



**İKİ KADEMELİ LİÇ İLE KALKOPİRİT
KONSANTRESİNDEN METALLERİN
EKSTRAKSİYONU**

Zeynel Abidin SARI

Yüksek Lisans Tezi

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

Danışman: Doç. Dr. Mehmet Deniz TURAN

ELAZIĞ- 2016

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

**İKİ KADEMELİ LİÇ İLE KALKOPİRİT KONSANTRESİNDEN
METALLERİN EKSTRAKSİYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Zeynel Abidin SARI**

Anabilim Dalı: Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Bilim Dalı: Üretim Metalurjisi

Danışman: Doç. Dr. Mehmet Deniz TURAN

ELAZIĞ- 2016

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İKİ KADEMELİ LİÇ İLE KALKOPİRİT KONSANTRESİNDEN METALLERİN
EKSTRAKSİYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Zeynel Abidin SARI

(131130101)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 18 Temmuz 2016

Tezin Savunulduğu Tarih: 01 Ağustos 2016

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Mehmet Deniz TURAN (Fırat Üniv.)



Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Murat ERDEMOĞLU (İnönü Üniv.)



Yrd. Doç. Dr. Ramazan ORHAN (Fırat Üniv.)



TEMMUZ-2016

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın her aşamasında yardım, öneri ve desteklerini esirgemeyen beni yönlendiren değerli hocam Sayın Doç. Dr. Mehmet Deniz TURAN'a derin şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım için bana imkânlarını ve desteklerini sağlayan İnönü Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. Murat ERDEMOĞLU ve Doç. Dr. Tolga DEPCI' ye teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışması boyunca laboratuvar imkânlarını esirgemeyen Çevre Mühendisliği Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. Mehmet ERDEM ve Uzman Mehmet ŞAHİN'e teşekkürlerimi sunarım.

Öğrenim hayatım başlangıcından bu yana maddi ve manevi yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen, her zaman sonsuz hoşgörü ve özveriyle beni destekleyen Babam Hamdi SARI ve Annem Ayşe SARI' a her şey için, sonsuz teşekkürlerimi bildiririm.

Tez süresince manevi desteklerini esirgemeyen Bahtiyar SARI, Selami SARI ve N. Fatih PARİK' e sonsuz şükranlarımı arz ederim.

Bu çalışmanın bir kısmı TÜBİTAK tarafından 315M006 nolu proje ile desteklenmiştir. Projede görevli personel adına verilen destekten dolayı TÜBİTAK Mühendislik Araştırma Grubu Başkanlığı'na teşekkürlerimi sunarım.

Zeynel Abidin SARI

ELAZIĞ-2016

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	I
İÇİNDEKİLER	II
ÖZET	IV
ABSTRACT	VI
TABLolar LİSTESİ.....	VIII
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	IX
KISALTMALAR LİSTESİ	IX
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİ.....	3
2.1. Bakır Hakkında Genel Bilgiler	3
2.1.1. Bakırın Tabiatta Bulunuşu.....	3
2.1.2. Dünya Bakır Rezervleri.....	4
2.1.3. Türkiye’deki Bakır Rezervleri.....	5
2.1.4. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	5
2.1.5. Bakır Üretim Yöntemleri.....	7
2.2. Pirometalurjik Bakır Üretimi.....	7
2.2.1. Kavurma	9
2.2.2. Matın Hazırlanması.....	10
2.2.3. Mattan Bakır Üretimi	11
2.2.4. Ham Bakırın Arıtılması.....	13
2.3. Hidrometalurjik Yöntem	14
2.3.1. Metal İhtiva Eden Cevherin Hazırlanması	15
2.3.2. Metal İhtiva Eden Cevherin Liç Edilmesi.....	16
2.3.2.1. Sülfürlü ve Oksitli Bakır Cevherlerinin Liç İşlemi	17
2.3.3. Liç Çözeltilerinin Saflaştırılması.....	25
2.3.3.1. Sementasyon.....	25
2.3.3.2. Gazlarla Çöktürme	26
2.3.3.3. İyonik Çöktürme	27
2.3.3.4. Solvent Ekstraksiyonu.....	28
2.3.3.5. Elektroliz	29

3.	LİTERATÜR ÖZETİ	31
4.	MATERYAL VE METOT	42
4.1	Kalkopirit Konsantresinin Temini, Hazırlanması ve Karakterizasyonu	42
4.2.	Deneysel Metot.....	46
4.3.	Liç Çözeltilerinin Hazırlanması.....	50
4.4.	Deney Sistemi ve Kullanılan Cihazlar	50
5.	DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	52
5.1.	Teorik Temeller ve Konu Kapsamı.....	52
5.2.	Birinci Kademe Liç Deneyleri.....	57
5.2.1.	Birinci Kademe Liç Deneylerinde H_2SO_4 Kullanımının İncelenmesi.....	57
5.2.2	Birinci Kademe Liç Deneylerinde H_2O_2 Konsantrasyonu ve Liç Sıcaklığının İncelenmesi.....	60
5.2.3	Birinci Kademe Liç Deneylerinde $H_2C_2O_4$ Konsantrasyonu ve Liç Sıcaklığının İncelenmesi.....	66
5.2.4	Birinci Kademe Liç Bakiyesinin Karakterizasyonu	74
5.3.	İkinci Kademe Liç Deneyleri	78
5.3.1.	İkinci Kademe Liç Deneylerinde Çeşitli Reaktiflerin Etkisi.....	79
5.3.2.	İkinci Kademe Liç Deneylerinde Liç Sıcaklığı ve Liç Süresinin Etkisi	81
5.3.3	İkinci Kademe Liç Bakiyesinin Karakterizasyonu	85
5.4.	İkinci Kademe Liç İşleminde Bakır Ekstraksiyon Verimini Arttırmaya Yönelik Çalışmalar.....	87
5.4.1.	Termal Bozundurma ve Liç Çalışmaları	88
6.	SONUÇLAR.....	93
	KAYNAKLAR.....	97
	ÖZGEÇMİŞ	105

ÖZET

Sülfürlü cevherlerden ve konsantrelerden bakır üretimi, önemli ölçüde yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen izabe işlemlerini içeren pirometalurjik tekniklerle yapılmaktadır. Kalkopirit konsantresinden pirometalurjik yöntemlerle bakırın üretimi, matın elde edilmesi ve takiben mattan konvertisaj işlemiyle blister bakırın elde edilmesi temel aşamalarından meydana gelir.

Ancak, bu yüksek sıcaklık proseslerinin çevreye olan zararları sadece SO₂ gazlarını içeren emisyonlar açısından değil aynı zamanda arsenik, antimon ve diğer ağır metal kirliliğine de yol açması gibi sorunları oluşturmaktadır. Dünya bakır üretiminin %80'i sülfürlü bakır cevherlerinden ve kalan bakırın %20'lik bölümü ise oksitli cevherlerinden hidrometalurjik prosesler ile üretilmektedir.

Bakır üretimi sırasında atmosferik kirliliği minimize etmek için kalkopirit konsantresinin liçi yıllardan beri alternatif bir seçenek olarak değerlendirilmektedir. Hidrometalurjik bakır üretiminde, bakır liç işlemi ile çözeltiye alındıktan sonra solvent ekstraksiyon ve elektrokazanım yöntemleri ile metalik olarak geri kazanılmaktadır.

Kalkopirit, çoğu sülfürlü mineral gibi çözünmeyen kovalent yapıli bağlara sahip olmasından dolayı bozunması için güçlü oksidantlara ihtiyaç gösterir. Ancak, oksitleyici reaktanların kullanılması seçimli olmayan liç işlemi, düşük metal ekstraksiyonu (partikül yüzeyinde S²⁻ nin S⁰'a yükseltgenmesinden kaynaklanan elementel sülfür oluşumu) gibi olumsuzlukları da beraberinde getirmektedir.

Bu çalışmada, iki kademeli bir liç prosesi ile kalkopirit konsantresinden hidrometalurjik olarak seçimli metal ekstraksiyonu gerçekleştirildi. Birinci kademe liç aşamasında kalkopirit konsantresi hidrojen peroksit varlığında oksalik asit ile liç edildi. Birinci kademe liçin optimum şartları 100 g/L H₂C₂O₄, 3 M H₂O₂, 45 °C liç sıcaklığı, 400 dev/dk karıştırma hızı, 25 mL/g sıvı-katı oranı ve 120 dk liç süresi olarak belirlendi. Bu şartlar altında kalkopiritten çözünen bakır ve demir miktarı sırasıyla %1,6 ve %65,5 olarak belirlendi.

İkinci kademe liç prosesinde, birinci kademe liç artığı bakır ekstraksiyonu için HCl ile liç edildi. Optimum liç şartları şu şekilde belirlendi: HCl konsantrasyonu 5M, liç sıcaklığı 45 °C, karıştırma hızı 400 dev/dk, sıvı-katı oranı 25 mL/g ve liç süresi 120 dk. Bu şartlar

altında bakır ekstraksiyon ürünü %75 civarında elde edilirken çözeltiye geçen demir % 4 civarında olduğu belirlendi.

Sonuç olarak kalkopirit konsantresinden metallerin seçimli olarak liçi, bakır ve demir oksalat bileşiklerinin çözünürlük farkına dayanarak iki kademeli liç prosesi ile yapılabileceği ortaya konulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Bakır, Kalkopirit konsantresi, Liç, Oksalik asit, Hidrojen peroksit



ABSTRACT

EXTRACTION OF METALS FROM CHALCOPRITE CONCENTRATE BY TWO STAGE LEACHING

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

However, this high temperature process has been plagued with environmental issues concerning pollution, not only with SO₂ gas emissions but also with emissions of toxic compounds of arsenic, antimony, and other heavy metals.

About 80% of the world's copper comes from copper sulphide ores and the remaining 20% of primary of copper production comes from hydrometallurgical processing of Cu oxide ores.

Alternatively, the leaching of chalcopyrite concentrates has been considered for many years as available option to minimizing atmospheric pollution during copper production.

In the hydrometallurgical copper production, the copper is recovered by leaching, solvent extraction and electrowinning.

Chalcopyrite requires strong oxidants because it is an insoluble, covalent compound, like most sulphide minerals. Nevertheless, the use of oxidizing agents brings some problems, such as non-selective leaching, low metal extraction (occurring to elemental sulphur on the particle surface, depending on oxidizing of S²⁻ to S⁰).

In this study, hydrometallurgical selective metal extraction from chalcopyrite concentrate was performed with two-stage leaching processes. First stage leaching included the leaching of chalcopyrite concentrate with oxalic acid in presence of hydrogen peroxide. Optimum conditions of first stage leaching was determined as 100 g/L of H₂C₂O₄, 3 M of H₂O₂, 45 °C leaching temperature, 400 rpm of stirring speed, 25 mL/g of liquid-solid ratio, and 120 min leaching time. Under these conditions, copper and iron dissolution from chalcopyrite was achieved as 1.6% and 65.5%, respectively.

In the second stage leaching process, first stage leaching residue was leached with HCl to obtain copper extraction. Optimum leaching conditions were found as follows: HCl concentration is 5 M; leaching temperature is 45 °C; stirring speed is: 400 rpm; liquid-solid ratio is 25 mL/g; and leaching time is 120 min. Under these conditions, copper extraction yield was obtained at about 75% while iron dissolution was obtained at about 4%.

According to obtained the experimental results, it was presented that selective leaching of chalcopyrite concentrate with two-stage process may be accomplished based on different dissolution ratio of copper and iron oxalate compounds.

Keywords: Copper, Chalcopyrite concentrate, Leaching, Oxalic acid, Hydrogen peroxide,



TABLÖLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Bakır Mineralleri	4
Tablo 2. Türkiye'nin ekonomik bakır rezervleri.	6
Tablo 3. Kalkopirit konsantresinin kimyasal analizi.....	42
Tablo 4. Birinci kademe liç bakiyesi kimyasal analiz sonuçları.....	74



ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.	Pirometalurjik olarak bakır üretimi8
Şekil 2.	Oksit tipi cevherlerden bakır üretimi.....20
Şekil 3.	Sülfür tipi cevherlerden bakır üretimi24
Şekil 4.	Bakır konverter cürufundan bakır ve kobalt kazanımı için önerilen akım şeması38
Şekil 5.	Pirinç cüruflarından çinko, bakır, demir ve alüminyumun ayrılması için önerilen akım şeması38
Şekil 6.	Kalkopirit konsantrelerinin X-ışını difraktogramı ve belirlenen mineral fazları45
Şekil 7.	Kalkopirit konsantresinin kümülatif partikül boyut dağılımı45
Şekil 8.	Kalkopirit konsantresinin DTA-TG analizi sonuçları46
Şekil 9.	Deneyisel çalışma akım şeması.....49
Şekil 10.	Eh- pH diyagramı: Fe-H ₂ O ₂ -0.21 M H ₂ C ₂ O ₄54
Şekil 11.	Kalkopirit konsantresinden metallerin ekstraksiyonu üzerinde liç süresi ve H ₂ SO ₄ konsantrasyonunun etkisi (Hidrojen peroksit: 3M; Liç sıcaklığı: 35°C; Sıvı/katı oranı: 25 mL/g; Karıştırma hızı: 400 devir/dk).....59
Şekil 12.	Kalkopirit konsantresinden metallerin ekstraksiyonu üzerinde liç süresi ve H ₂ O ₂ konsantrasyonunun etkisi (Oksalik asit: 100 g/L; Liç sıcaklığı: 25°C; Sıvı/katı oranı: 25 mL/g; Karıştırma hızı: 400 devir/dk).....62
Şekil 13.	Kalkopirit konsantresinden metallerin ekstraksiyonu üzerinde liç süresi ve H ₂ O ₂ konsantrasyonunun etkisi (Oksalik asit: 100 g/L; Liç sıcaklığı: 35°C; Sıvı/katı oranı: 25 mL/g; Karıştırma hızı: 400 devir/dk).....63
Şekil 14.	Kalkopirit konsantresinden metallerin ekstraksiyonu üzerinde liç süresi ve H ₂ O ₂ konsantrasyonunun etkisi (Oksalik asit:100 g/L; Liç sıcaklığı: 45°C; Sıvı/katı oranı: 25 mL/g; Karıştırma hızı: 400 devir/dk).....64
Şekil 15.	Kalkopirit konsantresinden metallerin ekstraksiyonu üzerinde liç süresi ve H ₂ O ₂ konsantrasyonunun etkisi (Oksalik asit: 100 g/L; Liç sıcaklığı: 55°C; Sıvı/katı oranı: 25 mL/g; Karıştırma hızı: 400 devir/dk).....65
Şekil 16.	Kalkopirit konsantresinden metallerin ekstraksiyonu üzerinde liç süresi ve H ₂ C ₂ O ₄ konsantrasyonunun etkisi (Hidrojen peroksit: 3M; Liç sıcaklığı: 25°C; Sıvı/katı oranı: 25 mL/g; Karıştırma hızı: 400 devir/dk).....68
Şekil 17.	Kalkopirit konsantresinden metallerin ekstraksiyonu üzerinde liç süresi ve H ₂ C ₂ O ₄ konsantrasyonunun etkisi (Hidrojen peroksit: 3M; Liç sıcaklığı: 35°C; Sıvı/katı oranı: 25 mL/g; Karıştırma hızı: 400 devir/dk).....69

Şekil 18.	Kalkopirit konsantresinden metallerin ekstraksiyonu üzerinde liç süresi ve $H_2C_2O_4$ konsantrasyonunun etkisi (Hidrojen peroksit: 3M; Liç sıcaklığı: 45°C; Sıvı/katı oranı: 25 mL/g; Karıştırma hızı: 400 devir/dk).....	70
Şekil 19.	Kalkopirit konsantresinden metallerin ekstraksiyonu üzerinde liç süresi ve $H_2C_2O_4$ konsantrasyonunun etkisi (Hidrojen peroksit: 3M; Liç sıcaklığı: 55°C; Sıvı/katı oranı: 25 mL/g; Karıştırma hızı: 400 devir/dk).....	71
Şekil 20.	Kalkopirit konsantresinden metallerin ekstraksiyonu üzerinde liç süresi ve sıvı/katı oranının etkisi (Hidrojen peroksit: 3M; Oksalik asit: 100g/L; Liç sıcaklığı: 45°C; Sıvı/katı oranı; (a):5, (b):10, (c):25, (d):50, (e):100 mL/g; Karıştırma hızı: 400 devir/dk).....	73
Şekil 21.	Birinci kademe liç bakiyesinin X-ışını difraktogramı ve belirlenen mineral fazları (Hidrojen peroksit: 3 M; Oksalik asit: 100 g/L; Liç sıcaklığı: 45°C; Sıvı/katı oranı: 25 mL/g; Karıştırma hızı: 400 devir/dk).....	76
Şekil 22.	Birinci kademe liç bakiyesinin SEM görüntüleri ve EDX verileri a) 1000X, b) 5000X, c) 15000X (Hidrojen peroksit: 3 M; Oksalik asit: 100 g/L; Liç sıcaklığı: 45°C; Sıvı/katı oranı:25 mL/g; Karıştırma hızı: 400 devir/dk)	77
Şekil 23.	Birinci kademe liç bakiyesinden metallerin ekstraksiyonu üzerinde farklı asit ve baz konsantrasyonlarının etkisi (NH_3 Konsantrasyonu: 1-9M; H_2SO_4 Konsantrasyonu: 1-9M; HNO_3 Konsantrasyonu: 1-9M; HCl Konsantrasyonu: 1-9M; Liç sıcaklığı: 45°C; Liç süresi: 120 dk; Sıvı/katı oranı:25 mL/g; Karıştırma hızı: 400 devir/dk).....	81
Şekil 24.	Birinci kademe liç bakiyesinden metallerin ekstraksiyonu üzerinde liç sıcaklığının etkisi (HCl konsantrasyonu: 5M; Liç süresi: 120 dk; Sıvı/katı oranı: 25 mL/g; Karıştırma hızı: 400 devir/dk).....	83
Şekil 25.	Birinci kademe liç bakiyesinden metallerin ekstraksiyonu üzerinde liç süresinin etkisi (HCl Konsantrasyonu: 5M; Liç sıcaklığı: 35 °C; Sıvı/katı oranı:25 mL/g; Karıştırma hızı: 400 devir/dk).....	83
Şekil 26.	Birinci kademe liç bakiyesinden metallerin ekstraksiyonu üzerinde sıvı/katı oranının etkisi (HCl konsantrasyonu: 5 M; Liç sıcaklığı: 35 °C; Liç süresi: 120 dk; Karıştırma hızı: 400 devir/dk).....	83
Şekil 27.	İkinci kademe liç bakiyesinin X-ışını difraktogramı ve belirlenen mineral fazları (HCl konsantrasyonu: 5M; Liç sıcaklığı: 35 °C; Sıvı/katı oranı: 25mL/g; Karıştırma hızı: 400 devir/dk).....	85
Şekil 28.	İkinci kademe liç bakiyesinin SEM görüntüleri ve EDX verileri a) 1000X, b) 5000X, c) 15000X (HCl konsantrasyonu: 5M; Liç sıcaklığı: 35 °C; Sıvı/katı oranı: 25mL/g; Karıştırma hızı: 400 devir/dk).....	86
Şekil 29.	Birinci kademe liç bakiyesinin 400 °C'de 1 saat termal bozunması sonucu elde edilen numunenin X-ışını difraktogramı ve belirlenen mineral fazları.	89

Şekil 30.	Birinci kademe liç bakiyesinin farklı sıcaklıklarda termal depozisyonu sonucu metallerin ekstraksiyonu üzerinde farklı amonyak konsantrasyonunun etkisi, a) 200 °C, b) 300 °C, c) 400 °C (Termal bozunma süresi: 60 dk; NH ₃ konsantrasyonu: 1-9M; Liç sıcaklığı: 45°C; Liç süresi:120 dk; Sıvı/katı oranı: 25 mL/g; Karıştırma hızı: 400 devir/dk).....	90
Şekil 31.	Birinci kademe liç bakiyesinden metallerin ekstraksiyonu üzerinde farklı termal bozundurma süresinin etkisi (Bozundurma sıcaklığı: 400 °C; NH ₃ Konsantrasyonu: 9M; Liç sıcaklığı: 45°C; Liç süresi: 120dk; Sıvı/katı oranı: 25 mL/g; Karıştırma hızı: 400 devir/dk).	92
Şekil 32.	Birinci kademe liç bakiyesinin 400°C termal dekompozisyonu sonucu metallerin ekstraksiyonu üzerinde farklı liç sürelerinin etkisi (NH ₃ Konsantrasyonu: 9M; Liç sıcaklığı: 45°C; Liç süresi: 120 dk; Sıvı/katı oranı: 25 mL/g; Karıştırma hızı: 400 devir/dk).	92
Şekil 33.	Termal bozundurma ile elde edilen örneklerin amonyak ile liçi sonucunda elde edilen bakiyenin X-ışını difraktogramı((NH ₃ Konsantrasyonu: 9M; Liç sıcaklığı: 45°C; Liç süresi: 120 dk; Sıvı/katı oranı: 25 mL/g; Karıştırma hızı: 400 devir/dk).....	92
Şekil 34.	Kalkopirit konsantresinden iki kademeli seçimli liç için önerilen prosesin akım şeması.	96

KISALTMALAR LİSTESİ

BET	: Brunauer-Emmett-Teller
KBİ	: Karadeniz Bakır İşletmeleri
MS	: Magnetic Separation (Manyetik Ayırma)
MTA	: Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü
ORP	: Oksidasyon Redüksiyon Potansiyeli
SAL	: Sülfürik Asit Liçi
USGS	: United States Geological Survey (Amerikan Jeolojik Araştırma Kurumu)



1. GİRİŞ

Bakırdan yapılmış ilk aletler ve bu aletlerin imal edildiği bölgelerde yapılan araştırmalar oksitli minerallerden bakırın elde edilmesine M.Ö. 4000-500’li yıllarda başladığını göstermektedir. Bu yöntem, zengin oksitli bakır mineralinin, odun ateşi ile ısıtılan çamurdan yapılmış bir fırın içerisinde yaklaşık 800 °C ’de ısıtılması, daha sonra da karbon monoksit ile dökme bakıra indirgenmesinden ibaret olan pirometalurjinin basit bir şekli idi. Bu keşif bakırın tarım aletlerinde sanatta, inşaat alanında ve savaşta kullanımını beraberinde getirdiği için medeniyetin gelişmesinde önemli bir aşama olmuştur. Çağlardan beri kullanılan ilk metallerden biri olan ve bir çağa ismini veren bakır, binlerce yıldır yaşamımızdaki önemini yitirmeden sürdürmektedir.

İnsanlar bakırı günlük yaşamlarında süs eşyası silah ve el sanatlarında kullanmış, uygarlık ilerledikçe bakıra olan ihtiyaç daha da artmıştır. Günümüzde tüketimi 13 milyon tonun üzerine çıkan bakır en çok kullanılan ikinci metal durumuna gelmiştir. Endüstride bakırın bu kadar önemli rol oynamasının ve çeşitli alanlarda kullanılabilmesinin nedeni, çok çeşitli özelliklere sahip olmasıdır. Bakırın en önemli özellikleri arasında yüksek elektrik ve ısı iletkenliği, tel ve levha halinde çekilebilme kolayca dövülüp şekillendirilebilmesi, paslanmaz özelliğe sahip oluşu ve parlaklığı birçok metallerle önemli alaşımlar yapabilmesi sayılabilir. Günümüzde bakır, kurşun ve çinko gibi temel metallerin üretimi için en önemli kaynaklar, hala sülfürlü cevherler ve bunlardan flotasyon teknikleriyle elde edilen konsantrelerdir. Bakır, doğada oksitli ve sülfürlü cevherler halinde bulunmakla beraber mevcut rezervlerin önemli bir kısmı sülfürlü cevherlerden oluşmaktadır. Kalkopirit (CuFeS_2), dünya bakır ihtiyacının önemli bir kısmını karşılayan ve sülfürlü bakır cevherlerinde en yaygın olarak karşılaşılan mineraldir. Kalkopirit, tabiatta genellikle pirit (FeS_2) gibi yan minerallerle birlikte bulunmakta ve flotasyon işlemi ile zenginleştirilerek konsantre haline dönüştürüldükten sonra genellikle pirometalurjik yöntemlerle işlenmektedir. Diğer taraftan oksitli cevherlerin tamamına yakını ve sülfürlü cevherlerin de az bir kısmı hidrometalurjik yöntemlerle işlenmektedir [1].

İnsanların bakıra olan ihtiyacı düşük bakır cevher yataklarının işletilmesini ve bu cevherlerden bakırın daha ekonomik yöntemlerle üretilmesini beraberinde getirmiştir. Bu

kapsamda ikincil kaynaklardan bakır üretimi de artık bir zorunluluk haline gelmiştir. Hidrometalurji yöntemleri, sahip olduğu düşük yatırım ve işletme maliyetleri, seçimli metal ekstraksiyonu, çevresel sorunlara olan duyarlılığı bakımından araştırmacıların üzerinde çalıştığı en önemli alternatif yöntemdir. Zira, son yıllarda yapılan çalışmalar sülfürlü cevherlerden bakır üretiminin hidrometalurjik yöntemlerle de mümkün olduğunu göstermiştir. Sülfürlü cevher veya konsantrelerden bakır üretiminin önünde en büyük engel olarak düşük bakır ekstraksiyonu, sülfür kükürdünün metalik kükürde yükseltgenmesinden kaynaklanan pasifizasyon etkisi ve çözeltiye fazla miktarda demir iyonlarının geçmesi şeklinde sıralanabilir. Hidrometalurjik metal üretimi yöntemlerinin en büyük avantajı, bakır yanında bazı değerli metallerin de liç edilerek ekstraksiyonuna imkân vermesidir. Cevherlerden ve ikincil kaynaklardan hidrometalurjik yöntemlerle bakır üretim prosesleri; çeşitli asit ve bazlarla yapılan yükseltgen liç, kompleks oluşumu, liç verimini geliştirmeye yönelik mekanik aktivasyon çalışmaları, basınç liçi ve biyoliç çalışmaları ana başlığı altında toplanabilir.

Bu çalışmada sülfürlü cevherlerden biri olan kalkopirit konsantresinden metallerin ekstraksiyonu, pirometalurjik üretim yöntemlerine alternatif olması açısından iki kademeli bir liç yöntemi ile incelenmiştir. Bu amaçla, oksalik asit çözeltisinin hidrojen peroksit varlığında bakır ve demir mineralleri ile yaptığı bileşiklerin çözünürlük farkından faydalanılarak birinci kademe liç çalışmasında demirin uzaklaştırılması, ikinci kademe ise çöken bakır oksalat bileşiklerinin bozundurulmasıyla seçimli bakır ekstraksiyonu elde edilmiştir.

2. GENEL BİLGİ

2.1. Bakır Hakkında Genel Bilgiler

Kimyasal simgesi Cu, atom numarası 29 olan bakır, kırmızı renkte olup doğal kimyasal etkilere dayanıklı bir metaldir. Periyodik cetvelin 1 B grubunda yer alan bakır paslanmaz, kolay aşınmaz ve çeşitli biçimlerde işlenebilecek kadar kolay bir metaldir. Kolayca dövülebilir, kazınabilir, oyulabilir ve kalınlığı milimetrenin yirmide birini bile bulmayan ışığı geçirebilecek kadar ince levha haline getirilebilir [1].

Bakır cevheri, yer kabuğunda ortalama %0,01 oranında bulunur, en çok bulunan elementler sıralamasında bakır 25. sırada yer almaktadır. Magma tabakasından yukarıya, yerkabuğuna doğru sıvı sızması sonucu ağır metal sülfürleri ayrışır, en çok rastlanan bakır minerali kalkopiri' de, CuFeS_2 (%34,6 Cu), primer (birincil) olarak bu şekilde oluşmuştur. Sıcak doğal buharların ya da sülfürlü mineraller üzerine sızan doğal sülfat çözeltilerinin kimyasal etkisi ile oksitlenme ve redüklenme sonucu sekonder (ikincil) olarak oksitli bakır mineralleri ve metalik bakır (nabit bakır) oluşur. Bu nedenle birçok maden yatağında üstteki oksitli bakır mineralleri alınarak derine inildikçe sülfürlü cevherlere ulaşılır. Günümüzde bilinen bakır cevherlerinin yaklaşık %85'i sülfürlü, %15'i oksitli minerallerdir. 200 civarında mineralin bakır ihtiva ettiği, bunlardan 30-40 kadarının doğada daha yaygın bulunduğu bilinmektedir [2].

2.1.1. Bakırın Tabiatta Bulunuşu

Tabiatta az miktarda nabit, genellikle sülfürlü, oksitli ve kompleks halde bulunur. Dünya bakır ihtiyacının büyük bir kısmı sülfürlü bakır cevherlerinden elde edilmektedir. Önemli bakır mineralleri ve metal içerikleri Tablo 1'de görülmektedir.

Tablo 1. Bakır Mineralleri [9]

Mineralin adı	Formülü	%Cu	%Fe	%S	%As
Nabit Bakır	Cu	99,9			
Sülfürler					
Kalkozit	Cu ₂ S	79,9		20,1	
Kovellin	CuS	66,5		33,5	
Kalkopirit	CuFeS ₂	34,6	30,5	34,9	
Bornit	Cu ₅ FeS ₄	63,3	11,1	25,6	
Oksitler					
Kuprit	Cu ₂ O	88,8			
Tenorit	CuO	79,9			
Malahit	CuCO ₃ ·Cu(OH) ₂	57,5			
Azurit	2CuCO ₃ ·Cu(OH) ₂	55,3			
Krisokol	CuSiO ₃ ·2H ₂ O	36,2			
Kalkantit	CuSO ₄ ·5H ₂ O	25,5			
Brokantit	CuSO ₄ ·3Cu(OH) ₂	56,2			
Atakamit	CuCl ₂ ·3Cu(OH) ₂	59,5			
Kronkit	CuSO ₄ ·Na ₂ SO ₄ ·3Cu(OH) ₂	42,8			
Diğer mineraller					
Enargit	Cu ₃ AsS ₄	48,4		32,6	19,0
Famatinit	Cu ₃ SbS ₄	43,3		29,1	
Tatrahedrit	Cu ₃ SbS ₃	46,7		23,5	
Tenantit	CuAs ₃	52,7		26,6	20,7

2.1.2. Dünya Bakır Rezervleri

USGS verilerine göre, 2013 yılı itibarıyla dünyanın en büyük bakır rezervleri Şili’de bulunmakta (%28), onu sırasıyla Avustralya, Peru, ABD ve Meksika izlemekte ve bu beş ülke dünya bakır rezervlerinin yaklaşık %61’ini barındırmaktadır. Maden üretimi açısından

bakıldığında ise, dünyanın en büyük beş bakır madeni üreticisi sırasıyla Şili, Çin, Peru, ABD ve Avustralya'dır. Şili, 2013'de yıllık 5,7 milyon tonluk maden üretimiyle, dünya bakır üretiminin yaklaşık %32'sini tek başına gerçekleştirmiştir. Rafine bakır üretiminde ise, ilk beş ülke sırasıyla Çin, Şili, Japonya, ABD ve Rusya olmuştur [3].

2.1.3. Türkiye'deki Bakır Rezervleri

Ülkemiz bakır rezervleri ile ilgili çalışmalar MTA Genel Müdürlüğü, Eti Holding A.Ş., KBİ ve özel sektör tarafından yürütülmektedir. Türkiye, bakır rezervleri açısından Karadeniz ve Güneydoğu Anadolu Bölgeleri olmak üzere iki önemli bölgeye sahiptir. Murgul, Çayeli-Madenköy, Lahanos, Ergani, Siirt-Madenköy, Cerattepe ve Küre bilinen önemli bakır yataklarıdır. Tablo 2'de Türkiye'nin ekonomik bakır rezervleri görülmektedir [4].

2.1.4. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Çizgi rengi bakır kırmızısı, atom numarası 29, atom ağırlığı 63,546 g/mol dür. Kristal sistemi kübiktir, kristal biçimi ise uzunlamasına yassı biçimli masiftir. Mohs sertliği 2,5-3 olup yoğunluğu 8,93-8,94 g/cm³'tür. Renk ve şeffaflık soluk kırmızı- kahverengi olup parlaklığı metaliktir. Ergime noktası 1083 °C, kaynama noktası 2300 °C, ergime ısısı 43 kcal/kg, elektrik iletme özelliği %99,95'dir. Ayırt edici özellikleri renk ve kırılgenliktir. Bakır saf halde (% 99.993 Cu) iken yumuşaktır. Sıcak çekildiği zaman çok iyi ince tel ve boru haline gelebilir. Elektrik iletkenlikleri çok iyidir.

Çeşitli metallerle; korozyona daha dayanıklı, kolay işlenebilen, aranan mekanik özelliklere sahip alaşımlar oluşturur. Bakırın çinko ile meydana getirdiği pirinç, kalay ile meydana getirdiği bronz ve nikel ile oluşturduğu kupro-nikel alaşımlarının geniş kullanım alanları bulunmaktadır [5].

Bakırın bir ve iki oksidasyon basamağına sahip bileşikleri mevcuttur [6].

Tablo 2. Türkiye'nin ekonomik bakır rezervleri [4].

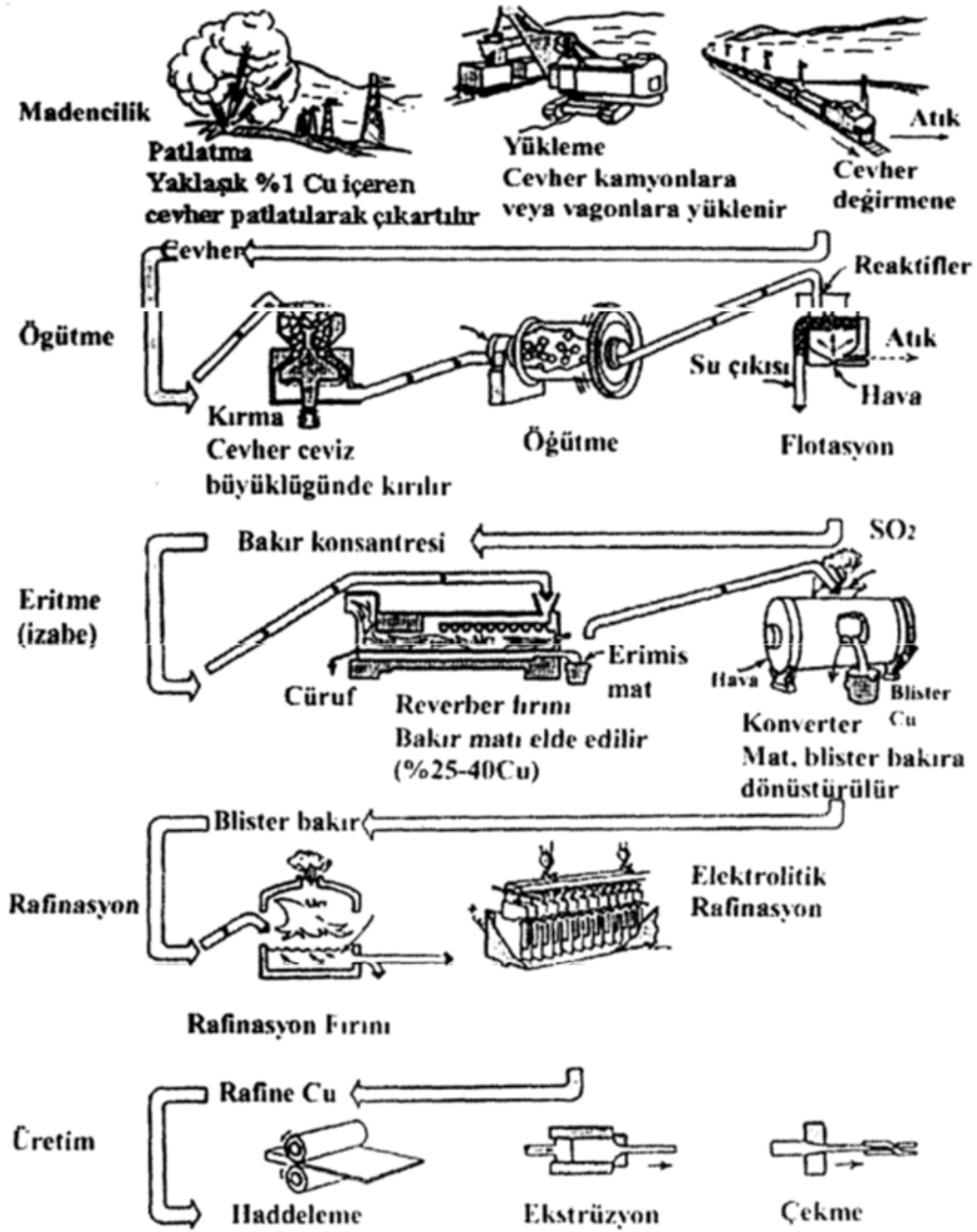
İli	İlçesi	Mevkii	Rezerv(t)	%Cu	Metal Bakır(t)
Rize	Çayeli	Madenköy	16.511.040	5,5	908.107
Trabzon	Maçka	Güzelyayla	154.700.000	0,3	464.100
Siirt	Şirvan	Madenköy	14.515.000	3,0	435.450
Erzurum	İspir	Ulutaş	73.600.000	0,31	228.160
Kırklareli	-	Dereköy	65.209.000	0,31	208.668
Artvin	Murgul	Damar	15.238.000	1,18	179.808
Artvin	Kafkasör	Cerrahtepe	1.200.000	10,0	120.000
Kastamonu	Küre	Aşıköy	11.229.208	1,56	175.176
Artvin	Murgul	Çakmakkaya	16.618.000	0,99	164.518
Artvin	Kafkasör	Cerrahtepe	3.800.000	2,1	79.800
Giresun	Espiye	Lahanos	1.529.000	4,23	64.676
Kırklareli	Demirköy	İkiztepe	12.700.000	0,39	49,539
Grup toplamı	-	-	-	-	2.998.202
Diğerleri	-	-	-	-	562.297
Toplam	-	-	436.152.000	-	3.560.499

2.1.5 Bakır Üretim Yöntemleri

Bakır, pirometalurjik, hidrometalurjik, biyohidrometalurjik ve elektro metalurjik metotların kullanılmasıyla cevherlerden üretilmektedir. Pirometalurjik metodlar, sülfürlü, oksitli ve metalik bakır cevherlerine, hidrometalurjik ve biyohidrometalurjik metodlar ise düşük tenörlü oksitli ve sülfürlü bakır cevherlerine uygulanmaktadır. Elektrometalurjik metotlar da yukarıdaki yöntemlerin son kademesi olarak her ikisinde (pirometalurjik ve hidrometalurjik) uygulanır. Böylece pirometalurji metotlarıyla elde edilen saf olmayan bakır, elektrolitik arıtmaya tabi tutularak saf katot bakıra çevrilir. Benzer şekilde hidrometalurjik yollarla sulu çözeltiye alınan bakır, elektro kazanım yoluyla katoda saf olarak toplanabilmektedir [7].

2.2. Pirometalurjik Bakır Üretimi

Dünya bakır ihtiyacının % 90'nını temin eden sülfür mineralleri bakır metalurjisinin en önemli kaynağıdır. Günümüzde işletilen bakır cevherlerinin büyük bir kısmı genellikle düşük tenörlü olup % 1,5 veya daha az nisbetlerde bakır ihtiva eder. Cevherin izabesi ucuz bir iş olmadığından bu düşük tenörlü cevherin ihtiva ettikleri bakır miktarının bir ön konsantrasyon işlemi ile zenginleştirmek ekonomik bir zorunluluktur. Böyle bir problem halinde flotasyon işlemi tatbik edilir ve cevherin bakır tenörü %25'e kadar olduğu gibi daha da yükseltilebilir [8]. Flotasyon metodu ile zenginleştirmenin ilk kademesi; cevher çeneli ve konik kırıcılarda kırılır ve belli bir boyutun altına gelen cevher kuru ve yaş olarak değirmenlerde öğütülür böylece cevher içindeki gang ve kıymetli mineraller birbirinden ayrılır. Çeşitli kollektör ve kontrol reaktiflerinin yardımıyla bakır minerallerinin yüzebilir diğerlerinin ise yüzemez hale getirilir; ortama köpük meydana getiren kimyasal maddelerin ilavesiyle yüzebilir bakır mineralleri hava kabarcıklarına seçici olarak tutundurulur; yüzebilir bakır minerali yüzemeyen gang mineralinden ayrılarak yüzeyde toplanır böylece buradan mekanik olarak konsantre bakır şeklinde uzaklaştırılır [9].



Şekil 1. Pirometalurjik olarak bakır üretimi [9]

Pirometalutjik yöntem dört kademede gerçekleştirilir:

- 1.Kavurma
- 2.Matın Hazırlanması
- 3.Matdan Ham Bakır Üretimi
- 4.Ham Bakırın Arıtılması

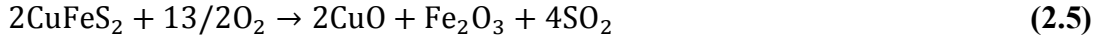
2.2.1. Kavurma

Sülfür bakır konsantrelerinin kavrulmasından beklenen amaç, matın konverterde randımanlı ve ekonomik bir şekilde ergitilmesi için konsantredeki kükürt miktarını ayarlamaktır. Kavurma ergitme işleminin bir hazırlık kademesini teşkil eder. Esas itibarıyla katı sülfür minerallerinin oksidasyon gazlarının etkisi ile okside olmasından başka bir şey değildir. Tabiatıyla serbest hale gelen kükürt derhal okside olup (SO_2) yapar, mineral kompozisyonunda meydana gelen bu değişiklikten ötürü, aynı zamanda katı parçalar ufalanmış olurlar. Böylece oksidasyon gazların, katı parçaların içlerine kadar nüfuz etmesine imkân verilmiş olmaktadır. Ekzotermik reaksiyonlar nedeniyle sıcaklık kontrolü önemli olmaktadır. Dolayısıyla kavurma işlemi sonunda bakırın tamamı Cu_2S şeklinde kalırken demir bileşenlerinin çoğu FeO ve FeSO_4 e ve az bir kısmı da FeS haline dönüşmektedir.



Demir safsızlığını büyük ölçüde demir okside dönüştürmek için cevherin fazlaca kavrulması gerekir. Fakat fazla kavurma açığa çıkan toz nedeniyle bakır kaybına ve daha sonra uygulanacak işlemler için sakıncalı olan manyetit (Fe_3O_4) oluşumuna yol açar. Bu noktalar göz önünde tutularak gereken ölçüde kavurma işlemi uygulanır. Kavurma

başladıktan sonra kendi kendine devam eder ve kükürdün sülfürik asit üretiminde kullanılmasına uygun %5–15 SO₂ gazı açığa çıkar.



Kavurmada reverber ve elektrikli fırınlarda yapılır. Bunların çalışma prensibi kavurma reaksiyonlarından gelen ekzotermik ısıyı kullanarak fırının içerisini kurutmak ve ısıtmaktır [9-10].

2.2.2. Matın Hazırlanması

Kısmi oksidasyon sonucunda elde edilen ürün 1373-1473 °C sıcaklığında ergitilerek bakır matı elde edilir. Elde edilen mat gerçek bir kimyasal bileşik değildir. Bu daha çok Cu₂S ve FeS den oluşan değişken bir karışımdır. Silika alümina, demir oksitler, kireç ve diğer az miktardaki oksitler ergimiş cürufu; bakır, kükürt, oksitlenmiş demir ve bazı değerli metaller (Pb, Ni, Ag, Au, Sb, Te ve Se) matı meydana getirirler. Eritme sonucunda cevherde bulunan bakır bileşiminin tamamı Cu₂S olarak kalırken demir bileşiminin tamamına yakını Fe₂O₃ oluşturacak şekilde yanma meydana gelir. İşlemden en çok elde edilen mat %35 ile %45 oranında bakır ihtiva edendir.

Ergitme işlemi: reverber fırın, flaş fırın, elektrik fırını ve yüksek fırınlarda yapılmaktadır. Bu amaçla flaş fırınlar sisteme çok az bir ısı ilavesiyle ergitmenin yapıldığı fırınlar olduğundan dolayı çokça tercih edilmektedir. Bu fırınlarda üretilen SO₂’nin miktarı çok fazladır. Fakat bu açığa çıkan SO₂’nin H₂SO₄ ya da sıvı SO₂ olarak etkin bir şekilde kazanılmasından dolayı çevre açısından oldukça mükemmeldir. Flaş ergitmesi oksijen sıcak hava ya da oksijen-hava karışımı ile birlikte kuru konsantrenin sıcak fırının içerisine üflenmesinden oluşur. Fırında önce sülfür parçacıkları içeriye gönderilen oksitleyici gazlarla birlikte hızlı bir şekilde reaksiyona girer. Bu oksidasyon reaksiyonlarının tümü

ekzotermiktir. Böylece açığa çıkan termal enerjiyle ergitme işlemi gerçekleştirilir, bakır cevheri bakır ve demir sülfüre dönüşür.



Demir III oksit FeS ile birleşerek demir II okside indirgenir.



Demir II oksit ergitici madde içinde silis ile birleşerek silikat halinde cürufa geçer.



ve Cu_2S ve FeS matı oluşturur. Daha yüksek tenörlü mat üretimi büyük ölçüde bakır kaybına ve manyetit oluşumuna yol açar [8-9].

2.2.3. Mattan Bakır Üretimi

Bu aşamada mattan blister bakır üretimi metodu incelendiğinde, konverter diye tanımlanan fırınlarda ergimiş matı hava ile üfleyerek bünyesindeki kükürdü yakıp SO_2 gazı yapmak ve okside edilen demiri, ilave edilen kuvars ile birleştirerek cüruf yapmak suretiyle geride blister bakırı kazanmaktır.

Önce matın kompozisyonundaki (FeS) içindeki kükürt yanar ve bu arada serbest kalan demir, okside olur ve ilave edilen silis ile birleşerek ($x\text{FeO}.y\text{SiO}_2$) kompozisyonundaki cürufu yapar. Mattan arta kalan (Cu_2S) bileşimindeki kükürt yanarak gazlarla konverterden ayrılır ve geride sıvı halde bakır kalır. Demirin kükürde olan afinitesi, bakırinkinden az olduğu için konvertere hava verildiği zaman öncelikle demire bağlı

kükürt yanar. Mat içinde serbest (FeS) kalmadığı zaman havanın oksijeni (Cu_2S) içindeki kükürdü yakmaya başlar.

Oksitlenme işlemi ortamın sıcaklığının düşmemesi ve manyetit oluşmaması için iki kademede gerçekleşir. Birinci kademede ergimiş olarak alınan mata ergitici olarak silis katıp konvertere yüklenip hava akımı üflenerek oksitlenme başlatılır. Önce demir sülfür oksitlenerek sistem için gerekli olan ısıyı verir. Böylece ortam sıcaklığı 1300 °C'ye kadar yükselmiş olur.



Açığa çıkan FeO katık maddesiyle birleşerek demir silikat halinde cüruflaşır. Hava akımı bir saat sonra durdurulur ve cüruf üst kısımda kepçelerle alınır. Konverterler de kalan ergimiş bakır sülfüre(beyaz mat) yeniden mat ve silis katılır. Tekrar hava gönderilir ve ikinci oksitlenme başlar. İkinci kademede ise bakır sülfür kısmen oksitlenerek tepkimeye girmemiş olan bakır sülfürler birleşir ve bakır açığa çıkar.



Bu iki tepkime toplu olarak yazılabilir;



Konversitaj işlemi sonucunda %98 ya da daha yukarı saflıkta bakır ve %0,02-0,1 kükürt içeren blister (ham) bakır elde edilir. Az miktarda (Ni, Co, Fe, Se, Sb, As, Zn ve Pb) geri kalan yüzdeyi teşkil eder. Oksitlenme işlemi sürerken konverter de açığa çıkan SO_2 , katı mat parçaları ve duman gibi atıklar %35 oranında bakır içerir. Ayrıca açığa çıkan SO_2 gazı H_2SO_4 yapımında kullanılır [9-10].

2.2.4. Ham Bakırın Arıtılması

Konversitaj işlemi sonunda elde edilen blister bakır, doğrudan doğruya kullanılabilecek kadar saf değildir. Bu bakırın tasfiye edilmesi gerekir. Bu nedenle konverter de elde edilen blister bakırdaki sülfür ve oksijen ateşle tavsiye edilerek elimine edilip atılması gerekmektedir. [11]

Ham bakır O_2 , Pb, Ni, Ag, Au, Sb, Te ve S gibi safsızlıklar içerir. Bu safsızlıkların giderilmesi için iki yöntem uygulanır;

a) Ateşle Rafinasyon

b) Elektrolitik Rafinasyon

a) Ateşle Rafinasyon: Blister bakır ateşle saflaştırma yapılarak, elektrolitik saflaştırma işleminde kullanılmak amacıyla bakırın saflaştırma hücreesindeki katotlarda toplanması için düz ince anotlara dökülür. Ergimiş haldeki blister bakıra hava üflenerek sıvı metalik yapı içindeki SO_2 'nin uzaklaştırılması sağlanır. Cu_2O oluşuncaya kadar hava üflenir. Cu_2O sıvı bakır içerisinde çözünmekte ve iletkenliği olumsuz yönde etkilemektedir. Bu yüzden ortama yaş odun sokularak H_2O , CO ve H_2 gazları vasıtasıyla indirgeme yapılarak metalik bakır elde edilir. Yaş odun yerine propan ve metan gibi gazlarda kullanılabilir. Böylece ateşle tasfiye edilmiş rafine bakır elde edilmiş olur. Sülfürün hava ile oksidasyonu sonucunda bakırdaki kükürt seviyesi % 0,001-0,003 seviyesine düşer iken oksijende % 0,6'dan 0,05'e düşmektedir [9-11].

b)Elektrolitik Rafinasyon: Buradaki amaç ateşle tasfiye edilmiş bakırın elektrolitik olarak saflaştırılmasıdır. Elektrolizle saflaştırmada anot olarak ateşle tasfiye edilmiş bakır, elektroliz sıvısı olarak sülfürik asitle asitlendirilmiş bakır II sülfat çözeltisi kullanılır. Sülfürik asidin görevi iletkenliği artırmaktır. Çözeltinin elektrik akımına karşı direncini azaltarak verimi artırmak amacıyla elektrolit 50–60 °C'ye kadar ısıtılır. Elektrolit içine tutkal gibi kolloidal maddeler katılarak toplanacak bakırın düzgün ve yoğun olması sağlanır. Elektroliz işlemi anot/katot voltajı metrekareye 250 amper ve 0,25-0,3 volt da gerçekleşmektedir. Elektroliz işleminde oluşan reaksiyonlar aşağıdaki denklemlerle gösterilmiştir.



Elektrolitik tavsiye, bakırdan daha geç okside olabilen (bizmut, az miktarda nikel, kobalt, selenyum, altın, gümüş, demir, arsenik ve kurşun) metallerin bakırdan ayrılmasını sağlamaktadır. Çözünmeden anot çamuruna geçen bu safsızlıklar bakırın elektroliz masrafını karşılayabilmektedir. Elde edilen bakır ise %99,99 saflıktadır [9-10].

2.3. Hidrometalurjik Yöntem

Hidrometalurji, pirometalurji ile bazı önemli alanlarda başarı ile rekabet edebilmekte ve rafinasyonu pirometalurjik süreçlerle pahalı olan düşük tenörlü cevherlerin değerlendirilmesinde hidrometalurjik yöntem kullanılabilmektedir. Hidrometalurji özellikle kompleks cevherler, konsantreler, izabe ara ürünleri ve matların değerlendirilmesinde de aranan bir yöntemdir. Hidrometalurji bazı durumlarda kırma, öğütme ve flotasyon gibi cevher zenginleştirme işlemlerine gerek duyulmaksızın metallerin elde edilmesine olanak sağlayan tek yöntemdir. Bu durumda cevher sadece parçalanır, yerinde sulu çözeltilerle özütlenerek değerlendirilir ve böylece önemli giderlerden kaçınılır. Pirometalurjik yöntemler genellikle sülfürlü, hidrometalurjik yöntemler ise oksitli bakır cevherlerine uygulanır. Pratikte yüksek kükürtlü bakır sınıfından bakır üretimi konverter reaktörlerinde gerçekleşir. Reaktörlerde gerçekleşen bu işlemlerde bakırın izabesinde çevreye SO₂ yayılması atmosferik kirlilik meydana getirir. Çıkan bu SO₂ gazından H₂SO₄ üretimi yapılması sonucunda da depolama sorunu ve diğer safhalar için daha uçucu bileşenlerin kaybı, değerli metallerin yüksek oranda kazanılmaması ve gerçekleşen birkaç işlem basamağında toplam bakır kaybının yüksek olması, çok yüksek işlem maliyeti gerektirmesi sebebiyle hidrometalurjik yöntemlerin kullanılmasına olanak sağlamıştır. Kükürt dioksit oluşumundan kaçınan en doğru yol, oksitleyici bir etkenle kükürdün elementer kükürde dönüştürülmesi olanağı olup ancak hidrometalurjide bulunmaktadır. Buna karşın hidrometalurjik yöntemlerde de sorun, oluşan katı ve sıvı artıkların giderilmesinde yatmaktadır.

Avantajı kesin olarak ortaya konulmamış olsa bile hidrometalurji, enerji tüketimini azaltmak için bir çözüm olarak önerilmektedir. Bu yöntemler düşük tenörlü cevherlere madende yerinde uygulandıklarında az enerji tüketmektedirler. Üstelik hidrometalurjik çalışmalar çoğu zaman oda sıcaklığında ve düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilirken pirometalurjik çalışmalar ise ancak yüksek sıcaklıklarda gerçekleşebilmek durumundadır. Pirometalurjik yöntemlerde kullanılan enerjinin büyük bölümünün verimli olarak kullanılması zor, hatta olanaksızdır. Buna karşın metal üretimi için çözeltilerin temizlenmesi, çözücü etkenlerin yeniden kazanılması ve elektro-kazanma gibi aşamalarda hidrometalurjik yöntemlerin yoğun enerji tüketmeleri söz konusu olabilmektedir.

Hidrometalurjik yöntemde daha düşük tenörlü veya oldukça kompleks cevherlere uygulandığından zenginleştirmeye gerek yoktur. Ayrıca cevher içerisindeki metal kazanımı daha az sayıda işlem basamağında elde edilmesi, daha düşük yatırım masrafları içermesi, çevre kirlenmesinin az olması, teçhizat ve kontrol kolaylığının olması, büyük ve küçük ölçekte uygulanabilmesi pirometalurjinin yerini hidrometalurjiye bırakmasına sebep olmuştur [12-13].

Hidrometalurji şu kademelerden oluşur,

- 1- Liç (Metalin çözeltiye alınması)
- 2- Çözeltinin saflaştırılması
- 3- Çözeltiden metal kazanımı

2.3.1. Metal İhtiva Eden Cevherin Hazırlanması

Madenler yeraltından çıkartılıp konsantre haline getirilinceye kadar, bir dizi hazırlama ve zenginleştirme işleminden geçerler. Bu süreçte proseslere yardımcı olması, işlemi kolaylaştırması ve/veya verimi yükseltmesi için, çeşitli türlerde organik veya inorganik kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Genel olarak reaktif adı verilen bu maddeler, mineraller üzerinde fiziksel veya kimyasal etki yaparlar. Reaktiflerin en yoğun kullanıldığı prosesler flotasyon ve liç olmakla beraber, hemen her türlü hazırlama ve zenginleştirme prosesi, şartlara göre reaktif kullanımını gerekli kılabilir [14].

2.3.2. Metal İhtiva Eden Cevherin Liç Edilmesi

Hidrometalurjik bakır üretim yönteminin en önemli işlemi liçtir. Bu işlem cevher içerisinde bulunan ve kazanılması istenen değerli metal veya metalleri uygun bir çözelti içerisinde istenilen metalin seçimli olarak çözündürülmesi ve bu metalin seçimli olarak kazanılması işlemidir. Liç işleminde kullanılan çözücüler su, asit, tuz ve baz çözeltileri vs. olabilir. Kullanılacak çözücülerin metali hızla çözebilme, kolaylıkla temin edilebilme, ucuz olma özellikleri aranır. Ayrıca liçte kullanılacak çözücü, işlem neticesinde rejenere edilebilme özelliğine sahipse maliyette büyük düşmeler olacağından, çözücüler bu noktadan da değerlendirilirler.

Liç işlemleri metallere, oksit ve hidroksitlere, sülfürlere vb gibi çeşitli metal ve bileşikler ile değişik karakterli cevherlere yaygın olarak uygulanmaktadır. Liç yapabilmek için, cevherdeki metalin hazırlanan çözeltide çözünebilir duruma gelmesi veya cevherdeki istenen metal dışındaki gayri elemanların çözünmemesi gerekir. Kullanılacak liç yönteminin seçimi, önemli ölçüde kazanılmak istenen cevherin tenörü ve bu cevherin mineralojik bileşimine bağlı olup, seçilen liç yöntemine göre işlem süresinde büyük farklılıklar arz etmektedir. Eğer cevherin mineralojik bileşiminde asit tüketici unsurlar bulunuyorsa bazik özellikli bir çözücü kullanılması daha uygundur. Asidik özelliğe sahip bir reaktif kullanılırsa reaktif tüketimi, cevherin asit tüketici özelliği yüzünden, yüksek olacaktır [15].

Hidrometalurjide kullanılan başlıca liç yöntemleri şunlardır [15-16] :

a)Yerinde liç: Liç reaktifi, patlayıcı maddeler tarafından yerinde kırılmış cevherin içinden geçirilerek gerçekleştirilir. Tenörü işletilemeyecek kadar düşük olan cevherlere uygulanır. Yerinde liç uygun jeolojik şartların sağlanmış olmasını gerektirir ve ayrıca liç ürünleri kirli olup selektif değildir. Bu durum fazla çözelti tüketilmesine sebep olur, sadece çok az miktarda faydalı elemanların kazanılmasını sağlar. Bu liç işlemi düşük faydalı eleman içeren temiz olmayan çözeltilerle sonuçlanır.

b) Yığın halinde liç: Liç eriyiği, öğütülmüş ve sağlam bir zemin üzerinde yığılmış cevher içinden geçerek, havuzlarda toplanır. Aynı yerinde liçte olduğu gibi yatırım ve işletme

giderleri azdır. Katı - Sıvı ayırımı gerekli değildir. Ön cevher zenginleştirme safhasını gerektirir (ön ekstraksiyon - öğütme - taşıma). Ayrıca tepkime yavaş ve az selektiftir.

c) Perkolasyon liçi: Cevher, tabanı geçirimli malzeme ile dolu olan bir tanka konur ve çözücü tankın tepesinden cevher üzerine dökülür ve süzme sağlanır. Genellikle bu şekilde tanklar birden fazla olup ters akım uygulanacak şekilde sıralanırlar.

d) Karıştırma liçi: Çok küçük tanecikli cevher liç reaktifi ile karıştırılmalı tanklarda çok hızlı bir şekilde liç edilir.

e) Basınç altında liç: Bakır cevherlerinden sülfürlü cevherlere uygulanır. Oksijenli ve oksijensiz basınç liçi olarak ikiye ayrılır. Oksijensiz basınç liçinde, cevher kapalı bir kapta çözücünün kaynama noktasının üzerinde ısıtılarak yüksek reaksiyon hızı elde edilir. Oksijenli basınç liçinde, genellikle sülfürlü bakır cevheri kullanılır. Otoklav içerisindeki basınç, çözelti ile oksijenin toplam basıncıdır. Bazen oksijen yerine hava da kullanılmaktadır.

f) Bakterilerle liç: Sülfürlü bakır cevherlerini, *Thiobacillus ferrooxidans* ve *thiobacillus thiooxidans* türü, enerji ihtiyaçlarını havanın oksijen ve neminden ileri gelen oksidasyondan faydalanarak sağlayan bu bakterilerle liç işlemi yapılır. Bu bakteriler katalizör görevi görerek sülfürlü cevher ve konsantrelerden metalik bileşiklerin çözüldürülmesini sağlarlar. Basit, ekonomik ve çevre için yararlı bir liç işlemidir.

2.3.2.1. Sülfürlü ve Oksitli Bakır Cevherlerinin Liç İşlemi

Bakır cevherleri, mineralojik yapılarına göre bakır sülfürlü ve bakır oksitli cevherler olarak iki ana grupta belirlenirler. Oksitli bakır cevherleri genellikle düşük tenörlüdür ve sülfürlü cevherlere kıyasla, flotasyon kabiliyetleri çok azdır. Oksitli bakır cevherlerinin tenör değeri düşüktür ve rezerv oranı oldukça yüksektir. Bu tip cevherlere pirometalurjik yöntemle muamele edilmesi işletme maliyetlerini arttırır. Günümüzde hidrometalurjik yöntemlerin ilerlemesiyle ve yöntemin bilhassa oksitli cevherlere uygulanabilmesi hidrometalurjik prosesleri cazip hale getirmiştir [17].

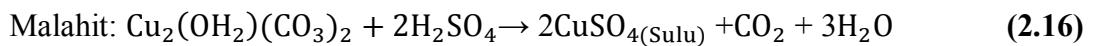
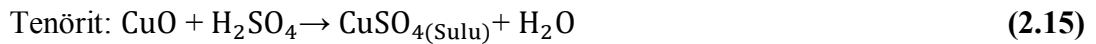
Bakır cevherleri arasında kalkopirit minerali diğerlerine göre çok daha fazla bulunmaktadır ve hidrometalurjik yöntemler üzerine yapılan araştırma ve çalışmalar çoğunlukla bu tip cevherler üzerine yoğunlaşmıştır [18].

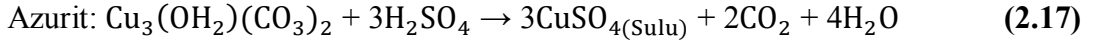
1) Oksitli Bakır Cevherlerinin Liç İşlemi

Ana bakır cevherleri sülfürlü, oksitli ve bunların karışımları halindeki minerallerdir. Sülfürlü-oksitli bakır cevheri genellikle flotasyon işlemine tabi tutularak yüksek mertebeli sülfürlü konsantre ile düşük mertebeli oksitli fraksiyona ayrıştırılırlar. Oksitli bakır cevherlerinin liç işleminde genelde kullanılan liç edici maddeler; sülfürik asit, amonyak ve kostik soda'dır.

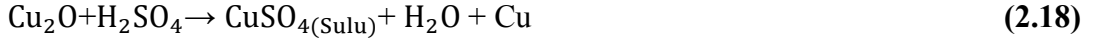
a) Sülfürik Asit Liçi: Oksitli bakır cevherleri için geniş ölçüde kullanılan ve en önemli reaktiflerden biri olan liç reaktifi seyreltik sülfürik asittir. Çünkü bu asit çözeltisi bakırı iyi derecede çözmekle kalmaz aynı zamanda bakırı çökeltme ve elde etme işlemleri için de uygun hale getirir. Fakat bu asit bakır mineralleri ile birlikte karbonat, silikat ve oksit gibi bileşiklerden oluşan malzemeyi de etkilemektedir. Ayrıca sülfürik asit gibi güçlü bir asidin kullanılması ve daha sonradan oluşacak liç artığı çevre için zararlıdır. Fakat çevresel olarak daha avantajlı hale getirmek için liç ajanı olarak bir oksala, sitrik, asetik asit gibi organik asitler kullanılabilir, ancak bunlarda zayıf asit olduklarından dolayı liç ekstraksiyon verimi üzerinde oldukça etkisizdirler [19].

Bakırın iki değerlikli oksitlerini kolayca çözmesi, maliyetinin düşük olması, geri kazanılabilme özelliği, düşük konsantrasyonlarda yüksek liç veriminin elde edilmesi, çözünmesi istenmeyen diğer safsızlıkların seyreltik sülfürik asit çözeltisinde az çözünmeleri ve korozyon özelliğinin az olması diğer reaktiflere göre sülfürik asidin en önemli avantajlarıdır. Sülfürik asit ile bazı oksitli bakır minerallerinin kimyasal reaksiyonları şöyledir;





Liç işlemiyle çözeltiye alınan bakır elektrolizle kazanılırken harcanan elektrolit, liç devresine tekrar geri beslenir. Ortamda oksitleyici madde, örneğin hava olmadığı zaman kupritin çözünmesi aşağıdaki gibi olur.

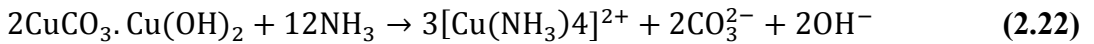


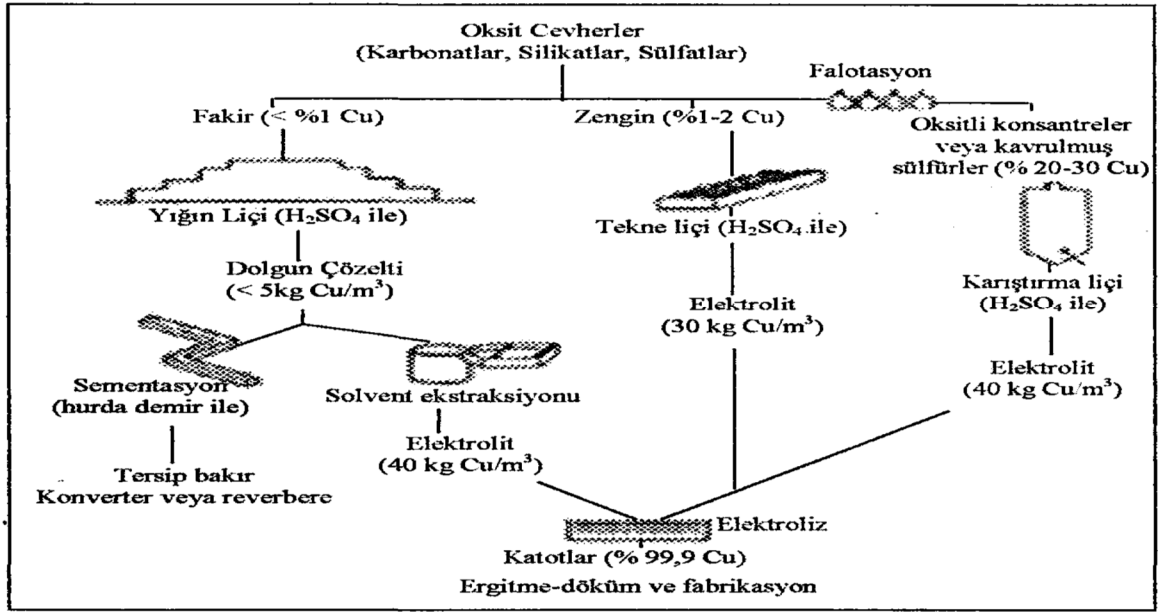
Böyle bir reaksiyonda mineraldeki bakırın yarısı kuprik iyon (+2) olarak çözünürken diğer yarısı metalik bakır olarak çökmektedir. Ortamda oksitleyici madde (hava veya ferrik iyon) bulunması durumunda kuprit çözünecektir, ancak reaksiyon yavaş ve kademelidir.



Bu liç işlemleri perkolasyon tanklarında veya Pachuca tanklarında gerçekleştirilmektedir.

b) Amonyak Liçi: Havanın mevcudiyetinde bakır ve oksitlenmiş bakır bileşiklerini çözüdüren amonyak, gang mineralleri tarafından etkilenmeyen bir maddedir. Bakır mineralleri ile reaksiyona geçerek küpro amonyum karbonat teşkil eden kuprik amonyum karbonat, amonyağın etkili bir bileşkenidir. Bununla beraber amonyak ile liç usulü, (bilhassa amonyağın uçma özelliğinden ötürü) ciddi kayıpların meydana gelmesini teşvik ettiğinden uygun bir şekilde örtülmüş liç tanklarının, koyulaştırıcıların vs.nin kullanılması bir kaide haline gelmiştir. Bu bakımdan sodyum hidroksit ve amonyak çok yaygın liç reaktanı olarak kullanılır. Bilhassa karbonatlı ve asit tüketen cevherlerde çokça kullanılır. Kullanılan sistem içerisinde korozyon etkisi yoktur ve ayrıca yapılan işlem için daha selektif bir liç reaktanıdır [20].





Şekil 2. Oksit tipi cevherlerden bakır üretimi [50]

c)Kostik Soda Liçi: Karbonatlı gang içeren oksitli bakır cevherlerinin liç işlemi NaOH çözeltisiyle yapılabilir.

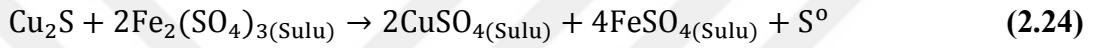


2) Sülfürlü Bakır Cevherlerinin Liç İşlemi

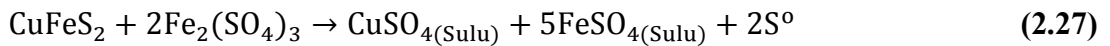
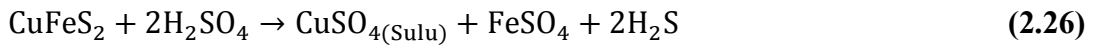
Yüksek tenörlü bakır sülfür cevherleri genellikle flotasyon konsantre ürünlerinin ergitme ve rafinasyon adımlarını içeren pirometalurji prosesi ile muamele edilirler. Bu sülfürlü cevherler içerisinde en önemlisi olan kalkopirit genellikle pirometalurjik metot ile işlenerek bakır kazanılır. Yüksek sıcaklıklarda yapılan bu işlemlerde her zaman çevresel sorun olarak SO₂ gazı çıkmakta ve bununla birlikte bileşimde, arsenik, antimon ve diğer ağır metaller oluşmaktadır. Fakat çevreye verilen önemin artması bakır cevherlerinin giderek azalması ve tenörlerinin düşük olması, ayrıca ergitme ve rafinasyon işlem maliyetlerinin yüksek olmasından dolayı sülfürlü cevherler için hidrometalurjik prosesler önem kazanmıştır [21].

Sülfürlü bakır cevherlerinin liç işlemlerinde sülfat, klorür, nitrat, amonyak ve biyolojik sistemler kullanılabilir. Asidik ortamlardaki metal sülfürlerin çoğu düşük çözünürlüğe sahip olduklarından çözünmeyi sağlamak için oksijen ve ferrik demir gibi oksitleyici bir reaktife ihtiyaç duyarlar, ayrıca bu oksitleyicilerin kompleks oluşturma özelliği de vardır [22].

Örnek verilecek olursa ferrik tuzlar bakır sülfürleri etkili bir şekilde oksitleyebilir ancak ortam pH'nın 2-3 değerinde Fe^{3+} kolaylıkla hidroliz olduğundan $Fe(OH)_3$ şeklinde çökmesini önlemek için pH'nı kontrol altında tutulması gerekir. Bazı bakır minerallerinin asidik ferrik sülfat ortamında çözünmesi aşağıdaki reaksiyonlarda gösterilmektedir.

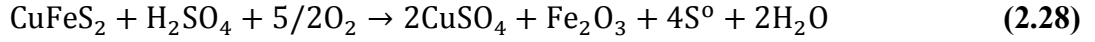


Bakır cevherleri arasında kalkopirit minerali diğerlerine göre çok daha fazla bulunmaktadır ve hidrometalurjik yöntemler üzerine yapılan araştırma ve çalışmalar çoğunlukla bu tip cevherler üzerine yoğunlaşmıştır.



Liç öncesi yapılan kavurma işlemlerinde pirometalurjik yöntemlerde olduğu gibi ekonomik ve çevresel açıdan bir takım zorluklar vardır. Bu zorluklar özellikle sülfürlü cevherlerin belli bir tane boyutuna getirildikten sonra doğrudan liçi ile ortadan kaldırılabilir. Ancak doğrudan liç yöntemleri oksitli cevherlere rahatlıkla uygulanabilirken, sülfürlü cevher için atmosferik şartlarda kuvvetli oksidan şartlara veya otoklavlarda yüksek sıcaklık ve yüksek oksijen basıncına ihtiyaç vardır [16].

Basınç altında oksijen varlığında otoklavlarda yapılan liç işlemi reaksiyonu ise şu şekildedir.



Düşük sıcaklıklarda oksijen basıncı altında kalkopiritin çözünmesi oldukça yavaştır. Sülfatlı çözeltilerde oluşan elementer kükürt henüz çözünmemiş tanelerin yüzeylerini kaplayarak bir difüzyon tabakası oluşturmakta, çözünme reaksiyonunun hızını yavaşlatmaktadır [23]. Kükürdün bu olumsuz etkisini ortadan kaldırmak veya azaltmak amacıyla çözünme öncesi mekanik (çok ince öğütme, mekanik aktivasyon) veya çözündürme esnasında kimyasal (gümüş iyonları, küprik, ferros iyonları veya lignosol-sodyum lignosülfonat ilavesi) yöntemler kullanılmaktadır [24].

Ayrıca bu işlemlerden elde edilen elementel kükürt ise sülfürik asit yapımında kullanılmaktaydı. Fakat bugün metallerin ekstraksiyonunda ve bazı kimyasal maddelerin elde edilmesinde de kullanılmaktadır [25].

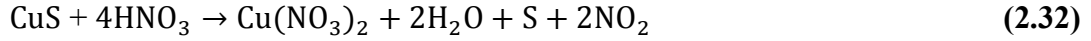


a) Alkali Siyanür Liçi: Sodyum siyanür liçi sülfürlü cevherler üzerinde etkin bir çözücüdür ve sülfürlü bakır cevherlerinin liç işlemi için önerilmiştir.



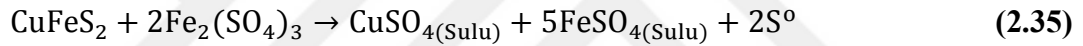
b) Nitrik Asit ve Nitratlarla Liç: Nitrik asit, ortama oksijen vererek parçalanmaktadır. Nitrik asidin ve nitratların bu oksitleyici hareketi, sülfürlü cevherlerin liç işlemlerinde kullanılmaktadır. Nitrik asit ile metal sülfid oksidasyonu iki yolla elde edilmektedir. Aşağıdaki reaksiyonlarda da görüldüğü gibi ilk NO_3^- iyon durumunda oksidant reaksiyon boyunca NO veya NO_2 'ye indirgenmektedir. İkinci durumda nitrik asit bozunmasında oksijen oksidant olarak ortaya çıkmaktadır [26].





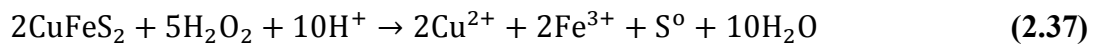
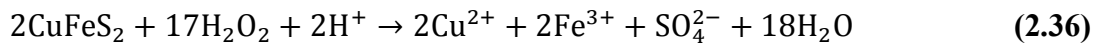
c) Ferrik Tuzları Liçi: Fe(III) tuzlarının kullanıldığı proseslerde, kullanılan asidin sülfürik veya hidroklorik asit olmasına bağlı olarak, sırasıyla $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ve FeCl_3 kullanılmaktadır. Fe^{3+} iyonlarının yükseltgeyici etkisi bulunmakta ve pek çok mineral, metal ve alaşımlarının çözünmesinde etkili bir görev yapmaktadır. Ancak ortam, pH'ı 2-3 değerine düşürüldüğünde Fe^{3+} kolaylıkla hidroliz olduğundan $\text{Fe}(\text{SO})_3$ şeklinde çökmesini engellemek için pH'ın denetim altında tutulması gerekmektedir.

Bazı bakır minerallerinin ferrik sülfat ortamında çözünmesi aşağıdaki reaksiyonlar ile gösterilebilir;

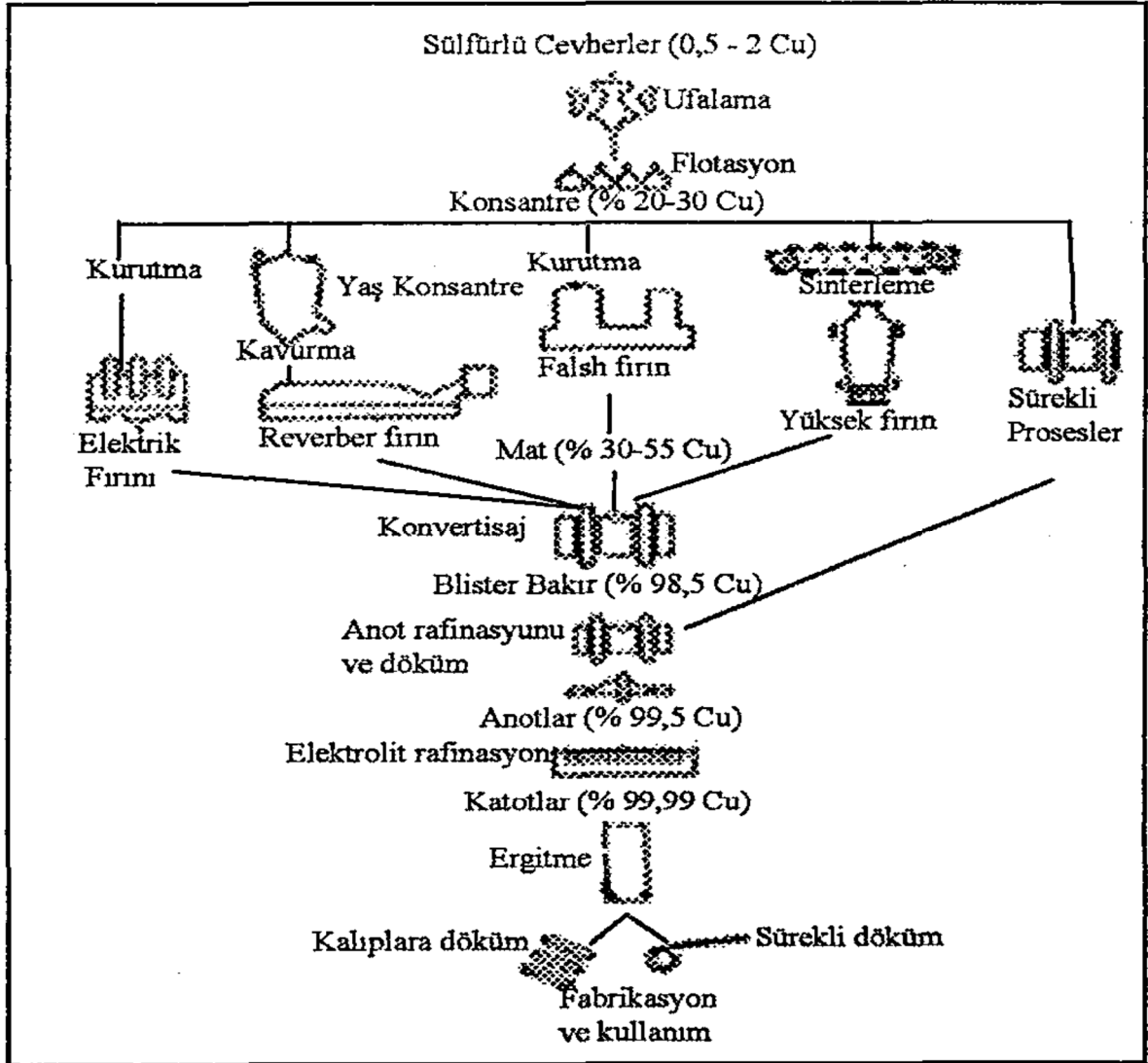


Yukarıdaki reaksiyonlarda görüldüğü gibi mineral yüzeyinde elementer sülfür toplanmaktadır. Mineral çözünmesi esnasında çözünmez karakterde bir katının yüzeyde oluşması çözücü ile mineralin temasını ve meydana gelen ürünlerin reaksiyon bölgesinde difüzyonunu engellemektedir [27].

c) Hidrojen Peroksit Liçi: Hidrojen peroksit (H_2O_2) kuvvetli bir oksitleyicidir. Özellikle, kalkopirit, bornit, kovellin ve kalkosin gibi sülfürlü bakır minerallerinin çözünmesinde kullanılabilir. Kalkopirit numunesi hidrojen peroksitli ortamda liç edilmesi aşağıdaki reaksiyona göre meydana gelebilmektedir [28].



Hidrojen peroksit'in bir asit ortamında (1.77 V) bir redoks potansiyeline sahip olması onun iyi bir oksitleyici liç reaktanı olarak kullanılmasını sağlar. Hidrojen peroksit'in asit ortamındaki temel reaksiyonlar ise şu şekildedir [29]:



Şekil 3. Sülfür tipi cevherlerden bakır üretimi [50]

2.3.3. Liç Çözeltilerinin Saflaştırılması

Liç işleminden sonra metalin kazanılabilmesi için çöktürme işlemini etkileyen herhangi bir metal ya da bileşik grubunun uzaklaştırılması işlemidir. Arzu edilen bileşen ham malzemeden örneğin cevherden liç edildiği zaman, daha ileri prosesler için daha temiz bir çözelti elde etmek için reaksiyona girmemiş kısmı (katı kısım) ayırmak gereklidir. Askıda duran katı kısmın giderilmesi, tikiner adı verilen kıvamlaştırıcılarda gerçekleştirilmekte, takiben filtrasyon işlemi yapılmaktadır.

Nötr liçten üretilen kirli nötr çözelti orijinal çözelti konsantrasyonunun bileşimine bağlı olarak değişen konsantrasyonlarda çözeltinin elektrolizine zarar veren safsızlıklar içerebilir. Bu nedenle çözeltinin mutlaka temizlenmesi gerekmektedir. Bu safsızlıklardan arsenik, antimon, kalay ve germanyum; demirin, demir hidroksit halinde çöktürülmesi sırasında çözeltiden uzaklaşmaktadırlar. Kobalt, bakır, kadmiyum, flor, klor gibi elementler bu işlem sırasında çözeltide kalmaktadırlar. Çözeltiden bu elementlerin uzaklaştırılabilmesi için uygulanan yöntemler ise; kimyasal çöktürme, elektrokimyasal ayırma, iyon değişimi ve çinko tozu ile sementasyon gibi bazı yöntemlerdir.

2.3.3.1. Sementasyon

Sementasyon yönteminde bakır metalik olarak kazanılmaktadır. Kontrolü kolay bir yöntemdir. Ayrıca yatırım ve işletme maliyetleri diğer yöntemlere göre düşüktür. Sementasyon yönteminde, çözünmüş değerli metalin bulunduğu ortama daha elektropozitif olan bir metal eklenir. Çözeltideki değerli metal indirgenerek eklenen metalin yüzeyine çöker ve daha aktif olan metal de yükseltgenerek çözeltiye geçer. Demir bakırdan daha aktif bir metaldir. Bakır çözeltilerinden bakırın kazanılması için çözeltiye genellikle hurda demir kırpıntıları eklenerek sementasyon yapılmaktadır. Demir yüzeyine çökelmiş olan metalik bakır ürününe “Sement Bakır ($\approx 60-90\% \text{ Cu}$)” denilmektedir. pH genellikle 2’de kontrol edilmektedir. Demirden başka Al, Zn gibi diğer metaller de bakır sementasyonu için kullanılabilir. Bakırın demirle sementasyonu yükseltgenme ve indirgenme tepkimeleri sonucu meydana gelmektedir.

Çözeltideki bakırın demir ile sementasyonu sırasında şu tepkimeler meydana gelmektedir:

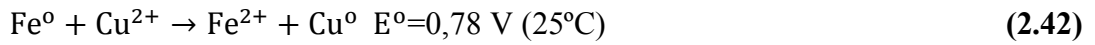
Demirin yükseltgenmesi



Bakırın indirgenmesi



Tam tepkime şöyle ifade edilir:



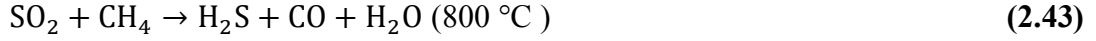
Sementasyon yönteminin en önemli dezavantajı yan tepkimelerden dolayı stokiyometrik orana göre gereken demir miktarından çok daha fazla demir tüketilmesidir. Stokiyometrik olarak 1 kg bakırın çökeltilmesi için 0,88 kg demir gerekirken pratikte bu miktar 1,2-2,6 kg'a çıkmaktadır. Düşük pH'larda demir tüketimi önemli oranda artmaktadır. Çözeltilerdeki bakırın demirle sementasyonunda dar tanklar, döner tamburlar veya konik çöktürücüler (Kennecott konisi) kullanılır. Konik çöktürücülerde bakır çözeltisi koninin alt ucunda basınçla hurda demir üzerine püskürtülür. Böylece çözeltinin demirle teması daha iyi sağlandığı için tepkime hızı ve bakır kazanma oranı daha yüksek olmaktadır [30].

2.3.3.2. Gazlarla Çöktürme

Çöktürme işlemlerinde kullanılan gazlar;

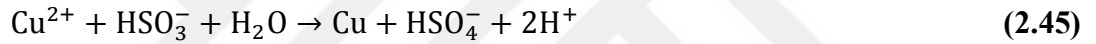
- Hidrojen sülfür, H_2S
- Kükürt dioksit, SO_2

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



Küba'daki Moa Bay tesislerinde Nikel ve Kobalt kazanımı yapılmaktadır. Cevher H_2SO_4 ile $230\text{ } ^\circ\text{C}$ ' de liç edilmektedir. Filtrasyon işlemi sonrası H_2S ile çöktürme yapılarak NiS ve CoS konsantreleri elde edilir.

b) SO_2 ile çöktürme: Bakır sülfat çözeltisinden oda sıcaklığında SO_2 gazı geçirilirse; bakır, bakır sülfid olarak çöker. Bununla birlikte eğer çöktürme işlemi, $100\text{ } ^\circ\text{C}$ de ve 50 psi basınç altında yapılırsa metalik bakır çözeltisi elde edilir.



2.3.3.3. İyonik Çöktürme

İyonik çöktürme, çökmenin derhal gerçekleşebileceği koşullar altında metal iyonları içeren bir çözeltiye bir çözücü eklendiğinde, çözünürlüğü çok düşük olan bir bileşik oluşturması gerçeğine dayanır. Örneğin, bir CuSO_4 çözeltisine H_2S gazı gönderildiğinde, Cu^{2+} iyonları ve S^{2-} iyonları çok düşük çözünürlükteki bir bileşici oluşturmak üzere tepkiyerek derhal CuS çökmesini sağlarlar.

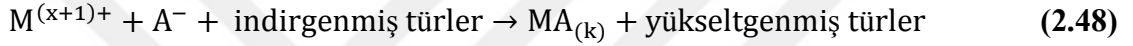


Bu durum, çökelen bileşimin yüksek bir çözünürlüğe sahip olduğu, oluşum için uygun sıcaklık ve derişim koşullarının bulunmasının gerektiği kristallendirmeden farklıdır. Çöktürme için genel süreç aşağıdaki gibi verilebilir.



Birçok çöktürücü vardır ve bunların pek çoğu endüstriyel olarak uygulanmaktadır. Kümeye fosfatlar alınmamıştır, zira oksitlere yada herhangi diğer basit bileşiklere bozunamadıklarından bir kazanım yöntemi olarak fosfatların çökmesi tercih edilmez. Fosfatlar düşük pH ayarlaması sırasında oluşan herhangi bir çökeleği kirletir.

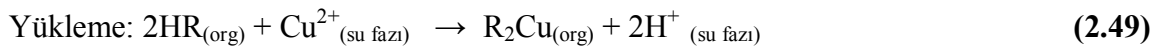
Bir çökelek, çözeltiye indirgeyici bir madde eklenmesiyle meydana gelebilir. Böyle bir durumda, yüksek değerlikteki bir metal iyonu düşük bir değeriğe indirgenir, çözeltide bir kısım anyonların bulunması çözünmez bir bileşiğin çökmesine yol açar. Eklenen indirgeyici madde, diğer türlere kendiliğinden yükseltgenir. Böylece toplam tepkime,

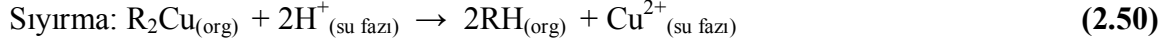


şeklinde verilebilir [31].

2.3.3.4. Solvent Eksraksiyonu

Sulu çözeltide metal iyonlarından biri veya birkaçı ortama ilave edilen organik solvent reaktifiyle reaksiyona girerek kompleks oluşturur ve solvent çözeltisi ile beraber çözelti yüzeyine taşınır. Bu şekilde toplanan solvent çözeltisi sıyrılarak liç çözeltisinden uzaklaştırılır. Böylece metal iyonlarınca oldukça fakir bir çözelti ile metalce zengin çözelti elde edilir. Organik sıvı iyon değiştirici çözeltileri, içerdikleri hidrojen iyonunu tercihlili olarak sülfat asitli veya amonyaklı metal çözeltilerinde metal iyonu ile değiştirebilmektedir. Çözeltideki metal iyonunun büyük bir kısmı organik sıvıya geçerek yüklenmektedir. Organik faz sulu fazdan ayrıldıktan sonra, yüksek konsantrasyonlu bir sülfürik asit çözeltisi ile karıştırıldığında, organik sıvı bakır iyonlarını sıvı faza vermekte ve hidrojen iyonlarını almakta ve rejenere olmaktadır. Birbirinden ayrılan organik faz tekrar kullanıma gönderilirken, yüksek oranda metal ihtiva eden sulu faz kolaylıkla elektroliz edilerek metal üretilmektedir [15].





2.3.3.5. Elektroliz

Endüstride elektroliz iki amaçla kullanılmaktadır; metalleri sulu çözeltilerden kazanmak için (elektrowinning), saf olmayan metalleri, içindeki yabancı maddelerden arıtıp, katotta toplamak amacıyla kullanılır (elektrolitik tasfiye). Elektroliz işlemiyle çözeltiye alınmış ve zararlı safsızlıklardan temizlenmiş çözeltiye elektroliz işlemi uygulanarak yüksek saflıkta bakırın kazanılması gerçekleştirilebilir. Bu işlem, elektroliz kabı, banyosu ya da tankı denen bir aygıt içinde uygulanır. Banyolar betonarme olarak inşa edilmiş dikdörtgen prizma şeklinde üst uzun yüzü açık olan kaplardır. Banyoların iç yüzeyi yalıtkan plastik levhalarla kaplıdır (eskiden kullanılan kurşun levhaların yerini almışlardır). Bakır çözeltisinin elektrolizi sırasında banyo tabanında birikecek olan anot çamurunu almak veya banyoyu tamamen boşaltabilmek için tıkaçlı en az iki adet delik bulunur. Banyo boyutları 1 m veya biraz üzerinde bir en, 0,6 ile 1,8 m derinlik ve 3 ile 6 m uzunlukta olabilmektedir. Sulu çözeltilerle yapılan işlemlerde elektrotlar 30-100 mm aralıklarla bir katot bir anot olmak üzere (katot sayısı daima anottan bir fazla) eşit aralıklarla banyoya yerleştirilirler.

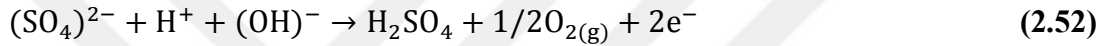
Banyo içerisine yerleştirilen bu sistem, çözünerek artı ve eksi yüklü iyonlara ayrılmış bir bileşiğin (yani elektrolitin) içine birbirine değmeyecek biçimde daldırılmış elektrotlar bir akım kaynağına bağlandığında meydana gelen gerilim (elektrik alanı), iyonları karşıt yüklü elektroda (kutup) doğru hareket ettirir. Karşıt kutupta yükünü dengeleyen atom veya moleküller elektrotta çöker veya elektrolit içindeki moleküllerle yeni reaksiyonlara girer. Devreye akım verildiğinde çözeltide mevcut pozitif yüklü iyonlar (Me^+) elektriksel çekimin etkisiyle katoda yönelirler; buna karşılık negatif yüklü iyonlar (X^-) ise anoda yönelirler. Bu nedenle elektroliz olayında katot(-), anot ise (+) olarak işaretlenir. Bağlantı anodun pozitif katodun negatif yükleneceği yöndedir; yani elektrolit dışında elektronlar anottan katoda akarlar, elektrolit içinde elektron akımı katottan anoda doğrudur.

Bakır redüksiyon elektrolizinde çözünmeyen anotlar ve elektrolit olarak bakır sülfat ve sülfürik asit karışımından oluşan çözelti kullanılır. Çözünmeyen anot olarak sert kurşun (%4-8Sb) ve katot olarak da paslanmaz çelik veya son zamanlarda titan levhalar kullanılmaktadır. 40-60°C sıcaklıklarda, 70-150 A/m² akım yoğunluklarında çalışılır. Enerji tüketimi yaklaşık 2,5-3 kWh/kg Cu civarında yüksek bir mertebededir.

Katodik reaksiyon:



Anodik reaksiyon:



Redüksiyon elektrolizinin toplam reaksiyonu:



Katot üzerinde toplanan bakır yıkanarak çıkartılır ve mekanik yolla sıyrılır ve %99,99 saflıkta bakır elde edilir[32].

3. LİTERATÜR ÖZETİ

Teknolojinin gelişmesi ve çevreye karşı duyulan hassasiyetin artmasıyla birlikte, klasik pirometalurjik üretim yöntemlerinin önemli dezavantajını ortadan kaldırmak için yakın zamanda yapılan araştırmaların tamamı düşük tenörlü bakır cevherleri üzerine yoğunlaşmış durumdadır. Düşük tenörlü cevherlerin işletilmesinde en ekonomik yöntemin hidrometalurjik üretim yöntemleri olmasından dolayı söz konusu bu çalışmanın önemli bir kısmı sulu çözeltilerle metallerin ekstraksiyonu üzerine yoğunlaştığı görülmektedir.

Kalkopiritin 2-propanol ve metanol gibi alkol ortamında, farklı oksidantlarla (H_2O_2 , $CuSO_4$ ve O_3) ve farklı sıcaklıklarda asit ortamında liçinin incelendiği bir çalışmada, yükseltgen reaktantlarla birlikte alkollerin kullanılması ile kalkopirit yüzeyinde meydana gelen pasif tabakanın etkisini ortadan kaldırmak suretiyle metallerin ekstraksiyonunun incelendiği belirtilmektedir. Bu amaçla yapılmış liç deneyleri iki seri adımdan oluşmaktadır. Birinci adımda optimum şartlarda oksidant olarak hidrojen peroksit, ikinci adımda ise hidrojen peroksitin yüksek sıcaklıklarda bozunmasının stabil olmaması ve yüksek maliyetinden dolayı $CuSO_4$ ve O_3 birlikte kombine edilerek kullanıldığı ve iki kademeli seri deneyler sonucunda bakır ile demir ekstraksiyonunun sırasıyla en fazla %80 ve %16 olarak elde edildiği belirtilmektedir [33].

Aynı araştırmacıların kalkopiritin $CuSO_4$ ve O_3 liçinde asetik asit, formik asit, metanol ve etanol gibi kimyasalların ilave edildiği belirtilmiştir. Kısa zincirli organik asit ve alkoller ile deney başlangıcında yapılan elektrokimyasal çalışmalarda söz konusu bu organik asit ve alkollerin kalkopiritin yüzeyinde bulunan ve değerli metalin çözeltiliye geçmesini engelleyen pasifizasyon tabakasını oldukça zayıflattığı ve metalin seçimli şekilde çözeltiliye geçmesine katkı sağladığı deneysel çalışmalarla ispatlandığı belirtilmiştir. Optimum şartlarda değerli metalin kazanımı açısından organik asitler ile alkollerin etkisi karşılaştırıldığında ise en iyi sonuçların metanolden elde edildiği, bakır ve demirin sırasıyla %80 ve %16 dolaylarında çözeltiliye geçtiği vurgulanmaktadır [34].

Amonyum nitrat çözeltisinde malahit cevherinden bakırın liç kinetiğinin araştırıldığı çalışmada sıcaklık, çözelti konsantrasyonu, karıştırma hızı ve partikül boyutu gibi

parametrelerin etkisinin incelendiği belirtilmektedir. İncelenen parametrelerden partikül boyutunun azalması ve diğer parametrelerin artışıyla bakırın liç veriminin arttığı, ve karışık bir kontrol kinetiği modeline uyduğu belirtilmiştir. Söz konusu kinetik model yüzey kimyasal reaksiyonu (30 - 50 °C) ve gözenekli ürün tabakası boyunca difüzyon modeli (50 - 70 °C) olmak üzere iki farklı liç prosesine göre aktivasyon enerjilerinin sırasıyla 95, 10 ve 29,50 kJ/mol olarak tespit edildiği vurgulanmaktadır [35].

Kalkopirit minerali kompakt bir yapıya sahip olduğundan, bu yapının mekanik aktivasyon işlemleri ile bozulduktan sonra liç edilmesi son yıllarda üzerinde sıklıkla durulan yöntemlerin başında gelmektedir. Böyle bir çalışmada, kalkopirit konsantresinin planetary tipi bir öğütücüde mekanik aktivasyonu gerçekleştirilerek, asidik ferrik klorit çözeltisinde bakır ekstraksiyon veriminin araştırıldığı belirtilmektedir. 24 saatlik öğütme ile birlikte konsantre partiküllerinin boyutu 100 µm 'den yaklaşık 50 nm boyutuna kadar düştüğü, öğütmenin ilk 180 dakikasında söz konusu çözeltide bakır ekstraksiyon veriminin %43'den %86'ya kadar arttığı belirtilmiştir. Öğütme süresinin artmasıyla birlikte konsantredeki bakırın tamamını ekstrakte etmek için gerekli liç süresinin azaldığı belirtilmektedir. Ayrıca artan öğütme süresi ile birlikte gerekli olan aktivasyon enerjisinin 60,23 kJ/mol'den 5,56 kJ/mol'a düştüğü, öğütme ile birlikte nano boyuta kadar inebilen partiküller kimyasal reaksiyonları hızlandırmakta, kalkopirit konsantresinin yüzeyini kaplayan sülfür tabakası boyunca kısa difüzyon mesafesinden dolayı da yüksek aktivasyon enerjisine ihtiyaç duyulmadığı belirtilmektedir [36].

Kastamonu'nun Küre ilçesinde bulunan bakır konsantre tesisinden elde edilen düşük konsantrasyon derecesindeki kalkopiritin, asitlendirilmiş nitrik asit tuzlarında liç deneyleri ile bakırın ekstraksiyon veriminin çalışıldığı bir araştırmada, liç deneylerinin sülfürik asit (0,5-2,0 M), sodyum nitrat (0,025-0,15 M) ve liç sıcaklığının (80-120 °C) aralığında değiştirildiği belirtilmiştir. Partikül boyutunun 15 µm, toplam basıncın 6 atm ve liç sıcaklığının 120 °C olduğu şartlarda 2 saatlik liç işlemi sonucu bakırın %96'sının ekstrakte edildiği belirtilmektedir. Ayrıca sıcaklığın artmasıyla birlikte liç veriminin arttığı ama belli bir sıcaklıktan sonra kalkopiritin yüzeyini kaplayan elementel sülfür tabakasının eriyik hale geçmesiyle birlikte, kalkopiritin yüzeyinde bir pasifizasyon tabakası oluşturduğu ve bu tabakanın da değerli metalin çözünmesine bir engel teşkil ettiği belirtilmiştir. Bu

pasifizasyon tabakasının varlığı XRD ve SEM/EDX analiz yöntemlerinden faydalanılarak ortaya konulduğu belirtilmektedir [37].

H₂SO₄ – NaCl ve oksijen basıncı ortamında kalkopirit konsantresinin liçi, çözelti redoks potansiyelinin belirlenmesi ve ferrik iyonları konsantrasyonu etkisinin incelendiği başka bir çalışmada optimum şartların; 100 °C liç sıcaklığı, 12 µm partikül boyutu, 1000 dev/dk karıştırma hızı, 180 dk liç süresi, 35,5 g/L NaCl konsantrasyonu, 20 g/L H₂SO₄ konsantrasyonu ve 0,3 L/dk O₂ akış debisi olduğu belirtilmiştir. Optimum koşullar altında kalkopirit konsantresinden bakır ekstraksiyonu %90'nın üzerinde gerçekleşmektedir. Optimum şartlarda çözeltiye ferrik iyonlarının 0-3 g/L Fe³⁺ arasında değişen konsantrasyonda eklenmesi durumunda bir noktaya kadar ekstraksiyon verimini arttırdığı ama 3 g/L Fe³⁺' de çözeltinin yüksek redoks potansiyelinden dolayı kalkopiritin liçini olumsuz etkilediği rapor edilmiştir [38].

Blister bakır üretimi sırasında meydana gelen konverter cürufu, içerdiği değerli metaller açısından pek çok araştırmaya konu olmuştur. Böyle bir çalışmada, bakır konverter cürufunun ferrik sülfat çözeltisinde, sülfürik asitli bir ortamda liç edildiği çalışmada cüruf içerisinde mevcut mineral fazlarının başlıca digenit, bornit, franklinit ve silikat olduğu belirtilmektedir. Deneysel verilere göre, çözeltinin seçiciliği açısından belirli bir Fe³⁺ konsantrasyonuna kadar artış çinko ve demirin çözeltiye geçmesinde inhibitör etkiye sahip olduğu ve bakır ekstraksiyonunu arttırdığı belirtilmektedir. Ayrıca 70 °C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda cürufun yapısında bulunan silikatlı kısmın sülfürik asitli ortamda bir jel halini alarak bakır ekstraksiyonunu engelleyici bir etkiye sahip olduğu belirtilmiştir. Reaksiyonun difüzyon kontrollü yürüdüğü, bakır ve çinkonun aktivasyon enerjisinin sırasıyla 51,3 ve 53,8 kJ/mol olduğu belirtilmektedir. Diğer taraftan reaksiyon sıcaklığı 70 °C, pH 1,5, pülp yoğunluğu 0,3 g/mL, Fe³⁺ konsantrasyonu 15,7 g/L olduğu şartlarda, 1,5 saatlik liç sonunda, bakır, çinko ve demir metallerinin sırasıyla %81,6, %37,7 ve %26,2'sinin ekstrakte edildiği belirtilmiştir [39].

Bir başka çalışmada, kalkopirit konsantresinin hidrojen peroksit ortamında karıştırma hızı, sıcaklık, hidrojen peroksit konsantrasyonu, partikül boyutu gibi çeşitli parametrelerin etkisi altında Cu ekstraksiyon verimi araştırılmıştır. Elde edilen verilere göre karıştırma hızının liç verimini etkilemediği, liç sıcaklığının 60 °C'nin üzerinde olması durumunda

hidrojen peroksidin hızlı bozunmasından dolayı liç veriminin azaldığı belirtilmiştir. Karıştırma olmaksızın elde edilen optimum koşullar reaksiyon sıcaklığı 40 °C, hidrojen peroksit konsantrasyonu 3 M, liç süresi 240 dk ve partikül boyutu 53-75 µm olduğu belirtilmektedir. Bu optimum koşullar altında Cu ekstraksiyonu yaklaşık %99 olarak elde edildiği, ayrıca söz konusu işlem için önemli bir kirletici olan demirin ise sadece % 5 dolaylarında çözeltiye geçmesiyle esasen selektifliği düşüren ve konsantrede bulunan piritin liç atığında bırakıldığı çeşitli enstrümantel analizlerle oraya konulduğu belirtilmiştir [40].

Kalkopirit konsantresi örneğinin mekanik aktivasyon boyunca, liç oranı ve BET yüzey alanındaki değişiminin incelendiği çalışmada, aktivasyon işlemine tabi tutulmamış örnek ile aktive edilmiş örneğin liç kinetik mekanizması sülfürik asit-ferrik sülfat ortamında araştırıldığı belirtilmektedir. Söz konusu liç ortamında reaksiyonların koruyucu ürün tabakası boyunca difüzyon kontrollü yürüdüğü ve özellikle geniş orandaki mekanik aktivasyon koşulları altında, aktivasyon işleminin liç mekanizması üzerinde önemli bir etkiye sahip olmadığı belirtilmektedir. BET yüzey alanının değişmesi ile liç ortamında kalkopiritin çözünmesinin sürekli oranda önemli derecede etkilendiği ve deneysel verilere göre ise, BET spesifik yüzey alanı (S), spesifik yüzey enerjisi (σ) ve liç sıcaklığı (T) olan $k=A.S^2 \exp(\sigma \cdot \Delta S/RT)$ şeklinde bir eşitlik geliştirildiği belirtilmektedir [41].

Sülfürik asit ve sodyum nitrat kullanarak kalkopiritin çözünme kinetiğinin incelendiği bir çalışmada reaksiyon kinetiğini belirlemek ve optimum çalışma şartları için çeşitli parametrelerin etkisinin incelendiği belirtilmiştir. Sıcaklık, sülfürik asit ve sodyum nitratın konsantrasyonun yükseltilmesi; karıştırma hızı ve partikül boyutunun azaltılmasıyla bakırın liç oranında artış gözlemlendiği karışık bir kontrol kinetik modele uyduğu belirtilmiştir. Başlangıçta yüzey kontrollü kimyasal reaksiyonla mekanizmanın yürüdüğü fakat sonra liç esnasında reaksiyon ürünü olarak açığa çıkan sülfürün oluşturduğu kül tabakasıyla kontrol edildiği gözlenmiş ve aktivasyon enerjisi 83 kJ/mol olarak tespit edildiği belirtilmiştir [42].

Pirinç cürufurlarından çinko ve bakırın sülfürik asit çözeltisi varlığında liç işlemi ile geri kazanılmasının incelendiği bir çalışmada, metallerin geri kazanımının birkaç adımda incelendiği belirtilmektedir. Liç prosesinin verimliliği; karıştırma hızı, liç süresi, sıcaklık

ve asit konsantrasyonunun değişik oranlarda ele alınmasıyla incelendiği belirtilmiştir. Liç işlemlerinde, çinko ekstraksiyonunda asit konsantrasyonunun, bakır ekstraksiyonunda ise liç süresinin önemli bir parametre olduğu, liç prosesinde çinko ve bakır metali için geri kazanım verimlerinin sırasıyla %95 ve %99 civarında olduğu belirtilmektedir. Söz konusu cürufun çözünme kinetiğini tanımlamak için küçülen tanecik modeline uyduğu, cüruf yapısında bulunan çinko, bakır, demir ve alüminyumun birbirinden ayrılması için önerilen akım şeması Şekil 5’de görüldüğü gibidir [43].

Pirit mevcudiyetinde kalkopirit konsantresinin asidik sülfat liçinin incelendiği bir çalışmada, atmosferik basınç altında sülfat ortamında kalkopiritin yüzeyinde pazifizasyon tabakası oluşumundan dolayı değerli metalin liç verimi oldukça düşük olduğu belirtilmektedir. Bundan dolayı değerli metal olan bakırın liç ekstraksiyon verimini geliştirmek için liç ortamına 0,63 V gibi bir redoks potansiyeline sahip olan pirit mineralinin eklendiği belirtilmektedir. Deney ortamında bakır sülfür mineralleri ve pirit arasında bir galvanik hücre oluşumundan dolayı, piritin söz konusu konsantrenin liçi üzerinde büyük bir katalitik etkiye sahip olduğu ve bakır ekstraksiyonunu arttırdığı belirtilmiştir. Optimum şartlarda; liç sıcaklığının 85 °C, asit konsantrasyonunun 15 g/L, liç süresinin 24 saat, katı-sıvı oranı 0,078 g/mL, demir konsantrasyonu 5 g/L, redoks potansiyeli 410 mV Ag/AgCl, ve bakır sülfür mineraline piritin oranı 2:1 alındığında en yüksek bakır ekstraksiyonunun %80 olarak elde edildiği belirtilmiştir [44].

Kalkopiritin sülfürik asit ortamında sodyum nitrat ile liç kinetiğinin incelendiği bir başka çalışmada, optimum liç koşullarını ve reaksiyon kinetiğini belirlemek için çeşitli parametrelerde deneysel çalışmalar yapıldığı belirtilmektedir. Yapılan araştırmalarda partikül boyutunun azalması, sülfürik asit ve sodyum nitrat konsantrasyonlarının artması ile bakır ekstraksiyon veriminin arttığı belirtilmiştir. Ayrıca karıştırma hızı 100 rpm olarak belirlendiği, buna karşın karıştırma hızının artmasıyla ekstraksiyon veriminin düştüğü, sıcaklığın ise 70 °C’den 90 °C’ye artışıyla 120 dk’ da konsantredeki bakırın ekstraksiyon veriminin %28 ‘den %70’e çıktığı belirtilmiştir. Kalkopiritin çözünme kinetiğini tanımlamak için ise karışık kontrol kinetik modeli kullanılmış ve çözünme prosesinin aktivasyon enerjisi 83 kJ/mol olarak tespit edildiği belirtilmiştir [45].

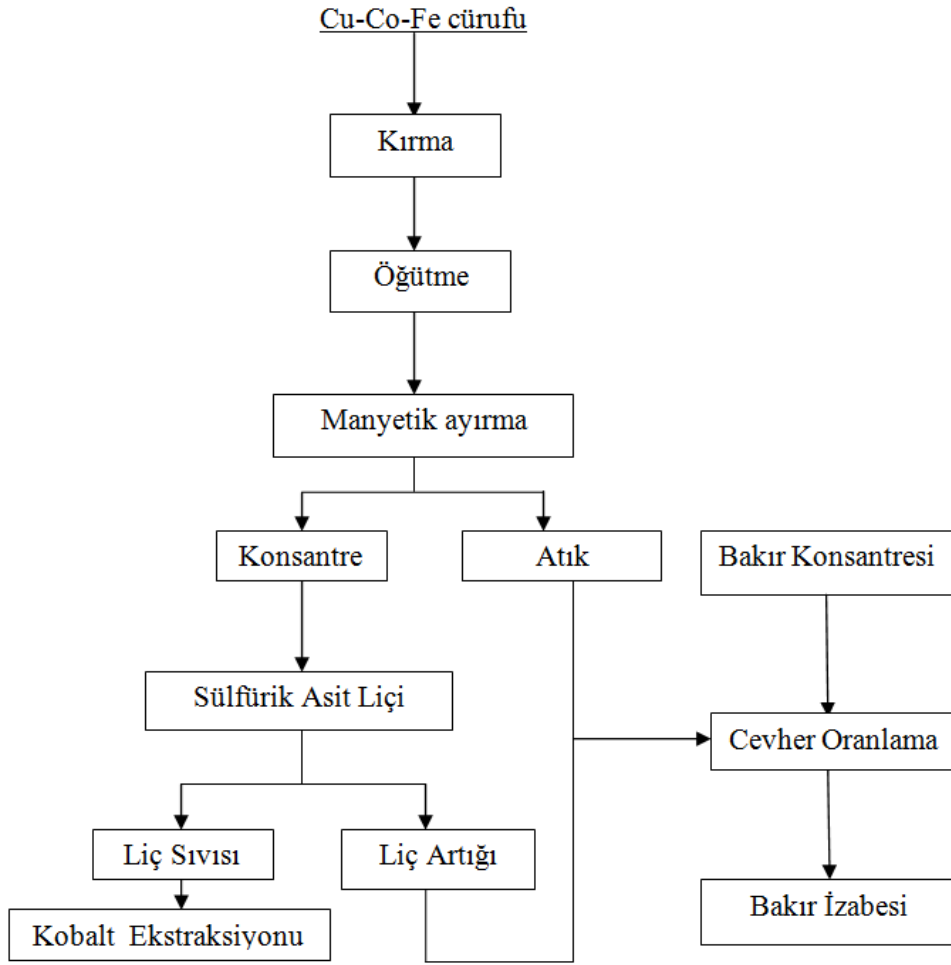
Kalkopirit konsantresinin, özellikle yükseltgen liç ortamlarında çoğunlukla düşük çözünme kinetiğine sahip olup, bakır ekstraksiyon veriminin de düşük olması kalkopiritin hidrometalurjik üretimi önündeki en büyük problem olarak bilinir. Söz konusu konsantresinin ekstraksiyon verimini geliştirmek amacıyla yapılan bir çalışmada, sülfidik kalkopiritin (CuS ve FeS_2 karışımı) liçinden bakır kazanımının liç ortamına bağlı olarak hızlı ve seçimli olabileceği rapor edilmiştir. Bu amaçla yapılan deneysel çalışmalarda sülfidik kalkopiritin, sülfürik asit ve oksijen basıncı altında liç veriminin incelendiği belirtilmektedir. Çeşitli parametrelerin incelendiği deneysel çalışmaların sonuçlarına göre, karıştırma hızının 500 rpm ve sülfürik asit konsantrasyonunun 0,1 M in üzerinde olması durumunda liç oranında fazla değişimler görülmediği, sıcaklığın ise 90 °C'den 108 °C 'ye çıkmasıyla hem bakır hem de demir ekstraksiyonunda artışlar görüldüğü, bakır ve demir kazanımının sırasıyla %95 ve %70 dolaylarında olduğu belirtilmiştir. Diğer taraftan oksijen kısmi basıncı ve liç süresinin artmasıyla birlikte liç veriminin arttığı buna karşın bakır/demir seçiciliğinin düştüğü belirtilmiştir [46].

Klor ve sülfat çözeltilerinde kalkopiritin liç ekstraksiyon veriminin araştırıldığı çalışmada HCl , H_2SO_4 veya $\text{HCl} - \text{H}_2\text{SO}_4$ karışımından oluşan 3 tip liç çözeltisinin kullanıldığı belirtilmiştir. Klorlu çözeltide kalkopiritin liç verimi davranışının ORP (Oksidasyon Redüksiyon Potansiyeli) oranının düşmesiyle artmakta olduğu belirtilmiştir. Ayrıca kritik potansiyelin artışının kalkopiritin liç oranını arttırdığı ve klorit çözeltisinde cuprous türlerinin chlorocuprate (I) iyonları şeklinde varlığı, kritik potansiyeli sülfat çözeltisine göre daha hızlı şekilde arttırdığı ve kritik potansiyelin artışı ile de kalkopiritteki Cu metali ekstraksiyonunun arttığı belirtilmiştir [47].

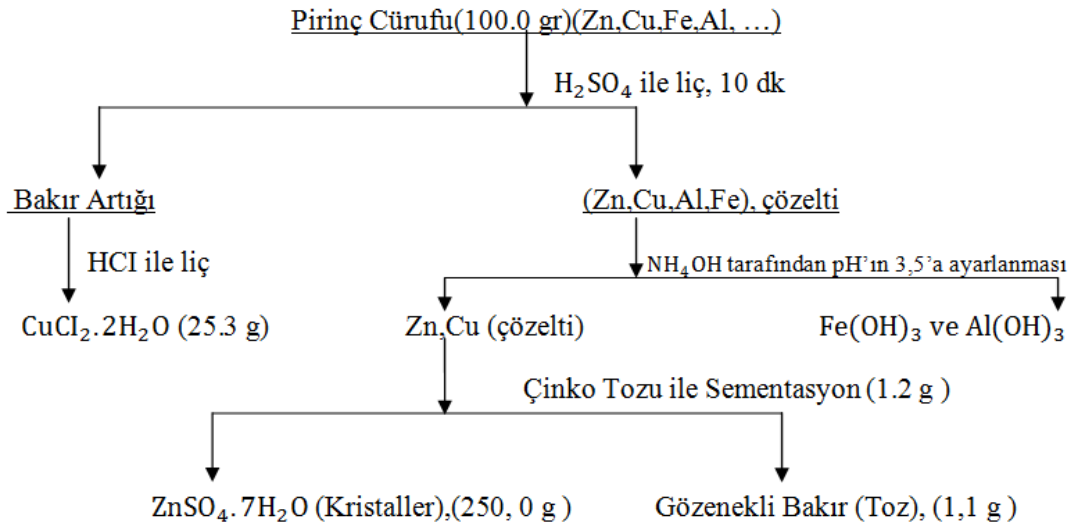
Kalkopirit-enargit konsantresi karışımının (2:1 oranında) 350-450 °C arasında elementel sülfür ile sülfürizasyonunu takiben sülfürik asit ve oksijen basıncı altında çeşitli parametrelerde liç deneylerinin incelendiği belirtilmiştir. Sülfürizasyon işlemi sonucunda kalkopirit, kovelit (CuS) ve pirit (FeS_2) yapısına dönüşür iken, enargitin yapıda dönüşmeden kaldığı belirtilmektedir. Daha sonra sülfürizasyona uğramış kalkopirit, enargit ve kalkopirit-enargit karışımının söz konusu liç çözeltisinde Cu ekstraksiyon verimi araştırıldığı, buna göre sadece enargit konsantresi ile liç deneylerinde bakır kazanımı %45 dolaylarında iken, söz konusu karışımın ise bakır ekstraksiyon verimi %99 dolaylarında

olduğu belirtilmiştir. Karışımdaki değerli metalin çözünmesinin saf enargitdeki çözünmeden daha fazla olması ise sülfürizasyon sonucunda oluşan pirit yapısının galvanik etkisinden ya da liç sisteminde ferrik iyon oluşumundan kaynaklandığı şeklinde rapor edilmiştir. Ayrıca sıcaklık değişiminin ekstraksiyon verimi üzerine basınç değişimine göre daha etkin bir parametre olduğu bildirilmektedir [48].

Bakır konverter cürufundan Cu ve Co kazanımı için manyetik ayırma(MS)- sülfürik asit liçinin(SAL) deneysel olarak çalışıldığı bildirilmektedir. Söz konusu cüruftaki ana kobalt ve bakır cevheri için mineralojik analizler sırasıyla kobalt-demir alaşımı (manyetik madde) ve bornit-kalkosit (manyetik olmayan madde)’den oluştuğu XRD analizleri ile rapor edilmiştir. Deneysel çalışmaların ilk etabında cüruf bir kırma ve öğütme işlemine tabi tutularak öğütme sonucunda oluşan ürün bir manyetik ayırmayla kobaltın %95,75’i ayrılmış, bakır ve demirin ise sırasıyla %87,58 ve %44,39’u atıkta bırakıldığı belirtilmiştir. Optimum koşullar altında sülfürik asitle yapılan liç çalışmalarında cüruftaki kobaltın %99,8’i selektif şekilde çözelti ortamına alınır iken, bakırın % 99,86’sı atık liç bakiyesinde bırakıldığı belirtilmiştir. MS-SAL yöntemlerinde artıkta bırakılan bakır cevheri birleştirilerek, liç yöntemi ile kazanılmaktan ziyade doğrudan ergitme fırınlarına gönderilerek bakırın neredeyse tamamı metal halde elde edildiği belirtilmektedir. Bu durum Şekil 4’de önerilen bir akım şeması ile belirtilmiştir [49].



Şekil 4. Bakır konverter cürufundan bakır ve kobalt kazanımı için önerilen akım şeması [49]



Şekil 5. Pirinç cüruflarından çinko, bakır, demir ve alüminyumun ayrılması için önerilen akım şeması [43]

Seramik hammaddesi olarak kullanılan bir kaolenli kil örneğinden demiri uzaklaştırmak için yapılan çalışmaların birinde oksalik asitin iyi bir kompleks yapıcı özelliği taşıdığı ve genellikle endüstriyel hammaddelerde bulunan az miktardaki demirin uzaklaştırılmasında kullanıldığı, zira kuvars gibi endüstriyel hammaddelerin kullanılabilmesi için demir içeriğinin %0,01-0,1 aralığında olması gerektiği belirtilmiş, bundan dolayı söz konusu yapılan çalışmada farklı organik asitlerin (asetik, formik, sitrik, askorbik, saksinik, tartarik ve oksalik asit) performansı değerlendirilmiş ve oksalik asit demir giderme için en uygun liç reaktifi olarak belirlenmiştir [50].

Oksalik asit kullanarak hematitin çözünürlüğünün incelendiği bir çalışmada, sıcaklık, oksalat konsantrasyonu ve pH'nın etkisinin incelendiği belirtilmektedir. Ayrıca deneylerin argon gazı kullanılarak oluşturulan inert atmosfer şartlarında, normal atmosfer şartlarda ve görünür bölge ışık altında ve karanlıkta yapıldığı belirtilmektedir. Elde edilen sonuçlara göre ışık altında ve inert atmosfer şartlarında gerçekleştirilen deneylerde hematit çözünürlüğünün çok daha hızlı olduğu vurgulanmaktadır [51].

Oksalik asit kullanarak demir oksidin çözünürlüğünün incelendiği bir başka çalışmada sonuç üzerinde en etkin kritik parametrenin pH olduğu ve yapılan deneyler sonucu optimum pH aralığının 2,5-3,0 olarak belirlendiği vurgulanmaktadır. Diğer taraftan demir oksalatın çöktürülmesi için bir dizi çalışma yapıldığı ve pH'nın kontrol edilmesi şartıyla NH_4OH in nötralizasyonda kullanılmasının daha stabil çözünebilir oksalat fazları oluşturduğu belirtilmektedir [52].

Feldspattaki demirin oksalik asit liçi ile uzaklaştırılması ile ilgili yapılan bir çalışmada, sıcaklık ve liç süresi parametrelerinin incelendiği belirtilmektedir. Optimizasyon deneyleri sonucunda feldspatdaki demirin %72,59'nun giderildiği saptanmıştır. Ayrıca çalışmada kullanılan oksalik asidin bir organik asit olduğu için çevresel açıdan bir sorun teşkil etmediği ve ekonomik olarak da uygun olduğundan bahsedilmektedir [53]. Ayrıca yapılan bir çalışmada da oksalik asidin hem yükseltgen hem de indirgen olarak çift yönde rol oynadığı belirtilmiştir[54]. Oksalik asidin tehlikeli atıkların bertaraf edilmesinde de etkin bir kompleks oluşturucu etkiye sahip olduğu başka bir çalışmada ayrıca vurgulanmaktadır [55].

Oksalik asit ile düşük tenörlü kaolinden demirin uzaklaştırılmasının liç kinetiğini incelediği çalışmada partikül boyutu, asit konsantrasyonu ve reaksiyon sıcaklığı parametrelerinin incelendiği belirtilmektedir. Elde edilen sonuçlara göre çözeltiye geçen demirin artan oksalik asit konsantrasyonu, sıcaklık ve düşen partikül boyu ile arttığı vurgulanmaktadır. Ayrıca reaksiyonun difüzyon kontrollü yürüdüğü ve aktivasyon enerjisinin 46,32 kJ/mol olduğu belirtilmektedir [56].

Çeşitli organiklerle TiO_2 nin çözünürleştirilmesi üzerinde yapılan bir çalışmada askorbik asit, oksalik asit ve L-cysteine nin kullanıldığı ve en iyi sonucun askorbik asitle alındığı belirtilmektedir. Askorbik asidin tek başına kullanıldığı şartlarda % 45 TiO_2 çözeltiye alınırken oksalik asidin kullanıldığı şartlarda çözeltiye geçen TiO_2 nin % 40 olduğu belirtilmektedir. Diğer taraftan askorbik asit ile birlikte eşit molar konsantrasyonda oksalik asit ilave edildiği ve çözeltiye geçen TiO_2 nin 2,5 saatte % 60 olduğu belirtilmektedir [57].

Oksalik asit ile kırmızı çamurdan demirin selektif olarak uzaklaştırılması üzerine yapılan bir çalışmada, demirin ortamdan uzaklaştırılmasını daha ekonomik hale getirmek için kırmızı çamurun seyreltik hidroklorik asit ile yıkanarak ortamdan Ca, Na ve K' un farklı formlarda ortamdan uzaklaştırıldığı belirtilmektedir. Sonrasında belirtilen ön safhadan geçmiş kırmızı çamurun sülfürik asit ortamında oksalik asit ile liç işlemine tabi tutulduğu ve çözeltiye %94 demirin geçmesine karşın %21 'de alüminyumun geçtiği belirtilmiştir. Ayrıca filtrasyon işleminden sonra kalan liç bakiyesinde %0,69 demirin bulunduğu ve bu durumda söz konusu liç bakiyesinin refrakter malzeme üretiminde kullanılabileceği söylenmiştir. Çözeltideki oksalatlı formun yanı sıra ortama Fe(III) halinde geçen demirin ise Fe(II) formuna indirgenmesini sağlamak için çözeltiye demir hurdaları atılarak sülfürik asitli ortamda tekrardan bir liç işlemi yapıldığı ve ortamda $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ve H_2SO_4 'den oluşan bir çözelti oluştuğu ve bu çözeltinin filtrasyon işleminden sonra kristalizasyon basamağından geçirilerek oksalik asit kristallerinin elde edildiği ve bunun önceki liç basamaklarında kullanılmak üzere stoklandığı söylenmiştir [58].

Oksalik asit kullanılarak kullanılmış lityum iyon bataryalarından kobalt ve lityumu geri kazanmak için yapılan bir çalışmada, geleneksel proseslerde metali kazanmanın

oldukça karmaşık ve zor olduğu ama oksalik asit liçi ve filtreleme gibi işlemlerle söz konusu değerli metali bataryalardan kazanmanın oldukça kolay ve seçimli olduğu belirtilmiştir. Buna göre yapılmış deneysel liç çalışmalarında lityum ve kobaltın sırasıyla %98 ve %97'nin ekstrakte edildiği vurgulanmaktadır [59].

Bu çalışmada, sülfürlü bakır cevherlerinden biri olan kalkopirit konsantresinden metrallerin ekstraksiyonu iki kademeli bir liç prosesi ile seçimli olarak kazanılması araştırılmıştır. Bu amaçla birinci kademe liç işleminde hidrojen peroksit varlığında oksalik asit liçi ile demirin uzaklaştırılmasından sonra ikinci kademe liç işleminde katı bakiyede zenginleşen bakırın seçimli olarak kazanılması amaçlanmıştır. Literatür araştırmasından görüleceği üzere oksalik asit çeşitli endüstriyel hammaddelerde demirin uzaklaştırılması amacıyla kullanılmış olup, bakır cevherinden hidrometalurjik olarak metal ekstraksiyonu için oksalik asitin kullanıldığı herhangi bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Oksalik asitin bakır ve demir ile oluşturduğu bileşiklerin çözünürlük farkından yola çıkarak literatürdeki bu boşluğun doldurulması amacıyla bu tez çalışması yapılmıştır.

4. MATERYAL VE METOT

4.1 Kalkopirit Konsantresinin Temini, Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Deneylerde kullanılan kalkopirit konsantresi, Elazığ ili Maden ilçesinde bulunan flotasyon tesisinden temin edildi. Temin edilen örneklerin kimyasal ve mineralojik açıdan karakterizasyonu, daha önce tarafımızdan yapılan çalışmalarda gerçekleştirilmiş olup bazı analizlerin tekrar edilmesi ile elde edilen veriler güncellenmiştir. Bu kapsamda, temin edilen flotasyon konsantresi örneklerinin %90'ı 200 mesh elekten geçirildikten sonra elde edilen elek altı önce laboratuvar zemininde ince tabaka halinde serilerek havada, daha sonra 50°C'ye ısıtılmış etüvde bir gece kurutuldu. Kurutulmuş örneklerin kimyasal analizlerini gerçekleştirmek üzere mikrodalga parçalama ünitesi yardımı ile örneklerin tamamının çözeltiye alınmasını takiben metaller yönünden analizi atomik absorpsiyon spektrometresinde (Perkin-Elmer, AAnalyst 400) gerçekleştirildi. Bu amaçla kullanılan çözünürleştirme yöntemi, uygun miktarda alınan (0,100 g $\pm$ 0,001) kalkopirit konsantresi örneklerinin vida kapaklı teflon kaplara konulmasından sonra üzerine yeterli miktarda HCl ve HNO₃ ilave edilmesi ve aynı anda 24 adet örneğin çözünürleştirilmesine imkân veren bir mikrodalga fırınına (CEM-MarsX) yerleştirilmesinden ibarettir. Sıcaklık ve basınç ölçüm prop bağlantıları yapıldıktan sonra belirli sıcaklık değerinde katı örneklerin tamamı çözeltiye alındıktan sonra mikro dalga fırını soğutulmuş ve elde edilen çözünürleştirme ürünü çözeltiler 50 mL'lik balon jojelere aktarıldı ve son hacimlere distile su ile tamamlandıktan sonra metaller yönünden analizleri yapıldı. Bu şekilde kalkopirit örneklerinden 25 adet çözünürleştirme işlemi yapılarak elde edilen değerlerin ortalaması alındı. Kalkopirit konsantresinin kimyasal bileşimi Tablo 3'de görülmektedir.

Tablo 3. Kalkopirit konsantresinin kimyasal analizi

Element	Al	S	Cu	Fe	K	Mn	Si	Pb
%	0.30	29.36	28.31	28.52	0.52	0.11	1.12	0.37
Element	Co	Ni	Zn					
mg/kg	947	490	802					
KK*:%	13.36	*Kızdırma Kaybı: 900 °C						

Örneklerin kükürt içeriklerinin belirlenmesi gravimetrik olarak BaSO_4 ve X-ışını floresans yöntemiyle gerçekleştirildi[60]. X-ışını yöntemi ile yapılan analizlerde uygun miktarda tartılmış numunelerin X-ışınına maruz bırakılması neticesinde elde edilen verilerin tanımlanması ile gerçekleştirildi. Gravimetrik tayinde ise kalkopirit konsantresinden 2,5 g hassas bir şekilde tartılarak bir kapsül içerisinde 30 mL derişik HNO_3 ve 10 mL derişik HCl ile bir gece reaksiyona bırakıldı. Daha sonra bir su banyosu üzerinde kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Elde edilen kalıntıya 25 mL derişik HCl ilave edilerek tekrar kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Kuru haldeki kapsül içeriği 5 mL derişik HCl ilave edildikten sonra 100 mL kaynar su ile alındı ve mavi bant süzgeç kâğıdından süzöldü. Kalıntı önce soğuk, sonra sıcak su ile yıkandı. Oluşan süzöntüler ısıtıldı ve 50 mL % 10'luk NH_3 çözeltisi ilave edilerek çöktüröldü. Çökeltiliyi içeren karışım $70\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 15–20 dk ısıtıldıktan sonra tekrar süzöldü. Alınan süzöntü HCl ile metil oranj indikatörlüğünde nötrale edildi. Nötrale edilmiş bu çözeltiye 100 mL kaynar suda 10 g BaCl_2 'ün çözölmesiyle hazırlanan çözelti yavaş yavaş ilave edilerek BaSO_4 'ın çökmesi sağlandı. Çökme olayının tamamlanması için bir süre bekletilen karışım kül içeriği çok düşük olan ve belli olan bir mavi bant süzgeç kâğıdından süzöldü. Çökeleği içeren süzgeç kâğıdı kurutuldu. Sabit tartıma getirilmiş bir porselen krozeyle alınan süzgeç kâğıdı, önce bek alevinde sonra da kül fırınında $900\text{ }^\circ\text{C}$ 'de yakılarak elde edilen kalıntının tartılmasıyla BaSO_4 miktarı belirlendi. Buradan da kükürt miktarı hesaplanarak ve analizde kullanılan örnek miktarı göz önüne alınarak % kükürt içeriği hesaplandı. Kükürt analizleri için de her bir kalkopirit örneği için 5 paralel örnekle çalışıldı. Bulunan sonuçların ortalaması alındı.

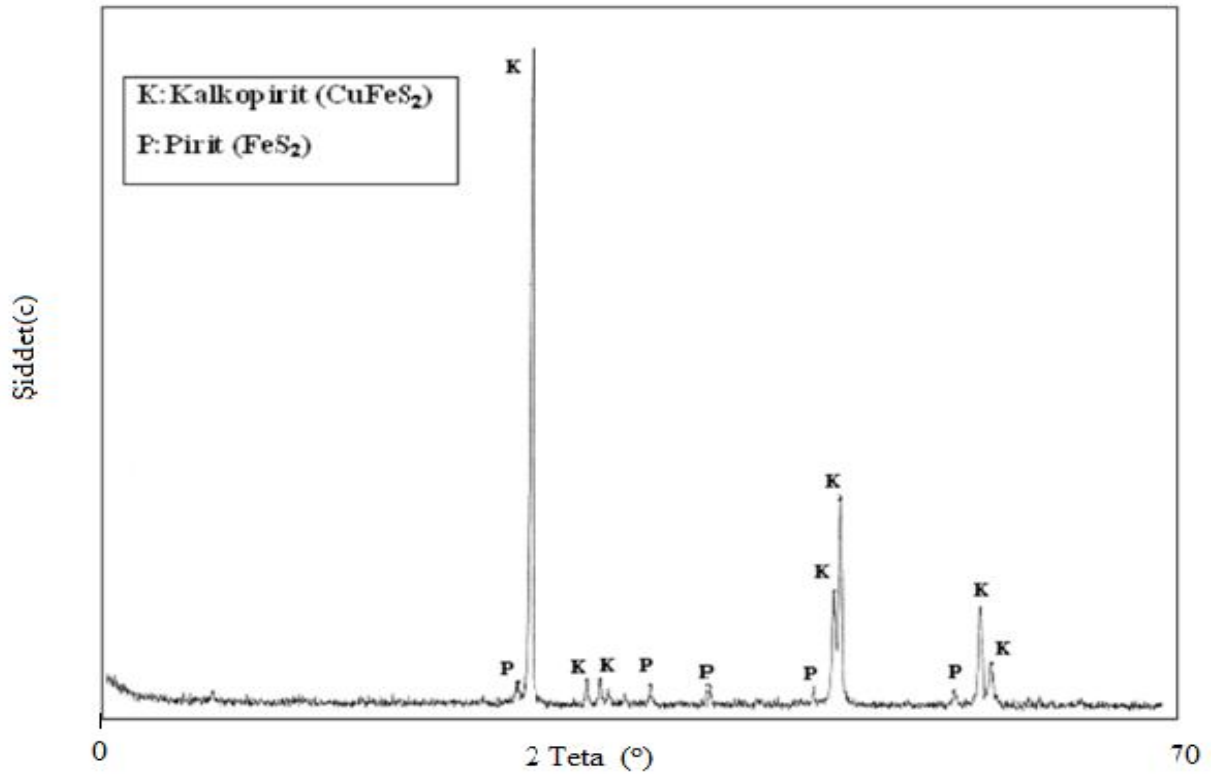
Örneklerde kızdırma kaybı tayinleri için, porselen kapsüller $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 6 saat süreyle sabit tartıma getirildi ve desikatörde soğutuldu. Boş ağırlıkları belirlenen kapsüllere 10,0 g $\pm 0,001$ g hassasiyetle tartılarak alınan örnekler, $900\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 4 saat süre ile ısıtıldı. Daha sonra desikatörde soğutularak tartılan örneklerin, ilk ve son tartımları arasındaki farktan kızdırma kayıpları hesaplandı. Bu şekilde kalkopirit konsantresi için yapılan 5 analizin ortalaması alındı.

Deneylerde kullanılan kalkopirit konsantresinin, birinci ve ikinci etap liç işleminin sonrası mineralojik yapılarının aydınlatılması için bazı analizler yapıldı. Bu analizler X-ışını Difraksiyon (XRD) yöntemi ile yapıldı. Bu amaçla TÜBİTAK (MAM) Marmara

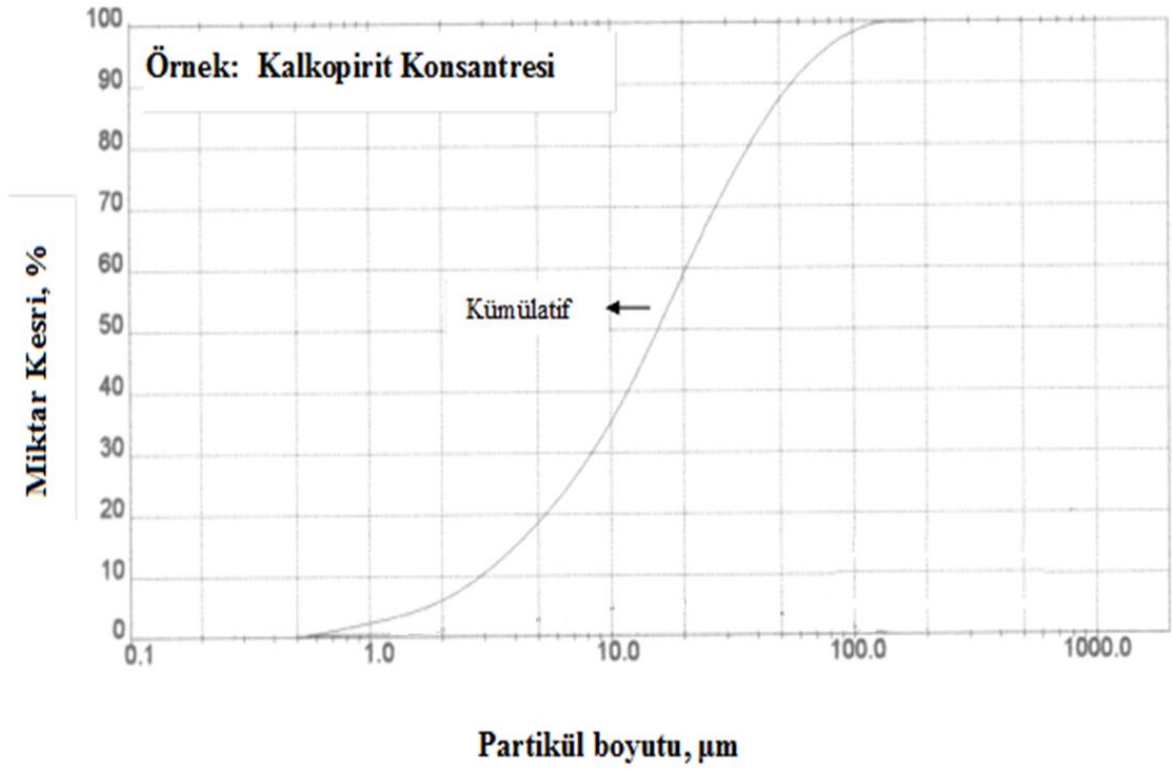
Araştırma Merkezi Malzeme ve Kimya Teknolojileri Araştırma Enstitüsü bünyesindeki laboratuvarlarda bulunan Shimadzu XRD-6000 ve İnönü Üniversitesi Merkez Laboratuvarları'nda bulunan Rigaku RadB-DmaxII X-ışını Difraktometreleri kullanıldı. Analizler Cu X ışını tüpü kullanılarak ve $\lambda=1.5405$ °Å dalga boyunda gerçekleştirildi. Bu şartlar altında alınan difraktogramlar, JPDS-ICCD PDF kartları yardımıyla değerlendirilerek, örneklerde mevcut mineral fazları kalitatif olarak belirlendi (Şekil 6).

Kalkopirit konsantresinin partikül boyut dağılımı ve spesifik yüzey alanı ölçümleri sırasıyla TUBİTAK-MAM (Malvern Instruments MasterSizer X) ve Fırat Üniversitesi Kimya Mühendisliği laboratuvarlarında (Micromeritics ASAP 2020) gerçekleştirildi. Partikül boyut dağılımı sonuçlarına göre örneklerin partikül boyutunun $d(0,10)=2,90$ µm, $d(0,50)=15,65$ µm, $d(0,90)=56,03$ µm olduğu ve BET yüzey alanı değerinin ise $0,532$ m²/g olduğu belirlendi. Kalkopirit konsantresinin partikül boyut dağılımına ilişkin diferansiyel ve kümülatif eğriler Şekil 7'de görülmektedir.

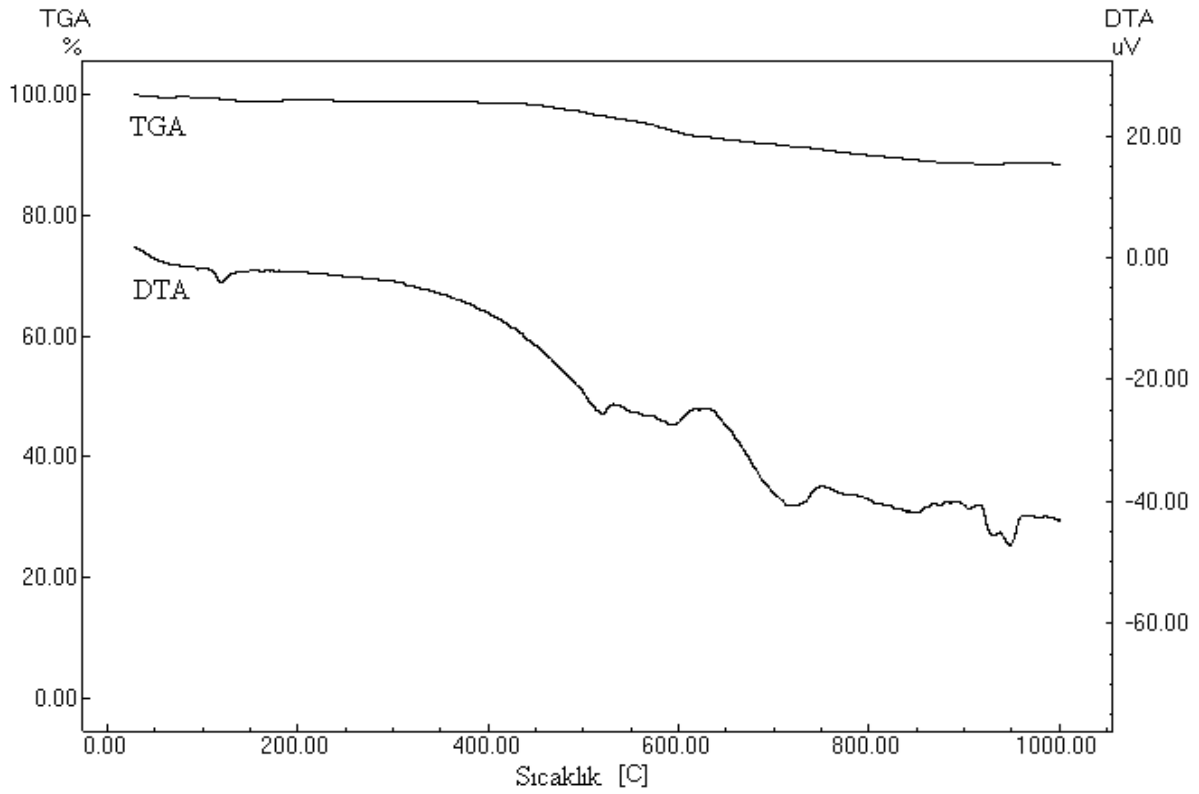
Diğer taraftan, liç verimini artırmaya yönelik yapılacak termal bozunma deneylerinde önemli fikirler vermesi açısından kalkopirit konsantresinin termal analiz işlemleri Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya bölümü laboratuvarlarında (Shimadzu TA 60- WS) konsantrenin alumina kapsül kullanılarak hava atmosferinde 10°C/dk ısıtma hızında, oda sıcaklığından 1000°C sıcaklığa kadar ısıtılmasıyla gerçekleştirildi (Şekil 8). Elde edilen sonuçlara göre DTA-TG analizlerinde 900°C sıcaklıkta belirlenen ağırlık kaybı % 12 civarında olduğu görülmektedir. Bu sonuçların aynı sıcaklıktaki kızdırma kaybı değerleri ile uyum içinde olduğu söylenebilir. Ayrıca DTA analizi sonuçlarına göre yaklaşık 400-500°C sıcaklık bandından sonra ısı akışının düşmeye başladığı, bu olayın muhtemel sebebinin ise önceden oluşmuş demir (III) sülfat bileşiklerinin bozunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir[61, 62, 63].



Şekil 6. Kalkopirit konsantresinin X-ışını difraktogramı ve belirlenen mineral fazları



Şekil 7. Kalkopirit konsantresinin kümülatif partikül boyut dağılımı



Şekil 8. Kalkopirit konsantresinin DTA-TG analizi sonuçları

4.2. Deneysel Metot

Bu çalışmada, Elazığ ili Maden ilçesinde bulunan bakır işletmesine ait kalkopirit konsantresinden bakırın seçimli olarak kazanımı iki kademeli bir liç yöntemi ile incelenmiştir. Bu amaçla yapılan çalışmaları esasen kalkopirit konsantresinden demirin uzaklaştırılmasını içeren birinci kademe liç çalışmaları ve elde edilen liç bakiyesinde zenginleşen bakırın kazanılmasına yönelik yapılan ikinci etap liç çalışmaları şeklinde sınıflandırmak mümkündür. Birinci etap liç çalışmasında kalkopirit konsantresinden demirin uzaklaştırılması amacıyla konsantrenin oksalik asit ($H_2C_2O_4$) varlığında hidrojen peroksit (H_2O_2) ile liç edilmesinde ekstraksiyon verimi üzerinde liç sıcaklığı, oksalik asit konsantrasyonu, hidrojen peroksit konsantrasyonu, sıvı-katı oranı ve karıştırma hızının etkisi liç süresine karşılık birlikte incelendi. Birinci etap liç çalışmaları kapsamında ayrıca sülfürik asit (H_2SO_4) varlığının liç verimine olan etkisi farklı asit konsantrasyonlarında hazırlanan sülfürik asitli çözeltilerle liç edilmesi şeklinde gerçekleştirildi. Birinci etap liç çalışmaları hesaplı miktarda tartılmış kalkopirit konsantresinin farklı konsantrasyon

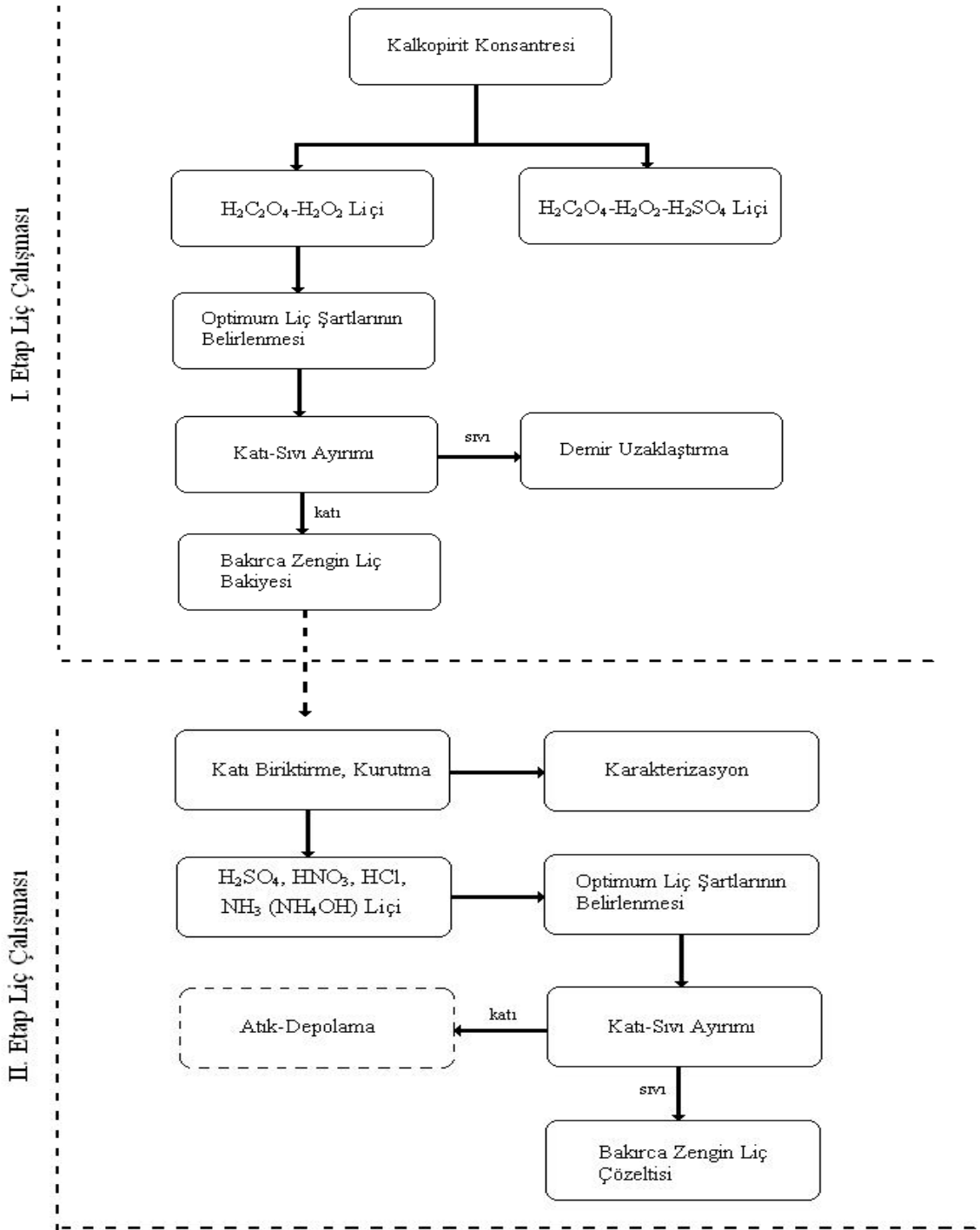
aralığına sahip liç çözeltileri ile farklı liç süresinde temas ettirilmesi şeklinde yürütüldü. Belirlenen liç süresinin sonunda elde edilen çözeltilerde sıvı-katı ayrımı mavi bant süzgeç kağıdı kullanılarak yapıldıktan sonra çözeltilerin başta bakır ve demir olmak üzere metaller yönünden analiz edilmesi AAS yardımı ile gerçekleştirildi. Birinci etap liç çalışmalarının amacını oluşturan demirin uzaklaştırıldığı bakırın ise katı bakiyede bırakıldığı deneysel şartlar optimize edildikten sonra ikinci liç etabında kullanılmak üzere optimum şartlarda yapılan seri deneylerde elde edilen liç bakiyeleri biriktirildi. Optimum şartlarda yapılan paralel deneylerde elde edilen liç bakiyeleri önce filtre kağıdı üzerinde laboratuvar şartlarında kurutulduktan sonra bir spatül marifeti ile liç bakiyesinin dikkatlice sıyrılmasından sonra elde edilen katı kütle 50 °C'ye ısıtılmış etüvde bir gece bekletildi. Etüvde bekletilerek tamamen kurutulmuş liç bakiyeleri ikinci etap liç çalışmalarında kullanılmak üzere ağzı kapaklı plastik kaplara konularak muhafaza edildi.

İkinci etap liç çalışmaları, elde edilen liç bakiyelerinin çeşitli kimyasallarla temas ettirilmesi neticesinde bakiyede zenginleşen bakırın çözeltiliye alınması şeklinde yürütüldü. Bu amaçla, kurutulmuş ve kimyasal bileşimi belirlenmiş olan birinci etap liç bakiyesi örnekleri atmosfer basıncı şartları altında H_2SO_4 , HNO_3 , HCl ve NH_3 (NH_4OH)'ın farklı konsantrasyonlarında hazırlanan çözeltiler ile liç edildi. İkinci etap liç çalışmaları da sirkülasyonlu su banyosu ile teçhiz edilmiş bir küvet yardımı ile çoklu manyetik karıştırıcıda yürütüldü. Belirli miktarda hassas terazide tartılan liç bakiyesi örnekleri, erlen içerisinde çeşitli reaktanlarla temas ettirildi ve ön görülen liç süresi sonunda elde edilen karışım mavi bant süzgeç kağıdından süzülerek temiz çözeltinin metaller yönünden analiz edilmesi sağlandı. Bu deney grubunda çözeltiliye bakırın en fazla geçtiği, demirin ise en az geçtiği liç ajanı belirlendikten sonra bu reaktan varlığında liç süresi, liç sıcaklığı ve sıvı-katı oranı değişiminin sonuç üzerindeki etkisi incelendi.

İkinci etap liç işleminde optimum liç şartları belirlendikten sonra bu şartlarda yapılan bir seri deneyden elde edilen ikinci etap liç bakiyesi örnekleri süzgeç kağıdında biriktirildi, laboratuvar ortamında ve bir gece etüvde kurutulduktan sonra karakterizasyon işlemlerini gerçekleştirmek üzere çeşitli enstrümantal analiz cihazlarının bulunduğu laboratuvarlara gönderildi.

Birinci kademe liç işlemi sonucunda elde edilen bakiyeden bakırın kazanılması amacıyla yapılan liç işleminde ekstraksiyon verimini artırmaya yönelik çeşitli deneyler yapıldı. Bu grup deneylerde elde edilen liç bakiyelerinin bir kül fırınında 200-400 °C sıcaklık aralığında 1 saat süre ile termal bozundurulmasını takiben elde edilen örneklerin farklı reaktanlar ile liç edilmesi şeklinde gerçekleştirildi. Bunun için birinci kademe liç işleminde elde edilen bakiyeler biriktirildi ve her defasında 8 g örnek porselen kapsüle konularak önceden ısıtılmış fırına yerleştirildi. Ön görülen sürenin sonunda porselen kapsül fırından uzaklaştırıldı ve çeşitli liç reaktanları varlığında çoklu manyetik karıştırıcı yardımı ile liç işlemine tabi tutuldu.





Şekil 9. Deneysel çalışma akım şeması

4.3. Liç Çözeltilerinin Hazırlanması

Bu çalışmada kalkopirit konsantresinden metallerin ekstraksiyonu iki kademeli liç yöntemi ile birinci aşamada konsantredeki demirin uzaklaştırılması neticesinde katı bakiyede bakırın zenginleştirilerek yapının bozulması/gevşetilmesi, ikinci kademedeki yapılan liç çalışmaları ile katı bakiyeden bakırın seçimli olarak kazanılması amaçlanmıştır.

Bu nedenle birinci kademe liç çalışmalarında özellikle kalkopirit yapısının bozulmasında etkin rol oynayacak güçlü bir yükseltgen olan hidrojen peroksitten (% 35 H_2O_2 -Merck 1,08600) hazırlanan çözeltiler kullanıldı. Birinci kademe liç çalışmalarında seçimli olarak demirin uzaklaştırılarak bakırın katı bakiyede bırakılması amacıyla liç çözeltilerinde ayrıca oksalik asit tuzu (Merck 1,00492,1000) kullanıldı. Bu etapta yapılan deneylerde hesaplı miktarda hassas terazide tartılan oksalik asit tuzu balon jojeye konulduktan sonra bir miktar destile su ilave edildi, gerekli hacimde hidrojen peroksit eklenerek son hacme su ile tamamlandı. Birinci kademe liç çalışmalarının yürütüldüğü bir grup deneyde ise oksalik asit ve hidrojen peroksit karışımından oluşan çözeltilere farklı hacimlerde sülfürik asit (% 96'lık H_2SO_4 -Riedel-de Haen, 07208) ilave edilerek son hacime tamamlandıktan sonra kalkopirit konsantresinin eklenmesi ile liç işlemi başlatıldı.

İkinci kademe liç çalışmalarında katı bakiyeden bakırın kazanılması için çeşitli liç reaktanlarının sonuç üzerindeki etkisi incelendi. Bu grup deneylerde kullanılan liç reaktanları sülfürik asit (H_2SO_4), hidroklorik asit (%37 HCl -Merck 1,00317,2501), nitrik asit (%65 HNO_3 -Merck 1,00443,2500) ve amonyak (%25 NH_3-NH_4OH -Merck 1,05422,2500) olup, gerekli miktarda alınarak son hacime destile su ile tamamlanıp üzerine liç bakiyesinin ilave edilmesi ile birlikte liç işlemi başlatıldı.

4.4. Deney Sistemi ve Kullanılan Cihazlar

Bu çalışmada, kalkopirit konsantresinden metallerin seçimli olarak iki kademedeki liç edilmesi esasen atmosferik koşullarda gerçekleştirilen liç işlemleri ile yürütüldü. Çalışmada, gerek birinci gerekse ikinci kademe liç işlemlerinde kullanılan sistem, aynı anda 15 adet erleni eşit hızda karıştırmaya imkân tanıyan ve karıştırma hızı 1000 rpm'e

kadar ayarlanabilen çoklu manyetik karıştırıcı ve bu karıştırıcı üzerine yerleştirilmiş su giriş-çıkışının yapılabildiği ince camdan imal edilmiş bir küvet düzeneği ile gerçekleştirildi (Multi stirrer-BM 302 ve Multi channel stirrer-MS53M). Çoklu manyetik karıştırıcıda eş zamanlı başlatılan deneyler, ön görülen liç süresinin sonunda manyetik karıştırma durduruldu ve karışım mavi bant filtre kağıdı kullanılarak süzüldü.

Diğer taraftan, liç öncesi numunelerin ve liç sonrası arta kalan bakiyelerin daha sonraki liç adımlarına hazırlamak amacıyla kurutulması, JSR marka 250 °C ‘ye kadar ayarlanabilen bir etüv yardımı ile yapılmıştır.

İkinci kademe liç işleminde metal ekstraksiyon verimini artırmaya yönelik yapılan deneylerde termal bozundurma işleminde Protherm (PLF 160/7) marka kül fırını kullanıldı. Önceden ısıtılmış fırına belirli miktarda tartılmış liç bakiyesi porselen kap içerisinde yerleştirildi. Ön görülen süre sonunda fırından uzaklaştırılan örnekler soğutma amacıyla bir desikatöre alındı ve oda sıcaklığına soğutulduktan sonra deneylerde kullanılmak üzere muhafaza edildi.

5. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. Teorik Temeller ve Konu Kapsamı

Bakır, doğada oksitli ve sülfürlü cevherler halinde bulunmakla beraber mevcut rezervlerin önemli bir kısmı sülfürlü cevherlerden oluşmaktadır. Kalkopirit (CuFeS_2), dünya bakır ihtiyacının önemli bir kısmını karşılayan ve sülfürlü bakır cevherlerinde en yaygın olarak karşılaşılan mineraldir. Kalkopirit, tabiatta genellikle pirit (FeS_2) gibi yan minerallerle birlikte bulunmakta ve flotasyon işlemi ile zenginleştirilerek konsantre haline dönüştürüldükten sonra genellikle pirometalurjik yöntemlerle işlenmektedir. Diğer taraftan oksitli cevherlerin tamamına yakını ve sülfürlü cevherlerin de az bir kısmı hidrometalurjik yöntemlerle işlenmektedir.

Kalkopirit konsantresinden pirometalurjik yöntemlerle bakırın üretimi, yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen bir izabe işlemiyle matın elde edilmesi ve takiben mattan konvertisaj işlemiyle blister bakırın elde edilmesi temel aşamalarından meydana gelir. Söz konusu bu yüksek sıcaklık işlemleri sırasında açığa çıkan gazlar önemli oranlarda SO_x 'leri (SO_2 ve SO_3) ihtiva eder. SO_x 'leri içeren bu gazlardan sülfürik asit üretmek mümkün olmakla beraber, bir sülfürik asit üretim tesisinin kurulması yüksek başlangıç yatırım maliyeti gerektirir ve ayrıca üretilen sülfürik aside pazar bulmak da oldukça güçtür. Bu nedenlerden dolayı genellikle SO_x 'leri içeren gazlar, atmosfere verilmekte ve bu da başta asit yağmurları olmak üzere önemli çevresel problemlere neden olmaktadır. Özellikle, oluşan asit yağmurları, pirometalurjik işlemler sonucu elde edilen ve fabrika sahasında önemli bir alan kaplayacak şekilde depolanan cüruflardan, başta bakır ve demir gibi metalleri çözerek önemli bir ağır metal kirliliğine yol açmaktadır. Artan çevresel duyarlılık nedeniyle, bu olumsuz sonuçların doğmasına meydan vermemek üzere, izabe tesislerinin gaz emisyonlarında bulunması gereken SO_x miktarları çevre kanunlarıyla sınırlanmıştır.

Diğer taraftan, zamanla aşırı tüketim nedeniyle mevcut kalkopirit cevherlerinin tenöründe meydana gelen düşüşler, pirometalurjik üretim yöntemlerinin ekonomikliğini azaltmaktadır. Endüstride çok yüksek safiyette metalik bakıra ihtiyaç duyulması ve pirometalurjik prosesler ile yüksek saflıkta bakır üretiminin ek saflaştırma işlemleri gerektirmesi, maliyetlerde önemli artışların meydana gelmesine neden olmaktadır.

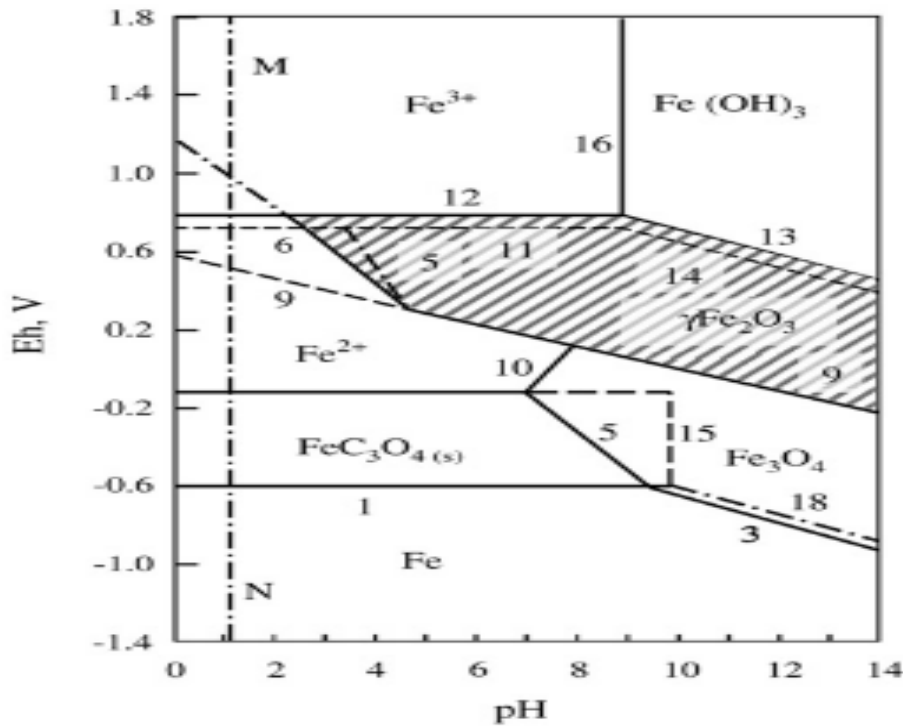
Örneğin, elektrik iletimi amacıyla kullanılacak bakır metalinin en az % 99,99 saflıkta olması arzu edildiğinden, elektrolitik olarak saflaştırılması gerekmektedir. İşte bu gibi nedenlerden dolayı, sülfürlü cevher ve konsantrelerin işlenmesi için pirometalurjik yöntemlere alternatif olabilecek yeni yöntemlerin geliştirilmesi yönündeki çalışmalar daha fazla önem kazanmıştır. Sağladığı çevresel ve ekonomik avantajlar nedeniyle pirometalurjik üretim tekniklerine en önemli alternatif, sulu ortamda gerçekleştirilen liç işlemlerine dayanan hidrometalurjik üretim yöntemleridir. Ancak, hidrometalurjik teknikler kullanılarak gerçekleştirilen bakır ekstraksiyonu sırasında düşük bakır ekstraksiyonu, elementel kükürt oluşumundan kaynaklanan pasifleşme etkisi ve liç çözeltisinin demir tarafından kontamine olması gibi problemlerin oluştuğu söylenebilir. Özellikle asidik bir liç ortamında çözeltiye fazla miktarda demir iyonlarının geçmesi, liç işlemini seçimli olmaktan uzaklaştırdığı gibi ileri rafinasyon ve saflaştırma işlemlerine gerek duymasından dolayı proses ekonomisini olumsuz yönde etkilemektedir. Literatürde mevcut demir giderme prosesleri (geotit, hematit ve jarosit) ise belirli şartların yerine getirilmesi (sıcaklık, basınç gereksinimi, amonyak kullanımı vb) gibi özel şartların sağlanmasını gerektirmektedir[64, 65, 66, 67, 68, 69].

Bu çalışmada, kalkopiritten bakır ekstraksiyonu için iki kademli bir liç prosesi uygulanmıştır. İlk etap liç çalışmasında kalkopirit bünyesinde bulunan demir, oksalik asit ve hidrojen peroksitten oluşan çözelti ile muamele edilerek uzaklaştırılması ve katı bakiyede bakırın çöktürülmesini kapsamaktadır. Çalışmanın ikinci etabı ise elde edilen liç bakiyesinin çeşitli liç reaktanları ile temas ettirilmesi ile seçimli ve yüksek verimde bakır kazanımını amaçlamaktadır.

Oksalik asidin oluşturduğu bakır oksalat bileşiğinin düşük çözünürlükte (20 °C'de $2,1627 \times 10^{-10}$ g/100 g H₂O) ve demir oksalat bileşiğinin nispeten daha yüksek çözünürlükte (0,008 g/100 g H₂O) olması özelliğinden faydalanılarak kalkopirit bünyesinde bulunan demirin oksalat ve/veya çeşitli demir tuzları formunda kalkopirit konsantresinden uzaklaştırılabileceğini akla getirmektedir. Birinci etap liç işlemini kapsayan bu bölümde oksalik asit ile birlikte sudaki çözeltisi aktif oksijen veren yükseltgenlerden hidrojen peroksitin 1,77 V potansiyel değeri metal sülfidleri oksitleyebilmesi için yeterlidir ve çevresel açıdan da güvenli bir reaktiftir. Şekil 10'da Fe-H₂O₂-H₂C₂O₄ sisteminde

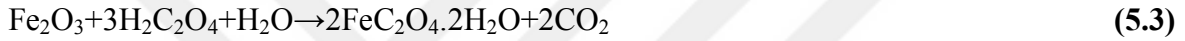
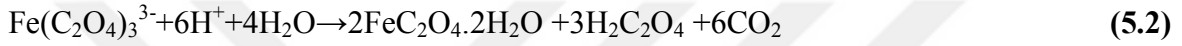
görüldüğü gibi güçlü bir reaktif olan hidrojen peroksit varlığında, demirin demir(III) formunda çözeltiye geçtiği görülmektedir [70]. Söz konusu şekilden ve daha önceki literatür çalışmalarına dayanılarak demirin çöktüğü şartlar ortaya konulabilmektedir. Kalkopirit konsantrisi, yüksek oksidatif şartlarda özellikle bünyesindeki kükürdün yükseltgenmesi neticesinde yapısının bozularak liç reaktifleriyle reaksiyona girme eğilimi olduğu bilinmektedir.

Birinci etap liç işleminde kullanılan oksalik asit diğer organik asitlerle karşılaştırıldığında yüksek etkinliği, iyi bir kompleks oluşturma özelliğine sahip olması ve indirgen karakterde olması itibarıyla potansiyel bir liç reaktifidir. Bununla beraber, oksalik asit çeşitli endüstriyel işlemlerde kolaylıkla yan ürün olarak elde edilebilir olması oksalik asidin oldukça ucuz bir kimyasal olmasına yol açmaktadır. Oksalik asit kullanılarak yapılan liç işlemlerinde, çözünen demir atık liç çözeltisinden demir oksalat olarak çöktürülebilir ve bu çökelekler kalsinasyon ile saf hematite dönüştürülebilir. Benzer şekilde, mineral fazında kalan oksalat ısı işlem sürecinde karbondioksit'e dönüşerek uzaklaşmaktadır [71].



Şekil 10. Eh- pH diyagramı: Fe-H₂O₂-0.21 M [70]

Daha önceki bölümlerde belirtildiği üzere demir minerallerinin oksalik asit ile verdiği tepkime iki farklı mekanizma ile yürüdüğü söylenebilir [72, 73]. Buna göre, oksalik asit Fe (III) ile kompleks oluşturabilir ve/veya demir oksidi indirgeyebilir. Teorik olarak 1 mol Fe₂O₃'i çözeltiye almak için 6 mol ve indirgemek için de 3 mol oksalik asit gerekmektedir. Demir oksalat kompleksi oluşumu yüksek pH'larda (pH 2-3), daha asidik ortamlarda (<pH 1,5) ise demir oksidin indirgenmesi daha baskın olarak gerçekleşir. Oksitli demir ve demir oksalatla ilgili çeşitli reaksiyon mekanizmaları ise aşağıda önerilmiştir[73].



Hidrojen peroksit yükseltgen kabiliyeti oldukça fazla olan ve sülfürlü minerallerin liçi amacıyla kullanımı oldukça yoğun şekilde araştırılmış güçlü ve çevresel olarak güvenli bir reaktiftir. Ancak, bu konuda yapılan çalışmalar genellikle düşük katı/sıvı oranlarında yürütülen ve esasen cevherlerin liç kinetiğinin incelendiği çalışmalardır [74,75]. Zira yüksek katı/sıvı oranlarında hidrojen peroksidin hızlı bir şekilde bozunması ve meydana gelen kontrolü güç ekzotermik reaksiyonlar neticesinde izotermal şartların bozulması söz konusudur. Bu çalışma kapsamında hidrojen peroksit ile birlikte oksalik asit kullanımı ile hidrojen peroksitin hızlı biçimde bozunmasını engelleyen bir reaktan olarak görev yapması sağlanmaktadır.

Kalkopirit konsantresinden hidrojen peroksit varlığında bakır ekstraksiyonu aşağıdaki reaksiyonlarda görülmektedir [76].





Bakır oksalat oluşumu, oksalatlı çözeltilerde kompleks oluşum mekanizmasının kullanılan tekniğe, konsantrasyonunun kontrol edilebilirliğine ve stabilitesinin ise büyük oranda pH'ya bağlı olduğu belirtilmektedir. Buna göre muhtemel bakır oksalat kompleksi oluşum reaksiyonları üç reaksiyonla tanımlanmaktadır [77];



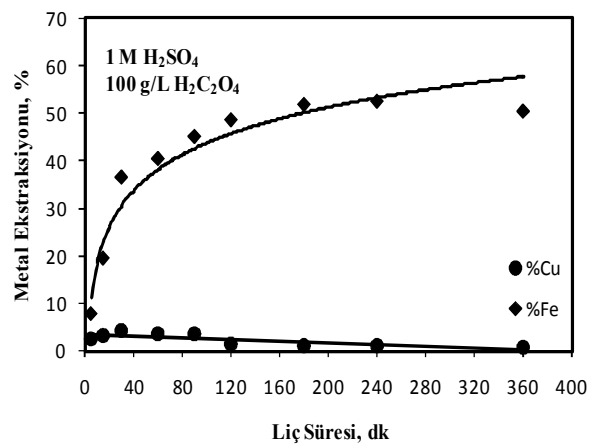
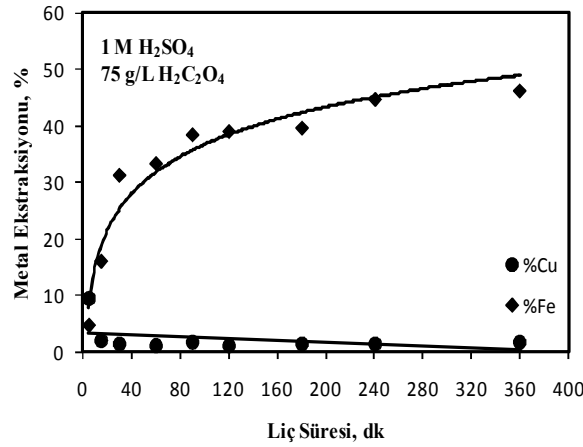
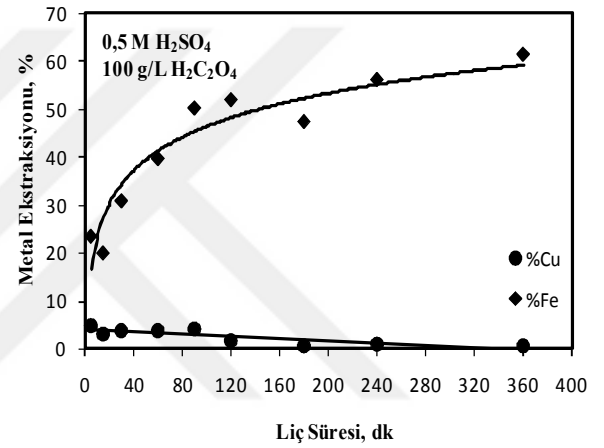
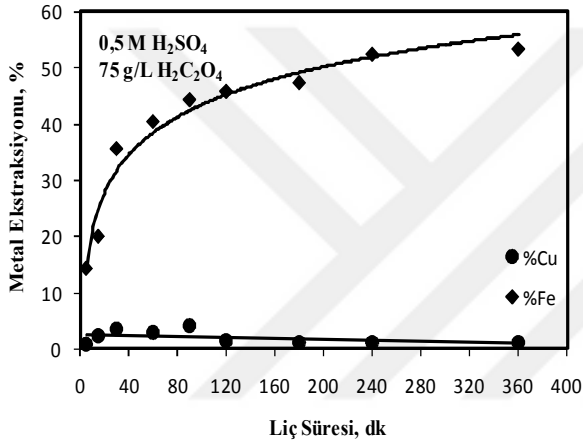
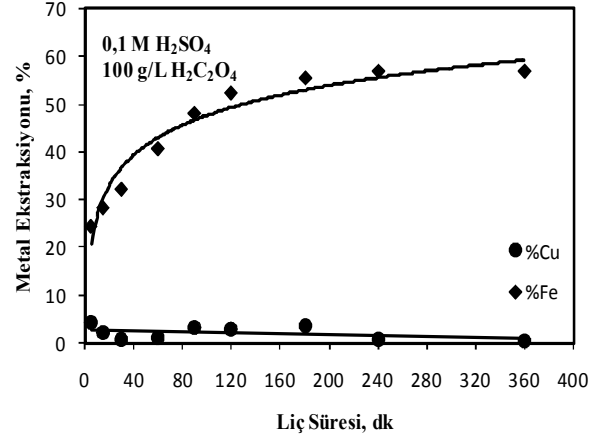
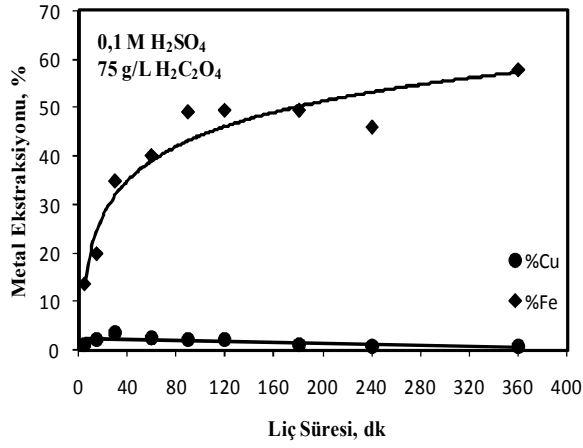
5.2. Birinci Kademe Liç Deneyleri

Kalkopirit konsantresinden bakırın seçimli olarak ekstraksiyonu amacıyla yapılan çalışmanın birinci kademe liç aşamasında, kalkopirit konsantresi oksalik asit tuzundan hazırlanan bir çözelti ile hidrojen peroksit varlığında liç edildi. Birinci etap liç çalışmasında ayrıca sülfürik asit varlığının liç verimi üzerine etkisi incelendi. Kalkopirit konsantresinde bulunan demirin seçimli olarak liç edilerek çözeltide uzaklaştırılması ve bunun yanı sıra konsantrede bulunan bakırın liç işleminden sonra bakiyede kalması amacıyla yürütülen çalışmada, metal ekstraksiyon verimleri üzerinde sülfürik asit konsantrasyonu, hidrojen peroksit konsantrasyonu, liç sıcaklığı ve oksalik asit konsantrasyonu etkisi liç süresi ile birlikte incelendi. Elde edilen liç çözeltileri metaller yönünden analiz edildikten sonra optimum liç şartlarında elde edilen bakiyeler mikrodalga yardımı ile çözünürleştirildi ve kütle dengesinin oturtulmasını takiben liç bakiyesinin karakterizasyonu gerçekleştirildi.

5.2.1. Birinci Kademe Liç Deneylerinde H_2SO_4 Kullanımının İncelenmesi

Bu deney grubunda yapılan çalışmalarda, esasen birinci kademe liç aşamasını oluşturan oksalik asit-hidrojen peroksit liçinde sülfürik asit ilavesinin etkisi liç süresine karşı incelendi. Bunun için oksalik asitten hazırlanan 75 ve 100 g/L konsantrasyonundaki çözeltilerle 3 M H_2O_2 sabit konsantrasyon değerindeki çözeltilere 0,1-1,0 M H_2SO_4 konsantrasyon aralığında ilave edilen asidin etkisi liç süresinin bir fonksiyonu olarak incelendi (Şekil 11). Söz konusu şartlarda yapılan liç deneylerinde ilk beşinci dakikada çözeltiye geçen demir miktarı yaklaşık % 10 civarında iken, 360 dk liç sonrası elde edilen demir ekstraksiyonu % 60 olduğu görülmektedir. Deneysel çalışmaların tamamında artan liç süresi ile birlikte çözeltiye geçen demir miktarının da arttığı, bu artışın 120. dakikadan sonra yavaşlayarak devam ettiği görülmektedir.

Normal şartlarda sülfürik asit ile yapılan liç işleminde, esasen kalkopirit konsantresinin bozunmasını takiben ortamdaki sülfat iyonlarının varlığından dolayı çözeltiye çok miktarda bakır ve demir sülfat geçmesi beklenen bir sonuç olarak görülebilirdi. Elde edilen sonuçlara göre bakır iyonlarının çözeltiye az miktarda geçmesine karşın demirin daha fazla geçmesi, liç ortamında oksalat ve sülfat bileşiği oluşumu açısından yarışmalı bir reaksiyonun var olduğunu akla getirmektedir. Bu kompleks reaksiyon oluşum ürünü olan muhtemel bakır oksalatlı yapının ise asidik liç ortamında dahi çözünmeden stabilitesini koruduğu düşünülmektedir. Bakır oksalat yapısının bozundurulmasının incelendiği bir çalışmada, bu yapının hava ve azot ortamında yapılan termal bozundurma ile ancak 250–300 °C civarında bir sıcaklıkla mümkün olduğu sonucu, oluşan oksalat yapısının söz konusu liç şartlarında (35 °C liç sıcaklığı) yapısını koruduğu düşüncesini desteklemektedir [78]. Diğer taraftan, iki farklı oksalik asit konsantrasyonunda hazırlanan liç çözeltileri ile yapılan deneylerde ve farklı sülfürik asit konsantrasyonlarında yapılan liç deneylerinde çözeltiye geçen demir açısından önemli bir farklılık olmadığı anlaşılmaktadır. Buna göre birinci kademe liç aşamasında liç çözeltilisine ilave edilen sülfürik asidin etkin olmadığı söylenebilir.



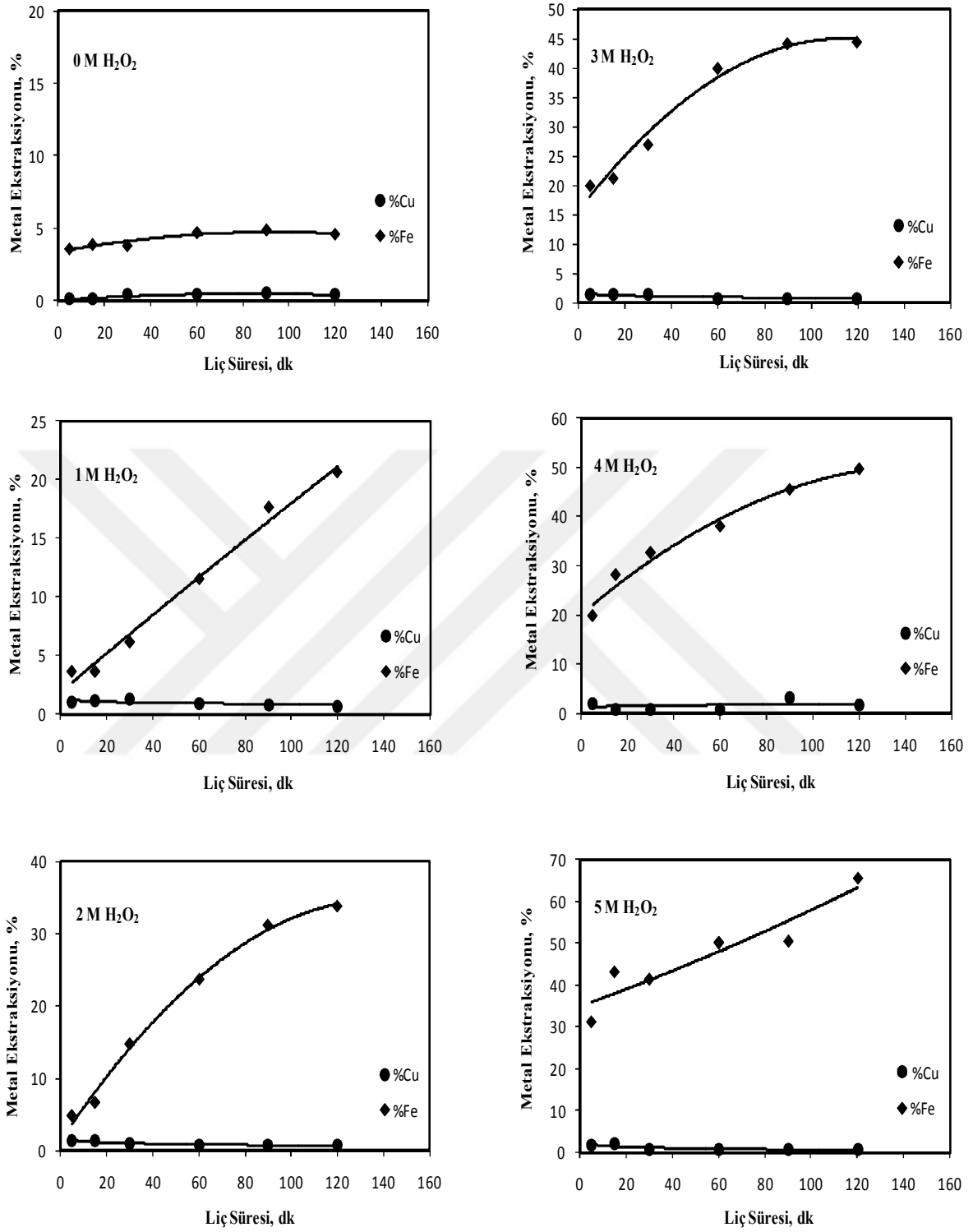
Şekil 11. Kalkopirit konsantrasyonundan metallerin ekstraksiyonu üzerinde liç süresi ve H₂SO₄ konsantrasyonunun etkisi (Hidrojen peroksit: 3M; Liç sıcaklığı: 35°C; Sıvı/katı oranı: 25 mL/g; Karıştırma hızı: 400 devir/dk).

5.2.2 Birinci Kademe Liç Deneylerinde H₂O₂ Konsantrasyonu ve Liç Sıcaklığının İncelenmesi

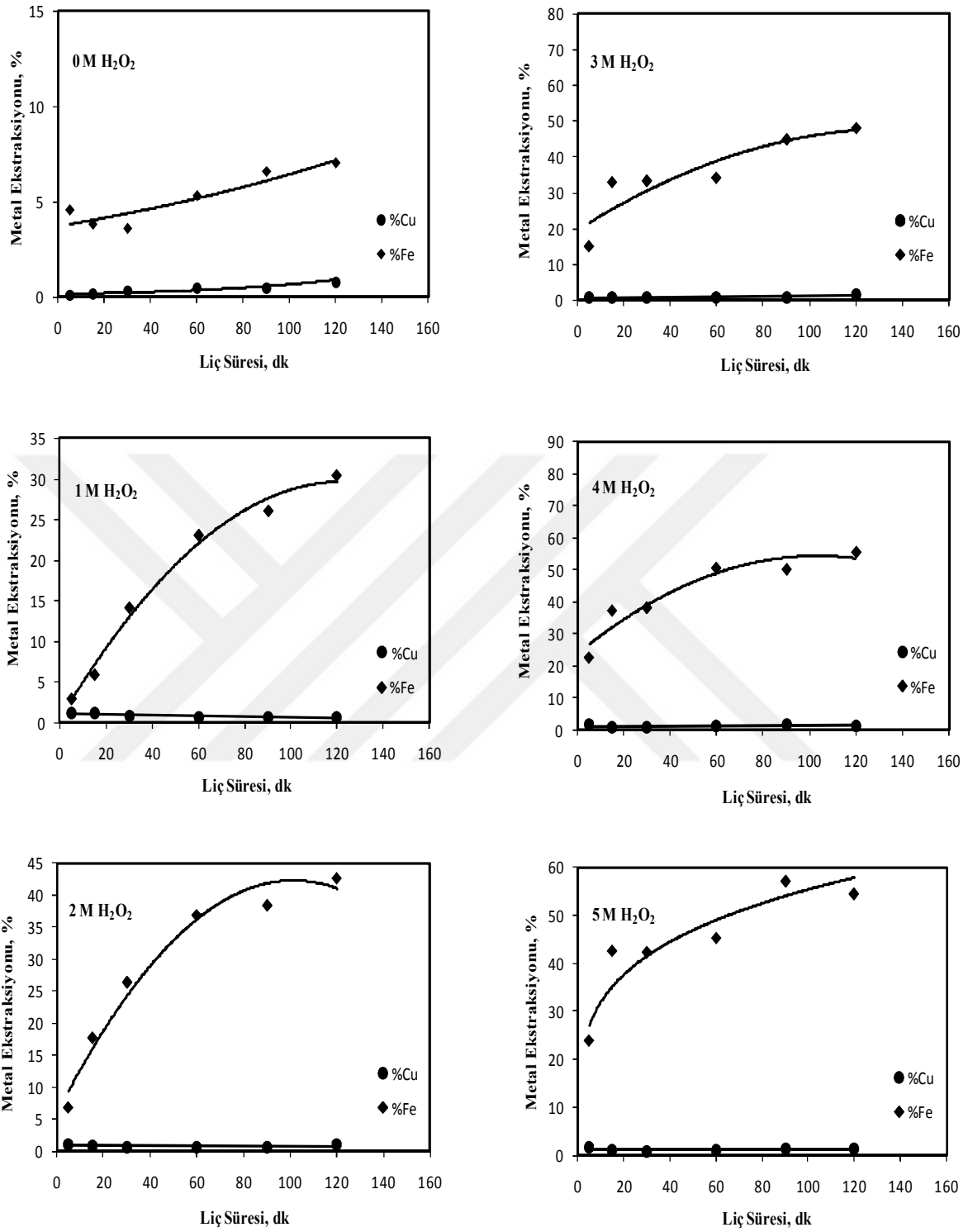
Çalışmanın bu bölümünde, yükseltgen özelliğe sahip hidrojen peroksit konsantrasyonunun ve liç sıcaklığının etkisi liç süresi değişimi birlikte incelendi. Bu kapsamda hidrojen peroksit konsantrasyonu 0–5 M aralığında, liç sıcaklığı 25–55 °C aralığında değiştirilmek üzere her bir parametrenin etkisi liç süresinin 5–120 dk aralığında değiştirilmesi ile incelendi. Elde edilen sonuçlarda ortak eğilim, kalkopirit konsantresinden metalleri ekstrakte etmek için hidrojen peroksit gibi bir yükseltgen varlığının zorunlu olduğu yönündedir. 100 g/L H₂C₂O₄ sabit konsantrasyonunda yapılan liç deneylerinde elde edilen çözeltilerin son pH değeri bütün liç deneylerinde <1 olarak belirlendi. Buna göre liç çözeltisi ortamının oldukça asidik olmasına rağmen kayda değer miktarda metal ekstrakte edebilmek için bir oksidant kullanımının gerektiği görülmektedir. Zira, liç çözeltisinde hidrojen peroksit kullanılmadığı deney şartlarında ve düşük liç sıcaklıklarında çözeltiliye geçen demirin % 10 değerini geçmediği, 45–55 °C gibi daha yüksek liç sıcaklıklarında ise en fazla % 15 demir geçtiği görülmektedir.

Liç sıcaklığı, hidrometalurji çalışmalarında oldukça etkin bir parametre olup oluşan metal bileşiklerinin ve/veya tuzlarının çözünürlüğü üzerinde olumlu yönde katkısı olduğu bilinmektedir. Bu çalışmada artan liç sıcaklığı ile birlikte çözeltiliye geçen demir miktarının arttığı, bu artışın 55 °C'ye kadar devam ettiği ve bu sıcaklıkta ise bir miktar azaldığı görülmektedir (Şekil 12-15). Diğer taraftan, bütün liç sıcaklığı deneylerinde ve artan peroksit konsantrasyonuna rağmen çözeltiliye geçen bakır değerinin en fazla %4 civarında olması, kullanılan reaktanların her koşulda birinci kademe liç aşamasında seçimli bir liç işlevini yerine getirdiğini göstermektedir. Buna göre 25 °C liç sıcaklığında 5 M H₂O₂ konsantrasyonunda ve 120 dk liç süresi sonunda % 65 Fe; 35 °C liç sıcaklığında 5 M H₂O₂ konsantrasyonunda ve 90 dk liç süresi sonunda yaklaşık % 58 Fe; 45 °C liç sıcaklığında 5 M H₂O₂ konsantrasyonunda ve 120 dk liç süresi sonunda % 73 Fe ve 55 °C liç sıcaklığında 5 M H₂O₂ konsantrasyonunda ilk 10 dakikalık liç süresi sonunda yaklaşık % 50 Fe'nin çözeltiliye geçtiği anlaşılmaktadır. Görüldüğü üzere, benzer şartlarda yapılan liç deneyleri sonunda daha yüksek liç sıcaklığında çözeltiliye geçen demir miktarının düşmesinin

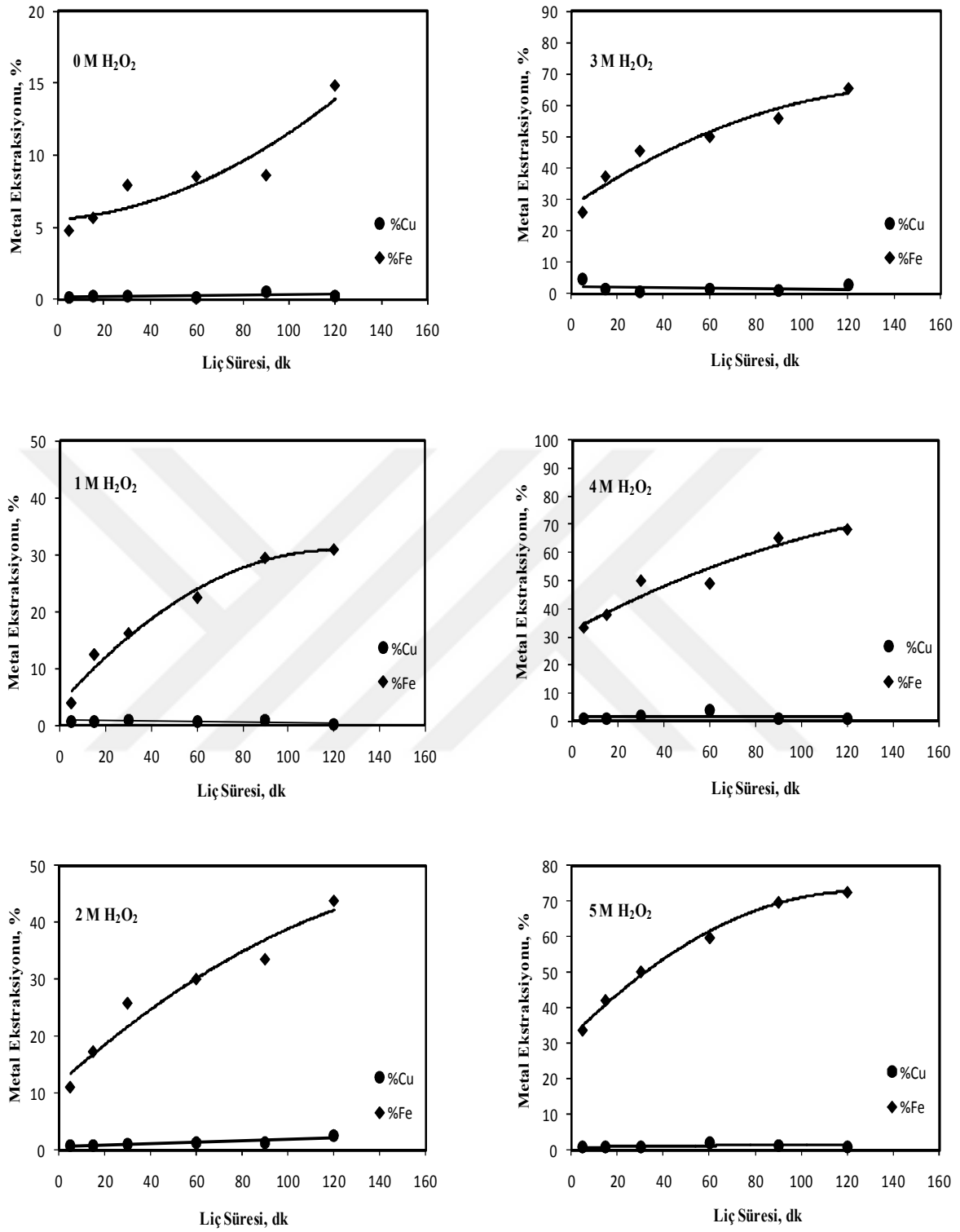
muhtemel sebebi, artan liç sıcaklığı ile birlikte hidrojen peroksitin bozunma hızının artması ve oluşan doğum halindeki oksijenin atmosferik şartlarda liç çözeltisinden hızlı bir şekilde uzaklaşarak metallerin ekstraksiyonuna fazla katkıda bulunamamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Deneysel sonuçlarda dikkat çeken bir başka husus; düşük liç sıcaklığı şartlarına rağmen, yeterli liç süresinin tanınması halinde kalkopirit konsantresinde bulunan demirin neredeyse yarısının bu şartlarda çözeltiye alınabileceği anlaşılmaktadır. Özellikle düşük liç sıcaklığında %40-50 civarında demirin çözeltiye geçmesi, hidrojen peroksit varlığında oksalik asit ile yapılan deneylerde liç ortamının oldukça etkin olduğu sonucunu akla getirmektedir. Ancak, kalkopirit konsantresinde ve esasen pirit (FeS_2) yapısında bulunan demirin yaklaşık % 40 civarında olmasını göz ardı etmemek gerekir. Kalkopirit konsantresinin bir flotasyon işlemi neticesinde elde edilmesine müteakip, kullanılan cevherin oldukça ince öğütülmüş olması muhtemel tane serbestleşmesini de beraberinde getirdiği, kısmen serbestleşmiş olan piritin söz konusu şartlarda liç edilebilirliğinin kolay olacağı düşünülmektedir. Ancak % 50 Fe ekstraksiyonu üzerinde gerçekleşen deneysel çalışmalarda, kalkopirit yapısının etkin şartlarda bozunarak sadece pirit bünyesindeki demirin değil aynı zamanda kalkopirit yapısındaki demirinde uzaklaştırılmaya başlandığını akla getirmektedir.



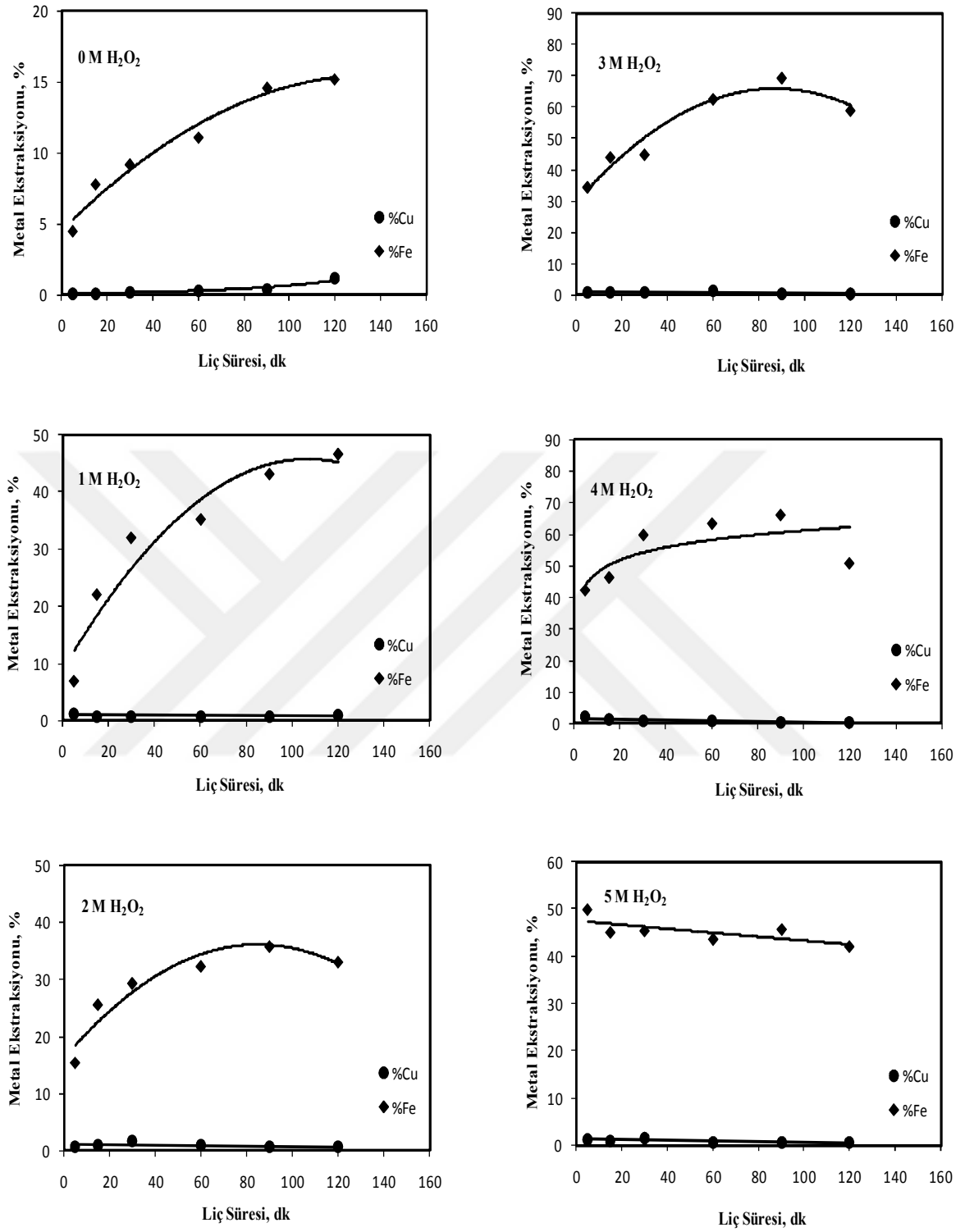
Şekil 12. Kalkopirit konsantresinden metallerin ekstraksiyonu üzerinde liç süresi ve H₂O₂ konsantrasyonunun etkisi (Oksalik asit: 100 g/L; Liç sıcaklığı: 25°C; Sıvı/katı oranı: 25 mL/g; Karıştırma hızı: 400 devir/dk).



Şekil 13. Kalkopirit konsantresinden metallerin ekstraksiyonu üzerinde liç süresi ve H₂O₂ konsantrasyonunun etkisi (Oksalik asit: 100 g/L; Liç sıcaklığı: 35°C; Sıvı/katı oranı: 25 mL/g; Karıştırma hızı: 400 devir/dk).



Şekil 14. Kalkopirit konsantresinden metallerin ekstraksiyonu üzerinde liç süresi ve H₂O₂ konsantrasyonunun etkisi (Oksalik asit:100 g/L; Liç sıcaklığı: 45°C; Sıvı/katı oranı: 25 mL/g; Karıştırma hızı: 400 devir/dk).



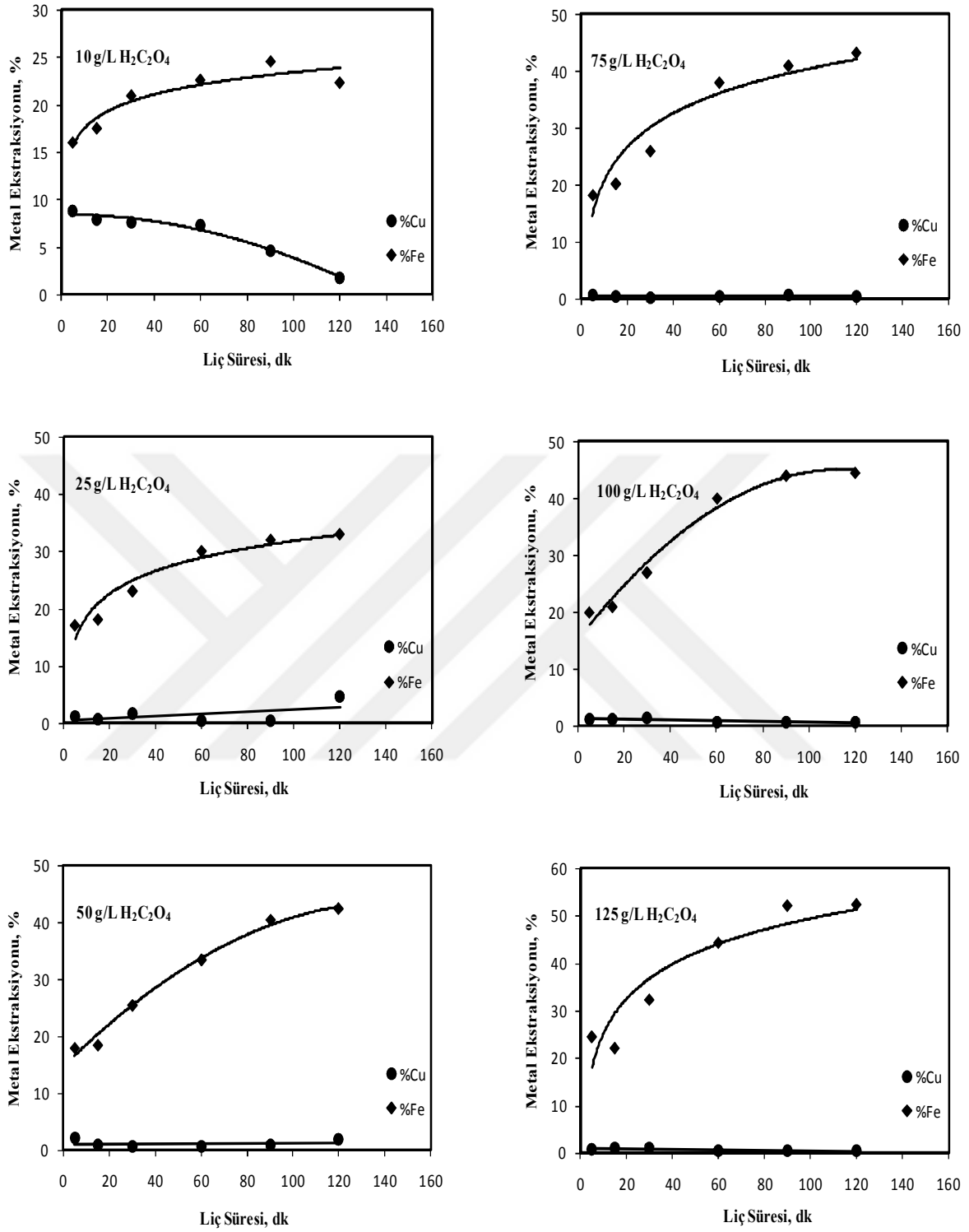
Şekil 15. Kalkopirit konsantresinden metallerin ekstraksiyonu üzerinde liç süresi ve H₂O₂ konsantrasyonunun etkisi (Oksalik asit: 100 g/L; Liç sıcaklığı: 55°C; Sıvı/katı oranı: 25 mL/g; Karıştırma hızı: 400 devir/dk).

5.2.3 Birinci Kademe Liç Deneylerinde $H_2C_2O_4$ Konsantrasyonu ve Liç Sıcaklığının İncelenmesi

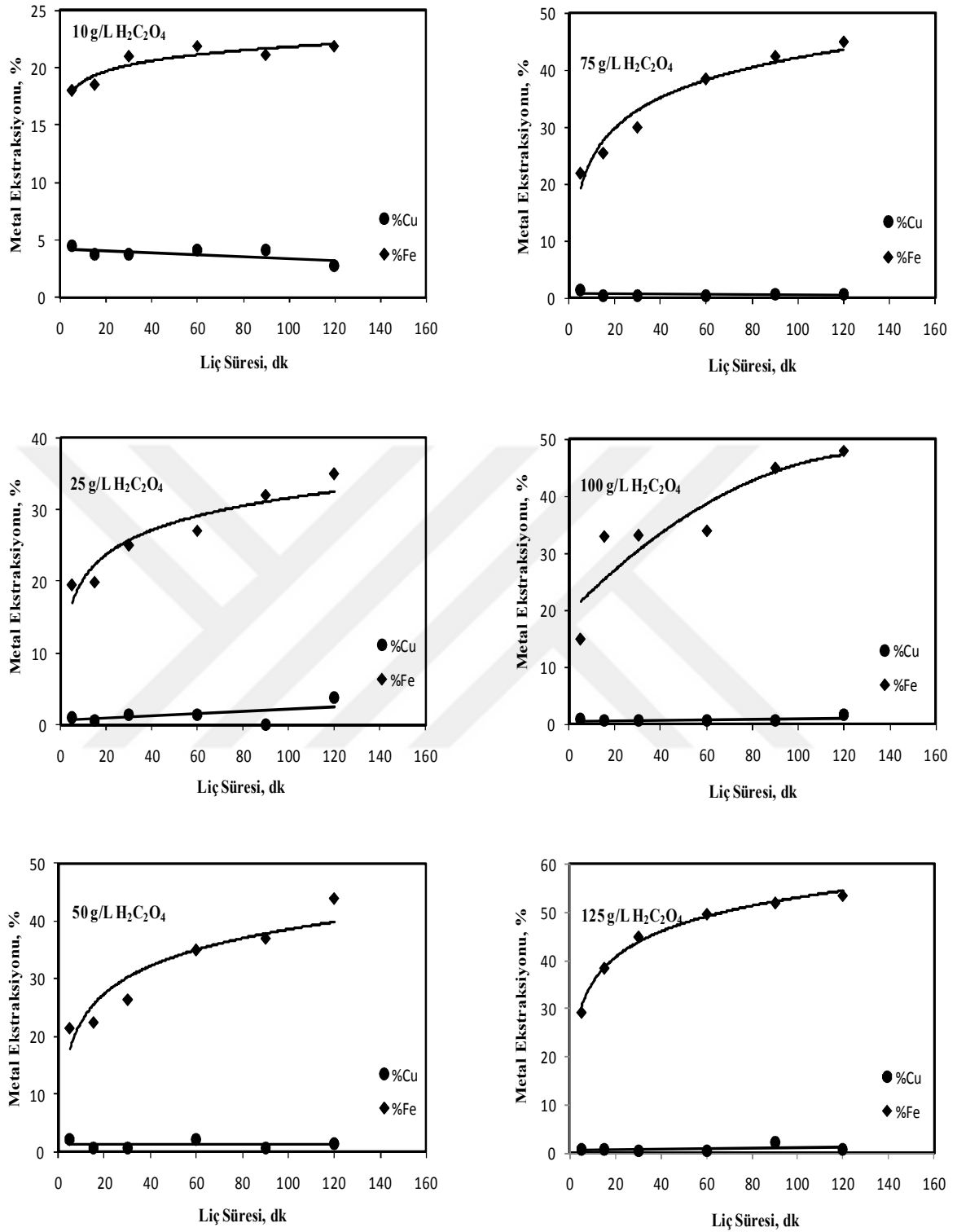
Kalkopirit konsantresinden metallerin ekstraksiyonu üzerine birinci kademe liç işleminde oksalik asit konsantrasyonunun etkisi 10-125 g/L gibi geniş bir aralıkta, liç sıcaklığı (25-55 °C) ve liç süresinin (5-120 dk) etkisi ile birlikte incelendi (Şekil 16-19). Şekillerde görüleceği üzere 25 °C liç sıcaklığında yapılan çalışmalarda 10 g/L $H_2C_2O_4$ konsantrasyonunda çözeltiye geçen demir miktarı % 23 iken, artan oksalik asit konsantrasyonu ile birlikte demir ekstraksiyonunun da arttığı 100 ve 125 g/L $H_2C_2O_4$ konsantrasyon değerlerinde çözeltiye geçen demir miktarının sırasıyla yaklaşık % 43 ve % 50 olduğu görülmektedir. Düşük oksalik asit konsantrasyonu ile yapılan deneylerde dikkat çeken önemli bir husus ise çözeltiye geçen bakır miktarının düşük liç süresinde yaklaşık % 9'a tekabül etmesine rağmen artan liç süresi ile birlikte çözeltiye geçen bakır miktarında önemli azalmaların meydana gelmesidir. Birinci liç kademesinde düşük oksalik asit konsantrasyonu varlığında karşılaşılan bu durumun muhtemel sebebi çözelti pH'sı ve bakırın oksalat formunda çökmesi için gerekli miktarda oksalik asidin olmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Şekil 17'de 35 °C liç sıcaklığında değişen oksalik asit konsantrasyonun liç süresi ile etkileşiminin sonuçlar üzerindeki etkisi görülmektedir. Şekilde 3 M H_2O_2 konsantrasyonu, 25 mL/g sıvı-katı oranı, 125 g/L $H_2C_2O_4$ konsantrasyonunda ve 120 dk liç süresi sonunda demirin yaklaşık olarak % 53'nün çözeltiye geçtiği anlaşılmaktadır. Benzer deneysel şartlarda çözeltiye geçen demir miktarının 45 ve 55 °C liç sıcaklıklarında % 70'e kadar yükseldiği görülmektedir (Şekil 18-19). Fe- H_2O_2 - $H_2C_2O_4$ sisteminde Eh-pH diyagramına göre özellikle oksidatif potansiyelin fazla olduğu, liç çözeltisinin ise asidik olduğu şartlarda çözeltideki demirin Fe^{3+} formunda olacağı anlaşılmaktadır (Şekil 10). Eh-pH diyagramındaki asidik bölgede bulunan Fe (III) iyonlarının ortamda bulunan oksalik asit ile bileşik oluşturması ve denklem (5.1-5.2)'e göre çeşitli demir oksalat bileşiklerini/komplekslerini ($Fe(C_2O_4)_3^{3-}$, $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$) meydana getirdiği söylenebilir. Diğer taraftan, etkin oksidatif şartlarda kalkopirit konsantresindeki demirin tamamının çözeltiye geçtiği kabulünden yola çıkarak yapılan hesaplamada demir oksalat oluşması için stokiometrik olarak 24 g/L $H_2C_2O_4$ 'e ihtiyaç olduğu anlaşılmaktadır. Buna göre, tatminkar miktarda demirin çözeltiye alınması için

gerekli oksalik asit miktarının gerekli stokiometrik miktarın oldukça üzerinde olması gerektiği gör÷lmektedir. Zira, daha öncede değinildiği üzere düşük konsantrasyonlarında (10 g/L) ve stokiometrik miktar civarında (25 g/L) kullanılan oksalik asit ile birlikte maksimum çözeltiye geçen demir miktarı sırası ile %25 ve %35 olduğu anlaşılmaktadır.

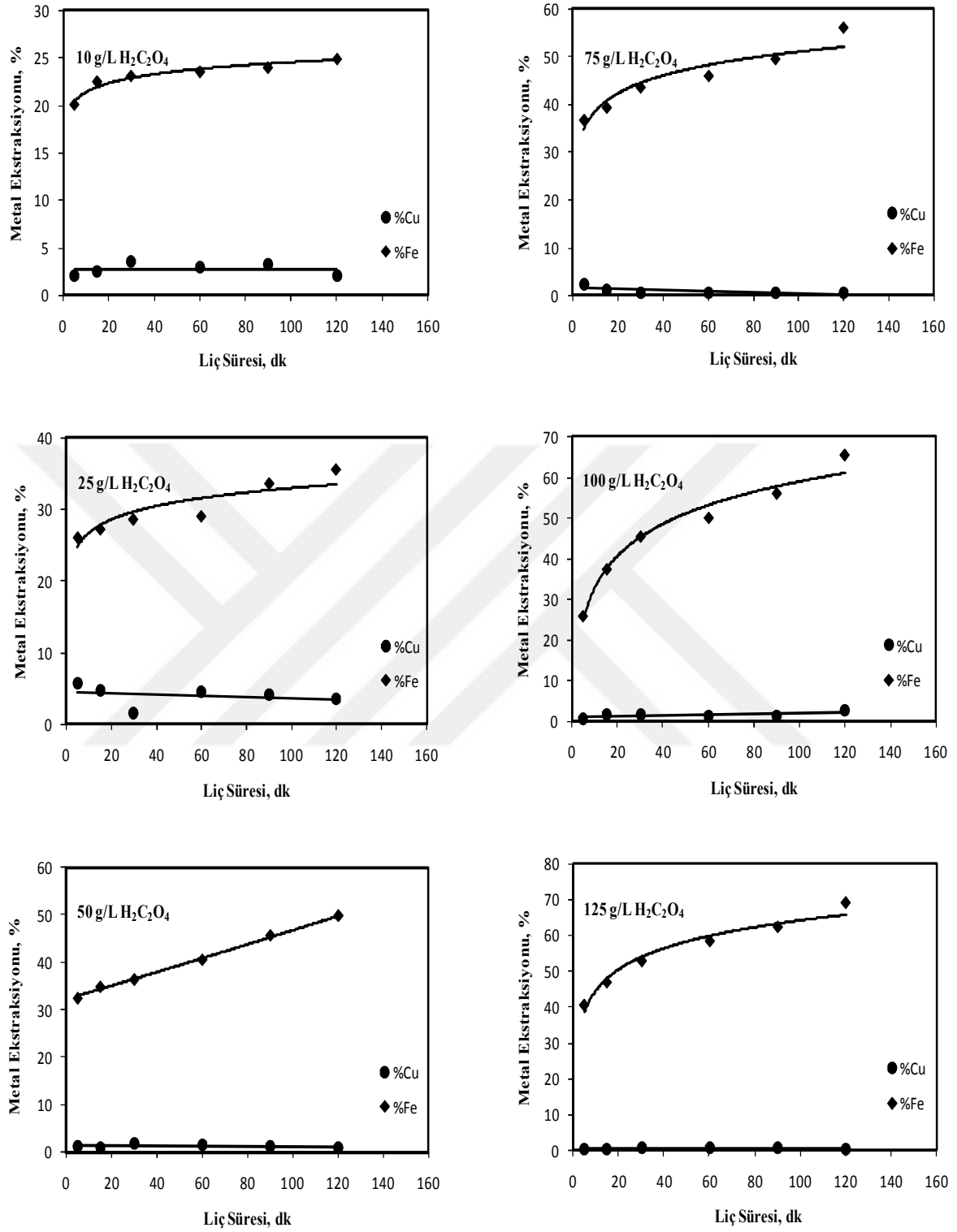




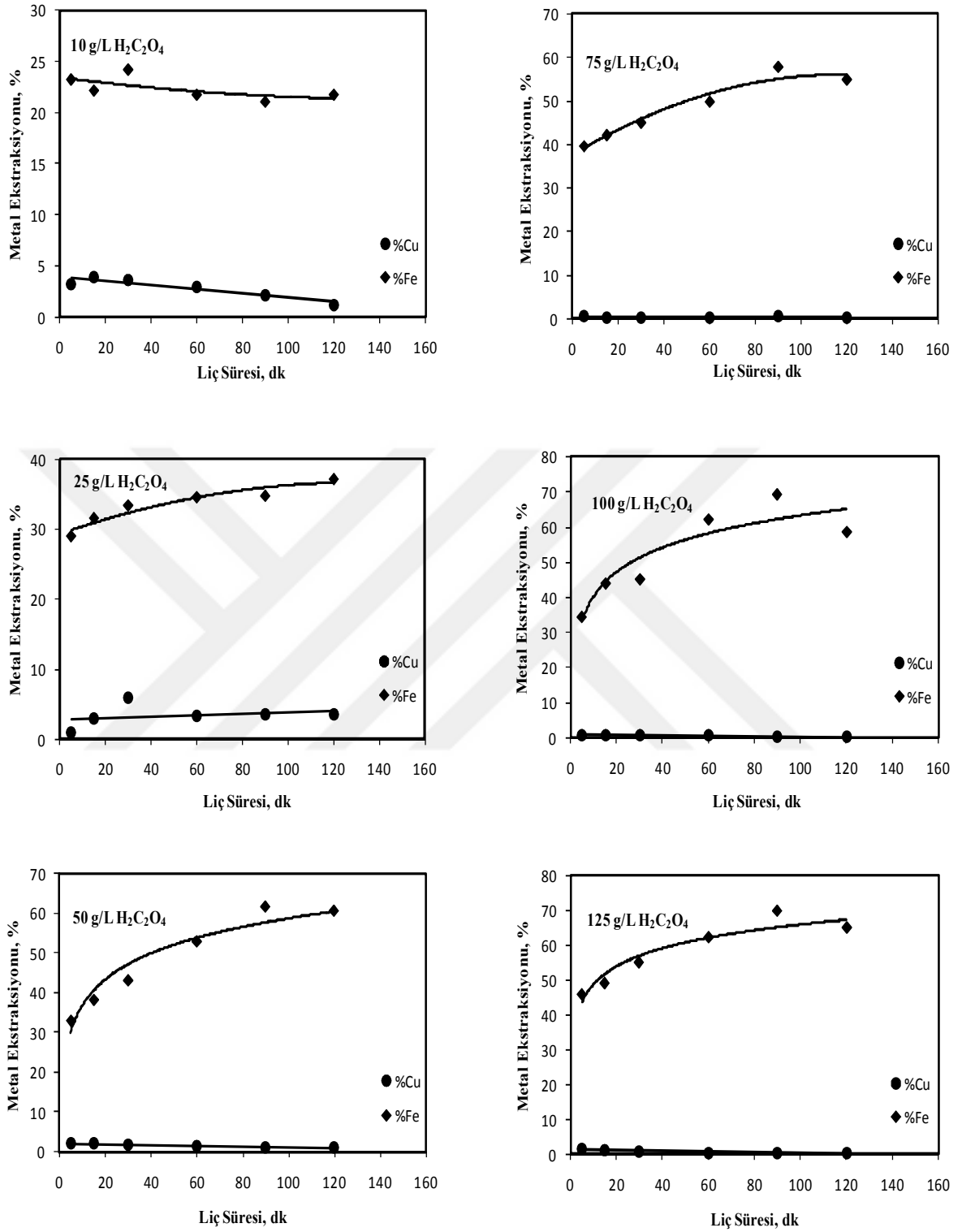
Şekil 16. Kalkopirit konsantrasyonundan metallerin ekstraksiyonu üzerinde liç süresi ve $H_2C_2O_4$ konsantrasyonunun etkisi (Hidrojen peroksit: 3M; Liç sıcaklığı: 25°C; Sıvı/katı oranı: 25 mL/g; Karıştırma hızı: 400 devir/dk).



Şekil 17. Kalkopirit konsantrasyonundan metallerin ekstraksiyonu üzerinde liç süresi ve $H_2C_2O_4$ konsantrasyonunun etkisi (Hidrojen peroksit: 3M; Liç sıcaklığı: 35°C; Sıvı/katı oranı: 25 mL/g; Karıştırma hızı: 400 devir/dk).

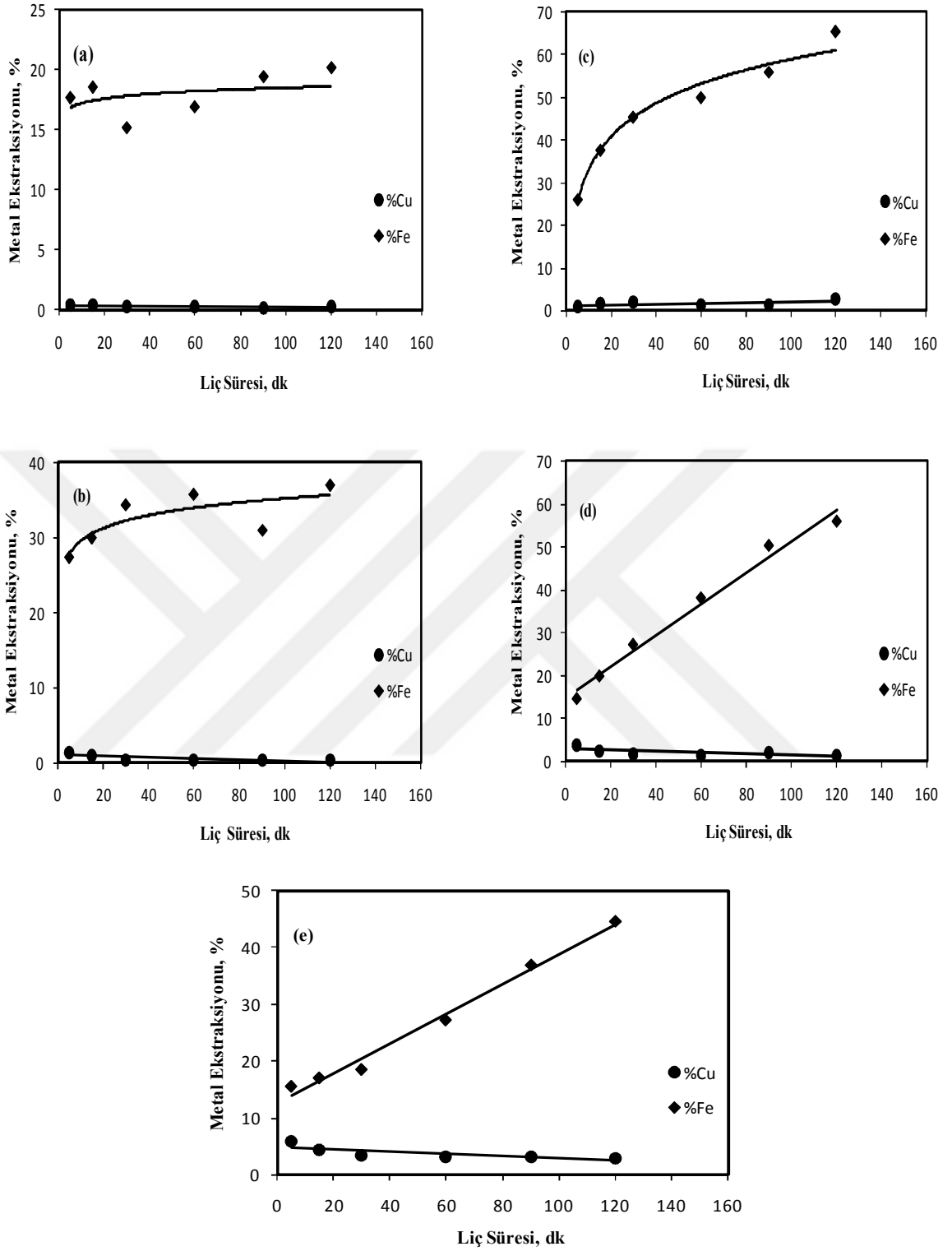


Şekil 18. Kalkopirit konsantrasyonundan metallerin ekstraksiyonu üzerinde liç süresi ve $H_2C_2O_4$ konsantrasyonunun etkisi (Hidrojen peroksit: 3M; Liç sıcaklığı: 45°C; Sıvı/katı oranı: 25 mL/g; Karıştırma hızı: 400 devir/dk).



Şekil 19. Kalkopirit konsantrasyonundan metallerin ekstraksiyonu üzerinde liç süresi ve $H_2C_2O_4$ konsantrasyonunun etkisi (Hidrojen peroksit: 3M; Liç sıcaklığı: 55°C; Sıvı/katı oranı: 25 mL/g; Karıştırma hızı: 400 devir/dk)

Birinci kademe liç işleminde deneysel şartların optimize edildiği çalışmalarda son olarak sıvı-katı oranı değişimi ve karıştırma hızının etkisi incelendi. Sıvı-katı oranının etkisi 5-100 mL/g aralığında sabit kalkopirit konsantresinin tartılması ve belirli bir molaritede hazırlanmış farklı hacimde liç çözeltileri ile katının değişen liç süresi ile birlikte temas ettirilmesiyle gerçekleştirildi (Şekil 20). Deney sonuçlarına 25-100 mL/g sıvı-katı oranı değerlerinde yapılan çalışmalarda artan liç süresi ile birlikte çözeltiliye geçen demir miktarında doğrusal bir artış olduğu, 5-10 mL/g sıvı-katı oranında ise 30-60 dk liç süresi aralığında metal ekstraksiyon değerlerinin platoya ulaştığı ve artan liç süresi ile birlikte değişmediği görülmektedir. Bu deney grubunda dikkat çeken bir başka husus ise yüksek sıvı-katı oranında yapılan deneylerde çözeltiliye demirin yanı sıra belirli bir miktarda bakırında geçmesidir. Ayrıca, karıştırma hızının etkisi 200-800 devir/dk aralığında incelenmiş olup, elde edilen sonuçlara göre 200 devir/dk'da yapılan deneylerde ekstraksiyon veriminin bir miktar düştüğü buna karşın diğer karıştırma hızı deneylerinin sonuç üzerinde etkin olmadığı belirlendi.



Şekil 20. Kalkopirit konsantrasyonundan metallerin ekstraksiyonu üzerinde liç süresi ve sıvı/katı oranının etkisi (Hidrojen peroksit: 3M; Oksalik asit: 100g/L; Liç sıcaklığı: 45°C; Sıvı/katı oranı; (a):5, (b):10, (c):25, (d):50, (e):100 mL/g; Karıştırma hızı: 400 devir/dk).

5.2.4 Birinci Kademe Liç Bakiyesinin Karakterizasyonu

Kalkopirit konsantresinden seçimli olarak metallerin ekstraksiyonunun incelendiği bu çalışmada, birinci kademe liç deneyleri ile elde edilen sonuçlara göre liç şartları optimize edildi ve bu şartlarda liç bakiyesi biriktirildi. Birinci kademe liç işleminde çözeltiye demirin en fazla geçtiği, bakırın ise az miktarda geçtiği optimum şartlar, oksalik asit konsantrasyonu: 100 g/L; liç sıcaklığı: 45°C; hidrojen peroksit konsantrasyonu: 3 M; sıvı/katı oranı: 25 mL/g ve karıştırma hızı: 400 devir/dk olarak belirlendi. Optimum şartlarda elde edilen liç bakiyeleri uygun çözeltiler yardımı ile mikrodalga parçalama ünitesinde çözünürleştirme işlemine tabi tutulmak kaydı ile elde edilen sonuçların kütle dengesi kuruldu. Buna göre, liç işlemine tabi tutulmuş kalkopirit konsantresinin birinci liç kademesi sonunda elde edilen bakiyelerde farklı zaman aralıklarında ve yaklaşık 10 adet örneğin çözünürleştirme işlemine tabi tutulması neticesinde elde edilen sonuçların ortalaması alındı. Bu sonuçlara göre birinci kademe liç işleminden elde edilen bakiye üzerinde yapılan hesaplamalar ve liç işlemi esnasında çözeltiye geçen bakır ve demir miktarlarının kütle dengesi açısından uyumlu olduğu, $\pm$ % 2 farkla aynı değerlerin elde edildiği belirlendi. Birinci kademe liç bakiyesinin mikrodalga çözünürleştirme sonucu elde edilen bakiyenin kimyasal analiz sonuçları Tablo 4’de görülmektedir. Tabloda görüldüğü üzere liç bakiyesinde belirli bir miktar bakır ve demir mevcut olmakla birlikte söz konusu liç şartlarının oldukça etkin olmasına rağmen kükürt yapısının kısmen korunduğu ve liç reaktanlarıyla verdiği reaksiyonun sınırlı kaldığı anlaşılmaktadır. Diğer taraftan, liç işlemleri sırasında metal analizleri takip edilmeyen kobalt ve nikelin birinci kademe liç aşamasından sonra demirle birlikte çözeltiye alındığı ve liç bakiyesinin çözünürleştirme işlemi neticesinde elde edilen çözeltilerde tayin sınırlarının altında olduğu anlaşılmaktadır.

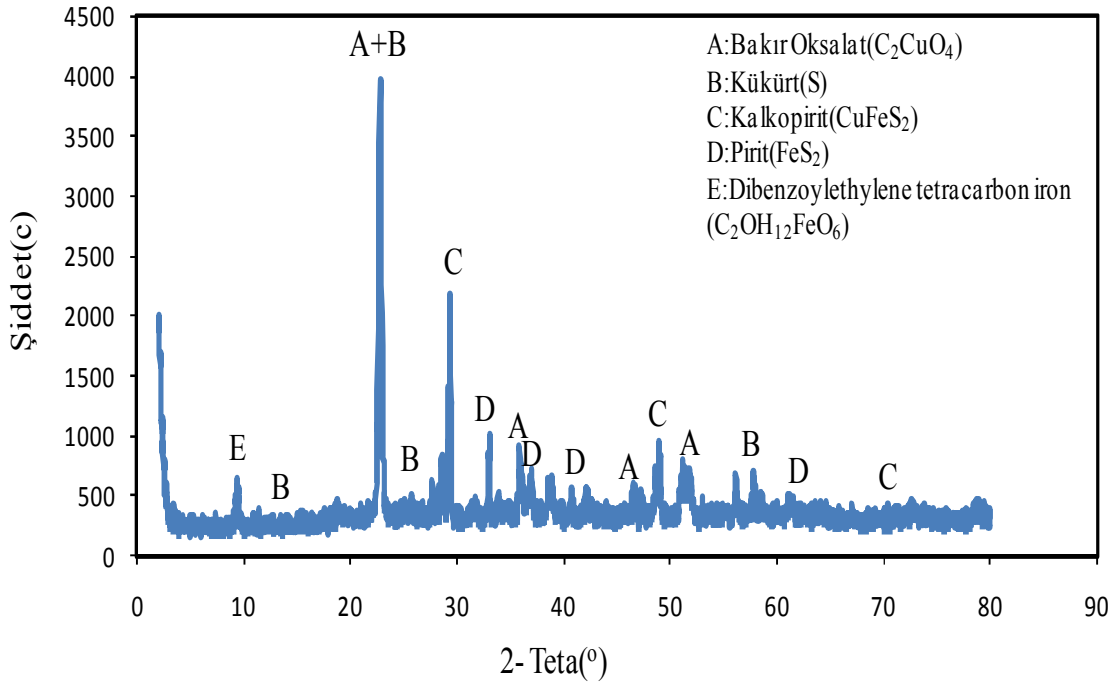
Tablo 4. Birinci kademe liç bakiyesi kimyasal analiz sonuçları

Element	Cu	Fe	Ni	Co	S
%	29,3	9,7	T.a	T.a	13,29

T.a: Tayin sınırının altında

Birinci kademe liç bakiyesinin XRD analizi ve SEM analizi sonuçları sırasıyla Şekil 21 ve Şekil 22’de görülmektedir. Elde edilen x ışını analizi paternine göre ve beklendiği üzere liç bakiyesinde büyük oranda bakır oksalat pikinin baskın olduğu görülmektedir. Ayrıca, oksidatif liç ortamının bir sonucu olarak kalkopirit konsantresinde bulunan sülfür kükürdünün elementel kükürde yükseltgendiği analiz sonucu elde edilen piklerin yorumlanmasından ortaya çıkmaktadır. Birinci kademe liç çalışmalarında 120 dakika liç süresinden daha uzun sürelerde yapılan çalışmalarda sonuçların tekrarlanabilirliğinin düşük olduğu, bazı deneysel çalışmalarda artan liç süresi ile birlikte çözeltiye geçen demir miktarının düşmesinin muhtemel sebebinin oluşan elementel kükürdün partikül yüzeyinde oluşturduğu pasifizasyon etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir [79, 80, 81, 82, 83, 84].

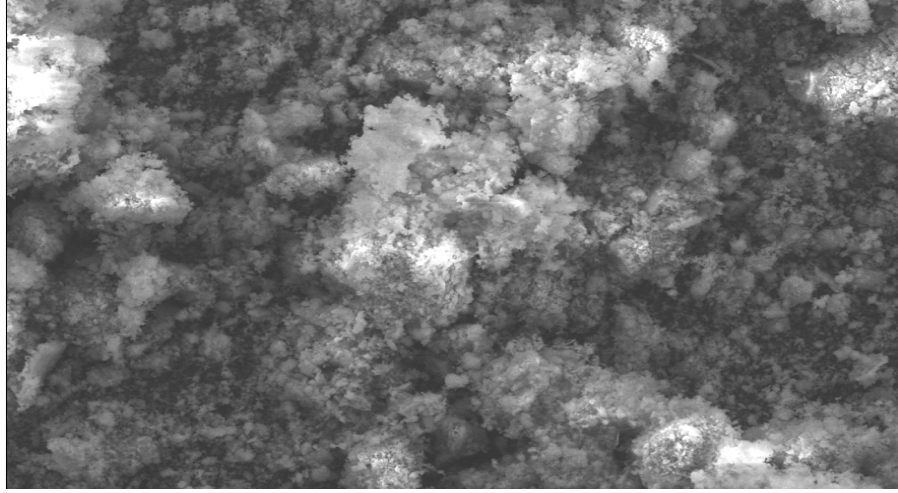
XRD sonuçlarına göre birinci liç kademesi bakiyesinde kalkopirit piklerine de rastlandığı görülmektedir. Hidrometalurji çalışmalarında cevher/artık/konsantre gibi katı bir kaynaktan metallerin ekstraksiyonu, bir çözelti içerisinde bulunan katıdan metallerin çözünerek sıvı faza geçmesi şeklinde yürüyen ve esasen katı-sıvı-gaz üçlü fazlar arası kütle transferi mekanizmasının etkin olduğu bilinmektedir. Katı maddeden metallerin ekstraksiyonu sırasında gerçekleşen çözünme ve kütle transferi sırasında partikül yapısında bazı mineral fazların kapanım halinde bulunması ve bundan dolayı liç reaktanlarının bu bölgeye ulaşması için belirli bir liç süresinde ve liç şartlarında mekanizmanın yürüyor olması gerektiği açıktır. Birinci kademe liç çalışmasından elde edilen bakiyede görülen kalkopirit mineral fazının, partikül yapısında bir miktar kapanım halinde bulunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Söz konusu analiz sonucunda kalkopirit piklerinin görülmesinde muhtemel bir başka sebep ise, daha öncede değinildiği üzere oksidatif liç ortamında sülfür kükürdünün elementel kükürde yükseltgenmesi neticesinde partikül yüzeyinde pasifizasyon etkisi göstererek liç reaktanlarının daha fazla nüfuz etmesini engellemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 21. Birinci kademe liç bakiyesinin X-ışını difraktogramı ve belirlenen mineral fazları (Hidrojen peroksit: 3 M; Oksalik asit: 100 g/L; Liç sıcaklığı: 45°C; Sıvı/katı oranı: 25 mL/g; Karıştırma hızı: 400 devir/dk)

Şekil 22’de liç bakiyesine ait SEM ve EDX (veya EDS-enerji yayınlı X-ışını analizi) sonuçları görülmektedir. Optimum liç şartlarında elde edilen bakiyelerin farklı büyütme oranlarında (1000X, 5000X ve 15000X) elde edilen elektron mikroskobu sonuçlarına göre kalkopirit yapısının bozulduğu anlaşılmaktadır. 1000X büyütme oranında yapılan EDX taramasında ise mevcut piklerden baskın olanların Cu, C, O ve S’e ait olduğu görülmektedir. Birinci liç kademesindeki temel amacın kalkopirit konsantrasyonundan demirin uzaklaştırılması olduğu düşünüldüğünde, liç bakiyesindeki demirin ancak küçük piklerle ortaya çıkması esasen beklenen bir durumdur. SEM-EDX analizi sonuçlarına göre noktasal bölgelerden alınan metal içeriği değerlerinin ise büyütme oranına göre değiştiği, ancak genel itibarı ile liç bakiyesinin çözünürleştirmesinden elde edilen metal içeriği sonuçları ile uyum içinde olduğu söylenebilir.

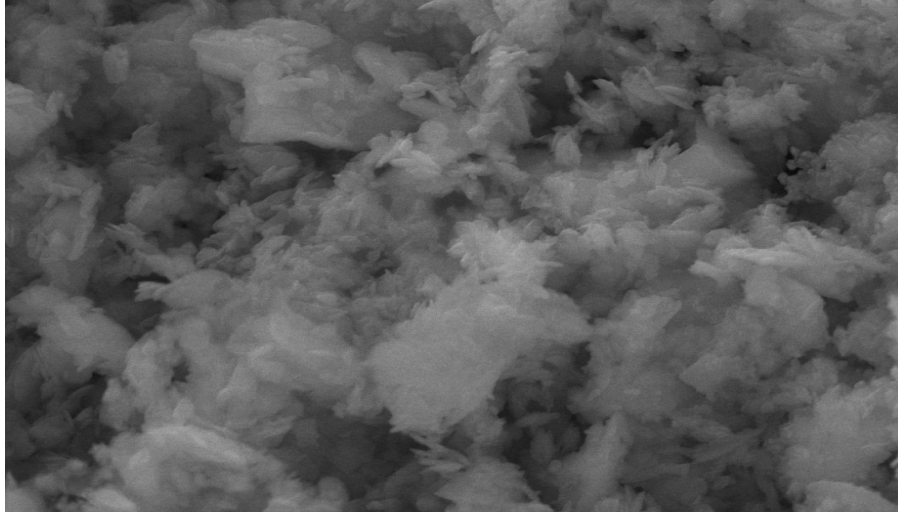
(a)



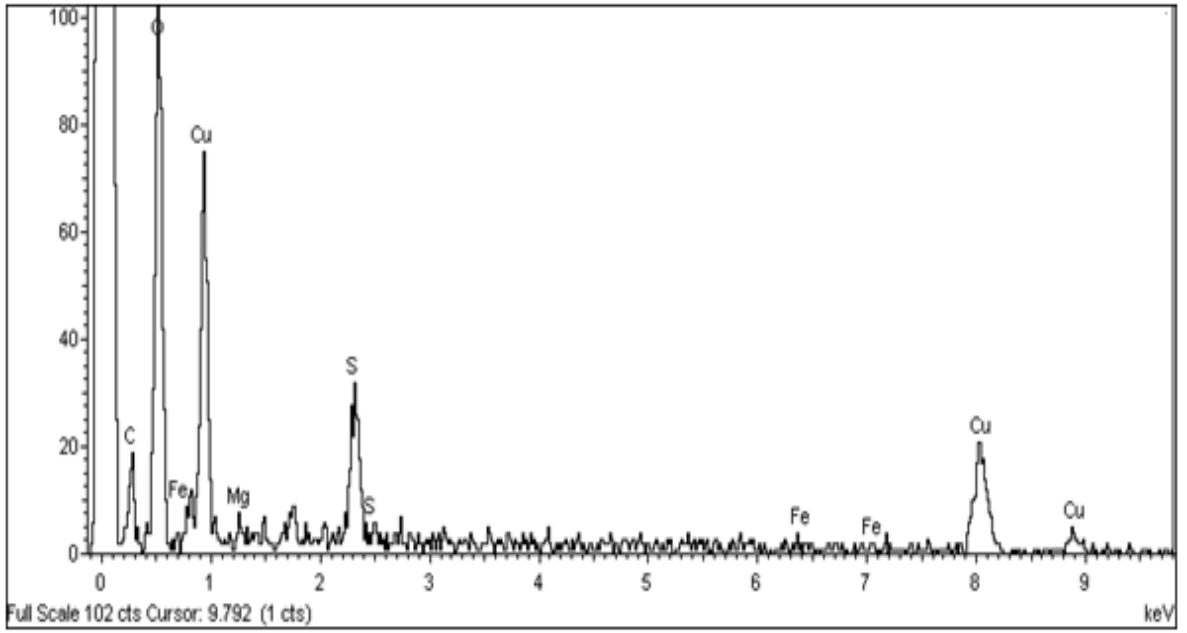
(b)



(c)



Şekil 22. Birinci kademe liç bakiyesinin SEM görüntüleri ve EDX verileri a) 1000X, b) 5000X, c) 15000X (Hidrojen peroksit: 3 M; Oksalik asit: 100 g/L; Liç sıcaklığı: 45°C; Sıvı/katı oranı:25 mL/g; Karıştırma hızı: 400 devir/dk)



Şekil 22' nin devamı

5.3. İkinci Kademe Liç Deneyleri

Birinci kademe liç deneyleri sonunda belirlenen optimum liç şartlarında seri olarak deneyler yapılarak biriktirilen liç bakiyeleri, ikinci etap liç çalışmalarında kullanılmak üzere ağzı kapaklı kaplarda muhafaza edildi. Optimum liç şartlarında yapılan deneyler sonucunda elde edilen liç bakiyesinin karakterizasyonuna göre liç bakiyesinde temel mineral fazların bakır oksalat ve kükürt olduğu daha önceki bölümde ortaya konulmuştu. İkinci kademe liç çalışmaları kapsamında, oksalatlı bakır yapısının bozundurulması yöntemi ile bakırın kazanılması hedeflendi. Bunun için liç bakiyesi, çeşitli reaktanlarla (amonyak, sülfürik asit, nitrik asit, hidroklorik asit) liç işlemine tabi tutularak en iyi sonucun elde edildiği deneysel şartlar belirlenmeye çalışıldı. İkinci kademe liç çalışmaları neticesinde elde edilen sonuçlar optimize edildikten sonra bu deney grubundan elde edilen liç bakiyesinin karakterizasyonu gerçekleştirildi.

5.3.1. İkinci Kademe Liç Deneylerinde Çeşitli Reaktiflerin Etkisi

Mineralojik yapısı ve kimyasal içeriği belirlenmiş olan birinci kademe liç bakiyesinden bakırın ekstraksiyonu için atmosferik liç şartlarında çeşitli kimyasallar yardımı ile bir seri liç deneyi gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlar Şekil 23’de görülmektedir. Deneysel çalışmalarda 45 °C liç sıcaklığı ve 120 dk liç süresi gibi parametreler tüm deney boyunca sabit tutuldu. Bu kapsamda, 25 mL/g sıvı-katı oranı ve 400 devir/dk karıştırma hızı deneysel şartlarında NH_3 , H_2SO_4 , HNO_3 ve HCl ’nin 1-9 M konsantrasyon aralığında liç deneyleri yürütüldü.

Amonyak, bazik bir reaktan olup özellikle demir iyonlarının çözeltiliye geçmesinin istenmediği durumlarda seçimli liç reaktanı olarak bakır amin kompleksi oluşturmaya açısından pek çok çalışmaya konu edilmiştir [85, 86, 87, 88, 89].

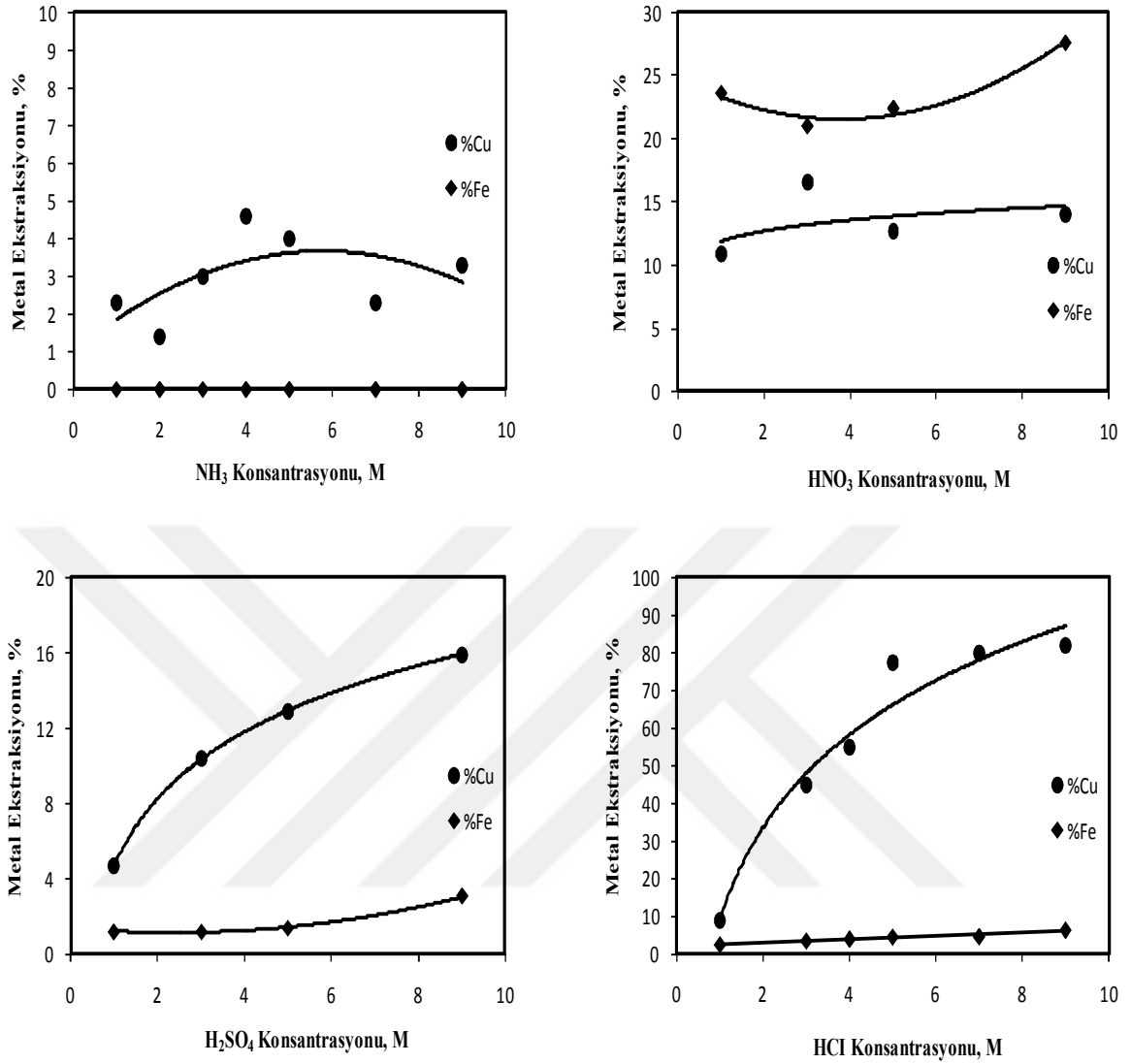
Diğer taraftan sülfürik asit, nitrik asit ve hidroklorik asit gibi kimyasalların asidik karakterlerinden dolayı hidrometalurji çalışmalarında oldukça etkin olması ve yüksek çözünürlüklü bileşikler oluşturma eğilimlerinin yüksek olması, bu kimyasalların ve çeşitli kombinasyonlarının liç işlemlerinde kullanılmasını beraberinde getirmiştir [90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100]

Şekil 23’de görüldüğü üzere farklı konsantrasyon değerlerinde yapılan liç deneyleri sonucunda sadece hidroklorik asidin kullanıldığı deney grubunda ikinci liç kademesinde tatminkar bakır ekstraksiyon değerlerine ulaşıldığı görülmektedir. Amonyak dışındaki diğer asidik liç reaktifleri ile yapılan deneylerin sonuçlarına göre artan asit konsantrasyonu ile birlikte çözeltiliye alınan bakır miktarında artış olduğu görülmektedir. Ancak HCl liçi dışında yapılan çalışmalarda en yüksek bakır ekstraksiyon değerine 9 M HNO_3 konsantrasyon değerinde rastlandığı ve çözeltiliye geçen bakırın yaklaşık % 26 civarında olduğu görülmektedir. Bunun yanı sıra hidroklorik asit ile yapılan liç deneyleri sonucuna göre artan hidroklorik asit konsantrasyonu ile birlikte bakır ekstraksiyon değerinin de arttığı anlaşılmaktadır. Elde edilen sonuçlara göre, 1 M HCl konsantrasyonunda yapılan deneylerde çözeltiliye geçen bakır % 10 iken, 5 M HCl konsantrasyonunda yapılan deneylerde bakırın yaklaşık % 77 ekstrakte edildiği, 5 M HCl konsantrasyon değerinin

üzerindeki çalışmalarda ise bakır ekstraksiyon değerinde önemli bir artışın olmadığı görülmektedir.

Liç ortamının çok asidik olduğu asit grubu deneylerde sadece hidroklorik asit ile yapılan deneylerin sonucunda yeterli miktarda bakırın çözeltiye alınması, liç işlemi sırasında partikül yüzeyinde meydana gelen gözenekli pasif tabakanın içerisine Cl^- iyonlarının nüfuz etmesi ve klor iyonlarının partikül ara yüzeyinde reaksiyon verme kabiliyetine sahip olmasından dolayı bakır ekstraksiyonunun liç işlemi boyunca devam etmesinden kaynaklandığı şeklinde açıklanabilir [101, 102].





Şekil 23. Birinci kademe liç bakiyesinden metallerin ekstraksiyonu üzerinde farklı asit ve baz konsantrasyonlarının etkisi (NH₃ Konsantrasyonu: 1-9M; H₂SO₄ Konsantrasyonu: 1-9M; HNO₃ Konsantrasyonu: 1-9M; HCl Konsantrasyonu: 1-9M; Liç sıcaklığı: 45°C; Liç süresi: 120 dk; Sıvı/katı oranı:25 mL/g; Karıştırma hızı: 400 devir/dk)

5.3.2. İkinci Kademe Liç Deneylerinde Liç Sıcaklığı ve Liç Süresinin Etkisi

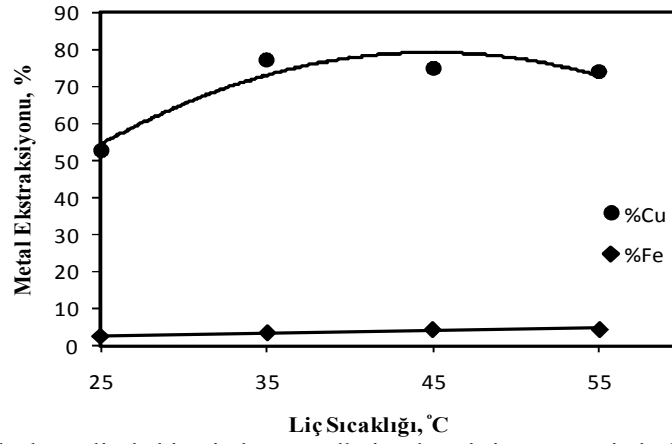
Liç bakiyesinden ikinci kademe liç işlemi ile bakırın kazanılması amacıyla daha önceki verilere dayanılarak en uygun liç reaktanı olarak hidroklorik asit seçildi. Bu grup deneylerde öncelikle liç sıcaklığının etkisi, 5 M sabit HCl konsantrasyonu, 120 dk liç

süresi, 25 mL/g sıvı-katı oranı ve 400 devir/dk'da 25-55 °C aralığında incelendi (Şekil 24). Deney sonuçlarına göre artan liç sıcaklığı ile birlikte çözeltiye geçen bakır miktarı 35 °C'ye kadar artış göstermekte, daha sonraki liç sıcaklıklarında ise bakır ekstraksiyonu çok fazla değişmemektedir.

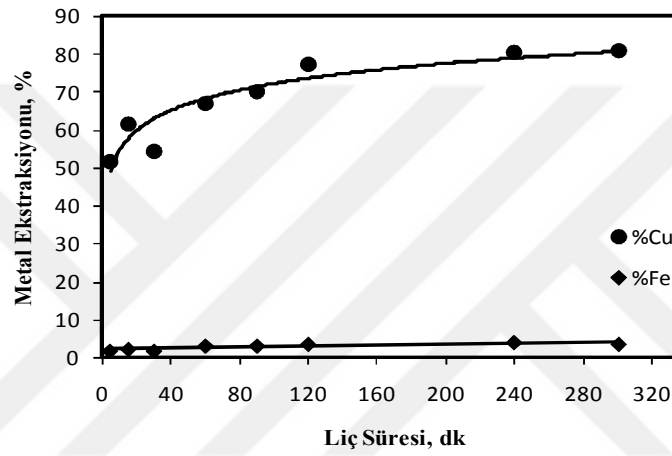
Şekil 25'de ikinci etap liç işleminde liç süresinin sonuç üzerindeki etkisi görülmektedir. 5 M HCl konsantrasyonunda hazırlanmış çözeltilerle 35 °C liç sıcaklığında birinci kademe liç bakiyesinin 5-300 dk süre aralığında temas ettirilmesi ile yapılan çalışmada dikkat çeken en önemli noktanın, 5 dakika gibi oldukça düşük bir liç süresi sonunda çözeltiye alınan bakır miktarının % 50'den fazla olduğu gerçeğidir. Diğer taraftan, artan liç süresi ile birlikte ekstrakte edilen bakır miktarının arttığı ve 240 dk sonunda bakırın % 80'nin çözeltiye alındığı anlaşılmaktadır.

İkinci kademe liç çalışmaları neticesinde optimum şartların belirlenmesi amacıyla incelenen parametrelerden liç süresi etkisinin incelendiği bölümde, artan süre ile birlikte çözeltiye geçen demir miktarında da bir miktar artış olduğu ve uzun liç süresi sonunda çözeltiye geçen demirin en fazla % 4 civarında olduğu söylenebilir.

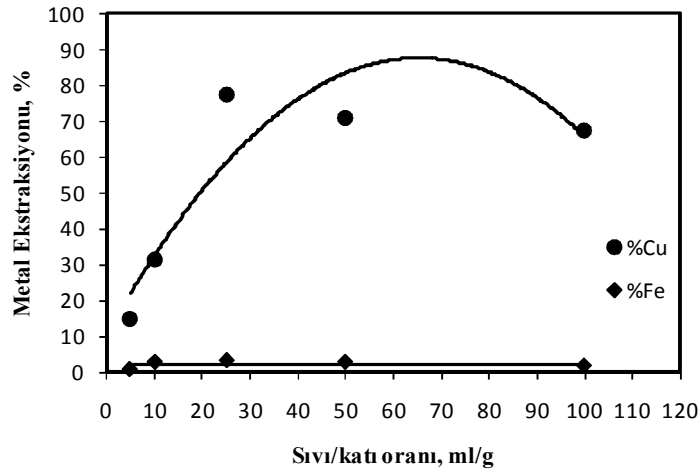
Bu deney grubunda son olarak sıvı-katı oranı değişiminin sonuç üzerindeki etkisi incelendi. Bunun için 5 M konsantrasyonda 5-100 mL/g sıvı-katı oranı aralığında hazırlanmış HCl çözeltisi ile liç bakiyesinin 35 °C liç sıcaklığında 120 dk liç süresinde temas ettirilmesi ile gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlara göre düşük sıvı-katı oranında 5 ve 10 mL/g için sırasıyla % 15 ve % 33 Cu ekstrakte edilirken, 25 mL/g ve daha büyük sıvı-katı oranı değerlerinde çözeltiye geçen bakırın yaklaşık % 80 olduğu belirlendi (Şekil 26).



Şekil 24. Birinci kademe liç bakiyesinden metallerin ekstraksiyonu üzerinde liç sıcaklığının etkisi (HCl konsantrasyonu: 5M; Liç süresi: 120 dk; Sıvı/katı oranı: 25 mL/g; Karıştırma hızı: 400 devir/dk).



Şekil 25. Birinci kademe liç bakiyesinden metallerin ekstraksiyonu üzerinde liç süresinin etkisi (HCl konsantrasyonu: 5M; Liç sıcaklığı: 35 °C; Sıvı/katı oranı: 25 mL/g; Karıştırma hızı: 400 devir/dk).



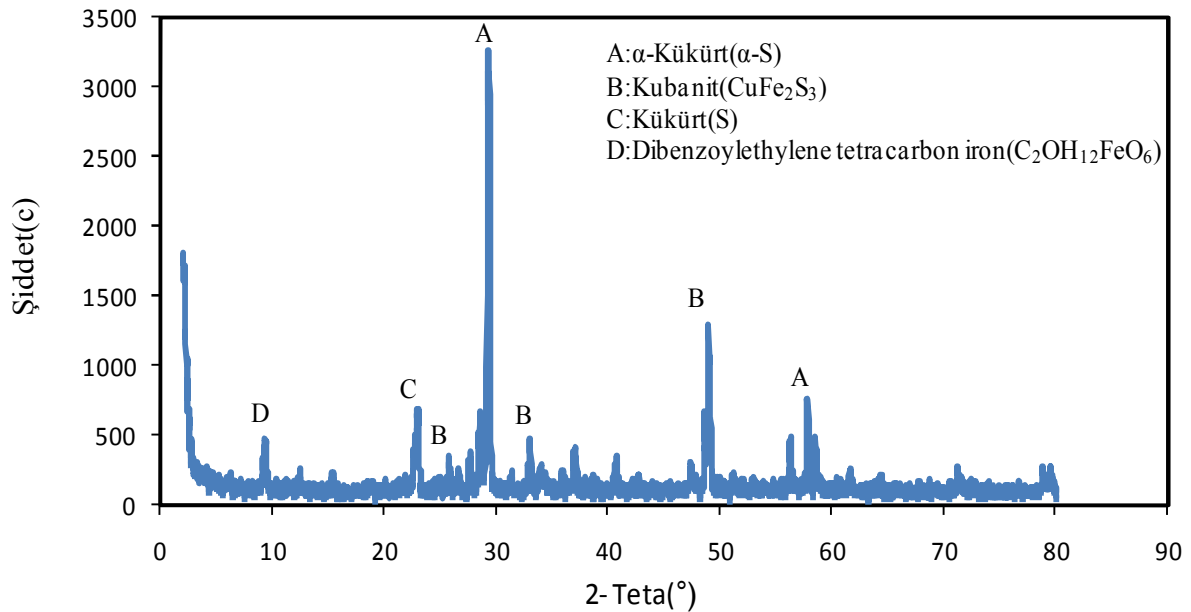
Şekil 26. Birinci kademe liç bakiyesinden metallerin ekstraksiyonu üzerinde sıvı/katı oranının etkisi (HCl konsantrasyonu: 5 M; Liç sıcaklığı: 35 °C; Liç süresi: 120 dk; Karıştırma hızı: 400 devir/dk).

İki kademeli liç yöntemi ile atmosfer basıncı şartlarında kalkopirit konsantresinden metallerin seçimli olarak incelendiği bu çalışmada, birinci kademe liç çalışmaları neticesinde optimum şartlarda yaklaşık % 65 Fe çözeltiye alınırken aynı şartlarda yapılan deneylerin sonucuna göre çözeltiye % 2'den daha az Cu geçtiği belirlendi. Birinci kademe liç işleminin kullanılan reaktanlar göz önünde tutulduğunda, esasen kalkopirit konsantresinden seçimli bir demir giderme yöntemi olduğu düşünülürse birinci kademe liç hedefinin yerine getirildiği söylenebilir. Birinci kademe liç işlemi sonunda elde edilen bakiyenin detaylı karakterizasyonu sonucu söz konusu metal ekstraksiyon değerleri teyit edilmiş olup, birinci etap sonunda liç bakiyesinde kobalt, nikel ve çinko metalinin tespit edilemediği, bu metallerin demir ile birlikte uzaklaşarak katı bakiyede bakırın zenginleşmesine yol açtığı belirlendi.

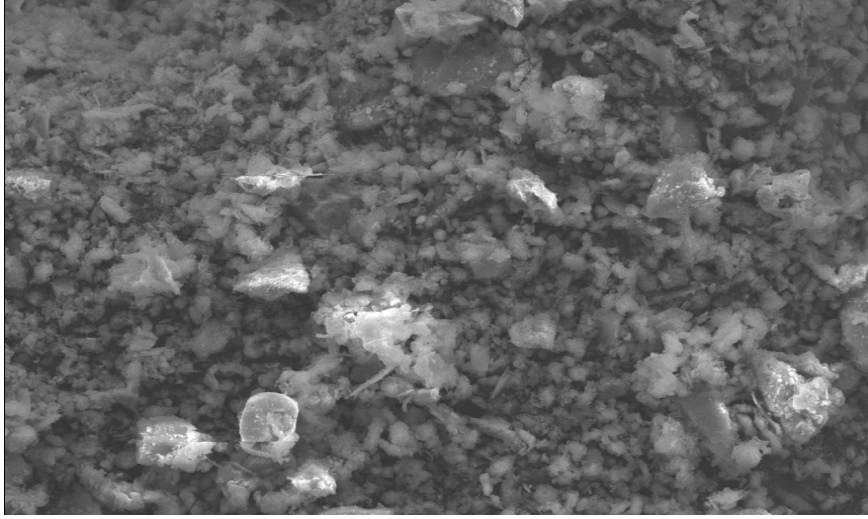
Birinci kademe liç çalışması sonunda elde edilen bakiyenin tekrar liç edilmesi ile hedeflenen seçimli bakır ekstraksiyonu 5 M HCl varlığında, 240 dk liç süresi sonunda ve 35 °C liç sıcaklığında % 80 Cu olarak belirlendi. Aynı şartlarda çözeltiye geçen demir miktarının % 4'ü geçmediği tespit edildi. İkinci liç aşamasında çözeltiye geçen demirin esasen birinci kademedan arta kalan (birinci kademe yaklaşık % 65 Fe giderimi) demirin % 4'ü olduğu düşünüldüğünde çözeltiye geçen ve bakırca zengin liç çözeltisini kontamine eden demir konsantrasyonu değerinin çözeltide oldukça az olduğu ve seçimli bir liç işleminin gerçekleştirildiği açıktır. Buna göre, kalkopirit konsantresinde bulunan demirin ağırlıkça başlangıç miktarı göz önüne alındığında, birinci kademe liç işlemi sonunda uzaklaştırılan demir üzerinden yapılan hesaplamalar sonucunda ikinci kademe liç işlemi sonunda elde edilen çözeltideki demirin başlangıç demir miktarının sadece % 1,36'ı kadar olduğu hesaplandı. İkinci kademe liç işlemi sonunda elde edilen bakır ekstraksiyon değerinin (%80 Cu) yüksek olmasına karşın çözeltideki demir miktarının az olması ($\approx$ %1 Fe) bu çalışmada kalkopirit konsantresinden bakırın iki kademeli liç işlemi ile, çalışmada belirlenen optimum şartlarda seçimli olarak ekstrakte edilebileceğini ortaya koymuştur.

5.3.3 İkinci Kademe Liç Bakiyesinin Karakterizasyonu

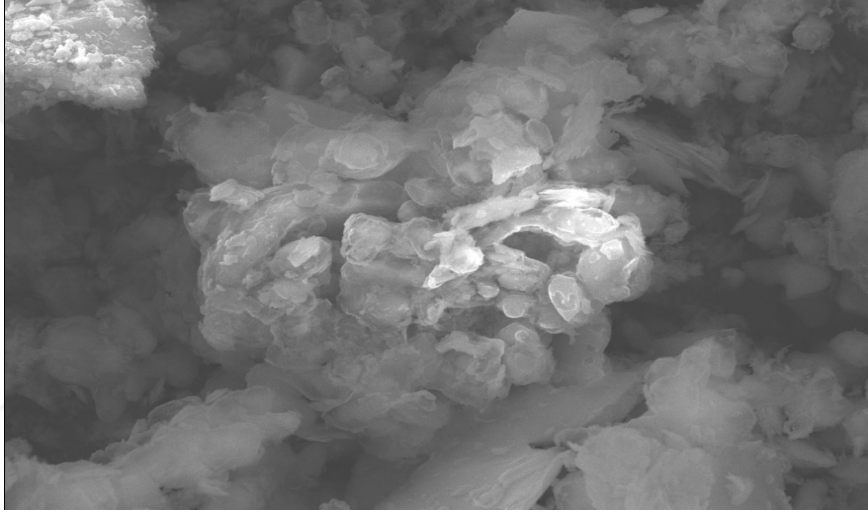
İkinci kademe liç işlemi sonucunda elde edilen liç bakiyeleri bir seri deneysel çalışmanın sonunda katı örneklerin biriktirilmesi ve kurutulmasından sonra çeşitli enstrümental cihazlar yardımı ile karakterize edilmiştir. Bu amaçla, katı bakiyenin X-ışını difraktogramı alındı ve elde edilen pikler mineral fazları açısından değerlendirildi (Şekil 27). Liç bakiyesinde görülen piklerin α -kükürt, dibenzoletilentetrakarbonil demir bileşiği, kükürt ve kubanit olduğu belirlendi. X-ışını paterni çekiminden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşamasında en baskın pikin pdf kartlarına göre α -kükürt ve kalkopirit yapısının aynı pik üzerinde yakın değerlere sahip olmasından dolayı çakışma olduğu anlaşıldı. Ancak, kalkopirit konsantrasyonunun ikinci liç aşamasına gelen kadar ortamdaki büyük oranda demirin uzaklaştığı ve akabinde % 80 civarında bakır ekstrakte edildiği düşünüldüğünde, bu aşamada kalkopirit mineral yapısının korunamayacağı açıktır. İkinci liç işlemi sonunda elde edilen bakiyenin farklı büyütme oranlarında çekilen SEM görüntüleri ile orijinal SEM görüntüsünün karşılaştırması sonucu orijinal kalkopiritte yer alan yapıların var olmadığı anlaşılmaktadır (Şekil 28).



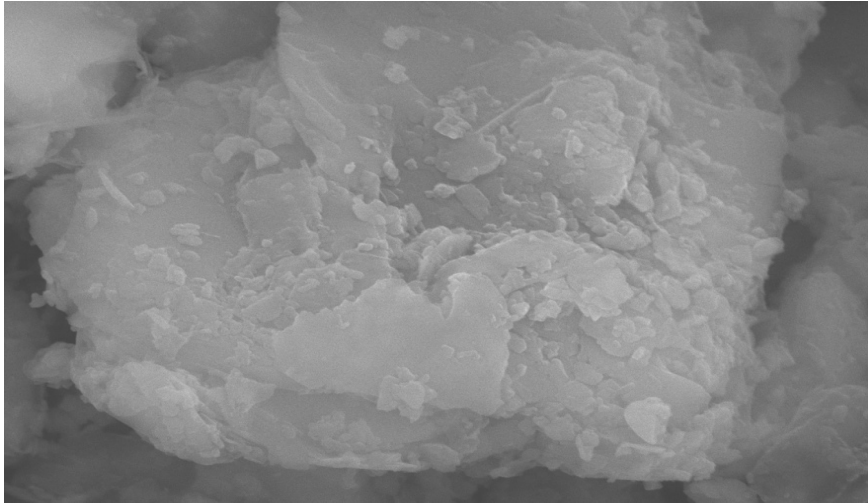
(a)



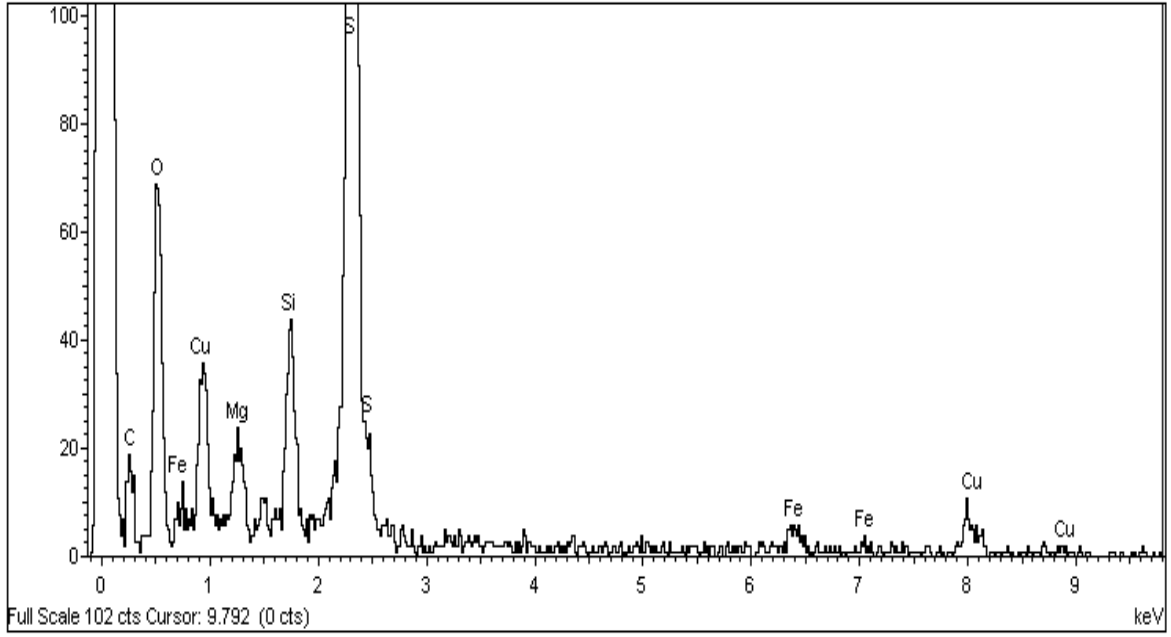
(b)



(c)



Şekil 28. İkinci kademe liç bakiyesinin SEM görüntüleri ve EDX verileri a) 1000X, b) 5000X, c) 15000X (HCl konsantrasyonu: 5M; Liç sıcaklığı: 35 °C; Sıvı/katı oranı: 25 mL/g; Karıştırma hızı: 400 devir/dk)



Şekil 28'in devamı

İkinci kademe liç işlemi sonunda elde edilen bakiyenin karakterizasyon işlemlerinde katının mikrodalga yardımı ile çözünürleştirmesini takiben elde edilen çözeltilerde metal analizlerinin gerçekleştirilmesi sağlandı. Elde edilen sonuçlara göre ikinci kademe liç bakiyesinde kalan metaller ile çözünen metaller arasında kütle dengesi açısından bir sorun olmadığı belirlendi.

5.4. İkinci Kademe Liç İşleminde Bakır Ekstraksiyon Verimini Arttırmaya Yönelik

Çalışmalar

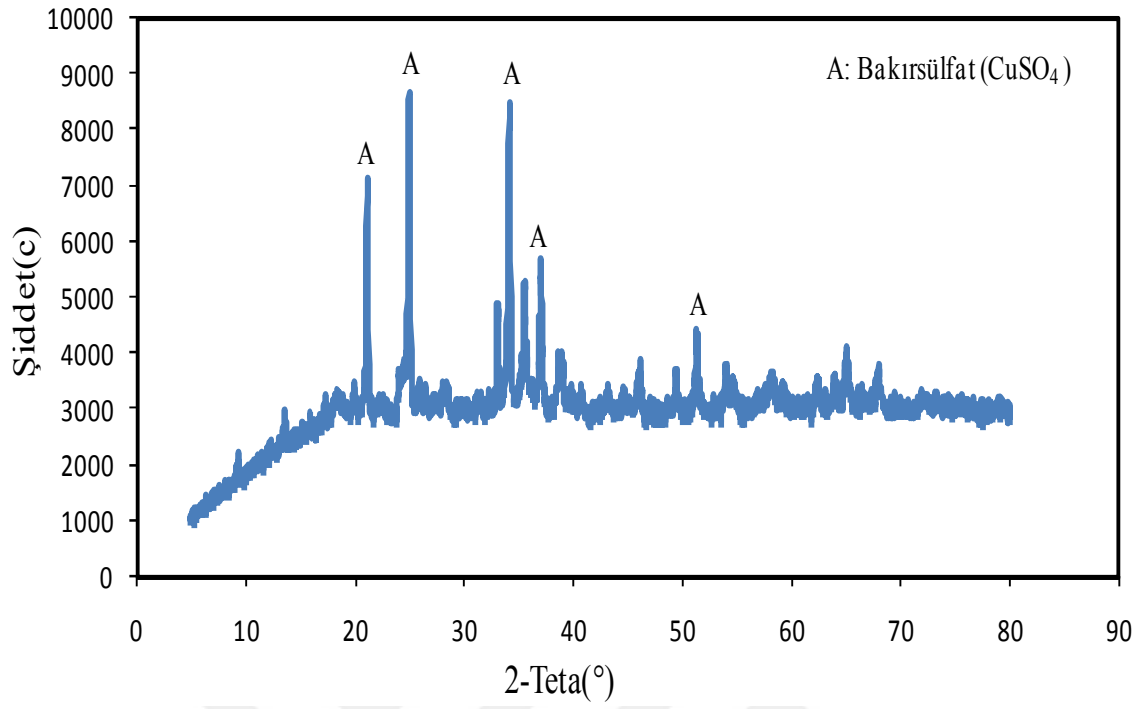
Birinci kademe liç aşamasından elde edilen liç bakiyesinden bakırın geri kazanılması için yapılan çalışmalarda elde edilen verilere göre oluşan bakır oksalat yapısının bozundurulması için oldukça etkin liç şartlarının gerektiği belirlendi. İkinci kademe liç çalışmasında esasen çeşitli reaktiflerle yapılan çalışmalarda sadece HCl ile yapılan liç işlemi sonunda tatminkâr bakır ekstraksiyonu sağlandığı daha önce belirtilmişti. Hatırlanacağı üzere ikinci kademe liç çalışmasında bakiyenin bazik bir reaktanla muamele

edilmesi halinde çözeltiliye geçen demirin tamamen bertaraf edilebileceği düşüncesi ile çalışmanın bir bölümünde farklı konsantrasyon değerinde amonyak çözeltisi kullanılmıştı ancak tatminkar sonuçlar elde edilememiştir. Bu düşünceden hareketle, ikinci kademe liç çalışmalarında ekstraksiyon verimini artırmak ve tam seçimli bir liç prosesi ortaya koymak amacı ile birinci kademe liç bakiyesi önce bir kül fırınında termal bozundurmaya tabi tutuldu ve sonra amonyak varlığında liç edildi.

5.4.1. Termal Bozundurma ve Liç Çalışmaları

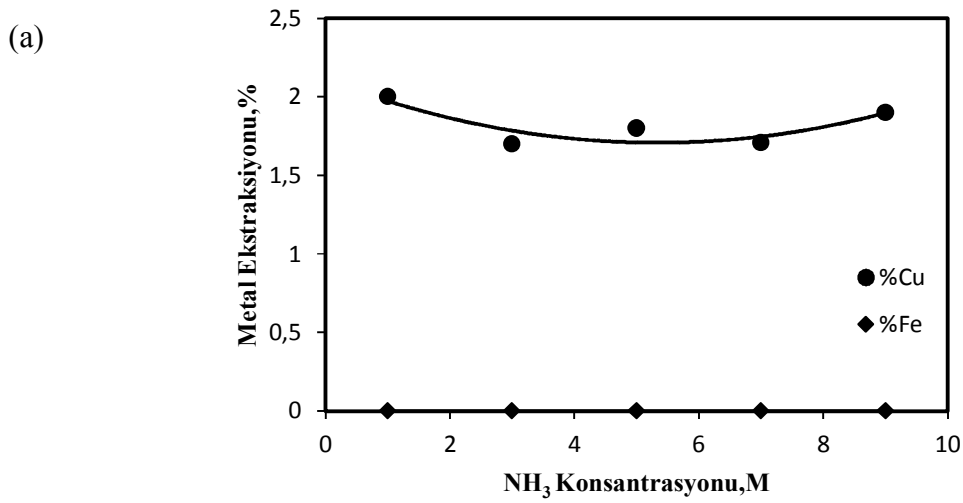
Çalışmanın bu bölümünde kimyasal ve mineralojik analizleri ortaya konulmuş birinci kademe liç bakiyesinin nispeten düşük sıcaklıklarda termal bozundurmaya tabi tutulması ile oksalat yapısının dağıtılmasını takiben bazik karakterli amonyak çözeltisi ile liç edilmesi işlemleri gerçekleştirildi. Bu amaçla termal bozundurulacak numuneler önceden ısıtılmış kül fırınına 8 g tartılarak porselen bir krozeyle birlikte yerleştirildi ve termal bozunma süresi sonunda desikatöre alınarak oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Daha sonra termal bozundurmada elde edilmiş örnekler farklı şartlarda liç işlemine tabi tutuldu.

Optimum şartlarda elde edilen birinci kademe liç bakiyesi 400 °C'ye ısıtılmış bir fırın içerisinde 60 dakika bekletildikten sonra yapıda meydana gelen değişimlerin takip edilebilmesi için X-ışını analizine tabi tutuldu. Termal olarak bozundurulmuş örneklerin X-ışını analiz sonucu Şekil 29'da görülmektedir. Birinci kademe liç işlemi sonunda demirin büyük oranda uzaklaştırıldığı ve liç bakiyesinin yapılan analizi sonucunda ana mineral fazlarının bakır oksalat, kükürt, pirit ve bir miktar kalkopirit olduğu daha önce yapılan analizlerden elde edilen sonuçlardan hatırlanacaktır (Şekil 21). Termal bozundurma sonucu elde edilen bakır sülfat pikinin baskın olmasının nedeni, liç bakiyesinde bulunan kükürt ve sülfürlü mineral yapısının hava atmosferinde belirli bir sıcaklıkta muamele edilmesi sonucu sülfatlı yapının oluştuğu düşünülmektedir. Kalkopirit konsantrasyonunun DTA-TG analizi sonuçlarından da hatırlanacağı üzere oluşan sülfatlı yapının bozunma sıcaklığının 400 °C'den sonra başladığı ve bu sıcaklıktan önce sülfat oluşum reaksiyonlarının tamamlandığı yorumları, bu düşüncüyü desteklemektedir (Şekil 6).

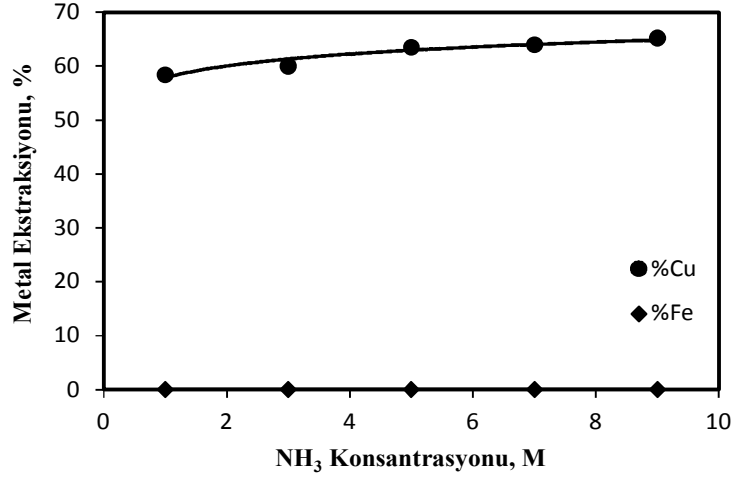


Şekil 29. Birinci kademe liç bakiyesinin 400 °C’de 1 saat termal bozunması sonucu elde edilen numunenin X-ışını difraktogramı ve belirlenen mineral fazları.

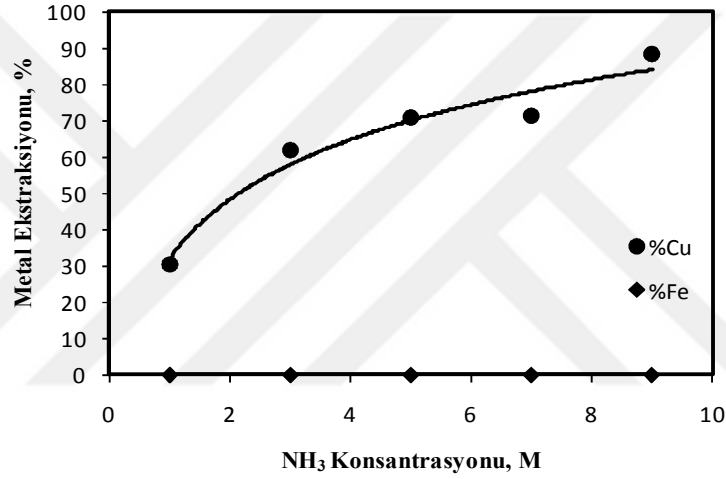
Çalışmada öncelikle termal bozundurma sıcaklığının etkisi, amonyak konsantrasyonu değişimi ile birlikte sonuç üzerindeki etkisi incelendi (Şekil 30).



(b)



(c)



Şekil 30. Birinci kademe liç bakiyesinin farklı sıcaklıklarda termal bozundurma sonucu metallerin ekstraksiyonu üzerinde farklı amonyak konsantrasyonunun etkisi, a) 200 °C, b) 300 °C, c) 400 °C (Termal bozunma süresi: 60 dk; NH₃ konsantrasyonu: 1-9M; Liç sıcaklığı: 45°C; Liç süresi: 120 dk; Sıvı/katı oranı: 25 mL/g; Karıştırma hızı: 400 devir/dk).

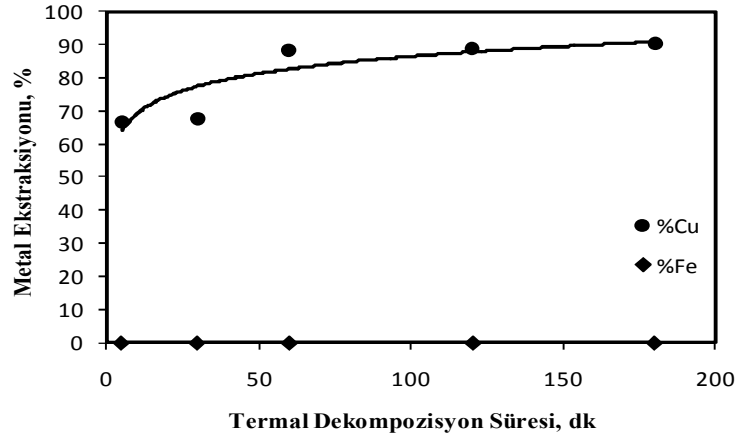
Şekilde görüldüğü üzere artan termal bozundurma sıcaklığı ile birlikte ekstrakte edilen bakır miktarı da artmaktadır. 200 °C sıcaklıkta elde edilen örneklerde yapılan liç deneylerinde artan amonyak miktarına rağmen ekstrakte edilen bakır miktarının %2'i geçmediği anlaşılmaktadır. 300 °C termal bozundurma sıcaklığı sonucu elde edilen örneklerin benzer şartlarda liç edilmesi neticesinde çözeltiye geçen bakır miktarının yaklaşık %65 civarında olduğu görülmektedir. Artan termal bozundurma sıcaklığı ile birlikte 400 °C'de bakır ekstraksiyon veriminin de arttığı görülmektedir. Buna göre 400 °C'de termal bozundurulmuş örneklerin 1 M NH₃ konsantrasyon değerindeki çözeltilerle

yapılan liç işlemi ile bakırın % 30'u ekstrakte edilirken 9 M NH_3 konsantrasyon değerinde hazırlanmış çözelti ile muamelesi sonucu bakır ekstraksiyon değerinin % 90'a kadar çıktığı anlaşılmaktadır. Şekil 31'de liç bakiyesi örneklerinin 400 °C sıcaklıkta termal bozundurma süresinin sonuç üzerindeki etkisi görülmektedir. Buna göre artan bozundurma süresi ile birlikte metal ekstraksiyon değerinin de arttığı ve 60 dk bozundurma süresinden sonra ekstraksiyon değerlerinin platoya ulaşarak değişmediği anlaşılmaktadır.

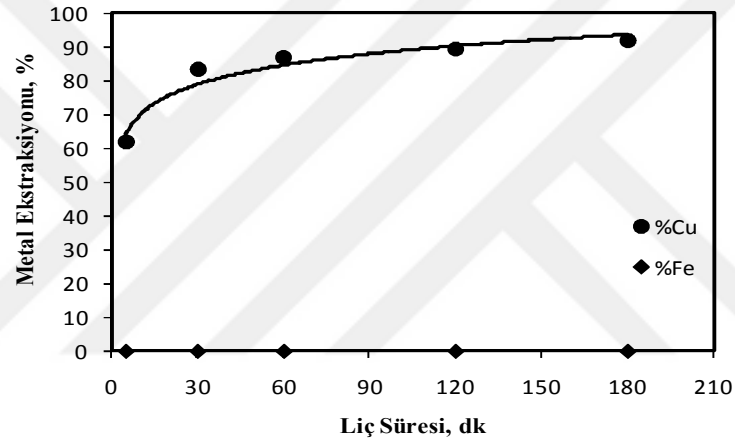
Diğer taraftan, bu grup çalışmaların tamamında beklendiği üzere çözeltiye demirin hiç geçmediği görülmektedir. Liç çalışmalarında amonyak çözeltisi kullanılması itibari ile çözelti son pH'sının yüksek olmasından ($\text{pH} > 10$) dolayı demir iyonlarının hidroksiti ve/veya oksiti formunda çöktüğü, buna karşın bakır iyonlarının çeşitli amin kompleksleri oluşturmak kaydı ile çözeltiye geçtiği düşünülmektedir.

Bu grup deneylerde son olarak termal bozundurulmuş örneklerin amonyak çözeltisi ile yapılan liç işleminde liç süresinin etkisi incelendi (Şekil 32). Şekilde görüldüğü üzere termal olarak bozunmuş örneklerde oksalat yapısının bozunması sonucu gerekli olan liç süresi daha önce belirlenen ikinci kademe liç çalışmalarında gerekli olan liç süresinden daha kısa olduğu anlaşılmaktadır. Bu sonuçlara göre oldukça kısa sayılabilecek bir süre sonunda 30 dk'da bakır ekstraksiyonu değeri % 85 civarında gerçekleşirken 60 dk liç süresi sonunda ekstraksiyon değerinin %90 Cu civarında olduğu görülmektedir.

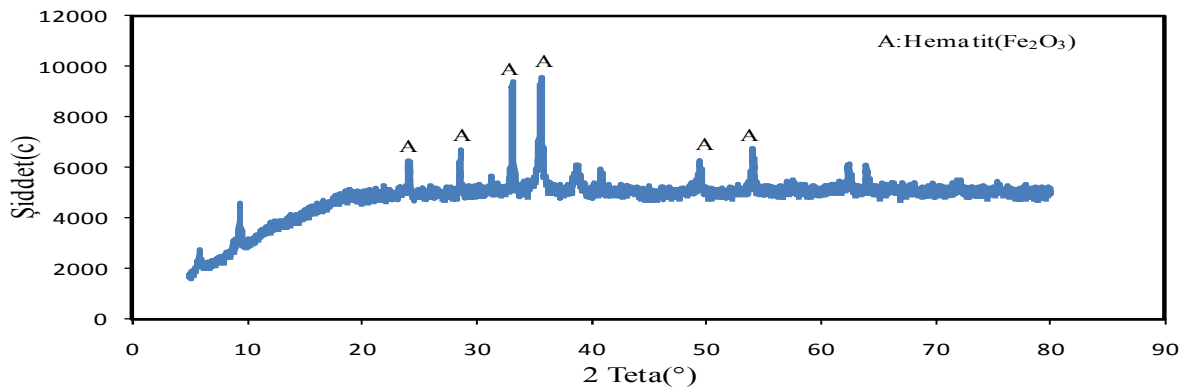
Termal bozunmuş örneklerin amonyak ile liç işleminden sonra elde edilen bakiyenin X-ışını difraktogramı Şekil 33'de görülmektedir. İkinci kademe liç aşamasında ekstraksiyon verimini geliştirmeye yönelik yapılan bu çalışmada amonyak kullanılması itibari ile demirin çözeltiye geçmediği şartlarda liç bakiyesinde demirli bileşiklerin görülmesi beklenen bir durumdur.



Şekil 31. Birinci kademe liç bakiyesinden metallerin ekstraksiyonu üzerinde farklı termal bozundurma süresinin etkisi (Bozundurma sıcaklığı: 400 °C; NH_3 Konsantrasyonu: 9M; Liç sıcaklığı: 45°C; Liç süresi: 120dk; Sıvı/katı oranı: 25 mL/g; Karıştırma hızı: 400 devir/dk).



Şekil 32. Birinci kademe liç bakiyesinin 400°C termal bozundurma sonucu metallerin ekstraksiyonu üzerinde farklı liç sürelerinin etkisi (NH_3 Konsantrasyonu: 9M; Liç sıcaklığı: 45°C; Liç süresi: 120 dk; Sıvı/katı oranı: 25 mL/g; Karıştırma hızı: 400 devir/dk).



Şekil 33. Termal bozundurma ile elde edilen örneklerin amonyak ile liç sonucunda elde edilen bakiyenin X-ışını difraktogramı (NH_3 Konsantrasyonu: 9M; Liç sıcaklığı: 45°C; Liç süresi: 120 dk; Sıvı/katı oranı: 25 mL/g; Karıştırma hızı: 400 devir/dk).

6. SONUÇLAR

Bu çalışmada, Elazığ-Maden ilçesi bakır flotasyon tesisinden temin edilen kalkopirit konsantresinden metallerin seçimli olarak ekstraksiyonu için iki kademeli bir liç yöntemi geliştirilmiştir. Bu amaçla kalkopirit konsantresi karakterize edildikten sonra oksalik asit ile hidrojen peroksit varlığında birinci kademe liç işlemine tabi tutulmuştur. Birinci kademe liç aşamasında kullanılan oksalik asit tuzunun metaller üzerinde farklı çözünürlüklü bileşikler oluşturması özelliğinden faydalanıldı. Birinci kademe liç işleminde yüksek çözünürlüklü demir oksalat bileşiğinin oluşturulması ile katıdan demirin uzaklaştırmasının yanı sıra liç işlemi esnasında meydana gelen bakır oksalat yapısının düşük çözünürlüklü özelliğinden dolayı katı bakiyede zenginleşmesi sağlandı.

İkinci kademe liç aşamasında, liç bakiyesinin farklı reaktanlarla muamele edilmesi sonucu bakırın en fazla çözeltiye alındığı şartlar optimize edildi. Buna göre ikinci kademe liç işleminde en uygun reaktanın HCl olduğu belirlendi.

İkinci kademe liç aşamasında metal ekstraksiyon verimini arttırmaya yönelik bazı çalışmalar yapıldı. Liç bakiyesi farklı sıcaklıklarda termal bozundurmaya tabi tutulduktan sonra amonyak çözeltisi ile liç edildi ve sonuçlar optimize edildi.

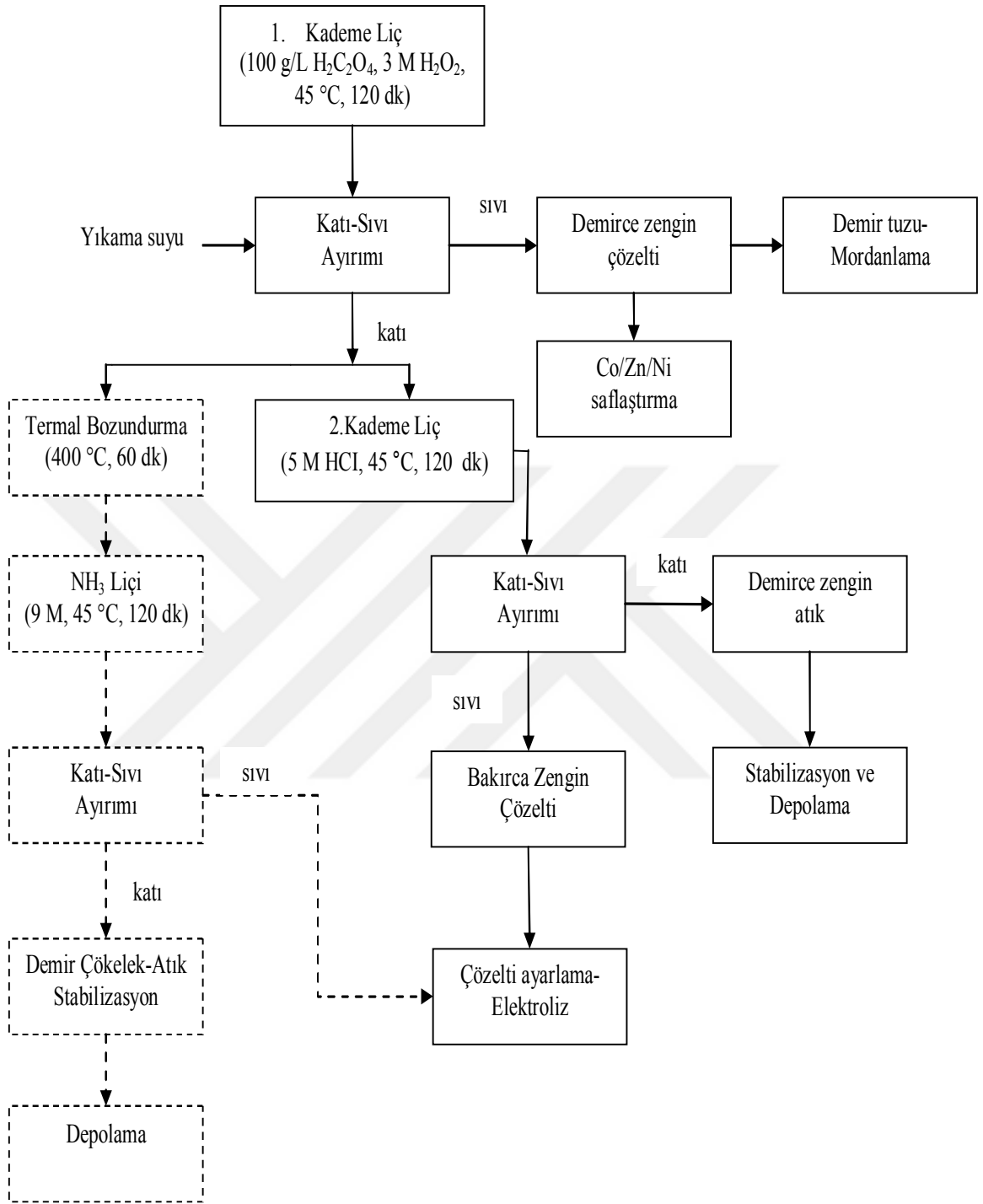
Deneysel çalışmalarda elde edilen önemli bulgular aşağıda maddeler halinde sıralanmıştır.

- 1- Elazığ ili Maden ilçesinden temin edilen kalkopirit konsantresinin yapılan kimyasal ve mineralojik analizine göre temel bileşen olarak % 28,31 Cu, % 28,52 Fe ve % 29,36 S içerdiği belirlenmiştir. Kalkopirit konsantresinde bulunan bakır ve demirin kalkopirit (CuFeS_2) ve pirit (FeS_2) yapısında olduğu tespit edildi.
- 2- Birinci kademe liç işleminde hidrojen peroksit ve oksalik asit karışımından hazırlanan liç çözeltisinde demirin uzaklaştırılması amacı ile sülfürik asit ilavesinin sonuç üzerinde etkin olmadığı hatta bazı deney şartlarında çözeltiye bakır geçmesi itibari ile olumsuz yönde etki ettiği belirlendi.

- 3- Birinci kademe liç işleminde optimum şartlar 100 g/L $H_2C_2O_4$, 3 M H_2O_2 , 45 °C liç sıcaklığı, 400 devir/dk karıştırma hızı, sıvı/katı oranı 25 mL/g ve 120 dakika liç süresi olarak belirlendi. Optimum şartlarda yapılan liç işleminde elde edilen demir ve bakır ekstraksiyonu sırası ile % 65,5 ve %1,6 olarak belirlendi.
- 4- Birinci kademe liç işleminde optimum şartlarda liç bakiyesi biriktirildi ve ikinci kademe liç işlemlerinde bakırın seçimli ekstraksiyonu amacı ile kullanıldı. İkinci kademe liç aşamasında bakır ekstraksiyonu için en iyi sonuçların HCl ile yapılan deneysel çalışmalarla elde edilebileceği belirlendi. Diğer asidik ve bazik karakterli reaktanlara göre HCl’de klor iyonları varlığının, liç esnasında partikül yüzeyinde oluşan elementel kükürtten kaynaklanan poröz tabakadan nüfuz etmesi ve ara yüzey reaksiyonları vermesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.
- 5- İkinci kademe liç işleminde optimum şartlar 5M HCl konsantrasyonu, 45 °C liç sıcaklığı, 400 devir/dk karıştırma hızı, 25 mL/g sıvı/katı oranı ve 120 dk liç süresi olarak belirlendi. Optimum şartlarda bakırın yaklaşık % 75’nin demirin ise % 4’nün çözeltiye alındığı belirlendi.
- 6- Birinci ve ikinci kademe liç çalışmalarında başlangıç Cu ve Fe miktarları da göz önüne alınarak yapılan hesaplamalarda, nihai liç çözeltisinde çözeltiye geçen ve esasen liç çözeltilerinde kirletici olarak görülen demir iyonları oranının başlangıç demir miktarının % 1,36’sı olması, liç işleminin seçimli olarak yürüdüğünü göstermektedir.
- 7- Birinci kademe liç işleminden elde edilen bakiyeden metallerin ekstraksiyon verimini arttırmaya yönelik yapılan çalışmalarda, 400 °C’de 60 dk termal bozundurulmuş örneklerin 9M NH_3 konsantrasyonu, 45 °C liç sıcaklığı, 120 dk liç süresi, 25 mL/g sıvı-katı oranı ve 400 devir/dk karıştırma hızı liç şartlarında elde edilen bakır ekstraksiyon değerinin % 90 olduğu ve demirin çözeltiye hiç geçmediği belirlendi.

Görüldüğü üzere kalkopirit konsantresinden iki kademeli bir liç işlemi ile seçimli metal ekstraksiyonu sağlanması mümkün görünmektedir. Çalışmada konu edilen iki kademeli liç işlemi ile bakırın yüksek oranda kazanılarak bakırca zengin yüklü liç çözeltileri elde edilebileceği ortaya konulmuştur. Ayrıca birinci kademe liç işlemi ile birlikte kalkopirit konsantresinde bulunan ve kritik öneme sahip kobalt ve nikelinde demir ile birlikte liç edilerek çözeltiliye alındığı, ikinci kademe liç işleminde elde edilen bakırca zengin çözeltide söz konusu metallerin tayin sınırlarının altına düştüğü belirlendi. Kalkopirit konsantresinden iki kademeli liç işlemi için önerilen prosesin akım şeması Şekil 34'de görülmektedir.





Şekil 34. Kalkopirit konsantresinden iki kademeli seçimli liç için önerilen prosesin akım şeması.

KAYNAKLAR

- [1] **Turan, M.D.**, 2010. Etkin Yükseltgenler Varlığında Kalkopiritin Basınç Liçinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [2] **Türkmen, M.G.**, 2009. Arakatlı Göçertme Yönteminin Siirt Madenköy Bakır Yatağına Uygulanması, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- [3] **Eruysal, E.**, 2014. Metaller ve Mineraller, Ekonomi Bakanlığı EMTİA Raporu, Ankara, Türkiye.
- [4] [www.metalurji.org.tr/Bakir Raporu](http://www.metalurji.org.tr/Bakir_Raporu). 02 Aralık 2014
- [5] **Çilingir, Y.**, 1996. Metalik Cevherler ve Zenginleştirme Yöntemleri I, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Basım Ünitesi, İzmir.
- [6] [www.maden.org.tr/ Bakır Madenciligi Hakkında Genel Bilgiler](http://www.maden.org.tr/Bakir_Madenciligi_Hakkinda_Genel_Bilgiler). 03 Aralık 2014
- [7] **Gülfe, M.**, 2002. Kalkopirit Cevherindeki Bakırın Sülfürik Asit Çözeltilisinde Çözünürlüğünün İncelenmesi, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- [8] **Tulgar, E.H.**, 1987. Demirden Gayrı Metaller Metalurjisi, İ.T.Ü Kimya-Metalurji Fakültesi Ofset Atölyesi, İstanbul.
- [9] **Kızılca, M.**, 2009. Kalkopiritin Kavrulması ve Kavrulmuş Kalkopiritin SO₂'de Çözündürülmesi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- [10] **Cankut, S.**, 1972. Eksraktif Metalurji, Kısım II, İ.T.Ü Matbaası, İstanbul.
- [11] **Biswas, A.K and Davenport, W.G.**, 1980. Extractive Metallurgy of Copper '2nd Edition, Permango Pres, London.
- [12] **Habashi, F.**, 1986. Hidrometalurji, Madencilik Maden Mühendisleri Odası Yayınları, Cilt XXV, Sayı 1.
- [13] **Ruiz, M.C., Abarzua, E. and Padilla, R.**, 2007. Oxygen Pressure Leaching of White Metal, Hydrometallurgy, 86, 131-139.
- [14] **Bulut, G. ve Göktepe, F.**, 2012. Madencilik ve Cevher Hazırlama İşlemlerinde Kullanılan Kimyasallar, Osman Gazi Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Eskişehir, Cilt XXV, Sayı 1
- [15] **Tanaydın, M.**, 2010. Oksitli Bakır Cevherlerinden Bakır Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- [16] **Canbazoğlu, M.**, 1979. Sülfürlü Cevherlerin Hidrometalurjik Yöntemlerle Değerlendirilmesi, T.M.M.O.B Maden Mühendisleri Odası, Madencilik Dergisi, 9-20.

- [17] **Bor, F.Y, ve Çakır, F.A,** Bakır Metalurjisine Genel Bakış ve Pirometalurjideki Gelişmeler, T.M.M.O.B Maden Mühendisleri Odası, Madencilik Dergisi, 57-74.
- [18] **Canbazoğlu, M.,** 1979. Hidrometalurjide Yeni Gelişmeler, T.M.M.O.B Maden Mühendisleri Odası, Madencilik, 21-38
- [19] **Habbache, N., Alane, N., Djerad, S. and Tifouti, L.,** 2009. Leaching of Copper oxide with Different Acid Solutions, Chemical Engineering Journal, 152, 503-508.
- [20] **Bingöl, D., Canbazoğlu, M. and Aydoğan, S.,** 2005. Dissolution Kinetics of Malachite in ammonia/ammonium Carbonate Leaching, Hydrometallurgy, 76, 55-62.
- [21] **Padilla, R., Vega, V. and Ruiz, M.C.,** 2007. Pressure Leaching of Sulfidized Chalcopyrite in Sulfuric acid-oxygen Media , Hydrometallurgy, 86, 80-88.
- [22] **Dutrizac, J.E. and McDonald, R.J.C.,** 1974. Ferric ion as a Leaching Medium, Mineral Engineering, 6, 59-95.
- [23] **Munoz, P.B, Miller, J.D. and Wadsworth, M.E.,** 1979. Reaction Mechanism for the Acid Ferric Sulphate Leaching of Chalcopyrite, Metallurgical Trans. B., 10B, 149-158.
- [24] **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 Cobre 95 Int. Conf. Edts: W.C. Cooper et.al., 3: Electrefining and Hydrometallurgy of Copper, 559-577.
- [25] **Çolak, S., Ekmekyapar, A. and Gürses. A.,** 1990. Oksitli Bakır Cevherlerinden Sulu Ortamda SO₂ Gazı ile Bakır Liçinin İstatiksel Analizi, Doğa- Tr. J. Of. Engineering and Environmental Sciences, 14, 273-279.
- [26] **Sokic, M.D., Markovic, B. and Zirkovic, D.,** 2010. Kinetics of Chalcopyrite Leaching by Sodium Nitrate in Sulphuric Acid, Hydrometallurgy, 95, 273-279.
- [27] **Yılmaz, T., Alp, İ., Deveci, H., Duran, C. and Celep, O.,** 2007. Kayabaşı Masif Bakır Cevherlerinin Ferrik Sülfat Liçi, İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yerbilimleri Dergisi, 2, 63-69.
- [28] **Antonijevic, M.M., Jankovic, Z.D. and Dimitrijevic, M.D.,** 2004. Kinetics of Chalcopyrite Dissolution by Hydrogen Peroxide in Sulphuric Acid, Hydrometallurgy, 71, 329-334.
- [29] **Adebayo, A.D., Ipinmoroti, K.O., and Ajayi, O.O.,** 2003. Dissolution Kinetics of Chalcopyrite with Hydrogen Peroxide in Sulphuric Acid Medium, Department of Chemistry, Federal University of Technology, Akure, Nigeria, 17, 213-218.

- [30] **Yazıcı, E.Y., Alp, İ., Deveci, H., and Yılmaz, T.,** 2014. Yığın Liçi Çözeltilisinden Sementasyon ile Bakır Kazanımı Uygulanması: Helva Madeni(Bayburt), Karadeniz Teknik Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü, 305-307.
- [31] **Erdemoğlu, M.,** 1995. Hidrometalurjide Çöktürme, TMMOB Maden Mühendisleri Odası, 35, 45-58.
- [32] **Bor, F.Y.,** 1989. Ekstraktif Metalurji Prensipleri II, İ.T.Ü Matbaası, İstanbul.
- [33] **Solis-Marcial, O.J., Lapidus, G.T.,** 2014. Chalcopryrite Leaching in Alcolic Acid Media, Hydrometallurgy, 147, 54-58.
- [34] **Solis-Marcial, O.J., Lapidus, G.T.,** 2014, Study of the Dissolution of Chalcopryrite in Sulfuric Acid Solutions Containing Alcohols and Organik Acids, Electrochimica Acta, 140, 434-437.
- [35] **Ekmekyapar, A., Aktaş, E., Künkül, A. and Demirkıran, N.,** 2012. Investigation of Leaching Kinetics of Copper from Malachite Ore in Ammonium Nitrate Solutions, Metalurgical and Materials Transactions B, 43, 764-772.
- [36] **Kamali, A.R. and Khaki, J.V.,** 2008. Copper Leaching from Nanoparticles of Chalcopryrite Concentrate, Mineral Processing of Non-Ferrous Metals, 49, 138-143.
- [37] **Gök, Ö. and Anderson, C.G.,** 2013, Dissolution of Low- Grade Chalcopryrite in Acidified Nitride Electrolyte, Hydrometallurgy, 135, 40-46.
- [38] **Ruiz, M.C., Montes, K.S. and Padilla, R.,** 2011, Chalcopryrite Leaching in Sulfate-Chloride Media at Ambient Pressure, Hydrometallurgy, 109, 37-42.
- [39] **Muravyov, M.I., Fomchenko, N.V., Usoltsev, A.V., Vasilyev, E.A. and Kondrat'eva, T.F.,** 2012. Leaching of Copper and Zinc from Copper Converter Slag Flotation Using H_2SO_4 and Biologically Generated $Fe_2(SO_4)_3$, Hydrometallurgy, 120, 40-46.
- [40] **Agacayak, T., Aras., A., Aydogan, S. and Erdemoglu, M.,** 2014. Leaching of Chalcopryrite Concentrate in Hydrogen Peroxide Solution, Physicochemical Problems of Mineral Processing, 50, 657-666.
- [41] **Bafghi, M.S.H., Emami, A.H. and Zakeri, A.,** 2013. Effect of Specific Surface Area of a Mechanically Activated Chalcopryrite On Its Rate of Leaching in Sulfuric Acid-Ferric Sulfate Media, The Mineral Metal&Materials Society and ASM international, 44B, 1166-1172.
- [42] **Sokic, M.D., Markovic, B. and Zirkovic, D.,** 2008. Kinetics of Chalcopryrite Leaching by Sodium Nitrate in Sulphuric Acid, Hydrometallurgy, 95, 273-279.

- [43] **Ahmed, I.M., Nayl, A.A. and Daoud, J.A., 2012.** Leaching and Recovery of Zinc and Copper from Brass Slag by Sulfuric Acid, *Journal of Saudi Chemical Society*, 1-6.
- [44] **Javad Koleini, S.M., Aghazadah, V. and Sandström, A., 2011.** Acidic sulphate Leaching of Chalcopyrite Concentrates in Presence of Prite, *Minerals Engineering*, 24, 381-386.
- [45] **Sokic, M.D., Markovic, B. and Zirkovic, D., 2009.** Kinetics of Chalcopyrite Leaching by Sodium Nitrate in Sulphuric Acid, *Hydrometallurgy*, 95, 273-279.
- [46] **Padilla, R., Vega, D. and Ruiz, M.C., 2007.** Pressure Leaching of Sulfidized Chalcopyrite in Sulfuric Acid-Oxygen Media, *Hydrometallurgy*, 86, 80-88.
- [47] **Yoo, K., Kim, S-K., Lee, J-C., Ito, M., Tsunekawa, M. and Hiroyoshi, N., 2010.** Effect of Chloride Ions on Leaching rate of Chalcopyrite, *Mineral Engineering*, 23, 471-477.
- [48] **Padilla, R., Rodriguez, G. and Ruiz, M.C., 2010.** Copper and Arsenic Dissolution from Chalcopyrite-Enargite Concentrate by Sulfidation and Pressure Leaching in $H_2SO_4 - O_2$, *Hydrometallurgy*, 100, 152-156.
- [49] **Yin, Fei., Xing, P., Li, Q., Wang, C. and Wang, Z., 2014.** Magnetic Separation – Sulphuric Acid Leaching of Cu-Co-Fe Matte Obtained from Copper Converter Slag for Recovering Cu and Co, *Hydrometallurgy*, 149, 189-194.
- [50] **Ambikadevi, V.R ve Lalithambika, M., 2000.** “Effect of Organic Acids on Ferric Iron Removal from Iron-stained Kaolinite”, *Applied Clay Science*, 16, 133-145.
- [51] **Taxiarchou, M., Panias, D., Douni, I., Paspaliaris, I., Kontopoulos, A., 1997.** “Dissolution of hematite in acidic oxalate solutions,” *Hydrometallurgy*, 44, 287-299.
- [52] **Lee, S.O., Tran, T., Jung, B.H., Kim, S.J., Kim, M.J., 2007.** “Dissolution of iron oxide using oxalic acid”, *Hydrometallurgy*, 87, 91-99.
- [53] **Arslan, V., Bayat, O., 2008.** “Feldspattaki Demirin Oksalit Asit Liçi ile Uzaklaştırılması” *Madencilik*, 47, 35-41.
- [54] **Truong, Q.D., Kakihana, M., 2012.** “Hydrothermal Growth of Cross-Linked Hyperbranched Copper Dendrites Using Copper Oxalate Complex” *Journal of Crystal Growth*, 348, 65-70.
- [55] **Mi, F.L., Wu, S.J., Lin, F.M., 2015.** “Adsorption of Copper(II) ions by a Chitosan-Oxalate Complex Biosorbent” *International Journal of Biological Macromolecules*, 72, 136-144.

- [56] **Luevanos, A.M., Delgado, M.G.R., Salas, A.U., Pedroza, F.R.C., Alarcon, J.G.O.**, 2011. "Leaching kinetics of iron from low grade kaolin by oxalic acid solutions", *Applied Clay Science*, 51, 473-477.
- [57] **Mukherjee, A., Raichur, A.M., Modak, J.M.**, 2005, "Dissolution studies on TiO₂ with organics", *Chemosphere*, 61, 585-588.
- [58] **Yang, Y., Wang, X., Wang, M., Wang, H., Xian, P.**, 2015, "Recovery of iron from red mud by selective leach with oxalic acid", *Hydrometallurgy*, 157, 239-245.
- [59] **Zeng, X., Li, J., Shen, B.**, 2015, "Novel approach to recover cobalt and lithium from spent lithium-ion battery using oxalic acid", *Journal Hazardous Materials*, 295, 112-118.
- [60] **Erdem, B., Baykut, F.**, 1968. *Analitik Kimya*, Kutulmuş Matbaası, İstanbul, 378-387.
- [61] **Weast, R. C.** (Editor), 1978. *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, 58th Ed., Florida.
- [62] **Siriwardane, R.V., Poston Jr., J.A., Fisher, E.P., Shen, M-S., Miltz, A.L.**, 1999. Decomposition of the sulphates of copper, iron(II), iron(III), nickel and zinc: XPS, SEM, DRIFTS, XRD, and TGA study. *Appl. Surf. Sci.* **152** (3-4), 219-236.
- [63] **Olszak-Humienik, M., Mozejko, J.**, 2000. Thermodynamic functions of activated complexes created in thermal decomposition process of sulphates. *Thermochim. Acta* ,**344** (1-2), 73-79.
- [64] **Davey, P. T., Scott, T. R.**, 1976, Removal of Iron from Leach Liquors by The "Goethite" Process, *Hydrometallurgy*, 2: 25-35.
- [65] **Riveros, P. A., Dutrizac, J. E.**, The Precipitation of Hematite from Ferric Chloride Media, *Hydrometallurgy*, 46: 85-104.
- [66] **Filippou, D., Konduru, R., Demopoulos, G. P.**, 1997, A kinetic Study on The Acid Pressure Leaching of Pyrrhotite, *Hydrometallurgy*, 47: 1-18.
- [67] **Papangelakis, V. G., Georgio, D., Rubisov, D. H.**, 1996, Control of Iron During The Sulphuric Acid Pressure Leaching of Limonitic Laterites, **Iron Control In Hydrometallurgy**, (Ed. By J. Dutrizac), CIM, Ottawa, Ontario, 263-274.
- [68] **Rubisov, D. H., Papangelakis, V. G.**, 1999, Sulphuric Acid Pressure Leaching of Laterites-Prediction of Metal Solubilities and Speciation Analysis "At Temperature", **EPD Congress 1999** (Ed. By B. Mishra), TMS, Warrendale, PA, 535-546.
- [69] **Rubisov, D. H., Papangelakis, V. G.**, 2000, Sulphuric Acid Pressure Leaching of Laterites- Speciation and Prediction of Metal Solubilities "At Temperature", *Hydrometallurgy*, 58: 13-26.

- [70] **Lee, S.O., Tron, T., Park, Y.Y., Kim, S.J.**, 2007. "Dissolution of Iron Oxide Using Oxalic Acid", *Hydrometallurgy*, 87, 91-99.
- [71] **Lee, S.O., Tran, T., Park, Y.Y., Kim, S.J., Kim, M.J.**, 2006. "Study on the Kinetics of Iron Oxide Leaching by Oxalic acid", *International Journal of Mineral Processing*, 80, 144-152.
- [72] **Ubal dini, S., Piga, L., Fornari, P., Massidda, R.**, 1996. "Removal of Iron from Quartz Sands: A Study by Column Leaching Using a Complete Factorial Design", *Hydrometallurgy*, 40, 369-379.
- [73] **Veglio, F., Passariello, B., Barbaro, M., Plescia, P., Marabini, A.M.**, 1998. "Drum Leaching Tests in Iron Removal from Quartz Using Oxalic and Sulphuric Acids", *International Journal of Mineral Processing*, 54, 183-200.
- [74] **Antonijevic, M.M., Dimitrijevic, M., Jankovic, Z.**, 1997. "Leaching of Pyrite with Hydrogen Peroxide in Sulphuric Acid", *Hydrometallurgy*, 46, 71-83.
- [75] **Antonijevic, M.M., Bogdanovic, G.D.**, 2004. "Investigation of the leaching of chalcopyrite ore in acidic solutions", *Hydrometallurgy*, 73, 245-256.
- [76] **Agacayak, T., Aras, A., Aydoğan, S., Erdemoglu, M.**, 2014 "Leaching of Chalcopyrite Concentrate in Hydrogen Peroxide Solution", *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 50, 657-666.
- [77] **McAuley, A., Nancollas, G.H.** 1960. "Complex formation in solutions of copper oxalate", *Transactions of the Faraday Society*, 56, 1165-1171.
- [78] **Prasad, R.**, 2003. Mechanism and kinetics of thermal decomposition of ammoniacal complex of copper oxalate, *Thermochimica Acta*, 406: 99-104.
- [79] **Cordoba, E.M., Munoz, J.A., Blazquez, M.L., Gonzalez, F., Ballester, A.**, 2008a. Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part I: General aspects, *Hydrometallurgy*, **93**, 81-87,
- [80] **Cordoba, E.M., Munoz, J.A., Blazquez, M.L., Gonzalez, F., Ballester, A.**, 2008b. Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part II: Effect of redox potential, *Hydrometallurgy*, **93**, 88-96.
- [81] **Cordoba, E.M., Munoz, J.A., Blazquez, M.L., Gonzalez, F., Ballester, A.**, 2008c. Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part III: Effect of redox potential on the silver-catalyzed process, *Hydrometallurgy*, **93**, 97-105.
- [82] **Lu, Z.Y., Jeffrey, M.I., Lawson, F.**, 2000, The Effect of Chloride Ions on the Dissolution of Chalcopyrite in Acidic Solutions, *Hydrometallurgy*, 56: 189-202.

- [83] **McDonald, 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.
- [84] **McDonald, 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.
- [85] **Ün, R.**, 1968. Metal Kimyası Dersleri, İstanbul Üniversitesi Yayınları, Mürettebiye Basımevi, İstanbul.
- [86] **Feng, D., Van Deverter, J.S.J.**, 2002. Leaching Behavior of Sulphides in Ammoniacal Thiosulphate Systems, *Hydrometallurgy*, **63**, 189-200.
- [87] **Bingöl, D., Canbazoglu, M., Aydoğan, S.**, 2005. Dissolution kinetics of malachite in ammonia/ammonium carbonate leaching, *Hydrometallurgy*, **76**, 55-62.
- [88] **Misra, M., Fuerstenau, M. C.**, 2005. Chalcopyrite leaching at moderate temperature and ambient pressure in the presence of nanosize silica, *Minerals Engineering*, **18**, 293-297.
- [89] **Sarvesware Rao, K., Ray, H.S.**, 1998, A New Look at Characterisation and Oxidative Ammonia Leaching Behaviour of Multimetal Sulphides, **Minerals Engineering**, **11**: 1011-1024.
- [90] **Prasad, S., Pandey, B.D.**, 1999, Sulphation Roasting Studies on Synthetic Copper-Iron Sulphides with Steam and Oxygen , **Canadian Metallurgical Quarterly**, **38**: 237-247.
- [91] **Antonijevic, M.M., Jankovic, Z., Dimitrijevic, M.**, 2004, Kinetics of Chalcopyrite Dissolution by Hydrogen Peroxide in Sulphuric Acid, **Hydrometallurgy**, **71**: 329-334.
- [92] **Dreisinger, D., Abed, N.**, 2002, A Fundamental Study of the Reductive Leaching of Chalcopyrite Using Metallic Iron Part: Kinetic Analysis, **Hydrometallurgy**, **66**: 37-57.
- [93] **Hiroyoshi, N., Hirota, M., Hirajima, T., Tsunekawa, M.**, 1997, A Case of Ferrous Sulphate Addition Enhancing Chalcopyrite Leaching, **Hydrometallurgy**, **47**: 37-45.
- [94] **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.
- [95] **Lu, Z.Y., Jeffrey, M.I., Lawson, F.**, 2000, The Effect of Chloride Ions on the Dissolution of Chalcopyrite in Acidic Solutions, **Hydrometallurgy**, **56**: 189-202.
- [96] **Dreisinger, D., Abed, N.**, 2002, A Fundamental Study of the Reductive Leaching of Chalcopyrite Using Metallic Iron Part: Kinetic Analysis, **Hydrometallurgy**, **66**: 37-57.

- [97] **Han, K.N., Meng, X.**, 2003, Recovery of Copper from Its Sulphides and Other Sources Using Halogen Reagents and Oxidants, **Minerals & Metallurgical Processing**, 20: 160-164.
- [98] **Bjorling, G., Faldt, I., Lindgren, E., Toromanov, I.**, 1976, A Nitric Acid Route in Combination with Solvent Extraction for Hydrometallurgical Treatment of Chalcopyrite, **In Extractive Metallurgy of Copper**, AIME, Vol. 2: 725-737, New York.
- [99] **Maurice, D., Hawk, J.A.**, 1998, Ferric Chloride Leaching of Mechanically Activated Chalcopyrite, **Hydrometallurgy**, 49: 103-123.
- [100] **Tamagawa, T., Fu, N.X., Kobayashi, M., Iwasaki, I.**, 2000, 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.
- [101] **Senanayake, G.**, 2009. A review of chloride assisted copper sulfide leaching by oxygenated sulfuric acid and mechanistic considerations, **Hydrometallurgy** 98: 21–32
- [102] **Lundstrom, M., Aromaa, J., Forsen, O., Hyvärinen, O., Barker, M.H.**, 2005. Leaching of chalcopyrite in cupric chloride solution, *Hydrometallurgy*, **77**, 89-95.

ÖZGEÇMİŞ

20/10/1989 yılında Mersin-Tarsus'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Çamlıyayla Sarıkavak mahallesinde, lise öğrenimini ise Tarsus'ta tamamladı. 2013 yılında Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünü bitirdi. 2013 yılında Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Üretim Anabilim Dalında Yüksek Lisansa başladı ve halen aynı bölümde devam etmektedir.

