g/L  $Fe^{3+}$  konsantrasyonundan sonra bakır ve demir çözünme verimlerinde düşüş gözlemlenmiştir.

Tablo 4.16 Demir (III) klorür liçinde  $Fe^{3+}$  konsantrasyonunun metal çözünme verimine etkisi (tane boyutu: %85’i -38µm, çözünme süresi: 480 dak., katı-sıvı oranı: 1/10 g/mL HCl derişimi: 10 g/L, çözeltme sıcaklığı: 95 °C, karıştırma hızı:400 D/dak.)

$Fe^{3+}$ konsantrasyonu (g/L)	Ağırlık kaybı (%)	Cu çözünme verimi (%)	Fe çözünme verimi (%)	pH
75	39,39	89,78	44,23	-0,179
100	40,20	92,72	45,77	-0,248
150	37,31	88,22	42,90	-0,687
200	34,79	84,51	40,18	-1,257



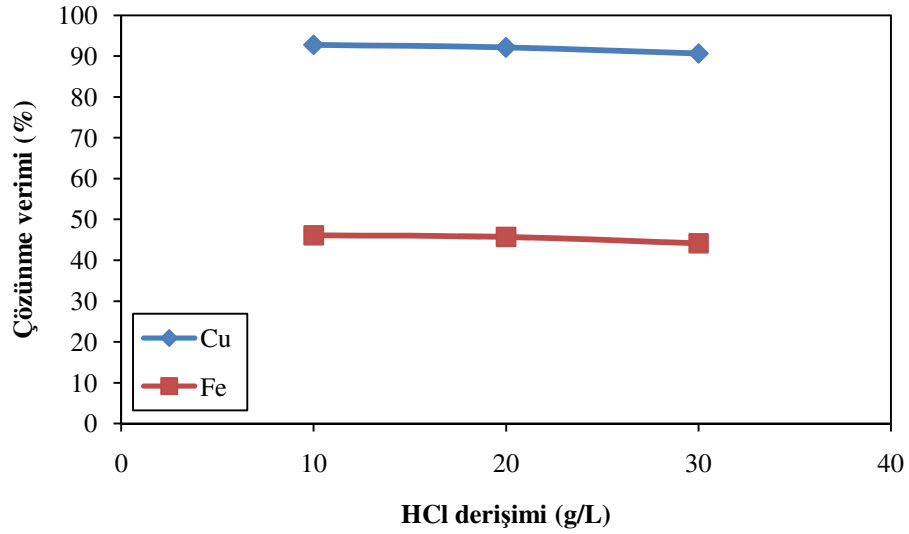
Şekil 4.23 Demir (III) klorür liçinde Fe<sup>3+</sup> konsantrasyonunun metal çözünme verimine etkisi (tane boyutu: %85'i -38µm, çözünme süresi: 480 dak., katı-sıvı oranı: 1/10 g/mL HCl derişimi: 10 g/L, çözünme sıcaklığı: 95 °C, karıştırma hızı:400 D/dak.)

#### 4.2.4 Demir (III) Klorür Liçinde HCl Derişiminin Metal Çözünme Verimine Etkisi

HCl derişiminin çözünme verimi üzerindeki etkilerini incelemek üzere, 480 dakika liç süresi, 1/10 g/mL katı-sıvı oranı, 100 g/L Fe<sup>3+</sup> derişimi, 95 °C liç sıcaklığı ve 400 D/dak. karıştırma hızı uygulanarak; 10, 20 ve 30 g/L HCl derişimlerinde liç deneyleri yapılmıştır. Deneylerden elde edilen sonuçlar Tablo 4.17 ve Şekil 4.24'de sunulmuştur.

Tablo 4.17 Demir (III) klorür liçinde HCl derişiminin metal çözünme verimine etkisi (tane boyutu: %85'i -38µm, çözünme süresi: 480 dak., katı-sıvı oranı: 1/10 g/mL, Fe<sup>3+</sup> derişimi: 100 g/L, çözünme sıcaklığı: 95 °C, karıştırma hızı:400 D/ dak.)

HCl derişimi (g/L)	Ağırlık kaybı (%)	Cu çözünme verimi (%)	Fe çözünme verimi (%)	pH
10	38,84	92,78	46,09	-0,267
20	38,41	92,10	45,74	-0,441
30	36,21	90,63	44,16	-0,713



Şekil 4.24 Demir (III) klorür liçinde HCl derişiminin metal çözünme verimine etkisi (Tane boyutu: %85'i -38µm, Çözünme süresi: 480 dak., Katı-sıvı oranı: 1/10 g/mL, Fe<sup>3+</sup> derişimi: 100 g/L, Çözünme sıcaklığı: 95 °C, Karıştırma hızı:400 D/dak.)

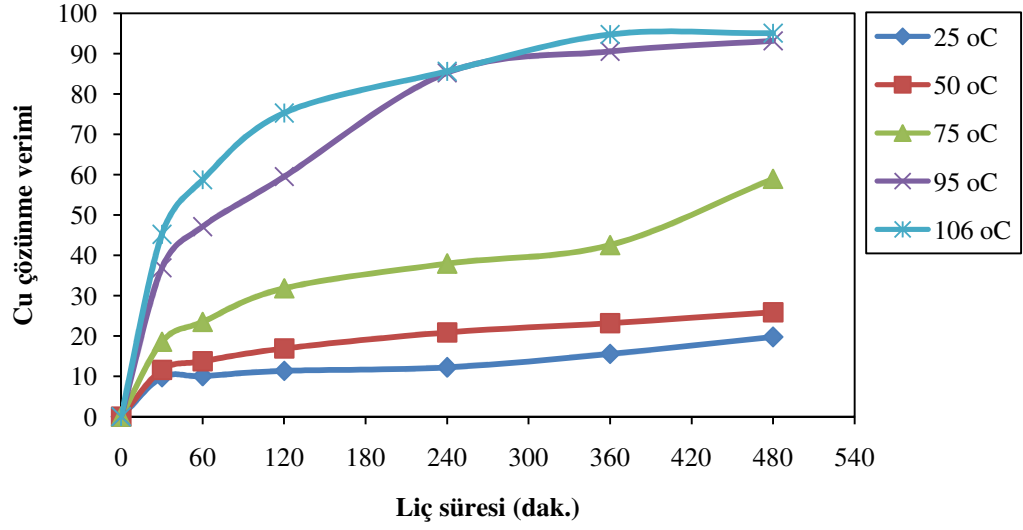
Deney sonuçlarından da görüldüğü gibi HCl konsantrasyonunun artırılmasının çözünme verimini fazla etkilemediği tespit edilmiştir. 10 g/L HCl derişimi optimum olarak seçilmiştir. Bu derişimde Cu % 92,78 verimle, Fe ise % 46,09 verimle çözültüye alınabilmiştir. Ağırlık kaybı ise % 38,84 olmuştur.

#### 4.2.5 Demir (III) Klorür Liçinde Liç Sıcaklığının Metal Çözünme Verimine Etkisi

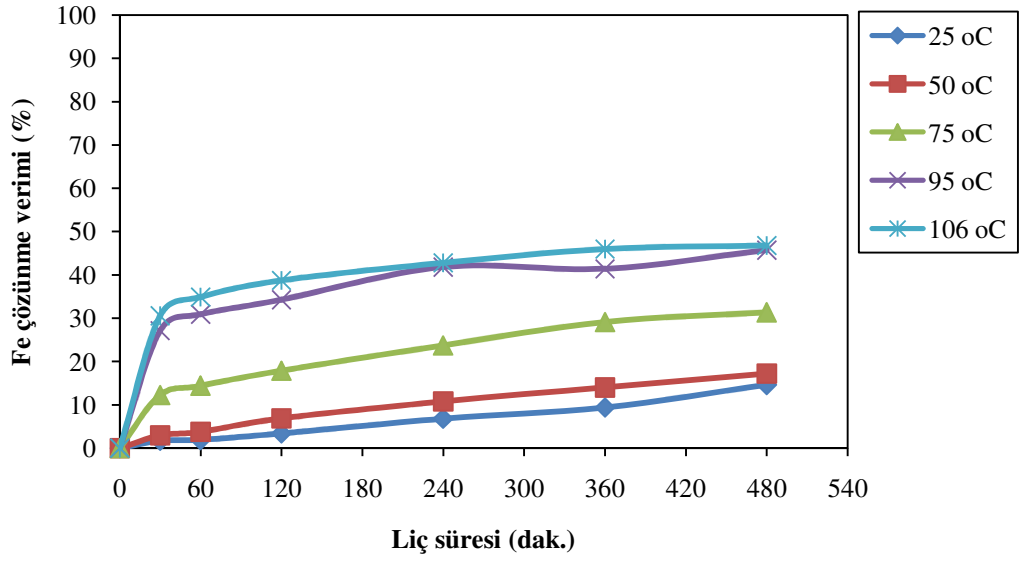
Sıcaklığın çözünme verimleri üzerindeki etkisini incelemek için; 30, 60, 120, 240, 360 ve 480 dakika sürelerde, 25, 50, 75, 95 ve 106 °C sıcaklıklar uygulanılarak yapılan liç deneylerinde, Fe<sup>3+</sup> derişimi: 100 g/L, HCl derişimi: 10 g/L, katı-sıvı oranı: 1/10 g/mL ve karıştırma hızı : 400 D/dak. olarak alınmış olup, liç deney sonuçları Tablo 4.18, Şekil 4.25 ve 4.26'da verilmiştir. Deneyler kesintisiz olarak yapılmıştır. Tablo 4.18 den de görüldüğü gibi sıcaklığın artmasıyla birlikte çözünme verimleri ve ağırlık kayıplarının arttığı görülmektedir. En yüksek Cu çözünme verimi 106 °C sıcaklıkta 480 dakika çözünme süresinde elde edilmiştir. Bu şartlarda bakır % 95,03 ve demir ise % 46,77 verimle çözültüye alınabilmiştir. Belirlenen ağırlık kaybı ise % 42,07 olmuştur.

Tablo 4.18 Demir (III) klorür liçinde liç sıcaklığının metal çözünme verimine etkisi (tane boyutu: %85'i -38 $\mu$ m, katı-sıvı oranı: 1/10 g/mL, Fe<sup>3+</sup> derişimi: 100 g/L, HCl derişimi: 10 g/L, karıştırma hızı: 400 D/dak.)

Sıcaklık °C	Liç süresi (dakika)	Ağırlık kaybı (%)	Cu çözünme verimi (%)	Fe çözünme verimi (%)	pH
25	30	6,77	9,73	1,72	-0,171
	60	7,09	10,02	1,89	-0,176
	120	8,02	11,33	3,42	-0,184
	240	9,86	12,16	6,79	-0,193
	360	11,07	15,52	9,40	-0,208
	480	12,63	19,70	14,60	-0,228
50	30	12,93	11,57	2,95	-0,178
	60	13,44	13,73	3,78	-0,182
	120	14,29	16,91	6,90	-0,192
	240	15,78	20,86	10,78	-0,198
	360	16,07	23,18	14,01	-0,222
	480	18,72	25,87	17,23	-0,239
75	30	16,70	18,55	12,26	-0,181
	60	17,22	23,49	14,38	-0,184
	120	19,43	31,81	17,88	-0,195
	240	22,07	37,89	23,73	-0,205
	360	24,30	42,52	29,14	-0,240
	480	24,71	58,95	31,29	-0,256
95	30	22,28	36,87	27,13	-0,189
	60	26,76	47,08	30,90	-0,193
	120	28,90	59,50	34,25	-0,217
	240	33,22	85,23	41,80	-0,232
	360	37,67	90,51	41,41	-0,251
	480	39,83	93,16	45,72	-0,293
106	30	26,36	45,19	30,57	-0,198
	60	28,83	58,71	34,88	-0,203
	120	31,09	75,26	38,72	-0,371
	240	35,88	85,56	42,77	-0,416
	360	40,95	94,75	45,98	-0,471
	480	42,07	95,03	46,77	-0,479



Şekil 4.25 Demir (III) klorür liçinde liç sıcaklığının bakır çözünme verimine etkisi (tane boyutu: %85'i -38 $\mu$ m, katı-sıvı oranı: 1/10 g/mL, Fe<sup>3+</sup> derişimi: 100 g/L, HCl derişimi: 10 g/L, karıştırma hızı: 400 D/dak.)



Şekil 4.26 Demir (III) klorür liçinde liç sıcaklığının demir çözünme verimine etkisi (tane boyutu: %85'i -38 $\mu$ m, katı-sıvı oranı: 1/10 g/mL, Fe<sup>3+</sup> derişimi: 100 g/L, HCl derişimi: 10 g/L, karıştırma hızı: 400 D/dak.)

#### 4.2.6 Demir (III) Klorür Liçinde Mikrodalga Isıl İşlemin Metal Çözünme Verimine Etkisi

Kalkopirit konsantresinin demir (III) klorür liçinde mikrodalga ısıl işleminin etkisini görmek üzere yapılan deneylerde 500 W mikrodalga gücü için 10 dakika ve 800 W mikrodalga gücü için 4 dakika süre uygulanarak 95 °C sıcaklıkta 480 dakika çözünme süresinde deneyler gerçekleştirilmiştir. Tablo 4.19'dan da görüldüğü gibi mikrodalga ısıl işlem uygulanan numunelerin bakır çözünme değerleri mikrodalga uygulanmayan numuneye çok yakın olarak elde edilmiştir. Mikrodalga uygulanmadan yapılan liç işleminde % 93,29 olan bakır çözünme değeri, 500 W mikrodalga gücünün 10 dakika süreyle uygulanması ile % 95,74 , 800 W mikrodalga gücünün 4 dakika uygulanmasıyla % 94,05 olarak elde edilmiştir. Mikrodalga uygulanan numune ile yapılan liç deneylerinde demir çözünme değerleri mikrodalga uygulanmamış numunelere göre daha yüksek olarak elde edilmiştir.

Tablo 4.19 Demir (III) klorür liçinde mikrodalga ısıl işlemin metal çözünme verimine etkisi (tane boyutu: %85'i -38µm, çözünme süresi:480 dak., katı-sıvı oranı: 1/10 g/mL, Fe<sup>3+</sup> derişimi: 100 g/L, HCl derişimi: 10 g/L, karıştırma hızı: 400 D/dak., çözünme sıcaklığı: 95 °C)

Mikr. gücü (W)	Mikr. süresi (dak.)	Mikr. işl. ağırlık kaybı (%)	Liç işl. ağırlık kaybı (%)	Cu çözünme verimi (%)	Fe çözünme verimi (%)	pH
0	0	0	39,67	93,29	45,51	-0,291
500	10	11,68	43,19	95,74	54,27	0,23
800	4	9,62	43,27	94,05	54,65	0,20

Liç süresinin sekiz saat olarak alınması nedeniyle mikrodalga ısıl işleminin etkisi tam anlamıyla anlaşılammıştır. Daha düşük sürede yapılacak liç işleminin mikrodalğanın bakır ve demir çözünmesi üzerindeki etkisi ile ilgili daha kesin sonuç verebileceği düşüncesiyle deneyler 25 °C sıcaklık ve 120 dakikalık liç sürelerinde yapılmıştır. Mikrodalga uygulanmadan yapılan 120 dakikalık liç deneyinde % 11,47 bakır ve % 3,07 demir çözünme verimi elde edilmiştir. 500 W mikrodalga gücü ve 10 dakika süreyle mikrodalga uygulandığında ise % 32,10 bakır ve % 8,66 demir çözünme verimine ulaşılmıştır. 800 W mikrodalga gücü ve 4 dakika süreyle



mikrodalga uygulandığında % 29,67 bakır ve % 7,87 demir çözünme verimi elde edilmiştir. Görüldüğü gibi mikrodalga uygulama bakır ve demir çözünme veriminde önemli bir artış sağlamaktadır.

Tablo 4.20 Demir III klorür liçinde mikrodalga gücü ve uygulama süresinin metal çözünme verimine etkisi (tane boyutu: %85'i -38µm, Fe<sup>3+</sup> derişimi: 100 g/L, katı-sıvı oranı: 1/10 g/mL, karıştırma hızı:400 D/ dak., çözünme sıcaklığı: 25 °C, çözünme süresi: 120 dak.)

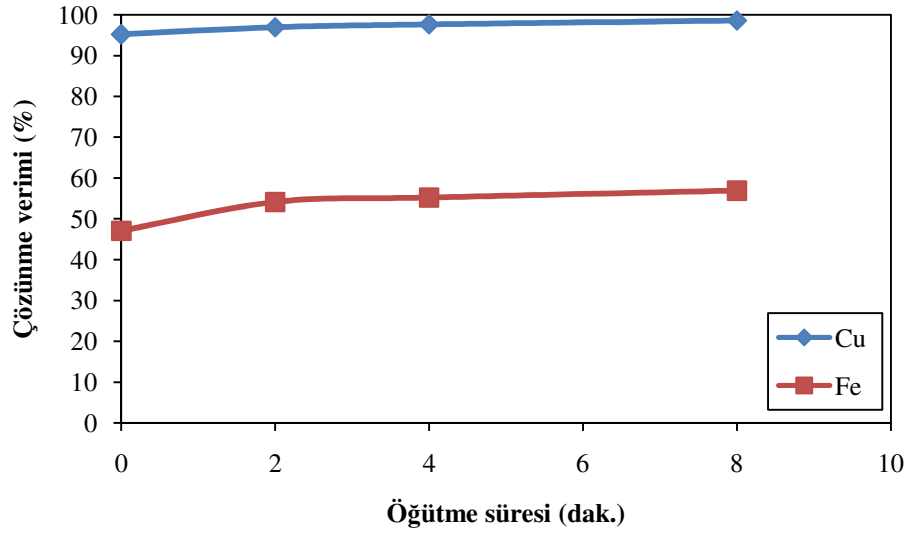
Mikr. gücü (W)	Mikr. uyg.süresi (dakika)	Liç işl. ağırlık kaybı (%)	Cu çözünme verimi (%)	Fe çözünme verimi (%)	pH
0	0	6,44	11,47	3,07	-0,182
500	1	6,50	12,21	3,13	-0,89
	2	8,39	13,46	3,59	-0,78
	4	12,33	17,17	4,83	-0,73
	10	22,59	32,10	8,66	-0,54
800	1	7,68	13,55	3,52	-0,98
	2	9,08	16,34	3,94	-0,82
	4	19,13	29,67	7,87	-0,60

#### 4.2.7 Demir (III) Klorür Liçinde Öğütme Süresinin Metal Çözünme Verimine etkisi

Dokuz Eylül Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü Kırma-Eleme laboratuvarlarında bulunan Halkalı değirmen kullanılarak değişik öğütme süreleri uygulanan flotasyon konsantresi numuneleri üzerinde demir (III) klorür liçi araştırmaları yapılmıştır. Değişik tane iriliklerine öğütmenin çözünme verimleri üzerindeki etkisini incelemek için yapılan liç deneylerinde 480 dakika liç süresi, 1/10 g/mL katı-sıvı oranı, 100 g/L Fe<sup>3+</sup> konsantrasyonu, 10 g/L HCl derişimi, 106 °C liç sıcaklığı ve 400 D/dak. karıştırma hızı uygulanarak; 0, 2, 4 ve 8 dakikalık öğütme sürelerinde elde edilen numunelerle liç deneyleri yapılmıştır. Liç deney sonuçları Tablo 4.21 ve Şekil 4.27'de verilmiştir. Şekilden 4.27'de görüldüğü gibi öğütme süresi arttıkça demir ve bakır verimlerinde bir miktar yükselme gerçekleşmiştir. 8 dakikalık öğütme sonucunda bakır verimi % 98,58 , demir verimi ise % 56,90'a kadar yükselmiştir. Ağırlık kaybı ise % 45,98' e ulaşmıştır.

Tablo 4.21 Demir (III) klorür liçinde öğütme süresinin metal çözünme verimine etkisi (çözünme sıcaklığı: 106 °C, çözünme süresi: 480 dak., katı-sıvı oranı: 1/10 g/mL, Fe<sup>3+</sup> derişimi 100 g/L, HCl derişimi: 10 g/L, karıştırma hızı:400 D/ dak.)

Öğütme süresi (dakika)	Ağırlık kaybı (%)	Cu çözünme verimi (%)	Fe çözünme verimi (%)	pH
0	42,25	95,17	47,04	-0,48
2	42,18	96,93	54,12	0,16
4	44,32	97,61	55,21	0,18
8	45,98	98,58	56,90	0,21



Şekil 4.27 Demir III klorür liçinde öğütme süresinin metal çözünme verimine etkisi (çözünme süresi: 480 dak., katı-sıvı oranı: 1/10 g/mL, Fe<sup>3+</sup> derişimi 100 g/L, HCl derişimi: 10 g/L, çözünme sıcaklığı: 106 °C, karıştırma hızı:400 D/ dak.)

#### 4.2.8 Atmosferik Koşullarda Demir (III) Klorür Liçinde Kalkopirit Konsantrasyonundan Bakır Çözünme Kinetiği

Liç sıcaklığı, çözelti konsantrasyonu ve mineral yapısından kaynaklanan farklılıklara rağmen, değişik araştırmacılar tarafından yapılan çalışmalarda demir (III) klorür çözeltisinin liçinde hesaplanan aktivasyon enerjisi 40-80 kJ/mol arasında olup, kimyasal kontrollü olarak öngörülmektedir (Al-Harashsh ve diğer, 2008; Dutrizac, 1978; Havlik ve diğer., 1995; Palmer ve diğer; 1981).

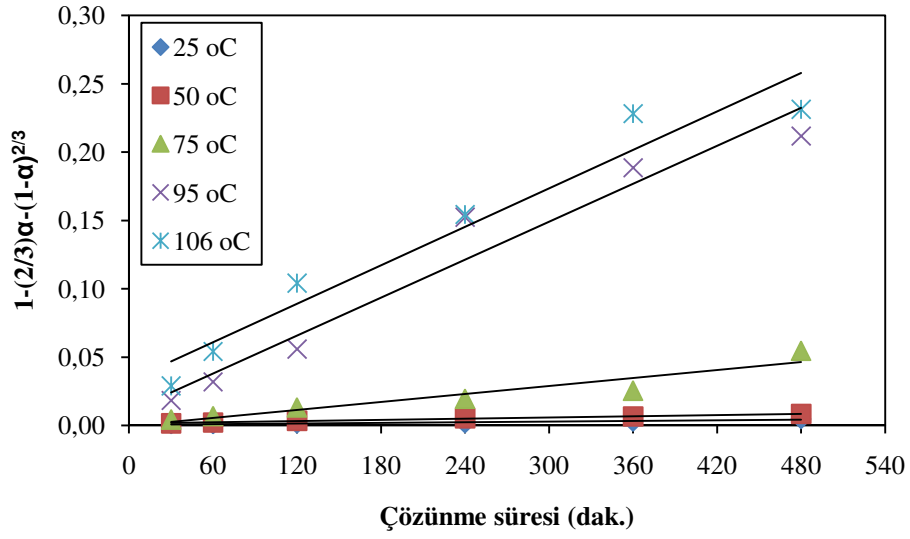
Tablo 4.22 Kalkopiritin demir III klorür liçinde belirlenen aktivasyon enerji (Ea) değerleri (Al-Harashshah ve diğer, 2008)

Sıcaklık aralığı, °C	Ea, kJ/mol	Kaynak
25-75	38±4	Ammou-Chokroum ve diğer, 1977
30-100	42±4	Dutrizac, 1978
50-100	46±4	Dutrizac, 1978
60-106	50	Ermilov ve diğer, 1969
75-96	62	Palmer ve diğer., 1981
82,5-96	83	Palmer ve diğer, 1981
55-85	69	Majima ve diğer, 1985
65-110	37,4	Ngoc ve diğer., 1990
40-90	73±1,5	Buttinelli, 1993
3,5-80	55±5	Havlik ve diğer., 1995
3,5-45	1,1	Havlik ve Kammel, 1995
45-80	69	Havlik ve Kammel, 1995
40-80	55±5	Havlik ve Kammel, 1995
45-80	31,2	Havlik ve Kammel, 1995
60-90	68	Maurice ve Havlik, 1999
70-90	86,7±10	Maurice ve Havlik, 1999
52-85	69	Hirato ve diğer, 1986
60-90	43,8	Arslan ve diğer, 2004
25-106	33,1	Türkmen ve Kaya, 2010

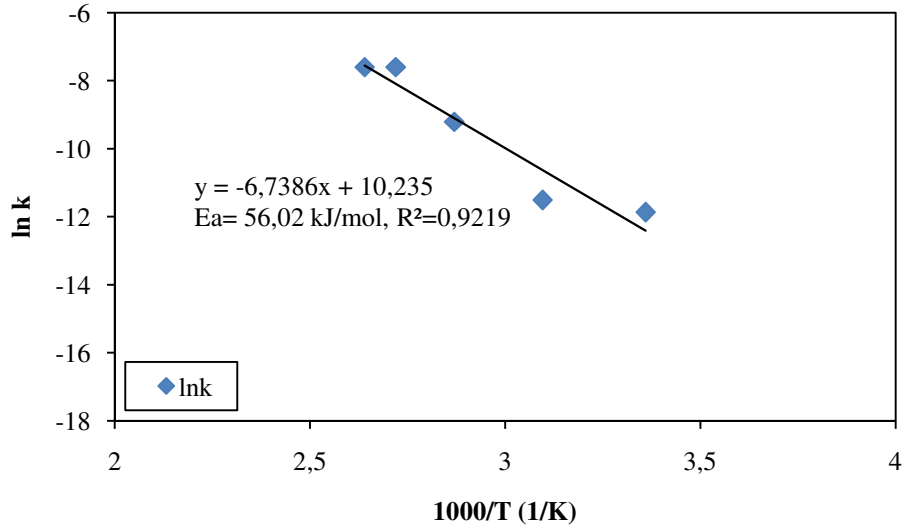
Dutrizac, (1982) Ea değerinin, kalkopirit numunesinin jeolojik kaynağından bağımsız olduğunu belirtmektedir. Kalkopirit için belirlenen Ea değeri kimyasal veya yüzey kontrollü proses olarak değerlendirilmektedir. Literatür çalışması sonuçlarına göre kalkopiritin demir (III) klorür liçinde kalkopirit çözünmesiyle parabolik bir eğri oluşmakta ve ilerleyen süreyle birlikte katı-sıvı ara yüzeyinde elementel kükürt tabakası oluşmaktadır. Bu sülfür tabakası tamamen geçirimsiz değildir ve kuvvetli bir karıştırma ile dağıtılabilmektedir (Sohn ve Wadsworth, 1979). Majima ve diğer. (1985) demir (III) klorür liçi esnasında oluşan elementel kükürt tabakasının poroz yapıda olduğunu ve liç işleminde bariyer oluşturmadığını ifade etmiştir. Velasquez (2009) klorür ortamında düşük sıcaklıkta kalkopirit liç kinetiğini incelediği doktora

tezinde 25-75 °C sıcaklık aralığında çözünmenin yavaş şekilde gerçekleştiğini, ancak kimyasal veya elektrokimyasal olarak kontrol edildiğini belirlemiştir. Bazı araştırmacılar ise yaptıkları çalışmalarla farklı sonuçlar elde ettiklerini bildirmişlerdir. Havlik ve Kammel (1995), kalkopiritin demir (III) klorür liçi ile ilgili iki mekanizma önermektedirler. Yüksek sıcaklıkta kimyasal kontrollü ( $E_a=68,9\text{kJ/mol}$ ), 3,5 – 45 °C arasında difüzyon kontrollü proses ( $E_a=1,1\text{ kJ/mol}$ ) olduğunu ve oluşan kükürt tabakasının orta derecede olduğunu bildirmişlerdir. Bunun aksine Godocikova ve diğer. (2002), empüritesi yüksek olan kalkopiritin demir III çözültisinde 50-70 °C’de liç yapılmasıyla çözünme mekanizmasının karışık kontrollü, daha yüksek sıcaklıklarda ise (70-90 °C) difüzyon kontrollü olduğunu ifade etmektedirler.

25-106 °C sıcaklık aralığında  $\text{FeCl}_3\text{-HCl}$  liç kinetiğini saptamak amacıyla deneysel çalışmalardan elde edilen veriler, çözünme verimlerinin süreyle değişiminin değişik sıcaklıklarda farklı hızlarda gerçekleşmesi nedeniyle, reaksiyonun ürün tabakasından difüzyonla ve kimyasal olarak kontrol edilmesi durumuna göre ayrı ayrı incelenmiştir. Reaksiyonun difüzyon kontrollü olması durumunda  $[1-(2/3)\alpha-(1-\alpha)^{2/3}=k_d t]$ , kimyasal kontrollü olarak incelenmesinde ise  $1-(1-\alpha)^{1/3}=k_r t$  eşitliği kullanılmıştır. Bu eşitliklerde  $\alpha$ : çözünme oranını, t: liç süresini (dak.),  $k_d$  ve  $k_r$ : hız sabitini ( $\text{dk}^{-1}$ ) ifade etmektedir. Değişik sıcaklıklarda bakır liç deney sonuçları  $1-(2/3)\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$  ve  $1-(1-\alpha)^{1/3}$  ile zamanın fonksiyonu olarak çizilerek Şekil 4.28 ve Şekil 4.30’da sunulmuştur. Sıcaklığa bağlı olarak reaksiyon hız sabitinin Arrhenius denkleminde göre değişimi:  $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$  şeklinde verilmektedir. Burada, A: frekans faktörünü,  $E_a$ : aktivasyon enerjisini, T: sıcaklığı (K) ve R: gaz sabitini ifade etmektedir. Her bir sıcaklık için elde edilen doğruların eğiminden hız sabitlerinin değerleri hesaplanmıştır. Kalkopiritten bakır çözünmesi için aktivasyon enerjisini tespit etmek üzere  $\ln k$  değerleri ile  $1/T$  arasında grafik çizildiği zaman elde edilen doğrunun eğimi  $-E_a/R$ ’ye eşit olmaktadır (Şekil 4.29 ve Şekil 4.31).



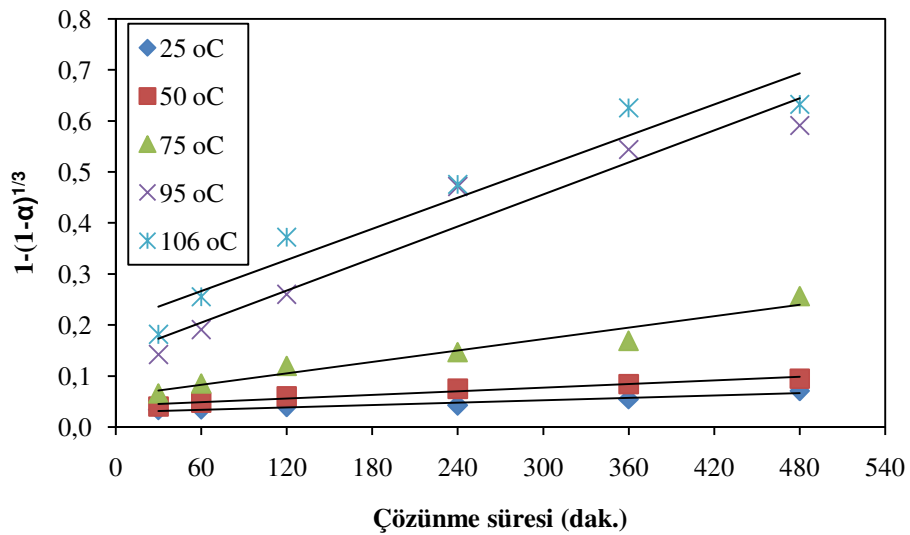
Şekil 4.28 Demir (III) klorür liçinde bakırın çözünmesi için farklı sıcaklıklardaki reaksiyon hız sabitinin zamana bağlı olarak değişimi (difüzyon modeli)



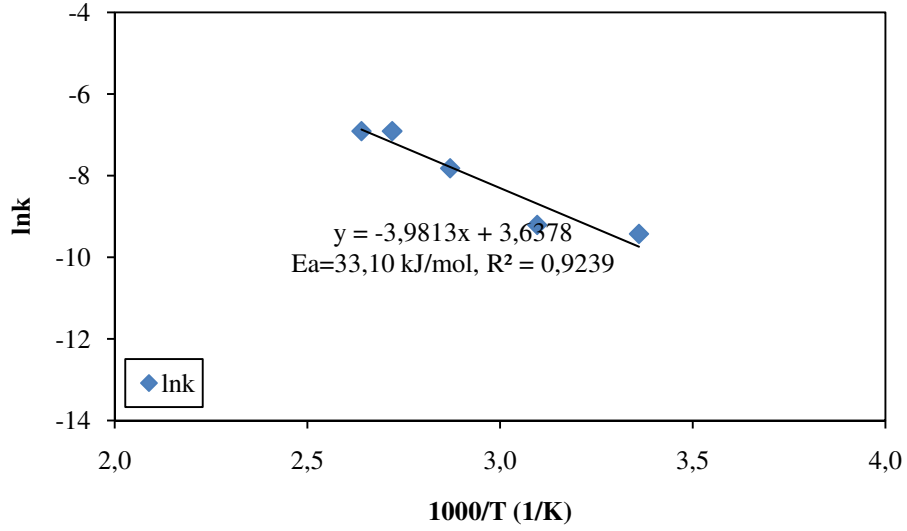
Şekil 4.29 Demir (III) klorür liçinde kalkopirit konsantrasyonundan bakırın çözünmesi için Arrhenius eğrisi (difüzyon modeli)

$\text{FeCl}_3\text{-HCl}$  çözeltisi içinde 25-106 °C sıcaklık aralığında 480 dakikalık liç süresi sonunda reaksiyonun difüzyon kontrollü olması durumunda kalkopiritten bakır çözünmesi için aktivasyon enerjisi Şekil 4.29'daki doğrunun eğiminden  $E_a = -8,314 \times (-6,7386) = 56,02$  kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

FeCl<sub>3</sub>-HCl çözeltisi içinde 25-106 °C sıcaklık aralığında 480 dakikalık liç süresi sonunda reaksiyonun kimyasal reaksiyon kontrollü olması durumunda kalkopiritten bakır çözünmesi için aktivasyon enerjisi Şekil 4.31'deki doğrunun eğiminden  $E_a = -8.314 \times (-6,7386) = 33,1$  kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Elde edilen doğruların eğiminden hesaplanan aktivasyon enerjileri difüzyon kontrollü ve kimyasal kontrollü kinetik modeller için sırasıyla 56,02 ve 33,1 kJ/mol olarak belirlenmiştir. Difüzyon kontrollü model için 56,02 değeri çok yüksek bir değerdir. Yukarıda da belirtildiği gibi Majima ve diğer. (1985), Sohn ve Wadsworth, (1979) ve Velasquez (2009); demir III klorür liçinde oluşan elementel kükürt tabakasının poroz yani geçirimli yapıda olduğunu ve çözünme olayında bir bariyer oluşturmadığını belirtmişlerdir. Bu bilgiler de göz önüne alındığında çözünme mekanizmasının kimyasal reaksiyon kontrollü olarak değerlendirilmesi uygun görülmektedir. Düşük sıcaklıklarda kimyasal reaksiyon daha yavaş bir şekilde gerçekleşmektedir. Bu araştırmada FeCl<sub>3</sub>-HCl çözeltisinden 25-106 °C aralığında kalkopirit konsantresinden bakır çözünmesi için liç kinetiği kimyasal reaksiyon kontrollü olarak değerlendirilmiş ve reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli aktivasyon enerjisi 33,1 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.30 Demir (III) klorür liçinde bakırın çözünmesi için farklı sıcaklıklardaki reaksiyon hız sabitinin zamana bağlı olarak değişimi (kimyasal reaksiyon modeli)



Şekil 4.31 Demir (III) klorür liçinde kalkopirit konsantresinden bakırın çözünmesi için Arrhenius eğrisi (kimyasal reaksiyon modeli)

#### 4.2.9 Sonuç

Kastamonu-Küre kalkopirit flotasyon konsantresi kullanılarak yapılan atmosferik koşullarda demir (III) klorür liçinin araştırıldığı çalışmalarda elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibidir:

- 1) 106 °C sıcaklık, 480 dakika liç süresi, 1/10 katı-sıvı oranı, 100 g/L Fe<sup>3+</sup> konsantrasyonu, 10 g/L HCl derişimi, 400 D/dak. karıştırma hızı uygulanarak atmosferik basınçta demir (III) klorür liçi yapılan kalkopirit konsantre numunesinde bakır % 95,03 ve demir ise % 46,77 verimle çözeltilmiş olabilir.
- 2) Belirlenen optimum şartlar kullanılarak mekanik aktivasyonun bakır çözünmesine etkisi araştırılmıştır. Halkalı değirmende 8 dakika öğütülerek mekanik aktivasyon yapılan kalkopirit konsantre numunesi çözünme verimleri % 98,58 Cu ve % 56,90 Fe olarak elde edilmiştir. Ağırlık kaybı ise % 45,98'e ulaşmıştır.
- 3) Demir (III) klorür liçinde çözme çalışmaları sonunda elde edilen veriler kullanılarak kalkopirit konsantre numunesinden bakır çözünme kinetiği incelenmesi sonucu proses kimyasal reaksiyon kontrollü olarak

değerlendirilmiş ve kalkopiritin aktivasyon enerjisi 33,1 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu değer literatürden elde edilen verilerle uyum içerisindedir.

- 4) Proseste elementer kükürt oluşması nedeniyle pirometalurjik yöntemde oluşan SO<sub>2</sub> gazının çevreye zararı önlenmiş olur. Elementer kükürt uzun süre saklanabilir, satılabilir veya gerektiğinde sülfürik asit üretiminde kullanılabilir. Ayrıca elementer kükürtün saklanması ve nakli konsantre sülfürik asite göre çok daha kolay ve ucuzdur.
- 5) Sülfürik asit liçine göre hızlı şekilde gerçekleşmektedir.
- 6) Kontrolü kolay olup, düşük kapital ve işletme masrafları sözkonusudur. Rejenerasyonu yapılabildiğinden reaktif sarfiyatı fazla olmamaktadır.
- 7) Demir (III) klorürün kalkopirit, sfalerit ve galen konsantre liçleri bazı araştırmacılar tarafından çalışılmıştır (Havlik ve diğer., 1995; Mulak ve Wawrzak, 1994; Wong ve diğer., 1980). Bu araştırmaların sonunda demir III klorür ortamında selektif metal eldesinin hızlı ve yüksek verimli şekilde gerçekleştiği anlaşılmıştır.
- 8) Bu yöntemin sakıncalı tarafı kullanılan çözeltilerin fazla miktarda demir iyonu içermesidir. Çözeltiden kazanım aşamasında demirin fazla olması istenmeyen bir durumdur ve işlemi zorlaştırmaktadır.
- 9) Demir (III) klorür liçinin en önemli dezavantajı konvansiyonel solvent ekstraksiyon-elektroliz yöntemiyle çözeltilerden bakırın kazanılmasındaki zorluktur. Ancak geliştirilen bazı ekstraktantlarla, CLX-50, demir (III) klorür çözeltilerinden bakırın selektif kazanılması mümkün olmuştur.
- 10) Dutrizac (1992)'a göre pirit, klorür ortamında reaksiyona girmemektedir, altın ise demir (III) klorür çözeltisinde çözünmemekte ve liç artığında kalmaktadır.

### **4.3 Kalkopirit Konsantresinin Atmosferik Koşullarda H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaCl Liçi Araştırmaları**

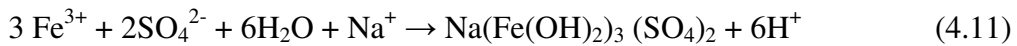
Sülfürlü bakır cevher ve konsantrelerinin asidik ortamda oksitleyici kalkopirit liçi birçok araştırmacı tarafından çalışılmıştır. Bu çalışmalar sülfat veya klorür ortamında



yapılmış olup, klorür-sülfat kombinasyonu çok az bilim adamı tarafından denenmiştir. Araştırmaların çoğunda klorür proseslerinin sülfat proseslerine göre birçok avantajı olduğunda ve atmosferik basınçta sülfat ortamında yapılan liçin yavaş olarak gerçekleştiği konusunda fikirbirliğine varılmıştır. Sülfürik asit ve tuzlar; hidroklorik asit, demir (III) klorür ve bakır (II) klorüre nazaran daha ucuzdur. Buna ilaveten oksijenin yerine, oksitleyici olarak genellikle demir (III), liç çözeltisine ilave edilmektedir. Demir (III) iyonları her ne kadar son derece iyi bir oksitleyici ve iyi oksijen taşıyıcı ise de, liç proseslerinde konsantrasyonlarının kontrol altında tutulması gereklidir. Kalkopirit ve bakırca zengin konsantrelerin klorür prosesleri ile liçinin birçok avantajı olmasına rağmen, teknolojisi gelişmeye devam etmektedir. Liç yavaştır ve çeşitli oksitleyici liç koşullarında düşük sıcaklıklarda pasif film tabakası liç yüzeyini kaplamaktadır.

Bu çalışmada, atmosferik koşullarda klorür-sülfat çözeltileri kombinasyonunun kalkopirit konsantresinin liçinde uygulanması araştırılmıştır. Bu amaçla klorür iyonları varlığında sülfürik asit liçi araştırmaları gerçekleştirilmiştir. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaCl liçi kapsamında; liç süresinin, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonunun, NaCl konsantrasyonunun, karıştırma hızının, katı-sıvı oranının, çözünme sıcaklığının, oksijen akış hızının, sisteme oksijen verilmesi durumunda çözünme sıcaklığı ve öğütmenin bakır ve demir çözünmesine olan etkileri araştırılmıştır. Liç işlemleri sonucunda numuneden çözümlenen bakır ve demir tayini AAS ile yapılmıştır. Süzme işlemi sonucunda elde edilen artık kurutulup tartıldıktan sonra meydana gelen toplam çözünme (ağırlık kaybı) miktarları takip edilmiştir. Ayrıca öngörülen karıştırma süreleri sonunda, çözeltilerin pH ölçümleri yapılmıştır. Deneylerde 50'şer gram konsantre numunesi kullanılmıştır.

Reaksiyon aşağıdaki eşitliğe göre gerçekleşmektedir:

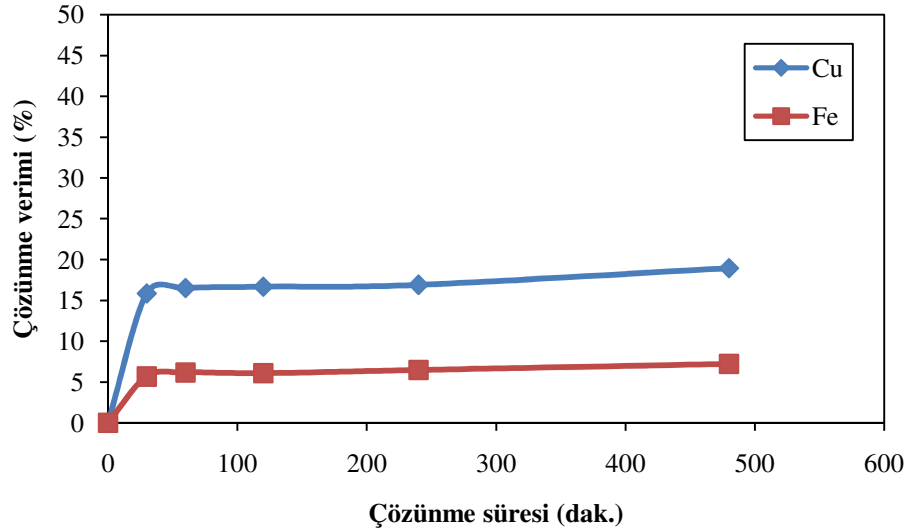


### 4.3.1 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaCl Liçinde Liç Süresinin Metal Çözünme Verimine Etkisi

Araştırmalar % 85'i -38 µm tane boyutundaki konsantre kullanılarak, 25 °C sıcaklık ve 30, 60, 120, 240 ve 480 dakika liç sürelerinde gerçekleştirilmiştir. Deneyler kesintisiz olarak yapılmıştır. Deneyler sonunda elde edilen veriler Tablo 4.23 ve Şekil 4.32'de sunulmuştur.

Tablo 4.23 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaCl liçinde liç süresinin metal çözünme verimine etkisi (tane boyutu: %85'i - 38µm, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimi: 1 M, NaCl derişimi: 0,5 M, katı-sıvı oranı: 1/10 g/mL, karıştırma hızı:400 D/ dak.)

Sıcaklık °C	Liç süresi (dakika)	Ağırlık kaybı (%)	Cu çözünme verimi (%)	Fe çözünme verimi (%)	pH	Çözelti sıcaklığı (°C)
25	30	12,38	15,85	5,67	0,26	29
	60	12,81	16,52	6,16	0,27	28
	120	13,17	16,67	6,08	0,28	29
	240	14,03	16,88	6,47	0,28	30
	480	15,72	18,95	7,21	0,29	29



Şekil 4.32 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaCl liçinde liç süresinin metal çözünme verimine etkisi (tane boyutu: %85'i -38µm, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimi: 1 M, NaCl derişimi: 0,5 M, katı-sıvı oranı: 1/10 g/mL, karıştırma hızı:400 D/ dak.)

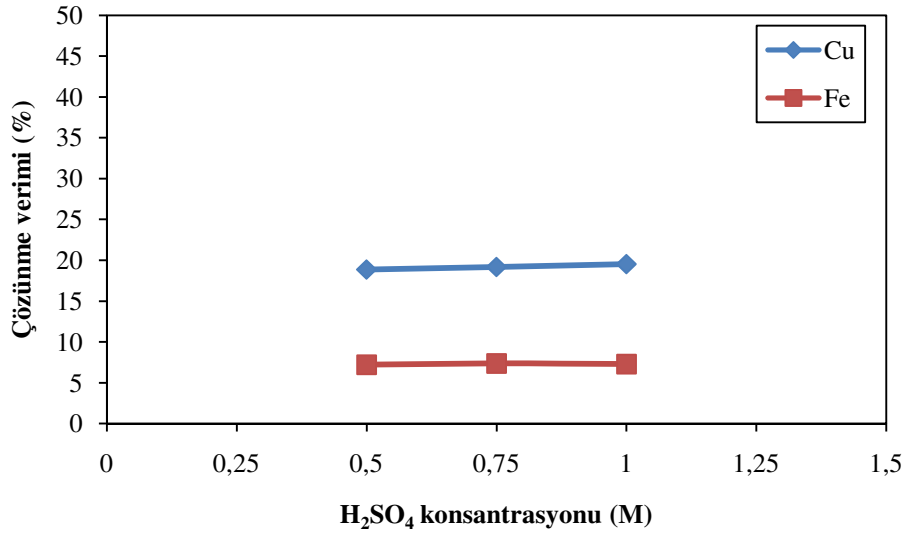
Şekilden görüldüğü gibi 25 °C sıcaklıkta 480 dakikalık liç süresi boyunca bakır ve demir çözünme oranındaki artış hızı çok yavaş bir şekilde gerçekleşmiştir. Liç başlangıcında, ilk 30 dakikada daha yüksek bir çözünme hızı kaydedilirken, daha sonraki artış kayda değer olmamıştır. 480 dakikalık sürede % 18,95 bakır ve % 7,21 demir çözünme verimi sağlanmıştır. Ağırlık kaybı ise 480 dakika sonunda %15,72 gibi çok düşük bir değer olarak elde edilmiştir.

#### 4.3.2 $H_2SO_4$ -NaCl Liçinde $H_2SO_4$ Konsantrasyonunun Metal Çözünme Verimine Etkisi

Klorür iyonları varlığında yapılan sülfürik asit liçinde sülfürik asitin çözünme verimi üzerindeki etkisini araştırmak üzere yapılan deneylerde diğer şartlar sabit tutularak, sülfürik asit konsantrasyonu 0.5 ile 1 M arasında değiştirilmiştir. Tablo 4.24 ve Şekil 4.33'den görüldüğü gibi sülfürik asitin 0.5 M asit konsantrasyonunda % 18,85 bakır çözünme verim değeri elde edilmiştir. 0.5 M sülfürik asit derişiminden daha yüksek konsantrasyonlarda bakır çözünmesi çok az etkilenmektedir. Bu konsantrasyonda demir çözünme verimi % 7,20 , ağırlık kaybı ise % 14,72 olarak tespit edilmiştir.

Tablo 4.24  $H_2SO_4$ -NaCl liçinde  $H_2SO_4$  konsantrasyonunun metal çözünme verimine etkisi (tane boyutu: %85'i -38µm, çözünme süresi: 480 dak., NaCl derişimi: 0,5 M, katı-sıvı oranı: 1/10 g/mL,, karıştırma hızı:400 D/dak.)

$H_2SO_4$ konsantrasyonu (M)	Ağırlık kaybı (%)	Cu çözünme verimi (%)	Fe çözünme verimi (%)	pH	Çözelti sıcaklığı (°C)
0.50	14,72	18,85	7,20	0,27	28
0.75	15,53	19,18	7,35	0,29	28
1.00	15,65	19,53	7,27	0,28	29



Şekil 4.33 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaCl liçinde H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonunun metal çözünme verimine etkisi (tane boyutu: %85'i -38µm, çözünme süresi: 480 dak., NaCl derişimi: 0,5 M, katı-sıvı oranı: 1/10 g/mL., karıştırma hızı:400 D/ dak.)

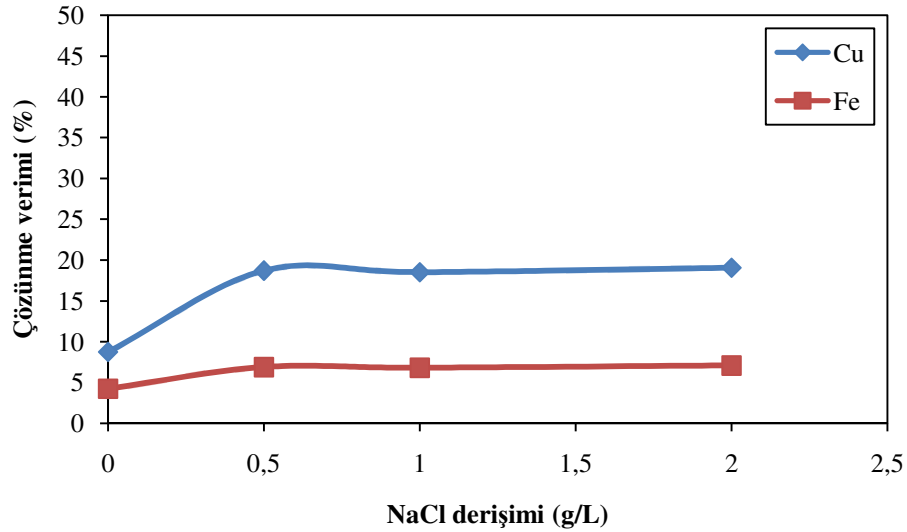
#### 4.3.3 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaCl Liçinde NaCl Konsantrasyonunun Metal Çözünme Verimine Etkisi

Sodyum klorür konsantrasyonunun bakır ve demir çözünmesine etkisinin araştırıldığı deneyler; oda sıcaklığında, 0,0 - 0,5 - 1,0 ve 2,0 M NaCl derişimlerinde ve 480 dakika liç süresinde gerçekleştirilmiştir. Tablo 4.25 ve Şekilden 4.34'de açıkça görüldüğü gibi klorür iyonları varlığı çözünme verimini olumlu yönde etkilemektedir. Klorür iyonları liç işleminde kullanılmadığında bakır ve demir verimi düşük olarak gerçekleşmiştir. Klorür iyonu ortamda kullanılmadığında bakır çözünme verimi % 8,74 olarak elde edilirken, 0,5 M NaCl konsantrasyonunda % 18,68 değeri elde edilmiştir. Bu konsantrasyonda demirin % 6,89'u çözünmüş, ağırlık kaybı miktarı ise % 14,11 olarak elde edilmiştir. Deney sonuçlarından da görüldüğü üzere 0,5 M NaCl konsantrasyonundan sonra bakır ve demir çözünme veriminde yükselme olmamıştır. Benzer sonuçlar Lu ve diğer., (2000a) ve Palmer ve diğer., (1981) tarafından da elde edilmiştir. Bulgular; sülfürik asite klorür iyonu ilavesinin bakır çözünmesini artırdığını, ancak 0,5 M NaCl konsantrasyonundan sonra çözülmeye etkisinin olmadığını ortaya koymuştur. Artezyen suyunun ve deniz suyunun belli oranda klorür iyonu içermesinden dolayı, endüstriyel olarak

uygulandığında sisteme klorür iyonu ilavesine gerek kalmadan prosesin uygulanabilirliği mümkün olabilir.

Tablo 4.25 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaCl liğinde NaCl konsantrasyonunun metal çözünme verimine etkisi (tane boyutu: %85'i -38µm, çözünme süresi: 480 dak., katı-sıvı oranı: 1/10 g/mL, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimi: 0.5 M, karıştırma hızı:400 D/ dak.)

NaCl konsantrasyonu (M)	Ağırlık kaybı (%)	Cu çözünme verimi (%)	Fe çözünme verimi (%)	pH	Çözelti sıcaklığı (°C)
0.00	9,42	8,74	4,24	0,35	28
0.50	14,11	18,68	6,89	0,26	28
1.00	14,27	18,52	6,81	0,26	29
2.00	15,08	19,07	7,08	0,29	30



Şekil 4.34 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaCl liğinde NaCl konsantrasyonunun metal çözünme verimine etkisi (tane boyutu: %85'i -38µm, çözünme süresi: 480 dak., katı-sıvı oranı: 1/10 g/mL, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimi: 0,5 M, karıştırma hızı:400 D/ dak.)

#### 4.3.4 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaCl Liğinde Karıştırma Hızının Metal Çözünme Verimine Etkisi

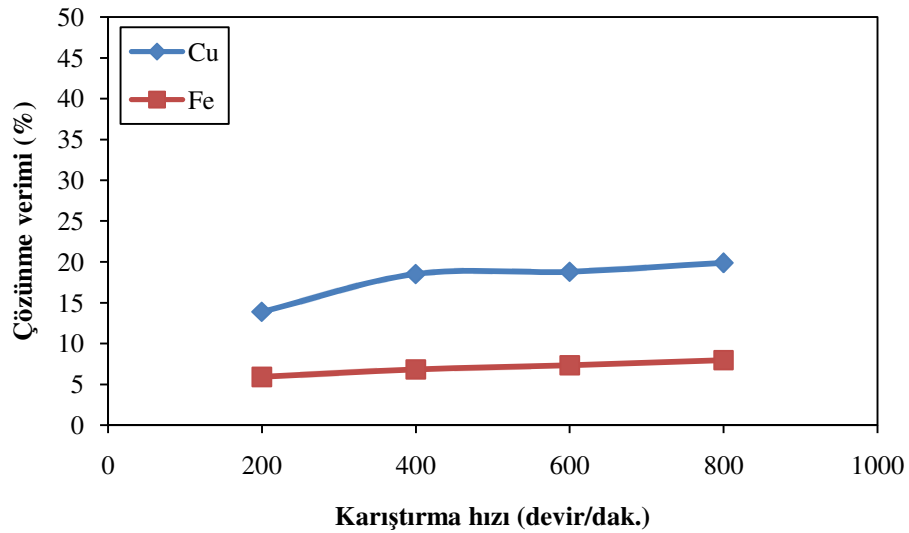
Karıştırma hızının çözünme verimine olan etkilerinin araştırıldığı deneylerde flotasyon konsantresi numunelerine 200, 400, 600 ve 800 devir/dakika karıştırma hızı uygulanarak, oda sıcaklığında ve 480 dakikalık sürede H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaCl liği yapılmıştır. 200 devir/dakikada %13,89 olarak elde edilen bakır verimi, 400

devir/dakikada % 18,51 değerine yükselmiştir. Karıştırma hızının 400 devir/dak.'nın üzerine yükseltilmesinin çözünme verimleri üzerinde fazla bir etkisi olmamıştır. 800 devir/dakika karıştırma hızında bakır ve demir çözünme verimleri sırasıyla % 19,86 ve % 7,95 olarak elde edilmiştir.

Tablo 4.26 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaCl liçinde karıştırma hızının metal çözünme verimine etkisi (tane boyutu: %85'i -38µm, çözünme süresi: 480 dak., katı-sıvı oranı: 1/10 g/mL, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimi: 0.5 M , NaCl derişimi: 0.5 M)

Karıştırma hızı (devir/dak.)	Ağırlık kaybı (%)	Cu çözünme verimi (%)	Fe çözünme verimi (%)	pH	Çözelti sıcaklığı (°C)
200	13,51	13,89	5,90	0,23	31
400	14,23	18,51	6,82	0,28	29
600	14,88	18,79	7,33	0,29	29
800	15,36	19,86	7,95	0.31	30

Lu ve diğeri., (2000) 600 D/dak. karıştırma hızına kadar çözünmenin arttığını, katı tanelerin süspansiyon içinde kalmasını sağlayacak ve çözeltildeki oksijen dağılımının yeterli olduğu karıştırma hızından yukarı hızlarda çözünmeyi etkilemediğini bildirmişlerdir.



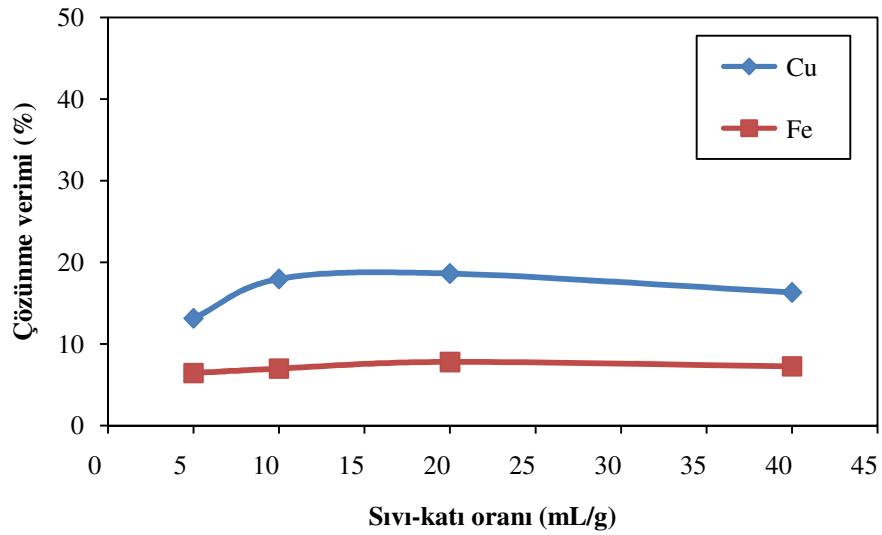
Şekil 4.35 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaCl liçinde karıştırma hızının metal çözünme verimine etkisi (tane boyutu: %85'i -38µm, çözünme süresi: 480 dak., katı-sıvı oranı: 1/10 g/mL, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimi: 0.5 M , NaCl derişimi: 0.5 M)

#### 4.3.5 $H_2SO_4$ -NaCl Liçinde Katı-Sıvı Oranının Metal Çözünme Verimine Etkisi

Katı/sıvı oranının çözünme verimlerine olan etkisini görmek üzere yapılan araştırmalar çeşitli (1/5, 1/10, 1/20, 1/40) katı-sıvı oranlarında, 0,5 M HCl ve 0,5 M NaCl derişiminde, oda sıcaklığında ve 480 dakika süre uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Deneylerden elde edilen sonuçlar Tablo 4.27 ve Şekil 4.36'de sunulmuştur.

Tablo 4.27  $H_2SO_4$ -NaCl liçinde katı-sıvı oranının metal çözünme verimine etkisi (tane boyutu: %85'i -38 $\mu$ m, çözünme süresi: 480 dak.,  $H_2SO_4$  derişimi: 0,5 M, NaCl derişimi: 0,5 M, karıştırma hızı:400 D/dak.)

Katı-sıvı oranı (g/mL)	Ağırlık kaybı (%)	Cu çözünme verimi (%)	Fe çözünme verimi (%)	pH	Çözelti sıcaklığı (°C)
1/5	11,31	13,20	6,43	0,24	30
1/10	14,44	17,94	6,98	0,27	29
1/20	14,70	18,61	7,79	0,28	29
1/40	14,00	16,29	7,25	0,26	30



Şekil 4.36  $H_2SO_4$ -NaCl liçinde katı-sıvı oranının metal çözünme verimine etkisi (tane boyutu: %85'i -38 $\mu$ m, çözünme süresi: 480 dak.,  $H_2SO_4$  derişimi: 0,5 M, NaCl derişimi: 0,5 M, karıştırma hızı:400 D/dak.)

Şekilden görüldüğü üzere, 1/5 katı-sıvı oranında bakır verimi diğerlerine göre daha düşük olup, % 13,20 olarak elde edilmiştir. Katı-sıvı oranının 1/10'un üzerine yükseltilmesinin çözünme verimi üzerinde etkisi olmamıştır. 1/10 katı-sıvı oranında bakır ve demir çözünme verimleri sırasıyla % 17,94 ve % 6,98 , ağırlık kaybı ise % 14,44 olarak tespit edilmiştir.

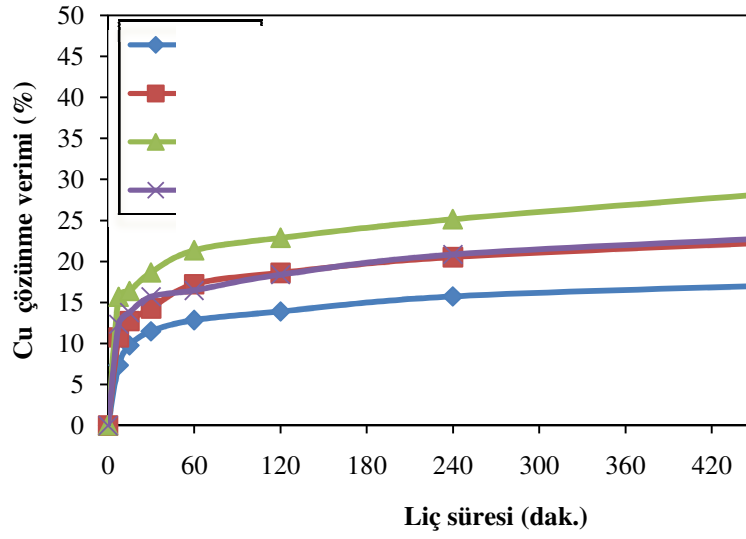
#### ***4.3.6 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaCl Liçinde Liç Sıcaklığının Metal Çözünme Verimine Etkisi***

Liç sıcaklığının bakır ve demir çözünmesine etkisinin incelendiği araştırmalarda, % 85'i -38 µm tane boyutunda flotasyon konsantresi numuneleri kullanılarak, liç sıcaklığı; 25, 50, 75 ve 95 °C ve liç süresi; 30, 60, 120, 240 ve 480 dakika olarak ayrı ayrı incelenmiştir. Deneyler kesintisiz olarak yapılmıştır. Her koşulda; ağırlık kaybı, çözünen bakır ve demir miktarları ve çözeltilerin pH'ları belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.28, Şekil 4.37 ve 4.38' da verilmiştir.

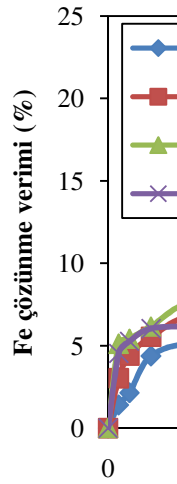


Tablo 4.28 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaCl liçinde liç sıcaklığının metal çözünme verimine etkisi (tane boyutu: %80'i - 38µm, katı-sıvı oranı: 1/10 g/mL, , H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimi: 0.5M, NaCl derişimi:0.5M, karıştırma hızı: 400 D/dak.)

Sıcaklık °C	Liç süresi (dakika)	Ağırlık kaybı (%)	Cu çözünme verimi (%)	Fe çözünme verimi (%)	pH
25	7,5	10,62	7,36	1,40	0,21
	15	11,39	9,77	2,14	0,21
	30	12,67	11,48	4,37	0,22
	60	13,25	12,83	5,24	0,24
	120	13,71	13,91	5,87	0,25
	240	14,65	15,73	6,14	0,27
	480	15,14	17,18	7,52	0,28
50	7,5	11,33	10,75	3,03	0,23
	15	12,62	12,72	4,40	0,23
	30	12,82	14,28	5,54	0,24
	60	13,49	17,21	6,93	0,24
	120	13,97	18,60	7,74	0,25
	240	14,55	20,52	8,12	0,27
	480	17,57	22,43	9,86	0,31
75	7,5	12,68	15,70	5,11	0,27
	15	12,94	16,41	5,43	0,27
	30	13,25	18,67	6,16	0,28
	60	14,51	21,33	7,73	0,29
	120	15,74	22,86	8,13	0,30
	240	17,28	25,12	8,96	0,32
	480	20,05	28,54	10,45	0,35
95	7,5	11,84	12,35	4,54	0,31
	15	12,27	13,76	5,27	0,33
	30	12,69	15,71	6,04	0,34
	60	13,84	16,46	6,23	0,36
	120	13,89	18,89	6,69	0,37
	240	14,23	20,84	7,23	0,39
	480	15,88	23,00	8,81	0,43



Şekil 4.37 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaCl liçinde çözünme sıcaklığının bakır çözünme etkisi (tane boyutu: %85'i -38µm, katı-sıvı oranı: 1/10 g/mL, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M, NaCl derişimi: 0,5 M, karıştırma hızı:400 D/ dak.)



Şekil 4.38 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaCl liçinde çözünme sıcaklığının demir çözünme etkisi (tane boyutu: %85'i -38µm, katı-sıvı oranı: 1/10 g/mL, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M, NaCl derişimi: 0,5 M, karıştırma hızı:400 D/dak.)

Tablo 4.28, Şekil 4.37 ve 4.38'de görüldüğü gibi çözünme bu hızla dakikalık süre içinde gerçekleşmektedir. Sıcaklığın ve süre çözünme verimlerinde çok büyük artış sağlanamamıştır. Bu nedenle kullanılan sülfürik asit liçinde olduğu gibi, sıcaklığın

yükseltilmesiyle yavaş bir şekilde artan demir ve bakır verimleri 95°C sıcaklıkta tekrar düşüş göstermiştir. En yüksek verim değerleri 75 °C liç sıcaklığında ve 480 dakikalık sürede % 28,54 Cu ve % 10,45 Fe olarak elde edilmiştir. Elde edilen bakır çözünme veriminin düşük olmasından dolayı, sülfürik asit liçinde yalnızca klorür iyonları kullanılmasının yeterli olmadığı anlaşılmıştır. Bundan sonraki deneyler sisteme oksijen verilerek yapılmıştır.

#### 4.3.7 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaCl Liçinde Oksijen Akış Hızının Metal Çözünme Verimine Etkisi

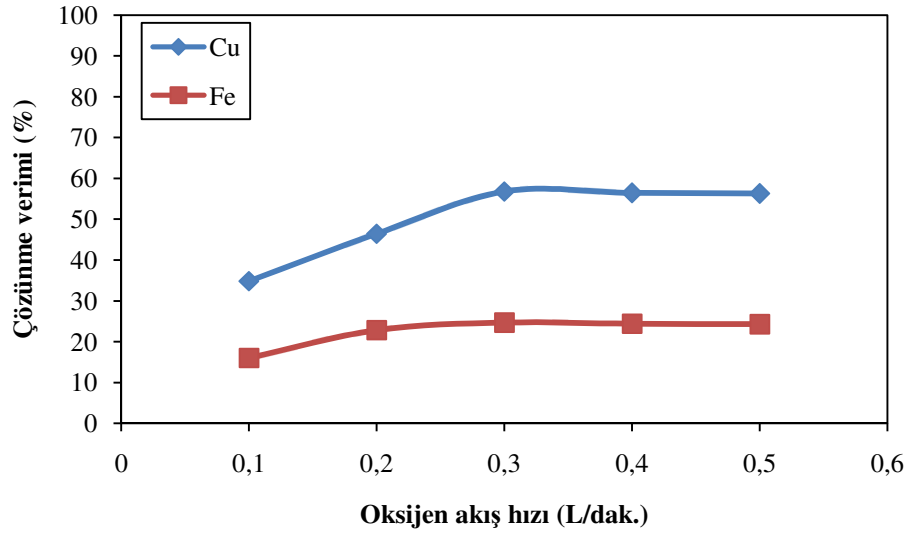
Oksijen akış hızının bakır çözünme verimine olan etkisini tespit etmek üzere 0,1 – 0,5 L/dak. arasında beş farklı oksijen akış hızında deneyler gerçekleştirilmiştir. Ayrıca sisteme oksijen verilmeden yapılan deney birlikte değerlendirilmiştir. Deneyler 75 °C liç sıcaklığı ve 480 dakikalık sürede yapılmıştır. Sisteme oksijen verilmeden gerçekleştirilen liç deneyinde bakır ve demir çözünme değerleri sırasıyla % 28,28 ve % 10,66 olarak elde edilmiştir. Tablo 4.29 ve Şekil 4.39’de görüldüğü üzere gibi oksijen akış hızının 0,1 den 0,3 L/dak.’ya yükseltilmesiyle bakır çözünme veriminde büyük bir yükselme gerçekleşmiştir. 0,1 L/dak. oksijen akış hızında % 34,82 olan bakır verimi, 0.3 L/dak. oksijen akış hızında % 56,77’ye yükselmiştir.

Tablo 4.29 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaCl liçinde oksijen akış hızının metal çözünme verimine etkisi (tane boyutu: %85’i -38µm, çözünme süresi: 480 dak., katı-sıvı oranı: 1/10 g/mL, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimi: 0,5 M, NaCl derişimi: 0,5 M, karıştırma hızı: 400 D/dak., çözünme sıcaklığı: 75 °C)

Oksijen akış hızı (L/dak.)	Ağırlık kaybı (%)	Cu çözünme verimi (%)	Fe çözünme verimi (%)	pH
0,0	20,12	28,28	10,66	0,33
0,1	22,01	34,82	16,02	0,54
0,2	25,22	46,43	22,83	0,56
0,3	27,55	56,77	24,66	0,60
0,4	27,43	56,52	24,39	0,55
0,5	27,28	56,31	24,28	0,55

Görüldüğü gibi sisteme ilave edilen oksijen, bakır çözünme veriminin yaklaşık iki katına yükselmesine neden olmuştur. Oksijen akış hızının 0,3 L/dak.’dan büyük değerlerinde çözünme verimleri birbirine çok yakın olarak elde edilmiştir. 0,3 L/dak. oksijen akış hızında demir çözünme verimi % 24,66, ağırlık kaybı ise % 27,55 olarak

tespit edilmiştir.



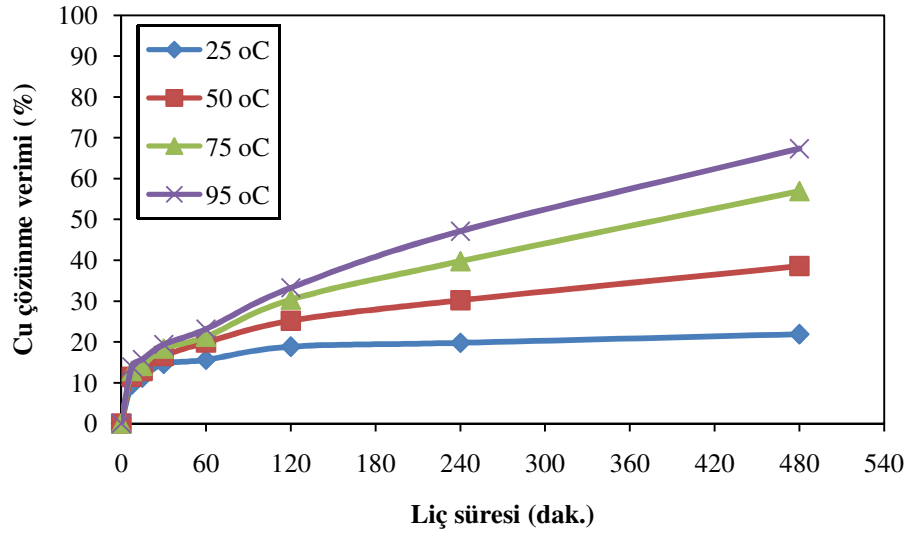
Şekil 4.39 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaCl liçinde oksijen akış hızının metal çözünme verimine etkisi (tane boyutu: %85'i -38µm, çözünme süresi: 480 dak., katı-sıvı oranı: 1/10 g/mL, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimi: 0,5 M, NaCl derişimi: 0,5 M, karıştırma hızı: 400 D/dak., çözünme sıcaklığı: 75 °C)

#### 4.3.8 Oksijen Kullanılmak Suretiyle Yapılan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaCl Liçinde Liç Sıcaklığının Metal Çözünme Verimine Etkisi

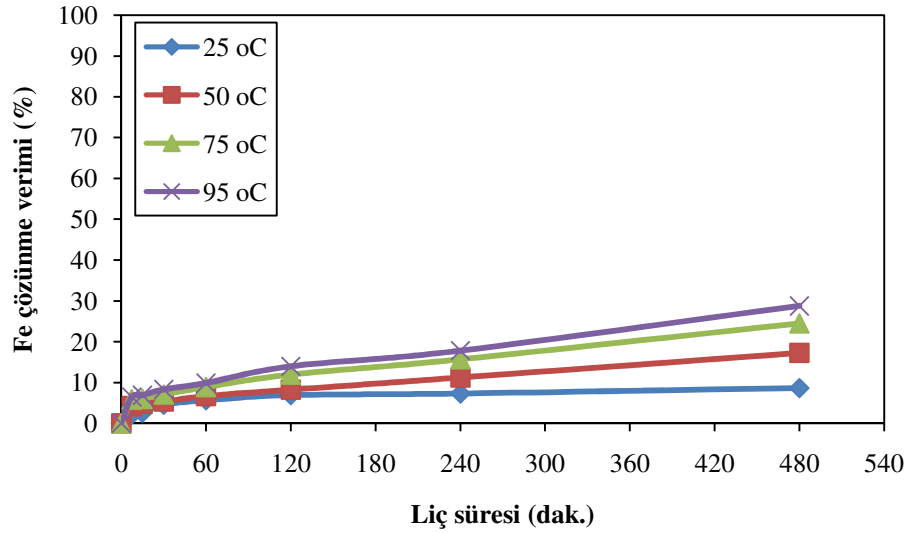
Araştırmalar 25, 50, 75 ve 95 °C sıcaklık, 30, 60, 120, 240 ve 480 dakikalık sürelerde ve 0,3 L/dak. oksijen akış hızında gerçekleştirilmiştir. Deneyler kesintisiz olarak yapılmıştır. Elde edilen bakır ve demir çözünme verimleri Tablo 4.30, Şekil 4.40 ve 4.41'de verilmiştir. Şekillerden de görüldüğü gibi, 25 °C sıcaklıkta yapılan liç deneylerinde sürenin artırılmasıyla bakır ve demir çözünme verimlerinde çok az bir yükselme gerçekleşmiştir. Sıcaklığın yükseltilmesiyle birlikte bakır ve demir çözünme verimlerinde hızlı artış söz konusu olmuştur. Sülfürik asit ve sodyum klorür kullanılarak 95 °C'de yapılan deneylerde oksijen bakır ve demir verimlerinde olan düşüşler, kısmi oksijen basıncı altında gerçekleştirilen deneylerde görülmemiştir. Bakır ve demir için en yüksek verim değerleri 95 °C sıcaklık 480 dakikada, sırasıyla % 67,32 ve % 28,75 olarak elde edilmiştir. Ağırlık kaybı ise % 30,06 olmuştur.

Tablo 4.30 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaCl liçinde (oksijen kullanılarak) liç sıcaklığının metal çözünme verimine etkisi (tane boyutu: %85'i -38µm, katı-sıvı oranı: 1/10 g/mL, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimi:0,5 M, NaCl derişimi: 0,5 M, karıştırma hızı: 400 D/dak., oksijen akış hızı: 0,3 L/dak.)

Sıcaklık °C	Liç süresi (dakika)	Ağırlık kaybı (%)	Cu çözünme verimi (%)	Fe çözünme verimi (%)	pH
25	7,5	10,74	9,50	2,16	0,30
	15	11,58	11,26	2,59	0,32
	30	13,10	14,61	4,58	0,33
	60	13,27	15,63	5,63	0,33
	120	13,86	18,78	6,89	0,35
	240	15,04	19,79	7,32	0,35
	480	16,67	21,84	8,61	0,36
50	7,5	11,80	11,43	4,21	0,31
	15	13,00	12,89	4,77	0,31
	30	14,28	16,55	5,32	0,32
	60	14,33	19,83	6,66	0,34
	120	15,85	25,16	8,24	0,37
	240	17,63	30,22	11,21	0,42
	480	20,85	38,59	17,27	0,47
75	7,5	13,36	12,84	5,78	0,42
	15	13,78	14,10	5,92	0,44
	30	15,57	18,37	7,05	0,48
	60	16,08	21,28	8,82	0,50
	120	16,57	30,33	11,94	0,51
	240	18,33	39,75	15,71	0,53
	480	27,89	56,96	24,45	0,58
95	7,5	14,64	13,91	6,46	0,51
	15	16,22	15,69	6,87	0,53
	30	16,81	19,38	8,30	0,54
	60	18,56	23,12	9,84	0,56
	120	21,14	33,25	13,96	0,57
	240	22,86	47,09	17,82	0,58
	480	30,06	67,32	28,75	0,65



Şekil 4.40  $H_2SO_4$ -NaCl liçinde (oksijen kullanılarak) liç sıcaklığının bakır çözünme verimine etkisi (tane boyutu: %85'i -38 $\mu$ m, katı-sıvı oranı: 1/10 g/mL,  $H_2SO_4$  derişimi: 0,5 M, NaCl derişimi: 0,5 M, karıştırma hızı: 400 D/dak., oksijen akış hızı: 0,3 L/dak.)



Şekil 4.41  $H_2SO_4$ -NaCl liçinde (oksijen kullanılarak) liç sıcaklığının demir çözünme verimine etkisi (tane boyutu: %85'i -38 $\mu$ m, katı-sıvı oranı: 1/10 g/mL,  $H_2SO_4$  derişimi: 0,5 M, NaCl derişimi: 0,5 M, karıştırma hızı: 400 D/dak., oksijen akış hızı: 0,3 L/dak.)

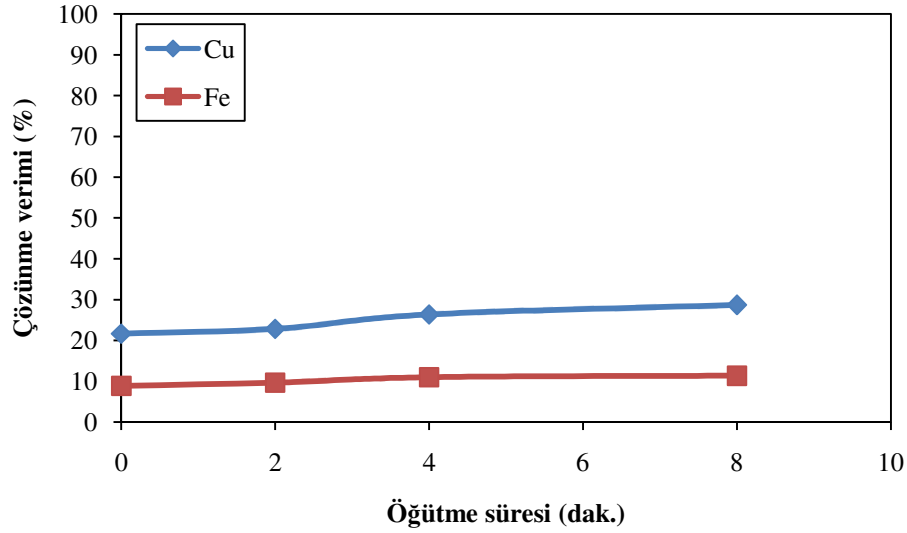
#### ***4.3.9 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaCl Liçinde Öğütme Süresinin Metal Çözünme Verimine Etkisi***

Değişik tane iriliklerine ö□

Şekilden de görüldüğü gibi öğütme süresi arttıkça bakır ve demir verimlerinde bir miktar yükselme gerçekleşmiştir. Öğütme işlemi yapılmadan orjinal kalkopirit flotasyon konsantresi ile yapılan liç deneyinde % 67,10 olarak tespit edilen bakır çözünme veriminin, halkalı değirmende 8 dakika öğütülen numuneyle yapıldığında % 79,10'a yükseldiği izlenmiştir. Numunenin öğütülmesi ile demir çözünme verimlerinde fazla bir değişiklik olmamıştır. 8 dakikalık öğütme sonunda yapılan liç deneyinde demir çözünme veriminin % 29,37' ye, ağırlık kaybının ise % 38,71'e yükseldiği tespit edilmiştir.

Tablo 4.32 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaCl liçinde öğütme süresinin metal çözünme verimine etkisi (çözünme süresi: 480 dak., katı-sıvı oranı: 1/10 g/mL, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimi: 0.5 M, NaCl derişimi: 0.5 M, karıştırma hızı:400 D/ dak., çözünme sıcaklığı: 25 °C, oksijen akış hızı: 0.3 L/dak.)

Öğütme süresi (dakika)	Ağırlık kaybı (%)	Cu çözünme verimi (%)	Fe çözünme verimi (%)	pH
0	16,73	21,67	8,85	0,36
2	17,74	22,85	9,63	0,37
4	20,06	26,38	10,97	0,39
8	22,30	28,66	11,34	0,40



Şekil 4.43 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaCl liçinde öğütme süresinin metal çözünme verimine etkisi (çözünme süresi: 480 dak., katı-sıvı oranı: 1/10 g/mL, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimi: 0,5 M, NaCl derişimi: 0,5 M, karıştırma hızı:400 D/dak., çözünme sıcaklığı: 25 °C, oksijen akış hızı: 0.3 L/dak.)



Öğütme süresinin etkisi araştırmaları, 25 °C sıcaklığında tekrarlanmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 4.32 ve Şekil 4.43’de sunulmuştur. Öğütme yapılmaksızın 0.3 L/dak. kısmi oksijen basıncı altında liç yapılan kalkopirit konsantresinin bakır ve demir çözünme verimleri sırasıyla % 21,67 ve % 8,85 olarak belirlenmiştir. Halkalı değirmende 2, 4 ve 8 dakika öğütülen numunelerin bakır ve demir çözünme değerlerinde fazla bir artış olmamıştır. 8 dakikalık öğütme sonunda bakır ve demir çözünme verimleri sırasıyla % 28,66 ve % 11,34 olarak tespit edilmiştir. Her iki sıcaklık değerinde yapılan deneylerle, orjinal flotasyon konsantresinin tane boyutunu küçültmenin çözünme verimlerinde fazla bir artış sağlamadığı tespit edilmiştir.

#### ***4.3.10 Atmosferik Koşullarda H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaCl Liçinde Kalkopirit Konsantresinden Bakır Çözünme Kinetiği***

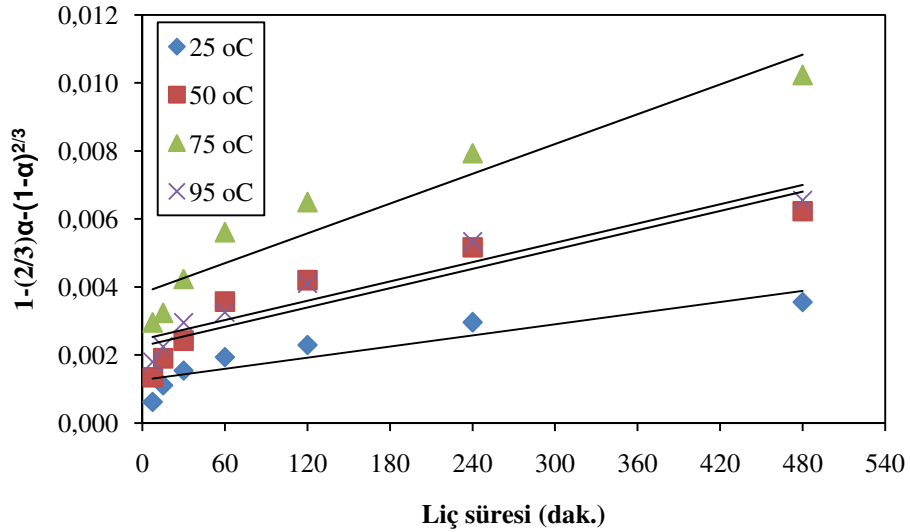
Bazı araştırmacılar kalkopiritin liç süresinin ilerlemesiyle birlikte çözünmeyi pasifize eden tabakanın oluşmasıyla çözünmenin engellendiğini ifade etmektedirler (Dutrizac,1978; Parker ve diğer., 1981; Peters, 1976). Elektrokimyasal çalışmalar pasivasyonun oksitleyici çözünme ile potansiyel bölgede gerçekleştiğini ve yüzey tabakasının oluşumunun çözünmeyi engellediğini göstermektedir. Son zamanlarda yapılan araştırmalarda pasivasyonun kritik potansiyelde klorür konsantrasyonu, sıcaklık ve bazı empüriteler tarafından etkilendiği konusunda fikir birliğine varılmıştır. Her ne kadar liç işlemi süresince elementel kükürt oluşumu kabul ediliyorsa da çoğu araştırmacılar kükürtün çözünme olayını pasifize ettiğini kabul etmemektedirler. Lu ve diğer., (2000b) klorür iyonlarının, katı-sıvı arayüzeyinde biriken kükürtün morfolojisini değiştirdiğini ve çok kristal ve poroz yapıya dönüştürdüğünü, böylece çözünmenin ilerlemesinin devam ettiğini bildirmişlerdir. Bu çalışmada H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaCl liç kinetiği oksijenin kullanıldığı ve kullanılmadığı durum için ayrı ayrı incelenmiştir. Oksijenin kullanılmaması durumunda reaksiyonun difüzyon kontrollü olduğu kanaatine varılmıştır. Reaksiyonun oldukça yavaş bir şekilde gerçekleşmesi ve klorür iyonlarının miktarının fazla olmaması oluşan elementel kükürt tabakasının amorf, yani geçirgen olmadığına işaret etmektedir. Ayrıca kimyasal reaksiyon kontrollü modele göre yapılan hesaplama sonucu  $E_a=4.7$  kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjisi değerinin düşük olarak elde

edilmesi çözünmenin elementel kükürt tabakasından difüzyonla gerçekleştiğini doğrulamaktadır.

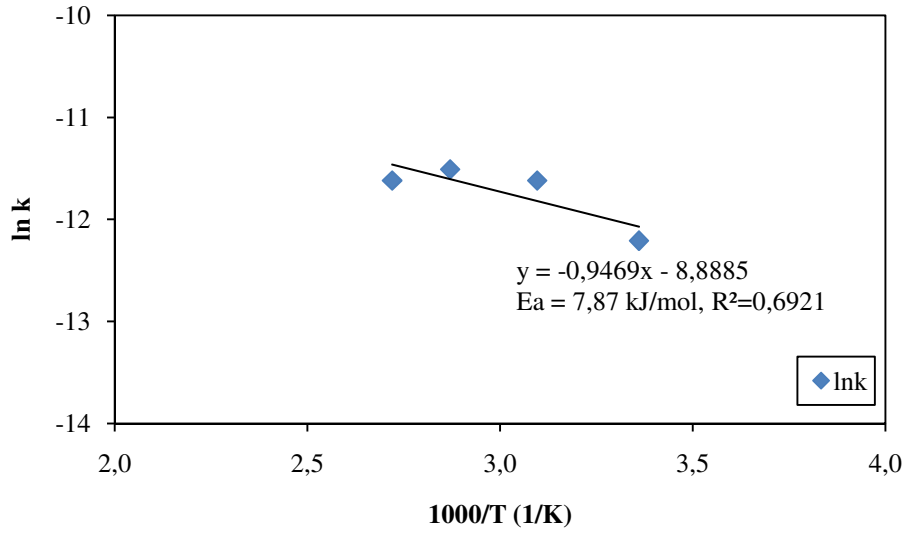
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaCl liç kinetiğini saptamak amacıyla deneysel çalışmalardan elde edilen veriler, shrinking core modele (difüzyon kontrollü küçülen çekirdek modeli) göre incelenmiştir :

$$1-(2/3)\alpha-(1-\alpha)^{2/3} = k_d t \quad (4.12)$$

Değişik sıcaklıklarda yapılan bakır liç deney sonuçları difüzyon kontrollü olarak değerlendirilmiş ve  $1-(2/3)\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$  ile zamanın fonksiyonu olarak çizilerek Şekil 4.44'de sunulmuştur. Her bir sıcaklık için elde edilen doğruların eğiminden hız sabitlerinin değerleri hesaplanmıştır. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaCl çözeltisi içinde kalkopiritten bakır çözünmesi için aktivasyon enerjisi Şekil 4.45'deki doğrunun eğiminden  $E_a = -8,314 \times (-0,9469) = 7,87$  kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjisinin 7,87 gibi düşük bir değer olarak belirlenmesi prosesin difüzyon kontrollü olduğunu doğrulamaktadır.



Şekil 4.44 Kalkopirit konsantrasyonunun atmosferik koşullarda H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaCl liçinde bakırın çözünmesi için farklı sıcaklıklardaki reaksiyon hız sabitinin zamana bağlı olarak değişimi (difüzyon modeli)



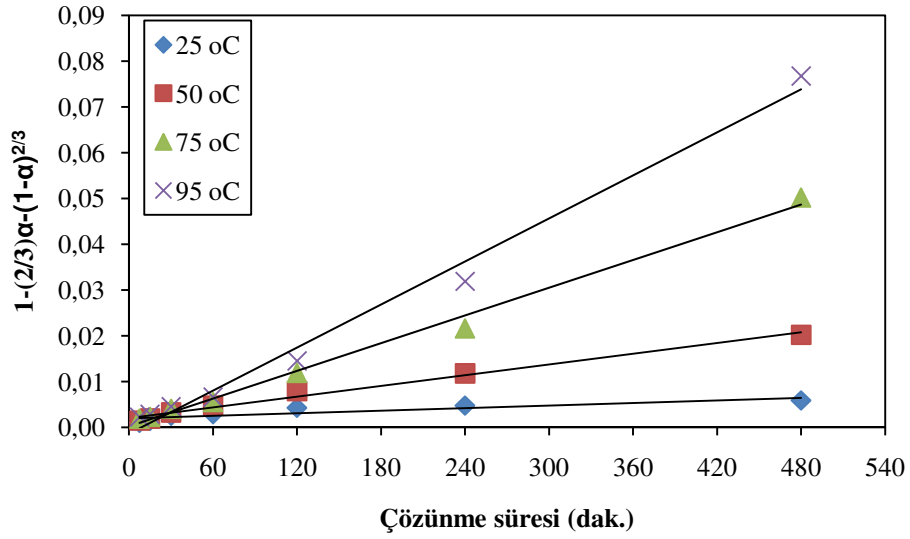
Şekil 4.45 Kalkopirit konsantresinin atmosferik koşullarda H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaCl liçinde bakırın çözünmesi için Arrhenius eğrisi (difüzyon modeli)

#### 4.3.11 Atmosferik Koşullarda Oksijen Kullanılmak Suretiyle Yapılan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaCl Liçinde Kalkopirit Konsantresinden Bakır Çözünme Kinetiği

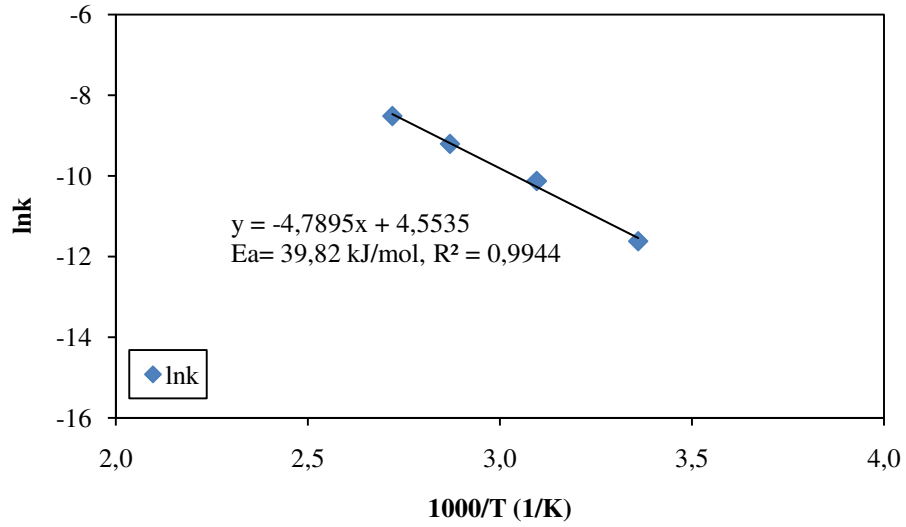
Atmosferik koşullarda kısmi oksijen basıncı altında H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaCl liç kinetiğini saptamak amacıyla deneysel çalışmalardan elde edilen veriler, küçülen çekirdek modelinde reaksiyonun difüzyon ve kimyasal olarak kontrol edilmesi durumuna göre ayrı ayrı incelenmiştir. Küçülen çekirdek modelinde reaksiyonun difüzyon ve kimyasal olarak incelenmesinde kullanılan eşitlikler aşağıda görülmektedir.

Reaksiyonun difüzyon kontrollü olması durumunda  $1-(2/3)\alpha-(1-\alpha)^{2/3} = k_d t$ , kimyasal kontrollü olarak incelenmesinde  $1-(1-\alpha)^{1/3} = k_r t$  eşitlikleri kullanılmıştır. Değişik sıcaklıklarda bakır liç deney sonuçları  $1-(2/3)\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$  ve  $1-(1-\alpha)^{1/3}$  ile zamanın fonksiyonu olarak çizilerek Şekil 4.46 ve Şekil 4.48'da sunulmuştur. Her bir sıcaklık için elde edilen doğruların eğiminden hız sabitlerinin değerleri hesaplanmıştır.

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaCl çözeltisi içinde kısmi oksijen basıncı altında kalkopiritten bakır çözünmesi için aktivasyon enerjisi reaksiyonun difüzyon kontrollü olması durumunda Şekil 4.47'deki doğrunun eğiminden  $E_a = -8,314 \times (-4,7895) = 39,82$  kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

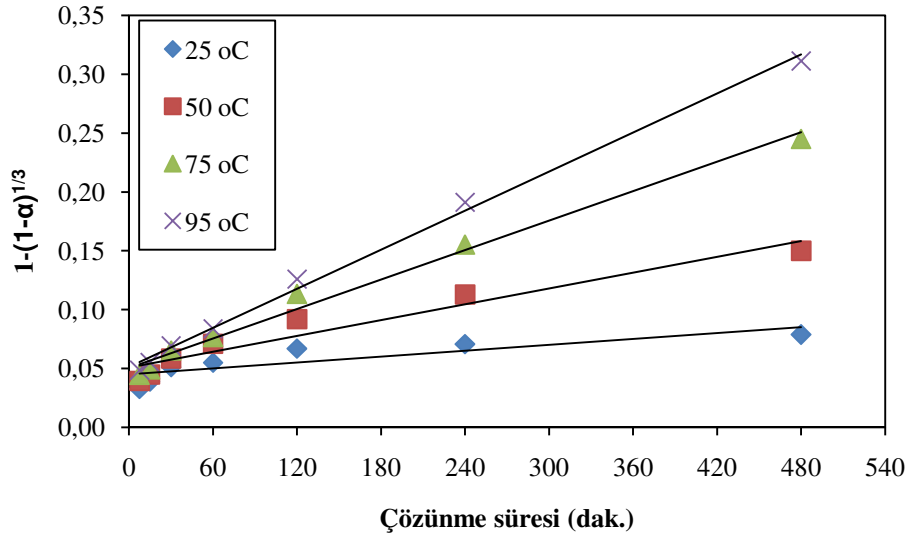


Şekil 4.46 Kalkopirit konsantrasyonunun atmosferik koşullarda oksijen kullanılarak gerçekleştirilen  $H_2SO_4$ -NaCl liçinde bakırın çözünmesi için farklı sıcaklıklardaki reaksiyon hız sabitinin zamana bağlı olarak değişimi (difüzyon modeli)

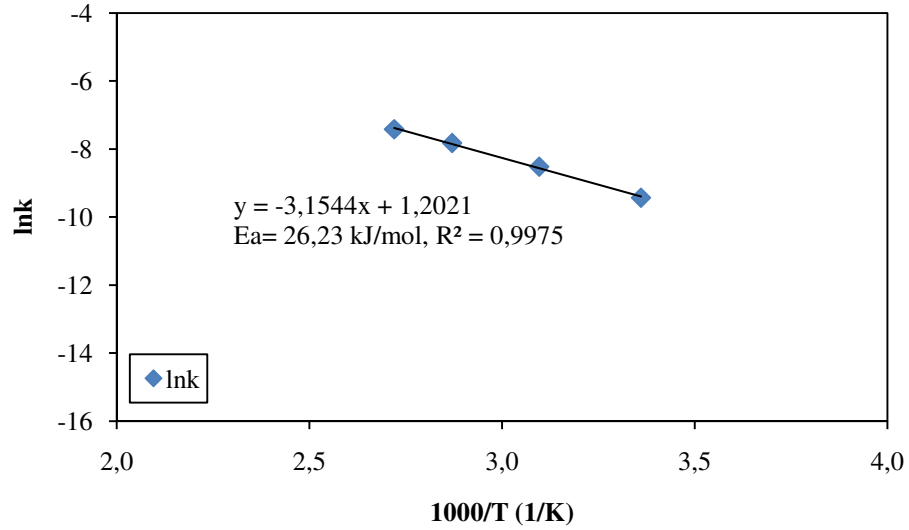


Şekil 4.47 Kalkopirit konsantrasyonunun atmosferik koşullarda oksijen kullanılarak gerçekleştirilen  $H_2SO_4$ -NaCl liçinde bakırın çözünmesi için Arrhenius eğrisi (difüzyon modeli)

$H_2SO_4$ -NaCl çözeltisi içinde 0,3 L/dak. oksijen kullanılmak suretiyle kalkopiritten bakır çözünmesi için aktivasyon enerjisi reaksiyonun kimyasal kontrollü olması durumunda Şekil 4.49'deki doğrunun eğiminden  $E_a = -8.314 \times (-3,1544) = 26,23 \text{ kJ/mol}$  olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.48 Kalkopirit konsantrasyonunun atmosferik koşullarda oksijen kullanılarak gerçekleştirilen  $H_2SO_4$ -NaCl liçinde bakırın çözünmesi için farklı sıcaklıklardaki reaksiyon hız sabitinin zamana bağlı olarak değişimi (kimyasal reaksiyon modeli)



Şekil 4.49 Kalkopirit konsantrasyonunun atmosferik koşullarda oksijen kullanılarak gerçekleştirilen  $H_2SO_4$ -NaCl liçinde bakırın çözünmesi için Arrhenius eğrisi (kimyasal reaksiyon modeli)

Elde edilen doğruların eğiminden hesaplanan aktivasyon enerjileri difüzyon kontrollü ve kimyasal kontrollü kinetik modeller için sırasıyla 39,82 ve 26,23 kJ/mol olarak tespit edilmiştir. 39,82 kJ/mol değeri difüzyon kontrollü model için yüksek bir değerdir. Literatürden elde edilen veriler de birlikte değerlendirildiğinde çözünme

mekanizmasının kimyasal reaksiyon kontrollü olarak değerlendirilmesi uygun görülmektedir. Düşük sıcaklıklarda kimyasal reaksiyon daha yavaş bir şekilde gerçekleşmektedir. Ayrıca Lu ve diğer., aynı konuda yaptıkları araştırmada (2000b)'nin klorür iyonlarının, katı-sıvı arayüzeyinde biriken kükürtün morfolojisini değiştirdiğini, çok kristal ve poroz yapıya dönüştürdüğünü ve çözeltinin reaksiyon yüzeyine geçişine izin verdiğini ifade etmişlerdir. Bu araştırmada  $H_2SO_4$ -NaCl çözeltisinden 25-95 °C sıcaklık aralığında kalkopirit konsantresinden bakır çözünmesi için liç kinetiği kimyasal reaksiyon kontrollü olarak değerlendirilmiş ve reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli aktivasyon enerjisi 26,23 kJ/mol olarak belirlenmiştir.

#### 4.3.12 Sonuç

Kalkopirit konsantresinin atmosferik koşullarda  $H_2SO_4$ -NaCl ortamında 25 °C'den 95 °C'ye kadar olan sıcaklık değerlerinde liç edilmesiyle ilgili araştırmalarda aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır:

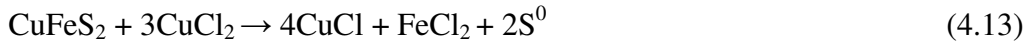
- 1) Klorür iyonu konsantrasyonu, sıcaklık ve kısmi oksijen basıncı reaksiyon kinetiği üzerinde önemli rol oynamaktadır.
- 2) Atmosferik koşullarda  $H_2SO_4$ -NaCl liç araştırmalarında, sülfürik asitin tek başına kullanıldığı deneylere benzer sonuçlar elde edilmiştir. 95 °C sıcaklık ve değişik sürelerde yapılan deneylerde elde edilen bakır ve demir çözünme oranları, 75 °C sıcaklıkta elde edilenlere göre daha düşük olarak tespit edilmiştir. Bunun nedeni daha önce de ifade edildiği gibi kaynama noktasına yakın sıcaklıkta oksijen çözünürlüğünün düşmesidir. 75 °C sıcaklık ve 480 dakikalık liç süresi sonunda bakır ve demir çözünme verimleri sırasıyla % 28,54 ve % 10,45 olarak elde edilmiştir.
- 3) Atmosferik koşullarda oksijen kullanılmak suretiyle gerçekleştirilen  $H_2SO_4$ -NaCl liç deneylerinde 75°C sıcaklık değerinden sonra da bakır ve demir çözünme verimlerinin artmaya devam ettiği görülmüş ve en yüksek bakır ve demir çözünme verimleri 95 °C liç sıcaklığında elde edilmiştir. 95 °C sıcaklık ve 480 dakikalık süre sonunda bakır % 67,32 , demir % 28,75 verimle çözeltilmiştir.

alınabilmiştir.

- 4) Halkalı değirmende 8 dakika öğütülmüş ( $d_{80}=10.2 \mu\text{m}$ ) kalkopirit konsantresinin 0.3 L/dakika oksijen akış hızı uygulanarak, 95 °C sıcaklık ve 480 dakikalık liç süresi sonunda NaCl varlığında  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ile atmosferik koşullarda liçinde, % 79.10 bakır ve % 29.37 demir çözünme verimi elde edilmiştir. Aynı numunenin 25 °C sıcaklık ve 480 dakikalık sürede liç yapılmasıyla bakır ve demir sırasıyla % 28,66 ve % 11,34 verimle çözeltilmeye alınabilmiştir.
- 5) Görüldüğü gibi oksijen yardımıyla klorür-sülfat karışımı liç prosesi atmosferik basınç altında başarılı bir şekilde uygulanabilmektedir.
- 6) Klorür iyonları, ortama demir (III) klorür şeklinde ilave edilmediği için liç çözeltilisindeki demir içeriği, demir (III) klorür liçine göre daha azdır ve eğer başlangıç koşulları iyi seçilirse 4.11 eşitliğine göre demirin önemli bir kısmı bazı sülfatların natrojarosit [ $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ] şeklinde çökebilmektedir.
- 7)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -NaCl liçinde bakır çözünürlüğünün hızlı, demir çözünürlüğünün ise daha yavaş bir şekilde gerçekleştiği tespit edilmiştir.
- 8)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -NaCl liçinde çözeltme çalışmaları sonunda elde edilen veriler kullanılarak 25'den 95'e kadar değişen sıcaklık aralıklarında kalkopirit konsantre numunesinden bakır çözünme kinetiği incelenmesi sonucu sisteme oksijen verilmeden hesaplanan aktivasyon enerjisi 7,87 kJ/mol olarak belirlenmiş ve proses difüzyon kontrollü olarak değerlendirilmiştir.
- 9) 25'den 95'e kadar değişen sıcaklık aralıklarında oksijen kullanılarak yapılan liç deneylerinde hesaplanan aktivasyon enerjisi 26,23 kJ/mol olarak belirlenmiş ve proses kimyasal reaksiyon kontrollü olarak değerlendirilmiştir. Sisteme oksijen verilmesi ve çözeltide klorür iyonlarının varlığı kalkopiritin oksidasyonu sırasında gözenekli yapıdaki kükürt tabakasının oluşmasını sağlayarak reaktiflerin reaksiyon yüzeyine ulaşmalarını hızlandırmaktadır.
- 10)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -NaCl liçi, kullanılan reaktifler açısından diğer liçlere nazaran çok daha ekonomiktir.
- 11) Her ne kadar bakır çözünmesi hızlı ve demir çözünmesi yavaş ise de, klorür iyonlarının varlığı bakırın elektro kazanımından önce çözelti saflaştırılmasını zorlaştıracaktır.

#### 4.4 Kalkopirit Konsantresinin Atmosferik Koşullarda Bakır (II) Klorür Liçi Araştırmaları

Küre kalkopirit flotasyon konsantresinin bakır (II) klorür liç araştırmaları kapsamında, liç süresinin,  $\text{Cu}^{2+}$  konsantrasyonunun, HCl konsantrasyonunun, NaCl konsantrasyonunun, karıştırma hızının, katı-sıvı oranının ve çözünme sıcaklığının bakır ve demir çözünmesine olan etkileri araştırılmıştır. Liç işlemleri sonucunda numuneden çözüldürülen bakır ve demir tayini AAS ile yapılmıştır. Süzme işlemi sonucunda elde edilen artık kurutulup tartıldıktan sonra meydana gelen toplam çözünme (ağırlık kaybı) miktarları takip edilmiştir. Ayrıca öngörülen karıştırma süreleri sonunda, çözeltilerin pH ölçümleri yapılmıştır. Deneylerde 50'şer gram konsantre numunesi kullanılmıştır. Kalkopirit konsantresinin bakır (II) klorür çözeltilisindeki liç işlemi aşağıdaki reaksiyonlara bağlı olarak gerçekleşmektedir:



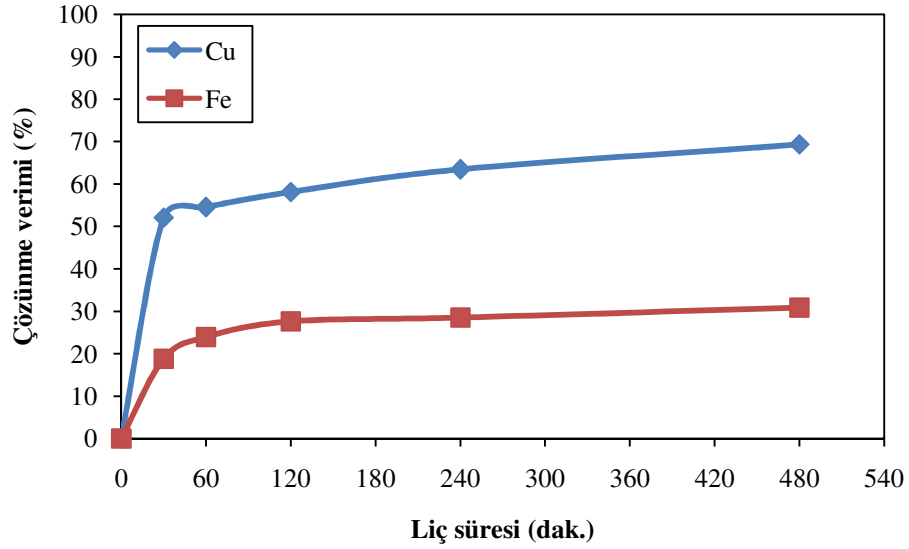
##### 4.4.1 Bakır (II) Klorür Liçinde Liç Süresinin Metal Çözünme Verimine Etkisi

Liç süresinin etkisinin incelendiği araştırmalar; 80 °C sıcaklıkta ve 30, 60, 120, 240 ve 480 dakikalık süreler uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Deneyler kesintisiz olarak yapılmıştır. Her koşulda ağırlık kaybı, çözünen bakır ve demir oranları belirlenmiş ve pH ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.33 ve Şekil 4.50'de sunulmuştur. Elde edilen sonuçlara göre ilk otuz dakikada çözünme hızının yüksek olduğu görülmektedir. Bakır çözünme verimi % 52,08'e, demir çözünme verimi ise % 18,79'a yükselmiştir. Liç süresi arttıkça bakır ve demir çözünmesi azalan hızda artmaya devam ederek 480 dakika sonunda % 69,37 Cu ve % 30,86 Fe değerlerine ulaşılmıştır. Ağırlık kaybı ise % 32,87 olarak elde edilmiştir.



Tablo 4.33 Bakır (II) klorür liçinde liç süresinin metal çözünme verimine etkisi (tane boyutu: %85'i - 38 $\mu$ m, Cu<sup>2+</sup> derişimi: 50 g/L, HCl derişimi: 30 g/L, NaCl derişimi: 250 g/L, karıştırma hızı:400 D/dak., katı-sıvı oranı: 1/10 g/L, çözünme sıcaklığı: 80 °C)

Sıcaklık °C	Liç süresi (dakika)	Ağırlık kaybı (%)	Cu çözünme verimi (%)	Fe çözünme verimi (%)	pH
80	30	23,07	52,08	18,79	-0,77
	60	26,34	54,53	23,92	-0,83
	120	28,92	58,12	27,64	-0,87
	240	31,51	63,44	28,53	-0,84
	480	32,87	69,37	30,86	-0,95



Şekil 4.50 Bakır (II) klorür liçinde liç süresinin metal çözünme verimine etkisi (tane boyutu: %85'i -38 $\mu$ m, Cu<sup>2+</sup> derişimi: 50 g/L, HCl derişimi: 30 g/L, NaCl derişimi: 250 g/L, karıştırma hızı:400 D/dak., katı-sıvı oranı: 1/10 g/L, çözünme sıcaklığı: 80 °C)

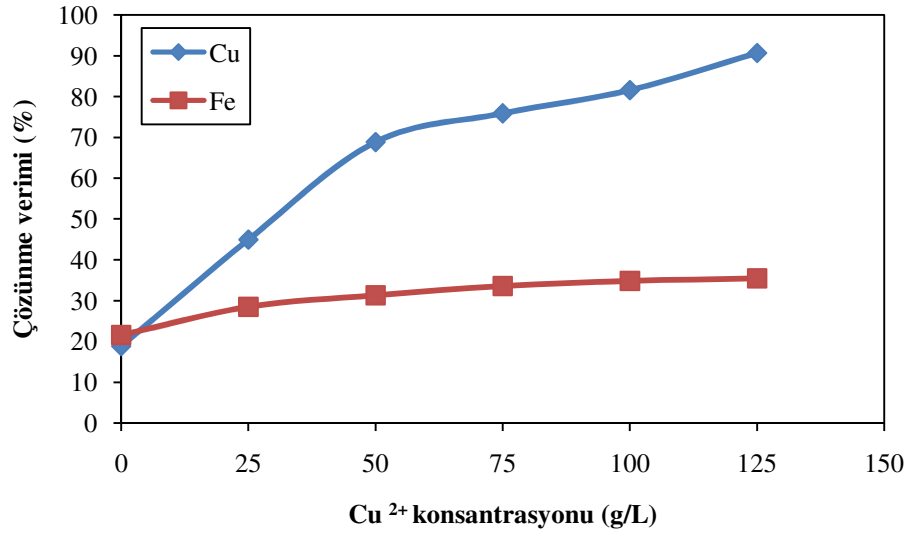
#### 4.4.2 Bakır (II) Klorür Liçinde Cu<sup>2+</sup> Konsantrasyonunun Metal Çözünme Verimine Etkisi

Cu<sup>2+</sup> konsantrasyonunun çözünme verimine etkisinin incelendiği araştırmalar 0, 25, 50, 75, 100 ve 125 g/L konsantrasyonlarında, 80 °C sıcaklık ve 480 dakikalık süre uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.34 ve Şekil 4.51' de sunulmuştur. Şekilden de görüldüğü gibi Cu<sup>2+</sup> konsantrasyonunun artmasıyla

bakır ve demir çözünme verimi çok hızlı bir artış göstermektedir.  $\text{Cu}^{2+}$  kullanılmadığında ise çözünme verimleri çok düşük kalmıştır. Bakır için % 18,83, demir için % 21,56 verim değerleri elde edilmiştir. En yüksek verim değerlerinin elde edildiği 125 g/L  $\text{Cu}^{2+}$  konsantrasyonunda, bakır ve demir çözünürlükleri sırasıyla % 90,64 ve % 35,40'a yükselmiştir. Ağırlık kaybı ise % 35,62 olarak tespit edilmiştir.

Tablo 4.34 Bakır (II) klorür liçinde  $\text{Cu}^{2+}$  konsantrasyonunun metal çözünme verimine etkisi (tane boyutu: %85'i -38 $\mu\text{m}$ , liç süresi: 480 dak., HCl derişimi: 30 g/L, NaCl derişimi: 250 g/L, karıştırma hızı:400 D/ dak., katı-sıvı oranı: 1/10 g/mL, çözünme sıcaklığı: 80 °C)

$\text{Cu}^{2+}$ konsantrasyonu (g/L)	Ağırlık kaybı (%)	Cu çözünme verimi (%)	Fe çözünme verimi (%)	pH
0	15,80	18,83	21,56	-0,79
25	25,84	44,94	28,43	-0,94
50	32,79	68,83	31,27	-0,97
75	34,72	75,86	33,53	-1,05
100	35,34	81,57	34,77	-1,17
125	35,62	90,64	35,40	-1,27



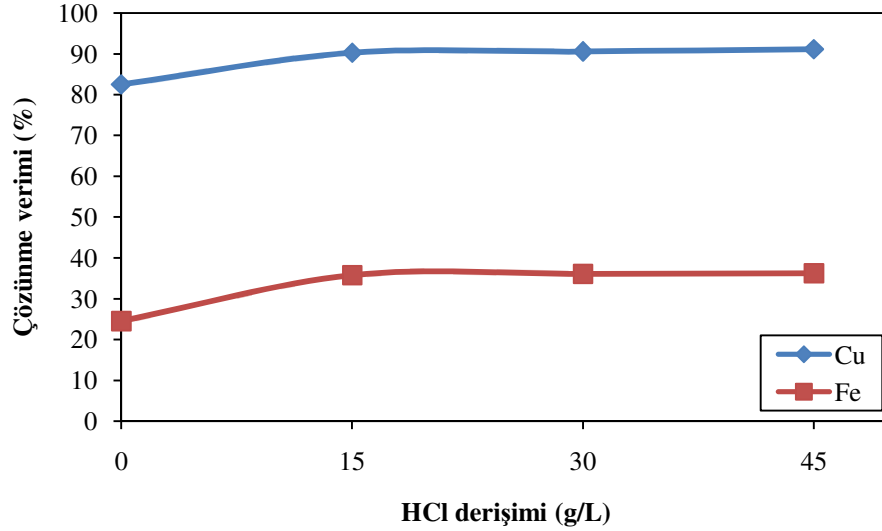
Şekil 4.51 Bakır (II) klorür liçinde  $\text{Cu}^{2+}$  konsantrasyonunun metal çözünme verimine etkisi (tane boyutu: %85'i -38 $\mu\text{m}$ , liç süresi: 480 dak., HCl derişimi: 30 g/L, NaCl derişimi: 250 g/L, karıştırma hızı:400 D/ dak., katı-sıvı oranı: 1/10 g/mL, çözünme sıcaklığı: 80 °C)

#### 4.4.3 Bakır (II) Klorür İçinde HCl Derişiminin Metal Çözünme Verimine Etkisi

HCl derişiminin etkisi araştırmaları; 0, 15, 30 ve 45 g/L asit derişimlerinde ve 80 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Deneyler kesintisiz olarak 480 dakika süreyle yapılmıştır. Elde edilen bulgular Tablo 4.35 ve Şekil 4.52’de verilmiştir.

Tablo 4.35 Bakır (II) klorür liçinde HCl derişiminin metal çözünme verimine etkisi (tane boyutu: %85’i -38µm, çözünme süresi: 480 dak., Cu<sup>2+</sup> derişimi: 125 g/L, NaCl derişimi: 250 g/L, karıştırma hızı:400 D/ dak., katı-sıvı oranı: 1/10 g/mL, çözünme sıcaklığı: 80 °C)

HCl derişimi (g/L)	Ağırlık kaybı (%)	Cu özünme verimi (%)	Fe özünme verimi (%)	pH
0	31,25	82,51	24,52	-0,93
15	35,58	90,27	35,77	-1,17
30	36,12	90,55	36,09	-1,25
45	36,44	91,13	36,24	-1,30



Şekil 4.52 Bakır (II) klorür liçinde HCl derişiminin metal çözünme verimine etkisi (tane boyutu: %85’i -38µm, çözünme süresi: 480 dak., Cu<sup>2+</sup> derişimi: 125 g/L, NaCl derişimi: 250 g/L, karıştırma hızı:400 D/ dak., katı-sıvı oranı: 1/10 g/mL, çözünme sıcaklığı:80 °C)

Tablo ve Şekilden de görüldüğü gibi 15 g/L hidroklorik asit konsantrasyonundan daha yüksek konsantrasyonlarda asit kullanıldığında bakır ve demir çözünmesi çok az etkilenmektedir. Asit kullanılmadan yapılan deneyde ise bakır ve demir çözünme

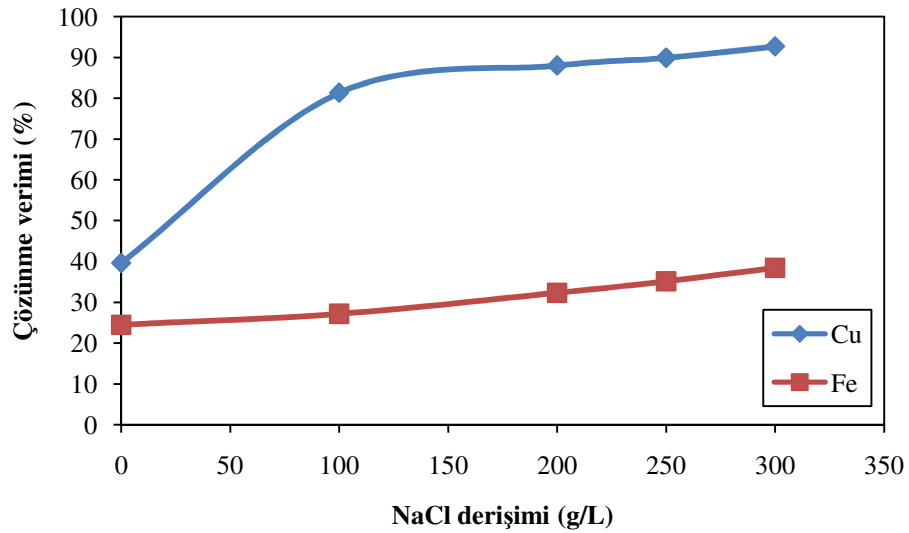
verim değerleri daha düşük olup, % 82,51 ve % 24,52 olarak elde edilmiştir. Bulgular 15 g/L asit derişimindeki çözeltilerin kullanılmasının yeterli olacağını ortaya koymaktadır. Bu konsantrasyonda bakır ve demir çözünme verimleri sırasıyla % 90,27 ve % 35,77 olarak tespit edilmiştir. Ağırlık kaybı ise % 35,58 olmuştur.

#### 4.4.4 Bakır (II) Klorür Liçinde NaCl Derişiminin Metal Çözünme Verimine Etkisi

NaCl derişiminin etkisi araştırmaları 0, 100, 200, 250 ve 300 g/L derişimlerinde, 80 °C sıcaklık ve 480 dakikalık süreler uygulanarak gerçekleştirilmiştir.

Tablo 4.36 Bakır (II) klorür liçinde NaCl derişiminin metal çözünme verimine etkisi (tane boyutu: %85'i -38µm, çözünme süresi: 480 dak., Cu<sup>2+</sup> derişimi: 125 g/L, HCl derişimi: 15 g/L, karıştırma hızı:400 D/ dak., katı-sıvı oranı: 1/10 g/mL, çözünme sıcaklığı: 80 °C)

NaCl derişimi (g/L)	Ağırlık kaybı (%)	Cu çözünme verimi (%)	Fe çözünme verimi (%)	pH
0	21,91	39,61	24,48	-0,18
100	27,92	81,30	27,15	-0,97
200	34,60	87,97	32,29	-1,09
250	35,43	89,86	35,10	-1,15
300	36,25	92,63	38,38	-1,21



Şekil 4.53 Bakır (II) klorür liçinde NaCl derişiminin metal çözünme verimine etkisi (tane boyutu: %85'i -38µm, çözünme süresi: 480 dak., Cu<sup>2+</sup> derişimi: 125 g/L, HCl derişimi: 15 g/L, karıştırma hızı:400 D/ dak., katı-sıvı oranı: 1/10 g/mL, çözünme sıcaklığı: 80 °C)

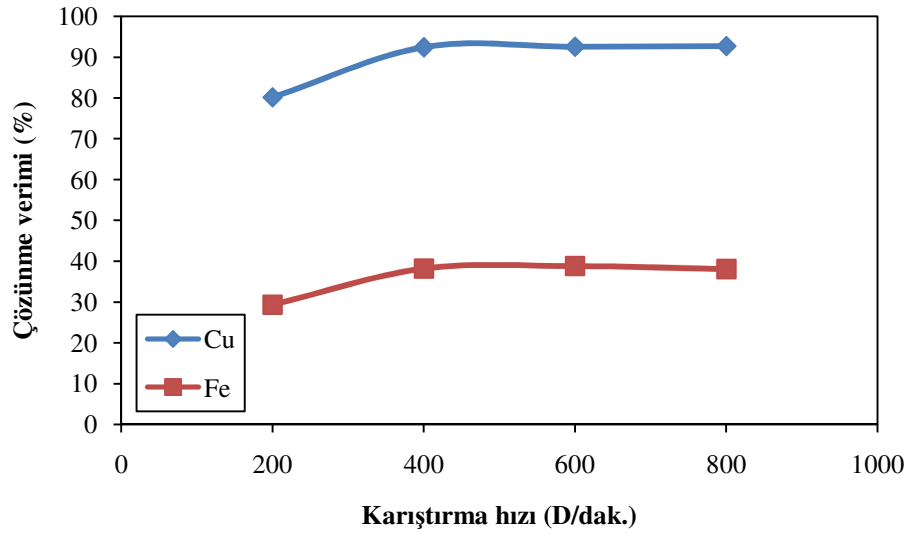
Tablo 4.36 ve Şekil 4.53'nin incelenmesinden de görüldüğü gibi NaCl sisteme verilmediği durumda bakır çözünmesi % 39,21 gibi düşük bir değer olarak tespit edilmiştir. NaCl derişiminin artırılmasıyla liç verimi yükselerek, 300 g/L derişiminde % 92,63 Cu ve % 38,38 Fe çözünme değerleri elde edilmiştir. Ağırlık kaybı ise % 36,25'e yükselmiştir.

#### ***4.4.5 Bakır (II) Klorür Liçinde Karıştırma Hızının Metal Çözünme Verimine Etkisi***

Klorür ve sülfat çözeltileri ile yapılan liçlerde karıştırma hızının çözünme hızını etkilemediği hususunda genel bir kanı vardır (Burkin, 2001). All-Harashseh ve diğer., (2008) karıştırma yapılmadığı halde sıvı film tabakasının içinde reaksiyon yüzeyinde bakır II klorür kompleksi oluştuğunu, karıştırma hızının yükseltilmesiyle kalkopiritin yüzeyindeki lokal  $Cu^{2+}$  konsantrasyonun bulk çözeltisi içinde seyrelerek azaldığını iddia etmektedirler. All-Harashseh ve diğer., (2008) atmosferik basınçta demir iyonu ve hidroklorik asit kullanarak yaptıkları araştırmada karıştırma hızının yükseltilmesiyle bakır çözünmesinin azaldığını belirtmişlerdir. Velasquez Yevenes, (2009) klorür ortamında yaptığı araştırmada; yeterli karıştırmanın tanelerin süspansiyon içinde asılı kalmalarını sağladığı ve aglomerasyonu önlediğini, karıştırma hızını yükseltmenin ilave bir katkısı olmadığını, ancak karıştırma biçiminin çözünmeyi etkilediğini, manyetik karıştırmanın impeller tipi karıştırmaya göre çözünme oranını artırdığını belirtmektedir. Karıştırma hızının çözünme verimine etkisinin araştırıldığı deneyler; 200, 400, 600 ve 800 devir/dakika hızlarında, 80 °C sıcaklık ve 480 dakika süre uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.37 ve Şekil 4.54'de sunulmuştur. Karıştırma hızının 400 devir/dak.'nın üzerine çıkarıldığında çözünme verimlerine katkısının olmadığı tespit edilmiştir. Karıştırma hızının katı taneciklerin süspansiyon içinde asılı kalmasını sağlayacak kadar olmasının yeterli olduğu anlaşılmaktadır. 400 devir/dakika karıştırma hızında % 92,51 Cu ve % 38,79 Fe çözünme verim değerlerine ulaşılmıştır. Ağırlık kaybı ise % 36,04 olarak elde edilmiştir.

Tablo 4.37 Bakır (II) klorür liçinde karıştırma hızının metal çözünme verimine etkisi (tane boyutu: %85'i -38 $\mu$ m, çözünme süresi: 480 dak., Cu<sup>2+</sup> derişimi: 125 g/L, HCl derişimi: 15 g/L, NaCl derişimi: 300 g/L, katı-sıvı oranı: 1/10 g/mL, çözünme sıcaklığı:80 °C)

Karıştırma hızı (devir/dak.)	Ağırlık kaybı (%)	Cu çözünme verimi (%)	Fe çözünme verimi (%)	pH
200	26,75	80,12	29,34	-1,14
400	36,04	92,39	38,17	-1,19
600	36,42	92,51	38,79	-1,18
800	36,88	92,67	38,06	-1,22



Şekil 4.54 Bakır (II) klorür liçinde karıştırma hızının metal çözünme verimine etkisi (tane boyutu: %85'i -38 $\mu$ m, çözünme süresi: 480 dak., Cu<sup>2+</sup> derişimi: 125 g/L, HCl derişimi: 15 g/L, NaCl derişimi: 300 g/L, katı-sıvı oranı: 1/10 g/mL, çözünme sıcaklığı:80 °C)

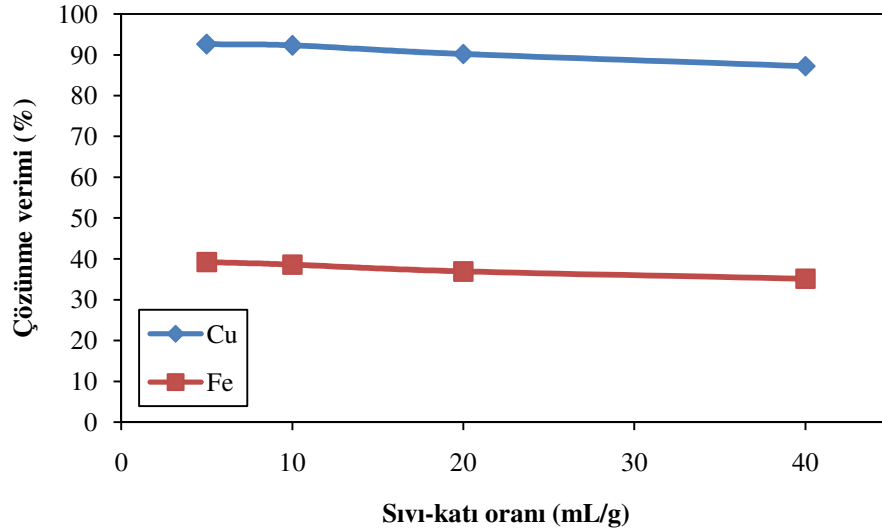
#### 4.4.6 Bakır (II) Klorür Liçinde Katı-Sıvı Oranının Metal Çözünme Verimine Etkisi

Kalkopirit flotasyon konsantresinden metallerin çözünmesine katı/sıvı oranının etkisinin incelendiği deneyler; 1/5, 1/10, 1/20 ve 1/40 g/mL katı/sıvı oranları kullanılarak 80 °C liç sıcaklığı ve 480 dakikalık sürede gerçekleştirilmiştir. Katı-sıvı oranının etkisinin incelendiği deneylerde numune miktarları ve çözelti konsantrasyonları sabit tutulup, çözelti hacimleri değiştirilerek deneyler sürdürülmüştür. Tablo 4.38 ve Şekil 4.55'nin incelenmesinden de görüldüğü üzere,

katı/sıvı oranı arttıkça bakır ve demir çözünme verimleri düşmektedir. 1/10 katı/sıvı oranında bakır ve demir verimleri sırasıyla % 92,27 ve % 38,58 olarak elde edilmiştir. Ağırlık kaybı ise % 36,19 olmuştur.

Tablo 4.38 Bakır (II) klorür liçinde katı-sıvı oranının metal çözünme verimine etkisi (tane boyutu: %85'i -38 $\mu$ m, çözünme süresi: 480 dak., Cu<sup>2+</sup> derişimi: 125 g/L, HCl derişimi: 15 g/L, NaCl derişimi: 300 g/L, karıştırma hızı:400 D/dak., çözünme sıcaklığı:80 °C)

Katı-sıvı oranı (g/mL)	Ağırlık kaybı (%)	Cu çözünme verimi (%)	Fe çözünme verimi (%)	pH
1/5	34,81	92,58	39,19	-1,16
1/10	36,19	92,27	38,58	-1,18
1/20	35,82	90,16	36,89	-1,20
1/40	34,75	87,23	35,12	-1,22



Şekil 4.55 Bakır (II) klorür liçinde katı-sıvı oranının metal çözünme verimine etkisi (tane boyutu: %85'i -38 $\mu$ m, çözünme süresi: 480 dak., Cu<sup>2+</sup> derişimi: 125 g/L, HCl derişimi: 15 g/L, NaCl derişimi: 300 g/L, karıştırma hızı:400 D/dak., çözünme sıcaklığı:80 °C)

#### 4.4.7 Bakır (II) Klorür Liçinde Liç Sıcaklığının Metal Çözünme Verimine Etkisi

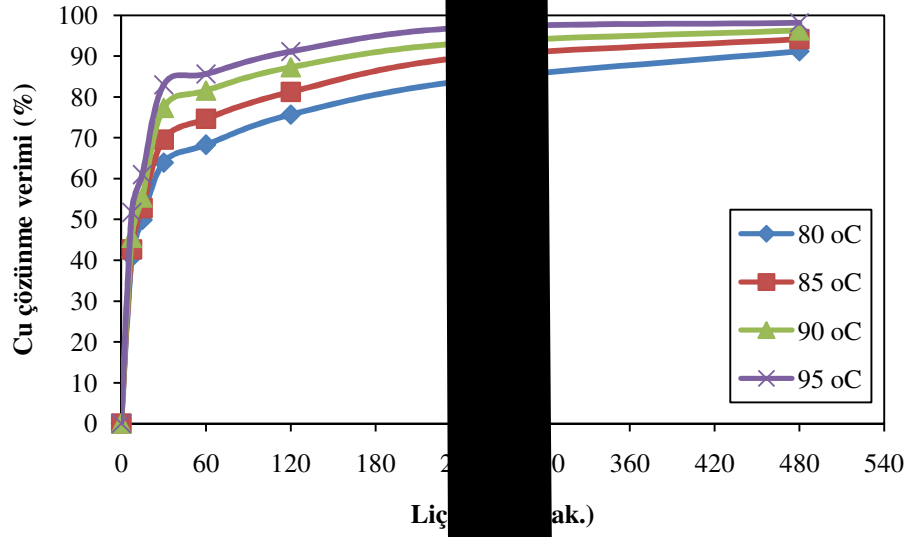
Bakır (II) klorür liçinde liç sıcaklığının çözünürlüğe etkisi araştırmaları çeşitli sıcaklık ve sürelerde % 85'i -38  $\mu$ m tane boyutundaki flotasyon konsantresi numunesi kullanılarak yapılmıştır. Liç sıcaklığı; 80, 85, 90 ve 95 °C ve liç süresi; 7,5,

15, 30, 60, 120, 240 ve 480 dakika olarak ayrı ayrı incelenmiştir. Deneyler kesintisiz olarak gerçekleştirilmiştir. Her koşulda ağırlık kaybı, çözünen bakır ve demir oranları incelenmiş ve pH ölçümleri yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 4.39 ve Şekil 4.56 ve 4.57’de sunulmuştur.

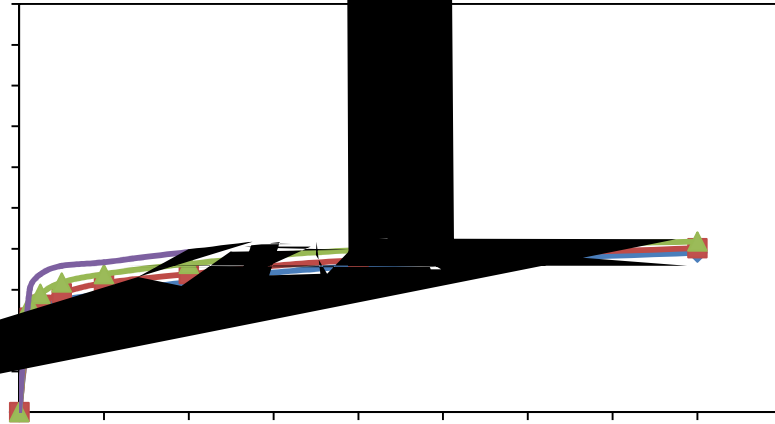
Tablo 4.39 Bakır (II) klorür liçinde liç sıcaklığının metal çözünme verimine etkisi (tane boyutu: %85’i -38µm, çözünme süresi: 480 dak., Cu<sup>2+</sup> derişimi: 125 g/L, HCl derişimi: 15 g/L, NaCl derişimi: 300 g/L, karıştırma hızı:400 D/dak., katı-sıvı oranı: 1/10 g/mL)

Sıcaklık °C	Liç süresi (dakika)	Ağırlık kaybı (%)	Cu çözünme verimi (%)	Fe çözünme verimi (%)	pH
80	7,5	21,75	40,76	21,87	-0,89
	15	22,75	49,87	24,75	-0,92
	30	26,81	63,93	27,34	-0,97
	60	28,01	68,26	28,94	-1,03
	120	29,45	75,68	31,81	-1,06
	240	33,01	83,81	35,78	-1,12
	480	36,77	91,22	39,06	-1,17
85	7,5	22,27	42,67	23,16	-0,93
	15	24,13	52,79	26,29	-0,95
	30	28,69	69,54	29,12	-1,02
	60	30,35	74,68	31,57	-1,08
	120	31,64	81,23	33,81	-1,14
	240	34,83	89,54	37,23	-1,18
	480	37,25	94,17	40,18	-1,22
90	7,5	22,96	45,49	26,45	-1,05
	15	27,55	55,36	28,89	-1,08
	30	31,86	77,34	31,77	-1,10
	60	32,93	81,56	33,78	-1,12
	120	34,27	87,29	36,33	-1,17
	240	36,29	93,17	39,71	-1,22
	480	38,34	96,32	41,81	-1,27
95	7,5	24,29	51,71	30,07	-1,06
	15	30,23	60,97	33,74	-1,08
	30	35,15	82,99	35,85	-1,12
	60	35,80	85,63	36,70	-1,16
	120	36,44	91,12	39,18	-1,23
	240	38,31	96,90	42,87	-1,26
	480	39,65	98,16	43,47	-1,33





Şekil 4.56 Bakır (II) klorür liçinde liç sıcaklığının bakır çözünme verimine etkisi (tane boyutu: %85'i -38 $\mu$ m, çözünme süresi: 480 dak., Cu<sup>2+</sup> derişimi: 125 g/L, HCl derişimi: 15 g/L, NaCl derişimi: 300 g/L, karıştırma hızı:400 D/dak., katı-sıvı oranı: 1/10 g/mL)



Şekil 4.57 Bakır (II) klorür liçinde liç sıcaklığının demir çözünme verimine etkisi (tane boyutu: %85'i -38 $\mu$ m, çözünme süresi: 480 dak., Cu<sup>2+</sup> derişimi: 125 g/L, HCl derişimi: 15 g/L, NaCl derişimi: 300 g/L, karıştırma hızı:400 D/dak., katı-sıvı oranı: 1/10 g/mL)

Tablo ve Şekiller incelendiğinde 30 dakikaya kadar tüm sıcaklık dereceleri için bakır ve demir çözünme verimlerinde hızlı bir artış izlenmektedir. Otuz dakikadan

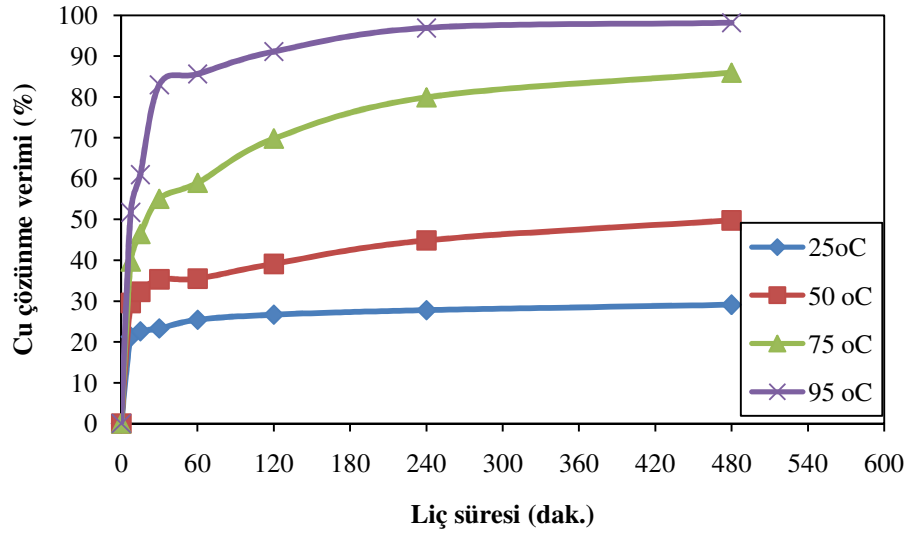
sonra artış hızı azalarak devam etmektedir. Tüm sıcaklıklar için artış hızı paralel bir seyir izlemektedir. 95 °C liç sıcaklığında, 240 dakika ve 480 dakikalık liç süreleri sonunda çözünme verim değerleri birbirine yakın olarak elde edilmiştir. 95 °C liç sıcaklığı ve 480 dakika liç süresi sonunda bakır ve demir çözünme verimleri sırasıyla % 98,16 ve % 43,47 olarak tespit edilmiştir. Ağırlık kaybı ise % 39,65 olarak belirlenmiştir.

Bakır (II) klorür liçinde düşük sıcaklıklarda çözünme verimlerinin süreyle değişimini incelemek üzere; 25, 50, 75 ve 95 °C liç sıcaklıklarında ve 7,5, 15, 30, 60, 120, 240 ve 480 dakikalık sürelerde deneyler yapılarak elde edilen sonuçlar Tablo 4.40, Şekil 4.58 ve Şekil 4.59'da verilmiştir. Tablo ve Şekillerin incelenmesinden görüldüğü üzere, çözünme verimlerinin süreyle değişimi ilk otuz dakikalık sürede hızlı olarak gerçekleşirken, sürenin ilerlemesiyle bu artış gitgide yavaşlamaktadır. Düşük sıcaklıklarda çözünme verimleri başlangıçtan itibaren düşük olup, sürenin ilerlemesiyle çok az bir yükselme belirlenmiştir. 25 °C liç sıcaklığında 7,5 dakikada % 21,27 olarak elde edilen bakır çözünme verimi, 480 dakikada % 29,05'e yükselmiştir. 50 °C liç sıcaklığında ilk 7,5 dakikada % 29,53 olarak elde edilen bakır çözünme veriminin 480 dakikalık liç işlemi sonunda % 49,77'ye yükseldiği belirlenmiştir. Görüldüğü üzere bakır (II) klorür liçinde, düşük sıcaklıklar için sürenin uzatılması bakır çözünme veriminde yeterli bir artış sağlamamaktadır. Sıcaklığın 75 °C'nin üzerine yükseltilmesiyle, başlangıçtan itibaren bakır çözünme veriminin yüksek olarak gerçekleştiği izlenmiştir. 7,5 dakikada % 39,69 olarak elde edilen bakır çözünme verimi, 480 dakikalık sürede % 85,96'ya yükselmiştir. İlk otuz dakikada bakır çözünme veriminin süreyle değişimi hızlı olarak gerçekleşmiş, otuz dakikadan sonra artış hızı azalan şekilde devam etmiş, ancak 25 ve 50 °C liç sıcaklıklarına göre sürenin ilerlemesiyle artış hızı çok daha yüksek olmuştur. Ancak yeterli çözünürlüğe ulaşamamıştır. 95 °C liç sıcaklığında 7,5 dakikada % 51,71 olarak tespit edilen bakır çözünme verimi 30 dakikada % 82,99'a, 480 dakikada ise % 98,16'ya yükselmiştir. 95 °C liç sıcaklığı ve 480 dakikada gerçekleştirilen liç deneyi sonunda demir çözünme verimi % 43,47 ve ağırlık kaybı % 39,65 olarak belirlenmiştir. Tüm sıcaklık değerlerinde demir çözünme eğrilerinin paralellik arzettiği görülmektedir. Demir çözünme verimlerinin artışı ilk otuz dakikada hızlı

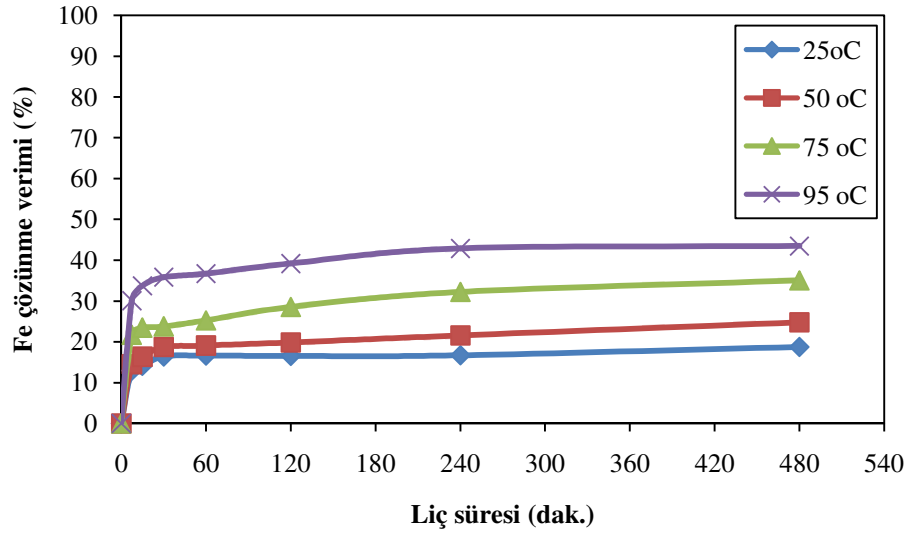
olarak gerçekleşmiş, sürenin ilerlemesiyle fazla yükselmemiştir.

Tablo 4.40 Bakır (II) klorür liçinde liç sıcaklığının metal çözünme verimine etkisi (tane boyutu: %85'i -38µm, çözünme süresi: 480 dak., Cu<sup>2+</sup> derişimi: 125 g/L, HCl derişimi: 15 g/L, NaCl derişimi: 300 g/L, karıştırma hızı:400 D/dak., katı-sıvı oranı: 1/10 g/mL)

Sıcaklık °C	Liç süresi (dakika)	Ağırlık kaybı (%)	Cu çözünme verimi (%)	Fe çözünme verimi (%)	pH
25	7,5	12,88	21,27	12,94	-0,45
	15	13,75	22,58	14,10	-0,45
	30	14,03	23,30	16,41	-0,47
	60	14,65	25,39	16,62	-0,51
	120	15,83	26,66	16,54	-0,55
	240	16,15	27,79	16,70	-0,61
	480	16,98	29,05	18,77	-0,69
50	7,5	17,00	29,53	14,49	-0,65
	15	17,80	32,27	16,35	-0,67
	30	18,05	35,33	18,77	-0,71
	60	18,70	35,50	19,09	-0,75
	120	20,15	39,10	19,83	-0,79
	240	21,95	44,88	21,57	-0,85
	480	23,88	49,77	24,78	-0,92
75	7,5	21,48	39,69	21,71	-0,84
	15	22,75	46,41	23,42	-0,86
	30	24,73	55,04	23,73	-0,89
	60	27,65	58,98	25,25	-0,95
	120	29,05	69,75	28,56	-1,01
	240	32,88	79,93	32,22	-1,08
	480	35,58	85,96	35,08	-1,14
95	7,5	24,29	51,71	30,07	-1,06
	15	30,23	60,97	33,74	-1,09
	30	35,15	82,99	35,85	-1,12
	60	35,80	85,63	36,70	-1,16
	120	36,44	91,12	39,18	-1,23
	240	38,31	96,90	42,87	-1,26
	480	39,65	98,16	43,47	-1,33



Şekil 4.58 Bakır (II) klorür liçinde liç sıcaklığının bakır çözünme verimine etkisi (tane boyutu: %85'i -38 $\mu$ m, çözünme süresi: 480 dak., Cu<sup>2+</sup> derişimi: 125 g/L, HCl derişimi: 15 g/L, NaCl derişimi: 300 g/L, karıştırma hızı:400 D/dak., katı-sıvı oranı: 1/10 g/mL)



Şekil 4.59 Bakır (II) klorür liçinde liç sıcaklığının demir çözünme verimine etkisi (Tane boyutu: %85'i -38 $\mu$ m, çözünme süresi: 480 dak., Cu<sup>2+</sup> derişimi: 125 g/L, HCl derişimi: 15 g/L, NaCl derişimi: 300 g/L, karıştırma hızı:400 D/dak., katı-sıvı oranı: 1/10 g/mL)

#### 4.4.8 Atmosferik Koşullarda Asidik Bakır (II) Klorür Liçinde Kalkopirit Konsantrasyonundan Bakır Çözünme Kinetiği

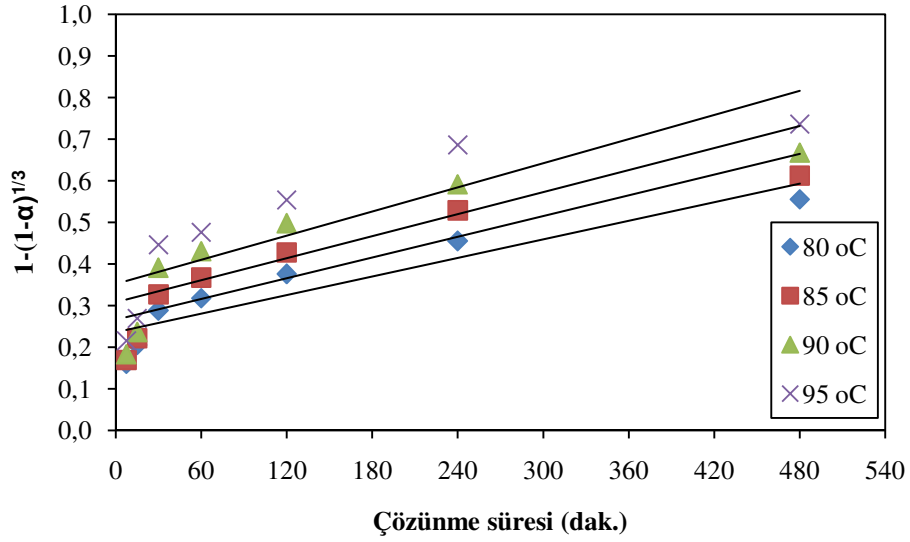
Literatürde kalkopiritin bakır (II) klorür çözeltisinde liçi sonunda aktivasyon enerjisi ile ilgili fazla veri yer almamaktadır. Wilson ve Fisher (1981) tarafından yapılan çalışmada kalkopiritin bakır iki klorür çözeltisinde liç yapılmasıyla ( $[Cu^{2+}] = 0,79$  M,  $[Cl^-] = 6,23$  M,  $t = 50-97,5$  °C) aktivasyon enerjisi 134,7 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Hirato ve diğer., (1987) tarafından yapılan çalışmada kalkopiritin bakır iki klorür çözeltisinde liç yapılmasıyla ( $[Cu^{2+}] = 0,1$  M,  $[HCl] = 0,2$  M,  $t = 60-90$  °C) aktivasyon enerjisi 81,5 kJ/mol, Bonan ve diğer., (1981) tarafından yapılan çalışmada ise ( $[Cu^{2+}/Cu^+] = 1$ ,  $[NaCl] = 4$  M,  $t = 85 - 103,9$  °C) aktivasyon enerjisi 71 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Tüm bu değerler kalkopiritin bakır (II) klorür çözeltisinde reaksiyonun kimyasal veya yüzey proses kontrollü olarak gerçekleştiğini işaret etmektedir. Lundstrom (2009) tarafından yapılan çalışmada ( $[Cu^{2+}] = 0,9-26,6$  g/L,  $[NaCl] = 250$  g/L,  $T = 70-90$  °C,  $pH=2$ ) aktivasyon enerjisi 18,45 kJ/mol olarak hesaplanmış ve reaksiyonun difüzyon kontrollü olarak gerçekleştiğinin belirlendiği bildirilmiştir.

Tablo 4.41 Kalkopiritin bakır II klorür liçinde belirlenen aktivasyon enerji ( $E_a$ ) değerleri

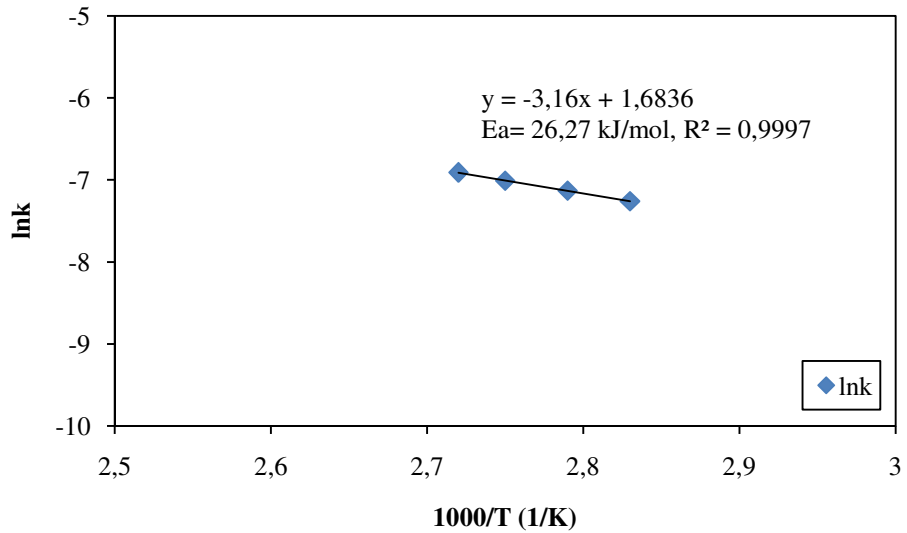
Sıcaklık aralığı, °C	$E_a$ , kJ/mol	Kaynak
50-97,5	134,7	Wilson ve Fisher, 1981
85-103,9	71	Bonan ve diğer., 1981
□ 85	33,4	Bonan ve diğer., 1981
60-90	81,5	Hirato ve diğer., 1987
70-90	35-45	Lundstrom ve diğer., 2005
70-90	18,45	Lundstrom, 2009
80-95	26,27	Türkmen ve Kaya, 2010
25-95	37,91	Türkmen ve Kaya, 2010

80-95 °C sıcaklık aralığında  $CuCl_2-NaCl-HCl$  liç kinetiğini saptamak amacıyla deneysel çalışmalardan elde edilen veriler, çözünme verimlerinin süreyle değişiminin hızlı olarak gerçekleşmesinden dolayı, reaksiyonun kimyasal olarak kontrol edilmesi durumuna göre incelenmiştir. Reaksiyonun kimyasal kontrollü olarak

incelenmesinde  $1-(1-\alpha)^{1/3} = k_r t$  eşitliği kullanılarak, değişik sıcaklıklarda elde edilen bakır çözünme verimleri  $1-(1-\alpha)^{1/3}$  formülünde yerine konulmuş, zamanın fonksiyonu olarak çizilerek Şekil 4.60'da sunulmuştur. Sıcaklık değerleri için elde edilen doğrunun eğiminden hız sabitlerinin değerleri hesaplanmıştır.



Şekil 4.60 Kalkopirit konsantrasyonunun 80-95 °C sıcaklık aralığında atmosferik koşullarda  $\text{CuCl}_2\text{-NaCl-HCl}$  liçinde bakırın çözünmesi için farklı sıcaklıklardaki reaksiyon hız sabitinin zamana bağlı olarak değişimi (kimyasal reaksiyon modeli)



Şekil 4.61 Kalkopirit konsantrasyonunun 80-95 °C sıcaklık aralığında atmosferik koşullarda  $\text{CuCl}_2\text{-NaCl-HCl}$  liçinde bakırın çözünmesi için Arrhenius eğrisi (kimyasal reaksiyon modeli)

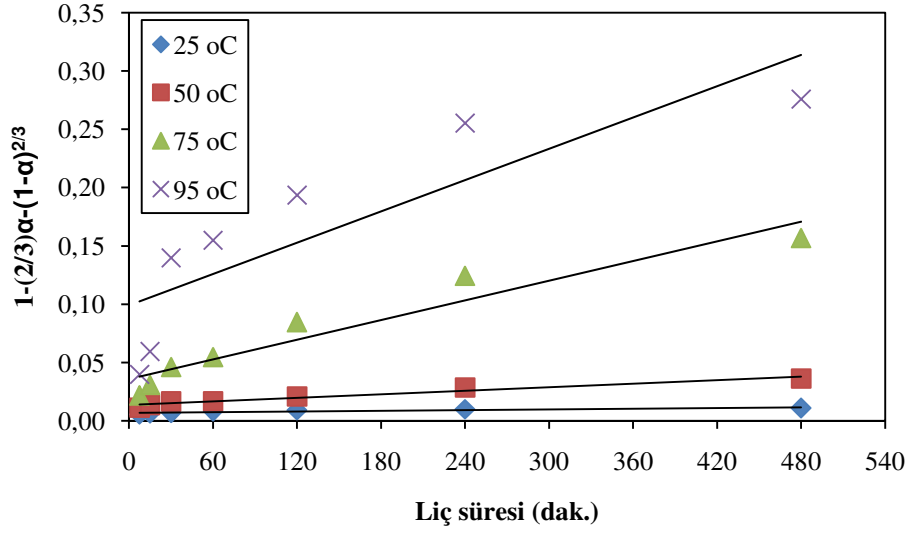
CuCl<sub>2</sub>-NaCl-HCl çözeltisi içinde 80-95 °C sıcaklık aralığında 480 dakikalık liç süresi sonunda reaksiyon kimyasal kontrollü olarak değerlendirilmiş ve kalkopiritten bakır çözünmesi için aktivasyon enerjisi Şekil 4.61'deki doğrunun eğiminden  $E_a = -8.314 \times (-3,16) = 26,27$  kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

25-95 °C sıcaklık aralığında CuCl<sub>2</sub>-NaCl-HCl liç kinetiğini saptamak amacıyla deneysel çalışmalardan elde edilen veriler, çözünme verimlerinin süreyle değişiminin değişik sıcaklıklarda farklı hızlarda gerçekleşmesi nedeniyle, reaksiyonun ürün tabakasından difüzyonla ve kimyasal olarak kontrol edilmesi durumuna göre ayrı ayrı incelenmiştir. Reaksiyonun difüzyon kontrollü olması durumunda  $1-(2/3)\alpha-(1-\alpha)^{2/3} = k_d t$  eşitliği, kimyasal kontrollü olarak incelenmesinde ise  $1-(1-\alpha)^{1/3} = k_r t$  eşitliği kullanılmıştır. Değişik sıcaklıklarda bakır liç deney sonuçları  $1-(2/3)\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$  ve  $1-(1-\alpha)^{1/3}$  ile zamanın fonksiyonu olarak çizilerek Şekil 4.62 ve Şekil 4.64'de sunulmuştur. Her bir sıcaklık için elde edilen doğruların eğiminden hız sabitlerinin değerleri hesaplanmıştır.

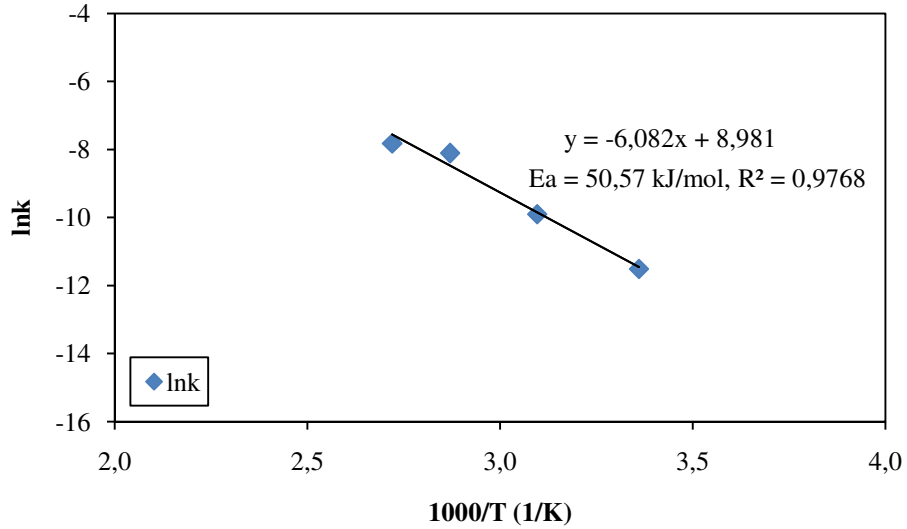
CuCl<sub>2</sub>-NaCl-HCl çözeltisi içinde 25-95 °C sıcaklık aralığında 480 dakikalık liç süresi sonunda (reaksiyonun difüzyon kontrollü olması durumunda) kalkopiritten bakır çözünmesi için aktivasyon enerjisi Şekil 4.63'deki doğrunun eğiminden  $E_a = -8.314 \times (-6,0821) = 50,57$  kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

CuCl<sub>2</sub>-NaCl-HCl çözeltisi içinde 25-95 °C sıcaklık aralığında 480 dakikalık liç süresi sonunda (reaksiyonun kimyasal reaksiyon kontrollü olması durumunda) kalkopiritten bakır çözünmesi için aktivasyon enerjisi Şekil 4.65'deki doğrunun eğiminden  $E_a = -8.314 \times (-4,5592) = 37,91$  kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Elde edilen doğruların eğiminden hesaplanan aktivasyon enerjileri difüzyon kontrollü ve kimyasal kontrollü kinetik modeller için sırasıyla 50,57 ve 37,91 kJ/mol olarak belirlenmiştir. Difüzyon kontrollü model için 50,57 değeri çok yüksek bir değerdir. Literatürden elde edilen veriler de birlikte değerlendirildiğinde çözünme mekanizmasının kimyasal reaksiyon kontrollü olarak değerlendirilmesi uygun görülmektedir. Düşük sıcaklıklarda kimyasal reaksiyon daha yavaş bir şekilde gerçekleşmektedir. Bu çalışmada CuCl<sub>2</sub>-NaCl-HCl çözeltisinden 25-95 °C sıcaklık

aralığında kalkopirit konsantresinden bakır çözünmesi için liç kinetiği kimyasal reaksiyon kontrollü olarak değerlendirilmiş ve reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli aktivasyon enerjisi 37,91 olarak belirlenmiştir.

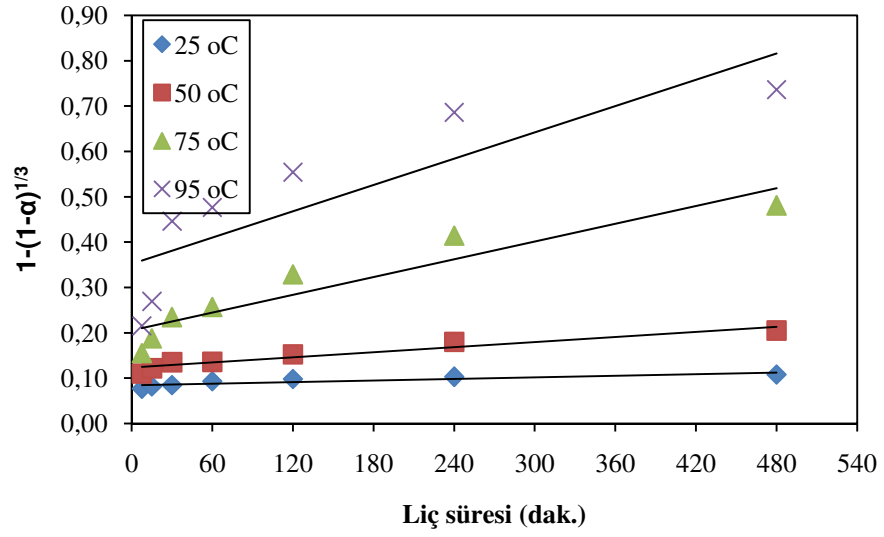


Şekil 4.62 Kalkopirit konsantresinin 25-95 °C sıcaklık aralığında atmosferik koşullarda CuCl<sub>2</sub>-NaCl-HCl liçinde bakırın çözünmesi için farklı sıcaklıklardaki reaksiyon hız sabitinin zamana bağlı olarak değişimi (difüzyon modeli)

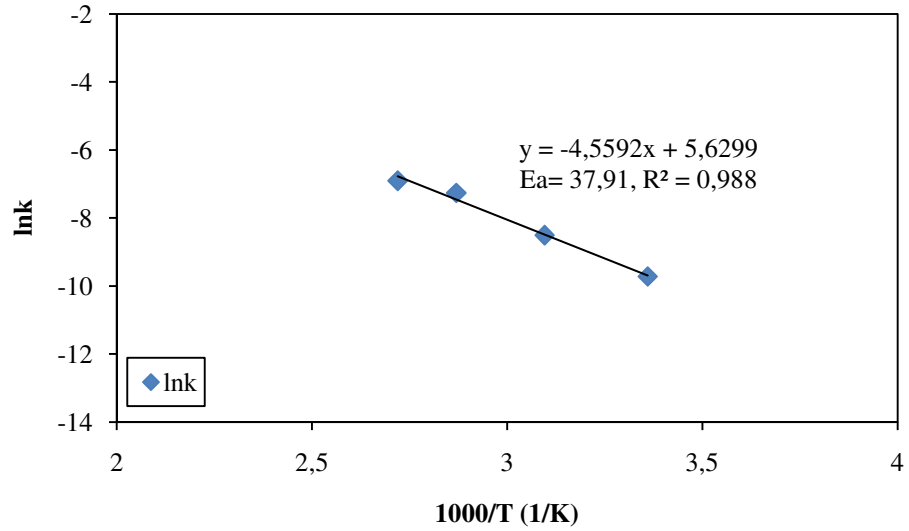


Şekil 4.63 Kalkopirit konsantresinin 80-95 °C sıcaklık aralığında atmosferik koşullarda CuCl<sub>2</sub>-NaCl-HCl liçinde bakırın çözünmesi için Arrhenius eğrisi (difüzyon modeli)





Şekil 4.64 Kalkopirit konsantrasyonunun 25-95 °C sıcaklık aralığında atmosferik koşullarda  $\text{CuCl}_2\text{-NaCl-HCl}$  liçinde bakırın çözünmesi için farklı sıcaklıklardaki reaksiyon hız sabitinin zamana bağlı olarak değişimi (kimyasal reaksiyon modeli)



Şekil 4.65 Kalkopirit konsantrasyonunun 25-95 °C sıcaklık aralığında atmosferik koşullarda  $\text{CuCl}_2\text{-NaCl-HCl}$  liçinde bakırın çözünmesi için Arrhenius eğrisi (kimyasal reaksiyon modeli)

#### 4.4.9 Sonuç

Küre kalkopirit konsantresinin atmosferik koşullarda  $\text{CuCl}_2\text{-NaCl-HCl}$  ortamında  $80^\circ\text{C-}95^\circ\text{C}$  ve  $25^\circ\text{C-}95^\circ\text{C}$  olan sıcaklık aralıklarında liç yapılması ile ilgili araştırmalarda aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır:

- 1) Küre kalkopirit konsantresinin  $\text{CuCl}_2\text{-NaCl-HCl}$  ortamında liç yapılmasında en uygun koşullar şu şekilde tespit edilmiştir: sıcaklık  $95^\circ\text{C}$ , liç süresi 480 dakika,  $\text{Cu(II)}$  125 g/L,  $\text{HCl}$  10 g/L,  $\text{NaCl}$  300 g/L, karıştırma hızı 400 D/dak, katı-sıvı oranı 1/10 (g/L). Bu koşullar altında flotasyon konsantresinden bakır % 98,16 ve demir % 43,47 verimle çözeltiye alınabilmektedir. Çözeltinin asit derişiminin bakır çözünme verimini pek etkilemediği tespit edilmiştir. Az miktar asit pH'ın ayarlanması için yeterli olmaktadır.
- 2) Sülfürlü minerallerdeki kükürtün elementer form halinde elde edilmesi belli süreden sonra reaksiyon hızının yavaşlamasına neden olmaktadır.
- 3)  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{NaCl}$  ve düşük derişimde  $\text{HCl}$  liç kinetiğinin artmasına neden olmuştur.
- 4) Demir (III) klorür ve demir (III) sülfat çözeltilerine göre birçok avantajı vardır. Ortama demir ilave edilmediği için liç çözeltilesindeki demir içeriği, demir (III) klorür ve sülfat liçine göre daha azdır.
- 5) Ayrıca çözeltinin çok konsantre olması nedeniyle çok yüksek proses sıcaklığına gerek kalmamaktadır. Bu da maliyetin düşmesine neden olmaktadır.
- 6) Kinetiği hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir.  $\text{CuCl}_2\text{-NaCl-HCl}$  çözeltisi içinde  $80\text{-}95^\circ\text{C}$  sıcaklık aralığında yapılan deneylerden elde edilen verilerle liç kinetiği incelenmiş ve reaksiyon kimyasal kontrollü olarak değerlendirilmesi sonucu kalkopiritten bakır çözünmesi için aktivasyon enerjisi 26,27 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.
- 7)  $\text{CuCl}_2\text{-NaCl-HCl}$  çözeltisi içinde  $25\text{-}95^\circ\text{C}$  sıcaklık aralığında 480 dakikalık liç süresi sonunda reaksiyon kimyasal kontrollü olarak değerlendirilmiş ve kalkopiritten bakır çözünmesi için aktivasyon enerjisi 37,91 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.



tutulan Küre flotasyon konsantresi numunesinin 60 dakikalık sürede oda sıcaklığında (27 °C) sülfürik asit ile liç edilmesiyle % 94,5 Cu ve % 16,19 Fe verimi elde edilmiştir. Yapılan XRD analizlerinde artığın hematitten oluştuğu tespit edilmiştir. Böylece liç öncesi kavurma yapıldığında, çözeltiliye geçen demir konsantrasyonu büyük oranda düşmektedir.

- 4) 500 W mikrodalga gücüyle 10 dakika ısısal ön işlem uygulanan kalkopirit konsantresi numunesinin 75 °C sıcaklık ve 8 saatlik sürede sülfürik asit ile liç edilmesiyle % 53,74 Cu, % 38,21 Fe çözünme verimi elde edilmiştir. Yapılan XRD analizleriyle, kalkopirit ve pirit minerallerinin kısmen kalkosiyanit ( $\text{CuSO}_4$ ) ve hematit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) minerallerine dönüştüğü belirlenmiştir.
- 5) Küre kalkopirit flotasyon konsantresinin su ile liç yapılmasıyla bakır ve demir çözünme verimleri sırasıyla % 7,97 ve % 0,37, 500 W mikrodalga gücü ile 10 dakika mikrodalga ısısal ön işlemi uygulanan ürünün su ile liç yapılması durumunda bakır ve demir çözünme verimleri % 11,25 ve % 3,16 olarak elde edilmiştir.
- 6) Tane boyut analizatörü ile yapılan analizler neticesinde konsantre numunesinin tane boyutunun  $d_{80} = 34,7 \mu\text{m}$ , halkalı değirmende iki dakika öğütülmüş numunenin tane boyutunun  $d_{80} = 23,0 \mu\text{m}$ , halkalı değirmende dört dakika öğütülmüş numunenin tane boyutunun  $d_{80} = 17,8 \mu\text{m}$ , halkalı değirmende sekiz dakika öğütülmüş numunenin tane boyutunun  $d_{80} = 10,2 \mu\text{m}$  olduğu tespit edilmiştir.
- 7) Atmosferik basınçta demir III klorür liçi deneylerinde, çözeltideki demir III iyonu konsantrasyonunun yükseltilmesiyle bakır çözünürlüğünün arttığı tespit edilmiştir. Yine, sıcaklık ve liç süresi artırıldığı zaman bakır çözünmesinin arttığı belirlenmiştir. Kalkopirit konsantre numunesi ile yapılan demir III klorür liçinde en yüksek bakır çözünme verimi 106 °C sıcaklıkta, 480 dakika liç işlemi sonunda elde edilmiştir. Bu koşullarda bakır % 95,03 ve demir ise % 46,77 verimle çözeltiliye alınabilmektedir. Belirlenen optimum şartlar kullanılarak halkalı değirmende öğütülmek suretiyle mekanik aktivasyon yapılan kalkopirit konsantre numunesi çözünme verimleri % 98,58 Cu ve % 56,90 Fe olarak elde edilmiştir. Ağırlık kaybı ise % 45,98'e ulaşmıştır.
- 8) Atmosferik koşullarda  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -NaCl liçinde daha önce yalnızca sülfürik asit

kullanılarak yapılan deneylere benzer sonuçlar elde edilmiştir. 95 °C sıcaklıkta değişik sürelerdeki bakır ve demir çözünme oranları 75 °C’de elde edilenlere göre daha düşük olarak tespit edilmiştir. Ancak kısmi oksijen basıncı altında yapılan deneylerde 75 °C sıcaklık değerinden sonra da bakır ve demir çözünme verimlerinin artmaya devam ettiği görülmüştür. Halkalı değirmende 8 dakika öğütülmüş (  $d_{80}=10,2 \mu\text{m}$  ) kalkopirit konsantresinin 0,3 L/dakika oksijen akış hızı uygulanarak, 95 °C sıcaklıkta ve NaCl varlığında  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ile liçinde, 480 dakikalık liç süresi sonunda bakır ve demir çözünme verimleri sırasıyla % 79,10 ve % 29,37 olarak gerçekleşmiştir.

- 9) Küre kalkopirit konsantresinin  $\text{CuCl}_2\text{-NaCl-HCl}$  ortamında liç yapılmasında en uygun koşullar şu şekilde tespit edilmiştir: sıcaklık 95 °C, liç süresi 480 dakika, Cu(II) 125 g/L, HCl 10 g/L, NaCl 300 g/L, karıştırma hızı 400 D/dak, katı-sıvı oranı 1/10 (g/L). Bu koşullar altında flotasyon konsantresinden bakır % 98,16 ve demir % 43,47 verimle çözeltiye alınabilmektedir.
- 10) Uygun şartlarda yapılan çözeltme işlemleri sonunda, elde edilen veriler kullanılarak Küre kalkopirit flotasyon konsantresinden bakır çözünme kinetiği incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar sülfürik asit liçinde bakır çözünme hızının difüzyon kontrollü, mikrodalga ısıl işlemi+sülfürik asit liçinde sınır film difüzyon kontrollü, demir (III) klorür-hidroklorik asit liçinde kimyasal reaksiyon kontrollü, sülfürik asit-sodyum klorür liçinde difüzyon kontrollü, kısmi oksijen basıncı altında sülfürik asit-sodyum klorür liçinde kimyasal reaksiyon kontrollü, bakır (II) klorür-sodyum klorür-hidroklorik asit liçinde 80-95°C ve 25-95°C sıcaklık aralıklarında kimyasal reaksiyon kontrollü olduğunu göstermiştir. Yapılan hesaplamalara göre, tespit edilen modellerle farklı sıcaklıklarda belirlenen görünür hız sabitlerinden Arrhenius denklemi ( $k=Ae^{-E_a/RT}$ ) kullanılarak, bakırın çözünmesine ait aktivasyon enerjileri sülfürik asit için 16,35 kJ/mol , mikrodalga ısıl işlemi+sülfürik asit için 9,79 kJ/mol , demir (III) klorür-hidroklorik asit için 33,1 KJ/mol , sülfürik asit-sodyum klorür için 7,87 kJ/mol , kısmi oksijen basıncı altında sülfürik asit-sodyum klorür için 26,23 kJ/mol , bakır (II) klorür-sodyum klorür-hidroklorik asit 80-95°C sıcaklık aralığı için 26,27 kJ/mol ve bakır II klorür-sodyum klorür-hidroklorik asit 25-95°C sıcaklık

aralığı için 37,91 kJ/mol olarak belirlenmiştir. Sülfürik asit ve sülfürik asit-sodyum klorür liçinde aktivasyon enerjisinin düşük çıkması çözünme hızının difüzyon kontrollü olduğunu doğrulamaktadır. Bilindiği gibi difüzyon fiziksel bir olay olduğu için düşük enerji gerektirmektedir. Ayrıca mikrodalga+liç yönteminde elementel kükürt tabakasının oluşmaması ve yine aktivasyon enerjisinin düşük çıkması nedeniyle çözünme sınır film difüzyon kontrollü olarak belirlenmiştir. Demir (III) klorür-hidroklorik asit, kısmi oksijen basıncı altında sülfürik asit-sodyum klorür ve bakır (II) klorür-sodyum klorür-hidroklorik asit liçinde aktivasyon enerjileri 20 kJ/mol' ün üzerindedir. Yeterli oksitleme ve klorür iyonları etkisiyle çözünme kimyasal reaksiyon kontrollü olarak gerçekleşmiştir.

- 11) Sülfürik asit ve sülfürik asit-sodyum klorür araştırmalarında belirlenen  $R^2$  (korelasyon katsayısı) değerlerinin düşük çıkması 95 °C'de (kaynama noktasına yakın sıcaklıkta) oksijen çözünürlüğünün düşmesinden dolayı bakır çözünmesinin azalmasından kaynaklanmaktadır.
- 12) Konvansiyonel ve mikrodalga fırında ısısal ön işlem + atmosferik koşullarda sülfürik asit liçi deneylerinde kalkopirit cevherinin kavurma sıcaklığına bağlı bakır ve demir çözünürlüğünde önemli değişimler görülmüştür. Konvansiyonel ısısal işlem uygulamasında kalkopirit ve pirit mineralleri kalsinasyon esnasında sıcaklığa bağlı olarak değişime uğramışlardır. 400 °C ve 500 °C sıcaklıkta  $Cu_2S$  ve  $FeS$  bileşiklerinin oluşmasından dolayı bakır ve demir çözünme verimleri düşük kalmıştır. 600 °C sıcaklıkta  $CuSO_4$ ,  $Fe_2O_3$  ve  $SO_2$  bileşiklerinin oluşması ile bakır çözünme verimi yüksek olurken, demirin artıkta hematit olarak toplanmasından dolayı demir verimi düşük olarak elde edilmiştir. 700 °C' de oluşan  $CuO$ 'nun çözünürlüğünün  $CuSO_4$ 'e göre düşük olmasından dolayı bakır çözünme verimleri düşük kalmıştır. 973 K ve üzerindeki sıcaklıklarda, çözünmesi zor olan  $CuFe_2O_4$  (bakır ferrit) meydana gelmesinden dolayı, 800 °C (1073 K)'de yapılan deneylerde elde edilen numunelerin liçinde bakır çözünürlüğünde önemli düşme kaydedilmiştir. Yüksek bakır çözünürlüğü dikkate alındığında kavurma şartları olarak 600 °C (873 K) sıcaklığında 2 saatlik sürenin uygun olduğu bulunmuştur. Bu şartlarda kalsine edilen kalkopirit konsantresinin oda sıcaklığında (27 °C) liç

yapılmasıyla % 94,5 Cu ve % 16,19 Fe çözünürlüğü elde edilmiştir. Görüldüğü üzere 600 °C sıcaklıkta oluşan  $\text{CuSO}_4$ , liç ortamında kolayca çözünebilmekte ve  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ise artıkta toplanarak çözeltilinin demir konsantrasyonunun düşmesi sağlanmaktadır. Bu araştırmada kavurma yapılan numunenin fazla oranda pirit içermesi nedeniyle farklı kalkopirit cevher veya konsantreleriyle yapılacak kavurma çalışmalarından daha farklı sonuçların elde edilmesi doğaldır.

13) Yine mikrodalga ısısal ön işleme uygulamasının ardından yapılan sülfürik asit liç deneylerinde de mikrodalga sıcaklığına ve süreye bağlı olarak bakır ve demir çözünürlüğünde önemli değişimler görülmüştür. 200 W mikrodalga gücü kullanılarak ısısal işleme tabi tutulan numunelerin liç yapılmasıyla çözünürlük değerleri düşük olarak elde edilmiştir. 500 W ve 800W mikrodalga gücü kullanılmasıyla çözünürlükte önemli yükselmeler kaydedilmiştir. Bu deneylerde maksimum yüzey sıcaklıkları 589 ve 603 °C olarak ölçülmüştür. 500 W mikrodalga gücü için 10 dakikalık sürenin, 800 W için 4 dakikalık sürenin bakır çözünürlüğünde önemli yükselme sağladığı belirlenmiştir. 500 W mikrodalga gücünün 10 dakika uygulamasıyla elde edilen numunenin 25 °C liç yapılmasıyla bakır ve demir çözünmesi 32,86 ve, 19,45' e, 75 °C liç yapılmasıyla ise 53,74 ve 38,21'e yükselmiştir. Yapılan XRD analizleriyle kalkopirit ve pirit minerallerinin kısmen kalkosiyanit ( $\text{CuSO}_4$ ) ve hematit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) minerallerine dönüştüğü görülmüştür. Kalkopirit konsantrasyonuna mikrodalga uygulamasıyla  $\text{CuSO}_4$  ve  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 'e kısmen dönüşüm sağlandığından bakır çözünme verimi çok fazla yükseltilememiş, demir çözünmesi ise çok fazla azaltılamamıştır. Ancak sonuçlar mikrodalga ile ön işlemin çözeltiliye alınan bakır miktarında önemli bir artış sağladığını göstermiştir.

14) Sıcaklığın bakır çözülmeye etkisi tüm yöntemler için olumlu olmuştur. Genel olarak 95 °C liç sıcaklığı uygun olmakla beraber, sülfürik asit liçinde bu sıcaklıkta oksijen çözünürlüğünün düşmesi nedeniyle bakır çözünmesi azalmış, bu nedenle 75 °C sıcaklık optimum olarak belirlenmiştir. Demir (III) klorür liçinde ise yüksek çözünürlüğün sağlandığı çözeltilinin kaynama noktasına yakın sıcaklık olan 106 °C optimum sıcaklık olarak tespit

edilmiştir.

- 15) Liç süresinin çözünme verimine etkisinin incelendiği araştırmalarda kullanılan reaktiflere ve uygulanan koşullara bağlı olarak liç süresinin artırılması ile bakır çözünme veriminin değişik oranlarda arttığı tespit edilmiştir.
- 16) Yapılan tüm yöntemlerde karıştırma hızının aglomerasyona izin vermeyecek şekilde tanelerin süspansiyon içinde asılı kalmalarını sağlayacak kadar olmasının yeterli olduğu, karıştırma hızını 400 devir/dak.'nın üzerine çıkarmanın çözünmeye bir katkı sağlamadığı saptanmıştır.
- 17) Katı-sıvı oranının çözünme verimine etkisinin incelendiği deneylerde çözelti hacimleri sabit tutularak, çözülmeyecek kalkopirit numune miktarları değiştirilmiştir. Katı-sıvı oranının artırılmasıyla bakır çözünme verimlerinin de arttığı görülmüştür. 1/10 katı-sıvı oranının bakır çözünmesi için en uygun oran olduğu saptanmıştır. 1/5 katı-sıvı oranında, katı hacminin çok fazla olması dolayısıyla çözünme için daha yüksek sürenin gerekebilmesi ve aglomerasyon sorunu olması nedeniyle yüksek verimin elde edilemediği kanaatine varılmıştır.
- 18) Tane boyutunun bakır çözünürlüğüne etkisinin incelendiği çalışmalarda orijinal kalkopirit numunesi halkalı değirmende 2, 4 ve 8 dakika öğütülmesiyle yapılan deneylerde birbirine benzer sonuçlar elde edilmiştir. Öğütme süresinin artırılmasıyla verimlerde bir miktar yükselme olmuştur, ancak fazla değildir. En yüksek bakır çözünürlüklerine 8 dakika öğütme sonucunda elde edilen numune ile ulaşılmıştır. Öğütme çok fazla enerji sarfiyatı olan mekanik bir prosestir. Öğütme için harcanacak enerji ile öğütmenin sağladığı verim artışının getirdiği k<sub>1</sub>rlılığın karşılaştırılması yani k<sub>1</sub>rlılık analizlerinin yapılması gerekmektedir.
- 19) Demir (III) klorür ve bakır (II) klorür liçinde ortam pH'ını ayarlamak için kullanılan hidroklorik asitin ortam asitliğini sağlamak için az miktarının yeterli olduğu, fazlasının çözünmeye bir katkı sağlamadığı tespit edilmiştir. Hidroliz, çökelme ve liç reaksiyonlarının oluşumu nedeniyle deneyler esnasında liç çözeltilerinin bileşimleri ve pH'ları sürekli olarak değişmiştir.
- 20) FeCl<sub>3</sub>-HCl liçinde demir (III) konsantrasyonunun çözünme hızını artırıcı etki



yaptığı, ancak 100 g/L demir (III) konsantrasyonundan sonra çözünmeyi azaltıcı etki yaptığı belirlenmiştir.

- 21) Bakır II konsantrasyonunun çözünme hızını artırıcı etki yaptığı tespit edilmiştir. 125 g/L bakır (II) konsantrasyonu  $\text{CuCl}_2\text{-NaCl-HCl}$  liçinde optimum olarak belirlenmiştir. Bakır (II)'nin demir (III)'e nazaran bakır çözünme hızını daha fazla artırdığı gözlemlenmiştir. Bu da bakır (II)'nin daha iyi bir oksitleyici olmasından kaynaklanmaktadır.
- 22)  $\text{CuCl}_2\text{-NaCl-HCl}$  liçinde (yüksek sıcaklıkta) klorür iyonu konsantrasyonun yüksetilmesiyle kalkopiritin çözünürlük oranı yükselmiştir. Literatür çalışması ve deneysel çalışmalar birlikte değerlendirildiğinde klorür iyonlarının elementel kükürt tabakasının poroz yani gözenekli halde oluşmasını sağladığı ve bu nedenle liç kinetiğini artırıcı etki yaptığı tespit edilmiştir.
- 23) Sisteme oksijen verilmek suretiyle gerçekleştirilen sülfürik asit-sodyum klorür liçinde bakır çözünmesinin 0.3 L/dak. akış hızından sonra çözünmenin değişmediği saptanmıştır. Bu durumun, çözeltinin oksijence doygunluğa erişmesinden kaynaklandığı düşünülmüştür.
- 24) Uygulanan tüm yöntemlerde yapılan liç işlemleri sonunda elde edilen katı artıkların ağırlıkları tartılarak başlangıçta kullanılan numuneyle kıyaslanmıştır. Numunelerin ağırlık değişimlerinin sülfürik asit liçinde bakır çözünmesiyle paralellik arz ettiği belirlenmiştir. Ancak sisteme klorür girmesi durumunda, demir çözünmesinin düşmesi nedeniyle ağırlık değişim değerleri bakır çözünme değerleriyle paralellik göstermediği tespit edilmiştir.
- 25) Proseslerde konsantrenin kükürt içeriğinin proses sonucu elementer kükürt olarak elde edilmesi tesislerin sıkıntısı olan sülfürik asit üretme ve pazarlama zorunluluğundan bağımsız olmasını sağlamaktadır. Konsantrelerin kükürt içeriği elementer kükürte dönüştüğünden, kükürdioksit ve küçük parçacıkların atmosfer kirliliğine ve işyeri hijyenine zararı söz konusu değildir. Elementer kükürt uzun süre saklanabilir, satılabilir veya gerektiğinde sülfürik asit üretiminde kullanılabilir. Elementer kükürdün saklanması ve nakli konsantre sülfürik asite göre kolay ve ucuz olup, beton silolarda veya barakalarda saklanıp kapalı kamyon ve tren vagonlarında taşınabilir.

Stoklanması çevre kirletici bir sorun yaratmaz. Oysa, tesise yakın sülfürik asite sürekli ihtiyaç duyan gübre fabrikası gibi bir tesis bulunmadığı sürece sülfürik asitin depolanması için büyük ve korozyona dayanıklı tanklara ihtiyaç duyulur. Ayrıca elementer kükürtün elde edildiği proseslerde sülfat iyonu veren tepkimelere göre yükseltgeyici tüketimi dört defa daha aşağıdadır. Çözeltide sülfat iyonlarının bulunması durumunda liç işlemi sonunda uzaklaştırılması gerekli olup, genellikle kireç ilavesiyle çöktürme yapmak gerekmektedir.

26) Kavurma esnasında açığa çıkan kükürt dioksit gazının sülfürik asit üretiminde değerlendirilmesi ve sonrasında liç işleminde kullanılması, gene göz önünde bulundurulması gereken önemli bir noktadır. Ayrıca, elde edilen liç çözeltisinde sülfürik asit ve bakır sülfat bulunması da elektrolizle bakır üretiminde kolaylık sağlayacaktır. Diğer taraftan kavurucular ve asit fabrikalarının gaz temizleme ünitelerine rağmen kükürtdioksit ve toz emisyonları nedeniyle çevre ve işyeri hijyenine zarar verdiği bilinmektedir.

Araştırmada uygulanan tüm yöntemlerin optimum koşullar için % 85'i -37µm olan orjinal flotasyon konsantrasi kullanılarak tekrarlanabilirlik deneyleri yapılmış ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir. Deneylerde kullanılan numunelere mekanik aktivasyon (öğütme) uygulanmamıştır. Bu deneylerde elde edilen sonuçların daha önce yapılan deneylerdeki sonuçlara yakın değerler olduğu görülmüştür.

Tablo 4.42 Uygulanan yöntemlerin tekrarlanabilirlik deneyleri

Yöntem	Sıc. (°C)	Liç süresi (dak.)	Ağırlık kaybı (%)	Cu çözünme verimi (%)	Fe çözünme verimi (%)	pH
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> liçi	75	480	10,63	13,48	5,75	-0,04
Konv. kav.+H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> liçi	25	60	44,78	95,66	16,63	0,27
Mikrd. işl+H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> liçi	75	480	21,73	32,49	20,15	0,25
FeCl <sub>3</sub> -HCl liçi	106	480	42,35	95,32	45,90	-0,53
NaCl + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> liçi	75	480	20,28	29,11	10,73	0,39
NaCl + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> liçi (O <sub>2</sub> kullanılarak)	95	480	30,35	67,74	28,34	0,61
CuCl <sub>2</sub> -NaCl-HCl liçi	95	480	39,86	98,39	42,78	-1,27

Dünya’da gittikçe katılaşılan çevre kuralları bütün endüstrileri olduğu gibi bakır üretim tesislerini de etkilemekte ve pirometalurjik bakır tesislerinin modernizasyonu veya tamamen değiştirilmesi kararında önemli bir rol oynamaktadır. Kastamonu Küre flotasyon konsantresindeki bakır hidrometalurjik yöntemlerle değerlendirmek amacıyla yapılmış olan, bu çalışmanın konusunu teşkil eden deneyleri altı grup altında toplamak mümkündür. Her bir grupta uygulanan yöntem diğerleri için bir alternatiftir ve onlara nazaran avantajlı ve dezavantajlı tarafları söz konusudur:

Birinci gruptaki deneyler kalkopirit konsantresinin sülfürik asit ile atmosferik koşullarda liçi deneyleridir. Sonuçlar bakır çözeltiye alma bakımından başarılı değildir. Sülfürik asitin diğer liç çözeltilerine nazaran ekonomik, minimum korozyon özelliğine sahip ve elektrokazanım bakımından konvansiyonel solvent ekstraksiyon-elektroliz yöntemi ile çözeltiden kazanımının kolay ve düşük maliyet avantajına rağmen, atmosferik koşullarda liçi yavaştır.

İkinci gruptaki deneyler konvansiyonel fırında sülfatlayıcı kavurma + atmosferik koşullarda sülfürik asit liçi deneyleridir. Düşük sıcaklıkta çözünme oranı yüksektir ve liç süresi sonunda çözeltiliye geçen demir oranı düşük olup, demir yüksek oranda hematit olarak katı fazda kalmaktadır. Kavurma şartlarının incelendiği çalışmalarda, kalkopirit ve pirit mineralleri kavurma esnasında sıcaklığa bağlı olarak değişime uğrarken, 600 °C sıcaklıkta  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ve  $\text{SO}_2$  bileşiklerini oluşturmaktadır. Katı fazda oluşan  $\text{CuSO}_4$  liç ortamında kolayca çözünebilmektedir ve  $\text{CuSO}_4$  oluşumu, kalsine kalkopirit cevherinden bakır çözünmesine önemli katkı sağlamaktadır. Bu nedenle, kavurma işlemi esnasında bakır sülfat oluşumunu inceleyen ve bakır sülfat oluşum oranını artırmayı amaçlayan çalışmalar çok önemli olacaktır. Örneğin, kavurma esnasında farklı katkı maddelerin kullanılması ve oksijen atmosferinde kavurma yapılması kalkopirit cevherinden bakır çözünürlüğünü artıracaktır. Çözeltiye alma işleminde sülfürik asit kullanımı ve konsantre numunesinin daha ince öğütme gerektirmemesi gibi üstünlüklerine rağmen yöntemin çok önemli mahzuru kavurma işleminin olması ve bu sırada zararlı gaz yayılımıdır. Çözeltiden kazanım kolaydır. Kavurma esnasında açığa çıkan kükürt dioksit gazının sülfürik asit

üretiminde değerlendirilmesi ve sonrasında liç işleminde kullanılması, göz önünde bulundurulması gereken önemli bir nokta olmaktadır. Ayrıca, elde edilen liç çözeltisinde sülfürik asit ve bakır sülfat bulunması da elektrolizle bakır üretiminde kolaylık sağlayacaktır.

Üçüncü grupta mikrodalga fırında ısısız işlem + atmosferik koşullarda sülfürik asit liçi deneyleri yapılmıştır. Deneyler ev tipi mikrodalga fırın içinde gerçekleştirilmiştir ve sisteme hava yada oksijen verilememiştir. Laboratuvar tipi fırınla gerçekleştirilecek deneylerle hava yada oksijen yardımıyla mikrodalga ısısız işlemi ve mikrodalga fırın içinde liç uygulamalarının denenmesi ile çözünme oranlarının geliştirilebileceği düşünülmektedir. Mikrodalga ısıtmanın genel endüstriyel uygulamaları oldukça yavaş gelişmektedir. Bu teknolojinin gelişmesinin önünde madencilik sektörünün kendine özgü zorlukları (örneğin yüksek tonajlı beslemelerin söz konusu olması gibi) ile birlikte yüksek yatırım maliyeti ve gerçekçi olmayan teknolojik beklentiler önemli engel oluşturmaktadır. Özellikle çok kısa sürelerde yüksek güç çıktıları veren mikrodalga jeneratörlerin geliştirilmesi ve çok hızlı (0,1 sn. gibi) ısıtmaya elverişli yüksek elektrik alan gerilimi oluşturacak rezonans boşluk sistemlerin tasarımı ile birlikte ekonomik enerji girdilerinin oluşturulması sonucunda bu teknolojinin madencilik ve kömür endüstrisinde uygulama alanı bulması söz konusu olabilecektir. Bu itibarla; fizik, elektrik ve elektronik mühendisliği, cevher hazırlama ve kimya mühendisliği gibi disiplinlerin ortak işbirliği ile çok-disiplinli bir yaklaşım ortaya konulması halinde endüstriyel sistemlerin geliştirilmesi ve hayata geçirilmesi mümkün olabilecektir.

Dördüncü grupta demir (III) klorür ile ilgili deneyler yer almaktadır ve yüksek sıcaklıkta başarılı sonuç vermiştir. Bu prosesin en önemli avantajı elementel kükürdün oluşmasıdır. Böylece SO<sub>2</sub>'nin çevreye zararı önlenmiş olur. Diğer avantajı düşük ilk yatırım ve işletme maliyetidir. Demir (III) klorür liçinin en önemli dezavantajı, konvansiyonel solvent ekstraksiyon-elektroliz yöntemiyle çözeltiden bakırın kazanılmasındaki zorluktur. Ancak geliştirilen bazı ekstraktantlarla, CLX-50, demir (III) klorür çözeltilerinden bakırın selektif kazanılması mümkün olmuştur. Buna ilaveten, çözeltiye cevherin kendisinden kaynaklanan demirden başka demir

iyonları da girdiği için liç sonunda çözültiden demirin uzaklaştırılması sorun teşkil edecektir.

Beşinci grup deneyleri oksijen atmosferinde ve oksijen kullanılmadan yapılan sülfürik asit-sodyum klorür liçi deneylerdir. Bu grup deneylerden elde edilen sonuçlar gözden geçirildiğinde; oksijen yardımıyla sülfürik asit-sodyum klorür kullanılarak yapılan liç, diğer liç alternatiflerine göre ekonomik olarak çok daha çekici olarak görünmektedir. Sülfürik asit ve sodyum klorür diğer liç çözültilerine göre daha ekonomiktir ve liç atmosferik koşullarda gerçekleştirilmektedir. Artezyen suyu ve deniz suyu belli oranda klorür iyonu içerdiğinden ticari olarak uygulandığında sisteme klorür iyonu ilavesine gerek kalmadan prosesin uygulanabilirliği mümkün olabilir. Ayrıca liç çözültisine demir ilave etmeye gerek kalmadan yüksek verim elde edilmektedir. Ancak, her ne kadar bakır çözünmesi hızlı ve demir çözünmesi yavaş ise de, klorür iyonlarının varlığı bakırın elektro kazanımından önce çözülti saflaştırılmasını zorlaştırır. Liç deneylerinde göz önüne alınması gereken durum, oksijen kabarcıklarının ortamı aniden terk etmeyeceği fakat mümkün olduğunca kap (balon) içerisinde homojen bir dağılım sağlayabilecek şekilde vermenin önemli olduğudur.

Altıncı grup deneyleri bakır (II) klorür ile ilgili yapılan deneyler oluşturmaktadır. Bu deneyler de atmosferik koşullarda gerçekleştirilmiştir ve 6-8 saatte oldukça yüksek verim değerleri elde edilmiştir. Bakır (II) iyonları, demir (III) iyonlarına göre daha iyi oksitleyicidir. Elementer kükürt oluşması nedeniyle avantajlıdır. Çok yüksek liç sıcaklığına gerek kalmamaktadır. Yine bu yöntemde de reaktif olarak demir iyonları kullanılmamasından dolayı çözültinin saflaştırılması işlemi demir (III) klorür liçine göre daha kolay olacaktır. Kalsinasyon yapılmadığı için çevreye SO<sub>2</sub> yayınımları yoktur. Bu yöntemin en büyük dezavantajı korozyon problemidir.

Literatürde bakır çözünmesindeki yavaşlamanın ana nedenleri olarak: a) belirli bir sıcaklıkta, çözültideki çözünmüş oksijen konsantrasyonunun asit konsantrasyonuna bağlı olarak değişmesi ve b) kalkopiritin çözünmesi sırasında oluşan elementel kükürtün henüz çözünmemiş tanelerin yüzeylerini kaplayarak difüzyon engeli

oluşturması çözünme hızını yavaşlatmaktadır (Dutrizac, 1989; Munoz, 1979). Kükürtün bu olumsuz etkisini ortadan kaldırmak amacıyla çözünme esnasında kimyasal (gümüş iyonları, sodyum lignosülfanat) ilavesinin bakır çözünürlüğüne katkısı araştırmaları yapılmalıdır.

Bu araştırmada kullanılan reaktiflerle benzer bir çalışma, Cu-Pb-Zn içeren zenginleştirilmiş başka sülfürlü bakır cevherleri ile de yapılabilir. Türkiye’de özellikle Doğu Karadeniz Bölgesinde kompleks sülfürlü cevher yatakları mevcut olup, ana metaller yanında nadir metaller de içermektedir. Bu nedenle söz konusu metallerin varlığının ve dağılımlarının belirlenmesi, kazanımına yönelik proseslerin araştırılması gerekmektedir.

Bu araştırmanın konularından biri olarak düşünülen Küre Kalkopirit konsantresinin oksijen basıncı altında otoklavda liçi ile ilgili araştırmalar ekipman yetersizliği nedeniyle yapılamamıştır. Otoklavda oksijen basıncı altında liç; diğer yöntemlere göre çok daha kısa sürede, yüksek verimle ve proses ekzotermik olduğundan fazla enerjiye gereksinim duyulmaksızın gerçekleşmesi nedeniyle avantajlıdır. Basıncılı liç prosesi konsantrelerdeki kükürtün içeriğinin elementer halde elde edilmesi, demirin hematit olarak çöktürülmesi, liç işleminin kısa sürede gerçekleşmesi, bakır üretimi ve demirin atımı açısından günümüzde ve gelecekteki çevre koruma gereksinimlerini karşılamak yönünden cazip bir yöntemdir. Ayrıca çevre ve işyeri hijyeninde de önemli bir üstünlüğe sahiptir.

**KAYNAKLAR**

- Achimovicova, M., Balaz, P., & Briancin, J. (2006). The influence of mechanical activation of chalcopyrite on the selective leaching of copper by sulphuric acid, *Metalurgija* 4 (1), 9-12.
- Akçıl, A. (2002). A preliminary research on acid pressure leaching of pyritic copper ore in Kure Copper Mine, Turkey, *Minerals Engineering*, 15 (12), 1193-1197.
- Al-Harashseh, M., & Kingman, S.W. (2004). Microwave- assisted leaching -a review. *Hydrometallurgy* 73 (3-4), 189-203.
- Al-Harashseh, M., Kingman, .W., Hankins, N., Somerfield, C., Bradshaw, S., & Louw, W. (2005). The influence of microwaves on the leaching kinetics of chalcopyrite. *Minerals Engineering* 18 (13-14), 1259-1268.
- Al-Harashseh M., Kingman,S., & Bradshaw S. (2006). Scale up possibilities for microwave leaching of chalcopyrite in ferric sulphate. *International Journal of Mineral Processing* 80 ( 2-4), 198-204.
- Al-Harashseh, M., Kingman, S., & Al-Harashseh, A. (2008). Ferric chloride leaching of chalcopyrite : Synergetic effect of  $\text{CuCl}_2$ . *Hydrometallurgy* 91, 89-97.
- Aneesuddin, M., Char, P.N. Hussain, M.R., & Sexena, E.R. (1983). Studies on thermal oxidation of chalcopyrite from Chitradurga, Karnataka State, India. *Journal of Thermal Analysis* 26, 205-216.
- Antonijevic, M.M., Jankovic, Z.D.,& Dimitrijevic, M.D. (1994). Investigation of the kinetics of chalcopyrite oxidation by potassium dichromate, *Hydrometallurgy* 35, 187-201.
- Antonucci, V., & Correa, C. (1995). Sulfuric acid leaching of chalcopyrite concentrate assisted by application of microwave energy. *Proceedings of COPPER 95-COBRE 95 Int. Conf., Electrowinning and Hydrometallurgy of Copper, 3. The Metallurgical Society of CIM, Santiago, Chile*, 549-557.

- Arslan, F., Kangal, M.O., Bulut, G.,& Gül, A. (2004). Leaching of massive rich copper ore with acidified ferric chloride, *Mineral Processing & Extractive Metall. Rev.*, 25, 143-158.
- Arslan, A. ve Perek, K. T. (2003). *Küre masif zengin bakır cevherinin basınç altında çözündürülmesi*. Doktora Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı. 99 s.
- Atak, S. (1982). *Flotasyon ilkeleri ve uygulaması*. İstanbul Teknik Üniversitesi, Ofset Baskı Atölyesi, Gümüşsuyu-İstanbul.
- Aydoğan, S. ve Uçar, G. (2005). *Kalkopirit konsantrisinin sülfürik asitli ortamda potasyum dikromat etkisinde liç şartlarının belirlenmesi*. Yüksek Lisans Tezi. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı. 82 s.
- Aytekin Y. 1979. *Karışık bakır-kurşun-çinko sülfür konsantrelerinden sülfatlama ve çözeltme yoluyla metal üretimi üzerine araştırmalar*. Ege Üniversitesi Makine Fakültesi, 95s.
- Badyopadhyay, D., Singru, R.M., & Biswas, A.K. (2000). Study of the roasting chalcopyrite minerals by ‘‘FE Mössbauer Spectroscopy’’. *Minerals Engineering* 13 (8-9), 973-978.
- Bahar, N. ve Altundoğan, H.S. (2004). *Kalkopirit konsantrisinin persülfatlı ortamda liçinin incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi. Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 122 s.
- Balaz, P. (1996). Influence of solid state properties on ferric chloride leaching of mechanically activated galena, *Hydrometallurgy* 40 (3), 359-368.
- Balaz P. (2000). Mechanical activation in technology of metals extraction, *Metall*,54, 190-195.
- Bayer, G. and Wiedemann, H.G. (1992). Thermal analysis of chalcopyrite roasting



reactions, *Thermochimica Acta*, 198 (2), 303-312.

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

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

Bor, F. Y. (1989). *Ekstraktif Metallurji Prensipleri*. Kısım II, İ.T.Ü. Matbaası, Gümüşsuyu.

Bulut G., Kangal O., Perek K. T., & Arslan F. (2001). Recovery of metallic values from massive rich ore. New Developments in Mineral Processing, IX. *Balkan Mineral Processing Cong.*, Edts: G. Önal, S. Atak, A. Güney, M.S. Çelik, A.E.Yüce, 531-536.

Can, N.M. ve Bayraktar, İ. (2001). *Mikrodalga ile sülfürlü minerallerin (pirit, kalkopirit, sfalerit ve galenit) etkileşiminin incelenmesi*. Doktora Tezi. Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı ,158 s.

Canbazoğlu, M., Uzun, M., Çelik, Ö. ve Köse, M. (1985). Küre piritli bakır cevherlerinden kobalt, bakır, altın ve gümüşün hidrometalurjik süreçlerle kazanılma olanakları, 9. Türkiye Madencilik Bilimsel ve Teknik Kongresi, TMMOB MMO yayını, 6-10 Mayıs, Ankara, 59-73.

Cankut, S. (1973). *Ekstraktif Metalurji Uygulaması; Bakır*. Dağ Matbaacılık Koll. Şti., İstanbul.

Cathro, K.J. (1977). Recovery of copper from chalcopyrite by means of a cupric chloride leach, *Extractive Metallurgy of Copper, Hydrometallurgy and Electrowinning*, Eds. Yannopoulos, J.C. Agarwal, J.C., 2, 777-791.

CESL, CESL Web Site: [www.CESL.com](http://www.CESL.com).

Corans, I.J., & Angove, J.E. (1991). Ultrafine milling for the recovery of refractory gold, *Minerals Eng.*, 4, 763-776.

- Çağatay, A., Pehlivanoglu, H., ve Altun, Y. (1981). *Küre Piritli Bakır Yataklarının Kobalt-Altın Mineralleri ve Yatakların bu Metaller Açısından Ekonomik Değeri*, MTA, Ankara
- Çakır, A.F. (1976). *Harşit Köprübaşı Kompleks Cu-Pb-Zn-Sb-Ag-Cd Cevher Konsantrasyonunun Ferrik Klorür Çözeltisinde Liçi*, İ.T.Ü. Maden Fak..
- Çilingir, Y. (1996). *Metalik Cevherler ve Zenginleştirme Yöntemleri, 1*. D.E.Ü. Mühendislik Fakültesi Basım Ünitesi, İzmir.
- Deng, T., Lu, Y., Wen, Z., & Liu, D. (2001). Oxygenated chloride-assisted leaching of copper residue, *Hydrometallurgy*, 62, 23-30.
- Devi, N.B., Madhuchhanda, M., Rath, P.C., Srinivasa Rao, K., & Paramguru, R.K. (2001). Simultaneous leaching of a deep-sea manganese nodule and chalcopyrite in hydrochloric acid, *Metallurgical and Materials Transactions B*, 32B, pp. 777-784.
- Doğru, T. (1995). Ana metal sanayileri özel ihtisas komisyonu, Demir dışı metaller alt komisyonu, bakır çalışma grubu raporu, *T.C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı Müsteşarlığı*, yayın no:DPT: 2395-ÖİK: 456, Haziran.
- Dreisinger, D. (2006). Copper leaching from primary sulfides, Options for biological and chemical extraction of copper, *Hydrometallurgy*, 83(1-4), 10-20.
- Dreisinger, D., & Abed, N. (2002). A fundamental study of the reductive leaching of chalcopyrite using metallic iron part, Kinetic Analysis, *Hydrometallurgy*, 66, 37-57.
- DPT, (1987). Demir Dışı Metal Madenleri.
- DPT raporu, (1996). Madencilik özel ihtisas komisyonu metal madenler alt komisyonu: bakır cevheri ve pirit çalışma grubu raporu. Ankara: DPT, Eylül (DTP. 2459 – ÖİK.511).
- DPT, (2001). Metal Madenler Alt Komisyonu Bakır-Pirit Çalışma Gurubu Raporu.

<http://ekutup.dtp.gov.tr/madencil/metalmad/oik638.pdf>.

- Dunn, J.G. (1997). The oxidation of sulphide minerals, *Thermochimica Acta*, 300, 127-139.
- Dutrizac, J. E. (1978). The kinetics of dissolution of chalcopyrite in ferric ion media, *Metallurgical Transactions*, 9B, 431-438.
- Dutrizac, J.E., 1982. Ferric ion leaching of chalcopyrites from different localities, *Metallurgical Transactions*, B, 13B, 303-309.
- Dutrizac, J. E. (1989). Elemental sulfur formation during the ferric sulfate leaching of chalcopyrite, *Canadian Metallurgical Quarterly*, 28 (4), 337-344.
- Dutrizac, J. E. 1990. Elemental sulphur formation during the ferric-chloride leaching of chalcopyrite, *Hydrometallurgy*, 23 (2-3), 153-176.
- Dutrizac, J. E. (1992). The leaching of sulphide minerals in chloride media, *Hydrometallurgy*, 29 (1-3), 1-45.
- Dutrizac, J.E., MacDonald, R.J.C., & Ingraham, T.R. (1969). The kinetics of dissolution of synthetic chalcopyrite in aqueous acid ferric sulfate solution. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME (Amer. Inst. Mining, Met., Petrol. Eng., 245, 955-959.*
- Ferron, C. J., & Fleming C.A. (1995). Hydrometallurgical processing of copper concentrates. Electrowinning and Hydrometallurgy of Copper COPPER 95-COBRE 95 International Conference. *Electrowinning and Hydrometallurgy of Copper*, Volume III, 536-548.
- Fisher, W.W. (1994). Technical note; comparison of chalcocite dissolution in the sulfate, perchlorate, nitrate, chloride, ammonia and cyanide systems, *Mineral Engineering*, 7(1), 99-103.
- Flett, D.S. (2002). Chloride hydrometallurgy for complex sulphides: a review, In: P.a.G.V.W.E. (Editor) Chloride Metallurgy. *Practice and theory of chloride*,

*32.nd Annual Hydrometallurgy Meeting, Met. Soc., 255-275.*

Gerlach, J., Gock, E., Ghosh, S. (1973). Activation and leaching of chalcopyrite concentrates with dilute sulfuric acid, *Int. Symp. on Hydrometallurgy, Edt.D.J. Evans and R.S. Shoemaker*, 403-416.

Gock, E. (1978). Beeinflussung des löseverhaltens von Kupferkies durch Festkörperreaktionen bei der schwingmahlung, *Erzmetall*, 31, 282-288.

Godocikova, E., Balaz, P., & Boldizarova, E. (2002). Structural and temperature sensitivity of the chloride leaching of copper, lead and zinc from a mechanically activated complex sulphide, *Hydrometallurgy* 65(1), 83-93.

Gülfen, M. ve Aydın, A.O. (2002). *Kalkopirit cevherindeki bakırın sülfürik asit çözeltisinde çözünürlüğünün incelenmesi*, Doktora tezi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 123 s.

Gülfen, M., & Aydın, A.O. (2008). Dissolution kinetics of calcined chalcopyrite ore in sulphuric acid solution, *Indian Journal of chemical technology*, 15 (2), 180-185.

Güresin, N., & Geveci, A. (1989). *Hydrometallurgical Treatment of Çayeli Complex Copper-Zinc Ores*. Yüksek Lisans Tezi. Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 108 s.

Gürkan, V., Arslan, F., Tüfekçi, S., & Perek, K.T. (1998). Beneficiation of Murgul copper ores. *7<sup>th</sup> International Mineral Processing Symposium*, 661-667.

Habashi, F. (1970). *Principles of extractive metallurgy*, 2, Gordon and Breach Science Publishers, New York, London, Paris.

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

Habashi, F. (1993). *A textbook of hydrometallurgy, Metallurgie Extractive*, Quebec, Canada.

- Habashi, F. (1995). Copper metallurgy at the crossroads. Proceedings of Copper 95-Cobre 95. Int. Conf. Edts: W.C. Cooper et al., 3: *Electrorefining and Hydrometallurgy of Copper*, 493-510.
- Habashi, F. (1999). *Kinetics of metallurgical processes*, second ed. Metallurgie Extractive Quebec, Quebec, Canada.
- Habashi, F. (2007). Copper metallurgy at the crossroads. *Journal of Mining and Metallurgy*, 43 B, 1-19.
- Hackl, R. P., Dreisinger D. B., Peters, E., & King, J. A. (1995). Effect of sulfur-dispersing surfactants on the oxygen pressure leaching of chalcopyrite, Proceedings of COPPER 95-COPRE 95 Int. Conf. Edts:W.C. Cooper et al., 3: *Electrorefining and Hydrometallurgy of Copper*, 559-577.
- Haver, F.P., & Wong, M.M. (1971). Recovering elemental sulfur from nonferrous minerals, *Bureau of Mines RI 7474*.
- Havlik, T. and Kammel, R. (1995). Leaching of chalcopyrite with acidified ferric chloride and carbon tetrachloride addition. *Minerals engineering*, 8 (10), 1125-1134.
- Havlik, T., Scrobian, M., Balaz, P., & Kammel, R. (1995). Leaching of chalcopyrite concentrate with ferric chloride. *International Journal of Mineral Processing*, 43, 61-72.
- Havlik, T., Dvorscikova, J., Ivanova, Z., & Kammel, L. (1999). Sulphuric acid chalcopyrite leaching using ozone as oxidant, *Acta Metallurgica*, 53 (1-2), 57-60.
- Havlik, T., Miskufova, A., & Tatarka, P. (2000). Modern methods of oxidative chalcopyrite leaching, *Acta Metallurgica Slovaca*, 4, 62-68.
- Havlik, T., & Ukasik M. , 2001. Leaching of chalcopyrite with acidified ferric chloride and ozone presence, *Acta Metallurgica*, Slovaca, 4, Special Issue 4, pp. 193-197.

- Havlik, T., Popovicova, M., & Ukasik, M. (2002). Use of microwave energy for chalcopyrite leaching, *Metall.*, 56 (3), 131-134.
- Hirato, T., Kinoshita, M., Awakura Y., & Majima, H. (1986). The leaching of chalcopyrite with ferric-chloride. *Metallurgical Transactions B-Process Metallurgy*, 17, 19-28.
- Hiroyoshi, N., Hirota, M., Hirajima, T., & Tsunekawa, M. (1997). A case of ferrous sulfate addition enhancing chalcopyrite leaching, *Hydrometallurgy*, 47, 37-45.
- Hiroyoshi, N., Miki, H., Hirajima, T., & Tsunekawa, M., (2001). Enhancement of chalcopyrite leaching by ferrous ions in acidic ferric sulphate solutions, *Hydrometallurgy*, 60, 185-197.
- Hua Y., & Liu C. (1996). Microwave-assisted carbothermic reduction of ilmenite, *Acta Metall. Sin. (English Lett.)* 9 (3), 164-170.
- Hua Y., Cai C., & Cui Y. (2006). Microwave-enhanced roasting of copper sulfide concentrate in the presence of CaCO<sub>3</sub>, *Separation and purification technology*, 50, 22-29.
- Huhn, H.J. (1985). Thermoanalytical investigation of the oxidative decomposition of mechanically activated chalcopyrite. *Thermochimica Acta*, 93, 709-712.
- Hyvarinen, O., & Hamalainen, M. (2005). HydroCopper TM-a new technology producing copper directly from concentrate. *Hydrometallurgy*, 77 (1-2), 61-65.
- Jin, Z. M., Warren, G. W., & Henein, H. (1993). An investigation of electrochemical nature of the ferricchloride leaching of sphalerites. *International Journal of Mineral Processing*, 37, 223-238.
- Jones, D. L., & Peters, E. (1976). The leaching of chalcopyrite with ferric sulphate and ferric chloride. In: e. J.C. Yannopoulos and J. C. Agarwa (Editor), *Extractive Metallurgy of Copper*. AIME, New York, Mississauga, Canada, 633-653.
- Kanari, N., Gaballah, I., Allain, E., & Menad, N. (1999). Chlorination of chalcopyrite

- concentrates, *Metallurgical and Materials Transactions B* (30B), 567-576.
- Kangal O., Bulut G., Gül A., Özaksoy G., & Arslan F. (2001). Cupric chloride leaching of sulphidic copper ores, VI. *SHMMT, 2001*, Rio de Janeiro-Brazil, 445-450.
- Karahan, S. (1978). *Bakır hidrometalurjisi ve flotasyonu*. TMMOB Maden Mühendisleri Odası, Ankara, p. 277.
- King, J. A., Dreisinger, D. B., & Knight, D. A. *The total pressure oxidation of copper concentrates*. The University of British Columbia, Department of Metals and Materials Engineering, Canada.
- Kingman, S.W., & Rowson, N.A., (1998). Microwave treatment of minerals - a review. *Minerals Engineering*, 11(11), 1081-1087.
- Kingman, S.W., Jackson, K., Cumbane, A., Bradshaw, S.M., Rowson, N.A., & Greenwood, R. (2004). Recent developments in microwave-assisted comminution. *International Journal of Mineral Processing* 74, 71-83.
- Kruesi, P.R., Allen, E.S., & Lake, J.R. (1978). Cymet Process-hydrometallurgical conversion of base metal sulphides to pure metals, *CIM Bulletin*, 66, 81-87.
- Levensiple, O. (1974). *Chemical reaction engineering*, John Wiley and Sons, NewYork.
- Lewis A., E., & Braun, R. L. (1972). Nuclear chemical mining of primary copper sulfides, Recent Advances in Mining and Processing of Low Grade and Submarginal Mineral Deposits, *CNRET*, Pergamon Pres, 62-71.
- Lin, H.K., Man, X.D., & Walsh, E. (2001). Lead removal via soil washing and leaching. *JOM*, 53, 22-25.
- Lovas, M., Murova, A., Mockovciakova, A., Rowson, N., & Jakabsky, S. (2003). Intensification of magnetic separation and leaching of Cu-ores by microwave radiation, *Separation and Purification Technology*, 31 (3), 291-299.

- Lu, Z.Y., Jeffrey, M.I., & Lawson, F. (2000a). The effect of chloride ions on the dissolution of chalcopyrite in acidic solutions. *Hydrometallurgy*, 56, 189-202.
- Lu, Z.Y., Jeffrey, & M.I., Lawson, F. (2000b). An electrochemical study of the effect of chloride ions on the dissolution of chalcopyrite in acidic solutions. *Hydrometallurgy*, 56, 145-155.
- Lundström, M., Aromaa J., Forsen, O., Hyvarinen, O., & Barker, M., (2005). Leaching of chalcopyrite in cupric chloride solution. *Hydrometallurgy*, 77, 89-95.
- Lundström, M., Aromaa J., Forsen, O., & Haavanlammi L. (2007). Concentrated cupric chloride solutions: Possibilities offered in copper production. *Acta Metallurgica Slovaca*, 13 (3), 447-459.
- Lundström, M. (2009). *Chalcopyrite dissolution in cupric chloride solutions*. Doctoral Thesis, Helsinki University of Technology Faculty of Chemistry and Materials Sciences, p. 67.
- Majima, H., Awakura, Y., Hirato, T., & Tanaka, T. (1985). The leaching of chalcopyrite in ferric chloride and ferric sulfate solutions. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 24, 283-291.
- Maurice, D., & Hawk, J.A. (1998). Ferric chloride leaching of mechanically activated chalcopyrite. *Hydrometallurgy*, 49, 103-123.
- Maurice, D., & Hawk, J.A., (1999). Ferric chloride leaching of mechanically activated pentlandite-chalcopyrite concentrate. *Hydrometallurgy*, 52 (3), 289-312.
- Marsden, J. O. (2004). *Pressure leaching of copper concentrates*, Phelps Dodge Corporation, October 25th, 2004.
- Matthes, S.A., Farrel, R.F., & MacKie, A.J. (1983). A microwave system for the acid dissolution of metal and mineral samples, *US Bureau of Mines*, TRP 120.
- Mc Donald, R.G., & Muir, D.M. (2007a). Pressure oxidation leaching of chalcopyrite



Part I: Comparison of high and low temperature reaction kinetics and products, *Hydrometallurgy*, 86, 191-205.

Mc Donald, R.G., & Muir, D.M. (2007b). Pressure oxidation leaching of chalcopyrite Part II: Comparison of medium temperature kinetics and products and effect of chloride ion, *Hydrometallurgy*, 86, 206-220.

MTA, 2004, <http://www.mta.gov.tr/mineraller//bakir.asp>.

Mulak, W., & Wawrzak, D. (1994). Ferric chloride leaching of lead sulphide concentrate, *5th International Mineral Processing Symposium, Progress in Mineral Processing Technology*, Ed: H., Demirel, S., Ersayın, A.A. *Balkema*, 373-377, Rotterdam, Brookfield.

Munoz, P.B., Miller, J.D., & Watsworth, M.E. (1979). Reaction mechanism for the acid ferric sulfate leaching of chalcopyrite, *Metallurgical Transactions*, 10B, 149-158.

Neou-Syngiuna, P., & Scordilis, D. (1990). Sulphation of a Greek complex sulphide concentrate, *Hydrometallurgy*, 25 (3), 367-374.

Nielsen, N.C. (1967). "Copper" *Eyclopedia of Chemical Technologies*. Kirk Othmer, 2nd Edition, Vol:6, 131-181, John Wiley and Sons, New York.

Olubambi, P.A., & Potgieter, J.H. (2009). *Mineral Processing & Extractive Metall. Rev.*, 30, 327-345.

O'Malley, M.L., & Liddell, L.C. (1987). Leaching of  $CeFeS_2$  by aqueous  $FeCl_3$ ,  $HCl$ , and  $NaCl$ : effect of solution composition and limited oxidant. *Metallurgical Transactions B-Process Metallurgy* 18, 505-510.

Özdağ, H., Demir (III) sülfat ortamında kalkopiritin çözündürülmesi sırasında oluşan serbest kükürdün olumsuz etkisinin giderilmesi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.

Padilla, R., Rodriguez, M., and & Ruiz, M.C. (2003a). Sulphidation of chalcopyrite with elemental sulphur, *Metallurgical and Materials Transactions B*, 34B, 15-23.

- Padilla, R., Olivares, E., Ruiz, M.C., & Sohn, H.Y. (2003b). Kinetics of sulphidation of chalcopyrite with gaseous sulphur, *Metallurgical and Materials Transactions B*, 34B, 61-68.
- Padilla, R., Zambrano, P., & Ruiz, M.C. (2003c). Leaching of sulfidized chalcopyrite with  $H_2SO_4$ -NaCl- $O_2$ , *Metallurgical and Materials Transactions*, 34B, 153-159.
- Palmer, B.R., Nebo, C.O., Rau, M.F., & Fuerstenau, M.C. (1981). Rate phenomena involved in the dissolution of chalcopyrite in chloride-bearing lixivants, *Metallurgical Transactions.*, 12B, 555-561.
- Papangelakis, V.G., & Demopolous G.P. (1991). Acid pressure oxidation of pyrite reaction kinetics. *Hydrometallurgy*, 26 (3), 309-325.
- Paul, R. (2009). Developments in the hydrometallurgical processing of the base metals and uranium. *Mintek, Council for Mineral Technology*, powerpoint presentation.
- Peacey J., & X.J.G., Eduardo Robles. (2005). Copper hydrometallurgy-current status, preliminary economics, future direction and positioning versus smelting. In: H.a. Ltd (Editor), *Copper Hydrometallurgy*, Mississauga, Ontario, 1-18.
- Peacey J., Guo X.J., & Robles E. (2004), Copper hydrometallurgy, current status, preliminary economics, future direction and positioning versus smelting. *Transactions of the Nonferrous Metals Society of China*, 14(3), 560-568.
- Peng, J., & Lui, C. (1992). The kinetics of ferric chloride leaching of sphalerite in the microwave field. *Transc. of Non-ferrous Metals Soc. of China* 2 (1), 53-57.
- Peters, E. (1976). Direct leaching of sulfides chemistry and applications, *Metallurgical Transactions B*, 506, 7B, December.
- Prasad, S., Pandey, B.D., & Palit, S.K. (1996). Sulphation of chalcopyrite with steam and oxygen in the presence of some additives. *Materials Transactions, JIM.*, 37(6), 1304-1310.

- Prasad, S., & Pandey, B.D. (1998). Alternative processes for treatment of chalcopyrite – a review, *Minerals Engineering*, 11(8), pp. 763-781.
- Prasad, S., & Pandey, B.D. (1999). Thermoanalytical studies on copper-iron sulphides. *Journal of Thermal Analysis Calorimetry*, 58, 625-637.
- Prosser, A.P. (1996). Review of uncertainty in the collection and interpretation of leaching data, *Hydrometallurgy*, 41(2-3), 119-153.
- Romero, R., Mazuelos, A., Palencia, I., & Carranza, F. (2003). Copper recovery from chalcopyrite concentrates by the BRISA Process, *Hydrometallurgy*, 70, 205-215.
- Sahyoun, C., Kingman, S.W. & Rowson, N.A. (2003). The effect of heat treatment on chalcopyrite, *Physical Separation in Science and Engineering*, 12 (1), 23-30.
- Sanchez, E.C., Umetsu, Y. & Saito, F. (1996). Effects of grinding and hematite addition in acid leaching of chalcopyrite concentrate, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 29 (4), 714-716.
- Sarveswara Rao, K., & Ray, H.S. (1998). A new look at characterisation and oxidative ammonia leaching behaviour of multimetal sulphides, *Minerals Engineering*, 11, 1011-1024.
- Shrikanth, S., & Chakravorty, M. (2001). Non-isothermal thermoanalytical studies on the salt roasting of chalcopyrite using KCl, *Thermochimica Acta*, 370, 141-148.
- Shu, J., Lakshmanan, V.I., & Convey, J. (1999). Sintering and ferrite formation during high temperature roasting of sulfide concentrates, *Can. Metall. Q.* 38 (4), 215-225.
- Skrobjan, M., Havlik, T., & Ukasik, M. (2005). Effect of NaCl concentration and particle size on chalcopyrite leaching in cupric chloride solution, *Hydrometallurgy*, 77, 109-114.
- Sohn, H.Y., & Wadsworth, M.E. (1979). *Rate processes of extractive metallurgy*.

Plenum, New York.

Sokiç, M., İliç, I., Zivkoviç, D., & Vuckoviç, N. (2008). Investigation of mechanism and kinetics of chalcopyrite concentrate oxidation process, *Metalurgua*, 47 (2), 109-113.

Szymanowski, J. (1996). Copper hydrometallurgy and extraction from chloride media, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Articles* 208 (1), 183-194.

Tamagawa, T., Tabaian, S.H., Fu, N.X., Kobayashi, M., & Iwasaki, L. (2000a). Extraction of copper from chalcopyrite concentrates without sulphuric acid generation via chlorination, Part 1: Gaseous Chlorination of Sulphide Concentrates. *Minerals and Metallurgical Processing*, 17, 259-263.

Tamagawa, T., Fu, N.X., Kobayashi, M., & Iwasaki, L. (2000b). Extraction of copper from chalcopyrite concentrates without sulphuric acid generation via chlorination, part 2: Selective Oxidation of Chlorinated Products, *Minerals and Metallurgical Processing*, 17, 264-268.

Tamagawa, T., Fu, N.X., Kobayashi, M., & Iwasaki, L. (2001). Extraction of copper from chalcopyrite concentrates without sulphuric acid generation via chlorination, Part 3: Integration of Gaseous Chlorination and Selective Oxidation. *Minerals and Metallurgical Processing*, 18, 209-214.

Uzunoğlu, A. (1996). *Murgul sülfürlü bakır cevherlerinden ferrik klorür liçi ile Cu, Pb, Zn, Bi, Te kazanımı*. Yüksek lisans tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Velasquez Yevenes, L. D. L. (2009). *The kinetics of the dissolution of chalcopyrite in chloride media*. Murdoch University, Doctora thesis, Australia, p. 290.

Wadsworth, M.E. (1979). *Rate processes of extractive metallurgy*, Pleniun Press New York, 136-151.

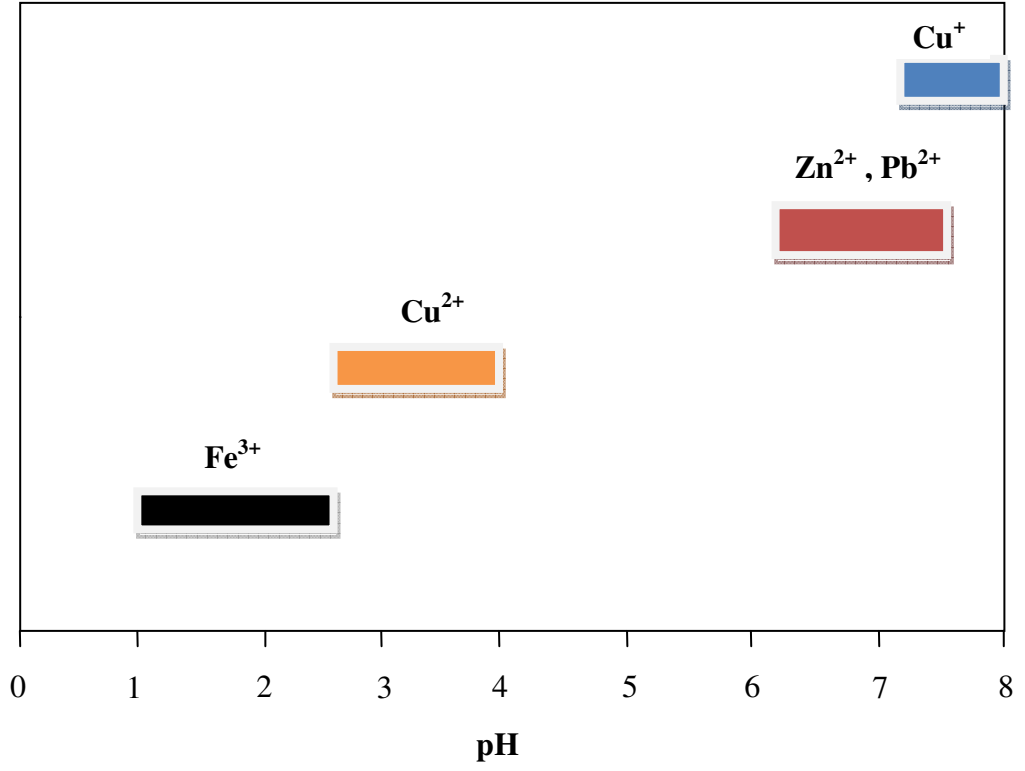
- Wadsworth, M.E. (1985). Sulfide and metal leaching reactions. *Minerals Engineering*, 37, 557-562.
- Wodka, J., Chmielewski, T., & Ziolkowski, B. (2007). Pressure leaching of shale ore in oxygenated sulphuric acid. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 41, 349-364.
- Wood, P. (2001). Intec's dendritic copper process poised for commercialization. *Metal Powder Report*, 56 (3), 26-30.
- Yıldız, K., & Alp, A. (2000). Metalurjik Proseslerde Mikrodalga Kullanımı. *Metalurji Dergisi*, 24 (125), 24-29.
- Zamalloa, M., & Utigard, T.A. (1996). The behaviour of Ni-Cu concentrate in an industrial fluid bed roaster. *Canadian Metallurgical Quarterly* 35(5), 435-449.
- Zivkovix, Z.D., Mitevska, N., & Savovic, V. (1996). Kinetics and mechanism of the chalcopyrite-pyrite concentrate oxidation process, *Thermochem. Acta* 282/283, 212-230.
- Ziyadanoğulları, R. ve Kılıç, Y. (1996). *Flotasyonla zenginleştirilmiş konsantrelerden bakır ve kobalt kazanılması*. Yüksek Lisans Tezi. Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 54s.

## Ek-1

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

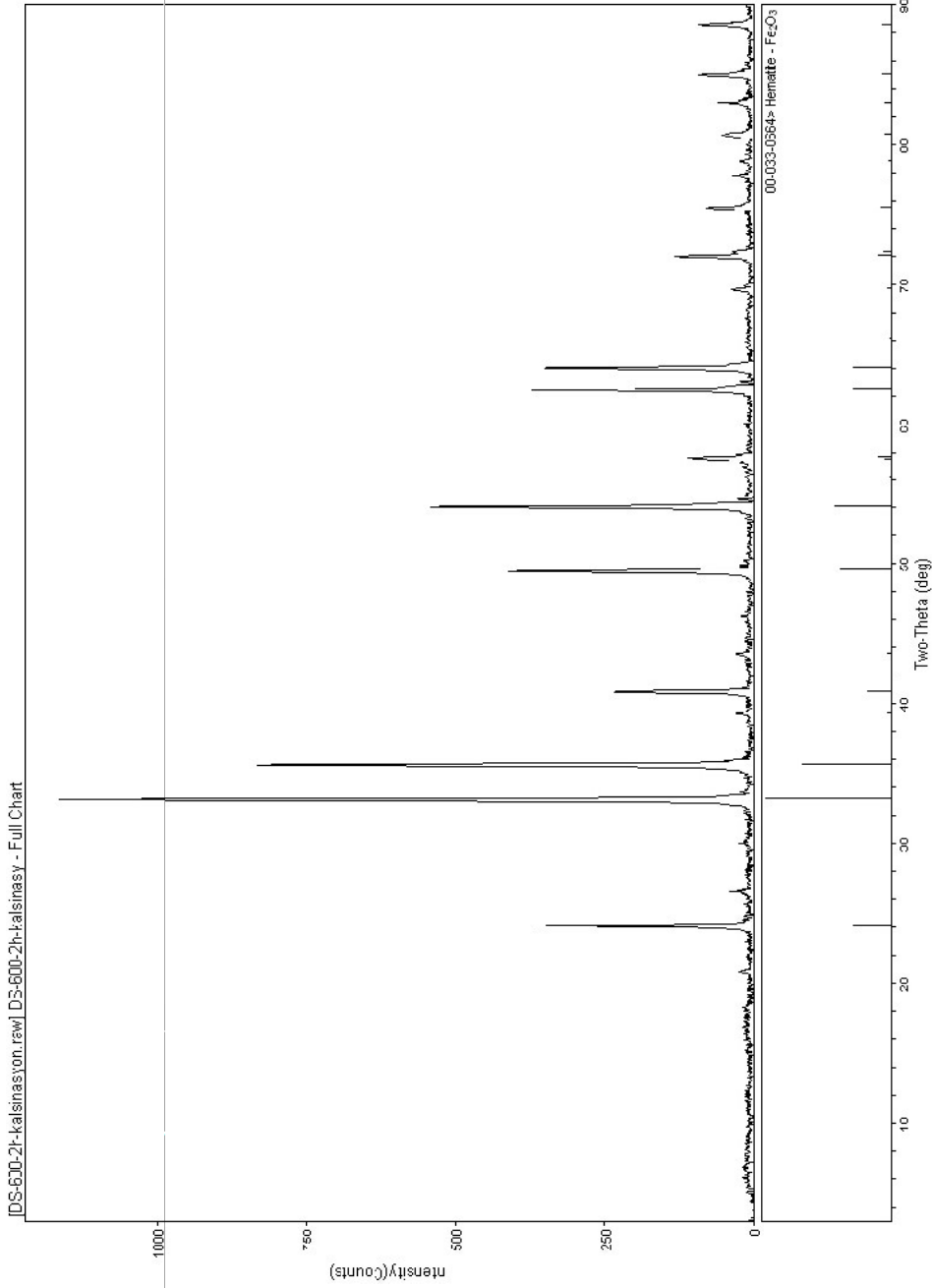
<b>%</b>	:Yüzde
<b><math>\alpha</math></b>	:Çözünme oranı
<b><math>\rho</math></b>	:Yoğunluk
<b><math>\mu\text{m}</math></b>	:Mikrometre
<b>A</b>	:Alan
<b>A</b>	:Arrhenius sabiti
<b>AAS</b>	:Atomik absorpsiyon spektrometresi
<b>atm</b>	:Atmosfer basıncı
<b>cal</b>	:Kalori
<b>C</b>	:Konsantrasyon
<b>CCD</b>	:Counter current decantation (Ters akımlı dekantasyon)
<b>CIP</b>	:Carbon in pulp (Pülpte karbon)
<b>Cpr.</b>	:Kalkopirit
<b>dak.</b>	:Dakika
<b>D</b>	:Difüzyon katsayısı
<b><math>D_s</math></b>	:Çözeltideki difüzyon katsayısı
<b>DTA</b>	:Diferansiyel termal analiz
<b><math>E_a</math></b>	:Aktivasyon enerjisi
<b><math>E_h</math></b>	: Elektropotansiyel
<b><math>I/I_0</math></b>	:Aktivasyon derecesi
<b>g</b>	:Gram
<b>g/L</b>	:Gram/litre
<b>g/t</b>	:Gram/ton
<b>k</b>	:Reaksiyon hız sabiti
<b>Kcal</b>	:Kilokalori
<b>Kg</b>	:Kilogram
<b>Kj/mol</b>	:Kilojoule/mol
<b>kWh/t</b>	:Kilowatsaat/ton
<b>L</b>	:Litre
<b>ln</b>	:doğal logaritma

<b>LPF</b>	:Leach-Precipitation-Flotation (Liç-Çöktürme-Flotasyon)
<b>m</b>	:Metre
<b>M</b>	:Molarite
<b>mL</b>	:Mililitre
<b>Mpa</b>	:Megapaskal
<b>n</b>	:Mol sayısı
<b>N</b>	:Molekül sayısı
<b>P</b>	:Basınç
<b>pH</b>	:Asitlik derecesi
<b>ppm</b>	:Part per million (milyonda bir birim)( $\approx$ mg/L)
<b>Qz.</b>	:Kuvars
<b>R</b>	:Gaz sabiti
<b>r</b>	:Küresel tanenin reaksiyon sonrası yarıçapı
<b>r<sub>0</sub></b>	:Küresel tanenin reaksiyon öncesi yarıçapı
<b>RLE</b>	:Roasting-Leaching-Electrowining (Kavurma-Liç-Elektroliz)
<b>s</b>	:Saniye
<b>S<sub>v</sub></b>	:Özgül yüzey alanı (hacimsel)
<b>SX-EW</b>	:Solvent ekstraksiyonu - Elektroliz
<b>T</b>	:Sıcaklık ( $^{\circ}$ C, K)
<b>t</b>	:Zaman
<b>TG</b>	:Termal gravimetrik analiz
<b>V</b>	:Molar hacim
<b>XRD</b>	:X ray diffractometer (X-Işınları difraktometresi)



Ek 2 pH'in fonksiyonu olarak farklı iyonların çökelme pozisyonları

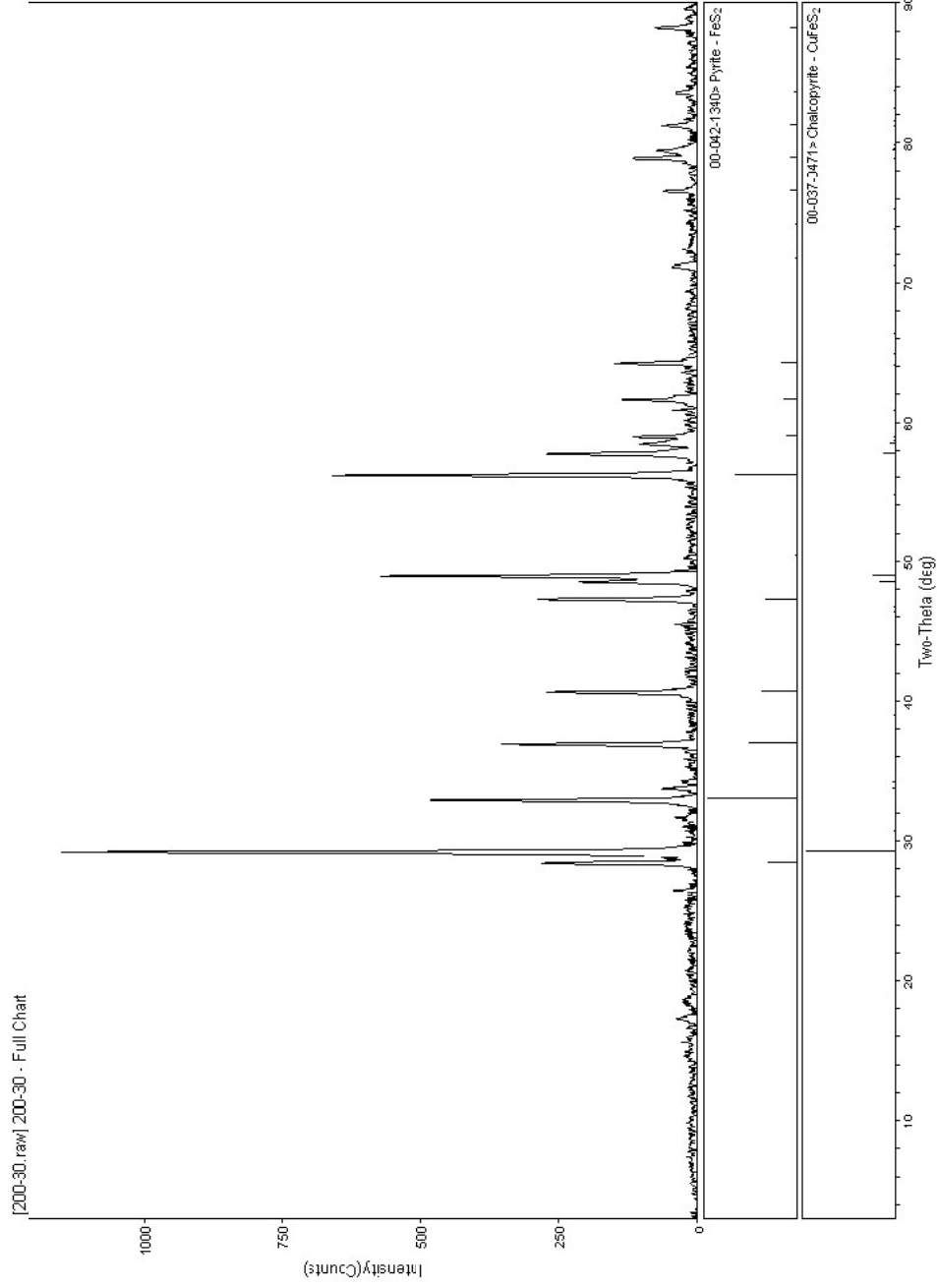




[Dokuz Eylül Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü]

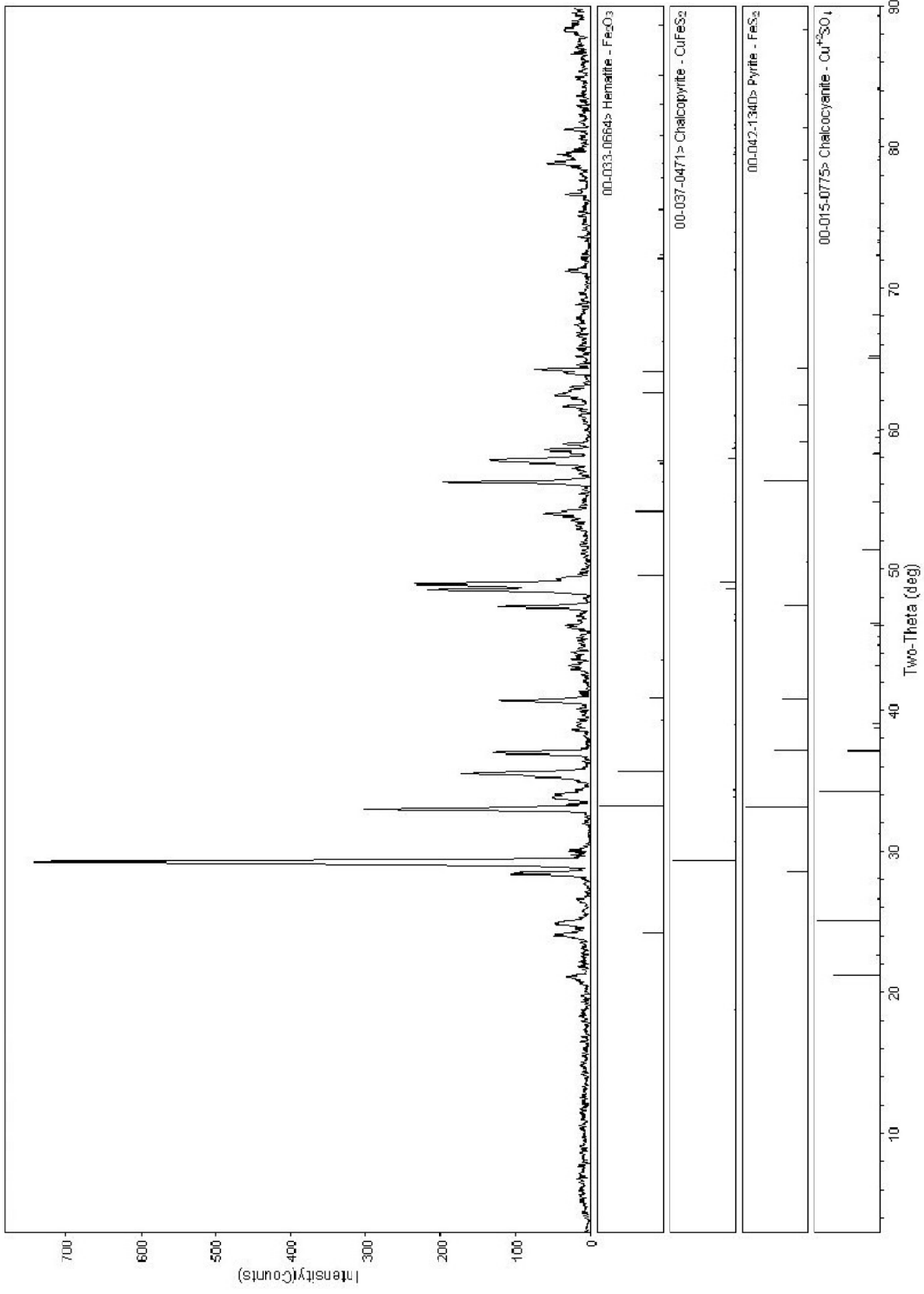
[RINTFC1\lgalej\c:\windmax\data> Tuesday, December 08, 2009 01:40p (MDI\ADET7)

**Ek 3 600°C sıcaklıkta 2 saat süreyle hava atmosferinde kalsinasyonu yapılan kalkopirit flotasyonu konsantrasyonunun artışına bağlı olarak XRD deseni ve belirlenen mineral fazları**

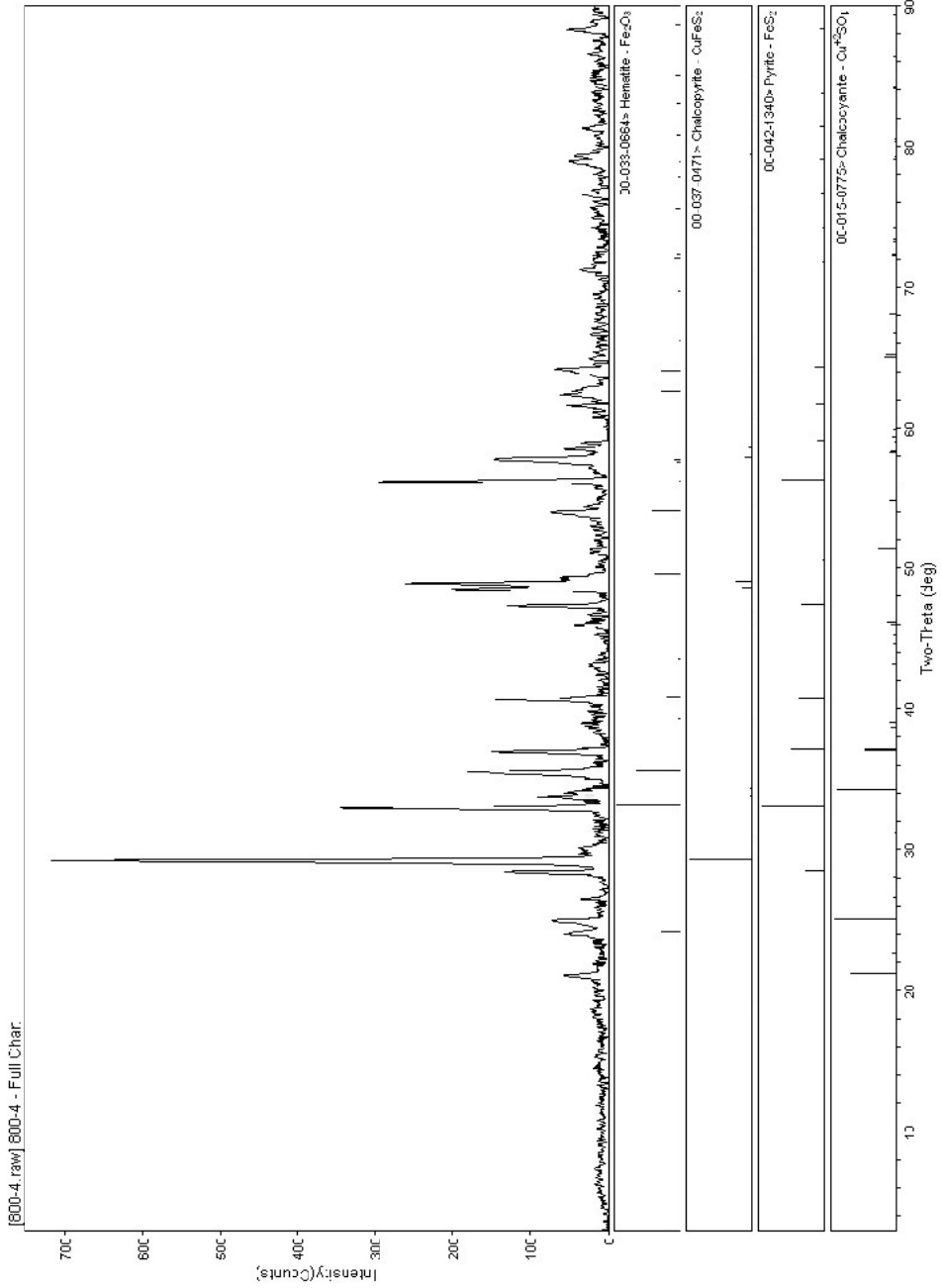


Dokuz Eylül Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü R:\RINTPC\Tingali\oj:\Mindmax\Data> Tuesday, December 08, 2009 01:42p (ND\JJADEF)

Ek 4 200 W güç seviyesinde 1800 saniye süreyle mikrodalga uygulanan kalkopirit flotasyon konsantresi numunesinin XRD deseni



Ek 5 500W güç seviyesinde 600 saniye süreyle mikrodalga uygulanan kalkopirit flotasyon konsantrasi numunesinin XRD deseni



Devlet Üniversitesi Metalürji ve Maden Mühendisliği Bölümü

Devlet Üniversitesi Metalürji ve Maden Mühendisliği Bölümü

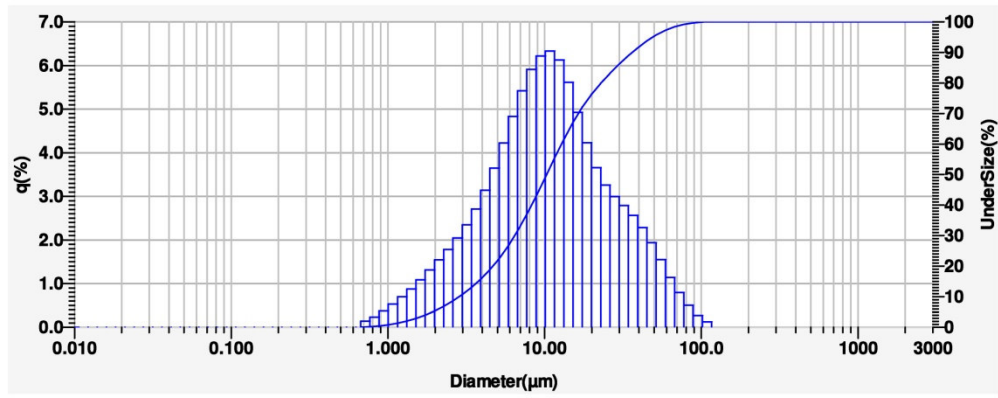
Ek 6 800 W güç seviyesinde 240 saniye süreyle mikrodalga uygulanan kalkopirit flotasyon konsantresi numunesinin XRD deseni



2009.10.22 11:13:08

# HORIBA Laser Scattering Particle Size Distribution Analyzer LA-950

Sample Name	: yurdagül	Median Size	: 10.31973( $\mu\text{m}$ )
ID#	: 200910221112189	Mean Size	: 15.56241( $\mu\text{m}$ )
Data Name	: 200910221112189	Std.Dev.	: 15.6217( $\mu\text{m}$ )
Transmittance(R)	: 89.8(%)	Geo.Mean Size	: 10.1890( $\mu\text{m}$ )
Transmittance(B)	: 88.9(%)	Geo.Std.Dev.	: 2.5791( $\mu\text{m}$ )
Circulation Speed	: 6	Mode Size	: 10.7952( $\mu\text{m}$ )
Agitation Speed	: 5	Span	: 3.2461
Ultra Sonic	: 07:01 (7)	Diameter on Cumulative %	: (1)5.000 (%) - 1.9382( $\mu\text{m}$ )
Form of Distribution	: Manual		: (2)10.00 (%) - 2.8660( $\mu\text{m}$ )
Distribution Base	: Volume		: (3)20.00 (%) - 4.6851( $\mu\text{m}$ )
Refractive Index (R)	: yurdagül[chalcopryrite( 1.800 - 1.800i),Water( 1.333)]		: (4)30.00 (%) - 6.4530( $\mu\text{m}$ )
Refractive Index (B)	: yurdagül[chalcopryrite( 1.800 - 1.800i),Water( 1.333)]		: (5)40.00 (%) - 8.2723( $\mu\text{m}$ )
Material	: chalcopryrite		: (6)60.00 (%) - 12.8323( $\mu\text{m}$ )
Source	:		: (7)70.00 (%) - 16.4613( $\mu\text{m}$ )
Lot Number	:		: (8)80.00 (%) - 22.9484( $\mu\text{m}$ )
Test or Assay. Number	:		: (9)90.00 (%) - 36.3652( $\mu\text{m}$ )
			: (10)95.00 (%) - 49.1882( $\mu\text{m}$ )



No.	Diameter( $\mu\text{m}$ )	q(%)	UnderSize(%)	No.	Diameter( $\mu\text{m}$ )	q(%)	UnderSize(%)	No.	Diameter( $\mu\text{m}$ )	q(%)	UnderSize(%)	No.	Diameter( $\mu\text{m}$ )	q(%)	UnderSize(%)
1	0.011	0.000	0.000	25	0.296	0.000	0.000	49	7.697	5.420	36.862	73	200.000	0.000	100.000
2	0.013	0.000	0.000	26	0.339	0.000	0.000	50	8.816	5.905	42.767	74	229.075	0.000	100.000
3	0.015	0.000	0.000	27	0.389	0.000	0.000	51	10.097	6.216	48.983	75	262.376	0.000	100.000
4	0.017	0.000	0.000	28	0.445	0.000	0.000	52	11.565	6.327	55.310	76	300.518	0.000	100.000
5	0.020	0.000	0.000	29	0.510	0.000	0.000	53	13.246	6.121	61.432	77	344.206	0.000	100.000
6	0.022	0.000	0.000	30	0.584	0.000	0.000	54	15.172	5.611	67.043	78	394.244	0.000	100.000
7	0.026	0.000	0.000	31	0.669	0.000	0.000	55	17.377	4.920	71.963	79	451.556	0.000	100.000
8	0.029	0.000	0.000	32	0.766	0.137	0.137	56	19.904	4.224	76.187	80	517.200	0.000	100.000
9	0.034	0.000	0.000	33	0.877	0.231	0.368	57	22.797	3.654	79.841	81	592.387	0.000	100.000
10	0.039	0.000	0.000	34	1.005	0.367	0.735	58	26.111	3.256	83.097	82	678.504	0.000	100.000
11	0.044	0.000	0.000	35	1.151	0.525	1.260	59	29.907	2.991	86.089	83	777.141	0.000	100.000
12	0.051	0.000	0.000	36	1.318	0.692	1.952	60	34.255	2.784	88.873	84	890.116	0.000	100.000
13	0.058	0.000	0.000	37	1.510	0.871	2.823	61	39.234	2.559	91.432	85	1019.515	0.000	100.000
14	0.067	0.000	0.000	38	1.729	1.080	3.903	62	44.938	2.280	93.712	86	1167.725	0.000	100.000
15	0.076	0.000	0.000	39	1.981	1.306	5.209	63	51.471	1.935	95.647	87	1337.481	0.000	100.000
16	0.087	0.000	0.000	40	2.269	1.537	6.746	64	58.953	1.543	97.190	88	1531.914	0.000	100.000
17	0.100	0.000	0.000	41	2.599	1.779	8.525	65	67.523	1.136	98.325	89	1754.613	0.000	100.000
18	0.115	0.000	0.000	42	2.976	2.043	10.568	66	77.339	0.791	99.117	90	2009.687	0.000	100.000
19	0.131	0.000	0.000	43	3.409	2.346	12.914	67	88.583	0.497	99.614	91	2301.841	0.000	100.000
20	0.150	0.000	0.000	44	3.905	2.704	15.618	68	101.460	0.266	99.880	92	2636.467	0.000	100.000
21	0.172	0.000	0.000	45	4.472	3.134	18.752	69	116.210	0.120	100.000	93	3000.000	0.000	100.000
22	0.197	0.000	0.000	46	5.122	3.641	22.393	70	133.103	0.000	100.000				
23	0.226	0.000	0.000	47	5.867	4.218	26.611	71	152.453	0.000	100.000				
24	0.259	0.000	0.000	48	6.720	4.831	31.442	72	174.616	0.000	100.000				

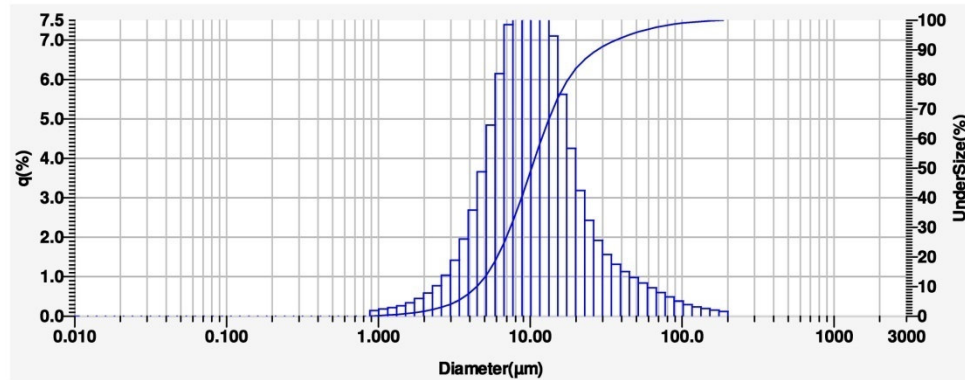
1 / 2

Ek 8 Halkalı değirmende 2 dakika öğütülmüş konsantre numunesinin tane boyut dağılımının tane boyut analizörü ile belirlenmesi

2009.10.23 16:37:46

**HORIBA** Laser Scattering Particle Size Distribution Analyzer LA-950

Sample Name	: yurdagül	Median Size	: 10.21603( $\mu\text{m}$ )
ID#	: 200910231635214	Mean Size	: 15.08333( $\mu\text{m}$ )
Data Name	: 200910231635214	Std.Dev.	: 18.0895( $\mu\text{m}$ )
Transmittance(R)	: 89.8(%)	Geo.Mean Size	: 10.6763( $\mu\text{m}$ )
Transmittance(B)	: 88.3(%)	Geo.Std.Dev.	: 2.1606( $\mu\text{m}$ )
Circulation Speed	: 5	Mode Size	: 10.7631( $\mu\text{m}$ )
Agitation Speed	: 6	Span	: 2.2819
Ultra Sonic	: 05:58 (7)	Diameter on Cumulative %	: (1)5.000 (%) - 3.2885( $\mu\text{m}$ )
Form of Distribution	: Manual		: (2)10.00 (%) - 4.4707( $\mu\text{m}$ )
Distribution Base	: Volume		: (3)20.00 (%) - 6.0649( $\mu\text{m}$ )
Refractive Index (R)	: chalcopyrite[chalcopyrite( 1.800 - 0.000i),Ethanol( 1.360)]		: (4)30.00 (%) - 7.4152( $\mu\text{m}$ )
Refractive Index (B)	: chalcopyrite[chalcopyrite( 1.800 - 0.000i),Ethanol( 1.360)]		: (5)40.00 (%) - 8.7648( $\mu\text{m}$ )
Material	: chalcopyrite		: (6)60.00 (%) - 11.9065( $\mu\text{m}$ )
Source	:		: (7)70.00 (%) - 14.1483( $\mu\text{m}$ )
Lot Number	:		: (8)80.00 (%) - 17.7855( $\mu\text{m}$ )
Test or Assay. Number	:		: (9)90.00 (%) - 27.7824( $\mu\text{m}$ )
			: (10)95.00 (%) - 44.7630( $\mu\text{m}$ )



No.	Diameter( $\mu\text{m}$ )	q(%)	UnderSize(%)	No.	Diameter( $\mu\text{m}$ )	q(%)	UnderSize(%)	No.	Diameter( $\mu\text{m}$ )	q(%)	UnderSize(%)	No.	Diameter( $\mu\text{m}$ )	q(%)	UnderSize(%)
1	0.011	0.000	0.000	25	0.296	0.000	0.000	49	7.697	7.386	32.027	73	200.000	0.120	100.000
2	0.013	0.000	0.000	26	0.339	0.000	0.000	50	8.816	8.327	40.354	74	229.075	0.000	100.000
3	0.015	0.000	0.000	27	0.389	0.000	0.000	51	10.097	8.871	49.225	75	262.376	0.000	100.000
4	0.017	0.000	0.000	28	0.445	0.000	0.000	52	11.565	8.986	58.211	76	300.518	0.000	100.000
5	0.020	0.000	0.000	29	0.510	0.000	0.000	53	13.246	8.342	66.553	77	344.206	0.000	100.000
6	0.022	0.000	0.000	30	0.584	0.000	0.000	54	15.172	7.101	73.654	78	394.244	0.000	100.000
7	0.026	0.000	0.000	31	0.669	0.000	0.000	55	17.377	5.620	79.273	79	451.556	0.000	100.000
8	0.029	0.000	0.000	32	0.766	0.000	0.000	56	19.904	4.249	83.523	80	517.200	0.000	100.000
9	0.034	0.000	0.000	33	0.877	0.000	0.000	57	22.797	3.178	86.701	81	592.387	0.000	100.000
10	0.039	0.000	0.000	34	1.005	0.141	0.141	58	26.111	2.424	89.125	82	678.504	0.000	100.000
11	0.044	0.000	0.000	35	1.151	0.184	0.325	59	29.907	1.913	91.039	83	777.141	0.000	100.000
12	0.051	0.000	0.000	36	1.318	0.214	0.538	60	34.255	1.559	92.598	84	890.116	0.000	100.000
13	0.058	0.000	0.000	37	1.510	0.260	0.799	61	39.234	1.308	93.906	85	1019.515	0.000	100.000
14	0.067	0.000	0.000	38	1.729	0.340	1.139	62	44.938	1.126	95.032	86	1167.725	0.000	100.000
15	0.076	0.000	0.000	39	1.981	0.444	1.583	63	51.471	0.972	96.004	87	1337.481	0.000	100.000
16	0.087	0.000	0.000	40	2.269	0.580	2.163	64	58.953	0.836	96.841	88	1531.914	0.000	100.000
17	0.100	0.000	0.000	41	2.599	0.767	2.930	65	67.523	0.712	97.553	89	1754.613	0.000	100.000
18	0.115	0.000	0.000	42	2.976	1.032	3.963	66	77.339	0.591	98.144	90	2009.687	0.000	100.000
19	0.131	0.000	0.000	43	3.409	1.411	5.374	67	88.583	0.480	98.624	91	2301.841	0.000	100.000
20	0.150	0.000	0.000	44	3.905	1.947	7.321	68	101.460	0.380	99.004	92	2636.467	0.000	100.000
21	0.172	0.000	0.000	45	4.472	2.685	10.006	69	116.210	0.293	99.297	93	3000.000	0.000	100.000
22	0.197	0.000	0.000	46	5.122	3.654	13.660	70	133.103	0.235	99.532				
23	0.226	0.000	0.000	47	5.867	4.838	18.498	71	152.453	0.193	99.725				
24	0.259	0.000	0.000	48	6.720	6.143	24.641	72	174.616	0.156	99.880				

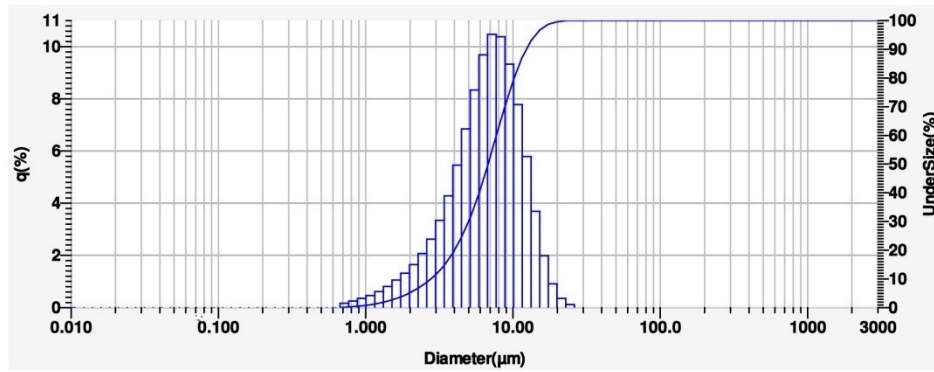
1 / 2

Ek 9 Halkalı değirmende 4 dakika öğütülmüş konsantre numunesinin tane boyut dağılımının tane boyut analizörü ile belirlenmesi

2009.10.21 16:53:56

# HORIBA Laser Scattering Particle Size Distribution Analyzer LA-950

Sample Name	: yurdagül	Median Size	: 6.78798( $\mu\text{m}$ )
ID#	: 200910211650183	Mean Size	: 7.27121( $\mu\text{m}$ )
Data Name	: 200910211650183	Std.Dev.	: 3.7603( $\mu\text{m}$ )
Transmittance(R)	: 90.0(%)	Geo.Mean Size	: 6.2431( $\mu\text{m}$ )
Transmittance(B)	: 88.1(%)	Geo.Std.Dev.	: 1.8096( $\mu\text{m}$ )
Circulation Speed	: 6	Mode Size	: 7.2245( $\mu\text{m}$ )
Agitation Speed	: 5	Span	: 1.4106
Ultra Sonic	: 04:00 (7)	Diameter on Cumulative %	: (1)5.000 (%) - 1.9822( $\mu\text{m}$ )
Form of Distribution	: Manual		: (2)10.00 (%) - 2.7816( $\mu\text{m}$ )
Distribution Base	: Volume		: (3)20.00 (%) - 4.0120( $\mu\text{m}$ )
Refractive Index (R)	: yurdagül[chalcopryrite( 1.800 - 1.800i),Water( 1.333)]		: (4)30.00 (%) - 5.0014( $\mu\text{m}$ )
Refractive Index (B)	: yurdagül[chalcopryrite( 1.800 - 1.800i),Water( 1.333)]		: (5)40.00 (%) - 5.9047( $\mu\text{m}$ )
Material	: chalcopryrite		: (6)60.00 (%) - 7.7274( $\mu\text{m}$ )
Source	:		: (7)70.00 (%) - 8.8067( $\mu\text{m}$ )
Lot Number	:		: (8)80.00 (%) - 10.2032( $\mu\text{m}$ )
Test or Assay. Number	:		: (9)90.00 (%) - 12.3566( $\mu\text{m}$ )
			: (10)95.00 (%) - 14.2805( $\mu\text{m}$ )



No.	Diameter( $\mu\text{m}$ )	q(%)	UnderSize(%)	No.	Diameter( $\mu\text{m}$ )	q(%)	UnderSize(%)	No.	Diameter( $\mu\text{m}$ )	q(%)	UnderSize(%)	No.	Diameter( $\mu\text{m}$ )	q(%)	UnderSize(%)
1	0.011	0.000	0.000	25	0.296	0.000	0.000	49	7.697	10.475	59.695	73	200.000	0.000	100.000
2	0.013	0.000	0.000	26	0.339	0.000	0.000	50	8.816	10.381	70.077	74	229.075	0.000	100.000
3	0.015	0.000	0.000	27	0.389	0.000	0.000	51	10.097	9.324	79.401	75	262.376	0.000	100.000
4	0.017	0.000	0.000	28	0.445	0.000	0.000	52	11.565	7.778	87.179	76	300.518	0.000	100.000
5	0.020	0.000	0.000	29	0.510	0.000	0.000	53	13.246	5.782	92.962	77	344.206	0.000	100.000
6	0.022	0.000	0.000	30	0.584	0.000	0.000	54	15.172	3.680	96.642	78	394.244	0.000	100.000
7	0.026	0.000	0.000	31	0.669	0.000	0.000	55	17.377	1.982	98.624	79	451.556	0.000	100.000
8	0.029	0.000	0.000	32	0.766	0.163	0.163	56	19.904	0.905	99.529	80	517.200	0.000	100.000
9	0.034	0.000	0.000	33	0.877	0.254	0.417	57	22.797	0.353	99.883	81	592.387	0.000	100.000
10	0.039	0.000	0.000	34	1.005	0.352	0.768	58	26.111	0.117	100.000	82	678.504	0.000	100.000
11	0.044	0.000	0.000	35	1.151	0.462	1.230	59	29.907	0.000	100.000	83	777.141	0.000	100.000
12	0.051	0.000	0.000	36	1.318	0.605	1.835	60	34.255	0.000	100.000	84	890.116	0.000	100.000
13	0.058	0.000	0.000	37	1.510	0.803	2.639	61	39.234	0.000	100.000	85	1019.515	0.000	100.000
14	0.067	0.000	0.000	38	1.729	1.044	3.682	62	44.938	0.000	100.000	86	1167.725	0.000	100.000
15	0.076	0.000	0.000	39	1.981	1.309	4.991	63	51.471	0.000	100.000	87	1337.481	0.000	100.000
16	0.087	0.000	0.000	40	2.269	1.638	6.630	64	58.953	0.000	100.000	88	1531.914	0.000	100.000
17	0.100	0.000	0.000	41	2.599	2.060	8.690	65	67.523	0.000	100.000	89	1754.613	0.000	100.000
18	0.115	0.000	0.000	42	2.976	2.612	11.302	66	77.339	0.000	100.000	90	2009.687	0.000	100.000
19	0.131	0.000	0.000	43	3.409	3.336	14.637	67	88.583	0.000	100.000	91	2301.841	0.000	100.000
20	0.150	0.000	0.000	44	3.905	4.273	18.910	68	101.460	0.000	100.000	92	2636.467	0.000	100.000
21	0.172	0.000	0.000	45	4.472	5.450	24.360	69	116.210	0.000	100.000	93	3000.000	0.000	100.000
22	0.197	0.000	0.000	46	5.122	6.844	31.204	70	133.103	0.000	100.000				
23	0.226	0.000	0.000	47	5.867	8.339	39.542	71	152.453	0.000	100.000				
24	0.259	0.000	0.000	48	6.720	9.679	49.221	72	174.616	0.000	100.000				

1 / 2

Ek 10 Halkalı değirmende 8 dakika öğütülmüş konsantre numunesinin tane boyut dağılımını tane boyut analizörü ile belirlenmesi